

تحضير اصباغ الازو لحلقة ١، ٣، ٤ - ثياديازول - ٥ - ثايول

هند فاضل ثامر * سميرة جمعة خماس ** اميرة حسن *** وسن عبد الرزاق ****

تاريخ قبول النشر ٢٠٠٦/٤/٥

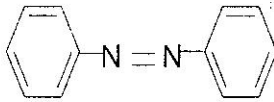
الخلاصة :-

تم تحضير اصباغ ازو جديدة من خلال تفاعل ازدواج ملح الدايازونيوم للمركب ٢-امينو -١، ٣، ٤ - ثياديازول -٥- ثايول مع بعض معوضات الفينول (٢-نترو، ٤-نترو، ٣ هيدروكسي-٢، ٦، ثنائي ميثوكسي) والبيثانفتول . تم تشخيص المركبات المحضرة باستخدام بعض الطرق الطيفية (UV, FTIR) حيث حضرت المركبات التالية :-

- 1) 2-[2-Hydroxy naphthyl -azo] -1, 3,4 thiadiazol- 5-thiol.
- 2) 2-[4'-Hydroxy-3'-nitro phenyl azo]-1,3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 3) 2-[2'-Hydroxy-5' nitro phenyl azo]-1, 3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 4) 2-[3',5'-Di methoxy-4'-hydroxy phenyl azo]-1, 3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 5) [2'-4'- Di hydroxy phenyl azo] -1, 3,4 thiadiazol-5-thiol.

(Homocyclic azo compound).^(٢)

كما في (Azo benzene) .



اما النوع الثاني فهو مركبات الازو غير المتجانسة الحلقة (Heterocyclic azo compounds) حيث تعد هذه المركبات من الكواشف العضوية الحديثة نسبيا حيث تحتل اهمية كبيرة في مجال التحاليل الكيميائية ويعود ذلك نتيجة لاحتوائها على اكثر من مجموعة فعالة واحدة حيث لها القابلية على تكوين معقدات كيلبتية مع الايونات الفلزية المختلفة وتمتاز هذه المركبات بامتصاصها المولارية العالية (٤) كذلك ادخلت كادوية لان صفاتها مثبطة لنمو الجراثيم، وكذلك استخدمت اصباغ الازو في تحضير بوليمرات جديدة عن طريق الازدواج التأكسدي (٥).

الجزء العملي Experimental

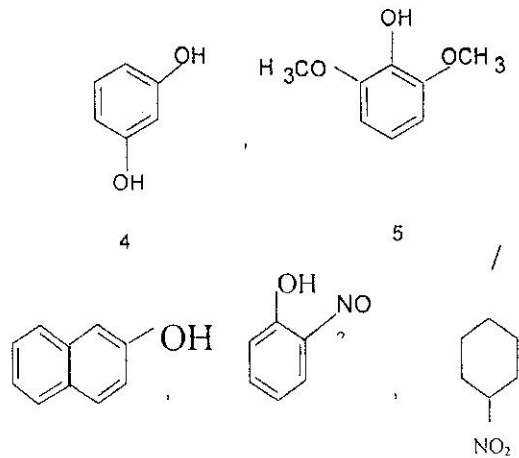
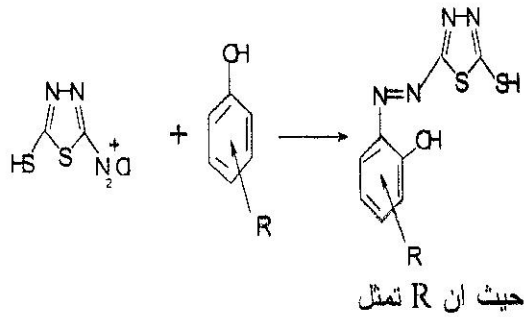
١- تحضير ٢-امينو -١، ٣، ٤ - ثياديازول -٥- ثايول (Thiol -٥- Thiadiazole -٤ - ٣ - ١، ٢-mino)

يمزج (0.4 mole) 33gm من الثايوسميكاريزايد مع الايثانول وكاربونات الصوديوم (21g (Q2Mole) وثنائي كبريتيد الكاربون (0.4 mole) 36.8 gm مع التدفئة في حمام مائي بدرجة (40 C⁰) لمدة

المقدمة

الثياديازول مركب ذو حلقة خماسية اروماتية غيرمتجانسة تحتوي على تركيب يحوي ذرتي نايتروجين وعلى ذرة كبريت وجاء الاهتمام بتحضير هذه المركبات ومشتقاتها لان لها تاثير بايولوجي بسبب حلقة الثياديازول بالاضافة الى وجود مجموعة الثايول^(١).

اما الاصباغ الحاوية على مجموعة الازو (-N=N-) الجسرية فقد اكتسبت هذه الاصباغ استقرارية عالية بسبب وجود الاصرة المزدوجة والتي ادت الى ظهور صيغتي السيز والترانس (٢). ترتبط اصباغ الازو بمجاميع عديدة مختلفة اليفاتية او اروماتية كما يمكن ان تحتوي هذه الاصباغ على مجموعة فعالة حاملة للون (٣) (Chromophoric group) او اكثر وهناك بعض اصباغ الازو تحتوي فضلا عن هذه المجاميع الفعالة على معوضات تعمل على زيادة الشدة اللونية لتلك الكواشف التي تدعى بالمجاميع المطورة للون (Auxochromic group) مثل (Br-CL-CH₃- SH- NH₂-OH) . والجدير بالذكر ان هذه المجاميع معظمها واهبة للالكترونات وبذلك تعمل على زيادة ذوبان هذه الاصباغ . يمكن تقسيم اصباغ الازو الاروماتية الى قسمين من حيث انواع الحلقات المرتبطة بجهتي مجموعة الازو -N=N- حيث تقسم الى مجموعتين وهي مركبات الازو متجانس الحلقة



حيث حضرت المركبات التالية :-

- 1- 2-[2-Hydroxy naphthyl -azo] -1, 3,4 thiadiazol- 5-thiol.
- 2- 2-[4'-Hydroxy-3'-nitro phenyl azo]-1,3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 3- 2-[2'-Hydroxy-5'nitro phenyl azo]-1, 3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 4- 2-[3',5'-Di methoxy-4'-hydroxy phenyl azo]-1, 3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 5- [2'-4' Di hydroxy phenyl azo] -1, 3,4 thiadiazol-5-thiol.

لقد ثبتت صحة تحضير المركبات اعلاه من خلال درجة الانصهار كما في جدول رقم (١) . وكذلك مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ومطيافية UV كما في جدول رقم (٢) .

اما مطيافية الأشعة تحت الحمراء للمركبات اعلاه فقد اظهرت حزمة امتصاص في المنطقة $(3400-3100)cm^{-1}$ عائدة للمجموعة الفينولية الناتجة من ازدواج ملح الدايازونيوم مع الفينول واختفاء حزمة الامين وظهور حزمة متوسطة الشدة في $(1595-1490)cm^{-1}$ تعزى لتردد مجموعة الازو (-N=N-) وظهرت الاطياف حزمة حادة في $(1260-1100)$ عائدة لتردد مطيافية مجموعة (C- O) الفينولية وظهور حزمة حادة في المنطقة $(1340-1250)cm^{-1}$

ساعة واحدة . يصعد المزيج في حمام مائي لمدة اربع ساعات ثم يبرد الى درجة حرارة الغرفة . ويقطر المزيج تحت ضغط مخلخل ثم يذاب الراسب المتكون بالماء المقطر ثم يضاف حامض HCL المركز قطرة قطرة الى ان يتكون راسب اصفر محضر يرشح الراسب المتكون ثم يغسل بالماء المقطر للتخلص من الحامض الزائد نسبة الناتج ٥٨% ، مذيب التبلور الماء الساخن ودرجة انصهاره -230⁰ (١)

١- تحضير الصبغة

أ. تحضير املاح الدايازونيوم

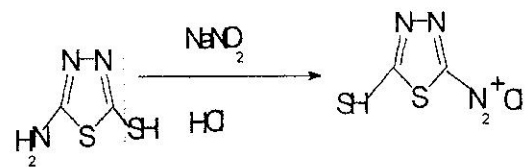
وزن ٠,٣٥ غم (٠,٠٠٢ مول) من ٢-امينو امينو ١، ٣، ٤ - ثايديازول -٥- ثايول في كاس سعة ١٠٠ مل واضيف اليه ١٠ مل من الماء و ١٠ مل من HCL مع التحريك المستمر والتبريد في حمام ثلجي وزن في كاس اخر ٠,٢ غم (٠,٠٠٢ مول) من نترت الصوديوم NaNO₂ واذيب في ١٠ مل ماء مقطر وبرد المحلول في حمام ثلجي مدة ست دقائق . واضيف بعدها محلول الامين على شكل دفعات مع التحريك المستمر والتبريد بحيث كانت الاضافة ١ مل كل دقيقتين (٦) .

ب. تحضير الصبغة

وزن ٠,٤ غم (٠,٠٠٢ مول) من بيتانافثول β-Naphthol في كاس سعة ١٠٠ مل واضيف اليه ٢٢,٥ مل من ١٠% هيدروكسيد الصوديوم NaOH تم تبريد المحلول في حمام ثلجي مهينا لهذا الغرض ثم اضيف ملح الدايازونيوم المحضر سابقا الى المحلول القلوي لبيتانافثول وبشكل دفعات مع التحريك المستمر والتبريد ورشح الراسب المتكون وغسل بالماء عدة مرات ثم اعيدت بلورته في الكحول الايثيلي وكانت النسبة المئوية للمنتوج ٧٥% . اعيدت التجربة السابقة باستخدام فينولات متنوعة مثل ريزورسينول و ٢، ٦ - داي ميثو كسي فينول واورثو نايترو فينول وبارا- نايترو فينول .

النتائج والمناقشة :

تم تحضير اصباغ جديدة من ٢-امينو - ١، ٣، ٤ ، ثايديازول ذات الصيغة العامة (A) وذلك بتحويل المركب رقم (١) الى ملح الدايازونيوم ومن ثم مفاعلتها مع الفينولات المختلفة .



عائدة لتردد مطيافية (C-N) . ومن الملاحظ ان معظم حزم مجموعة الازو (-N=N-) تكون ضعيفة بسبب لاقطبية تلك الاصرة.

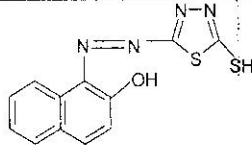
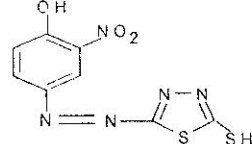
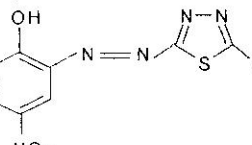
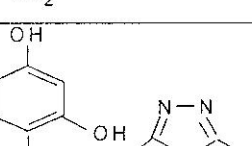
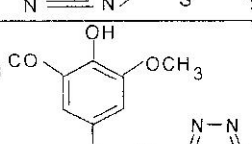
وعلى العموم فان الصيغة المعوضة مجموعة واهية للالكترونات في الموقع بارا فتظهر حزم مجموعة الازو (-N=N-) في المنطقة $(1429)\text{cm}^{-1}$. اما مطيافية الاشعة فوق البنفسجية فقد اظهرت حزمة امتصاص في الطول الموجي $(352)\text{nm}$ عائدة للانتقالات $(\pi-\pi^*)$.

وكذلك امتصاص عند $(295-255)\text{nm}$ وهذه تعزى الى الاشارة الموصفية للحلقة N- $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}$ حيث يتداخل المزدوج الالكتروني للنتروجين مع الحلقة .

وقد تم تجربة الاصباغ المحضرة على الياف القطن والصوف وقد استجابت للصبغة.

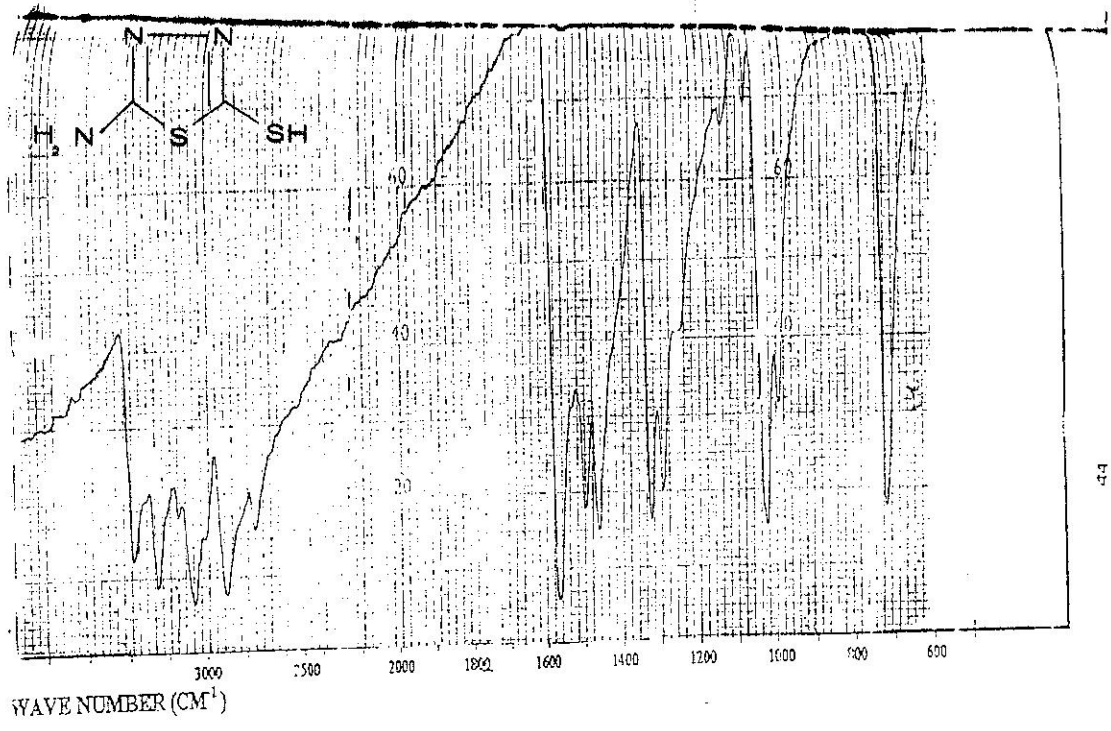
لمجموعة الازو (-N=N-) (^٨) وظهر حزمة امتصاص اخرى عند الطول الموجي

جدول رقم (١) يبين الخصائص الفيزيائية والصيغة التركيبية للاصباغ المحضرة

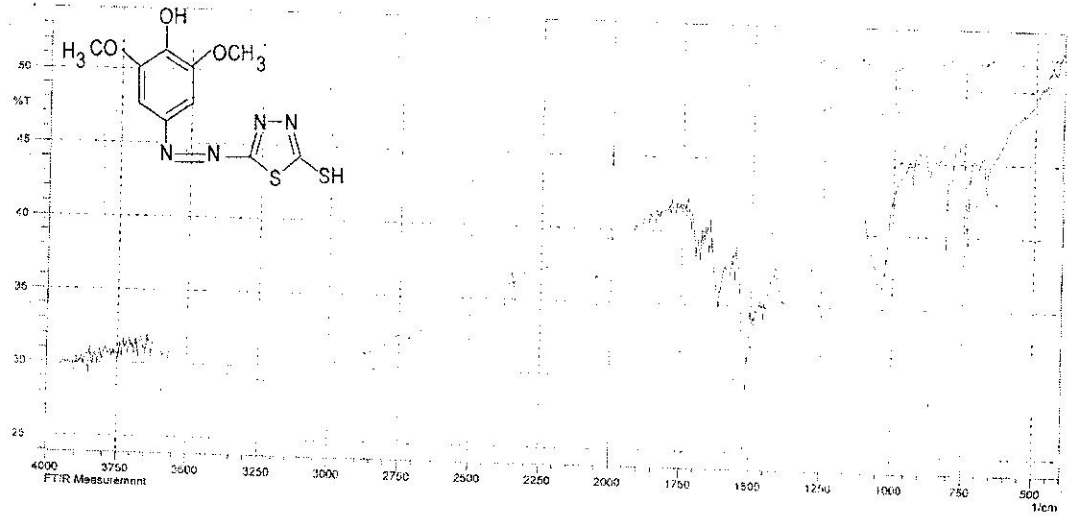
رقم المركب	الصيغة التركيبية	الوزن الجزيئي M.Wt	درجة الانصهار	النسبة المئوية للناتج %	لون المركب	مذيب البلورة
١		٢٨٨	63-64°C	%٧٥	بنّي محمر	الايثانول المطلق
٢		٢٨٣	100-102	%٩١	اصفر غامق	الايثانول المطلق
٣		٢٧٣	١٠٤-١٠٣	%٨٤	اصفر غامق	الايثانول المطلق
٤		٢٥٤	125 dec	%٦٢	احمر غامق	الايثانول المطلق
٥		٢٩٨	165-169	%٨٠	بنّي محمر	الايثانول المطلق

جدول رقم (٢) يبين مطيافية الاشعة تحت الحمراء للاصباغ المحضرة

رقم المركب	N=N cm^{-1} str	C=C cm^{-1} str	S-H cm^{-1} str	C-N cm^{-1} str	phenolic-OH cm^{-1} str	other
١	1595	1485	1400	1340	3400 3150	$(805-505)\text{cm}^{-1}$ تردد الحثية الازومانية
٢	1560	1480	1400	1290	3400-3120	Aromatic (C-H) str 3040
٣	1490	1400	1380	1350	3400-3120	Broad (O-H) str 3180
٤	1595	1445	1410	1345	3400-3120	Out of plane (C-H) Bend P-sub 810
٥	1480	1400	1420	1280	3400-3120	Broad (OH) str 3200



شكل رقم (١) يوضح المركب الثايوسيميكاربازايد



شكل رقم (٢) يوضح المركب رقم ٥

References

- 1- Al-Gebory.H. 999."Synthesis of 2(substituted benzyldene amino".M.Scthesis, university of Baghdad.
- 2- Freeman,J.P1963."The nuclear magnetic resonance spectra and structure of Aliphatic azoxy compounds.J.Org.Chem.28:2508.
- 3- Marczenko,Z. spectro photo metric determination of elements,John wiley and sons, New York (1976).
- 4- Lochema,N.C. Kaznesor, P.North and Czechoslovakia.Talanta, 1969." Titration with 1-(2-pyridylazo)-2-N-Naphtol.16,201,
- 5- Mark,H.F. N.G.Gaylord; ,(1969)."Encycopedia of Polymer Science and Technology",10:671.
- 6- Vogel, I. " Elementary Parctical Organic Chemistry ",New York, Sixth Ed.(1965).
- ٧-التشخيص الطيفي للمركبات العضوية ، تاليف روبرت أم . سليفر شتاين ، ترجمة د. هادي كاظم عوض ، د. فهد علي حسين ، بغداد . الجزء الاول الطبعة الرابعة (١٩٩٠).
- 8- Al-Bayati, Semeea. 2001." coupling of diazonium chlorides with phenol formaldehyde forming polymeric new paints".M.Sc. thesis, University of Baghdad.

Synthesized azodyes of 2- amino-1,3,4- Thiadiazole- 5- Thiol.

Hind Fathal Thamer
Amera Hassan

Smea Juma Kmas
Wason Abd Alrasik

Baghdad University College of Scince for Women

Abstract

Several azo dyes were synthesized through coupling reaction of some substituted phenols and β - naphthol with diazonium salt of 2-amino- 1,3,4- thiadiazol -5- Thiol.

All the synthesized compounds during this work were characterized using some spectral data (FTIR and UV).

- 1 2-[2-Hydroxy naphthyl -azo] -1, 3,4 thiadiazol- 5-thiol.
- 2 2-[4'-Hydroxy-3'-nitro phenyl azo]-1,3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 3 2-[2'-Hydroxy-5' nitro phenyl azo]-1, 3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 4 2-[3',5'-Di methoxy-4'-hydroxy phenyl azo]-1,3,4 thiadiazol-5-thiol.
- 5 [2'-4' Di hydroxy phenyl azo] -1,3,4 thiadiazol-5-thiol.