تحضير اصباغ ازو جديدة لمركب2_امينو-4,3,1_ثايادايازول -5-ثايول

*هند فاضل ثامر الجبوري**

استلام البحث 20، ايلول، 2007
قبول النشر 26، تموز، 2009

الخلاصة:
تم في هذا البحث تحضيراصباغ ازو جديدة للمركب 2_امينو -4,3,1-ثايادايازول_5 ثايول من خلال تفاعل ازدواج ملح الدايازونيوم لها مع بعض معوضات الفينول (3_ نايترو،4 -امينو_،4 _برومو،_3 -امينو ،2_امينو 4_كلورو) والفا نفثول تم تشخيص المركبات المحضرة باستخدام بعض الطرق الطيفية (UV ,FTIR

- 2-[4 ˉ-Hydroxy napthyl azo] -1,3,4-Thiadiazol -5-thiol .
- 2- [2ˉ- hydroxy –4- NO_2 – phenyl azo]- 1,3,4 - Thiadiazol –5-thiol.
- 2- [3ˉ-Amino-4-Hydroxy phenyl azo]-1,3,4 - Thiadiazol –thiol.
- 2-[2ˉ-Amino-4-Hydroxy phenyl azo]-1,3,4 - Thiadiazol –5-thiol .
- 2- [3ˉ-Amino-6- Hydroxy phenyl azo]-1,3,4 - Thiadiazol –5-thiol.
- 2-[2ˉ- Hydroxy- 5 – chloro – Pheny azo]- 1,3,4 - Thiadiazol –5-thiol .
- 2- [4ˉ- Hydroxy phenyl azo] -1,3,4 - Thiadiazol –5-thiol .
- 2- [3ˉ- Bromo – 6 ˉ- Hydroxy - phenyl azo] – 1,3,4, Thiadiazol –5-thiol .

الكلمات المفتاحية: اصباغ ازو، الثايادايازول، فينولات

المقدمة :

الثايادايازول مركب ذو حلقة خماسية أروماتية غير متجانسة تحتوي في تركيبها على ذرتي نتروجين وعلى ذرة كبريت، برز الاهتمام بهذه المركبات بعد معرفة تأثيرها البايولوجي بسبب حلقة الثاياديازول بالاضافة الى مجموعة الثايول ، حيث حضرت الكثير من مركبات الازو الملونة لمشتقات 2_امينو_ 4,3,1 -ثايادايازرل 5_ثايول بعد دستزته وكذلك استخدم المركب 2-amino-5-ethy thio-1,3,4-thiadiazole لنفس الغرض)[1]
تمثل اصباغ الازو اعلى نسبة للاصباغ الصناعية والتجارية تقريبا (50%) لذلك اهتم الباحثون بتحضير هذا النوع من الاصباغ حيث تم تحضير اصباغ الازو في عام 2001 باستخدام المركب 2-امينو-4،3،1 ثايادايازول -5-ثايو من خلال ازدواجه مع عدة مركبات مختلفة _

m_nitrophenyl acryl amide و N_pheny l acry l amide وكان للمركبات الناتجة اهمية صناعية حيث استخدمت طلاء لالياف النايلون اضافة لاهميتها البايولوجية
كذلك استخدمت مركبات الازو كأدوية مثل المركبات Szlicyl Azoslforidine والمعروف طبيا Azulfidine يستعمل لمعالجة تقرحات القولون والذي يمتص بالجهاز الهضمي ببطئ اذ يعاني من انشقاق في موقع الازو ليعطي (Sulfapyridine)[2]
تستعمل اصباغ الازو في صباغة القطن والصوف والحرير حيث تعطي الاقشمة لون لايزول بالماء وهناك الاف من التفاعلات الصناعية التي تم التحقق من فاعليتها في المصانع . [3]دخلت اصباغ الازو في تحضير بوليمرات جديدة وذلك عن طريق تحضير بوليمرات جديدة وذلك عن طريق الازدواج التاكسدي(oxidative coupling).

.
كذلك انتج الفورمالديهايد وهو المادة الاساسية في تحضير العديد من الراتنجات المهمة وذلك عن طريف تفاعل املاح الديازونيوم في وسط قاعدي مع الفينولات ليتنج اصباغ الازو والفورمالديهايد [4] .

المواد وطرائق العمل:

تحضير2-أمينو-1،3،-4- ثايادايازول-5-ثايول.
(2-amino-1,3,4-thiadiazole-5-thiol)
اذيب (2غم، 0.021 مول) من الثايوسيميكاربازايد في(15مل) من الايثانول المطلق في دورق دائري سعة(250) مل ثم اضيف (0.01 مول, 0.016 غم) من مركبات الصوديوم مع التحريك المستمر

قسم الكيمياء/ كلية العلوم للبنات / جامعة بغداد.

وبعدها اضيف الى المزيج (0.062مول)من ثنائي كبريتيد الكاربون بالتدريج مع التحريك المستمر . سخن المزيج تسخين تصعيد (4 ساعات)وبعدها تم تبخير المذيب ثم اذيب الراسب المتكون في 17 مل من الماء المقطر البارد واضيف الى المزيج ببطئ حامض الهيدروكلوريك المركز فتكون راسب اصفر مخضر مع مرشح الراسب وغسل بالماء المقطر للتخلص من اثار الحامض الزائد ,وتمت اعادة البلورة بالماء المقطر الساخن للحصول على بلورة مائلة للاصفرار بدرجة انصهار 230-232)[5].

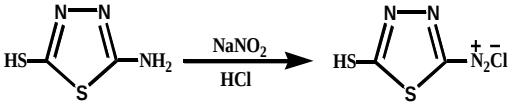
تحضير مركبات [1]

1,3,4- 2_{Substituted benzene}azo-thiadiazole_5_thiol

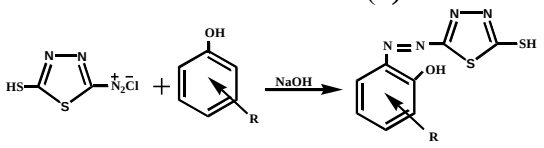
يضاف (غم0.021, 5.2مول)من المركب [Al] في بيكر سعة (100مل)حاوي على (12.18مل) من حامض الهيدروكلوريك المركز (50%) مبرد في حمام ثلجي بدرجة حرارة (o-5c)واضيف اليه (8 مل)من محلول نتريت الصوديوم 20% قطرة فقطرة مع التبريد والتحريك المستمرين لينتج ملح الدايازونيوم.(0.022 مول)من المركبات الفينولية والالفانفثول في(18مل)من(10%)هيدروكسيد البوتاسيوم والمبرد بحمام ثلجي بدرجة صفر مئوي ثم اضيف اليه ملح الديازونيوم المحضر ببطئ مع التبريد والتحريك المستمرين تترك المزيج لمدة ساعتين وبنفس الدرجة الحرارية وبعدها حمض بحامض الهيدروكلوريك (30%)فتترسب بلورات تركت تستقر لمدة ساعة رشحت ثم غسلت بالماء البارد ،جففت ثم اعيد بلورتها بالايثانول)[7,6].

النتائج والمناقشة:

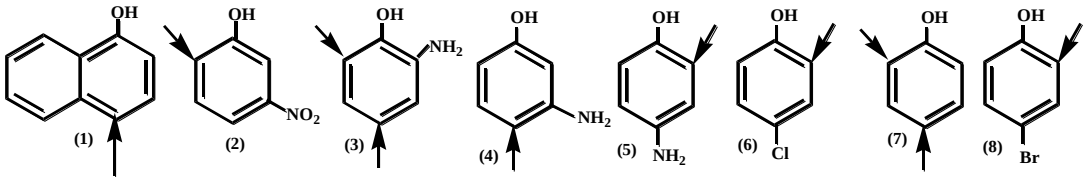
تم تحضير اصباغ جديدة من 4-امينو-4,3,1-ثايادايازول ذات الصيغة العامة (A) يتحول المركب رقم (1) الى ملح الديازونيوم ومن ثم مفاعلته مع الفينولات المختلفة .



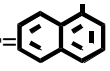
(1)



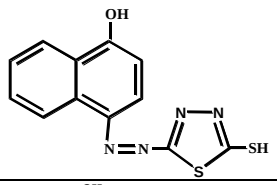
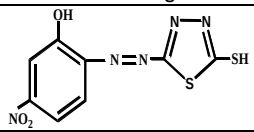
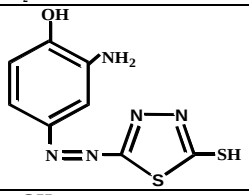
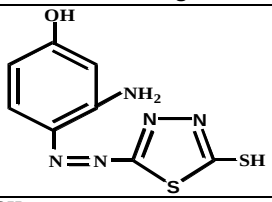
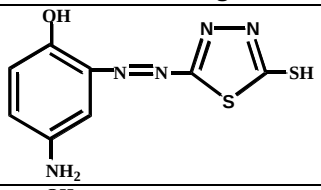
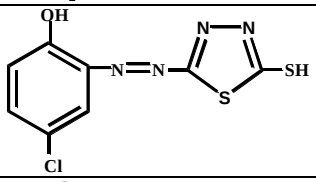
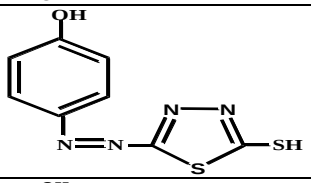
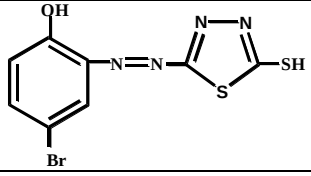
حيث أن R (A)



R=2-NH_2, 3-NH_2, 4-NH_2, 4-Cl, 4-Br

Ar=  , 2-NH_2-C_6H_4-, 3-NH_2-C_6H_4-, 4-NH_2-C_6H_4, 4-Cl-C_6H_4-, 4-Br-C_6H_4-

حيث حضرت المركبات التالية-:

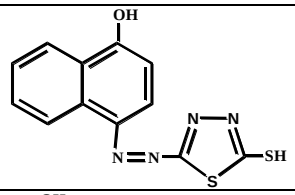
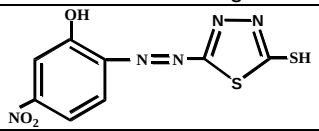
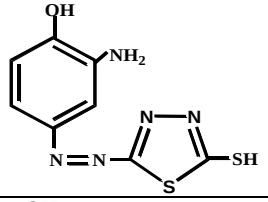
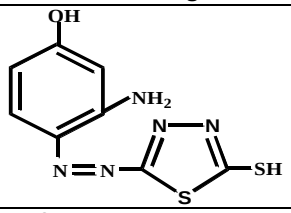
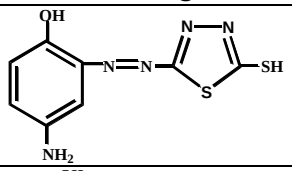
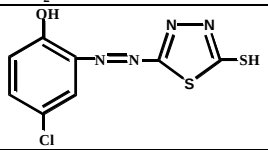
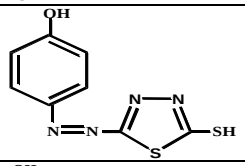
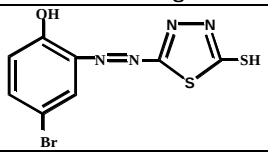
المركب	التركيب
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	

لقد ثبتت صحة المركبات اعلاه من خلال درجة الانصهار كما في الجدول (1) وكذلك مطيافة الاشعة تحت الحمراء IR وكذلك استخدام جهاز UV كما في الجدول (2).

ان تفاعلات الازدواج تحدث في الموقع بارا للمجموعه المنشطه ولكن من الممكن حصول التعويض في الموقع اورثو في حالة كون الموقع بارا مشغولا كما حدث في المركبات (5,6,7,8) اما المركب رقم (1) فالاحتمال الاكثر هو التعويض على البارا. حيث توجه NH2,OHنحو الاورثو والبارا والافضل هو الموقع بارا حيث يكون اقل اعاقة فراغيه.

اما بالنسبه الى اطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات اعلاه فقد اظهرت حزمة امتصاص في المنطقة (33003450-) سم-1 عائدة للمجموعة الفينولية الناتجة من ازدواج ملح الديازونيوم مع الفينول واختفاء حزمة الامين وظهور حزمة متوسطة الشدة في (1580-1494سم-1) تعزى الى تردد مجموعة الازو (-N=N-) واظهرت حزمة حادة (1350-1200)سم-1 عائدة لتردد مطيافة مجموعة (C-O) الفينولية وظهور حزمة حادة في المنطقة (1340-1250)سم-1 عائدة لتردد مطيافة(C-N) ومن الملاحظ ان معظم حزم مجموعة الازو (-N=N-) تكون ضعيقة بسبب لاقطبية تلك الاصرة وعلى العموم فان الصيغة المعوضة بمجموعة واهبة للالكترونات في الموقع بارا فتظهر حزم مجموعة الازو(-10) (N=N-) في المنطقة (cm-11340).اما مطيافة الاشعة فوق البنفسجية حيث اظهر حزمة امتصاص في الطول الموجي (350نوميتر) عائدة للانتقالات(π-π*) و(230-340سم-1) عائدة لمجموعة الازو وظهور حزمة امتصاص اخرى عند الطول الموجي (232نوميتر) عائدة لحلقة البنزين نتيجة انتقالات(π-π*) وكذلك امتصاص عند (292-250نوميتر) [10,9,8]وهذة تعزى الى الاشارة الموضعية للحلقة N-C2N3S2H حيث يتداخل المزدوج الالكتروني للنتروجين مع الحلقة .وقد تم تجربة الاصباغ على الياف القطن والصوف وقد استجابت للصباغة.

جدول (1): يبين الخصائص الفيزياوية والصيغة التركيبية للاصباغ المحضرة

رقم المركب	الصيغة التركيبية	درجة الانصهار M.P	النسبة المئوية للناتج%	لون المركب	مذيب البلورة
1		60-58	80	اصفر	كحول الاثيلي المطلق
2		88-90	75	اصفر غامق	كحول الاثيلي المطلق
3		10 0-105	85	برتقالي	كحول الاثيلي المطلق
4		98-100	80	اصفر	كحول الاثيلي المطلق
5		87-90	80	احمر غامق	كحول الاثيلي المطلق
6		98-100	65	احمر غامق	كحول الاثيلي المطلق
7		77-80	70	اصفر	كحول الاثيلي المطلق
8		100-105	60	بني	كحول الاثيلي المطلق

جدول (2)يبين مطيافة الاشعة تحت الحمراء للاصباغ المحضرة.

رقم المركب	N=N Str سم-1	C=C سم-1	str S-H سم-1	str C-N سم-1	PhenolicOH st r سم- 1	Other
1	1390	1520	2410 (w)	1340 1250	3400 3200	(805-500) cm^{-1} تردد الحلقة الارماتية
2	1388	1531	2405	1290	3400-3300	Aromatic (C-H)str 3040 (3500)cm^{-1} H.b (str)
3	1420	1550	2410	1295	3450-3200	(3500) (N-H) str
4	1450	1610	2400 (w)	1298	3400-3250	(3490)(N-H) str
5	1480	1650	2400 (w)	1280	3410-3300	(3300-3100) str (N-H)
6	1450	1590	-	1240	3300-3200	(750)cm^{-1} bending Ar-H
7	1440	1580	-	1280	3400-3300	(3400-3300) broad (H.b)
8	1420	1590	-	1290-1310	3410-3300	(3410-3300)cm^{-1} broad (H .b)

المصادر:

1.J. serp. and R.P.T. 2002. chem. Soc. 709 (11)67– 718.monoazo dis perse dyes based on 2 – amino – 1-3-4-thiadiazole derivatives.

2.AI_Badre. H. 2007. (Study and synthesis of new 2-Amino-5-Thiol-1,3,4- Thiadiazol). M.Sc Thesis University.

3.AL-Gebory. H. and S,. 2006. Synthesed azo dyes of (2- amino-1,3,4- Thiadiazole -5- Thiol). J- Um Slama. College of science for women, University of Baghdad.

4.Saunders,K.H. R:L.L.M. Allen. 1985. (Aromtic Diazo com pounds) third Ed-337.

5.Mark,H.F. Gaylord N.G. 1969(Ency clopedia of polymer science and Technology, 10,671.

6.AL-Gebory .H. 1999. Synthesis of 2(substituted benzldene amino- 1, 3,4-thiadiazole-5-thiol derivatives). M.Sc. Thesis University of Baghdad.

7.Schmid, H. Gorge, organic chemistry, 986-995, 1996.

8.Vogel, I.1965 "Elementary parctical organic chemistry, New york six third.

9.التشخيص الطيفي للمركبات العضوية .دوبرت ام .بليفر ستاين-,ترجمة د. هادي كاظم عوض , د. فهد علي حسين , بغداد الجزء الاول الطبعة الرابعة 1990.

10. Muhammed. HF. 1999. (Prepartion, Spectra interpretation and charge-transfer studies of some new Schiff bases M. Sc. Thesis University of Baghdad.

Synthesized azodyes of 2-amino-1, 3, 4- thiadiazole - 5 - thiol

Hind fathal thamer *

*Baghdad University College of science for woman

Abstract:

Several azo dyes were synthesized through coupling reaetion of some substituted phenols and B.naphthol with diazonium salt of 2- amino-1,3-4- thiadiazol -5- thiol. All the synthesized compounds during this work were characterized using some speetral data (F.TIRand UV)andM.P .

2-[4 ˉ-Hydroxy napthyl-azo] -1,3,4-Thiadiazol -5-Thiol

- 2- [2ˉ- hydroxy –4- NO_2 – phenyl- azo]- 1,3,4 - Thiadiazol –5-Thiol.
- 2- [3ˉ-Amino-4-Hydroxy phenyl –azo]-1,3,4 - Thiadiazol –5-Thiol. .
- 2-[2ˉ-Amino-4-Hydroxy phenyl -azo]-1,3,4 - Thiadiazol –5-Thiol .
- 2- [3ˉ-Amino-6- Hydroxy phenyl -azo]-1,3,4 - Thiadiazol –5-Thiol.
- 2-[2ˉ- Hydroxy- 5 – chloro – Pheny - azo]- 1,3,4 - Thiadiazol –5-Thiol .
- 2- [4ˉ- Hydroxy phenyl -azo] -1,3,4 - Thiadiazol –5-Thiol .
- 2- [3ˉ- Bromo – 6 ˉ- Hydroxy - phenyl –1-azo] – 1,3,4, Thiadiazol –5-Thiol .