

Synthesis & Characterization of new chalcone azo dyes

تحضير وتشخيص اصباغ ازو-كالكون الجديدة

علي غازي كاظم
جامعة القادسية – كلية التربية
E.MAIL : ali.kazim@qu.edu.iq

الخلاصة

يتضمن البحث تحضير اصباغ جالكون جديدة عن طريق تفاعل ازدواج للجالكون المعوض مع مركبات فينولية مختلفة . مشتقات الجالكون المحضرة تم تشخيصها باستخدام تقنيات الاشعة تحت الحمراء، الاشعة فوق البنفسجية – المرئية ، الرنين النووي المغناطيسي للبروتون .
كلمات مفتاحية: جالكون، اصباغ الازو ، مشتقات الفينول، تفاعل الازدواج .

ABSTRACT

This research involves synthesis novel of new azo - chalcones dyes via coupling reaction of substituted chalcone with different phenolic compounds . The synthesized chalcone derivatives were characterized by FT-IR , UV-VIS. , NMR (1D & 2D) .

Keywords : Chalcone , azodyes , phenol derivatives , coupling reaction .

المقدمة

ان مركبات الجالكون هي مركبات كيتونية تحوي على طرفيها حلقتين اروماتية متناظرة او غير متناظرة تضم بينهما مجموعة الكربونيل والتي ترتبط باصرة مزدوجة في الموقع الفا وبيتا [2,1]. هذه المركبات أيضا تسمى بمركبات اسيتوفينون البنزليدين او اسيتوفينون البنزال [3] . وفي الجالكون هناك حلقتين اروماتيتين ترتبطان عن طريق سلسلة كربونية اليفاتية (3C) [4]. والجالكونات هي مركبات كيتونية (الفا – بيتا غير مشبعة) تمتاز بمجموعة كيتو ثيلين الفعالة ، وهذه المركبات ملونة بسبب وجود الكروموفور (-CO-CH=CH-) بالإضافة الى وجود مجاميع الاكسوكروم الأخرى . ان وجود هاتين الحلقتين على طرفي الجالكون مع نظام (-C=C-C=O) تساعد على استقرار المركب مما يقلل من تأثير المجاميع المعوضة سواء كانت المجاميع ساحبة او دافعة [5].

تكمن اهمية الجالكون في استخداماته المتنوعة كمادة أولية رئيسية في العديد من التفاعلات والتي تعطي نواتج مهمة من الناحية الطبية والصناعية [6]. حيث يعمل كدواء مضاد للفيروسات والمالاريا [7]، البكتريا [8] والسرطان [9].

المواد وطرق العمل

كل المركبات تمت تنقيتها عن طريق إعادة البلورة وتمت متابعتها بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة والتقنيات الطبية الحديثة . اما بالنسبة لدرجات الانصهار فقد قيست باستخدام جهاز (Staurat MP/MP3) . أطيف الاشعة تحت الحمراء سجلت باستخدام مطياف (Shimadzu FT-IR 8400 S) بوجود قرص بروميد البوتاسيوم. أطيف الامتصاص تم قياسها في الايثانول باستخدام مطياف (Shimadzu UV-Vis. 1600) في جامعة القادسية-كلية التربية. اما أطيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون أخذت باستخدام مطياف (BRUKER (300 MHz) باستخدام مذيب (DMSO -d₆) مع مركب (TMS) كمرجع قياسي في جامعة طهران – كلية العلوم(المختبرات المركزية). الكروماتوغرافيا قيست باستخدام (Silica Gel TLC plates 60 (F₂₅₄Merk).

طرق التحضير [10-14]

- الطريقة العامة لتحضير مشتق الجالكون (A)
في دورق دائري ثلاثي الفوهة (100 مل) وضع (0.02 مول) من مشتق الالديهيد الاروماتي وأضيف اليه (20 مل) ايثانول مطلق مع محلول قلوي (10% NaOH) ثم أضيف اليه بالتدريج (0.02 مول) من مشتق الاسيتوفينون والمذاب في (20 مل) ايثانول مطلق مع التحريك المستمر صعد مزيج التفاعل مع التحريك المغناطيسي لمدة (2 ساعة) ، وتمت متابعة التفاعل عن طريق كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ،وبعد انتهاء التسخين برد مزيج التفاعل وصب الى (15 مل) ماء مبرد ثم رشح الراسب وجفف . وبعد ذلك أعيدت بلورته باستخدام الايثانول .

- الطريقة العامة لتحضير اصباغ الازو

(1) تحضير محلول ملح الدايازونيوم

في بيكر زجاجي حضر محلول يتكون من (10 مل) ماء مبرد و(10 مل) حامض الهيدروكلوريك المركز ومع التحريك المستمر أضيف اليه (0.02 مول) من مشتق الجالكون المحضر في الجزء الأول (A) مع التبريد في الحمام الثلجي (0-5 م° ، بعد ذلك أضيف اليه محلول مبرد يتكون من(0.02 مول) نترت الصوديوم + (5مل) ماء .

(2) في بيكر زجاجي ثاني وضمن الحمام الثلجي حضر محلول يتكون من اذابة (0.02 مول) مركب فينولي مع (15 مل) محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%) .

بعد التحريك المستمر وفي الحمام الثلجي أضيف محلول ملح الدايازونيوم وبشكل قطرات الى محلول الازدواج، وبعد نهاية الإضافة حرك مزيج التفاعل ولمدة (15 دقيقة) في الحمام الثلجي . الراسب المتكون يغسل بالماء ثم تتم إعادة بلورته باستخدام الايثانول .

النتائج والمناقشة

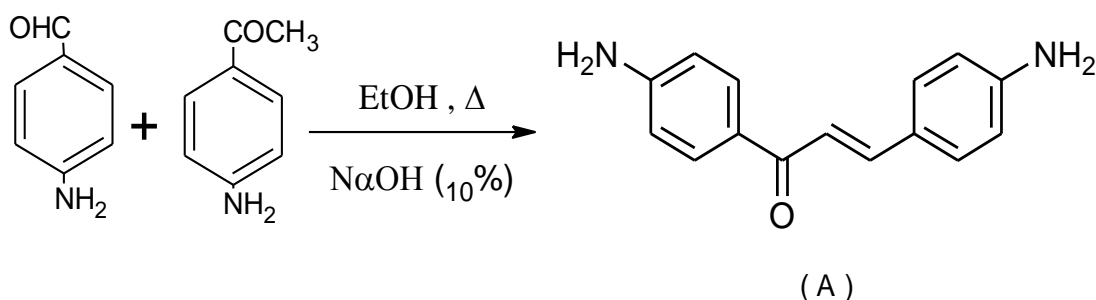
تضمن هذا البحث خطوتين :

الخطوة الأولى تم فيها تحضير مشتق الجالكون الجديد (A) عن طريق تكاثف كلينز - شميدت مابين مشتق الالديهيد

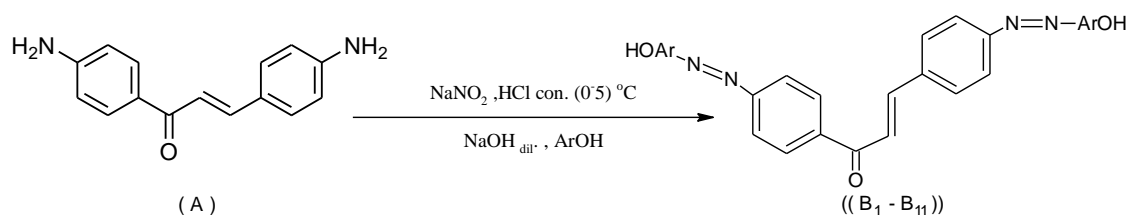
الاروماتي الحلقي مع مشتق الالديهيدون مخطط رقم (1)

الخطوة الثانية تضمنت تحضير اصباغ ازو جديدة من مشتق الجالكون المحضر وذلك عن طريق تفاعل هذا المشتق

المحضر بالخطوة الأولى باستخدام تفاعل الازونة^[15] مع عدة مركبات فينولية^[16, 17] مخطط رقم (2) حيث تم الحصول على (11) مشتق ازو- جالكون جديدة (B₁-B₁₁) ، والجدول رقم(1) يوضح جميع الخواص الفيزيائية للمشتقات المحضرة اما الجدول رقم (2) فيمثل جميع الخواص الطيفية للمركبات المحضرة^[18] . وجدول رقم(3) يمثل مطيافية البروتون النووي المغناطيسي^[19] .



مخطط رقم (1)



Ar = Phenolic derivatives

مخطط رقم (2)

الجدول رقم (1): الخواص الفيزيائية للمشتقات المحضرة

Com.	Phenol	M.Str.	M.wt.(g.mol ⁻¹)	Yield (g, %)	M.P.(°C)	Color
A	cHalcone	C ₁₅ H ₁₄ N ₂ O	238.28	(0.5 ,58)	215 -214	Brown
1	phenol	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₃	448.47	(0.6, 66)	225 -227	yellow
2	1-Naphthol	C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O ₃	548.59	(0.4 ,50)	230 - 231	L. yello.
3	2-Naphthol	C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O ₃	548.59	(0.6 , 62)	240 - 241	Orange
4	Quinol	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₅	480.47	(0.4 , 58)	221 -222	L.Oang.
5	Catechol	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₅	480.47	(0.3 , 65)	211-210	L. Brow.
6	Resorcinol	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₅	480.47	(0.4 , 60)	215-214	D.yello.
7	phloroglucinol	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₇	512.47	(0.3 , 55)	258 -256	L.orang.
8	pyrogallol	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₇	512.47	(0.2 , 50)	254-252	D.brow.
9	1,2,4-Tri(OH)Benz.	C ₂₇ H ₂₀ N ₄ O ₇	512.47	(0.5 , 50)	248-250	Brown
10	4-Am.phenol	C ₂₇ H ₂₂ N ₆ O ₃	478.50	(0.3 , 55)	218-220	L. grey
11	2-Am.phenol	C ₂₇ H ₂₂ N ₆ O ₃	478.50	(0.4 , 60)	216-214	Grey

الجدول رقم (2): الخواص الطيفية للمشتقات المحضرة

Com.	Phenol	λmax(nm) EtOH	FT-IR(cm ⁻¹) KBr disc					O-H ring
			O-H	N - H	C=O	N=N	C=C	
A	Chalc.	280	-----	3280	1635	-----	1284	-----
1	phenol	284	3420	-----	1631	1523	1290	1474
2	1-Naphthol	288	3418	-----	1614	1522	1294	1478
3	2-Naphthol	287	3419	-----	1618	1518	1293	1476
4	Quinol	291	3425	-----	1616	1522	1291	1475
5	Catechol	295	3427	-----	1625	1523	1292	1477
6	Resorcinol	298	3426	-----	1617	1524	1294	1476
7	phloroglucinol	310	3424	-----	1620	1526	1296	1480
8	pyrogallol	312	3422	-----	1623	1530	1298	1485
9	1,2,4-Tri(OH)Benz.	316	3430	-----	1615	1527	1290	1488
10	4-Am.phenol	289	3411	3315	1612	1533	1288	1483
11	2-Am.phenol	292	3415	3322	1610	1535	1289	1480

مطيافية (¹H-NMR) للمشتقات المحضرة

¹H-NMR (300MHz, DMSO-d₆, δ / ppm):

C₁₅H₁₄N₂O (0.5 ,58%) : 6.44(d, 2H, J=15.6 Hz) ,6.82 (dd,4H , J=8.0,3,8 Hz) , 6.90(s,6H,J=1.39,2.30,1.88) , 7.81(dd,2H,J=7.58,1.41 Hz) , 7.88(dd,3H) ,7.40(d,2H,J=15.6 Hz) , 7.65(dd,4H , J=8.0,3.8 Hz) .

C₂₇H₂₀N₄O₃ (0.6 , 66%): 6.79(s, 1H) ,7.05(dd , 4H , J= 7.6,2.1 Hz) 7.47(dd , 2H , J=7.6, 2. 2 Hz) ,7.55(m, 2H) , 7.65-7.69(m,6H) , 7.96-8.06(m,5H) .

C₃₅H₂₄N₄O₃ (((0.4 ,50%) : 7.01 (ddd,2H, J=21.0, 8,7,0.9 Hz) , 7.47-7.59(m,7H) , 7.68-7.89(m.11H),8.09(t,2H,J=6.4 Hz),8.35(m,2H).

C₃₅H₂₄N₄O₃ (0.6 , 62%): 7.03(dd,2H, J=8.8,1.7 Hz) , 7.49 (m,2H) , 7.57 (t , 2H , J=6.4 Hz) , 7.66-7.81(m,12H) , 7.88(d,1H,J=8.0,1.5 Hz) ,8.07-8.15(m,5H).

C₂₇H₂₀N₄O₅ ((0.4 , 58%) : 6.76 (s,1H) , 6.81(s,1H) , 6.81 (dd,3H,J=8.6,2.0 Hz) , 7.03(t,3H, J=8.5,2.7 Hz) , 7.28 (q,2H, J=2.3 Hz) , 7.47(dd,3H, J=7.7,2,2 Hz) , 7.55(t,3H, J=5.6,4.0 Hz) , 7.69-7.69(m,4H), 8.04(t,3H, J=5.8,4.1 Hz) .

C₂₇H₂₀N₄O₅ (0.3 , 65%) : 6.76 (s,1H) , 6.80(s,1H) , 6.88(dd,3H,J=8.7,2.3 Hz) , 7.17(d,2H, J=8.6,1.7 Hz) , 7.28(q,2H, J=2.4 Hz) , 7.46(dd,3H, J=7.6,2.2 Hz) , 7.55 (t,3H, J=5.9,4.3 Hz) , 7.64-7.69 (m,4H) ,8.04(t,3H, J=5.9,4.2 Hz) .

C₂₇H₂₀N₄O₅ (0.4 , 60%) : 6.54(q,2H, J=2.8 Hz) ,6.79(s , 1H) , 6.87(d, 6H, J=2.6 Hz) ,7.55-7.62 (m,5H) , 7.72(dd,3H,J=7.7,1.4 Hz) , 7.97(s,1H), 8.01(s,1H),8.08(m,3H)

C₂₇H₂₀N₄O₇ (0.3 , 55%) : 6.41-6.46(m,6H) , 6.73(s,1H) , 6.77(s,1H) , 7.36-7.39(m,4H) , 7.54(s,1H) , 7.62-7.65(m,3H) , 7.86(dd,3H, J=7.7, 1.4 Hz) , 7.97(s,1H) , 8.01(s , 1H) , 8.08(m,3H) .

C₂₇H₂₀N₄O₇ (0.2 , 50%) : 6.65(S,6H) , 6.78(s,1H) , 6.82(S,1H) , 7.46(m,3H) , 7.54(t,3H, J=5.5,4.0 Hz) , 7.55-7.70(m,4H) , 8.04(t, 3H, J=5.6 ,3.9 Hz) .

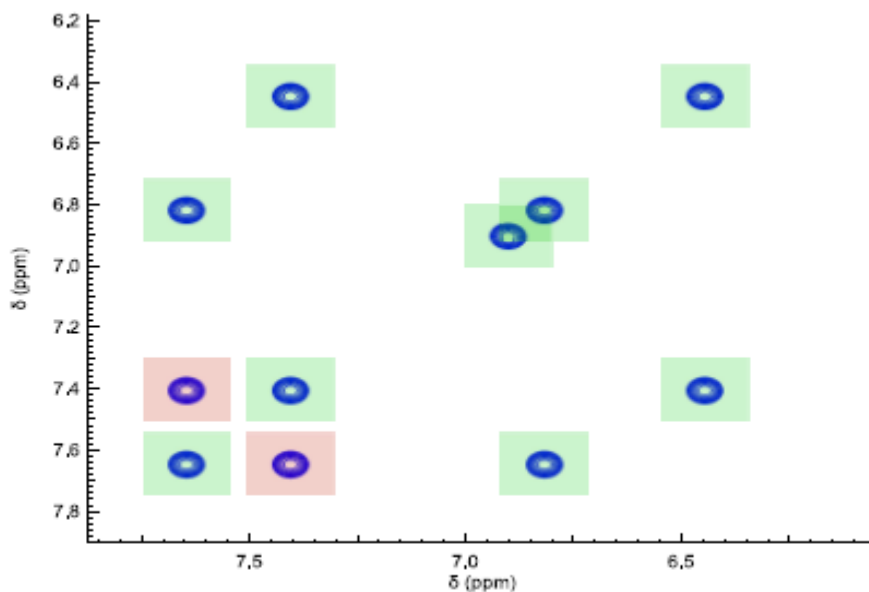
C₂₇H₂₀N₄O₇ (0.5 , 50%) : 6.64(dd,3H, J=2.8,1.6 Hz) , 6.74(S,1H) , 6.78(S,1H) , 7.23(d,1H, J=2.7 Hz) , 7.30(d,1H,J=2.7 Hz) , 7.37(m,3H) , 7.44(t,3H, J=5.7,4.0 Hz) , 7.53(S,1H) , 7.57(S,1H) , 7.63(m,3H) , 8.01(t,3H, J=5.5,3.9 Hz) .

C₂₇H₂₂N₆O₃ (0.3 , 55%) : 6.64(dd,3H, J=2.8,1.6 Hz) , 6.74(S,1H) , 6.78(S,1H) , 7.23(d,2H, J=2.7 Hz) , 7.30(d,2H,J=2.7 Hz) , 7.37(m,3H) , 7.44(t,3H, J=5.7,4.0 Hz) , 7.53(S,1H) , 7.57(S,1H) , 7.63(m,3H) , 8.01(t,3H, J=5.5,3.9 Hz) .

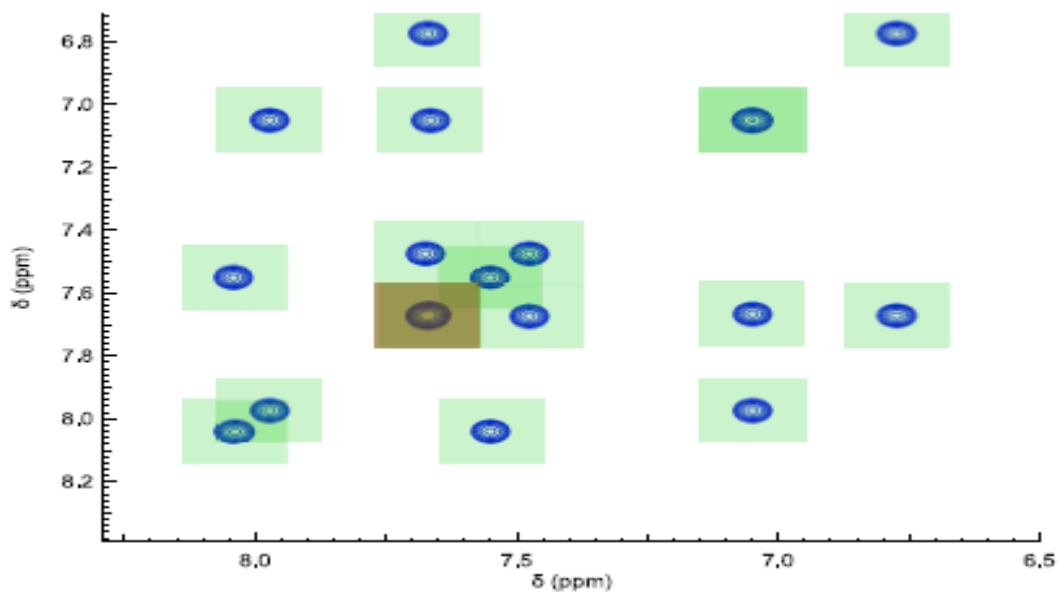
C₂₇H₂₂N₆O₃ (0.4 , 60%) : 6.64(dd,3H, J=2.8,1.6 Hz) , 6.74(S,1H) , 6.78(S,1H) , 7.23(d,2H,J=2.7 Hz) , 7.30(d,2H, J=2.7 Hz) , 7.37(m,3H) , 7.44(t,3H, J=5.7,4.0 Hz) , 7.53(S,1H) , 7.57(S,1H) , 7.63(m,3H) , 8.01(t,3H, J=5.5,3.9 Hz) .

مطيافية ال(COSY) للمشتقات المحضرة [21-18]

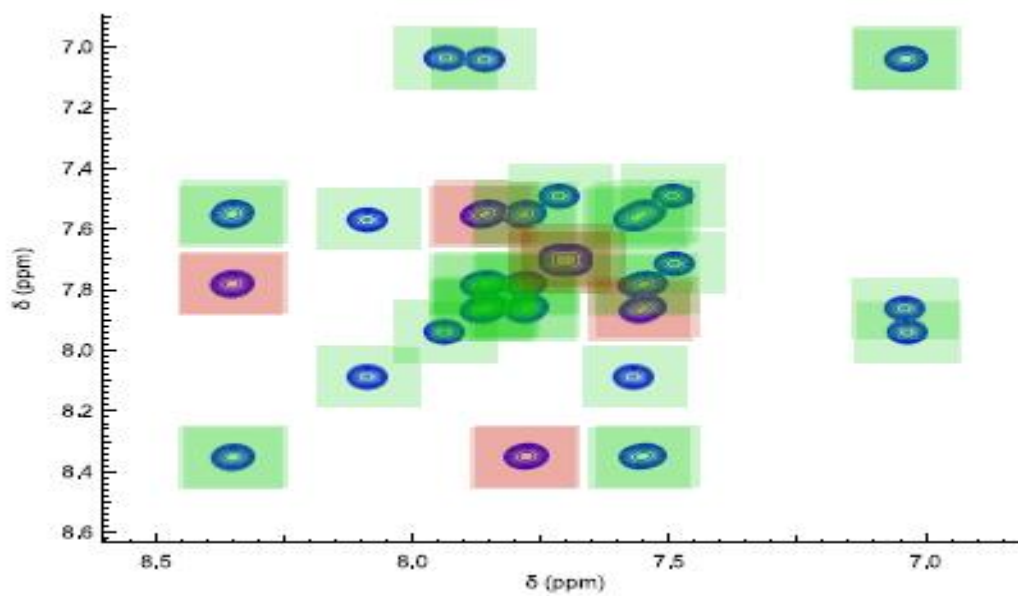
وهي من الطرق الطيفية الحديثة و تمثل مطيافية الرنين النووي المغناطيسي مطيافية مترابطة (correlation spectroscopy (COSY) ، و عليه يمكن عرض المعلومات التي حصل عليها على مخطط يظهر شدة الإشارة . فمثل هذا النوع من عرض المعلومات يساعد مطيافية NMR أن تكون أكثر فعالية من مطيافية NMR ذات البعد الواحد و خصوصا لطيف المركبات المعقدة. وهذا النوع من المطيافية يوفر معلومات قيمة مخططة ومرسومة في الفراغ اعتمادا على ترددين بدلا من تردد واحد وبالتالي يكون مفيد جدا في تحديد تركيب الجزيئة افضل وأحسن من مطيافية البعد الواحد . الاشكال (1 - 4) .



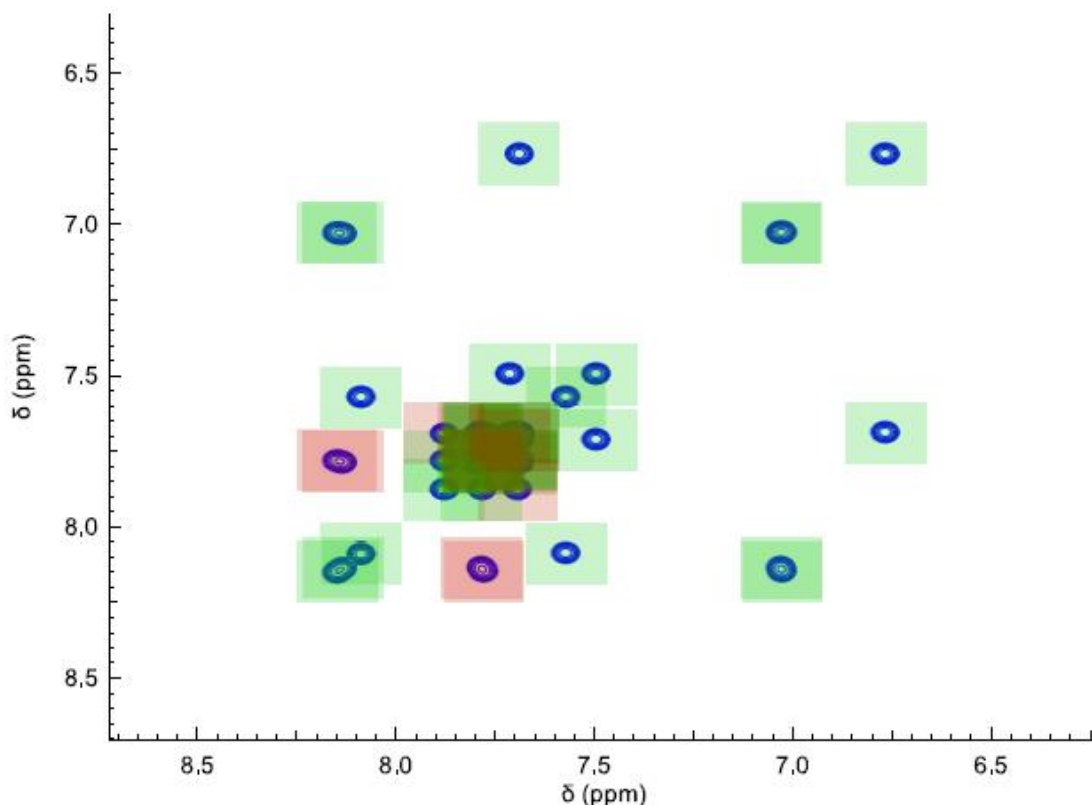
شكل (1) : طيف (COSY) لمشتق الجالكون المحضر



شكل (2) : طيف (COSY) لمشتق جالكو- ازوالفينول المحضر



شكل (3) : طيف (COSY) لمشتق جالكو – ازوالفانثول المحضر



شكل (4) : طيف (COSY) لمشتق جالكو – ازوبيتانفتول المحضر

الاستنتاجات

ان الهدف الرئيسي لهذا البحث هو تحضير اصباغ ازو -جالكون جديدة تضم في تركيبها عدة مشتقات فينولية وباستخدام واحد من التفاعلات العضوية المهمة والذي هو تفاعل الازونة، وقد تم الاعتماد على التقنيات الكلاسيكية والحديثة في تشخيص المركبات المحضرة مثل قياس درجات الانصهار، استخدام كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة، الاشعة تحت الحمراء، الاشعة فوق البنفسجية – المرئية، ومطيافية بروتون الرنين النووي المغناطيسي، وكذلك تم اعتماد تقنية طيف ال(COSY) لبعض المشتقات الرئيسية المحضرة. وكانت النسب المئوية للمشتقات المحصل عليها تتراوح تقريبا ما بين المتوسط الى الجيد. ونحن نأمل في بحثنا هذا هو التوصل لتراكيب تمثل اصباغ ازو – جالكونية جديدة يستفاد منها في بعض المجالات الصناعية والتطبيقية مثل الاصباغ [15-17] الادوية المختلفة وخصوصا المضادة للبكتريا [22]، الفايروسات [23-25]، السرطان وامراض أخرى كثيرة [26].

المصادر References

- [1] M. D. Kar *et al.* "Chalcones and their therapeutic targets for the management of diabetes: Structural and pharmacological perspectives ", *European Journal of Medicinal Chemistry*, (2015), 92, 839–865
- [2] A. N. Choudhar , "Synthesis of chalcone and their derivatives ", *International Journal of Pharmacy.* , (2011), 3, 3 , 124-129 .
- [3] L.J. Yamin, E.I. Gasull, S.E. Blanco *et al.* , "Synthesis and structure of 4-X-chalcones" , *J. Mol. Str.*, (1998), 4 , 28, 167-174.
- [4] M.R. AYAPAL. "Synthesis and characterization of 4- Hydroxy chalcones by aldol condensation using SOCl₂/EtOH", *Int J Curr Pharm Res.*, (2010), 2 , 4, 60-62 .
- [5] Ch. B Patil *et al.* , "Chalcone: A Versatile Molecule" , *J. Pharm. Sci. & Res.*, (2009), 1 , 3, 11-22. .
- [6] H.P. Avila, E. de Fátima, A Smania, *et al.* " Structure–activity relationship of antibacterial chalcones". *Bio.Med.Chem.*, (2008), 16, 9790-9794.
- [7] A. Valla, B. Valla, D. Cartier, *et al.* "New syntheses and potential antimalarial activities of new 'retinoid-like chalcones" , *Euro. J. Med. Chem.*, (2006), 41, 142-146.
- [8] P V.Tesan , S. Sumathi, "Piperidine Mediated Synthesis of N-Heterocyclic Chalcones and Their Antibacterial Activity", *J. Heterocyclic Chem.*, (2010) , 47, 81.

- [9] M. D. Kar, et al. , "Anti-cancer chalcones: Structural and molecular target perspectives", *European Journal of Medicinal Chemistry.* , (2015), 98, 69–114
- [10] F. S. Brian , " Vogels textbook of practical organic chemistry " , 5th edition , John Wiley & Sons. Inc. , NY ,(1989) .
- [11] B. SN , J. M, Jantan , " Synthesis and biological evaluation of chalcone derivatives " , *Mini Rev Med Chem.* , (2012) , 12,13,1394-403.
- [12] T. Tran , D. Nguyen , " Synthesis and antibacterial activity of some heterocyclic chalcone analogues alone and in combination with antibiotics." , *Molecules.* , (2012) , 1,17,6, 6684-96.
- [13] C. J. Patil , C. A. Nehete , " Synthesis & characterization of chalconoids from 5-Chloro-4-methyl-2-hydroxy-acetophenone with disubstituted benzaldehydes " , *Der Pharma Chemica*, (2015) , 6,10 , 1-6 .
- [14] C. hary et al.," Synthesis of chalcone and thier derivatives as antimicrobial agents " , *Int J Pharm Pharm Sci*, (2011),3, 3, 125 - 128 .
- [15] A.mohammad" The Synthesis and spectroscopic Properties of chalcone-derived dyes prepared by the aldol condensation of 4-acetyl-4' -dimethylamino-azobenzene and benzaldehydes", *JKAU*,(2000) , 12.,69-76.
- [16] D. Aura. , " Synthesis and structure of vanilin chalconoids" , *CI&CEQ* ,(2009) , 15 ,4 , 279–281 .
- [17] R.K. Agarwal, S. Prasad, "Synthesis Characterization & Antimicrobial Activities of azo - chalcones of 3-methoxy-4-butoxy benzaldehyde " , *Chem. Appl.* , (2004), 3, 271-288 .
- [18] R.M.Silverstein , " Spectrometric identification of organic compounds" , 5th edition ,Wiley , NY ,(1991).
- [19] K.James, "Understanding NMR Spectroscopy", (2nd ed.), Wiley., (2010), 184–187.
- [20] S. Jan , B. Jon , "Two-Dimensional NMR Spectroscopy" New York: Wiley. , (1988) , 28–33, 49–50 .
- [21] T. R. Hoye, P. R. Hanson , " A Practical Guide to First-Order Multiplet Analysis in ¹H NMR Spectroscopy " , *J. Org. Chem.* ,(1994),59, 4096-4103 .
- [22] Patel et al. , " Synthesis and Biological Evaluation of Chalcone Derivatives Linked Triazoles " , *IJPSDR*, (2011), 3, 4 , 331-337 .
- [23] Bassar,M.A. & V.D.Phule , "Synthesis & antimicrobial activity of some new chalconoids " , *Orient.J.Chem.* , (2005) , 16 , 553 .
- [24] Wadher.S.J.,Puranik M.P.&Karande N.A., "Synthesis & Biological evaluation Semi - chalcones & their derivative as antimicrobial agents", *Inter.J.Pharm.Tech.Res.*, (2009), 1, 22-33 .
- [25] R. N. Patel et al, " Synthesis on study of novel chalcone derivatives and their antimicrobial activity " , *Euro. J. Exp. Bio.*, (2012), 2 (5), 1492-1496 .
- [26] N. K. Tailor, " Synthesis & Antifungal Activity of Certain Chalcones & Their Reduction " , *Indo Global Journal of Pharmaceutical Sciences*, (2014), 4,1, 25-28.