تحضير وتشخيص صبغة أزو جديدة

1-(6-ايثوكسي – 2 – بنزوثيازول ازو) – 2- نفثول

داود سالم عبد

فزلك قي لئ؟ / تكي بكة فلي ب / جـ لع بك ا شنب / ك صحف

الارسال 2005/2/15 ,القبول 2005/4/20

ك لكخ ش :-

تحضير صبغة أزو جديده مشتقة من 2- امينو -6- ايثوكسي بنزوثيازول و 2- نفثول، تتفكك عند 179-182° م ، شخصت باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء من خلال ظهور حزمة الاهتزاز الاتساعي للاصرة N=N في الموقع 1520 سم$^{-1}$ بالاضافة الى حزم اخرى تدل على صحة المركب ،بينما اظهر طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية في مذيب الدايوكسان حزمتين الاولى عند 378 نانومتر عزيت الى الانتقال الالكتروني ($\pi^* \leftarrow \pi$)لمجموعة البنزوتيازول والثانية عند 490 نانومتر تعزى الى الانتقال($\pi \leftarrow \pi$) للجزئية ككل.

يؤكد تحليل العنصري الدقيق (CHN) على صحة التركيب المقترح للصبغة من خلال تطابق النتائج العملية بالنظرية.

ك لكخ لب :-

اصباغ الازو هي عبارة عن مواد عضوية متكونة من مجموعتين عضويتين ترتبطان عن طريق تفاعلات الازدواج coupling بمجموعة الازو لتعطي مركبات ملونة تمتص في المنطقة المرئية وفوق البنفسجية وقد اكتشفت لاول مرة من قبل Peter عام 1888 م .[1]

تعتبر الثيازول قاعدة اضعف من البريدين ، وتعد طريقة Hantzch اهم طرق تخليق الثيازول [2] وتتضمن تسخين هالوجين الالديهايد او الكيتون مع ثايوأمايد المحضر من الامايد وخماسي كبريتيد الفسفور . ولهذه المركبات اهمية كبيرة في مجال الفعالية البايولوجية والاصباغ كما تشير الادبيات [3، 4] .

في مجال الاصباغ حضر الباحث S.I.Guesev وجماعته[5] عام 1971 م الصبغة 1-(2-ثيازول ازو) -2-نفثول ، وفي عام 1973م حضر الباحث S.Ito وجماعته [6] الصبغة 1-(6-برومو-2-بنزوثيازول ازو)-2-نفثول وتمكن الباحثان V.Armennu و E.Dragusin [7]من تحضير الصبغة 2- (2-بنزوثيازول ازو) 4، 6-ثنائي كلوروفينول ، وعام 1975م حضر الباحث R.Girezeslowiak [8]وجماعته الصبغة 4-(2-ثيازول ازو) ريسورسينول واستمرت البحوث في تحضير مشتقات الثيازول والبنزوثيازول واصباغ الازوثيازول لما لها من اهمية وادخلت في مجالات عديدة [9،10].

حديثا وفي عام 2000م حضر الباحث K.G.Aldely [11]الصبغة 1-(6-مثيل -2-بنزوثيازول ازو)-2-نفثول ، وفي 2001م تمكن نفس الباحث[12] من تحضيرالصبغة 1-(6-كلورو-2-بنزوثيازول ازو) 2-نفثول.

كما حضر الباحث H.Park وجماعته [13]عام 2002م مجموعة من اصباغ الازوبنزوثيازول مشتقة من المركبات التالية 2-امينوبنزوثيازول -6-حامض الكاربوكسيلك ،2-امينو -6-ميثوكسي بنزوثيازول و 2-امينو بنزأمايدزول مع 3-(ثنائي أثيل امينو) فينول .

ولاهمية هذه المركبات تضمن البحث الحالي تحضير وتشخيص صبغة ازو جديده مشتقة من 2- امينو -6-ايثوكسي نيزوثيازول مع 2- نفثول

الجانب العملي:

أ-المواد الكيمياوية

خلال البحث استخدمت المواد التالية

بارا-نايتروفينول و كاربونات البوتاسيوم و بروميد الاثيل و حامض الهيدروكلوريك المركز و كلوريد الحديديك ثايوسيانات الامونيوم و البروم و حامض البروبانويك ونتريت الصوديوم و 2-نفثول و سايكلوهكسانول و دايوكسان.تمت تنقية اغلب المواد قبل استخدامها بطرق التنقية التقليدية [14] .

ب- الاجهزة

لتحديد صحة الصيغ المحضرة استخدمت الاجهزة التالية

1. سجلت اطياف الاشعة تحت الحمراء بجهاز من نوع Furrier transform infrared spectroscopy) FTIR 8400 S من صنع شركة Shimadzu في مختبرات الشركة العامة للصناعات البتروكيمياوية وعلى شكل اقراص KBr .
2. سجلت اطياف المنطقة المرئية وفوق البنفسجية باستخدام جهاز Spectrophotometer U-1500 في كلية التربية- قسم الكيمياء وباستخدام خلايا كوارتز طول مسارها 1 سم.
3. جهاز تحليل العنصري الدقيق(CHN) في دولة الكويت – مستشفى حولي – قسم البحث

ج-طرق التحضير

1. تحضير 4-اثيوكسي نايتروفينول

حضر المركب اعلاه حسب طريقة العمل الموجودة بالمصدر [15]

2. تحضير 4- أثيوكسي امينو فينول

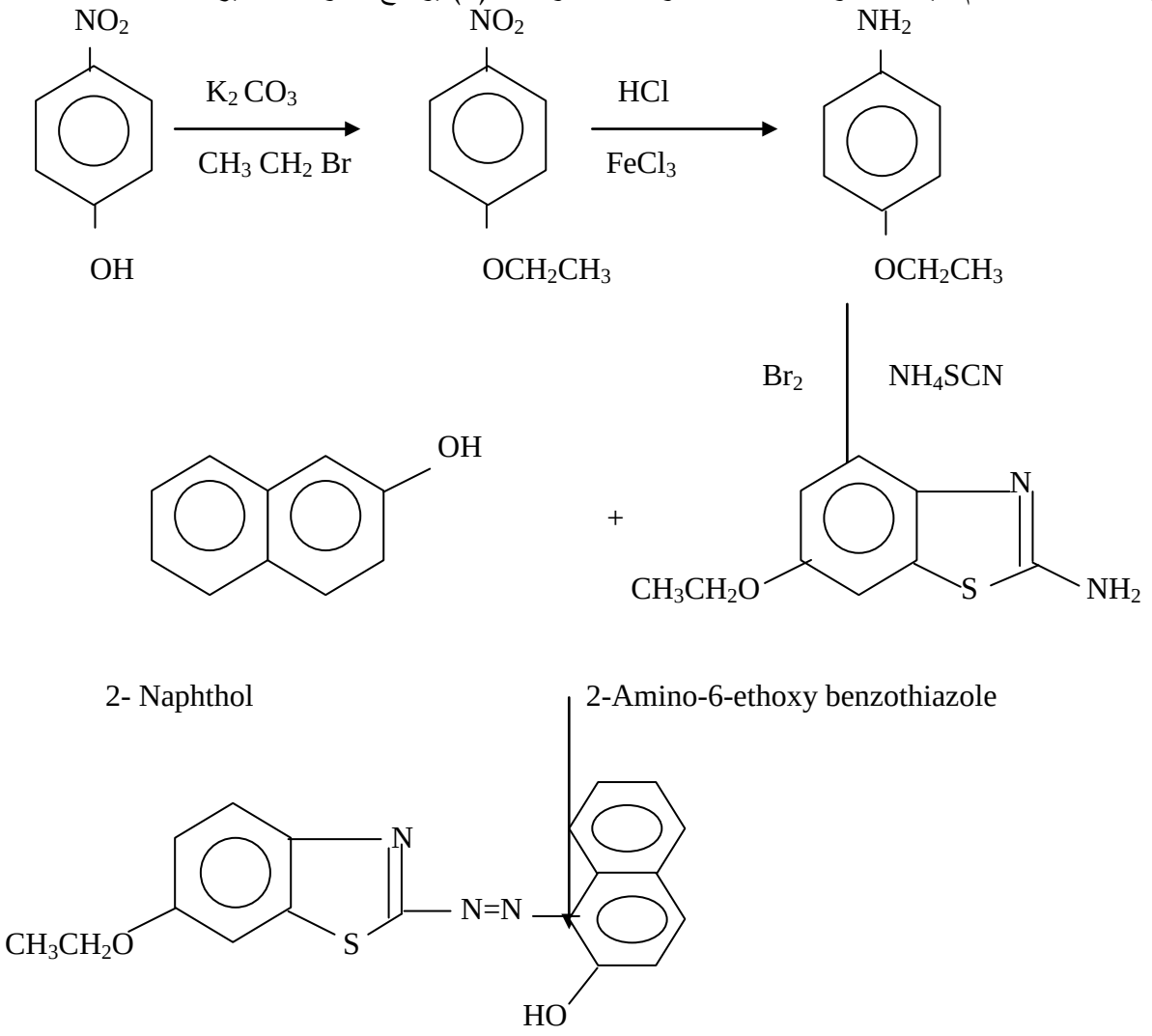
حضر المركب الاميني حسب طريقة العمل الموجودة بالمصدر [16]
تحضير المركب 2- امينو -6- اثيوكسي بنزوثيازول
حضر المركب عن طريق مفاعلة 4-اثيوكسي انلين وثايوسيانات الامونيوم

بوجود البروم وحامض الخليك وحسب طريقة العمل المذكورة [17] .شخص الناتج بقياس طيف الاشعة تحت الحمراء ودرجة الانصهار (161-163° م)

3. تحضير صبغة الازوبنزوثيازول

اذيب (0،7 غرام) من نتريت الصوديوم في (18 مل) حامض الكبريتيك المركز ،

بعدها يبرد بالثلج واضيف الى المزيج اعلاه مزيج من حامض البروبانويك وحامض الخليك حجم (15مل) بنسبة(7:3)اضيف الى المزيج (1,6 غرام) من 2- امينو -6- اثيوكسي بنزوثيازول و(1,44غرام) من 2-نفثول المذابة في (100 مل) ايثانول، اضيف ملح الديازوثيوم على شكل قطرات الى المحلول وبدرجة حرارة (صفر مئوي) مع التحريك المستمر ، برد الى درجة حرارة المختبر وركز باستخدام المبخر الدوار حيث تلاحظ ظهور بلورات ملح الخلات الذي يعادل بهيدروكسيد الصوديوم للحصول على الناتج النهائي . ثم تنقية الناتج بأعادة البلورة بمزيج من الكحول والماء (1:1) فتكونت بلورات برتقالية محمرة ثم التاكد من نقاوتها من خلال قياس درجة الانصهار فكانت تتفكك ما بين(179-182° م) شخصت باستخدام طيف IR و UV-visible و CHN .والشكل (1) يوضح خطوات تحضير الصبغة .



1-(6-ethoxy -2- benzo thiazoleazo) -2- Naphthol

شكل (1) مخطط يوضح خطوات تحضير الصبغة

المناقشة

في هذا البحث تم تحضير المركب 2- امينو 6- اثيوكسي بنزوثيازول ، تم التأكد من نقاوته باستخدام كروموتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC وقياس درجة الانصهار وكانت (161-163 ^{o}م) ، شخص باستخدام طيف الاشعة تحت الحمراء، وكانت اهم الحزم الظاهرة هي الاهتزاز الاتساعي للاصرة N-H في الموقع 3300-3400 سم$^{-1}$ والاهتزاز الاتساعي للاصرة C=N عند 1690 سم$^{-1}$ والاهتزاز الاتساعي C-S في الموقع 1443 سم$^{-1}$ بالاضافة الى حزم اخرى تدل على صحة المركب موضحة بالجدول (1) والشكل (2) .

وحضرت صبغة الازو المشتقة من الثيازول وشخصت من خلال كروموغرافيا الطبقة الرقيقة TLC وقياس درجة الانصهار حيث وجد ان الصبغة تتفكك ما بين 179-182 م^{o} . اعتمد طيف الاشعة تحت الحمراء في تشخيصها واظهر حزمة الاهتزاز الاتساعي لمجموعة الازو N=N في 1520 سم$^{-1}$ ، والاهتزاز الاتساعي للاصرة O-H في 3600 سم$^{-1}$ بالاضافة الى حزم اخرى تثبت صحة الصبغة موضحة بالجدول (2) والشكل (3) [18] ان اختفاء حزمة NH_2 وظهور حزمة O-H وكذلك حزمة N=N هو الدليل الطيفي على صحة الصبغة ان عدم وضوح الحزمة O-H لانها عريضة بسبب التأصر الهيدروجيني الضمني والبيني.

اما الاطياف الالكترونية لصبغة الثيازول في مذيب الدايوكسان فقد أظهرت حزمتين كما موضح بالجدول (3) والشكل (3) ، الاولى عند 378 نانومتر وبمعامل امتصاص مولاري 3800 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$ والتي يمكن ان تعزى للانتقال الالكتروني ($\pi \longleftarrow \pi$) لجزء الثيازول وتظهر الحزمة الثانية عند 490 نانومتر وبمعامل امتصاص مولاري 3600 لتر.مول$^{-1}$.سم$^{-1}$. تعزى للانتقال الالكتروني ($\pi^{*} \longleftarrow \pi$) للنظام ككل حيث تظهر في طول موجي اعلى بسبب ازدياد حالة التعاقب في الجزيئة وهذه النتائج ملائمة لما جاء بالادبيات .[13، 19]

التحليل العنصري الدقيق للصبغة كان مطابقا للحسابات النظرية كما في الجدول (4). كما اجريت دراسة طيفية للصبغة المحضرة في منطقة الاشعة المرئية وفوق البنفسجية وتتضمن تأثير المذيب والدالة الحامضية وحساب ثابتي البرتنة والتأين ولمعرفة قدرة الصبغة على استخلاص الفلزات وقد اعدت للنشر لاحقاً.

جدول (1) : اهم الحزم في اطياف تحت الحمراء للمركب

2-امينو -6-أثيوكسي بنزوثيازول

نوع الاهتزاز	الموقع (سم$^{-1}$)
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (N-H)	3300-3400
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C-H) الاروماتية	3050
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C-H) الالفاتية	2960
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C=C)	1600
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C=N)	1690
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C-S)	1443

الاستنتاج

تحضير وتشخيص صبغة ازو جديدة 1-(6-اثيوكسي -2-بنزوثيازول ازو) -2- نفثول واظهر طيف الاشعة تحت الحمراء حزمة الاهتزاز الاتساعي للاصرة(N=N) في الموقع 1520 سم$^{-1}$ كما أظهر طيف الاشعة المرئية وفوق البنفسجية حزمتين الاولى عند(378 نانومتر)والثانية عند(490 نانومتر)عزيتا الى اللانتقال الالكتروني ($\pi^{*} \longleftarrow \pi$).كما اثبت التحليل للعنصري الدقيق (CHN) صحة الصبغة المحضرة.

جدول (2) : اهم الحزم في اطياف تحت الحمراء للصبغة

1- (6-أثيوكسي -2- بنزوثيازول ازو) -2-نفثول

نوع الاهتزاز	الموقع ($سم^{-1}$)
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (N=N)	1520
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (O-H)	3600
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C-H) الارومانية	3100
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C-H) الالفانية	2990
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C-S)	1435
الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C-N)	1070

المصادر

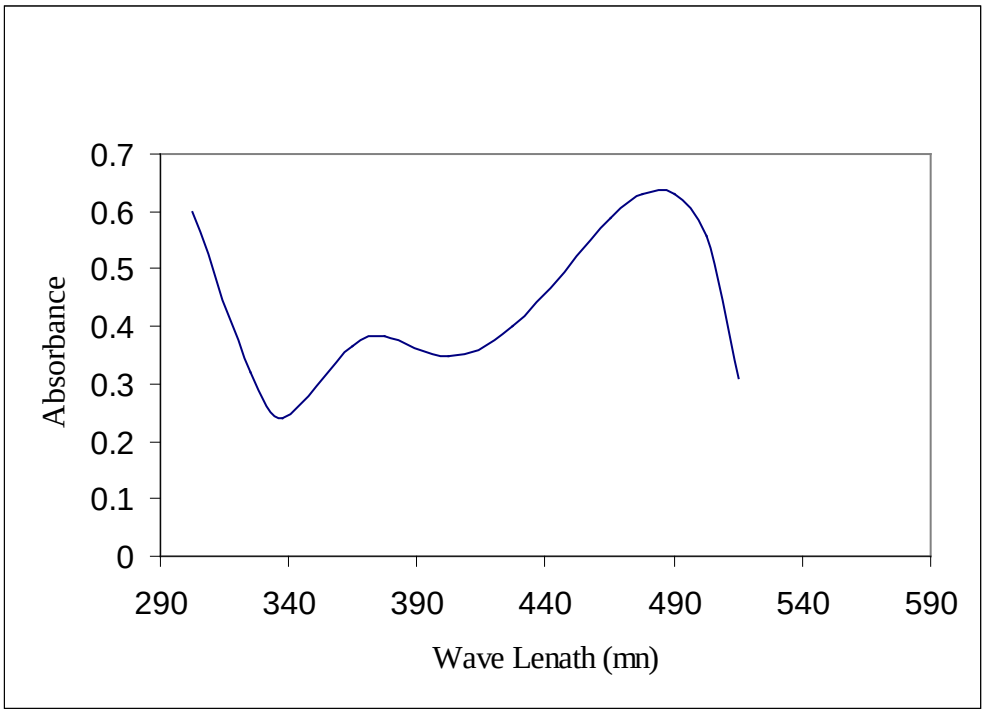
1. P. Matheus , Ber. 21,1642 (1888).
2. فاضل سليمان كمونة (مقدمة في كيمياء المركبات الحلقية غير المتجانسة)مطبعة جامعة البصرة1986
3. A.Noda ,Hnoda ,T.Imamnara,Y.Dono,M.Murtia,M.Kai,S.Mine and Siegle Yakugan. Zasshil , 11 , 999 , (1991)
4. M.S.Carvalho ,L.S.Comes,A.C.Spinola,S.L.Costa and M.L.Freitas, J. Braz . Chem. Soc, 10 , 519 , (1999).
5. S.I.Guesev ,M.T.Zhrakina and I.A.Kozherinkore , Zh. Anal . Khim , 26 , 1493 , (1971)
6. S.Ito ,K.Haraguthi and K.K.Nakagaw , J.Chem. Soc. Japan , 5,948 , (1973).
7. V.Armennu and E.Dragusin , Revue – Chem, 18 , 1975 (1973).
8. R.Gire Zeslowiak ,C.Whatey and M.Goldstation , Spectro . Chem . Acta , 31 A , 1577 (1973)
9. B.A.Saeed and T.AL-Salim , J . Basra Research , 15 , 111 , (1998)
10. Y.Z.Yousif and A.J . AL-Hamadani , Liq . Cry.15 , 45 (1993).
11. K.G.AL-Adely , Ph.D. Thesis , University of Baghdad , 2000.
12. K.G.AL-Adely and F.H.Hussein,National Journal of Chem,1,87(2001).
13. H.park and Haiwonlw, Bull.Chem . Soc.Jpn.,75,2067.(2002)
14. A.I..Vogel “A Text-Book of Practical Org.Chem.Including Qualitative Analysis “ 3 rd , ed .Longmans, London, 1972.
15. M.Nacos ,J.Lserrano and J.L.Gimene , Mater , 15 No. 9 (1993)
16. P.F. Shrivar and P.W.Itkinsand , Inorganic Chem.,oxford press , oxford (1990)
17. C.Zuniga ,T.Belmar,G.Zarruga and G.Serrano , Bol.Soc. Chim. Quim.,41,209 (1996)
18. R.M.Silverstien and F.X.Webster “Spectrometric Identification of Organic Compound “, 4 th .ed.,John Wiley & Sonc,Inc.New York (1981)
19. C.N.Rao “Ultraviolet and Visible Spectroscopy Chemical Application “ 3rd ed .,Butter Worths,London (1975).

جدول (3) : اطياف الامتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية في الديوكسان بتركيز ($1x10^{-4}$ مولاري)

نوع الانتقال	الطول الموجي(نانومتر)	الصنف الممتص
$\pi^* \leftarrow \pi$	378	البزوثيازول
$\pi^* \leftarrow \pi$	490	للنظام ككل (صبغة الازوبنزوثيازول)

جدول (4) :تحليل العنصري الدقيق لصبغة الازو

النسبة العملية (%)			النسبة النظرية (%)		
N	H	C	N	H	C
11،85	3،98	65،12	12،03	4،29	65،33



الشكل (4) طيف امتصاص الاشعة المرئية وفوق البنفسجية للصبغة في مذيب الدايوكسان بتركيز 1×10^{-4} مول

The preparation and identification of a new azo dye 1-(6-ethoxy-2-benzothazol azo)-2-naphthol

D.S.Abid
Chemistry department, College of education, Basra University
Basra, Iraq

Abstract:

A new azo dye derived from 2-Amino-6-ethoxy benzothiazol and 2-naphthol is prepared which decomposes at 179-180 C and identified by IR through the appearance of (N=N) group in the region 1520 cm^{-1} in addition to other bands that affirm the suggested structure of the compound.The UV –visible spectrum in dioxane solvent show two absorption bands ,the first at 378 nm is attributed to a(Л Л) transition with in benzothiazole group and the second at 490 nm is attributed to a (Л Л) transition within the whole conjugated system in the molecule.

The elemental analysis (CHN) affirms the rightness of the suggested structure of the compound by the accordance of both theoretical and practical results.

Keywords: azo dye, 1-(6-ethoxy-2-benzothiazole azo), dyeing and disperse dyes