

اصطناع بعض مركبات الآزو الحلقية غير المتجانسة من 3-أمينو-5-مركبتو-4،2،1-تريازول

الدكتور سلمان نصر*

(تاريخ الإيداع 2011 / 5 / 12 . قُبل للنشر في 2011 / 8 / 11)

□ ملخص □

تم اصطناع بعض مركبات الآزو الجديدة انطلاقاً من 3-أمينو-5-مركبتو-4،2،1-تريازول :

* 4،2-ثنائي هيدروكسي-6-ميتيل-5-3-5-تيول-4،2،1-ثلاثي آزوليل]-آزو-البيريميدين (IIIa).

* 4-هيدروكسي-2-تيول-6-ميتيل-5-3-5-تيول-4،2،1-ثلاثي آزوليل]-آزو-البيريميدين (IIIb) .

* 3-مركبتو-5-3-5-تيول-4،2،1-ثلاثي آزوليل]-آزو-4،2،1-تريازول (IIIc) .

* 2-هيدروكسي-5-5-3-2،1-ديهيدرو-6،3-ديون فتاليزينيل-1-4،2،1-ثلاثي آزوليل-3-آزو-حمض البنزوثيوك (III d) . وتم إثبات البنى المتوقعة لجميع المركبات الجديدة التي تم الحصول عليها باستخدام معطيات طيفي الطنين النووي المغناطيسي ($2D\ NMR, ^1H, ^{13}CNMR$) ومطيافية تحت الأحمر IR .

الكلمات المفتاحية: مركبات آزو حلقية متغايرة ، أصبغة آزو من 4،2،1-تريازول .

* أستاذ مساعد - قسم العلوم الأساسية (كيمياء عضوية) - كلية الهندسة الكيميائية والبتروولية - جامعة البعث-حمص-سورية.

Synthesis of Some Heterocyclic Azo- compounds from 3-Amino-5-Mercapto-1,2,4-Triazole

Dr. Salman Nassr*

(Received 12 / 5 / 2011. Accepted 11 / 8 / 2011)

□ ABSTRACT □

In this research some azo - compounds have been synthesized from 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. These azo- compounds are :

- 2,4-dihydroxy-6-methyl-5-[3-(5-mercapto-1,2,4-triazolil)]-azo- pyrimidine (IIIa).
- 4-dihydroxy-2-mercapto-6-methyl-5-[3-(5-mercapto-1,2,4-triazolil)]-azo-pyrimidine (IIIb).
- 3-mercapto-5-[3-(5-mercapto-1,3,4-thiadiazolil)]-azo-1,2,4-triazole (IIIc).
- 2-hydroxy-5-[5-(1,2-dihydrophthalizin-3,6-dione-1-yl)-1,2,4-triazolil-3]-azo-benzoic acid (III d).

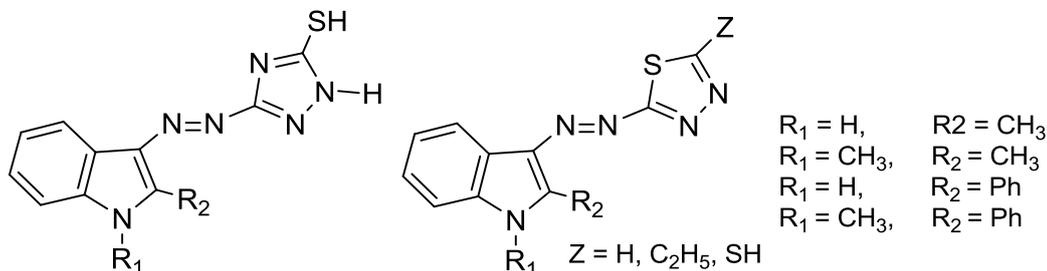
The structure of these compounds has been checked by spectrum analysis : (1H , $^{13}CNMR$, $2D NMR$; IR).

Key Words: Heterocyclic azo compounds, Azo dyes of 1,2,4-triazole.

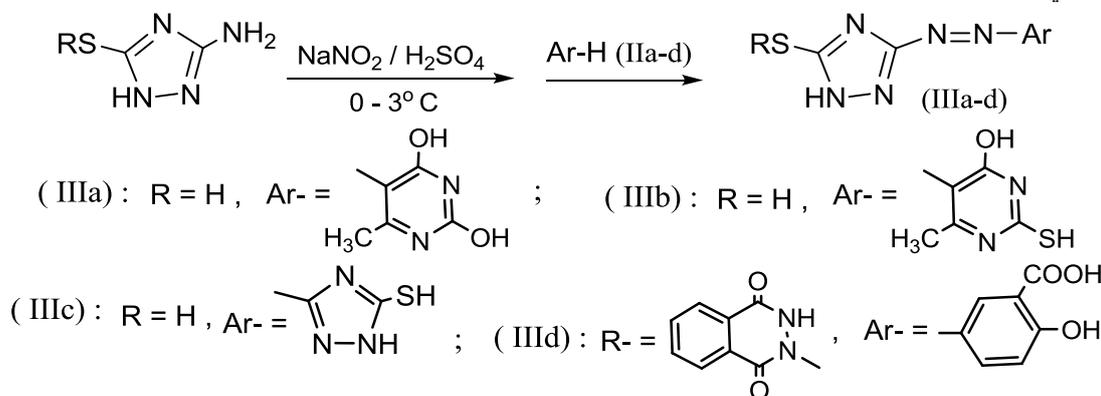
*Associate Professor, Department of Basic Sciences (Organic chemistry), Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, AL-Baath University, Homs, Syria.

أهمية البحث وأهدافه:

تعرض الأبحاث [8-10] اصطناع مركبات أزو متنوعة من أمينات تريازول ونيا ديازول ، ويستخدم العمل [7] مشتقات الإندول ككاشف لمكون الأزو، وفق التفاعل الآتي :



يهدف هذا البحث إلى تحضير بعض أصبغة الأزو الجديدة (IIIa-d) ، من 3-أمينو-5-مركبتو-4,2,1- ثلاثي الأزول وأحد مشتقاته كمكونات للديازو ، وبعض القواعد الحلقية غير المتجانسة وحمض الساليسيليك ، وذلك وفق الآتي :



يمكن أن تستخدم هذه المركبات كمواد صباغية ، بالإضافة إلى خصائصها البيولوجية (مضادات للبكتريا)، مما يجعلها تلعب دوراً هاماً في المجال الطبي والصناعات الصيدلانية ، أو أن تدخل بتفاعلات تعقيد مع بعض الشوارد المعدنية مثل: Al, Co (II), Ni (II), Cu (II)، وهذا ما يمكن أن يفتح مجالاً لاستخدامها في الكيمياء التحليلية أو استخدامها كمثبط لتآكل لبعض المعادن .

طرائق البحث ومواده:

1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

تم استخدام الأدوات والأجهزة الآتية : خلاط مغناطيسي ، جهاز قياس درجة الحموضة (pH) ، حمام ثلجي، ميزان حرارة ، بعض الأدوات الزجاجية (دورق ذي فتحتين ، بياشر، أسطوانة مدرجة، أرلنمايرات، ماصات)، بالإضافة إلى جهاز Melting Point لتحديد درجة الانصهار ، وجهاز طيف الامتصاص (FT/IR-spectrum-4100)، وجهاز الطنين النووي المغناطيسي نموذج Bruker 400MHz الموجود في كلية العلوم – جامعة البعث.

2- المواد الكيميائية المستخدمة:

تم استخدام المواد الكيميائية الآتية: أسيتيل خلات الإيثيل، اليوريا، تيو اليوريا، تيو سمي كربازيد، حمض النمل (95%)، 3-أمينو-5-مركبتو-4،2،1-تريازول، هيدرات الهيدرازين (98%)، بلاماء حمض الفثاليك، نترتيت الصوديوم، حمض الكبريت (98%)، كربونات الصوديوم، وبعض المذيبات. (الإيثانول المطلق، حمض الخل الثلجي، كلوروفورم، ثنائي ميثيل فورم أميد)، وجميع هذه المواد من النوع النقي .

3-القسم العملي:

تم الحصول على المركبات الكيميائية المستخدمة في هذا العمل من شركتي Merck و BDH الألمانيتين، وتم اصطناع المركبات (III a-d) ، وتحضير المركبات الوسطية (Id) ، (IIa-c) في مخبر الكيمياء العضوية بكلية الهندسة الكيميائية والبتروولية . وقيست درجات الانصهار لجميع المركبات التي تم الحصول عليها بطريقة الأنبوب الشعري على جهاز Melting Point، وسجلت أطياف IR على جهاز طيف الامتصاص (FT/IR-spectrum-4100)، بينما سجلت أطياف NMR للمركبات على جهاز الطنين النووي المغناطيسي نموذج Bruker 400MHz الموجود في كلية العلوم - جامعة البعث

اصطناع أصبغة الأزو (IIIa-f) : تم اصطناع أصبغة الأزو (IIIa-f) وفق المراحل الآتية :

أ (تحضير ملح الديازونيوم : يذاب 0.01 مول من مكون الديأزو (المركب I) في 10 سم³ من الماء المقطر و 1.2 سم³ من حمض الكبريت المركز (98 %) بكأس زجاجي سعته 50 سم³ مجهز بتحريك مغناطيسي، وبعد الانحلال التام يبرد مزيج التفاعل حتى الدرجة صفر (باستخدام مجروش الجليد مع ملح الطعام)، ثم يضاف تدريجياً وخلال 30 دقيقة 0.69 غ من NaNO₂ منحلّة في 3 سم³ من الماء المقطر وبعد الانتهاء من إضافة محلول نترتيت الصوديوم يحرك مزيج التفاعل لمدة 30 دقيقة، يتشكل محلول أصفر اللون لملاح الديازونيوم الموافق، (عندها يختبر الزائد من حمض الآزوتي بورق النشاء الميودد، ويعالج في حال كان الاختبار إيجابياً بإضافة الكمية اللازمة من اليوريا) ويحافظ عليه في الدرجة 0-3^{هـ} س .

ب) تحضير ملح مكون الأزو : يجهز دورقاً كروياً ذا فتحتين سعته 100 سم³ ومحرك مغناطيسي، يوضع في الدورق 0.01 مول من المركب (IIa-d) و 0.4 غ من NaOH منحلّة في 15 سم³ ماء مقطر ويسخن حتى الدرجة 50^{هـ} س، وبعد الانحلال التام يبرد المزيج حتى الدرجة صفر ويستمر في التحريك .

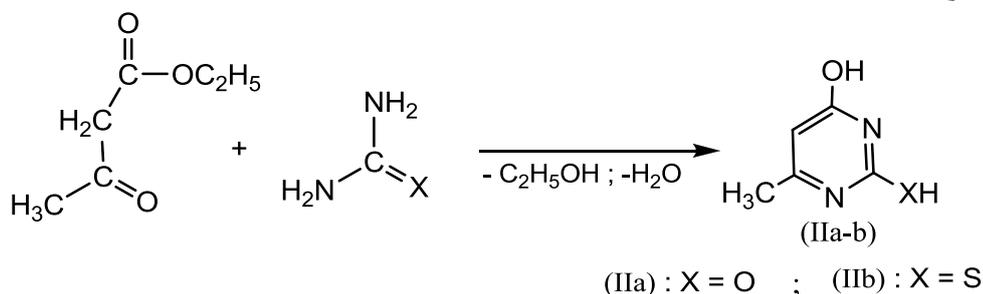
ج) اصطناع الصباغ : يضاف ومع التحريك المستمر محلول الديازونيوم (المحضر وفق أ) إلى ملح مكون الأزو (المحضر وفق ب) تدريجياً ويجب أن تكون درجة الحرارة ما بين 0-3^{هـ} س، وبعد الانتهاء من الإضافة يجب أن تكون pH التفاعل تساوي 8 (باستخدام محلول مشبع من كربونات الصوديوم) يستمر في التحريك لمدة ثلاث ساعات، بعدها يحمض وسط التفاعل بواسطة (1 مول) من حمض الكبريت، يتشكل راسب ملون، يرشح ويغسل بالماء المقطر والبارد، وتعاد بلورته بمزيج من الماء وثنائي ميثيل فورم أميد (1: 2) وبذلك يتشكل المركب : 4،2-ثنائي هيدروكسي-6-ميثيل-5-[3(5-تيول-4،2،1-ثلاثي آزوليل)]-أزو-البيريميدين (IIIa)، على شكل بودرة آجربة اللون وزنها 1.93 غ (أي بمرود 76 %) . والمركب: 4-هيدروكسي-2-تيول-6-ميثيل-5-[3(5-تيول-4،2،1-ثلاثي آزوليل)]-أزو-البيريميدين (IIIb) على شكل بودرة برتقالية باهتة اللون وزنها 2.1 غ (أي بمرود 78 %) . والمركب : 3-مركبتو-5-[3(5-تيول-4،2،1-ثلاثي آزوليل)]-أزو-4،2،1-تريازول (IIIc) على شكل بودرة صفراء اللون وزنها 1.58 غ (أي بمرود 69.3 %) . والمركب : 2-

هيدروكسي-5-5-[2،1-ديهيدرو-6،3-ديون فتاليزينيل-1-4،2،1-ثلاثي آزوليل-3]-أزو-حمض البنزوثيك (III d) ، على شكل بودرة صفراء اللون وزنها 2.85 غ (أي بمردود 72.5 %).

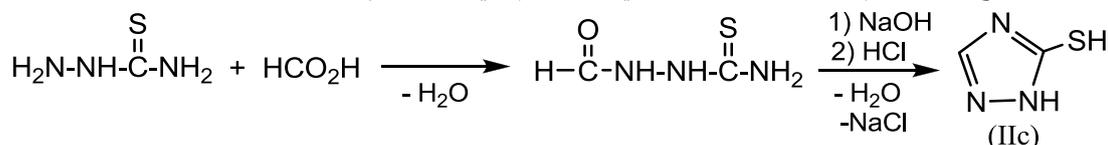
النتائج والمناقشة :

تم تحضير المركبات الوسطية الآتية :

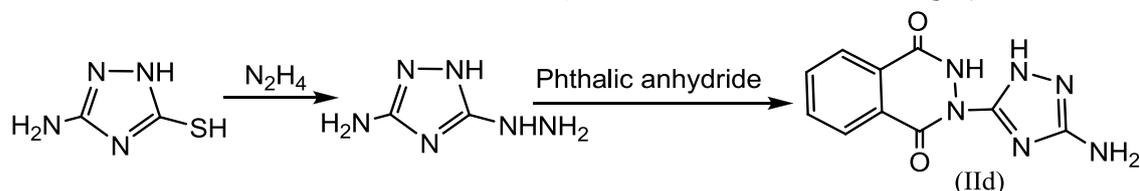
أ (4،2-ثنائي هيدروكسي-6-ميتيل البيريميدين (IIa) (6-ميتيل يوراسيل uracil) ، و 4-هيدروكسي-2-نيول-6-ميتيل البيريميدين (IIb) (6-ميتيل ثيويوراسيل thiouracil)) بنتيجة تفاعل أسيتيل خلات الإيثيل مع اليوريا ، وتيو اليوريا على الترتيب [11] :



ب (3(5)3-مركبتو-4،2،1-تريازول (IIc) من تفاعل التيو سمي كاربازيد مع حمض النمل ، ومن ثم معالجة الناتج المتشكل (1-فورميل-3-تيو سمي كاربازيد) في وسط قلوي [12] :

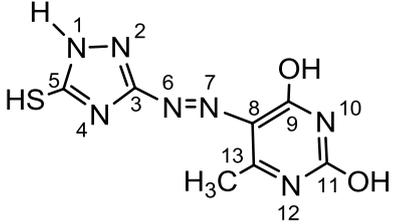
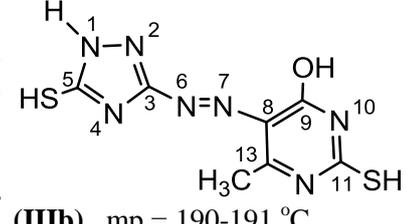
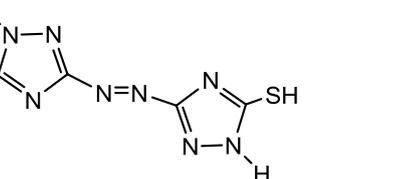
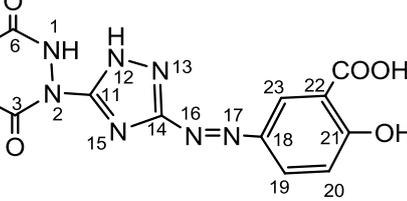


ج (3-أمينو-5-5-[2،1-ديهيدرو-6،3-ديون فتاليزينيل-1-4،2،1-تريازول (Id) من تفاعل 2-أمينو-5-مركبتو-4،2،1-تريازول مع الهيدرازين ، ومن ثم مفاعلة الناتج المتشكل (2-أمينو-5-هيدرازينو-4،2،1-تريازول) مع بلاماء حمض الفتاليك ، وباستخدام حمض الخل كمذيب [5] :

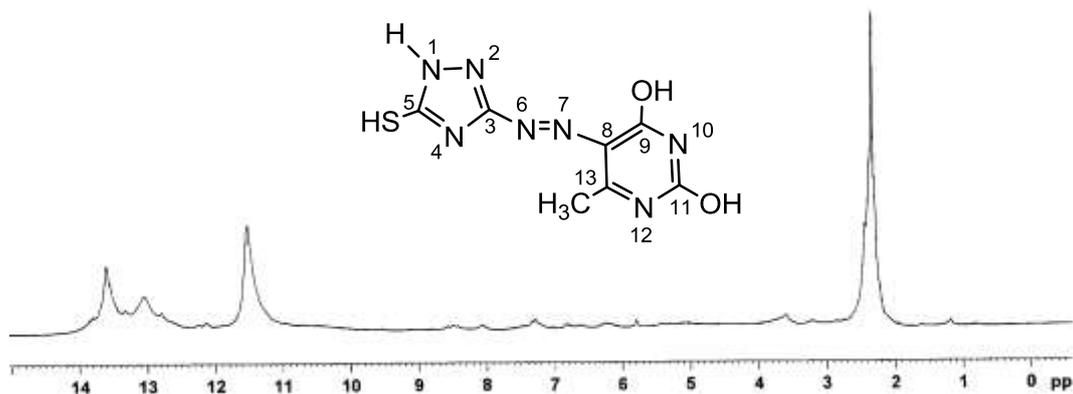


وتم اصطناع أصبغة الأزو (IIIa-d) وفق التفاعل المشار إليه في هدف البحث ، وتم إثبات البنية المتوقعة لجميع المركبات التي تم الحصول عليها من معطيات : طيف الطنين النووي المغناطيسي ¹H , ¹³CNMR ومنها 2D NMR ماتحت الأحمر للمركبات (IIIa-d) المبينة في الجدول (1) والأشكال (1-7) :

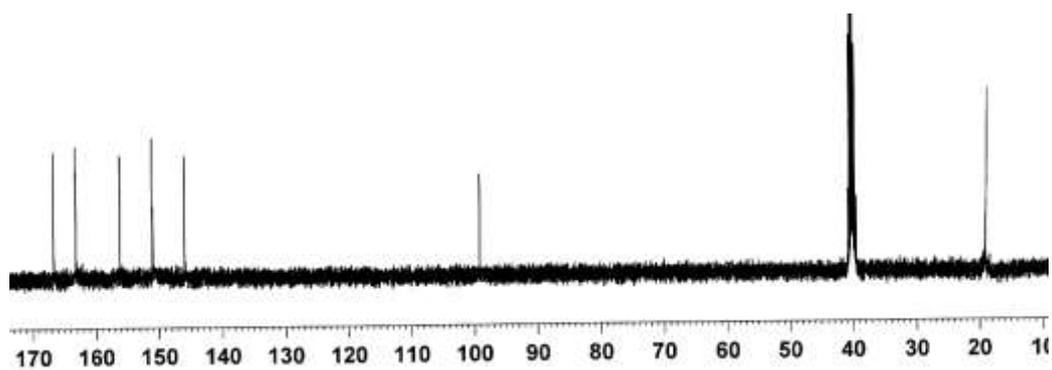
الجدول 1- معطيات طيف الطنين النووي المغناطيسي ^{13}C , ^1H وتحت الأحمر IR للمركبات (III a-f) ودرجات انصهارها

NMR / IR	المركب ، ودرجة انصهاره
<p>^1H NMR (DMSO-d₆); δ (ppm) δ = 13.87 (s, 1H, NH) ; 13.06 (s, 1H, SH) ; 11.41 (s, 2H, 2 OH) ; 2.34 (s, 3H, CH₃) .</p> <p>^{13}C NMR (DMSO-d₆) ; δ (ppm) δ = 166.24, (C5); 162.72, (C3); 155.73, (C13); 150.66, (C9); 146.56, (C11) ; 98.23, (C8) ; 18.62, (-CH₃) .</p> <p>IR (KBr) 3475 cm⁻¹ (v O-H) ; 3181 cm⁻¹ (v N-H) ; 1667 cm⁻¹ (v C=N) ; 1541 cm⁻¹ (v N=N) ; 686 cm⁻¹ (v S-H) .</p>	 <p>(IIIa) , mp = 253-255 °C</p>
<p>^1H NMR (DMSO-d₆) ; δ (ppm) δ = 14.18 (s, 1H, C11-SH); 13.15 (s, 1H, NH) ; 12.83 (s, 1H, C5-SH) ; 10.89 (s, 1H, OH) ; 2.42 (s, 3H, CH₃) .</p> <p>^{13}C NMR (DMSO-d₆) ; δ (ppm) δ = 175.05, (C11); 164.65, (C5); 159.89, (C9); 158.32, (C13); 153.43, (C3); 104.15, (C8) ; 18.71, (-CH₃) .</p> <p>IR (KBr): 3413 cm⁻¹ (v O-H); 3156 cm⁻¹ (v N-H) ; 1653 cm⁻¹ (v C=N) ; 1561 cm⁻¹ (v N=N) ; 639 cm⁻¹ (v S-H) .</p>	 <p>(IIIb) , mp = 190-191 °C</p>
<p>^1H NMR (DMSO-d₆); δ (ppm) δ = 13.85 (s, 2H, 2NH); 13.32 (s, 2H, 2SH) .</p> <p>^{13}C NMR (DMSO-d₆) ; δ (ppm) δ = 157.45, (C- SH) ; 153.29 , (C- NH) .</p> <p>IR (KBr): 3101 cm⁻¹ (v N-H); 1687 cm⁻¹ (v C=N); 1638 cm⁻¹ (v N=N) ; 620 cm⁻¹ (v S-H).</p>	 <p>(IIIc) , mp = 174-176 °C</p>
<p>^1H NMR (DMSO-d₆) ; δ (ppm) δ = 12.21 (s, 1H, NH triazole); 11.76 (s, 1H, COOH); 11.44 (s, 1H, NH phthalazine); 8.36 (s, 1H, OH); 8.08 (d, 2H, C7,10); 7.88 (d, 2H , C8,9); 7.80 (s, 1H , C23); 7.50 (d, 1H, C19); 6.93 (d, 1H, C20) .</p> <p>^{13}C NMR (DMSO-d₆) ; δ (ppm) δ = 172.40, (COOH); 171.32, (C6); 168.42, (C3); 167.51, (C21); 161.60, (C11); 155.11, (C14) ; 136.11, (C19); 133.05, (C8,9); 130.73, (C23) ; 127.62, (C4,5); 125.60, (C7,10); 119.48, (C18); 117.55, (C20) ; 113.37, (C22) .</p> <p>IR (KBr): 3473 – 3019 cm⁻¹ (v O-H , N-H); 1661cm⁻¹ (v C=O); 1601 cm⁻¹ (v C=N); 1491 cm⁻¹ (v N=N) ; 791, 760, 684 cm⁻¹ (v C-H aromatic) .</p>	 <p>(IIIId) , mp = 224-226 °C</p>

يوضح الشكلان (1، 2) الطيف البروتوني والكربون-13 للمركب 4،2،1-ثنائي هيدروكسي-6-ميثيل-5-3-تيازول-5-تيازول-4،2،1-ثلاثي آزوليل) [أزو- البيريميدين (IIIa) :

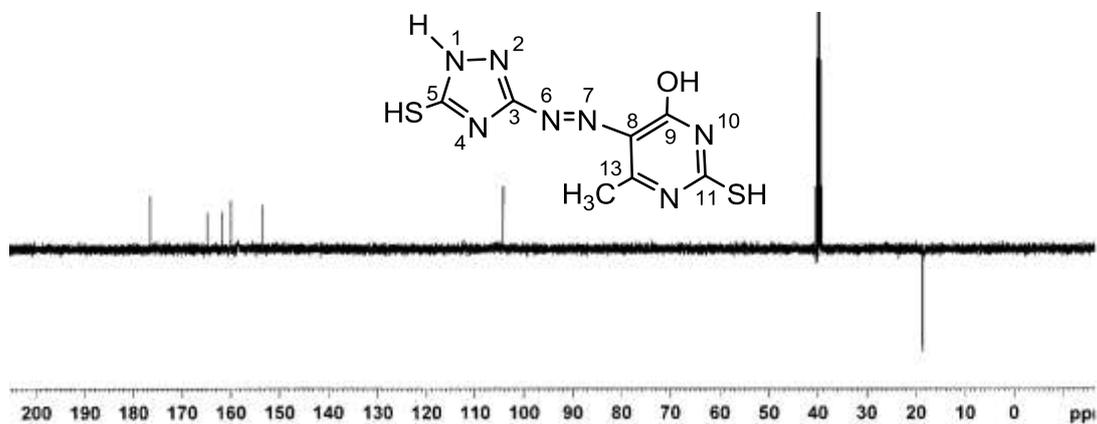


الشكل (1) الطيف البروتوني ($^1\text{H NMR}$) للمركب (IIIa) في الـ DMSO-d6



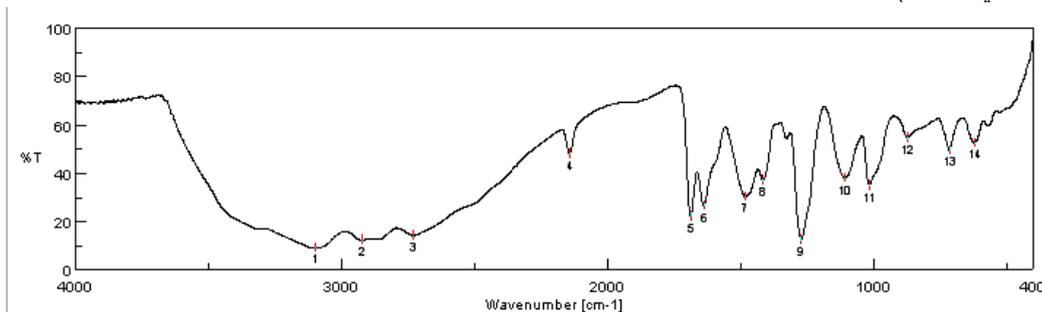
الشكل (2) طيف الكربون-13 ($^{13}\text{C NMR}$) للمركب (IIIa) في الـ DMSO-d6

ويوضح الشكل (3) طيف الـ APT للمركب 4- هيدروكسي-2-تيازول-6-ميثيل-5-3-تيازول-4،2،1-ثلاثي آزوليل) [أزو- البيريميدين (IIIb) :

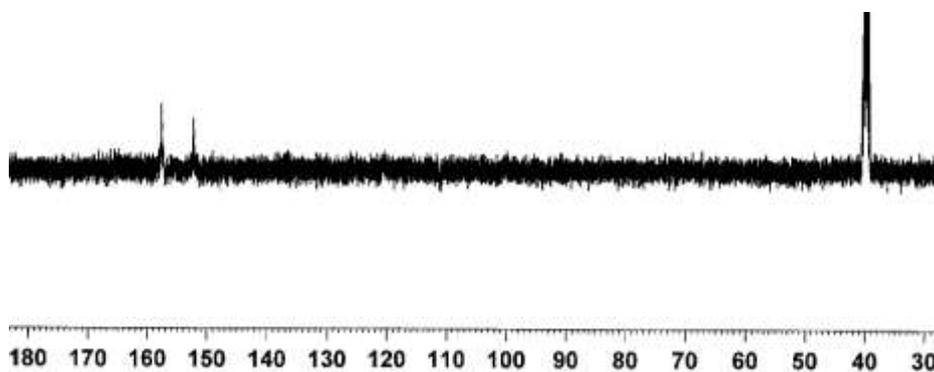


الشكل (3) طيف APT للمركب (IIIb) في الـ DMSO-d6

وفيما يلي طيف ما تحت الأحمر وطيف الـ APT (الشكلان 4، 5) للمركب 3-مركبتو-5-3-5-تيول-
 1،2،4-ثلاثي آزوليل-[[آزو-1،2،4-تريازول (IIIc)]:

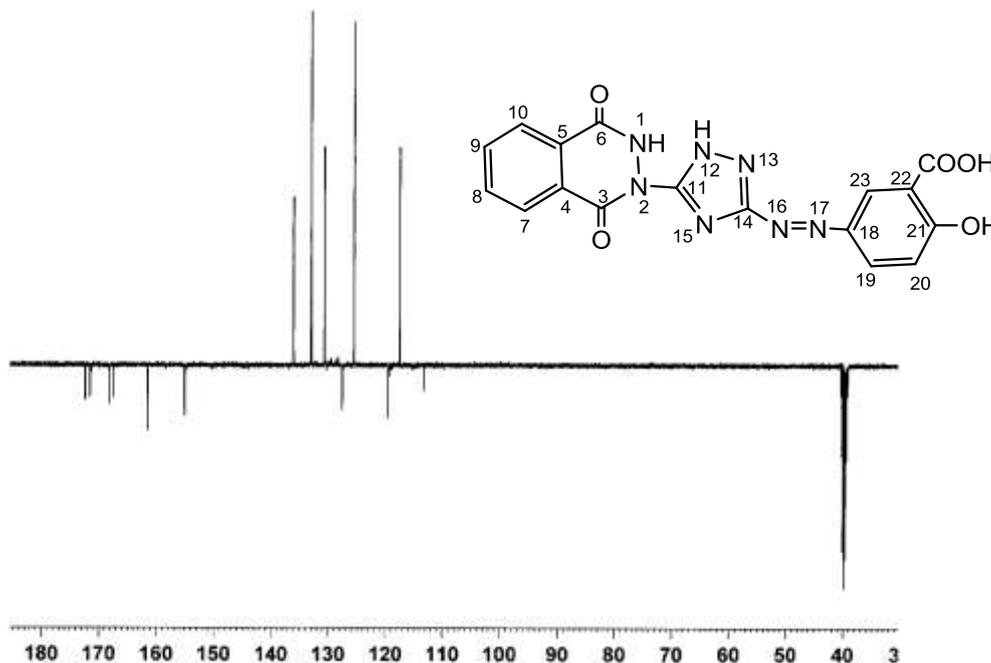


الشكل (4) طيف ماتحت الأحمر IR للمركب (IIIc)

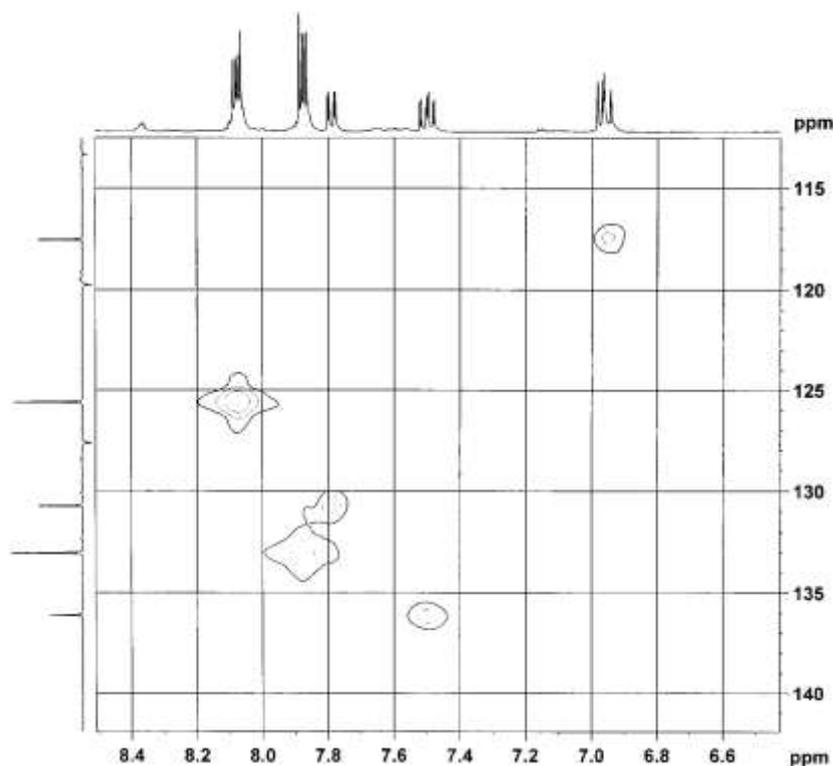


الشكل (5) طيف APT للمركب (IIIc) في الـ DMSO-d6

كما يوضح الشكلان (6،7) طيف الـ APT والـ HMQC للمركب (IIIId):



الشكل (6) طيف APT للمركب (IIIId) في الـ DMSO-d6



الشكل (7) طيف HMQC للمركب (III d) في الـ DMSO-d6

الاستنتاجات والتوصيات:

أشرنا في هذا العمل إلى تحضير بعض المركبات الحلقية غير المتجانسة (Id) و (IIa-c) المعروفة بأهميتها الكبيرة في الاصطناع العضوي ، وتم اصطناع أربع مركبات أزو (IIIa-d) جديدة ، وإثبات بنيتها بالاعتماد على الطرق المطيافية الحديثة (NMR, IR) .

نقترح استقصاء الفوائد المحتملة للمركبات (IIIa-d) سواء في مجال تقانة الصباغة أم في مجال الكيمياء التحليلية والصناعة الدوائية ، كما نقترح متابعة البحث للحصول على مركبات صباغية أكثر تعقيداً .

المراجع:

- [1]– ИВАНСКИЙ, В. И. *Химия Гетроциклических Соединений*. Москва, 1978, 559с.
- [2]– AKHTAR, H. *Synthesis and Characterization of Potentially Bioactive Nucleosides Bearing Different Heterocyclic Moieties*, Department of Chemistry, Quaid –i- Azam University Islamabad, 2006, 342 p.
- [3]– HUNGER, K. *Industrial Dyes Chemistry, Properties, Applications*, Frankfurt, Germany, 2003, 685 p.
- [4]– WUJEC, M. PITUCHA, M. KOSIKOWSKA, U. *Synthesis and potential antimycotic activity of 4-substituted-3-(thiophene-2-yl-methyl)- Δ^2 -1,2,4-triazoline-5-thiones*, Poland, Acta Pharm. 54 (2004), 251–260 p.
- [5]– SALIH, N. S. *Synthesis and Characterization of Novel Azole Heterocycles Based on 2,5-Disubstituted Thiadiazole*, Turk, J Chem, 32 (2008) , 229 – 235 p.
- [6]– EL-SAYED, R. *Synthesis, antibacterial and surface activity of 1,2,4-triazole derivatives*, grasas y aceites, 57 (2), 2006, 180-188 p.
- [7]– SEFEROGLU, Z. NERMIN ERTAN, N. *The synthesis, spectroscopic properties and crystal structure of novel, bis-hetarylazo disperse dyes*, Turkey, Dyes and Pigments, 77 (2008), 614-625 p.
- [8]– MARADIYA, H.R. PATEL, V. S. *Synthesis and application of 2- amino thiadiazole disperse dyes for nylon fabrics*, India, J. Serb. Chem. Soc, 66 (2), 2001, 87–93 p.
- [9]– Maradiya, H. R. *Monoazo disperse dyes based on 2-amino-1,3,4-thiadiazole derivatives*, India, J. Serb. Chem. Soc, 67 (11), 2002, 709–718 p.
- [10]– Saylam, A Seferoglu, Z. Ertan, N. *Synthesis and spectroscopic properties of new hetarylazo 8-hydroxyquinolines from some heterocyclic amines*, Turkey, Dyes and Pigments 67 (2008) , 470-476.
- [11]– Грандберг. И. И. *практические работы и семинарские занятия по органической химия*, Москва, 1987, 272с.
- [12]– AINSWORTH, C. *Organic syntheses*, New York – London, Vol. 40, 1960,99-102 p.

