

اصطناع أصبغة أزو (azo dyes) جديدة من تفاعل بعض مركبات 2-أمينو نترو إيتان مع أملاح الديازونيوم وتنقيتها بالرحلان الكهربائي

الدكتور صالح القادري

أستاذ في قسم الكيمياء
كلية العلوم - جامعة حلب

الدكتور خليل الكردي

أستاذ مساعد في قسم الكيمياء
كلية العلوم - جامعة حلب

شيماء حيدر سيد زياح

طالبة ماجستير في قسم الكيمياء
كلية العلوم - جامعة الفرات

الملخص

تم اصطناع مشتقين للمركب 2-أمينو نترو إيتان، وذلك من تفاعل مشتق الأنيلين مع الفورم ألدهيد على سطح السيلكا جل. ثم تحضير ملح ديازونيوم لحمض السيلفانيليك بالطريقة المعروفة ليتم فيما بعد تزاوجه مع مركبي 2-أمينو نترو إيتان المحضرين وهما: 2-أنيلين-1-نترو إيتان و 2- (4-نترو أنيلينو)-1-نترو إيتان.

تم الحصول على صباغين جديدين هما: الصباغ (I) : الملح الصوديومي للمركب 4- (2-نترو فنييل) أمينو [فنييل { ديازونييل } بنزن سلفونات والصباغ (II) : الملح الصوديومي للمركب 4- (5-نترو-2-نترو إيتيل) أمينو [فنييل { ديازونييل } بنزن سلفونات.

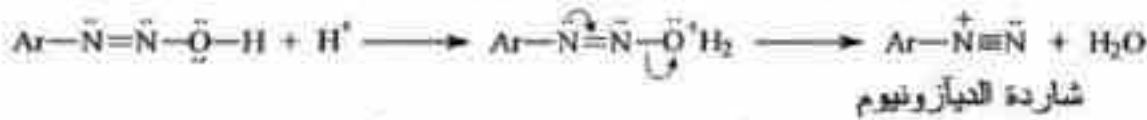
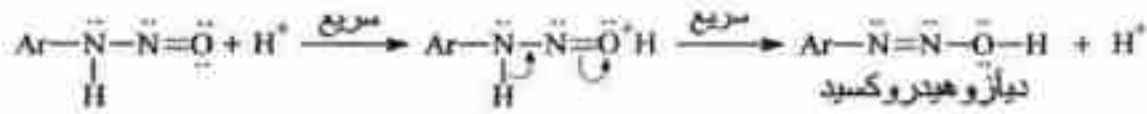
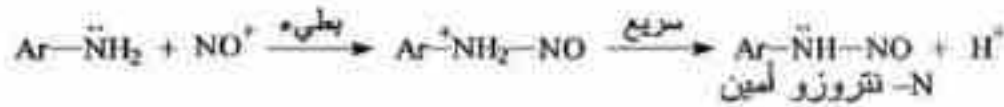
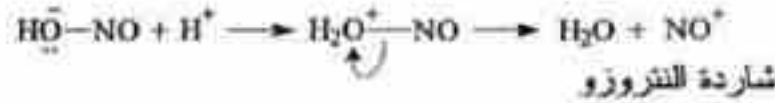
تم فصل الصباغين وتنقيتهما باستخدام تقنية الرحلان الكهربائي (Thin Layer Electrophoresis) باستخدام مصدر مناسب للطاقة، ثم تم قياس الخواص الفيزيائية للصباغين النقيين وحددت بنيتهما بواسطة : مطيافية الأشعة ما فوق البنفسجية والمرئية (UV-VIS)، ومطيافية الأشعة ما تحت الحمراء (IR)، ومطيافية الطنين المغناطيسي النووي (NMR).

الكلمات المفتاحية : نترو إيتان، أنيلين، فورم ألدهيد، أملاح الديازونيوم، الرحلان الكهربائي، أصبغة أزو.

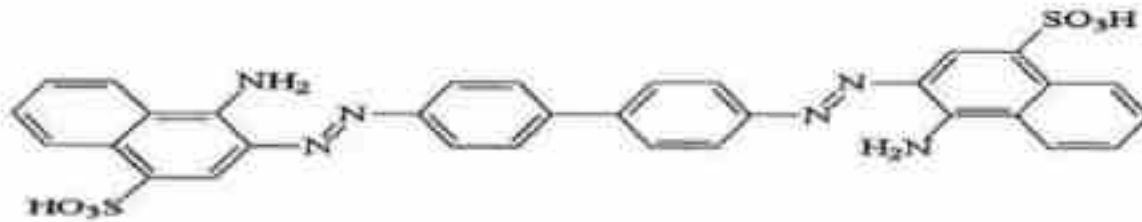
مقدمة :

بدأ التعرف على عملية الديازة عندما اكتشفها Peter Griess عام 1858، بتأثير حمض الأزوتي المتشكل نتيجة تفاعل نترات الصوديوم مع حمض مناسب في الأمينات العطرية في وسط مائي عند درجات حرارة منخفضة [8,6,4].

تتم تفاعلات الديازة وفق الآلية التالية [9,7] :



وقد اكتشف P. Boettiger في عام 1884 صبغ أحمر الكونغو (Congo Red) والذي يعد أول أصبغة القطن المباشرة (Cotton Direct) أي أنها لا تحتاج إلى مرسحات أومثبات (Mordant) من أجل الصبغة بها، وكان هذا الصبغ أول أفراد أصبغة البنزيدين ذات الأهمية الصناعية [4,2].



Congo Red

أهمية البحث وأهدافه :

يهدف البحث المقترح إلى اصطناع أصبغة أزو جديدة من مركبات 2-أمينو النتروزو إيتان المحضرة على سطح السيليكاجل في الشروط الملائمة، وتنقيتها بالرحلان الكهربائي، وذلك استكمالاً للأبحاث السابقة، ثم درست بنية تلك الأصبغة بمطيافية الأشعة ما فوق

البنفسجية والمرئية (UV-VIS)، ومطيافية الأشعة ما تحت الأحمر (IR)، ومطيافية
الطنين المغناطيسي النووي (NMR).

القسم العملي :

الأجهزة والمواد المستخدمة :

- جهاز قياس درجة الانصهار Melting Point Apparatus من شركة Biocote.

- جهاز طيف الامتصاص الضوئي المرئي وما فوق البنفسجي UV-VIS Spectrometer نموذج UV-630 من شركة Jasco اليابانية.

- جهاز طيف الامتصاص الضوئي ما تحت الحمراء Infrared Spectrometer نموذج FT/IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.

- جهاز طيف الطنين المغناطيسي النووي H^1 -NMR بتردد 400MH من شركة Bruker الألمانية.

- جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) من شركة Hitachi اليابانية مزود
بفرن نموذج L-2350 وكاشف نموذج L-2455 وحاقن ألي نموذج L-2200 ومضخة
نموذج L-2130.

- مبخر دوار نموذج R-210 مزود بحمام مائي نموذج B-491 من شركة BUCHI.

- جهاز الرحلان الكهربائي مع مولد للطاقة (100-240 v, 50/60Hz).

- خلاط كهربائي مغناطيسي مع سخان من شركة Labkoreaine نموذج GLHPS-G.

- صفائح كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة من الزجاج مطلية بالسيليكا جل F_{245} 60 قياس
20x20 cm من إنتاج شركة Merck.

- جميع المواد الكيميائية والمحلات المستخدمة من صنع شركة Merck وهي من النوع
النقي.

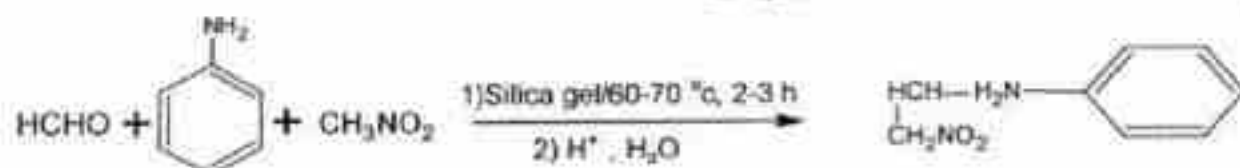
طريقة العمل:

1- تحضير مركبي 2-أمينو نثرو إيتان:

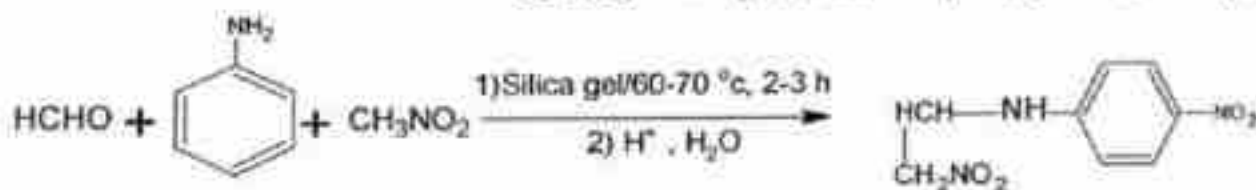
الخطوات العامة لتحضير مركبات 2-أمينو نثرو إيتان: [3]

وضع (2.5 mmol) من الفورم الدخيد و (2.5 mmol) من الأنيلين (أو نثرو أنيلين بعد حله في كمية كافية من نيترا هيدرو فوران (THF)) مع (2.5 mmol) من النثرو إيتان و (0.5 g) من السيليكا جل (0.2 mm) في أنبوب للضغط. أُغلق الأنبوب بإحكام، ثم وضع في حمام مائي وتم الحفاظ على درجة الحرارة (60-70 °C) لمدة (2-3) ساعات. ثم تتبع سير التفاعل بواسطة تقنية كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة باستخدام الطور المتحرك خلاص الإيثيل: هكسان (1 : 5). استخرجت محتويات الأنبوب بعد انتهاء الزمن المحدد بواسطة (30 ml) من خلاص الإيثيل، ثم غسل الناتج بحمض كلور الماء 1M (3X20 ml) للتخلص من بقايا الأمين العطري، ثم غسل الطبقة العضوية بكربونات الصوديوم الهيدروجينية المشبعة (20 ml) NaHCO_3 ثم بمحلول مشبع لكوريد الصوديوم (20 ml) NaCl للتخلص من آثار الماء. تم تجفيف الطبقة العضوية بكبريتات المغنيزيوم MgSO_4 أو كبريتات الصوديوم Na_2SO_4 . ثم بُخر المحل بواسطة المبخر النوار عند درجة الحرارة (78 °C). أعيدت بلورة الناتج باستخدام أسيتو نثريل، ثم تم التأكد من نقاوة المركبين المحضرين باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة TLC و الطور المتحرك خلاص الإيثيل: هكسان (1 : 5)، وتقنية الكروماتوغرافيا المسائلة عالية الأداء HPLC وفق الشروط المذكورة لاحقاً.

(أ) تفاعل تحضير 2-أنيلين-1-نثرو إيتان:



(ب) تفاعل تحضير 2-(4-نثرو أنيلينو)-1-نثرو إيتان:



2- مرحلة تحضير ملح الديازونيوم :

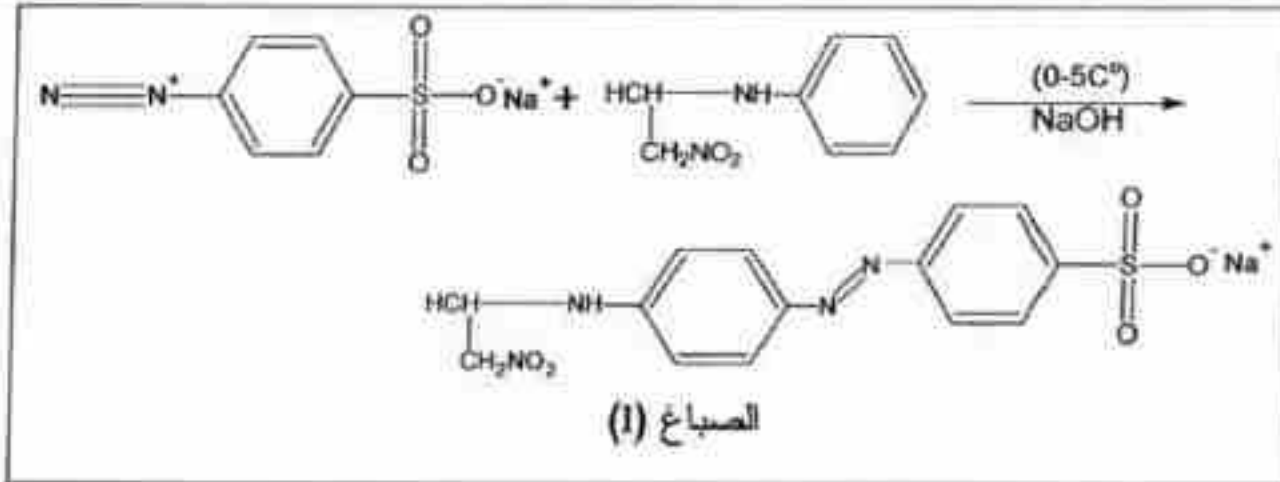
تمت ديازة حمض السلفانيليك وفق الطريقة المعروفة باستخدام كمية مناسبة من نترت الصوديوم وحمض كلور الماء في درجة حرارة منخفضة (5- 0 °C)، وفق التفاعل التالي [10,1] :



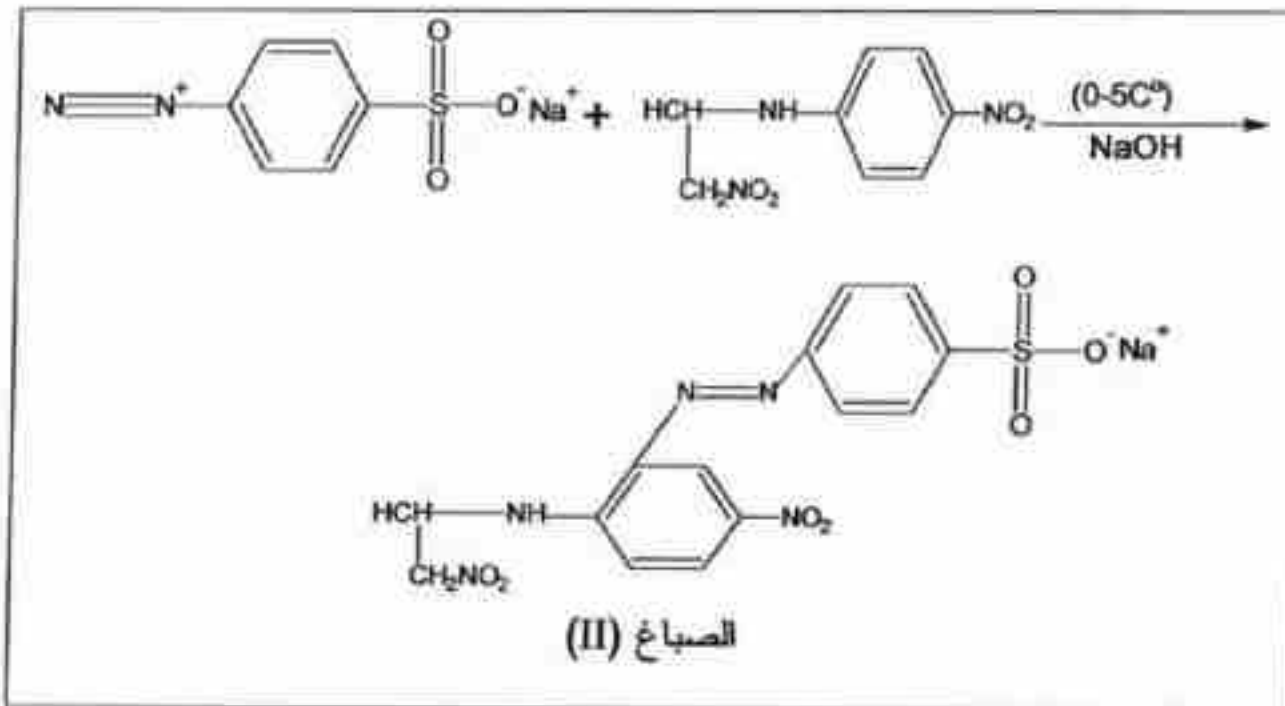
3- مرحلة التزاوج:

تم حل مركب 2-أمينو نترو إيتان بكمية مناسبة من حمض كلور الماء (1M)، ثم أضيف مع التحريك الجيد معلق حمض السلفانيليك المدياز وتمت متابعة التحريك لمدة (30) دقيقة، ثم أضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم (1M) بالتدريج ومع التحريك الجيد لمدة ساعة لترسيب الصباغ مع المحافظة على درجة حرارة المزيج (0 - 5°C) لمدة ساعة واحدة.

رُمح الصباغ وُغسل بكمية مناسبة من الماء البارد، ثم تم فصل الصباغ بالرحلان الكهربائي باستخدام مصدر للطاقة (100-240 v,50/60Hz) وطور متحرك NaOH(1M)، حيث تم ترحيل الصباغ السالب الشحنة بعد حله بالميتانول وتبقعه على ورقة الترشيح إلى المصعد (القطب الموجب) وترك ليترسب ثم تم تجفيفه على الهواء مباشرة، تم التأكد من نقاوة الصباغين المحضرين باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة TLC باستخدام الطور المتحرك إيتانول : تولونين (80 : 20). يظهر المخططان (1) و (2) تفاعلي تزاوج المركب 2- (4-نتروأنيلينو)-2-(4-ميتوكسي فينيل)-1-نتروإيتان والمركب 2- (4-ميتيل أنيلينو)-2-(4-هيدروكسي فينيل)-1-نتروإيتان كل على حدة مع حمض السلفانيليك المدياز، وكان الناتج الصباغ (I) : الملح للصوديومي للمركب 4-(4-2-نتروفينيل (أمينو [فينيل { ديازينيل) بنزن سلفونات والصباغ (II) : الملح الصوديومي للمركب 4-(5-نترو-2-(2-نتروإيتيل (أمينو [فينيل { ديازينيل) بنزن سلفونات.



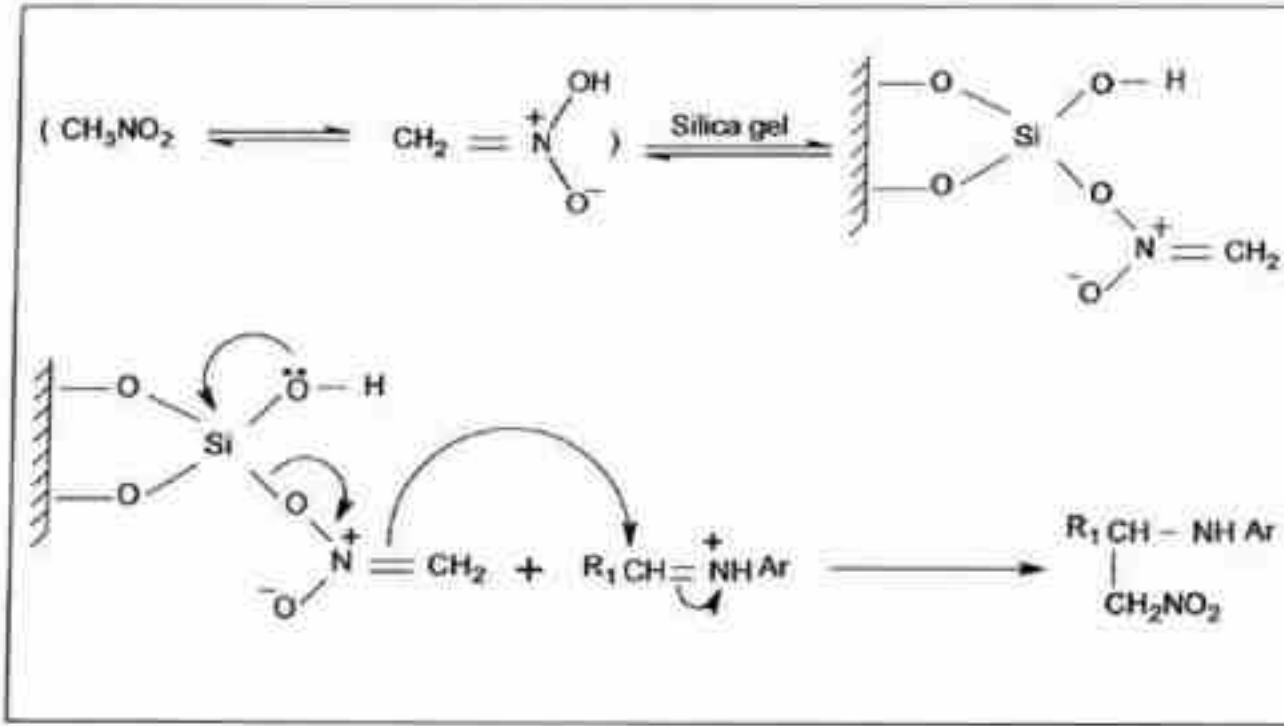
المخطط (1) يبين تفاعل نزواج ملح الديازونيوم مع المركب
2- أنيلينو-1-نيتروايتان



المخطط (2) يبين تفاعل نزواج ملح الديازونيوم مع المركب
2- (4-نيترو أنيلينو)-1-نيتروايتان

النتائج والمناقشة :

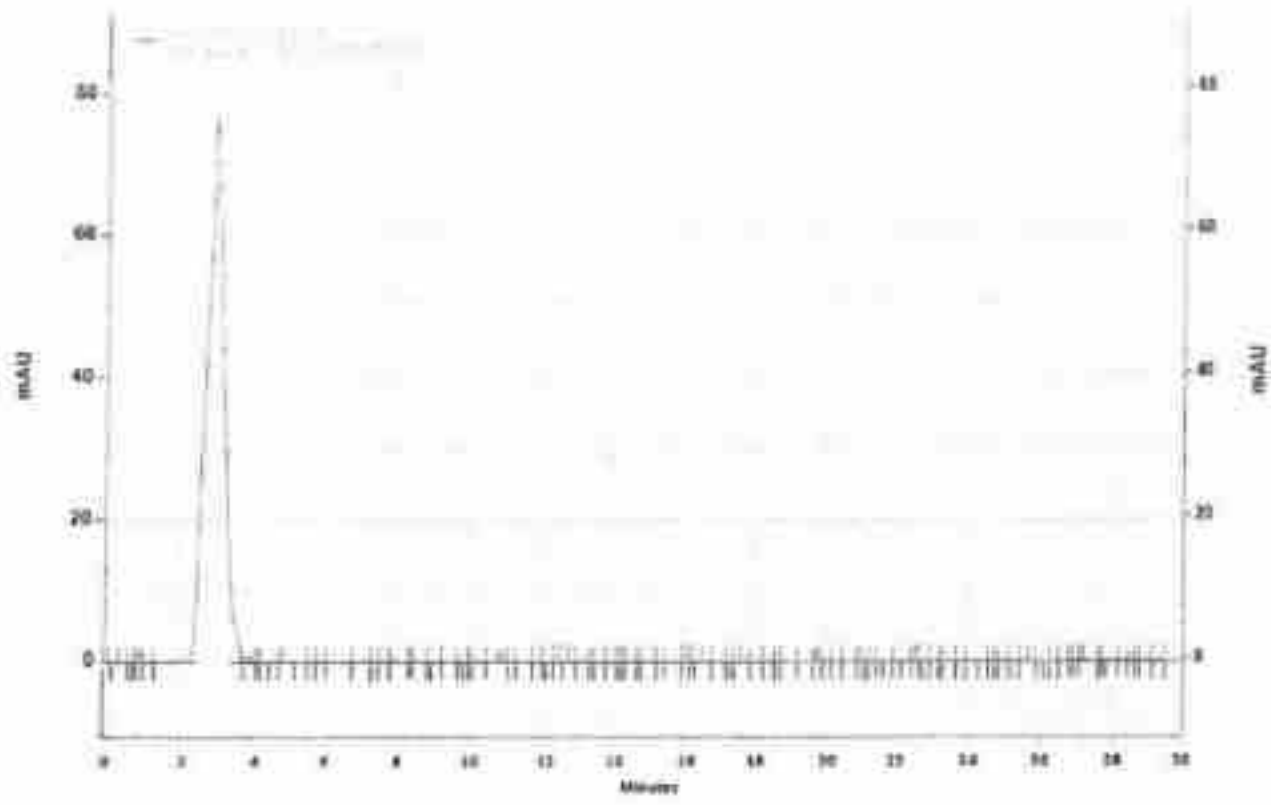
يظهر المخطط رقم (3) الآلية المقترحة لتفاعل تحضير مركبات 2-أمينو نيترو إيثان، حيث يتفاعل النيترو ميثان أو الشكل الحامضي له (Nitronic Acid) مع الرابطة الثنائية لأوكسيد السيلكون على سطح السيليكاجل [3]، ثم يقوم المركب الوسيط الناتج بالهجوم النيكليوفيلي على الإيمين أو شاردة الإيمينوم التي تشكلت خلال مراحل التفاعل لإعطاء المركب 2-أمينو نيترو إيثان [5].



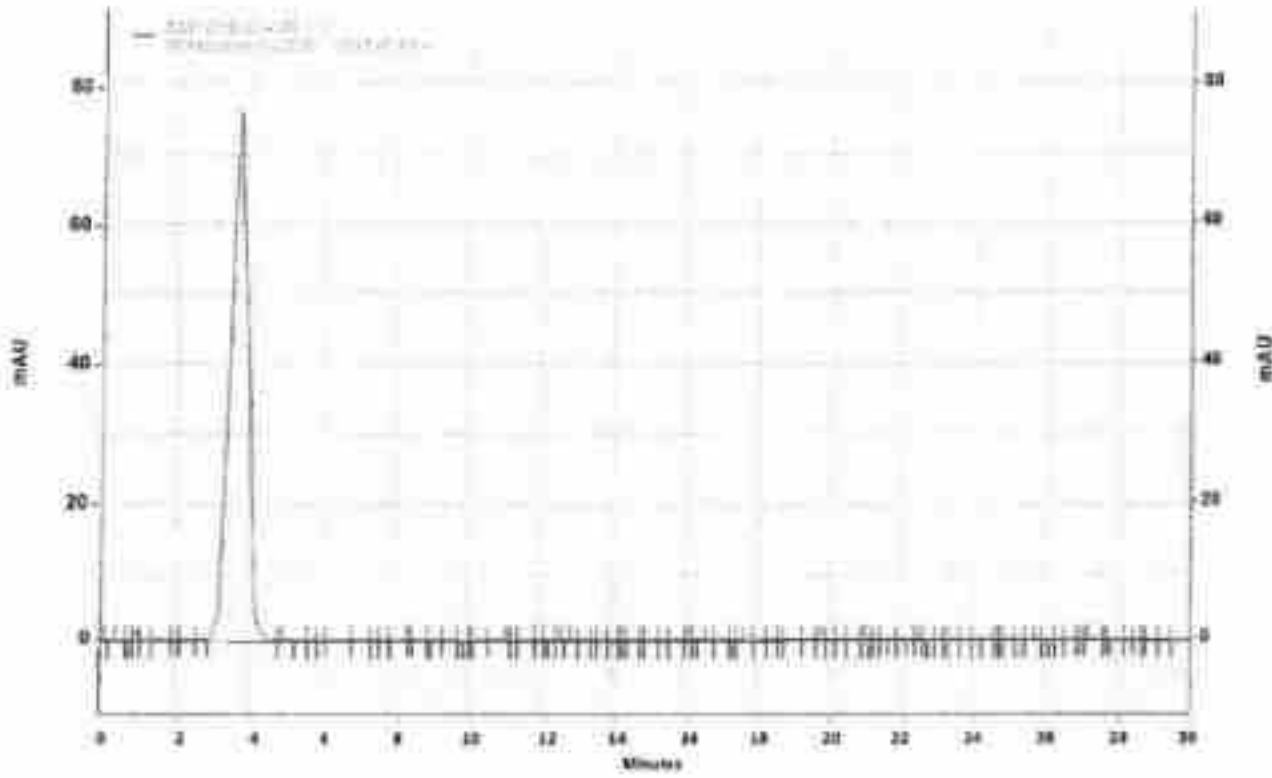
المخطط (3) : الآلية المقترحة لتحضير مركبات 2-أمينو نيترو إيثان

تم التأكد من نقاوة الصباغين المحضرين وفق تقنية الكروماتوغرافيا المسائلة عالية الأداء HPLC وفق الشروط التالية :

العمود الكروماتوغرافي : من نوع $5\mu\text{m}$ packing، ODS(250X4.6)mm، C18
الكاشف : UV 400 nm ، التدفق : 1 ml/min ، درجة حرارة العمود : 30°C ، حجم الحقنة : 20 μl ، الطور المتحرك : للصباغين (I) و (II) ميثانول : ماء (50:50) ، فكان زمن الاحتفاظ للصباغ (I) هو : 3.11 min ، وزمن الاحتفاظ للصباغ (II) هو : 3.86 min. يظهر الشكل (1) والشكل (2) زماني الاحتفاظ للصباغ (I) والصباغ (II) ونقاوة كلا الصباغين.



الشكل رقم (1): كروماتوغرام الصباغ (I) باستخدام تقنية HPLC



الشكل رقم (2): كروماتوغرام الصباغ (II) باستخدام تقنية HPLC

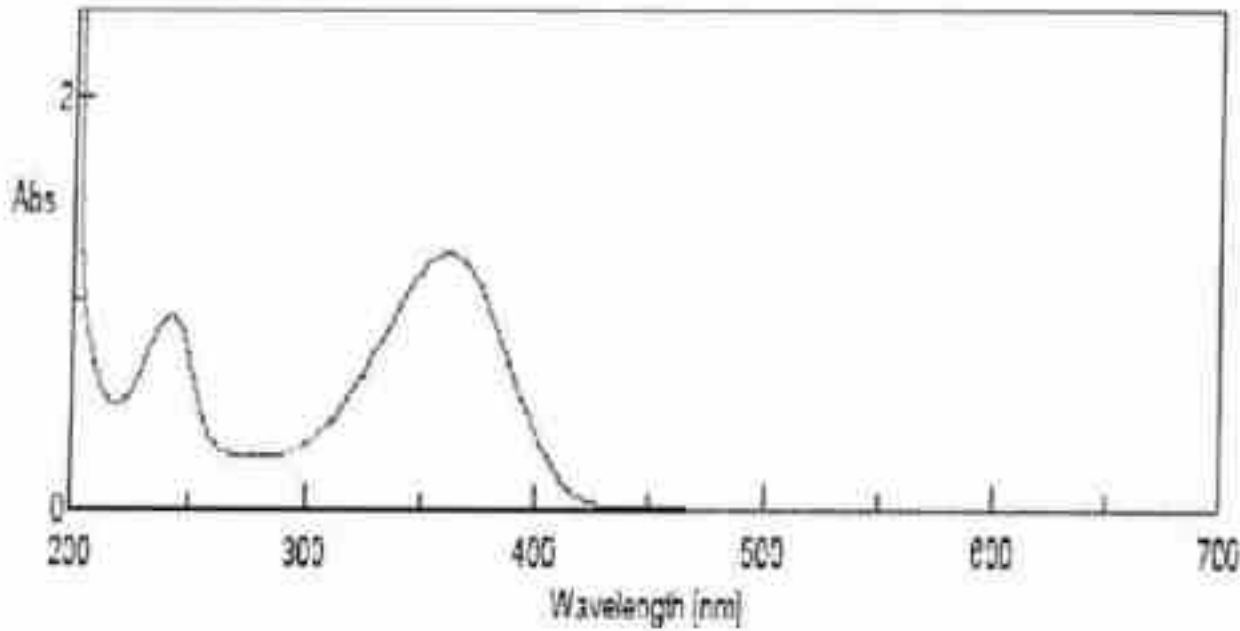
١- الخواص الفيزيائية للصبغ (١) : يبين الجدول (١) الخواص الفيزيائية للصبغ (١) وهو :
 : الملح الصوديومي للمركب 4-(2-نتروفينيل) أمينو [فنيل] ديازينيل (بنزن سلفونات).

الجدول رقم (١) : بعض الصفات الفيزيائية للصبغ (١)

372	الوزن الجزيئي g/mol
172 - 173	درجة الانصهار °C
89	المردود %
برتقالي محمر	لون الصبغ في الميثانول

أظهر طيف الامتصاص الضوئي في المجال المرئي وما فوق البنفسجي لورد في الشكل (3) لمحلول (0.01% w/v) من الصبغ (١) في الميثانول قم امتصاص عظمى معيزة عند الأطول الموجية :

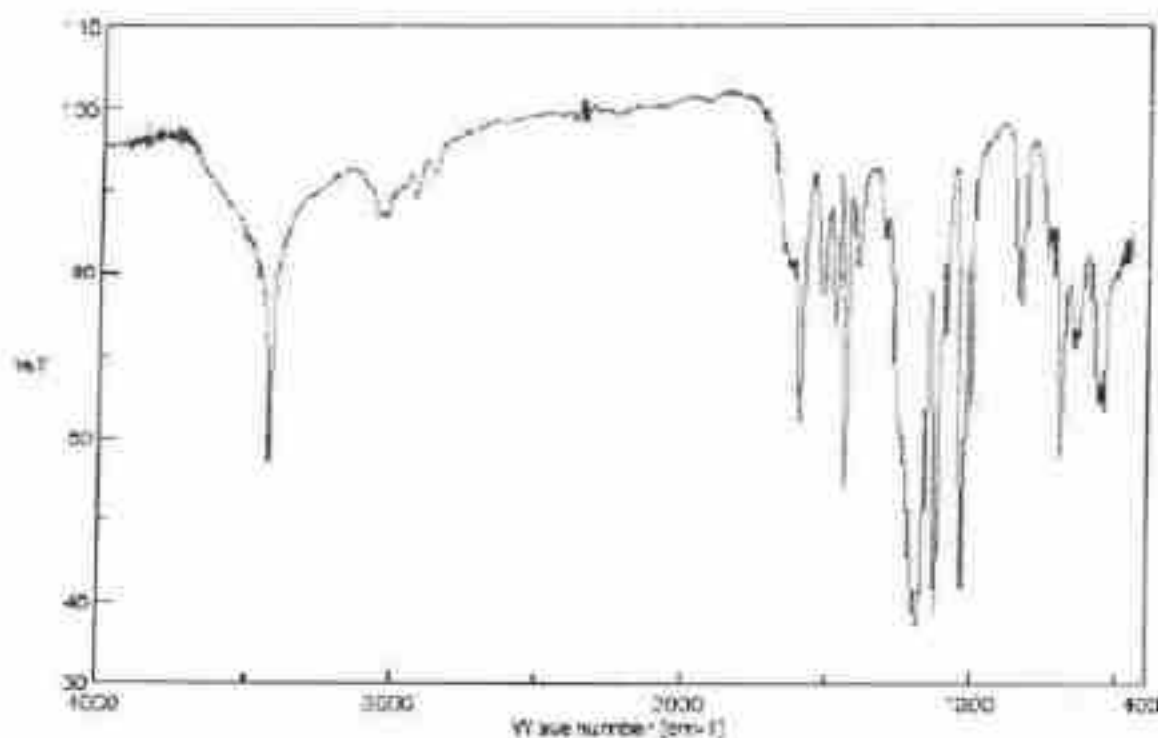
$$\lambda_{\max 2} = 247 \text{ nm} \quad \cdot \quad \lambda_{\max 1} = 362 \text{ nm}$$



الشكل رقم (3) يبين طيف الأشعة المرئية وما فوق البنفسجية للصبغ (١)

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء الوارد في الشكل (4) للصبغ (١)، وجود قمة امتصاص بشكل حزمة عريضة عند العدد الموجي (3450 cm⁻¹) تعود إلى امتطاط

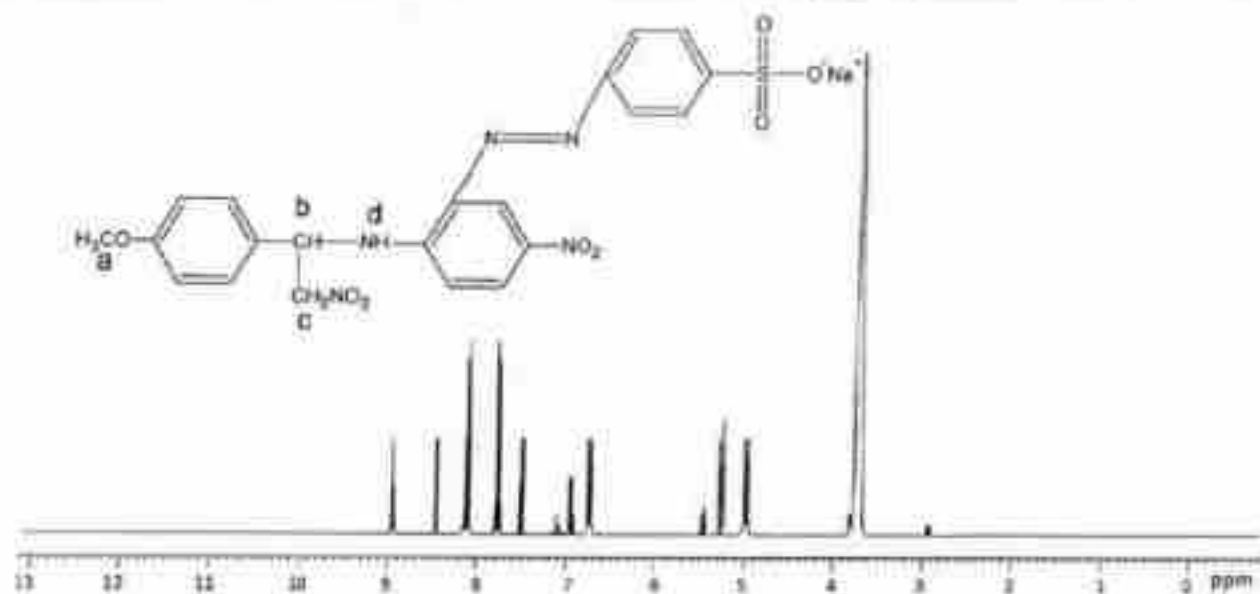
الرابطه N-H، وقمة امتصاص عند العدد الموجي (1495 cm^{-1}) تعود إلى امتطاط
 الرابطه المضاعفة N=N، وقمة امتصاص عند العدد الموجي (1600 cm^{-1}) تعود إلى
 امتطاط الروابط C=C العطرية، وإشارات نكل على الانحناء خارج المستوي في المجال
 ($900 - 700 \text{ cm}^{-1}$)، وقمته امتصاص عند العددين الموجيين (1510 cm^{-1}) و
 (1300 cm^{-1}) تعودان إلى الزمرة NO_2 ، وقمته امتصاص عند العددين الموجيين
 (1400 cm^{-1}) و(1200 cm^{-1}) تعودان إلى الزمرة SO_3^- .



الشكل رقم (4) : يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغ (I)

يظهر الشكل رقم (5) طيف الطنين المغناطيسي النووي لمحلول الصبغ (I) في

(MeOD) ، ويبين الجدول رقم (2) الإنزياحات الكيميائية لبروتونات هذا الصبغ.



الشكل (5): طيف الطنين المغناطيسي النووي للصبغ (I) في (MeOD)

الجدول (2) الإنزياحات الكيميائية لبروتونات الصباغ (I)

شكل الإشارة	عدد ذرات الهيدروجين	الانزياح الكيميائي	البروتون
أحادية	3	3.73	H _a
ثلاثية	1	5.29	H _b
ثنائية	2	5.50	H _c
أحادية عريضة	1	7.11	H _d
متعددة	11	892-6.61	بروتونات الحلقة العطرية

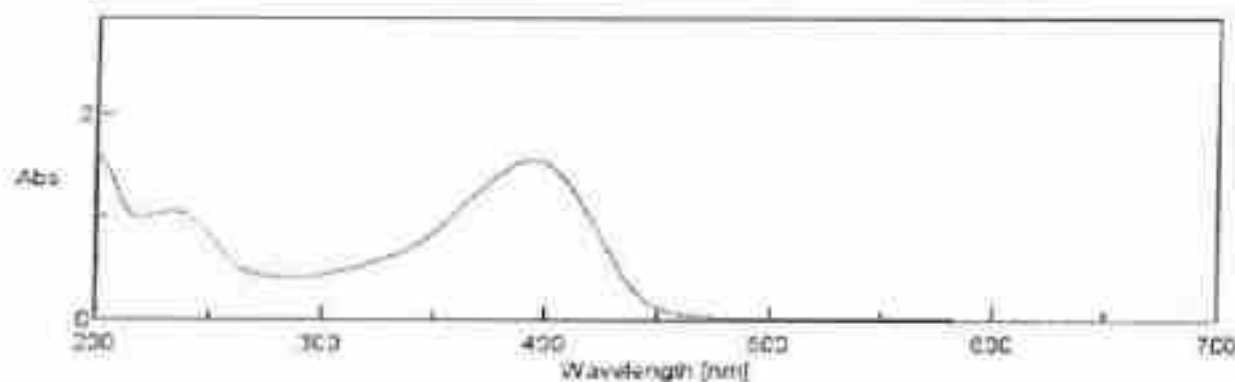
ويبين الجدول (3) الخواص الفيزيائية للصبغ (II) وهو: والصبغ (II): 2-هيدروكسي -5-1-4-ميثيل فثيل أمينو (2-نيترو) إيثيل آزو بنزن سلفونات الصوديوم.

الجدول (3): بعض الخواص الفيزيائية للصبغ (II)

464	الوزن الجزيئي g/mol
134 - 135	درجة الانصهار C°
78	المرنود %
بنى محمر	لون الصباغ في الميثانول

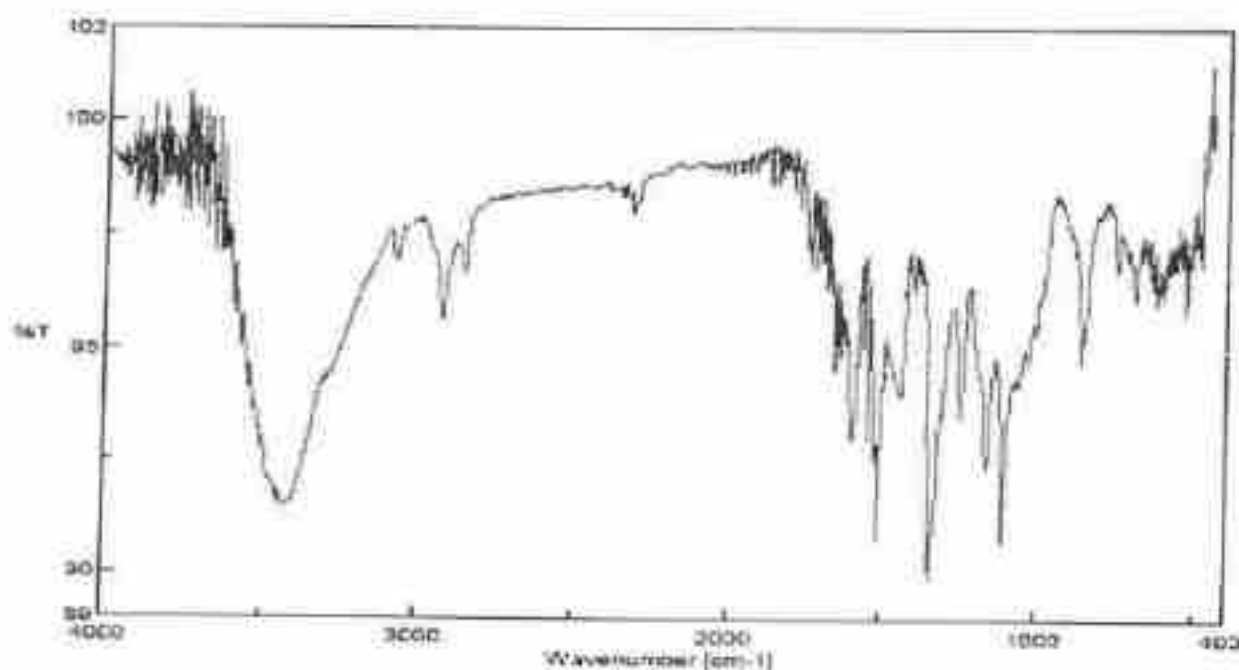
$$\lambda_{\max 2} = 240 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\max 1} = 395 \text{ nm}$$



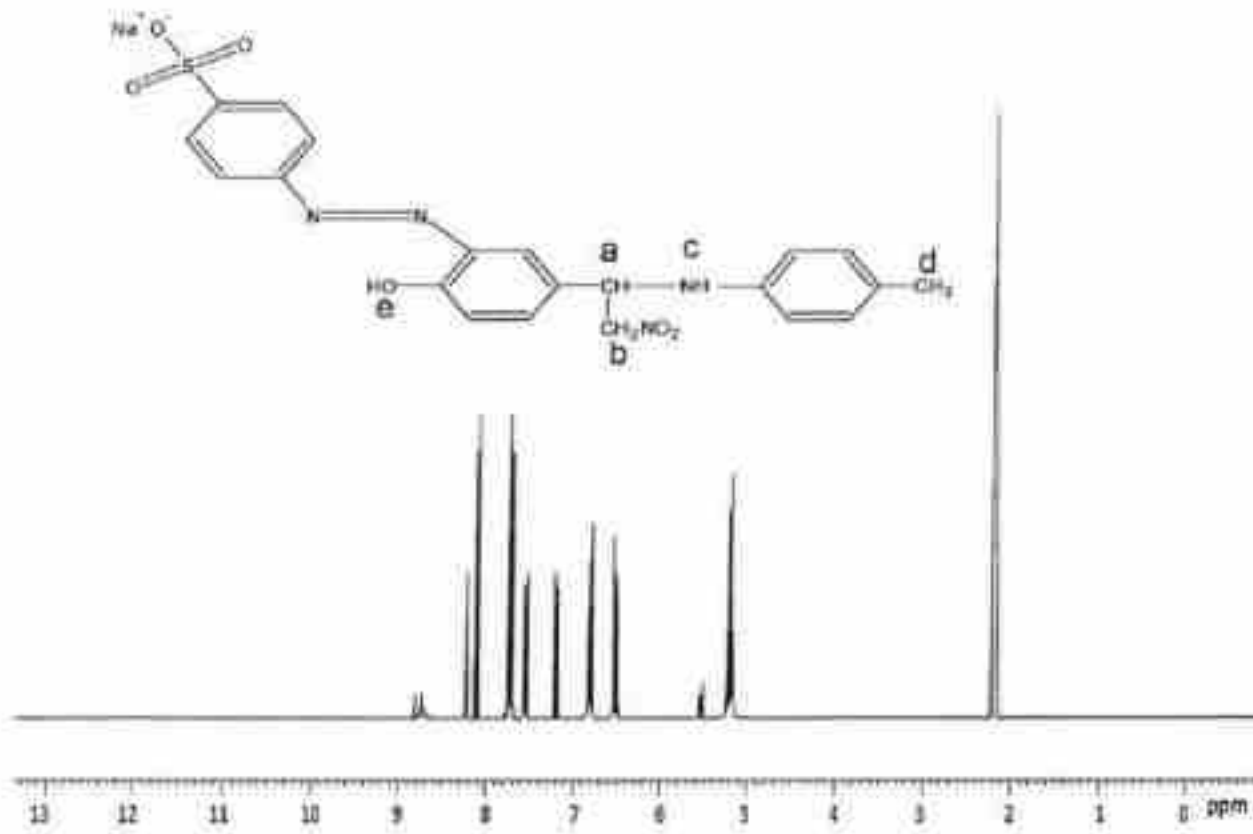
الشكل رقم (6) بين طيف الأشعة المرئية وما فوق البنفسجية للصبغ (II)

أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء الوارد في الشكل (6) للصبغ (II)، وجود قمة امتصاص بشكل حزمة عريضة عند العدد الموجي (3425 cm^{-1}) تعود إلى امتطاط الرابطة N-H، وقمة امتصاص عند العدد الموجي (1490 cm^{-1}) تعود إلى امتطاط الرابطة المضاعفة N=N، وقمة امتصاص عند العدد الموجي (1600 cm^{-1}) تعود إلى امتطاط الروابط C=C العطرية، وإشارات تدل على الانحناء خارج المستوى في المجال ($900 - 700 \text{ cm}^{-1}$)، وقمتي امتصاص عند العددين الموجيين (1505 cm^{-1}) و (1300 cm^{-1}) تعودان إلى الزمرة NO_2 ، وقمتي امتصاص عند العددين الموجيين (1400 cm^{-1}) و (1200 cm^{-1}) تعودان إلى الزمرة SO_3^- .



الشكل رقم (6) : بين طيف الأشعة تحت الحمراء للصبغ (II)

يظهر الشكل (7) طيف الطنين المغناطيسي النووي لمحلول الصباغ (II) في (MeOD)، ويبين الجدول (4) الإنزياحات الكيميائية لبروتونات هذا الصباغ.



الشكل (7) يبين طيف الطنين المغناطيسي النووي للصبغ (II) في (MeOD)

الجدول (4) الإنزياحات الكيميائية لبروتونات الصباغ (II)

شكل الإشارة	عدد ذرات الهيدروجين	الانزياح الكيميائي	البروتون
ثلاثية	1	5.18	H _a
ثنائية	2	5.50	H _b
أحادية عريضة	1	8.80	H _c
أحادية	3	2.18	H _d
أحادية صغيرة	1	8.85	H _e
متعددة	8	8.28-6.51	بروتونات الحلقة العطرية

References

1. CHRISTIE.R.M., 2001 – Color Chemistry. Royal Society Of Chemistry , Heriot-Watt University, Scottish Borders Campus, Galashiels, UK, 215 p.
2. KIRK O., 1978- *Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol.3, 3rded., John Wiley & Sons, Inc.
3. MAHASNEH A.S.,2006-, *Z. Naturforsch* ,61b ,6.
4. MARK H. F., 1965- *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol.7, 2nd ed., Intersc. Pub, New York.
5. MURALIKRISHNA C., RENGANATHAN V.,1995 -Phenolic Azo Dye Oxidation by Laccase from *Pyricularia oryzae*. *American Society for Microbiology* , 4374–4377.
6. ROWE F. M., 1938- *The Life and Work of Sir William Perkin*, *J. Soc. Dyes Colorists*. Vol. 54, pp 555-562.
7. TEWARI K.S.; MEHROTRA S. N.; Vishnoi N. K., 1995- *Organic Chemistry*. Vikas Publishing House Put Ltd.
8. VENKATARAMAN K., 1952- *The Chemistry of Synthetic Dyes*.1st ed., Academic Press, New York, Vol. I, 704P.
9. ZOLLINGER H., 1991 - *Color Chemistry*, Cap 7. VCH Publishers, Inc, New York.
10. القادري صالح ، فتيل فاروق، 1982 – الكيمياء العضوية (4)، القسم العملي، منشورات جامعة حلب، كلية العلوم، ص : 23-41.

**Synthesis of New Azo Dyes by the reaction of some
2-amino nitro ethane with diazonium salts and purified by
Thin Layer Electrophoresis**

Prof. Saleh El-Kaddri

Chemistry Department

Fac. of Sc. – Univ. of Aleppo

Dr. Khalil El-Kurdi

Chemistry Department

Fac. of Sc. – Univ. of Aleppo

Shaimaa Haider Saied Rabah

Postgraduate Student (M.Sc.)

Chemistry Department

Fac. of Sc. – Univ. of Al-Furat

Abstract

Two new Azo dyes were synthesized by the reaction of some derivatives anilino and formaldehyde compounds on the surface of silica gel, diazonium salt of sulphanilic acid was prepared by the well known method, and coupled with each of the synthesized 2-amino nitro ethane compounds: 2-Aniline-1-nitroethane and 2-(4-Nitroanilino)-1-nitroethane.

Two new azo dyes were obtained, these are: Sodium 4-((4-((2-nitroethyl)amino)phenyl)diazanyl) benzenesulfonate (I) and sodium 4-((5-nitro-2-((2-nitroethyl)amino)phenyl)diazanyl) benzenesulfonate.

The dyes were separated and purified by TLE using suitable power, then The structure of these dyes, their chemical and physical properties were studied using UV-VIS, IR, NMR spectroscopy.

Key words: nitro ethane, aniline, formaldehyde, Thin Layer Electrophoresis, diazonium salts, Azo Dyes.