



Synthesis of azo- Schiff base and azo-oxazepine compounds from nucleus of 2,6-diaminopyridine by using Microwave Irradiation

¹Ahmed Mousa Al-salami ,²Nihad Ismael Al-khafaf, ³Ahmood Khalaf Al-Jaboure

¹Tikrit university/ College of Science-Chemistry Dept.

ahmedorganoo@yahoo.com

²Kirkuk University/ College of Science - chemistry Dept.

Nihad1956@yahoo.com

³ Tikrit university/ College of Science-Chemistry Dept

Ihmood.Jebur@yahoo.com

ABSTRACT

Some new azo-schiff bases were prepared by reacting aromatic diazonium salts with aromatic Schiff bases .azo-oxazepine was prepared from the latter compounds via cycloaddition reaction with maleic anhydride using the environment friendly microwave technique as a participation to the applications of green chemistry .Spectroscopic methods (IR, ¹HNMR) as well as some physical properties were used for the structural elucidation of the prepared compounds.

Keywords; diaminopyridine, azo-Schiff base ,azo-oxazepine, microwave irradiation

تحضير مركبات ازو-قواعد شيف و ازو- اوكسازبين من نواة ٦،٢-ثنائي

امينوبريديين بطريقة التشيع المايكرووي

^١ احمد موسى السلامي, ^٢ نهاد اسماعيل الخفاف, ^٣ احمد خلف الجبوري

^١ جامعة تكريت/كلية العلوم/قسم الكيمياء

ahmedorganoo@yahoo.com

^٢ جامعة كركوك/كلية العلوم/قسم الكيمياء

Nihad1956@yahoo.com

^٣ جامعة تكريت/كلية العلوم/قسم الكيمياء

Ihmood.Jebur@yahoo.com

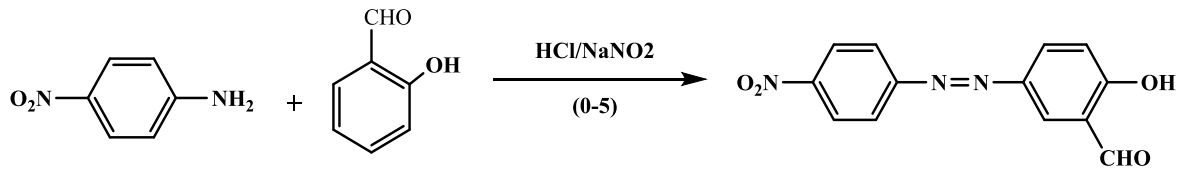
الملخص

تم تحضير عدد من المركبات الجديدة لازو- قواعد شيف من مفاعلة املاح الديازونيوم مع قواعد شيف, كما وتم تحضير مركبات ازو- اوكسازبين باستخدام تقنية تشيع المايكرووي حيث تعد تقنية المايكرووي من التقنيات الحديثة الصديقة للبيئة ضمن الكيمياء الخضراء وتم التأكد من صحة المركبات المحضرة عن طريق التغير في الخواص الفيزيائية (درجة الانصهار) واستعمال الطيف (طيف الاشعة تحت الحمراء IR, طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني ¹H-NMR).

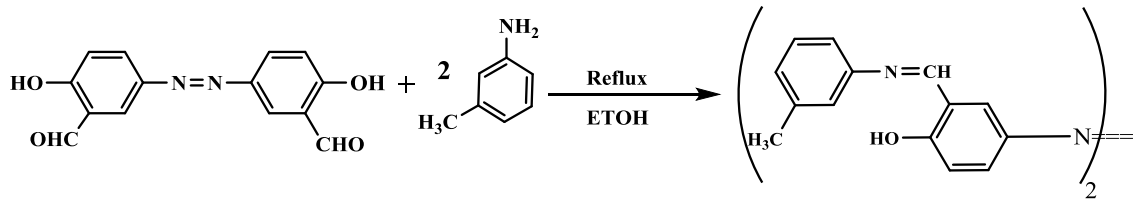
كلمات الدالة: ثنائي امينوبريديين, ازو-قواعد شيف, ازو-اوكسازبين, تشيع المايكرووي

1- المقدمة (Introduction)

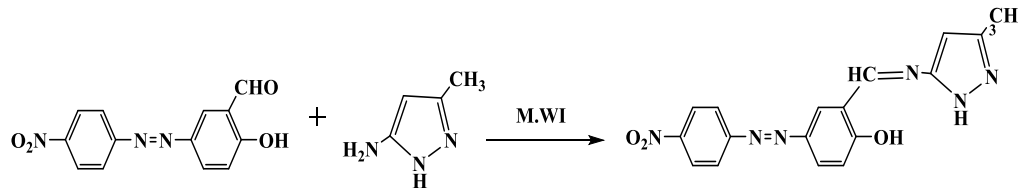
تم اكتشاف البريدين عام 1849 من قبل الكيميائي الاسكتلندي توماس اندرسون (Thomas Anderson) كأحد مكونات زيت العظام و قطران الفحم. اما الدورة الطبيعية للبريدين فقد تم اكتشافها عام 1869 من قبل (Dewar و Korner) [1]. قواعد شيف تشكل فئة مهمة من المركبات العضوية, حيث تتميز بوجود مجموعة ايمين (imine group) ولها عدة تسميات مختلفة حسب نوع المشتق فقد تسمى الازوميثين (azomethine). وتسمى الكيتيمينات (Ketimines) [2]. عند تكاثف الكيتونات مع الامينات الاولية, وتسمى بالالديمينات (Aldimines) [3]. عند تكاثف الالديهيد مع الامينات الاولية, وتسمى بالانيلات (Anils) و البنزانيلات (benzanils), عندما تكون R_1 حلقة بنزين معوضة او غير معوضة [4] وتسمى بالهيدرازونات (Hydrazones) في حالة تفاعل هيدرازيدات الحوامض مع الالديهيدات او الكيتونات [5]. تعتبر اصباغ الازو من اهم واكبر مكون في التحضيرات العضوية لصناعة اصباغ في الوقت الحالي [6], وكذلك تستخدم اصباغ الازو كمادة اساسية في صناعات التالية : النسيجية , الورقية , الغذائية كعامل تلوين , مواد التجميل وايضا له تطبيقات في صناعة البلورات السائلة , وفي توصيلات الضوئية [7-8]. مركبات الازو له تطبيقات في مجال التحليل الكيميائي , حيث يستخدم كدليل في التسحيحات المختلفة [9]. لمركبات الازو فعالية بيولوجية في مختلف المجالات منها ضد البكتريا [10] ضد الفطريات [11] كمبيدات [12] ضد الفيروسات [13] وتحضر مركبات الازو من خلال عملية ديزرة لتحضير املاح الدايزونيوم من تفاعل امينات العضوية وحامض هيدروكلوريك المركز عند درجة الحرارة صفر مئوية [14-17] و املاح الدايزونيوم عباره عن مركبات عضوية الصيغة العامة لها $R-N_2^+X^-$ يمثل R مجموعة الكيل او اريل ويمثل X^- انيون عضوي او لاعضوية مثل مجموعة الهالوجين. تمثل املاح الدايزونيوم وسطيات مهمة intermediates important في مجال الكيمياء العضوية خصوصا الي تحتوي على مجموعة اريل التي تتميز باستقراريتها مقارنة بالالفاتية وقد وجد للاملاح الدايزونيوم تطبيقات واسعة في مجال التخليق العضوي وذلك لتحضير اصباغ الازو منذ اكتشافها عام 1858 [17]. اما مركبات ازو – قواعد شف تحضر من خلال التفاعل بين املاح الدايزونيوم مع قواعد شف المحضر سابقا والتي تحتوي على معوضات (هيدروكسيد او امين) في مواقع مختلفة [18]. مركبات الازو- قواعد شيف هي مركبات عضوية بالغة الاهمية في الكيمياء العضوية حضرت لأول مره من قبل الباحث (Botrus) في عام 1977 تتميز هذه المركبات بالوانها الجميلة والمميزة, هناك العديد من المركبات المحضرة من قبل نفس الباحث [19].



قام ايضا الباحث (AHMED W. NASER) وجماعته بتحضير عدد من مركبات الازو- قواعد شيف مع عدد من الامينات الاروماتية المختلفة باستخدام التصعيد ووجود مذيب من الايثانول [20].



كما قام الباحث (MOHAMMAD NIKPASS) وجماعته بتحضير مركبات ازو- قواعد شيف باستخدام تشيع المايكروويف [21].

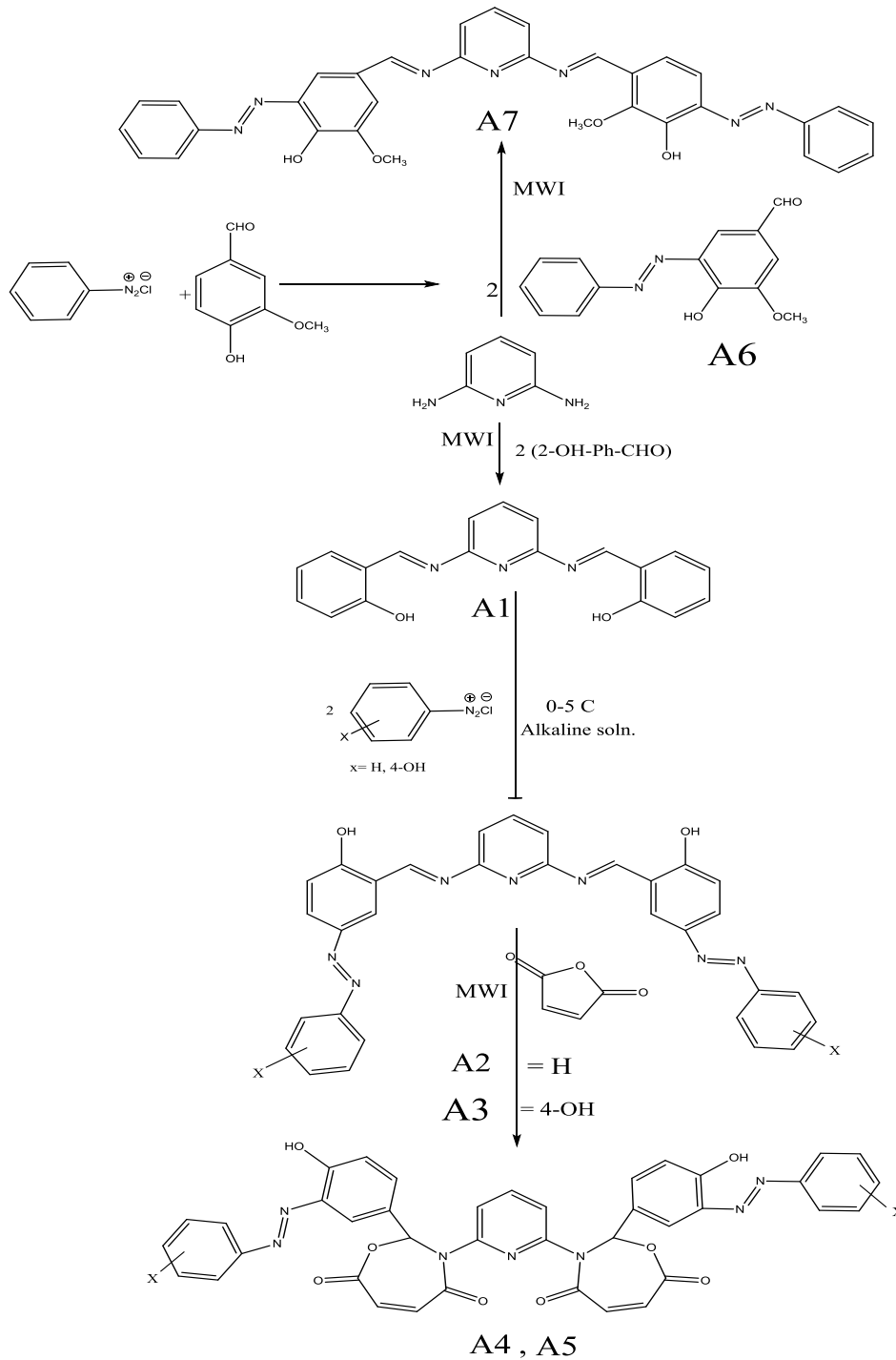


Instruments used

٢- الاجهزة المستخدمة:

أ- مطياف الاشعة تحت الحمراء (FTIR) ذات المدى (٤٠٠٠-٤٠٠) CM^{-1} باستخدام اقراص KBR على جهاز (FTIR-8400S SCHIMADZU SPERTROPHOTOMETER), جهاز قياس درجات الانصهار (STURT SMP11) في جامعة كركوك- كلية العلوم, مطياف بروتون (NMR) باستخدام جهاز (BRUKER ULTRASHIRLD 400 MHZ) بوجود مادة قياسية (TMS) واستخدام مذيب (D_6 -DMSO) في جامعة ال-البيت الاردن. واستخدام جهاز مايكروويف نوع (BOMANN-2227 CB) (700W).

ب- مواد الكيمائية المستخدمة في البحث هي من نوع (REAGENT GRADE) تم تجهيزها من الشركات (ALDRICH, FLUKA, SCHARLAU).



Bis-schiff base

3- طريقة التحضير [22]: (1) تحضير ثنائي قواعد شيف (A1) -

(1E,1`E),(N,N`)-(pyridin-2,6-diyl)bis-(2-hydroxy phenyl methanimine)

تم تحضير قاعدة شيف (A1), بمزج (0.002 مول, 0.21 غم) من ٦,٢-ثنائي امينو بريددين مع (0.004 مول) من ٢-هيدروكسي بنزالديهايد في بيكر حجم 50 مل بوجود (5 مل) من الايثانول المطلق مع اضافة (2-3) قطرات من حامض الخليك الثلجي كعامل مساعد و بعد عملية المزج الجيد تم نقل البيكر مع المزيج الى داخل جهاز المايكروويف وتم تشجيع المزيج بشكل متقطعة لحين اكمال التفاعل . تم متابعة سير التفاعل باستخدام تقنية كروماترافيا الطبقة الرقيقة (TLC) وبعد انتهاء التفاعل تم غسل الراسب بالماء البارد ورشح , بلور الراسب المتكون باستخدام الايثانول, ثم قيست درجات الانصهار وطيف تحت الحمراء .

Preparation of azo-schiff;

(2) تحضير ثنائي ازو-قواعد شيف من قواعد شيف: (A2,A3)

N,N'-bis[5-(phenylazo)(2-Hydroxybenzylidene)]-2,6-diaminopyridine(A2)

N,N'-bis[5-(4-hydroxy phenylazo)(2-hydroxybenzylidene)]-2,6-(A3)

diaminopyridine

اذيب ٠,٠٠٠٥ مول من المركب A1 (قاعدة شيف) في محلول قاعدي من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ٨ غم بتركيز (0.2 مولاري) بعدها اضيف الى محلول ملح الدايزونيوم المكون من (٠,٠٠١ مول) من امينات الاروماتية مع ٥ مل من حامض هيدروكلوريك المركز في ٢٠ مل من ماء مقطر وتمت الإضافة بشكل دفعات ضمن درجة حرارة تتراوح (5-0 درجة مئوية) بعد الانتهاء من اخر اضافة ترك مزيج التفاعل مع التحريك لمدة ساعتين , بعدها فصل الراسب بالترشيح وتم الغسل بالماء المقطر والايثانول الساخن 95% واعيد بلورته, جفف الراسب وقيست درجة انصهاره.

Preparation of Bis(azo-oxazepine)

(3) تحضير ثنائي ازو- اوكسازبين : (A4,A5)[23]

pyridine-2,6-diyl)bis(2-(4-((E)-phenyldiazenyl)phenyl)-2,3-dihydro-1,3-

3,3`-(oxazepine-4,7-dione

3,3`-pyridine-2,6-diyl)bis(2-(4-hydroxy-3-(phenyldiazenyl)phenyl)-2,3- (dihydro-1,3-oxazepine-4,7-dione)

تم مزج (0.001 مول) من المركب ازو- قواعد شف (A2 او A3) مع (0.002 مول) المالك اللامائي في هاون خزفي صغيرو جاف وسحق المزيج سحقا جيدا حتى اصبح متجانس في اللون وشكل البلورات بعدها نقل المزيج الى جهاز المايكروويف وشع لمدة (6-7) دقيقة, بعد الانتهاء من التشعيع اخرج المزيج وترك ليبرد في درجة حرارة المختبر تم غسل المادة الناتجة بواسطة البنزين وقيست درجة انصهاره.

Preparation Bis(azo-benaldehyde)

٦- تحضير ثنائي ازو – بنزالديهايد (A6):

اذيب ٥,٥٥٥٥ مول من المركب ٤- هيدروكسي-٣- ميثاوكسي بنزالديهايد في محلول قاعدي من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ٨ غم بتركيز (0.2 مولاري) بعدها اضيف الى محلول ملح الدايزونيوم المكون من (٥,٥٥٥٥١ مول) من انيلين مع ٥ مل من حامض هيدروكلوريك المركز في ٢٠ مل من ماء مقطر وتمت الإضافة بشكل دفعات ضمن درجة حرارة تتراوح (5-0 درجة مئوية) بعد الانتهاء من اخر اضافة ترك مزيج التفاعل مع التحريك لمدة ساعتين , بعدها فصل الراسب بالترشيح وتم الغسل بالماء المقطر والايثانول الساخن 95% واعيد بلورته, جفف الراسب وقيست درجة الانصهار.

Preparation Bis(azo –schiff)

٥- تحضير ثنائي ازو- قواعد شف من ازو- بنزالديهايد (A7):

يذاب (٥,٥٥٥٥٢ مول) من 6,2- ثنائي امينو بيردين في بيكر سعة ٢٥ مل مع كمية قليلة من الايثانول المطلق وتم اضافة (٥,٥٥٥٥٤ مول) من ازو- الديهايد المحضر (A6) بعد المزج بشكل جيد ادخل المزيج الى فرن المايكروويف وشع المزيج لمدة (٥ دقائق) بعد الانتهاء من التشعيع اخرجت المادة وتركت لتبرد بدرجة حرارة المختبر غسلت المادة الناتجة بالبنزين وفصلت بالترشيح, جففت وقيست درجة انصهارها.

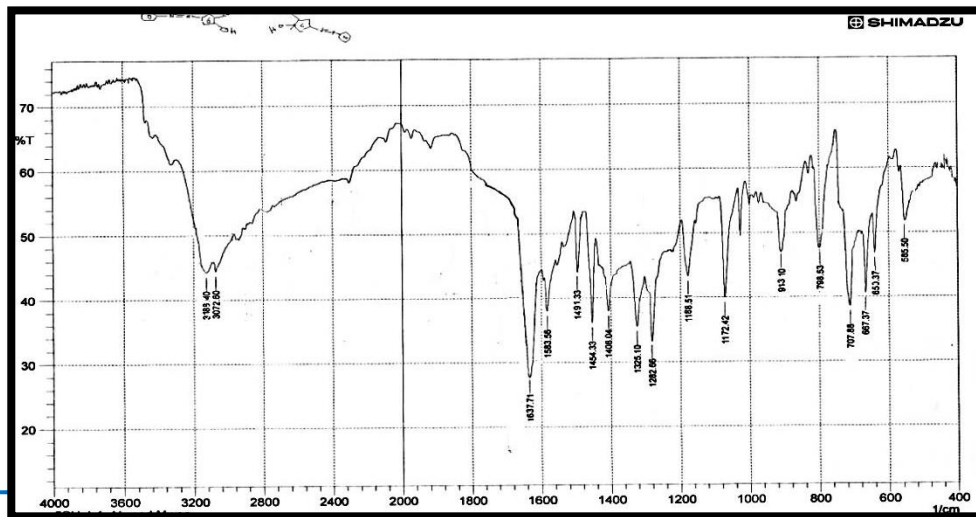
جدول (١) الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة

<i>Compd. No.</i>	<i>Functional group</i>	<i>melting point °C</i>	<i>MWI W</i>	<i>stirring</i>	<i>Time min.</i>	<i>Coloure</i>	<i>Yelid %</i>
A1	Bis-schiff base of 2-OH-salicylaldehyde	230	380		2	yellow	89
A2	Bis-Azo-schiff base of X=H	205-208		2hr.		Dark red	94
A3	Bis-Azo-schiff base of x=4-OH	236-239		2hr.		Brown	92
A4	Bis-Azo-oxazepine of X=H	240	450		5	yellow	85
A5	Bis-azo-oxazepine of X=OH	233	380		4	Brown	91
A6	azo aldehyde			2hr.			
A7	Bis-azoschiff base	230	180		5	Brown	90

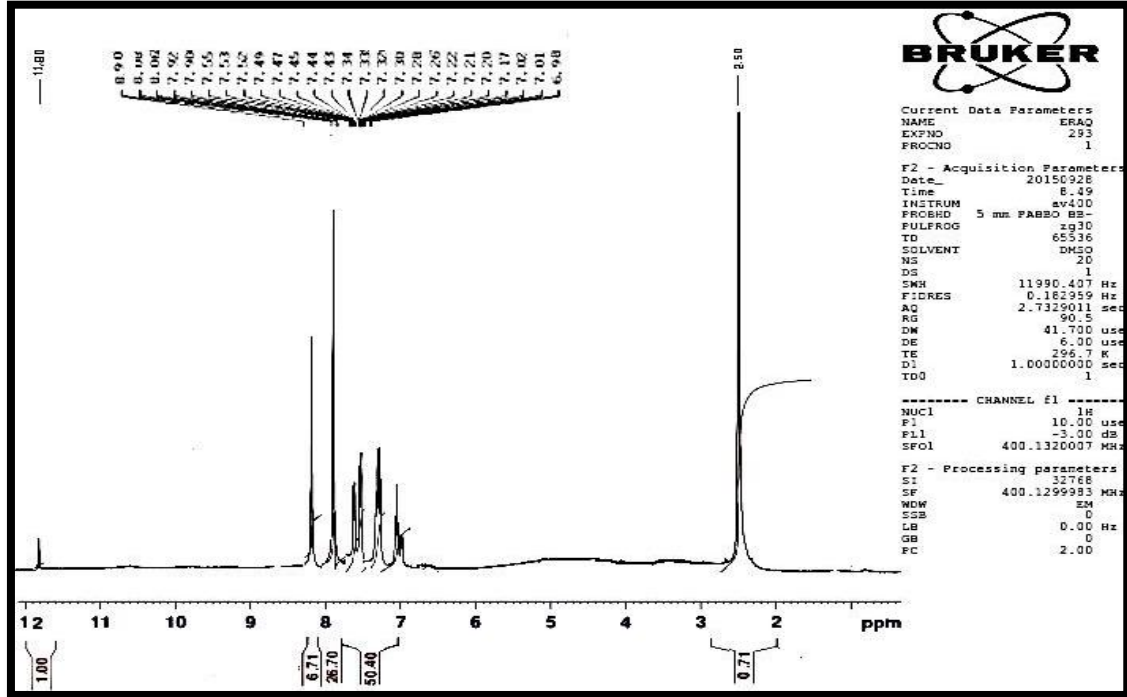
4- النتائج و المناقشة:

Results & Discussion

تم التأكد من حصول التفاعل عن طريق التغير في الخواص الفيزيائية ودرجة الانصهار (205-208) ومقارنتها مع المنشورة في الادبيات (206-209) [24] وكذلك باستخدام الطرائق الطيفية مثل طيف الاشعة تحت الحمراء, اذ اعطى طيف الاشعة تحت الحمراء I.R كما مبين في الشكل (1) اظهر الطيف حزمة مط عند التردد (1454cm^{-1}) والتي تعزى لمجموعة الازو (N=N), وحزمة مط قوية عند التردد (1637cm^{-1}) العائدة لمجموعة الازوميثين (C=N), وظهور ايضا حزمة مط عند التردد (1583cm^{-1}) العائدة لمجموعة (N=C), كما اظهر حزمة مط عند التردد (1491cm^{-1}) العائدة لمجموعة (C=C) الاروماتية, وظهور حزمة امتصاص عند التردد ($707-798\text{cm}^{-1}$) والتي تعود الى انحاء اصرة (C-H) للحلقة الاروماتية والتي تتسجم مع القيم المذكورة في الادبيات [24], كما ظهرت حزمة مط عند التردد ($3072-3081\text{cm}^{-1}$) العائدة لمط الاصرة (C-H) الاروماتية, واظهر ايضا حزمة مط عريضة (broad) عند التردد (3189cm^{-1}) عائدة لمجموعة (OH) الفينولية. كما اظهر طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ للمركب (A_{45}) كما في الشكل (2), حيث اظهر اشارة متعددة عند الازاحة الكيميائية (6.98-8.10 ppm) تشير الى بروتونات الحلقات الاروماتية, كما اظهر ازاحة كيميائية عند (8.90) تعود لبروتون مجموعة الازوميثين (N=C-H), اظهر ازاحة كيميائية عند (11.80 ppm) تعود لبروتون (OH)



شكل رقم (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب (A₂)



شكل رقم (2) طيف الرنين النووي المغناطيسي البروتوني للمركب (A₂)

جدول (2) قيم طيف الاشعة تحت الحمراء للمركبات (A₇, A₅)

Com p No	Characteristic bands of IR. Spectra (cm , KBr disc)						
	(C-H) ν Ar	Lactone ν	ν Lacta m	(C=C) ν Ar	ν (C=N) azomethi ne	(N=N) ν	Other s
A ₇	3089	--	--	1567	1623	1468	(OH) 3143



A ₅	3078	1737	1658	1612	--	1485	(OH) 3243
----------------	------	------	------	------	----	------	--------------

References

5- المصادر:

- [1] D .Henry Gavin . *De Novo synthesis of substituted pyridines; Tetrahedron;60:6043-6046 , 2004*
- [2] W. R. Paryzek,M.T.kaczmarek,V.patroniak and I. P. Markiewicz , *Inorganic Chemistry Communications 6, 26-29 , 2003.*
- [3] G. Geindy, M. Omar and A. Haivdy, *Turk "J. Chem." 30, 361-382,2006.*
- [4] K .Krishnankutty, M. Basheer and P .Ssayudev, "J . Argentine. *Chem Society". , (96), 13-21 ,2008*
- [5] A.K. Sen-Gupta and K. Gajela; "*J. Ind. Chem." Soc., LVIII, 690 ,1981.*
- [6] H.Zollinger; *Color Chemistry, VCH, Weinheim 1991.*
- [7] F. Hamon, F. Djedaini-pilard, F. Barbot and C. Len; *Azobenzene-synthesis and carbohydrate applications. Tetrahedron,65, 10105-10123, 2009.*
- [8] P.F. Gordon, *The Chemistry and Applications of Dyes, New York, plenum press, 1990.*
- [9] S. Patai, *The Chemistry of the Hydrazo,azo and azoxy groups,Vol2, Wiley &Son, Chichester,1997.*
- [10] P. Pathak, V. S. Jolly and K. P. Sharma ;*Synthesis and biological activities of some new substituted arylazo Schiff bases ; Orient J. Chem., 16, 161-162, 2000.*
- [11] H. Xu, and X. Zeng , *Synthesis of diaryl-azo derivatives as potential antifungal agents; Bioorg. Med. Chem. Lett., 20, 4193-4195, 2010.*



- [12] S. Samadhiya & A. Halve, Synthesis utility of schiffbases as potential herbicidal agents ; Orient. J. Chem., 17, 119-122, 2001.
- [13] M. Tonelli, I. Vazzana, B. Tasso, V. Boido, F. Sparatore, M. FERmeglia & R. Loddo, Antiviral and cytotoxic activities of aminoarylazo compounds and aryltriazene derivatives. Bioorg.Med. Chem. ,17, 4425-4440, 2009.
- [14] L. M. Antonov, V. B. Kurteva, S. P. Simeonov & K. M. Fromm; Tetrahedron,66, 4292-4296, 2010.
- [15] J. Park & J. Koh; Dyes and Pigm. ,82, 347-352, 2009.
- [16] H. Zollinger; Diazo Chemistry I , VCH, Weiheim, 1994.
- [17] E. Yildiz & H. Boztepe; Turk. J. Chem. , 26 , 897-903, 2002.
- [18] A.A. Jarrahpour, M. Motamedifar & M. Zarei, Synthesis of noval azo Schiff bases and their antibacterial and antifungal activities; Molecules, 9, 815-824, 2004.
- [19] J. Goodwin, A dyer's manual. Pelham Books Ltd., London., 1982.
- [20] R. Botros, "Azomethine dyes derived from an *O*- hydroxyl aromatic aldehydes and a 2- aminopyridine. US Patent, 4.051.119, 1977.
- [21] N.Ahmed W, Hassan T. Ghanem, and Abid Allah M. Ali,; *J. of university of anbar for pure science : Vol.4:NO.3 : 2010.*
- [22] N. Mohammed, Leila Zare Fekri and Shohreh Sharafi,; *Oriental Journal of chemistry, Vol. 29, No. (3): Pg. 1041-1046, 2013*
- [23] A.Thawra, *AASCIT Journal of Chemistry,*; 2(2): 24-31, 2015
- [24] Vogel,I., "Text Book of Practical organic chemistry", 3rded., Longmans, Green and Co. Ltd., London, P.622623, 1964.
- [25] E.Hamid Hussein,; *Journal of current research in science (ISSN 2322-5009), vol.1,No.6,pp:444-450, 2014*