



سنتز جفت شونده‌های انولی ۶- هالو- ۴- هیدروکسی- ۲- کینولون و مواد رنگزای آزوی جدید بر پایه آنها

عنايت‌اله مرادی روفچاهی^{۱*}، محمدرضا یزدانبخش^۲

۱- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان، لاهیجان، ایران، صندوق پستی: ۱۶۱۶

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴

تاریخ دریافت: ۱۳۸۸/۳/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۸/۱۱/۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۹/۶/۲۰

چکیده

دی‌انیلیدهای ۱ و ۲ از آمین‌های مربوطه تهیه شده و پس از عمل حلقه‌زایی در حضور آلومینیوم کلرید مذاب، جفت‌شونده‌های انولی ۳ و ۴ با بازده مناسب به دست آمدند. این جفت‌شونده با نمک‌های دی‌آزونیوم یک سری آمین‌های آروماتیک و هترو آروماتیک جفت و رنگینه‌های آزوی ۵ a-d و ۶ a-d به دست آمدند. ساختار رنگینه‌های حاصل توسط طیف‌سنجی FT-IR، ¹H NMR و UV-Vis اثبات شدند. اثر حلال‌های استیک اسید، اتانل، کلروفرم، استون نیتریل، دی‌متیل سولفوکسید و دی‌متیل فرمامید، اسید، باز و طبیعت آمین دی‌آزوتنه شونده روی موقعیت طول موج جذبی رنگینه‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفتند.
واژه‌های کلیدی: مواد رنگزای آزو، جفت‌شونده‌های هتروسیکل، حلال‌پوشی، توتومری.

Synthesis of 6- Halo - 4- hydroxyl- 2- quinolone and Their Azo Disperse Dyes

E. Moradi-e-Rufchahi^{*1}, M. R. Yazdanbakhsh²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Science, Islamic Azad University, Lahijan branch, P.O. Box: 1616, Lahijan, Iran

² Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Guilan University, P.O. Box: 41335-1914, Rasht, Iran

Abstract

Dianilides 1 and 2 derived from concerned substituted anilines were transformed to corresponding coupling components 3 and 4 in good yields using melted $AlCl_3$. These compounds were coupled with diazotized aryl and heteroaryl amines to give to corresponding azo dyes 5a-d and 6a-d. The structure of the new azo dyes was confirmed by UV-Vis, FT-IR, ¹H NMR spectroscopic techniques. The solvatochromism of dyes was evaluated with respect to wavelength of maximum absorption (λ_{max}) in six solvents: acetic acid, ethanol, chloroform, acetonitrile, dimethyl sulfoxide and dimethyl formamide. The color of the dyes is discussed with respect to the nature of cyclic and heterocyclic ring and substituents therein. The effects of acid and base on the visible absorption spectra of the dyes are also reported. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 83-90 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Azo dyes, Heterocyclic coupling component, Solvatochromism, Tautomerism.

۱- مقدمه

مواد رنگزای مشتق شده از ترکیبات هتروسیکل آروماتیک از درخشندگی و قدرت رنگی مطلوب تری نسبت به مواد رنگزای آروماتیک حاصل از مشتقات بنزنی برخوردار هستند [۳-۱]. در این میان، مواد رنگزای انولی هتروسیکل، در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه محققان شیمی رنگ قرار گرفته‌اند [۴]. اگر چه مشتقات بسیاری از این نوع مواد رنگزا تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۷-۱۱]، ولی گزارش‌های منابع علمی در ارتباط با مواد رنگزاهای انولی آزو کینولون بسیار محدود است. از مقالات منتشر شده در این رابطه می‌توان به سنتز مواد رنگزای حاصل از جفت شدن نمک‌های دی آزنوئوم یک سری از آمین‌های هتروسیکل آروماتیک با ۴- هیدروکسی ۲- کینولون اشاره نمود [۱۲]. در چکیده اختراعات ثبت شده^۱ مواد رنگزای هیدروکسی کینولون، مواد رنگزای نامحلول در آب توصیف می‌شوند که می‌توانند جهت رنگزی الیاف استات سلولز به کار روند. این مواد رنگزا قادرند به الیاف، فام زرد متمایل به سبز درخشان ببخشند [۱۵-۱۳]. اخیراً بررسی‌های انجام گرفته روی این مواد رنگزا نشان می‌دهد که آنها علاوه بر خواص ذکر شده جهت ایجاد فام‌های سبز نیز کاربرد دارند [۱۶]. نظر به اهمیت این رنگینه‌ها و با توجه به اینکه تحقیقات انجام گرفته در این زمینه بسیار اندک و محدود به چند اختراع ثبت شده می‌شود و دسترسی به اصل اختراع نیز امکان‌پذیر نیست، در این پژوهش تهیه دو پیش ماده انولی ۶- کلرو ۴- هیدروکسی ۲- کینولون و ۶- فلورو ۴- هیدروکسی ۲- کینولون و تهیه مواد رنگزای جدید در اثر جفت شدن آنها با آمین‌های آروماتیک ۴- سیانو آنیلین و ۴- نیترو آنیلین و آمین‌های هتروسیکل ۲- آمینو بنزو تیزول و ۸- آمینو کینولین مد نظر قرار گرفته است.

همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، وقتی هریک از ترکیبات ۴- کلرو آنیلین و ۴- فلورو آنیلین به طور جداگانه با دی

اتیل مالونات (به نسبت ۲ به ۱) تحت شرایط تقطیر برگشتی وارد واکنش شوند، دی آنیلیدهای ۱ و ۲ با بازدهی مناسب به دست می‌آیند. حلقوی شدن N، N'-دی (۴- کلرو فنیل) مالونامید و N، N'-دی (۴- فلورو فنیل) مالونامید به کمک آلومینیوم کلرید مذاب در دمای ۳۵۰°C به ترتیب منجر به تشکیل ۶- کلرو ۴- هیدروکسی ۲- کینولون و ۶- فلورو ۴- هیدروکسی ۲- کینولون می‌گردد.

۲- بخش تجربی

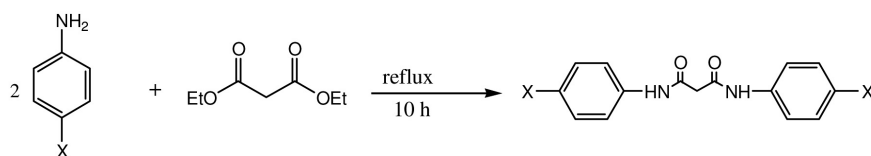
۲-۱- مواد

حلال‌های به کار رفته در این تحقیق از بازارهای داخلی خریداری شدند و پس از تقطیر و خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. مواد اولیه از شرکت مرک و فلوکا خریداری شده و بدون هیچگونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- روش کار

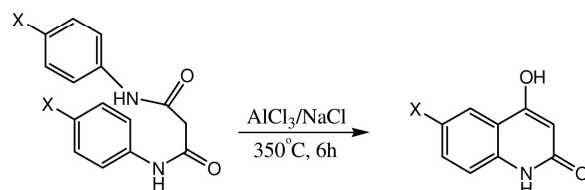
پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شده و برای آشکار سازی از بخار ید یا لامپ UV دستگاه CAMAG استفاده شد. نقاط ذوب با استفاده از لوله موئین و به کمک دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شدند و تصحیح نگردیدند. طیف‌های زیر قرمز (IR) به وسیله دستگاه Shimadzu FT-IR مدل 8400 ثبت گردیدند. اندازه‌گیری‌های اسپکتروفوتومتری مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه Cary 100 Scan انجام شدند. طیف‌های ¹H NMR توسط دستگاه 300 MHz شرکت Bruker در دمای ۲۵°C اندازه‌گیری شدند.

1- Patent



ترکیب ۱: N,N'-دی (۴- کلرو فنیل) مالونامید X=Cl

ترکیب ۲: N,N'-دی (۴- فلورو فنیل) مالونامید X=F



ترکیب ۳: ۶- کلرو ۴- هیدروکسی ۲- کینولون X=Cl

ترکیب ۴: ۶- فلورو ۴- هیدروکسی ۲- کینولون X=F

شکل ۱: تهیه دی آنیلیدها و جفت شونده‌های انولی مربوطه.

۲-۲-۴- تهیه نمک‌های دی آزونیوم

در یک ارلن ۵۰ ml، مخلوط یکنواختی از آمین آروماتیک (۲ mmol)، NaNO₂ (۰.۱۳ g، ۲ mmol) و آب (۵ ml) تهیه گردید. این مخلوط به آرامی به مخلوط ۱.۵ ml هیدروکلریک اسید غلیظ (d=۱.۱۹) و یخ (۶ g) در دمای ۵-°C اضافه و سپس به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. نمک دی آزونیوم حاصله بلافاصله جهت واکنش بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۵- واکنش نمک ۴- سیانو فنیل دی آزونیوم کلرید با ۶-

کلرو-۴- هیدروکسی-۲- کینولون (ترکیب a)

در یک ارلن مجهز به همزن مغناطیسی محلولی از ۰.۴ گرم سدیم هیدروکسید در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر در یک حمام یخ تهیه شد. سپس ۲ میلی مول ترکیب ۶- کلرو-۴- هیدروکسی-۲- کینولون (۰.۳۹g) کم کم به این محلول اضافه و اجازه داده شد تا کاملاً حل شود. سپس ضمن همزدن نمک دی آزونیوم تهیه شده قطره قطره به مدت ۳۰ دقیقه به این محلول افزوده شد و به کمک محلول رقیقی از سدیم هیدروکسید، pH در محدوده ۱۲ ثابت نگه‌داشته شد. همزدن برای مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۵-°C ادامه یافت. پیشرفت واکنش با کروماتوگرافی لایه نازک (اتیل استات: اتر نفت ۷۰:۳۰) دنبال شد. پس از خاتمه واکنش عمل خنثی‌سازی به کمک یک محلول رقیق هیدروکلریک اسید انجام گرفت و رسوب قرمز حاصل پس از صاف شدن، از DMF نوبلور و خالص‌سازی شد. مقدار ۰.۶ گرم بلور قرمز ۶- کلرو-۳- (۴- سیانو فنیل آزو)-۴- هیدروکسی-۲- کینولون (۹۲٪) با گستره ذوب ۳۳۷-۳۳۵°C به دست آمد. سایر رنگ‌هاها به روشی مشابه با روش ذکر شده تهیه شدند. مشخصات طیفی کلیه مشتقات به شرح زیر می‌باشند:

(Δa): 6-Chloro-3-(4-cyanophenylazo)-4-hydroxy-2-quinolone,

Yield 92%, red solid, m.p. 335-337°C, λ_{max} = 419 nm (CHCl₃); FT-IR (KBr): ν(cm⁻¹): 3250, 3051, 2239, 1690, 1600, 1437, 1251; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.89-7.99(m, overlapped, 5H), 7.21(d, J=9 Hz, 1H), 7.67 (d, J=9Hz, 1H), 14.81(br, OH).

(Δb): 6-Chloro -4 -hydroxy- 3-(4-nitrophenylazo)-2-quinolone, Yield 90%, Red solid, m.p. 330-331°C, λ_{max} = 425 nm (CHCl₃); FT-IR (KBr): ν(cm⁻¹): 3400, 3200, 3070, 1680, 1602, 1488, 1348; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.31(d, J=7.5Hz, 2H), 7.82 (Overlapped, 3H), 7.19 (s, 1H), 7.65 (d, J=7.5 Hz, 1H), 11.26 (br, NH), 11.56 (br, NH), 14.84 (br, OH), 15.30(br, NH).

(Δc): 3-(2-benzothiazolylazo) -6-Chloro - 4-hydroxy-2-quinolone, Yield 74%, Red solid, m.p. 310-312°C, λ_{max} = 426 nm (CHCl₃); FT-IR (KBr): ν(cm⁻¹): 3446, 3176, 3050, 1635, 1602, 1463, 1193; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.22-8.14 (m, overlapped, 7H), 11.6(br, NH), 15.30(br, NH).

۲-۲-۱- تهیه N',N-دی- (۴- کلرو فنیل) مالونامید و N',N-

دی- (۴- فلورو فنیل) مالونامید

در یک بالن ته گرد ۲۵ ml آمین (۲ میلی مول) به دی اتیل مالونات (۱ میلی مول، ۰.۱۱ ml) افزوده شد. مخلوط به مدت ۱۰ ساعت تقطیر برگشتی گردید. پس از سرد کردن ترکیب جامدی تشکیل شد که با اضافه کردن اتانل به مخلوط واکنش، رسوبگیری کامل شد. رسوب‌های سفید حاصل صاف و با استفاده از اتانل ۹۶٪ متبلور شدند [۱۷].

(۱): N, N'- di (4- chlorophenyl) malonamide, Yield 65%, White solid, m.p. 218-220°C; FT-IR (KBr): ν(cm⁻¹): 3170, 3066, 2945, 1685 and 1596.

(۲): N, N'-di (4- fluorophenyl) malonamide Yield 65%, White solid, m.p. 214-216°C; FT-IR (KBr): ν(cm⁻¹): 3300, 3043, 2945, 1652, 1603.

۲-۲-۲- تهیه ۶- کلرو-۴- هیدروکسی-۲- کینولون

در یک بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، سوسپانسیونی از N', N- دی- (۴- کلرو فنیل) مالونامید (۳.۲۳ g، ۱۰ mmol) در مخلوط ذوب شده حاصل از ۴ g آلومینیوم کلرید بدون آب و ۲.۱۳ g سدیم کلرید خشک تهیه شد. این مخلوط ضمن همزدن برای مدت ۵ الی ۶ ساعت در یک حمام پارافین ذوب شده با دمای ۳۴۰-۳۵۰°C حرارت داده شد. مایع غلیظ تیره رنگی حاصل شد که پس از سرد کردن تا دمای اتاق، آب مقطر (۷۵ml) به آن اضافه و برای مدت ۲۴ ساعت در دمای آزمایشگاه راکد گذاشته شد. رسوب‌های ناخالص حاصل صاف و با آب شستشو داده شدند. برای خالص‌سازی، آن را در ۱۰۰ میلی لیتر آب حاوی ۰.۴ گرم سدیم هیدروکسید (mol.l⁻¹) (۰.۱) حل و ناخالصی‌ها صاف شدند. با اسیدی کردن محلول زیر صافی توسط HCl ۰.۱ مولار (pH=۵) ۱.۴۹ گرم بلورهای خالص ۶- کلرو-۴- هیدروکسی-۲- کینولون با بازده ۷۶٪ و دمای ذوب ۳۵۰°C به دست آمدند.

(۳): 6-chloro-4- hydroxy-2-quinolone, Yield 82%, Creamy solid, m.p. 350°C (d); FT-IR (KBr): ν(cm⁻¹): 3392, 1654, 1600, 1448, 1116; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 5.8 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.26 (dd, J=8.6, 4.8Hz, 1H), 7.51 (d, J=8.6Hz, 1H), 11.35 (br, NH).

۲-۲-۳- تهیه ۶- فلورو-۴- هیدروکسی-۲- کینولون

N', N- دی- (۴- فلورو فنیل) مالونامید (۲.۹۰ g، ۱۰ mmol) مطابق روش ۲-۲-۲ به ترکیب ۴ تبدیل شد.

(۴): 6- Fluoro-4-hydroxy -2-quinolone, Yield 75%, White solid, m.p. 345°C; FT-IR (KBr): ν(cm⁻¹): 3392, 3228, 3085, 1637, 1610, 1514, 1195; ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 5.77 (s, 1H), 7.27 (dd, J=8.9, 4.7 Hz, 1H), 7.38- 7.39 (m, 1H), 11.29 (br, NH).

1342, 1293; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.34 (d, J =5 Hz, 2H), 7.85 (d, J =5Hz, 1H), 7.92(d, J =5Hz, 1H), 7.64 (q, 1H), 7.56 (dt, J =5, 1.5Hz, 1H) 7.26 (d, 1H), 10.30 (br, NH), 11.53 (br, NH), 14.97 (br, OH), 15.39 (br, NH).

(ϵ c): 3-(4-benzothiazolylazo)-6-fluoro-4-hydroxy-2-quinolone, Yield 88%, Clear red solid, m.p. 298°C , λ_{max} = 428 nm (CHCl_3); FT-IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3257, 1649, 1481, 1519, 1197; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 8.07 (d, J =4.7 Hz, 1H), 7.48 (t, 1H), 7.40 (t, 1H), 7.84 (d, J =4.7 Hz, 1H), 7.65 (dd, J =5.2, 1.7Hz, 1H), 7.56 (dt, J =5.1, 1.8 Hz, 1H), 7.23(d, 1H), 15.40 (br, NH).

(ϵ d): 6-fluoro -3-(8-quinolylazo) 4-hydroxy-2-quinolone, Yield 88%, clear red solid, m.p. 289 - 291°C , λ_{max} = 444nm (CHCl_3); FT-IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3448, 3068, 1654, 1616, 1436, 1380, 1116; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.05 (d, J =9 Hz, 1H), 8.52 (dd, 1H), 7.13-8.19 (m, Overlapped, 7H), 11.2 (br, NH), 11.3 (br, NH), 16.04 (br, OH), 16.76 (br, NH).

(Δ d): 6-Choloro -3-(8-quinolylazo) 4-hydroxy-2-quinolone,

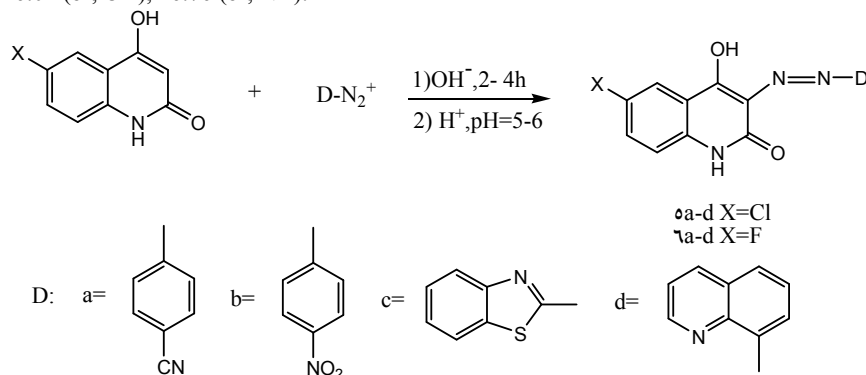
Yield 85%, Red solid, m.p. 315 - 318°C , λ_{max} = 454 nm (CHCl_3); FT-IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3451, 3201, 1685, 1602, 1458; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 9.05(dd, 1H), 8.49(t, 2H), 7.17- 8.18 (m, overlapped, 7H), 11.34 (br, NH), 11.45 (br, NH), 15.98 (br, OH), 16.73 (br, NH).

(ϵ a): 3-(4-cyanophenylazo)-6-Fluoro- 4-hydroxy-2-quinolone,

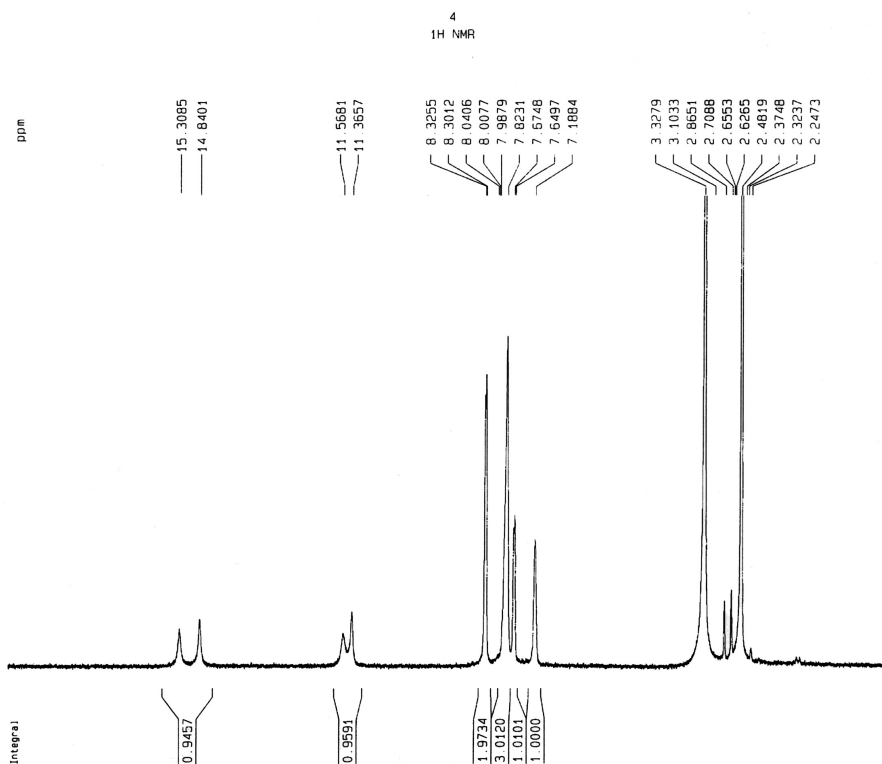
Yield 90%, Clear red solid, m.p. 327 - 328°C , λ_{max} = 416 nm (CHCl_3); FT-IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3467, 3193, 2221, 1680, 1614, 1496; $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6): δ = 7.92 (d, J =8.4 Hz, 2H), 7.82 (br, 2H), 7.60 (m, 1H), 7.54 (dt, J =8.5, 2.9Hz, 1H), 7.22 (br, 1H), 11.28 (br, NH), 11.47(br, NH), 14.88 (br, OH), 15.38(br, NH).

(ϵ b): 6-Fluoro- 3-(4-nitrophenylazo)-4-hydroxy-2-quinolone,

Yield 88%, Clear red solid, m.p. 355°C , λ_{max} = 425 nm (CHCl_3); FT-IR (KBr): $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3429, 3191, 1687, 1596, 1515,



شکل ۲: روش سنتز مواد رنگزای ۵ و ۶.



شکل ۳: طیف $^1\text{H NMR}$ رنگینه ۶- کلرو-۴- هیدروکسی-۲- (۴-نیترو فنیل آزو)-۲-کینولون (۵b).

۳- نتایج و بحث

۱-۳- سنتز و تعیین ساختار

مواد رنگزای آزوی هتروسیکل a-d و ۵ a-d از جفت کردن ۶-کلرو-۴-هیدروکسی-۲-کینولون و ۶-فلورو-۴-هیدروکسی-۲-کینولون با آمین‌های آروماتیک و هترو آروماتیک تهیه شدند (شکل ۲). برای این مواد رنگزا می‌توان چهار شکل توتومری به نام‌های انول-آزو-انول (T₁)، کتو-هیدرازو-کتو (T₂)، انول-آزو-انول (T₃) و کتو-هیدرازو-انول (T₄) در نظر گرفت (شکل ۲). طیف زیر قرمز (IR) تمامی مواد رنگزا (در KBr) پیک‌های مربوط به OH و NH را در محدوده ۳۴۶۷-۳۲۵۷ cm⁻¹ نشان دادند. همچنین طیف زیر قرمز (FT-IR) این ترکیبات یک پیک قوی مربوط به گروه کربونیل را در محدوده ۱۶۹۰-۱۶۳۵ cm⁻¹ و یک شانه یا پیک ضعیف در محدوده ۳۰۰۰-۳۰۵۱ cm⁻¹ مربوط به C-H حلقه آروماتیک نشان داد. پیک‌های گروه‌های عاملی دیگر در محدوده‌های ۱۶۱۰-۱۶۰۰ cm⁻¹ (C=C)، ۱۲۴۲-۱۲۶۱ cm⁻¹ (C-O) و ۱۴۸۱-۱۵۰۳ cm⁻¹ (N=N) دیده می‌شوند. پیک‌های مربوط به گروه CN در ۲۲۳۹ cm⁻¹ و ۲۲۲۲ cm⁻¹ به ترتیب برای مواد رنگزای ۴a و ۵a و برای ترکیبات ۴b و ۵b به صورت دو پیک در محدوده‌های ۱۳۴۳-۱۳۴۲ cm⁻¹ و ۱۵۱۵-۱۵۱۴ cm⁻¹ دیده می‌شوند. طیف رزونانسی مغناطیسی پروتون (¹H NMR) ترکیبات سنتز شده در DMSO-d₆ در دمای ۲۵°C ثبت و یک پیک چندتایی را برای پروتون‌های آروماتیک در محدوده ۷,۱۷-۹,۰۵ ppm نشان دادند. همچنین پیک‌هایی که در حفاصل ۱۴,۸۱-۱۵,۰۲ ppm ظاهر می‌شود مربوط به OH انولی (C=C-OH) و پیک‌های حد فاصل ۱۷-۱۶ ppm مربوط به NH فرم هیدرازون (=N-NH-) می‌باشند (برای نمونه شکل ۳ برای مواد رنگزای ۵b) [۱۲]. این نتایج نشان

می‌دهند که رنگینه‌ها ممکن است در حلال DMSO به صورت مخلوطی از شکل‌های توتومری وجود داشته باشند.

۲-۳- خواص جذبی مواد رنگزای سنتز شده

مواد رنگزای سنتز شده با توجه به تغییرات طول موج جذبی بیشینه در حلال‌های مختلف و در غلظت‌های تقریبی ۱۰^{-۶}-۱۰^{-۸} مولار مورد بررسی قرار گرفتند. مواد رنگزا در DMSO کاملاً محلول می‌باشند. بنابراین یک محلول غلیظ از مواد رنگزا در DMSO تهیه و سپس محلول‌های رقیق‌تر در حلال‌های مختلف از این محلول مادر تهیه شدند. نتایج در جدول ۱ آورده شده‌اند. مواد رنگزای ۵c، ۵d و ۶c در حلال‌های استونیتریل، کلروفرم، اتانل و استیک اسید یک جذب نشان دادند. در همین حلال‌ها، مواد رنگزای دیگر دو جذب را نشان می‌دهند. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که مواد رنگزای ۵c، ۵d و ۶c به احتمال زیاد به یک شکل توتومری وجود دارند، در حالی که دیگر رنگینه‌ها ممکن است به صورت مخلوطی از شکل‌های توتومری وجود داشته باشند.

همچنین مشاهده می‌شود که منحنی‌های جذبی مواد رنگزای حاصل بجز مواد رنگزای ۵a، ۵d و ۶a، حساسیت چندانی به اسید یا باز ندارند. λ_{max} این رنگینه‌ها با افزایش چند قطره محلول NaOH جابجایی آبی (هیپسو کرومیک) را نشان دادند. شکل ۵ این رفتار را برای رنگینه ۵a نشان می‌دهد. λ_{max} رنگینه ۵d در اتانل با افزایش چند قطره HCl یک جابجایی قرمز (باتوکرومیک $\Delta\lambda = +29$ nm) را نشان می‌دهد. تمامی رنگینه‌ها در اتانل دارای چند قطره NaOH تنها یک جذب نشان می‌دهند. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که رنگینه‌ها در محیط بازی تنها دارای یک شکل توتومری هستند.

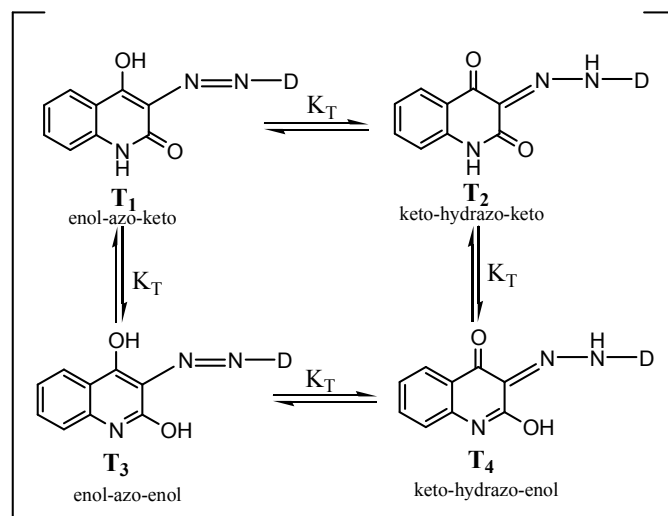
جدول ۱: تأثیر حلال‌های مختلف بر روی طول موج بیشینه (λ_{max} , nm) جذبی مواد رنگزای تهیه شده.

Dye No	EtOH/OH ⁺	DMSO	DMF	Acetonitrile	Chloroform	Ethanol	Acetic acid	EtOH/H ⁺
۵a	۴۰۱	۴۰۷	۴۲۶,۴۰۴s	۴۰۲,۳۹۵s	۴۱۹,۳۹۶s	۴۱۵,۳۹۹s	۴۲۴,۴۰۱s	۴۲۸,۴۰۲s
۵b	۴۲۴	۴۲۶	۴۲۳	۴۱۸,۴۰۱s	۴۲۵,۴۰۴s	۴۲۲,۴۰۲s	۴۲۷,۴۰۱s	۴۲۱,۴۰۰s
۵c	۴۳۷	۴۲۸	۴۴۶	۴۵۴	۴۴۰	۴۳۵	۴۳۷	۴۳۴
۵d	۴۰۴	۴۴۸	۴۴۷	۴۴۰	۴۵۴	۴۱۹	۴۴۲	۴۴۸
۶a	۳۹۹	۴۱۰	۴۰۷	۴۰۳,۳۹۷s	۴۰۰,۴۱۶s	۴۱۵,۳۹۷s	۴۲۱,۳۹۹s	۴۱۴,۴۰۱s
۶b	۴۲۴	۴۲۴	۴۲۲	۴۱۸,۴۰۳s	۴۲۴,۴۰۰s	۴۲۱,۴۰۵s	۴۲۵,۴۰۰s	۴۲۱,۴۰۱s
۶c	۴۳۸	۴۱۶	۴۴۹	۴۴۲	۴۳۷	۴۳۷	۴۳۷	۴۳۳
۶d	۴۴۵	۴۲۸	۴۳۰,۴۶۵s	۴۳۸,۴۱۶s	۴۴۵,۴۱۷s	۴۴۷,۴۳۶s	۴۲۳,۴۵۳s	۴۲۶,۴۴۸s

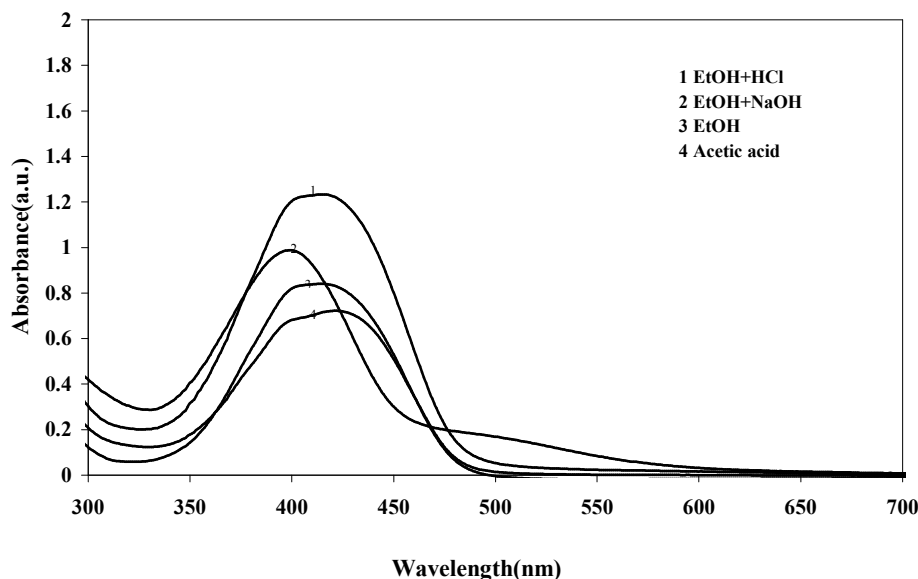
s=shoulder

می‌شود). شکل ۶ طیف جذبی تمامی رنگینه‌ها را در کلروفورم نشان می‌دهد. آن دسته از مواد رنگزای آزو هیدروکسی کینولین دارای اجزاء جفت شونده هتروآروماتیک ۲- آمینو بنزوتیازول و ۸- آمینو کینولین، در مقایسه با مواد رنگزای آزوی دارای اجزاء جفت شونده آروماتیک دارای طول موج جذبی بالاتر هستند.

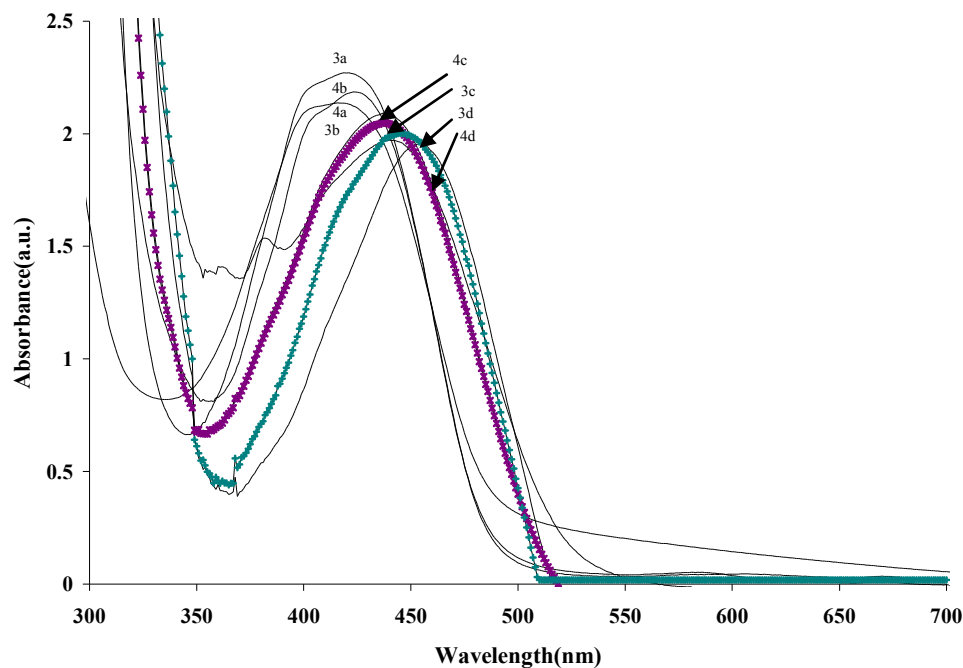
همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود مواد رنگزایی که دارای جزء جفت شونده هتروسیکل هستند، در تمامی حلال‌ها یک جابجایی قرمز (باتوکرومیک) را نسبت به مواد رنگزای دارای جزء جفت شونده آروماتیک نشان می‌دهند (به عنوان مثال رنگینه ۶c در حلال کلروفورم نسبت به رنگینه ۶a به اندازه ۳۹ nm به طرف طول موج بالاتر جابجا



شکل ۴: اشکال توتومری احتمالی برای مواد رنگزای سنتز شده (گروه آریل یا هتروسیکل =D).



شکل ۵: طیف جذبی بیشینه رنگینه ۵a در محلول‌های اسیدی و بازی.



شکل ۶: طیف جذبی بیشینه مواد رنگزای سنتر شده در کلروفرم.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق دسته‌ای از مواد رنگزای آزو بر پایه جفت شونده‌های هتروسیکل ۶-کلرو و ۶-فلورو-۴-هیدروکسی-۲-کینولون تهیه و مورد بررسی قرار گرفتند. بازده فرآورده‌ها مطلوب بوده و داده‌های جذبی نشان دادند که در حالت محلول گونه‌های توتومری مواد رنگزا در تعادل با یکدیگر می‌باشند. بررسی‌های $^1\text{H NMR}$ نشان می‌دهند که در حلال DMSO مواد رنگزای سنتر شده می‌توانند به شکل‌های

توتومری مختلف وجود داشته باشند و ضروری است که در بررسی این دسته از رنگزاها اشکال توتومری آنها مد نظر قرار گیرند.

تشکر و قدردانی

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان به خاطر تأمین بخشی از هزینه‌های این پژوهش تشکر و قدردانی می‌نمائیم.

۵- مراجع

1. R. Grecu, G. Bottaccio, V. Parrini, D. Monti, Azoic dyes derived from 1-Aryl-5-methyl-3-hydroxypyrazoles. *Dyes Pigm.* 4(1983), 221-239.
2. H. Yasuda, H. Midorikawa, The Structure of 2-Pyrazolin-5-one dyes. *J. Org. Chem.* 31(1966), 1722-1725.
3. F. A. Snavely, H. Y. Claude, Study of tautomerism in aryl azopyrazolones and related heterocycles with nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Org. Chem.* 33(1968), 513-516.
4. N. Ertan, P. Gurkan, Synthesis and Properties of some azo pyridone dyes and their Cu(II) Complexes. *Dyes Pigm.* 33(1997), 137-147.
5. H. Uma, K. Shobhana, The synthesis, characterization and spectral properties of crown ether based disazo dyes. *Dyes Pigm.* 77(2008), 462-468.
6. P. Ioan, P. Mirela, A. S. Ioan, Azo coupling products VI. The sensitivity to external factors of the UV-Vis absorption spectra of the azo coupling product between 1-(4-hydroxy-6-methyl-pyrimidin-2-yl)-3-methylpyrazolin-5-one and 4-(N,N-dimethyl) aminobenzenediazonium salt. *Dyes Pigm.* 74(2007), 113-122.
7. G. J. Lestina, T. H. Regan, Determination of the azo-hydrano tautomerism of some 2-pyrazolin-5-one dyes by means of nuclear magnetic resonance spectroscopy and ^{15}N -labeled compounds. *J. Org. Chem.* 34(1969), 1685-1686.
8. N. Ertan, Synthesis of some heteroazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes Pigm.* 44(1999), 41-48.
9. S. A. Basaif, M. A. Hassan, A. A. Gobouri, AlCl_3 -Catalyzed diazo coupling of 1-(aryl/hetaryl)-3-phenyl-1H-pyrazol-2-in-

- 5-ones in aqueous medium: Synthesis of hetaryl-azopyrazolones and their application as disperse dyes. *Dyes Pigm.* 72(2007), 387-391.
10. C. Lubai, C. Xing, G. Kunyu, H. Jiazhen, J. Griffiths, Colour and constitution of azo dyes derived from 2-thioalkyl-4,6-diaminopyrimidines and 3-cyano-1,4-dimethyl-6-hydroxy-2-pyridone as coupling component. *Dyes Pigm.* 7(1986), 373-378.
 11. Q. Peng, M. Li, K. Gao, L. Cheng, Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes : Part II: Relationship between structure and pH values. *Dyes Pigm.* 15(1991), 263-274.
 12. I. Sener, F. Karci, N. Ertan, E. Kilic, Synthesis and investigations of the absorption spectra of hetarylazo disperse dyes derived from 2,4-quinolinediol. *Dyes Pigm.* 70(2006), 143-148.
 13. K. Holzach, Dyeing and printing of acetate silk, US Pat. 1969464, 1934.
 14. K. Holzach, Azo dyestuff, US Pat. 1969454, 1934.
 15. J. Dickey, Monoazo compounds containing a 4- hydroxy-quinolone-2 group US Pat. 2529924, 1950.
 16. U. Buhler, Hydroxy quinolone monoazo dyestuffs, their preparation and use, US Pat. 5,760, 127, 1998.
 17. E. Ziegler, R. Wolf, R. Kappe, Eine einfache synthese des 4-hydroxycarboxytrils und seiner derivate. *Monatsch. Chem.* 96(1965), 418-422.