

## سنتر تعدادی از مواد رنگزای بنزوتیازولیل آزوی جدید بر پایه ۶-آمینو-۱، ۳-دی‌متیل‌پیریمیدین-۲، ۴-(H<sup>۳</sup>, H<sup>۱</sup>)-دی‌آن و بررسی خواص طیف‌سنجی و ضد میکروبی آن‌ها

مصطفی علیدوست<sup>۱</sup>، عنایت‌اله مرادی روفچاهی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان، لاهیجان، ایران، صندوق پستی: ۱۶۱۶

۲- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان، لاهیجان، ایران، صندوق پستی: ۱۶۱۶

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۵/۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۹/۲۶ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۳/۱۲

### چکیده

چهار مشتق ۲-آمینوبنزوتیازول (۱-۴) از واکنش آنیلین‌های مربوطه با سدیم تیوسیانات و برم به روش تک‌ظرفی در دمای اتاق تهیه شدند. آمین‌های حلقوی حاصل و ۲-آمینو بنزوتیازول به کمک نیتروزیل اسید سولفوریک در اسید استیک دی‌آزوت‌ه شده و با ۶-آمینو-۱، ۳-دی‌متیل‌پیریمیدین-۲، ۴-(H<sup>۳</sup>, H<sup>۱</sup>)-دی‌آن جفت و مواد رنگزای آزوی (۵-۹) با بازده مناسب به‌دست آمدند. تعیین ساختار ترکیبات حاصل با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، <sup>1</sup>H NMR، <sup>13</sup>C NMR و UV-Vis انجام گرفت. اثرات شش حلال آلی (اسید استیک، اتانل، کلروفرم، استونیتریل، دی‌متیل‌فرمامید و دی‌متیل‌سولفوکسید)، اسید، باز، تغییرات pH و استخلاف‌های اجزا دی‌آزوت‌ه شونده روی طول موج جذب مواد رنگزای تهیه شده مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. علاوه بر این خواص ضد میکروبی مواد رنگزای سنتز شده روی باکتری‌های باسیلوس سابتیلیس (BS)، استاف اورئوس (SA)، سودوموناس آرتوژناز (PS) و اشرشیاکلی (EC) مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که برخی از این ترکیبات دارای سطوح قابل قبولی از فعالیت ضد میکروبی هستند.

واژه‌های کلیدی: ۶-آمینو-۱، ۳-دی‌متیل‌پیریمیدین، رنگزاهای آرو، حلالپوشی، توتومری، فعالیت ضد میکروبی.

## Synthesis of Some New Benzothiazolyl Azo Dyes Based on 6-Amino-1, 3-Dimethyl Pyrimidine-2,4(1H,3H)-Dione and Examination of Their Spectroscopic and Antimicrobial Properties

E. Moradi Rufchahi\*, M. Alidoost

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

Received: 23-07-2018

Accepted: 17-12-2018

Available online: 02-06-2019

### Abstract

Four 2-aminobenzothiazole derivatives (1-4) were synthesized via one pot reaction of appropriate aniline with sodium thiocyanate and bromine at room temperature. These heterocyclic amines and 2-aminobenzothiazole were diazotized by nitrosyl sulphuric acid in acetic acid and coupled with 6-amino-1, 3-dimethyl pyrimidine-2, 4(1H, 3H)-dione to afford azo dyes (5-9) in satisfactory yields. The structures of the compounds were confirmed by spectral methods FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and UV-vis. The effects of six organic solvents (acetic acid, ethanol, chloroform, acetonitrile, dimethyl formamide and dimethyl sulfoxide), acid, base, pH changes and substituents of the diazotizing components on the maximum absorption wavelength of the colorants were discussed and evaluated. In addition, the antibacterial activity of the synthesized dyes has been evaluated against *Bacillus subtilis*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Escherichia coli* bacterial strains. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 61-73©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** 6-amino-1, 3-dimethylpyrimidine, Azo dyes, Solvatochromism, Tautomerism, Antimicrobial activity.

## ۱- مقدمه

مواد رنگزای سنتز شده بر روی باکتری‌های گرم مثبت باسیلوس سابتیلیس (BS) و استاف اورئوس (SA) و باکتری‌های گرم منفی سودوموناس آرتوژناز (PS) و اشرشیاکلی (EC) بررسی شد.

مواد رنگزای آزو متداول‌ترین دسته ترکیبات رنگ‌دهنده می‌باشند [۳-۱]. اهمیت این دسته از مواد رنگزای ناشی از کاربردهای وسیع آنها در صنایع رنگرزی الیاف، چاپ روی کاغذ، مواد رنگزای خوراکی و آرایشی و بهداشتی می‌باشد [۴، ۵]. در میان این خانواده از مواد رنگزا، ترکیبات آزو دارای بخش‌های جفت شونده و یا دی‌آزوتی شونده حلقوی، قدرت رنگی بیشتری داشته و فام‌های درخشان‌تری ایجاد می‌کنند [۶، ۷]. علاوه بر این، در مراجع گزارش‌های متعددی در ارتباط با فعالیت‌های زیستی مواد رنگزای آزو از جمله خواص ضد باکتری گزارش شده است [۸-۱۱]. از جمله مواد رنگزای آزو حلقوی که مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند می‌توان به مواد رنگزای آریل-آزو بر پایه پیریمیدین و پیریمیدون اشاره کرد [۱۲، ۱۳]. مطالعات انجام شده بر روی مواد رنگزای آزو ۶-آمینو-۵-آریل آزو-۲، ۴-پیریمیدین دی‌ان‌شان داد که آنها توانایی تشکیل کمپلکس با فلزات واسطه‌ای چون مس (II)، نیکل (II) و کبالت (II) را دارند [۱۴]. بررسی‌های طیف‌سنجی زیر قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته در کنار نتایج حلال‌پوشی نشان دادند که این مواد رنگزا در حالت جامد به شکل توتومر آزو-انامین و در حالت محلول دارای شکل هیدرازون-ایمین می‌باشند [۱۵]. یزدانبخش و همکارانش قابلیت تعدادی از این دسته از مواد رنگزا را به منظور رنگرزی الیاف پلی‌استر مورد بحث و بررسی قرار دادند [۱۶]. در سال ۲۰۱۵ گروهی از محققین پس از تهیه تعدادی از مشتقات ۱، ۳-دی‌متیل-۵- (آریل آزو)-۶-آمینو اوراسیل، توتومری آزو-هیدرازون را در آنها بررسی کردند. نتایج طیف‌سنجی در کنار آنالیز بلورشناسی پرتوی X-ترکیبات حاصل نشان داد که آنها در حالت جامد دارای ساختار آزو-انامین و در حالت محلول ساختار هیدرازون-ایمین می‌باشند [۱۷]. سنتز و بررسی این دسته از مواد رنگزای حلقوی بخشی از اولویت‌های تحقیقاتی گروه ما را تشکیل می‌دهند. در این ارتباط دسته‌ای از مواد رنگزای آزو از طریق جفت کردن نمک‌های دی‌آزونیم حلقوی با ۶-آمینو-۱، ۳-دی‌متیل اوراسیل سنتز و خواص ضد میکروبی آنها اندازه‌گیری شدند [۱۸]. به منظور گسترش و ارتقا اطلاعات پیرامون این دسته از مواد رنگزا، گروهی از مشتقات ۲-آمینوبنزوئیتازول سنتز، دی‌آزوتی و سپس با ۶-آمینو-۱، ۳-دی‌متیل پیریمیدین-۲، ۴-(H<sub>1</sub>، H<sub>3</sub>)-دی‌ان‌جفت و مواد رنگزای آزو ۶-۹ تهیه گردید. حلال‌پوشی مواد رنگزای سنتز شده در حلال‌های قطبی پروتون‌دار اسید استیک و اتانل و حلال‌های قطبی بدون پروتون کلروفرم، استون‌نیتریل، دی‌متیل فرمامید و دی‌متیل سولفوکسید بحث و بررسی شد. همچنین اثرات اسید، باز و تغییرات pH بر روی طیف جذبی آنها مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار توتومری در حالت محلول این دسته از مواد رنگزای آزو به کمک طیف‌سنجی مرئی و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون و کربن مشخص شد. همچنین فعالیت ضد میکروبی

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

حلال‌های به کار رفته در این تحقیق شامل اتانل، اسید استیک گلاسیال، کلروفرم و استون‌نیتریل پس از تقطیر و خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. مواد اولیه شامل ۲-آمینو بنزو تیازول، ۴-اتوکسی آنیلین، اسید سولفوریک غلیظ و ۶-آمینو-۱، ۳-دی‌متیل پیریمیدین-۲، ۴-(H<sub>1</sub>، H<sub>3</sub>)-دی‌ان از شرکت مرک، نیتريت سدیم، ۴-اتیل و ۴-بوتیل آنیلین و حلال‌های دی‌متیل فرمامید و دی‌متیل سولفوکسید از شرکت آلدريج، برم و پتاسیم تیوسیانات از لوباکم هندوستان خریداری شده و بدون هیچگونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

## ۲-۲- روش کار

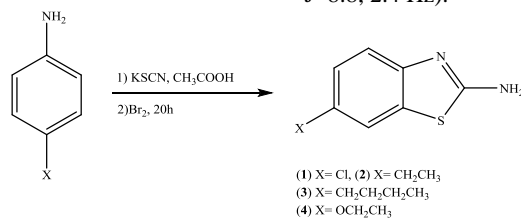
پیشرفت واکنش به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شده و برای آشکارسازی از بخار ید یا لامپ UV دستگاه CAMAG استفاده شد. نقاط ذوب با استفاده از لوله موئین و به کمک دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شده و تصحیح نشده‌اند. طیف‌های زیر قرمز (IR) به وسیله دستگاه طیف‌سنج Perkin Elmer ثبت شدند. طیف‌های NMR به کمک دستگاه‌های 400 MHz و 500 MHz شرکت Bruker و با استفاده از تترامتیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی در دمای ۲۵ °C اندازه‌گیری شدند. اندازه‌گیری‌های طیف‌سنج مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه Carey 100 Scan انجام شدند. برای اندازه‌گیری‌های pH از متر نوع JENWAY مدل ۳۵۰۵ دارای الکترود شیشه‌ای استفاده و استاندارد کردن با استفاده از بافرهای خریداری شده از شرکت مرک آلمان انجام شد. محلول‌های با pH های متفاوت به روش گزارش شده در مراجع ساخته شدند [۱۹]. برای این منظور محلول‌های HCl، NaOH، Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>، H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>، KHC<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (KHP)، KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>، H<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>، NaHCO<sub>3</sub>، KCl و در حلال اتانل ۸۰٪ استفاده شده‌اند.

## ۲-۲-۱- سنتز مشتقات ۲-آمینوبنزوئیتازول (۴-۱)

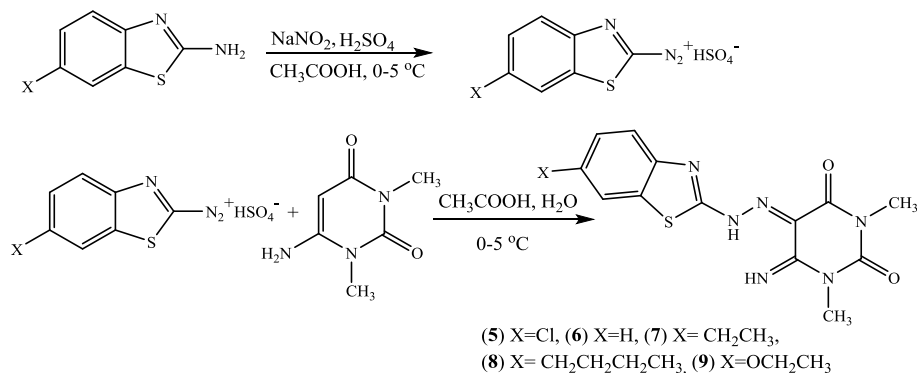
در یک ارلن ۱۰۰ ml مجهز به هم‌زن مغناطیسی، محلولی از (۲۲ mmol، ۲،۱۴ g) تیوسیانات پتاسیم و (۱۰ mmol) آمین آروماتیک در ۲۰ ml اسید استیک گلاسیال تهیه شد. به این محلول، در طی مدت ۳۰ دقیقه به تدریج محلولی از (۱۰ mmol، ۰،۵۲ ml) برم در ۲ ml اسید استیک گلاسیال ضمن کنترل دمایی در محدوده ۲۰-۳۰ °C اضافه شد. درپوش ارلن گذاشته و مخلوط برای مدت ۲۰

**۲-۲-۲- روش عمومی تهیه مواد رنگزای ۶-آمینو-۵-بنزو تیازولیل آزو-۱، ۳- دی متیل پیریمیدین-۲، ۴-(H<sup>۳</sup>, H<sup>۱</sup>)- دی آن (۹-۵)**

در یک ارلن مایر ۲۵ ml مجهز به همزن مغناطیسی، ۲ ml اسید سولفوریک غلیظ (d=1,84) در حمام یخ سرد شد. نیتريت سدیم (۲,۱ mmol، ۰,۱۵ g) به آرامی ضمن همزدن محلول در طی مدت ۱۰ دقیقه به آن اضافه شد. اضافه کردن مقادیر نیتريت سدیم به نحوی کنترل شد که تشکیل دود قرمز مشاهده نشود. سپس ارلن در حمام آب با دمای ۷۰ °C به مدت ۵ الی ۱۰ دقیقه همزده شد. در طی این مدت نیتريت سدیم به طور کامل حل و نیتروزیل اسید سولفوریک حاصل شد. در ادامه مشتق ۲-آمینوبنزوتیازول (۲ mmol) در ۶ ml اسید استیک در اثر گرمای ملایم حل شد. این محلول به آرامی در طی مدت ۳۰ دقیقه به محلول نیتروزیل اسید سولفوریک در حمام یخ اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای ۰-۵ °C همزده شد. سپس نمک دی آزونیم حاصل قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۰-۵ °C به محلولی از ۶-آمینو-۱، ۳- دی متیل پیریمیدین-۲، ۴-(H<sup>۳</sup>, H<sup>۱</sup>)- دی آن (۲ mmol، ۰,۳۱ g) حل شده در ۱۰ ml اسید استیک، اضافه شد. در طی افزایش نمک دی آزونیم محلول به کمک یک محلول رقیق از هیدروکسید سدیم در محدوده ۵-۶ حفظ شد. پس از افزایش کامل نمک دی آزونیم، همزدن برای مدت ۲ ساعت دیگر در همین دما ادامه یافت. در پایان رسوبهای زرد تا نارنجی حاصل صاف و پس از شستشوی کامل با آب، از DMF نوبلور شدند.



شکل ۱: فرآیند تهیه ۲-آمینوبنزوتیازولهای دارای استخلاف در موقعیت ۶.



شکل ۲: روش تهیه مواد رنگزای آزوی ۶-آمینو-۱، ۳- دی متیل پیریمیدین-۲، ۴-(H<sup>۳</sup>, H<sup>۱</sup>)- دی آن.

ساعت در دمای اتاق هم زده شد. رسوبهای حاصل صاف و پس از شستشو با آب و اسید استیک، در ۵۰ ml محلول HCl ۱۵٪ پخش و به مدت ۳۰ دقیقه ضمن کنترل غلظت و حجم محلول اسید جوشانده شد. محلول داغ حاصل صاف و تا دمای اتاق سرد شد. این محلول با افزایش قطره قطره آمونیاک غلیظ تا pH=۶ خنثی شد. رسوبهای حاصل صاف و از اتانل متبلور شدند. دمای ذوب و خواص طیفی آمینهای حاصل در ادامه آورده شده‌اند.

2-amino-6-Chlorobenzothiazole (1): White solid (Yield: 80%), Mp: 208-211 °C [20], FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3394 and 3218 (NH<sub>2</sub>), 3050 (Aro.-H), 1635(C=N), <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  ppm: 8.10 (1H, s), 7.97 (1H, d, J=8.0 Hz), 7.48 (1H, dd, J=8.0, 2.1 Hz), 7.15 (2H, br, NH<sub>2</sub>).

2-Amino-6-ethylbenzothiazole (2): white solid (Yield: 40%), Mp: 106-108 °C, FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3431 and 3270 (NH<sub>2</sub>), 3073(Aro.-H), 2958(Aliph.-H), 1627(C=N), <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>);  $\delta$  7.51(2H, br, NH<sub>2</sub>), 7.50(1H, d, J=1.6 Hz), 7.25(1H, d, J=8.4 Hz), 7.06(1H, dd, J=8.4, 1.6 Hz), 2.6(2H, q, J=7.6 Hz), 1.18(3H, t, J=7.6 Hz).

2-Amino-6-butylbenzothiazole (3): white crystals (Yield: 35%), Mp: 105-108 °C, FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3422 and 3279 (NH<sub>2</sub>), 3090(Aro.-H), 2954(Aliph.-H), 1643(C=N), <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>); 9.86 (2H, br, NH<sub>2</sub>), 7.73(1H, d, J=1.2 Hz), 7.45(1H, d, J=8.4 Hz), 7.28(1H, dd, J=8.4, 1.2 Hz), 2.63(2H, t, J=7.6 Hz), 1.56(2H, quin, J=7.2 Hz), 1.30(2H, sex, J=7.6 Hz), 0.90(3H, J=7.2 Hz).

2-Amino-6-ethoxybenzothiazole (4): white crystals (Yield: 30%), Mp: 153-155 °C, FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>): 3443 and 3273 (NH<sub>2</sub>), 3075(Aro.-H), 2954(Aliph.-H), 1635(C=N), 1258 (C-O), <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>); 7.29(1H, d, J=2.4 Hz), 7.232(1H, d, J=8.8 Hz), 7.234 (2H, br, NH<sub>2</sub>), 6.80(1H, dd, J=8.8, 2.4 Hz).

## ۳- نتایج و بحث

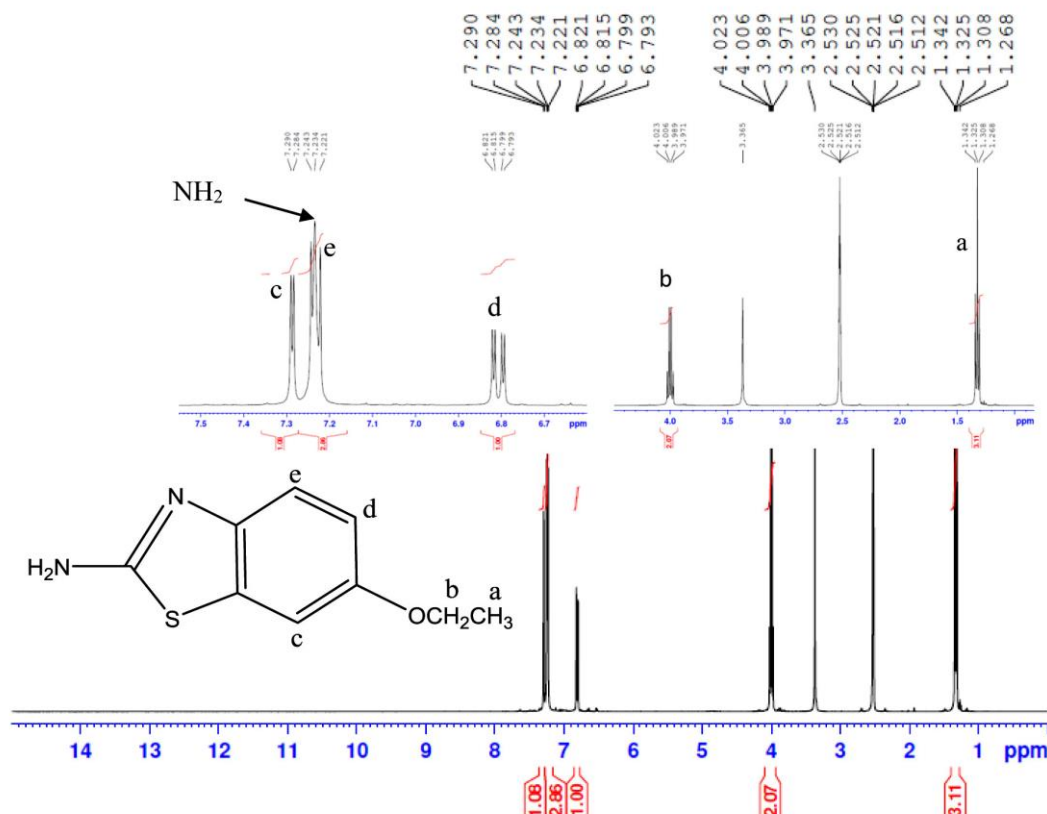
## ۳-۱- سنتز ۲- آمینوبنزوتیازول‌های دارای استخلاف در موقعیت (۴-۱) ۶

در مراجع دو روش مقرون به صرفه برای تهیه مشتقات بنزوتیازول از آنیلین‌های استخلافدار گزارش شده‌اند [۲۱-۲۳]. در یک روش از واکنش نمک‌های آنیلینیم سولفات هیدروژن با تیوسیانات سدیم یا پتاسیم و سپس تشکیل مشتقات ۲- آمینوبنزوتیازول از طریق حلقه‌زایی در حضور کلرید سولفوریل در یک حلال آلی مانند کلروبنزن در شرایط گرمایی استفاده می‌شود. در روش دوم که در این پژوهش از آن استفاده شده است، حلقه‌زایی در حلال اسید استیک در مجاورت برم انجام و تحت شرایط دما اتاق واکنش کامل می‌شود. ساختار مشتقات ۲- آمینوبنزوتیازول حاصل کمک طیف‌سنجی زیر قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون ( $^1\text{H NMR}$ ) اثبات شد. در طیف زیرقرمز این ترکیبات پیام‌های گروه‌های  $\text{NH}_2$  در محدوده  $3450\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$  به صورت دو شاخه و پیام مربوط به گروه  $\text{C=N}$  در محدوده  $1643\text{--}1627\text{ cm}^{-1}$  مشاهده شد. طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هر یک از این ترکیبات سه پروتون آروماتیک را در محدوده  $8.10\text{ ppm}$  تا  $6.80\text{ ppm}$  و پروتون‌های آلفاتیک را در محدوده‌های مربوطه با الگوهای شکافتگی مورد انتظار نشان می‌دهند. شکل ۳ طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون

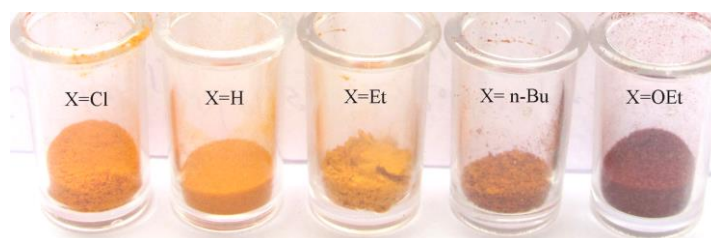
ترکیب ۴ را نشان می‌دهد. پروتون‌های گروه اتوکسی به صورت سه تایی ( $\text{CH}_3$ ) و چهارتایی ( $\text{CH}_2$ ) به ترتیب در  $1.31\text{ ppm}$  و  $4.0\text{ ppm}$  ظاهر شده‌اند. همچنین سه پروتون آروماتیک به ترتیب در  $6.80\text{ ppm}$  به صورت دوتایی-دوتایی با  $^4J=2.4\text{ Hz}$  و  $^3J=8.8\text{ Hz}$ ،  $7.234\text{ ppm}$  به صورت دوتایی با  $^3J=8.8\text{ Hz}$  و  $7.29\text{ ppm}$  با  $^4J=2.4\text{ Hz}$  دیده می‌شوند. همچنین گروه  $\text{NH}_2$  در  $7.234\text{ ppm}$  به صورت یکتایی ظاهر می‌گردد.

## ۳-۲- سنتز و تعیین ساختار مواد رنگزای آزویی (۵-۹)

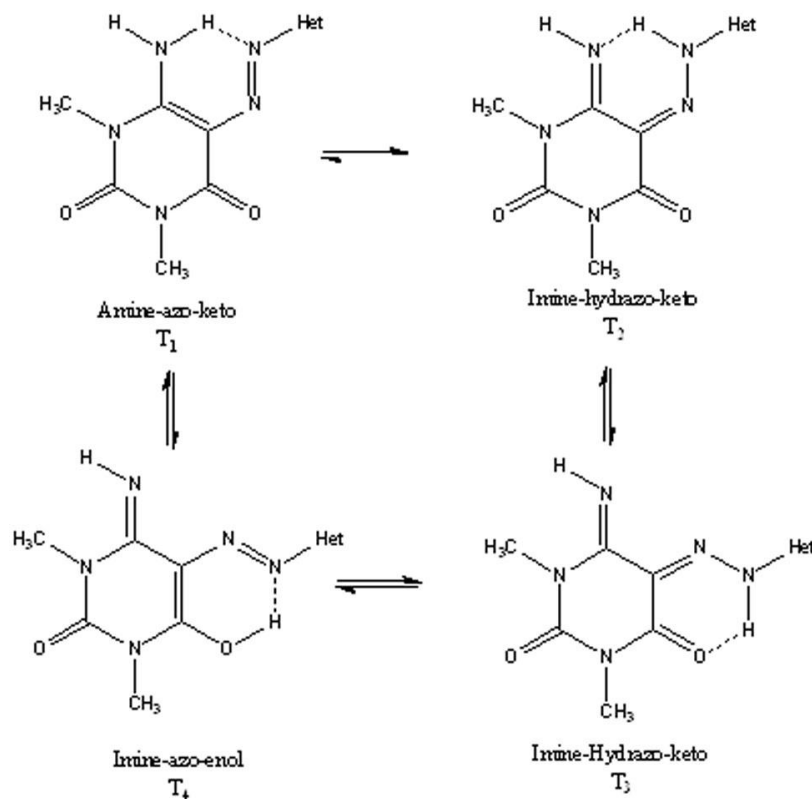
مواد رنگزای آزویی (۵-۹) از جفت‌شدن ۶-آمینو-۱،۳-دی‌متیل‌پیریمیدین-۲،۴- $(H^3, H^1)$ -دی‌ان با نمک‌های دی‌آزونیوم حاصل از مشتقات ۲- آمینوبنزوتیازول در  $\text{pH}=5\text{--}6$  تهیه شدند (شکل ۲). به منظور مقایسه اثرات استخلاف روی طیف‌های جذبی، در تهیه ماده رنگزای ۶ از نمک دی‌آزونیوم حاصل از ۲- آمینوبنزوتیازول استفاده شد. خالص‌سازی مواد رنگزای حاصل از طریق نوبلور کردن در دی‌متیل‌فرمامید خالص انجام شد. ساختار ترکیبات حاصل به کمک طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)، رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و فرابنفش- مرئی (UV-vis) اثبات شدند. شکل ۴ فام مواد رنگزای سنتز شده در حالت جامد را نشان می‌دهد.



شکل ۳: طیف  $^1\text{H NMR}$  ۲- آمینو-۶- اتوکسی بنزوتیازول (ترکیب ۴) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .



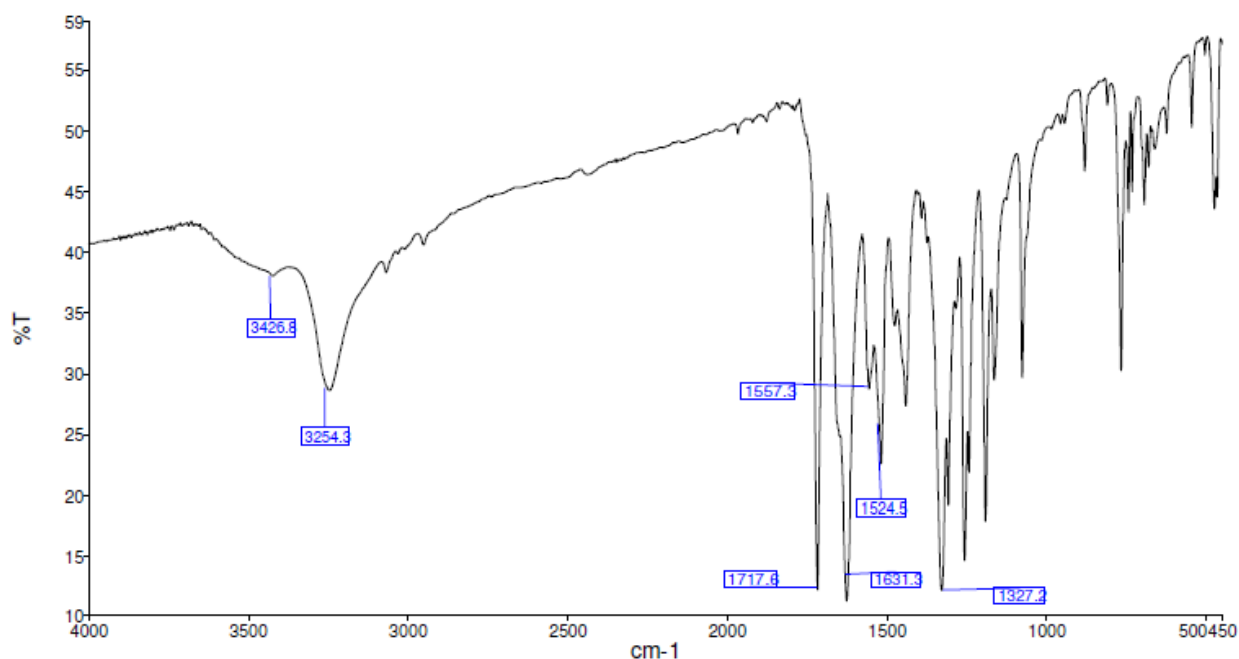
شکل ۴: مواد رنگزای ۵ تا ۹ در حالت جامد.



شکل ۵: ساختارهای توتومری پیشنهاد شده برای مواد رنگزای آزو-آمینو دی-متیل پیریمیدین ۵-۹.

حلقه دی آمینوپیریمیدین در حد فاصل  $1639-1619 \text{ cm}^{-1}$  و  $1721-1717 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب برای  $^2\text{C}=\text{O}$  و  $^4\text{C}=\text{O}$  [۲۵] و پیک گروه آزو در محدوده  $1526-1516 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. ظهور پیک آزو دلیل بر وجود ساختار توتومری آمین-آزو-کتو در حالت جامد می‌باشد (شکل ۵). به عنوان نمونه طیف IR ماده رنگزای (۶) در شکل ۶ نشان داده است. دو پیک گروه‌های کربونیل در  $1718 \text{ cm}^{-1}$  و  $1631 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. این پیک به همراه پیکی که برای گروه آزو در  $1524 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شود به معنای عدم وجود ساختارهای توتومری ایمین-هیدرازو-کتو ( $T_2$  و  $T_3$ ) و ایمین-آزو-انول ( $T_4$ ) در حالت جامد می‌باشند.

مطابق شکل ۵ برای مواد رنگزای تهیه شده می‌توان چهار ساختار توتومری پایدار  $T_1$  (آمین-آزو-کتو)،  $T_2$  (ایمین-هیدرازو-کتو)،  $T_3$  (ایمین-هیدرازو-کتو) و  $T_4$  (ایمین-آزو-انول) پیشنهاد کرد. فرکانس کششی N-H آمین‌های نوع اول معمولاً به صورت دوشاخه در محدوده‌های  $3500$  و  $3300 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند [۲۴]. در حالی که برای مواد رنگزای آزوی سنتز شده در این مقاله، این دو پیک به صورت یک پیک پهن شده و قوی در محدوده  $3270-3225 \text{ cm}^{-1}$  برای گروه  $\text{NH}_2$  موقعیت ۶ حلقه پیریمیدین ظاهر می‌شوند. این جایجایی به سمت فرکانس پایین‌تر گویای این واقعیت است که در حالت جامد، گروه آمینی ذکر شده درگیر پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی با گروه آزو و گروه کتو می‌باشد. همچنین پیک‌های دو گروه کتونی

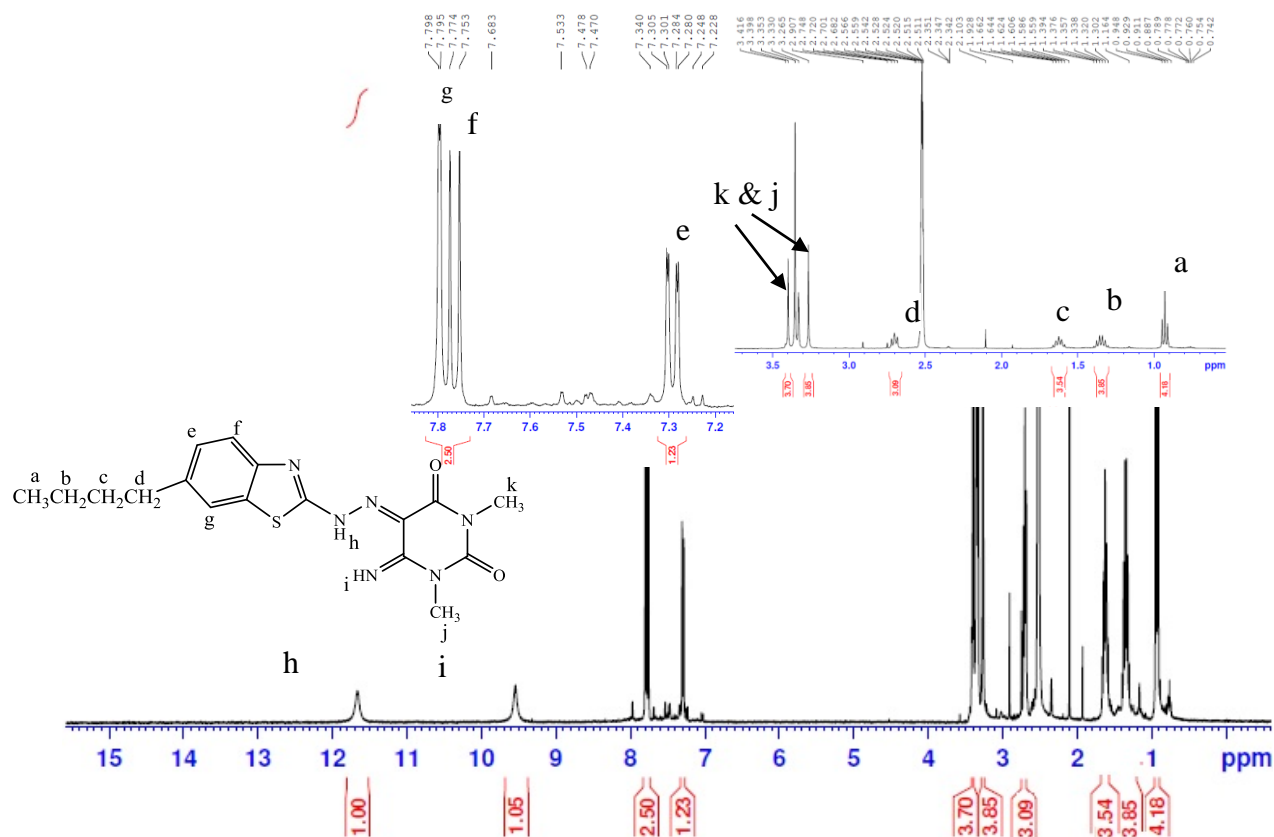


شکل ۶: طیف FT-IR ۶-آمینو-۵-بنزوتیازولیل (آزو)-۱،۳-دی متیل پیریمیدین-۲،۴-(H<sub>1</sub>, H<sub>3</sub>)-دی‌ان (ماده رنگزای ۶).

هیدرازون در این ساختار به دلیل وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی با اتم نیتروژن پوشیده شده و در میدان بالاتری نسبت به پروتون مشابه در ساختارهای هیدرازو-کتو ظاهر می‌شود [۲۹، ۳۰].

به عنوان مثال برای ماده رنگزای ۸ در حلال DMSO-d<sub>6</sub> در دامای اتاق، پیک مربوط به پروتون‌های NH هیدرازون در ۱۱،۶۷ ppm و پیک مربوط به پروتون‌های NH ایمین در ۹،۶۶ ppm ظاهر می‌شوند (شکل ۷). جابجایی شیمیایی سایر پروتون‌های این ترکیب در شکل ۷ به طور دقیق مشخص شده‌اند. به این ترتیب می‌توان گفت که هیچکدام از مواد رنگزای سنتز شده در حالت محلول به شکل توتومرهای آزوی T<sub>1</sub>، T<sub>2</sub> و T<sub>4</sub> وجود ندارند. از طرف دیگر می‌توان نتیجه گرفت که در حالت محلول، با توجه به جابجایی شیمیایی پیک پروتون هیدرازون مواد رنگزای ۹-۵ به صورت شکل توتومری ایمین-هیدرازو-کتو T<sub>2</sub> وجود دارند (شکل ۵). شاهد دیگری که می‌تواند تأییدی بر وجود تنها یک شکل توتومری از مواد رنگزای مذکور در حالت محلول باشد، طیف NMR <sup>13</sup>C هر یک از آنها می‌باشد. منطقی است بپذیریم که اگر بیش از یک شکل توتومری در حالت محلول در حال تعادل باشند، تعداد پیام‌های کربن در طیف باید با تعداد ساختارهایی که هم‌زمان وجود دارند همخوانی داشته باشند. همانطور که در شکل ۸ برای ماده رنگزای ۸ مشاهده می‌شود تعداد پیام‌های طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن (هفده پیک) به نحوی است که دلیل بر وجود تنها یک ساختار در حالت محلول می‌باشد.

به کمک طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و فرابنفش- مرئی (UV-Vis) می‌توان ساختارهای توتومری مواد رنگزای حاصل را در حالت محلول مورد مطالعه قرار داد. طیف <sup>1</sup>H NMR مواد رنگزای ۹-۵ در حلال DMSO-d<sub>6</sub> دو پیک یکتایی پهن را در حد فاصل ۱۱،۷۳-۱۰،۵۹ ppm و ۱۰،۰۰-۹،۴۵ ppm نشان دادند. با توجه به اینکه هر دو پروتون گروه NH<sub>2</sub> در ماده اولیه یکسان بوده و تنها یک پیام برای آنها مشاهده می‌شود [۲۶]، دو دسته شدن پیک پروتون‌های مواد رنگزای را می‌توان به تغییر مکان استقرار آنها نسبت داد. به این ترتیب امکان حضور ساختار توتومری آمین-آزو-کتو T<sub>1</sub> در حالت محلول رد می‌شود. از طرف دیگر با توجه به اینکه انتظار می‌رود هیدروژن مستقر روی OH در گیر پیوند هیدروژنی درون مولکولی در حد فاصل ۱۳،۸۰-۱۳،۵۰ ppm ظاهر شود [۲۷، ۲۸]، ساختار ایمین-آزو-انول T<sub>4</sub> امکان‌پذیر نمی‌باشد. همچنین مطابق گزارش‌های منتشر شده در مراجع پروتون‌های NH هیدرازون مواد رنگزای آزویی در حالتی که با اکسیژن گروه کربونیل مجاور دارای پیوند هیدروژنی باشند (مانند توتومر T<sub>3</sub>) در حد فاصل ۱۶-۱۴ ppm ظاهر می‌شوند [۲۹]. بنابراین ساختار توتومری T<sub>3</sub> نیز در حالت محلول وجود ندارد. براین اساس دو پیک پهن محدوده ۱۱،۷۳-۱۰،۵۹ ppm و ۱۰،۰۰-۹،۴۵ ppm در طیف‌های <sup>1</sup>H NMR ترکیبات سنتز شده در این پژوهش به ترتیب می‌توانند مربوط به پیک پروتون‌های هیدرازون (=N-NH-) و (=NH) (ایمین) متصل به حلقه پیریمیدین مطابق شکل ایمین-هیدرازو-کتو T<sub>2</sub> باشند. پروتون



شکل ۷: طیف <sup>1</sup>H NMR ۶-آمینو-۵- (۶- بوتیل بنزوتیازولیل آزو)- ۱، ۳- دی متیل پیریمیدین-۲، ۴- (H<sup>۱</sup>, H<sup>۳</sup>)-دی‌ان (ماده رنگزای ۸) در حلال DMSO-d<sub>6</sub> در دمای اتاق.

$\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3450 (NH), 1722, 1625 (C=O); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  11.67 (b, 1H, NH), 9.66 (b, 1H, NH), 7.83 (1H), 7.53 (1H), 7.33 (1H), 3.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.19 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.75(2H), 1.26(3H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  13.2(CH<sub>3</sub>), 26.6(CH<sub>2</sub>), 28.53 (CH<sub>3</sub>), 30.3 (CH<sub>3</sub>), 109.4 (C), 119.6 (CH), 119.5 (CH), 123.4 (CH), 126.1 (C), 134.6 (C), 145.3 (C), 155.1 (C=O), 158.2 (C=O), 167.3 (C), 169.1 (C).  
 6-Amino-5-(6-butylbenzothiazolylazo) - 1, 3-dimethyl pyrimidine-2, 4(1H, 3H)-dione (8)  
 Orange crystals (Yield: 78%, Mp: 239–241°C). FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3225 (NH), 1717, 1619 (C=O); 1524(N=N); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  11.65 (b, 1H, NH), 9.53 (b, 1H, NH), 7.83 (d, 1H, J=1.2 Hz), 7.53 (d, 1H, J=8.4 Hz), 7.33 (dd, 1H, J= 8.4, 1.2 Hz), 3.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.70(t, 2H, J=7.6 Hz), 1.60(quin, 2H, J= 8.0 Hz), 1.34(sex, 2H, J= 7.2 Hz), 0.93(t, 3H, J= 7.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  14.29(CH<sub>3</sub>), 22.27(CH<sub>2</sub>), 28.53(CH<sub>2</sub>), 30.1(CH<sub>2</sub>), 33.83 (CH<sub>3</sub>), 35.35 (CH<sub>3</sub>), 112.9 (C), 121.9 (CH), 122.5 (CH), 127.3 (CH), 133.6 (C), 140.3 (C), 149.9 (C), 150.4 (C=O), 150.9 (C=O), 158.6(C), 177.3 (C).  
 6-Amino-5-(6-ethoxybenzothiazolylazo) - 1, 3-dimethyl pyrimidine-2, 4(1H, 3H)-dione (9)  
 Deep orange crystals (Yield: 82%, Mp: 272–273°C). FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3237 (NH), 1718, 1639 (C=O), 1526(N=N); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  11.59 (b, 1H, NH), 9.45 (b, 1H, NH), 7.76 (d, 1H, J= 8.8 Hz), 7.57 (d, 1H, J= 2.4 Hz), 7.05 (dd, 1H, J= 8.8, 2.4 Hz), 4.11(q, 2H, J= 7.2 Hz), 3.31 (s,

مشخصات طیفی کلیه مشتقات تهیه شده به شرح زیر می باشد:

6-Amino-5-(6-chlorobenzothiazolylazo) - 1, 3-dimethyl pyrimidine-2, 4(1H, 3H)-dione (5)  
 Light orange crystals (Yield: 77%, Mp: 237–238 °C). FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3270 (NH), 1721, 1623 (C=O), 1516(N=N); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  11.72 (b, 1H, NH), 10.0 (b, 1H, NH), 8.13 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 7.84 (d, 1H, J = 8.4 Hz), 7.48 (dd, 1H, J = 8.4, 2.0 Hz), 3.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.25 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  28.52 (CH<sub>3</sub>), 29.95 (CH<sub>3</sub>), 110.3 (C), 135.5(C), 120.1 (CH), 125.2 (CH), 125.5 (CH), 149.4 (C), 153.1 (C), 155.4 (C=O), 158.1 (C=O), 160.1(C), 171.2 (C).  
 6-Amino-5-(benzothiazolylazo) - 1, 3-dimethyl pyrimidine-2, 4(1H, 3H)-dione (6)  
 Orange crystals (Yield: 85%, Mp: 267–269 °C). FT-IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3254 (NH), 1717, 1631 (C=O), 1524(N=N); <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  11.73 (b, 1H, NH), 9.59 (b, 1H, NH), 7.98 (d, 1H, J = 7.2 Hz), 7.87 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 7.46 (dd, 1H, J = 8.0, 7.6 Hz), 7.37 (dd, 1H, J = 7.2, 7.6 Hz), 3.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.27 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  28.50 (CH<sub>3</sub>), 29.98 (CH<sub>3</sub>), 110.0 (C), 119.7 (CH), 119.9 (CH), 124.8 (CH), 125.6 (CH), 133.7 (C), 150.2 (C), 154.3 (C=O), 159.1 (C=O), 163.1 (C), 172.2 (C).  
 6-Amino-5-(6-ethylbenzothiazolylazo) - 1, 3-dimethyl pyrimidine-2, 4(1H, 3H)-dione (7)  
 Orange crystals (Yield: 85%, Mp: 266–268 °C). FT-IR (KBr):

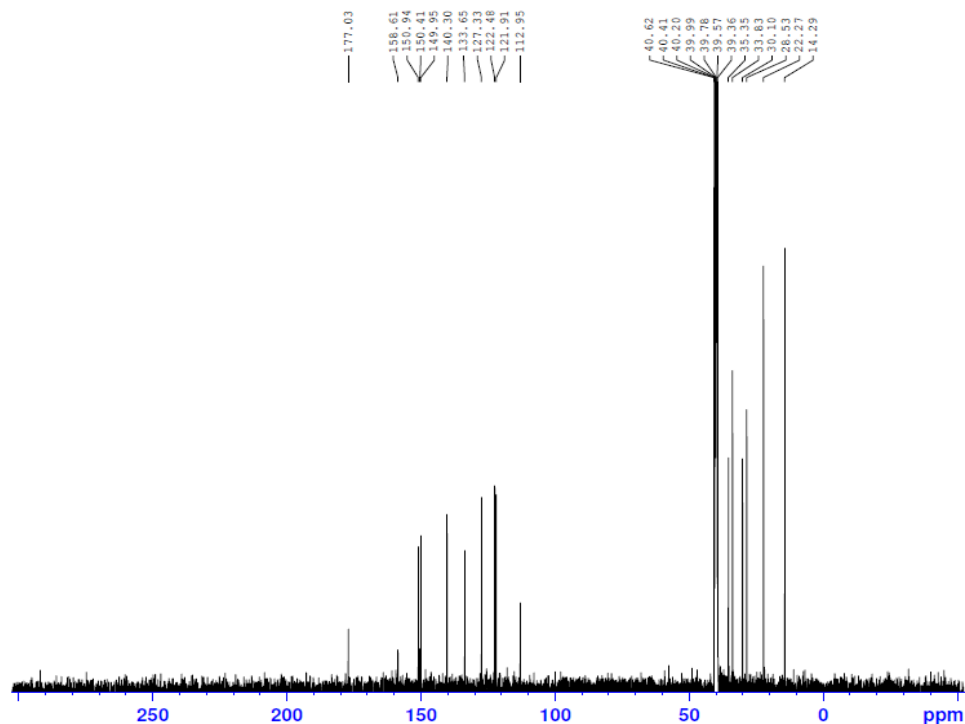
DMF،  $\text{CH}_3\text{CN}$  و  $\text{CHCl}_3$  و دو حلال قطبی پروتون‌دار ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  و  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) در غلظت‌های تقریبی  $10^{-4}$  مولار مورد بررسی قرار گرفتند. مواد رنگزای تهیه شده در DMSO کاملاً محلول می‌باشند. بنابراین یک محلول غلیظ از هر ماده رنگزا در DMSO تهیه و سپس محلول‌های رقیق‌تر در حلال‌های مختلف از این محلول مادر تهیه شدند. اندازه‌گیری‌ها در گستره طول موج ۳۵۰-۶۰۰ nm انجام شدند. نتایج در جدول ۱ آورده شده‌اند.

$3\text{H, CH}_3$ , 3.26 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38(t, 3H,  $J=7.2$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  15.1( $\text{CH}_3$ ), 29.4 ( $\text{CH}_3$ ), 30.1 ( $\text{CH}_3$ ), 65.2( $\text{CH}_2$ ), 110.4 (C), 118.8 (CH), 119.4 (CH), 122.3 (CH), 127.3 (C), 135.1 (C), 145.4 (C), 154.3 (C=O), 157.8 (C=O), 165.4(C), 169.1 (C).

### ۳-۳- خواص حلال‌پوشی مواد رنگزای (۵-۹)

حلال‌پوشی مواد رنگزای سنتز شده با توجه به تغییرات طول موج جذبی بیشینه آنها در چهار حلال قطبی بدون پروتون ( $\text{DMSO}$ ،

Sample code: A22 (Rofchahi)



شکل ۸: طیف  $^{13}\text{C}$  NMR (۱۰۰ MHz) ۶-آمینو-۵- (۶- بوتیل بنزوتیازولیل آزو) -۱، ۳- دی متیل پیریمیدین-۲، ۴- ( $H^3, H^1$ )-دی‌آن (ماده رنگزای ۸) در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  در دمای اتاق.

جدول ۱: تاثیر حلال‌های مختلف بر روی طول موج ( $\lambda_{\text{max}}$ , nm) جذبی رنگزاهای (۵) - (۹).

ماده رنگزا	DMSO	DMF	استونیتریل	کلروفرم	اتانل	اسید استیک
	$\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon^a)$					
۵	s, ۴۲۳ (۳,۷۹) ۴۳۰	s, ۴۱۹ (۳,۷۷) ۴۳۰	(۳,۸۰) ۴۲۲	(۳,۹۸) ۴۲۴	s, ۴۰۲ (۴,۰۳) ۴۳۲	s, ۴۱۸ (۳,۷۳) ۴۲۹
۶	s, ۴۰۱ (۴,۰۰) ۴۳۷	s, ۴۰۱ (۴,۳۰) ۴۳۴	s, ۴۰۳ (۴,۲۷) ۴۳۳	s, ۳۹۹ (۴,۲۸) ۴۳۱	s, ۴۰۲ (۴,۰۵) ۴۳۱	s, ۴۰۳ (۳,۹۵) ۴۴۰
۷	s, ۴۲۴ ۴۴۶ (۴,۱۳)	s, ۴۰۸ ۴۴۸ (۴,۱۱)	s, ۴۰۵ ۴۴۴ (۴,۱۱)	s, ۴۲۹ ۴۴۵ (۴,۰۶)	s, ۴۱۸ ۴۳۹(۴,۰۵)	s, ۴۱۶ ۴۵۷ (۴,۲۲)
۸	s, ۴۰۷ ۴۴۷ (۴,۱۲)	s, ۴۰۷ ۴۴۶ (۴,۱۲)	۴۴۱ (۴,۱۲)	s, ۴۰۷ ۴۴۸ (۴,۲۱)	s, ۴۱۱ ۴۴۵ (۴,۲۰)	s, ۳۹۴ ۴۳۱ (۴,۱۱)
۹	s, ۴۲۰ ۴۴۹ (۳,۸۷)	s, ۴۲۰ ۴۴۷ (۳,۸۰)	s, ۴۲۴ ۴۴۳ (۳,۸۶)	s, ۴۴۱ ۴۶۰ (۴,۰۹)	s, ۴۲۷ ۴۴۶(۳,۸۳)	s, ۴۲۴ ۴۵۳ (۳,۷۹)

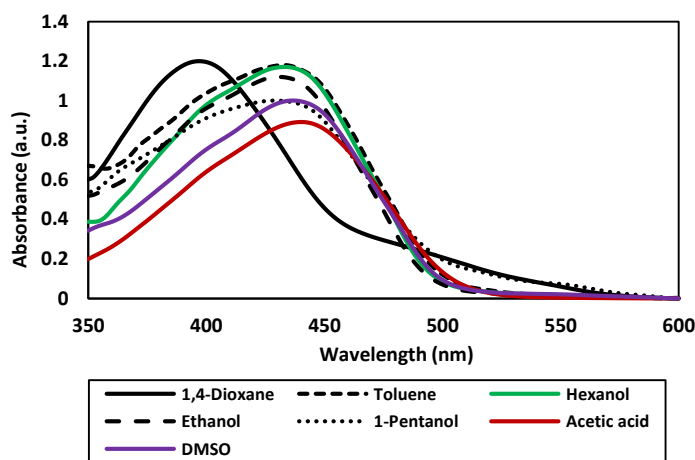
s=Shoulder

$^a\epsilon$  = molar absorption coefficient,  $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ .

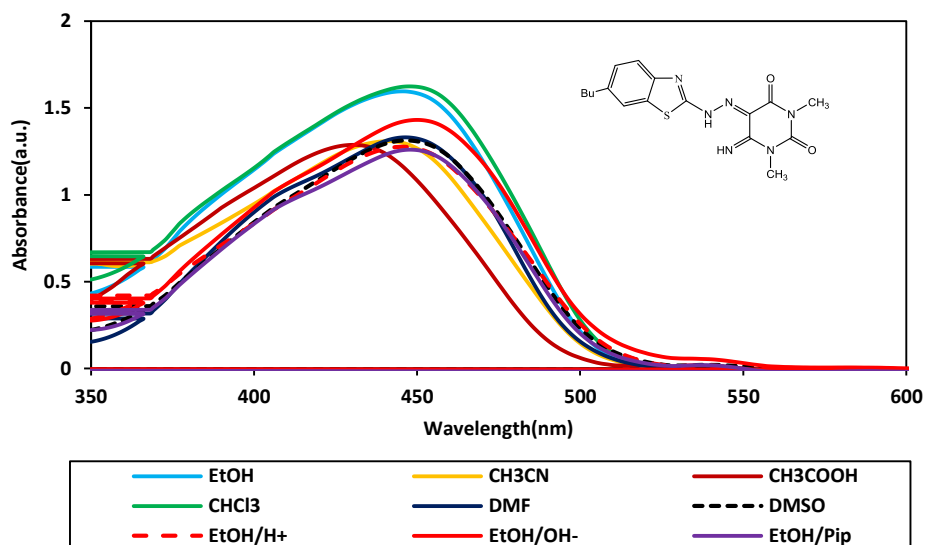


پروتون دهنده‌گی یا جذب پروتون از طرف حلال تأثیر چندانی بر طیف جذبی ماده رنگزای ذکر شده ندارد. این پدیده را می‌توان ناشی از وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی در ساختار ماده رنگزای نسبت داد که تحت تأثیر حلال قطبی اعم از بدون پروتون و یا پروتون‌دار قرار نمی‌گیرد. اما در حلال‌های غیر قطبی نظیر ۱، ۴-دی اکسان و تولوئن در مقایسه با حلال‌های قطبی جابجایی آبی در طول موج جذبی مشاهده می‌شود. این پدیده را می‌توان به ماهیت پدیده جابجایی بار در انتقال  $\pi-\pi^*$  نسبت داد که در آن حلال‌های قطبی باعث پایدارتر شدن اولین حالت برانگیخته انتقال الکترونی و در نتیجه جابجایی قرمز می‌شوند [۳۱]. ناحیه جذبی دوم را می‌توان به انتقالات  $n-\pi^*$  نسبت داد که در برخی موارد ممکن است با انتقالات  $\pi-\pi^*$  آنچنانکه برای ماده رنگزای ۸ در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، هم‌پوشانی کند [۳۲].

برای ترکیبات مواد رنگزا دو ناحیه جذبی در حداصل ۴۴۱-۳۹۴ و ۴۶۰-۴۲۹ دیده می‌شوند. در برخی موارد این دو ناحیه جذبی به صورت یک پیک کاملاً پهن و یا یک پیک پهن و یک شانه ظاهر می‌شوند. پیک مربوط به طول موج پایین تر را می‌توان به انتقالات  $\pi-\pi^*$  نسبت داد که در طی آن الکترون‌های  $\pi$  در طول کل مولکول جریان می‌یابند و با انتقال بار (CT) قابل توجهی همراه است. پهنای این پیام و نیز حساسیت آن به نوع حلال به خوبی بیانگر نوع انتقالات مربوط به آن است. به این منظور اثر حلال‌های قطبی بدون پروتون (دی متیل سولفوکسید)، قطبی پروتون‌دار (اسید استیک، ۱-پنتانول، اتانول و ۱-هگزانول) و غیرقطبی (تولوئن و ۱، ۴-دی اکسان) روی تغییرات طیف جذبی ماده رنگزای ۷ مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، تغییراتی چندانی در طول موج جذبی در حلال‌های قطبی دیده نمی‌شود و توانایی



شکل ۹: مقایسه طیف جذبی ماده رنگزای آزویی ۷ در حلال‌های قطبی و غیرقطبی.



شکل ۱۰: طیف جذبی ماده رنگزای ۸ در حلال‌های مختلف و در شرایط اسیدی و بازی.

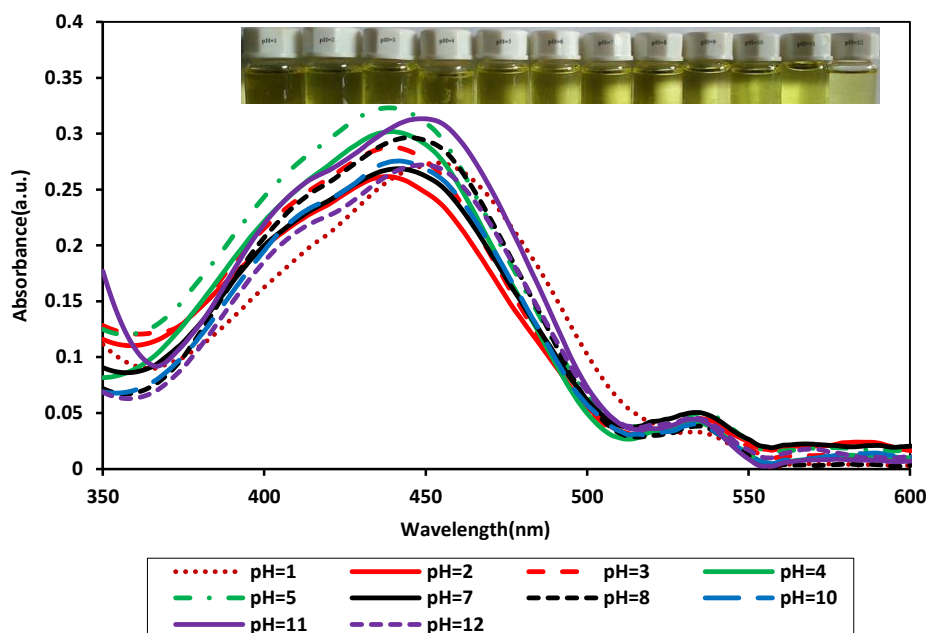
مشاهده می‌شود تغییر عمده‌ای در اثر تغییر pH در نوار جذبی مواد رنگزا دیده نمی‌شود و مشابه طیف جذبی در حلال‌های مختلف است. همان‌طور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، فام محلول ماده رنگزا نیز بدون تغییر باقی‌مانده است.

تفاوت اندک در مقدار  $\lambda_{max}$  محلول‌های مواد رنگزای مختلف را می‌توان به الکترون‌کشدگی و یا الکترون‌دهندگی استخلاف‌های روی حلقه فنیل بخش دی‌آزوتی شونده آن‌ها نسبت داد. جدول ۱ بیشینه طول موج جذبی در ناحیه مرئی را برای مواد رنگزای ۹-۵ نشان می‌دهد. همچنانکه دیده می‌شود وجود گروه‌های الکترون‌دهنده اتیل، بوتیل و اتوکسی روی حلقه بنزن برای مواد رنگزای ۸، ۷، ۹ و تا حدودی موجب جابجایی باتوکرومیک طول موج جذبی در تمام حلال‌ها در مقایسه با گروه الکترون‌کشنده کلرو (ماده رنگزای ۵) شده است. به عنوان مثال ماده رنگزای ۹ با استخلاف اتوکسی در موقعیت ۶ بخش بنزوتیاریول، دارای  $\lambda_{max} = +19$  nm نسبت به ترکیب (۵) و  $\lambda_{max} = +12$  nm نسبت به ماده رنگزای ۶ در حلال دی‌متیل سولفوکسید می‌باشد.

ضریب جذب مولی مربوط به جذب اصلی مواد رنگزای تهیه شده در حلال‌های مختلف در جدول ۱ آورده شده‌اند. نظیر آنچه در مورد بیشینه طول موج جذبی دیده می‌شود، ضرایب جذب مولی نیز تحت تاثیر حلال و استخلاف قرار می‌گیرند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مواد رنگزا با استخلاف الکترون‌دهنده ضرایب جذب مولی بالاتری را در مقایسه با استخلاف الکترون‌کشنده کلر به خود اختصاص می‌دهند.

با توجه به نتایج جدول ۱ تأثیر قطبیت حلال‌ها در تغییرات طول موج جذبی چندان قابل توجه نمی‌باشد و تغییرات طول موج برجسته‌ای در طیف جذبی هر یک از مواد رنگزا با تغییر قطبیت حلال‌ها دیده نمی‌شود. تغییرات اندک بیشینه طول موج جذبی ضمن تغییرات قطبیت و خاصیت حلال‌ها وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی را با توجه به ساختار توتومری T<sub>2</sub> در این ترکیبات قویاً تایید می‌کند. به عنوان مثال شکل ۱۱ طیف ناحیه مرئی ماده رنگزای ۸ را در حلال‌های مختلف و تحت شرایط اسیدی و بازی (حضور یون هیدروکسید و پی‌پیریدین) نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل نمایان است، این ماده رنگزا دو بیشینه جذب در ۴۰۷ nm و ۴۴۷ nm (DMSO)، ۴۴۷ nm (DMF)، ۴۲۴ nm و ۴۴۳ nm (CH<sub>3</sub>CN)، ۴۴۱ nm و ۴۶۰ nm (CHCl<sub>3</sub>)، ۴۲۷ nm و ۴۴۶ nm (EtOH)، ۴۲۴ nm و ۴۵۳ nm (CH<sub>3</sub>COOH)، ۴۱۲ nm و ۴۴۶ nm + EtOH + چند قطره اسید هیدروکلریک ۰٫۱ M، ۴۰۸ nm و ۴۵۰ nm + EtOH + چند قطره هیدروکسید سدیم ۰٫۱ M و ۴۱۱ nm و ۴۴۸ nm + EtOH + چند قطره پی‌پیریدین) نشان می‌دهد.

شاهد دیگر برای وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی قوی در ساختارهای مواد رنگزای سنتز شده، مشاهده رفتار جذبی مواد رنگزا در محلول‌های بافر در محدوده pH اسیدی تا بازی (۱۲-۱) است. شکل ۶ طیف جذبی ماده رنگزای ۶-آمینو-۵-بوتیل بنزوتیازولیل (آزو)-۱، ۳-دی‌متیل‌پیریمیدین-۲، ۴- $(H^+$ ،  $H^+$ )-دی‌ان (۸) را در گستره pH از اسیدی تا بازی قوی نشان می‌دهد. همان‌طور که



شکل ۱۱: طیف جذبی ماده رنگزای ۸ در pH های مختلف.

ایجاد و مقدار ۵۰ میکرولیتر از محلول نمونه به حفره‌ها اضافه شد. صفحات به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد انکوباتور شد. پس از این مدت قطر منطقه عدم رشد به صورت هاله اطراف صفحه برای هر یک از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای مقایسه با آنتی‌بیوتیک‌هایی که به طور معمول استفاده می‌شود، تتراسایکلین و پنی‌سیلین اضافه شدند. اگرچه تقریباً تمامی ترکیبات در غلظت‌های ۱۵۰ µg/ml و بالاتر از خود فعالیت ضد باکتری نشان دادند. اما این فعالیت ضد میکروبی در مقابل باکتری سودوموناس آرتوژناز (PS) بسیار خوب و در حد آنتی‌بیوتیک‌های تتراسایکلین و پنی‌سیلین مشاهده شد (شکل ۱۲). در این میان دو ماده رنگزای ۷ و ۹ فعال‌ترین ترکیبات بوده و در مقایسه با آنتی‌بیوتیک‌های استفاده شده، نتایج قابل قبولی را از خود نشان دادند.

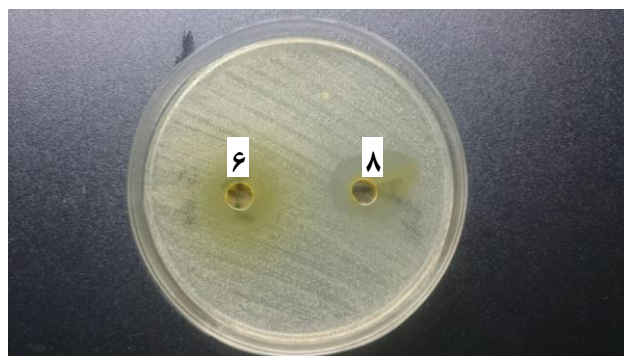
#### ۴- بررسی فعالیت ضد میکروبی مواد رنگزای سنتز شده

فعالیت ضد میکروبی مواد رنگزای سنتز شده بر روی باکتری‌های گرم مثبت باسیلوس سابیتیلیس (BS) و استاف اورئوس (SA) و باکتری‌های گرم منفی سودوموناس آرتوژناز (PS) و اشرشیاکلی (EC) بررسی شد. تمامی محیط کشت‌ها بر طبق دستورالعمل شرکت سازنده ساخته شد. اندازه‌گیری‌ها به روش چاهک انجام شدند و میزان قطر منطقه عدم رشد به صورت هاله‌ای اطراف صفحه، موثر بودن خاصیت ضد میکروبی را نشان می‌دهد. برای تعیین فعالیت ضد میکروبی مواد رنگزای سنتز شده، غلظت‌های ۷۵، ۱۵۰ و ۱۵۰ µg/ml در حلال DMSO بر روی باکتری‌های مختلف به کار رفته شد (جدول ۲). با استفاده از یک لوله شیشه‌ای ضد عفونی شده با قطر ۵ میلی‌متر حفره‌هایی در سطح صفحه

جدول ۲: فعالیت ضد میکروبی مواد رنگزای سنتز شده بر روی باکتری‌های مختلف (اندازه هاله ایجاد شده بر حسب میلی‌متر می‌باشد).

غلظت باکتری (µg/ml)												
۲۰۰				۱۵۰				۷۵				
E. coli	Ps. aeruginosa	S. aureus	B. subtilis	E. coli	Ps. aeruginosa	S. aureus	B. subtilis	E. coli	Ps. aeruginosa	S. aureus	B. subtilis	ترکیب
۱۳	۱۸	۱۵	۱۴	۹	۱۵	۱۲	۱۲	۷	۱۵	- <sup>a</sup>	۱۱	۵
۱۴	۱۹	۲۰	۱۲	۸	۱۵	۱۲	۱۱	۸	۱۵	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	۶
۱۳	۲۰	۱۱	۱۰	۱۰	۱۸	۱۰	۸	۸	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	۷
۱۳	۱۸	۱۸	۱۷	۹	۱۶	۱۰	۱۵	- <sup>a</sup>	۱۶	- <sup>a</sup>	۱۲	۸
۱۵	۲۳	۱۶	۱۱	۱۰	۲۰	۱۲	۸	- <sup>a</sup>	۱۵	۹	- <sup>a</sup>	۹
۲۳	۲۴	- <sup>b</sup>	۲۱	۲۷	۲۱	- <sup>b</sup>	۱۹	۱۹	۱۸	- <sup>b</sup>	۱۴	تتراسایکلین
۲۶	۲۹	- <sup>b</sup>	۱۶	۲۳	۲۴	- <sup>b</sup>	۱۲	۱۶	۱۷	- <sup>b</sup>	۸	پنی‌سیلین

<sup>a</sup> مقاوم <sup>b</sup> اندازه گیری نشده است



شکل ۱۲: میزان قطر منطقه عدم رشد به صورت هاله‌ای در اطراف صفحه برای مواد رنگزای ۶ و ۸ در مقابل باکتری سودوموناس آرتوژناز.

هیدروژنی درون مولکولی قوی، با تغییر اسیدیته محلول‌های مواد رنگزا، تغییر چندانی در طول موج جذبی آنها مشاهده نشد. همچنین مواد رنگزای آزو تهیه شده فعالیت ضد میکروبی قابل قبولی را خصوصاً در مقابل باکتری سودوموناس آرتوژناز از خود نشان دادند.

#### تشکر و قدردانی

این پروژه از طریق پژوهانه دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان به شماره قرار داد ۱۷/۲۰/۵/۳۷۰۴ تامین اعتبار شده است. همچنین از خانم دکتر فاطمه اسدی رحمانی مسئول آزمایشگاه تحقیقاتی گروه میکروبیولوژی دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان به دلیل راهنمایی‌های بی‌دریغ ایشان سپاسگزاریم.

#### ۵- نتیجه گیری

چهار مشتق ۲-آمینوبنزنوتیازول دارای استخلاف کلر، اتیل، بوتیل و اتوکسی از واکنش مشتقات آنیلین مربوطه با تیوسیانات سدیم در حضور برم در دمای اتاق تهیه شد. سپس هریک از آنها در حضور نیتروزیل اسید سولفوریک به نمک دی‌آزونیم تبدیل و با ۱، ۳-دی متیل پیریمیدین-۲، ۴-(H<sub>3</sub>, H<sub>1</sub>)-دی‌آن جفت و مواد رنگزای آزو مربوطه تهیه و خالص‌سازی شدند. ساختار شیمیایی تمام ترکیبات سنتز شده با استفاده از داده‌های طیفی تعیین شدند. در ادامه اثرات حلال‌های قطبی پروتون‌دار و بدون پروتون و pH روی طیف جذبی این مواد رنگزا در ناحیه مرئی مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان دادند که در حلال‌های مختلف این مواد رنگزا فقط به یک شکل توتومری ایمین-هیدرازو-کتو T2 وجود دارند. به دلیل وجود پیوند

#### ۵- مراجع

1. R. H. Wardman, An Introduction to Textile coloration: principles and practice, John Wiley & Sons Ltd, 2018, 113.
2. ع. مرادی روفچاهی. سنتز تعدادی از مواد رنگزای آزوی جدید مشتق شده از ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲(H<sub>1</sub>)-آن: تعیین ساختار، حلال‌پوشی و خواص طیف‌سنجی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶)، ۱۱، ۲۱۳-۲۰۳.
3. ع. مرادی روفچاهی، م. ر. یزدانبخش. سنتز جفت شونده‌های انولی ۶-هالو-۴-هیدروکسی-۲-کینولون و مواد رنگزای آزوی جدید برپایه آنها. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۸۹)، ۴، ۹۰-۸۳.
4. W. Herbst, K. Hunger, Industrial organic pigments, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 3<sup>rd</sup> Ed., 2004, 216-235.
5. O. R. Fennema, Food chemistry, Marcel Dekker Inc. New York, 3<sup>rd</sup> Ed., 1996, 706-714.
6. G. Hallas, J. H. Choi, Synthesis and properties of novel aziridinyl azo dyes from 2-aminothiophenes-Part 2: Application of some disperse dyes to polyester fibres. *Dyes Pigm.* 40 (1999), 119-129.
7. M. A. Weaver, L. Shuttleworth, Heterocyclic diazo components. *Dyes Pigm.* 3 (1982), 81-121.
8. A. Manvar, A. Bavishi, A. Radadiya, J. Patel, V. Vora, N. Dodia, K. Rawal, A. Shah, Diversity oriented design of various hydrazides and their in vitro evaluation against Mycobacterium tuberculosis H37Rv strains, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 21 (2011), 4728-4731.
9. آ. یحیی‌زاده، ح. یوسفی، ز. نژادمهدی‌پور. سنتز، شناسایی طیفی و فعالیت ضد میکروبی رنگزاهای هتاریل‌آزوبندول جدید از برخی مشتقات ۲-آمینوبنزنوتیازول. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۴)، ۹، ۱۳۳-۱۲۵.
10. H. F. Rizk, S. A. Ibrahim, M. A. El-Borai, Synthesis, fastness properties, color assessment and antimicrobial activity of some azo reactive dyes having pyrazole moiety. *Dyes Pigm.* 122(2015), 86-92.
11. E. O. Moradi Rufchahi, H. Pouramir, M. R. Yazdanbakhsh, H. Yousefi, M. Bagheri, M. Rassa, Novel azo dyes derived from 8-methyl-4-hydroxyl-2-quinolone: Synthesis, UV-vis studies and biological activity. *Chin. Chem. Lett.* 24 (2013), 425-428.
12. 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), 373-388.
13. N. Ertan, F. Eyduran, The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra. *Dyes Pigm.* 27 (1995), 313-320.
14. M. S. Masoud, S. A. Abou El-Enein, M. E. Ayad, A. S. Goher, Spectral and magnetic properties of phenylazo-6-aminouracil complexes. *Spectrochimica Acta Part A.* 60 (2004), 77-87.
15. Z. Seferoğlu, N. Ertan, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some new phenylazo-6-aminouracil. *Cent. Eur. J. Chem.* 6 (2008), 81-88.
16. M. R. Yazdanbakhsh, M. Abbasnia, M. Sheykhan, L. Ma'mani, Synthesis, characterization and application of new azo dyes derived from uracil for polyester fibre dyeing. *J. Mol. Struct.* 977 (2010), 266-273.
17. D. Debnath, S. Roy, B. Li, Ch. Lin, T. K. Misra, Synthesis, structure and study of azo-hydrazone tautomeric equilibrium of 1,3-dimethyl-5-(aryloxy)-6-amino-uracil derivatives, *Spectrochimica Acta Part A.* 140 (2015), 185-197.
18. H. Yousefi, A. Yahyazadeh, M. R. Yazdanbakhsh, M. Rassa, E. O. Moradi-e-Rufchahi, Synthesis, spectral features and biological activity of some novel hetarylazo dyes derived from 6-amino-1, 3-dimethyluracil. *J. Mol. Struct.* 1015(2012), 27.
19. C. Cooper, Organic chemist's desk reference, Second Ed., CRC Press, Taylor and Francis Group, 2011, 243.
20. E. O. Moradi Rufchahi, H. Yousefi, M. Mohammadinia, Synthesis and spectral properties of some azo disperse dyes containing a benzothiazole moiety. *J. Mol. Liq.* 188 (2013), 173-177.
21. P. Jimonet, F. Audiau, M. Barreau, J.-Ch. Blanchard, A. Boireau, Y. Bour, Riluzole series: synthesis and in vivo "Antigliutamate" activity of 6-substituted-2-benzothiazolamines and 3-Substituted-2-imino-benzo-thiazolines. *J. Med. Chem.* 42

- (1999), 2828-2843.
22. M. F. Sartori, Spectral and fastness properties of benzothiazolylazo dyes. *J.S.D.C.* 83 (1967), 144-146.
23. C. F. H. Allen, J. Van Allan, 2-Amino-6-methyl benzo thiazole, *Org. Synth.* 22 (1942), 16.
24. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz, J. R. Vyvyan, Introduction to spectroscopy, Fifth Edition, 2015, Cengage Learning, p. 74.
25. J. Ruiz-Sanchez, E. Colacio-Rodriguez, J.M. Salas-Peregrin, M.A. Romero- Molina, Thermal decomposition of 6-amino-1,3-dimethyl-5-phenylazouracil complexes of Co(II), Ni(II), Cu(I) and Ag(I). *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 9 (1986), 159-170.
26. Spectral Database for Organic Compounds SDBS, [http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_disp.cgi?sdbno=12151\(C6H9N3O2\)](http://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_disp.cgi?sdbno=12151(C6H9N3O2)), accessed online may 2018.
27. R. Jones, A. J. Ryan, S. Sternhell, S. E. Wright, The structures of some 5-pyrazolones and derived 4-arylazo-5-pyrazolones. *Tetrahedron*, 19 (1963), 1497-1502.
28. F. A. Snavely, C. H. Yoder, A study of tautomerism in arylazopyrazolones and related heterocycles with nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Org. Chem.*, 33 (1968), 513-515.
29. L. A. Fedorov, NMR spectroscopy of azo dyes, *Russian Chemical Reviews.* 57(1988), 1643-1669.
30. E. O. Moradi Rufchahi, A. Ghanadzadeh Gilani, V. Taghvaei, R. Karimi, N. Ramezanzade, Synthesis, structural elucidation, solvatochromism and spectroscopic properties of some azo dyes derived from 6-chloro-4-hydroxyquinoline-2(1H)-one. *J. Mol. Struct.* 1108 (2016), 623-630.
31. B. Đ. Božić, A. S. Alimmari, D. Ž. Mijin, N. V. Valentić, G. S. Ušćumlić, Synthesis, structure and solvatochromic properties of novel dyes derived from 4-(4-nitrophenyl)-3-cyano-2-pyridone. *J. Mol. Liq.* 196 (2014), 61-68.
32. C. Toro, A. Thibert, L. de Boni, A.E. Masunov, F.E. Hernandez, Fluorescence emission of disperse red 1 in solution at room temperature. *J. Phys. Chem. B.* 112(2008), 929-937.