وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه رنگ

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی علوم و فناوری رنگ/ ۱۴ (۱۳۹۹)، ۱۰۴ـ۹۷
نوع مقاله: پژوهشی
20.1001.1.17358779.1399.14.2.2.2

نشریه علمی علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

سنتز، شناسایی طیفی و بررسی خواص زیستی برخی از مواد رنگزای آزو و کمپلکس آزو- فلزی جدید کبالت (II)، نیکل (II) و مس (II) بر پایه ترکیب ۴، ۶-دی هیدرو پیریمیدین

بهمن شریف‌زاده[1*]، حسام‌الدین یوسفی[2]، آرش تحویلی[3]

۱ـ استادیار گروه علوم مهندسی، دانشکده فنی و مهندسی شرق، دانشگاه گیلان، رودسر، ایران، صندوق پستی: ۹۸۵۶۶- ۴۴۹۱۸
۲ـ دکتری شیمی آلی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۳۳۶۹۷-۴۱۹۳۸
۳ـ مربی، گروه مهندسی نساجی، دانشکده شهید چمران، دانشگاه فنی و حرفه‌ای استان گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۵۶۳۸۴-۴۱۹۳۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۳/۷ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۷/۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۹/۵/۱

چکیده

خواص مهندسی و زیستی پیریمیدین‌ها، شیمیدان‌ها را در توسعه شیمی این ترکیبات به عنوان مواد رنگزا و ترکیبات کمپلکسی آلی - فلزی ترغیب نموده است. کمپلکس‌های آزو- فلز در پلی آمید، پروتئین‌ها و سایر مواد مهندسی نقش بسزایی دارند و بسته به فلزات و لیگاندهایشان فام‌های متنوع از زرد تا سبز و مشکی را دارند. در این تحقیق برای اولین بار ابتدا تعدادی از ترکیبات آزو با جفت‌شدن ۴، ۶ - پیریمیدین‌ها و آمین‌های حلقوی غیرآروماتیک سنتز و سپس از آنها به عنوان پیش‌ماده جهت سنتز ترکیبات آلی- فلزی کبالت (II)، نیکل (II)، و مس (II) استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که برخی از فلزات مانند مس (II) علاوه بر کئوردینه شدن با گروه آزو و گروه هیدروکسی پیریمیدین، با دیگر اتم‌های نیتروژن و اکسیژن موجود در حلقه پیریمیدین با نسبت (۳:۲) وارد واکنش شده است. ساختار ترکیبات تهیه شده به کمک روش‌های دستگاهی و عنصری شناسایی و اثبات گردید. همچنین خواص ضدباکتریایی ترکیبات ساخته شده مورد بررسی قرار گرفت که ترکیبات دارای استخلاف‌های الکترون‌دهنده مانند متیل، خواص امیدوارکننده‌ای را نشان دادند.

واژه‌های کلیدی: مواد رنگزای آزو، کمپلکس‌های آزو- فلزی، ۴، ۶ - دی هیدروکسی پیریمیدین، خواص زیستی، سنتز.

Synthesis, Spectral Characterization and Evaluation of Biological Effect of Some New Azo and Azo-Metal Complexes with Co^{+2}, Ni^{+2} and Cu^{+2} Derived from 4, 6-Dihydroxy Pyrimidine

B. Sharifzadeh[1*], H. Yousefi[2], A. Tahvili[3]

1- Department of Engineering Science, Faculty of Engineering, East Guilan, University of Guilan, P. O. Box: 44918-98566, Roodsar, Iran
2- Faculty of Basic Sciences, University of Guilan, P. O. Box: 41938-33697, Rasht, Iran
3- Department of Textile Engineering, Faculty of Chamran, Rasht Branch, Technical and Vocational University (TUV), P. O. Box: 41931-56384, Guilan, Iran

Received: 28-05-2019 Accepted: 24-09-2019 Available online: 22-07-2020

Abstract

Engineering and biological properties of pyrimidines have stimulated chemists to develop the chemistry of these compounds as dyes and organic-metal complexes. Metal complexes of monoazo compounds are principally useful as metal complexes for dyeing of protein, polyamide and engineering materials and Countless shades from greenish yellow to deep black can be generated, depending upon the metal, the dye ligands, and the combination of dye ligands in mixed complex dyes. In this research for the first time a number of new azo dyes were synthesized by coupling 4, 6- dihydroxy pyrimidine with diazotized heterocyclic aromatic and nonheterocyclic aromatic amines. Then one of the synthesized dyes and also 4, 6-dihydroxy pyrimidine was used as ligands to preparing some new Azo and Azo-metal (Cupper (II), Nickel (II) and cobalt (II)) complexes. Studies have shown that some metals such as Copper (II) reacts with the other nitrogen and oxygen atoms in the pyrimidine ring at a ratio of (3: 2) in addition to the covalent coordination with the azo group and the hydroxy pyrimidine group. The structures of all synthesized compounds were confirmed by instrumental and elemental analysis (C.H.N.). The antibacterial activity of the selected products was examined. Some products contain donor group like methyl exhibit promising activities. J. Color Sci. Tech. 14(2020), 97-104©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Azo dye, Azo-Metal complex, 4, 6- Dihydroxy pyrimidine, Biological properties, Synthesis.

***Corresponding author: Sharifzadeh@guilan.ac.ir**

۱ــ مقدمه

فام به معنی عام و مواد رنگزا به معنی خاص از جنبه‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی، زیستی و روانشناسی در دنیای جدید امروزی تأثیر شگرفی دارند. تحقیقات درباره مواد رنگزا تا اوایل قرن بیستم بیشتر روی سنتز این مواد برای رنگرزی الیاف متمرکز بود، اما امروزه دامنه و مرزی نمی‌شناسد و در تمام زمینه‌های گوناگون زندگی جدید رسوخ کرده است[۱].

ترکیبات آزو هم جز دسته مهمی از مواد رنگزا به شمار می‌روند که از دیرباز مورد استفاده قرار گرفته و علاوه بر کاربرد گسترده در صنایع رنگرزی الیاف، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف دارد که عبارتند از: صنایع الکترونیک به‌عنوان المنت‌های نوری غیرخطی [۴-۲]، سیستم‌های زیستی بدن به عنوان حس‌گرهای شیمیایی برای تعیین Na^+ خون [۵]، صنایع الکترو اپتیک، حس‌گرهای رنگی، بلور مایع [۶]، صنایع داروسازی برای سنتز داروی ضد قارچ [۷]، تهیه وسایل بازی[۱] و بسیاری از موارد دیگر که انسان هر روز با آنها سر و کار دارد [۸].

در سال‌های اخیر استفاده از حدواسط‌های حلقوی حاوی نیتروژن در حلقه آروماتیک، در سنتز مواد رنگزای آزوئی پخش شده بسیار گسترش پیدا کرده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که مواد رنگزای حاصل از آمین‌های حلقوی نیتروژن‌دار درخشندگی و استحکام بهتری نسبت به مشتقات آمینی غیر حلقوی دارند [۱۰، ۹]. برای نمونه می‌توان به پیرازول‌ها اشاره کرد که فعالیت‌های زیستی مختلفی نشان می‌دهند که از جمله آنها می‌توان به خواص کاهش دهنده قند خون، کاهش‌دهنده تب، آرام بخش، ضدباکتری، ضدایدز و غیره اشاره کرد [۱۲، ۱۱].

در حالی که سنتز مواد رنگزای دارای سیستم آزوئی قدمت یک صد و پنجاه ساله دارد، سنتز و کاربرد مواد رنگزای آزوئی، که یک جز آن حلقه آروماتیک حلقوی باشد، صرف‌نظر از معدودی ترکیبات سنتز شده، به ویژه بر مبنای تری‌آزین‌ها، در چند سال گذشته بیشتر مورد توجه قرار گرفته و زمینه تحقیقات وسیعی را فراهم ساخته است. حلقه‌های آروماتیک که شامل اتم نیتروژن هستند بخاطر خواص زیستی خوب و همچنین نقش این ترکیبات به عنوان دارو از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. از این مواد ده‌ها ترکیب با فعالیت‌های زیستی تهیه شده و به همین سبب طیف وسیعی از تحقیقات را به خود اختصاص داده‌اند [۱۳]. از میان حلقه‌های آروماتیک مزدوج که به عنوان کوپل شونده به نمک دی‌آزونیم می‌تواند ویژگی‌های بارزی را نشان دهد، سیستم‌های حلقه پیریمیدینی است، که نه تنها به عنوان مواد رنگزای فعال کاربرد دارد، بلکه به عنوان سیستم رنگساز دارای دندانه می‌توانند کمپلکس‌های فلزی متنوعی را تولید کند، که به چنین مواد رنگزایی خصلت رنگدانه ای هم اعطا می‌کنند [۳]. ریزک و همکارانش در جدیدترین تحقیقات گسترده خود طی فرآیندهای چند مرحله‌ای موفق به سنتز یک سری مواد رنگزای بیس آزوئی مشتق شده از ترکیبات پیرازولی شدند و ارزیابی رنگی، خواص ثباتی و ضد باکتری آنها را گزارش نمودند [۱۴]. کارسی و همکارانش در یک تحقیق جالب یک سری مواد رنگزای آزو ایمیدازو پیریمیدینی را با استفاده از واکنش ۲- آمینو بنزو ایمیدازول با اتیل سیانو استات سنتز کردند [۱۵].

ترکیبات آزو و کمپلکس‌های مربوطه، به دلیل مشارکت داشتن در بیش از نیمی از ساختارهای مواد رنگزا، مهم‌ترین طبقه از این دسته ترکیبات را تشکیل می‌دهند [۱۶]. کمپلکس‌های فلزی ترکیبات منو آزو مانند کمپلکس‌های کبالت و کرم (III) جهت رنگرزی الیاف پلی آمیدی و پروتئینی مفید هستند [۱۷]. مواد رنگزای فلز - کمپلکس از لحاظ کاربردی بسیار گسترده می‌باشند، در واقع تمامی زیرآیندها به استثناء تعداد کمی از الیاف سنتزی را می‌توان با این گروه از مواد رنگزا چاپ و رنگ‌آمیزی کرد. بسته به نوع و تعداد فلز و لیگاندهای مواد رنگزای مورد استفاده در کمپلکس‌ها، تعداد بیشماری از مواد رنگزای زرد مایل به سبز کم‌رنگ تا سیاه تیره قابل سنتز هستند [۱۸]. از لحاظ تجاری مهم‌ترین فلزات کیلیت‌شده عبارتند از کرم، کبالت، مس، آهن و نیکل. نتایج نشان می‌دهد که مواد رنگزای سنتز شده از کمپلکس‌های کبالت و کرم درخشندگی و ثبات رنگی به ویژه ثبات نوری بهتری نسبت به کمپلکس‌های سایر فلزات نشان می‌دهند، اما استفاده از آنها به زیرآیندها حاوی نیتروژن همانند نایلون، پشم و چرم محدود است، زیرا آنها فقط تمایل اندکی به الیاف سلولزی نشان می‌دهند [۱۹].

اخیرا مطالعات بسیار مهمی برروی کمپلکس‌های فلزی شامل ترکیبات پیریمیدینی شده است. پاتاک و همکارانش در جدیدترین تحقیقات خود کمپلکس‌های فلزی جدیدی را بر پایه پیریمیدین و فلز مس (II) با نسبت‌های ۱:۱ و ۲:۱ (فلز : لیگاند) سنتز کردند [۲۰]. مسعود و همکارانش در جدیدترین تحقیقات خود موفق به سنتز کمپلکس‌های جالبی با نسبت‌های مختلف لیگاند : فلز توسط مشتقات مختلف ترکیبات پیریمیدینی به عنوان لیگاندهای چند دندانه و فلزات نیکل، مس، کبالت و آهن شدند، که این ترکیبات خواص ضدتوموری، ضدباکتری و ضدویروسی نشان می‌دهند [۲۱]. محمودی و همکارانش ترکیبات بر پایه آریل تیازولیدنون را به عنوان مواد رنگزای حاوی خواص ضدباکتری و ضداکسید شدن معرفی نموده‌اند [۲۲].

با توجه به اهمیت موضع و خواص متنوع ذکر شده ترکیبات کمپلکس آزو- فلز، در این تحقیق برای اولین بار با توجه به تجربه سنتز مواد رنگزای پیریمیدینی در این گروه تحقیقاتی [۲۵، ۲۳]، ابتدا تعدادی از ترکیبات آزو با جفت‌شدن ۴، ۶ – پیریمیدین‌ها و آمین‌های حلقوی غیرآروماتیک سنتز و سپس از آن‌ها به عنوان پیش‌ماده جهت سنتز ترکیبات آزو - فلزی کبالت (II)، نیکل (II)،

مس (II) و و کـرم (III) اسـتفاده و خـواص ضـدباکتریایی ترکیبـات ساخته شده مورد بررسی قرار گرفته شد.

۲ـ بخش تجربی

۲ـ۱ـ مواد

مواد شیمیایی شامل، آنیلین،سولفات منیزیم، سولفات سدیم و کلرید کلسیم بـی آب، نیتریـت سـدیم، همگـی از شـرکت مـرک آلمـان و حلال‌های مورد استفاده شامل اتانل، اتر نفت- اتیل استات و دی اتیل اتر همگی از شرکت حلال‌سازان شرق تهیه شدند. حلال‌هـای تقطیـر شده با خشک کننده‌های مناسـب مثـل سـولفات منیـزیم، سـولفات سدیم و کلرید کلسیم بی‌آب خشک شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط کروماتوگرافی لایـه نـازک (TLC) بـا اسـتفاده از صـفحه‌هـای سیلیکاژل ۶۰، F_{254} کنترل گردیده و ترکیبات توسط پرتودهی بـا نـور فرابنفش (UV) و یا به وسیله آغشته‌کـردن بـا بخـارات یـد مشـاهده شدند. محصولات تهیه شده توسط روش‌های استخراج، تبلور مجدد و کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) تهیـه‌ای جداسـازی و خـالص‌سـازی شـدند. در روش کروماتوگرافی لایـه نـازک (TLC) تهیـه‌ای از سیلیکاژل ۶۰، F_{254} مرک (Art No: 7730) استفاده شد.

۲ـ۲ـ تجهیزات

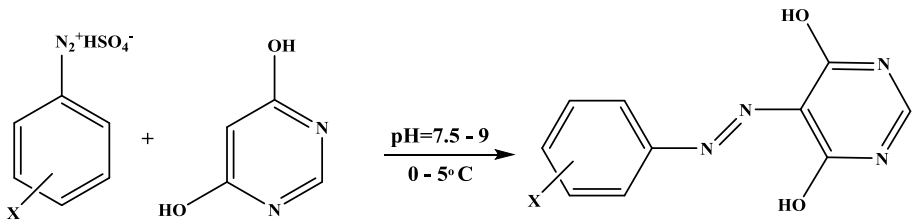
نقاط ذوب به وسیله دسـتگاه الکتروترمـال ۹۱۰۰ تعیـین و بـه طـور تصحیح نشده ارائه شده‌اند. طیف‌های زیر قرمز (IR) به وسیله دستگاه طیف‌سنج شیمادزو مدل IR-470 به صورت قرص‌های پتاسیم برمیـد ثبـت شـدند. آنـالیز عنصـری بـه وسـیله دسـتگاه هـراوس (CHN Rapid analyzer) انجام شد.

۲ـ۳ـ سنتز مواد رنگزای مشتقات فنیل آزو ۴،۶- دی‌هیدروکسـی پیریمیدین (مواد رنگزای ۱ تا ۹)

ابتدا مقدار ۳ میلی‌مول از مشتقات آنیلین مربوطه را بـا اسـتفاده از ۳ میلی‌مول نیتریت سدیم و ۸ میلی‌مول اسید سولفوریک ۹۶٪ برحسب مـورد، در مـدت ۲۰-۶۰ دقیقـه و دمـای ۵ °C-۰ دی آزوتـه گردیـد [۲۴، ۲۵]. سپس در یک ارلن ۱۰۰ میلی لیتری، ۳ میلی‌مول محلول نمک دی آزونیم هیدروژن سولفات تهیه شده در سـود ۱۲٪ و حمـام آب - یـخ ۰ الـی ۵ درجـه سـانتی‌گـراد، ۳ میلـی‌مـول ۴، ۶- دی هیدروکسی پیریمیدین توسط قیـف چکاننـده بـه تـدریج همـراه بـا هم‌زدن توسط هم‌زن طی مدت ۳۰ - ۲۰ دقیقه اضافه و طی افـزایش تشکیل بلورهای رنگین مشاهده گردید. هم‌زمان با اضافه کردن نمک دیازونیم pH مخلوط توسط هیدروکسید سدیم ۰،۱ نرمـال برحسـب مواد رنگزا مورد نظر بین ۷،۵ تا ۹ ثابت نگه داشته شد. انجام واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نـازک (TLC) در مخلـوط حـلال‌هـای اتـر نفت- اتیل استات و دی اتیل اتـر - اسـتات بـا نسـبت‌هـای ۳ بـه ۱ تعقیب گردید. پس از پایان واکنش (۹۰ - ۲۵ دقیقه) رسوب حاصـل توسط پمپ خلا صاف و چندین بار بـا آب سـرد شستشـو داده شـد. محصولات بـه دسـت آمـده بـر حسـب مـورد توسـط کروماتوگرافی صفحه‌ای آلومینیم با سـیلیکاژل F_{254} و یـا سـتون کروماتوگرافی بـا سیلیکاژل ۶۰ جداسازی و پس از تبلور مجدد با حلال‌های دی‌متیل-فرم‌آمید، اتانل و آب و دی‌متیل‌فرم‌آمید / آب بلورهای رنگین با بهـره ۶۵ الی ۹۰٪ به دست آمدند. نقـاط ذوب ترکیبـات سـاخته شـده بـا مراجع مقایسه و تایید شد [۲۰].

۲ـ۴ـ روش عمومی برای تهیـه کمـپلکس‌هـای آزو - فلـزی کبالت (II)، نیکل (II) و مس (II)

سـنتز کمـپلکس‌هـای آزو - فلـزی بـر پایـه ۴، ۶- دی هیدروکسـی پیریمیدین در دستور کار قرار گرفت. به همین منظور کمپلکس هـای استات مس(II) و استات کبالت(II) و نیترات نیکل(II) در نسبت‌هـای ۲:۱، ۱:۲، ۳:۲، ۲:۳ و ۴:۳ (لیگاند: فلز) با لیگاندهای آلـی ذکـر شـده برای تهیه کمپلکس‌های آزو - فلزی واکنش داده شد.



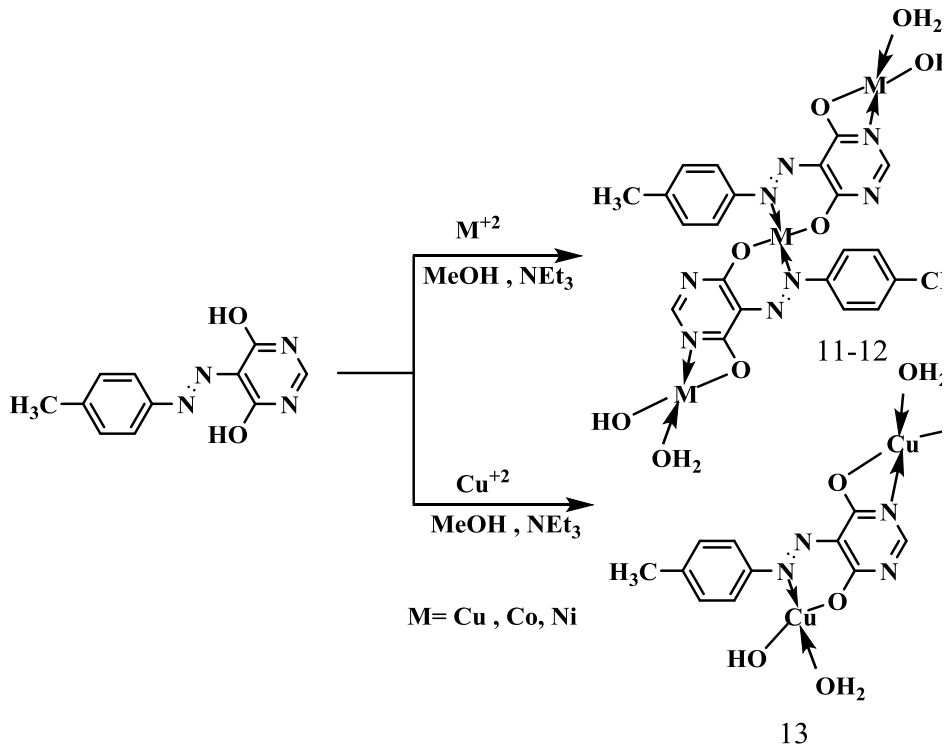
X= 1) *p*-OCH_3, 2) *p*-$NHCOCH_3$, 3) *p*-CH_3, 4) *m*- CH_3, 5) *o*-CF_3,
6):X= *p*-F, 7) *p*-CN, 8) *p*-$COCH_3$, 9) *p*-NO_2,

شکل ۱: تهیه مشتقات فنیل آزو ۴، ۶- دی هیدروکسی پیریمیدین.

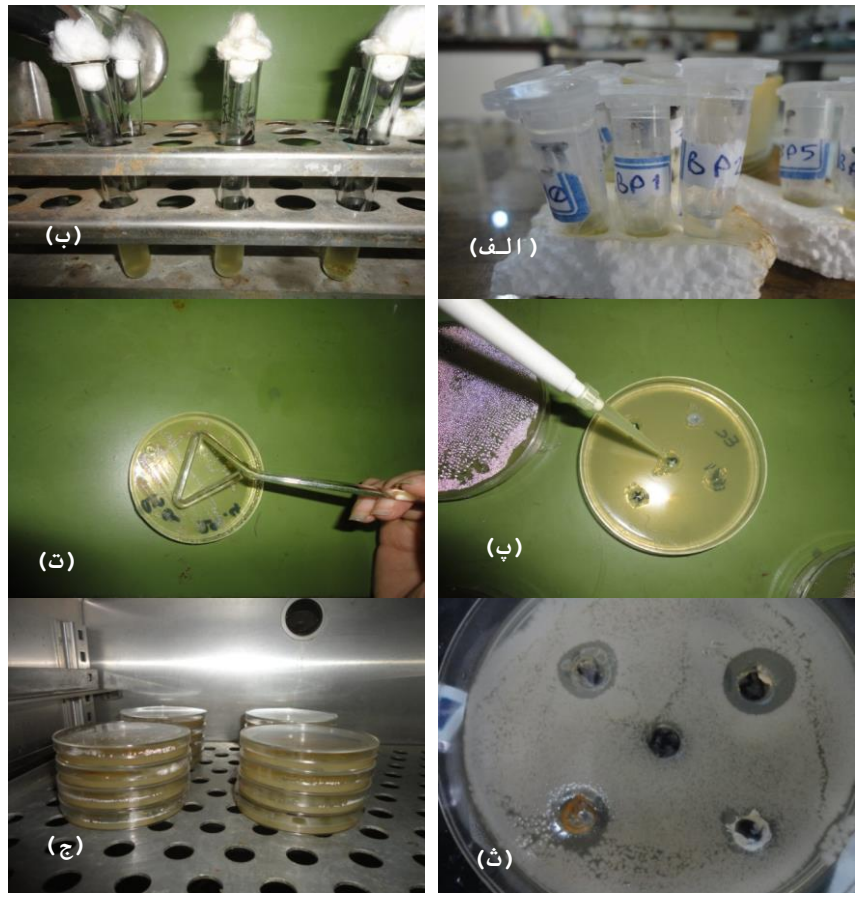
در یک بالن دو دهانه ۲۰۰ میلی‌لیتری مجهز به ستون باز روانی و هم‌زن مغناطیسی، ۱ تا ۳ میلی‌مول لیگاندهای آلی پخش شده در ۴۰ الی ۷۵ میلی‌لیتر حلال متانل و ۲ الی ۵ میلی‌لیتر تری اتیل‌آمین ریخته و به تدریج ۱- ۴ میلی‌مول ترکیبات فلزی محلول در ۱۰-۴۰ میلی‌لیتر متانل به آن اضافه شد. انجام واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک در مخلوط حلال‌های اتر نفت - اتیل استات و متانل - اتیل استات با نسبت‌های ۳ به ۱ برحسب نیاز مورد تعقیب گردید. پس از پایان واکنش (۹-۴ ساعت) و بعد از سرد شدن، رسوب حاصل توسط پمپ خلا صاف و چندین بار با اتانل و دی‌اتیل‌اتر شستشو داده شد، بعد از حلال پرانی و خشک‌کردن در مجاورت کلرید کلسیم بدون آب در دسیکاتور، ساختار محصولات سنتز شده توسط طیف‌سنجی زیر قرمز (قرص برمید پتاسیم) و تجزیه عنصری (CHN) مورد بررسی قرار گرفت.

۲ـ۵ـ روش بررسی خواص ضد میکروبی کمپلکس‌های آلی - فلزی کبالت (II)، نیکل (II) و مس (II)

فعالیت ضدمیکروبی ترکیبات کمپلکسی و حلقوی سنتز شده روی باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکلی (EC) و سدوموناس آرئوژناز (PS) و باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوس آرئوس (SA) بررسی شد. تمامی محیط کشت‌ها بر طبق دستورالعمل شرکت سازنده ساخته شد. کلنی از هر یک از موجودات زنده از صفحات نوترین آگار به نوترین براث کشت داده شد و در دمای ۳۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت در انکوباتور قرار گرفت. صفحات مولر- هینتون تهیه شد و ده پلیت از باکتری در محیط نوترین براث انکوباتور شد. غلظت ۱۰۰ میکروگرم بر ۰,۱ میلی‌لیتر از هر نمونه در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید آماده‌سازی شد. با استفاده از یک لوله شیشه‌ای ضدعفونی شده با قطر ۵ میلی متر حفره‌هایی در سطح صفحه ایجاد و مقدار ۵۰ میکرولیتر از محلول نمونه (۴,۳۸ میکروگرم در حفره) 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 صفحات برای هر یک از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای مقایسه آنتی‌بیوتیک جنتامایسین به‌عنوان بازدارنده شاهد اضافه شد. تقریباً تمامی ترکیبات فعالیت ضدمیکروبی از خود نشان دادند.



شکل ۲: تهیه مشتقات فنیل کمپلکس‌های آزو - فلزی کبالت (II)، نیکل (II) و مس (II).



شکل۳: مراحل انجام آزمون میکروبی الف) سوسپانسیون باکتریایی، ب) محلول‌سازی از ترکیبات سنتز شده، پ) پخش سوسپانسیون باکتری روی سطح آگار، ت) تزریق نمونه‌ها به داخل حفره‌های ایجاد شده، ث) قرار دادن پلیت‌ها در انکوباتور و ج) ظهور هاله شفاف اطراف هر حفره.

۳ـ نتایج و بحث

۳ـ۱ـ بررسی طیفی محصولات مواد رنگزای مشتقات – فنیل آزو ۴، ۶- دی هیدروکسی پیریمیدین

با توجه به سنتز ترکیبات این گروه تحقیقاتی [۲۳]، مواد رنگزای ساخته شده توسط اندازه‌گیری نقطه ذوب و مقایسه با مقادیر گزارش شده مورد تایید قرار گرفت (جدول ۱). محصولات به دست آمده در این بخش رنگی بوده و بازده ۹۰-۷۰ ٪ داشتند.

۳ـ۲ـ بررسی طیفی کمپلکس‌های آزو - فلزی کبالت (II)، نیکل (II) و مس(II) ۴، ۶- دی هیدروکسی پیریمیدین

جهت تایید کمپلکس‌های آلی - فلزی بر پایه ۴، ۶- دی هیدروکسی پیریمیدین سنتز شده با استات مس (II) و استات کبالت (II) و نیترات نیکل (II) از طیف‌سنجی زیر قرمز و آنالیز عنصری CHN استفاده شد.

طیف زیر قرمز (قرص برمید پتاسیم) شامل یک نوار متوسط در cm^{-1} ۳۴۰۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه NH، نوار قوی و پهن در ۳۲۵۰ تا cm^{-1} ۳۳۵۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH، نوار قوی در cm^{-1} ۱۶۵۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه C=O، نوار قوی در cm^{-1} ۱۵۹۳ مربوط به ارتعاشات کششی گروه C=C، نوار متوسط در cm^{-1} ۱۵۴۰ مربوط به ارتعاشات گروه C=N، نوار متوسط در cm^{-1} ۱۳۶۰ مربوط به ارتعاشات کششی گروه آزو N = N، نوار متوسط در cm^{-1} ۸۰۰ مربوط به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه‌ای C-H= حلقه آروماتیکی و نوارهای ضعیف در ۴۶۰ تا cm^{-1} ۵۰۰ مربوط به ارتعاشات M - O و M - N می‌باشد.

سیستم احتراق عنصری دستگاهی متناسب جهت اندازه‌گیری سریع کربن، هیدروژن، نیتروژن، سولفور و اکسیژن موجود در مواد آلی و دیگر مواد به شمار می‌رود. در واقع بکارگیری روش پریگل دوماس Pregl-Dumas نمونه‌های مختلف با استفاده از اکسیژن خالص سوزانده شده و اندازه‌گیری در گازهای حاصل از سوختن مواد به صورت خودکار صورت می‌پذیرد. بر این اساس نمونه‌های سنتز شده توسط این روش مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج به خوبی مقادیر مورد انتظار کربن، هیدروژن و نیتروژن را نشان دادند که نتایج این آزمون در جدول ۲

نشان داده شده است. بر این اساس و با توجه به بازده واکنش و پس از آنالیز عنصری این ترکیبات، مشخص شد که نسبت‌های استوکیومتری بکار رفته ۱:۲، لیگاند: فلز برای سنتز مواد رنگزای مس نسبت‌های واقعی نمی باشند، زیرا فلز مس (II) علاوه بر کئوردینه شدن با گروه آزو و گروه هیدروکسی پیریمیدین، با دیگر اتم‌های نیتروژن و اکسیژن موجود در حلقه پیریمیدین با نسبت (۳:۲) وارد واکنش شده است و با توجه به مقادیر آنالیز عنصری این ترکیب، می‌توان ساختار ۱۳ را پیشنهاد نمود.

۳ـ۳ـ بررسی خواص ضد باکتری محصولات سنتز شده

فعالیت زیستی دی هیدرو پیریمیدین‌ها در موارد مختلفی مانند ضد باکتری، ضد قارچ و دیگر خواص به اثبات رسیده است. بررسی فعالیت زیستی ترکیبات سنتز شده براساس استانداردهای آزمایشگاهی و بالینی (Clinical & Laboratory Standards Institute: CLSI Guidelines) انجام شد [۲۶]. بررسی خواص ضدباکتری محصولات سنتز شده در محیط مصنوعی بر روی باکتری‌های گرم منفی اشرشیاکلی (EC) و سدوموناس آرئوژناز(PS) و باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوس آرئوس (SA) انجام شد. میزان قطر منطقه عدم رشد به صورت هاله‌ای اطراف صفحه، موثر بودن خاصیت ضدمیکروبی را نشان می‌دهد (شکل ۴). برای تعیین فعالیت ضدمیکروبی ترکیبات سنتز شده، غلظت‌های ۰٫۱ mL /۱۰۰µg بر روی باکتری‌های مختلف به کار رفت (بخش تجربی) که نتایج آن در جدول ۳ آمده است. از جنتامایسین و DMSO به ترتیب به‌عنوان بازدارنده شاهد و حلال استفاده شد.

شکل ۴: میزان قطر منطقه عدم رشد به صورت هاله‌ای در اطراف دیسک.

جدول ۱: مشخصات محصولات فنیل آزو ۴، ۶- دی هیدروکسی پیریمیدین.

شماره رنگدانه	استخلاف	نقطه ذوب (°C)	طول موج بیشینه (nm, DMSO)	فام	درصد بازده	نقطه ذوب گزارش شده (°C) [20]
۱	*p*-OCH_3	۱۸۶-۱۹۰	۳۷۵، ۴۰۴	قرمز کمرنگ	۷۰	۱۸۸-۱۸۹
۲	*p*-$NHCOCH_3$	۲۱۶-۲۱۷	۳۹۷	زرد	۸۳	۲۱۶-۲۱۷
۳	*p*-CH_3	۲۰۰-۲۰۱	۳۷۹	نارنجی	۹۰	۱۹۸-۱۹۹
۴	*m*- CH_3	۲۲۱-۲۲۳	۳۷۳	زرد	۸۸	۲۲۳-۲۲۴
۵	*o*-CF3	۱۹۷-۱۹۹	۳۸۵، ۴۰۹	نارنجی	۸۵	۱۹۹-۲۰۰
۶	*p*-F	۲۰۰-۲۰۳	۳۶۷	زرد	۸۲	۱۹۹-۲۰۰
۷	*p*-CN	۲۴۴-۲۴۶	۳۸۵ ،۴۲۰	نارنجی	۸۷	۲۶۵-۲۶۶
۸	*p*-$COCH_3$	۲۰۸-۲۱۰	۳۷۱	نارنجی	۸۱	۲۱۱-۲۱۲
۹	*p*-NO_2	۲۳۹-۲۴۱	۳۹۰ ،۵۰۶	زرد	۹۰	۲۴۱-۲۴۲

جدول ۲- مشخصات طیف زیر قرمز و CHN کمپلکس های آزو - فلزی بر پایه ۴، ۶- دی هیدروکسی پیریمیدین

ترکیب	فرمول مولکولی	درصد آنالیز عنصری				جذب طیف زیر قرمز (cm^{-1})		
		C	H	N	Metal	N=N M-O	M-O	M-N
۱	$[CoL_2(OH)_2(H_2O)_2]$	۳۶,۹ (۳۷,۹)*	۳,۱ (۳,۱)	۱۵,۹ (۱۵,۲)	۱۲,۴ (۱۲,۴)	۱۴۵۹	۵۳۲	۴۵۳
۲	$[CuL_2(OH)_2(H_2O)_2]$	۳۷,۶ (۳۷,۳)	۳,۱ (۳,۱)	۱۶,۱ (۱۵,۹)	۱۲,۴ (۱۲,۳)	۱۴۶۵	۴۸۴	۴۵۵
۳	$[NiL_2(OH)_2(H_2O)_2]$	۳۵,۹ (۳۶,۱)	۳,۲ (۳,۲)	۱۶,۲ (۱۶,۱)	۱۲,۳ (۱۲,۳)	۱۴۷۳	۵۸۵	۴۲۴
٤	$[CuL\ (OH)_2(H_2O)_2]$	۳۲,۱ (۳۲,۰)	۳,۳ (۳,۴)	۱۵,۲ (۱۵,۳)	۱۶,۵ (۱۶,۶)	۱۳۹۸	۵۲۰	۴۲۵

*اعداد داخل پرانتز تجزیه عنصری محاسباتی و اعداد خارج پرانتز تجزیه عنصری به دست آمده توسط دستگاه است.

جدول ۳: نتایج خواص ضدباکتری کمپلکس های سنتز شده.

ترکیب	غلظت (µg/ ۰,۱ ml)	اثر ضدباکتری (میزان بازدارندگی بر حسب میلی‌متر)		
		استافیلوکوس آرئوس	*اشرشیا کلی*	*سدوموناس آرئوژناز*
۱	۱۰۰	۸	-	۹
۲	۱۰۰	-	۷	۹
۳	۱۰۰	-	۸	۱۶
۴	۱۰۰	۹	-	۱۹
جنتامایسین	۱۰۰	۲۳	۲۲	۲۱
دی متیل سولفوکسید	۱۰۰	-	-	-

همان‌طور که از جدول ۳ و شکل ۴ مشاهده می‌شود ترکیبات سنتز شده بر روی باکتری سدوموناس آرئوژناز (PS) نتایج بهتری نسبت به دو باکتری دیگر نشان دادند. علت این امر ممکن است به دلیل وجود فلزات مس و نیکل در ترکیبات ۳ و ۴، گروه‌های الکترون‌دهنده متیل در ترکیبات ۳ و ۴ و همچنین رزونانس مناسب الکترون‌های نامستقر در ترکیب به‌همراه جفت الکترون‌های ناپیوندی آن باشد. همچنین اکثر ترکیبات بر روی دو باکتری اشرشیاکلی (EC) و استافیلوکوس آرئوس (SA) اثر متوسط و همگی بر روی باکتری سدوموناس اثر بهتری را نشان دادند که می‌تواند به دلیل نوع قطبیت این ترکیبات و برهم‌کنش‌های مناسب آنها با سطح باکتری از طریق پیوند هیدروژنی باشد.

۴ـ نتیجه‌گیری

در این تحقیق برای اولین بار با ارائه روشی ساده و کارآمد ابتدا تعدادی از ترکیبات آزو با جفت‌شدن ۴، ۶- پیریمیدین‌ها و آمین‌های حلقوی غیرآروماتیک سنتز و سپس از آن‌ها به عنوان پیش‌ماده جهت سنتز ترکیبات آلی- فلزی کبالت (II)، نیکل (II)، و مس (II) استفاده شد. نتایج آزمایشات انجام شده پس از آنالیز عنصری نشان داد که فلز مس (II) علاوه بر کئوردینه‌شدن با گروه آزو و گروه هیدروکسی پیریمیدین، با دیگر اتم‌های نیتروژن و اکسیژن موجود در حلقه پیریمیدین با نسبت (۳:۲) وارد واکنش شده است و تعدادی از ترکیبات آزو- پیریمیدین‌ها دارای گروه‌های الکترون‌دهنده متیل و جفت شده با فلزات نیکل (II) و مس (II) خواص ضد باکتریایی امیدوارکننده‌ای را بخصوص در برابر باکتری سدوموناس آرئوژناز نشان دادند که حتی با داروی جنتامایسین قابل رقابت هستند. این فعالیت می‌تواند به دلیل نوع قطبیت این ترکیبات و برهم‌کنش‌های مناسب آنها با سطح باکتری از طریق پیوند هیدروژنی باشد. ساختار ترکیبات ساخته شده به کمک روش‌های آنالیز دستگاهی و عنصری شناخته و اثبات شدند.

تشکر و قدردانی

از معاونت پژوهشی، پرسنل محترم آزمایشگاه مرکزی و سایر همکاران مرتبط با انجام پروژه در دانشگاه گیلان که شرایط انجام این پژوهش را فراهم نمودند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

۵ـ مراجع

1. B. Akbari, M. E. Oleya, Evaluation of organic dyes using in toys applications & identification methods. *J. Studies Color World*. 3 (1392), 37-45.
2. R. Gup, G.Emrah, K. Bülent, Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. *Dyes Pigm.* 73(2007), 40-46.
3. A. Ni, C. Kongchang, T. He, Synthesis of heteroaryl pyridone methine dyes. *Dyes Pigm.* 50 (2001), 13-19.
4. P. K. Behera, X. Anita, S. Sachita, Solvent effects on the electronic spectra of some heterocyclic azo dyes. *B. Korean Chem. Soc.* 35(2014), 610-616.
5. T. Gunnlaugsson, N. Mark, R. Ludovic, T. Vera, A novel optically based chemosensor for the detection of blood Na^+. *Tetrahedron. Lett.* 42(2001), 4725-4728.
6. H. S. Freeman, T. P. Arnold,. Colorants for non-textile applications. Elsevier, 2000, 25-37
7. I. C. Khoo, A. Min-Yi Shih, A. Shishido, P. H. Chen, M. V. Wood, Liquid crystal photorefractivity–towards supra-optical nonlinearity. *Opt. Mater*. 18(2001), 85-90.
8. A. K. R. Choudhury, Sustainable chemical technologies for textile production. In *Sustainable Fibres and Textiles*,Woodhead Publishing, (2017), 267-322
9. M. He, Y. Zhou, R. Liu, J. Dai, Y. Cui, T. Zhang, Novel nonlinearity–transparency–thermal stability trade-off of thiazolylazopyrimidine chromophores for nonlinear optical

application. *Dyes Pigm.* 80(2009), 6-10.
10. J. Hanusek, H. Bělohlavová, J. Přikryl, V. Macháček, Acid-catalyzed decomposition of stable 1-(2, 1-benzisothiazol-3-yl)-3-phenyltriazenes. *Dyes Pigm.* 80(2009), 136-140.
11. Ş. G. Küçükgüzel, S. Rollas, H. Erdeniz, M. Kiraz, A. C. Ekinci, A. Vidin, Synthesis, characterization and pharmacological properties of some 4-arylhydrazono-2-pyrazoline-5-one derivatives obtained from heterocyclic amines. *Eur. J. Med. Chem.* 35(2000), 761-771.
12. B. Sharifzadeh, N. O. Mahmoodi, M. Mamaghani, K. Tabatabaeian, A. Salimi Chirani, I. Nikokar, Facile regioselective synthesis of novel bioactive thiazolyl-pyrazoline derivatives via a three-component reaction and their antimicrobial activity. *Bioorg. Med. Chem. Lett* 23 (2013), 548-551.
13. F. Karcı, N. Şener, M. Yamaç, İ. Şener, A. Demirçalı, The synthesis, antimicrobial activity and absorption characteristics of some novel heterocyclic disazo dyes. *Dyes Pigm.* 80(2009), 47-52.
14. 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.* 112(2015), 86-92.
15. F. Karcı, A. Demirçalı, Synthesis of 4-amino-1H-benzo [4, 5] imidazo [1, 2-a] pyrimidin-2-one and it's disperse azo dyes. Part 2: Hetarylazo derivatives. *Dyes Pigm.* 71(2006), 97-102.
۱۶. ج. عطار قراملکی، ساختار مولکولی و الکترونی و طیف الکترونی ترکیب ۴-((۴- برموفنیل) دی آزنیل)-۲-اتوکسی آنیلین و کمپلکس آن با فلز روی (II). *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۷)۱۲، ۲۲۷-۲۱۷.
17. E. Ispir, M. Ikiz, A. Inan, A. B. Sünbül, S. E. Tayhan, S. Bilgin, M. Köse, M. Elmastaş, "Synthesis, structural characterization, electrochemical, photoluminescence, antiproliferative and antioxidant properties of Co (II), Cu (II) and Zn (II) complexes bearing the azo-azomethine ligands. *J. Mol. Struct.* 1182(2019), 63-71.
18. S. Mapukata, N. Kobayashi, M. Kimura, T. Nyokong, Asymmetrical and symmetrical zinc phthalocyanine-cobalt ferrite conjugates embedded in electrospun fibers for dual photocatalytic degradation of azo dyes: Methyl Orange and Orange G. *J. Photoch. Photobio. A.* 379(2019), 112-122.
19. W. K. Jóźwiak, M. Mitros, J. Kałużna-Czaplińska, R. Tosik, Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H_2O_2/Fe^{2+} and ozone with GC/MS analysis. *Dyes Pigm.*74(2007), 9-16.
20. S. Pathak, K. Chakraborty, S. Ghosh, K. Roy, B. Jana, S. Konar, Synthesis and crystal structure of new copper (II) metal complex: Noncovalent interactions and electrical conductance properties. *J. Mol. Struc.*1152(2018), 96-100.
21. M. S. Masoud, E. A. Khalil, A. M. Ramadan, Thermal properties of some CoII, NiII and CuII complexes of new substituted pyrimidine compounds. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 78(2007), 14-23.
22. H. Maleki, H. Barani, Extraction and Antibacterial Activity of Pulicaria Gnaphalodes as a Natural Colorant: Characterization and Application on Wool Fibers. *Prog. Color Colorants Coat.* 12(2019), 145-154.
23. M. R. Yazdanbakhsh, H. Yousefi, M. Mamaghani, E. O. Moradi, M. Rassa, H. Pouramir, M. Bagheri. Synthesis, spectral characterization and antimicrobial activity of some new azo dyes derived from 4, 6-dihydroxypyrimidine. *J. Mol. Liq.* 169(2012), 21-26.
۲۴. ع. مرادی روفچاهی، سنتز تعدادی از مواد رنگزای آزوی جدید مشتق شده از ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲ (۱H)-ان: تعیین ساختار، حلال پوشی و خواص طیف سنجی. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ. (۱۳۹۶)۱۱*، ۲۱۳-۲۰۳.
۲۵. ف. آئینه چی، م. باقرزاده کثیری، ک. قرنجیگ، مطالعه و بهینه‌سازی فرآیند استخراج مواد رنگزای گیاه اسپرک به کمک امواج فراصوت. *نشریه علمی علوم و فناوری رنگ*. (۱۳۹۷)۱۲، ۱۲۴-۱۱۵.
26. M. Balouiri, M. SadikiI, S. Ibnsouda, Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 6(2016), 71–79.