

سنتز، بررسی خواص طیف‌سنجی و محاسبات نظریه تابع چگالی تعدادی از رنگزاهای آزوی جدید بر پایه ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین

فاطمه عاشوری میرصادقی^۱، عنایت‌الله مرادی روفچاهی^{۲*}، سعید ضرابی^۳

۱- دانشجوی دکتری شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، گیلان، صندوق پستی: ۱۶۱۶

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

۳- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد لاهیجان، دانشگاه آزاد اسلامی، لاهیجان، گیلان، صندوق پستی: ۱۶۱۶

چکیده

در این پژوهش، دو مشتق کلردار ۲-آمینوبنزوتیازول از حلقوی شدن مشتق آنیلین مربوطه در پتاسیم تیوسیانات به کمک اکسایش ملایم با برم در حلال اسید استیک و در دمای اتاق تهیه شدند. در ادامه ۲-آمینو بنزوتیازول و هریک از این دو آمین در حضور نیتروزیل اسید سولفوریک دی آزوته شده و با ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین جفت شده و سه رنگزای هترآریل آزوی مربوطه تهیه شدند. حلال‌پوشی آنها در حلال‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات جذبی ترکیبات حاصل در شرایط اسیدی و بازی نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. نقطه ایزوستیک وجود تعادل بین دو ساختار خنثی و آنیونی را نشان داد. بر این اساس ثابت تفکیک اسیدی رنگزاهای حاصل در دمای 23°C - 20°C در حلال اتانل-آب ($20:80$) به روش طیف‌سنجی اندازه‌گیری شدند. همچنین، محاسبات نظریه تابع چگالی الکترونی (DFT) به منظور مقایسه انرژی توتومرهای آزو و هیدرازون رنگزاهای انجام شدند.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۹/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۳/۱۹

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.7.8

واژه‌های کلیدی:

۲-آمینوبنزوتیازول

حلال‌پوشی

خواص طیف‌سنجی

رنگزای آزو

۸-هیدروکسی کینولین

نظریه تابع چگالی

* بخشی از این مقاله در همایش ملی مواد رنگزا، محیط زیست و توسعه پایدار آذرماه ۹۷ در پژوهشگاه رنگ به صورت سخنرانی ارائه شده است.

Synthesis, Spectroscopic Evaluation and Density Functional Theory Calculation of Some New Azo Dyes Based on 5-Chloro-8-Hydroxyquinoline

Fatemeh Ashouri Mirsadeghi, Enayatollah Moradi Rufchahi*, Saeed Zarrabi

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

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 11-12-2020

Accepted: 09-06-2021

Available online: 19-02-2022

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.7.8

Keywords:

2-Aminobenzothiazole

Solvatochromism

Spectroscopic properties

Azo dyes

8-hydroxyquinoline

Density Functional Theory

ABSTRACT

In this study, two 2-aminobenzothiazole derivatives were prepared by the mild cyclization oxidation process at room temperature. The substituted anilines with potassium thiocyanate were reacted with bromine in an acetic acid solvent. Then, 2-aminobenzothiazole and these two synthesized amines were diazotized with nitrosyl sulfuric acid. They are coupled with 5-chloro-8-hydroxy quinoline to prepare the corresponding three heteroarylazo dyes. Their solvatochromism was evaluated in different solvents. The effects of acid and base on the absorption maximum wavelengths of the compounds were also studied. In each case, the isosbestic points from the optical spectra indicate that the two species are in equilibrium. For all of the compounds under investigation, the dependence of the absorbance on the pH value gives sigmoid curves. The dyes' acidity constants (pKa) were also determined using the spectrophotometric method in an ethanol-water mixture (80:20, v/v) at 20-23°C. Besides, density functional theory (DFT) calculations were carried out to compare the energies of the dyes' proposed azo and hydrazone tautomers.

*Corresponding author: moradierufchahi@liau.ac.ir

۱- مقدمه

ترکیبات آزو از جمله ترکیبات بسیار مهم در حوزه مواد رنگزا و رنگدانه بوده و بیش از ۵۰ درصد از مواد رنگ‌دهنده را به خود اختصاص داده‌اند [۱-۳]. رنگ‌ساز این طبقه از رنگزاهای یعنی گروه آزو (-N=N-) از نظر تجارتي مهم‌ترین گروه عاملی در صنعت رنگ می‌باشد. این دسته از ترکیبات به دلیل کاربردهای بسیار گسترده در مقیاس وسیعی تولید می‌شوند. گستره رنگ ایجاد شده با رنگزاهای آزو از زرد و نارنجی تا آبی و سبز را در بر می‌گیرد [۴-۷]. به عبارت دیگر گستره رنگی ناحیه مرئی را تقریباً به طور کامل پوشش می‌دهند.

در میان این دسته از رنگزاهای آزو مشتق از ۸- هیدروکسی کینولین به دلیل فعالیت ضدباکتری و ایفای نقش دندان در تشکیل کمپلکس جهت شناسایی بسیاری از یون‌های فلزی جالب توجه می‌باشند [۸-۱۱]. آ.ا. اس. امین^۱، ۵- (۲-بنزوتیازولیل آزو)-۸- هیدروکسی کینولین را پس از سنتز جهت تشخیص مقادیر کم و در حد نانوگرم از فلز مس (II) در آب و محصولات غذایی را گزارش کرده است [۱۲]. برخی از مشتقات ۸-هیدروکسی کینولین به عنوان حس‌گرهای شیمیایی قابلیت شناسایی یون فلورید را از خود نشان داده‌اند [۱۳]. همچنین اخیراً توانایی رنگرزی بعضی از این مشتقات روی الیاف پلی‌اتیلن ترفتالات گزارش شده است [۱۴]. در این دسته از رنگزاهای جابجایی هیدروژن یکی از فرآیندهایی است که نقش برجسته‌ای در شکل‌گیری بسیاری از خواص آنها بر عهده دارد. از جمله این موارد می‌توان به خصلت‌هایی نظیر قدرت اسیدی، قدرت بازی و تعادلات توتومری آزو- هیدرازون اشاره کرد. اگرچه مقالات زیادی در ارتباط با سنتز و تعیین ساختار رنگزاهای آزو-هیدروکسی کینولین گزارش شده‌اند، ساختارهای توتومری و قدرت اسیدی و بازی آنها چندان مورد توجه واقع نشده‌اند [۱۵-۲۰]. تنها در یکی از کارهایی که در سال ۲۰۰۶ توسط یزدانبخش و همکارانش انجام شده است، دو رنگزای آزو از جفت کردن نمک‌های دی‌آزونیوم حاصل از ۲- (تری فلورو متیل) آنیلین و ۴-کلرو-۳- (تری فلورو متیل) آنیلین با ۵- کلرو-۸-هیدروکسی کینولین گزارش شده‌اند. در آنجا تنها به سنتز رنگزاهای پرداخته شده است و هیچ‌گونه اطلاعاتی در ارتباط با حلال‌پوشی و تغییرات طول موج‌های جذبی ضمن تغییر pH دیده نمی‌شوند. همچنین نویسندگان علیرغم توجه به تشکیل توتومرهای آزو و هیدرازون، به انجام محاسبات کامپیوتری روی توتومر آزو و محاسبه طول پیوند آن اکتفا کرده‌اند [۲۱]. علاوه بر این تا آنجایی که جستجو در منابع نشان می‌دهد، تاکنون هیچ‌گونه گزارشی مبنی بر تهیه و بررسی خواص طیف‌سنجی رنگزاهای آزو بر پایه ۵-کلرو-۸- هیدروکسی کینولین با استفاده از دی‌آزوتیازول دیده

شونده‌های هتروسیکل از جمله مشتقات ۲- آمینوبنزوتیازول دیده نمی‌شود. بر این اساس، در این تحقیق ابتدا دو آمین هتروسیکل ۲- آمینو-۶-اتوکسی بنزوتیازول ۱ و ۲-آمینو-۴،۷-دی‌کلرو بنزوتیازول ۲ از آنیلین‌های مربوطه تهیه شدند. سپس این دو آمین و ۲- آمینوبنزوتیازول هر یک به طور جداگانه با استفاده از نیتروزیل اسید سولفوریک دی‌آزوتیازول شده و با ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین جهت تهیه سه رنگزای آزو ۳-۵ جفت شدند. در ادامه خواص طیف‌سنجی رنگزاهای هتروآریل-آزو-هیدروکسی کینولین مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. در ادامه اثر حلال‌های مختلف روی طیف جذبی ناحیه مرئی رنگزاهای مطالعه شد. همچنین ثابت‌های تفکیک اسیدی رنگزاهای سنتزی در حلال اتانل -آب (۸۰:۲۰ حجمی- حجمی) به روش طیف‌سنجی اندازه‌گیری شدند. در پایان محاسبات نظریه تابع چگالی الکترونی (DFT) روی دو شکل توتومری آزو و هیدرازون این رنگزاهای انجام گرفت.

۲- بخش تجربی**۲-۱- مواد**

حلال‌های به کار رفته در این تحقیق شامل اتانل، اسید استیک گلاسیال، کلروفرم و استون نیتریل از بازارهای داخلی خریداری شدند و پس از تقطیر و خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. مواد اولیه شامل ۲- آمینو بنزوتیازول، ۴- اتوکسی آنیلین، ۲، ۵-دی‌کلرو آنیلین، اسید سولفوریک غلیظ و ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین از شرکت مرک، نیتريت سدیم و حلال‌های دی‌متیل فرماید و دی‌متیل سولفوکسید از شرکت آلدریچ، برم و تیوسیانات پتاسیم از شرکت 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 PerkinElmer 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 طیف‌سنجی مرئی (UV-Vis) با استفاده از دستگاه Shimadzu 1800 انجام شدند. برای اندازه‌گیری‌های pH از pH متر نوع JENWAY مدل ۳۵۰۵ دارای الکترود شیشه‌ای استفاده و استاندارد کردن با استفاده از بافرهای خریداری شده از شرکت مرک آلمان انجام شد.

1- Alaa. S. Amin

پتاسیم (۲۲ mmol، ۲٫۱۴ g) و آمین آروماتیک (۱۰ mmol) در ۲۰ ml اسید استیک گلاسیال تهیه شد. به این محلول، در طی مدت ۳۰ دقیقه به تدریج محلولی از برم (۱۰ mmol، ۰٫۵۲ ml) در ۲ ml اسید استیک گلاسیال ضمن کنترل دمایی در محدوده ۲۵-۳۰ °C اضافه شد. درپوش ارلن گذاشته و مخلوط برای مدت ۲۰ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. رسوب‌های حاصل صاف و پس از شستشو با آب و اسید استیک، در ۵۰ ml محلول HCl ۱۵ درصد 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 بلوری شدند. دمای ذوب و خواص طیفی آمین‌های حاصل در ادامه آورده شده‌اند.

محلول‌های با pH های متفاوت به روش گزارش شده در مراجع ساخته شدند [۲۲]. برای این منظور محلول‌های HCl، NaOH، H_3PO_4 ، $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (KHP)، KH_2PO_4 ، $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ، NaHCO_3 ، KCl و Na_2CO_3 در حلال اتانل ۸۰ درصد استفاده شده‌اند. جدول ۱ نحوه مخلوط کردن آنها را جهت تهیه محلول‌های با pH دلخواه نشان می‌دهد. پس از مخلوط کردن محلول‌ها، pH دقیق با استفاده از متر اندازه‌گیری شده است و در برخی موارد جهت رسیدن به مقدار مورد نظر از یک محلول رقیق از هیدروکسید سدیم یا اسید کلریدریک استفاده شده است.

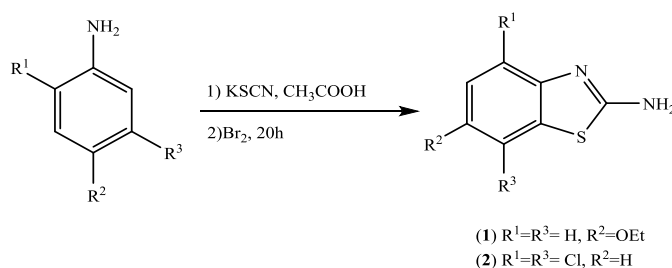
۲-۲-۱- سنتز مشتقات ۲- آمینوبنزوتیازول ۱ و ۲

در یک ارلن ۱۰۰ ml مجهز به هم‌زن مغناطیسی، محلولی از تیوسیانات

جدول ۱: نحوه تهیه محلول‌های با pH های مختلف.

Table 1: Preparation of solutions with different pHs.

pH	روش تهیه
۱	۶۷ ml محلول HCl ۰٫۲ مولار با ۲۵ ml محلول KCl ۰٫۲ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۲	۶٫۵ ml محلول HCl ۰٫۲ مولار با ۲۵ ml محلول KCl ۰٫۲ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۳	۲۲٫۵۳ ml محلول HCl ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول KHP (پتاسیم هیدروژن فتالات) ۰٫۲ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۴	۰٫۱ ml محلول HCl ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول KHP (پتاسیم هیدروژن فتالات) ۰٫۱ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۵	۲۲٫۶ ml محلول NaOH ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول KHP (پتاسیم هیدروژن فتالات) ۰٫۱ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۶	۲۵٫۶ ml محلول NaOH ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول KHP (پتاسیم هیدروژن فتالات) ۰٫۱ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۷	۲۹٫۱ ml محلول NaOH ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول KHP (پتاسیم هیدروژن فتالات) ۰٫۱ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۸	۴۶٫۱ ml محلول NaOH ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول KHP (پتاسیم هیدروژن فتالات) ۰٫۱ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۹	۴٫۶ ml محلول HCl ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (بوراکس) ۰٫۰۲۵ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۱۰	۱۸٫۳ ml محلول NaOH ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (بوراکس) ۰٫۰۲۵ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۱۱	۲۲٫۷ ml محلول NaOH ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول NaHCO_3 ۰٫۰۵ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۱۲	۲۶٫۹ ml محلول NaOH ۰٫۱ مولار با ۵۰ ml محلول NaHCO_3 ۰٫۰۵ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.
۱۳	۶۶ ml محلول NaOH ۰٫۲ مولار با ۲۵ ml محلول KCl ۰٫۲ مولار مخلوط و به حجم ۱۰۰ ml رسانده شد.



شکل ۱: فرآیند تهیه مشتقات ۲- آمینوبنزوتیازول.

Figure 1: The process of preparing 2-aminobenzothiazole derivatives.

$J=7.0$ Hz), 6.45 (1H, d, $J=4.0$ Hz). MS found: $[M]^+ 340.7$, $C_{16}H_9ClN_4OS$; requires $[M]^+ 340.02$.

Dye(5): Red crystals (0.69 g, 72 %), mp: 168-172 °C. IR (KBr); ν cm^{-1} : 3397 (OH), 1587 (C=N), 1500 (N=N). 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6); δ ppm: 9.01 (1H, d, $J=4.0$ Hz), 8.46 (1H, d, $J=8.0$ Hz), 8.19 (1H, s), 7.98 (1H, s), 7.84 (1H, dd, $J=8.0, 4.0$ Hz), 7.74 (1H, s). MS found: $[M]^+ 407.9$, $C_{16}H_7Cl_3N_4OS$; requires $[M]^+ 407.94$.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز و تعیین ساختار آمین‌های آروماتیک

حلقه‌زایی به منظور سنتز دو مشتق ۲-آمینو-۶-اتوکسی بنزوتیازول ۱ و ۴، ۷-دی‌کلرو-۲-آمینوبنزوتیازول ۲ مطابق شکل ۱ در حلال اسید استیک در مجاورت برم انجام شد. لازم به ذکر است که روش اکسایش ملایم در حلال اسید استیک در دمای اتاق برای نخستین بار جهت تهیه ترکیب ۲ با موفقیت به کار گرفته شده است. [۲۴، ۲۳، ۷]. ساختار مشتقات ۲-آمینوبنزوتیازول حاصل به کمک طیف‌سنجی زیر قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون (1H NMR) اثبات شد. در طیف زیر قرمز این ترکیبات پیام‌های گروه‌های NH_2 در محدوده $3200-3450$ cm^{-1} به صورت دو شاخه و پیام مربوط به گروه C=N در محدوده $1627-1643$ cm^{-1} مشاهده شد. شکل ۲ طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون ترکیب ۲ را نشان می‌دهد.

۳-۲- تهیه رنگزاهای آزو و تعیین ساختار آنها

از واکنش نمک دی‌آزونیم حاصل از مشتقات ۲-آمینو- بنزوتیازول با ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین مواد رنگزای آزوی جدید ۳-۵ با بازده قابل قبول تهیه شدند (شکل ۳). طیف IR این ترکیبات به صورت قرص در KBr، پیام‌های گروه‌های OH و C=N و N=N را نشان می‌دهد. در طیف IR ترکیب ۳ پیام گروه OH به صورت پهن شده در 3350 cm^{-1} ، C=N در 1636 cm^{-1} و آزو (N=N) در 1496 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. در شکل ۴ طیف FT-IR ترکیب ۴ آورده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، پیام گروه OH به صورت پهن شده در $3200-3500$ cm^{-1} ، C-H آروماتیک در 3050 cm^{-1} ، C=N در 1596 cm^{-1} و N=N در 1558 cm^{-1} ظاهر شده‌اند [۲۵]. طیف IR ترکیب ۵ نیز گروه‌های عاملی OH، C=N و N=N را به ترتیب در 3397 cm^{-1} ، 1587 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} نشان می‌دهند. همچنین طیف 1HNMR تمامی ترکیبات در حلال DMSO- d_6 پروتون‌های ناحیه آروماتیک را در حد فاصل ۷.۰۷-۹.۷ ppm نشان می‌دهد. پیام‌های پروتون‌های ترکیب ۳ در ۹.۳۳ ppm معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=4.0$ Hz، ۸.۸۶ ppm معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=8.0$ Hz، ۸.۵۹ ppm معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=10.0$ Hz، ۸.۲۷ ppm معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=3.0$ Hz، ۷.۹۴ ppm معادل یک پروتون به صورت یکتایی، $J=3.0$

2-Amino-6-ethoxybenzothiazole (1): white crystals (Yield: 30 %), Mp: 153-155 °C, FT-IR (KBr): ν (cm^{-1}): 3443 and 3273 (NH_2), 3075 (Aro.-H), 2954 (Aliph.-H), 1635 (C=N), 1258 (C-O), 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 7.29 (1H, d, $J=2.4$ Hz), 7.232 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 7.234 (2H, br, NH_2), 6.80 (1H, dd, $J=8.8, 2.4$ Hz).

2- amino-4, 7-dichlorobenzothiazole (2): White solid (Yield: 80 %), Mp: 115-117 °C, FT-IR (KBr): ν (cm^{-1}): 3388 and 3228 (NH_2), 3045 (Aro.-H), 1636 (C=N), 1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6); δ ppm: 7.75 (1H, s), 7.04 (1H, s), 6.38 (2H, br, NH_2).

۲-۲-۲- روش عمومی تهیه رنگزاهای ۷-بنزوتیازولیل آزو-

۵- کلرو-۸-هیدروکسی کینولین (۳-۵)

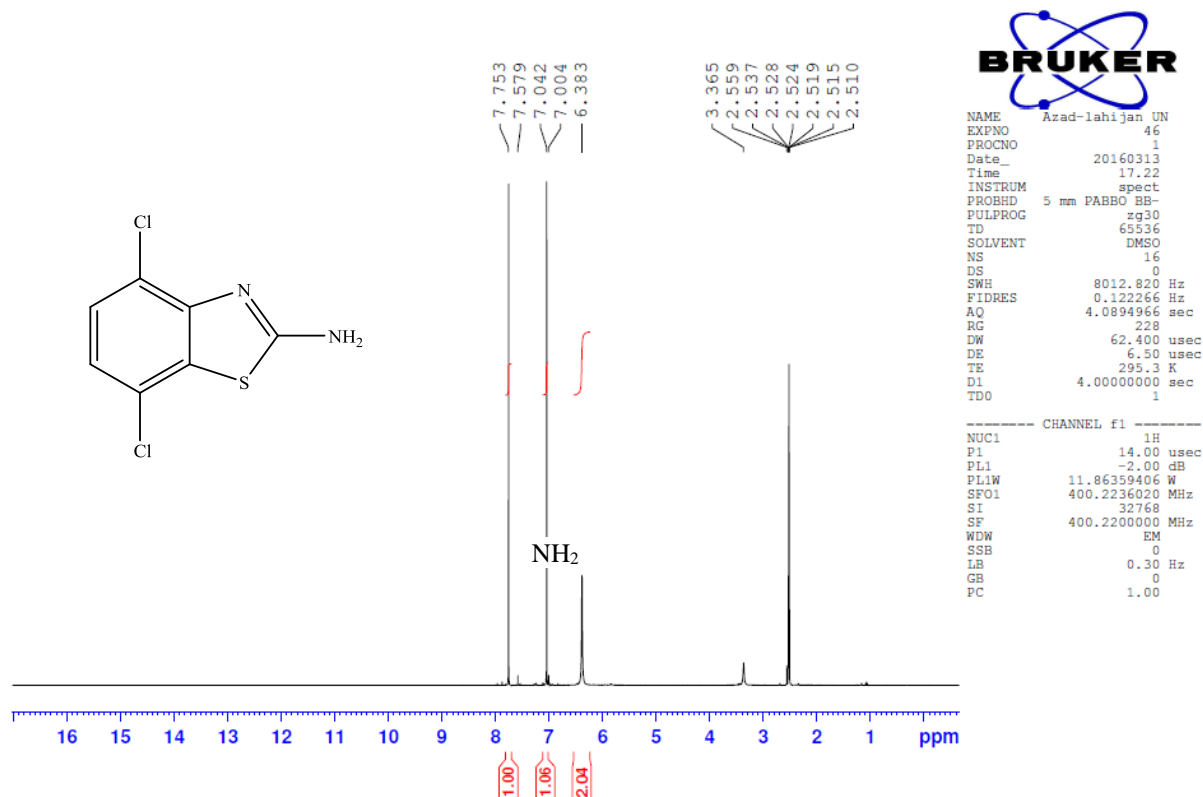
در یک ارلن مایر ۲۵ ml مجهز به هم‌زن مغناطیسی، ۲ ml اسید سولفوریک غلیظ ($d=1.84$) در حمام یخ سرد شد. نیتريت سدیم (۲.۱ mmol، ۰.۱۵ g) به آرامی ضمن هم‌زدن محلول در طی مدت ۱۰ دقیقه به آن اضافه شد. اضافه کردن مقادیر نیتريت سدیم به نحوی کنترل شد که تشکیل دود قرمز مشاهده نشود. سپس ارلن در حمام آب با دمای $70^\circ C$ 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 (۲.۰ 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 $5-0^\circ C$ هم‌زده شد. سپس نمک دی‌آزونیم حاصل قطره قطره در مدت ۳۰ دقیقه در دمای $5-0^\circ C$ به محلولی از ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین (۲.۰ mmol، ۰.۳۶ g) حل شده در ۵ ml آب حاوی ۰.۱۱۲ هیدروکسید سدیم، اضافه شد. در برخی موارد تا انحلال ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین به این محلول قطره قطره اتانل ۹۶ درصد اضافه شد. در طی افزایش نمک دی‌آزونیم pH محلول به کمک یک محلول رقیق از هیدروکسید سدیم در محدوده ۱۰ حفظ شد. پس از افزایش کامل نمک دی‌آزونیم، 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 اتانل ۹۶ درصد متبلور شدند. خواص طیفی رنگزاهای حاصل در ادامه آورده شده‌اند.

Dye (3): Violet crystals (0.45 g, 66%), mp: 88-91 °C. IR (KBr); ν cm^{-1} : 3350 (OH), 1636 (C=N), 1496 (N=N), 1372 (C-O). 1HNMR (400 MHz, DMSO- d_6); δ ppm: δ 9.33 (1H, d, $J=4.0$ Hz), 8.86 (1H, d, $J=8.0$ Hz), 8.59 (1H, d, $J=10.0$ Hz), 8.27 (1H, d, $J=3.0$ Hz), 8.01 (1H, s), 7.94 (1H, dd, $J=8.0, 4.0$ Hz), 7.07 (1H, dd, $J=10, 3.0$ Hz), 2.52 (2H, q, $J=6.5$ Hz), 1.33 (3H, t, $J=6.5$ Hz), MS found: $[M]^+ 383.9$, $C_{18}H_{13}ClN_4O_2S$; requires $[M]^+ 384.04$.

Dye (4): Violet crystals (1.1 g, 76 %), mp: 156-160 °C. IR (KBr); ν cm^{-1} : 3450 (OH), 1631 (C=N), 1596 (N=N). 1HNMR (500 MHz, DMSO- d_6); δ ppm: 8.77 (1H, d, $J=4.0$ Hz), 8.65 (1H, s), 8.17 (1H, d, $J=8.0$ Hz), 7.73 (1H, d, $J=7.0$ Hz), 7.52 (1H, dd, $J=8.0, 4.0$ Hz), 7.25 (1H, t, $J=5.0$ Hz), 7.10 (1H, t,

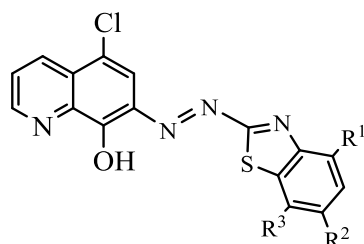
$J=8,0$ Hz با $J=8,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=7,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=7,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=8,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=4,0$ Hz و $J=5,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت سه تایی با $J=5,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت سه تایی با $J=4,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=4,0$ Hz مشاهده می‌شوند.

معادل یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با $J=8,0$ Hz و $J=4,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با $J=4,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت دوتایی-دوتایی با $J=10,0$ Hz و $J=3,0$ Hz مشاهده می‌شوند. پروتون‌های آلیفاتیک مربوط به گروه اتیل به ترتیب در $2,52$ ppm و $1,33$ ppm به صورت چهارتایی و سه تایی با $J=6,50$ Hz مشاهده می‌شوند. پیام‌های پروتون‌های رنگزای ۴ در $8,77$ ppm معادل یک پروتون به صورت دوتایی با $J=4,0$ Hz معادل یک پروتون به صورت یکتایی،



شکل ۲: طیف ¹H NMR، ۴-دی کلرو-۲-آمینو بنزوتیازول ۲ در DMSO-d₆ در دمای اتاق.

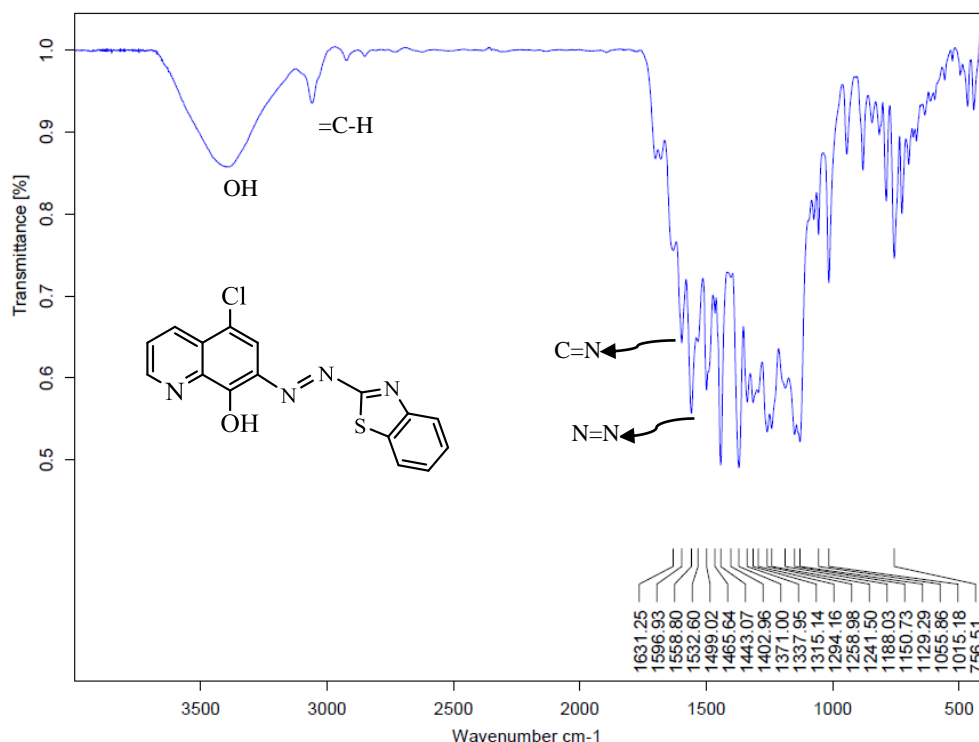
Figure 2: ¹H NMR spectrum of compound 4,7-dichloro-2-aminobenzothiazole 2 in DMSO-d₆ at room temperature.



(۳): R¹=R³=H, R²=OCH₂CH₃ (۴):R¹=R²=R³=H (۵):R¹=R³=Cl, R²=H

شکل ۳: ساختار رنگزاهای آزوی سنتز شده بر پایه ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین.

Figure 3: The structures of synthesized dyes based on 5-chloro-8-hydroxy quinoline.



شکل ۴: طیف FTIR ۷-(۲-بنزوتیازولیل آزو)-۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین (رنگزای ۴).

Figure 4: FTIR spectrum of 7-(2-benzothiazolylazo)-5-chloro-8-hydroxyquinoline (dye 4).

در شکل ۵ طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب ۵ آورده شده است. موقعیت هریک از پروتون‌ها روی شکل مشخص شده‌اند. همان‌طور که دیده می‌شود، طیف حاصل کاملاً با ساختار پیشنهادی برای ترکیب فوق مطابقت دارد. پروتون‌های a به صورت دوتایی در ۹,۰۱ ppm با $J=۴,۰$ ، پروتون‌های c به صورت دوتایی در ۸,۴۶ ppm با $J=۸,۰$ ، پروتون‌های b به صورت دوتایی-دوتایی در ۷,۸۴ ppm با $J=۴/۰$ Hz و سه پروتون d, e و f به صورت یک‌تایی در ۸,۱۹ ppm، ۷,۹۸ ppm و ۷,۷۴ ppm ظاهر شده‌اند. متأسفانه به دلیل حلالیت بسیار کم رنگزاهای در کلروفرم و دی‌متیل سولفوکسید ثبت طیف $^{13}\text{C-NMR}$ از آنها حتی پس از زمان روبش طولانی امکان‌پذیر نشد. ادامه خصوصیات طیفی رنگزاهای سنتز شده آورده شده‌اند.

۳-۲- حلال پوشی رنگزاهای آزوی ۳-۵

طیف‌های جذبی رنگزاهای سنتز شده در دمای اتاق در شش حلال کلروفرم، اتانل، اسید استیک، استونیتریل، دی‌متیل فرمامید و دی‌متیل سولفوکسید ثبت شدند و در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. شکل ۶ طیف UV-Vis رنگزاهای ۳-۵ را در حلال‌های مختلف نشان می‌دهد. همان‌طور که به عنوان مثال برای ترکیب ۴ دیده می‌شود، این ترکیب دو بیشینه طول موج جذبی در حلال اسید استیک در ۴۵۳ nm و ۵۱۱ nm، در کلروفرم در ۴۴۲ nm و ۴۹۳ nm و در اتانل در ۴۵۰ nm و

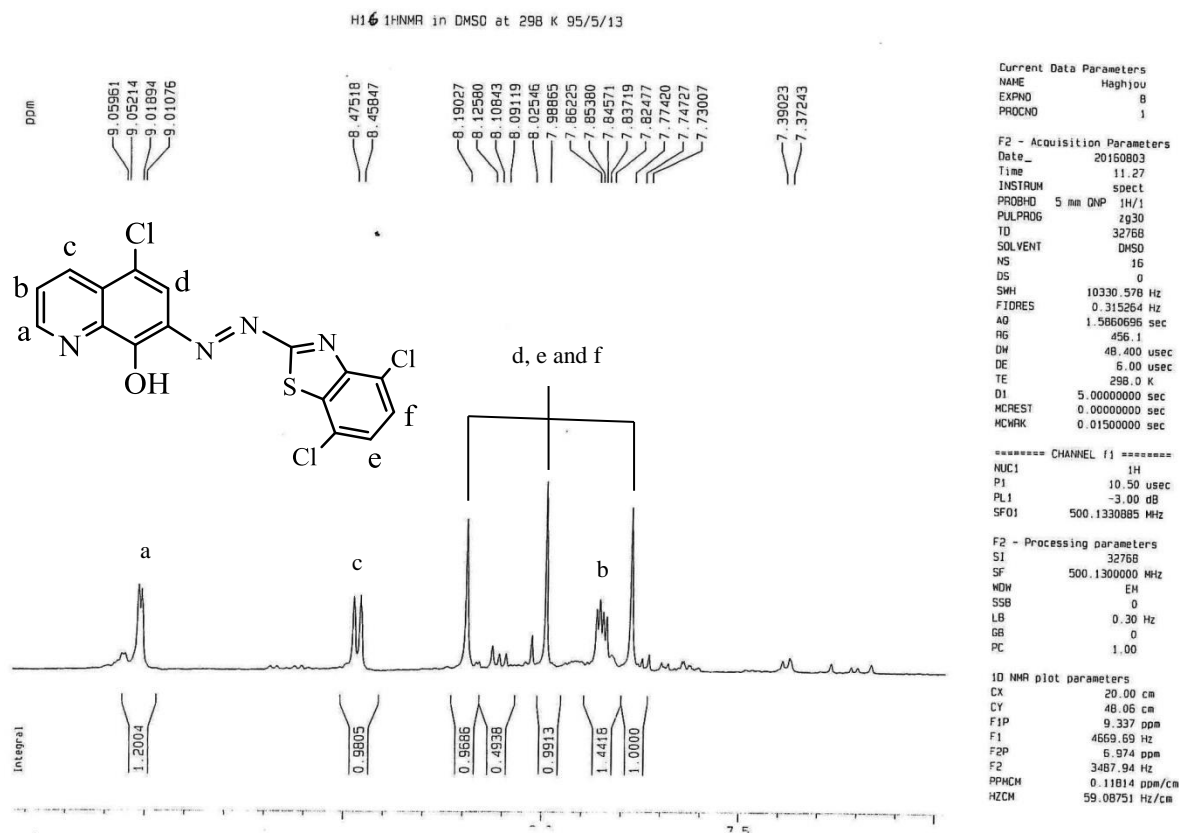
۵۴۳ nm نشان می‌دهد. این در حالی است که دارای یک بیشینه جذبی در ۴۸۳ nm (DMSO)، ۵۰۷ nm (DMF)، ۵۴۷ nm (CH_3CN) می‌باشد. نکته لازم به ذکر برای این رنگزا و همچنین رنگزاهای ۳ و ۵ این است که در حلال‌های با ماهیت پروتون دهنده‌گی (قطبی پروتون‌دار) مانند اسید استیک و اتانل دو بیشینه جذبی نشان می‌دهند. این پدیده می‌تواند ناشی از حضور هم‌زمان شکل‌های مولکولی و پروتون‌دار شده باشد. این پدیده حتی برای حلالی نظیر کلروفرم که تا حدودی توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی دارد نیز مشاهده می‌شود. اما در حلال‌های قطبی بدون پروتون که تا حدودی خصلت پذیرندگی پروتون دارند، مانند استونیتریل، دی‌متیل سولفوکسید و دی‌متیل فرمامید تنها یک بیشینه جذبی مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به وجود تنها یکی از شکل‌های مولکولی آزو و یا هیدرازون باشد (شمای ۱). اگرچه DMF نیز مانند DMSO یک حلال قطبی بدون پروتون می‌باشد، اما در DMF وجود گروه کربنیل در مجاورت نیتروژن و رزونانس زوج الکترون روی نیتروژن با گروه کربنیل تا حدودی دارای ساختار یونی نیز می‌باشد، که احتمالاً این خاصیت موجب تفاوت در طیف جذبی رنگزا در این دو حلال شود. بجز حلال DMF، در سایر حلال‌ها ترکیب ۳ بیشترین بیشینه جذبی را داشته و جابجایی قرمز نشان می‌دهد. علت این رفتار را می‌توان به ماهیت الکترون‌کشندگی بخش کینولین رنگزا نسبت داد که با حضور گروه الکترون‌دهنده -OEt در موقعیت ۶ هسته بنزوتیازول،

موجب می‌شود که اثر دهنده‌گی-کشندگی به خوبی اعمال شده و جریان الکترونی در طول سیستم π مزدوج تسهیل شود. به طور کلی ترکیب ۵ رنگزاهای ۳ و ۴ جابجایی آبی نشان می‌دهد.

جدول ۲: بیشینه طول موج جذبی رنگزاهای تهیه شده در حلال‌های مختلف بر حسب nm.

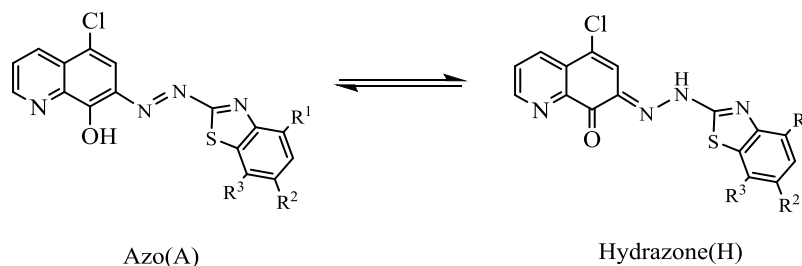
Table 2: Maximum absorption wavelength of the prepared dyes in different solvents in nm.

CH ₃ COOH	EtOH	CHCl ₃	CH ₃ CN	DMF	DMSO	رنگزا
۴۹۱، ۵۳۶	۵۰۰، ۵۵۱	۴۶۹، ۵۴۰	۴۶۲	۴۷۶	۴۸۶	۳
۴۵۳، ۵۱۱	۴۵۰، ۵۴۳	۴۴۲، ۴۹۳	۵۴۷	۵۶۴	۴۸۳	۴
۴۴۵، ۴۹۸	۴۴۰، ۴۷۵	۴۴۱، ۵۰۴	۴۵۶	۵۰۷	۴۳۴	۵



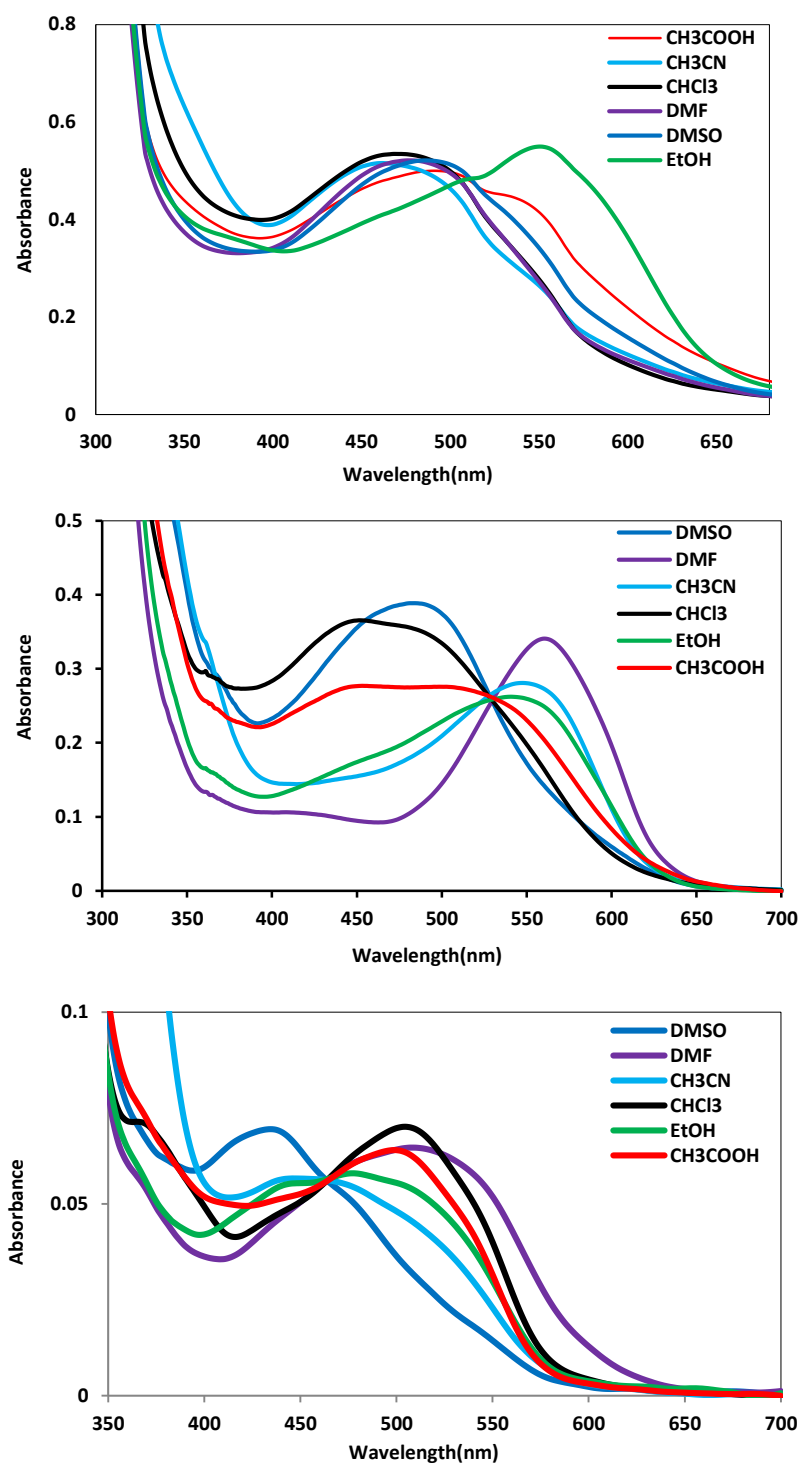
شکل ۵: طیف ¹H NMR ترکیب ۵ در DMSO-d₆ در دمای اتاق.

Figure 5: ¹H NMR spectrum of compound 5 in DMSO-d₆ at room temperature.



شماي ۱: ساختارهای آزو و هیدرازون برای رنگزاهای ۳-۵.

Scheme 1: Azo and hydrazone structures of dyes 3-5.



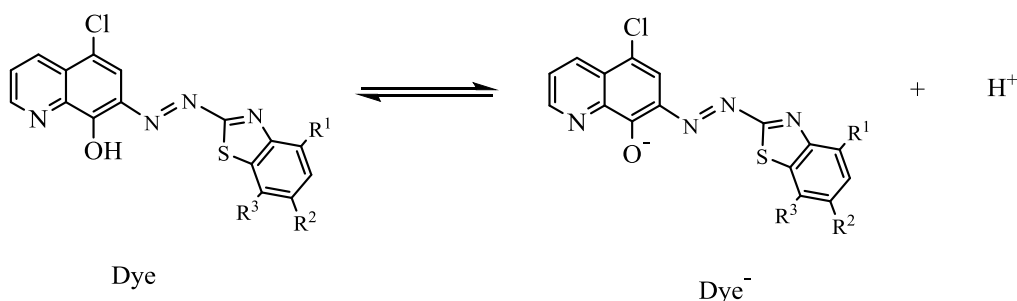
شکل ۶: تغییرات طول موج جذبی رنگزاهای ۴ (شکل بالا)، ۵ (شکل میانی) و ۶ (نمودار پایین) در حلال‌های مختلف.

Figure 6: UV-vis absorption spectral changes of dyes 4(top), 5 (middle) and 5 (bottom) in various solvents.

وابسته به pH بین گونه خنثی (Dye) و گونه پروتونزدایی شده (Dye⁻) تشکیل می‌شود. شکل ۷ نحوه پروتونزدایی رنگزاهای (Dye) و تشکیل گونه پروتونزدایی شده (Dye⁻) و تعادل بین آنها را نشان می‌دهد. براین اساس ثابت یونیزه شدن (pK_a) برای رنگزاهای ۳-۵ به روش طیف‌سنجی تعیین شدند [۲۹-۳۱]. هر ترکیب دو طول موج جذبی به ترتیب برای گونه اسیدی و گونه بازی نشان می‌دهد. با افزایش pH شدت پیام مربوط به گونه خنثی (تفکیک نشده) کاهش و به طور هم‌زمان شدت پیام مربوط به گونه آنیونی (تفکیک شده) افزایش می‌یابد. این تغییرات در شکل ۸ برای رنگزای ۴ آورده شده است. همچنانکه در شکل ۸ مشاهده می‌شود، وجود نقطه ایزوستیک دلیل بر وجود تعادل بین دو گونه خنثی و آنیونی رنگزاهای می‌باشد.

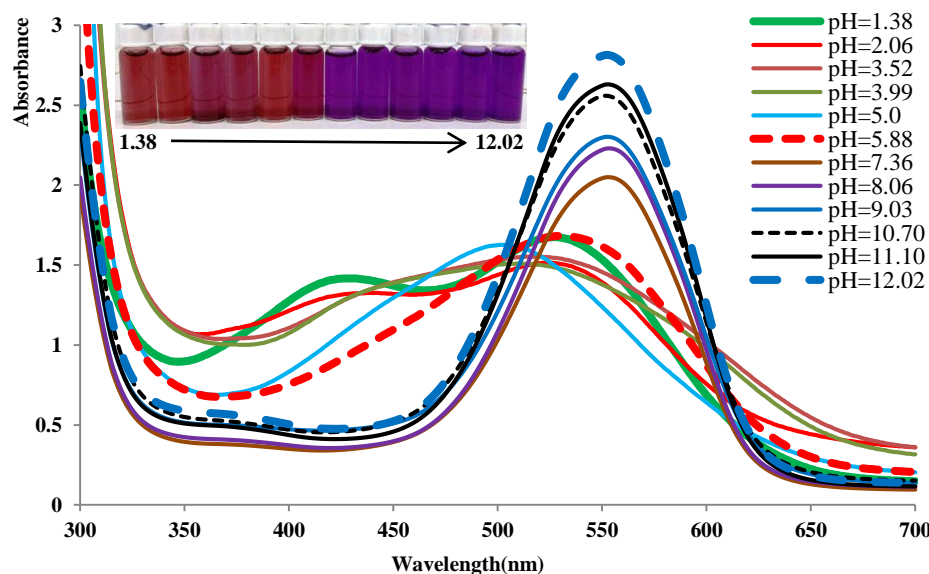
۴-۳- تعیین ثابت تفکیک اسیدی (pK_a) رنگزاهای

تعیین قدرت اسیدی رنگزاهای آزو اهمیت فراوانی در صنعت و اقتصاد دارد و در مراجع تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه صورت گرفته است. به طوریکه برای برخی رنگزاهای قدرت اسیدی کمتر و تفکیک سخت‌تر، جدا شدن آنها را از روی الیاف سخت کرده و در نتیجه موجب بهبودی ثبات شستشوی آنها می‌شود [۲۶-۲۸]. به این منظور جذب محلول هریک از رنگزاهای سنتز شده در محلول اتانل-آب ۲۰:۸۰ در مقابل تغییرات pH اندازه‌گیری شد. برای همه رنگزاهای تغییرات طول موج جذبی تیز در گستره pH=۵-۹ مشاهده شد. حساسیت رنگزاهای به تغییرات pH را می‌توان بر اساس تغییرات صورت گرفته در سیستم رزونانسی ساختار مولکول آنها توضیح داد. با توجه به طیف UV-vis رنگزاهای، با تغییر قدرت اسیدی و یا بازی، یک تعادل



شکل ۷: پروتونزدایی رنگزاهای تهیه شده ۳-۵ در حالت محلول.

Figure 7: Deprotonation of prepared dyes 3-5 in solution state.



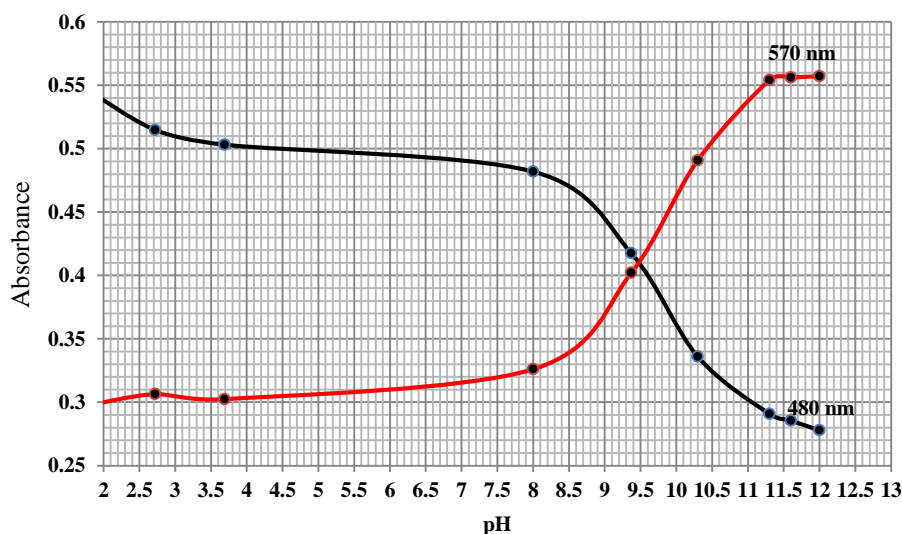
شکل ۸: تغییرات طول موج جذبی و فام رنگزای ۴ در pHهای مختلف.

Figure 8: Absorption wavelength changes and the hue of dye 4 in different pH values.

جدول ۳: ثابت تفکیک اسیدی و بیشینه طول موج جذبی رنگزاهای تهیه شده در pH های مختلف.

Table 3: Acidic dissociation constants and absorption maxima of prepared azo dyes in different pH values.

							pH							
رنگزا	۱,۳۸	۲,۰۸	۳,۴۱	۴,۰۲	۴,۹۲	۵,۹۱	۷,۳۰	۸,۰۶	۹,۰۱	۱۰,۰۰	۱۱,۰۱	۱۲,۰۲	pK _a	
۳	۴۸۰	۴۷۹	۴۹۲	۴۹۳	۴۹۴	۴۹۵	۴۹۵	۵۴۴,۵۸ ۱	۵۴۷ ۵۸۹	۵۶۷	۵۶۸	۵۷۰	۸,۳۷	
۴	۴۳۰,۵۲۰	۵۲۲,۴۳۹	۵۲۰ ۴۴۹	۵۱۰	۴۳۱ ۵۱۱	۴۴۲,۵۳ ۱	۵۵۳	۵۵۴	۵۵۲	۵۵۲	۵۵۳	۵۵۲	۷,۹۸	
۵	۵۷۳,۵۲۴	۵۴۷,۵۱۳	۵۰۷ ۵۳۳	۵۱۱ ۵۴۸	۵۱۱ ۵۵۰	۵۱۰,۵۴ ۷	۵۱۶ ۵۵۸	۵۲۳	۵۳۰	۵۳۱	۵۳۱	۵۳۰	۶,۴۲	



شکل ۹: تغییرات جذب در مقابل pH برای رنگزای ۷-(۶-اتوکسی-۲-بنزوتیازولیل آزو)-۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین ۳.

Figure 9: Absorption changes versus pH for the dye 7-(6-ethoxy-2-benzothiazolylazo)-5-chloro-8-hydroxyquinoline 3.

جذب به ترتیب در اسیدی ترین و بازی ترین محلول بافری تهیه شده از رنگزای مورد نظر می باشند.

همچنان که در جدول ۳ دیده می شود، رنگزای ۵ با گروه های الکترون کشنده کلرو (Cl) روی بخش بنزو تیازول دارای بیشترین قدرت اسیدی در میان سه رنگزای سنتز شده می باشد. در حالی که رنگزای ۳ با گروه الکترون دهنده اتوکسی (OCH₂CH₃) به طور نسبی دارای قدرت اسیدی کمتری می باشد. علت این رفتار رنگزاهای را می توان به اثرات گروه های استخلافی روی چگالی الکترونی گونه های آنیونی نسبت داد. گروه های الکترون کشنده ضمن کاهش چگالی الکترونی موجب پایداری آنیون حاصل از یونیزه شدن رنگزاهای شده و در نتیجه باعث افزایش خاصیت اسیدی آنها می شوند. از طرف دیگر گروه های الکترون دهنده با افزایش چگالی الکترونی گونه های آنیونی موجب ناپایداری آنها و در نتیجه کاهش قدرت اسیدی رنگزاهای آزوی مورد مطالعه می شوند. بنابراین ترتیب قدرت اسیدی رنگزاهای

شکل ۹ تغییرات جذب در مقابل pH برای ۷-(۶-اتوکسی-۲-بنزوتیازولیل آزو)-۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین ۳ در دو طول موج جذبی ۴۸۰ nm و ۵۷۰ nm نشان می دهد. همان طور که دیده می شود در محدوده pH=۹,۰-۹,۵ هر دو نمودار یک جهش تیز را نشان می دهند که به مفهوم کاهش غلظت یک گونه همزمان با افزایش گونه دیگر است. براین اساس می توان با بررسی تغییرات جذبی هر رنگزا در مقابل pH مقادیر pK_a آن را محاسبه کرد. به این منظور جذب هر رنگزاهای در محلول های بافر با pH های مختلف اندازه گیری شد. برای هر اندازه گیری ثابت تفکیک اسیدی از رابطه ۱ محاسبه شد:

$$pK_a = pH_i - \log \frac{A_a - A_i}{A_i - A_b} \quad (1)$$

در این رابطه A_i بیشینه جذب محلول با pH_i و A_a و A_b بیشینه

که در فاز گازی برای رنگزاهای مورد مطالعه توتومر آزو از انرژی کمتری برخوردار بوده و در نتیجه پایدارتر است. شکاف انرژی بین HOMO و LUMO برای ساختار آزو بیشتر از هیدرازون محاسبه شده است که دلیل دیگری بر پایداری توتومر آزو نسبت به هیدرازون می‌باشد (جدول ۴ و شکل ۱۰). علاوه بر این همان‌طور که داده‌های جدول نشان می‌دهند، در رنگزاهای ممان دو قطبی توتومر هیدرازون بیشتر از ساختارهای آزو می‌باشد. براین اساس می‌توان گفت که در حلال‌های قطبی بدون پروتون مانند دی‌متیل سولفوکسید، دی‌متیل فرمامید و استونیتریل، هیدرازون می‌تواند ساختار غالب باشد. این نکته با نتایج آزمایشگاهی حلال‌پوشی مربوط به بخش ۲-۳ نیز هم‌خوانی نشان می‌دهد.

صورت $3 < 4 < 5$ می‌باشد. جدول ۱، pK_a و بیشینه طول موج جذب رنگزاهای ۳ تا ۵ را در pH های مختلف نشان می‌دهد.

۳-۵- محاسبات نظریه تابع چگالی (DFT)

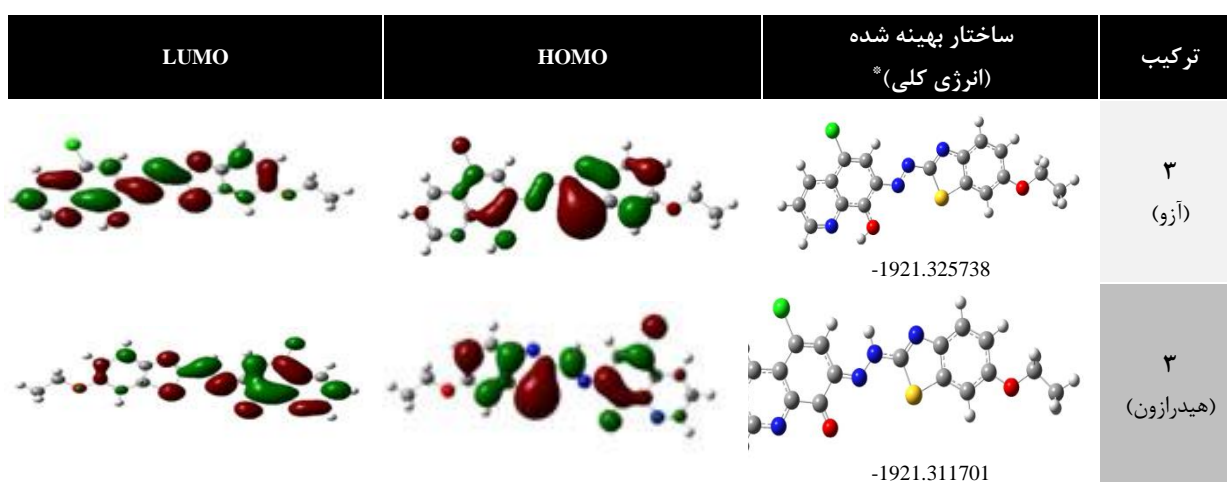
با توجه به داده‌های آزمایشگاهی طیف مرئی امکان وجود دو ساختار توتومری آزو و هیدرازون برای هر یک از رنگزاهای سنتزی وجود دارد. سوالی که در اینجا مطرح می‌شود این است که کدام یک از دو ساختار ممکن (آزو یا هیدرازون) برای رنگزاهای سنتز شده مطلوب تر است؟ برای پاسخ به این پرسش محاسبات با استفاده از نظریه تابع چگالی (DFT) با مدل B3LYP^۱ و مجموعه پایه 6-31G(d) برای همه اتم‌ها به وسیله برنامه Gaussian 2009 مورد استفاده قرار گرفته است [۳۲]. بهترین ساختارها بهینه شده و انرژی آنها محاسبه گردید. همچنین در این قسمت انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و ممان دو قطبی نیز محاسبه و ارایه گردید. محاسبات نشان می‌دهند

1- Density Functional Theory
2- Becke3-Lee-Yang-Par

جدول ۴: انرژی اوربیتال مرزی و ممان دو قطبی برای رنگزاهای ۳ تا ۵ در تراز B3LYP/6-31G (d)

Table 4: Frontier orbital energies and dipole moment for dyes 3 to 5 at B3LYP/6-31G (d) level.

ممان دو قطبی (Debye)	شکاف (HOMO&LUMO M)	انرژی (LUMO) (ev)	انرژی (HOMO) (ev)	Rel.energy (Kcal/mol)	انرژی (Hartree/Particles)	ساختار	ردیف
۱,۲۲۲۳	۷۸,۱۴	-۰,۱۰۵۶۸	-۰,۲۲۳۸۳	۱۷۸,۴۵۲۶	-۱۹۲۱,۲۷۲۷	(A)۳	۱
۴,۶۵۹۰	۷۴,۱۳	-۰,۱۱۷۷۹	-۰,۲۲۲۲۳	۱۷۸,۱۱۷۵	-۱۹۲۱,۲۵۷۴	(H)۳	۲
۲,۵۸۴۳	۷۵,۴۱	-۰,۱۰۷۳۶	-۰,۲۲۷۵۴	۱۴۰,۱۴۰۳	-۱۷۶۷,۴۹۱۷	(A)۴	۳
۳,۹۳۷۷	۷۲,۴۰	-۰,۱۱۸۵۵	-۰,۲۳۴۰۲	۱۳۹,۸۵۹۷	-۱۷۶۷,۴۷۷۶	(H)۴	۴
۳,۹۵۴۳	۷۸,۰۰	-۰,۱۱۰۲۰	-۰,۲۳۴۵۰	۱۲۷,۹۵۱۶	-۲۶۸۶,۶۹۶۸	(A)۵	۵
۴,۵۷۳۸	۶۰,۷۵	-۰,۱۲۲۱۷	-۰,۲۱۸۹۹	۱۲۷,۶۶۴۲	-۲۶۸۶,۶۸۳۱	(H)۵	۶



شکل ۱۰: الگوی توزیع الکترونی HOMO و LUMO برای رنگزاهای ۳ تا ۵.

Figure 10: The HOMO and LUMO distribution patterns of dyes 3 to 5.

LUMO	HOMO	ساختار بهینه شده (انرژی کلی)*	ترکیب
		 -1767.539211	۴ (آزو)
		 -1767.526175	۴ (هیدرازون)
		 -2686.748489	۵ (آزو)
		 -2686.735811	۵ (هیدرازون)

*(Hartree /Particles)

شکل ۱۰: ادامه

Figure 10: Continue.

روش طیف‌سنجی بر اساس تغییرات طول موج جذبی محلول‌های آنها در حلال اتانل-آب (۲۰:۸۰ حجمی - حجمی) با pHهای مختلف محاسبه شدند. همچنین نتایج محاسبات DFT در فازگازی نشان دهنده پایداری بیشتر توتومر آزو نسبت به توتومر هیدرازون در ساختارهای پیشنهادی برای رنگزاهای ۳ تا ۵ هستند. در ضمن با توجه به محاسبات DFT در ارتباط با قطبیت بیشتر ساختار هیدرازون، نتایج مربوط به بخش حلال‌پوشی مبنی بر احتمال ارجحیت ساختار هیدرازون در حلال‌های قطبی بدون پروتون می‌تواند قابل قبول و پذیرفتنی باشد.

تشکر و قدردانی

بخشی از هزینه‌های این پروژه از طریق پژوهانه دانشگاه آزاد اسلامی واحد لاهیجان به شماره قرارداد ۱۷/۲۰/۵/۳۷۰۴ تامین اعتبار شده است که بدینوسیله از این واحد تشکر و قدردانی می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش آمین‌های هتروسیکل ۲-آمینو-۶-توکسی بنروتیازول و ۲-آمینو-۴،۷-دی‌کلرو بنروتیازول از طریق واکنش آنیلین‌های مربوطه با پتاسیم تیوسیانات و سپس اکسایش ملایم با برم در دمای اتاق تهیه شدند. این دو آمین و مشتق بدون استخلاف آنها یعنی ۲-آمینوبنروتیازول با نیتروزیل سولفوریک اسید دی‌آزوتیازول شده و در محیط بازی با ۵-کلرو-۸-هیدروکسی کینولین جفت و سه رنگزای آزوی ۳ تا ۵ با موفقیت سنتز شدند. صحت ساختار رنگزاهای حاصل به کمک طیف‌سنجی جرمی (Mass spectroscopy) و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) و زیر قرمز (IR) بررسی شد. نتایج طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) در کنار طیف UV-Vis نشان می‌دهند که این ترکیبات در حلال‌های اسیدی نظیر اسید استیک و نیز حلال غیرقطبی نظیر کلروفرم دو بیشینه جذبی نشان می‌دهند که به معنای حضور هم‌زمان دو شکل توتومری در حالت محلول می‌باشد. علاوه بر این ثابت تفکیک اسیدی هر یک از رنگزاهای

۵- مراجع

1. D. Waring, G. Hallas, The chemistry and application of dyes. Plenum, New York, 1990.
2. H. Zollinger, Color Chemistry: Synthesis, Properties and application of organic dyes and pigments. third ed. VCH, Weinheim, 1987.
3. R. J. Chudgar, J. Oakes, Dyes, Azo in Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, 2003. Available from: <http://www.onlinelibrary.wiley.com>.
4. R. Egli, in Colour Chemistry: The design and synthesis of organic dyes and pigments. ed. A. T. Peters and H. S. Freeman, Elsevier, London, (1991), 1–28.
5. S. Kashefi, S. M. Borghei, N. M. Mahmoodi, Application of face-centered central composite design (FCCCD) in optimization of enzymatic decolorization of two azo dyes: A modeling vs. empirical comparison. *Prog. Color Colorants Coat.* 12 (2019), 179-190.
6. B. Sharifzadeh, H. Yousefi, A. Tahvili, 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. *J. Color Sci. Tech.* 14(2020), 97-104.
7. E. Moradi Rufchahi, M. Alidoost. 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. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 61-73.
8. A. Saylam, Z. Seferoglu, N. Ertan, Azo-8-hydroxyquinoline dyes: The synthesis, characterizations and determination of tautomeric properties of some new phenyl- and heteroarylazo-8-hydroxyquinolines. *J. Mol. Liq.* 195 (2014), 267-276.
9. K. Hunger, Industrial dyes, chemistry, properties, applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003.
10. R. N. Shreve, R. B. Bennet, Studies in Azo dyes. II. Preparation and bacteriostatic properties of Azo derivatives of 8-Quinolinol. *J. Am. Chem. Soc.* 65 (1943), 2243–2245.
11. B. K. Patel, J. M. Pandya, Co-ordination Polymers of 1,3 - Bis(8-hydroxy-5-quinolinylmethyleneoxy) phenylene (BHQP). *Ultra Sci. Phys. Sci.* 15 (2003), 373–376.
12. A. S. Amin, Utilization of solid phase spectrophotometry for the determination of trace amounts of copper using 5-(2-benzothiazolylazo)-8-hydroxyquinoline Utilization of solid phase spectrophotometry for the determination of trace amounts of copper using 5-(2-benzothiazolylazo)-8-hydroxyquinoline. *Chemical Papers* 63 (2009) 625–634.
13. C. Yun-Fei, L. Zhi-Qiang, S. Mei, Z. Qiang, L. Fu-You, Y. Tao, H. Chun-Hui, Novel Chromogenic Chemosensors for Fluoride Anion Based on 8-Hydroxyquinoline Azo Derivatives. *Chin. J. Chem.* 25(2007), 616-622.
14. M. M. Rahman, T. M. Anamul Haque, N. S. Sourav, S. Rahman, S. Yesmin, R. Mia, A. Al Noman, Kh. Begum, Synthesis and investigation of dyeing properties of 8-hydroxyquinoline based azo dyes. *J. Iran. Chem. Soc.* (2020), in press.
15. A. K. A. Hadi, Medium effect on pK values of some 8-hydroxyquinoline azo dyes. *Pol. J. Chem.* 68 (1994), 803–806.
16. A. G. Ghanadzadeh, M. Moghadam, M. S. Zakerhamidi, E. Moradi, Solvatochromism, tautomerism and dichroism of some azoquinoline dyes in liquids and liquid crystals. *Dyes Pigm.* 92 (2012), 1320–1330.
17. A. Ghanadzadeh Gilani, E. Moradi, S. Binay, M. Moghadam, Tautomeric behavior of some azoquinoline dyes in liquid and liquid crystalline media. *Spectrochimica Acta Part A* 87 (2012), 112–118.
18. A. Ghanadzadeh Gilani, M. R. Yazdanbakhsh, N. Mahmoodi, M. Moghadam, E. Moradi, Solvatochromism and dichroism of fluorinated azoquinolin-8-ol dyes in liquid and liquid crystalline solutions. *J. Mol. Liq.* 136 (2008), 72-79.
19. A. Ghanadzadeh Gilani, V. Taghvaei, E. Moradi Rufchahi, M. Mirzaei, Photo-physical and structural studies of some synthesized arylazoquinoline dyes. *Spectrochimica Acta Part A* 185 (2017) 111–124.
20. A. Ghanadzadeh Gilani, V. Taghvaei, E. Moradi Rufchahi, M. Mirzaei, Tautomerism solvatochromism preferential solvation, and density functional study of some heteroarylazo dyes. *J. Mol. Liq.* 273 (2019), 392–407.
21. M. R. Yazdanbakhsh, N. O. Mahmoodi, S. Dabiry, Preparation and characterization of diazenyl quinolin-8-ol with trifluoromethyl substituents. *Mendeleev Commun.* 16 (2006) 192-194.
22. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: LLC; pp 8-43 2004.
23. P. Jimonet, F. Audiau, M. Barreau, J. Ch. Blanchard, A. Boireau, Y. Bour, et al. Riluzole Series: Synthesis and in Vivo “Antigliamate” activity of 6-Substituted-2-benzothiazolamines and 3-Substituted-2-imino-benzothiazolines. *J. Med. Chem.* 42 (1999) 2828-2843.
24. M. F. Sartori, Spectral and fastness properties of benzothiazolylazo dyes. *J.S.D.C.* 83 (1967) 144-146.
25. B. D. Mistry, A Handbook of Spectroscopic Data (UV, IR, PMR, JCNMR and Mass Spectroscopy). B.K.M. Science College. Valsad - (Gujarat), Oxford Book Company, 2009, 31.
26. C. Reichardt, Solvents and solvent effects in organic chemistry. Third edition, Wiley-VCH, 2003.
27. K. Bredereck, C. Schumacher, Structure reacting correlations of azo reactive dyes based on H-acid. *Dyes Pigm.* 21(1993) 45-66.
28. H. Zollinger, Diazo chemistry i: Aromatic and heteroaromatic compounds. VCH Verlags gesellschaft GmbH, 1994.
29. A. Albert, E. P. Serjeant, The determination of ionization constants: A laboratory manual. third edition, London and New York, Chapman and Hall, 1984, 70-94.
30. E. O. Moradi Rufchahi, A. Ghanadzadeh, A study of Solvatochromism in diazonium coupling products of 6-flouro 4-hydroxyl-2-quinolone. *J. Mol. Liq.* 160 (2011) 160-165.
31. E. O. Moradi Rufchahi, A. Ghanadzadeh Gilani, Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some new azo disperse dyes derived from 4-hydroxybenzo[h]quinolin-2-(1H)-one as a new synthesized enol type coupling component. *Dyes Pigm.* 96 (2012) 632-638.
32. M. J. Frisch, G. W. Trucks, Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

How to cite this article:

F. Ashouri Mirsadeghi, E. Moradi Rufchahi, S. Zarrabi, Synthesis, Spectroscopic Evaluation and Density Functional Theory Calculation of Some New Azo Dyes Based on 5-Chloro-8-Hydroxyquinoline. *J. Color Sci. Tech.* 15, 4(2022), 329-342.

DOR: 20.1001.1.17358779.1400.15.4.7.8