

# سنتر تعدادی رنگزای راکتیو جدید پایدار از نظر حرارتی داری مولکول ۴ (۳H) - کینازولینون جهت رنگرزی الیاف ابریشم، پشم، پنبه

مترجم: عباس حاجی پور

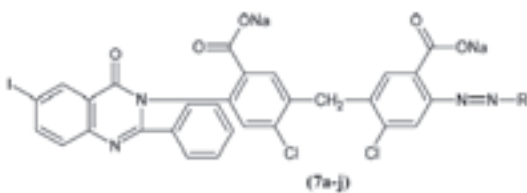
## چکیده

۳- [۴]-۲-کلرو-۴-آمینو-۵-کربوکسی بنزیل]-۵-کلرو-۲-کربوکسی فنیل-۶-یدو-۲-فنیل کینازولین-۴-(۳H)-یک (۴) با اجزای کوپلینگ p-نیترو آنیلین سیانورات شده مختلف (۶a-j) متصل شد تا رنگزاهای راکتیو مربوطه بر پایه کینازولینون (۷a-j) در بازده مناسب بدست آورده شود. تمام رنگزاهای راکتیو (۷a-j) با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی و آنالیز عنصری بررسی شدند. این رنگزاهای الیاف ابریشم، پشم و پنبه به عنوان رنگزاهای راکتیو بکار برده شدند و نتایج اسپکتروسکوپی، نتایج کالریمتریک، فعالیت ضد باکتری، پایداری حرارتی، و خواص ثباتی ارزیابی شوند.

## مقدمه

حرارتی و (۲) آزمایش رنگزاهای راکتیو بر پایه کینازولینون برای فعالیت ضد باکتری و ضد قارچ که سبب می شود تا آنها یک رنگزای پزشکی مفید باشند.

ساختار شیمیایی رنگزاهای ۷a-j به صورت زیر می باشد:



بطوریکه R اجزای کوپلینگ p-نیترو آنیلین سیانورات شده مختلف می باشد (6a-j) (چارت ۱).

## بخش تجربی

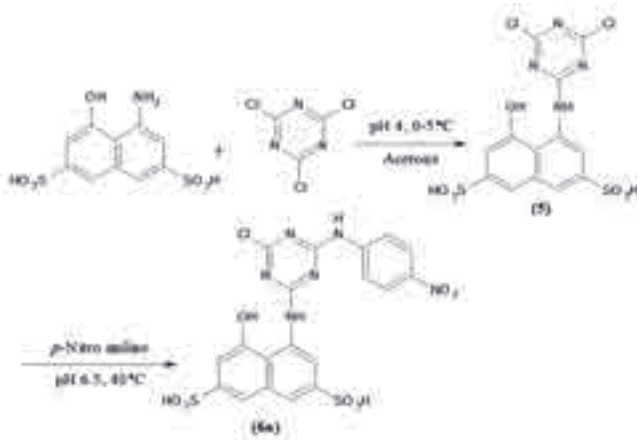
### مواد و دستگاه ها

تمام مواد خام استفاده شده از درجه تجاری بودند و بوسیله دوباره متبلور سازی و دوباره تقطیر کردن قبل از استفاده، خالص سازی شدند. تمام اجزای کوپلینگ از Valsad, Atul Ltd تهیه شدند. تمام نقاط ذوب بدست آمده از روش موئینگی باز اصلاح نشده می باشند و بر حسب درجه

اخیرا سهم اجزای دی آزو هتروسیکلیک در دنیای شیمی رنگزا بسیار زیاد شده است. بر این اساس رنگزای بر پایه مولکول کینازولینون (quinazolinone) در حال افزایش می باشد که قدرت رنگی بالاتر و شیدهای رنگرزی براق تر بر روی الیاف طبیعی و بشر ساخته دارند. عموماً، کینازولینون ها به صورت نسبی راحت سنتز می شوند و مشتقات زیادی از آنها جهت استفاده بالقوه به عنوان مولکول فعال از نظر بیولوژیکی سنتز شده اند و همچنین در سنتز طیف وسیعی از محصولات رنگی استفاده می شوند. تعداد رنگزاهای تهیه شده از آمینو کینازولینون و اختراعات مختلف، اهمیت سنتزی و تکنیکی رنگزاهای راکتیو آزو هتروسیکلیک را نشان می دهد.

اصطلاح آنالیز حرارتی در بررسی ساختار و اندازه گیری پایداری رنگزا استفاده می شود. خواص اصلی مورد نیاز برای رنگزا، به حرارت در دمای بالا مقاوم می باشد که در کاربرد دمای بالا از قبیل رنگرزی، چاپ، چاپ تصویر استفاده می شود و همچنین در دستگاه های لیزری و الکترو نوری از نوع با تکنولوژی بالا استفاده می شود.

به دنبال پژوهش ما در سنتز رنگزاهای راکتیو بر پایه کینازولینون، این مقاله به سنتز برخی رنگزاهای جدید با دو هدف پرداخته است: (۱) سنتز و شناسایی برخی رنگزاهای راکتیو جدید بر پایه کینازولینون پایدار از نظر



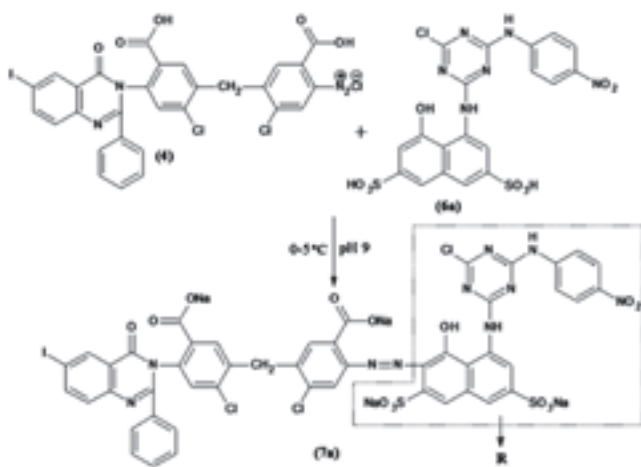
شما تیک ۴. تهیه واسط (۵) و (۵a)

انعکاسی Gretag Macbeth CE: 7000 ثبت شدند. فعالیت ضد میکروبی (ضد باکتری و ضد قارچ) با استفاده از روش رقیق سازی در محیط مایع انجام شد. آنالیز توزین حرارتی (TGA) بر روی دستگاه Pyris 6 Perki انجام شد. nElmer TGA انجام شد.

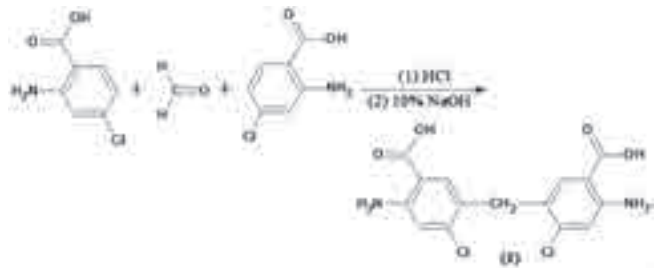
#### سنتر رنگزاهای راکتیو (7a-i)

ماده واسط ۱ (۵، ۵a، ۵b، ۵c، ۵d، ۵e، ۵f، ۵g، ۵h، ۵i) بر طبق روش شرح داده شده سنتز شد. ۲-آمینو-۴-کلرو بنزوئیک اسید (۱۷/۲ گرم، ۰/۱ مول) در آب (۱۲۵ میلی لیتر) و اسید هیدروکلریدریک (۲۵ میلی لیتر) در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد حل شد. سپس مخلوط واکنش با محلول مائی فرمالدئید (۳۵ میلی لیتر) در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با هم زدن برای مدت ۱ ساعت واکنش داده شد و با استفاده از محلول NaOH ۱۰٪ (وزنی/حجمی) خنثی سازی شد. رسوبات بدست آمده (۱) فیلتر شدند، و با آب گرم شسته شدند، خشک شدند، از اسید استیک دوباره بلوری شدند (شما تیک ۱).

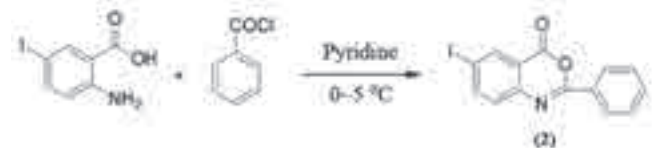
به محلول هم زده شده ۵-یدو اسید اترانیلید (۲/۶۳ گرم، ۰/۰۱ مول) در پریدین (۶۰ میلی لیتر)، بنزوئیل کلرید (۱/۱۶ میلی لیتر، ۰/۰۱ مول) به



شما تیک ۵. سنتر رنگزای 7a



شما تیک ۱. سنتر ماده واسط (۱)



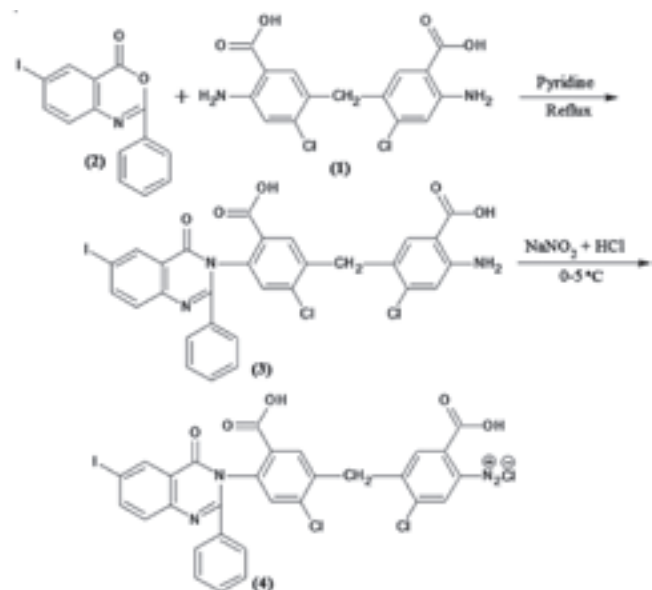
شما تیک ۲. سنتر ماده واسط (۲)

سانتیگراد بیان شده اند. آنالیز TLC بر روی صفحات آلومینیوم پیش روکش شده با سیلیکا ژل G F254 انجام شد. طیف های IR بر روی دستگاه Perkin-Elmer Model 377 با استفاده از تکنیک قرص برمید پتاسیم ثبت شدند.

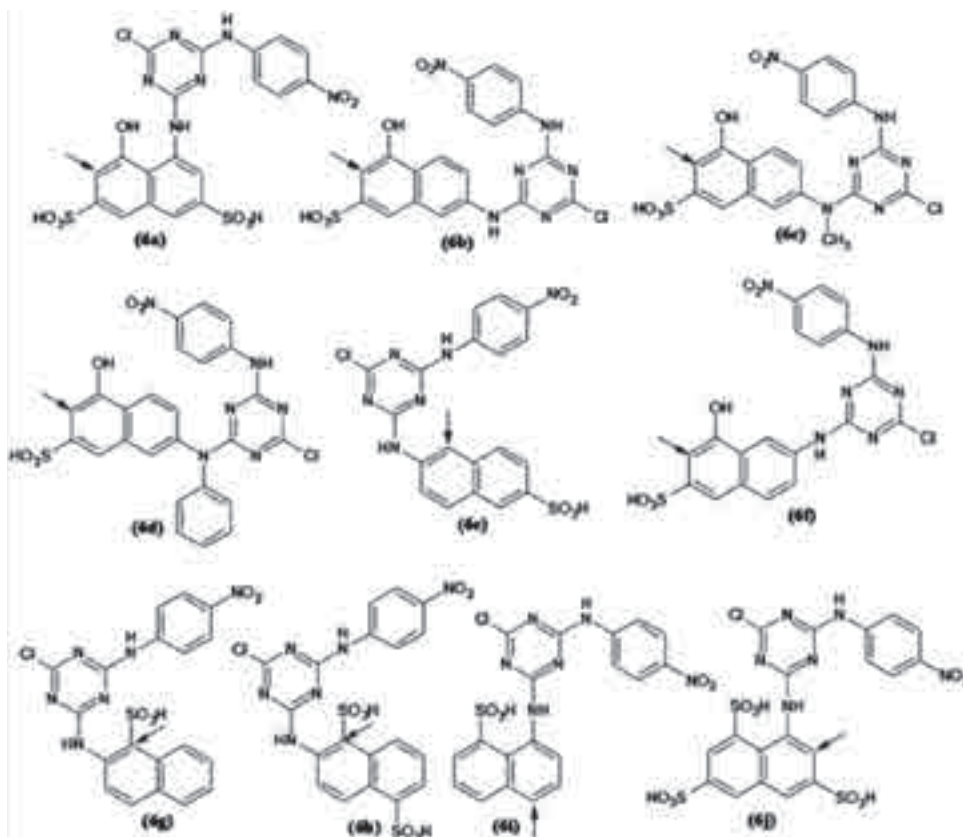
طیف های  $^1\text{H-NMR}$  (۴۰۰ مگا هرتز) و  $^{13}\text{C-NMR}$  (۱۰۰ مگا هرتز) بر روی Bruker Avance II در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  با استفاده از RMS به عنوان استاندارد داخلی تعیین شدند، و طیف های جذبی UV-vis بر روی اسپکتروفتومتر Thermo Scientific Evolution 300 در طول موج حداکثر جذب ( $\lambda_{\text{max}}$ ) با استفاده از آب به عنوان حلال ثبت شدند.

آنالیز عنصری (C, H, N) با استفاده از آنالیز کننده Carlo Erba, CHN ایتالیا، انجام شد. رنگرزی با استفاده از دستگاه Laboratory Rota Dyer انجام شد.

نتایج کالریمتریک ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$  و  $H^*$  و  $K/S$ ) بر روی اسپکتروفتومتر



شما تیک ۳. سنتر ماده واسط (۳) و نمک دی آزونیوم آن (۴)



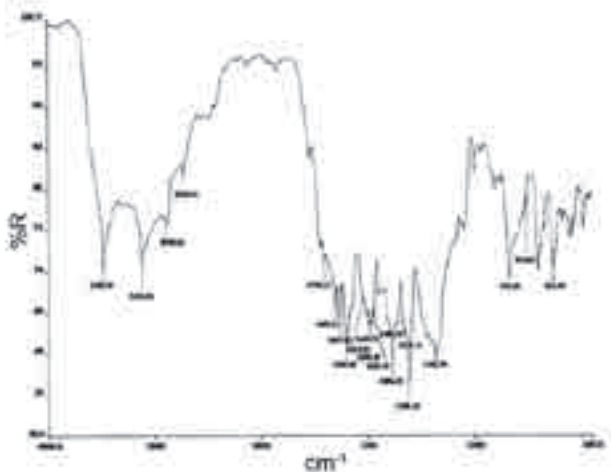
جارت ۱. اجزای کوپلینگ p-نیترو آنیلین سیانورات شده مختلف (j-۱۶a) (بیگان نشان دهنده موقعیت کوپلینگ می باشد)

۵، ۵-متیلین بیس (۲-آمینو-۴-کلروبنزوئیک اسید) (۱) (۱/۷۸ گرم، ۰/۰۰۵ مول) و ۶-یدو-۲-فنیل-۴H-بنزو اکسازین-۴-یک (۲) (۱/۷۵ گرم، ۰/۰۰۵ مول) در پریدین حل شدند و تحت رفلکس برای مدت ۶ ساعت تحت شرایط واکنش بی آب حرارت دهی شد و سپس اجازه داده شده تا در دمای اتاق سرد شود. سپس مخلوط واکنش با محلول HCl رقیق سرد شده با یخ عمل شد و هم زده شد. مواد جامد جدا شده فیلتر شده

صورت قطره ای با حفظ دما در حدود صفر تا ۵ درجه سانتیگراد برای مدت یک ساعت، اضافه شد. مخلوط واکنش برای بار دیگر به مدت ۲ ساعت هم زده شد تا محصول جامد تشکیل شود. مخلوط واکنش با استفاده از محلول  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  اشباع خنثی سازی شد. جامد جدا شده زرد رنگ (۲) فیلتر شد، و با استفاده از آب شسته شد و از اتانول دوباره متبلور شد (شماتیک ۲).

جدول ۱. نتایج بررسی ماده واسط (۳ تا ۱) و رنگزاهای راکتیو (j-7a)

Int./Dyes	R	Molecular formula	Mol. weight (gm)	M.P. (°C)	Yield <sup>a</sup> (%)	Elemental analysis		
						%C Found (Req.)	%H Found (Req.)	%N Found (Req.)
1	-	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$	355.17	215	72	50.68 (50.72)	3.38 (3.41)	7.82 (07.89)
2	-	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{NI}$	349.12	175	75	48.11 (48.16)	2.26 (2.31)	3.95 (04.01)
3	-	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_7\text{Cl}_2\text{I}$	686.28	102	76	50.70 (50.75)	2.58 (2.64)	6.06 (06.12)
7a	6a	$\text{C}_{48}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{N}_{10}\text{S}_2\text{Cl}_3\text{Na}_4\text{I}$	1354.12	>300°C	84	42.51 (42.57)	1.73 (1.79)	10.28 (10.34)
7b	6b	$\text{C}_{48}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{N}_{10}\text{SCl}_3\text{Na}_3\text{I}$	1252.07	>300°C	76	46.00 (46.04)	1.96 (2.01)	11.12 (11.19)
7c	6c	$\text{C}_{49}\text{H}_{27}\text{O}_{11}\text{N}_{10}\text{SCl}_3\text{Na}_3\text{I}$	1266.10	>300°C	75	46.42 (46.48)	2.10 (2.15)	11.02 (11.06)
7d	6d	$\text{C}_{54}\text{H}_{29}\text{O}_{11}\text{N}_{10}\text{SCl}_3\text{Na}_3\text{I}$	1328.17	>300°C	82	48.76 (48.83)	2.14 (2.20)	10.51 (10.55)
7e	6e	$\text{C}_{48}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_{10}\text{SCl}_3\text{Na}_3\text{I}$	1236.07	>300°C	78	46.58 (46.64)	2.00 (2.04)	11.28 (11.33)
7f	6f	$\text{C}_{48}\text{H}_{25}\text{O}_{11}\text{N}_{10}\text{SCl}_3\text{Na}_3\text{I}$	1252.07	>300°C	77	45.98 (46.04)	1.94 (2.01)	11.15 (11.19)
7g	6g	$\text{C}_{48}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{N}_7\text{Cl}_3\text{Na}_2\text{I}$	1134.03	>300°C	82	50.80 (50.84)	2.26 (2.31)	12.30 (12.35)
7h	6h	$\text{C}_{48}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_{10}\text{SCl}_3\text{Na}_3\text{I}$	1236.07	>300°C	80	46.60 (46.64)	1.97 (2.04)	11.29 (11.33)
7i	6i	$\text{C}_{48}\text{H}_{25}\text{O}_{10}\text{N}_{10}\text{SCl}_3\text{Na}_3\text{I}$	1236.07	>300°C	77	46.57 (46.64)	1.98 (2.04)	11.27 (11.33)
7j	6j	$\text{C}_{48}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_{10}\text{S}_3\text{Cl}_3\text{Na}_4\text{I}$	1440.16	>300°C	82	40.00 (40.03)	1.57 (1.61)	09.68 (09.73)



شکل ۲. طیف IR رنگزای 7e

سیانورات شده، رنگزاهای راکتیو مورد نظر را حاصل می کند. واسط ۱ دارای گروه  $\text{CH}_2$  بین دو حلقه فنیل می باشد که سبب می شود تا این ترکیب از بخش بنزیدین متفاوت باشد که خاصیت سرطان زایی بدست می دهد. دو گروه آمین آزاد برای سنتز بخش کینازولینون و دی آزوتاسیون و فرآیند کوپلینگ لازم می باشند. ملاک اصلی که سبب می شود، واسط ۱ دی آمین مفید برای سنتز رنگزاهای بر پایه کینازولین باشد، این است که سنتز آن بسیار آسان و متداول می باشد، زمان کوتاه می باشد، مواد شیمیایی به آسانی در دسترس می باشند و بازده نیز بالا می باشد.

بررسی های مقالات نشان داد که مشتقات مختلف متیلن واسط ۱، ماده شروع کننده مفیدی برای سنتز رنگزاهای راکتیو مختلف می باشند که خواص رنگرزی خوب حاصل می کند و همچنین خواص ثباتی نوری، شستشویی، و سایشی عالی بر روی الیاف ابریشم، پشم، و پنبه نشان می دهد. از اینرو، این نوع از آمین برای سنتز رنگزاهای راکتیو به منظور دستیابی به خواص رنگرزی خوب و همچنین خواص ثباتی خوب استفاده شد.

### نتایج طیفی IR، $^1\text{H}$ و $^{13}\text{C}$ -NMR

ساختارهای رنگزاهای 7a-j بوسیله تکنیک های مختلف اسپکتروسکوپی از قبیل نتایج طیفی IR،  $^1\text{H}$ -NMR و  $^{13}\text{C}$ -NMR بررسی شدند. طیف های IR رنگزاهای 7a-j، باند مشخصه متوسط در ناحیه  $3483\text{--}3242\text{ cm}^{-1}$  نشان داد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه NH می باشد. رنگزاهای 7a-d و 7f باند پهنی در ناحیه  $3428\text{--}3375\text{ cm}^{-1}$  نشان داد که مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH می باشد.

دو باند تیز مشاهده شده در ناحیه  $1720\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$  و  $1683\text{--}1664\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به دلیل ارتعاشات کششی گروه کربونیل  $\text{COONa}$  (کتون) و حلقه کینازولین (آید) می باشند. واسط ۲، ارتعاشات کششی کربونیل حلقه بنزوکسازین ( $\delta$ -لاکتون) در  $1757\text{ cm}^{-1}$  نشان داد، در حالی که واسط ۳ و رنگزاهای 7a-j، ارتعاشات کششی کربونیل حلقه کینازولین ( $\delta$ -لاکتام) در

اند و با آب شسته شدند تا هر گونه پریدین چسبیده جدا شود. سپس کینازولینون بدست آمده (۳) تحت شرایط خلاء خشک شد و از اتاول دوباره متبلور شد (شماتیک ۳).

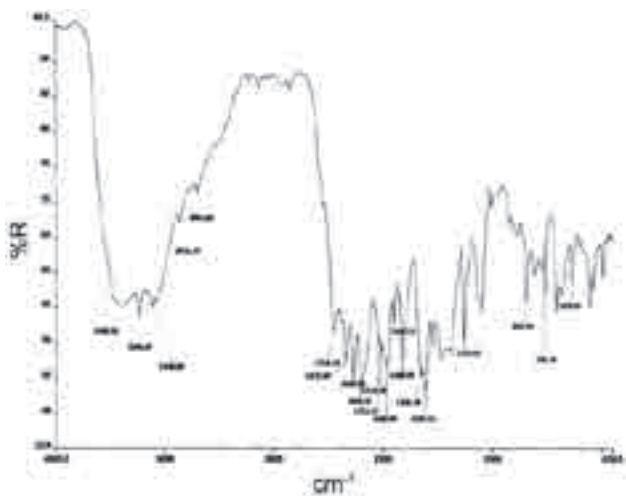
۳- {۴-۲-کلرو-۴-آمینو-۵-کربوکسی بنزیل-۵-کلرو-۲-کربوکسی فنیل} -۶-یدو-۲-فنیلکینازولین-۴-(۳H) -یک (۳/۴۳ گرم، ۰/۰۰۵ مول) (۳) در مخلوط آب (۲۵ میلی لیتر)، HCl غلیظ (۱/۸۸ میلی لیتر، ۰/۰۱۵ مول) و یخ (۱۰ گرم) هم زده شد. مخلوط واکنش تا دمای ۵- درجه سانتیگراد با استفاده از حمام یخ سرد شد. سپس  $\text{NaNO}_2$  (۰/۳۵ گرم، ۰/۰۰۵ مول) حل شده در آب (۱۰ میلی لیتر) به صورت قطره ای اضافه شد. محلول برای مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد و  $\text{HNO}_2$  اضافی با استفاده از اضافه کردن اسید سولفامیک رسوب داده شد. کربن فعال همراه با هم زدن اضافه شد و مخلوط در دمای صفر تا ۵ درجه سانتیگراد فیلتر شد تا محلول زرد رنگ شفاف (۴) بدست آورده شود (شماتیک ۳). روش کوپلینگ و شرایط مشابه برای سنتز دیگر رنگزاهای راکتیو (7b-j) با استفاده از اجزای کوپلینگ p-نیترو آنیلین سیانورات شده از قبیل J-اسید (6b)، N-متیل J-اسید (6c)، N-فنیل J-اسید (6d)، بروئر اسید (6e)، گاما اسید (6f)، توپاس اسید (6g)، سولفو توپاس اسید (6h)، پری اسید (6i)، و کوچ اسید (6i) استفاده شد. تمام اجزای کوپلینگ p-نیترو آنیلین سیانورات شده در چارت ۱ خلاصه شده است.

مشخصات تمام رنگزاهای 7a-j و واسطه های ۱ تا ۳ در جدول ۱ آورده شده است.

### نتایج و بحث

#### بهبود سازی مشتق متیلن (واسط ۱) در سنتز رنگزا

رنگزاهای راکتیو بر پایه کینازولینون (7a-j) بوسیله چگالش مشتق متیلن (واسط ۱) و مشتق بنزوکسازین (واسط ۲) سنتز شدند. در اینجا واسط ۱ به عنوان دی آمین استفاده شد که با مشتق بنزوکسازین (واسط ۲) واکنش می دهد و مشتق کینازولینون (واسط ۳) با گروه آمین آزاد را حاصل می کند. عملیات دی آزوتاسیون و اتصال با جزء کوپلینگ p-نیترو آنیلین



شکل ۱. طیف IR رنگزای 7a





جدول ۲. نتایج طیف IR مواد واسط (۳ تا ۱) و رنگزاهای (a7-j)

Int./Dyes	IR (KBr, cm <sup>-1</sup> )
1	3478, 3362 (N-H), 3006 (C-H), 1754 (C=O), 1614 (N-H bend.), 777 (C-Cl).
2	3056 (C-H), 1608 (C=N), 1757 (C=O), 1062 (C-O-C), 1182 (C-O), 539 (C-I).
3	3425, 3374 (N-H), 3067 (C-H), 1758 (C=O of COOH), 1668 (C=O of quinazoline), 1578 (C=N), 1511 (C-N), 778 (C-Cl), 531 (C-I)
7a	3418 (O-H), 3244 (N-H), 3108 (C-H), 1718 (C=O of COONa), 1672 (C=O of quinazoline), 1600 (C=N), 1632 (N=N), 1512, 1309 (N=O), 1409, 1156 (S=O), 754 (C-Cl), 634 (C-I)
7b	3414 (O-H), 3252 (N-H), 3021 (C-H), 1718 (C=O of COONa), 1664 (C=O of quinazoline), 1600 (C=N), 1633 (N=N), 1522, 1309 (N=O), 1409, 1195 (S=O), 772 (C-Cl), 634 (C-I)
7c	3420 (O-H), 3260 (N-H), 3015 (C-H), 1712 (C=O of COONa), 1665 (C=O of quinazoline), 1598 (C=N), 1620 (N=N), 1534, 1328 (N=O), 1388, 1175 (S=O), 770 (C-Cl), 635 (C-I)
7d	3428 (O-H), 3265 (N-H), 3025 (C-H), 1710 (C=O of COONa), 1665 (C=O of quinazoline), 1597 (C=N), 1618 (N=N), 1528, 1312 (N=O), 1395, 1185 (S=O), 770 (C-Cl), 630 (C-I)
7e	3483 (N-H), 3109 (C-H), 1700 (C=O of COONa), 1683 (C=O of quinazoline), 1600 (C=N), 1628 (N=N), 1534, 1308 (N=O), 1385, 1183 (S=O), 776 (C-Cl), 621 (C-I);
7f	3375 (O-H), 3264 (N-H), 3109 (C-H), 1715 (C=O of COONa) 1681 (C=O of quinazoline), 1601 (C=N), 1628 (N=N), 1542, 1308 (N=O), 1385, 1182 (S=O), 765 (C-Cl), 630 (C-I)
7g	3260 (N-H), 3065 (C-H), 1712 (C=O of COONa), 1668 (C=O of quinazoline), 1600 (C=N), 1615 (N=N), 1535, 1312 (N=O), 775 (C-Cl), 632 (C-I)
7h	3245 (N-H), 3110 (C-H), 1720 (C=O of COONa), 1665 (C=O of quinazoline), 1605 (C=N), 1630 (N=N), 1525, 1310 (N=O), 1412, 1185 (S=O), 770 (C-Cl), 635 (C-I)
7i	3250 (N-H), 3112 (C-H), 1720 (C=O of COONa), 1672 (C=O of quinazoline), 1597 (C=N), 1632 (N=N), 1538, 1318 (N=O), 1390, 1165 (S=O), 755 (C-Cl), 622 (C-I)
7j	3242 (N-H), 3085 (C-H), 1718 (C=O of COONa), 1675 (C=O of quinazoline), 1605 (C=N), 1625 (N=N), 1535, 1328 (N=O), 1385, 1170 (S=O), 772 (C-Cl), 620 (C-I)

علامت اختصاری: (s) یکتائی، (d) دوتایی، (m) چند تایی

نتایج طیفی <sup>1</sup>H-NMR واسط ۱ تا ۳ و تمام رنگزاهای در جدول ۳ آورده شده است.

طیف های <sup>13</sup>C-NMR تمام رنگزاهای z-7a یکتائی در δ ppm ۳۹/۸۳-۳۹/۱۰ نشان دادند که به دلیل کربن های متیلن می باشد. کربن کربونیل حلقه کینازولین، یکتائی در δ ppm ۱۶۴/۹۲-۱۶۳/۲۷ و سیگنال دیگر در δ ppm ۱۶۹/۵۶-۱۶۹/۰۹ به دلیل کربن کربونیل گروه COONa نشان داد. تمام رنگزاهای (z-7a) یکتائی در δ ppm ۱۰۸/۱۲-۱۵۶/۸۸ به دلیل کربن های آروماتیک نشان دادند. طیف <sup>13</sup>C-NMR رنگزاهای 7a و 7e به ترتیب در شکل ۵ و شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج طیفی <sup>13</sup>C-NMR واسط ۱ تا ۳ و تمام رنگزاهای z-7a در جدول ۳ آورده شده است.

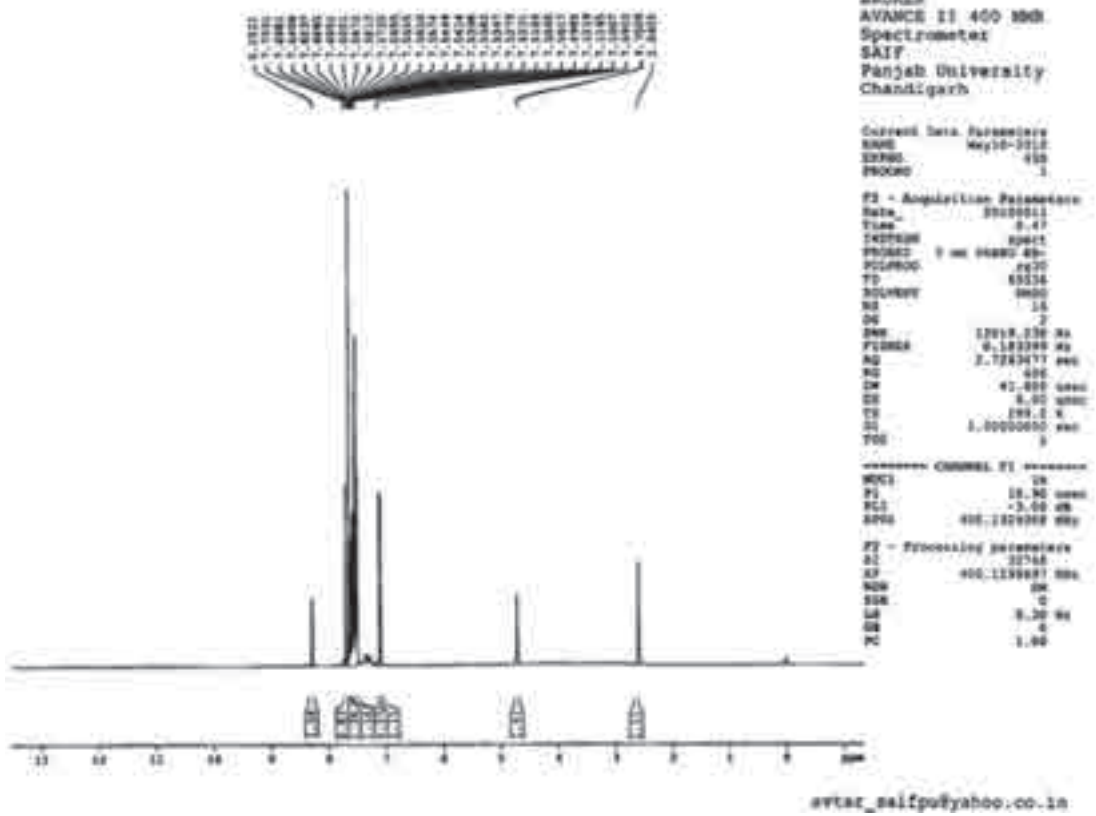
#### طیف های جذبی مرئی

طیف های جذبی رنگزاهای جدید z-7a در آب در غلظت 4×10<sup>-6</sup> M ثبت شدند. حداکثر جذب تمام رنگزاهای z-7a در محدوده ۵۲۰-۴۳۲ نانومتر بود. ضریب خاموشی مولار (ε) نیز ثبت شد که به همسطحی و دانسیته الکترون π بستگی دارد.

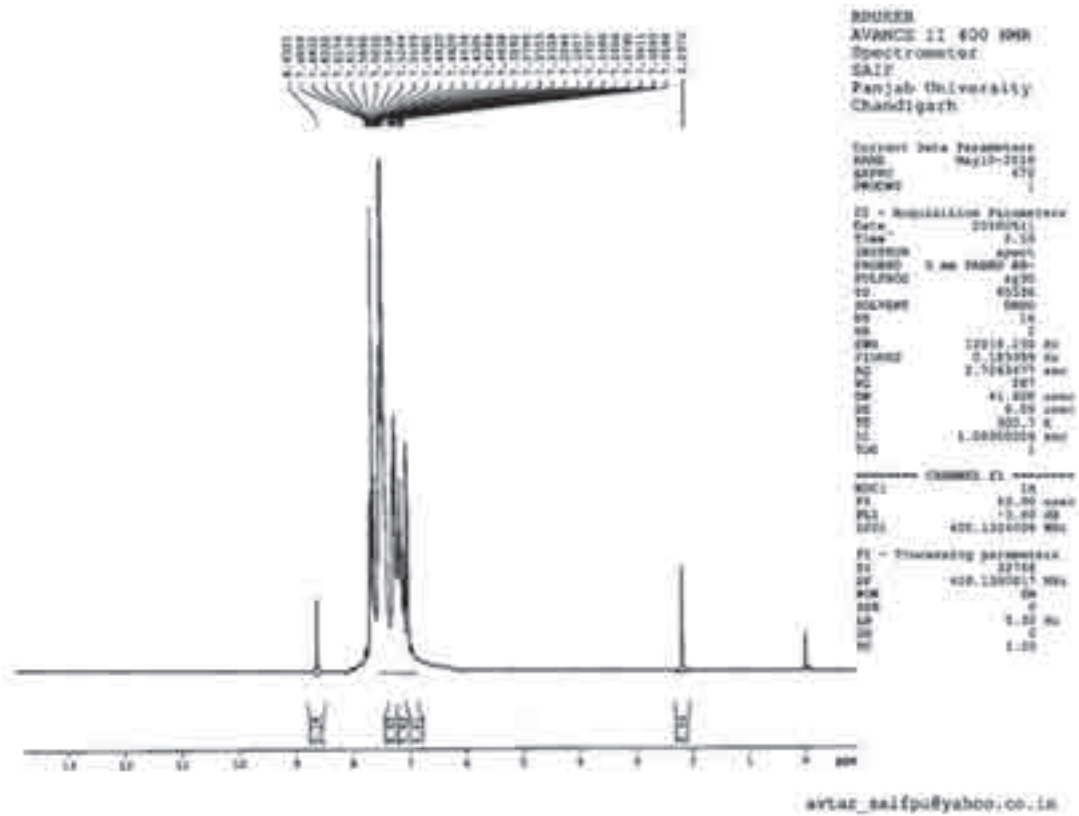
رنگزای 7a مقدار ضریب خاموشی مولار بالاتری (lit mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) ۴۲۱۶۹/۶۵ دارد که به دلیل همسطحی بیشتر رنگزای 7a می باشد. تغییرات رنگ به تغییرات حاصل از تغییر گروه های استخلافی در اجزای کوپلینگ بستگی دارد. افزایش گروه الکترون دهنده با الکترون کشنده در مولکول رنگزا شیب تغییرات رنگ بیشتر می شود. بنابراین افزایش گروه متیل در رنگزای Yc (λ<sub>max</sub> = ۴۸۲ nm) سبب شیف باتوکرومیک ۲۲

cm<sup>-1</sup> ۱۶۸۳-۱۶۶۴ را نشان دادند، که تبدیل حلقه بنزوکسازین به حلقه کینازولین را نشان می دهد. حلقه کینازولین، توسط بانده در ۱۶۰۵-۱۵۹۷ cm<sup>-1</sup> تأیید می شود که ارتعاشات کششی حلقه C=N بخش کینازولین را نشان می دهد. حلقه آزو توسط بانده در ۱۶۱۵-۱۶۳۳ cm<sup>-1</sup> تأیید می شود، و باندهای دیگر در ۱۵۱۴-۱۵۴۲ cm<sup>-1</sup> و ۱۳۰۸-۱۳۲۸ cm<sup>-1</sup> ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو را نشان می دهند، در حالیکه باندهای ۱۳۸۵-۱۴۱۲ و ۱۱۵۶-۱۱۹۵ cm<sup>-1</sup> نشان دهنده ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه اسید سولفونیک می باشند. گروه های کلرو و یدو توسط ارتعاشات کششی به ترتیب در ۷۵۴-۷۷۶ cm<sup>-1</sup> و ۶۲۰-۶۳۵ cm<sup>-1</sup> تأیید شدند. طیف های IR رنگزاهای 7a و 7e به ترتیب در شکل ۱ و شکل ۲ نشان داده شده اند. نتایج طیفی IR واسط های ۱ تا ۳ و تمام رنگزاهای z-7a در جدول ۲ آورده شده است.

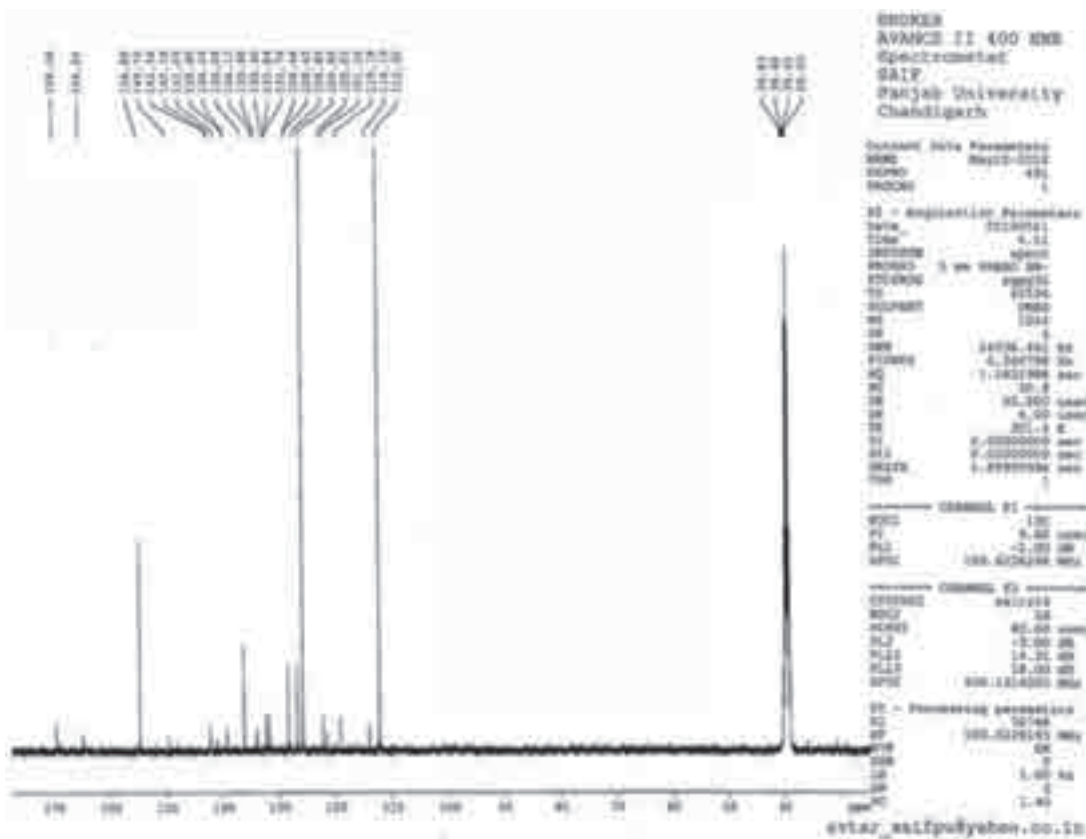
طیف های <sup>1</sup>H-NMR رنگزاهای z-7a، سیگنال های مشخصه (یکتائی) در δ ppm ۲/۲۱-۲/۶۰ را نشان دادند که به دلیل پروتون های متیلن می باشد. رنگزاهای d-7a و f-7، یکتائی در δ ppm ۴/۵۸-۴/۷۵ را نشان دادند که به دلیل پروتون فنولی می باشد. رنگزای Yc یک یکتائی بیشتر در δ ppm ۲/۷۸ به دلیل پروتون N-متیل بخش کوپلر نشان داد. علاوه بر این، رنگزاهای z-7a، یکتائی در δ ppm ۸/۲۲-۸/۶۳ نشان دادند که مربوط به پروتون NH می باشد و به دلیل اتصالات هیدروژنی بین مولکولی بین پروتون NH و حلال DMSO در میدان پایین ظاهر شد. پروتون های آروماتیک (چند تایی) از ۷/۰۰-۷/۷۸ ppm مشاهده شدند. طیف <sup>1</sup>H-NMR رنگزاهای 7a و 7e به ترتیب در شکل ۳ و شکل ۴ نشان داده شده است.



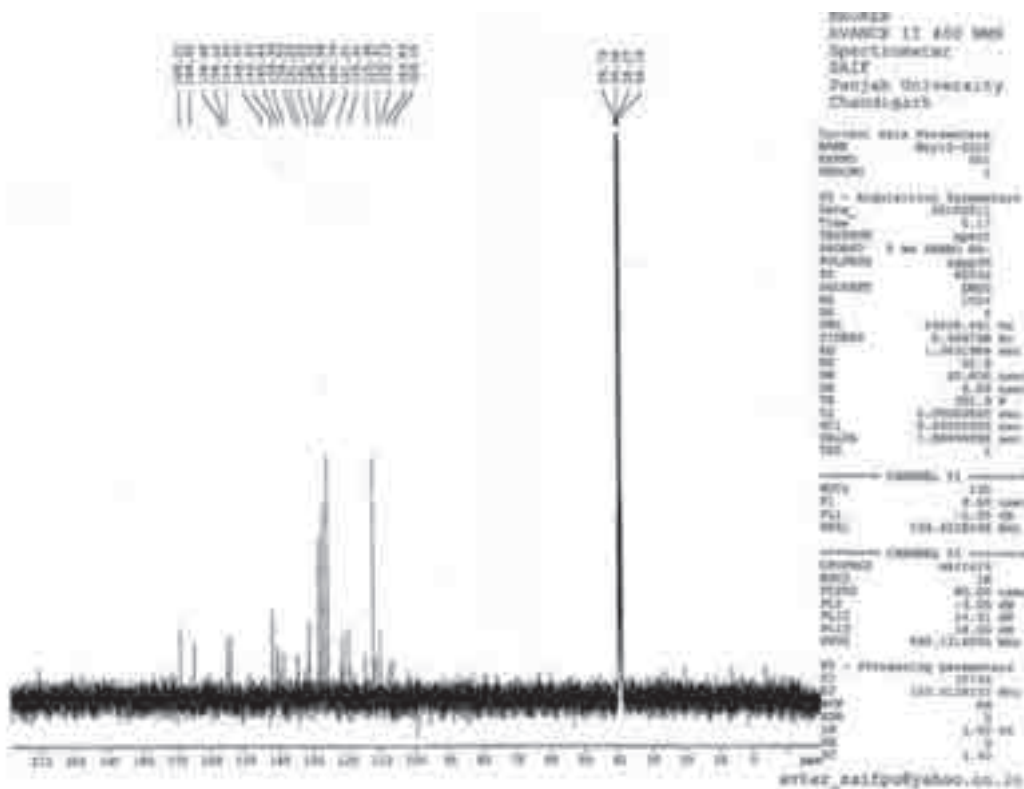
شکل ۳. طیف H-NMR رنگزای 7a



شکل ۴. طیف H-NMR رنگزای 7e



شکل ۵. طیف  $^{13}\text{C}$ -NMR و نگزای 7a



شکل ۶. طیف  $^{13}\text{C}$ -NMR و نگزای 7e





جدول ۳. نتایج طیفی  $^1\text{H}$  و  $^{13}\text{C}$ -NMR مواد واسط (۱ تا ۳) و رنگزاهای (z-a7)

Int/ Dyes	$^1\text{H}$ -NMR Chemical shift (DMSO- $d_6$ ) $\delta$ , ppm	$^{13}\text{C}$ -NMR Chemical shift (DMSO- $d_6$ ) $\delta$ , ppm
1	2.65 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 6.28 (4H, s, NH <sub>2</sub> ), 11.06 (2H, s, COOH), 6.95-7.32 (4H, m, Ar-H)	36.15, 36.43, 36.62 (CH <sub>2</sub> ), 169.12 (COOH), 109.68, 118.10, 128.52, 131.15, 136.56, 145.12 (Ar)
2	7.55-7.95 (8H, m, Ar-H)	163.23 (CO), 119.55, 121.20, 125.73, 128.12, 129.45, 132.37, 136.25, 139.62, 145.33, 153.12 (Ar)
3	2.52 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 6.32 (2H, s, NH <sub>2</sub> ), 11.12 (2H, s, COOH), 7.52-7.95 (12H, m, Ar-H)	38.25, 38.42, 38.68 (CH <sub>2</sub> ), 162.52 (CO), 169.42 (COOH), 109.22, 115.13, 119.24, 122.54, 123.34, 124.67, 126.92, 128.23, 129.55, 130.58, 133.52, 134.64, 136.83, 136.75, 145.62, 148.57, 155.10 (Ar)
7a	2.60 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 4.75 (1H, s, OH), 8.29 (2H, s, NH), 7.10-7.70 (19H, m, Ar-H)	39.20, 39.41, 39.62, 39.83 (CH <sub>2</sub> ), 164.91 (CO), 169.56 (COONa), 112.32, 114.10, 119.18, 121.55, 122.21, 125.82, 126.85, 128.43, 128.46, 131.74, 131.84, 132.40, 133.96, 134.13, 136.28, 139.34, 139.40, 141.09, 142.18, 142.34, 149.70, 154.80 (Ar)
7b	2.45 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 4.60 (1H, s, OH), 8.52 (2H, s, NH), 7.10-7.65 (20H, m, Ar-H)	39.32, 39.48, 39.66, 39.75 (CH <sub>2</sub> ), 163.88 (CO), 169.12 (COONa), 110.12, 113.03, 115.55, 118.10, 122.24, 124.20, 125.57, 126.83, 128.40, 129.45, 131.73, 132.11, 132.95, 133.12, 134.01, 137.34, 139.73, 139.14, 141.03, 142.46, 145.31, 149.55, 155.12 (Ar)
7c	2.45 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 2.78 (3H, s, N-CH <sub>3</sub> ), 4.62 (1H, s, OH), 8.22 (1H, s, NH), 7.15-7.62 (20H, m, Ar-H)	39.15, 39.33, 39.56, 39.78 (CH <sub>2</sub> ), 164.56 (CO), 169.24 (COONa), 111.24, 114.56, 119.25, 121.77, 122.35, 124.56, 127.12, 127.56, 129.42, 130.25, 131.55, 132.06, 133.10, 135.10, 136.34, 137.30, 139.11, 141.64, 142.15, 142.45, 148.56, 155.23 (Ar)
7d	2.48 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 4.58 (1H, s, OH), 8.32 (1H, s, NH), 7.09-7.65 (25H, m, Ar-H)	39.10, 39.29, 39.58, 39.71 (CH <sub>2</sub> ), 164.12 (CO), 169.55 (COONa), 110.21, 115.20, 119.57, 121.88, 122.31, 124.68, 127.10, 129.03, 130.34, 131.93, 132.22, 133.19, 135.76, 136.23, 137.45, 139.56, 140.68, 142.24, 145.14, 149.51, 156.33 (Ar)
7e	2.21 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 8.63 (2H, s, NH), 7.02-7.69 (24H, m, Ar-H)	39.16, 39.37, 39.58, 39.79 (CH <sub>2</sub> ), 164.92 (CO), 169.21 (COONa), 108.19, 109.83, 110.13, 112.41, 115.44, 119.91, 121.21, 125.79, 126.98, 128.12, 131.20, 131.55, 134.53, 139.94, 140.44, 142.22, 144.55, 154.04, 156.12, 156.88 (Ar)
7f	2.49 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 4.60 (1H, s, OH), 8.29 (2H, s, NH), 7.10-7.70 (20H, m, Ar-H)	39.26, 39.42, 39.57, 39.75 (CH <sub>2</sub> ), 163.34 (CO), 169.18 (COONa), 110.03, 112.14, 115.45, 118.18, 121.48, 123.69, 125.88, 126.57, 128.32, 129.41, 131.39, 132.06, 132.22, 133.19, 134.35, 136.10, 139.51, 139.11, 141.26, 142.38, 145.30, 149.43, 155.46 (Ar)
7g	2.52 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 8.30 (2H, s, NH), 7.00-7.75 (22H, m, Ar-H)	39.22, 39.40, 39.52, 39.73 (CH <sub>2</sub> ), 164.85 (CO), 169.32 (COONa), 108.12, 109.26, 110.28, 113.59, 115.27, 116.67, 118.56, 121.78, 125.83, 126.28, 128.65, 130.24, 131.51, 134.45, 139.05, 140.42, 142.56, 144.50, 154.46, 156.29, 156.46 (Ar)
7h	2.40 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 8.25 (2H, s, NH), 7.05-7.60 (21H, m, Ar-H)	39.19, 39.26, 39.43, 39.69 (CH <sub>2</sub> ), 163.90 (CO), 169.09 (COONa), 109.10, 109.88, 110.12, 113.07, 115.24, 116.22, 118.46, 121.24, 125.66, 127.20, 129.62, 130.57, 131.28, 134.93, 138.46, 140.75, 142.33, 144.62, 154.85, 155.12, 156.04 (Ar)
7i	2.55 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 8.32 (2H, s, NH), 7.12-7.73 (24H, m, Ar-H)	39.23, 39.35, 39.46, 39.72 (CH <sub>2</sub> ), 163.88 (CO), 169.15 (COONa), 108.12, 109.67, 110.45, 113.34, 114.20, 117.20, 118.23, 120.20, 125.90, 128.34, 129.69, 130.12, 131.45, 134.62, 138.55, 140.46, 142.56, 143.10, 144.49, 154.35, 155.10, 156.33 (Ar)
7j	2.46 (2H, s, CH <sub>2</sub> ), 8.43 (2H, s, NH), 7.14-7.78 (19H, m, Ar-H)	39.17, 39.32, 39.43, 39.60 (CH <sub>2</sub> ), 163.27 (CO), 169.44 (COONa), 109.03, 110.60, 111.25, 113.63, 114.38, 116.26, 118.59, 120.66, 125.51, 128.30, 129.54, 130.78, 131.41, 135.53, 138.44, 140.58, 142.77, 143.63, 144.84, 154.31, 155.54, 156.58 (Ar)

علامت اختصاری: (S) یکتائی، (d) دوتایی، (m) چند تایی

نشان داده شده است و نتایج در جدول ۴ آورده شده است. a تعیین شده توسط TLC بوسیله PhMe:EtOAc ۱:۳، حجمی/حجمی برای واسط های ۱ تا ۳ و ۲-BuOH :EtOH :NH<sub>4</sub>OH: پریدین؛ ۲:۳:۱:۴ برای رنگزاهای z-a7. j بر صفحه TLC سیلیکاژل G F254 و b تعیین شده در آب در دمای ۲۸ درجه سانتیگراد در غلظت رنگزای ۱۰×۲ M

#### رنگزوی الیاف

تمام رنگزاهای z-a7 در عمص ۲٪ (owf) بر روی الیاف ابریشم، پشم، و پنبه

نانومتری در مقایسه با رنگزای 7b ( $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ) شد، و تاثیر مشابهی با افزایش گروه فنیل در رنگزای 7d ( $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ ) حاصل شد که شیف باتوکرومیک ۳۰ نانومتری در مقایسه با رنگزای 7b ( $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ ) نشان می دهد. معرفی گروه اسید سولفونیک در رنگزای 7e ( $\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$ )، 7h ( $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ ) و 7i ( $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ nm}$ ) در مقایسه با رنگزای 7g ( $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$ ) سبب شیف باتوکرومیک به ترتیب ۴، ۱۴ و ۳۴ نانومتری شد. رنگزای 7j به دلیل تاثیر تعدیل کنندگی سه گروه اسید سولفونیک، مقدار  $\lambda_{\text{max}}$  کمتری دارد. طیف های جذبی مرئی رنگزاهای z-a7 در شکل ۷





جدول ۴. ظاهر فیزیکی، ماکزیمم جذب، ضریب خاموشی مولی و مقدار  $R_f$  واسطه های (۳-۱) و رنگزاهای راکتیو (7a-j)

Int./Dyes	Physical appearance	$\lambda_{max}^b$ (nm)	$\epsilon_{max}$ lit mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$R_f^a$ value
1	Reddish yellow crystal	-	-	0.72
2	Light yellow crystal	-	-	0.66
3	Light yellow crystal	-	-	0.63
7a	Dark purple crystal	520	42169.65	0.35
7b	Light yellow crystal	460	31045.60	0.39
7c	Dark orange crystal	482	30619.63	0.42
7d	Dark red crystal	490	39201.26	0.35
7e	Light yellow crystal	440	32809.53	0.40
7f	Light yellow crystal	445	36475.39	0.36
7g	Light yellow crystal	436	34434.99	0.38
7h	Light yellow crystal	450	35237.09	0.40
7i	Dark yellow crystal	470	32809.53	0.37
7j	Light yellow crystal	432	38282.47	0.39

و دما تا ۸۰ درجه سانتیگراد در مدت ۲۰ دقیقه افزایش داده شد. در این دما اسید فرمیک (۱/۵ میلی لیتر از ۴۰٪ حجمی/حجمی) به حمام رنگزا اضافه شد تا رمق کشی خوب بدست آورده شود. رنگریزی برای مدت ۴۰ دقیقه دیگر ادامه یافت و سپس ماده رنگریزی شده با آب سرد شسته شد، صابونی شد و خشک شد.

#### رنگریزی پنجم

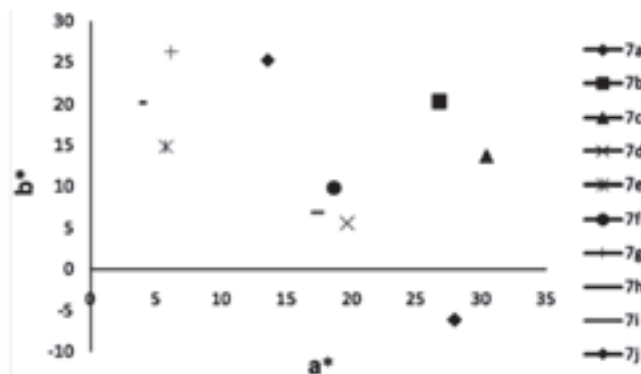
رنگزا (۰/۲ گرم) با چند قطره آب سرد به صورت خمیر در آورده شد، سپس حدود ۸۰ میلی لیتر آب سرد اضافه شد، و مخلوط هم زده شد و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر با استفاده از محلول رنگزا (۲۰ میلی لیتر)، اسید استیک (۱/۵ میلی لیتر از ۱۰٪ حجمی/حجمی)، محلول نمک گولابر (۴ میلی لیتر از ۱۰٪ وزنی/حجمی) و آب (۱۴/۴ میلی لیتر) رسانده شد. پارچه پشمی به حمام رنگزا در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد اضافه شد و دما تا ۸۰ درجه سانتیگراد در مدت ۲۰ دقیقه رسانده شد. سپس اسید سولفوریک (۰/۴ میلی لیتر از ۱۰٪ حجمی/حجمی) اضافه شد و رنگریزی برای مدت ۴۰ دقیقه دیگر در همان دما ادامه یافت. سپس پارچه خارج شد، با آب سرد آبکشی شد، صابونی شد و خشک شد.

#### رنگریزی پنجم

رنگزا (۰/۲ گرم) با استفاده از چند قطره آب سرد به صورت خمیر در آورده شد، سپس حدود ۸۰ میلی لیتر آب سرد اضافه شد و مخلوط هم زده شد و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر با استفاده از محلول رنگزا (۲۰ میلی لیتر)، محلول نمک گولابر (۴ میلی لیتر از ۱۰٪ وزنی/حجمی) و آب (۱۴/۴ میلی لیتر) رسانده شد. پارچه پنبه ای (۲ گرم) به حمام رنگزا در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد وارد شد و دما تا ۸۰ درجه سانتیگراد در مدت ۲۰ دقیقه افزایش داده شد. سپس محلول سودا اش ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) (۰/۴ میلی لیتر از ۱۰٪ حجمی/حجمی) جهت تثبیت اضافه شد و رنگریزی برای مدت ۴۰ دقیقه دیگر در همان دما ادامه یافت. سپس پارچه خارج شد، با آب سرد آبکشی شد، صابونی شد و خشک شد.

#### فرآیند شستشو

پارچه های رنگریزی شده (ابریشم، پشم و پنبه) در آب گرم آبکشی شدند، با استفاده از ۲ گرم بر لیتر درجنت Lissapol در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد

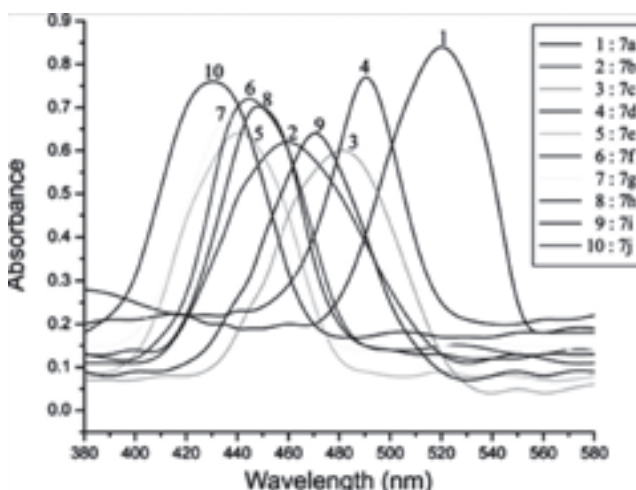


شکل ۸. نمودار CIE lab  $b^*$  بر حسب  $a^*$  برای رنگزاهای 7a-j لیف ابریشم

بر روش زیر بکار برده شدند. تمام رنگزاهای j-7a با توجه جزء کولپینگ مورد استفاده، فام های در محدوده ارغوانی تا زرد را حاصل نمودند، یعنی h-اسید فام ارغوانی حاصل نمود، J-اسید فام زرد بدست داد، N-متیل-J-اسید فام نارنجی حاصل کرد و N-فیل-J-اسید فام قرمز بر روی الیاف مختلف حاصل نمود.

#### رنگریزی ابریشم

رنگزا (۰/۲ گرم) با یک قطره آب به صورت خمیر در آورده شد و سپس حدود ۸۰ میلی لیتر آب سرد اضافه شد و به خوبی هم زده شد تا محلول شفاف بدست آورده شود. محلول رنگزای حاصل به حجم ۱۰۰ میلی لیتر با استفاده از محلول رنگزا (۲۰ میلی لیتر)، اسید استیک (۲ میلی لیتر از ۱۰٪ حجمی/حجمی) و آب ۱۸ میلی لیتر رسانده شد. دمای حمام رنگزا در ۳۰ درجه سانتیگراد نگه داشته شد و پارچه ابریشمی (۲ گرم) وارد آن شد،



شکل ۷. اطلاعات جذبی UV-vis رنگزاهای j-7a



جدول ۵. اطلاعات کالریمتریک (CIE lab) رنگزاهای 7a-z بر روی الیاف ابریشم، پشم و پنبه

Dye No.	L*			a*			b*			C*			H*			K/S		
	S	W	C	S	W	C	S	W	C	S	W	C	S	W	C	S	W	C
7a	60.09	47.76	40.41	27.96	31.41	37.69	-6.08	9.88	-3.56	28.61	32.93	37.85	347.73	17.46	354.60	1.59	6.80	8.01
7b	62.03	65.84	72.46	26.78	14.86	15.43	20.28	31.88	20.32	33.59	35.18	25.52	37.14	65.00	52.79	2.32	5.17	1.57
7c	61.67	51.95	60.15	30.40	31.30	33.03	13.66	29.10	22.02	33.32	42.74	39.70	24.20	42.91	33.69	2.12	7.46	3.10
7d	68.82	43.00	54.00	19.67	37.16	27.70	5.64	26.24	14.86	20.46	45.49	31.43	16.00	35.23	28.21	0.81	11.31	3.32
7e	81.16	65.31	75.57	5.77	15.27	8.60	14.78	36.54	21.20	15.87	39.60	22.88	68.67	67.32	67.22	0.54	7.14	1.41
7f	71.11	66.62	69.12	18.66	16.80	17.00	9.80	31.42	19.36	21.08	35.63	25.77	27.70	61.86	48.71	1.26	6.24	2.49
7g	77.38	66.00	73.67	6.16	21.83	12.81	26.24	42.60	23.92	26.95	47.87	27.13	76.79	62.87	61.83	1.34	4.61	1.55
7h	80.40	70.25	65.65	3.79	8.77	10.50	20.16	39.22	27.22	20.51	40.19	29.18	79.35	77.40	68.91	0.98	7.80	4.21
7i	69.54	44.09	47.54	17.42	43.42	32.81	6.94	43.16	16.68	18.75	61.22	36.80	21.72	44.83	26.95	0.75	23.28	6.00
7j	72.93	67.57	73.75	13.58	9.68	8.92	25.26	35.76	21.06	28.68	37.05	22.87	61.74	74.85	67.04	1.65	10.41	1.81

علامت اختصاری: (S) ابریشم، (W) پشم، و (C) پنبه

غلظت رنگزا بر روی زمینه بستگی دارد:

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

بطوریکه K ضریب جذب می باشد، S ضریب انتشار می باشد و R نسبت انعکاس می باشد.

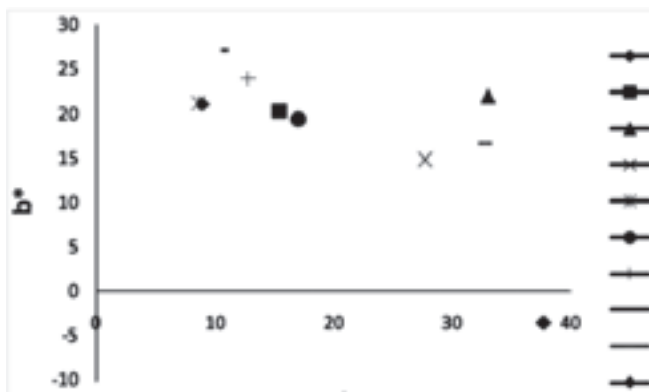
مختصات رنگی (جدول ۵) نشان می دهد که رنگزاهای آفینیته خوبی به الیاف ابریشم، پشم و پنبه دارند.

برای لیف ابریشم، جدول ۵ نشان داد که رنگزایی بدست آمده با استفاده از رنگزای 7c قویتر، تیره تر و کدرتر از رنگزای 7b می باشد، در حالیکه رنگزایی بدست آمده با استفاده از رنگزای 7d، سببتر، روشن تر و کدرتر از رنگزای 7b می باشد. رنگزایی بدست آمده با استفاده از رنگزای 7f، سببتر، روشن تر و کدرتر از رنگزای 7b بود، در حالیکه رنگزایی بدست آمده از رنگزای 7b، سببتر، روشن تر، و براق تر از رنگزای 7a بود. رنگزایی بدست آمده از رنگزای 7j، سببتر، روشن تر و براق تر از رنگزای 7i بود. رنگزای 7b بالاترین مقدار قدرت رنگی (K/S) را دارد که برابر با ۲/۳۲ می باشد. نمودار CIE Lab، b\* بر حسب a\* برای لیف ابریشم در شکل ۸ نشان داده شده است.

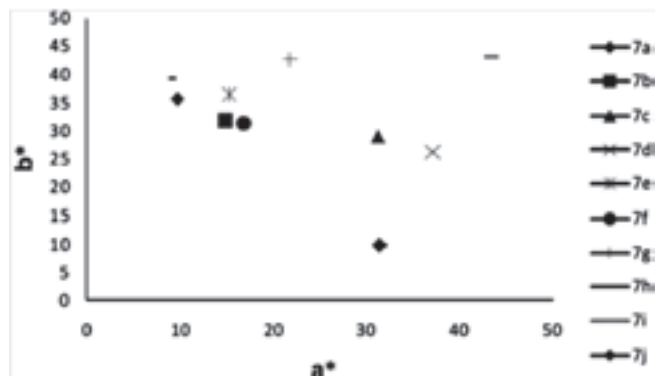
برای مدت ۵ دقیقه شسته شدند و دوباره با آب گرم آبکشی شدند. پارچه های رنگزایی شده در آب گرم اول رنگ پس دادند، و رنگ کمتر در حمام شستشو پس دادند و عملاً هیچ رنگی در آبکشی آب گرم دوم پس ندادند. این نشان می دهد که رنگزاهای تثبیت نشده به راحتی از سطح لیف حذف شده اند. مقدار رنگزای هیدرولیز شده که دارای سببستتیبوتنه پایین می باشند، به راحتی از زمینه پس از دو یا ۳ بار شستشو خارج شدند. همچنین اندازه مولکولی بزرگتر به مقدار زیادی ثابت شستشویی را افزایش می دهد.

#### داده های کالریمتریک (داده های CIE Lab)

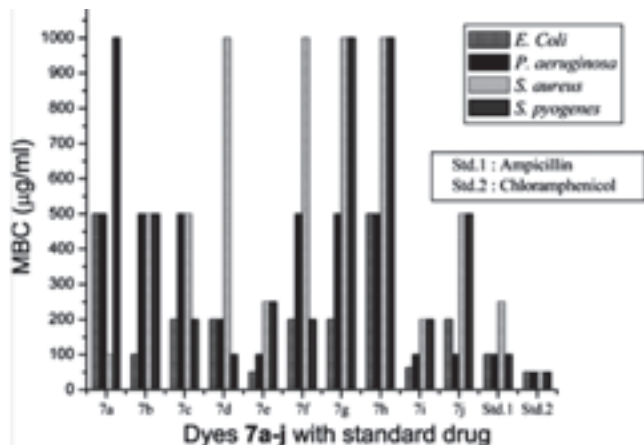
رنگ رنگزا بر روی الیاف ابریشم، پشم، و پنبه بر حسب مقادیر CIE Lab (جدول ۵) بیان شده است و سپس مختصات CIE Lab، روشنایی (L\*)، خلوص (C\*)، فام زاویه ای از صفر تا ۳۶۰ درجه (H)، مقادیر a\* که نشان دهنده درجه قرمزیت (مثبت) و سببیت (منفی) می باشد و b\* که نشان دهنده درجه زردیت (مثبت) و آیین (منفی) می باشد، اندازه گیری شد. اسپکتروفتومتر انعکاسی به منظور ارزیابی کالریمتریک نمونه های رنگزایی شده استفاده شد. مقادیر K/S بدست آمده از اسپکتروفتومتر انعکاسی در  $\lambda_{max}$  محاسبه شدند و بر طبق رابطه کیوبلکا-مانک به صورت مستقیم به



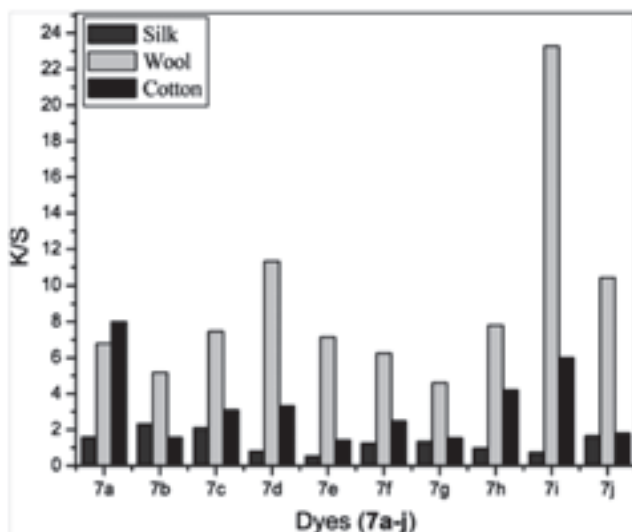
شکل ۱۰. نمودار CIE lab b\* بر حسب a\* برای رنگزاهای 7a-z برای لیف پنبه



شکل ۹. نمودار CIE lab b\* بر حسب a\* برای رنگزاهای 7a-z برای لیف پشم



شکل ۱۲. منحنی‌های فعالیت ضد میکروبی (MBC) رنگزاهای 7a-j با توجه به داروی استاندارد



شکل ۱۱. نمودار K/S رنگزاهای 7a-j بر روی الیاف ابریشم، پشم و پنبه

بدست آمده با استفاده از رنگزاهای 7c و 7d، قرمزتر، تیره تر و براق تر از رنگزای 7b بود. رنگری بدست آمده با استفاده از رنگزای 7h؛ سبزتر، تیره تر و براق تر از رنگزای 7g بود در حالیکه رنگری بدست آمده با استفاده از رنگزای 7j، سبزتر، روشن تر و کدرتر از رنگزای 7i بود. رنگزای 7a دارای بیشترین مقدار قدرت رنگی (K/S) بود که برابر با ۸/۰۱ بود. نمودار CIELab، b\* بر حسب a\* برای لیف پنبه در شکل ۱۰ نشان داده شده است. لیف پشم دارای مقدار K/S بیشتر نسبت به ابریشم و پنبه می باشد که به دلیل سبستنیوتیته بالای رنگزها به لیف پشم می باشد. نمودار K/S رنگزها (7a-j) بر روی الیاف ابریشم، پشم، و پنبه در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

برای لیف پشم، جدول ۵ نشان داد که، رنگری بدست آمده با استفاده از رنگزای 7b، سبزتر، روشن تر و براق تر از رنگزای 7a بود، رنگری بدست آمده با استفاده از رنگزای 7c و 7d، قرمزتر، تیره تر، و براق تر از رنگزای 7b بود. رنگری بدست آمده با استفاده از رنگزای 7h، سبزتر، روشن تر، و کدرتر از رنگزای 7g بود، و به طور مشابه رنگری بدست آمده با استفاده از رنگزای 7j، سبزتر، روشن تر، و کدرتر از رنگزای 7i بود. رنگزای 7i بالاترین مقدار قدرت رنگی (K/S) را دارد که برابر با ۲۲/۲۸ بود. نمودار CIELab، b\* بر حسب a\* برای لیف پشم در شکل ۹ نشان داده شده است.

#### فعالیت ضد میکروبی

تمام رنگزاهای سنتز شده (7a-j) برای فعالیت ضد باکتری و ضد قارچی

و برای لیف پنبه، جدول ۵ نشان داد که، رنگری بدست آمده با استفاده از رنگزای 7b سبزتر، روشن تر، و کدرتر از رنگزای 7a می باشد، و رنگری

جدول ۶. نتایج فعالیت ضد میکروبی رنگزاهای 7a-j

Dye No.	Minimal bactericidal concentration (MBC) (µg/ml)				Minimal fungicidal concentration (MFC) (µg/ml)		
	Gram-negative		Gram-positive		<i>C. albicans</i> MTCC 227	<i>A. niger</i> MTCC 282	<i>A. clavatus</i> MTCC 1323
	<i>E. coli</i> MTCC443	<i>P. aeruginosa</i> MTCC 1688	<i>S. aureus</i> MTCC 96	<i>S. pyogenes</i> MTCC 442			
7a	500	500	100	1000	500	500	500
7b	100	500	500	500	1000	1000	1000
7c	200	500	500	200	500	1000	>1000
7d	200	200	1000	100	200	200	200
7e	50	100	250	250	62.5	200	200
7f	200	500	1000	200	1000	1000	1000
7g	200	500	1000	1000	100	500	500
7h	500	500	1000	1000	500	500	500
7i	62.5	100	200	200	>1000	>1000	>1000
7j	200	100	500	500	>1000	>1000	>1000
Ampicillin	100	100	250	100	-	-	-
Chloramphenicol	50	50	50	50	-	-	-
Nystatin	-	-	-	-	100	100	100
Gresofulvin	-	-	-	-	500	100	100



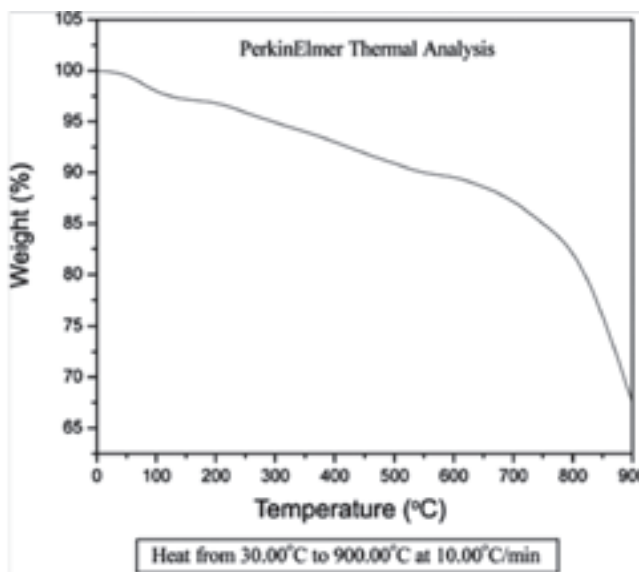
جدول ۷. نتایج درصد رمق کنسی، درصد تثبیت و خواص ثباتی رنگزاهای 7a-j

Dye No.	% Exhaustion			% Fixation			Light fastness			Wash fastness			Rubbing fastness					
	S	W	C	S	W	C	S	W	C	S	W	C	Dry			Wet		
													S	W	C	S	W	C
7a	88.20	90.50	87.25	80.38	80.32	77.94	6	4-5	5	5	3-4	5	3-4	5	4	4-5	5	4
7b	89.65	89.53	85.13	79.75	81.54	79.18	5	5	4-5	5	4-5	4	4-5	4	4-5	4	4-5	4-5
7c	88.78	90.78	86.65	78.85	80.54	75.59	4-5	4-5	5	4	4-5	4	4	3-4	4-5	4	4	5
7d	89.38	88.85	83.78	77.57	82.79	77.59	4-5	6	3-4	3-4	5	3-4	5	3	5	3-4	5	5
7e	85.90	86.35	86.65	78.58	78.75	76.17	5-6	5	6	3	3	3	3-4	4	3-4	3	3-4	3-4
7f	86.75	87.55	88.65	76.66	77.10	78.96	3	4-5	3	3-4	4	4	4	3	3-4	3	3-4	4
7g	88.63	86.26	87.63	77.29	75.94	76.46	6	6	5-6	4	3-4	3	3	3-4	3-4	3-4	3	3
7h	86.20	88.53	86.95	77.15	78.51	75.91	5-6	3	6	3	3	3-4	3-4	3	3	4	4	3
7i	87.65	87.60	85.90	76.44	75.34	74.51	4-5	4-5	3-4	4	3-4	3-4	4	3-4	3	4	3-4	3-4
7j	85.80	86.50	84.88	75.76	78.61	75.41	5-6	6	5-6	3-4	3	4	3-4	4	3-4	3-4	4	4

phenicol نشان داد و فعالیت برابر در مقابل *S. aureus* و *P. aeruginosa* با توجه به داروی استاندارد Ampicillin نشان داد. رنگزای 7i فعالیت عالی در مقابل *E. coli* و فعالیت یکسان در مقابل *P. aeruginosa* بسیار خوب در مقابل *S. aureus* با توجه به دارو استاندارد Ampicillin نشان داد. رنگزای 7b فعالیت یکسانی در مقابل *E. coli*، رنگزای 7j فعالیت یکسانی در مقابل *P. aeruginosa* و رنگزای 7a فعالیت عالی در مقابل *S. aureus* و ترکیب 7d فعالیت برابر در مقابل *S. pyogenus* با توجه به داروی استاندارد Ampicillin نشان دادند. نمودار حداقل غلظت قادر به از بین بردن باکتری (MBC) تمام رنگزها در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

#### فعالیت ضد قارچی

رنگزای 7e فعالیت عالی در مقابل *C. albicans* و رنگزای 7g فعالیت برابر در مقابل *C. albicans* بر حسب دارو استاندارد Nystatin نشان دادند. رنگزاهای 7c، 7a و 7h فعالیت برابر و رنگزای 7d فعالیت بسیار خوب در مقابل *C. albicans* با توجه به دارو استاندارد Greseofulvin نشان دادند.

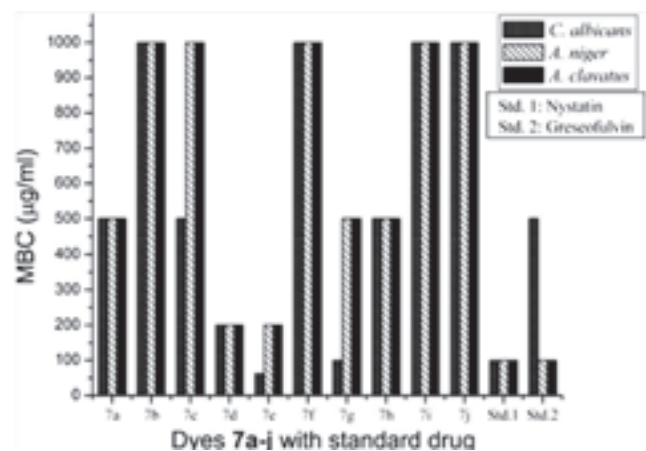


شکل ۱۴. منحنی های توزین حرارتی رنگزای 7a

(MIC) در محیط آزمایشگاه با استفاده از روش رقیق سازی در محیط مایع با دو باکتری گرم مثبت - *Staphylococcus aureus* MTCC 96، *Streptococcus pyogenes* MTCC 442 و دو باکتری گرم منفی *Escherichia coli* MTCC 443، *Pseudomonas aeruginosa* MTCC 1688 و *Can-dida albicans* MTCC 227، *Aspergillus niger* MTCC 282، *Gentamycin*، *Am-Aspergillus clavatus* MTCC 1323، *picillin*، *Chloramphenicol*، *Ciprofloxacin*، *Norfloxacin*، *Nystatin* و *Greseofulvin* به عنوان دارو استاندارد بررسی شدند. تمام میکروب های MMTCC از موسسه فناوری میکروبی، Chandigarh تهیه شدند و در مقابل دارو های شناخته شده ای از قبیل Ampicillin و Greseofulvin بررسی شدند. محیط آبی Mueller-Hinton به عنوان محیط مغذی جهت رشد و رقیق سازی سوسپانسیون دارد برای آزمایش استفاده شد. نتایج ضد میکروبی تمام رنگزاهای 7a-j در جدول ۶ خلاصه شده است.

#### فعالیت ضد باکتری

رنگزای 7e فعالیت برابر در مقابل *E. coli* با توجه به دارو Chloram-



شکل ۱۳. منحنی های فعالیت ضد قارچی (MFC) رنگزاهای 7a-j با توجه به داروی استاندارد





جدول ۸. نتایج آنالیز توزین حرارتی رنگزاهای j-7a

Dyes no.	% Weight loss at various temperature (°C) from TGA					
	150	300	450	600	750	900
7a	2.82	5.12	8.12	10.52	15.02	32.52
7b	2.16	4.25	8.08	9.15	12.34	34.78
7c	4.75	5.10	7.88	10.22	12.12	30.45
7d	3.18	5.24	7.97	10.25	14.33	35.09
7e	2.53	4.88	7.18	9.93	14.53	36.03
7f	3.15	5.03	7.34	9.86	13.78	32.53
7g	2.44	4.77	7.56	10.68	14.55	31.97
7h	2.09	6.56	8.04	11.15	13.78	32.32
7i	3.22	5.14	8.15	10.44	15.89	30.98
7j	1.98	5.09	7.25	9.65	16.34	31.38

های شستشویی و سایشی: (۱) ضعیف، (۲) نسبتاً خوب، (۳) خوب، (۴) بسیار خوب و (۵) عالی

### خواص ثباتی

ثبات نوری بر طبق BS:1006-1978 بررسی شد. تست ثبات سایشی با استفاده از Atlas Crock meter (بر طبق AATCC-1961) و تست ثبات شستشویی بر طبق IS:765-1979 بررسی شدند.

تمام رنگزاهای راکتیو j-7a، عموماً خاصیت ثبات نوری متوسط تا خیلی خوب، و خواص ثبات شستشویی و سایشی خوب تا عالی بر روی الیاف ابریشم، پشم، و پنبه نشان دادند. این نتیجه به دلیل نفوذ و آفینیته خوب رنگزاهای راکتیو به الیاف می باشد. ثبات نوری خوب می تواند به دلیل جذب بیشتر بین رنگزا و لیف و پایداری بیشتر رزونانس در سیستم کانژوگه باشد. نتایج خواص ثباتی تمام رنگزاهای j-7a در جدول ۷ خلاصه شده است.

### آنالیز توزین حرارتی (TGA)

به منظور تعیین ثبات حرارتی رنگزاهای راکتیو سنتز شده، تجزیه حرارتی تحت اتمسفر ثابت با نمونه های رنگزای راکتیو به دقت خالص سازی شده در تشکیل پودر به خوبی توزین شده انجام شد. منحنی های توزین حرارتی بدست آمده در نرخ حرارت دهی ۱۰ درجه سانتیگراد بر دقیقه در اتمسفر نیتروژن (۳۰ میلی لیتر بر دقیقه) برای رنگزاهای راکتیو در شکل ۱۴ و شکل ۱۵ نشان داده شده است و نتایج TGA رنگزاهای راکتیو در اتمسفرهای مختلف در جدول ۸ آورده شده است. ثبات حرارتی رنگزاهای راکتیو بر اساس دمای تخریب اولیه ۱۵۰ درجه سانتیگراد به صورت زیر می باشد:

$$7c > 7i > 7d > 7f > 7a > 7e > 7g > 7b > 7h > 7j$$

بیشتر رنگزاهای راکتیو در یک مرحله تخریب شدند. تخریب تمام نمونه ها در حدود ۱۵۰ درجه سانتیگراد شروع شد و کاهش وزن حدود ۴/۷۵-۱/۹۸ درصدی مشاهده شد و در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد تنها ۷/۱۸-۸/۱۵ درصد کاهش وزن مشاهده شد. نرخ تخریب تمام نمونه ها به سرعت بین ۷۵۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد افزایش یافت و کاهش وزن حدود ۳۶/۰۳-۳۰/۴۵ درصد مشاهده شد. نتایج موجود نشان می دهد که تمام رنگزاهای پایداری حرارتی خوبی نشان می دهند.

### نتیجه گیری

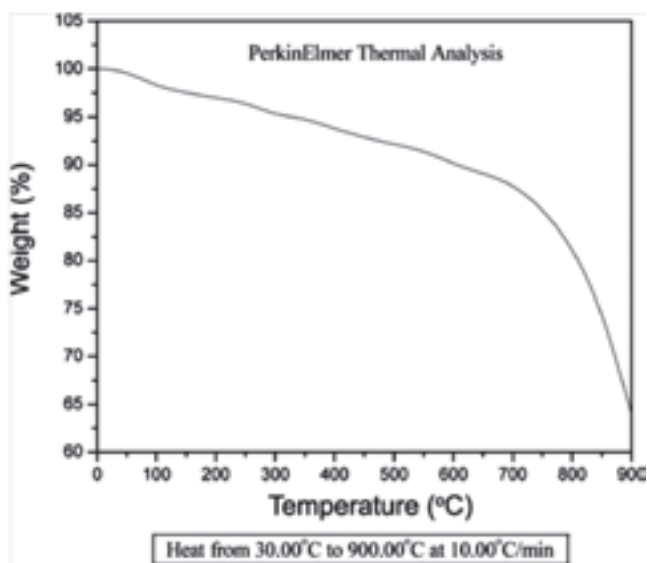
هدف اصلی این بررسی، طراحی و سنتز رنگزاهای راکتیو مونو آزو بود که نه تنها خواص رنگرزی حاصل نماید، بلکه خواص ضد میکروبی در مقابل باکتری و قارچ بدست دهد. رنگزاهای سنتز شده فعالیت ضد باکتری و ضد قارچ، ثبات حرارتی خوب، مقادیر رمق کشی و تثبیت خوب و نتایج قابل توجه خواص ثباتی نشان دادند.

نتایج فعالیت ضد میکروبی نشان می دهند که تعداد خوبی از رنگزاهای فعالیت ضد میکروبی و ضد قارچی قابل ملاحظه ای نشان داده اند. نمودار حداقل غلظت قادر به از بین بردن قارچ (MFC) تمام رنگزاهای در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

### بررسی رمق کشی و تثبیت رنگزاهای

نتایج درصد رمق کشی و تثبیت بوسیله روش شرح داده شده محاسبه شد و در جدول ۷ خلاصه شد. درصد رمق کشی رنگزاهای j-7a برای لیف ابریشم از ۸۵ تا ۹۰٪ متغیر بود، برای لیف پشم از ۸۶ تا ۹۱٪ متغیر بود و برای لیف پنبه از ۸۳ تا ۸۹٪ متغیر بود. درصد تثبیت رنگزاهای j-7a برای لیف ابریشم از ۷۵ تا ۸۱٪ متغیر بود، برای لیف پشم از ۷۵ تا ۸۳٪ متغیر بود و برای لیف پنبه از ۷۴ تا ۸۰٪ متغیر بود. در این پژوهش نتایج رمق کشی و تثبیت بر روی لیف ابریشم و پشم، به دلیل سبستنیویته کمتر رنگزاهای به لیف پنبه، بیشتر از لیف پنبه بود.

علائم اختصاری: (S) ابریشم، (W) پشم و (C) پنبه، ثبات نوری: (۱) ضعیف، (۲) کم، (۳) متوسط، (۴) نسبتاً خوب، (۵) خوب و (۶) بسیار خوب و ثبات



شکل ۱۵. منحنی های توزین حرارتی رنگزای e7