

Azo-hidrazon tautomerija arilazo piridonskih boja

Jelena M. Mirković, Gordana S. Ušćumlić, Aleksandar D. Marinković, Dušan Ž. Mijin

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, Srbija

Izvod

Arilazo piridonske boje su obojene supstance koje zbog svojih specifičnih svojstava kao i primene u različitim industrijskim oblastima predstavljaju značajan predmet istraživanja u poslednjih nekoliko decenija. Osnovna svojstva ovih boja su visoki ekstinkcioni koeficijenti kao i dobra postojanost na mokre obrade. Arilazo piridonske boje su pogodne za bojenje sintetskih vlakana i daju nijanse između žute i narandžaste. Zbog uticaja strukture na obojenost, azo-hidrazon tautomerija je tema velikog broja radova. U ovom radu sumirana su dosadašnja istraživanja koja se odnose na azo-hidrazon tautomeriju arilazo pridonskih boja, kao i na mogućnost određivanja odnosa tautomera korišćenjem različitih spektroskopskih metoda. Osim toga, razmatrana su i istraživanja koja se bave ispitivanjem kristalne strukture tautomera koji se koriste kao komercijalne boje.

Ključne reči: arilazo piridonske boje; azo-hidrazon tautomerija; UV–vis apsorpcioni spektri; NMR spektri.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Arilazo piridonske boje su sintetske organske boje kod kojih je kuplujuća komponenta najčešće derivat piridona, a diazo komponenta može biti karbociklično ili heterociklično jedinjenje. Veliki značaj ovih boja i njihova upotreba u poslednjih nekoliko decenija je posledica specifičnih svojstava, kao što su visoki molarni ekstinkcioni koeficijent i dobra postojanost na mokre obrade i svetlost [1]. Poznata je njihova primena u računarskoj tehnologiji, LCD ekranima i inkdžet grafičkim bojama [2,3]. Koriste se najčešće kao disperzne boje i služe za bojenje sintetskih vlakana [4]. Apsorpcioni maksimumi ovih boja se nalaze u vidljivom delu spektra u opsegu između žute i narandžaste, što je posledica slabe delokalizacije elektrona u piridonskom heterocikličnom prstenu, ali postoje i boje koje imaju jače crveno i ljubičasto obojenje [5].

Velika primena azo jedinjenja je posledica relativno jednostavnog dobijanja reakcijama diazo-kuplovanja kao i velikog broja jedinjenja koja se mogu upotrebiti kao diazo i kuplujuće komponente. Zajedničko svojstvo svih komponenti za kuplovanje je prisustvo aktivnog vodonikovog atoma vezanog za ugljenikov atom, koji učestvuje u reakciji supstitucije. Arilazo piridonske boje se mogu dobiti na dva načina. Prvi način podrazumeva direktno kuplovanje piridona, dobijenog u reakciji cianoacetamida i odgovarajućeg diketona ili ketoestra, i različitih diazonijumovih soli pripremljenih reakcijom diazotovanja (šema 1, reakcioni put 1), dok drugi način podrazumeva kuplovanje diazonijum soli sa diketonima ili ketoestrima uz ciklizaciju nastalih proizvoda u cilju

PREGLEDNI RAD

UDK 667.281:543.42:677

Hem. Ind. 67 (1) 1–15 (2013)

doi: 10.2298/HEMIND120309053M

dobijanja piridonskog prstena (šema 1, reakcioni put 2) [6–12].

TAUTOMERIJA KOD AZO BOJA

Tautomerija označava, u najopštijem smislu, reverzibilna intramolekulska premeštanja u organskim molekulima, pri čemu se promena elektronske gustine na pojedinim atomima ili atomskim grupama vrši relativno velikom brzinom. Drugim rečima, pod tautomerijom se podrazumeva postojanje dva ili više različitih strukturalnih izomera, koji se nalaze u ravnoteži i koji se među sobom razlikuju samo u rasporedu elektronske gustine i položaju relativno mobilne grupe ili atoma. Nazivaju se tautomeri, a proces pretvaranja jednog tautomernog oblika u druge oblike, do uspostavljanja ravnotežnog stanja, označava se kao tautomerija. U većini slučajeva mobilni atom je vodonik, pa se u tom slučaju tautomerija definiše kao intramolekulska prototropija ili prototropna tautomerija [13].

U teoriji, azo boje mogu da pokazuju različite oblike tautomerije: azo-hidrazon kod hidroksiazona boja, azoimino kod aminoazona boja i azonijum-amonijum kod protonovanih azo boja [14].

Azo-hidrazon tautomerija je otkrivena 1884. godine. Ista narandžasta boja bila je dobijena kuplovanjem benzendiazonijum-hlorida i 1-naftola, i kondenzovanjem fenilhidrazina sa 1,4-naftohinom. Obzirom da je u reakciji kuplovanja dobijen azo oblik, a u reakciji kondenzacije hidrazon oblik pretpostavljeno je da između ova dva oblika postoji dinamička ravnoteža, to jest tautomerija (slika 1). Nakon ovog istraživanja usledile su obimne studije u oblasti azo-hidrazon tautomerije [14,15].

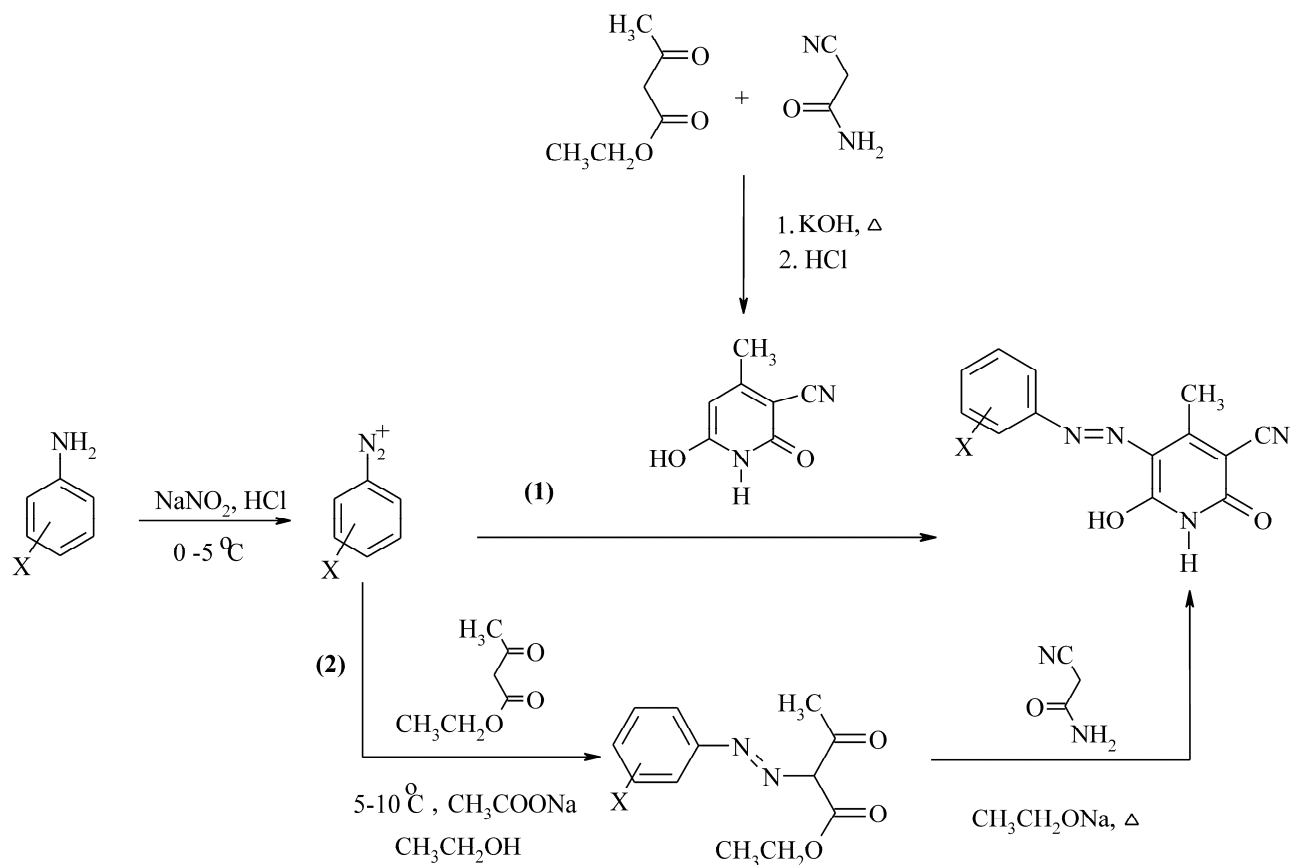
Fenomen azo-hidrazon tautomerije je veoma značajan jer tautomeri komercijalnih boja imaju različita

Preписка: J. Mirković, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, p. pr. 3503, 11120 Beograd, Srbija.

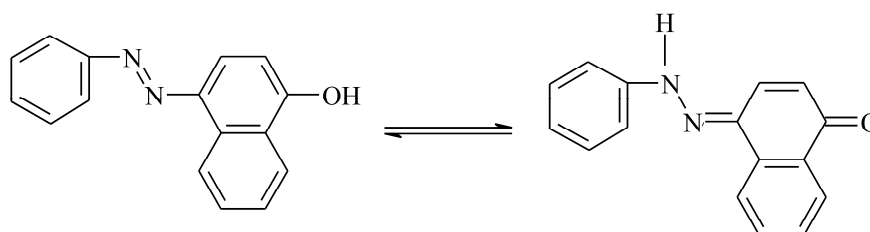
E-pošta: jmirkovic@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 9. mart, 2012

Rad prihvaćen: 15. maj, 2012



Šema 1. Sinteza arilazo piridonskih boja.
Scheme 1. Synthesis of arylazo pyridone dye.



Slika 1. Tautomerna ravnoteža 4-fenilazonaftola i 1,4-naftohinon fenilhidrazona.
Figure 1. The tautomeric equilibrium between 4-phenylazonaphthol and 1,4-naphthoquinone phenylhydrazone.

optička i fizička svojstva (postojanost na svetlost), toksikološka svojstva i kao najvažnije, različitu obojenost. Postojanost na svetlost je u direktnoj vezi sa tautomerijom, tj. što je veći udeo hidrazon oblika to je boja postojanija [16]. Hidrazon oblik apsorbuje svetlost na višim talasnim dužinama i obično je komercijalno značajniji [17].

Osnovni strukturni uslov za postojanje azo-hidrazon tautomerije je prisustvo labilnog protona u molekulu koji može da se razmenjuje intramolekulski. Ovaj zahtev se manifestuje kod azo boja koje sadrže OH i NHR grupe koje su konjugovane sa azo grupom i tautomerija se pojavljuje u rastvorima i u čvrstom stanju [17]. Fenomen azo-hidrazon tautomerije se može posmatrati i kao intramolekulsko formiranje vodonične veze [18].

Relativan odnos tautomera zavisi od više faktora (kao što su rastvarač, temperatura, koncentracija, agregacija monomernih molekula, itd.), ali, u principu, najviše zavisi od termodinamičke stabilnosti oba tautomera [17,19]. Neke azo boje postoje isključivo kao azo tautomeri [20], dok neke postoje pretežno u hidrazon obliku [21]. Azo boje u polarnim rastvaračima, kao što je voda, se uglavnom nalaze u hidrazon obliku, dok udeo ovog tautomera znatno opada u organskim rastvaračima kao što su alkoholi, dimetilformamid i dimetil-sulfoksid [15].

Položaj ravnoteže među tautomerima se može ispitivati u rastvaračima različitih svojstava koristeći različite metode, uključujući UV-vis i NMR spektroskopiju. Ove metode se dosta koriste za kvalitativno određivanje odnosa tautomera, ali kod kvantitativnog određi-

vanja postoje značajna ograničenja. U slučaju UV–vis spektroskopije, konstanta ravnoteže (K_t) se ne može dobiti direktno jer molarni ekstinkcioni koeficijenti individualnih tautomera se ne mogu izračunati usled preklapanja pikova. Da bi se ove poteškoće prevazišle koriste se semi-kvantitativne metode koje podrazumevaju upotrebu različitih pretpostavki i aproksimacija. Ravnoteža između azo i hidrazon oblika se veoma brzo uspostavlja (tautomeri postoje oko 0,2 ms) tako da je $^1\text{H-NMR}$ nepodesan za precizno određivanje položaja ravnoteže. Kvantitativno se tautomerna ravnoteža može uspešno odrediti pomoću ^{15}N -, ^{14}N - i $^{13}\text{C-NMR}$ spektara [17].

Tautomerija kod arilazo piridonskih boja

Prethodna proučavanja svojstava i strukture piridonskih azo boja pokazuju da se kod njih javljaju dve vrste tautomerije: keto-enolna i azo-hidrazon. Na položaj ravnoteže utiču priroda supstituenta u piridonskom prstenu i arilazo komponenti, kao i priroda rastvarača (polarnost, tip rastvarača, interakcije rastvorene supstance i rastvarača) [17,19].

2-piridon/2-hidroksipiridin tautomerija kod arilazo piridonskih boja

Keto-enolna tautomerija se pojavljuje kod 4,6-disupstituisanih piridonskih azo boja kad su supstituenti alkil- ili aril-grupe (šema 2). Proučavanje 2-piridon/2-hidroksipiridin tautomerije kod 5-(3- i 4-supstituisanih arilazo)-4,6-dimetil-3-cijano-2-piridona i 5-(3- i 4-supstituisanih arilazo)-4,6-difenil-3-cijano-2-piridona pokazala su da jake elektron-donorske grupe i umerene elektron-akceptorske grupe u protičnim i nepolarnim aprotičnim rastvaračima stabilizuju piridonski oblik. U polarnim aprotičnim rastvaračima, kao što su dimetil-sulfoksid i dimetilformamid, pojavljuje se smeša tautomernih oblika. Jake elektron-akceptorske grupe favorizuju stvaranje 2-hidroksipiridinskog oblika i pojavljuje se smeša tautomera u svim ispitivanim rastvaračima [22,23].

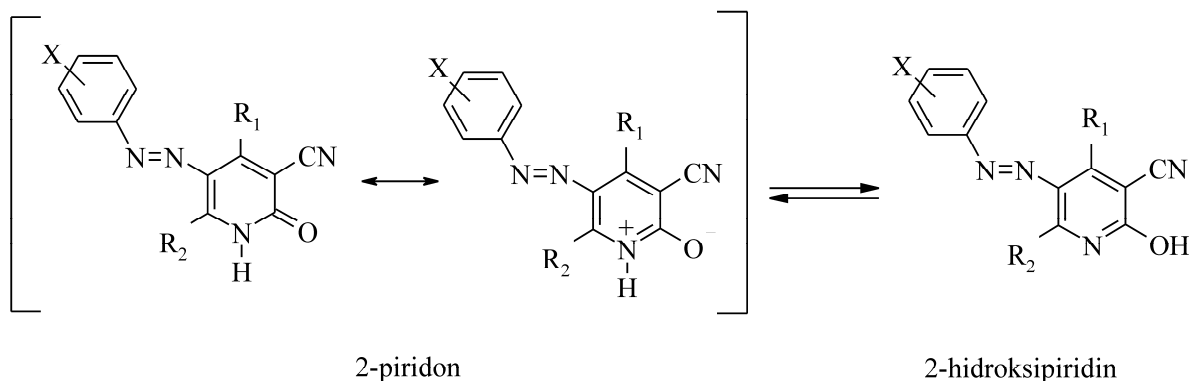
Izučavanjem ravnoteže 2-piridon/2-hidroksipiridin u rastvaračima različite polarnosti utvrđeno je da povećanje polarnosti rastvarača pomera tautomernu ravnotežu ka piridonskom obliku [24–26]. Ovaj oblik je polarniji od hidroksi oblika, što je posledica razdvajanja naelektrisanja u rezonacionom hibridu 2-piridona. Pored polarnosti, značajnu ulogu igra mogućnost rastvarača da gradi vodonične veze, jer donori vodoničnih veza (HBD) stabilizuju okso oblik, a akceptori vodoničnih veza (HBA) stabilizuju hidroksi oblik [22].

Azo-hidrazon tautomerija kod arilazo piridonskih boja

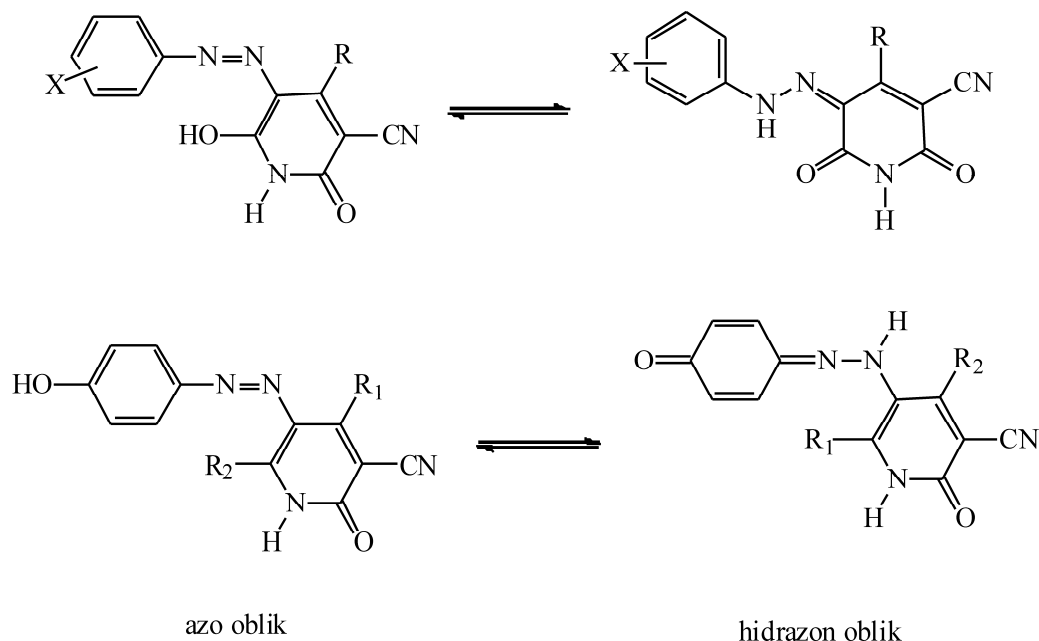
Drugi vid tautomerije prisutne kod arilazo piridonskih boja je azo-hidrazon tautomerija, koja je naročito izražena kod boja kod kojih je OH grupa prisutna u piridonskom prstenu ili arilazo komponenti (slika 2).

U literaturi postoji veliki broj radova koji se bave azo-hidrazon tautomerijom arilazo piridonskih boja. Cheng i saradnici [27] su pokazali da se obojenja piridonskih boja dobijenih iz 1,4-dimetil-6-hidroksi-3-cijano-2-piridona kreću u opsegu između narandžaste i žute (λ_{max} merena u toluenu je između 423 i 457 nm). Utvrđeno je da se boje nalaze u hidrazonskom obliku na osnovu IR i UV spektara i potvrđena je teorijska pretpostavka da elektron-donorske grupe na benzenovom prstenu utiču na batohromno pomeranje apsorpcionih spektara. Glavna hromofora hidrazonskog tautomera su piridonski prsten i hidrazonski ostatak, dok fenil-grupa ima sekundarni uticaj. Apsorpcioni spektri odgovaraju prelazima u kojima se elektronska gustina prenosi sa hidrazonske grupe na karbonilne grupe piridonskog prstena (slika 3).

Cee i saradnici [28] su se bavili strukturnom analizom supstituisanih 5-arilazo-6-hidroksi-2-piridona. Jednjenja su okarakterisana IR, ^1H -, $^{13}\text{C-NMR}$ i masenim spektrima. IR spektri su pokazali dve karakteristične vibracije karbonilne ($1627\text{--}1655\text{ cm}^{-1}$) i nitrilne ($2228\text{--}2230\text{ cm}^{-1}$) grupe. Kod boja koje nisu supstituisane u položaju 1 vibracija imino grupe se javlja u opsegu $3385\text{--}3388\text{ cm}^{-1}$. Utvrđeno je da se boje nalaze u hid-



Šema 2. Rezonancijski hibrid i keto-enolna tautomerija arilazo piridonskih boja.
Scheme 2. Resonance hybrid and keto-enol tautomerism in arylazo pyridone dyes.

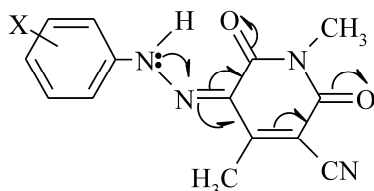


Slika 2. Azo-hidrazon tautomerija arilazo piridonskih boja ($R_1, R_2 =$ alkil ili aril grupe).

Figure 2. Azo-hydrazone tautomerism of arylazo pyridone dyes ($R_1, R_2 =$ alkyl or aryl groups).

razonskom obliku jer su se u spektrima svih boja javljala dva pika koja pripadaju karbonilnim grupama. $^1\text{H-NMR}$ spektri u CDCl_3 pokazivali su karakterističan singlet imino grupe u opsegu 12,9–15,9 koji je karakterističan za hidrazon oblik.

Hemijska pomeranja odgovarajućih ugljenikovih atoma boja su približno ista u CDCl_3 i $\text{DMSO-}d_6$. Nakon dodavanja anhidrovanog natrijum-karbonata dolazi do pomeranja pikova pojedinih ugljenikovih atoma kao što je prikazano u tabeli 1. Princip numerisanja ugljenikovih atoma dat je na slici 4 na primeru 5-(4-metoksifenil)-azo-1,4-dimetil-6-hidroksi-3-cijano-2-piridona.



Slika 3. Prenošenje elektronske gustine u hidrazon tautomeru arilazo piridonske boje.

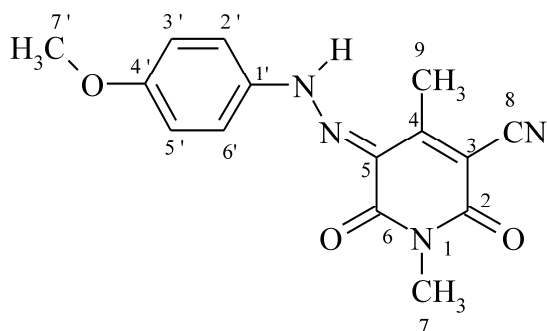
Figure 3. Transfer of electron density in hydrazone form of arylazo pyridone dye.

Peng i saradnici su ispitivali NMR spektre azo-hidrazon tautomera, odnos strukture i pH vrednosti i uticaj strukture i rastvarača na disocijaciju kod piridonskih azo boja dobijenih kuplovanjem 1-alkil-4-metil-6-hidroksi-3-cijano-2-piridona sa diazotovanim tiazolima, tiadiazolima i anilinima [29-31]. $^1\text{H-}$ i $^{13}\text{C-NMR}$ spektri su snimani u CDCl_3 i $\text{DMSO-}d_6$ i utvrđeno je da boje u ovim rastvaračima postoje u hidrazon obliku [29]. Pomeranja protona imino grupe u $^1\text{H-NMR}$ spektrima su između 14,3–16,1 ppm. Dodatkom piperidina u rastvor boje (CDCl_3 ili $\text{DMSO-}d_6$) menja se obojenje i pik imino grupe se pomera ka nižim ppm vrednostima i preklapa se sa NH protonskim pikom piperidina. Ovaj fenomen sa može objasniti kao transfer vodonika sa imino grupe na hidroksi grupu. Dodatak anhidrovanog natrijum-karbonata ima isti efekat na tautomeriju kao piperidin u $\text{DMSO-}d_6$.

Tabela 1. Hemijska pomeranja ugljenikovih atoma 5-[(4-metoksifenil)-azo]-1,4-dimetil-6-hidroksi-3-cijano-2-piridona u $^{13}\text{C-NMR}$ spektrima

Table 1. Chemical shifts of the carbon atoms of 5-[(4-methoxyphenyl)-azo]-1,4-dimethyl-6-hydroxy-3-cyano-2-pyridone in $^{13}\text{C-NMR}$ spectra

Broj ugljenikovog atoma	Hemijska pomeranja, ppm	
	DMSO	DMSO+ Na_2CO_3
2	160,4	162,2
3	98,8	83,0
4	157,9	153,8
5	121,7	123,9
6	159,7	156,4
7	25,2	25,4
8	114,4	119,1
9	15,5	16,6
1'	134,1	148,6
2'	118,6	121,9
3'	114,8	113,8
4'	158,4	158,7
5'	114,8	113,8
6'	118,6	121,9
7'	55,2	55,1



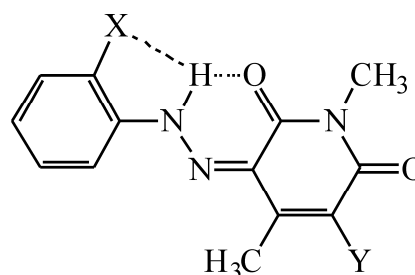
Slika 4. Struktura 5-[(4-metoksifenil)-azo]-1,4-dimetil-6-hidroksi-3-cijano-2-piridona.

Figure 4. Structure of 5-[(4-methoxyphenyl)-azo]-1,4-dimethyl-6-hydroxy-3-cyano-2-pyridone.

Ispitivanja koja su sproveli Lyčka i Hansen [32] pokazala su da se hemijska pomeranja ugljenikovih atoma koji su direktno vezani za azo grupu razlikuju za 11 ppm u odnosu na hidrazon oblik u ^{13}C -spektrima arilazonaftola. Kod arilazo piridonskih boja ova razlika je još veća. Kada se rastvoru DMSO- d_6 doda anhidrovani natrijum-karbonat pikovi C1' su pomereni ka višim vrednostima za 13,9–14,5 ppm, C2' i C6' se pomeraju oko 3,3–3,5 ppm, dok se C 3', 4' i 5' praktično ne pomeraju. Prema

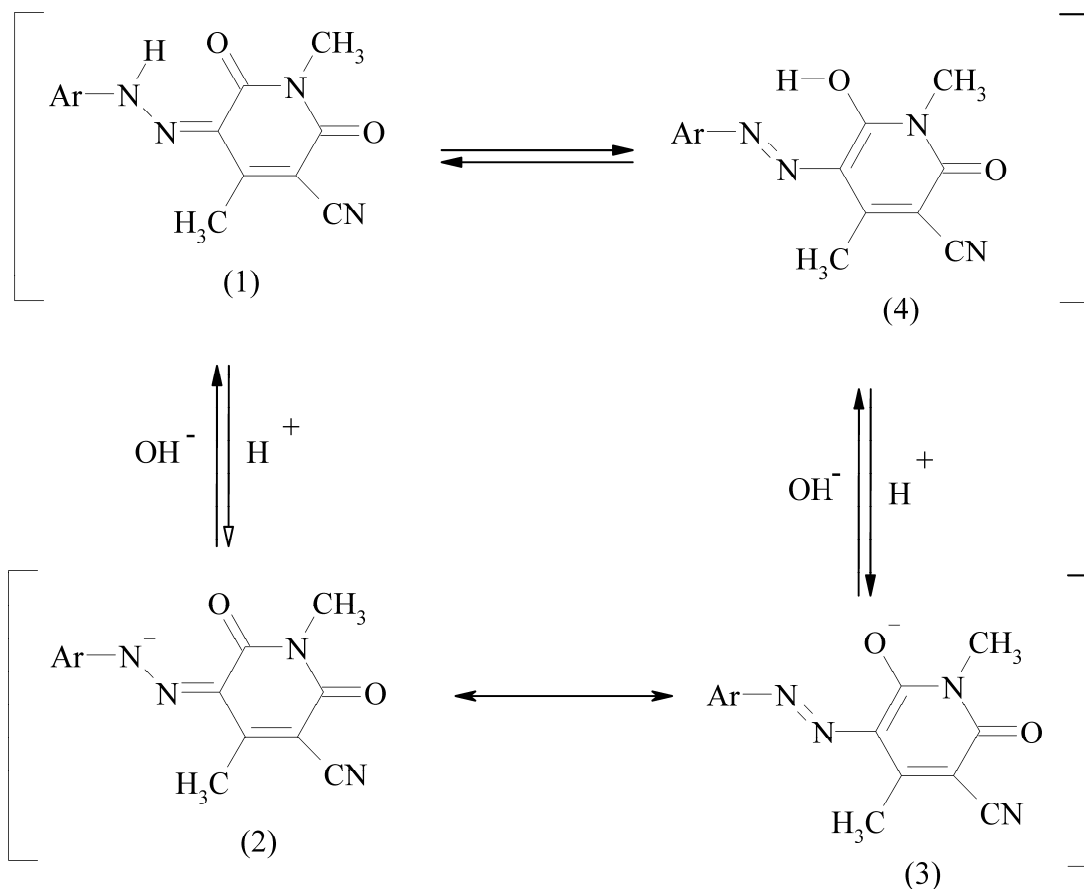
tome, na osnovu ^1H - i ^{13}C -spektara u baznim rastvorima može se doći do zaključka se tautomerna ravnoteža pomera prema hidroksiazo tautomeru (šema 3, struktura 4).

U smeši organskih rastvarača i vode, dodatkom baze, uspostavlja se ravnoteža između hidroksilnog anjona i hidroksiazo oblika (šema 3, strukture 3 i 4). Kod boja koje kao diazo komponentu imaju tiadiazol, tautomerna ravnoteža se znatno brže uspostavlja nego što je to slučaj kod boja čije su diazo komponente anilini, naročito kada se u orto položaju aril komponente nalazi grupa koja može da gradi vodonične veze sa vodonikom imino grupe (slika 5).



Slika 5. Intramolekulska vodonična veza orto supstituisanih fenilazo piridonskih boja.

Figure 5. Intramolecular hydrogen bonding in ortho substituted phenylazo pyridone dyes.



Šema 3. Mogući ravnotežni oblici arilazo piridonskih boja u rastvorima.
Scheme 3. Possible equilibrium forms of arylazopyridone dyes in solvents.

Mnoge arilazo piridonske boje pokazuju različito obojenje pri različitim koncentracijama vodonikovih jona. Promena boje kod ovih derivata je posledica prisustva kiselog protona u molekulu. U kiseloj i neutralnoj sredini arilazo piridonske boje se u velikoj meri nalaze u hidrazonskom obliku, a u baznoj kao azo anjon. Vrednost pH pri kojoj dolazi do promene boje zavisi od kiselosti same arilazo piridonske boje, a ravnoteža između hidrazon tautomera i azo anjona je prikazana na šemi 4 [30].

Udeo hidrazon tautomera u odnosu na azo anjon je definisan konstantom ravnoteže K_t :

$$K_t = \frac{[\text{Hidrazon}]}{[\text{Azo anjon}]} \quad (1)$$

Zavisnost $\log K_t$ od pH vrednosti je linearna i lako se može odrediti pK vrednost pri kojoj su udeli hidrazon tautomera i azo anjona isti. Ove vrednosti su veoma korisne jer definišu pH pri kom dolazi do promene obojenja kod boja različitih struktura u kiselobaznim rastvorima. Na pK vrednost utiče i struktura molekula boje. Ravnoteža je pomerena u korist hidrazon tautomera kod boja koje u orto položaju aril komponente imaju grupu koja može da gradi vodonične veze sa imino grupom (slika 5). Kod tiadiazolazopiridonskih boja ravnoteža je pomerena ka azo anjonskom obliku, jer su one kiselije od supstituisanih fenilazo piridonskih boja.

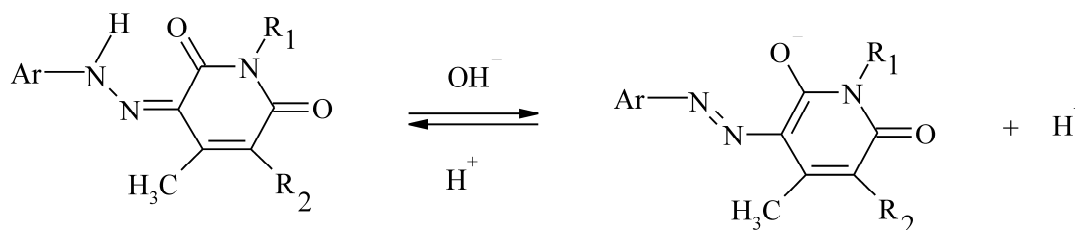
Na osnovu apsorpcionih spektara pokazano je da hidrazon-azo anjon ravnoteža postoji u rastvorima arilazo piridonskih boja (šema 3) [31]. Tiadiazolazopiridoni lako disosuju u polarnim rastvaračima i u proton-akceptorskim rastvaračima (etanol, dimetilformamid, dimetil-sulfoksid i piridin) dominantan je azo anjon. U proton-donorskim rastvaračima (hloroform i glacijalna sirćetna kiselina) dominantan je hidrazonski oblik, dok u acetonu, cikloheksanonu i benzenu postoji ravnoteža između ovih oblika. Hidrazon oblik je dominantan kod supstituisanih fenilazopiridona u svim rastvaračima što ukazuje da rastvarač nema očigledan uticaj na ravnotežu. Elektron-donorske grupe diazo komponente i elektron-akceptorske grupe u položaju 3 piridonske komponente dovode do batohromnog pomeranja apsorpcionih maksimuma hidrazonskog oblika, i hipsohromnog pomeranja apsorpcionih maksimuma azo anjona.

Wang i Wang su posmatrali kako elektron-akceptorske i elektron-donorske grupe u orto i para položaju diazo komponente piridonske boje utiču na pomeranja apsorpcionih maksimuma i postojanost boja u zavisnosti od prirode i orijentacije supstituenata [16]. U istom radu autori su pokazali da 5-(4-supstituisani arilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridoni postoje kao azo i hidrazon tautomeri u dimetilformamidu i da tautomerija zavisi od prirode supstituenta i polarnosti rastvarača. Chen i Wang su, pored uticaja supstituenata diazo komponente, izučavali i kako supstituenti na azotu piridonovog prstena boje utiču na apsorpcione spektre [33]. Pokazano je da i elektron-donorske i elektron-akceptorske grupe na benzenovom jezgru dovode do batohromnog pomeranja, dok supstituenti na azotu piridonovog prstena praktično nemaju uticaja na apsorpcione maksimume.

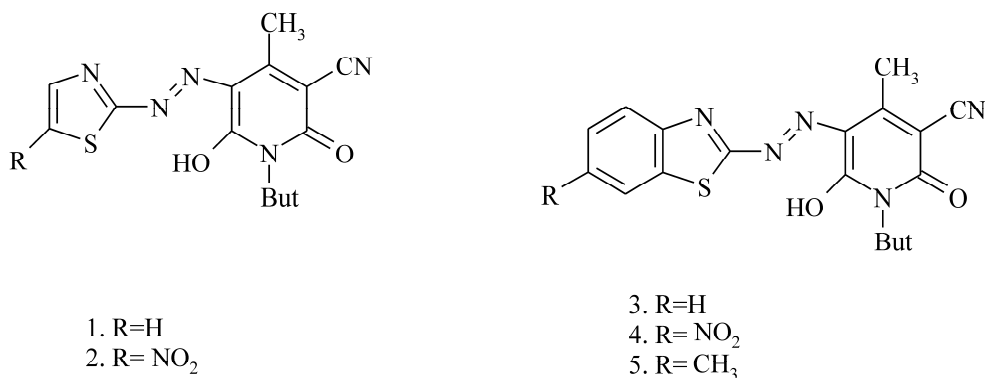
Ertan i Eyduran [34] su ispitivali uticaj rastvarača na apsorpcione spektre boja dobijenih kuplovanjem 1-butil-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona sa diazotovanim aminotiazolima i aminobenzotiazolima (slika 6).

Boje mogu postojati u dva tautomerna oblika: azo-hidroksipiridon i diketohidrazon (šema 5). Deprotonovanjem oba tautomera dobija se zajednički anjon. IR spektri su pokazali da se u čvrstom stanju sve boje nalaze u diketohidrazonskom obliku.

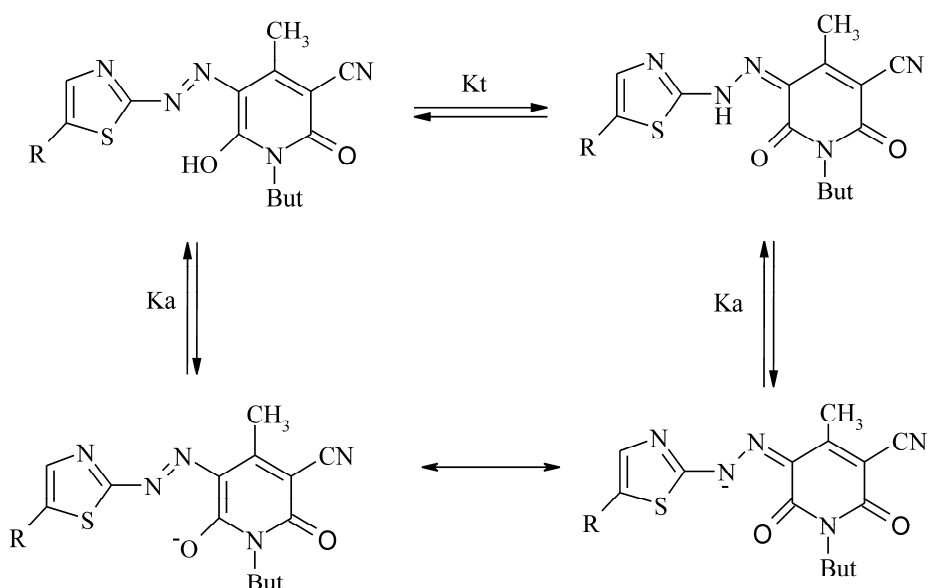
Apsorpcioni podaci u različitim rastvaračima su dati u tabeli 2, a strukture odgovarajućih boja na slici 6. Apsorpcioni spektri u metanolu pokazivali su hipsohromno pomeranje kada se doda hlorovodonična kiselina, dok je λ_{\max} vrednost bila ista kao u sirćetnoj kiselini. Nasuprot tome, kada je metanolu dodat piperidin ili kalijum-hidroksid nije došlo do značajnih promena u spektru. Ovo ukazuje na činjenicu da se ove boje nalaze u disosovanom obliku u metanolu, dimetilformamidu i dimetil-sulfoksidu. Autori su pripisali strukturu boje hidrazon obliku u kiseloj sredini, a zajedničkom anjonu u baznoj. U rastvorima boja u različitim rastvaračima postoji ravnoteža između hidrazon oblika i zajedničkog anjona. Rezultati su u skladu sa prethodnim istraživanjima Ramanovih spektara arilazonaftola koja su pokazala da se hidrazon oblik konvertuje u azo anjon u baznoj sredini [35,36]. Antonov i Stoyanov su kvantno hemijskim izračunavanjima došli do istog zaključka kod fenilazopirazolona [37]. U radu je ispitivan



Šema 4. Ravnoteža između hidrazon tautomera i azo anjona pri različitim vrednostima pH.
Scheme 4. The equilibrium between hydrazon and azo anion isomers at different pH values.



Slika 6. Strukture boja dobijenih iz 1-butil-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona.
Figure 6. Structure of the dyes obtained from 1-butyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone.



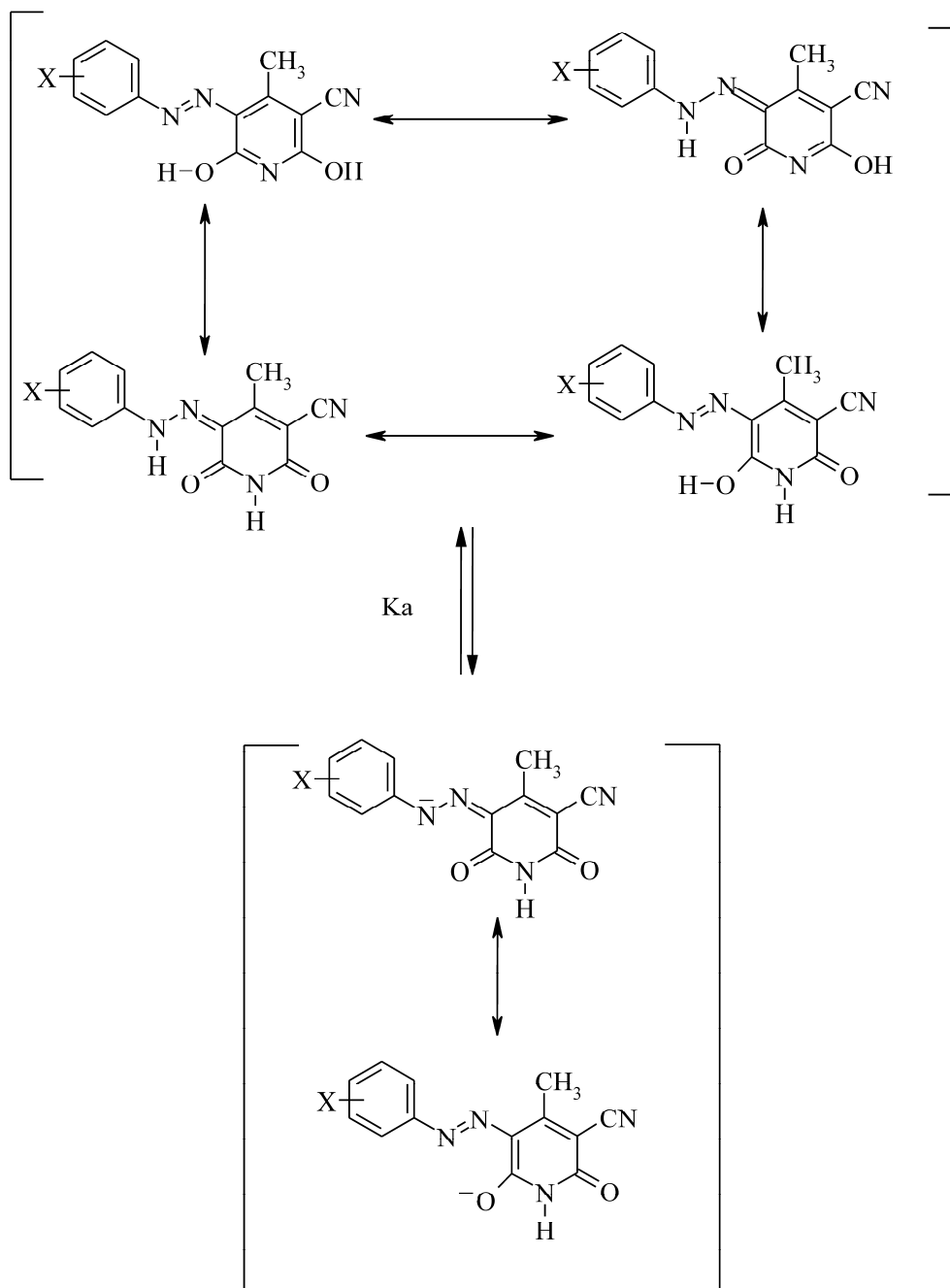
Šema 5. Mogući ravnotežni oblici tiazolil N-butil piridonskih boja.
Scheme 5. Possible tautomeric forms of thiazolyl N-butyl pyridone dyes.

uticaj supstituenata u tiazolovom i benzotiazolovom jezgru. Uvođenje jake elektron-akceptorske nitro grupe dovelo je do velikog batohromnog pomeranja u metanolu, dimetilformamidu i dimetil-sulfoksidu, a minimalni hipsohromni efekat u drugim rastvaračima. Ovaj fenomen je posledica činjenice da nitro grupa olakšava disocijaciju hetarilazopiridonske boje. Suprotno tome, metoksi-grupa daje značajno batohromno pomeranje hidrazon oblika.

Ertan i Gurkan [38] jesu izučavali azo boje dobijene iz 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona i supstituisanih anilina (X= H, *p*-OEt, *p*-Me, *p*-Cl, *p*-COOH, *p*-NO₂, *m*-OEt, *m*-Me, *m*-Cl, *m*-COOH, *m*-NO₂). Pretpostavili su da boje postoje u 4 tautomerna oblika (šema 6). Na osnovu IR spektara, koji su pokazivali dve trake na 1681 i 1630 cm⁻¹, utvrđeno je da u čvrstom stanju ove boje postoje u diketohidrazonskom obliku i da među molekulima postoje jake vodonične veze. ¹H-NMR spektri su potvrdili

Tabela 2. Uticaj rastvarača i kiselo-bazne sredine na apsorpcione maksimume λ_{max} (nm); struktura boja prikazana je na slici 6
Table 2. Influence of solvents and acid-base media on absorption spectra, λ_{max} (nm); dye structure is given in Scheme 6

Boja	Sirćetna kiselina	Hloroform	DMSO	DMF	Metanol	Hloroform+piperidin	Metanol+KOH	Metanol+HCl
1	423	430	435	436	430, 465	469	429, 465	424
2	426	430	570	568	535	542	532	427
3	426	430	449	449	465	470	468	428
4	418	427	528	528	495	505	495	418
5	455	452	484	481	479	488	480	456



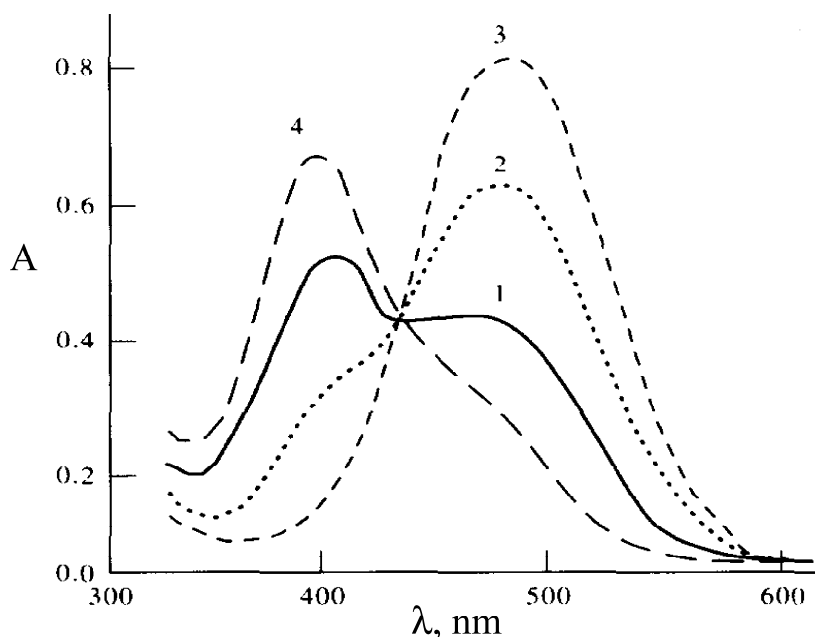
Šema 6. Mogući ravnotežni oblici supstituisanih fenilazo piridonskih boja.
Scheme 6. Possible tautomeric forms of substituted phenylazo pyridone dyes.

ovu činjenicu. Spektri su dobijeni snimanjem boja u smeši rastvarača $\text{CF}_3\text{COOD}/\text{CDCl}_3$ i NH pik hidrazon oblika je uočen u opsegu 15,1–15,6 ppm.

Apsorpcioni spektri boja pokazuju batohromna pomeranja povećanjem polarosti rastvarača. Uvođenje elektron-akceptorske grupe u diazo komponentu u orto i para položaj ima slab solvatohromni efekat, dok uvođenje elektron-donorske grupe izaziva jako batohromno pomeranje u hloroformu i metanolu. U radu su određivane i jonizacione konstante boja spektroskopskom titracionom metodom. Utvrđeno je da u jako

kiselim i neutralnim sredinama nema promena u apsorpcionim spektrima, dok se u baznim pojavljuje apsorpcioni maksimum na nižim talasnim dužinama, što je pripisano zajedničkom anjonu. Prisustvo izobestične tačke pokazuje da se zajednički anjon nalazi u ravnoteži sa hidrazonskim oblikom (slika 7). Boje sa elektron-donorskim grupama imaju manje vrednosti pKa od onih sa elektron-akceptorskim grupama.

Song i saradnici [39] su sintetisali azo boje koristeći 1-etil-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-5-amino-2-piridon kao diazo komponentu, za razliku od prethodnih postupaka



Slika 7. UV-vis spektar 5-(4-etoksifenilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona pri različitim pH vrednostima (1:10,2, 2:8,7, 3:6,5 i 4: 5,2) [38]. (Preuzeto uz dopuštenje Elsevier-a).

Figure 7. UV-vis spectrum of 5-(4-ethoxyphenylazo)-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl- pyridone at different pH values (1:10.2, 2:8.7, 3:6.5 and 4: 5.2) [38]. (With permission from Elsevier).

u kojima je piridon korišten kao kuplujuća komponenta. Boje se nalaze u čvrstom stanju u hidrazon obliku, a u rastvaračima postoji tautomerna ravnoteža, što je u skladu sa prethodnim istraživanjima. Apsorpcioni spektri snimani u smeši DMSO i hloroform pokazali su prisustvo izobestične tačke kao i da se povećanjem udela DMSO povećava apsorpcija azo oblika, a apsorpcija hidrazon oblika smanjuje.

Novija izučavanja 5-(supstituisanih arilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona su pokazala kako priroda i položaj supstituenata i priroda rastvarača utiču na elektronske apsorpcione spektre arilazo piridonskih boja [40]. Utvrđeno je da se ove boje nalaze u hidrazon obliku u čvrstom stanju i u dimetil-sulfoksidu, a da ravnoteža azo i hidrazon oblika postoji u više različitih rastvarača. Za kvantitativnu procenu uticaja supstituenata na apsorpcione frekvencije korišćena je Hametova jednačina tipa:

$$\nu = \nu_0 + \rho\sigma_p^+ \quad (2)$$

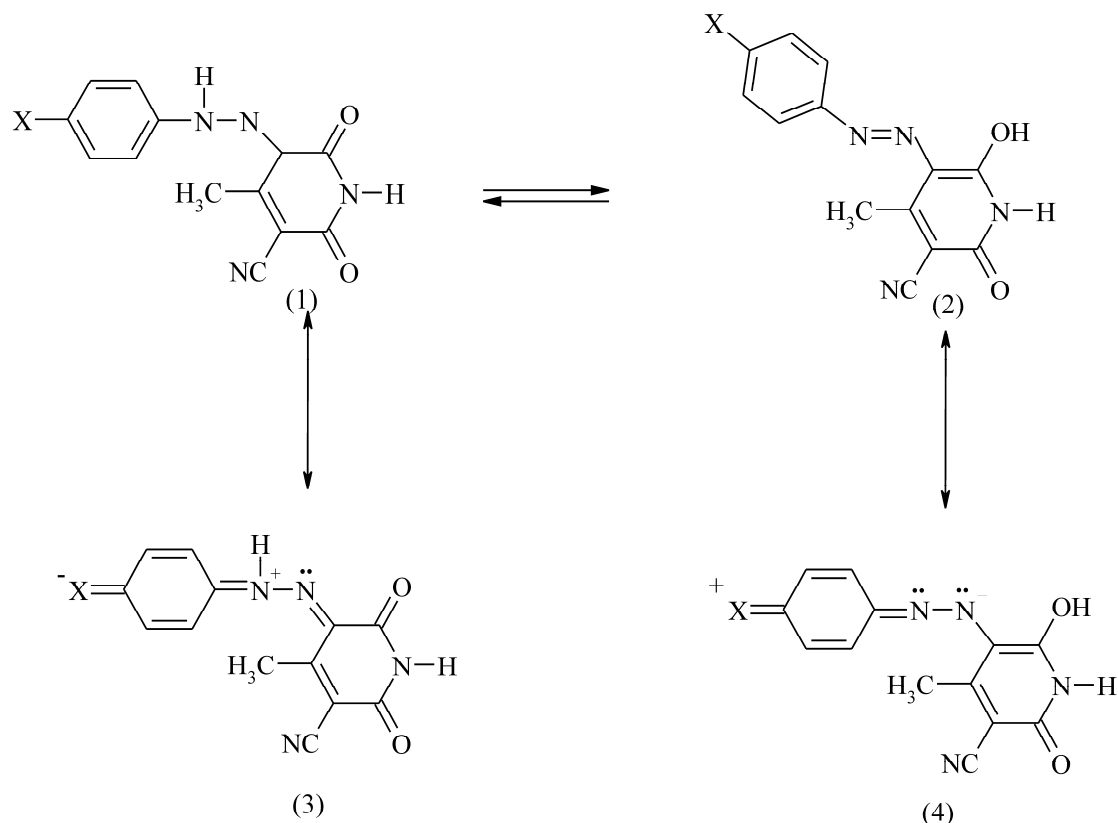
u kojoj je ρ konstanta proporcionalnosti koja određuje osetljivost apsorpcionih frekvencija prema različitim supstituentima, a σ_p^+ je elektrofilna konstanta supstituenta koja ukazuje na proširenu delokalizaciju. Dobijena je zadovoljavajuća korelacija što je dokaz značajnog uticaja supstituenata na azo-hidrazon tautomeriju. Azo grupa ($-N=N-$) je elektron-akceptorska grupa i stabilizovana je u prisustvu elektron-donorskih grupa, a imino grupa ($-NH-$) je elektron-donorska i stabilizuju je elektron-akceptorske grupe. Uticaj polarnosti i sposob-

nosti građenja vodoničnih veza rastvarača je ispitan linearnom korelacijom slobodne energije solvatacije korišćenjem Kamlet-Taftove jednačine:

$$\nu = \nu_0 + s\pi^* + b\beta + a\alpha \quad (3)$$

u kojoj je π^* empirijski parametar rastvarača koji odražava njegovu polarnost, α i β parametri koji izražavaju kiselost (HBD) i baznost (HBA) rastvarača. Koeficijenti s , b i a predstavljaju relativne osetljivosti apsorpcione frekvencije prema označenim koeficijentima rastvarača. Na osnovu korelacionih rezultata utvrđeno je da uticaj rastvarača na UV-vis spektre boja kompleksan i u velikoj meri zavisi od supstituenta na benzenovom jezgru. Tautomerna ravnoteža zavisi od sposobnosti svakog tautomera da gradi vodonične veze sa molekulima odgovarajućeg rastvarača. Utvrđeno je da je solvatomizam kod boja koje imaju elektron-donorske grupe u benzenovom jezgru posledica kiselosti ili baznosti rastvarača, a kod boja sa elektron-akceptorskim grupama posledica polarnosti rastvarača. Ovi rezultati se mogu objasniti činjenicom da se kod hidrazonskog oblika u kanonskoj strukturi javlja pozitivno naelektrisaje na azotu i stabilizacija ovog oblika je pre posledica polarosti nego kiselosti ili baznosti rastvarača (šema 7) [40].

Karci [41] je sintetisao i ispitivao tautomeriju bisazo boja dobijenih iz 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1H-pirazola i 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1-fenilpirazola i heterocikličnih jedinjenja, uključujući 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridon. IR spektri su pokazali da se obe boje u čvrstom stanju nalaze u keto-hidrazon obliku. Ispitivan je uticaj rastvarača i kisele i bazne sredine na položaj



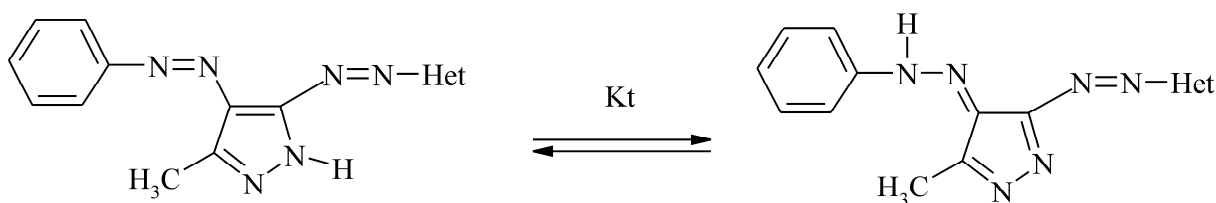
Šema 7. Ravnoteža između hidrazon (1) i azo oblika (2) 5-(4-supstituisanih arilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona i njihove kanonske strukture (3) i (4).

Scheme 7. The equilibrium between hydrazone form (1) and azo form (2) of 5-(4-substituted arylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano pyridones and their canonical structures (3) and (4).

apsorpcionih maksimuma. Ravnoteža između tautomera postoji u DMSO i DMF, dok u ostalim rastvaračima postoji samo jedan tautomer. Kod boje iz 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1H-pirazola može da postoji i tautomerna ravnoteža između vodonika u položaju 1 pirazolovog jezgra i fenilazo grupe (šema 8).

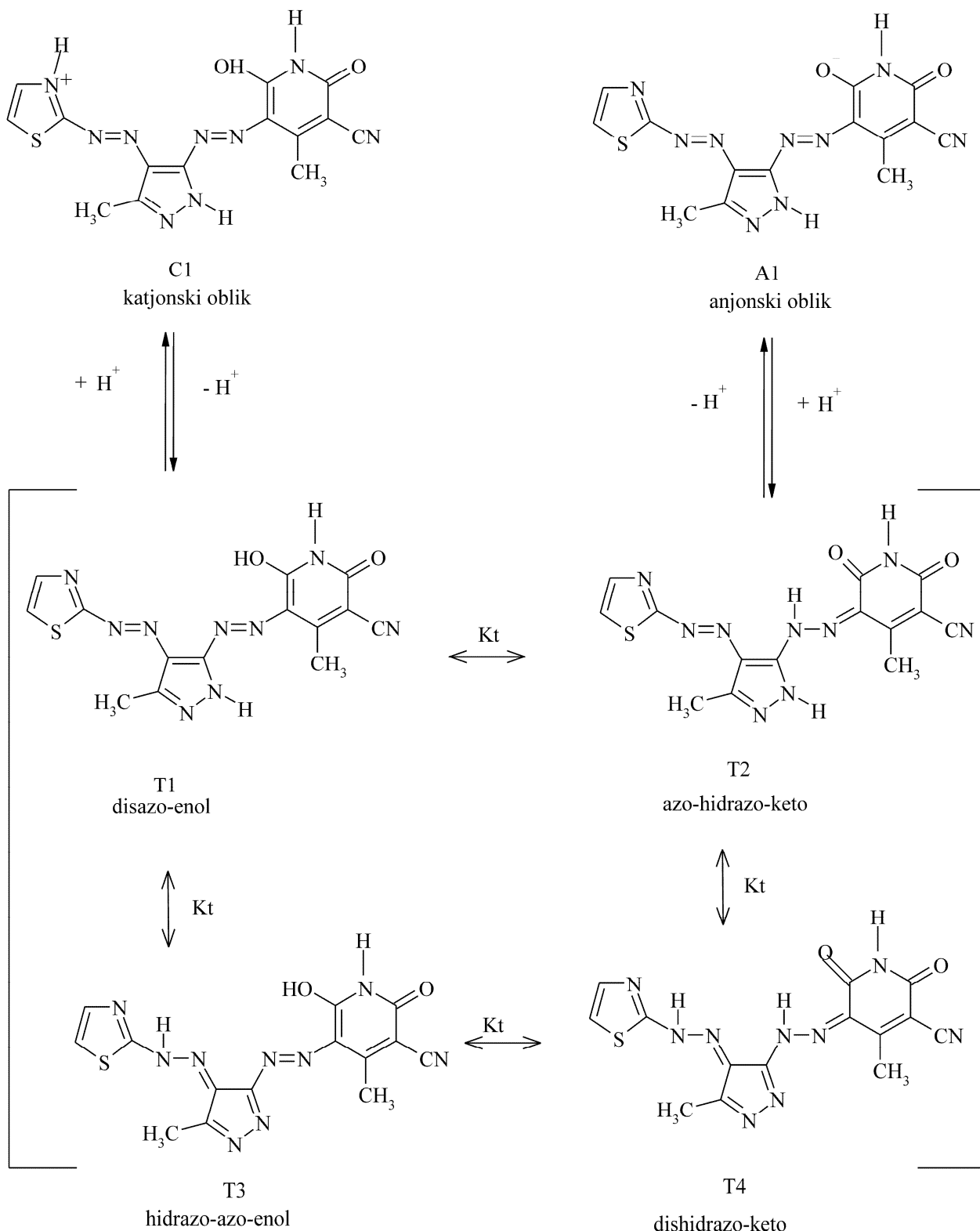
Karci i Karci [42] su ispitivali azo-hidrazon ravnotežu kod bisazo boja dobijenih kuplovanjem 3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona sa 5-amino-3-metil-4-hetarilazo-1H-pirazolom i 5-amino-3-metil-4-hetarilazo-1-fenilpirazolom. Utvrđeno je da boje koje imaju vodonik u položaju 1 pirazolovog prstena mogu da postoje u četiri tautomerna oblika: disazo-enolni (T1), azo-hidrazo-keto (T2), hidrazo-azo-enol (T3) i dishidrazo-keto oblik (T4) (šema 9). Deprotonovanjem boje dobija se zajednički

anjon. Apsorpcioni spektri ovih boja pokazuju da one postoje u više tautomernih oblika u različitim rastvaračima. U baznom rastvoru postoji smeša tautomernih oblika i anjonskog oblika. Neke od ovih boja mogu da se nalaze kao smeša tautomera i katjona u jako kiseljoj sredini. Kod boja koje imaju fenilnu grupu u položaju 1 pirazolovog jezgra postoje samo dva tautomerna oblika: azo-hidrazo-keto i disazo-enol. Apsorpcioni spektri ovih boja pokazuju da one postoje samo u jednom tautomernom obliku u različitim rastvaračima. Uvođenje elektron-donorskih grupa u heterociklična jedinjenja (metil u tiazolov prsten, i etoksi u benzotiazolov) dovodi do batohromnog pomeranja u ispitivanim rastvaračima.



Šema 8. Tautomerna ravnoteža između 1-H i fenilazo grupe 5-amino-3-metil-4-fenilazo-1H-pirazola.

Scheme 8. The tautomeric equilibrium between 1-H and phenyl group in 5-amino-3-methyl-4-phenylazo-1H-pyrazole.

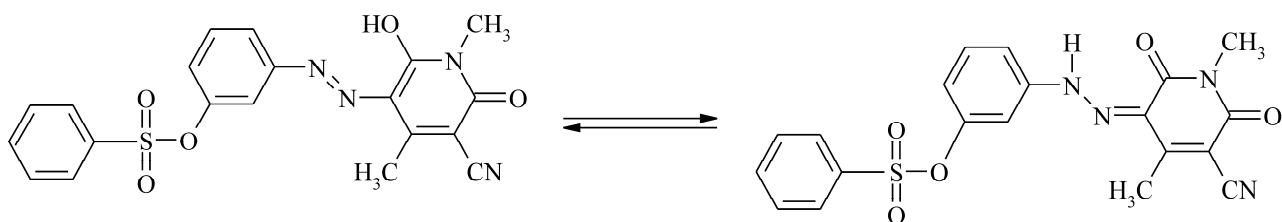


Šema 9. Katjonski, anjonski i mogući tautomerni oblici 5-(3'-metil-4'-(tiazol-2''-ilazo)-1'H-pirazol-5'-ilazo)-3-cijano-6-hidroksi-4-metil-2-piridona.

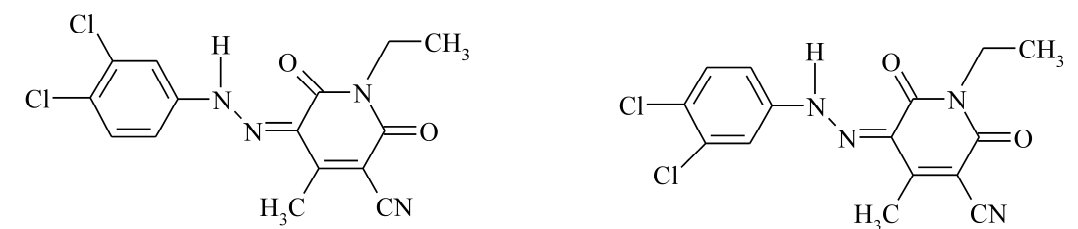
Scheme 9. Cationic, anionic and possible tautomeric forms of 5-(3'-methyl-4'-(thiazole-2''-ylazo)-1'H-pyrazole-5'-ylazo)-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone.

Rendgenska strukturna analiza kao veoma korisna metoda za ispitivanje tautomera omogućava detaljne informacije o molekulskim konformacijama i međumolekulskim interakcijama u čvrstom stanju. U literaturi se mogu naći istraživanja koja se bave proučavanjem kristalne strukture komercijalnih boja C.I. Disperse Yellow Dye (103, 114, 119, 123, 126, 134, 211, 221, 231 i 241) koje u sebi sadrže 1-alkil-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridon [43–46].

C.I. Disperse Yellow Dye 114 se nalazi u dva tautomerna oblika, 6-hidroksi-2-piridonskom obliku (5-(3-fenilbensulfonat)-azo-6-hidroksi-1-metil-3-cijano-4-metil-2-piridon) i piridin-2,6-dionskom obliku (bensulfonat-3-[(1-metil-5-cijano-4-metil-2,6-dioksio-1,2,3,6-tetrahidropiridin3-iliden)-hidrazino]-benzoat (šema 10). Boja kristališe u hidrazon obliku i pretpostavljeno je da su intramolekulske vodonične veze i π - π intermolekulske interakcije odgovorne za njihovo pakovanje u paralelne ravni. Kvantno hemijski proračuni su pokazali da je piridin-2,6-dionski oblik termički stabilniji od 6-hidroksi-2-piridonskog, što je teorijska potvrda eksperimentalnih rezultata [43].

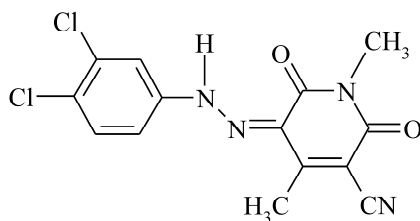


Šema 10. Azo-hidrazon tautomerija C.I. Disperse Yellow Dye 114.
Scheme 10. Azo-hydrazone tautomerism of C.I. Disperse Yellow Dye 114.



cis-hidrazon oblik 1-etil-derivata piridona

trans-hidrazon oblik 1-etil-derivata piridona



cis-hidrazon oblik 1-metil-derivata piridona

Slika 8. Boje koje u svojoj strukturi imaju piridin-2,6-dionski oblik u čvrstom stanju.
Figure 8. Structure of the dyes having a common pyridine-2,6-dione form in the solid state.

ZAKLJUČAK

Arilazo piridonske boje predstavljaju klasu jedinjenja kod kojih se javljaju dva oblika tautomerije: keto-enolna kod 4,6-disupstituisanih piridonskih azo boja kad su supstituenti alkil- ili aril-grupe i azo-hidrazon tautomerija kod boja koje sadrže OH ili NHR grupu konjugovanu sa azo grupom. Položaj ravnoteže zavisi od strukture boje i od prirode rastvarača. Ponašanje tautomera i položaj ravnoteže u radovima koji su predmet ovog razmatranja su ispitivani uobičajnim spektroskopskim metodama (FT-IR, UV-vis, ^1H -, ^{15}N -, ^{14}N - i ^{13}C -NMR). Za razmatranje azo-hidrazon tautomerije korišćeni su i kvantno-hemijski proračuni. Većina boja se u čvrstom stanju nalaze u hidrazon obliku, dok u rastvaračima najčešće postoji ravnoteža tautomernih oblika.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za prosvetu i nauku Republike Srbije na finansijskoj pomoći u toku izrade ovoga rada (projekat 172013).

LITERATURA

- [1] H. Zollinger, *Colour Chemistry*, VCH, Weinheim, 1987, pp. 85–148.
- [2] N. Seto, Y. Kato, T. Fujimori, Colored curable compositions containing phthalocyanine and pyridone azo dyes and manufacture of color filters using them with excellent light and heat resistance, (Fuji Photo Film Co., Ltd.) JP 2006071822 (2006) [C.A. 144/2006 302015]
- [3] M. Oberholzer, Concentrated storage-stable aqueous dye solution without any solubilizer content, (Clariant International Ltd.), WO 2005116143 (2005).
- [4] G.H. Elhemeie, M.H. Helal, H.M. El-Sayed, Recent trends in synthesis and application of nitrogen heterocyclic azo dyes, *Pigm. Resin Technol.* **30** (2001) 210–228.
- [5] M.S. Yen, I.J. Wang, A facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems. Part I. Synthesis of polysubstituted 5-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiophene derivatives, *Dyes Pigments* **62** (2004) 1–9.
- [6] D.Ž. Mijin, G.S. Uščumlić, N.V. Valentić, A.D. Marinković, Sinteza arilazo piridonskih boja, *Hem. Ind.* **65** (2011) 517–532.
- [7] D.Ž. Mijin, M.M. Mišić-Vuković, Investigation of the reaction conditions for the synthesis of 4,6-disubstituted-3-cyano-2-pyridones and 4-methyl-6-hydroxy-2-pyridone, *J. Serb. Chem. Soc.* **59** (1994) 969–975.
- [8] M. Mišić-Vuković, D. Mijin, M. Radojković-Veličković, N. Valentić, V. Krstić, Condensation of 1,3-diketones with cyanoacetamide: 4,6-disubstituted-3-cyano-2-pyridones, *J. Serb. Chem. Soc.* **63** (1998) 585–599.
- [9] D. Mijin, G. Uščumlić, N. Perišić-Janjić, I. Trkulja, M. Radetić, P. Jovančić, Synthesis, properties and colour assessment of some new 5-(3- and 4- substituted phenylazo)-4,6-dimethyl-3-cyano-2-pyridones, *J. Serb. Chem. Soc.* **71** (2006) 435–444.
- [10] J. Dostanić, N. Valentić, G. Uščumlić, D. Mijin, Synthesis of 5-(substituted phenylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridones from ethyl 3-oxo-2-(substituted phenyl-diazonyl)butanoates, *J. Serb. Chem. Soc.* **76** (2011) 499–504.
- [11] D.Ž. Mijin, M. Baghbanzadeh, C. Reidlinger, C.O. Kappe, The microwave-assisted synthesis of 5-arylazo-4,6-disubstituted-3-cyano-2-pyridone azo dyes, *Dyes Pigments* **85** (2010) 73–78.
- [12] D. Mijin, A. Marinković, Synthesis of N-substituted 4,6-dimethyl-3-cyano-2-pyridones under microwave irradiation, *Synth. Commun.* **36** (2006) 193–198.
- [13] M.Lj. Mihailović, *Osnovi teorijske organske hemije i stereo hemije*, Drugo izdanje, Građevinska knjiga, Beograd, 1972, str. 393–417.
- [14] K. Hunger, *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*, www.onlinelibrary.wiley.com, 2003.
- [15] T. Hihara, Y. Okada, Z. Morita, Azo-hydrazone tautomerism of phenylazonaphthol sulfonates and their analysis using semiempirical molecular PM5 method, *Dyes Pigments* **59** (2003) 25–41.
- [16] P.Y. Wang, I.Y. Wang, Photofading of azo pyridone dyes in solution. Part II: Substituent effects on the UV absorption spectra and photostability of 3-(mono- and disubstituted arylazo)-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-6-pyridone in *N,N*-dimethylformamide, *Text. Res. J.* **60** (1990) 519–524.
- [17] A. Hassanzadeh, A. Zeini-Isfahani, M.H. Habibi, M.R.A. Poor Heravi, M. Abdollahi-Alibeik, ^1H , ^{13}C , N–H, H–H, C–H COSY, H–H NOESY NMR and UV-vis studies of Solophenyl red 3BL dye azo-hydrazone tautomerism in various solvents, *Spectrochim. Acta A* **63** (2006) 247–254.
- [18] O.A. Adegoke, Relative predominance of azo and hydrazone tautomers of 4-carboxyl-2,6-dinitrophenylazohydroxynaphthalenes in binary solvent, *Spectrochim. Acta, A* **83** (2011) 504–510.
- [19] M. Dakiky, K. Kanan, M. Khamis, Aggregation of *o,o'*-dihydroxyazo dyes. II. Interaction of 2-hydroxy-4-nitrophenylazoresorcinol in DMSO and DMF, *Dyes Pigments* **41** (1999) 199–209.
- [20] A. Lyčka, ^{15}N -, ^{13}C - and ^1H -NMR spectra and azo-hydrazone tautomerism of some dyes prepared by coupling of 1-naphthalenediazonium salt, *Dyes Pigments* **43** (1999) 27–32.
- [21] P. Ball, C.H. Nicolls, Azo-hydrazone tautomerism of hydroxyazo – a review, *Dyes Pigments* **3** (1982) 5–26.
- [22] D.Ž. Mijin, G.S. Uščumlić, N.U. Perišić-Janjić, N.V. Valentić, Substituent and solvent effects on UV/vis absorption spectra of 5-(3- and 4-substituted arylazo)-4,6-dimethyl-3-cyano-2-pyridones, *Chem. Phys. Lett.* **418** (2006) 223–229.
- [23] A.S. Alimmari, A.D. Marinković, D.Ž. Mijin, N.V. Valentić, N. Todorović, G.S. Uščumlić, Synthesis, structure and solvatochromic properties of 3-cyano-4,6-diphenyl-5-(3- and 4-substituted phenylazo)-2-pyridones, *J. Serb. Chem. Soc.* **75** (2010) 1019–1032.
- [24] P. Beak, F.S. Fry, J. Lee, F. Steele, Equilibration studies. Protomeric equilibria of 2- and 4- hydroxypyridines, 2- and 4-hydroxypyrimidines, 2- and 4-mercaptopyridines,

- and structurally related compounds in the gas phase, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 171–179.
- [25] P. Beak, J.B. Covington, J.M. White, Quantitative model of solvent effects on hydroxypyridine-pyridone and mercaptopyridine-thiopyridone equilibria: correlation with reaction-field and hydrogen-bonding effects, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1347–1353.
- [26] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, 2004, pp. 113.
- [27] L. Cheng, X. Chen, K. Gao, J. Hu, J. Griffiths, Colour and constitution of azo dyes derived from 2-thioalkyl-4,6-diaminopyrimidines and 3-cyano-6-hydroxy-2-pyridone as coupling components, *Dyes Pigments* **7** (1986) 373–388.
- [28] A. Cee, B. Horáková, A. Lyčka, Structural analysis of substituted 3-arylazo-2-hydroxy-6-pyridones, *Dyes Pigments* **9** (1988) 357–369.
- [29] Q. Peng, M. Li, K. Gao, L. Cheng, Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes: Part 1- NMR spectra of tautomers, *Dyes Pigments* **14** (1990) 89–99.
- [30] Q. Peng, M. Li, K. Gao, L. Cheng, Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes. Part II: Relationship between structure and pH values, *Dyes Pigments* **15** (1991) 263–274.
- [31] Q. Peng, M. Li, K. Gao, L. Cheng, Hydrazone-azo tautomerism of pyridone azo dyes. Part III – Effect of dye structure and solvents on the dissociation of pyridone azo dyes, *Dyes Pigments* **18** (1992) 271–286.
- [32] A. Lyčka, P.E. Hensen, Deuterium isotope effects on ¹³C- and ¹⁵N-nuclear shielding in o-hydroxyazo dyes, *Org. Magn. Reson.* **22** (1984) 569–572.
- [33] C.C. Chen, I.J. Wang, Synthesis of some pyridone azo dyes from 1-substituted 2-hydroxy-6-pyridone derivatives and their colour assessment, *Dyes Pigments* **15** (1991) 69–82.
- [34] N. Ertan, F. Eyduran, The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra, *Dyes Pigments* **27** (1995) 313–320.
- [35] P.J. Trotter, Azo dye tautomeric structures determined by Laser-Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* **31** (1977) 30–35.
- [36] Y. Saito, B.K. Kim, K. Machida, T. Uno, Resonance Raman spectra of acid-base indicators. II. Hydroxyarylazobenzene derivatives, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **47** (1974) 2111–2114.
- [37] S. Stoyanov, L. Antonov, Quantitative analysis of azo-quinonehydrazone tautomeric equilibrium, *Dyes Pigments* **10** (1988) 33–45.
- [38] N. Ertan, P. Gurkan, Synthesis and properties of some azo pyridone dyes and their Cu(II) complexes, *Dyes Pigments* **33** (1997) 137–147.
- [39] H. Song, K. Chen, H. Tian, Synthesis of novel dyes derived from 1-ethyl-3-cyano-6-hydroxy-4-methyl-5-amino-2-pyridone, *Dyes Pigments* **53** (2002) 257–262.
- [40] G.S. Ušćumlić, D.Ž. Mijin, V.V. Vajs, B.M. Sušić, Substituent and solvent effects on the UV/Vis absorption spectra of 5-(4-substituted arylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridones, *Chem. Phys. Lett.* **397** (2004) 148–153.
- [41] F. Karci, Synthesis of diazo dyes derived from heterocyclic components, *Color. Technol.* **121** (2005) 275–280.
- [42] F. Karci, F. Karci, Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives, *Dyes Pigments* **76** (2008) 147–157.
- [43] W. Huang, H. Qian, Structural characterization of C. I. Disperse Yellow 114, *Dyes Pigments* **77** (2008) 446–450.
- [44] W. Huang, Structural and computational studies of azo dyes in the hydrazone form having the same pyridine-2,6-dione component (II): C. I. Disperse Yellow 119 and C. I. Disperse Yellow 211, *Dyes Pigments* **79** (2008) 69–75.
- [45] H.F. Qian, H. Wei, An azo dye molecule having pyridone-2,6-dione backbone, *Acta Crystallogr., C* **62** (2006) o62–o64 [C.A.145/2001 177596]
- [46] W. You, H.Y. Zhu, W. Huang, B. Hu, Y. Fan, H.Z. You, The first observation of azo-hydrazone and *cis-trans* tautomerisms for disperse yellow dyes and their nickel(II) and copper(II) complexes, *Dalton Trans.* **39** (2010) 7876–7880.

SUMMARY

AZO-HYDRAZONE TAUTOMERISM OF ARYL AZO PYRIDONE DYES

Jelena M. Mirković, Gordana S. Uščumlić, Aleksandar D. Marinković, Dušan Ž. Mijin

University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Department of Organic Chemistry, Belgrade, Serbia

(Review paper)

In the last three or four decades disperse dyes derived from pyridones (in particular azo pyridone dyes) have gained in importance, and are widely used in various fields. These compounds have excellent coloration properties, and are suitable for the dyeing of polyester fabrics. Basic features of these dyes are simplicity of their synthesis by diazotation and azo coupling. They generally have high molar extinction coefficient with medium to high light and wet fastness. The absorption maxima of these dyes show their visible absorption wavelength ranging from yellow to orange, which can be attributed to poorly delocalized electrons in the pyridone ring. However, there are several dyes with deep colors such as red or violet. Pyridone dyes with alkyl and aryl groups in ortho position to azo group show 2-pyridone/2-hydroxypyridine tautomerism, while those containing OH and NHR groups conjugated with the azo group show azo-hydrazone tautomerism. Determining azo-hydrazone tautomerism could be therefore interesting, since the tautomers have different physico-chemical properties and most importantly different coloration. The literature on azo-hydrazone tautomerism, determination of equilibrium position, and investigation of substituent and solvent influence on tautomerism has been summarized in the presented review. The general conclusion is that the equilibrium between two tautomers is influenced by the structure of the compounds and by the solvents used. The tautomeric behavior patterns of the arylazo pyridone dyes in the reviewed literature has been studied using various instrumental techniques, including FT-IR, UV-vis, and NMR spectroscopy. The quantum chemical calculations related to the azo-hydrazone tautomerism have also been included. A large number of pyridone dyes exist in hydrazone form in solid state, while in solvents there is a mixture of tautomers. In addition, the X-ray single-crystal diffraction data analysis of some commercial pyridone dyes has been discussed concluding that they all crystallize in the hydrazone form.

Keywords: Pyridone azo dyes • Azo-hydrazone tautomerism • UV-vis Absorption spectra • NMR Spectra