

桃園創新技術學院教師專題研究計畫  
成果報告

\*\*\*\*\*

非偶氮系 6-(3-芳基-1-氧基-2-丙烯基)-噁塞啉  
[2,3-d]嘧啶分散性染料之合成及其染色性研究

\*\*\*\*\*

計畫編號：教專研 102-P-005

計畫類別：個別型計畫 群體型計畫

執行年度：102 年度

執行期間：102 年 1 月 1 日至 102 年 12 月 31 日

計畫主持人：何 玉 文

執行單位：創意流行時尚設計系

研發小組審查：同意結案不同意結案 簽名：

中華民國 102 年十二月三十一日

## 摘要

本計劃主要是合成雜環系 5-氰基-4-甲基-2-苯基-6-硫化嘧啶衍生物探討其應用性質，首先以芳基氯甲醯基化合物與硫氰酸銨(Ammonium thiocyanate)及 3-Amino-crotonitrile 共反應可得 5-氰基-4-甲基-2-苯基-6-硫化嘧啶中間體。將合成之 5-氰基-4-甲基-2-苯基-6-硫化嘧啶中間體與氯化丙酮(Chloroacetone)反應可得 5-胺基-4-甲基-6-乙醯基-2-苯基噻吩[2,3-d]嘧啶衍生物。將上述合成之 5-胺基-4-甲基-6-乙醯基-2-苯基噻吩[2,3-d]嘧啶衍生物與 2,5-雙甲氧基-噁比喃反應可得 5-噁比咯基-4-甲基-2-苯基-6-乙醯基-噻吩[2,3-d]嘧啶衍生物。最後，將 5-噁比咯基-4-甲基-2-苯基-6-乙醯基-噻吩[2,3-d]嘧啶與芳基醛類化合物在鹼存在下反應可得 5-噁比咯-4-甲基-2-苯基-6-(3-芳基-1-氧基-2-丙烯基)-噻吩[2,3-d]嘧啶衍生物。將所得之 5-噁比咯-4-甲基-2-苯基-6-(3-芳基-1-氧基-2-丙烯基)-噻吩[2,3-d]嘧啶衍生物應用做為分散性染料與聚酯織物進行染色並探討其染色性。

## Abstract

Cyclization of 4-methyl-2-phenyl-6-thioxo-1,6-dihydropyrimidine-5-carbonitrile **1** with chloroacetone in DMF in the presence of excess potassium carbonate anhydrous gave the 1-(5-amino-4-methyl-2-phenylthieno[2,3-*d*]pyrimidin-6-yl)ethanone **3**, which can react with 2,5-dimethoxytetrahydrofuran in glacial acetic acid produced the 1-[4-methyl-2-phenyl-5-(1*H*-pyrrol-1-yl)thieno[2,3-*d*]pyrimidin-6-yl]ethanone **4**. On the other hand, a series of novel 3-aryl-1-[4-methyl-2-phenyl-5-(1*H*-pyrrol-1-yl)-thieno[2,3-*d*]pyrimidin-6-yl]prop-2-en-1-one chalcone dyes **6a-n** were obtained by the condensation reaction of 1-[4-methyl-2-phenyl-5-(1*H*-pyrrol-1-yl)thieno[2,3-*d*]pyrimidin-6-yl]ethanone **4** with appropriate aldehydes. The structures of chalcone dyes were characterized by IR, <sup>1</sup>H NMR, Mass, elemental analysis and UV-vis spectroscopy. The dyes were applied to polyester fibers for creating hues ranged from

greenish-yellow to orange; their spectral characteristics, substituent effect in DMF solution, fastness properties and colorimetric assessment are also discussed.

## 一.前言

長久以來,化學家以月井之火堇基衍生物(Hydrazine derivatives)與酮類化合物反應合成吡唑(pyrazole)及吡唑啉(pyrazoline)及嘧啶(pyrimidines)衍生物.由於嘧啶衍生物具有廣泛的應用性質,無論在醫藥,化學,生物,甚至染料上皆具有相當之重要性,故嘧啶衍生物是十分值得開發研究的化合物.近年來,有許多新的嘧啶衍生物陸續被合成出來且應用到不同之領域範圍上,但這些新的嘧啶衍生物,仍以苯環系為主,而開發新的嘧啶衍生物之關鍵,乃在於中間體之獲得,鑑於此,本研究的目的乃接續 91 年度研究計畫嘗試合成開發另一種新的嘧啶衍生物,即合成 5-吡咯-4-甲基-2-苯基-6-(3-芳基-1-氧基-2-丙烯基)-嘧啶[2,3-d]嘧啶衍生物.

自 1950 年,聚酯纖維開發成功後,發現分散性染料可應用於聚酯纖維之染色上,使得分散性染料之價值提高,分散性染料不僅可以用於聚酯纖維之染色,亦可用於新合纖之染色及塑料之大量染著法,更可作為噴墨色素使用<sup>[1]</sup>.芳香族化合物應用在染料上,由於發展之時間較長,故其發展已趨於飽和,因此,雜環系化合物應用在染料化學方面有逐漸增加之趨勢。如 Pyridone<sup>[2]</sup>, Pyrazolone<sup>[3]</sup>, thiazole<sup>[4]</sup>, naphthalimide<sup>[5]</sup> 及 pyridine<sup>[6]</sup> 系列中間體應用在分散性染料上,均有不錯之深色性質,其色相範圍大,已逐漸受到重視。

以往分散性染料之發色團均以偶氮結構(-N=N-)為主體,但由於最近年來某些含(-N=N-)等偶氮之染料被發現致癌物質,歐盟國家已明令禁止使用,這使得偶氮分散性之染料之發展也受到限制,故未來染料之發展趨勢亦將以-C=C-(methine)及-C=N-(Azamethine)類型之分散性染料為主流,雜環系中嘧啶(Pyrimidine)化合物,自 1903 年以來,已被應用在醫藥上作為安眠劑(soporifics)

<sup>[7]</sup>，自此有關嘧啶化合物之相關研究報告不斷被發表。又 1951 年 Fickey's<sup>[8]</sup> 之論文中指出，嘧啶化合物具有螢光性質，因而使此種化合物之應用範圍更加擴大，近年來，已應用在光度測定<sup>[9]</sup>及染料合成<sup>[10]</sup>上。由於以往嘧啶化合物應用於染料之染色之研究報告並不多，故本研究乃嘗試合成 5-吡咯-4-甲基-2-苯基-6-(3-芳基-1-氧基-2-丙烯基)-噻嘧啶[2,3-d]嘧啶衍生物應用做為分散性染料與聚酯織物進行染色並探討其染色性。

## 二. 實驗部分

### 2-1 實驗材料

- (1) 鹽酸(Hydrochloric acid)，島久株式會社試藥級產品
- (2) 硫酸(Sulfuric acid)，島久株式會社試藥級產品
- (3) 醋酸(Acetic acid)，島久株式會社試藥級產品
- (4) 亞硝酸鈉(Sodium nitrile)，島久株式會社試藥級產品
- (5) 氫氧化鈉(Sodium hydroxide)，島久株式會社試藥級產品
- (6) 醋酸鈉(Sodium acetate)，島久株式會社試藥級產品
- (7) 碳酸鈉(Sodium carbonate)，島久株式會社試藥級產品
- (8) 乙酸乙酯(Ethyl acetate)，島久株式會社試藥級產品
- (9) 1,2-二氯苯(1,2-dichlorobenzene)，島久株式會社試藥級產品
- (10) 丙酮(Acetate)，第一化工試藥級產品
- (11) 乙醇(Ethanol)，台灣菸酒公賣局藥用酒精
- (12) 硫氰酸銨(Ammonium thiocyanate)
- (13) 1,3-雙苯基-1,3-丙烯酮
- (14) 3-Amino-crotonitrile
- (15) 水合口井
- (16) 氯化乙酸乙酯
- (17) 2,5-雙甲氧基-2,5-雙氫氧基口比口南
- (18) 苯胺

### 2-2 實驗儀器

- (1) 平板磁石加熱攪拌器(Corning Stirrer /Hot plate)
- (2) 超音波振盪器(Ultrasonic Cleaner)
- (3) 薄膜色層分析裝置(Thin Layer Chromatography Apparatus)

(4)紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectrometer)

(5)質譜分析儀(Mass Spectrometer)

(6)紫外線光譜儀(Ultra-Violet Spectrometer)

(7)核磁共振光譜儀(H-NMR)

(8)熔點測定器(Electrothermal)

## 2-3 中間體合成

2-3-1. 5-氰基-4-甲基-2-苯基-6-硫化嘓啶(5-Cyano-1,6-dihydro-4-methyl-2-phenyl-6-thioxopyrimidine) (**1**).

氯化苯醯(benzoyl chloride) (14 g, 0.1 mol)與硫氰酸銨 (ammonium thiocyanate) (7.60 g, 0.1 mol) 在 dioxane (100 mL)中混合並迴流 5 min 後加入 3-aminocrotonitrile (8.20 g, 0.1 mol) 混合並迴流 2 h 後倒入冰水中攪拌,過濾水洗以乙醇再結晶得到 17 g 黃色針狀結晶 (產率 74 %), mp 212°C ; IR:  $\nu$  2225 (CN), 1200 (C=S)  $\text{cm}^{-1}$  ;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  2.50 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 2.90 (1H, s, NH), 8.11-8.08, 7.66-7.51 (5H, m, phenyl-H); MS: 227 ( $\text{M}^+$ ).

Anal. Calcd. for C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>S: C, 63.43; H, 3.96; N, 18.50. Found: C, 63.40; H, 4.00; N, 18.60 %.

2-3-2. 5-氨基-4-甲基-6-乙酰基-2-苯基嘓啶 [2,3-d]嘓啶 (5-amino-4-methyl-6-acetyl-2-ethoxycarbonyl[2,3-d]pyrimidine) (**3**).

5-氰基-4-甲基-2-苯基-6-硫化嘓啶 **1** (2.27 g, 0.01mol) 及氯化丙酮 **2** (1.30 g, 0.01mol)在 DMF 中(50 mL) 加入過量之碳酸鉀混合反應 10 h.倒入水中攪拌水洗以乙醇/冰醋酸再結晶得到 2.88 g 黃色針狀結晶 (產率 92 %), mp 236°C ; IR :  $\nu$  3488, 3359 (NH<sub>2</sub>), 1663 (C=O)  $\text{cm}^{-1}$  ;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) :  $\delta$  2.47 (3H, s, , CH<sub>3</sub>),

3.07 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 3.76 (2H, br, NH<sub>2</sub>), 8.58-8.55, 7.60-7.55 (5H, m, phenyl-H);

MS: 283 (M<sup>+</sup>, 100).

Anal. Calcd. for C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>OS: C, 63.60; H, 4.59; N, 14.84. Found: C, 63.49; H, 4.60; N, 14.60 %.

2-3-3. 5-吡咯基-4-甲基-2-苯基-6-乙酰基-噻吩[2,3-d]嘧啶 (5-(1-pyrrolyl)-4-methyl-2-phenyl-6-acetyl-thieno[2,3-d]pyrimidine)) (4).

5-氨基-4-甲基-6-乙酰基-2-苯基噻吩[2,3-d]嘧啶 **3** (2.83 g, 0.01mol) 與 2,5-雙甲氧基-2,5-雙氫氧基吡喃 (1.5 g, 0.01mol) 在冰醋酸中 (50 mL) 迴流過夜反應後冷卻, 過濾水洗乙醇/冰醋酸再結晶得到 3.16 g 無色針狀結晶 (產率 87 %), mp 165°C ; IR :  $\nu$  1697 (C=O) cm<sup>-1</sup> ; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) :  $\delta$  2.47 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.07 (3H, s, COCH<sub>3</sub>), 6.50-6.49 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.88-6.87 (2H, m, 2,5-H of pyrrolyl), 8.56-8.54, 7.51-7.49 (5H, m, phenyl-H); MS: 333 (M<sup>+</sup>, 100).

Anal. Calcd. for C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>OS: C, 68.46; H, 4.50; N, 12.61. Found: C, 68.32; H, 4.50; N, 12.60 %.

2-3-4 5-吡咯基-4-甲基-2-苯基-6-(3-芳基-1-氧基-2-丙烯基)-噻吩[2,3-d]嘧啶 (6-(3-Aryl-1-oxo-2-propenyl)-thieno[2,3-d]pyrimidine)) (**Dye 1**)

5-吡咯基-4-甲基-2-苯基-6-乙酰基-噻吩[2,3-d]嘧啶 **4** (3.33 g, 0.01mol) 與 4-苯甲醛 (1.4 g, 0.01mol) 在乙醇 (50 ml) 中攪拌並加入過量之氫氧化鈉 (0.8 g, 0.02mol) 在室溫下攪拌過夜後, 產物過濾水洗, 可得染料 1. 染料 2-14 合成方法同上. 染料 1-14 光譜分析見表.

## 2-3、染色

以浸染的方式將 14 種噻啉分散染料對聚酯織物在 130°C 下進行染色。染浴內加入分散劑,浴比為 100：1。進行染色。染色布再經 NaOH 2g/l，Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2g/l，75°C，30 分鐘下經還原洗處理。這染著升溫曲線如下：

## 2-4、染色堅牢度試驗

### 1. 色彩測試

利用電腦配色系統(Applied Color System)，測定染色布染著率(K/S 為吸收係數/散色係數值即相對染著率)及色彩性質(C\*:彩度,H\*:色相角度 L\*:明度)。

ACS 操作條件為：

觀測角度：10°

測試光源：D65

測試面積：中區域面積

### 2. 日光堅牢度測試

依照 CNS 3846 之 1.5KW 空冷式耐氙燈光染色堅牢度檢驗法之標準操作方法進行測試，將染色布剪成夾具規格之大小，置入夾具中，利用日光堅牢度試驗機照射，並依照光時間 5、10、20、40、80、160 小時各取樣一次在白熾鎢絲燈下比照色布照射前後之褪色情形，利用變褪色灰色標(JIS-L-0804)中之第四級作為標準，以時間計算，來進行評級。

## 2-5、染料之光褪色性質測試

將染色後之聚酯布，經日光堅牢度試驗機照射後，依其不同照射時間取樣的樣布，經 ACS 測得其純度值(Purity)。並將不同照射時間樣布之純度值(Pt)與未照射之純度值(Po)比值即(Pt/Po)對時間來作圖，以求出染料在聚酯布上之光褪色速率曲線。



### 三.結果與討論

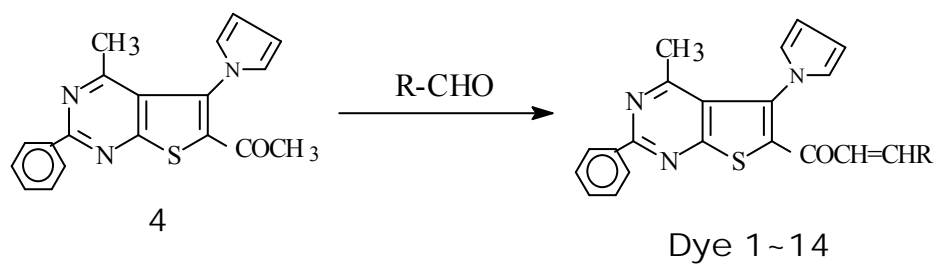
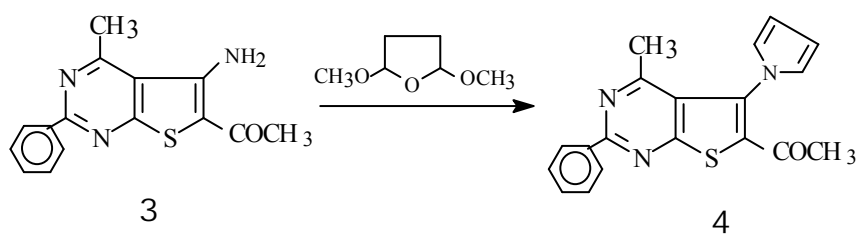
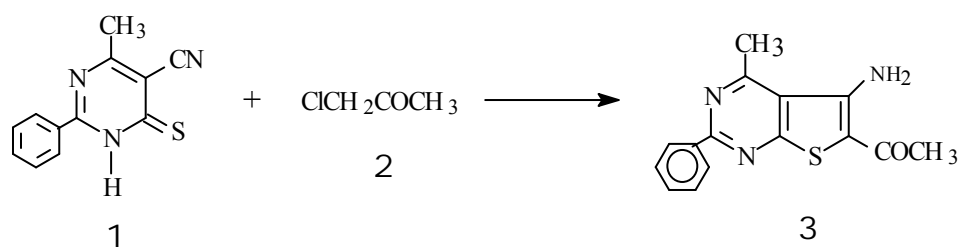
#### 3-1、染料合成及其物理性質

等莫耳之異硫氰基苯 (benzoylisothiocyanate) 與 3-氨基巴豆酸氰基 (3-aminocrotononitrile) 在 dioxane 溶劑下迴流反應得到 5-氰基-4-甲基-2-苯基-6-硫化嘓啶 (5-Cyano-1,6-dihydro-4-methyl-2-phenyl-6-thioxopyrimidine) **1** 將反應得到之 5-氰基-4-甲基-2-苯基-6-硫化嘓啶中間體 **1** 直接與化丙酮 **2** 在 DMF 中鹼存在下混合反應反應可得 5-氨基-4-甲基-6-乙酰基-2-苯基噻吩 [2,3-d]嘓啶 (5-amino-4-methyl-6-acetyl-2-ethoxycarbonyl-[2,3-d]pyrimidine) **3**. 反應方程式如 Scheme 1. 中間體 **3** 其 IR 光譜上在波長 3488, 3359 處有二吸收峰出現此為 NH<sub>2</sub> 基之吸收特徵, 在波長 1663 cm<sup>-1</sup> 處有一吸收峰出現, 此為 C=O 基之吸收特徵.

中間體 **3** 在 <sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) 光譜上顯示分別在 δ 2.47 及 3.07 ppm 處各出現一單峰這是中間體 **3** 結構上第四位置之 CH<sub>3</sub> 基及第二位置之 COCH<sub>3</sub> 基吸收特徵. 另外, 在 δ 3.76 ppm 處有一寬之單峰出現, 這是中間體 **3** 結構上之 NH<sub>2</sub> 基之之氫質子吸收, 在 δ 8.58-8.55, 7.60-7.55 ppm 之多重峰 (multiplet peak) 則為苯基之吸收.

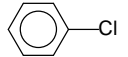
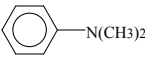
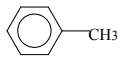
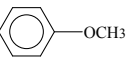
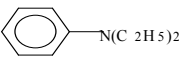
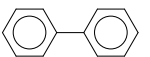


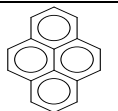
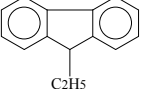
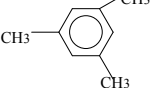
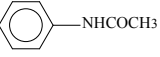
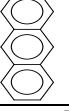
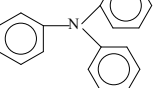
將上述合成之中間體 **3** 與 2,5-雙甲氧基-2,5-雙氫氧基吡喃進行縮合反應得到 5-吡咯基-4-甲基-2-苯基-6-乙酰基-噻吩 [2,3-d]嘓啶 (5-(1-pyrrolyl)-4-methyl-2-phenyl-6-acetyl-2-ethoxycarbonyl-thieno[2,3-d]pyrimidine) **4**. 中間體 **4** 其 IR 光譜上顯示 NH<sub>2</sub> 之吸收特徵消失, 其 <sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) 光譜上除顯示有乙酰之吸收峰外, 最明顯的在 δ 6.50-6.49 及 6.88-6.87 ppm 處各有有一 2H 之多重峰出現, 這是吡咯基 (pyrrolyl) 上四個氫質子吸收. 又質譜分析分子量為 333 (M<sup>+</sup>, 100). 光譜分析顯示結構無誤. 中間體 **4** 由於第二位置之 COCH<sub>3</sub> 基具有活性, 其反應性大, 可與醛類化合物反應得到一些新非偶氮系之染料 **1~14** 其色相範圍在黃~紅色, 反應方程式如 Scheme 1. 染料 **1~14** 其光譜分析及物理數據見表一~表二.

Scheme 1



Dye	1	2	3	4	5
R					
Dye	6	7	8	9	10
R					
Dye	11	12	13	14	
R					

Table 1. 染料 1~14 其光譜分析及物理數據

染料	R	分子式	分子量	熔點(°C)	可見光波長	元素分析 Calcd/Found		
					$\lambda$ max	C	H	N
1		$C_{26}H_{18}ON_3SCl$	455.5	182-184	423	68.49 68.55	3.95 4.02	9.22 9.33
2		$C_{28}H_{24}N_4SO$	464	280-282	455	72.41 72.58	5.17 5.21	12.06 12.12
3		$C_{27}H_{21}N_3SO$	435	168-170	412	74.48 74.44	4.82 4.92	9.65 9.55
4		$C_{27}H_{21}N_3SO_2$	451	260-262	424	71.84 71.80	4.65 4.71	9.31 9.45
5		$C_{30}H_{28}N_4SO$	492	228-230	488	73.17 73.22	5.69 5.74	11.38 11.24
6		$C_{23}H_{23}N_3SO$	497	146-148	456	53.11 53.23	4.62 4.77	8.45 8.56
7		$C_{24}H_{17}N_3SO_2$	411	128-130	442	70.07 70.15	4.13 4.22	10.21 10.36
8		$C_{24}H_{17}N_3S_2O$	427	260-262	424	67.44 67.39	3.98 4.06	9.83 9.89
9		$C_{36}H_{23}N_3SO$	545	276-278	478	79.26 79.58	4.22 4.56	7.70 7.98
10		$C_{35}H_{27}N_3SO$	537	176-178	442	78.21 78.35	5.02 5.24	7.82 7.91
11		$C_{29}H_{25}N_3SO$	463	150-152	440	75.16 75.18	5.40 5.42	9.07 9.24
12		$C_{28}H_{22}N_4SO$	478	208-210	453	70.29 70.32	4.60 4.56	10.04 10.35
13		$C_{34}H_{23}N_3SO$	525	226-228	481	77.71 77.79	4.38 7.48	8.00 7.97
14		$C_{38}H_{28}N_4SO$	588	284-286	470	77.55 77.68	4.76 4.82	9.52 9.52

**Table 2. Spectral Data of Dyes 1-14.**

Compound	IR v (cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> ) δ (ppm)
<b>1</b>	1667(C=O)	2.20 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 5.80 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.62 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.87 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 6.75 (2H, d, J = 1.00 Hz, 3,5-H of phenyl), 7.33 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,6-H of phenyl), 7.82 (1H, d, J = 1.5, 1.0 Hz, =CH), 8.57-8.55, 7.55-7.21 (5H, m, phenyl-H).
<b>2</b>	1628(C=O)	2.27 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.06 (6H, s, N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ), 5.70 (1H, d, J = 1.5 Hz, COCH), 6.59 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.98 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 6.70 (2H, d, J = 1.00 Hz, 3,5-H of phenyl), 7.25 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,6-H of phenyl), 7.75 (1H, d, J = 1.5, 1.0 Hz, =CH), 8.57-8.54, 7.51-7.50 (5H, m, phenyl-H).
<b>3</b>	1663(C=O)	2.27 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 2.39 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 5.78 (1H, d, J = 1.0 Hz, COCH), 6.51 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.71 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 7.79 (1H, d, J = 1.5, 1.0 Hz, =CH), 8.59-8.58, 7.81-7.33 (5H, m, phenyl-H).
<b>4</b>	1668 (C=O)	2.33 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.84 (3H, s, OCH <sub>3</sub> ), 5.75 (1H, d, J = 1.5 Hz, COCH), 6.60 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.99 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 6.87 (2H, d, J = 1.00 Hz, 3,5-H of phenyl), 7.28 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,6-H of phenyl), 7.76 (1H, d, J = 1.5, 1.0 Hz, =CH), 8.59-8.55, 7.52-7.51 (5H, m, phenyl-H).
<b>5</b>	1628 (C=O)	1.21 (6H, t, J = 1.00 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.27 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 3.41 (4H, q, J = 1.00 Hz, OCH <sub>2</sub> ), 5.68 (1H, d, J = 1.5 Hz, COCH), 6.50 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.97 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 6.59 (2H, d, J = 1.00 Hz, 3,5-H of phenyl), 7.23 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,6-H of phenyl), 7.74 (1H, d, J = 2.0 Hz, =CH), 8.56-8.53, 7.50-7.49 (5H, m, phenyl-H).
<b>6</b>	1667 (C=O)	2.18 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 5.75 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.50 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.86 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 8.56-8.54, 7.63-7.38 (15H, m, =CH- and phenyl-H).

---

<b>7</b>	1667 (C=O)	2.28 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 5.88 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.59-6.48 (3H, m, 3,4-H of pyrrolyl and 4-H of furyl), 6.64 (1H, d, J = 1.00 Hz, 3-H of furyl), 6.87 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 7.00 (1H, d, J = 1.00 Hz, 5-H of furyl), 8.15 (1H, d, J = 1.5 Hz, =CH), 8.63-8.61, 7.58-7.48 (5H, m, phenyl-H).
<b>8</b>	1641 (C=O)	2.11 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 5.47 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.40 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.50 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 6.61 (1H, m, 4-H of thienyl-H), 7.13 (1H, d, J = 1.0 Hz, 3-H of thienyl-H), 7.80 (1H, d, J = 2.0 Hz, =CH), 8.00 (1H, d, J = 1.0 Hz, 5-H of thienyl-H), 8.48-8.44, 7.53-7.44 (5H, m, phenyl-H).
<b>9</b>	1623 (C=O)	2.52 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 5.79 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.51 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.90 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 8.62-8.60, 8.44-8.05 (15H, m, =CH-, phenyl-H and pyrenyl-H).
<b>10</b>	1633 (C=O)	1.77 (3H, t, J = 1.2 Hz, CH <sub>3</sub> ), 2.52 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 4.03 (2H, d, J = 1.0 Hz, OCH <sub>2</sub> ), 5.79 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.51 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.90 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 8.72-7.61, (14H, m, =CH-, phenyl-H and fluorenyl-H).
<b>11</b>	1643 (C=O)	2.10 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 2.22 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 2.28 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 5.88 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.32 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.50 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 8.58-8.54, 7.53-7.51 (8H, m, =CH- and phenyl-H).
<b>12</b>	1679 (C=O)	2.06 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 2.16 (3H, s, COCH <sub>3</sub> ), 5.78 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.49 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.97 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 6.87 (2H, d, J = 1.00 Hz, 3,5-H of phenyl), 7.57 (1H, d, J = 1.5, 1.0 Hz, =CH), 8.50-8.29, 7.47-7.41 (7H, m, phenyl-H), 8.29 (1H, br, NH).
<b>13</b>	3324 (NH), 1622 (C=O)	2.22 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 6.13 (1H, d, J = 2.0 Hz, COCH), 6.24 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.91 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 8.93-7.99, 7.54-7.26 (17H, m, =CH-, phenyl-H and anthryl-H).
<b>14</b>	1631 (C=O)	2.30 (3H, s, CH <sub>3</sub> ), 5.71 (1H, d, J = 1.5 Hz, COCH), 6.55 (2H, t, J = 1.00 Hz, 3,4-H of pyrrolyl), 6.98 (2H, t, J = 1.00 Hz, 2,5-H of pyrrolyl), 6.94 (2H, d, J = 1.00 Hz, 3,5-H of phenyl), 7.74 (1H, d, J = 1.5, 1.0 Hz, =CH), 8.59-8.57, 7.53-7.13 (17H, m, phenyl-H).

---

### 3-2、合成染料對聚質酯織物的染色性

#### 1.合成染料對聚酯織物的色彩性質

聚酯織物經染料 1-14 染色後，經由電腦配色系統(ACS)測試的結果，如表三所示。發現這 14 支染料的主波長介於 412-488nm (溶劑為 DMF)。根據 McLaren<sup>[11-12]</sup>對 CIE LAB 系統中色相角度的定義顯示出染料 2,5,7,12,13,14 的色相角度為 65.46° ,77.93° ,69.27° ,46.08° ,66.18° , 33.07° ，為紅色到紅橙色系，染料 1,3,4,6,8,9,10,11 的色相角度介於 90<sup>0</sup>-116<sup>0</sup> 之間。為黃綠色系列。

聚酯染色布的彩度(C\*)及明度(L\*)值(見表二)可發現聚酯染色織物的彩度(C\*)的趨勢為：

$$12 > 14 > 2 > 10 > 5 > 8 > 13 > 4 > 7 > 6 > 211 > 9 > 1 > 3$$

而聚酯染色織物的明度(L\*)值範圍介於 73.24<sup>0</sup>-91.32<sup>0</sup> 之間，染料 1~14 的 CIELAB 色度圖如圖 1 所示。

#### 2.染料對聚酯染色織物之染著性質

染料的染著能力，一般採用 Kublrka Munk<sup>[13-14]</sup>方程式來評估：K/S(吸收係數/散色係數)值越大，表示染料對纖維織物的染著能力更佳。由表三發現，以 1% o.w.f 對 PET 織物染色後，其 K/S 值介於 0.17-1.33 之間。其中以染料 5 最高，染料 1 因分散效果最差，染著時幾乎未上色。其中 2, 5, 7, 8, 9, 10, 13, 14 八隻染料有很好的上色性。

日光堅牢度如表四所示。當照射時間為 5 小時，日光堅牢度為 3-5 級；照射時間為 10 小時，日光堅牢度為 2-5 級；當照射時間為 160 小時時，日光堅牢度下降為 1-3 級。隨著照射時間的增長，日光堅牢度將逐漸下降。增加到 160 小時時，織物上之染料幾乎完全光分解掉。

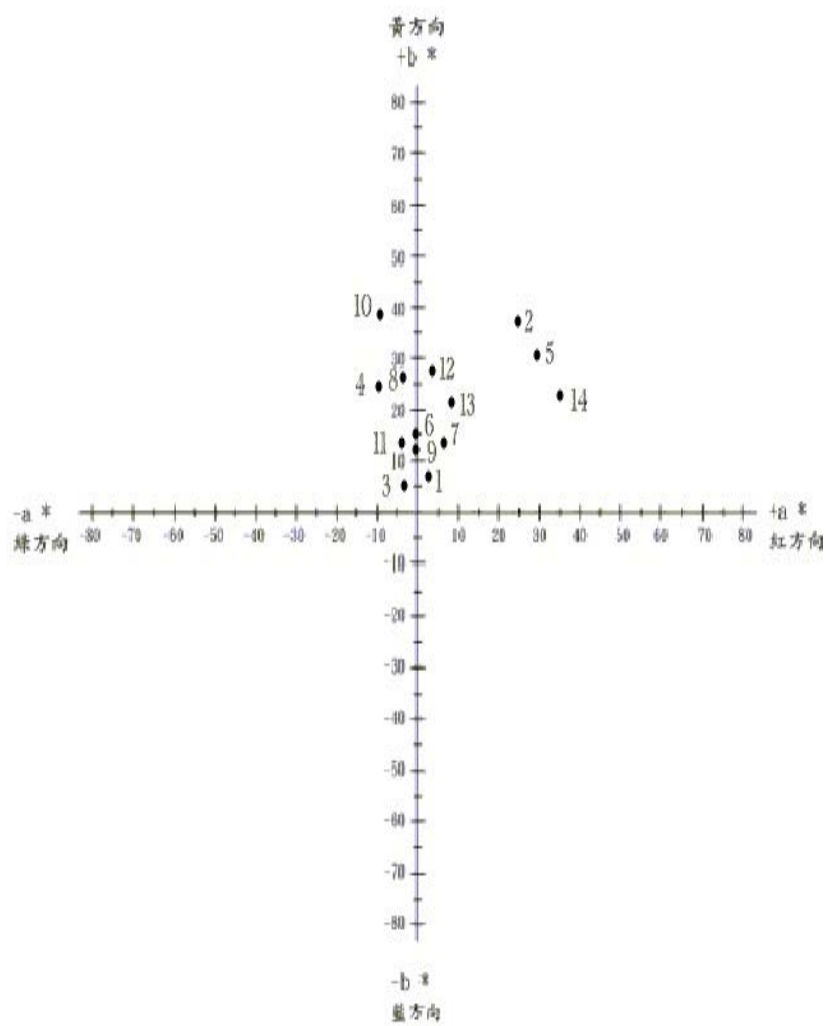


圖 1 染料 1~14 的 CIELAB 色度圖

表三：聚酯染色布的色彩值

染料	主波長	C*彩度	L*明度	H*色相角度	K/S
1	420 nm	9.52	88.40	90.56	0.18
2	480 nm	41.76	91.32	65.46	0.91
3	420 nm	8.35	84.29	116.83	0.34
4	430 nm	22.74	91.06	105.60	0.42
5	490 nm	25.55	85.84	77.93	1.33
6	430 nm	15.40	89.61	92.96	0.24
7	430 nm	17.07	73.24	69.27	0.78
8	470 nm	24.52	88.41	98.92	0.56
9	470 nm	11.27	89.52	90.50	0.89
10	450 nm	34.61	90.60	101.14	0.64
11	430 nm	12.85	82.53	103.22	0.46
12	450 nm	48.08	85.06	46.08	0.38
13	430 nm	22.95	83.41	66.18	0.53
14	490 nm	42.04	76.37	33.07	1.19

表四：聚酯等色布之日光堅牢度

染料	時間/ hr	灰色標 等級	染料	時間/ hr	灰色標 等級	染料	時間/ hr	灰色標 等級
1	5	5	6	5	4-5	11	5	3
	10	5		10	4		10	2-3
	20	5		20	3-4		20	2
	40	4-5		40	3		40	1-2
	80	4		80	2-3		80	1
	160	3-4		160	1-2		160	1
2	5	2-3	7	5	3-4	12	5	3
	10	2		10	3		10	2-3
	20	1-2		20	2-3		20	2
	40	1		40	2		40	1-2
	80	1		80	1-2		80	1
	160	1		160	1		160	1
3	5	4-5	8	5	4	13	5	4
	10	4		10	3-4		10	3-4
	20	3-4		20	3		20	3
	40	3		40	2-3		40	2
	80	2-3		80	2		80	1-2
	160	2		160	1-2		160	1
4	5	4-5	9	5	4-5	14	5	5
	10	4		10	4		10	5
	20	3-4		20	3-4		20	4-5
	40	3		40	3		40	2
	80	2-3		80	2-3		80	1-2
	160	2		160	1-2		160	1
5	5	3	10	5	3-4		5	
	10	2-3		10	3		10	
	20	2		20	1		20	
	40	1-2		40	1		40	
	80	1		80	1		80	
	160	1		160	1		160	



### 3-3、光褪色性質探討

染料的結構因素決定了染料對光之安定性及分解產物為氧化或還原的光反應過程，光異構化，光氧化或光還原等反應，在光褪色過程中均可能發生。除了結構因素外，尚有其他因素會影響染料的光安定性，如取代基的誘電效果，染料在布中或溶液中的凝集現象，大氣環境及紫外線吸收劑的添加等。

依據 Giles, C. H. and Eaton, J. C.(1957)之光褪色速率理論提出以染料經光照射後的光學密度 (D.0) 對時間做圖的光褪色曲線，如圖 2 所示。此次研究之染料在聚酯纖維中經光照射 160 小時後，其褪色轉化率 $(P_t - P_0) / P_0 \times 100\%$ 的順序為：1 < 3 < 6 < 4 < 7 < 13 < 11 < 12 < 14 < 9 < 8 < 10 < 2 < 5。再根據圖三光褪色曲線種類，可將此一系的染料歸類為：

染料 1、3、4、6、7 均為 type I 類型，為一級或二級褪色曲線，染料為分子分散狀態或非常小的聚集。其餘 2、4、5、8、9、10、11、12、13、14 均為第 type II 型，起始時遵循二級反應，爾後遵循零級反應，此時染料為單分子和聚集狀態，當光褪色時間超過 20 小時之後，褪色將產生在較大粒子上。由此結果顯示多數分子量小的染料 1、3、4、6、7 在聚酯纖維上將形成小的聚集，在纖維分子的內部染料與聚酯纖維將產生緊密的結合。因此，染料在經光褪色時，被包覆在纖維分子內部的染料將不易被光分解掉。另一方面，多數分子量大的染料 2、4、5、8、9、10、11、12、13、14 因分子立體障礙問題，染料不易進入纖維分子的內部，染料與聚酯纖維將不會產生緊密的結合。所以隨著照射時間的增長，暴露於纖維外的染料將快速被光分解掉。

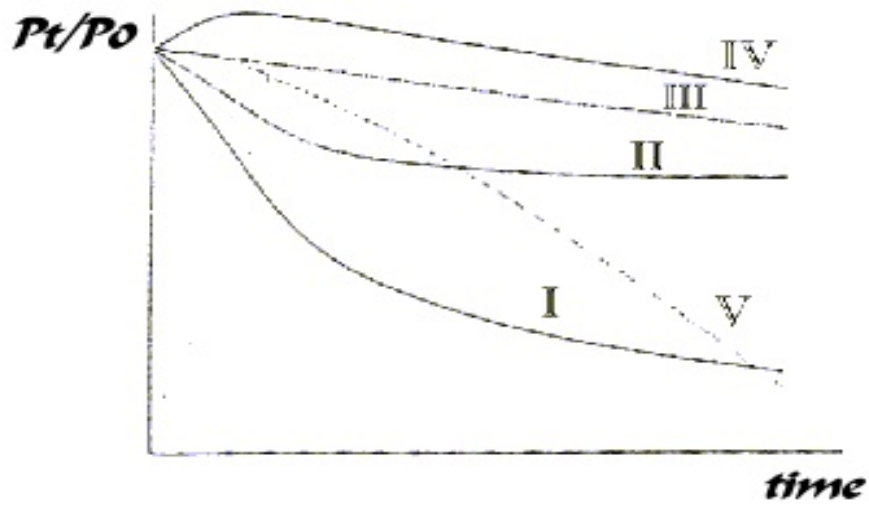


圖 二: 光褪色速率曲線種類標準圖

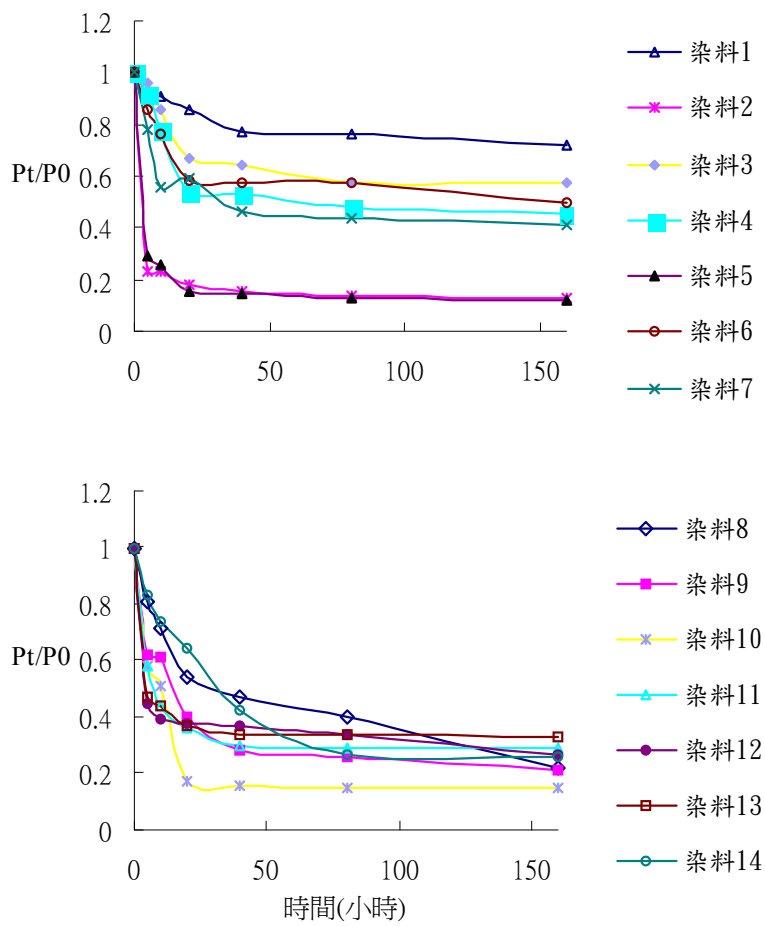


圖 三: 光褪色曲線種類圖

## 四. 結論

1. 合成染料的色相分佈在紅色到紅橙色系、黃綠色系列之間。
2. 在合成染料對聚酯染色織物之染著性質上，合成染料的染著能力以 2, 5, 8, 9, 10, 13, 14 七隻染料有較好的上色性。
3. 日光堅牢度部分：當照射時間為 5 小時，日光堅牢度為 3-5 級；照射時間為 10 小時，日光堅牢度為 2-5 級；當照射時間為 160 小時時，日光堅牢度下降為 1-3 級。隨著照射時間的增長，日光堅牢度將逐漸下降。增加到 160 小時時，織物上之染料幾乎完全光分解掉。
4. 合成染料之光褪色性質部分：染料 1、3、4、6、7 為 type I 類型，屬於一級或二級褪色曲線，其餘 2、4、5、8、9、10、11、12、13 為第 type II 型，起始時遵循二級反應，爾後遵循零級反應。多數分子量小的染料與聚酯纖維將產生緊密的結合。被包覆在纖維分子內部的染料不易被光分解掉。另一方面，多數分子量大的染料 2、4、5、8、9、10、11、12、13、14 因分子立體障礙問題，與聚酯纖維將不會產生緊密的結合。所以隨著照射時間的增長，暴露於纖維外的染料將快速被光分解掉。

## 參考文獻

1. 黑澤，”染料”，染色工業，vol. 28, NO 8，28，(1980).371~382
2. Dyes and Pigments, Chich Chien Chen & Ing Jing Wang, 15(1991)69.
3. Heinrich Zollinger “Color Chemistry”(1981)126.
4. Dyes and Pigments, Jia-zhen Hu, Peter Skrabal & Heinrich Zollinger, 8(1987)189
5. Dyes and Pigments, Qian Xuhong, Tang Jun, Zhang Jiandong, Zhang Yulan, 25(1994)209.
6. J. S. D. C , J. Szadowski, Krzysztof Wojciechowski, & W. Malinowski,, 101(1985)105.
7. T. W. GRAHAM, Soloman. Fundamentals of ORGANIC Chemistry, P.845.
8. Fisher, F. G. & Roch, J. Justus Liebigs Ann. Chem. 572(1951)217.
9. Nakashima K. et al: Chem. Pharm. Bull. 29, 1755(1981).
10. Dyes and Pigments, Shuzo Akiyama, 8(1987)459-461.
11. K.Kclaren & P.F.Taylor,Color Res.Appl.,6(1981)375
12. Heinrich,Zollinger,”Color Chemistry”.(1987)40
13. 李陽世，”色彩技術原理與應用”.P167~173
14. D.Judd. & G. Wyszecki,”Color in Busness,Science and Industry” John.Wiley,New York,1975
15. Norman S.Allen ; Photochemistry of dyes and pigmented polymers ; 70