



سنتز رنگهای دی آزو با استفاده از منیزیم هیدروژن سولفات و سیلیکاژل مرطوب و کاربرد آنها در رنگرزی الیاف مصنوعی

محمد میرجلیلی^{۱*}، عبدالحمید بامنیری^۲، عباس بهاری^۳

چکیده

با توجه به اینکه سنتز برخی از رنگهای دی آزونیم بر پایه α - نفتول و β - نفتول نیازمند شرایط ویژه از قبیل دمای پایین و یا استفاده از اسیدهای غلیظ و حتی در برخی موارد فشارهای بالا می باشد ، علاوه بر صرف هزینه بالا و دشواری فراوان تامین شرایط واکنش ، استهلاک دستگاه های تولید رنگ در نتیجه استفاده از اسیدهای غلیظ نیز یکی دیگر از معایب این سیستم می باشد. از مزایای اسیدهای جامد می توان به جا به جایی آسان ، کاهش خوردگی راکتور و ظروف ، آلاینده های کمتر محیط زیست ، جلوگیری از به وجود آمدن محصولات فرعی در پروسه و . . . اشاره نمود. در میان اسیدهای جامد موجود توجه ما به منیزیم هیدروژن سولفات جلب شد که اسید جامدی بوده که می تواند تحت شرایط ناهمگن هم به عنوان عامل و هم به عنوان کاتالیزور برای تبدیل گروه های اصلی آلی مورد استفاده قرار گیرد. با استفاده از اسید فوق توانستیم برخی از رنگهای دی آزونیم بر پایه α - نفتول و β - نفتول را در دمای محیط و فشار اتمسفر ، با درصد بالا و زمان کوتاه تولید نماییم. تست های FT- IR و H-NMR برای تایید فرمول رنگ بر روی نمونه ها انجام گرفت. در ادامه عملیات رنگرزی با رنگهای سنتز شده صورت گرفت. نتیجه این آزمایشات نشان داد که رنگهای سنتز شده در گروه رنگهای اسیدی و دیسپرس قرار می گیرند.

کلمات کلیدی: رنگهای دی آزو، منیزیم هیدروژن سولفات، آمین های آروماتیک، α -نفتول، β -نفتول، کوپل شدن آزوئی، p-تولوئیدین

Abstract

For synthesis of some diazo dyes base on α - naphthol and β - naphthol were required special conditions like low temperature and using liquid acids; therefore in addition to spent high expense, also this matter its case of reactor amortization. With using of solid acid we could synthesize in good yield some diazo dyes at room temperature, in addition this matter decrease reactor amortization and environmental pollution. Here for formation of diazonium salt of some aromatic amines we used Magnesium Hydrogen Sulfate and continuing reaction with α - naphthol and β - naphthol for azo coupling. Diazo dyes at room temperature and in good yield were formed at the short time. For more knowledge of molecular structure of the synthesized dyes H-NMR and FT-IR and C-NMR tests were applied. For examine of application these dyes in textile industry, dyeing process and some tests were applied on these dyes like light fastness, washing fastness and staining test.

Keywords: Azo Dye, Dyeability, Textile, Fiber, Naphthol

*۱. دانشکده مهندسی نساجی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد ، یزد ، ایران. مسئول مکاتبات: Mir_textile@yahoo.com

۲. دانشکده شیمی ، دانشگاه کاشان ، کاشان ، ایران.

۳. دانشکده مهندسی نساجی ، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد ، یزد ، ایران.

۱. مقدمه

۱.۱. رنگهای آزو و نمک دی آزونیم

رنگزاهای دی آزو بزرگترین دسته رنگزاهای آلی بوده که ۳۵٪ تولیدات جهانی رنگها مربوط به آنها می باشد. بنابراین این رنگها مصرف گسترده ای نیز دارند [۱].

گروه $-N=N-$ خاصیت بازی ضعیفی دارد ولی خاصیت بازی این گروه از خاصیت بازی آب بیشتر نمی باشد و این به دلیل رزونانس و اثر القایی حلقه های بنزنی است [۲].

در سالهای اخیر تلاش زیادی برای جایگزین نمودن برخی از رنگزاهای آنتراکینون توسط رنگزاهای آزو با مشخصات فنی هم ارز و معادل صورت گرفته که این امر هم به دلیل اقتصادی و هم به دلیل مشکلات زیست محیطی می باشد.

یون های دی آزونیم روی سلولز و پشתיبان های با خلل و فرج زیاد سنتز شده است. این امر برای ثبات آنزیم ها استفاده می شود. بنس نشان داد که (P-آمینو فنیل سولفونیل) اتیل سلولز اصلاح شده می تواند دی آزوتی شود و نمک دی آزونیم تولید نماید که این امر موجب ناپایداری آن می شود. این نمک می تواند با β -نفتول کوپل شده و رنگ آزوی مربوط به این نمک تشکیل شود [۳].

ج. هانوسک بر روی کوپل شدن دی آزوی واکنش جایگزینی نمک بنزن دی آزونیم با ۲-نفتول در مایع یونی ۱-n-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم ($[BF_4] [bmim]$) و ارائه ۱-فنیل آزو-۲-نفتول ها مطالعه و تحقیق نموده است [۴و۵].

چندین دسته از ترکیبات شامل رنگهای آزو، سولفات پلی ساکاریدها، پورپیرین ها و پلی ان آنتی بیوتیک ها از خود فعالیت هایی بر ضد مدلهایی از بیماری های قلبی (prion) و مدل هایی از بیماری های متفاوت Amyloid مانند بیماری آلزایمر نشان می دهند. اچ. رودیک به دلیل داشتن مولکول های کوچک رنگهای آزو، با ساختار فعال در زمینه مطالعه شده انجام داد [۶].

استولفی و مایویل اخیراً مقاله ای در رابطه با سنتز متیل اورانژ در مایع (۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات و پرکلرات) توسط کوپل شدن مناسب با مشتقات نمک دی آزونیم از سولفانلیک اسید با $N=N$ -دی متیل آنیلین، چاپ نموده اند. اولین مثال برای کاربرد محلول یونی در شیمی رنگهای آزو می باشد.

آ. لیکا بر روی شرح شرایط واکنش آماده سازی برخی فنیل آزو نفتول ها در یک محلول یونی با استفاده از واکنش کوپل شدن (۴-X-بنزن) دی آزونیم فلورو بورات (XZH (1a) و NO_2 (1b)) با α -نفتول و β -نفتول مطالعه و تحقیق نموده اند. واکنش در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم تترا فلورو بورات ($BMIM^*BF_4$) انجام می شود [۷].

مشخص است که واکنش کوپل شدن آمین های آروماتیک به نمک دی آزونیموم در محیط های خنثی و یا کمی اسیدی در آب و محلول آب و حلال صورت می گیرد. از طرف دیگر α -نفتول و β -نفتول و ترکیبات مشابه ترجیح داده می شوند در محیط قلیایی عملیات کوپل شدن به نمک دی آزونیموم تحت شرایط یکسان صورت می گیرد [۸].

واکنش آزو کوپل شدن آمین های آروماتیک و فنول ها با کاتیون دی آزونیموم برای تولید رنگ و شیمی تجزیه بسیار مهم می باشد. کاتیون دی آزونیموم می تواند هم به صورت شیمیایی و هم به صورت الکتروشیمیایی کاهش پیدا کند. بسیاری از ترکیبات توانایی این را دارند که هم زمان در معرض حملات الکترون دوستی (هسته دوستی) و همچنین دست خوش تغییرات اکسایش (کاهش) قرار گیرند. از این قابلیت کاتیون های دی آزونیموم برای واکنش اندازگیری قدرت الکترون دوستی آنها به کار گرفته می شود [۹].

۲.۱. اسیدهای جامد

اسیدهای جامد مزیت های زیادی نسبت به دیگر کاتالیزورها دارند که از جمله می توان به جا به جایی آسان، کاهش خوردگی راکتور و ظروف و حفظ محیط زیست اشاره نمود. همچنین اسید های جامد می توانند از ایجاد مواد زائد و محصولات فرعی جلوگیری نموده یا ایجاد آنها را به حداقل برسانند. علاوه بر اینها یک عامل پر اهمیت در تحقیقات و صنعت سیستم های ناهمگن بوده که واکنش های آلی ناهمگن، در صنعت به خوبی جوابگو خواهند بود [۱۰].

۳.۱. منیزیم هیدروژن سولفات

منیزیم هیدروژن سولفات جامدی بوده که می تواند تحت شرایط ناهمگن هم به عنوان عامل و هم به عنوان کاتالیزور برای تبدیل گروه های اصلی آلی مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به در دسترس بودن و قیمت مناسب این واکنشگر و خاصیت ناهمگن توأم با خاصیت عالی تولید پروتون و توانایی برای جایگزینی مواد هسته دوست، منیزیم هیدروژن سولفات ممکن است در بسیاری از اهداف مختلف در شیمی آلی به کار گرفته شود.

منیزیم هیدروژن سولفات از لحاظ مزایایی که دارد یک اسید جامد مناسب به حساب می آید. ارزان بودن، تولید راحت و پایداری در تمام حلال های آلی از جمله مزایای این ماده می باشد. به علت پایداری (غیر محلول بودن) در حلال های آلی، در مکان تولید کننده پروتون و قبول نمودن گروه های مختلف نوکلوپیل (هسته دوست) عالی بوده و می توان از آن برای اهداف مختلف در شیمی آلی استفاده نمود [۱۱].

۲. روش تحقیق

۱.۲. مواد و وسایل

منیزیم هیدروژن سولفات، سیلیکاژل ۶۰، α -نفتول، β -نفتول، استون، هیدروکسید سدیم، آب مقطر، سدیم نیتريت و

p - تولوئیدین

مطالعه FT-IR توسط دستگاه طیف سنجی مادون قرمز Magna-550 ساخت شرکت Nicolet و مطالعات H-

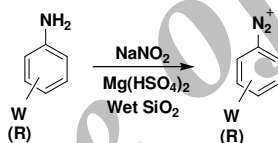
NMR توسط دستگاه طیف سنجی 1H-NMR 400 MHZ ساخت شرکت Bruker آلمان انجام گرفت.

۲.۲.۲. سنتز رنگهای دی آزو

۱.۲.۲. دی آزوتاسیون

ابتدا ۰/۰۱ مول از ماده اولیه (آمین آروماتیک) را توزین نموده و در میزان بسیار کم حلال (استون) حل می‌نمائیم که تقریباً رنگ زرد روشن ظاهر می‌گردد. سپس ۰/۰۱ مول سدیم نیتريت را توزین نموده و به محلول فوق اضافه می‌نمائیم. آنگاه میزان ۰/۰۱۲ گرم منیزیم

هیدروژن سولفات تهیه شده را به محلول فوق اضافه نموده و خوب به هم می‌زنیم. در اینجا برای اینکه واکنش کامل گردد، میزان ۰/۰۵ گرم سیلیکاژل مرطوب به آن اضافه می‌نمائیم که نمک دی آزونیم آمین مربوطه تشکیل می



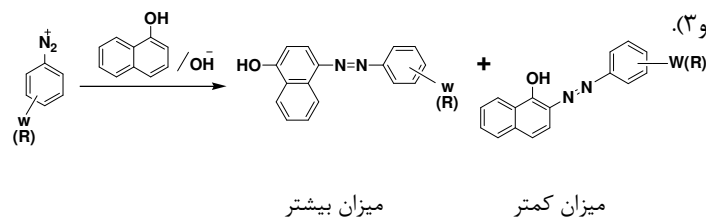
گردد (شکل ۱).

شکل ۱- تشکیل یون دی آزونیم

۲.۲.۲. کوپل شدن

در مرحله کوپل شدن نیازمند محلول α - نفتول و β - نفتول قلیایی هستیم. بدین منظور ۱۰ گرم α - نفتول و β - نفتول را جداگانه توزین نموده و هرکدام را با محلول سدیم هیدروکسید ۱۰٪ به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر می‌رسانیم. در اینجا محلول قلیایی α - نفتول ۱۰٪ و β - نفتول ۱۰٪ آماده استفاده می‌باشد.

یکبار به محلول نمک دی آزونیم ۳ میلی‌لیتر محلول α - نفتول قلیایی ۱۰٪ و یکبار هم ۳ میلی‌لیتر محلول β - نفتول قلیایی ۱۰٪ اضافه نموده و خوب به هم می‌زنیم. در زمان کوتاه (۵-۱۰ ثانیه) رنگ دی‌آزوی مربوطه با بازده خوب ظاهر گشته که عمدتاً دارای

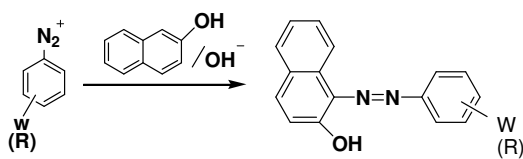


ته رنگ قرمز می‌باشند (شکل ۲ و ۳).

میزان بیشتر

میزان کمتر

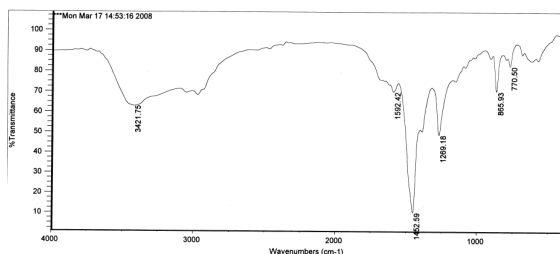
شکل ۲- کوپل شدن نمک دی آزونیم با α -نفتول



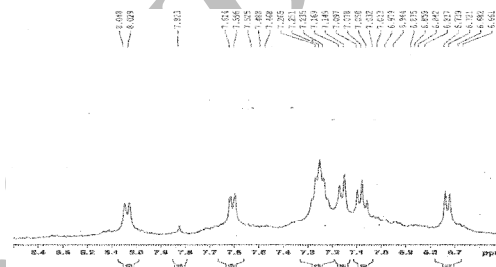
شکل ۳- کوپل شدن نمک دی آزونیم با β -نفتول

۳.۲. اسپکتروسکوپی FT-IR و H-NMR برای تعیین ساختار رنگ

به منظور شناسایی گروه های عاملی و ساختار رنگهای سنتز شده از تکنیک های FT-IR (شکل ۴) و H-NMR (شکل ۵) بهره گرفته شده است. به منظور مطالعه ساختار با دستگاه FT-IR، نمونه رنگهای تهیه شده با استفاده از پودر KBr به صورت قرص در آمده و گروه های عاملی مشخص شدند.



شکل ۵- طیف FT-IR، p - تولوئیدین

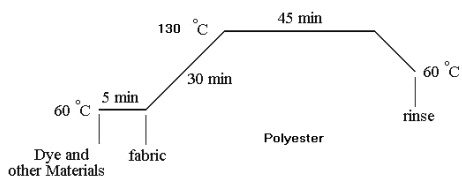


شکل ۴- طیف H-NMR، p- تولوئیدین

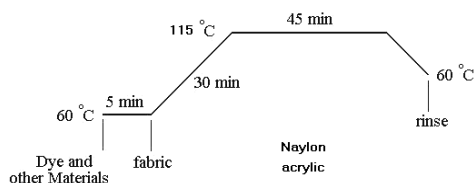
۴.۲. رنگریزی و تعیین ثبات رنگهای سنتزی

۱.۴.۲. فرآیند رنگریزی

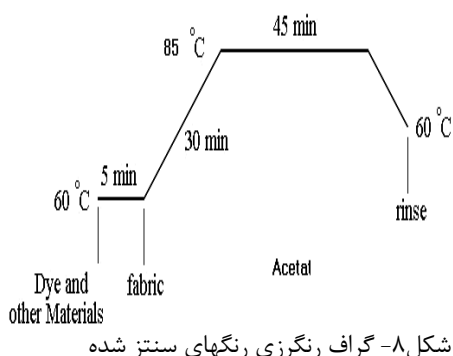
برای بررسی بیشتر رنگزاهای سنتز شده، ۱ رنگ را انتخاب کرده و عملیات رنگریزی بر روی ۴ نوع کالا پلی استر، آکرلیک، نایلون و استات صورت گرفت. در این رابطه تستهای با ثبات شستشویی و ثبات نوری انجام گرفت. عملیات رنگریزی طبق گراف شکل (۶) و (۷) و (۸) جدول (۱) بر روی ۴ نوع کالا از جنس های ، استات، نایلون، آکرلیک و پلی استر صورت گرفت.



شکل ۷- گراف رنگریزی رنگهای سنتز شده



شکل ۶- گراف رنگریزی رنگهای سنتز شده



جدول ۱- دستورالعمل رنگریزی نمونه‌ها

مقدار	مواد
۰.۱٪	رنگ
(pH = ۵/۵)	اسید
۱۰٪	استیک
۴۰ : ۱	L:R

۳. نتایج و بحث

۱.۳. بررسی نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی FT-IR

طیف های حاصل از بررسی اسپکتروسکوپی FT-IR نمونه رنگ سنتز شده در شکل (۴) ارائه شده است. با ملاحظه

پیک ایجاد شده ، نواحی خاص می توان ساختار رنگ سنتزی را بیان نمود :

- پیک مشاهده شده در 1249 cm^{-1} و 3370 cm^{-1} مربوط به حضور گروه OH- در ترکیب فوق می باشد.
- پیک های مشاهده شده در $1650 - 1508 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حضور حلقه های آروماتیک در ترکیب فوق می باشد.
- پیک مشاهده شده در 1592 cm^{-1} مربوط به حضور پیوند $\text{N}=\text{N}$ - در ترکیب فوق می باشد.
- پیک مشاهده شده در 1081 cm^{-1} مربوط به حضور پیوند $\text{C}-\text{N}$ در ترکیب فوق می باشد.
- پیک مشاهده شده در 1356 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه CH_3 - و 2915 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه CH_3 - در ترکیب فوق می باشد.

۲.۳. نتایج حاصل از اسپکتروسکوپی H-NMR

از طریق مطالعه طیف های حاصل از بررسی اسپکتروسکوپی H-NMR نمونه رنگ های سنتز شده اطلاعات زیر

بدست می آید.

- حدود $\delta = 6.55 \text{ ppm}$ و $\delta = 8.25$ پیک دوتایی مربوط به H های حلقه آروماتیک بنزنی و نفتالنی قابل مشاهده می باشد.

- پیکهای ظاهر شده در ناحیه $\delta = 1-2 \text{ ppm}$ مربوط به ناخالصی حلال می باشد.

۴.۳. نتایج ثبات شستشویی، نوری و آزمایش لکه گذاری رنگ

نمونه هایی که تحت عملیات رنگرزی قرار گرفته اند به منظور مشخص شدن میزان ثبات رنگ بر روی کالا تحت آزمایش های ثبات شستشویی و نوری و تست لکه گذاری قرار گرفتند که نتایج آن در جدول (۲) ارائه شده است.

جدول ۲: نتایج ثبات شستشویی و نوری و تست لکه گذاری رنگ

نوع کالا	ثبات نوری	ثبات شستشو	تست لکه گذاری			
			اکریلیک	نایلون	استات	پلی استر
نایلون	۴	۵	۵	۴	۵	۵
استات	۳-۴	۵	۵	۵	۴-۵	۵
پلی استر	۴	۴-۵	۵	۵	۵	۴-۵
اکریلیک	۵-۶	۵	۵	۴-۵	۴-۵	۵

۴. نتیجه گیری کلی

سنتز برخی از رنگهای دی آزونیوم بر پایه α - نفتول و β - نفتول نیازمند شرایط ویژه از قبیل دمای پایین ، استفاده از اسیدهای غلیظ مایع و حتی در برخی موارد فشارهای بالا می باشد که علاوه بر صرف هزینه بالا و دشواری فراوان تامین شرایط ویژه واکنش ، استهلاک دستگاه های تولید رنگ در نتیجه استفاده از اسیدهای غلیظ نیز یکی دیگر از معایب این سیستم می باشد.

بر اساس نتایج حاصل از رنگرزی نمونه پارچه های مختلف با مواد رنگزای سنتزی قابلیت سنتز رنگهای اسیدی و دیسپرس با این روش جدید مشخص شد؛ ضمن آنکه رنگهای اسیدی و دیسپرس تولید شده از ثبات نوری و شستشویی خیلی خوبی بر روی منسوجات مربوطه برخوردار می باشند.

برای برطرف نمودن معایب ذکر شده این سیستم ، سعی بر استفاده از اسیدهای جامد ، به علت مزایای بسیار زیاد این سیستم نسبت به روش قبلی مرسوم است. با استفاده از منیزیم هیدروژن سولفات به عنوان بستر اسیدی می توان برخی از رنگهای دی آزو بر پایه α - نفتول و β - نفتول را در دمای محیط با راندمان بالا و در زمان کم و از همه مهمتر حذف استفاده از اسید های غلیظ مایع توسط سیستم اسید جامد ، تهیه نمود. طبق نتایج حاصل از مطالعات دستگاهی FT-IR و H-NMR ضمن شناسایی گروه های عاملی OCH_3 در رنگزاهای سنتز شده ، ساختار آنها نیز شناسایی گردید به گونه ای که از نظر کاربردی می توان آنها را در دسته مواد رنگزای دیسپرس و اسیدی طبقه بندی نمود. بر اساس نتایج حاصل از رنگرزی نمونه پارچه های مختلف با مواد رنگزای سنتزی قابلیت سنتز رنگهای اسیدی و دیسپرس با این روش جدید مشخص شد ضمن آنکه رنگهای اسیدی و دیسپرس تولید شده از ثبات نوری و شستشویی خیلی خوبی بر روی منسوجات مربوطه برخوردار می باشند.

نتایج حاصل از این آزمایشات شیمیایی حاکی از آن است که برای سنتز برخی از رنگهای دی آزونیوم بر پایه α - نفتول و β - نفتول ، استفاده از این روش نوین هم از لحاظ اقتصادی و هم از لحاظ زیست محیطی به دلیل حذف استفاده از اسید های غلیظ مایع ، مقرون به صرفه بوده و این روش می تواند کاربرد روز افزونی در سیستم اسید های جامد در واکنشهای شیمی آلی داشته باشد

مراجع

- [۱] Z. Seferoglu, N. Ertan, Russian Journal of Organic Chemistry ,**43** No. 7, 1035 – 1041,2007.
- [۲] M. Kurtoglu, N. Birbicer, U. Kimyonsen, S. Serin, Dyes and Pigments ,**41** 143 – 147,1999.
- [۳] Schroen M., Brase S., Tetrahedron ,**61** 12186 – 12192,2005.
- [۴] J. Hanusek, V. Machacek, A. Lycka, Dyes and Pigments ,**73** ,326 – 331,2007.
- [۵] H. Rudyk, M. H. Knaggs, S. Vasiljevic, J. Hope, C. Birkett, I. H. Gilbert, European Journal of Medicinal Chemistry ,**38** ,567 – 579,2003.
- [۶] A. Khosravi, S. Moradian, K. Gharanjig, F. Afshar Taromi, Dyes and Pigments , **69** ,79 – 92,2006.
- [۷] A. Lycka, A. Kolonicny, P. Simunek, V. Machacek, Dyes and Pigments ,**72** ,208 – 211,2007.
- [۸] A. N. Pankratov, Journal of Analytical Chemistry ,**60** ,No. 2, 130 – 136,2005.
- [۹] P. Salehi, M. Ali Zolfigol, F. Shirini, M. Baghbanzadehd, Current Organic Chemistry ,**10** ,1 – 19,2006.
- [۱۰] A. Khosravi, S. Moradian, K. Gharanjig, F. Afshar Taromi, Dyes and Pigments ,**69** , 79 – 92,2006.
- [۱۱] F. Karci, A. Demircali, Dyes and Pigments ,**71** ,97 – 102,2006.