

تهیه ماده رنگزای دی آزو با استفاده از کاتالیزور اسید دوست دار محیط زیست

علی اکبری

استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه جیرفت، جیرفت، ایران، کد پستی: ۶۱۱۶۷-۷۸۶۷۱
تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۵ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۳/۱۲

چکیده

در این تحقیق، سولفات منگنز هیدروژن به عنوان یک کاتالیزور سبز جدید برای سنتز ماده رنگزای دی آزو مورد استفاده قرار گرفت. در این روش از سولفات منگنز هیدروژن به عنوان منبع پروتون برای تولید نمک دی آزونیم استفاده شد، سپس آنیون حاصل از آن در کنار نمک دی آزونیم، سبب تشکیل ژل پایدار در دمای محیط گشت که تا دمای ۷۰ درجه سانتی گراد نیز پایدار است. همچنین به منظور تولید نمک‌های دی آزونیم، آمین‌های هتروسیکل سنتزی نیز مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیزور هتروژن اسیدی، سولفات منگنز هیدروژن، می‌تواند در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گیرد زیرا دارای مزایای مختلفی از جمله دوست دار محیط زیست، ارزان قیمت، قابل دسترسی، تهیه آسان و راحتی انتقال است. علاوه بر آن، این روش دارای مزیت‌هایی مانند عملکرد بالا، شرایط واکنش ملایم، انجام در دمای محیط و راحتی جداسازی محصول است.

واژه‌های کلیدی: ماده رنگزا، سولفات منگنز هیدروژن، ژل نمک دی آزونیم، دی آزوتده شدن، جفت شدن نمک دی آزونیم.

Preparation of Azo-based Dyes Using Green Acid Catalysts

A. Akbari

Department of Chemistry, Faculty of Science, Jiroft University, P. O. Box: 61167-78671, Jiroft, Iran
Received: 26-12-2017 Accepted: 13-03-2018 Available online: 02-06-2019

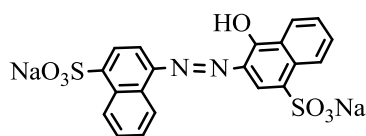
Abstract

In this research, manganese hydrogen sulfate as a novel green catalyst was used to synthesize diazo dyes. Manganese hydrogen sulfate was used as a hydrogen source to produce diazonium salt and then, the obtained anion formed a stable gel with diazonium salt at room temperature which was stable until 70 °C. Moreover, in order to produce diazonium salts, synthetic heterocyclic amines were utilized. The proposed heterogeneous acidic catalyst, manganese hydrogen sulfate, can be applied in industrial scale due to the advantages such as environmentally friendly features and easy catalyst transfer. This method provides several advantages such as, high-efficiency catalyst, mild operational conditions, room temperature conditions, low cost, availability, easy catalyst preparation, and a simple workup procedure. *J. Color Sci. Tech.* 13(2019), 1-8©. Institute for Color Science and Technology.

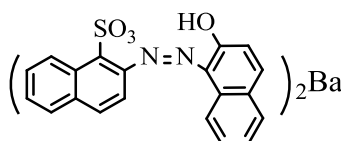
Keywords: Dye, Manganese hydrogen sulfate, Gel diazonium salt, Diazotization, Diazo coupling.

۱- مقدمه

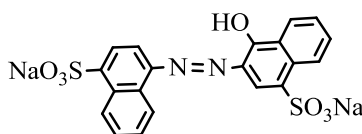
از ابتدای تاریخ زندگی انسان ماده رنگزا وجود داشته است. قدمت تاریخی ماده رنگزا به ۵۰۰۰ سال قبل از میلاد مسیح بر می‌گردد. در سال ۱۸۵۶ شیمیدان ۱۸ ساله انگلیسی به نام هنری پیرکین^۱ ماده رنگزای ارغوانی زیبایی در حین سنتز کوئینون، به دست آورد که بعدها آن را ملوین^۲ (۱) نامید و برحسب تصادف کهنه نخی که در کنار میز کارش بود رنگی شد و بدین ترتیب اولین ماده رنگزای صنعتی سنتز شد [۱]. بزرگ‌ترین گروه مواد رنگزا در سال ۱۸۵۸ در انگلستان با کشف ماده رنگزای آزو توسط گریس^۳ معرفی شد. مارتیوس اولین ماده رنگزا را به نام قهوه‌ای بیسماریک در سال ۱۸۶۳ تهیه کرد [۲]. ماده رنگزای آزو عمده‌ترین ماده رنگزای سنتزی است که حدود ۵۰٪ ماده رنگزای تجاری را تشکیل می‌دهد [۱]. ماده رنگزای آزو به ماده رنگزایی اطلاق می‌شود که بخش‌های آروماتیک در آنها با یک گروه رنگ‌ساز -N=N- که گروه آزوئیک نام دارد، به یکدیگر متصل شده است [۳]. این مواد رنگزا بر اساس تعداد گروه‌های آزو، به‌عنوان ماده رنگزای مونو آزو، دی آزو، تریس آزو، تتراکیس آزو و یا بیشتر (پلی آزو) دسته‌بندی می‌شود [۴]. فام‌های متنوعی شامل زرد، نارنجی، قرمز، قهوه‌ای و آبی در مواد رنگزای آزو مشاهده شده که ناشی از استخلاف‌های متنوع موجود بر روی حلقه آروماتیک است. تغییر در استخلاف‌های حلقه بنزن منجر به اختلاف در میزان مزدوج شدن سیستم π می‌شود و این امر، اختلاف فام را به دنبال دارد. مواد رنگزای آزو به‌طور گسترده‌ای در صنعت و زندگی روزانه مانند: رنگ مو، صنعت رنگرزی الیاف، رنگ غذا و افزودنی‌های غذایی، لوازم آرایشی [۵]، صنعت چرم و کاغذ [۴] و صنعت چاپ به کار برده می‌شود [۶]. علاوه بر آن، به‌عنوان معرف‌های اسید- باز نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. جز این موارد، در واکنش‌های نور- کاتالیزوری^۴ نیز این مواد رنگزا می‌توانند مورد استفاده واقع شوند [۷]. به دلیل حضور گروه حساس به نور (آزو) از دیگر کاربردهای آن در سامانه عکاسی، مواد هدایت‌کننده نوری آلی، و چاپ‌کننده‌های تجاری است [۴]. این ترکیب‌ها در تهیه رنگ‌های نقاشی، رنگرزی مواد پلاستیک، کائوچو و نیز رنگین ساختن توده الیاف مصنوعی نیز کاربرد دارند [۸]. نمک‌های کلسیم و باریم ماده رنگزای آزویی سولفونی نیز در تهیه لاک به‌کار می‌رود (۲). کمپلکس فلزی ماده رنگزای آزویی که فاقد گروه‌های سولفونی و کربوکسیلیکی است یا شکل‌های سولفونی آن که توسط بازهای آلی تبدیل به نمک شده است، برای رنگ اتومبیل مورد استفاده قرار می‌گیرد. رنگ قرمز آزوروبین^۵ (۳)، به صورت خالص مصارف خوراکی و دارویی نیز دارد. این ترکیبات در صنعت چاپ نیز کاربرد دارند.



(۱)



(۲)



(۳)

به‌طور کلی سنتز ماده رنگزای آزو شامل دو مرحله دی‌آزوته شدن^۶ و جفت‌شدن^۷ است. متداول‌ترین روش در سنتز ماده رنگزای آزو، دی‌آزوته‌شدن مستقیم آمین‌های آروماتیک است. تشکیل نمک دی‌آزونیم از طریق پروتونه‌کردن نیتروزو اسید تحت شرایط اسیدی قوی اتفاق می‌افتد، سپس جفت‌شدن نمک دی‌آزونیم با عامل جفت‌شونده هسته دوستی در دمای پایین صورت می‌گیرد [۱]. آمین‌های آروماتیکی دارای گروه‌های اسید سولفونیک و یا اسید کربوکسیلیک در اسید رقیق به سختی حل می‌شوند، از این رو برای انحلال آنها در آب از یک قلیای ضعیف مانند کربنات سدیم استفاده می‌شود، سپس با محلول آبی نیتريت سدیم در دمای پایین نمک دی‌آزونیم تشکیل می‌گردد [۱]. آمین‌های نامحلول و جزئی محلول در آب، در حلال‌های آلی حل می‌شوند و ادامه واکنش مانند روش دی‌آزوته شدن مستقیم است [۹، ۱۰]. دی‌آزوته شدن با استفاده از گازهای NO_2 ، NO و NOCl نیز انجام گرفته است [۱۰]. دی‌آزوته شدن گاز- جامد از نظر محیطی بی‌خطر بوده، منجر به تشکیل نمک‌های دی‌آزونیم پایدار می‌شود. این دسته از واکنش‌ها دارای بازده بسیار بالا و عاری از محصول‌های جانبی است و نیازی به

1- William Henry Perkin

2- Mauveine

3- Griess

4- Photo- Catalytic

5- Azorubine

6- Diazotization

7- Coupling

جفت شونده‌های ۴-هیدروکسی بنزآلدئید با تری-بوتیل نیترا ت به‌عنوان واکنشگر دی آزو تاسیون با کاتالیزگر تری فلورومتان سولفون- امید به همراه اسید استیک در مخلوط اتانل / آب به عنوان حلال مورد بررسی قرار گرفته است [۱۹]. سنتز دسته‌ای از مواد رنگزای آزو بر پایه جفت شونده‌های هتروسیکل پیرازولون از طریق واکنش دی- آزو تاسیون مشتقات مایع پیرازولون آمین در حضور مایع یونی اسیدی - نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با سیلیکا به عنوان کاتالیزور اسید در دمای اتاق و تحت شرایط بدون حلال مورد بررسی قرار گرفت [۲۰]. همچنین یک سری از مواد رنگزای آزو بر پایه سالیسیل آلدهید با مشتقات آنیلین سنتز شده و ساختار آنها مورد بررسی قرار گرفته است که فعالیت ضد میکروبی، ضد قارچی و ضد باکتری از خود نشان داده‌اند [۲۱]. دسته‌ای از مواد رنگزای آزو بر پایه جفت شونده‌های هتروسیکل کینولون نیز تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۲]. همچنین دسته‌ای از مواد رنگزای آزو بر پایه ترکیبات بیس (۴-هیدروکسی کومارین) در مجاورت مایع یونی [DBU]OAc و دمای اتاق سنتز شده‌اند [۲۳] و دسته‌ای از مواد رنگزای آزو بر پایه جفت شونده انولی ۶، ۸-دی کلرو-۴-هیدروکسی کینولین-۲ (۱H)-ان نیز تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۴]. با توجه به اینکه استفاده از اسید مایع برای سنتز نمک دی آزونیم معایبی مانند مشکل‌های زیست محیطی، عدم بازیافت اسید و گران بودن دارد، در این تحقیق به منظور جایگزین کردن کاتالیزوری مناسب به جای اسیدهای مایع که معایب مورد اشاره را نداشته باشد، از کاتالیزگر اسیدی جامد سولفات منگنز هیدروژن استفاده شد. برای اولین بار ساختار بلوری این کاتالیزگر در سال ۱۹۹۸ توسط اهرارد کیمنتز^۱ مورد بررسی قرار گرفت [۲۵]. در سال‌های اخیر پروفیسور عشقی و همکارانش به تهیه این کاتالیزگر به روش اضافه کردن اسید سولفوریک غلیظ بر منگنز کلرید ۲ آبه پرداخته و از این کاتالیزور برای انجام واکنش مانیک از بنزآلدئید و آنیلین و سیکلو هگزانون در محیط آب استفاده کردند [۲۶]. در تحقیقی دیگر نیز ترکیبات بتا آمینو کربونیل را از واکنش مانیک با استفاده از آلدهید آروماتیک و آمین آروماتیک و کتون‌های آلیفاتیک، سنتز گردید [۲۷].

نمک دی آزونیم کمبود شدید الکترون دارد و ناپایدار است، ولی اگر گروه‌هایی مانند سولفون و غیره در ساختار آنها وجود داشته باشد، پایدار می‌شود. نظر به اهمیت مواد رنگزای آزو از منظر کاربرد، وسعت استفاده و تنوع، هنوز نیز ارائه و گسترش روشی ساده، موثر و در عین حال بی خطر از لحاظ شرایط زیست محیطی مورد توجه است. در این کار پژوهشی روشی ساده و کارآمد برای سنتز ماده رنگزای آزو از روش جدید دی آزوتی شده شدن با استفاده از کاتالیزگر سولفات منگنز

خالص سازی محصول نیست [۱۲، ۱۱]. روش دی آزوتی شدن مستقیم آمین‌های آروماتیک با استفاده از اسید مایع در سنتز ماده رنگزای آزو دارای محدودیت‌های عمده‌ای است؛ به‌عنوان مثال دمای بالای ۱۰۰ °C به طور کلی منجر به تشکیل ترکیب‌های فنلی در محیط آبی می‌شود. مشکل دیگر، آلودگی فاضلاب‌هاست زیرا فاضلاب‌های اسیدی و بازی، خطرهایی همیشگی برای محیط پیرامون دارند. این فاضلاب‌ها با نفوذ در خاک و آب، pH آنها را تغییر می‌دهد که این امر تاثیر نامطلوبی روی درختان و جانوران می‌گذارد. از طرف دیگر، نمک‌های دی آزونیم ترکیب‌های حساسی هستند و به دلیل پایداری حرارتی ضعیف، استفاده از مشتق‌های نمک‌های دی آزونیم محدود شده است. به تازگی به‌طور گسترده‌ای استفاده از اسیدهای جامد در سنتزهای آلی مورد توجه قرار گرفته است، زیرا این معرف‌ها علاوه بر آنکه فرآیندهای خالص سازی را تسهیل می‌کند، مانع آزاد شدن پس-مانده‌های حاصل از واکنش‌ها در فاضلاب‌ها می‌شود.

یک روش مناسب و سریع استفاده از سیلیکا اسید سولفوریک^۱ به‌عنوان اسید جامد است. با این روش واکنش پذیری نمک‌های آریل دی آزونیم روی سیلیکا اسید سولفوریک که سولفات آریل دی آزونیم سیلیکا^۲ نام دارد، به واسطه حضور گروه سیلیکا سولفوریک حجیم، کاهش می‌یابد. در نتیجه آریل دی آزونیم سیلیکا سولفات‌های تهیه شده از این روش، پایدار و غیرقابل انفجار است [۱۳]. یک روش جدید دی آزوتی شدن، استفاده از خاک رس به‌عنوان کاتالیزگر است. در این روش ابتدا خاک رس با از دست دادن آب، موقعیت‌های اسیدی و بازی را تشکیل داده، فعال می‌شود. سپس نیتريت سدیم روی سطح خاک رس روی مواضع اسیدی جذب شده، در ادامه، واکنش سنتز ماده رنگزای آزو کامل می‌گردد. استفاده از کاتالیزگر خاک رس منجر به سنتز ترکیب آزو بدون محصول جانبی می‌شود [۱۴]. از کاتالیزگرهای خاک رس می‌توان کائولینیت^۳، بنتونیت^۴ و مونت‌موریلونیت^۵ K10 نام برد. ترکیب‌های نیترو آروماتیک با استفاده از سرب به‌عنوان کاتالیزگر و تری اتیل آمونیم فرمات به‌عنوان پروتون دهنده، به ترکیب‌های آزوی استخلاف شده متقارن احیا می‌شود. در این روش ترکیب‌های آزو متقارن توسط هیدروژن دار کردن کاتالیزگری از نیترو آرن‌ها در حضور سرب، تری اتیل آمونیم فرمات در متانل و در دمای اتاق سنتز شده‌اند [۱۶]. همچنین با استفاده از نانوذرات آهن احیا ترکیب‌های نیترو به ماده رنگزای آزو نیز صورت گرفته است [۱۷]. در سال‌های اخیر ماده رنگزای آزو با استفاده از نانوسیلیکا اسید کرومیک در دمای اتاق و بدون استفاده از حلال سنتز شده است [۱۸] و دسته‌ای از مواد رنگزای آزو بر پایه

- 1- Silica Sulfuric Acid
- 2- ArN₂+O-SO₃SiO₂
- 3- Kaolinite
- 4- Bentonite
- 5- Montmorillonite K10

6- Erhard Kemnitz

سفید رنگ خشکی به دست آمد. پودر سولفات منگنز هیدروژن در ظرف شیشه‌ای درب دار برای انجام آزمایشات بعدی نگهداری شد [۲۳].

۲-۲-۲- تهیه ژل نمک دی‌آزونیوم

در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری ۲۰ میلی‌مول آمین آروماتیک نوع اول به ۵ گرم پودر سولفات منگنز هیدروژن مخلوط و به هم زده شد و ۱۰ میلی‌لیتر آب در حین هم‌زدن به محلول اضافه گشت. سپس به این ظرف ۳۰ میلی‌مول نیتريت سدیم (۲,۰۷ گرم) اضافه گردید و ۵ دقیقه دیگر مخلوط به هم زده شد. محصول به صورت ژل به دست آمد که در دمای محیط پایدار بود.

۲-۲-۳- مهیا کردن عامل جفت شونده

برای تهیه عامل جفت‌شونده هسته دوستی در یک بشر دیگر ۲۰ میلی‌مول عامل جفت‌شونده به ۳۰ میلی‌لیتر هیدروکسید سدیم ۰,۵ نرمال اضافه و به هم زده شد تا به طور کامل حل گردد. در مواردی که حل نگشت نیز مخلوط گرم شد تا کاملاً حل شده، سپس سرد گردید تا محلول شفاف به دست آمد [۲۲].

۲-۲-۴- تهیه ماده رنگزای آزو

برای تهیه ماده رنگزای آزو، ژل نمک دی‌آزونیوم تهیه‌شده مرحله اول به تدریج به محلول جفت‌شونده مرحله دوم، با هم‌زدن سریع اضافه و به مدت ۱۵ دقیقه دیگر مخلوط واکنش هم‌زده شد. در این مرحله برای اطمینان از تشکیل محصول از کروماتوگرافی لایه نازک استفاده شد. پس از تکمیل فرآیند، مخلوط واکنش را صاف کرده، رسوب روی صافی در بشر ریخته و در ۵۰ میلی‌لیتر اتیل‌استات حل شد. سپس مخلوط صاف و رسوب روی صافی با ۵۰ میلی‌لیتر اتانل گرم شسته شد. رسوب حاصل کاتالیزور بود. در ادامه محلول زیر صافی به کمک تقطیر در خلا خشک و محلول اتانل گرم شستشو به این ظرف افزوده گشت. در نهایت محلول سرد و صاف‌شده و رسوب به‌دست‌آمده، بار دیگر در اتانل گرم نوبلوره گردید.

۳- نتایج و بحث

امروزه مواد رنگزای آزو در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد، از همین‌روی کارهای تحقیقاتی زیادی در زمینه سنتز سبز و دوست‌دار محیط‌زیست مورد توجه محققین زیادی قرار گرفته است. در این راستا تهیه مواد رنگزای آزو با استفاده از کاتالیزگر سبز مورد آزمایش قرار گرفت و ماده رنگزای آزویی با گروه آمینی مختلف بر پایه ۲-نفتول سنتز شد. به‌منظور شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مواد رنگزای سنتز شده از روش‌های طیف‌سنج زیرسرخ تبدیل فوری و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن استفاده گردید. برای نمونه

هیدروژن ارائه شده است. از مزیت‌های این روش می‌توان به سادگی روش تهیه کاتالیزگر، سادگی روش سنتز، بهره‌بردار بالایی واکنش، خالص‌سازی ساده فرآورده و قابلیت بازیافت کاتالیزگر و از همه مهم‌تر دوست‌دار محیط‌زیست بودن روش و کاتالیزگر اشاره کرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

حلال‌ها و مواد شیمیایی از جمله کلرید منگنز (II)، اسید سولفوریک، اتانل، نیتريت سدیم، هیدروکسید سدیم، ۱-نفتیل آمین، ۲-نفتیل آمین و آمین‌های مورد نیاز در این پروژه از شرکت‌های فلوکا^۱ و مرک^۲ تهیه شده است. به منظور تشخیص پیشرفت واکنش از صفحات کروماتوگرافی لایه نازک حاوی فلورسانس فعال در طول موج ۲۵۴ نانومتر ساخت شرکت مرک استفاده شد. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن با دستگاه ۴۰۰ مگاهرتز رزونانس مغناطیسی هسته مدل آونس^۳ ساخت شرکت بروکر^۴ کشور آلمان و طیف‌های زیرسرخ ترکیبات آلی نیز با دستگاه طیف‌سنج زیرسرخ با تبدیل فوری مدل اکونیکس^۵ ساخت شرکت بروکر به صورت قرص ثبت و نقطه ذوب محصول‌ها با دستگاه بوچی^۶ مدل B-540 ساخت کشور سوئیس بدون تصحیح اندازه‌گیری شده است. طیف‌های آنالیز عنصری نیز با دستگاه Costech ECS 4010 CHNS-analyzer ساخت کشور آمریکا و طیف مرئی نیز با دستگاه GBC UV-VIS Cintra 101 Spectrometer ساخت کشور آلمان گرفته شده است.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- تهیه کاتالیزگر منگنز هیدروژن سولفات

۱۹,۷۹ گرم کلرید منگنز (II) چهار آب (۰,۱۰ مول) در یک بالن دو دهانه متصل به محفظه کلسیم برای به دام انداختن گاز کلرید هیدروژن، ریخته شد و ۱۱,۳۴ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ ۹۸٪ (۰,۲۱ مول) نیز در یک ظرف متصل به شیر قابل تنظیم جریان عبوری (قیف جداکننده) متصل به بالای بالن دو دهانه قرار گرفت. اسید را قطره قطره به بالن محتوی کلرید منگنز به مدت ۱۵ دقیقه در دمای محیط به‌طوری که جریان گاز کلرید هیدروژن قابل کنترل باشد، اضافه و به سرعت مخلوط به هم زده شد تا محصول جامد صورتی رنگی به دست آمد. سپس جامد حاصل را سرد کرده، با استفاده از اتانل خشک شسته و رسوب به مدت ۱۵ دقیقه در دسیکاتور خلا قرار داده شد تا حلال از رسوب خارج گشت و پودر

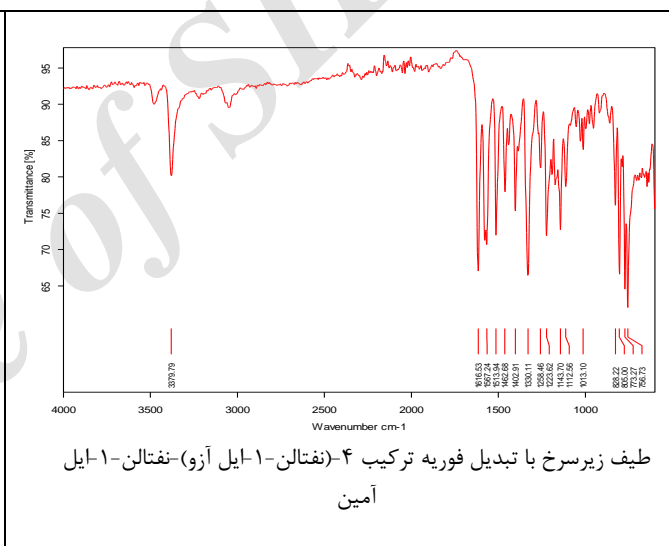
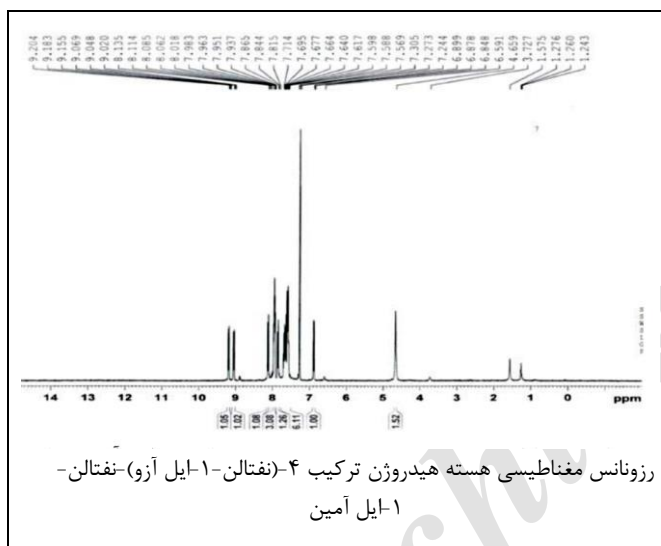
- 1- Fluka
- 2- Merck
- 3- Avance
- 4- Bruker
- 5- Equinax
- 6- Buchi

نیتروژن (-C-N) است.

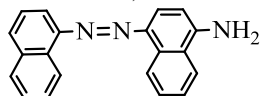
محدوده تغییر مکان شیمیایی رزونانس پروتون ترکیب ۴-(نفتالن-۱-یل آزو)-نفتالن-۱-یل آمین (۱-آیل آزو)-نفتالن-۱-یل آمین، با استفاده از دستگاه رزونانس مغناطیسی پروتون ۴۰۰ مگاهرتز در حلال کلروفرم دوتره انجام شد. در ۴,۶۱ پیک تک شاخه شامل ۲ هیدروژن و در ۶,۸۹ پیک دوتایی^۱ شامل ۱ هیدروژن با ثابت کوپلاژ ۸,۴ هرتز و در محدوده ۷,۵۲-۷,۹۸ پیک چندتایی^۲ شامل ۹ هیدروژن و در ۸,۱۲ پیک دوتایی شامل ۱ هیدروژن با ثابت کوپلاژ ۸,۴ هرتز و در ۹,۱۹ پیک دوتایی شامل ۱ هیدروژن با ثابت کوپلاژ ۸,۴ هرتز برحسب قسمت در میلیون مشاهده شد (شکل ۱).

- 1- Doublet
2- Multiplet

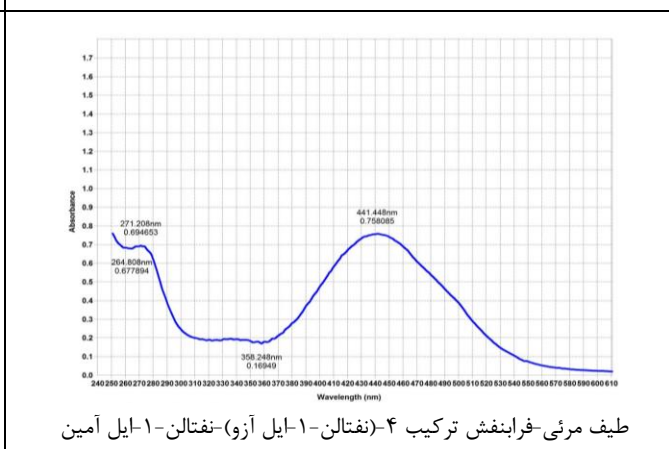
صحت ساختار ماده رنگزای آزو ۴-(نفتالن-۱-یل آزو)-نفتالن-۱-یل آمین مورد بررسی قرار گرفت که ماده رنگزای آزو قهوه‌ای تیره با دمای ذوب ۱۲۳-۱۲۵ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. بررسی طیف زیرقرمز با تبدیل فوریه ترکیب ۴-(نفتالن-۱-یل آزو)-نفتالن-۱-یل آمین با استفاده از قرص کلرید پتاسیم مورد بررسی قرار گرفت. پیک مشاهده شده در عددهای موجی ۳۳۷۹ و ۳۴۸۱ بر سانتی‌متر مربوط به حضور گروه آمین نوع اول (-NH₂) متصل به حلقه آروماتیک نفتالینی در این ترکیب و پیک مشاهده شده در محدوده عدد موجی ۱۶۱۶ بر سانتی‌متر مربوط به حضور پیوند دوگانه نیتروژن-نیتروژن (-N=N-) در این ترکیب و پیک‌های مشاهده شده در محدوده عددهای موجی ۱۶۰۰-۱۵۰۰ نیز مربوط به حضور حلقه‌های آروماتیک نفتالینی این ترکیب است. نوار جذبی قوی در عدد موجی ۱۳۳۰ بر سانتی‌متر در این ترکیب هم مربوط به حضور پیوند کربن-



4-(Naphthalen-1-ylazo)-naphthalen-1-ylamine:
Dark brown, m.p. 123-125°C.
FT-IR: ν_{\max} (KBr): 3379, 3481, 1616, 1462, 1597, 1462, 1330, 828, 756 cm⁻¹.
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4.67 (s, 2H), 6.89 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 8.28 7.52-7.98 (m, 9H), 8.12 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 9.05 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 9.19 (d, J = 8.4 Hz, 1H) ppm.
UV-VIS (CHCl₃): λ_{\max} = 271.21 (π - π^* , Ar-H), 441.45 (π - π^* , N=N) nm.



بررسی طیفی ترکیب ۴-(نفتالن-۱-یل آزو)-نفتالن-۱-یل آمین



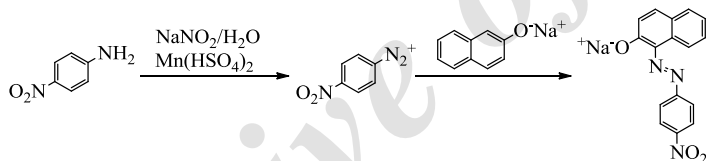
شکل ۱: شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار ماده رنگزای آزو ۴-(نفتالن-۱-یل آزو)-نفتالن-۱-یل آمین.

فوریه و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن گرفته، مورد بررسی واقع شد.

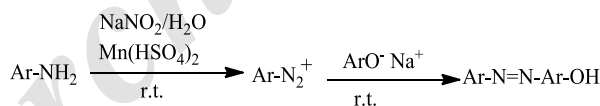
به منظور بهینه کردن مقدار کاتالیزور سولفات منگنز هیدروژن واکنش ۴-نیترو آنیلین و ۲-نفتول به عنوان واکنش مدل در نظر گرفته شد (طرح ۱). واکنش مدل در حضور مقادیر متفاوت کاتالیزور مورد بررسی قرار گرفت که نتایج این بررسی در جدول ۱ نشان داده شده است.

واکنش با مقادیر مختلفی از کاتالیزور سولفات منگنز هیدروژن در دماهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بهترین شرایط برای انجام واکنش، استفاده از سولفات منگنز هیدروژن در دمای محیط و با استفاده از ۵ گرم از کاتالیزور برای ۲ میلی مول از مواد اولیه است. برای بررسی کارایی سولفات منگنز هیدروژن در سنتز مواد رنگزای آزو، آمین آروماتیک نوع اول با نیتريت سدیم و سولفات منگنز هیدروژن به نمک دی آزونیم مربوطه تبدیل شد (طرح ۲). سپس در مرحله بعد با افزایش نفتوکسید یا فنوکسید یا نفتیل آمین به عنوان عامل جفت شونده عمل جفت شدن میان این دو انجام و ماده رنگزای آزو مورد نظر حاصل شد. نتایج این بررسی ها در جدول ۲ درج شده است.

برای سنتز مواد رنگزای آزو از طریق جفت شدن نمک دی آزونیم با یک حلقه آروماتیک فعال مانند فنلی، نفتولی یا آمینی، به حضور گروه آمینی نوع اول بر روی حلقه آروماتیک نیاز است. در راستای تهیه مواد رنگزای آزو بر پایه هتروسیکل ابتدا ترکیب هتروسیکلی تهیه می شود که به طور مستقیم دارای گروه آمینی بوده، یا با حضور گروه نیترو بر روی حلقه هتروسیکل سنتز شده و در ادامه گروه نیترو موجود بر روی حلقه هتروسیکل با عمل کاهش به آمین نوع اول و در ادامه برای سنتز ماده رنگزای آزو، آمین نوع اول به نمک دی آزونیم تبدیل می شود. یکی از روش های سنتز نمک دی آزونیم، استفاده از آمین آروماتیک نوع اول و نیتريت سدیم با اسید مایع است. استفاده از اسید مایع برای سنتز نمک دی آزونیم معایبی مانند مشکل های زیست محیطی و عدم بازیافت اسید دارد. در این پژوهش به منظور جایگزین کردن یک کاتالیزور به جای اسیدهای مایع که معایب مورد اشاره را نداشته باشد، کاتالیزور سولفات منگنز هیدروژن انتخاب شد. نمک دی آزونیم بسیار ناپایدار است، به همین علت به سرعت با اضافه کردن گروه های آروماتیک نفتولی یا فنلی واکنش جفت شدن این گروه ها با نمک دی آزونیم صورت گرفت و مواد رنگزای آزو سنتز شدند که این امر با تغییر رنگ شدید مخلوط واکنش همراه بود. برای تأیید تشکیل مواد رنگزای آزو طیف های زیر قرمز تبدیل



طرح ۱: واکنش ۴-نیترو آنیلین و ۲-نفتول به عنوان واکنش بهینه کردن مقدار کاتالیزور منگنز هیدروژن سولفات.



طرح ۲: کارایی سولفات منگنز هیدروژن در سنتز مواد رنگزای آزو.

جدول ۱: واکنش ۴-نیترو آنیلین و ۲-نفتول در حضور کاتالیزور منگنز هیدروژن سولفات.

بازده (%)	زمان (دقیقه)	شرایط	کاتالیزور (گرم)	ردیف
۵۱	۲۵	صفر درجه سانتی گراد	(۳)	۱
۶۹	۲۵	صفر درجه سانتی گراد	(۵)	۲
۶۰	۱۰	دمای محیط	(۳)	۳
۶۷	۱۵	دمای محیط	(۳)	۴
۶۳	۵	دمای محیط	(۵)	۵
۷۸	۱۰	دمای محیط	(۵)	۶
۸۴	۱۵	دمای محیط	(۵)	۷
۸۵	۱۵	دمای محیط	(۶)	۸

جدول ۲: سنتز مواد رنگزای آزو، در حضور کاتالیزور سولفات منگنز هیدروژن در دمای محیط.

ردیف	مواد رنگزای آزو	آمین اولیه	ماده جفت شونده	بازده (%)
۱				۸۶
۲				۸۸
۳				۸۹
۴				۸۷
۵				۸۴
۶				۹۱
۷				۸۵
۸				۸۹
۹				۸۷
۱۰				۸۹
۱۱				۸۶

۴- نتیجه گیری

در این کار پژوهشی برای اولین بار روشی ساده و کارآمد برای سنتز ماده رنگزای آزو از روش جدید دی آزوتنه شدن با استفاده از کاتالیزگر سولفات منگنز هیدروژن ارائه شده است. در این روش از اسید مایع و اسید غلیظ در مرحله سنتز ماده رنگزای آزو استفاده نمی‌شود. روش انجام واکنش ایمن و سبز است و این اهمیت به سزایی دارد، مشکل

آلودگی فاضلاب‌های اسیدی و بازی، با خطرهای همیشگی برای محیط پیرامون، را ندارد. این فاضلاب‌ها با نفوذ در خاک و آب، pH آنها را تغییر می‌دهد که تاثیر نامطلوبی روی درختان و جانوران به دنبال دارد. نمک دی آزونیم با کاتالیزگر سولفات منگنز هیدروژن در محیط آبی به صورت ژل شده و در دمای محیط تا نسبتاً گرم، پایدار باقی مانده است. از ویژگی‌های کاتالیزگر می‌توان به ارزان قیمت بودن، راحتی انتقال، در

تشکر و قدردانی

از دانشگاه جیرفت بخاطر حمایت‌های صورت گرفته تشکر و قدردانی می‌شود. این پروژه در قالب طرح پژوهشی به شماره ۱۲-۹۶-۳۸۱۳ و با بهره‌مندی از اعتبارات پژوهشی دانشگاه جیرفت به انجام رسیده است.

دسترس بودن و روش تهیه آسان آن اشاره کرد. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن، طیف‌های زیرقرمز تبدیل فوربه به صورت قرص، نقطه ذوب، طیف مرئی ماده رنگزای آزو سنتزی بررسی شد که نتایج، صحت ساخت مواد رنگزا را تأیید کرد.

۵- مراجع

1. K. Hunger, Industrial dyes: chemistry, properties, applications, John Wiley & Sons 2007.
2. J. J. Gooding, R. G. Compton, C. M. Brennan, J. H. Atherton, The mechanism of the electro-reduction of some azo dyes. *Electroanal.* 8(1996), 519-523.
3. M. S. Masoud, A. E. Ali, M. A. Shaker, M. A. Ghani, Solvatochromic behavior of the electronic absorption spectra of some azo derivatives of amino pyridines. *Spectrochim. Acta A.* 60(2004), 3155-3159.
4. M. H. Habibi, A. Hassanzadeh, A. Zeini-Isfahani, Spectroscopic studies of solophenyl red 3BL polyazo dye tautomerism in different solvents using UV-visible, ¹H NMR and steady-state fluorescence techniques. *Dyes Pigm.* 69(2006), 93-101.
5. S. Pricelius, C. Held, S. Sollner, S. Deller, M. Murkovic, R. Ullrich, M. Hofrichter, A. Cavaco-Paulo, P. Macheroux, G. M. Guebitz, Enzymatic reduction and oxidation of fibre-bound azo-dyes. *Enzyme Microb. Tech.* 40(2007), 1732-1738.
6. O. Taqatqa, H. Al Attar, Spectroscopic ellipsometry investigation of azo dye and azo dye doped polymer. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 37(2007), 61-64.
7. A. Eşme, S. G. Sağdıç, Molecular structures, spectroscopic (FT-IR, NMR, UV) studies, NBO analysis and NLO properties for tautomeric forms of 1,3-dimethyl-5-(phenylazo)-6-aminouracil by density functional method. *Spectrochim. Acta. A.* 188(2018), 443-455.
۸. ب. اکبری، م. ابراهیم علیا، بررسی مواد رنگزای آلی مورد استفاده در اسباب بازی‌ها: کاربردها و روش‌های شناسایی. نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ. ۲(۱۳۹۲)، ۴۵-۳۷.
9. G. J. Mohr, New chromoreactands for the detection of aldehydes, amines and alcohols, *Sensor. Actuat. Chem.* 90(2003), 31-36.
10. G. Kaupp, A. Herrmann, J. Schmeyers, Waste-free chemistry of diazonium salts and benign separation of coupling products in solid salt reactions. *Chem-Eur. J.* 8(2002), 1395-1406.
11. S. Bondock, H. El-Azap, E. E. M. Kandeel, M. A. Metwally, Eco-friendly solvent-free synthesis of thiazolypyrazole derivatives. *Monatsh. Chem. Chem. Mon.* 139(2008), 1329.
12. G. Kaupp, Mohamed A. Metwally, Fathy A. Amer, E. Abdelatif, Quantitative gas-solid diazotization of 3-aminopyrazolo [3,4-b]pyridine derivatives and azo dye syntheses by means of solid-solid reactions. *Eur. J. Org. Chem.* 2003(2003), 1545-1551.
13. A. Zarei, A. R. Hajipour, L. Khazdooz, B. F. Mirjalili, A. Najafi Chermahini, Rapid and efficient diazotization and diazo coupling reactions on silica sulfuric acid under solvent-free conditions. *Dyes Pigm.* 81(2009), 240-244.
14. H. A. Dabbagh, A. Teimouri, A. N. Chermahini, Green and efficient diazotization and diazo coupling reactions on clays. *Dyes Pigm.* 73(2007), 239-244.
15. R. G. Harris, J. D. Wells, B. B. Johnson, Selective adsorption of dyes and other organic molecules to kaolinite and oxide surfaces. *Colloid. Surf. A.* 180(2001), 131-140.
16. G. R. Srinivasa, K. Abiraj, D. C. Gowda, The synthesis of azo compounds from nitro compounds using lead and triethylammonium formate. *Tetrahedron Lett.* 44(2003), 5835-5837.
17. Y. Moglie, C. Vitale, G. Radivoy, Synthesis of azo compounds by nanosized iron-promoted reductive coupling of aromatic nitro compounds. *Tetrahedron Lett.* 49(2008), 1828-1831.
۱۸. اکبری، ع. ح. بامنیری، ع. شایانفر، سنتز رنگینه‌های دندان‌های آزو با استفاده از بستر نانوسیلیکا کرومیک اسید. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۵(۱۳۹۰)، ۳۴-۲۹.
19. N. G. Khaligh, Telescopic synthesis of azo compounds via stable arenediazonium bis(trifluoromethane)sulfonimide salts by using tert-butyl nitrite. *Dyes Pigm.* 139(2017) 556.
20. J. Isaad, A. El Achari, Synthesis and spectroscopic characterization of azoic dyes based on pyrazolone derivatives catalyzed by an acidic ionic liquid supported on silica-coated magnetite nanoparticle. *J. Mol. Struct.* 1154 (2018) 557-564.
21. H. Kaur, S. M. Lim, K. Ramasamy, M. Vasudevan, S. A. A. Shah, B. Narasimhan, Diazenyl schiff bases: Synthesis, spectral analysis, antimicrobial studies and cytotoxic activity on human colorectal carcinoma cell line (HCT-116). *Arab. J. Chem.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.004>.
۲۲. ع. مرادی روفچاهی، م. ر. یزدانبخش، سنتز جفت شونده‌های آنولی ۶-هالو-۴-هیدروکسی-۲-کینولون و مواد رنگزای آزوی جدید بر پایه آنها. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۴(۱۳۸۹)، ۹۰-۸۳.
۲۳. ل. زارع‌فکری، م. نیک‌پسند، سنتز بیس کومارینیل متان‌های دارای اتصال آزو با استفاده از مایع یونی [DBU]OAC و در دمای اتاق. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۱۱(۱۳۹۶)، ۱۴۳-۱۳۷.
۲۴. ع. مرادی روفچاهی، سنتز تعدادی از مواد رنگزای آزوی جدید مشتق شده از ۶، ۸-دی‌کلرو-۴-هیدروکسی کینولین (۱H)-ان: تعیین ساختار، حلال پوشی و خواص طیف‌سنجی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۱۱(۱۳۹۶)، ۲۰۳-۲۱۳.
25. A. Stiewe, E. Kemnitz, S. Troyanov, Crystal structures of manganese hydrogen sulfates: Mn(HSO₄)₂. Mn(HSO₄)₂.H₂O and Mn(HSO₄)₂(H₂SO₄)₂. *Z. Krist.* 213(1998), 654-658.
26. H. Eshghi, M. Rahimizadeh, A. Javadian-Saraf, M. Hosseini, Nano-manganese hydrogen sulfate as a novel catalyst for the anti-diastereoselective Mannich reaction in water. *Res. Chem. Intermediat.* 41(2015), 5049-5058.
27. M. Hozjati-Rad, H. Eshghi, S. M. Seyyedi, M. Rahimizadeh, F. Eshkil, K. Lamei, One-pot three-component kinetic controlled and syn-diastereoselective Mannich reaction of unfunctionalized ketones in water catalyzed by nano-manganese hydrogen sulfate particles. *J. Iran. Chem. Soc.* 13(2016), 1105-1114.