

سنتز رنگهای دی آزو در دمای اتاق با استفاده از سلولز سولفوریک اسید

فیروزه نعمتی^{*}، سارا قدیم عزیزاده و علی الهام پور

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۳/۱۱

تاریخ تصحیح: ۹۲/۰۲/۲۴

تاریخ دریافت: ۹۱/۱۲/۱۲

چکیده:

در این تحقیق سنتز رنگهای دی آزو با استفاده از روش جدیدی مورد بررسی قرار گرفته است. در این روش از سلولز سولفوریک اسید به عنوان منبع پروتون برای تولید نمک دی آزونیم استفاده و آنیون حاصله در کنار نمک دی آزونیم ($ArN_2^+ - O_3SO^- - Cellulose$) سبب پایداری این نمک در دمای محیط و همچنین موجب عدم استفاده از اسیدهای خطرناک می شود. از طرف دیگر تولید نمکهای دی آزونیم در شرایط بدون حلال و با ساییدن و مخلوط نمودن آمین، سدیم نیتريت و سلولز سولفوریک اسید در هاون صورت گرفته است. در مرحله بعدی حلقه های بنزنی فعال به مخلوط موجود در هاون اضافه و با ساییدن مجدد واکنش جفت شدن انجام می شود. بدین ترتیب با استفاده از سلولز سولفوریک اسید رنگهای دی آزو با استخلافهای گوناگون در دمای محیط و فشار معمولی، در یک ظرف، با راندمان بالا و زمان کوتاه تولید می گردد.

واژگان کلیدی: نمک دی آزونیم، سلولز سولفوریک اسید، رنگ دی آزو، شرایط بدون حلال

۱- مقدمه:

نمکهای دی آزونیم به عنوان حدواسط در سنتزهای شیمی آلی دارای کاربردهای فراوانی می باشند. نمک دی آزونیم می تواند از طریق واکنش جانشینی که منجر به حذف N_2 می شود یا واکنشهای جفت شدن که با کربن و یا هترو اتم صورت می گیرد در سنتز انواعی از ترکیبات مانند: داروها، رنگها و ... مورد استفاده قرار می گیرند [۱]. یکی از مهم ترین کاربردهای این نمکها در جهت سنتز رنگهای دی آزو می باشد. این رنگها تقریباً ۳۵٪ از کل مجموع تولید مواد رنگزای سنتزی را در جهان شکل می دهند این گروه از رنگها بزرگترین دسته از مواد رنگزای آلی می باشند [۲]. رنگهای دی آزو دارای یک یا بیشتر از گروه رنگزای^۱ آزو ($-N=N-$) می باشد. این گروه رنگزا به اتمهای کربن با هیبرید SP^2 متصل می باشد.

معمولاً رنگهای دی آزو را طی دو مرحله تولید می کنند؛ مرحله اول واکنش دی آزوتاسیون: که از آمین آروماتیک نوع اول، اسید معدنی آبی مانند HCl و سدیم نیتريت (به عنوان منبع تولید یون نیتروزونیوم (NO^+)) در حمام آب-یخ مخلوط می گردد، و تولید نمک دی آزونیم را می کند، این نمک در دمای محیط ناپایدار است به همین علت در دمای $5-0^\circ C$ تولید می شود. مرحله دوم واکنش جفت شدن: در این مرحله جفت شوندهها بلافاصله بعد از تشکیل نمک دی آزونیم به محلول واکنش اضافه می گردند زیرا نمک دی آزونیم حتی در دمای پایین نیز به تدریج تجزیه می شوند. جفت شونده برای اینکه

fnemati_1350@yahoo.com

^{*} نویسنده مسوول: استادیار شیمی آلی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

^۱ Chromophore

بتواند در واکنش جانشینی الکتروفیلی شرکت کند و به نمک دی آزونیم متصل گردد باید دارای حلقه‌های آروماتیک فعال و یا گروه‌های نوکلئوفیلی فعالی باشد [۳].

محققان در کارهای تحقیقاتی در سنوات اخیر با توجه به مباحث شیمی سبز، به دنبال روشهایی برای سنتز مواد با اثرات منفی کمتر بر روی محیط زیست هستند به همین علت استفاده از اسیدهای جامد به علت حمل و نقل آسان، کاهش خوردگی راکتور و ظروف، جداسازی آسان از مخلوط واکنش و همچنین جلوگیری از به وجود آمدن پساب‌های به شدت اسیدی به عنوان یک سیستم ناهمگن در واکنش‌های شیمی آلی در کارهای تحقیقاتی و صنعتی مورد توجه قرار گرفته است [۴].

اخیراً نتایج چندین پژوهش در زمینه‌ی تولید نمک‌های دی آزونیم با استفاده از اسیدهای جامد حجیم، منتشر گردیده است، این نتایج نشان می‌دهد که اسیدهای جامد حجیم می‌توانند با آزاد کردن پروتون سبب انجام واکنش دی آزوتاسیون شوند، از طرف دیگر آنیون حجیم حاصله از این اسیدها در کنار نمک دی آزونیم سبب پایداری آن در دمای محیط می‌شود. از جمله پایداری نمک دی آزونیم به وسیله‌ی آنیون حجیم توسیلات حاصل از پاراتولوئن سولفوریک توسط گروهی از پژوهشگران [۵] و یا استفاده از سیلیکا سولفوریک اسید توسط گروهی دیگر از پژوهشگران [۶] و همچنین زارعی و همکارانش از سیلیکا سولفوریک اسید [۷] و میر جلیلی و همکارانش از $\text{BF}_3 \cdot \text{SiO}_2$ [۸]، برای تولید رنگ آزو نیز استفاده کردند.

تحقیق حاضر به منظور بررسی تولید و پایداری نمک‌های دی آزونیم با استفاده از سلولز سولفوریک اسید و واکنش‌های مربوط به آن است [۹،۱۰] و هدف آن امکان انجام واکنش جفت شدن برای تولید رنگ آزو تحت شرایط بدون حلال می‌باشد. سلولز سولفوریک اسید به عنوان یک اسید جامد دارای مزایایی از جمله زیست تخریب پذیر بودن، مقرون به صرفه، دارای قابلیت بازیافت و منطبق با تئوری شیمی سبز است.

۲- روش تجربی:

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها:

مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت‌های مرک، فلوکا و آلدریچ تهیه شده است که به این شرح است: سلولز، کلرو سولفونیک اسید، متانول، استون، نرمال هگزان، اتیل استات، سدیم نیتريت، انواع مشتقات آمین و فنول‌ها. این مواد بدون خالص سازی بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

جهت پیگیری روند واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) با صفحات آلومینیومی و سیلیکاژل F254 60 و همچنین لامپ فرابنفش استفاده شده است. نقاط ذوب ترکیبات سنتز شده با دستگاه اندازه‌گیری نقطه ذوب مدل Electrothermal 9100 اندازه گیری و به صورت تصحیح نشده گزارش شده است. طیف‌های IR به وسیله دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز Shimadzu مدل 8400-S با استفاده از قرص KBr ثبت گردیده است. طیف‌های ^1H NMR با دستگاه Bruker

Avance 3-400 MHz با استفاده از TMS به عنوان استاندارد داخلی و در حلال $CDCl_3$ در دمای $25-20^\circ C$ به دست آمده است. برای تعیین ویژگی‌های رنگی ماده رنگزای دی آزو از دستگاه اسپکتروفوتومتری UV-VIS SHIMADZU 1650PC دو پرتویی استفاده شده است.

۲-۲- تهیه و بازیابی سلولز سولفوریک اسید:

سلولز سولفوریک اسید (CSA) طبق گزارش احمد شعبانی و همکارانش تهیه شد [۱۲]. بعد از اتمام واکنش و جدا کردن ترکیبات آلی، سلولز سولفوریک اسید بازیابی شد بدین منظور در ابتدا CSA را با اتانول و متانول شستشو گردید، سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای $70^\circ C$ قرار داده شد تا کاملاً خشک گردد. کاتالیزور بازیابی شده ۳ بار دیگر برای واکنش فوق استفاده شد که توانست بدون تغییر معنی داری در کاهش فعالیت CSA واکنش انجام شود.

۲-۳- روش عمومی سنتز رنگ‌های آزو:

در ابتدا با ساییدن آریل آمین (۲ میلی مول) و سلولز سولفوریک اسید (۱/۵ گرم) به همراه چند قطره آب در یک هاون، مخلوط همگنی به دست آمد. آنگاه به مخلوط حاصل، سدیم نیتريت (۲ میلی مول) افزوده و به مدت ۲-۳ دقیقه به آرامی ساییده گردید. به وسیله تست بتا نفتول وجود نمک دی آزونیم اثبات گردید. مخلوط واکنش با عامل جفت شدن به مدت ۱۰-۲۰ دقیقه واکنش داد. پیشرفت واکنش با استفاده از روش TLC ردیابی شد. بعد از کامل شدن واکنش، مخلوط موجود در استون (۱۰ میلی لیتر) حل گردید و با صاف کردن از سلولز سولفوریک اسید جدا گردید، سپس ۳ بار دیگر با استون (۱۰ میلی لیتر) شستشو صورت گرفت. محلول زیر صافی تبخیر گردید و جامدات باقی مانده با اتانول و آب نوبلور شد. رنگ‌های دی آزو به دست آمده دارای راندمان بالا (۹۸-۸۰ درصد) و زمان واکنش کوتاه (۳۵-۲۰ دقیقه) می‌باشد. در جدول ۱ نتایج کلی مراحل سنتز رنگ آزو با انواع استخلافات گزارش شده است.

۲-۴- برخی داده‌های طیفی و فیزیکی محصولات نمایش داده شده:

جدول ۱، ردیف ۸:

3434, 3031, 1617, 1447, 1207, 1261, 839, 751. IR (KBr) cm^{-1} :

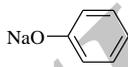
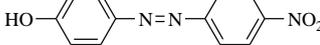
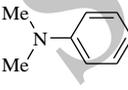
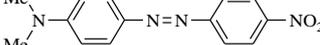
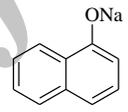
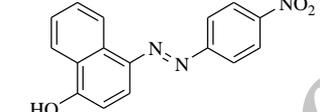
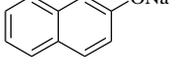
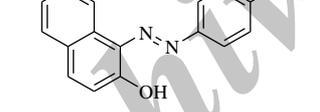
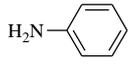
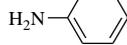
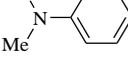
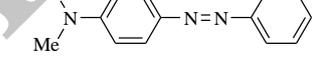
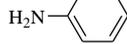
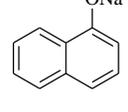
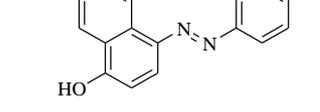
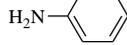
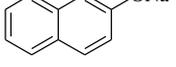
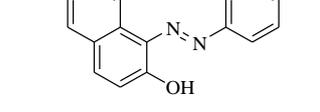
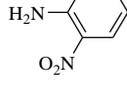
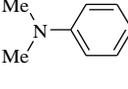
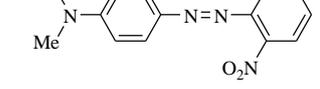
1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 16.31 (s, 1H, O-H); 8.59 (d, 1H, $J = 8.4Hz$, Ar-H); 7.8 (s, 1H, Ar-H); 7.6 (s, 1H, Ar-H); 7.4 (s, 1H, Ar-H); 7.64-7.57 (m, 2H, Ar-H); 8.59 (t, 2H, $J = 7.52Hz$, Ar-H); 7.43 (t, 1H, $J = 7.6 Hz$, $J = 1.2 Hz$, Ar-H); 7.34 (t, 1H, $J = 7.6Hz$, Ar-H); 6.9 (d, 1H, $J = 9.2$, Ar-H); 172.19, 144.69, 140.19, 133.61, 130.08, 129.63, 128.92, 128.66, ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 128.07, 127.43, 125.77, 124.92, 121.74, 118.56.

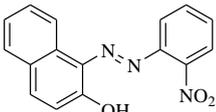
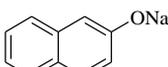
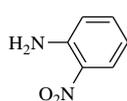
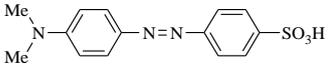
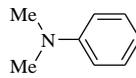
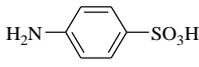
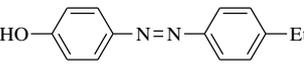
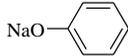
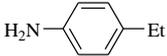
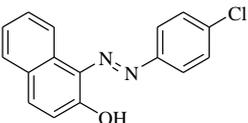
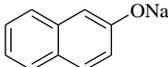
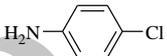
جدول ۱، ردیف ۹:

3030, 1610, 1553, 1410, 1335. IR (KBr) cm^{-1} :

7.90 (d, 2H, $J = 9.2\text{Hz}$, Ar-H); 7.87 (d, d, 1H, $J = 4\text{Hz}$, $J = 1.2\text{Hz}$ Ar- : ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ H); 7.74 (d, d, 1H, $J = 4\text{Hz}$, $J = 1.2\text{Hz}$ Ar-H); 7.64 (t, d, 1H, $J = 4\text{Hz}$, $J = 1.2\text{Hz}$, Ar-H); 7.47 (t, d, 1H, $J = 4\text{Hz}$, $J = 1.2\text{Hz}$, Ar-H); 6.76 (d, 2H, $J = 9.2\text{Hz}$, Ar-H); 3.14 (s, 6H, Me)
 : 40.31, 76.74, 77.06, 77.26, 77.38, 111.41, 118.56, 123.82, 126.17, ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 128.60, 132.71, 143.76, 146.00, 147.24, 153.26

جدول ۱. سنتز رنگ‌های آزو با استفاده از سلولز سولفوریک اسید در دمای اتاق

ردیف	آریل آمین	معرف کوپل شونده	زمان (دقیقه)	محصول	محصول °C [مرجع]	بازده (%)
۱			۲۵		۲۰۷-۲۱۰ [۱۳]	۹۸
۲			۲۰		۲۱۸-۲۲۲ [۱۳]	۹۵
۳			۲۸		۲۷۰ [۱۳]	۹۰
۴			۲۰		۲۴۷-۲۵۰ [۱۴]	۹۰
۵			۳۰		۱۹۸-۲۰۳ [۱۵]	۸۵
۶			۲۰		۱۱۰-۱۱۳ [۱۶]	۸۰
۷			۲۵		۱۱۵-۱۲۰ [۱۷]	۹۸
۸			۲۰		۱۳۰-۱۳۱ [۱۳]	۹۰
۹			۲۰		۱۳۰-۱۳۲ [۱۳]	۸۵

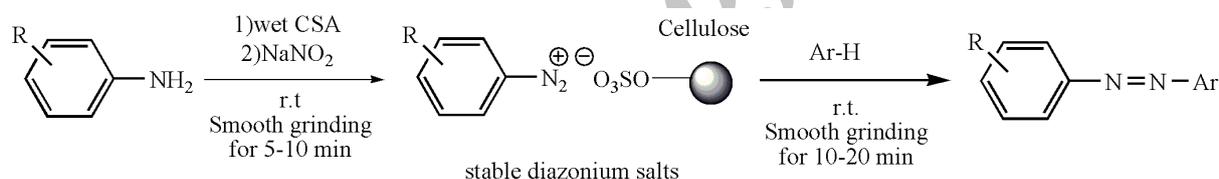
۸۰	۲۸۰-۲۸۲ [۱۴]		۲۸			۱۰
۹۱	۳۰۰-۳۰۳ [۱۸]		۳۵			۱۱
۸۳	۷۶-۷۹ [۸]		۲۰			۱۲
۸۸	۷۵ [۸]		۲۷			۱۳

(آ) زمان گزارش شده برای واکنش مجموع زمان دی آزوتی شدن و جفت شدن می باشد.

۳- بحث و نتیجه گیری:

در این پژوهش با استفاده از سلولز سولفوریک اسید، رنگ‌های دی آزو در دمای اتاق، بدون استفاده از حلال و با راندمان

بالا سنتز شده است (شکل ۱).

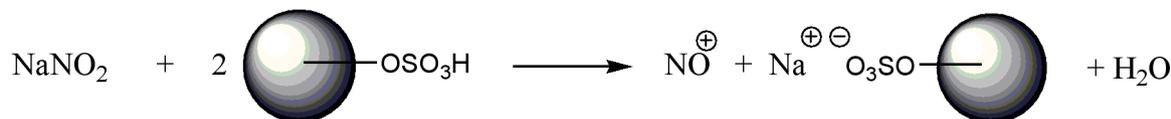


شکل ۱. سنتز رنگ‌های آزو در حضور سلولز سولفوریک اسید

معمولاً تولید و نگهداری نمک دی آزونیم در دمای $0-5^{\circ}\text{C}$ صورت می‌گیرد زیرا این نمک در دمای محیط ناپایدار بوده و در این شرایط تجزیه می‌شود، همچنین در واکنش دی آزوتی شدن از اسیدهای معدنی مایع قوی و خطرناک و حتی در بعضی موارد از فشار بالا استفاده می‌گردد. خوردگی رآکتور و ظروف مربوطه و دشواری تامین شرایط فوق برای به وجود آوردن محیط مناسب جهت واکنش منجر به صرف هزینه‌های زیاد می‌شود. در این پژوهش سعی بر آن بوده که معایب مذکور در واکنش سنتز رنگ‌های دی آزو برطرف گردد. در مرحله اول سنتز رنگ‌های دی آزو، سلولز سولفوریک اسید که کارایی مطلوبش را در تولید و نگهداری نمک دی آزونیم در دمای محیط نشان داده است [۹-۱۱] با آریل آمین و سدیم نیتريت به همراه چند قطره آب در هاون ساییده گردید تا نمک دی آزونیم تولید شود. استفاده از سلولز سولفوریک اسید به عنوان اسید جامد نسبت به نوع مایع آن دارای مزایای فراوانی از جمله امکان بازیابی اسید، زیست تخریب پذیر بودن، مقرون به صرفه بودن و فرآیند جداسازی آسان‌تر را به همراه دارد

آنچه سبب پایداری نمک دی آزونیم در این پژوهش می‌گردد شامل مراحل ذیل است:

۱. نتیجه‌ی ساییدن سلولز سولفوریک اسید با آمین و سدیم نیتريت در هاون به همراه چند قطره آب، آزاد شدن H^+ در محیط واکنش و در نتیجه‌ی تولید یون نیتروزونیوم (NO^+) (شکل ۲) و سپس تشکیل نمک دی آزونیم است، آب تولید شده در واکنش در ادامه سبب پیشرفت واکنش می‌شود.



شکل ۲. تولید یون نیتروزونیوم در حضور سلولز سولفوریک اسید

۲. آنیون حجیم حاصله از سلولز سولفوریک اسید در کنار نمک دی آزونیم سبب پایداری آن در دمای محیط می‌شود [۶]. نتیجه‌ی این پایداری عدم احتیاج به کنترل دمایی است که انجام واکنش را در شرایط ساده‌تر و آسان‌تر امکان پذیر می‌کند. برای سنتز نمک دی آزونیم، انواعی از آمین‌ها شامل گروه‌های الکترون کشنده، الکترون دهنده و یا هالوژن‌ها به کار می‌رود، این ترکیبات در جدول ۱ آورده شده است.

در مرحله‌ی دوم سنتز رنگ‌های دی آزو، عامل جفت شدن، در همان ظرف (هاون) به نمک دی آزونیم اضافه و مانند مرحله‌ی اول با عمل ساییدن ادامه‌ی واکنش انجام می‌شود، در نتیجه کل واکنش سنتز رنگ‌های دی آزو در یک ظرف صورت گیرد که مزیت راحتی و سادگی انجام واکنش را در پی دارد. وقتی که از عامل‌های جفت شدن فنل، ۱- یا ۲- نفتول استفاده شود راندمان محصولات کم است به همین علت از نمک آنها یعنی یون‌های سدیم فنوکسید و سدیم نفتوکسید استفاده گردید، زیرا در این حالت حلقه‌ی آروماتیک فعال تر بوده و محصولات با راندمان بالاتری به دست می‌آید.

بهینه‌سازی واکنش برای مقادیر مختلف سلولز سولفوریک اسید در واکنش مدل دی آزوته شدن ۴- نیترو آنیلین و سپس جفت شدن نمک دی آزونیم حاصل با آنیلین انجام گردید که بهترین راندمان برای مقدار ۱/۵ گرم سلولز سولفوریک اسید به دست آمد.

نتایج کلی دو مرحله‌ی سنتز رنگ‌های دی آزو که در جدول ۱ آورده شده است، مقایسه بین انواعی از مشتقات آنیلین شامل گروه‌های الکترون کشنده و یا الکترون دهنده و همچنین بین معرف‌های جفت شونده گوناگون شامل حلقه‌های N و $-N$ دی متیل بنزن آمین، فنوکسید و نفتوکسیدها نشان داد که فرآیند واکنش سنتز رنگ دی آزو می‌تواند بدون تغییر معنی داری بر زمان واکنش و راندمان محصولات انجام شود و محصولاتی با درصد بازده خوب تا عالی (۹۸-۸۰ درصد) و زمان واکنش کم (۳۵-۲۰ دقیقه) به دست آورد.

برای اثبات محصولات سنتزی از داده‌های اسپکتروسکوپی ^{13}C NMR، 1H و IR و همچنین مقایسه‌ی نقطه ذوب محصول با نقطه ذوب مقالات استفاده شده است.

۴- خلاصه:

به طور خلاصه در این پژوهش سنتز رنگ‌های دی آزو با استفاده از سلولز سولفوریک اسید در دمای اتاق، بدون استفاده از حلال و به روشی ساده انجام و گزارش شده است. از دیگر مزیت‌های این روش، زمان واکنش کوتاه، درصد بازده بالا، فرآیند تمیز، جداسازی آسان، سادگی روش و شرایط سبز واکنش می‌باشد.

۵- تقدیر و تشکر:

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه سمنان صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۷- مراجع:

- [1] K. Hunger, *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, (2003).
- [2] Z. Sseferoglu and N. Ertan, *Russ. J. Org. Chem.* **43** (2007) 1035.
- [3] H. Zollinger, *Azo and diazo chemistry: aliphatic and aromatic compounds*, Interscience Publishers, (1961)
- [4] P. Salehi, M. Ali Zolfigol, F. Shirini and M. Baghbanzadeh, *Curr. Org. Chem.* **10** (2006) 1.
- [5] V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim and K.-W. Chi, *Org. Lett.* **10** (2008) 3961.
- [6] A. Zarei, A. R. Hajipour and L. Khazdooz, *Synthesis* (2009) 941.
- [7] A. Zarei, A. R. Hajipour, L. Khazdooz, B. F. Mirjalili and A. Najafi Chermahini, *Dyes and Pigments*, **81** (2009) 240.
- [8] B.F. Mirjalili, A. Bamoniri and A. Akbari, *Curr. Chem. Lett.* **1** (2012) 109.
- [9] F. Nemati and A. Elhampour, *J. Chem. Sci.* **124** (2012) 889.
- [10] F. Nemati and A. Elhampour, *Scientia Iranica* **19** (2012) 1594.
- [11] F. Nemati and A. Elhampour, *J. Appl. Chem.* **7** (2012) 29.
- [12] A. Shaabani, A. Rahmati and Z. Badri, *Catal. Commun.* **9** (2008) 13.
- [13] H. Valizadeh and A. Shomali, *Dyes and Pigments* **92** (2012) 1138.
- [14] M.J.D Long, H. J. Prochaska and P. Talalay, *Med. Sci.* **83** (1986) 787.
- [15] M. L. Rahman, C. Tschierske, M. Yusoff and S. Silong, *Tetrahedron Lett.* **46** (2005) 2303.
- [16] H. Valizadeh, M. Amiri, A. Shomali and F. Hosseinzadeh, *J. Iran. Chem. Soc.* **8** (2011) 495.
- [17] M. I. Velasco, C. O. Kinen, R. Hoyos de Rossi and L. I. Rossi, *Dyes and Pigments* **90** (2011) 259.
- [18] Q. Zhang, S. Zhang, S. Liu, X. Ma, L. Lu and Y. Deng, *Analyst*, **136** (2011) 1302.