

سنتز ماده رنگزای دیسپرس N- پروپیل نفتالیمید-۴-آزو- بتا- نفتل

علیرضا خسروی*^۱، سیامک مرادیان^۲، کمال‌الدین قرن‌جیگ^۳

- ۱- عضو هیات علمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر
- ۲- عضو هیات علمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر
- ۳- عضو هیات علمی پژوهشکده صنایع رنگ ایران

چکیده

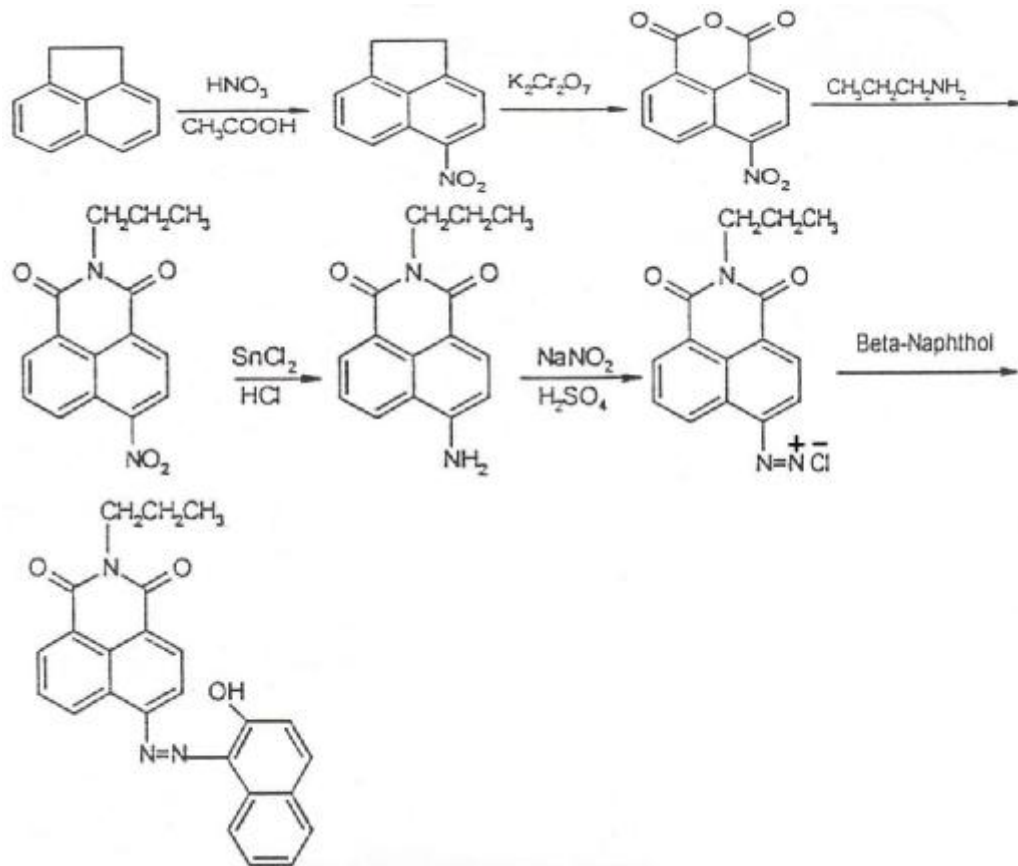
در این مقاله سنتز ماده رنگزای دیسپرس N- پروپیل نفتالیمید-۴-آزو- بتا- نفتل مورد بررسی قرار گرفته است. بدین منظور آسفیتین که یک ماده اولیه است، نیترودار شده و پس از فرآیندهای مختلف از قبیل اکسیداسیون، آمین‌دار کردن، احیاء، دی‌آزوتاسیون و کویلینگ ماده رنگزای دیسپرس سنتز شده است. ماده رنگزای به دست آمده بر روی الیاف پلی‌استر بکار برده شده و خواص نوری آن مورد بررسی قرار گرفته است. در ضمن برای شناسایی مواد واسطه به دست آمده و ماده رنگزای نهائی از روشهای آنالیز دستگاهی FTIR، DSC، H-NMR و UV-Vis استفاده شده است. این ماده رنگزا دارای ثبات نوری ۶-۵، ثبات شستشویی ۵ و ثبات تصعیدی ۲۱۰°C می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ماده رنگزای دیسپرس، مواد رنگزای نفتالیمید، دی‌آزوتاسیون، کویلینگ، ۴-آمینو-N- پروپیل نفتالیمید.

مقدمه

کارهای عملی بر روی نفتالیمیدها و مشتقاتشان برای ارزیابی نقش آن‌ها به عنوان مواد واسطه جهت تهیه مواد رنگزا در سالیان متمادی انجام شده است [۱-۵]. ترکیبات وابسته دیگر مانند هتروسیکلیک‌های مشتق شده از نفتالیمیدها، فنیل آزو فتالیمید، و ۸،۱-انیدرید نفتالیک‌ها نیز بررسی شده‌اند [۶-۷]. این ترکیبات برای استفاده در تهیه مواد رنگزای دیسپرس، مواد رنگزا برای الیاف پلیمری، مواد رنگزای آسیدی، مواد رنگزا برای ترکیبات پلیمری و مواد رنگزایی که قابل پلیمر شدن هستند، بررسی شده‌اند. مطالعه مروری و بررسی کارهای تجربی انجام شده نشان داده است که کاوش بر روی کارهای عملی مشتقات نفتالیمید گستره وسیعی دارد. نفتالیمیدها به روشهای مختلف بررسی و سنتز شده‌اند تا مصرفشان به عنوان مواد واسطه برای تهیه مواد رنگزا جهت رنگزایی الیاف مصنوعی و طبیعی و همچنین ترکیبات پلیمری مطالعه شوند. مشتقات N- متیل نفتالیمید و آزوبنزن به وسیله بررسی طیف‌های جذب مرئی آن‌ها در DMF در مقایسه با مشتقات فنیل آزو بنزن مشابه آن برای تولید یکسری مواد رنگزای دیسپرس به کار برده شده‌اند [۸]. ساختار و خواص مواد رنگزای نفتالیمید مشتق شده از پیرازولون‌ها نیز به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این بررسی، نتایج کاربرد مشتقات N- متیل و سولفوآمینو نفتالین‌ها، ۳،۴-آمینو نفتالیمیدها را به عنوان ترکیبات جزء دی‌آزو و مشتقات ۱- فنیل-۳- متیل-۵- پیرازولون را به عنوان اجزاء کوپلر مورد آزمایش قرار داده است [۹]. خواص فلورسنسی مشتقات نفتالیک و انیدریدهایش نیز بحث شده‌اند [۱۰]. تحقیق دیگری بر روی مشتقات آمینو-۱،۸-انیدرید نفتالیک و مواد رنگزای مشتق شده از آن برای الیاف پلیمری مصنوعی انجام شده است [۱۱].

در این مقاله برای اولین بار سنتز یک ماده‌رنگزای دیسپرس جدید بر پایه نفتالیمید مورد بررسی قرار گرفته و ماده‌رنگزای سنتز شده برای رنگریزی الیاف پلی‌استر به کار رفته است. فرآیند سنتز این ماده‌رنگزا در شکل ۱ نشان داده شده است.



تجربیات

۱- سنتز ۵- نیترو آسفنتین: ۱۵/۴ گرم آسفنتین در ۶۰ گرم اسیداستیک حل شده و همراه با همزدن شدید تا دمای اتاق سرد شد. به این مخلوط، ۱۰/۸ گرم در دمای ۲۶-۲۲°C اسید نیتریک به تدریج اضافه شده و واکنش به مدت یک ساعت ادامه یافت. دمای مخلوط واکنش به ۷۰°C افزایش یافت و سپس سرد شد. کریستال‌های حاصل صاف شده و ابتدا با مخلوطی از اسیداستیک و آب و سپس با آب شستشو داده شد. این کریستال‌ها با اتانول ری کریستالیزه گردید.

۲- سنتز ۴- نیترو- ۸،۱- انیدرید نفتالیک: ۱۷/۹۱ گرم ۵- نیتروآسفنتین در ۱۸۸/۱ml اسیداستیک حل شده و به آن ۱۱۲/۷۷ گرم دی‌کرومات پتاسیم به آرامی در دمای ۶۵-۷۰°C اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت تحت ریفلاکس قرار گرفت. پس از پایان واکنش، ۹۰۰ml آب اضافه شد. رسوب بدست آمده با اسیدسولفوریک رقیق همزده و صاف گردید. جامد حاصل با کربنات سدیم ۱۰٪ جوشانده و صاف شد. محلول زیرصافی با اسیدکلریدریک اسیدی شده و جامد زردرنگ جدا گردید. محصول بوسیله اسیدنیتریک ری کریستالیزه شد.

۳- سنتز ۴- نیترو-۹(N)- پروپیل نفتالیمید: محلولی از ۱۹/۴۴ گرم ۴- نیترو-۸،۱- انیدرید نفتالیک در ۴۰ml اتانول تهیه شد و به آن ۰/۸ گرم پروپیل آمین اضافه گردید و به مدت یکساعت تحت ریفلاکس قرار گرفت. در پایان واکنش مخلوط بداخل آب ریخته و صاف شد. محصول با اتانول ری کریستالیزه گردید.

۴- سنتز ۴- آمینو-۹-N- پروپیل نفتالیمید: مخلوطی از ۱/۱۳۶ گرم ۴- نیترو-۹- پروپیل نفتالیمید و ۳/۸ گرم کلرید قلع و ۲۰ ml اتانول و ۵ ml اسید کلریدریک غلیظ به مدت دو ساعت تحت ریفلاکس قرار گرفت. مخلوط واکنش سرد شده و بداخل ۱۰۰ ml آب ریخته شد. رسوب صاف شده و با اتانول ری کریستالیزه گردید.

۵- سنتز N- پروپیل نفتالیمید -۴- آزو- بتا- نفتل: یک گرم ۴- آمینو N- پروپیل نفتالیمید در مدت بیش از ۳۰ min به نیتروزیل سولفوریک اسید در دمای ۱۰°C اضافه شد. برای تهیه نیتروزیل سولفوریک اسید از ۰/۲۸ گرم نیتريت سدیم و ۲/۵ ml اسیدسولفوریک ۹۸٪ استفاده شد. دی آزوتاسیون به مدت سه ساعت در دمای ۱۰°C ادامه یافت. ۰/۵۷ گرم بتا - نفتل در ۱۴/۶ ml اتانول حل شد. در طی زمان ۲۵ دقیقه محلول نمک دی آزونیوم به جزء کوپلر اضافه شده و واکنش به مدت دو ساعت ادامه یافت. مخلوط واکنش به ۱۰۰ ml آب اضافه شده و صاف شد. محصول بالای صافی با اتانول شستشو داده شد.

۶- آنالیز و شناسایی: جهت آنالیز و شناسایی نمونه‌های سنتز شده از روشهای آنالیز دستگاهی (DSC (Dupont 2000)، FTIR(Nicolet)، H-NMR (90mhz, Jeol)، UV-Vis(Double beam, cecil)، استفاده شد. ضمناً خواص نوری کالای رنگرزی شده با اسپکتروفتومتری انعکاسی (Macbeth) اندازه گیری شد.

نتایج و بحث

متداولترین ماده اولیه برای تهیه مواد رنگزا بر پایه نفتالیمید، آسفنتین می‌باشد. برای تهیه نفتالیمیدها می‌توان آسفنتین را اکسید نمود تا انیدرید نفتالیک بدست آید. در روش دیگر می‌توان آسفنتین استخلاف یافته را اکسید نمود. وقتی که آسفنتین با اسیدنیتريك در حضور اسیداستیک در دمای اتاق واکنش دهد، محصول اصلی ۵- نیترو آسفنتین است ولی اگر انیدرید نفتالیک نیترودار گردد محصول اصلی ۳- نیتروانیدریدنفتالیک می‌باشد [۱۲]. زیرا گروه های -CH₂ در آسفنتین هدایت کننده موقعیت ارتو و پارا می‌باشند. در حالی که حضور گروه های کربنیل در انیدرید نفتالیک منجر به ایجاد ایزومر متا می‌شوند. لذا در تهیه ۴- نیتروانیدرید نفتالیک، ابتدا آسفنتین نیترودار گردید و محصولی با کریستال های سوزنی شکل و به رنگ زرد به دست آمد. راندمان واکنش ۸۸/۶٪ و نقطه ذوب آن ۱۰۲-۱۰۱°C بود. مشخصات FTIR نمونه سنتز شده به شرح زیر بدست آمد.

$u_{max} (cm^{-1})$: ۳۰۷۰ C-H str.Ar.; ۲۹۴۷/۶۸ C-H str.sat'd; ۱۵۹۶/۱۸ و ۱۵۰۸/۹۶ C=C;

۱۳۲۶/۶۶ و ۱۵۰۸/۹۶ -NO₂ Str.; ۷۷۳/۰۳ ArCH bend.

۵- نیترو آسفنتین را می‌توان به روشهای مختلف اکسیده نمود ولی رضایت بخش ترین روش اکسیداسیون، استفاده از دی کرومات پتاسیم یا سدیم است [۱۳]. در این پژوهش، از دی کرومات پتاسیم به عنوان عامل اکسید کننده و از اسیداستیک بعنوان حلال استفاده شد و محصولی با راندمان ۴۵/۵۵٪ و نقطه ذوب ۲۳۱-۲۳۲°C بدست آمد. مشخصات طیف FTIR و H-NMR نمونه سنتز شده به شرح زیر بود:

$u_{max} (cm^{-1})$: ۳۰۷۹/۸۶ C-H str.Ar.; ۱۷۸۷/۳۲ و ۱۷۵۶/۸۸ C=O str.; ۱۵۸۳/۹۶ C=C;

۱۳۰۲/۹۱ و ۱۵۲۶/۷۶ NO₂ Str.; ۷۸۶/۳۲۴ ArCH bend.

$d(CDCl_3)$: ۸-۸/۲ (۱H, ۶-H); ۸/۴-۸/۵۰ (۱ H, ۳-H); ۸/۷۲-۹ (۳H, ۲-H, ۵-H, ۷-H).

ایمیددار کردن انیدریدهای حلقوی آروماتیک یک واکنش جانشینی نوکلئوفیلی است که در آن آمین عامل حمله کننده به انیدرید می‌باشد. این واکنش در محیط الکلی و تحت ریفلاکس انجام می‌شود. بنابراین برای تهیه ۴- نیترو-N- پروپیل ۸،۱- نفتالیمید، ۴- نیترو-۱۸- انیدرید نفتالیک با پروپیل آمین واکنش داده شد. نقطه انتهایی واکنش از طریق TLC بر روی سیلیکاژل ۶۰ مشخص گردید. در

این واکنش محصولی با کریستالهای زرد و نقطه ذوب $137-138^{\circ}\text{C}$ به دست آمد. راندمان این واکنش $73/35\%$ بود و مشخصات طیف FTIR و H-NMR به شرح زیر بدست آمد:

$d(\text{CDCl}_3)$: $1/6-1/9$ ($2\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3$) و $4/1-4/3$ ($2\text{H}, \text{NCH}_2$) و $7/9-8/1$ ($1\text{H}, 6-\text{H}$) و $8/35-8/5$ ($1\text{H}, 3-\text{H}$) و $8/6-8/9$ ($3\text{H}, 2-\text{H}, 5-\text{H}$ و $7-\text{H}$)
 $u_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$: $2962/02$ ArCH str., $1707/62$ و $1660/74$ C=O str., $1525/62$ و $1345/37$ NO₂ str., $784/64$ و $761/04$ ArCH bend.

تبدیل ترکیبات نیترو به آمین از طریق واکنش احیاء صورت می‌گیرد. بدین منظور از کلرید قلع در محیط اسیدی استفاده شد و $4-\text{N}$ نیترو پروپیل نفتالیمید با راندمان 96% به $4-\text{N}$ آمینو پروپیل نفتالیمید تبدیل شد. در این واکنش از اتانول بعنوان حلال استفاده گردید. محصول به دست آمده در این واکنش به رنگ زرد مایل به قرمز بوده و دارای نقطه ذوب $258-259^{\circ}\text{C}$ بود. مشخصات طیف FTIR و H-NMR به شرح زیر بدست آمد.

$u_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$: $3428, 3352, 3230$ N-H str.; 2955 CH str., sat'd; 1665 و 1627 C=O str.; 1567 C=C; 768 و $757/9$ ArCH bend.

$\delta(\text{CDCl}_3)$: $0/98-1/1$ ($3\text{H}, \text{CH}_3$); $1/70-1/9$ ($2\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3$); $4-4/16$ ($2\text{H}, \text{NCH}_2$); $4/96$ (2H broad exchangeable NH₂); $6/8-6/9$ (1H و $3-\text{H}$); $7/6-7/7$ (1H و $6-\text{H}$); $8/05-8/14$ (1H و $2-\text{H}$); $8/41-8/7$ (2H و $5-\text{H}$ و $7-\text{H}$).

دی‌آزوتاسیون نفتالیمیدها با استفاده از نیتروزیل سولفوریک اسید انجام شد [۶]. بدین منظور ابتدا نیتريت سدیم در اسیدسولفوریک غلیظ حل می‌شود تا ترکیب مورد نظر بوجود آید. آمین مربوطه به آرامی در دمای زیر 10°C به نیتروزیل سولفوریک اسید اضافه می‌شود تا نمک دی‌آزونیوم تشکیل گردد. در دماهای بالاتر این ترکیب تجزیه شده و نیتروژن آزاد می‌گردد [۱۴، ۱۵]. جهت آماده سازی جزء کوپلر، بتا - نفتل در الکل حل شده و نمک دی‌آزونیوم به آرامی و در دمای 10°C به آن اضافه شد تا ماده رنگزای N- پروپیل نفتالیمید $4-\text{N}$ -آزو- بتا- نفتل با راندمان 95% و نقطه ذوب $278-279^{\circ}\text{C}$ بدست آمد. مشخصات طیف IR و آنالیز عنصری به شرح زیر است.

$u_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$: 3415 OH str. Naphthol; 2950 CH str. Sat'd; 1686 و 1649 C=O str.; 1575 C=C ; 1444 N=N; 771 و $745/5$ CH Ar. Bend.

E.A. : Requires (تئوری): C , $73/35$, H , $4/65$, N, $10/26\%$;

Found (محاسبه شده): C , $73/5$, H , $4/8$, N $10/2\%$

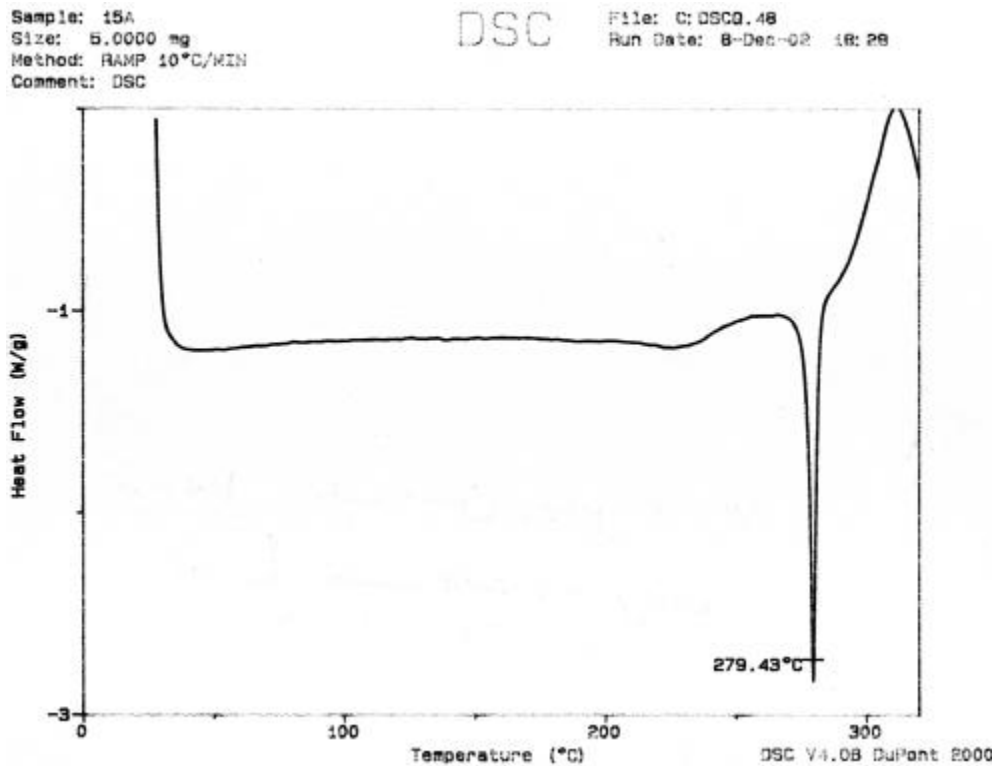
برای یافتن طول موج ماکزیمم جذب و ضریب جذب مولار ماده رنگزای سنتز شده، محلولی از ماده رنگزا در کلروبنزن تهیه شد. اندازه‌گیریها نشان دادند که این ماده رنگزا دارای طول موج ماکزیمم حدود $525-527$ نانومتر و دارای ضریب جذب مولار $2/96 \times 10^4$ می‌باشد. این نتایج نشان می‌دهند که ماده رنگزا به رنگ قرمز بوده و از قدرت رنگی مناسبی برخوردار است. پروفیل نوار جذبی ماده رنگزا در شکل ۲ نشان داده شده است.

ماده رنگزای سنتز شده جهت رنگرزی الیاف پلی‌استر بکار رفت. بدین منظور غلظت‌های $0/5$ ، 1 ، 2 درصد از ماده رنگزا به همراه $0/5\%$ اسیداستیک و 1% دیسپرس کننده با $L. R: 50:1$ در دمای 135°C بر روی پارچه پلی‌استر استفاده شد. کالاهای همگی رنگی بوده و در پساب حمام اول هیچ مقدار از ماده رنگزا وجود نداشت یعنی ماده رنگزای سنتز شده افینیتته مناسبی نسبت به الیاف پلی‌استر داشته

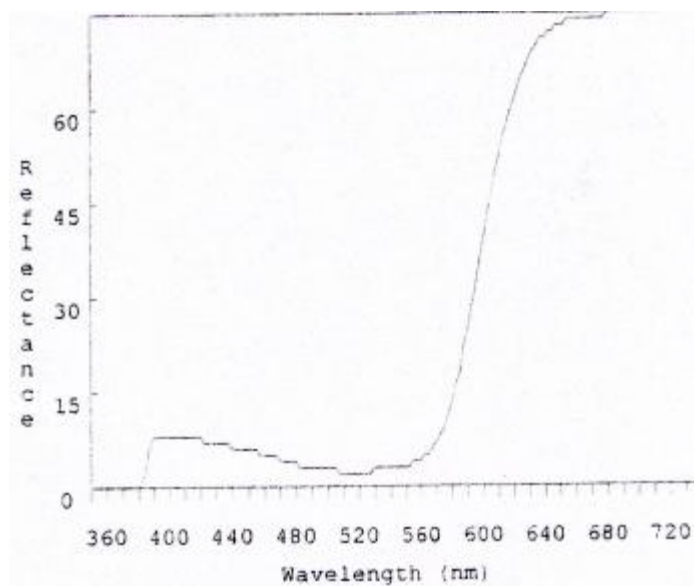
و یکنواختی خوبی نیز بر روی کالا دارد. آزمایشات اسپکتروفتومتری بر روی کالای رنگرزی شده نیز انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۳ نشان داده شده است. مقدار L^* ، a^* و b^* به ترتیب عبارت بود از:

$$L^* = 43/94, a^* = 62/412, b^* = 11/925$$

ثبات نوری و شستشویی ماده رنگزای سنتز شده نیز مطابق استانداردهای ISO 105/C و ISO 105/B انجام شد و مشخص گردید که این ماده رنگزا دارای ثبات نوری ۵-۶ و ثبات شستشویی ۵ و لکه گذاری ۴-۵ و ثبات تصعیدی 210°C می باشد.



شکل ۲- DSC ماده رنگزای سنتز شده



شکل ۳- طیف انعکاسی ماده رنگزای سنتز شده بر روی الیاف پلی استر

نتیجه گیری

آسفتین یک ماده اولیه با ارزش (حاصل از تقطیر قطران زغالسنگ) جهت تهیه مواد رنگزای نفتالیمید می باشد. این ماده از طریق انجام یکسری فرآیندهای شیمیایی از قبیل نیتراسیون، اکسیداسیون، آمین دار کردن، احیا، دی آزوتاسیون و کاپلینگ به مواد رنگزای دیسپرس تبدیل می شوند. این مواد رنگزا قادرند الیاف پلی استر را به رنگ قرمز رنگرزی نمایند و ثبات نوری و شستشویی خوبی نیز دارند.

مراجع

1. Gordon. Rule. H, and Thompson. S.B, "Bromo-and Nitro-Derivatives of Naphthalic acid", Journal of the Chemical Society, pp. 1764-1767, 1937.
2. Dashevskii. M.M, Malevannaya. Z.P, "Structure of Dinitro derivatives of Acenaphthene", The Journal of Organic Chemistry of the U.S.S.R, Vol. 1, No.7, pp. 1286-1289, 1965.
3. Peters. A.T, "Acenaphthene Series Part I", Journal of the Chemical Society pp. 562-565, 1942.
4. Peters. A.T, "Acenaphthene Series Part II", Journal of the Chemical Society, pp. 742-746, 1947.
5. Cason. J, Weiss. A, and Monti. S.A, "Synthesis of Four Methoxy-Substituted and three Monomethyl-1,8-Naphthalic anhydrides", The Journal of Organic Chemistry, Vol.33, No.9, pp.3404-3408, 1968.
6. Peters. A.T, Bide. M.J, "Phenylazo Derivatives of 1,8-Naphthalimides and of 7H-Benzimidazo (2,1-a) benz (d,e) isoquinolin-7-ones: Dyes for Synthetic Polymer Fibres", Dyes and Pigments, Vol. 7, pp. 237-247, 1986.
7. Peters. A.T, Mak. K.H, "New Intermediates and Dyes for Synthetic-Polymer Fibres", JSDC, Vol. 101, pp. 398-403, 1985.
8. Wojciechowski. K, "Spectral Properties of Disperse dyes, Derivatives of N-Methylnaphthalimidoazobenzene", Dyes and Pigments, Vol. 12, pp. 273-286, 1990.
9. Wojciechowski. K, "Properties and Structure of Naphthalimide Dyes Derived from Pyrazolones", Dyes and Pigments, Vol. 22, pp. 239-254, 1993.
10. Christie. R.M, "Fluorescent Properties of Naphthalic Anhydride Derivatives", Rev. Prog. Colouration, Vol. 23, pp.2-3, 1993.
11. Guthrie. J, "Fluorescent Dyes Derived from 4-Amino-1,8-Naphthalic Anhydride", Rev. Prog. Colouration, Vol. 20, pp. 40, 1990.
12. Anselm and Zuckmayer. F, "The Dinitration of Naphthalic Anhydride", Ber. , Vol. 32, pp. 3283, 1899.
13. Okazaki. M, Tanaka. T, and Taniguchi. S, "Yuki Gosei, Kagaku Kyokai Shi. Vol. 14, pp. 344-6, 1956, Chem. Abs. Vol. 51, pp. 8050, 1957.
14. Anne Fox. M, and Whitesell. J.K, "Core Organic Chemistry", 1997.
15. Morrison and Boyd, "Organic Chemistry", Allyn and Bacon, Inc., Boston, London, Fifth edition, pp. 973, 1987.