

# سنتز ماده رنگزای N- پروپیل نفتالیمید -۴- آزو N، N- دی اتیل متا-تولوئیدین جهت رنگرزی الیاف پلی استر

علیرضا خسروی\*<sup>۱</sup>، سیامک مرادیان<sup>۱</sup>، کمال الدین قرنجیگ<sup>۲</sup>، فرحناز صدر دادرس<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲- پژوهشکده صنایع رنگ ایران

## چکیده

در این مقاله، سنتز ماده رنگزای N- پروپیل - نفتالیمید -۴- آزو N، N- دی اتیل-متا-تولوئیدین از ماده اولیه آسنتین مورد بررسی قرار گرفته است. در این راستا آسنتین در یکسری واکنش به ترتیب نیترودار، اکسیده، آمین دار، احیا و دی آزوته شده و با ترکیب ۴- آمینو N- دی اتیل - متاتولوئیدین، کوپل گردید تا ماده رنگزا به دست آمد. به منظور آنالیز و شناسایی ماده رنگزای سنتز شده آزمایشات FTIR، DSC، UV-Vis، کروماتوگرافی لایه نازک و آنالیز عنصری انجام گرفت و مشخص گردید که ماده رنگزایی با درجه خلوص خیلی بالا سنتز شده است. ضمناً خواص رنگرزی این ماده رنگزا بر روی الیاف پلی استر مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که ثبات نوری این ماده رنگزا از درجه ۶-۵ و ثبات شستشویی آن از درجه ۵-۴ و ثبات تصعیدی آن ۱۹۰°C است.

**واژه‌های کلیدی:** آسنتین، مشتق ۴-آمینو نفتالیمید، شناسائی، ماده رنگزای دیسپرس، رنگرزی.

## مقدمه

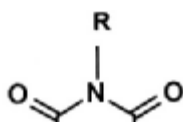
مواد رنگزای آزو از لحاظ تجارتي مهمترین طبقه از مواد رنگزا هستند که تقریباً بیش از نیمی از کل مجموع مواد رنگزای تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند [۱]. هم چنین بیشترین تعداد از مواد رنگزای سنتز شده و بیشترین حجم از مقالات مربوط به این طبقه می‌باشد [۱].

ساختار شیمیایی مواد رنگزای آزو را به صورت  $\text{N}=\text{N}$  نشان می‌دهند که در آن A و D معمولاً اجزاء آروماتیک هستند. در مواد رنگزای قدیمی A و D بیشتر آروماتیک‌های استخلاف شده بنزنی یا نفتالینی با گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل بودند اما به هر حال در سال‌های اخیر هتروسیکل‌های آروماتیک و به خصوص ترکیبات نفتالیمید به طور چشمگیری مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲ و ۳].

نفتالیمیدها (۱) ترکیباتی هستند که از آسنتین که خود از تقطیر قطران زغالسنگ بدست می‌آید، حاصل می‌شوند و در ساخت مواد

\* مسؤل مکاتبات، پیام نگار : [A.Khosravi@aut.ac.ir](mailto:A.Khosravi@aut.ac.ir) Email :

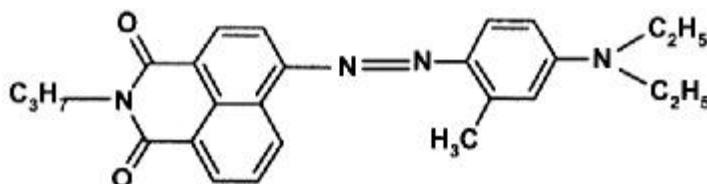
رنگزای مونوآزو دیسپرس به عنوان جزء دی آزوته شونده به کار می‌روند. این مواد سبب می‌شوند که مواد رنگزایی با قدرت رنگی زیاد و درخشندگی بالا تهیه شوند که قادرند الیاف غیرآبدوست مثل پلی استر را با خواص ثباتی خوب رنگرزی نمایند [۴].



(۱)

مشتقات آروماتیک، آلکیل و مشتقات آنها  $R =$

تحقیقات زیادی بر روی نفتالیمیدها جهت تهیه مواد رنگزای دیسپرس صورت گرفته است. پیترز و همکارانش مواد رنگزای ۴- (۴- متوکسی آنیلینو) ۳- نیترو ۸و۱- نفتالیمید، مشتقات بنزو [K,L] تیوزانتین ۳- و ۴- دی کربوکسیلیک انیدرید ۷و۷- دی اکسید و مشتقات ایمیدی آنها را سنتز نمودند و الیاف پلی استر را رنگزای کردند [۵].  
ویچیفسکی و همکارانش نیز مواد رنگزای بنزن آزو نفتالیمید تهیه شده از ۴- آمینونفتالیمید را سنتز کردند و دریافتند که این ترکیبات می توانند بعنوان مواد رنگزای دیسپرس بکار روند. این مواد رنگزا بطور موفقیت آمیزی بر روی الیاف پلی استر به کار می روند [۶و۷].  
مطابق با آخرین بررسی های ما تاکنون ماده N- پروپیل نفتالیمید ۴- آزو N و N- دی اتیل متاتولوئیدین (۲) از آسفنتین سنتز نشده است. لذا در این مقاله ابتدا این ماده رنگزا از ماده اولیه آسفنتین بدست آمده و سپس خواص رنگزای آن بر روی الیاف پلی استر مورد مطالعه قرار گرفته است.



(۲)

## تجربیات

**مواد:** آسفنتین مصرفی با درجه خلوص ۹۶٪ از شرکت آلدريج و بی کرومات پتاسیم، اسیدنیتریک، پروپیل آمین، اتانول، نیتريت سدیم، اسید کلریدریک، N و N- دی اتیل متاتولوئیدین، از شرکت مرک تهیه شده است.  
**تجهیزات:** جهت آنالیز نمونه های سنتز شده از تجهیزات زیر استفاده شده است.

Spectrophotometer UV-Vis (9200 Cecil), FTIR (Nicholet)  
Spectrophotometer (Gritage Macbeth)

## روش های سنتز

**سنتز ۵- نیتروآسفنتین:** ۱۵/۴gr آسفنتین در ۶۰gr اسید استیک حل شده و با ۱۰/۸gr اسید نیتریک به مدت یک ساعت در دمای اتاق همزده شد. دمای مخلوط واکنش به ۷۰°C افزایش یافت و سپس سرد گردید. کریستال های حاصل فیلتر شده و ابتدا با مخلوطی از اسید استیک - آب و سپس آب شستشو داده شد. این کریستالها دو مرتبه با اتانول ری کریستالیزه گردیدند.

**سنتز ۴- نیترو ۸و۱- انیدرید نفتالیک:** ۱۷/۹۱gr ۵- نیتروآسفنتین در ۱۸۸/۱ml اسید استیک همراه با همزدن و حرارت دادن حل شد. ۱۱۲/۷۷gr دی کرومات پتاسیم به آرامی در دمای ۶۵-۷۰°C اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت ریفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش به آب منتقل شده و رسوب فیلتر گردید. رسوب حاصل با اسید سولفوریک رقیق عمل شده و صاف گردید. جامد حاصل با کربنات سدیم ۱۰٪ جوشانده و فیلتر شد. محلول زیرصافی با اسید کلریدریک اسیدی شده و جامد زردرنگ جدا گردید. محصول دو مرتبه با اسید نیتریک ری کریستالیزه شد.

**سنتز ۴- نیترو- N- پروپیل نفتالیمید:** ۱۹/۴۴gr از ۴- نیترو- ۸و۱- انیدرید نفتالیک در ۴۰ml اتانول حل شد. به مخلوط واکنش ۰/۸gr پروپیل آمین اضافه گردید و ریفلاکس شد. محصول پس از فیلتراسیون دومرتبه با اتانول ری کریستالیزه گردید. سنتز ۴- آمینو -N- پروپیل نفتالیمید: ۱/۱۳۶gr از ۴- نیترو-N- پروپیل نفتالیمید در ۲۰ml اتانول، ۳/۸gr کلرید قلع و ۵ml اسید کلریدریک غلیظ به مدت ۲ ساعت ریفلاکس شد. ماده حاصل فیلتر شده و دومرتبه با اتانول ری کریستالیزه شد.

**سنتز ۴- آمینو -N- پروپیل نفتالیمید:** ۱/۱۳۶ gr از ۴- نیترو -N- پروپیل نفتالیمید در ۲۰ml اتانول، ۳/۸gr کلرید قلع و ۵ml اسید کلریدریک غلیظ به مدت ۲ ساعت ریفلاکس شد. ماده حاصل فیلتر شده و دو مرتبه با اتانول ری کریستالیزه شد.

**سنتز ماده رنگزا:** به ۲/۵ml اسید سولفوریک غلیظ ۰/۲۸g نیتريت سدیم به آرامی در دمای زیر ۱۰°C اضافه شد. دمای این مخلوط تا ۶۵°C افزایش یافت تا تمامی نیتريت سدیم در اسید حل شوند. دمای محلول واکنش تا زیر ۱۰°C کاهش یافته و به آن ابتدا یک گرم ۴- آمینو -N- پروپیل نفتالیمید و سپس ۱/۵ml اسید استیک اضافه شد. پس از پایان واکنش که سه ساعت طول کشید ۱/۶۶gr N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> دی‌اتیل متا- تولوئیدین در ۱۰ml آب و ۰/۸ml اسید کلریدریک ۳۰٪ حل شد. نمک دی‌آزونیوم به آرامی به جزء جفت شونده در دمای ۵°C اضافه شد. pH مخلوط واکنش با افزایش استات سدیم به ۴-۵ افزایش یافت. محصول تشکیل شده پس از سه ساعت فیلتر شده و ابتدا با آب جوش و سپس با اسیداستیک ۵٪ و در نهایت با آب شستشو داده شد. محصول با اسیداستیک گلاسیال ری کریستالیزه گردید.

**مشخصات طیفی ماده رنگزا:** طیف جذبی ماده رنگزا در حلالهای کلروبنزن، متانول و متانول اسیدی به دست آمد. جهت تعیین ضریب جذب مولار ماده رنگزا محلول هایی با غلظت  $\frac{1}{1} \text{ mol} \times 10^{-6}$ ،  $1 \times 10^{-5}$ ،  $1/6 \times 10^{-5}$  و  $2/4 \times 10^{-5}$  از ماده رنگزا در کلروبنزن تهیه شد. ضمناً منحنی انعکاسی طیفی ماده رنگزا بر روی الیاف پلی استر در یک دستگاه اسپکتروفتومتر انعکاسی با زاویه مشاهده ۱۰° اندازه گیری شد.

## نتایج و بحث:

وقتی که آسنفتین با اسیدنیتريك در حضور اسیداستیک در دمای اتاق واکنش دهد محصول اصلی ۵- نیتروآسنفتین است [۸]. زیرا گروه های -CH<sub>2</sub> در آسنفتین هدایت کننده موقعیت ارتو و پارا می باشند. بررسی ها نشان می دهند که واکنش های جانیشینی الکتروفیلی آسنفتین و مشتقات آنها خیلی آسانتر منجر به ایجاد موقعیت پارا می شوند [۸]. محصول بدست آمده در این واکنش دارای کریستال های سوزنی شکل و زرد رنگ و دارای نقطه ذوب ۱۰۲-۱۰۱°C و راندمان ۸۸/۶٪ بود. طیف FTIR نمونه سنتز شده نیز به وضوح -NO<sub>2</sub> غیرقرینه و قرینه را در نواحی ۱۳۲۶Cm<sup>-1</sup> و ۱۵۰۸/۹۶Cm<sup>-1</sup> نشان می دهد.

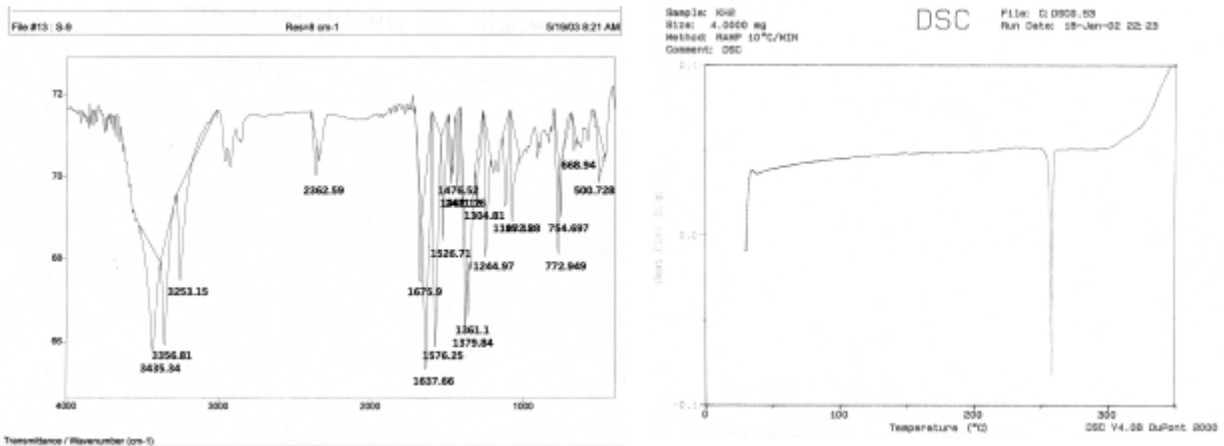
برای تهیه ۴- نیترو ۸و۱- انیدرید نفتالیک روش های مختلفی به کار گرفته شد ولی بهترین روش استفاده از بی کرومات پتاسیم در محیط اسیداستیک بود. در این واکنش محصولی با راندمان ۴۵/۵۵٪ به دست آمد. DSC نشان داد که ماده سنتز شده دارای نقطه ذوب ۲۳۱-۲۰°C است که با اعداد داده شده در مراجع کاملاً مطابقت دارد [۹]. ضمناً طیف FTIR حضور C=O کششی را در محدوده ۱۷۵۶/۸۸ و ۱۷۸۷/۳۲ و -NO<sub>2</sub> کششی را در نواحی ۱۳۰۲/۹۱Cm<sup>-1</sup> و ۱۵۲۶/۷۶ نشان می دهد. بررسی های حاصل از آنالیز عنصری ۴- نیترو ۸و۱- انیدریدنفتالیک نیز نشان می دهد که نمونه سنتز شده با فرمول مولکولی این ماده تطابق دارد (جدول ۱).

جدول ۱- بررسی های حاصل از آنالیز عنصری

محاسبه شده				یافت شده				نام ترکیب
C	H	N	O	C	H	N	O	
59.3%	2.05%	5.76%	32.89%	56.5%	2.4%	5.6%	32.50%	۴- نیترو ۸و۱- انیدریدنفتالیک
63.38%	4.23%	9.85%	22.54%	63.3%	4.4%	9.8%	22.50%	۴- نیترو-N- پروپیل نفتالیمید
70.86%	5.51%	11.02%	12.61%	70.0%	5.6%	11.0%	13.4%	۴- آمینو -N- پروپیل نفتالیمید

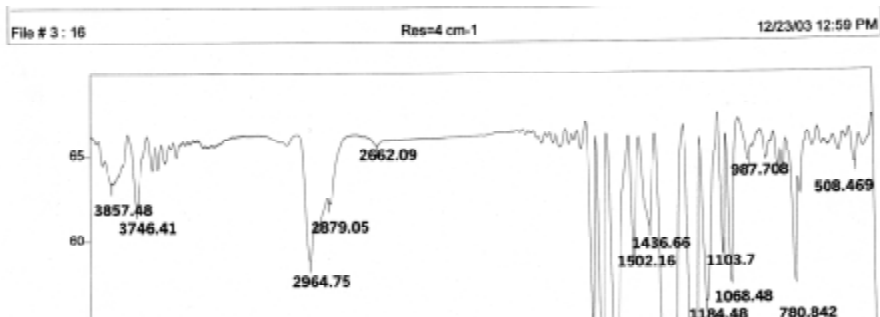
72.89%	6.54%	13.08%	7.47%	72.1%	6.43%	12.9%	8.55%	ماده رنگزا
--------	-------	--------	-------	-------	-------	-------	-------	------------

ایمیدار کردن انیدریدهای حلقوی یک واکنش جانیشینی نوکلئوفیلی است که در آن آمین عامل حمله کننده به انیدرید می‌باشد. این واکنش در محیط الکلی و تحت ریفلاکس انجام می‌گیرد. بنابراین ۴- نیترو ۸-انیدریدنفتالیک با پروپیل آمین واکنش داده شد و محصولی با راندمان ۷۳/۳۵٪ بدست آمد. این محصول که دارای کریستال های زرد رنگ بود دارای نقطه ذوب  $137/1^{\circ}\text{C}$  است. نتایج حاصل از آنالیز عنصری نیز نشان می‌دهد که ماده سنتز شده با فرمول مولکولی ۴- نیترو -N- پروپیل نفتالیمید مطابقت می‌کند. برای احیاء ترکیب نیترو و تبدیل آن به آمین از کلرید قلع در محیط اسیدی استفاده شد و محصولی به رنگ زرد که فلورسنس سبز دارد بدست آمد. راندمان این واکنش ۹۶٪ بود. طیف FTIR نمونه سنتز شده نشان داد که پیک های ناحیه  $1345/37\text{Cm}^{-1}$  و  $162\text{Cm}^{-1}$  /  $1525$  که مربوط به  $\text{NO}_2(\text{str})$  است حذف شده و حضور گروه  $\text{NH}(\text{str})$  در ناحیه  $3373.0\text{Cm}^{-1}$ ،  $3352$ ،  $3428$  نشان دهنده تبدیل  $\text{NO}_2$  به  $\text{NH}_2$  است. بررسی‌های حاصل از آنالیز عنصری نیز این موضوع را تایید می‌کند (جدول ۱). ضمناً نتایج حاصل از کروماتوگرافی لایه نازک نشان می‌دهد که محصولی با درجه خلوص بالا تهیه شده است. این موضوع از طریق DSC به اثبات رسیده است. نقطه ذوب محصول  $257-8^{\circ}\text{C}$  بود.



۴- آمینو -N- پروپیل نفتالیمید یک ماده واسطه مهم جهت تهیه مواد رنگزای دیسپرس مونوازو نفتالیمید است [۱۰] و تنها نیاز به یک واکنش دی‌آزوتاسیون و کوبلینگ با یک جزء جفت شونده مناسب دارد. بدلیل حضور دو گروه کربونیل در ساختار این ترکیب خاصیت بازی آن به شدت کاهش پیدا کرده لذا جهت تهیه نمک دی‌آزونیوم آن از نیتريت سدیم در محیط اسید سولفوریک استفاده شد. عامل حمله کننده در این واکنش  $\text{NO}_4^+\text{HSO}_4^-$  است [۱۱]. پس از پایان واکنش نمک دی‌آزونیوم به آرامی به کوپلر  $\text{N}_2\text{O}$ - دی‌اتیل متاتولوئیدین محلول در اسیدکلریدریک اضافه شد. ماده رنگزای قرمز مایل به آبی -N- پروپیل نفتالیمید ۴- آزو- $\text{N}_2\text{O}$ - دی‌اتیل متاتولوئیدین با راندمان ۷۸/۲٪ بدست آمد.

جهت شناسایی و آنالیز ماده رنگزای سنتز شده آزمایشات FTIR، DSC، C.H.N، کروماتوگرافی لایه نازک و اسپکتروفوتومتری UV-Vis انجام گرفت. طیف FTIR نشان داد که در ناحیه  $1587/86\text{Cm}^{-1}$  پیوند آزو وجود دارد [۱۲]. DSC نیز نشان داد که ماده سنتز شده تنها یک پیک شارپ با نقطه ذوب  $157/76^{\circ}\text{C}$  دارد. کروماتوگرافی لایه نازک نیز نشان داد که ماده حاصل تنها یک جزء دارد. بررسی‌های حاصل از آنالیز عنصری نیز نشان داد که مقادیر تجربی با مقادیر محاسبه شده کاملاً منطبق است. طیف FTIR ماده رنگزای سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است.

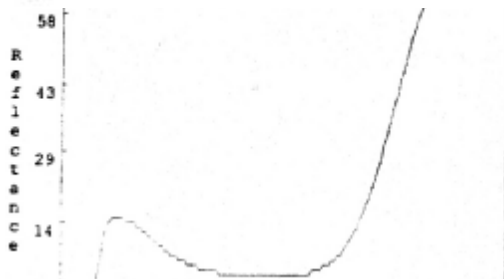
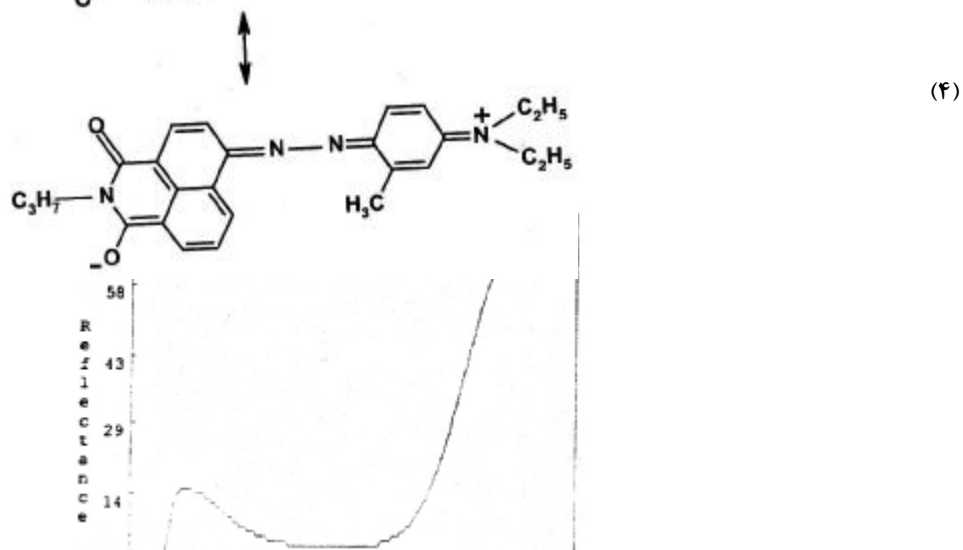
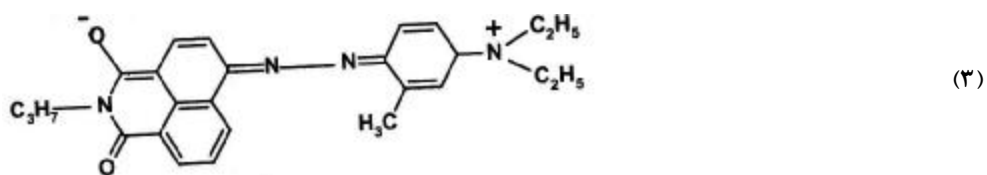


### شکل ۳- طیف FTIR ماده رنگزا

بررسی‌های حاصل از طیف UV.Vis. ماده رنگزای سنتز شده در کلروبنزن نشان داد که این ترکیب دارای طول موج ماکزیمم  $534/3nm$  و ضریب جذب مولار  $\epsilon = 31420/18 L/mol.cm$  است که قدرت رنگی بالایی را نشان می‌دهد. طیف جذبی این ماده رنگزا در متانول، متانول + اسید سولفوریک  $1M$ ، متانول + اسید سولفوریک  $10M$  نیز نشان می‌دهد که طول موج ماکزیمم جذب به ترتیب  $541/4nm$ ،  $534/5nm$  و  $543/5nm$  می‌باشد. رنگ ماده رنگزای سنتز شده به نوع الکترون‌های غیرمستقر در کروموفرن‌های دهنده - گیرنده آزو بستگی دارد و این پدیده را می‌توان در شکل (۳) مشاهده نمود، در حالی که ماهیت استخلاف R روی گروه ایمید در تغییر رنگ خیلی مهم نیست. رنگ ماده رنگزا به وسیله استخلاف گروه‌های دهنده اضافی بر روی جزء کوپلر و یا گروه گیرنده در موقعیت ارتو نسبت به اتصال آزو در باقیمانده نفتالین [۱۱] تحت تاثیر قرار می‌گیرد.

در این ماده رنگزا اثر باقیمانده نفتیل در جزء دی آزو و دو استخلاف گروه کربونیل که هیبرید ساختار (۳) می‌باشد، می‌تواند از غیرمستقر بودن الکترونی نتیجه شود، که در ساختار (۴) نشان داده شده است.

ماده رنگزای سنتز شده پس از میکرونیزه شدن در دیسپرس کننده LYOPRINT EV برای رنگرزی الیاف پلی‌استر به کار رفت و مشخص گردید که در غلظت ۵٪ از ماده رنگزا مقادیر  $L^*$ ،  $a^*$  و  $b^*$  به ترتیب ۲۹/۲، ۳۵/۴ و ۱۲/۴- است. منحنی انعکاس طیفی کالای رنگرزی شده مطابق شکل ۴ است. ضمناً ثبات شستشویی آن ۴-۵، ثبات نوری ۵-۶ و ثبات تصعیدی آن  $190^{\circ}C$  است.



#### شکل ۴ - منحنی انعکاسی ماده رنگزای سنتز شده

#### نتیجه گیری

ماده رنگزای N- پروپیل نفتالیمید -۴- آزو -N' و N- دی اتیل متاتولوئیدین یک ماده رنگزای دیسپرس با ارزش است که ثباتهای عمومی خوبی بر روی الیاف پلی استر دارد. قدرت رنگی آن برای عرضه تجارتي خوب است و رنگ قرمز مایل به آبی ایجاد می کند. این ماده رنگزا با خلوص بسیار بالایی از ماده اولیه آسفنتین در طی انجام یکسری واکنش های نیتراسیون، اکسیداسیون، آمیناسیون، احیا، دی آزوتاسیون و کاپلینگ به دست می آید.

#### مراجع:

1. Gordon. P.F, Gregory. P, "Organic chemistry in Colour", Springer-Verlag pp. 95, 1988.
2. Szadowski. J, Wojciechowski. K, Malinowski. W, "Synthesis and Properties of Amide Derivatives of 4 -N, N-Dialkylaminoazobenzenes", JSDC, Vol. 101, pp. 105-108, 1985.
3. Wojciechowski. K, "Structure-Property Relationships in Azo Disperse Dyes, Derivatives of Naphthalimide", Dyes and Pigments, Vol. 33, pp. 149-165, 1997.
4. 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.
5. Kadhim. A.M, Peters. A.T, "New Intermediates and Dyes for Synthetic-Polymer Fibres 4-(4-Methoxyanilino)-3-nitro-1, 8-naphthalimides", JSDC, Communications, pp. 153-157, 1974.
6. Wojciechowski. K, "Properties and Structure of Naphthalimide Dyes Derived from Pyrazolones", Dyes and Pigments, Vol. 22, pp. 239-254, 1993.
7. Wojciechowski. K, "Synthesis and Properties of Naphthalimide Acid Dyes", Dyes and Pigments, Vol. 22, pp. 117-130, 1993.
8. Rowe. F.M, Davis. J.S, "Studies in the Acenaphthene Series. Part I. The Conversion of o-Nitroamines into iso Oxadiazole Oxides", J. Chem. Soc., Vol. 117, pp. 1344-1351, 1920.
9. Dongwu. Y, "Ph.D. Thesis", Leeds University, pp. 78-88, 1994.
10. Wojciechowski. K, "Spectral Properties of Disperse Dyes, Derivatives of N-Methyl naphthalimidoazobenzene", Dyes and Pigments, Vol. 12, pp. 273-286, 1990.
11. Zollinger. H, "Color Chemistry" VCH, 1991.
12. Venkataraman. K, "The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes, 1977.