



# سنتز و خصوصیات رنگ‌های آزو

پوریا نوروز کرمانشاهی<sup>۱</sup>، مریم محمدی<sup>۲</sup>

### چکیده

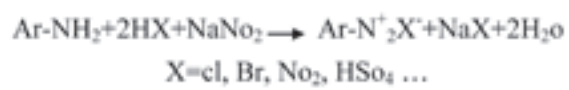
رنگ‌ها از نظر طبقه‌بندی به دو گروه ساختمان شیمیایی و کاربرد تقسیم می‌شوند. رنگ‌های آزو که حاوی گروه‌های (-N=N-) می‌باشند. اولین بار بطور اتفاقی توسط پرکین از واکنش آنیلین کشف شد. این رنگ‌ها شامل شیدهای وسیعی مانند زردها، قرمزها، و چند دسته دیگر از رنگ‌ها می‌باشد. سنتز رنگ‌های آزو معمولاً توسط دی‌آزوتاسیون آمین‌های آروماتیک انجام می‌شود. بررسی تحقیقات انجام شده توسط محققان نشان داد که وجود گروه‌های کربوکسیلیک اسید در ترکیبات مواد رنگزای آزو می‌تواند به ایجاد رنگ قرمز تا قرمز مایل به آبی روی الیاف پشم کمک کند. همچنین خاص سازی مواد رنگزای دیسپرس قرمز باعث افزایش قدرت رنگی آن می‌شود.

### مقدمه

رنگ طبق استاندارد شماره ASTM 12-16 بعنوان یک ترکیب مایع دارای پیگمنت که بعد از اعمال لایه‌ای نازک از آن به شکل یک فیلم جامد پوشاننده درمی‌آید، تعریف شده است. پیگمنت نیز به ذرات جامد بسیار ریزی گفته می‌شود که در تهیه رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرد. [۱] رنگ‌ها و پیگمنت‌ها در مشخصه‌ی حالیت با هم متفاوتند و می‌توان عموماً رنگ‌ها را قابل حل و پیگمنت‌ها را غیرقابل حل دانست. رنگ‌ها بر اساس ساختار شیمیایی یا روش‌های استفاده طبقه‌بندی می‌شوند. در طبقه‌بندی اول، مواد رنگی طبق خصوصیات ساختمان شیمیایی مشترکشان گروه‌بندی شده‌اند [۲] و طبقه‌بندی دوم یک سیستم بین‌المللی برای نام‌گذاری و دسته‌بندی توسط Color index international می‌باشد. [۳]

### مکانیزم سنتز

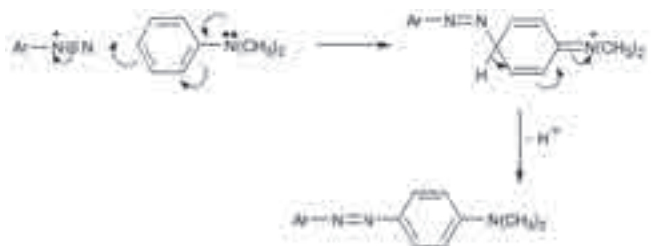
تقریباً تمام رنگ‌های آزو توسط دی‌آزوتاسیون آمین‌های آروماتیک تهیه می‌شوند که حاصل کوپلینگ نمک‌های دی‌آزونیوم با یک ذره‌ی الکتروفیل می‌باشد. (فرمول ۱). [۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۱۰] یون دی‌آزونیوم یک الکتروفیل قوی است که می‌تواند به ترکیبات حاوی هسته‌ی نوکلئوفیل با دفع یک پروتون یا یک جزء دیگر در محل انجام واکنش، حمله کند. این واکنش که جفت شدن نام دارد، منجر به تشکیل انواع مواد رنگزای آزو می‌گردد. [۲، ۷]



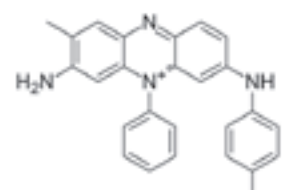
فرمول ۱: کوپلینگ نمک‌های دی‌آزونیوم با یک ذره‌ی الکتروفیل [۶]

برای جلوگیری از تجزیه‌ی غیرهمگن ترکیبات آزو، دی‌آزوته کردن و واکنش جفت شدن آزو در دماهای پایین (عموماً کمتر از ۵ درجه سانتی‌گراد) انجام می‌شود. یون دی‌آزونیوم که یک اسید لوویس است با افزودن یک یون هیدروکسیل به دی‌آزو هیدروکسید که یک اسید برونشند است، تبدیل می‌شود. بنابراین یون دی‌آزونیوم باید به عنوان یک اسید دو عاملی در نظر گرفته شود. (شکل ۲) [۶]

رنگ‌های آزو حاوی گروه‌های آزو (-N=N-) متصل به اتم‌های کربن هستند و این گروه‌ها می‌توانند منو آزو، دیس آزو، تریس آزو و یا پلی آزو باشند. [۷-۹ و ۹] اولین ماده رنگزای آزو که در شکل ۱ نشان داده شده است، توسط پرکین در سال ۱۸۵۳ به صورت تصادفی از واکنش آنیلین کشف شد. [۸] رنگ‌های آزو مهم‌ترین طبقه از مواد رنگزای می‌باشند که بالای ۵۰٪ از مجموع مواد رنگزای تولید شده در جهان را تشکیل می‌دهند. [۳، ۴، ۵، ۹] در این طبقه از مواد رنگزای شیدهای حاصل بسیار وسیع بوده و شامل زردها، تعداد زیادی از قرمزها و نارنجی‌ها، بنفش‌ها، مشکی‌ها، بخشی از آبی‌ها و سبزها می‌باشد. [۹-۱۰]



گراف ۲- مکانیسم اجزای جفت شونده ی یک آریل آمین [۲]

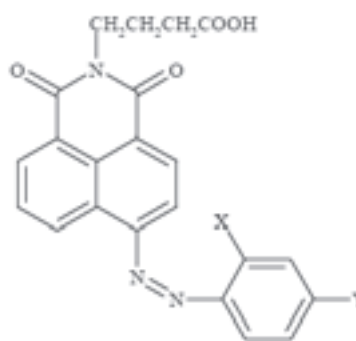


گراف ۱- ماده رنگزای آزو که توسط پرکین کشف شده است. [۸]



جدول ۱- استخلاف‌های مواد رنگزای سنتز شده [۱۲]

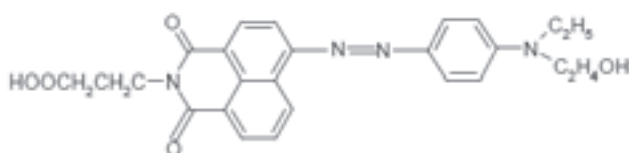
شماره رنگزا	X	Y
۱	H	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
۲	CH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
۳	NHCOCH <sub>3</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
۴	H	N(CH <sub>2</sub> )(CH <sub>2</sub> OH)



شکل ۱. ساختار شیمیایی مواد رنگزای منو آزوی دیسپرس [۱۲]

۳- (۶- آمینو-۳، ۱- دی اکسو H- بنزو ایزو کوئینولین ۲- (۳H) - ایل) پروپانوئیک اسید و جفت شدن نمک دی آزونیوم حاصل با N- اتیل-N- هیدروکسی اتیلن یک ماده رنگزای دیسپرس قرمز متمایل به آبی سنتز کردند. این ماده رنگزا پس از خلص سازی نشان داد که دارای قدرت رنگی نسبتاً زیادی می‌باشد و قادر است هر سه الیاف نایلون، پلی استر و آکرلیک را به رنگ قرمز رنگزای کند ولی قابلیت رنگزایی آن بر روی الیاف پلی آمید نسبت به دو لیف دیگر بیشتر است. [۱۳]

محمد دودانگه و همکارانش (۱۳۹۱) ماده رنگزای دیسپرس ۴- کربوکسیلیک اسید آزوبنزن N-4 و N- دی اتیل آمینو ۲- استانیلید را از واکنش در آزوته کردن پارا آمینو بنزوئیک اسید با سدیم نیتريت و هیدروکلریک اسید و جفت کردن نمک دی آزونیوم حاصله با N-3 و N- در دی اتیل آمینو استانیلید بدست آوردند. [۱۴]



شکل ۲. ساختار شیمیایی رنگزای دیسپرس قرمز متمایل به آبی [۱۳]

حمیدخان محمدی و عالیه عبداللهی (۲۰۱۲) مشتقات جدید از آزو متین ۲-۳ دی آمینو مالتو نیتریل، ۳a و ۳b را توسط یک واکنش تراکمی ۲۶- بیس (N-۲) - آمینو-۱، ۲- سیانو اتین ایمینو)) ۴- متیل فنول، ۱، ۵ با (۴- فنیل استخلاف شده) - آزو سالیسیل آلدهید در استیک اسید سنتز کرده اند. [۱۵] (شکل ۳)

حمید خان محمدی و همکارانش (۲۰۱۳) از واکنش تراکمی ۵- (۴- فنیل) آزو- سالیسیل آلدهید (X=Cl, OMe, Me) با ۱، ۲- بیس (۲- آمینو فنیل تیو) اتان در اتانول، آزو- متین‌های جدید L1-L3 را با زده ی خوب سنتز کردند. [۱۶]

مرادی روف چاهی و همکارانش (۲۰۱۳) با اصلاح روش‌های شناخته شده از ۲- آمینو بنزو تiazول I-IV استخلاف شده، ۲- آمینو بنزو تiazول‌های (III-I) و نوع جدید (IV)

آمین‌های دارای گروه‌های سولفونیک یا کربوکسیلیک اسید اغلب به سختی در اسیدهای رقیق کننده حل می‌شوند. بنابراین آمین در آب یا الکل ضعیف هم نامحلول است. به منظور حل این مشکل مقداری محلول سدیم نیترات به ظرف حاوی اسید و یخ اضافه می‌شود و دی آزوته شدن انجام می‌گیرد. [۲، ۳، ۶، ۱۱] روش‌های دیگر شامل دی آزوتاسیون آنیلین‌های بازی ضعیف و دی آزوتاسیون در حلال‌های ارگانیک [۴] و دی آزوتاسیون توسط نیترو سولفوریک اسید می‌باشد. [۲] واکنش جفت یا کوپل شده آزو شامل واکنش جاننشینی الکتروفیلی یون مثبت در آزونیوم می‌باشد. [۱۰] معمولاً ترکیبات آروماتیک حاوی استخلاف‌های الکترون‌دهنده مانند OH، NH<sub>2</sub> می‌توانند به عنوان جزء جفت شونده استفاده شوند، ولی بنزن یا نفتالین استخلاف نشده نمی‌توانند جزء جفت‌شونده باشند. از آنجا که با افزایش خاصیت بازی، واکنش پذیری ماده هسته دوست نیز افزایش می‌یابد، بنابراین به عنوان جزء کوپل‌شونده یون فنلات (Ar-O- و آمین آزاد (Ar-NH<sub>2</sub>) در مقایسه با فنل آزاد (Ar-OH) و یون آمونیوم (Ar-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) راحت تر واکنش می‌دهند. [۶]

موسی صادقی کیاخانی و همکارانش (۱۳۸۸) (شکل ۱، جدول ۱) مواد رنگزای منو آزوی دیسپرس جدیدی را که حاوی کربوکسیلیک اسید ۱-۸- نفتالیامید سنتز کردند. همگی رنگ‌ها و مواد واسطه توسط دوباره کریستالی کردن و روش ستون کروماتوگرافی خلص سازی شدند. این رنگ‌ها را روی پارچه‌ی پشمی بکار برده و حضور گروه کربوکسیلیک اسید در این ترکیبات سبب شد که اکثر آنها بتوانند الیاف پشمی را به رنگ قرمز تا قرمز ما یل به آبی رنگ کنند. فقط ماده رنگزای شماره ۳ که در ساختارش NHCOCH<sub>3</sub> بوده دارای قابلیت رنگزایی ضعیفی بود.

(جدول ۱) تمامی مواد رنگزای سنتز شده دارای خواص ثبات تری بسیار خوبی بر روی الیاف پشم بودند. (جدول ۲) [۱۲ و ۲۴]

در طی تحقیقات کمال‌الدین قرنجیگ و همکارانش (۱۳۸۸) از طریق دی آزوتاسیون

جدول ۲. ویژگی‌های ثباتی کالای رنگزایی شده با مواد رنگزای منو آزوی دیسپرس [۱۲]

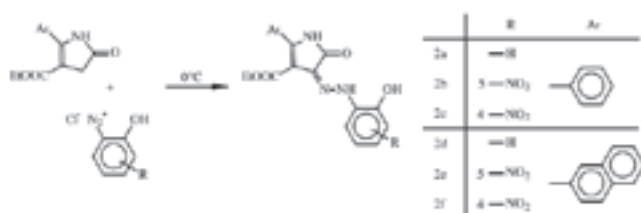
ماده رنگزا	ثبات نوری	ثبات شستشویی		ثبات سایشی		ثبات در برابر عرق بدن	
		N°	C°	خشک	تر	قلیایی	اسیدی
						N°	C°
۱	۴	۴-۵	۴	۴	۴	۴-۵	۴-۵
۲	۴	۴	۴-۵	۴-۵	۵	۴-۵	۴-۵
۳	۴	۴	۴	۴	۴	۵	۵
۴	۴	۴	۴-۵	۴-۵	۴	۴-۵	۴-۵

لکه‌گذاری روی C°، پهنه، N°: نایلون



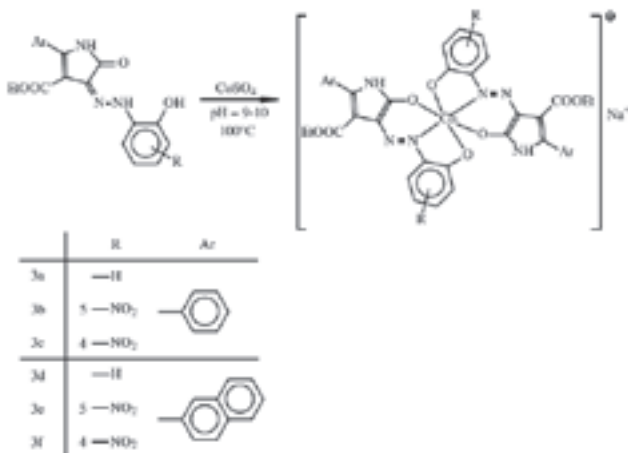
شکل ۳- واکنش DAMN (۲ و ۳-دی آمینو مالئو نیتریل) بر پایه ی دی آمین با مواد آزوی جدید [۱۵]

در تحقیقات تارک آی شا و همکارانش (۲۰۱۳) دو مکان هیدرازون ها بر پایه ی فنیل و ۲- نفتیل پیرولینون استرها با حداقل بازدهی ۶۰٪ حاصل شده است. روند آماده و خلص سازی مشابه سنتز مشتقات استخلاف شده ی پارا بود. [۱۸] (شکل ۶)



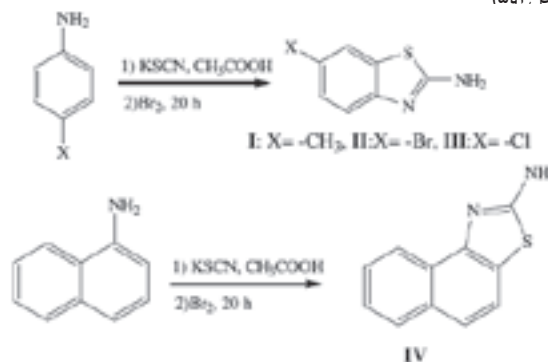
شکل ۶- تهیه ی رنگ های هیدرازون شروع کننده [۱۸]

شش کمپلکس کبالت (III) از این پیوندهای هیدرازون بدست آمده با بازدهی واکنش بالای ۷۰٪ بود. [۱۸]

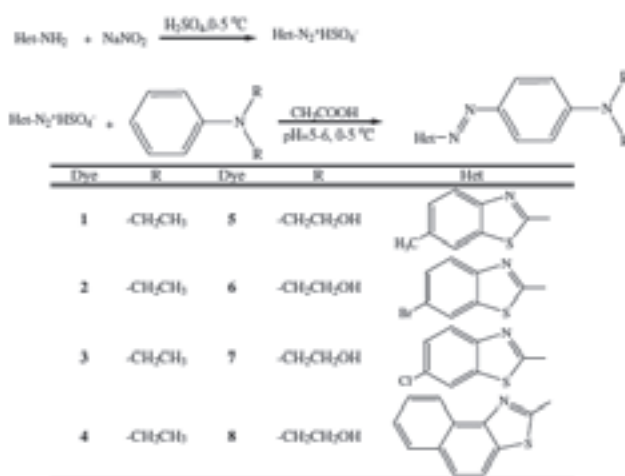


شکل ۷- تهیه ی کمپلکس های کبالت [۱۸]

توسط واکنش یک مرحله ای مشتقات آنیلین مناسب با تیوسیانوژن تولید کرده اند که در بازده های رضایت بخش و خلص توسط کریستالیزاسیون از آب- اتانول بدست آمده است. [۱۷] (شکا ۵۴)



شکل ۴- روش های سنتز برای تهیه ی ۲- آمینو بنزو تiazول ها [۱۵]



شکل ۵- روش های برای تهیه ی رنگ های آزوی ۱-۸ [۱۵]



که برای رنگزای پلی استر سلولز و الیاف مصنوعی از طریق سوسپانسیون های آبی مورد استفاده قرار می گیرند. [۶،۱۰،۱۱،۲۱]

رنگزای آزو کاتیونیک طبق نظریه ی بائر عموماً دو گروه مهم را شامل می شوند:

۱. مواد رنگزای کاتیونیک معلق

۲. مواد رنگزای کاتیونیک غیرمستقر. [۷]

برای رنگزای به روش انبوه محلول های پلی اکریلونیتریل که برای تهیه ی الیاف اکریلیک به روش تر رسیده شده اند از مواد رنگزای دی کاتیونیک استفاده می شود. [۲۰]

مواد رنگزای آزو راکتیو ترکیبات رنگی هستند که توانایی ایجاد پیوندهای کووالانسی با گروه های هیدروکسی الیاف سلولزی و با گروه های آمینو، هیدروکسیل و مرکاپتو الیاف پروتئینی و با گروه های آمینو پلی آمیدها را دارند. [۶] مواد رنگزای راکتیو برای رنگزای پشم، ابریشم و نایلون استفاده می شوند [۲] و نیز برای بهبود بخشیدن ثبات تری در رنگزای چرم مورد استفاده قرار می گیرند. [۲۲،۲۰]

این گروه از مواد رنگزا در آب نامحلول اند [۲۳،۱۱۶] ولی در کلروفرم حل می شوند. مقاومت بیلدینگ ضعیف و مقاومت اسیدی و بازی و ثبات نوری خوبی دارند. تولوئیدین قرمز، نفتل قرمز، پارای قرمز، هانزای زرد مثال هایی از این گروه مواد رنگزا هستند. [۲۳] از موارد مصرف آنها می توان جلادهنده ها، رنگ های پلاستیک، صنایع پلاستیک، صنایع کاغذ، مرکب، عکاسی و... را نام برد. [۲۳]

همه ی ترکیبات ساخته شده از نظر حرارتی جامد پایدارند، جاذب رنگ خوبی هستند، در DMF و DMSO محلولند و خصوصیات رنگ ها را نشان می دهند. حضور مکان های هماهنگی تغییرات در ترکیبات بیس-ایمین باعث تنوع و تطبیق پذیری آنها می شود، که می تواند کنش پتانسیلی مانند باندهای چندگانه ایجاد نماید. [۱۳،۱۴]

### نتیجه گیری

رنگ های آزو حاوی گروه های (-N=N-) متصل به اتم های کربن در ساختارشان می باشند. تقریباً تمام این ترکیبات توسط دی آزو تاسیون آمین های آروماتیک بدست می آیند. مطالعات انجام شده بر روی چند ماده ی جدید سنتز شده توسط محققان با ویژگی ها و کاربردهای هر کدام آورده شده است.

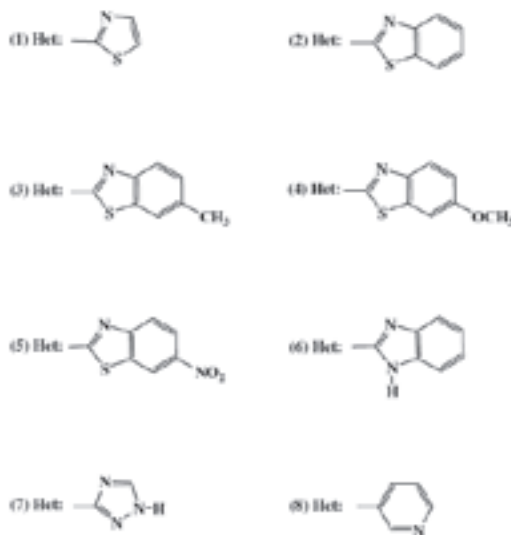
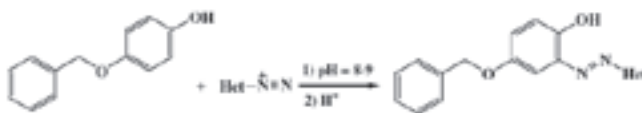
این نمونه ها شامل مواد رنگزای منو آزوی دیسپرس جدید با ساختار شیمیایی نفتالیمید و حاوی کربوکسیلیک اسید بود. این رنگ ها را بر روی پارچه ی پشمی بکار بردند. حضور گروه کربوکسیلیک اسید در این ترکیبات سبب شد که اکثراً بتوانند الیاف پشمی را به رنگ قرمز تا قرمز مایل به آبی رنگ کنند.

همچنین ماده رنگزای دیسپرس قرمز متمایل به آبی سنتز شده پس از خالص سازی نشان داد که دارای قدرت رنگی نسبتاً زیادی بوده و قادر است هر سه لیف نایلون، پلی استر و اکریلیک را به رنگ قرمز رنگزای کند. آزو-آزو متین های جدید را از واکنش تراکمی ۵-(۴-X فنیل)-آزو-سالسیل آلدهید (X=Cl, OMe, Me) با بیس (۲-امینو فنیل تیو) اتان در اتانول سنتز کردند که دارای بازدهی خوبی بود. مشتقات آنیلین مناسب با تیوسیانوژن تولید شد که در بازده های رضایت بخش و خالص توسط کریستالیزاسیون از آب-اتانول بدست آمده است.

### پی نوشت

- ۱- مدرس، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه پیام نور، واحد مشهد
- ۲- دانشجوی دکتری، عضو باشگاه پژوهشگران جوان، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد
- ۳- دانشجوی کارشناسی رشته پلیمر، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه پیام نور، واحد مشهد

منابع در دفتر مجله موجود است.

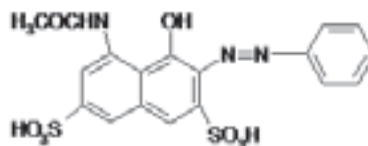


شکل ۸- سنتز رنگ های آزوی ۸-۱۹ [۱۹]

یوسفی و همکارانش (۲۰۱۳) با روش عمومی تهیه ی رنگ های آزو، دی آزو تاسیون از قبل تشکیل شده توسط آمین های هتروسیکلیک با نیتروزیل سولفوریک اسید، سپس نمک های دی آزونیمو نهایی با محلول آلکالین ۴- بنزیلوکسی فنول برای حصول رنگ های آزوی ۸-۱ در بازده های بالا واکنش انجام دادند. [۱۹] (شکل ۸)

### خصوصیات و کاربردها

مواد رنگزای آزو که دارای استخلاف هایی مانند گروه های سولفونیک اسید (SO<sub>3</sub>H) هستند، قابلیت یونیزه شدن محلول در آب را دارا می باشند. این مواد بطور وسیعی برای رنگزای کاغذ، چرم و نمک های فلزی (کلسیم، باریم و غیره) به عنوان پیگمنت بکار می روند. کاربرد اساسی آنها به عنوان مواد رنگزای اسیدی در رنگزای الیاف پروتئینی و پلی آمیدهای مصنوعی است. [۶،۱۱] شکل ۹ نشان دهنده نمونه ای از این دسته مواد رنگزای می باشد.



شکل ۹- ماده رنگزای اسیدی قرمز ۱ [۱۱]

مواد رنگزای آزو دیسپرس، تقریباً در آب در دمای اتاق نامحلولند. [۶،۱۰،۱۱،۲۲] این مواد دارای ساختارهای شیمیایی متفاوتی هستند ولی سه گروه عمده آنها را آزوها، آنترآکینون ها و نیترو دی فنیل آمین ها تشکیل می دهند. [۲۱] این مواد تنها طبقه ای از مواد رنگزا هستند