

تحضير بعض أصبغة الأزوبيرازولون الجديدة وتطبيقاتها على الألياف المختلفة

الدكتور أحمد علي فضة*

الدكتور حسن جميل البودي**

(قبل للنشر في 2000/7/25)

□ الملخص □

تعتبر أصبغة الأزو من أكبر المجموعات الوظيفية الفعّالة التي تدخل في تركيب أغلب المواد الملونة الاصطناعية شائعة الانتشار، وتلعب دوراً هاماً في تطبيقات الكثير من الأصبغة الصناعية، حيث يتكون نظام الكروموفور بصفة أساسية من مجموعة الأزو (-N=N-) مرتبطة بحلقة أو أكثر من الحلقات الأروماتية المختلفة. ونظراً لاستخدام العديد من مشتقات البيرازولون Pyrazolone مواداً أولية لتحضير أصبغة أزو جديدة واستكمالاً لما سبق نشره في مجال كيمياء الصبغات قمنا بتحضير المركب 3-methyl-1-nitrophenyl-5-pyrazolone في سبيل استخدامه للحصول على مركبات صباغية جديدة من نوع أريل أزو البيرازولون، كما تمت دراسة ثبات أصبغة الأزو الجديدة وتقييم لونها على ألياف البولي إستر والبولي أكريليك والنايلون-6.

لقد تم إجراء القياسات التجريبية في جامعة الزاوية -ليبيا بالتعاون مع جامعة المنصورة -مصر.

* أستاذ في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة المنصورة - مصر

** مدرس في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا

Synthesis of Some New Asopyrazolone Derivatives Dyes and their Applications on Different Fibres

Dr. A.A. FADDA *

Dr. H.J.ALBOUDI **

(Accepted 25/7/2000)

□ ABSTRACT □

Azo dyes are considered as the biggest effective groups that present in the structure of almost common coloured-industrial compounds. Azo dyes play an important role in the application of synthetic dyes, as the chromophore system forms in principle from an azo group (-N=N-) which is bound to one or more different aromatic rings.

Among the azo dyes, pyrazolone derivatives are used as primary compounds for the synthesis of new azo-dyes, and to continue researches to that published in the field of the chemistry of the dyes, the compound 3-methyl-1-nitrophenyl-5-pyrazolone has been synthesized, to be used as a primary compound for the preparation of new azo compounds of the type aryl-azo pyrazolone. The stability of the azo-dyes colour on poly-ester, poly-acrylic and nylon-6 fibers, has been also studied.

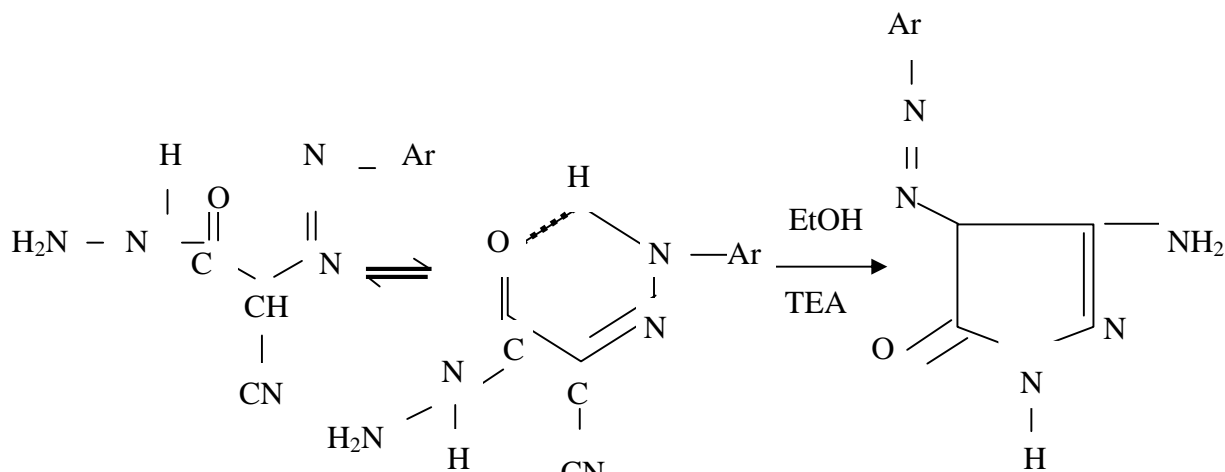
Experimental Measurements were carried out in ALZawieh University – Lylia with cooperation with ALMansoura University – Egypt

*Professor, Chemistry Department, Faculty of Sciences, Mansoura University – Egypt .

** Lecturer, Chemistry Department, Faculty of Sciences, Tishreen University, Lattakia – Syria .

مقدمة:

لقد عرفنا من خلال إطلاعنا على بعض النشرات العلمية [1،2] في مجال الأصبغة العضوية الصناعية أنه تم تحضير العديد من مركبات البيرازولون المحتوية على مجموعة أريل-أزو وذلك بحولقة مشتقات أريل-أزوسيانو أسي هيدرازيد (Aryl azo Cyano ace-hydrazide) وذلك بتسخينها في محلول من الكحول الايتيلي الذي يحتوي على بعض قطرات من ثلاثي أميل أمين ليكون 3-أمينو-4-أريل أزو-2-بيرازولين-5-أون [3].



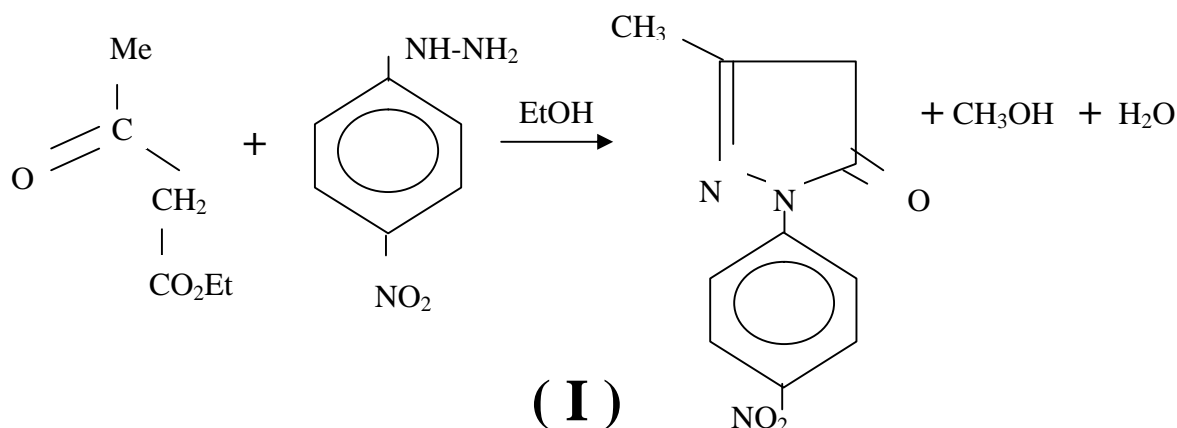
ونظراً لاستخدام العديد من مركبات البيرازولون كمواد أولية لتحضير أصبغة أزو جديدة قمنا بتحضير المركب (I) 3-methyl-1-p-nitrophenyl-5-pyrazolone في سبيل استخدامه للحصول على مركبات أريل أزو البيرازولون الجديدة، وذلك بتفاعل المركب (I) مع العديد من أملاح الديازونيوم.

وقد تم تحضير المركب (I) بتفاعل مثيل أسيتو أسيتات مع بارا-نيتروفينيل هيدرازين في وجود الايثانول، حيث تم إثبات الشكل التركيبي البنوي لهذا المركب بإجراء التحاليل الكيميائية الدقيقة له أنظر الجدول (I) وكذلك بعض التحاليل الطيفية. وقد تمت التجارب في مخبر الكيمياء العضوية بجامعة السابع من أبريل في ليبيا.

فقد أوضحت تحاليل الأشعة تحت الحمراء ظهور المجموعات الوظيفية التالية :-

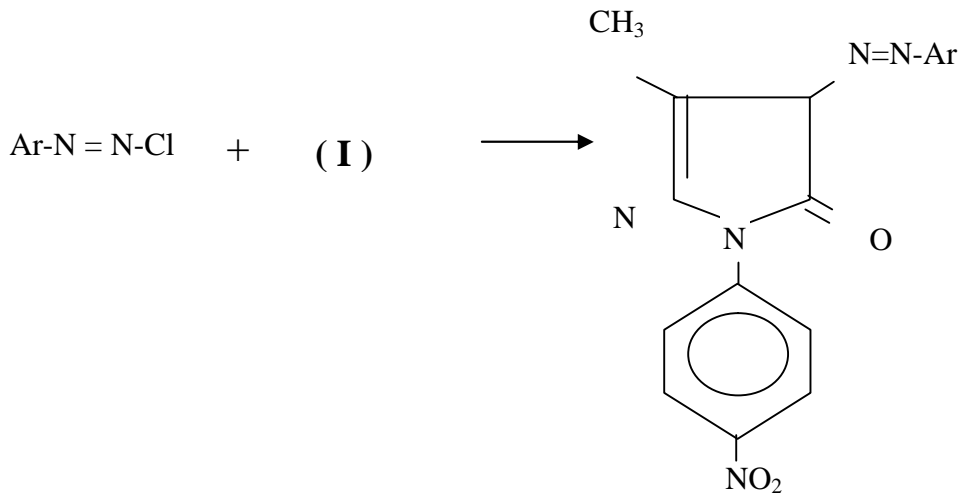
C=O عند 1680 cm^{-1} ، C=N - عند 1600 cm^{-1} ومجموعة NO_2 - ظهرت عند

1535 cm^{-1} ، 1350 cm^{-1} نتيجة للشد المتماثل وغير المتماثل Symmetric and asymmetric stretching



لقد درسنا بعض التفاعلات الكيميائية للمركب العضوي الجديد (I) مع العديد من مشتقات أملاح الديازونيوم الأروماتية وحصلنا بنتيجتها على المشتقات التالية:

3-methyl-1-p-nitrophenyl-N-arylaazo-5-pyrazolone ($\text{II}_{a,c}$)



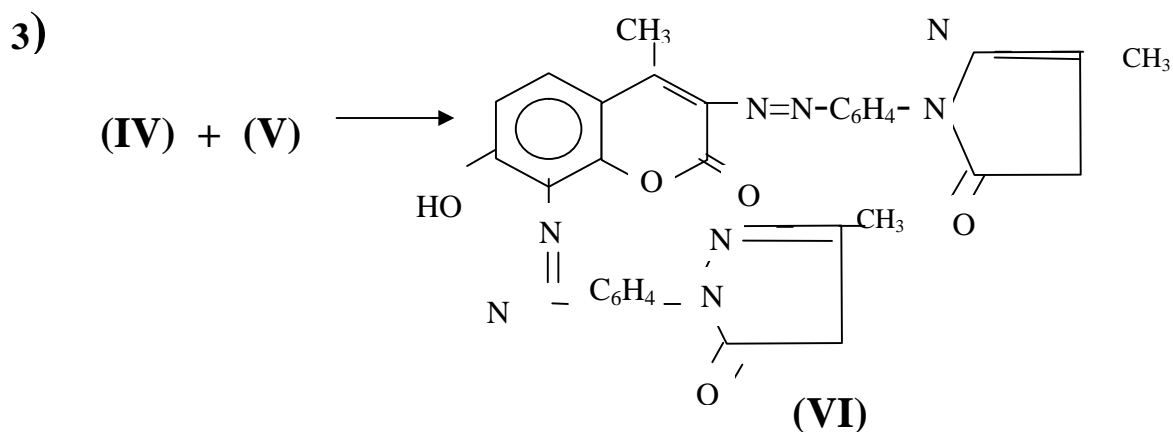
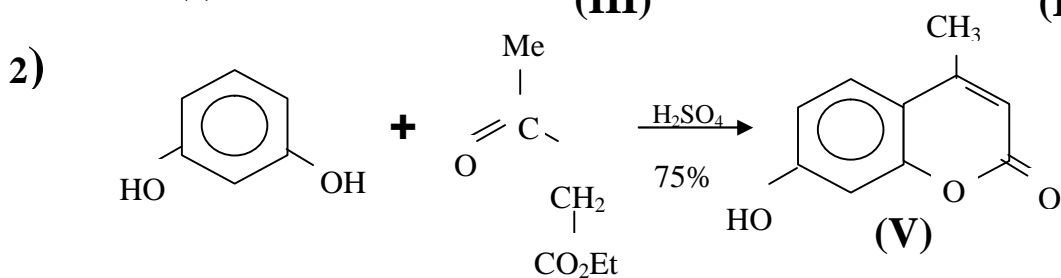
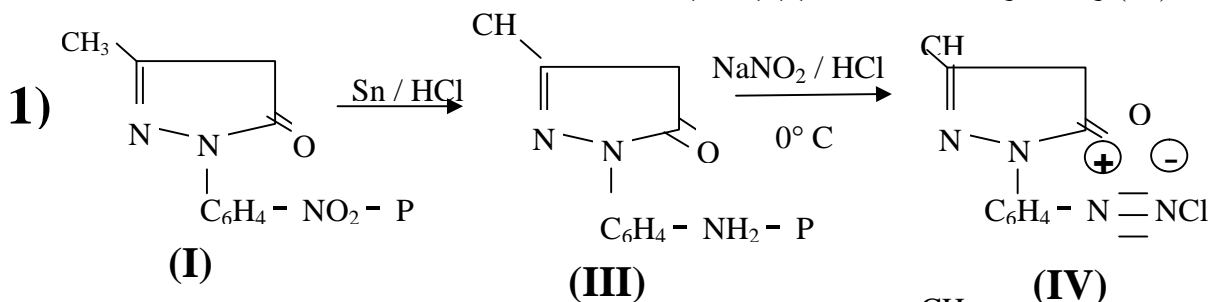
II (a - c)

II a ; Ar = C₆H₄ - NO₂ - P حيث :

b ; Ar = C₆H₄ - Cl - m

c ; Ar = C₆H₄ - CH₃ - m

كذلك أجري اختزال مشتق N-بارا-نيتروفيل بيرازولون (I) بواسطة Sn/HCl ليكون المشتق المقابل بارا-أمينو بيرازولون (III)، الذي تم تحويله باستخدام محلول نيتريت الصوديوم وفي وسط حمضي عند درجة الصفر المئوية إلى ملح الديازونيوم الموافق (IV) ولنحصل كنتيجة نهائية ويتزوجه مع مركب الكيومارين (V) على صبغة الكيومارين الجديدة (VI) وهذا ما توضحه التفاعلات الكيميائية التالية:



الجزء العملي و مناقشة النتائج:

لقد تم إثبات الشكل البنوي للأصبغة المتكونة بإجراء بعض التحاليل الكيميائية الدقيقة (أنظر الجدول I) وباستخدام مطيافية تحت الحمراء، فوجد بصورة عامة، ظهور مجموعة الأزو (-N=N-) عند 1559 cm^{-1} ، بينما ظهرت مجموعة (-C=N) عند 1598 cm^{-1} ، ومجموعة (-C=O) عند 1675 cm^{-1} هذا بالإضافة إلى ظهور مجموعة (-NO₂) عند موضعي 1535 cm^{-1} ، 1350 cm^{-1} ، بينما في حالة وجود المشتق II_b فإن مجموعة (-C-Cl) تظهر عند 749 cm^{-1} . ومن دراسة التغير في ألوان هذه المركبات يمكن أن نستنتج ما يلي :-

I- إن التغير في ألوان هذه المركبات يحصل عادة نتيجة التغير في تركيب ملح الديازونيوم.

II- إن التغير الواضح بين مجموعات ملح الديازونيوم و I_{max} يمكن رده إلى مايلي :

1- وجود مجموعات مانحة للإلكترونات في الموضع أرثو أو بارا ينتج عنه تأثير باثوكرميك.

2- وجود مجموعة النيترو (مجموعة ساحبة للإلكترونات قوية) لا يغير من I_{max} ولكن يؤدي إلى غمق اللون

(أنظر جدول II).

الأصبغة التي تحتوي على مشتق في الموضع (meta) أظهرت أعلى قيمة لـ K/S، وكقاعدة عامة بالنسبة لأصبغة البولي إستر كلما زاد حجم الجزيء بالنسبة للمسافات بين جزيئات الألياف كلما قوى التفاعل بين الصبغة والنسيج، ومن ثم يكون معدل التداخل بطيء.

تظهر نتيجة عملية الصباغة للنسيج نايلون-6 اتجاه اللون الأخضر والأزرق على المحاور أحمر-أخضر، أصفر-أزرق على التوالي وإذا ما قورنت بصبغات البيرازولون التي اكتشفت سابقاً، أما عند صباغة ألياف البولي استر فإن قيمة K/S تقل إذا ما قورنت بألياف النايلون.

لوحظ أن المجاميع الساحبة للإلكترونات تزيد من قيمة اللون بينما المجموعات المانحة للإلكترونات تقلل منها وكما هو متوقع فإن المركب II_b المحتوي على ذرة كلور أعطى أقل قيمة لقوة اللون (K/S).

ونتيجة للتشابه في وجود مجموعة (-CN) في ألياف الاكربونتريل مع مجموعة الكربونيل في ألياف البولي استر، فإن الأصبغة المحضرة أظهرت ميلاً ضعيفاً أمام ألياف الاكربونتريل. كما أن دراسة قيم فروق الألوان أظهرت أن معظم المركبات لها لون مضيء.

ألياف البولي استر ، البولي اكريليك والنايلون-6 :

تم صباغة الألياف السابقة طبقاً للطريقة المستخدمة في المرجعين [1،2].

تقييم اللون :

استخدمت المركبات الصباغية التي تم تحضيرها لصباغة ألياف البولي استر، البولي اكريليك والنايلون-6 بتركيز (1%). كما تم قياس النسبة المئوية للانعكاس (R%) للألياف المصبوغة عند أطوال موجية مختلفة في المنطقة المرئية من الطيف (400-700 nm) باستخدام (ACS-600 control system) كما تم قياس قيمة K/S عند I_{max} بحسابها بمعادلة كوبيلكا-مونيكا (Kubelka-Munek)

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2}$$

حيث يستدل من قيمة K/S على مدى عمق الصبغة على الألياف المختلفة [4]. أما الفرق في اللون بين الألياف المصبوغة فقد تم حسابها مستخدمين الوحدات (FMC-II). (أنظر الجدول III).

دراسة تأثير الغسيل والاحتكاك والضوء على الألياف المصبوغة :

1. تأثير الغسيل على ألياف البولي استر، البولي اكرليك والبولي أميد أظهرت مقاومة جيدة [3,4,5] على مقياس International Geometric Grey Scale
2. أظهرت الدراسات أنه ليس هناك فرق كبير في مقاومة الضوء نتيجة لاختلاف أملاح الديازونيوم المستخدمة، ولكن هناك فرق في درجة مقاومة الضوء نتيجة لاختلاف نوع الألياف.
3. معظم الأصبغة المستخدمة أظهرت نتيجة جيدة لمقاومة الاحتكاك [3,4] على مقياس International Geometric Grey Scale

طرق تحضير المركبات العضوية المدروسة [1، 3، 5]:

1- تحضير 3-مثيل-1-بارا(نيترو-فنييل)-5-بيرازولون (I)

سخن خليط من مثيل اسيتواسينات (6.35 ml) مع (7.5g) من بارا-نيتروفنييل هيدرازين في حوجلة مدورة القاعدة، عند درجة 120 C° وفي حمام زيتي لمدة ساعة، وبعد انتهاء التفاعل، يبرد الخليط، ثم يغسل بالايثر لإذابة المواد غير المتفاعلة، ويترك الناتج حتى تترسب كامل المادة الصلبة الناتجة، حيث ترشح وتعاد بلورتها باستخدام الايثانول كمذيب مناسب.

طريقة عامة لتحضير المركبات:

3-methyl-1-p-nitrophenyl-N-arylazo-5-pyrazolone (II_{a,c})

يضاف محلول ملح الديازونيوم البارد (0.1 mol) ببطء شديد مع التحريك المستمر إلى محلول المركب (I) (0.1 mol) الذائب في محلول هيدروكسيد الصوديوم (10%، 40ml) مع المحافظة على درجة حرارة منخفضة (استخدم حمام بارد) وبتحريك مستمر لمدة ساعة، بعدها يرشح الراسب المتكون ويغسل بالماء، ثم يجفف جيداً وتعاد بلورته باستخدام الإيثانول ليتكون مشتق الآزو المقابل II (a,c). أنظر جدول النتائج (I).

2- تحضير المركب بارا-أمينو-فنييل بيرازولون (III)

يوضع (1gm) من المركب (I) في حوجلة مدورة القاعدة ويضاف (5ml) من حمض الهيدروكلوريك المركز مع (0.5gm) من القصدير (Sn) الصلب.

يسخن الخليط مع التحريك المستمر حتى اختفاء قطرات الزيت المتكونة، ثم يرشح الخليط للتخلص من جزيئات القصدير (Sn) المتبقية، يبرد الراشح، ثم يضاف محلول (NaOH) (40%) فيتكون راسب أبيض يختفي عند إضافة زيادة من محلول NaOH معطياً محلول قاتم اللون.

يبرد المحلول الناتج ثم يضاف (15ml) من الايثر، يخض المحلول قليلاً، ثم تفصل طبقة الايثر ويتم غسلها بالماء وتفصل ثانية، وتجفف باستخدام كبريتات المغنيسيوم الجافة، ترشح ثانية للتخلص من MgSO_4 وفي النهاية يبخر الايثر للحصول على الأمين المطلوب (III).

3- تحضير 7-هيدروكسي-4-مثيل كيومارين (V)

يجهز خليط من الريزورسينول (5.5g) مع (6.35 ml) من مثيل أسيتواسينات ومع (50 ml) من حمض الكبريتيك المركز (75%). يوضع الخليط في دورق مخروطي ثم يسخن على حمام مائي لمدة نصف ساعة، بعدها يبرد المحلول الأخضر الداكن فيتكون راسب أبيض مصفر، يرشح ويغسل بالماء ثم تعاد بلورته باستخدام الكحول المثلي.

4- تحضير صبغة الكيومارين (VI)

يضاف (0.1mol) من المشتق بارا-أمينو فنييل بيرازولون (III) إلى (10ml) حمض الهيدروكلوريك المركز،

ويبرد المحلول عند (0 C°) بعدها يضاف محلول ملح نيتريت الصوديوم (0.2gm) البارد إلى محلول الأمين السابق، ثم يبرد الناتج أيضاً عند الدرجة (0 C°) فيتكون ملح الديازونيوم المقابل، الذي يضاف ببطء شديد إلى (0.1 mol) من الكيومارين (V) مع التبريد الجيد والتحريك المستمر لمدة ساعة فنحصل في النهاية على صبغة الكيومارين المقابلة (VI).

الجدول I- الثوابت الفيزيائية التجريبية للأصبغة الحديثة المحضرة

التحليل الكمي نظري - (تجريبي)			الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار C°	المرئود %	اللون	رقم المركب
C	H	N					
54.79 (54.56)	4.10 (4.00)	19.17 (19.00)	C ₁₀ H ₉ N ₃ O ₃	140	65	بني	I
52.17 (52.00)	3.26 (3.16)	22.82 (22.71)	C ₁₆ H ₁₂ N ₆ O ₅	200	70	أحمر-قرميدي	II _a
53.70 (53.63)	3.35 (3.24)	19.58 (19.46)	C ₁₆ H ₁₂ N ₅ O ₃ Cl	204	60	بني	II _b
60.53 (60.64)	4.45 (4.35)	20.77 (20.60)	C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₃	198	68	برتقالي	II _c
63.49 (63.35)	5.82 (5.73)	22.22 (22.11)	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O	Oily	50	أصفر	III
68.18 (68.00)	4.54 (4.42)		C ₁₀ H ₈ O ₃	190	97	أبيض-مصفر	IV
62.50 (62.40)	4.16 (4.00)	19.44 (19.31)	C ₃₀ H ₂₄ N ₈ O ₅	200	55	أبيض-مصفر	V

الجدول II- قياس القيمة النسبية لقوة اللون K/S عند

max اللصبغات II_{a-c} على الألياف المختلفة

Compound NO.	Polyester	Acrylic	Nylon-6
II _a	4.99	1.20	14.16
II _b	2.16	0.58	14.5
II _c	2.40	0.72	10.25

الجدول -III- قياس الفوارق اللونية بين الصبغات الجديدة II_{a-c} والصبغات القياسية باستخدام وحدات FMC-p على ألياف البولي استر والبولي اكريليك والنايلون-6.

Dye NO.	λ _{max} nm	% R	K/S	Tristimulus Values			Colour differences				
				X	Y	Z	DC-DG	DC-YB	DC	DL	DE
Nylon-6 fibre											
II _a	400	3.30	14.16	38.15	32.09	7.73					
b	400	3.26	14.30	48.50	48.83	13.52	-87.94	-8.78	88.78	28.4	92.8
c	400	3.71	10.25	46.34	43.14	12.14	-46.97	-7.77	47.6	19.3	51.4
Polyester											
II _a	400	8.44	4.99	52.05	49.27	18.74					
b	400	15.30	2.16	58.48	61.49	26.31	-48.63	-8.91	49.4	17.14	52.3
c	400	15.0	2.4	58.57	58.12	25.8	-33.0	-10.2	34.5	13.2	37.5
Polyacrylic											
II _a	400	24.0	1.2	61.4	57.8	36.6					
b	400	44.0	0.58	65.2	69.7	46.7	63.6	6.4	63.9	14.6	65.6
c	400	37.9	0.72	65.0	68.8	54.8	57.6	6.1	57.9	13.5	59.5

وفي النهاية نشير إلى أن البحث المدروس تضمن تحضير ثلاث أصبغة جديدة من الأصباغ المنتشرة من عائلات أزوبيرازولون (II_{a,b,c}) واستخدامها في صباغة ألياف البولي استر والبولي أكريليك والنايلون-6. كما تم دراسة إثبات البنية الكيميائية لهذه المركبات باستخدام الطرق الكيميائية والطيفية الدقيقة. وامتدت الدراسة أيضاً إلى قياس ثبات الصبغات الناتجة على الألياف المصبوغة اتجاه المؤثرات الخارجية مثل قوة النبات اتجاه الضوء-الغسيل-الاحتكاك.

كما تم تحضير صبغة كيومارين جديدة (VI) لاستخدامها ضمن المجالات السابقة حيث الدراسة عليها مازالت مستمرة أملين نشر النتائج المنتظرة في بحث لاحقة.

.....

- 1- FADDA, A.A. KHALID, A.M. and ELAGIZY, S.A 1990- Synthesis of azodisperse dyes containing triazole ring for dyeing acetate and other fibres. Ibid Egypt, part. 1, pp.15,190.
- 2- KATRIZKY, A.R. and LAGOWSKI, J.M. 1963- Advance in Heterocyclic Chemistry. Methuen and Company Ltd. London, Vol.2, pp.40-45.
- 3- FADDA, A.A. and ELMORSY,S. 1988- Synthesis of azodisperses dyes from activated nitriles for dyeins acetate and other fibres. Indian J.Text., pp. 13,87.
- 4- ELDERFIELD, R.C. and WILEY, J. 1960- Pyrazoles and Related compounds "Heterocyclic compounds". New York, Vol.5.
- 5- FITTON, A. and SMALLEY,R. 1968- Practical Heterocyclic Chemistry. Academic press London, pp. 24,25.