



سنتز و کاربرد یک ماده رنگزای دیسپرس جدید بر پایه ایندولین بر روی الیاف پلی استر

مژگان حسین نژاد^۱، کمال الدین قرنچیک^{۲*}، سیامک مرادیان^۳

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- دانشیار، گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

۳- استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۴- قطب علمی رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

تاریخ دریافت: ۹۱/۲/۱۳ تاریخ پذیرش: ۹۱/۶/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۲/۳/۲۰

چکیده

یک ماده رنگزای جدید بر پایه ایندولین با استفاده از فنوتیازین به عنوان ماده اولیه سنتز شد. در این راستا فنوتیازین با انجام یک سری واکنش‌های متوالی از قبیل آلکیل‌دار کردن، اکسایش، نیترودار کردن و احیاء به ماده رنگزای دیسپرس تبدیل شد. تمامی مواد واسطه و ماده رنگزای سنتز شده خالص گردید و به روش‌های دستگامی مختلف از قبیل $^{13}CNMR$ ، 1HNMR ، $UV-Vis$ ، DSC ، $FTIR$ و آنالیز عنصری شناسایی شدند. بررسی خواص اسپکتروفوتومتری ماده رنگزای سنتز شده در حلال‌های تولوئن، استن و DMF نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده دارای قدرت رنگی نسبتاً خوبی بوده و دارای اثر سولواتوکرومیسم مثبت است. در نهایت دیسپرسیونی از ماده رنگزای سنتز شده برای رنگرزی الیاف پلی استر به روش دما بالا (HT) به کار برده شد. نتایج نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده دارای خواص و قابلیت رنگرزی خوبی بر روی الیاف پلی استر است. ضمناً اندازه‌گیری خواص ثباتی ماده رنگزای بر روی الیاف پلی استر نشان داد که ماده رنگزای سنتز شده دارای ثبات شستشویی و سایشی عالی و ثبات نوری متوسط است.

واژه‌های کلیدی: فنوتیازین، پلی استر، ماده رنگزای دیسپرس، آلکیل‌دار کردن، سنتز.

The Synthesis and Application of a New Disperse Dye Based on Indoline on Polyester Fibers

M. Hossein nezhad¹, K. Gharanjig^{2,3}, S. Moradian^{1,3}

¹ Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

³ Center of Excellence for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 02-05-2012

Accepted: 19-09-2012

Available online: 10-06-2013

Abstract

In this study, a novel disperse dyestuff based on indoline derived from phenothiazine as the starting material using a standard methods was prepared. To this end, phenothiazine was exposed to some consecutive reactions including alkylation, oxidation, nitration, and redox reactions in order to obtain the synthesized disperse dyestuff. All intermediates and the final disperse dyestuff were purified and then characterized by the use of DSC , $FTIR$, 1HNMR , $^{13}CNMR$, elemental analysis and $UV-Visible$ spectrophotometry. Spectrophotometric properties of the prepared dyestuff in various solvents such as toluene, DMF and acetone showed that the synthesized dyestuff has a positive solvatochromism effect as well as appropriate color strength. Finally, the synthesized dyestuff was used to dye polyester fibers at high temperature (i.e. $130\text{ }^\circ\text{C}$). The measured spectrophotometric attributes of dyed fibers showed that the synthesized dyestuff has a good build up on polyester fibers. In addition, assessment of fastness properties of dyed fibers showed that the synthesized dyestuff has excellent wash and sublimation fastnesses as well as good to very good light fastness. *J. Color Sci. Tech.* 7(2013), 61-68 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Phenothiazine, Polyester, Disperse dyestuff, Alkyltion, Synthesis.

۱- مقدمه

قرار گرفته‌اند [۷]. اولین بار در سال ۱۹۸۷ یکسری ترکیبات با استفاده از کربازول و ایمینودی‌بنزیل به عنوان ماده اولیه سنتز شد و خواص رنگرزی آنها مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داده است که مواد رنگرزی سنتز شده دارای قابلیت رنگرزی خوبی بر روی الیاف پلی‌استر و مخلوط پلی‌استر/ پنبه است و آن را به رنگ زرد رنگرزی می‌کند. ضمناً اندازه‌گیری خواص ثباتی ماده رنگزا بر روی این الیاف نشان داده است که مواد رنگرزی سنتز شده دارای ثبات شستشویی عالی و ثبات نوری متوسطی هستند [۸]. تاکنون در مورد سنتز و تولید مواد رنگزا بر پایه ایندولین پژوهش‌های متنوعی انجام شده است [۱۰-۶]. بیشتر محققان این مواد رنگزا را برای کاربردهای زیست‌فناوری و دارویی سنتز و معرفی نموده‌اند. این ترکیبات به دلیل انحلال مناسب در بدن بخاطر حضور گروه آمینو در مواد دارویی کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند [۱۱]. ویژگی دیگر این ترکیبات وجود دو بخش الکترون گیرنده و الکترون دهنده در مولکول آن است که سبب شده این مواد رنگزا در فناوری‌های نو مانند لیزرها، بلور مایع‌ها، سلول‌های خورشیدی و غیره به کار روند [۹]. این مواد رنگزا به دلیل درخشندگی عالی و ثبات‌های فنی مناسب در رنگرزی الیاف مصنوعی بخصوص الیاف پلی‌استر کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند [۶].

با اینکه مطالعات زیادی در مورد سنتز مشتقات کربازول و ایمینودی‌بنزیل انجام شده است ولی تاکنون سنتز و کاربرد مواد رنگرزی دیسپرس بر پایه فنوتیازین گزارش نشده است. بنابراین در این تحقیق یک ماده رنگرزی جدید بر پایه ایندولین را معرفی می‌کنیم که قابلیت رنگرزی الیاف پلی‌استر را به رنگ زرد مایل به سبز دارد (شکل ۱). ماده رنگرزی سنتز شده پس از خالص‌سازی به روش‌های دستگامی شناسایی شده و برای رنگرزی الیاف پلی‌استر به کار رفته است. در نهایت خواص رنگرزی ماده رنگرزی سنتز شده بر روی الیاف پلی‌استر و خواص اسپکتروفوتومتری آن بررسی شده است.

در طی سال‌های اخیر عرضه مواد رنگرزی دیسپرس جدید تجارتي افزایش یافته است [۲، ۱]. از لحاظ مصرف، مواد رنگرزی دیسپرس برای رنگ کردن الیاف استات سلولز، نایلون، اکریلیک و پلی‌استر به کار می‌روند. با اینکه این طبقه از مواد رنگزا ابتدا در سال ۱۹۲۳ برای رنگرزی الیاف استات سلولز معرفی شدند ولی امروزه بیشترین مصرف آنها در رنگرزی الیاف پلی‌استر است [۳]. روند رو به رشد تولید الیاف پلی‌استر که امروزه به تولید الیاف پنبه نزدیک شده است سبب گردیده تا مواد رنگرزی دیسپرس که تقریباً تنها طبقه از مواد رنگرزی مناسب برای رنگرزی این الیاف هستند از اهمیت ویژه‌ای برخوردار شوند. مواد رنگرزی دیسپرس از جمله مواد رنگرزی آب‌گریز بوده که به مقدار جزئی در آب حل می‌شوند. میزان انحلال این مواد رنگزا در آب با دمای 25°C در حدود ۰٫۱ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است. انحلال جزئی ماده رنگزا در آب علاوه بر کمک به ایجاد یک سیستم سوسپانسیون پایدار سبب انتقال ماده رنگزا از حمام رنگرزی به روی کالا می‌گردد [۴].

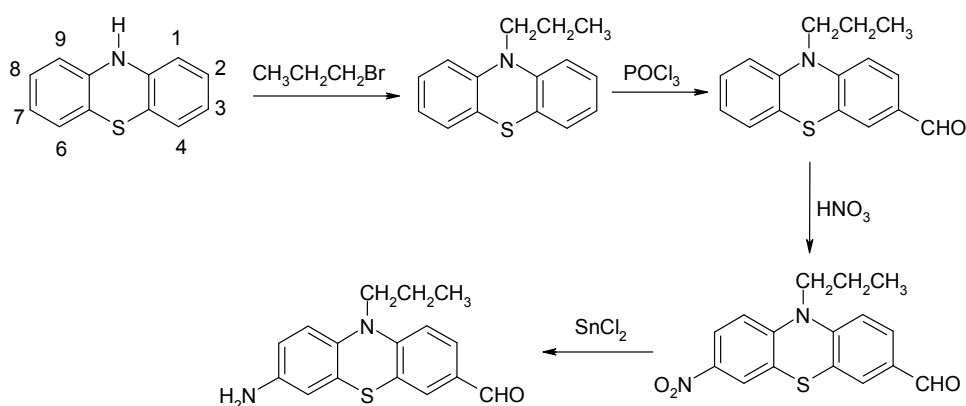
از لحاظ ساختار شیمیایی مواد رنگرزی دیسپرس به سه طبقه اصلی تقسیم می‌شوند که عبارتند از [۵، ۶]:

۱- مواد رنگرزی نیترو دی‌فنیل دی‌آمین

۲- مواد رنگرزی آزو

۳- مواد رنگرزی آنتراکینون.

البته در سنتز مواد رنگرزی دیسپرس از ترکیبات هتروسیکلیک نیز استفاده شده است. در برخی از موارد این ترکیبات به عنوان اجزاء جفت شونده و یا دی‌آزوتی شونده در ساختار مواد رنگرزی آزو به کار برده شده‌اند. حضور ترکیبات هتروسیکلیک در ساختار شیمیایی مواد رنگرزی آزو دیسپرس سبب درخشندگی رنگ شده است. در برخی موارد دیگر این ترکیبات به عنوان مواد رنگرزی غیر آزو مورد استفاده



شکل ۱: ماده رنگرزی دیسپرس سنتز شده.

۲- بخش تجربی

۱-۱- مواد

مواد مصرفی در این تحقیق همه از نوع آزمایشگاهی و از شرکت‌های مرک و آلدریج تهیه شد.

۲-۲- روش کار

۱-۲-۱- سنتر N-پروپیل فنوتیازین

۱،۹ مول فنوتیازین به یک بالن ته گرد سه دهانه مجهز به سردکن و همزن که حاوی ۲۰ میلی‌لیتر DMF است اضافه گردید و توسط حمام روغن حرارت داده شد تا سوسپانسیون شفاف به دست آمد. به این سوسپانسیون ۱،۲ مول برم‌پروپیل و ۱،۶ مول پتاسیم تری‌بوتواکسید اضافه شد و تحت تقطیر برگشتی قرار گرفت. آزمایشات TLC نشان داد که زمان پایان واکنش ۱۵ ساعت است. حلال TLC مصرفی در این آزمایش مخلوط ۱:۱۰ اتیل استات و کلروفرم بود. پس از پایان واکنش، مخلوط به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب اضافه و سرد گردید تا بلورها بطور کامل تشکیل شوند. رسوب به وسیله صافی جدا و چندین مرتبه با آب شستشو داده شد. محصولی به رنگ زرد کم شدت و با بازده ۸۷٪ به دست آمد. محصول پس از خشک شدن به روش کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از حلال اتیل استات/هگزان: ۶:۱ خالص سازی شد.

۲-۲-۲- سنتر ۳- فرمیل-N-پروپیل فنوتیازین

محلولی شامل یک مول N-پروپیل فنوتیازین در ۲۰ میلی‌لیتر DMF تهیه شده و به یک بالن ته گرد سه دهانه مجهز به سردکن و همزن که حاوی ۵ میلی‌لیتر DMF و ۰،۷ مول فسفریل کلرید است، اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای صفر درجه سانتی‌گراد هم‌زده و به تدریج تا دمای محیط گرم شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۰ ساعت در این دما هم‌زده شد تا واکنش کامل گردد. پس از پایان واکنش، مخلوط به ۱۰۰ میلی‌لیتر آب اضافه شد تا بلورها به طور کامل تشکیل گردند. بلورها به وسیله صافی جدا و چندین مرتبه با اتانول شستشو داده شدند. محصولی به رنگ زرد کم شدت و با بازده ۸۳٪ به دست آمد. محصول پس از خشک شدن به روش کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از حلال اتیل استات/هگزان: ۴:۱ خالص سازی شد.

۲-۲-۳- سنتر ۳- فرمیل-۷-نیترو-N-پروپیل فنوتیازین

۰،۱ مول ۳-فرمیل-N-پروپیل فنوتیازین در ۶۰ گرم اسید استیک گلاسیال حل شده و محلول همراه با هم‌زدن شدید تا دمای اتاق سرد شد. بدین ترتیب سوسپانسیونی از بلورهای با ذرات بسیار ریز به دست آمد. ۱۰ گرم اسید نیتریک به صورت قطره قطره و در طی مدت زمان

یک ساعت به مخلوط واکنش اضافه شد بطوریکه دمای مخلوط بین ۲۲ تا ۲۶ °C ثابت ماند. مخلوط واکنش به مدت یک ساعت در دمای ۲۵ °C هم‌زده شد. پس از آن دمای مخلوط در طی بیش از یک ساعت به ۷۰ °C افزایش یافت. پس از پایان واکنش محتویات راکتور سرد شده و صاف گردید. محصول روی صافی با محلولی از اسید استیک و آب به نسبت ۱:۱ و سپس با ۵۰۰ میلی‌لیتر آب شستشو داده شد. بدین ترتیب محصولی با بلورهای زرد رنگ و سوزنی شکل با بازده واکنش در حدود ۸۲،۵٪ به دست آمد. محصول پس از خشک شدن به روش کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از حلال اتیل استات/هگزان: ۶:۱ خالص سازی شد.

۲-۲-۴- سنتر ماده رنگزای ۳- فرمیل-۷-آمینو-N-پروپیل

فنوتیازین

مخلوطی از ۱،۰۵ گرم ۳-فرمیل-۷-نیترو-N-پروپیل فنوتیازین، ۳،۶ گرم کلرید قلع، ۱۵ میلی‌لیتر اتانول و ۷ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ در یک بالن مجهز به سردکن و همزن به مدت ۱۲۰ دقیقه تقطیر برگشتی شد. پس از اینکه به وسیله TLC مشخص گردید که تمامی ماده اولیه در واکنش مصرف شده است، مخلوط واکنش به داخل یک بشر که حاوی ۱۰۰ میلی‌لیتر آب بود انتقال یافت. بلافاصله رسوب نارنجی رنگ تشکیل گردید که پس از سرد شدن صاف شد. رسوب نارنجی با خاصیت شدید فلورسنسی و با بازده ۸۴٪ به دست آمد. محصول پس از خشک شدن به روش کروماتوگرافی لایه نازک با استفاده از حلال اتیل استات/هگزان: ۳:۱ خالص سازی شد.

مشخصات جذبی ماده رنگزای سنتر شده به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در ناحیه مرئی-فرابنفش Double beam CECIL 9200 بررسی شده است. ماده رنگزای سنتر شده و واسطه‌های آن به وسیله دستگاه‌های FTIR: Perkin Elmer، ¹³CNMR، ¹HNMR، Bruker Evtance 500 MHz و دستگاه تجزیه عنصری C.H.N O-Rapid Analysis Hereuse شناسایی شدند. نقطه ذوب هر یک از مواد واسطه و مواد رنگزای سنتر شده به وسیله دستگاه DSC: Perkin Elmer به دست آمد.

۲-۲-۵- بررسی ویژگی‌های اسپکتروفوتومتری ماده رنگزا

ماده رنگزای سنتر شده در حلال‌های استن، تولوئن و DMF حل شد تا اثرسولواتوکرومیسم آن مورد بررسی قرار گیرد. سپس ضریب جذب مولار و شدت جذب ماده رنگزای سنتر شده در استن بررسی شد.

۲-۲-۶- رنگریزی الیاف پلی‌استر

برای تعیین قابلیت رنگریزی ماده رنگزای سنتر شده بر روی الیاف پلی‌استر رنگریزی‌هایی با غلظت‌های ۰،۱، ۰،۴، ۰،۸، ۱،۲، ۲، ۴ و

۳- نتایج و بحث

۳-۱- سنتز ماده رنگزا و واسطه‌های آن

ماده اولیه مورد نیاز برای سنتز ماده رنگزای هدف، فنوتیازین با فرمول کلی $C_{12}NSH_9$ است. فنوتیازین یک هیدروکربن آروماتیک است که دارای قیمت نسبتاً ارزان می‌باشد [۱۲]. این ترکیب به دلیل حضور دو هترو اتم گوگرد و نیتروژن دارای واکنش‌پذیری خوبی بوده و قادر است به راحتی در واکنش‌های جانیشینی الکتروفیلی شرکت نماید. هیدروژن متصل به هترو اتم نیتروژن به راحتی با آروماتیک و آلیفاتیک‌های هالوژن‌دار وارد واکنش شده و با ایجاد هیدرید هالید، بخش آلیفاتیک و یا آروماتیک بر روی نیتروژن قرار می‌گیرد [۱۳]. برای سنتز N- پروپیل فنوتیازین از برمید پروپیل در حضور ترشیو بوتواکساید استفاده شد. برم به عنوان یک گروه ترک‌کننده مناسب به راحتی به صورت اسید هیدروبرمیک خارج شده و گروه پروپیل به نیتروژن فنوتیازین متصل گردید. طیف FTIR ترکیب سنتز شده نشان می‌دهد که پیوند N-H کششی در محدوده 3400 cm^{-1} حذف شده است و به جای آن کششی آلیفاتیک در ناحیه 3000 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین طیف $^1\text{H-NMR}$ حضور پروتون‌های مربوط به $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ را در نواحی کمتر از ۳ ppm تأیید می‌کند. آنالیز عنصری ترکیب سنتز شده نیز نشان می‌دهد که درصد کربن، هیدروژن و نیتروژن تطابق خوبی با فرمول کلی ماده مورد نظر دارد (جدول ۱).

۸ درصد از ماده رنگزا بر روی الیاف و به همراه اسید استیک ۴٪ با $L.R = 50:1$ انجام شد. رنگرزی الیاف پلی‌استر با ماده رنگزای تجارتهی به روش دمای بالا صورت گرفت. رنگرزی در دستگاه حرارتی تحت پرتو زیر قرمز انجام شد. رنگرزی از دمای 30°C شروع شده و دمای محلول رنگرزی با شیب حرارتی $3^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 90°C افزایش یافت. پس از آن، دما با شیب حرارتی $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 130°C بالا برده شد. رنگرزی به مدت یک ساعت در دمای 130°C ادامه یافت. پس از پایان رنگرزی دمای حمام رنگرزی تا 70°C سرد شد. پس از آن کالاهای از حمام‌ها خارج شده و آبکشی شدند. برای حذف مواد رنگزای سطحی موجود بر روی کالا از روش شستشوی احیایی استفاده شد. شستشوی احیایی در حمامی حاوی هیدروسولفیت سدیم (3 g/l)، هیدروکسید سدیم (2 g/l) و شوینده (1 g/l) به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 70°C انجام شد.

۲-۲-۷- خواص ثابتی

ثبات‌های نوری، شستشویی، حرارتی و سایشی تمام کالاهای رنگرزی شده به ترتیب مطابق استانداردهای ISO105-B02:2000(E)، ISO105-C06:2010(E) و ISO105-X11:1996(E) و ISO105-PO1:1998(E) بررسی شدند.

جدول ۱: آنالیز و شناسایی مواد واسطه و ماده رنگزای سنتز شده.

ماده	شناسایی FTIR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{CNMR}$ و تجزیه عنصری
N- پروپیل فنوتیازین	FTIR (KBr) (cm^{-1}): mp103.4 °C; 3120: C-H str Aromatic, 1657, 1470: C=C str, 1298: C-N str; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.97 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.22 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.37 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.38-7.47 (d, 2H, C1, C9), 7.57-7.59 (t, 2H, C2, C8), 7.73-7.76 (t, 2H, C3, C7), 8.10-8.12 (d, 2H, C4, C6); $^{13}\text{CNMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 115.71, 118.45, 123.4, 127.2, 131.44, 133.49, 135.49, 139.7, 140.38, 141.34 (Ar), 44.4 (Aliphatic); Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NS}$: C, 74.6%; H, 6.22%; N, 5.81%. Found: C, 74.54%; H, 6.2%; N, 5.78%.
N- پروپیل- ۳- فرمیل فنوتیازین	FTIR (KBr) (cm^{-1}): mp117.6 °C; 2; 870: C-H str. Ald, 1720: C=O str, 1649, 1468: C=C str, 1288: C-N str; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 0.84 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.38 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.54 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 7.04-7.07 (d, 2H, C1, C9), 7.09-7.12 (t, 1H, C8), 7.16-7.19 (t, 1H, C7), 7.33-7.36 (d, 1H, C2), 7.40-7.42 (t, 1H, C6), 7.45-7.49 (s, 1H, C4), 8.67-8.69 (s, 1H, COH); $^{13}\text{CNMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 234.65(C=O), 109.57, 112.49, 121.6, 134.65(Ar), 21.84 (Aliphatic); Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NSO}$: C, 71.4%; H, 5.57%; N, 5.2%. Found: C, 71.44%; H, 5.56%; N, 5.18%.
N- پروپیل- ۳- فرمیل- ۷- نیترو فنوتیازین	FTIR (KBr) (cm^{-1}): mp133.6 °C; 1; 554, 1338: NO ₂ str, 1758: C=O str., 1630, 16456: C=C str, 1278: C-N str; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 1.02 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.47 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.93 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 6.64-6.66 (d, 2H, C1, C9), 6.71-6.73 (d, 1H, C8), 6.76-6.78 (d, 1H, C2), 6.83-6.86 (s, 1H, C6), 7.16-7.19 (s, 1H, C4), 8.55 (s, 1H, COH); $^{13}\text{CNMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 188.39(C=O), 111.4, 112.28, 116.32, 125.48, 135.53, 143.83(Ar), 33.42 (Aliphatic); Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_3$: C, 61.14%; H, 4.45%; N, 8.92%. Found: C, 61.17%; H, 4.44%; N, 8.89%.
N- پروپیل- ۳- فرمیل- ۷- آمینو فنوتیازین	FTIR (KBr) (cm^{-1}): mp154.29 °C; 3433: NH str., 1692: C=O str, 1588, 1435: C=C str, 1259: C-N str; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3), δ (ppm): 1.06 (t, 3H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.50-2.51 (2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 3.34 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.24-4.28 (2H, NH ₂), 6.60-6.62 (d, 2H, C1, C9), 7.43-7.44 (d, 1H, C8), 7.45-7.47 (d, 1H, C2), 8.12 (s, 1H, C6), 8.24 (s, 1H, C4), 9.25 (s, 1H, COH); $^{13}\text{CNMR}$ (CDCl_3) δ (ppm): 169.82(C=O), 112.39, 117.65, 119.04, 127.48, 129.83, 139.11, 143.15(Ar), 44.49 (3C Aliphatic); Elem. Anal. Calcd. for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{SO}$: C, 67.6%; H, 5.63%; N, 9.86%. Found: C, 67.58%; H, 5.66%; N, 9.87%.

به جابجایی $n \rightarrow \pi^*$ نسبت داده می‌شوند [۱۶].

برای بررسی اثر سولواتوکرومیسم ماده رنگزای سنتز شده در حلال‌های مختلف، طول موج بیشینه جذب مواد رنگزا در حلال‌های قطبی و غیرقطبی به دست آمد. حلال‌های مصرفی عبارت بودند از استن، تولوئن و DMF. با تغییر حلال تولوئن به DMF طول موج بیشینه جذب مواد رنگزای سنتز شده افزایش یافته است، یعنی با تغییر حلال از غیرقطبی به قطبی سولواتوکرومیسم مثبت مشاهده شد. انتقال بار از بخش الکترون دهنده به بخش الکترون گیرنده در حلال‌های قطبی با سهولت بیشتری انجام می‌شود و فرم ساختاری تشکیل شده در حلال‌های قطبی دارای اختلاف سطح انرژی کمتری بین بالاترین اوربیتال خالی و پایین‌ترین اوربیتال پر است. بنابراین همان‌طور که در جدول ۲ و شکل ۳ نشان داده شده است ماده رنگزای سنتز شده در حلال‌های قطبی دارای اثر سولواتوکرومیسم مثبت است. هرچه حلال قطبی‌تر شود جابجایی باتوکرومیک بیشتری ایجاد می‌شود [۵، ۸].

جدول ۲: طول موج بیشینه جذب ماده رنگزا در حلال‌های مختلف.

تولوئن		استن		DMF	
λ_{1max}	$\Delta\lambda$	λ_{2max}	$\log \epsilon$	λ_{3max}	$\Delta\lambda$
۴۱۶.۳	۳۲.۳	۴۴۸.۵	۴.۳۰	۴۸۱.۳	۳۲.۸

۳-۳- رنگزای الیاف پلی‌استر

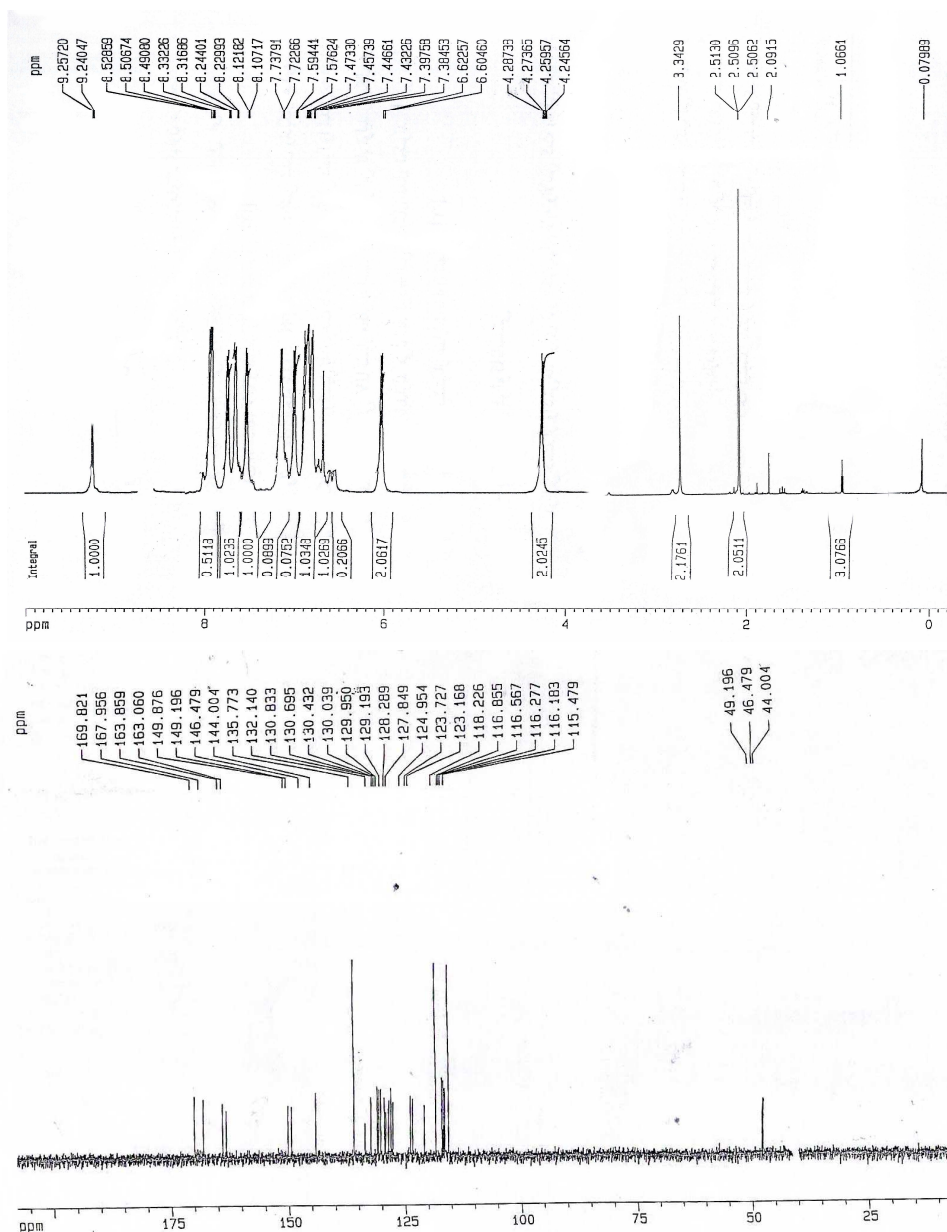
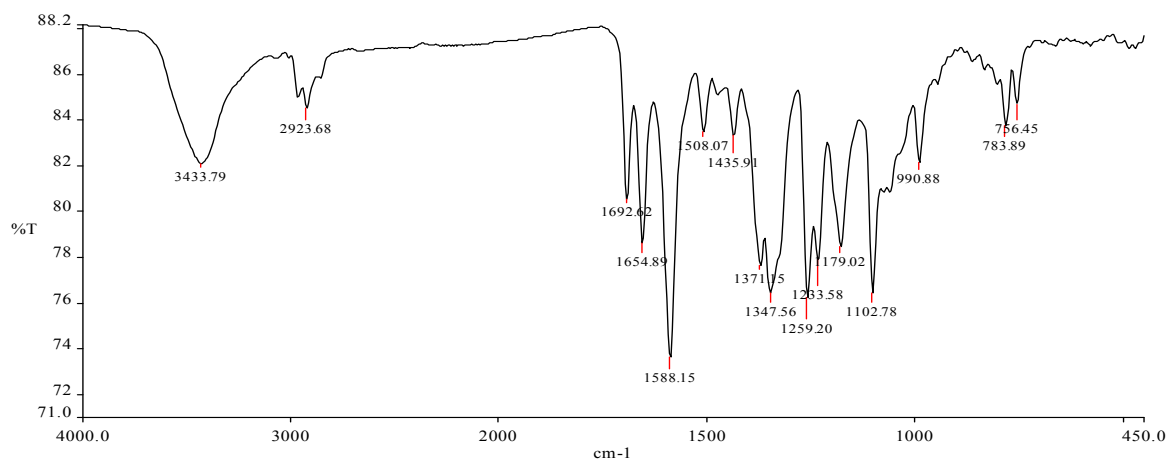
برای رنگزای الیاف پلی‌استر، دیسپرسیون‌های اولیه از ماده رنگزای سنتز شده در آب حاوی دیسپرس‌کننده به غلظت 0.3 g/l تهیه شد و برای رنگزای بکار رفت. برای اینکه بتوان ماده رنگزای سنتز شده را بر روی الیاف نایلون و پلی‌استر به کار برد لازم است ذرات ماده رنگزا میکرونیزه شده و دیسپرسیون مناسبی از ماده رنگزا در آب تهیه گردد. بنابراین ماده رنگزا به همراه یک پراکنش‌کننده که معمولاً بر پایه ترکیبات مواد فعال سطحی غیر یونی و آنیونی است، آسیاب می‌شود. برای تهیه دیسپرسیون ماده رنگزا ۱ گرم از ماده رنگزای سنتز شده را به همراه ۲ گرم از یک پراکنش‌کننده غیر یونی Dispartane MF محصول شرکت Dystar به مدت ۲۰ ساعت آسیاب شد. دیسپرسیون به دست آمده با آب به حجم رسانده و برای رنگزای به کار رفت. نمودار رنگزای در شکل ۴ نشان داده شده است.

واکنش بعدی، واکنش اکسایش است که با استفاده از فسفریل کلرید مطابق سازوکار ویلز-مایر انجام می‌شود. تحقیقات نشان می‌دهد که اکسایش فنوتیازین با استفاده از فسفریل کلرید بهترین نتیجه را حاصل می‌کند [۱۴]. در این واکنش گروه آلدئیدی ایجاد شده بر روی حلقه فنوتیازین به وسیله FTIR تأیید شد. طیف FTIR حضور $C=O$ آلدئیدی را در ناحیه 1720 cm^{-1} نشان داد. ضمن آنکه $^1\text{H-NMR}$ حضور $C-H$ آلدئیدی را در ناحیه $8.69-8.67 \text{ ppm}$ تأیید کرد. دیگر مشخصات ماده سنتز شده در جدول ۱ نشان داده شده است. واکنش نیترودار کردن فنوتیازین به وسیله اسید نیتریک در محیط اسید استیک انجام می‌شود. برای انجام واکنش نیترودار کردن فنوتیازین نیازی به حضور اسید سولفوریک نمی‌باشد. زیرا اسید نیتریک خود به تنهایی نیتروکننده است. در این واکنش گروه نیترو به وجود آمده بر روی حلقه آروماتیک به وسیله FTIR در نواحی 1554 cm^{-1} و 1338 cm^{-1} شناسایی گردیدند. دیگر مشخصات ترکیب سنتز شده در جدول ۱ آورده شده است.

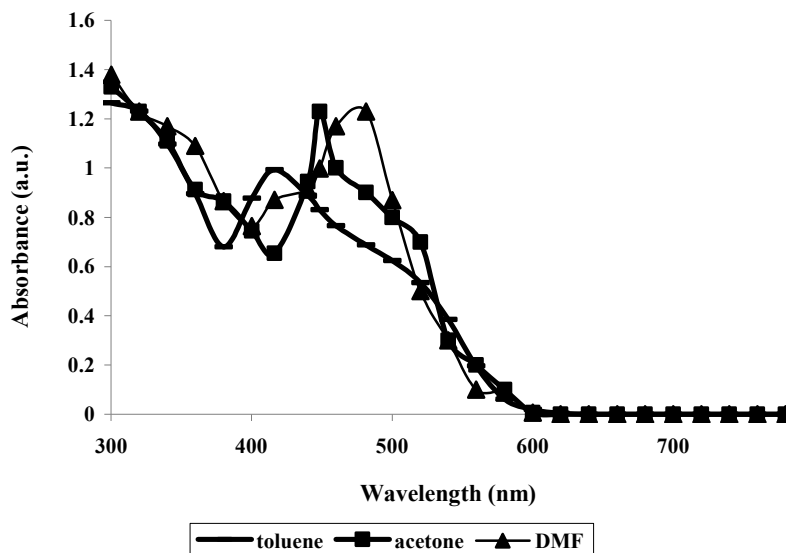
برای سنتز ماده رنگزای مورد نظر ترکیب نیترو حاصله از مرحله قبل به وسیله کلرید قلع و اسید کلریدریک در دمای تقطیر برگشتی اتانول به آمین مربوطه تبدیل شد. بدین ترتیب ماده رنگزای ۳- فرمیل-۷-آمینو-۱- N- پروپیل فنوتیازین به رنگ نارنجی به دست آمد. ایجاد گروه آمینو و حذف گروه نیترو در ماده رنگزای سنتز شده توسط FTIR تأیید شد. در ماده رنگزای سنتز شده گروه $N-H$ در ناحیه 3426 cm^{-1} به صورت نوار دو شاخه‌ای ظاهر شد. ضمن اینکه حضور دو پروتون گروه آمینو در نواحی $4.28-4.24 \text{ ppm}$ به وسیله $^1\text{H-NMR}$ تأیید شده است (جدول ۱ و شکل ۲).

۳-۲- ویژگی‌های اسپکتروفوتومتر

ساختار شیمیایی مواد رنگزا نقش اساسی را در تولید یک رنگ مطلوب بر روی کالا بازی می‌کند. طول موج بیشینه جذب (λ_{max}) و ضریب جذب مولی (ϵ_{max}) برای مواد رنگزا مهم هستند. طول موج بیشینه جذب نوار مرئی فام ماده رنگزا را مشخص می‌کند. شدت نوار مرئی یا ϵ_{max} قدرت رنگی ماده رنگزا را تعیین می‌کند. ضریب جذب مولار برای یک ماده رنگزای تجاری قابل قبول باید در حدود $2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ باشد [۱۵]. هرچه مقدار ضریب جذب مولی ماده رنگزا بیشتر باشد قدرت رنگی آن بالاتر است. اندازه طول موج بیشینه جذب ماده رنگزای سنتزی در مخلوط استن نشان می‌دهد که بلور ماده رنگزای سنتز شده نارنجی است. ماده رنگزای سنتز شده دارای گروه الکترون‌کشنده قوی $C=O$ در یک سمت مولکول و گروه الکترون‌دهنده NH_2 در سمت دیگر مولکول است که باعث انتقال بار از بخش الکترون‌دهنده به بخش الکترون‌گیرنده خواهد شد. در این ماده رنگزا یک نوار جذبی کم شدت مربوط به جابجایی $n \rightarrow \pi^*$ در محدوده $300-375$ نانومتر ظاهر می‌شود و نوار جذبی شدید دیگری در محدوده مرئی دیده می‌شود که



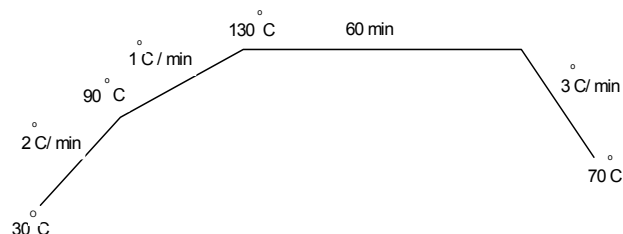
شکل ۲: طیف FTIR و NMR ماده رنگزای سنتز شده.



شکل ۳: طیف مرئی - فرابنفش در حلال‌های مختلف.

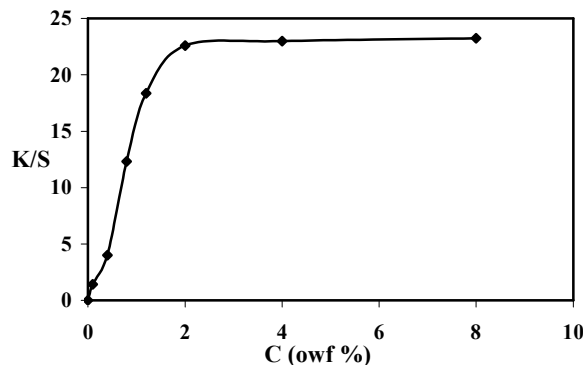
جدول ۳: ثبات شستشویی، نوری، سایشی و حرارتی پلی‌استر رنگزای شده با ماده رنگزا.

ثبات شستشویی		ثبات حرارتی		ثبات سایشی	
لکه‌گذاری	تغییر رنگ	لکه‌گذاری	تغییر رنگ	لکه‌گذاری	تغییر رنگ
۵	۵	۴-۵	۴-۵	۴-۵	۵



شکل ۴: نمودار رنگزای ماده رنگزای سنتر شده بر روی الیاف پلی‌استر.

منحنی قابلیت رنگزای ماده رنگزای سنتر شده بر روی الیاف پلی‌استر نشان می‌دهد که ماده رنگزای سنتر شده قابلیت رنگزای خوبی بر روی الیاف پلی‌استر دارد و در غلظت حدود ۲٪ به اشباع می‌رسد (شکل ۵). خواص ثباتی کالاهای رنگزای شده نیز نشان می‌دهد که ماده رنگزای سنتر شده بر روی الیاف پلی‌استر دارای ثبات سایشی و شستشویی عالی، ثبات نوری متوسط و ثبات حرارتی بسیار خوب است (جدول ۳).



شکل ۵: منحنی قابلیت رنگزای ماده رنگزای سنتر شده بر روی الیاف پلی‌استر.

۴- نتیجه‌گیری

یک ماده رنگزای دیسپرس جدید بر پایه ایندولین با استفاده از فنوتیازین به عنوان ماده اولیه سنتر شد. برای سنتر ماده رنگزای N-پروپیل-۳-فرمیل-۷-آمینو فنوتیازین ابتدا فنوتیازین پروپیل‌دار شده سپس اکسید و نیترودار گردید و در نهایت با استفاده از کلرید قلع احیاء شد. مواد واسطه و ماده رنگزای سنتر شده پس از خالص‌سازی با روش کروماتوگرافی توسط روش‌های دستگاهی مختلف از قبیل ^{13}C NMR, DSC, FTIR, ^1H NMR و آنالیز عنصری شناسایی و صحت ساخت هر یک تأیید گردید. خواص اسپکتروفتومتری ماده رنگزای سنتر شده در حلال‌های استن، تولوئن و DMF نشان داد که ماده رنگزای سنتر شده با تغییر حلال از غیرقطبی به قطبی دارای سولواتوکرومیسم مثبت است. طول موج بیشینه جذب ماده رنگزای

خوب به فام زرد مایل به سبز رنگریزی می‌کرد. کالاهای رنگریزی شده با ماده رنگزای سنتز شده دارای ثبات شستشویی عالی، ثبات نوری متوسط و حرارتی و سایشی خوب بودند.

سنتز شده در استن ۴۴۸،۵ نانومتر بوده و شدت جذب مولی آن ۱۹۹۵۲ است. در نهایت دیسپرسیونی از ماده رنگزا با استفاده از پراکنش کننده دیسپرتان MF تهیه شد و الیاف پلی‌استر با آن رنگریزی گردید. ماده رنگزای سنتز شده الیاف پلی‌استر را با قابلیت رنگریزی

۵- مراجع

1. K. Gharanjig, M. Sadeghi-Kiakhani, Investigation of dissolution of an azo naphthalimide disperse dye containing carboxylic acid group in the presence of anionic and nonionic dispersing agents. *J. Color Sci. Tech.* 4(2010), 133-142.
2. M. Satam, R. K. Raut, N. Sekar, Fluorescent azo disperse dyes from 3-(1,3-benzothiazol-2-yl)naphthalene-2-ol and comparison with 2-naphtho; analogues. *Dyes. Pigm.* 94(2012), 386-392.
3. K. Gharanjig, F. Ameri, F. S. Dadras, A. Khosravi, Novel naphthalimide based azo disperse dyes for dyeing of polyester fabrics. *Prog. Color Colorants Coat.* 4(2011), 27-37
4. J. Geng, T. Tao, S. Fu, W. You, W. Huang, Structural investigation on four heterocyclic disperse azo dyes having the same benzothiazole/azo/benzene Skeleton. *Dyes. Pigm.* 90(2011), 65-70
5. K. Gharanjig, M. Sadeghi Kiakhani, A. R. Tehranibagha, A. Khosravi, F. M. Menger, Solubility of two Disperse Dye derived from N-alkyl and N-carboxylic acid naphthalimides in the presence of gemini cationic surfactants. *J. Surfact. Deterg.* 14(2011), 389-395.
6. J. Shore, Colorants and auxiliaries, Society of Dyers and Colourists pub, New York. 2002, 171.
7. S. Washington, F. Rogerio, F. Vladimir, C. Edvine, F. Rubira, Phase equilibrium behavior of a system with disperse dye. *J. Supercrit. Fluid.* 38(2006), 319-325.
8. Y. Chen, Z. Zeng, C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang, Highly efficient co-sensitization of nanocrystalline TiO₂ electrons with electrodes with plural organic dyes. *New J. Chem.* 29(2005), 773.
9. Z. Shafen, Z. Danhong, Y. Jinzong, Nitration of carbazole and N-alkylation. *Dyes. Pigm.* 27(1995), 287-295.
10. W. H. Zhan, W. J. Wu, J. L. Hua, Y. H. Jing, F. S. Meng, H. Tian, Photovoltaic properties of new cyanine-naphthalimide dyes by click chemistry. *Tetrahedron Lett.* 48(2007), 2461-2468.
11. T. K. Kim, Y. A. Son, Analysis of the catalytic fading of pyridine-azo disperse dyes on polyester empirical. *Dyes. Pigm.* 78(2005), 179-186.
12. R. M. Chrisite, Fluorescent dyes. *Rev. Prog. Colouration*, 23(1993), 1-18.
13. K. Clerck, P. V. Oostvldt, H. Rahier, B. Van Male, Variation in diffusion coefficient of disperse dye in fibers. *Adv. Polym. Sci.* (2004), 12-45.
14. A. Khosravi, K. Gharanjig, S. Moradian, M. Hosseinzehad, A kinetic study on the dissolution of two naphthalimide based synthesized disperse dyestuffs in the presence of dispersing agents. *Prog. Color Colorants Coat.* 4(2011), 107-112.
15. H. H. Lin, C. Chang, Spectroscopic investigations of vinyl-substituted 10H-phenothiazine, *Dyes Pigm.* 83(2009), 230-238.
16. G. Hallas, A. D. Towns, Dyes derived from amino-thiophenes. *Dyes. Pigm.* 33(1997), 319-336.