

اصطناع أصبغة أزو جديدة مشتقة من الفثاليميد ودراسة خواصها الإمتزازية وثباتيتها على البولي أميد

محمد بلال الايتوني* د. محمد شهير هاشم** د. فرانسوا قره بت**

الملخص

اصطنع مركب أمينوفثاليميد من نترجة الفثاليميد متبوعاً بعملية هدرجة، وصف مركب أمينوفثاليميد باستعمال الطرائق الطيفية ($^1\text{H-NMR-MS-FTIR}$)، وحُضرت أصبغة حمضية جديدة بتفاعل ازدواج ملح الديازونيوم لأمينوفثاليميد) المحضر بتفاعل الديأزة (مع المركبات العطرية، ثم سُجلت أطياف FT-IR للأصبغة جميعها بعد تنقيتها بتقانة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، ظهرت زمرة الأزو وجوارها الكيميائي بوضوح في أطياف الأصبغة المحضرة، قمنا بصباغة النايلون 6 والنايلون 6.6 باستعمال الأصبغة المحضرة، دُرست نسبة الاستنزاف وثباتية الأصبغة تجاه الغسيل، أوضحت النتائج إمكانية استعمال الأصبغة المحضرة في صباغة النايلون.

الكلمات المفتاحية: أصبغة حمضية، أصبغة أزو، زمرة الأزو، فثاليميد، أمينوفثاليميد، نسبة الاستنزاف، ثباتية الصباغ تجاه الغسيل، صباغة النايلون.

* طالب ماجستير في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة دمشق .

** أستاذ في قسم الكيمياء كلية العلوم جامعة دمشق.

Synthesis of new azo dyes derived from phthalimide and studying their adsorption properties and fastness on polyamide

Bilal Al-aitoni* Dr. Sh. Hashem** Dr. F. Karabet**

Abstract

The amino phthalimide was synthesized by the nitrification of phthalimide and then its hydrogenation. The amino phthalimide compound was described using spectroscopic methods: proton nuclear magnetic resonance, mass spectrometry, and Fourier transform infrared (^1H NMR-MS-FTIR). New acidic dyes were prepared by coupling the reaction for diazonium salt of amino phthalimide (prepared by diazotization reaction) with aromatic compounds. All of the synthesized dyes were characterized by FT-IR spectra after purification by the thin layer chromatography technique (TLC). In addition, the azo group and other groups were recorded in the prepared spectra dyes. Moreover, nylon 6 and nylon 6.6 were dyed with the prepared dyes. The researchers studied the ratio exhaustion and dye colorfastness to washing. The results showed the possibility of using dyes prepared in dyeing nylon.

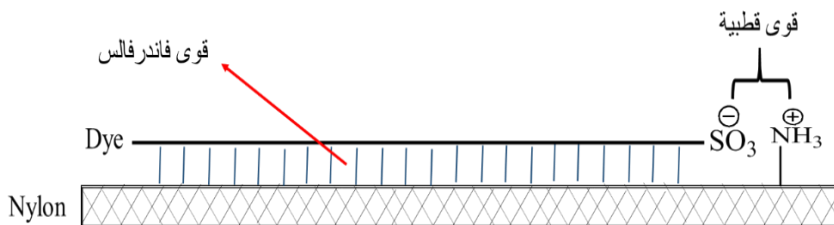
Key words: Acid dyes, azo dyes, azo group, phthalimide, aminophthalimide, exhaustion, dye colorfastness to washing, dyeing nylon.

* Master Student in Department of Chemistry Faculty of Sciences Damascus University.

** Professor in Department of Chemistry Faculty of Sciences Damascus University.

1-المقدمة:

تعد أصبغة الأزو (Azo dyes) أحد أهم أنواع الأصبغة العضوية المصنعة بسبب استخدامها في مختلف المجالات [1-3]، وتستخدم الأصبغة الحمضية (Acid dyes) في تطبيقات واسعة مثل صباغة ألياف الحرير الطبيعي وألياف الصوف وألياف متعدد الأميد (النايلون)، أو ألياف مدمجة من الصوف والنايلون [4-7]، ولحسن الحظ تُصبغ جميع الألياف السابقة بالشروط نفسها [8]. جذبت صباغة النايلون بالأصبغة الحمضية اهتمام كثير من الباحثين بسبب آلية تفاعلها وسهولة طريقة تطبيقها [9]، وتمتاز معظم الأصبغة الحمضية باحتوائها على الزمرة السلفونية (SO_3H) أو ملحها الصوديومي الموافق (SO_3Na) التي تلعب دوراً مهماً لجعل الصباغ حلوياً بالماء [10]. لا تؤثر البنية المستوية لجزيء الصباغ في ألفته (Affinity) تجاه النايلون فقط، بل أيضاً تُعطي الأصبغة الحمضية ثباتية عالية تجاه الغسيل أكثر مما هو متوقع من اعتبارات الوزن الجزيئي وحده، ويعزى ذلك إلى إمكانية تشكل روابط هيدروجينية وقوى فاندرفالس التي تلعب دوراً مهماً بالامتزاز عندما ينتشر الصباغ فوق سطح النسيج [11]. واقترح العالم ديربيشر Derbyshire أن الامتزاز يتأثر بالقوى القطبية وقوى فاندرفالس كما هو موضح بالشكل: (1)



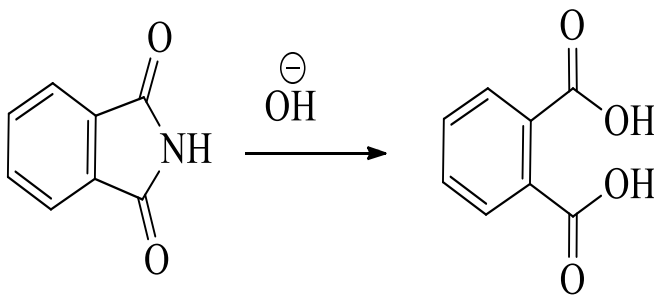
الشكل (1) يوضح كيفية امتزاز الصباغ الحمضي على النايلون

أمينوفثاليميد ليكون الأمين العطري المستعمل لجميع الأصبغة الحمضية في هذه الدراسة، ويعزى ذلك لامتلاكه بنية جزيئية مستوية [12] .

درس أمينوفثاليميد بكثرة في الآونة الأخيرة؛ إذ حُضِر منه عدد من الأصبغة التي أبدت ثباتية عالية تجاه الغسيل [13-15] ، يُحضِر أمينوفثاليميد من الفثاليميد بعد نترجته ثم هدرجته [16-18] .

يدخل الفثاليميد في كثير من التفاعلات مع ذرة الأزوت مثل: التآين والاستبدال والأسيلة، وتفاعل إرجاع زمرة الكربونيل، وتفاعلات التبادل الإلكتروفيلي على الحلقة العطرية مثل الهلجنة والألكلة والنترجة [19] .

أكدت العديد من الدراسات [18,20,21] على تدرك حلقة الفثاليميد بالوسط القلوي، وذلك بهجوم أيون الهيدروكسيل على الكربون الذي يمتلك شحنة جزئية موجبة، ودرست حركية الحلمهة القلوية، وتبين أنها من المرتبة الأولى الكاذبة .



2- مواد البحث وطرائقه:

2-1- المواد والأدوات والأجهزة المستخدمة:

المواد: يبين الجدول (1) المواد المستخدمة في دراستنا.

الجدول (1) المواد المستخدمة في هذا البحث

المادة	المصدر	المادة	المصدر
فتاليميد	Sigma-Aldrich	القصدير كلور	BDH
الكبريت حمض	Panreac	الماء كلور حمض	HIMEDIA
الآزوت حمض	Panreac	تولوين	POCH
إيتانول	Chem-lab	الصوديوم هيدروكسيد	AVONCHEM
الإيثيل خلات	HOPKIN & WILLIAMS	الصوديوم نترت	BDH
الدهيد فورم ميتيل ثنائي	Chem-lab	الخل حمض	Panreac
الهكسان نظامي	Chem-lab	الصوديوم كبريتات	Scharlau
الصوديوم كربونات	Scharlau	صابون	تجاري
رقيق 6.6 نايلون	تجاري	رقيق 6 نايلون	تجاري
% 100 قطن	تجاري	سميك 6 نايلون	تجاري
المادة		المصدر	
2-هيدروكسي-5 سلفو حمض البنزوثيوك		Scharlau	
3-هيدروكسي-2-حمض النفثوثيوك		Sigma-Aldrich	
2-هيدروكسي حمض البنزوثيوك		RIEDEL	
5-أمينو-2-هيدروكسي-2-حمض البنزوثيوك		Mudanjiang Hengyuan	

الجدول (2) المواصفات الفيزيائية للنايلون المستخدم في دراستنا

نوع النايلون	نايلون 6.6 رقيق	نايلون 6 رقيق	نايلون 6 سميك
مقاومة الشد (كغ)	1.02	1.03	3.3
الاستطالة (%)	426.6	506	271
وزن المتر المربع (غ)	47.2	46.2	101

حدّدت المواصفات الفيزيائية للنايلون في مركز الاختبارات والأبحاث الصناعية.

الأجهزة والأدوات:

جهاز مطيافية تحت الأحمر. ATR-FTIR (Alpha Bruker).

جهاز الكروماتوغرافيا الغازية. GC-MS (Agilent Technologies 7890A).

جهاز الرنين النووي المغناطيسي البروتوني. $^1\text{HNMR}$ (Bruker Avance 400MHz).

جهاز درجة الانصهار. (Mettler Toledo FP62).

سحّانة مع محرك مغناطيسي. (VELP scientifica).

جهاز سبيكتروفوتومتر. UV-Vis (Optizen 2120 UV PLUS).

مجفف كهربائي. (Memmert).

ميزان إلكتروني حساس. (Sartorius GE412).

كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة. TLC (MERK).

مقياس رمادي لتقييم تغير اللون. (SDL ATLAS).

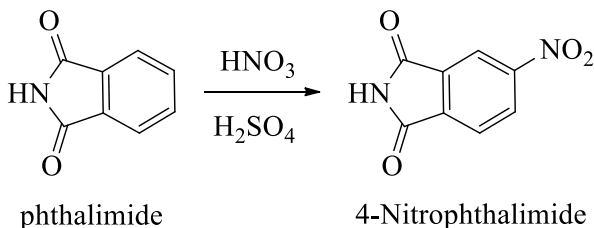
مقياس رمادي لتقييم التبقع. (SDL ATLAS).

2-2- الطرائق العملية المتبعة:

2-2-1- تحضير 4- نتروفثاليميد:

تم اصطناع نتروفثاليميد بنترجة فثاليميد وفق الطريقة الآتية:

- 1- تحضير مزيج من حمض الآزوت (100 gr بتركيز) % 65 ما يعادل (1 mol) وحمض الكبريت (500 gr بتركيز) % 98 ما يعادل (5 mol) ، وتبريده إلى 10^0C ثم إضافته إلى (0.54 mol) 80gr فتاليميد، واستمر تفاعل النتزجة مدة 24 ساعة.
- 2- رسب نتروفتاليميد بإضافة الجليد، يرشح الراسب ويغسل بالماء البارد ($10-0^0\text{C}$) مرات عدة حتى نتخلص من الحمض تخلصًا تامًا.
- 3- تمت تنقية المركب بإعادة بلورته بالإيثانول المطلق [16-18] (100%) ، وقيست درجة انصهاره فكانت 199.1^0C ، وهي تماثل درجة انصهاره بالمراجع [22]. ($199-195^0\text{C}$)

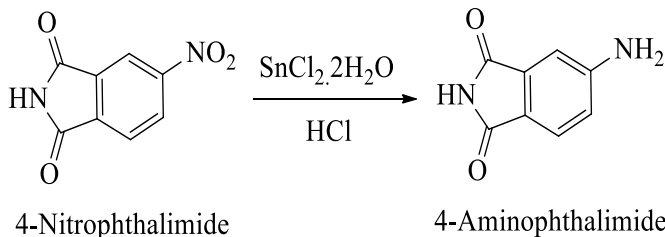


2-2-2- تحضير 4-امينوفتاليميد:

اصطنع أمينوفتاليميد بدرجة نتروفتاليميد وفق الطريقة الآتية:

- 1- نحل 100 gr من كلوريد القصديري (0.44 mol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ بمزيج (100 ml) من حمض كلور الماء تركيزه % 37 مع 100 ml من الماء المقطر ، (ونسخن حتى تمام الانحلال ، ثم نضيف إليه 26 gr نترو فتاليميد (135.4 mmol) ، ونحرك لمدة 2.30 ساعة.
- 2- تم ترسيب أمينوفتاليميد بإضافة الجليد ، ثم يُرشح الراسب ويغسل بالماء البارد ($10-0^0\text{C}$) مرات عدة حتى نتخلص من الحمض تخلصًا تامًا.

3- تمت تنقية المركب بإعادة بلورته بالتولوين المطلق [16-18] ، وقيست درجة انصهاره فكانت 289.4°C ، وهي تماثل درجة انصهاره بالمراجع [23] . $(289-291)^{\circ}\text{C}$



يوضح التفاعل السابق الهدرجة الانتقائية (Selective hydrogenation)، حيث تطلال الهدرجة زمرة النترو فقط وتبقى الحلقة العطرية مصانة.

2-2-3- تحضير الأصبغة: خُضرت الأصبغة الحمضية وفق المرحلتين الآتيتين:

2-2-3-1- تحضير ملح الديازونيوم:

يُديأز الأمين العطري المحضر) أمينوفتاليميد (باستعمال نترتيت الصوديوم وحمض كلور الماء وعند درجة حرارة $(t \leq 5^{\circ}\text{C})$ وفق الطريقة الآتية:

1- وضع 20.25 gr من أمينوفتاليميد (0.125 mol) في ببشر، ثم أضيف إليها 20.7 ml من

حمض كلور الماء تركيزه) % 37 ما يعادل (0.250 mol) بالإضافة إلى 20 ml من الماء

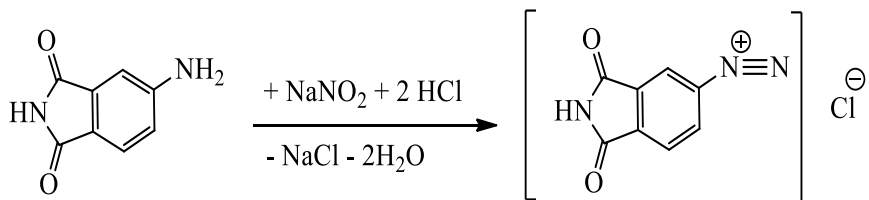
المقطر، ثم وضع الببشر في حمام ثلجي حتى تهبط درجة الحرارة إلى أقل من (5°C)

2- وزن 8.63 gr من نترتيت الصوديوم (0.125 mol) وحل ب (5 ml) من الماء، ثم بُرد

المحلول في حمام ثلجي.

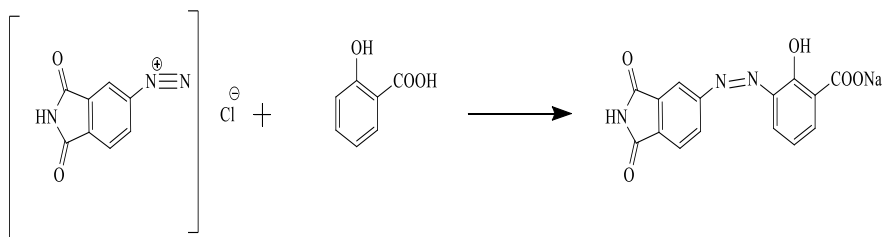
3- إضافة محلول نترتيت الصوديوم المبرد ببطء فوق محلول ملح الأمين العطري المبرد لتشكيل

ملح الديازونيوم الموافق [11,21] .



2-2-3-2- تفاعل الازدواج:

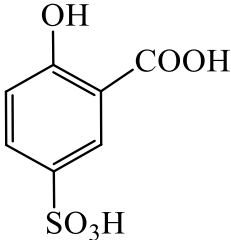
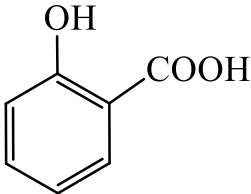
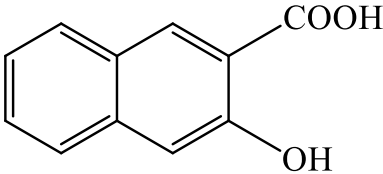
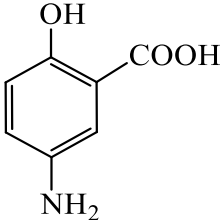
أُجري تفاعل ملح الديازونيوم مع المظهرات عند درجة حرارة ($t \leq 5^0 \text{ C}$) وفق الطريقة التالية:
 تم وضع 0.125 mol من المظهر مع كمية فائضة من هيدروكسيد الصوديوم* ، ثم بُرد الناتج بالحمام الثلجي إلى أقل من $[11,21]$. (5^0 C) بعدئذ أُضيف إليه محلول ملح الديازونيوم البارد ببطء مع التحريك المستمر ، فبدأ الصباغ بالتشكل.



يُظهر الجدول (3) صيغ مركبات المظهرات.

*للتغلب على حموضة HCl في أثناء إضافة ملح الديازونيوم.

الجدول (3) صيغ وأسماء المظهورات المستخدمة في تفاعلات الازدواج

1	 2-hydroxy-5-sulfobenzoic acid	3	 2-hydroxybenzoic acid
2	 3-hydroxy-2-naphthoic acid	4	 5-amino-2-hydroxybenzoic acid

4-2-2- طيف تحت الأحمر: FT-IR

سُجِّل طيف تحت الأحمر FT-IR للمركبات المحضرة بعد تنقيتها بتقانة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

5-2-2- طيف الكتلة: GC-MS

سُجِّل طيف الكتلة لأمينوفثاليميد بجهاز الكروماتوغرافيا الغازية المقترن بكاشف كتلة.

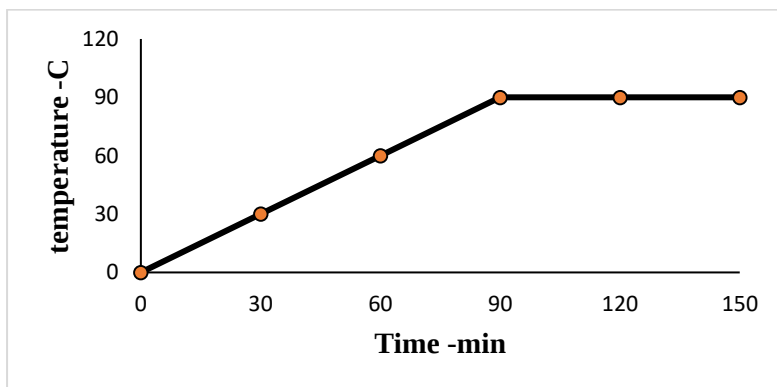
2-2-6- طيف الطنين المغناطيسي النووي: $^1\text{H-NMR}$

سُجل طيف الطنين المغناطيسي النووي $^1\text{H-NMR}$ لأمينوفتاليميد؛ إذ استخدم الكلوروفورم المُدَيَّر بوصفه مذيبًا.

2-2-7- صباغة النايلون:

أ-تحضير حمام الصباغة:

- 1- وزن قماش من النايلون.
- 2- (4 %) صباغ بالنسبة لوزن القماش المستخدم.
- 3- (50 %) ملح غلوبر Na_2SO_4 بالنسبة لوزن القماش.
- 4- نسبة المحلول إلى القماش 1:40 w/w على الترتيب.
- 5- نضيف حمض الخل للحصول على $\text{pH}=3$.
- 6- تحريك مستمر.
- 7- يُظهر الشكل (2) المخطط الحراري لحمام الصباغة:



الشكل (2) المخطط الحراري لحمام الصباغة

ب-مراحل الصباغة:

ندخل عينة قماش النايلون على البارد، ثم يتم رفع درجة حرارة الحمام إلى 90°C تدريجيًا لمدة 90 دقيقة، يحافظ على هذه الدرجة لمدة 60 دقيقة، ثم نخرج النايلون ونغسله بالماء جيدًا [24].

2-2-8- عملية الغسيل:

جرى اختبار العينة المصبوغة لتأثير عملية الغسيل وفق المواصفات القياسية-ISO: 105: A02: 1993 (E) [25]

2-2-9- ثباتية الصباغ للغسيل ونسبة الاستنزاف:**2-2-9-1- تقييم ثباتية الصباغ للغسيل باستعمال المقياس الرمادي:**

يقيم التغيير في لون العينة المغسولة بالمقارنة مع العينة الأصلية غير المغسولة باستعمال المقياس الرمادي لتقييم تغير اللون. (Gray Scale for assessing change in colour) مع الأخذ في الحسبان تلطيخ الأقمشة المرافقة باستعمال المقياس الرمادي لتقييم التلطيخ (Gray Scale for assessing staining). [25]

2-2-9-2- تقييم ثباتية الصباغ للغسيل بالطريقة الكمية:

حدد λ_{max} لجميع الأصبغة المحضرة بجهاز UV-Vis spectrophotometer

ثم حضرت سلسلة عيارية من أجل كل صباغ، وتم بعد ذلك إذابة وزن معين من النايلون المصبوغ غير المغسول والنايلون المصبوغ والمغسول كل على حدة باستعمال حمض كلور الماء (6N) [26].

وحُسبت كمية الصباغ الممتز على كل من القماشين السابقين بعد الإسقاط على السلسلة العيارية.

ومن هنا حسبنا نسبة الاستنزاف (Exhaustion) ونسبة ثباتية الصباغ للغسيل. (Fixation)

حيث تعرف نسبة الاستنزاف المئوية: (Exhaustion)

عدد ميلي غرامات الصباغ الممتز على القماش من أصل 100 ميلي غرام من الصباغ الموجودة في حمام الصباغة [24].

وتعطى بالعلاقة:

$$\text{Exhaustion \%} = \frac{C_f}{C_i} * 100$$

حيث C_i كمية الصباغ في حمام الصباغة مقدرة ب.(mg)

C_f كمية الصباغ الممتز على النايلون بعد عملية الصباغة مقدرة ب.(mg)

ونسبة ثابتية الصباغ للغسيل:(Fixation)

عدد ميلي غرامات الصباغ الممتز من القماش بعد الغسيل من أصل 100 ميلي غرام من الصباغ الممتز على القماش [24] .

وتعطى بالعلاقة:

$$\text{Fixation \%} = \frac{C_g}{C_h} * 100$$

حيث C_h كمية الصباغ الممتز على 0.10 gr من النايلون قبل الغسيل مقدرة ب.(mg)

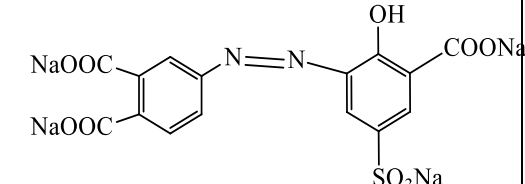
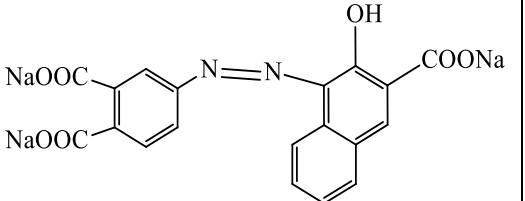
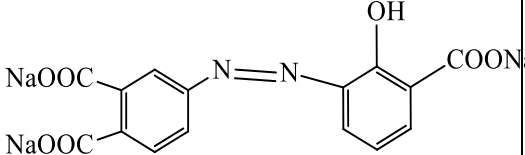
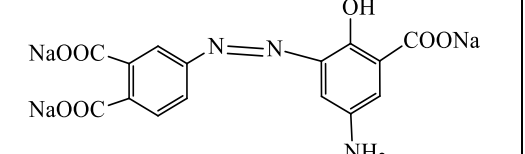
C_g كمية الصباغ الممتز على 0.10 gr من النايلون بعد الغسيل مقدرة ب.(mg)

3- النتائج والمناقشة:

3-1- الأصبغة المحضرة:

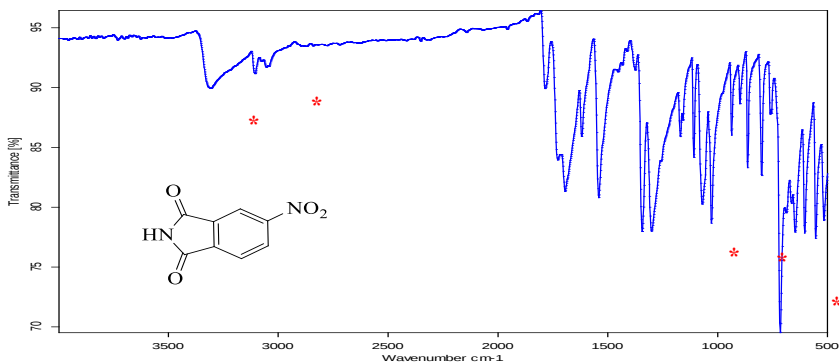
يظهر الجدول (4) طول الموجة لامتصاص الأعظمي للأصبغة في محاليلها المائية، ودرجة انصهارها وصيغها.

الجدول (4) الأصبغة المحضرة وقيم λ_{max} ودرجة الانصهار لكل منها

Dyes	λ_{max}	M.P	Formula
Dye-1	441 nm	$t > 300^0 \text{ C}$	 4-((3-carboxy-2-hydroxy-5-sulfonat phenyl)diazenyl)phthalate
Dye-2	492.5 nm	$t > 300^0 \text{ C}$	 4-((3-carboxy-2-hydroxy naphthalen)diazenyl)phthalate
Dye-3	453 nm	$t > 300^0 \text{ C}$	 4-((3-carboxy-2-hydroxy phenyl)diazenyl)phthalate
Dye-4	420 nm	$t > 300^0 \text{ C}$	 4-((5-amino-3-carboxy-2-hydroxy phenyl)diazenyl)phthalate

3-2- طيف تحت الأحمر: FT-IR

يبيد طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لنتروفتاليميد الشكل (3) عصابة امتصاص أحادية عند العدد الموجي (3319 cm^{-1}) وتعود إلى امتطاط الرابطة N-H في المركب، وعصابات امتصاص في المجال ($3112\text{--}3056\text{ cm}^{-1}$) من العدد الموجي تعود لامتطاط الروابط C-H، كما يظهر الطيف عصابة امتصاص عند (1698 cm^{-1})، وهي تعود إلى امتطاط الروابط C=O في زمر الكربونيل لجزيء نتروفتاليميد، في حين تعود عصابة الامتصاص عند (1602 cm^{-1}) لامتطاط الروابط C=C في الحلقات العطرية، أما عصابتي الامتصاص عند- (1545 cm^{-1}) 1346 cm^{-1} فهي تعود لزمرة النترو. NO_2

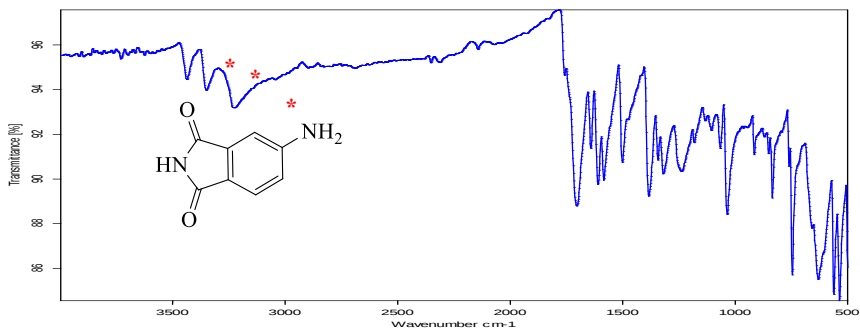


الشكل رقم (3) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لنتروفتاليميد

يبيد طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR لأمينوفتاليميد الشكل (4) عصابتي امتصاص عند العدد الموجي ($3478\text{--}3371\text{ cm}^{-1}$) وهي تعود إلى الزمرة NH_2 في المركب، كما يظهر الطيف عصابة امتصاص عند العدد الموجي (1698 cm^{-1}) وهي تعود إلى امتطاط الروابط C=O في زمر الكربونيل لجزيء أمينوفتاليميد، في حين تعود عصابة الامتصاص عند العدد الموجي

(1443 cm^{-1}) لامتطاط الروابط $\text{C}=\text{C}$ في الحلقات العطرية، أما عصابة الامتصاص عند (1331 cm^{-1})، فهي تعود لامتطاط الرابطة $\text{C}-\text{N}$.

* * *

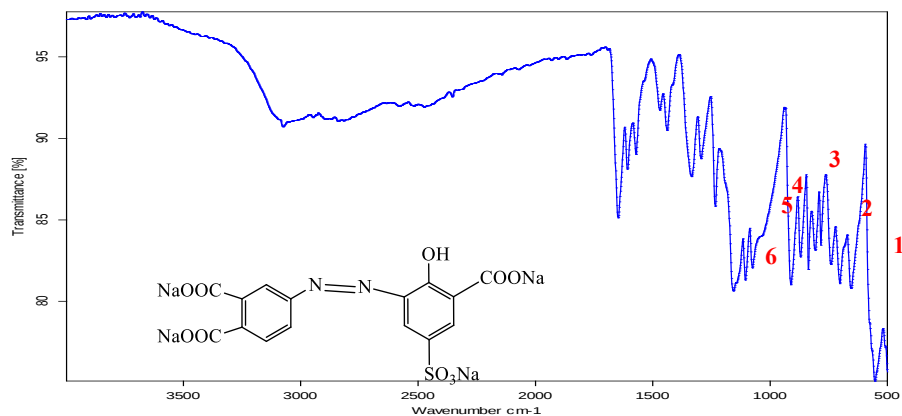


الشكل رقم (4) طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR امينو فثاليميد

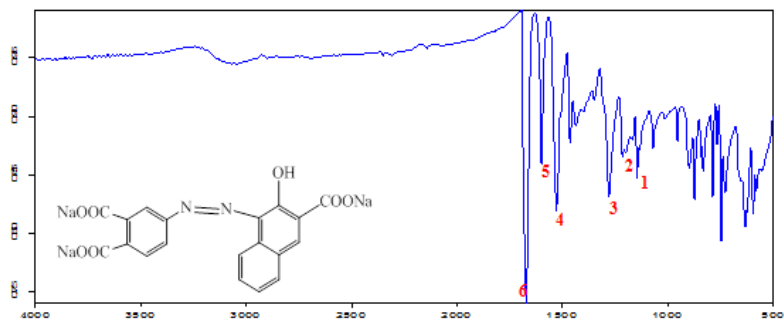
يحتوي الجدول (5) على معطيات FT-IR للأصبغة المحضرة موضحة العدد الموجي للزمر الوظيفية الموجودة في هذه الأصبغة.

الجدول (5) العدد الموجي للزمر الوظيفية للأصبغة المحضرة

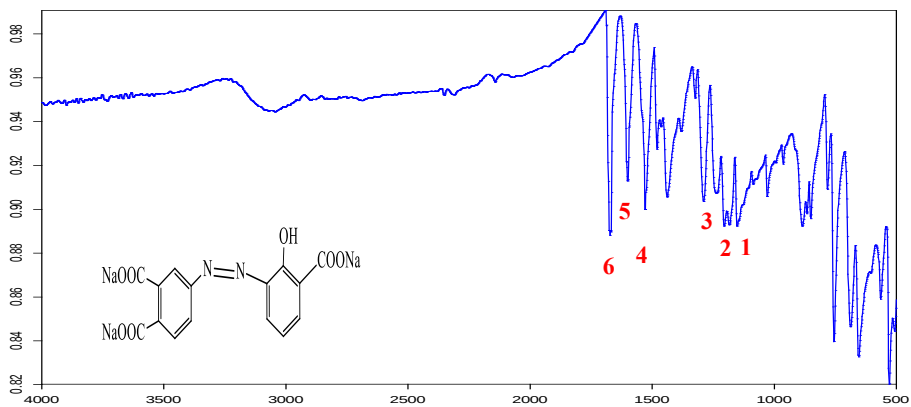
	Wavenumber (cm^{-1})							
Dyes	NH2	N-H	C=O	N=N	C=C	S=O	C-N	C-O
Dye-1	-	-	1646	1606	1473	1335	1233	1159
Dye-2	-	-	1673	1601	1529	1281	1199	1148
Dye-3	-	-	1675	1599	1528	1236	1188	1154
Dye-4	3353- 3437	-	1675	1600	1530	1233	1185	1123



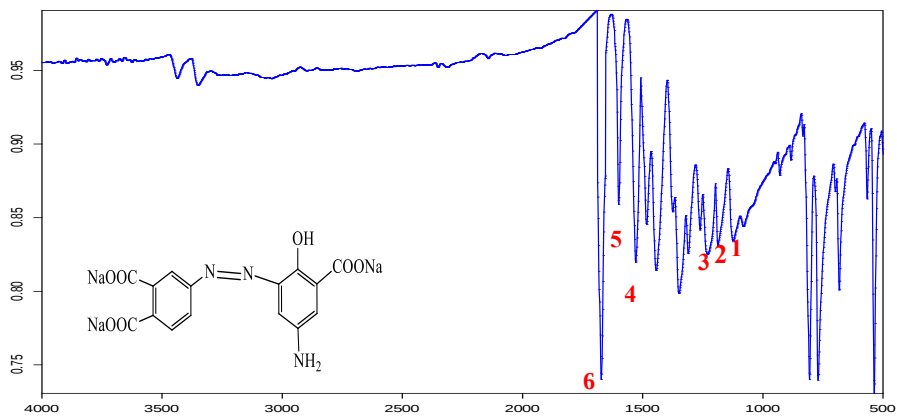
الشكل (5) طيف FT-IR للصبغ-1



الشكل (6) طيف FT-IR للصبغ-2

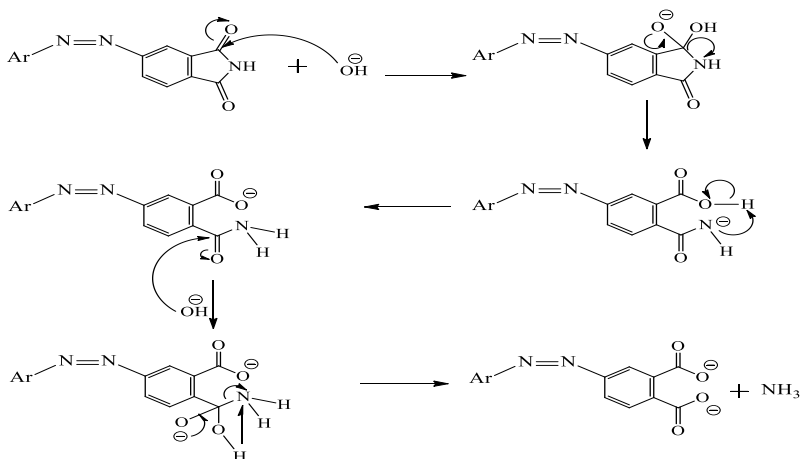


الشكل (7) طيف FT-IR للصباغ-3



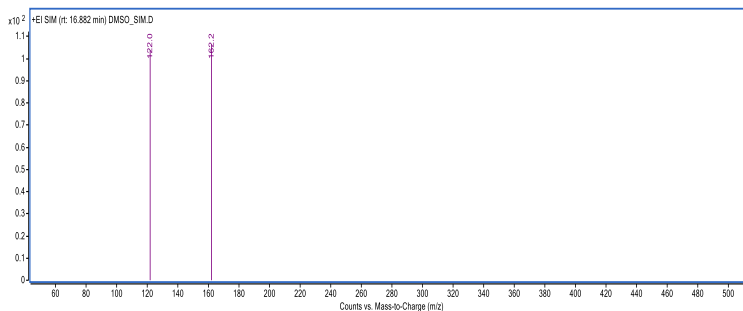
الشكل (8) طيف FT-IR للصباغ-4

توضح الأطياف السابقة حدوث الارتباط بين ملح الديازونيوم والمظهر حيث زمرة الأزو (N=N) واضحة بصورة جلية، ومن ناحية أخرى أوضحت الأطياف السابقة أن الوسط القلوي للازدواج يؤدي إلى فتح حلقة الفثاليميد، وهذا يتوافق مع المراجع [21,20,18] .



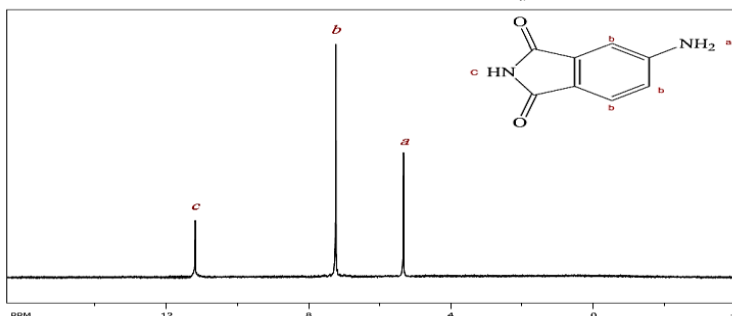
3-3 - طيف الكتلة: GC-MS

يؤكد طيف الكتلة MS لامينوفتاليميد الشكل (9) وجود قمة توافق الكتلة الجزيئية له ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2\text{N}_2$) عند القيمة (m/z 162)، وهي توافق $[M]$. كما توجد قمة أخرى عند القيمة (m/z 122) تعود إلى حمض البنزويك ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$).



الشكل (9) كروماتوغرام طيف الكتلة لمركب أمينوفثاليميد m/z 162.2

3-4- طيف الطنين المغناطيسي النووي: $^1\text{H-NMR}$



الشكل (10) طيف الطنين المغناطيسي النووي البروتوني $^1\text{H-NMR}$ لمركب أمينوفثاليميد

يوضح الجدول (6) قيم الانزياحات الكيميائية وعدد بروتونات المجموعات البروتونية.

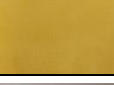
الجدول (6) معطيات طيف $^1\text{H-NMR}$ لمركب أمينوفثاليميد

c	b	a	
NH	Ar-H	NH ₂	المجموعات البروتونية
أحادية، S	أحادية، S	أحادية، S	شكل القمة
1	3	2	عدد البروتونات
0	0	0	عدد البروتونات المجاورة
11.75	7.24	5.80	الانزياح الكيميائي (ppm) δ

3-5- صباغة النايلون:

يوضح الجدول (7) ألوان النايلون المصبوغ بالأصبغة المحضرة قبل الغسيل وبعده.

الجدول (7) ألوان النايلون المصبوغ بالأصبغة المحضرة قبل الغسيل وبعده

Dyes	Nylon 6.6 thin before washing	Nylon 6.6 thin after washing	Nylon 6 thin before washing	Nylon 6 thin after washing	Nylon 6 thick before washing	Nylon 6 thick after washing
Dye-1						
Dye-2						
Dye-3						
Dye-4						

قادت بنية الأصبغة وطول الامتصاص الأعظمي λ_{max} في الجدول (4) ولون أقمشة النايلون في الجدول (7) إلى عدد من الملاحظات منها:

تأثير اتحاد الكروموفورات (Chromophores Combining Effect):

إن وجود حلقة عطرية إضافية يؤثر في λ_{max} بشكل كبير، بمقارنة الصباغين 2 و 3 نلاحظ ازدياد λ_{max} من 453 nm (Dye-3) إلى 492.5 nm (Dye-2)، ومن ثمّ تغيّر اللون من الأصفر (Dye-3) إلى البرتقالي المحمر (Dye-2) عندما كان المظهر من مشتقات النفثالين، يفسر ذلك بزيادة عدد الروابط المضاعفة بالصباغ 2-مما يؤدي إلى تناقص الفروق بين مستويات مدارات π الطاقية، من ثمّ تناقص الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات؛ أي امتصاص الضوء باتجاه

أطوال موجية أطول " انزياح باثوكرومي (Bathochromic Shift) "؛ إذ تُعد كل رابطة مضاعفة C=C كروموفور ضعيف (Weak Chromophore)، وبتحاديها تتشكل كروموفور قوي، وهذا ما يُعرف بتأثير اتحاد الكروموفورات، لذا حلقة النفثالين من شأنه زيادة λ_{max} أكثر من حلقة البنزن.

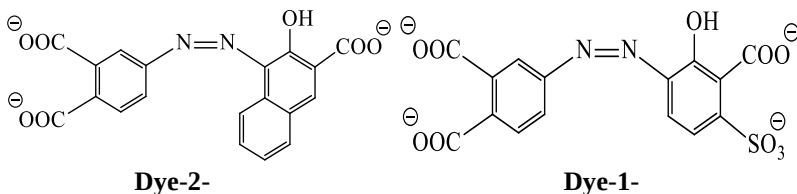
تأثير pH الوسط على طول موجة الامتصاص الأعظمي:

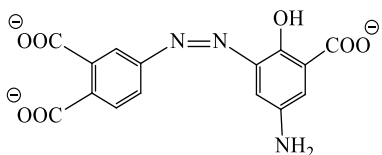
نلاحظ تغير λ_{max} للأصبغة المحضرة بتغير pH الوسط الجدول: (8)

الجدول (8) تغير λ_{max} بتغير pH الوسط

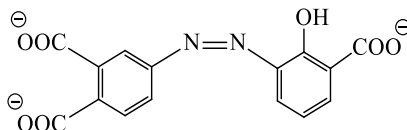
Dye-4	Dye-3	Dye-2	Dye-1	
431 nm	468 nm	502 nm	454 nm	الوسط القلوي (pH ≥ 12)
420 nm	453 nm	492.5 nm	441 nm	الوسط المعتدل (حل الصباغ بالماء)
414 nm	446 nm	480 nm	432 nm	الوسط الحمضي (pH ≤ 2)

تُبَيَّن صيغ الأصبغة عند انحلالها بالماء وجود شحنات سالبة على ذرات الأوكسجين:



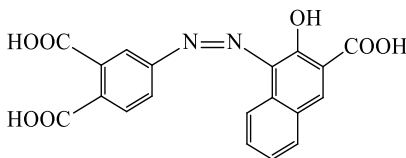


Dye-4-

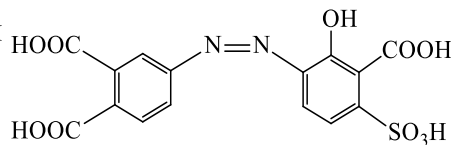


Dye-3-

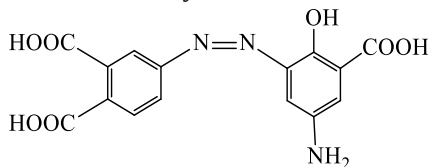
وعند الصباغة بالوسط الحمضي تعمل البروتونات على الارتباط بالذرات المشحونة بشحنة سالبة، وهذا يمنع إلكترونات π سهلة الإثارة الموجودة على الأكسجين من المشاركة بالطين، وهذا من شأنه زيادة الفروق بين السويات الطاقية وزيادة الطاقة اللازمة لإثارة الإلكترونات؛ أي يحدث امتصاص الضوء باتجاه أطوال موجية أقصر " انزياح هيبثوكرومي " (Hypsochromic Shift) في الوسط الحمضي.



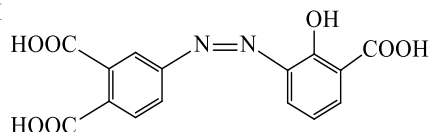
Dye-2-



Dye-1-



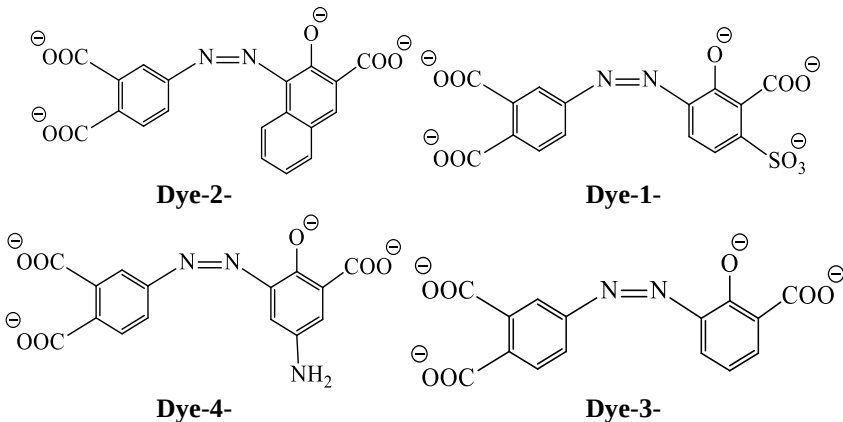
Dye-4-



Dye-3-

وعندما يكون الوسط قلوي تنتشر زمرة الهيدروكسيل ونحصل على شفع إلكترونني إضافي قادر على المشاركة بالطين، وهذا يؤدي إلى نقصان الفروق بين السويات الطاقية ونقصان الطاقة

اللازمة لإثارة الإلكترونات؛ أي يحدث امتصاص الضوء باتجاه أطوال موجية أطول " انزياح باثوكرومي (Bathochromic Shift) "، في الوسط القلوي.



تأثير الأوكسوكروم: (Auxochromic Effect)

نلاحظ عند مقارنة الصباغين 1 و 3 أن وجود زمرة سلفونيك (SO_3) تؤثر في λ_{max} تأثيراً طفيفاً؛ إذ نقصت λ_{max} من 453 nm (Dye-3) إلى 441 nm (Dye-1)، ومن ثمّ تغير اللون من الأصفر الزاهي (Dye-3) إلى الأصفر الباهت (Dye-1) عندما كان المظهر يملك زمرة ذات فعل ميزوميري (Mesomeric Effect) سالب، وأيضاً بالنظر إلى بنية الصباغين 3 و 4 نلاحظ أن وجود زمرة الأمين (NH_2) تؤثر في λ_{max} تأثيراً واضحاً؛ إذ نقصت λ_{max} من 453 nm (Dye-3) إلى 420 nm (Dye-4)، ومن ثمّ تغير اللون من الأصفر الزاهي (Dye-3) إلى البني الفاتح (Dye-4) عند وجود زمرة الأمين (NH_2) ذات الفعل الميزوميري الموجب بمظهر الصباغ. 4

تُعد التأثيرات أنفة الذكر قواعد ناظمة من شأنها مساعدة الباحثين في اختيار المُظهر الذي يحقق اللون المطلوب.

يُظهر الجدول (9) نسبة استنزاف جميع الأصبغة المحضرة على أقمشة النايلون ونسبة ثباتيتها على النايلون بعد عملية الغسيل وتقييم الثباتية بالمقياس الرمادي.

الجدول (9) نسبة الاستنزاف ونسبة ثبات الصباغ للغسيل بشكل كمّي وتقييم الثباتية بالمقياس الرمادي

بالمقياس الثباتية الرمادي	الصباغ ثبات نسبة % للغسيل	الاستنزاف نسبة %	النايلون نوع	Mw for dyes	Dyes
5	91.19	67.69	6.6 نايلون رقيق	498	Dye-1
5	91.27	68.14	رقيق 6 نايلون		
5	89.64	76.28	سميك 6 نايلون		
4.5	85.10	61.66	6.6 نايلون رقيق	446	Dye-2
4.5	85.32	63.32	رقيق 6 نايلون		
4.5	85.58	70.62	سميك 6 نايلون		
5	97.46	75.39	6.6 نايلون رقيق	396	Dye-3
5	97.50	76.59	رقيق 6 نايلون		
5	97.66	87.12	سميك 6 نايلون		
5	93.83	67.04	6.6 نايلون رقيق	411	Dye-4
5	93.96	68.42	رقيق 6 نايلون		
5	94.15	79.20	سميك 6 نايلون		

من الجدول (9) تبين غياب فروق معنوية بين نسبة استنزاف النايلون 6 رقيق مقارنة مع النايلون 6.6 رقيق مهما اختلفت صيغة الصباغ، ولا تتعلق ثباتية الصباغ للغسيل بنوع النايلون؛ إذ كانت

النتائج متقاربة، وإنما تختلف من صباغ لآخر وهذا يعود إلى طبيعة ارتباط الصباغ مع النايلون وللوزن الجزيئي للصباغ، وأيضًا من ناحية أخرى تتعلق نسبة الاستنزاف بالصباغ كما تتعلق بنوع قماش النايلون.

نسبة استنزاف الصباغ 3-أعلى من الصباغ 4-وأكثر ثباتًا منه؛ أي أن زمرة الأمين الموجودة بالصباغ 4-أدت إلى تأثير سلبي.

4-الاستنتاجات Conclusions :

خُضرت أصبغة حمضية جديدة وسُجل طيف FT-IR لها بعد تنقيتها بتقانة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة، وأوضحت الأطياف المأخوذة حدوث الارتباط ما بين ملح الديازونيوم والمظهر؛ إذ برزت زمرة الأزو ($N=N$) واضحة بصورة جلية، وتم استخدام الأصبغة المحضرة في صباغة النايلون 6 والنايلون 6.6، وكانت نتائج الثباتية عالية لجميع الأصبغة ولا تقل عن 85 %، ما يُتيح استعمال الأصبغة المحضرة في صباغة النايلون.

وتوضح من إجراء مقارنة بين صيغ الأصبغة المحضرة بأن وجود حلقة عطرية إضافية في المظهرات المشتقة من النفثالين يؤثر في قيمة λ_{max} ، حيث تزداد قيمة λ_{max} ازديادًا كبيرًا ويؤثر بتغيير لون النايلون) انزياح باثوكرومي(، فمثلًا تغيير اللون من البيج إلى الأحمر عندما كان المظهر من مشتقات النفثالين، وأيضًا من جهة أخرى تلعب حموضة الوسط دورًا في تناقص λ_{max} انزياح هيبثوكرومي(، في حين كان للوسط القلوي تأثير معاكس على λ_{max} انزياح باثوكرومي.

5- المراجع :

- [1] B. W. Gung and R. T. Taylor, J. Chem. Ed., 81, 1630 (2004).
- [2] C. Decelles, J. Chem. Ed., 26, 583 (1949).
- [3] S. C. Catino and E. Farris, "Concise Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, New York, (1985).
- [4] K. Venkatraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes", 3rd ed., p.249, New York, (1970).
- [5] D. M. Lewis, "Wool Dying", Society Dyers and Colourists, p.283, (1992).
- [6] N. B. Patel and A. L. Patel, Asian J. Chem., 21, 4435 (2009).
- [7] N. B. Patel and A. L. Patel, Oriental J. Chem., 24, 551 (2008).
- [8] N. B. Patel and A. L. Patel, Indian J. Chem., 48B, 705 (2009).
- [9] S. H. Yoon, T. K. Kim, Y. J. Lim, and Y. A. Son, J. Korean Soc. Dyers Finishers, 14, 35 (2002).
- [10] B. C. Dixit, H. M. Patel, R. B. Dixit, and D. J. Desai, J. Serb. Chem. Soc., 75, 605 (2010).
- [11] Trotman, E. R. Dyeing and chemical technology of textile fibers. (1984).
- [12] Zhan YZ, Zhao X and Wang W. Theoretical study of the interaction energy of benzodifuranone dye molecule rings. Color Techno; 133: 50–56 (2017).
- [13] Koh, J., Kim, H., Lee, J., & Eom, M. Dyeing and fastness properties of phthalimide-based alkali-clearable azo disperse dyes on poly(ethylene terephthalate). *Coloration Technology*, 125(6), 322–327. (2009).
- [14] Choi, J. H., Choi, J. Y., Kim, E. M., Kim, J. P., Towns, A. D., & Yoon, C. Coloration properties and clearability of phthalimide-derived monoazo disperse dyes containing ester groups. *Coloration Technology*, 129(5), 352–359. (2013).
- [15] Zhao, X. Study on the hydrolysis performance of phthalimide disperse dyes. *Dyes and Pigments*, 163, 600–606. (2019).
- [16] Yoon, C., Lee, H., Kwon, O., Choi, J., & Towns, A. D. Synthesis and spectroscopic properties of novel phthalimide-derived monoazo disperse dyes containing ester groups. *Coloration Technology*, 126(4), 237–242. (2010).

- [17] Zhan, Y., Zhao, X., & Wang, W. Synthesis of phthalimide disperse dyes and study on the interaction energy. *Dyes and Pigments*, 146, 240–250. (2017).
- [18] Choi, J. H., Jeon, J. M., Kim, M. H., Towns, A. D., & Yoon, C. Novel azo dyes derived from phthalimide. Part 1: Synthesis and spectroscopic properties. *Coloration Technology*, 124(2), 92–99. (2008).
- [19] Hargreaves, M. K., Pritchard, J. G., & Dave, H. R. Cyclic carboxylic monoimides. *Chemical Reviews*, 70(4), 439–469. (1970).
- [20] Choi, J. H., Park, J. S., Kim, M. H., Lee, H. Y., & Towns, A. D. Synthesis and spectroscopic properties of novel azo dyes derived from phthalimide. *Coloration Technology*, 123(6), 379–386. (2007).
- [21] Zhao, X. Synthesis and application of N-butyl substituted phthalimide disperse dyes. *Textile Research Journal*, 508. (2018).
- [22] *Experimental Physico-chemical Properties of 4-Nitrophthalimide*. (2021).<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.6703.html?rid=ccffec75-461e-4b93-97cf-3b0ce491a433>
- [23] *Experimental Physico-chemical Properties of 4-minophthalimide*. (2021).<http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.65747.html?rid=18806572-2468-4ede-8c89-8b407961a1c>
- [24] Malik, G. M., Patel, P. C., Tailor, J. H., & Patel, S. S. Synthesis, Characterization, and Dyeing Performance of Thiadiazole Derivatives. *Fibers and Polymers*. (2018).
- [25] ISO: 105-A02: 1993 (E) – Grey scale for assessing change in color.
- [26] Lewis, D. M., & MacDougall, W. C. Dyeing Nylon 6,6 with Vinylsulfone Reactive Dyes. *Textile Chemist & Colorist*, 30(5). (1998).