

بررسی و واکاوی سنتز رنگدانه مس فتالوسیانین و افزایش پخش شوندگی رنگدانه

ربابه فتاحی

کارشناس ارشد شیمی آلی

چکیده

در این روش برای تهیه رنگدانه فتالوسیانین سبز مس هگزا دکا کلرو فتالوسیانین مس) در مقیاس آزمایشگاهی از آون میکروویو ساده استفاده شد. از مواد اولیه بنزوئیک اسید یا انیدرید فتالیک، کلرید مس دو ظرفیتی، کاتالیزور مولیبدات آمونیوم و محلول کلرید سدیم در آب مقطر بعنوان حلال استفاده شد. سنتز فتالوسیانین سبز مس در حلال آب با بهره بیش از ۹۵ درصد در محدوده زمانی ۴ تا ۶ دقیقه به انجام رسید. زمان واکنش نسبت به روشهای کلاسیک گزارش شده در مقالات علمی به میزان ۵۰ تا ۸۰ برابر کاهش یافت. بهره عمل نیز در مقایسه با روشهای یاد شده افزایش زیاد و قابل توجهی دارد.

واژگان کلیدی: بهینه سازی سنتز، رنگدانه مس، فتالوسیانین، پوشش دهی

عنوان مقاله: بررسی و واکاوی سنتز رنگدانه مس فتالوسیانین و افزایش پخش شوندگی رنگدانه
دوره ۶ / شماره ۱ / بهار ۱۴۰۱ / ص ۶-۱

مقدمه

فتالوسیانین ها (Pc) گروهی از رنگدانه های مصنوعی حاوی چهار ایزوایندول هستند که در یک حلقه بزرگ به هم متصل شده اند. یکی از اعضای معمولی این خانواده، آبی فتالوسیانین (Monastral Fast Blue) است. این ترکیبات بلوک های ساختمانی همه کاره برای ساخت مواد در مقیاس نانومتری هستند. این ماکروسیکل های رنگی خواص فیزیکی شگفت انگیزی را نشان می دهند که از ساختار غیرمحللی π -الکترونیکی آنها ناشی می شود.

فتالوسیانین ها دومین کلاس مهم پیگمنت های در دسترس هستند و فتالوسیانین مس یکی از پرکاربردترین آنها است. کاربردهای سنتی رنگ های فتالوسیانین به عنوان رنگدانه های آبی و سبز برای رنگ های خودرو و جوهر چاپ و به عنوان رنگ آبی/فیروزه ای برای منسوجات و کاغذ است. در ادامه مقاله در نشریه جهان شیمی فیزیک توضیحات بیشتری در رابطه با این ترکیبات ارائه می گردد لطفا همراه ما باشید.

طبقه بندی فتالوسیانین ها

فرم آلفا، در حضور حلال های خاصی به فرم بتا تبدیل می شود، مگر آنکه با استخلافی مانند کلر پایدار شده باشد. جایگزینی هالوژن ها به ویژه کلر و برم در رنگدانه به جای اتم های هیدروژن، ساختار آن فرم بلوری آلفا پایدار می شود، که هر چه این جایگزینی بیشتر باشد، میزان تغییر رنگ آن بیشتر است. روش های اقتصادی و ساده زیادی برای تهیه کمپلکس فتالوسیانین ها گسترش داده شده است فتالوسیانین خام از نوع بتا است که طی فرآیندهایی به شکل آلفا در آمده، که اندازه ذرات آن مناسب است. بلورهای آلفا در تماس با بعضی از حلال های آروماتیکی به فرم بتا در آمده و بلورهای درشت تر تولید می کنند

سبز فتالوسیانین

در مولکول مس فتالوسیانین با چهار حلقه آروماتیک و ۱۶ اتم هیدروژن قابل استخلاف، اگر : اتم های هیدروژن توسط ۱۲ اتم کلر جایگزین شوند یک تغییر رنگ قابل مشاهده از آبی به سبز رخ می دهد. اگر جایگزینی، توسط مخلوطی از اتم های برم و کلر انجام شود در این صورت طیفی از رنگدانه های سبز بدست می آید. اگر اتم های جایگزین شده به جای هیدروژن، تنها اتم کلر باشد رنگدانه های سبز مایل به آبی بدست می آیند. اما اگر مخلوطی از کلر و برم جایگزین اتم های هیدروژن شوند رنگدانه ها به رنگ سبز مایل به زرد خواهند بود. بهترین رنگدانه سبز زمانی بدست می آید که ۱۴ اتم از ۱۶ اتم هیدروژن با اتم کلر تعویض شوند

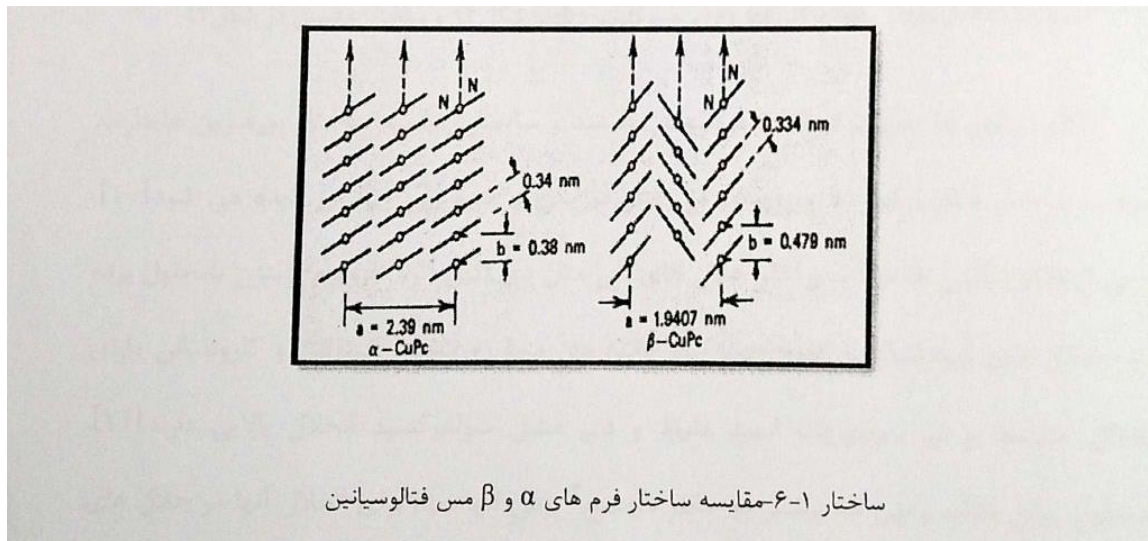
فرآیند کلریناسیون مستقیم فتالوسیانین آبی به دمای بالا و محیط بدون آب نیاز دارد، محصول این واکنش یک رنگدانه مناسب نخواهد بود این رنگدانه را می توان مانند فرآیند تولید فتالوسیانین آبی به یک رنگدانه مناسب برای صنعت رنگ تبدیل کرد. رنگدانه سبزی که با این روش بدست می آید بر خلاف رنگدانه آبی فتالوسیانین در حضور حلال های آلی بلورین نمی شود و در رنگپایه های قطبی تجمع پذیری از خود نشان نمی دهد

ویژگی های فتالوسیانین

فتالوسیانین ها حلالیت کمی در حلال های معمولی دارند ولی به راحتی در اسید سولفوریک حل می شوند. بسیاری از ترکیبات فتالوسیانین از نظر حرارتی بسیار پایدار هستند و ذوب نمی شوند اما می توانند تصعید شوند.

به عنوان مثال فتالوسیانین فلزی ساده CuPc در دمای بالای ۵۰۰ درجه سانتی گراد تحت تاثیر گازهای بی اثر (نیترژن، CO) تصعید می شود. کمپلکس های فتالوسیانین جایگزین اغلب حلالیت بسیار بالاتری دارند. آنها از نظر حرارتی پایداری کمتری دارند و اغلب نمی توان آنها را تصعید کرد. فتالوسیانین های جایگزین نشده نور بین ۶۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر را به شدت جذب می کنند و رنگ این مواد آبی یا سبز هستند. جایگزینی می تواند جذب را به سمت طول موج های بلندتر تغییر دهد و رنگ را از آبی خالص به سبز به بی رنگ تغییر دهد.

مشتقات زیادی از فتالوسیانین اصلی وجود دارد که در آن یا اتم های کربن ماکروسیکل با اتم های نیتروژن مبادله می شوند یا اتم های هیدروژن محیطی با گروه های عاملی مانند هالوژن، هیدروکسیل، آمین، آلکیل، آریل، تیول، گروه های آلکوکسی و نیتروسیل جایگزین می شوند. این تغییرات امکان تنظیم خواص الکتروشیمیایی مولکول مانند طول موج ها و رسانایی جذب و انتشار را فراهم می کند.



تاریخچه استفاده از فتالوسیانین ها

در سال ۱۹۰۷ یک ترکیب آبی ناشناس که اکنون به نام فتالوسیانین شناخته می شود، کشف شد. فتالوسیانین در سال ۱۹۰۷ و نمک مس آن در سال ۱۹۲۷ کشف شد، اما پتانسیل آنها به عنوان رنگ فوراً شناسایی نشد. شناسایی یک ناخالصی آبی درخشان در یک آماده سازی صنعتی فتالیمید توسط ICI، توجه شیمی دانان را برانگیخت. فتالوسیانین ها در دهه ۱۹۳۰ به صورت تجاری در دسترس قرار گرفتند.

روش تولید فتالوسیانین

فتالوسیانین از طریق سیکلوترامریزاسیون مشتقات مختلف اسید فتالیک از جمله فتالونیتریل، دیمینوایزوبندول، انیدرید فتالیک و فتالیمیدها تشکیل می شود. روش دیگر تولید این رنگدانه ها گرم کردن انیدرید فتالیک در حضور اوره است. با استفاده از چنین روش هایی، تقریباً ۵۷۰۰۰ تن انواع فتالوسیانین در سال ۱۹۸۵ تولید شد.

رنگدانه آبی فتالوسیانین مس

یک رنگ آبی مصنوعی متشکل از فتالوسیانین مس که اولین بار در سال ۱۹۳۳ توسط RPLinstead سنتز شد. در سال ۱۹۳۵، فتالوسیانین مس به عنوان پیگمنت رنگی به نام Monastral blue [ICI] به بازار عرضه شد. این رنگ آبی معمولاً روی پایه هیدرات آلومینیوم جذب می شود تا رنگ آبی تیره ایجاد کند. رنگ های دیگر با تغییر فرمولاسیون به دست می آیند، به عنوان مثال، فتالوسیانین مس کلردار یک رنگ سبز تولید می کند. فتالوسیانین آبی رنگدانه ای دائمی است که نور، گرما و مواد شیمیایی بر آن تاثیر نمی گذارد. به عنوان رنگ در جوهر، لعاب، پلاستیک، رنگ، گچ، چرم، مداد و عکس استفاده می شود. در صنعت، فتالوسیانین آبی جایگزین تمام رنگدانه های آبی دیگر برای استفاده در پوشش ها شده است، زیرا جذب نور بسیار بالایی دارد و همچنین در برابر مواد شیمیایی و کلوخته مقاوم است. فتالوسیانین آبی یک پیگمنت نامحلول است و تمایلی به مهاجرت در ماده ندارد. این ترکیب یک رنگدانه استاندارد است که در جوهر چاپ و صنعت بسته بندی استفاده می شود.

فتالوسیانین آبی همچون در طیف گسترده ای از محصولات، مانند نرم کننده های رنگ مو، پچ های چشم، عطر، شامپو، محصولات مراقبت از پوست، صابون، ضد آفتاب، جوهر خالکوبی و خمیر دندان وجود دارد.

خواص فیزیکی و شیمیایی فتالوسیانین آبی

این رنگدانه به آرامی زرد می شود و سپس در اسید سولفوریک غلیظ حل می شود. در حلال های آلی نامحلول و آب و مواد قلیایی محلول است. شکل ظاهری آن به شکل دانه های ریز نیمه شفاف تا ذرات مات است.

روش تولید فتالوسیانین آبی

فتالوسیانین آبی با حرارت دادن مخلوطی از انیدرید فتالیک، اوره و کلرید مس تهیه می شود. محصول ابتدا در سود سوزآور رقیق و سپس در اسید هیدروکلریک رقیق شسته می شود. سپس به فتالوسیانین مس تبدیل می شود. اما تا زمانی که در اسید سولفوریک غلیظ حل نشده و با دقت در آب اضافی شسته و فیلتر نشود به عنوان پیگمنت شناخته نمی شود.

فتالوسیانین مس

فتالوسیانین های مس، رنگ های آبی و سبز درخشان و قوی ایجاد می کنند که برای رنگ های ارگانیک غیرمعمولی و تند هستند. برخی از رنگدانه ها، مانند رنگدانه های فلورسنت، رنگ هایی هستند که در اثر واکنش شیمیایی نامحلول می شوند. در آغاز قرن بیستم، رنگدانه های آبی موجود در بازار عمدتاً شامل آبی اولترامارین، آبی پروس، مشتقات نیلی و برخی از مشتقات آزو بود. متأسفانه هیچ یک از اینها کیفیت مطلوب مورد نیاز صنعت رنگ را نداشتند.

اکثر این رنگدانه ها دارای مقاومت شیمیایی ضعیف، مقاومت اسیدی و یا قلیایی نامطلوب، مقاومت نوری ناکافی و پایداری ضعیف در تصعید بودند. شیمی دانان پیگمنت در آن روزها به رنگدانه ای ارزان و بادوام نیاز داشتند که بتواند ناحیه آبی از فضای پیگمنت ها را پر کند. کشف فتالوسیانین مس راه حل رضایت بخشی برای مشکلاتشان ارائه کرد. رنگدانه های فتالوسیانین به دلیل مقاومت باورنکردنی در برابر حملات شیمیایی، پایداری خوب در برابر گرما و نور، رنگدانه های آلی برجسته و بسیار پرکاربردی هستند.

خواص فتالوسیانین مس

فتالوسیانین مس یک رنگ آبی درخشان با کاربردهای متعدد در پوشش های صنعتی، تولید پارچه و کاغذ سلول های آلی و فتوولتائیک است و به دو صورت الفا و بتا موجود است.

مواد هنرهای زیبا

مواد شیشه ای، نوری و لیزری

علوم زیستی

نورپردازی

خمیر کاغذ

رنگدانه ها و پوشش ها

تحقیقات و آزمایشگاه

انرژی خورشیدی

منسوجات و پارچه

مشکلات تولید فتالوسیانین ها

برای تولید این پیگمنت طور گسترده از روشی استفاده می شود که در آن یک انیدرید فتالیک و/یا مشتقات آن، یک ترکیب مس و اوره در یک حلال بی اثر در حضور یک کاتالیزور گرم می شوند. این روش به روش اوره یا روش وایلر معروف است. روش اوره در حال حاضر به طور گسترده در صنعت استفاده می شود. با این حال، در جریان واکنش، هیچ یک از مخلوط مواد خام، به حالت کاملاً حل شده نمی رسد. یعنی واکنش از ابتدا تا انتها در حالت ناهمگن پیش می رود.

علاوه بر این، در مرحله ای که در آن واسطه واکنش تشکیل می شود، ویسکوزیته سیستم واکنش افزایش می یابد تا باعث اختلاط ناکافی، عدم یکنواختی در انتقال حرارت و چسبندگی مخلوط واکنش به دیواره راکتور شود. در نتیجه نه تنها عملکرد واکنش با مشکل مواجه می شود بلکه خلوص و بازده محصول نیز کاهش می یابد.

برای غلبه بر مشکلات فوق، روش هایی پیشنهاد شده است که به عنوان مثال از حلالی با قدرت انحلال بالا برای بهبود همزدن سیستم واکنش استفاده می شود و یا از حلالی به مقدار حدود ۲ برابر استفاده می شود.

مقداری اسید فتالیک می تواند تاثیر خوبی بر عملکرد واکنش داشته باشد. با این حال، مشکل روش قبلی این است که برای ایجاد یک اثر خوب کافی نیست و محدودیت هایی برای انتخاب حلالی وجود دارد که به راحتی قابل کنترل است. در روش اخیر، سیستم واکنش افزایش ویسکوزیته را نشان می دهد زیرا مقدار حلال کم است و بنابراین نقصی وجود دارد که لازم است قدرت همزن و قدرت دستگاه همزن افزایش یابد.

ویسکوزیته را می توان با افزودن یک سورفاکتانت آنیونی به سیستم واکنش کاهش داد و بنابراین می توان مقدار یک حلال را کاهش داد. این روش بدون شک می تواند تاثیر زیادی در بهبود سیستم واکنش داشته باشد. با این حال، مشکل دیگری وجود دارد این است که یک سورفاکتانت آنیونی موجود در یک رنگدانه، کشتش سطحی بین جوهر چاپ افست و آب را کاهش می دهد و باعث ایجاد مشکلاتی مانند پوسته شدن صفحه چاپ و غیره می شود.

حذف کامل آن بسیار دشوار است. سورفاکتانت آنیونی در مراحل بعدی تصفیه و تشکیل رنگدانه به سیستم واکنش اضافه شد. اگرچه واضح است که روش فوق از نظر مرحله واکنش سودمند است، ولی نمی تواند همه مشکلات را حل کند. بنابراین بهتر است که فرآیندی برای تولید یک فتالوسیانین مس می باشد

کاربرد فتالوسیانین

طیف وسیع پیگمنت های در دسترس شامل رنگدانه مس فتالوسیانین آلفا آبی، رنگدانه های ارگانیک، رنگدانه بتا آبی، فتالوسیانین سبز ۷ و غیره است. اینها از بهترین مواد با کیفیت تهیه شده اند و به دلیل اثربخشی، ماندگاری طولانی تر و ترکیب کامل در بازار شناخته شده اند.

این رنگدانه هایی کاربرد گسترده ای به عنوان مواد خام در ساخت پلاستیک، کاغذ، لاستیک، رنگ، پودر شوینده، صابون، پارچه، کاشی، جوهر و غیره دارند.

فتالوسیانین ها که به مدت ۷۵ سال به عنوان رنگدانه های آبی و سبز تولید می شوند، مهمترین رنگ های آلی هستند. ثبات رنگ، همگنی، شدت، پایداری همراه با دسترسی مصنوعی ساده، پیش نیاز این سیستم پی معطر عمدتاً مسطح برای کاربرد به عنوان رنگ کننده است.

این ترکیبات در سال های اخیر در رایانه های شخصی در CD/R ها به عنوان رنگ های آبی و سبز در LCD، به عنوان رسانای نوری در چاپگرهای لیزری و به عنوان رسانا و جاذب p در سلول های خورشیدی آلی کاربردهایی پیدا کرده اند. این سیستم تنوع ساختاری زیادی (جایگزین های مختل و فلزات/فلزات در لیگاند) به منظور تنظیم خواص مختلف از خود نشان می دهد. برای کاربردهای مختلف نیز سنتز نسبتاً ساده ای دارد. اینها پیش فرض هایی برای کاربردهای جدید در رایانه های شخصی در آینده و در زمینه های دیگر هستند.

کاربرد فتالوسیانین ها در فناوری های پیشرفته

فتالوسیانین ها در بسیاری از فناوری های پیشرفته مدرن استفاده گسترده ای یافته اند. به عنوان مثال رنگ های فیروزه ای برای چاپ جوهر افشان، در عکاسی الکترونیکی به عنوان مواد تولید بار برای چاپگرهای لیزری و به عنوان رنگ برای تونرهای فیروزه ای مورد استفاده قرار می گیرند.

در ناحیه مرئی، فتالوسیانین ها به رنگ های آبی، فیروزه ای و سبز محدود می شوند. با این حال، جذب آنها ممکن است به مادون قرمز گسترش یابد و با مهندسی شیمی مناسب می توان آنها را در ناحیه ۷۰۰-۱۰۰۰ نانومتر نیز مورد استفاده قرار داد.

خواص و اثرات فتالوسیانین های جذب کننده مادون قرمز متنوع است و بسیاری از کاربردهای مهم فناوری پیشرفته، از جمله درمان فوتودینامیک، ذخیره سازی داده های نوری، جاذب های قابل اشباع معکوس و صفحه نمایش های خورشیدی را پوشش می دهد.

ایمنی رنگدانه های فتالوسیانین

فتالوسیانین مس در آتش دود (یا گازهای) تحریک کننده یا سمی ایجاد می کند. در صورت آتش سوزی در محیط اطراف از وسایل اطفای حریق مناسب استفاده کنید. از استنشاق گرد و غبار خودداری کرده و دستکش های محافظ استفاده کنید. هنگام کار با این ترکیبات غذا نخورید، چیزی ننوشید و سیگار نکشید و دهان را بشویید. ماسک تنفسی فیلتردار استفاده کنید مواد ریخته شده را در ظروف سرپوشیده بریزید. باقیمانده را با دقت جمع آوری کنید و سپس طبق مقررات محلی ذخیره و دفع کنید. لباس های آلوده را سریع تعویض کنید. برای محافظت از چشم ها از عینک ایمنی استفاده کنید. در صورت تماس با چشم ابتدا به مدت چند دقیقه با آب فراوان بشویید (در صورت امکان لنزهای تماسی را بردارید)، سپس به مراقبت های پزشکی مراجعه کنید.

References:

- [1] F.H. Moser, A.L. Thomas, Phthalocyanines Compounds. New York, 1963.
- [2] P. Gregory. Industrial Applications of Phthalocyanines. J Porphyrins and Phthalocyanines 2000;4:434.
- [3] Gerd Lobbert, Basf Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Federal Republic of Germany. Vol. A20.
- [4] K. Venkataraman The Chemistry of synthetic dyes. New York: Academic Press; 1952.
- [5] Paint and Surface Coating: Theory and Particle Lambourne R.(Ed.) Ellis Harwood, UK, 19.
- [6] B. D Dokl Berezin. Akad. Nauk. S. S. S.R.1961,141,353,Chem. Abstr. 17205b.
- [7] R. M.,Christie Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry(RSC), Cambridge, Uk,2001. wiss