

بهینه سازی سنتز رنگدانه مس فتالوسیانیل با نگرش افزایش خاصیت پخش شونده رنگدانه توسط پوشش دهی با عوامل قطبی

ربابه فتاحی

کارشناس ارشد شیمی آلی

چکیده

در این کار تحقیقاتی سنتز مس فتالوسیانیل با استفاده از تترابوتیل آمونیم برماید، آمونیوم هپتا مولیبدات در حضور اوره، فتالونیتریل و مس (II) کلرید در فاز جامد تهیه گردیده است. نتایج حاصل از بهینه سازی بیانگر آن است که واکنش در مدت زمان ۲۰ دقیقه و در دمای ۱۶۰-۱۸۵ درجه سانتی گراد تکمیل گردیده است. بازده مس فتالوسیانیل به دست آمده از این روش ۵۴ درصد می باشد. در مرحله بعد عمل پوشش دهی ذرات رنگدانه مس فتالوسیانیل به عنوان رنگدانه برای بالا بردن میزان پخش شدن بررسی گردید. نتایج بهینه حاکی از آن است که پوشش دهی با محلول اشباع آلومینیم هیدروکسید موفقیت آمیز نبوده، لذا از محلول سود با غلظت 1 مولار برای انحلال بیشتر نمک آلومینیم هیدروکسید استفاده شد. پارامترهای متفاوتی از جمله دمای اختلاط، مدت زمان آمیختگی و هم چنین غلظت سود مصرفی مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفت. نتایج رضایت بخش حاکی از استفاده از سودا مولار و مدت زمان ۳۰ دقیقه در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد می باشد. هم چنین نتایج طیف سنجی IR بیانگر آن است که سنتز مس فتالوسیانیل با موفقیت انجام گرفته است. برای اندازه گیری جذب مس فتالوسیانیل در تمام مراحل مختلف بهینه سازی طول موج ماکزیمم ۳۸۵ نانومتر به کار گرفته شد.

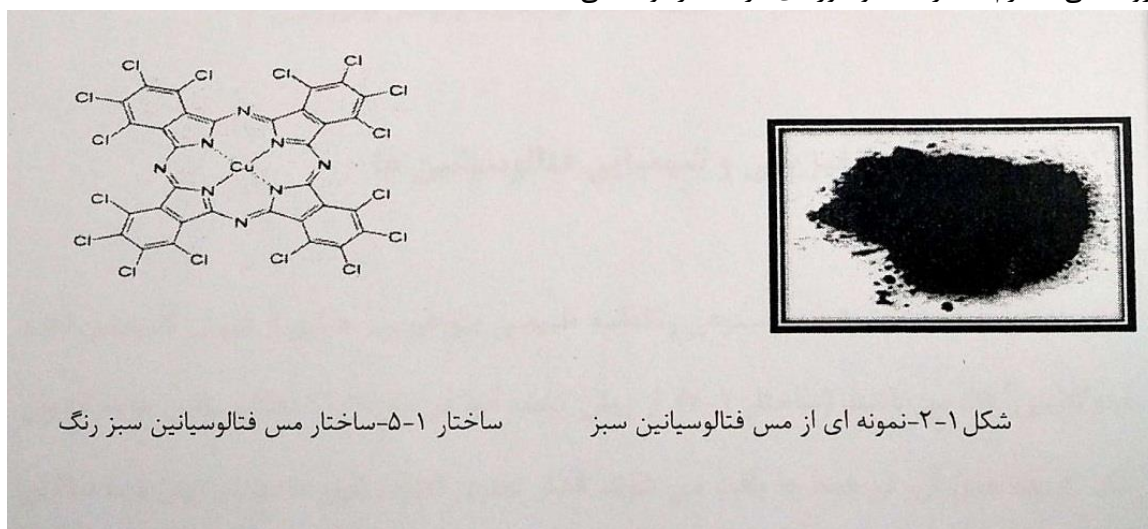
واژگان کلیدی: بهینه سازی سنتز، رنگدانه مس، فتالوسیانیل، پوشش دهی، عوامل قطبی

مقدمه

رنگدانه در جهاد جادله را در گرگمی هستند که دهد را در دل های مخنف، نامحلول هستند. معمولاً رنگدانه ها برا- اس موت لعبه های آن، به نگاهی بهایی یا آلی حلمته بندی می نمونیا، اما این رنگانه جای آلی یا های هیدانمار حلمی با بتا اندا، رها انجمن های علمی از پوسته زمین استخراج دینا، خرد و لثه ها، از لحاظ اندازه درجه بناتی می شوند، غالباً برای این رنگدانه های حلیعی، بادل ددسندری هم وجود دارد، یعنی رنگدانه از اجزای دیگری در اثر بگ فرآیند شیمیایی ساخته می شود. خطاها از نظر شیمیایی با تجوید حلیعی یکسان است. ولی اغلب خواص متفاوتی دارد و معمولاً به خاطر شکل بلوری د مطلوب تر، خلوص بیشتر و دانه بندی مطلوب تر، مرغوب تر از نوع طبیعی می باشد. رنگدانه های جهانی طبیعی که هنوز اهمیت دارند، از خانواده اکسید آهن می باشند، امروزه رنگدانه های آلی به مراتب بیشتر از رنگدانه های معدنی می باشند. بعضی از جدیدترین رنگدانه ها، ساختمان آلی فلزی دارند، بیشتر رنگدانه های آلی، مواد شیمیایی آلی هستند که روی یک مستاء معانی کیا- روکیا- آلومینیوم رمواب داده شما داند، از جمله این رنگدانه های آلی فتالوسیانین ها هستند که از فتالیک انیدریداد و اوره سنتز می شوند، رنگدانه های آلی، به صورتی که امروزه در صنعت استفاده می شوند، در طبیعت یافت نمی شوند و تقریباً همه آنها سنتزی می باشند.

طبقه بندی فتالوسیانین ها

آبی فتالوسیانین - فتالوسیانین های آبی رنگ از سال ۱۹۳۶ در ایالات متحده صنعتی شدند. این ترکیبات، در حال حاضر پایدارترین رنگدانه ها هستند که در حلال های آلی متبلور نمی شوند (۴). (رنگدانه مس فتالوسیانین به چند شکل بلوری مختلف تولید شده که فقط دو فرم از نظر عملی قابل توجه است. یکی از این فرم ها، فرم آلفا بوده که آبی مایل به قرمز) ساختار ۱-۴ (و) شکل ۱-۱ (و) دیگری فرم بتا از ساختار ۱-۵ (و) شکل ۱-۲ (که آبی مایل به سبز است. هر دو فرم کریستالی و از نظر تجاری مهم هستند. فرم بتا پایدارترین فرم، بویژه در برابر حلال های آلی است. 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



ساختار ۱-۵-ساختار مس فتالوسیانین سبز رنگ

شکل ۱-۲-نمونه ای از مس فتالوسیانین سبز

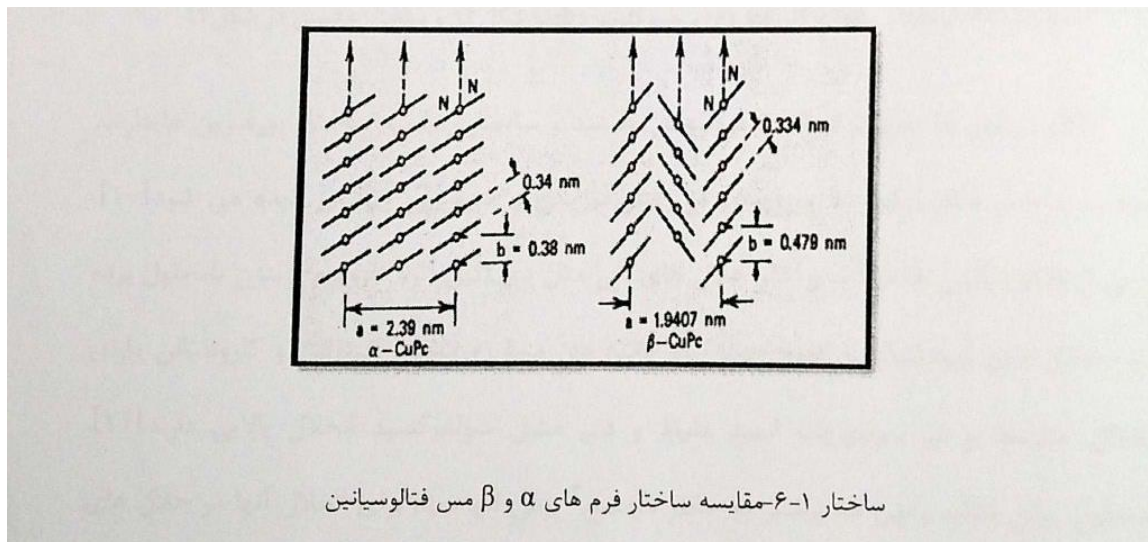
سبز فتالوسیانین

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

مقایسه ساختاری انواع فتالوسیانین ها:

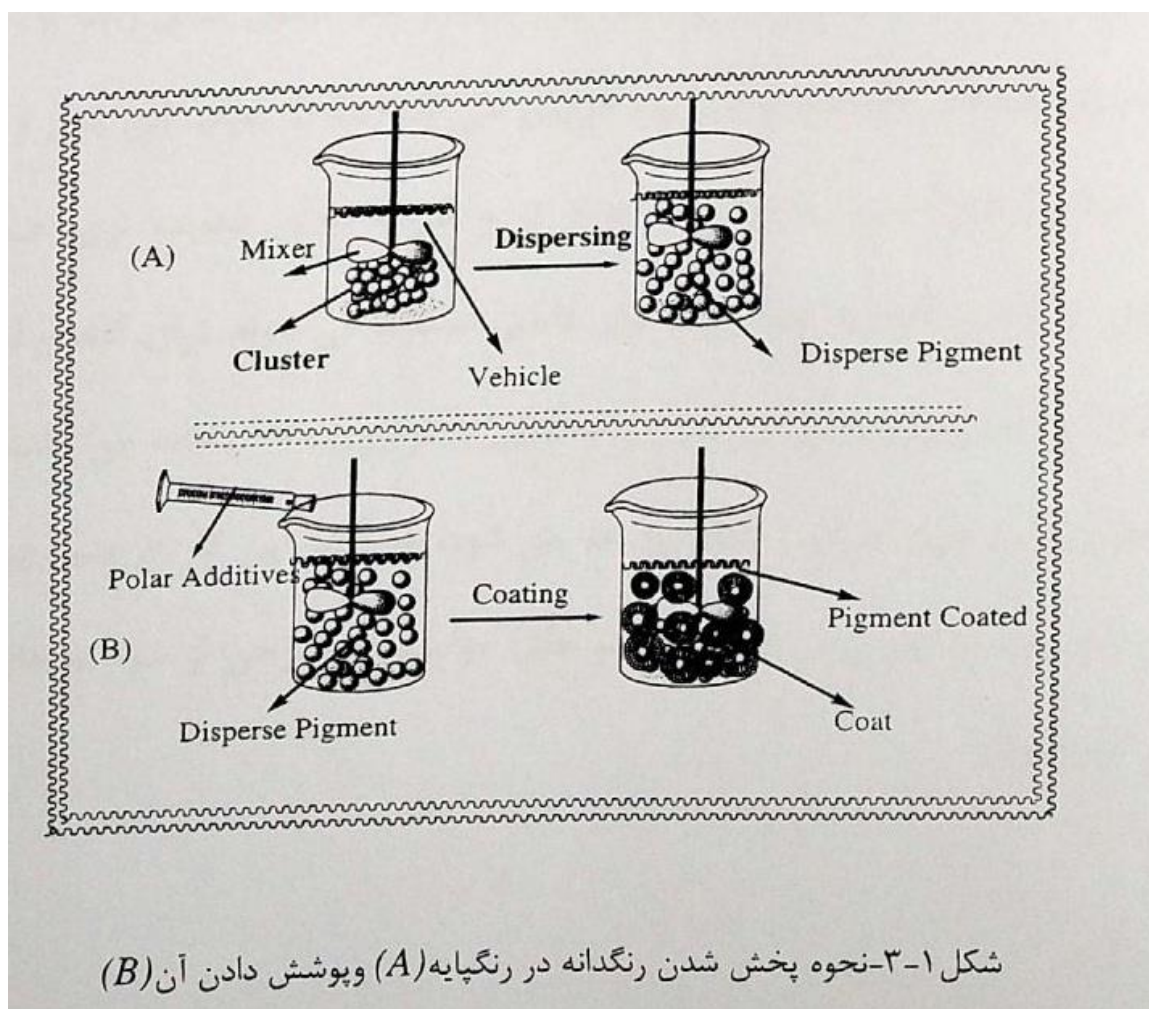
با توجه به ساختار ۱-۶، در ساختار کریستالی بتا، مولکول های مس فتالوسیانین، آرایش طرح جناغی دارند و اتم مس در مرکز هر مولکول به اتم های نیتروژن مولکول های مجاور کوئوردینه شده و یک ساختار هشت وجهی کج شکل را تشکیل می دهد که این کوئوردیناسیون به طور ویژه در کمپلکس های مس مناسب است. چنین کوئوردیناسیون هشت وجهی با آرایش موازی مولکول ها، در ساختار کریستالی آلفای مس فتالوسیانین مشاهده نمی شود و احتمالاً این مورد باعث کاهش پایداری این فرم کریستالی است



کاربردهای فتالوسیانین ها

ترکیبات فتالوسیانین، اولین ترکیب های ماکروسیکلی سنتز شده اند که به عنوان یک مدل به عمل شبیه سازی ترکیبات پورفیرینی که ترکیباتی مهم از نظر بیولوژیکی هستند، کمک می کنند/۴. رنگ های نساجی بر پایه فتالوسیانین ها، محدودتر هستند. از فرم بتای مس فتالوسیانین، در تولید جوهرهای چاپ به عنوان رنگدانه فیروزه ای استفاده می شود. در حالی که اهمیت فرم آلفا، بیشتر در روکش های سطح و کاربردهای پلاستیکی است. رنگدانه های آبی) به ویژه فتالوسیانین (به دلیل داشتن رنگ آبی برلیانی، مقاومت خوب در برابر نور، گرما و حلال بازی و اسیدی) به جزء سولفوریک اسید غلیظ (به طور وسیعی

مورد استفاده قرار می گیرد، برخلاف ساختار پیچیده آن، رنگدانه نسبتاً ارزانی است زیرا از مواد اولیه ارزان قیمت با بازده زیاد تولید می شود. رنگدانه های سبز فتالوسیانین از نظر خواص مقاومتی، شبیه رنگدانه های آبی فتالوسیانین می باشند. این ترکیبات در مقابل صابون، قلیاها و اسیدها مقاومت عالی دارند و در تهیه کاغذهای صابونی رنگین مخصوص بسته بندی اجناس لوکس مناسب هستند. دوام آنها در سطوح خارجی خوب است و می توان از آنها برای ساخت رنگ های نهائی سبز روشن با رنگ های نهائی متالیک اتومبیل بکار برد. فتالوسیانین ها، نیمه رساناهای آلی هستند که پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی را از خود نشان می دهند. رفتار نیمه رسانایی این فیلم ها در تمام دماها از نوع P است. فتالوسیانین ها با جایگزینی چند فلز به مقدار زیادی به عنوان رنگ، رنگدانه، سلول های خورشیدی، به عنوان کاتالیزور در پیل های سوختی، الکترو کوریسم و فتوکوریسم، حافظه نوری و ذخیره داده ها بکار می روند



فرآیند پخش کردن رنگدانه در رنگپایه

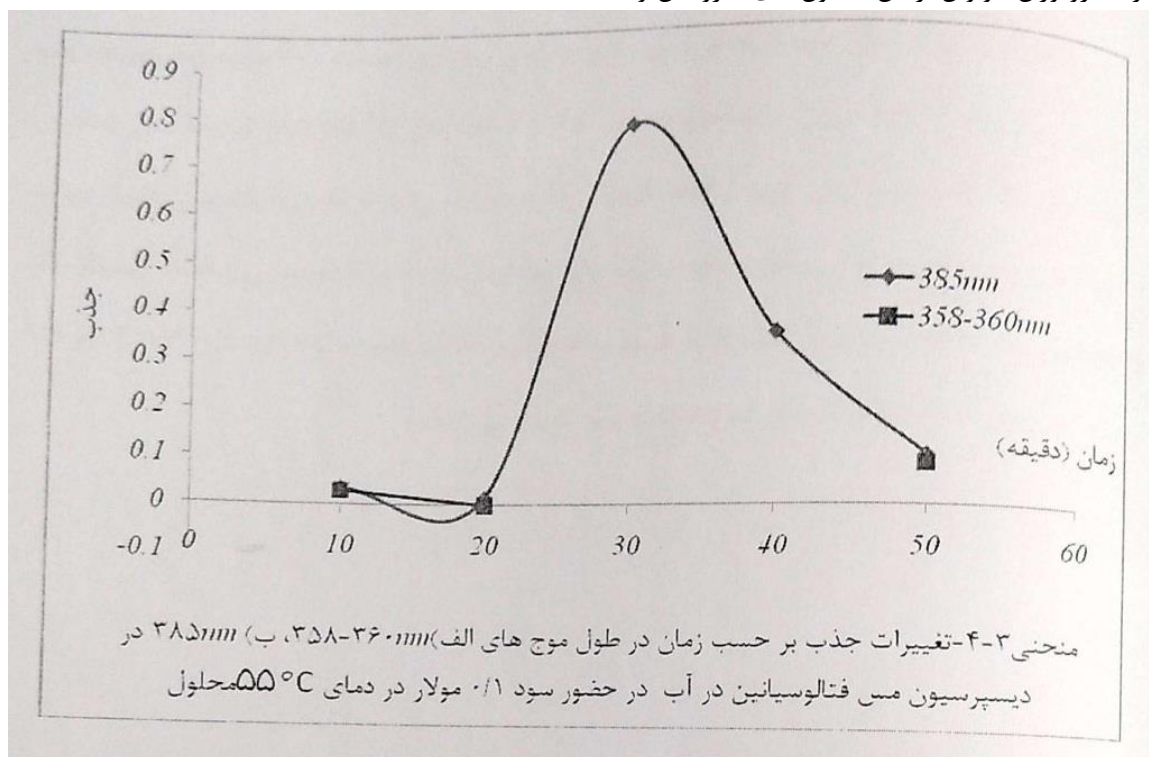
بعد از سنتز و تولید رنگ و پیدا کردن یک فرمول بندی مطلوب، نوبت به پخش کردن مؤثر رنگدانه و رنگدانه یار در فاز رنگپایه می رسد. فرآیند پخش کردن رنگدانه از چند نظر دارای اهمیت است، چون بسیاری از خواص رنگ بستگی مستقیم به درجه پخش شدن رنگدانه دارد. پخش شدن رنگدانه تأثیر مستقیم در خواص نگهداری و کارایی رنگ مانند شفافیت، رنگ و حتی عمر فیلم رنگ دارد. پخش شدن رنگدانه در طول تولید رنگ بسیار مهم است، چون باعث سهولت یا سخت شدن فرآیند تولید می

شود. ثابت بودن درجه پخش شدن رنگدانه در مراحل مختلف برنامه تولید رنگ بسیار مفید است، زیرا باعث می شود که محصولات تولید شده همه دارای رنگ یکنواخت و یکدست گردند. عدم پخش مؤثر رنگدانه در فاز مایع رنگ باعث لخته شدن رنگدانه در مدت زمان نگهداری، تغییر رنگ و غوطه وری رنگدانه می گردد.

فرایند پخش یک رنگدانه درون رنگپایه آن شامل یک سری مراحل است که مرطوب کردن سطح رنگدانه توسط رنگپایه مربوط به آن، اولین و مهمترین مرحله در پخش کردن رنگدانه است. بیشترین زمان و کوشش را لازم دارد. این مرحله شامل بیرون راندن گازها و آب جذب شده توسط سطح رنگدانه و جایگزینی آن با فاز رنگپایه است. دومین مرحله؛ مربوط به شکسته شدن ذرات لخته شده رنگدانه و تبدیل آنها به ذرات منفرد بوده که با این کار رنگدانه ذکر شده بالاترین کارایی را خواهد داشت. مرحله نهایی، شامل نگهداری ذرات جدا شده رنگدانه به حالت پایدار است، تا در مدت نگهداری رنگ این ذرات نتوانند دوباره به حالت لخته اولیه باز گردند. پخش رنگدانه و جلوگیری از انعقاد دوباره ذرات آنها به وسیله القاء بار الکتریکی بر روی سطوح ذرات رنگدانه صورت می گیرد بار الکتریکی القاء شده باعث می شود که ذرات رنگدانه همدیگر را دفع کنند. روشی دیگر برای جلوگیری از انعقاد رنگدانه، استفاده از یک لایه جذب کننده، مانند لایه پلیمری است که مانع تجمع نزدیک ذرات به همدیگر می شود. کاربرد این روش در سیستم های رنگ حلال دار متداول است، در صورتی که در سیستم های رنگ با پایه آبی ایجاد بار الکتریکی متداول تر است.

بررسی حلالیت مس فتالوسیانین سنتز شده

تعیین میزان حلالیت مس فتالوسیانین با حلال های مختلف: در این مرحله از کار، برای تعیین میزان حلالیت رنگدانه مس فتالوسیانین، مقداری از رنگدانه به چند حلال مختلف مانند بنزن، بنزالدهید، نیتروبنزن، بنزیل کلرید، دی متیل فرمامید، تتراهیدروفوران، تولوئن، زایلن، استون، دی کلرومتان و آب اضافه شد.



حلال آب و میزان حلالیت رنگدانه مس فتالوسیانین

امروزه از آب چه به تنهایی چه به صورت مخلوطی از الکل و اثر الکل ها به عنوان یک حلال استفاده می کنند. حلال آب به دلایل بهداشتی و عدم خطر آتش سوزی و غیر سمی بودن، مصارف فراوانی پیدا کرده به ویژه جهت انحلال رنگ های پلاستیکی،

رزین های محلول در آب و رزین های امولسیون و کلوئیدی؛ از مهمترین دلایلی که امروزه آب را به عنوان یک جایگزین خوب و مناسب برای حلال های آلی توصیه می نمایند فراوانی ارزانی، بی بوئی، غیر سمی و اشتعال ناپذیر بودن آن را می توان نام برد. البته آب یک حلال ایده آلی نیست زیرا که با دیگر حلال های آلی امتزاج پذیر نبوده و فیلم حاصل از رنگ محلول در آب، براقیت عالی نداشته و همیشه نسبت به آب نیز حساس می باشد در ادامه کار، از حلال آب برای عمل پوشش دهی مس فتالوسیانین در شرایط متفاوت از جمله دما، غلظت و زمان های مختلف استفاده شد.

جدول ۳-۶- نتایج بهینه سازی پوشش مس فتالوسیانین توسط سود ۱ مولار در دمای ۵۵°C با زمان ۳۰ دقیقه

| وزن مس فتالوسیانین (گرم) | وزن آلومینیم هیدروکسید (گرم) | وزن مس فتالوسیانین پوشش داده شده (گرم) |
|--------------------------|------------------------------|--|
| ۰/۱ | ۱/۱۱ | ۰/۲۶ |
| ۰/۳ | ۱/۲۰ | ۰/۲۷ |
| ۰/۵ | ۱/۲۷ | ۰/۳۷ |
| ۰/۷ | ۱/۳۱ | ۰/۴۳ |
| ۰/۹ | ۱/۳۳ | ۰/۶۸ |

حجم سود مصرفی: ۵۰ میلی لیتر

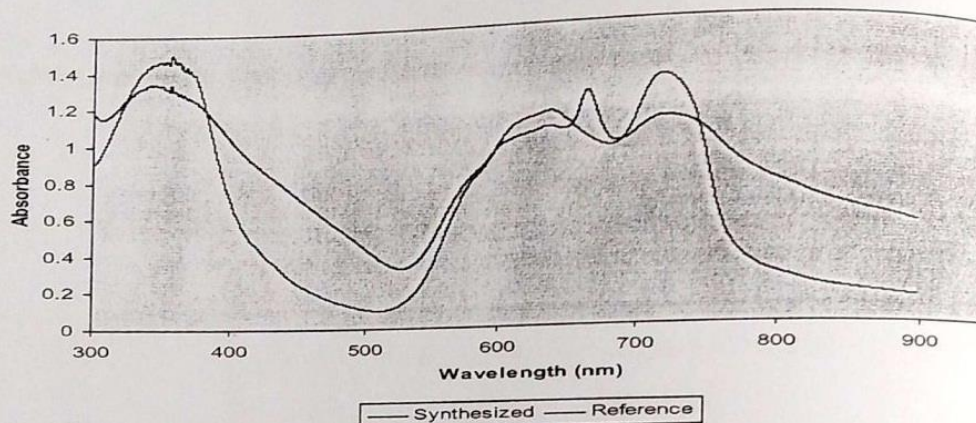
زمان هم زدن محلول: ۳۰ دقیقه

وزن آلومینیم هیدروکسید: ۱ گرم

تعداد دور همزدن مکانیکی: ۶۰۰ دور در دقیقه

بررسی روش های سنتز مس فتالوسیانین بدون استخلاف

- بررسی روش سنتز مس (II) فتالوسیانین بدون استخلاف در حضور تترابوتیل آمونیوم برماید: در این روش، رنگدانه آبی رنگ مس فتالوسیانین از تترابوتیل آمونیوم برماید به دست آمد. مواد اولیه به کار رفته در این روش کاملاً به صورت پودر درآمد. مدت زمان انجام واکنش کوتاه و در حدود ۲۰ دقیقه و دمای انجام واکنش ۱۶۰-۱۸۵°C است. در این روش خالص سازی ترکیب به دست آمده طی مراحل متعدد انجام شد. ۲-۱-۳- بررسی روش سنتز مس (II) فتالوسیانین با استفاده از فتالیک انیدرید در حضور اوره برای تولید رنگدانه مس فتالوسیانین آبی رنگ این روش به کار رفته مدت زمان زیادی در حدود ۱ ساعت طول کشید. هم چنین دمای انجام واکنش حدود ۱۸۰-۲۰۰°C بوده که از دمای روش قبل بیشتر است. در این روش ابتدا ماده خمیری شکل و در نهایت یک ماده ی جامد با رنگ تیره به دست آمد. بعد از یک مرحله خالص سازی و حرارت دادن تا دمای جوش تبدیل به ماده جامد آبی رنگ تبدیل شد.



طیف ۳-۱- طیف مربوط به مقایسه طیف UV-Vis مس فتالوسیانین سنتز شده و مرجع

در بررسی اثر زمان در بهبود اثر پخش شدن مس فتالوسیانین در آب، هنگامی که نمک اشباع آلومینیم هیدروکسید توسط سود امولار در دمای 55°C بررسی شد. زمان هم زدن مس فتالوسیانین بررسی شد. منحنی ایجاد شده نشان می دهد بهترین راندمان جذب هنگامی اتفاق می افتد که سیستم هم زدن مس فتالوسیانین به مدت ۳۰ دقیقه انجام شود. احتمالاً این مدت هم زدن محلول باعث می شود ذرات مس فتالوسیانین کاملاً پخش شوند و ذرات منفرد رنگدانه مس فتالوسیانین تحت پوشش آلومینیم هیدروکسید قرار گیرد و عملکرد سود در شرایط دمایی و حضور نمک اشباع آلومینیم هیدروکسید بیشترین اثر جذب را روی مس فتالوسیانین سبب می شود. ابی ۳-۸ نتایج حاصل از پوشش دهی غلظت های مختلف مس قفالتالوسیانین توسط سود (کالیبراسیون): (بررسی بهینه سازی پوشش دهی با استفاده از غلظت های متفاوت مس فتالوسیانین، ماکزیمم طول نامشخص بود و طول موج ها به هم نزدیک بودند. این روش بهینه سازی روش مناسبی نخواهد بود.

بررسی نتایج طیف و نتایج طیف UV-Vis مربوط به مس فتالوسیانین

ماکزیمم طول موج طیف UV-Vis مس فتالوسیانین در ناحیه ۳۸۵ نانومتر ثبت شد. طیف ارائه شده در زیر، مقایسه طیف مربوط به مس فتالوسیانین سنتز شده را با طیف مرجع آن نمایش می دهد. در این طیف قله ی مشاهده شده در طول موج ۳۷۰-۳۲۰ نانومتر مربوط به اسکلت حلقه فتالوسیانین می باشد. هم چنین قله ی مشاهده شده در طول موج ۷۰۰-۶۷۰ نانومتر مربوط به انتقالات ۷-۷* در حلقه ی بزرگ از مولکول های مس فتالوسیانین می باشد.

References:

- [1] Journal of Protective Coating and Linings, 15-22 Sep 2006 (14ozhan 0.33g ty cenno abu)
- [2] A.;Tcherniac, J. Braun, Ber. Chem. Ges. 1907, 40, 2709.
- [3] De diesbach. Vonderweid. E. Helv. Chem. Acta. 1927, 10,
- [4] ترجمه و تألیف S ۱۳۸۵ چاپ سال بیان، نقش رنگ، شیمی نورمحمدیان، فرحناز دکتر مترجم کریستی، م.م. دکتر: مؤلف (۴) ۱۳۶۸ امیرکبیر، انتشارات رنگ، تجربی شیمی نانوائی، عظیمی علیرضا هروی، مؤمن احمد
- [5] C.C. Leznoff, A. B. P. Lever, Phthalocyanines Properties and Applications, vol. I, VCH Publications, Inc., New York, 1989. nds Rehinhold Publishing Corporation
- [6] F.H. Moser, A.L. Thomas, Phthalocyanines Compounds. New York, 1963.

- [7] P. Gregory. Industrial Applications of Phthalocyanines. J Porphyrins and Phthalocyanines 2000;4:434.
- [8] Gerd Lobbert, Basf Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, Federal Republic of Germany. Vol. A20.
- [9] K. Venkataraman The Chemistry of synthetic dyes. New York: Academic Press; 1952.
- [10] Paint and Surface Coating: Theory and Particle Lambourne R.(Ed.) Ellis Harwood, UK, 19.
- [11] B. D Dokl Berezin. Akad. Nauk. S. S. S.R.1961,141,353,Chem. Abstr. 17205b.
- [12] R. M.,Christie Colour Chemistry, The Royal Society of Chemistry(RSC), Cambridge, Uk,2001. wiss
- [12] R. P.Br Linsted. Assoc. Adv. Sci. Rep. 1933, 456.
- [13] J. P. Collman,; J. L. Hoard.; Kim, Lang, G.; Reed. C. A.; Am. Chem. Soc. 1975, 97, 2676. 5171 VN. Klyner, LSIzv Shiyaera, Vyssh-Ucheb Zaved. Direct Synthesis of Chloroderivatives of Metal Phthalocyanines. Khim Khim Tekhnol 1969;12(6):774-5. 1181 Vogel's Textbook of Partical Organic Chemistry, Vth ed. Longman Group UK; 1999. 1191 BN. Achar, JM. Bhandari. Magnetic Properties and ESR Studies on Coppe phthalocyanine. Synth React Inorg Metal-Org Chem 1993;23(1): 133-48. ۹۲