

## پیگمان فتالوسیانین مس : تهیه ، بررسی خواص و کاربرد

### دکتر نقی سعادتجو

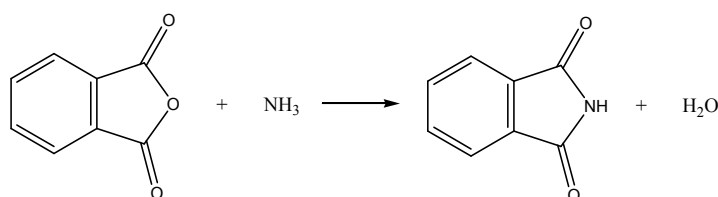
دانشیار گروه شیمی کاربردی- دانشکده علوم - دانشگاه سمنان

#### خلاصه :

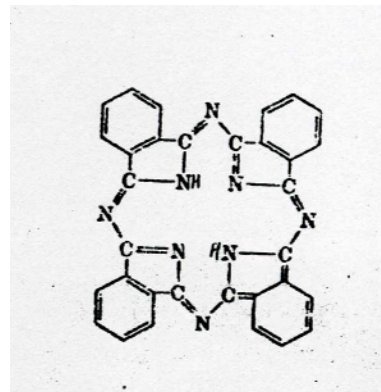
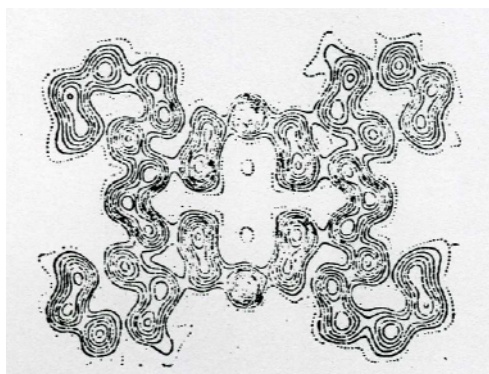
پیگمان فتالوسیانین مس ( آبی فتالوسیانین ) از مواد اولیه و حد واسط در مقیاس آزمایشگاهی تهیه گردید. برای اینکار با در نظر گرفتن امکانات کشور روش مناسبی انتخاب شد. توسط فرآیند تر سیب با اسید سولفوریک از فرم کریستالی  $\beta$  ، فرم  $\alpha$  بوجود آمد. خواص مختلف این بلورها بعد از کریستالیزاسون مورد ارزیابی قرار گرفت و در این راستا طیف مرئی پیگمان بررسی و با طیف مرئی خود فتالوسیانین ( بدون فلز ) مقایسه گردید. در مقاله حاضر تکنیک مشخص و عملی مناسب برای شناسائی پیگمانها توسط چهار حلال کلروفرم ، متانول ، دی متیل فرم آمید و اسید سولفوریک غلیظ پیشنهاد شده است. بالاخره از پیگمان تهیه شده در فرمولاسیون یکی از رنگهای پوشش سطحی استفاده گردید.

#### مقدمه

امروزه تعداد مواد رنگی آلی سنتزی از مرز هفت هزار گذشته است ولی اغلب آنها از کروموفورو و کروموزنهائی مشتق شده اند که در قرن نوزدهم کشف گردیده اند. تنها کروموزن جدیدی که از نظر تجارتي اهمیت زیادی داشته و در قرن حاضر ابداع شده (( فتالوسیانین )) می باشد. در این مورد نیز مثل اغلب نوآوریها ، حادثه نقش مقدماتی و شروع کننده را داشته است . بدین صورت که بسال ۱۹۲۸ در تهیه صنعتی فتالیمید از انیدرید فتالیک و آمونیاک تغییر رنگی مشاهده گردید.



شیمی‌دانانی که در این ارتباط کار می‌کردند توانستند ماده آبی بلورین نامحلول در آبی جدا نمایند چندی بعد ساختمان کمپلکس آهن فتالوسیانیین توسط *instead* [۱] مشخص گردید. ( شکل ۱ ، الف) ایشان به کروموژن جدید نام فتالوسیانیین را نهاد این کلمه از دو قسمت فتالو و سیانین تشکیل یافته ، اولی نام ژنریک ماده و دومی بمفهوم رنگ آبی عمیق آن است. یکسال بعد ساختمان آن بوسیله کریستالوگرافی اشعه X مشخص تر گردید [۲] ( شکل ۱ ، ب )



شکل ۱- ساختمان های پیشنهادی *instead* و اشعه X برای فتالوسیانیین ( ۱ و ۲ )

خود فتالوسیانیین ( عاری از فلز ) دارای دو هیدروژن ایزو ایندول بوده که بسهولت با فلزات قابل استخلاف هستند و نتیجه حاصله فتالوسیانیین های فلزی خواهد شد. مشتقات فلزی فتالوسیانیین ماهیتاً دو نوع هستند:

۱- مشتقات فلزی الکترووالانس

۲- مشتقات فلزی کووالانس

فلزات قلیائی خاکی مثل سدیم ، پتاسیم ، کلسیم بوجود آورنده نوع اول بوده در صورتیکه فتالوسیانیین های فلزی کووالانس پایدار از فلزاتی مانند مس ، نیکل ، کبالت و روی تشکیل می‌شوند. مشتقات کووالانسی با پایدار ی کمتر از فلزاتی مثل قلع ، منیزیم ، منگنز و برلیوم حاصل می‌گردند.

اغلب فلزات فلزات سه ظرفیتی تولید مشتقات فتالوسیانیین می‌نمایند در این گونه موارد دو تا از پیوندهای ظرفیتی فلز با فتالوسیانیین اتصال داشته و سومی بصورت یونی و فعال باقی می‌ماند.

مثلاً فریک کلرید با فتالونیتریل ترکیب شده و تولید کلرو فریک فتالوسیانیین می‌کند . در اثر هیدرولیز این ماده به هیدروکسی فریک فتالوسیانیین و هیدروژن کلرید تبدیل می‌گردد.

غیر از دو هیدروژن فعال در حلقه مرکزی ، فتالوسیانیین دارای شانزده اتم دو حلقه های بنزو نوئیدی خارجی است . این هیدروژن های در مقایسه با ده هیدروژن ایزو ایندو نسبت به هالوژناسیون فعالیت زیادی از خود نشان می‌دهند . استخلافهای هالوژنه را می‌توان مستقیم و غیر مستقیم درموارد حد واسط سنتز فتالوسیانیین وارد نمود . بهر حال این جایگزینی باعث تغییر فام رنگ و تنوع خواص این پیگمنت می‌گردد.

## بخش تجربی

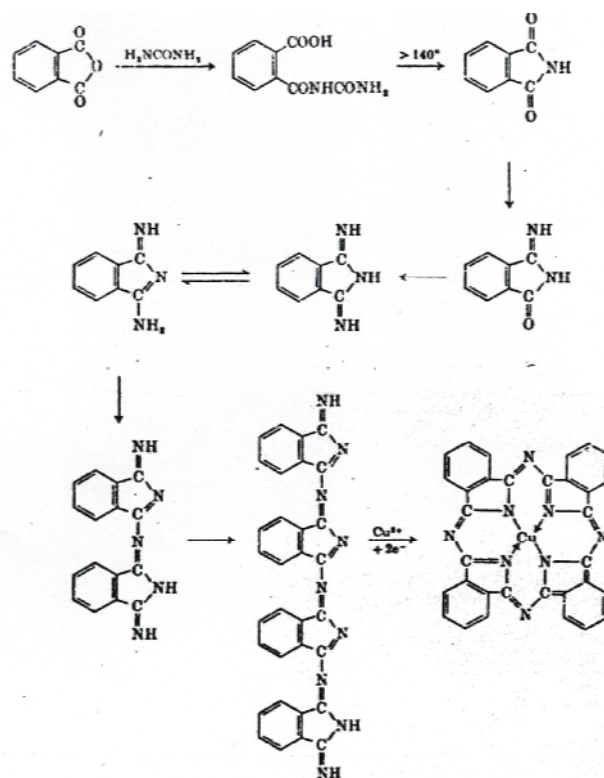
**تهیه فتالوسیانین مس:** روشهای مختلفی برای سنتز آبی فتالوسیانین بکار می روند ولی دو روش زیر از مهمترین آنها محسوب می شوند:

الف - واکنش مشتقات اسید فتالیک مثل انیدرید فتالیک با اوره و نمک فلزی از قبیل کوپروک کلرید در دمای  $200^{\circ}\text{C}$

ب - واکنش فتالونیتریل و نمک مس در حلال بی اثر با دمای  $200^{\circ}\text{C}$  هر چند که راندمان روش دوم بطور محسوس نسبت به روش اول بیشتر است ( ۳ ) ، ولی از آنجائیکه مواد اولیه بکار رفته در روش اول ارزان تر می باشد لذا از نظر اقتصادی مقرون بصرفه خواهد بود ، بدین جهت در پژوهش حاضر از همین روش استفاده شده است .

روش الف- شامل حرارت دادن مخلوط انیدرید فتالیک ( چهار مول ) ، اوره ( تقریباً شانزده مول ) ، کلرور مس ( یک مول ) و کاتالیزور مولیبدات آمونیم در حلال با نقطه جوش بالا مثل کروسن ، نیترو وبنرن یا تری کلرو بنزن می باشد.

حلال را می توان توسط تقطیر مستقیماً از واکنش و یا بع از صاف نمودن مخصوص جدا نمود. مکانیسم واکنش بصورت زیر است :



شکل ۲ - مکانیسم تشکیل فتالوسیانین مس

در این فرایند اوره فقط سه اتم نیتروژن بازا، یک مولکول انیدرید فتالیک در اختیار می گذارد ، و برای رسیدن کامل اوره در فرم تجزیه شده وارد واکنش شده و باین هدف معمولاً در عمل چهار مولکول اوره بکار گرفته می شود. بکارگیری مقدار اضافی آن رسیدن به محصول بیشتر تجزیه شده است مثلاً آمونیاک بعنوان محصول ثانوی واکنش را پایدار می نماید.

با استفاده نشانه دار معین شده است که اوره کربن های خود را در واکنش شرکت ندارد ( ۴ ) و فتالوسیانیین مس و محصول ثانوی فتالیسید از انیدرید فتالی تهیه می شود . طوریکه  $^{14}\text{C}$  در محل C-7 هر دو رادیو اکتیو بوده در صورتیکه  $\text{CO}_2$  خارج شده نیست ( ۵ ) .

روش کار - در یک بالن سه دهانه ۵۰۰ میلی لیتر که در آن ترمومتر بهمزن و یک لوله قائم تعبیه شده بود ، مقدار ۲۰۰ میلی لیتر نیترو بنزن ، ۳۷/۳ گرم انیدرید فتالیک ، ۶۰ گرم اوره ، ۷ گرم مولیبدات آمونیم و ۶ گرم کلرو مس بی آب ریخته و تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد در حمام روغن حرارت داده شد . پس از انجام واکنش در این درجه حرارت لوله قائم را برداشته و بجای آن کندانسوری را که بالای آن لوله خمیده ای با پشم شیشه قرار دارد وصل گردید . مدت سه ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده در این مدت حدود ۴۰ گرم نیترو بنزن تقطیر شد . بعد مقدار ۶۰ گرم نیترو بنزن جوشان بآن اضافه گردید منظور از آطن عمل خارج نمودن تمام محصوص از درون بالن می باشد محلول را در حالت گرم صاف کرده و با الکل گرم آنقدر شسته شد تا زیر صافی بیرنگ گردید .

آنگاه رسوب را بدرون بشری که حاوی ۵۰۰ میلی لیتر آب و ۳۰ میلی لیتر کلریدریک اسید غلیظ است ریخته و بمدت یکساعت توام با بهمزدن تا ۹۶ درجه حرارت داده شد . سپس ۵۰۰ میلی لیتر آب بآن اضافه شده و صاف گردید در این حال آنقدر شسته شد تا محصول بدست آمده خنثی گردد و نهایتاً صاف و خشک گردید ( مقدار ۳۰ گرم ، راندمان % ۸۰ ) محصول حاصله ناخالص بوده و اندازه ذرات آن خیلی درشت است تا بتوان بعنوان پیگمنت استفاده کرد . لذا باید ناخالصیهای آنرا حذف و ذراتش را کوچک نمود .

تکنیک های مختلفی به منظور بالا بکار می روند:

۱- ترسیب بوسیله اسید سولفوریک : در این روش فتالوسیانیین مس خام را در اسید سولفوریک غلیظ حل کرده و بدنال آن با آب هیدرولیز می گردد تا پیگمنت با ذرات مناسب که بفرم  $\alpha$  هستند دوباره رسوب یابد با این روش خالص سازی پیگمنت نیز انجام می گیرد . آنچه در اینجا اهمیت دارد . غلظت پیگمنت در اسید و دمای ترسیب می باشد . دما بین  $100^\circ\text{C}$  -  $0^\circ\text{C}$  یا بیشتر متغییر خواهد بود . اندازه کنترل شده پیگمنت را می توان با تغییر دما بدست آورد . مثلاً محلول اسیدی را در دمای  $100 - 70^\circ\text{C}$  تهیه کرده و بعد یک مرتبه در دمای  $10^\circ\text{C}$  تا  $0^\circ\text{C}$  آنرا سرد می نمایند می توان با بکار بردن مواد فعال کننده سطح معلق شدن محصول را افزایش داد ( ۶ ) . در کار حاضر از این روش برای تهیه فرم  $\alpha$  استفاده شد .

۲- روش تغییر ضخامت : در این روش پیگمنت با اسید سولفوریک رقیق ( با حداقل غلظت برای حل کردن ) بعمل آورده می شود تا سولفات فتالوسیانیین مس بصورت بلورهای سبز در آید . بعد با افزودن آب و هیدرولیز این بلورها ، فرم تشکیل می یابد غلظت اسید بین % ۸۰ - ۹۰ متغیر است .

۳- روش آسیاب نمودن : در این تکنیک فتالوسیانیین مس خام با مواد کمکی آسیاب کننده مثل نمکهای معدنی ( کلرور سدیم ) مخلوط می شود . مخاوط توسط آسیاب تو پی خرد می شود . در این روش علاوه بر ریز شدن ذرات تغییر فازی از فرم  $\beta$  به فرم  $\alpha$  نیز انجام می گردد .

این فرآیند در مقایسه با روش ترسیب با اسید سولفوریک بیشتر به زمان وابسته است . تولید فرم  $\beta$  فتالوسیانیین مس با این روش امکان پذیر می باشد از فرم  $\alpha$  یا  $\beta$  شروع کرد و در حین آسیاب کردن یا بعد از آن با حلال تبلور آنرا بعمل آورد . اگر حلالی حضور نداشته باشد فرم  $\alpha$  تولید می گردد .

تهیه پیگمنت مناسب بدو نیروی مخالف وابسته است . اول آسیاب نمودن که قدرت پیگمنت را افزایش داده و فرم  $\alpha$  را تشکیل می دهد . دوم تبلور قدرت پیگمنت را کاهش داده و فرم  $\beta$  را تولید می کند . در اثر بالا بردن کیفیت آسیاب و زمان آن توان پیگمنت بالا رفته و فرم  $\alpha$  بوجود می آید و بر عکس حلال اضافی و دمای بالا به تشکیل فرم  $\beta$  کمک می کند .

فرم  $\alpha$  برای خاصیت پیگمانتاسیون مناسب تر است لذا صنایع رنگ بیشتر آنرا ترجیح می دهد. البته احتمال وجود مقدار خیلی جزئی فرم  $\beta$  نیز هست و این فرم در فرمولاسیون رنگ باعث ناپایدار و همچنین تغییر رنگ خواهد شد. عبارت دقیق تر توانائی پیگمانتاسیون آنرا پایین می آورد.

**تهیه فرم  $\alpha$**  - ۵ گرم از محصول بدست آمده ( فرم  $\beta$ ) در ۱۰۰ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ حل گردید و سپس بآرامی به محلول ۵۰۰ میلی لیتر آب توام با بهمزدن شدید در زیر هود اضافه شد. درجه حرارت سوسپانسیون را در ۲۰ ثابت نگهداشته و بهم زدن بمدت ۳۰ دقیقه تداوم یافت. برای پایین آوردن دما از یخ ریز استفاده شد. در نهایت محلول با قیق بوخذ صاف نمود و آنقدر شسته شد ت بصورت خنثی در آید و بعد خشک گردید ( مقدار ۳/۵ گرم، راندمان ۷۰٪).

### بررسی خواص و مدیفیکاسیون بلورهای فتالوسیانین مس

امروز مهمترین پیگمنت های سبز و آبی تجارتي از فتالوسیانین مس حاصل می شوند. از خواص بارز آنها می توان قدرت بالا روشنی و مقاومت در برابر نور، حرارت و تمام مواد شیمیایی معمولی ( بااستثنای معرفهای اکسیدان قوی مثل اسید نیتریک ) را نام برد. پایداری ایده آل فتالوسیانین مس آنست که می تواند در دمای بالا ( حدود ۶۰۰ ) بدون هیچگونه تغییر تصعید گردد.

فتالوسیانین مس آبی حدوداً نسبت به آبی آهن ولاکهای آبی روشن بترتیب دو و چهار تا هفت برابر قوی است. هر چند که از نظر قیمت این پیگمنت آبی نسبت به پیگمنت های معدنی گران قیمت است ولی بدلیل کیفیت و خواص خیلی خوبی که دارد بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد.

فرمهای مختلف بلوری فتالوسیانین در شکل بلورها تفاوت زیادی نداشته ولی در آرایش مولکولها در شبکه بلوری با یکدیگر فرق دارند ( ۷ ). این بلورها از نظر خواص فیزیکی و پیگمانتاسیون با همدیگر متفاوت هستند مثلاً کریستالوگرافی با اشعه X و طیف IR کاملاً مختلف می باشند.

فرمهای  $\alpha$  و  $\beta$  از نظر عملی اهمیت زیادی دارند. فرم  $\alpha$  قرمز تر بوده و اغلب باندازه ذرات کوچکتر ظاهر می گردد. و در اثر حرارت و حلالهای آبی به فرم  $\beta$  تبدیل می شود. از نظر ترمودینامیک فرم  $\alpha$  کمتر دلخواه است. فرم  $\beta$  سبتر بوده و ذرات آن سوزنی خیلی کوچک با طرح دو سانتی متر متغییر می باشد و از نظر ترمو دینامیکی مناسب است. فتالوسیانین مس بصورت فرمهای بلوری دیگر نیز ظاهر می گردد که از نظر صنایع رنگ از اهمیت زیادی برخوردار نیستند.

بلورهای فتالوسیانین مس در محیط های مختلف از جمله رنگهائی که دارای حلالهای آروماتیت هستند تغییر می یابند. وقتیکه رنگ با فرم  $\alpha$  ناپایدار فرموله شده و نگهداری گردد. توان رنگی آن از بین رفته و آزمایشات میکروسکوپی نشاندهنده تغییر پیگمنت به بلورهای سوزنی بزرگ است. این بلورها فرم  $\beta$  بوده و آسیاب کردن دوباره آنها را خرد کرده و در انبار کردن رنگ اصلی از بین نمی رود.

مکانیسم تبلور به حلالیت فتالوسیانین مس در حلالها مخصوصاً در حلالهای آلی وابسته است. بین مولکولهای پیگمنت حل نشده که مقدار زیادی می باشند با پیگمنت کک حل شده تعادل دینامیکی برقرار است. مولکولها بطور مداوم در سطوح ذرات به محلول گذشته و از محلول خارج ذرات می روند. مولکولهای آبی که از محلول بیرون می آیند خود را بصورت فرم  $\beta$  پایدار در می آورند. همچنین ذرات بزرگتر در سوسپانسیون با حذف ذرات کوچکتر رشد می نمایند. ذرات کوچکتر فرمهای  $\alpha$  را تشکیل می دهند.

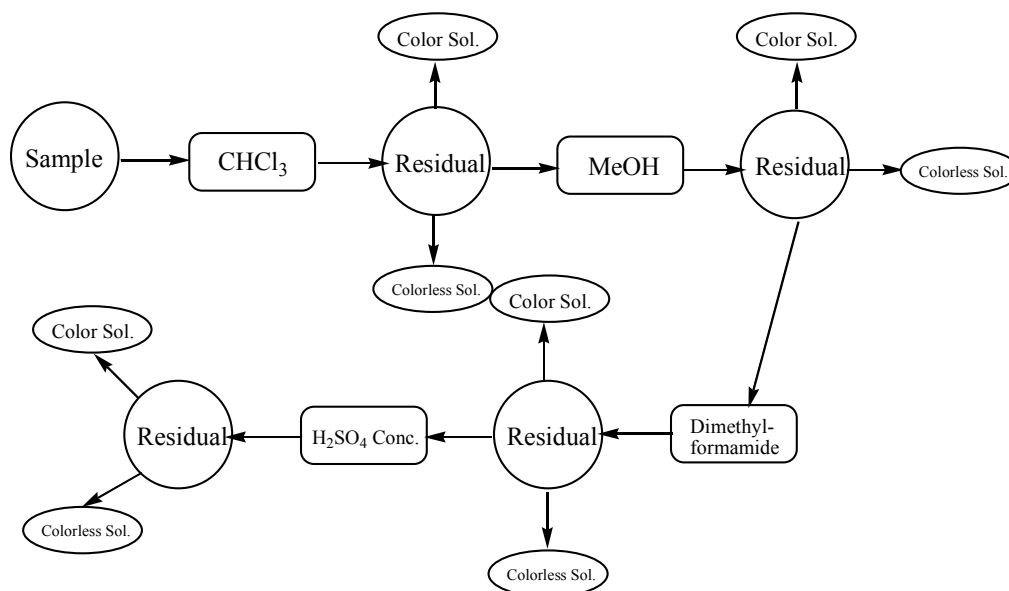
در نهایت فرم های  $\beta$  و  $\alpha$  پایدار شده در تبلور ظاهر می شوند. فرم پایدار شده  $\alpha$  معمولاً با وجود آوردن استخلاف تهیه می شوند که در این موقع آرایش و نظم مولکولها طوری است که تشکیل فرم مشکل یا غیر ممکن خواهد بود. مهمترین استخلاف در این مورد اتم کلر تنها، در محل ۴ می باشد که منجر به تشکیل فرم  $\alpha$  - ۴ مونوکلور

فتالوسیانین مس می گردد و از طریق نارسائی موجود در تبلور برطرف می گردد . موضوع جالب و قابل توجه آنکه مشتق ۳ - مونو کلو فتالو سیانین مس هر دو فرم  $\alpha$  و  $\beta$  را خواهد داشت. زیرا شکل مولکولی شبیه ترکیب اصلی است . معمولا در عمل لازم نیست که مشتق مونوکلرور خالص بکار رود زیرا مخلوط با ترکیب بدون کلر در تبلور مقاومت نشان می دهد . بدین دلیل که ماده کلرور نمی تواند در رشد بلورها دخالت داشته باشد . این گونه مخلوط ها از مواد حد واسط کلردار و یا توسط کلریناسیون خود فتالوسیانین مس تهیه می شوند . این مخلوط ها سبز تر از فرم  $\alpha$  خالی هستند . استخلافهای دیگری نیز از قبیل نیترو ، آمینو و فنیل استیل از تشکیل فرم  $\beta$  ممانعت بعمل می آورند.

روش استاندارد برای ارزیابی پایداری تبلور ، پودر کردن رنگ و کنترل مربوط در سیستم رنگی می باشد . در این روش پودر پیگمنت کمکی سفید ( معمولاً  $TiO_2$  ) در همان لحظه درست می شود. رنگ آبی با نسبت ۱۲ قسمت پیگمنت و ۸۸ قسمت سفید ملایم می گردد . صفحات جدیدی بطور سریع با این رنگ اسپری می شوند . باقیمانده بمدت یک هفته و در دمای ۱۴۰ درجه ملایم می گردد. مجموعه صفحات دوم در این موقع اسپری می شوند. در مواقع لزوم می توان آزمایش را تا یک ماه ادامه داد. از بین رفتن قدرت رنگ در طول زمان درجه تبلور را نشان خواهد داد.

### مطالعه طیف سنجی فتالو سیانین مس ( شناسائی آبی فتالوسیانین )

تمام پیگمنت های آبی از جمله پیگمنت فتالوسیانین مس در یک یا چند حلال از چهار حلال زیر قابل حل هستند : کلرو فرم ، متانول ، دی میتل فرمامیدو اسید سلفوریک غلیظ مسئله حلالیت پیگمنت ، شناسائی پگمنت موجود در رنگها را آسان کرده و در ضمن بدین وسیله می توان پیگمنت آبی را در نمونه مشخص نمود . بطور کلی می توان روند زیر را ( شکل ۳ ) برای تشخیص پیگمنت آبی توسط چهار حلال فوق الذکر طی نمود :

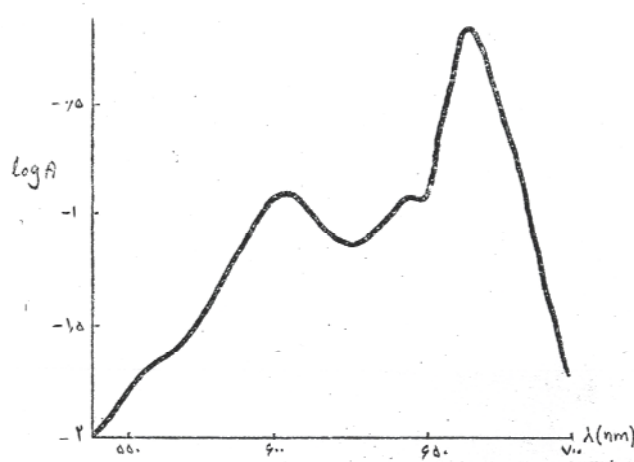


شکل ۳- روند حلالیت پیگمنت های آبی در حلال های مختلف

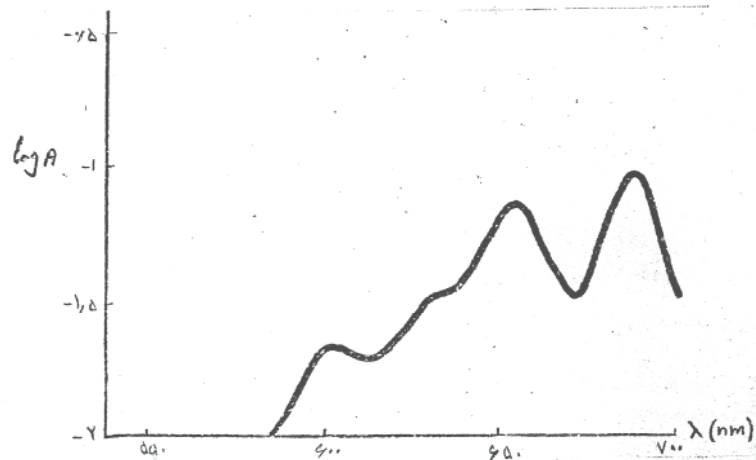
- از محلول های رنگی می توان طیف رسم کرده و برای شناسایی استفاده نمود.
- محلولهای بیرنگ کنار گذاشته می شوند .
- اگر باقیمانده آخرین رنگی بماند به احتمال قوی پیگمنت معدنی است .

در اغلب رنگهائی که توسط پیگمنت ها تهیه می شوند حضور زرین ای مختلف یا مواد افزودنی و بیرنگ نمونه در اسپیکتروسکوپی محلول دخالتی نمی کنند . ولی کمپلکس های فتالوسیانین که فقط در اسید سولفوریک غلیظ حل می گردند اغلب اوقات زرین با حلال وارد واکنش شده و تولید محصول رنگی می نماید که باعث خطا در آنالیز خواهد شد . در اطن گونه موارد مطالعه طیف در نزدیکی مادون قرمز ( تا حدود  $900\text{nm}$  ) کمک زیادی برای شناسائی خواهد کرد ( ۸۰ ) . پیگمنت های فتالوسیانین آبی در حلالهای مانند دی متیل فرماهید و گزین بصورت دیسپر می در آمده و توسط طیف دیسپرسیون می توان برای شناسائی آنها اقدام نمود.

در پژوهش حاضر کمپلکس فتالوسیانین مس تهیه شده در حلال دی متیل فرمامید بصورت معلق در آمده و طیف آن در ناحیه مرئی با اسپکتروفتومتر Perkin-Elmer ثبت گردید که در شکل ۴ مشاهده می شود.



شکل ۴ - طیف جذبی کمپلکس فتالوسیانین مس در ناحیه مرئی



شکل ۵ - طیف جذبی خود فتالوسیانین (بدون فلز) در ناحیه مرئی (حلال DMF)

## منابع:

1. R. P. Linstead. J. Chem. Soc. (1934) 1016.
2. Robertson. J. Chem. Soc.(1935).615.
3. UKP 464673(ICI).
4. S. N. Brumfield, et al,J. Org. Chem. 27(1962).2266.
5. S. N. Brumfield, et al,J. Org. Chem. 29(1964).2484.
6. R. Sappek, J. Oil. Colour Chem. Assoc. 8 (1978)299.
7. F. M. Smith and J. D. Easton, J. Oil. Colour Chem. Assoc. 8 (1978)614.
8. M. Saltzman and A. M. Keay, J. Paint Tech., 39 (1967)360.