تحضير ودراسة كهربائية لاصباغ ازوية مشتقة من مركبات الفثالوسيانين

رافد حميدان ألا سدي
كلية التربية – قسم الكيمياء
جامعة البصرة – البصرة – العراق

ملخص البحث

حضرت اصباغ آزوية مشتقة من المركب فثالوسيانين الزنك المعوض بمجاميع الامين بالموقع –٤ على حلقات البنزين والذي يحمل الصيغة 4)-4PcZn(NH2) مع الفينول وميتا نايترو فينول وميتاامينو فينول والفا نفثول .

شخصت الاصباغ المحضرة بالطرق الطيفية ودرست خواصها الكهربائية electrical properties ووجد انها تحمل صفات شبه موصلة semiconductor ولكنها اقل من المركب الذي حضرت منه.

المقدمة Introduction

الفثالوسياتينات التي تحمل الصيغة Pc هي مركبات تحمل صفات تميزها عن غيرها من المركبات الاخرى فهي تمتاز بصفات كهربائية شبه موصلة Semiconductor (1) وتمتاز أيضاً بألوان غامقة تتراوح بين اللون الأزرق والأخضر(٢) وهو ناتج عن وجود نظام باي الغير متموقع ، وتمتاز أيضا باستقرارية كيميائية وفيزيائية وحرارية عالية (٣).

خلال السنوات الأخيرة أصبحت كيمياء الفثالوسيانينات لها أهمية حيث استخدمت في صناعة الترانسترات والدايودات بدلاً من السليكون والجرمانيوم(٤،٥) ، واستخدمت كذلك كمجسات في أجهزة كشف وتحسس الغازات6) Gas sensor،7)، والكيمياء الحياتية والاستنساخ الضوئي والطوابع الليزرية وأقراص الكومبيوتر(٨).

زاد الاهتمام بتحضير مركبات الفثالوسيانين المعوضة (Substituted phthalocyanine) ، والمعوضات اما ان تكون ضمن حلقات البنزين لجزئية الفثالوسيانين مثل المركب (Cl4PcCu(II) Tetra (chloro phthalocyaninato cupper(II)) او تكون مرتبطة بالذرة المركزية لجزيئة الفثالوسيانين كليكند مثل المركب (phthalocyaninato (aluminum chloride PcAlCl (9) .

تعد الفثالوسيانينات غير المعوضة مركبات غير ذائبة في اغلب المذيبات العضوية المعروفة ما عدا ذوبانيتها القليلة جداً في المذيبات الاروماتية ذات درجات الغليان العالية مثل الكوينولين وكلوروبنزين و ١-كلورونفثالين ، وعدم الذوبان هذا ناتج من التداخل القوي الحاصل بين الانظمة الحلقية الكبيرة لجزيئات الفثالوسيانين

ولكن يمكن التغلب على مشكلة عدم الذوبان بتحضير فثالوسيانينات معوضة عن طريق استبدال ذرات الهيدروجين الخارجية المرتبطة بحلقات البنزين بمجاميع مختلفة مثل مجاميع (-CF3) او (-CH2OEth) او مجاميع الالكيل(Alkyl groups) والالكوكسي (10) (Al Koxy) .فقد حُضرت مركبات فثالوسيانين معوضة وذلك بادخال اربعة مجاميع معوضة او ثمانية مجاميع معوضة إذ تعمل هذه المجاميع على زيادة البعد بين حلقات الفثالوسيانين الكبيرة مما يؤدي الى زيادة ذوبانيتها بشكل كبير (١١) .

وجد أيضا بأن مركبات الفثالوسيانين المعوضة بأربع مجاميعCOOH اوSO3H تكون ذائبة في الماء وطبقت في الديناميك الضوئي photodynamic لمعالجة السرطان(١٢).

في هذا البحث تم تحضير اربعة اصباغ ازوية مشتقة من المركب فثالوسيانين الزنك الاميني

التعويض بأزدواجه مع مركبات فينولية مختلفة وشخصت هذه الصبغات ودرست ذوبانيتها وصفاتها الكهربائية كأشباه موصلات.

طرق العمل **Experimental**

حضرت الاصباغ الازوية **(4-Phenol-N=N)$_4$PcZn [2]**، **(4-m-nitro Phenol-N=N)$_4$PcZn [3]**، **(4-m-amino Phenol-N=N)$_4$PcZn [4]**، **(4-α-naPhthol-N=N)$_4$PcZn [5]** بالطريقة التالية:

يؤخذ(٠.١٩غرام ،١مليمول) من المركب **[1] (4-NH$_2$)$_4$PcZn** (المحضر من قبل نزار وجماعته[١٣و١٤]) ويضاف له (٥مل)من حامض الهيدروكلوريك المركزثم يسخن ويرج حتى يذوب ثم يبرد ويوضع في حمام ثلجي دون (٥ م) . يحضر في الحمام الثلجي محلول اخر من إذابة (٠.٢٧٦ غرام،٤ مليمول) من نتريت الصوديوم في (١٥ مل) من الماء المقطر ، ثم يحضر ملح الدايزونيوم من إضافة المحلول الثاني الى المحلول الأول(المحلول الحامضي) مع الحفاظ على درجة الحرارة دون (٥ م)،على جهة أخرى في الحمام الثلجي تم اذابة (٠.٢٩ ،٠.٣٢ ، ٠.٢٠ ،٠.٣٨ غرام،٤ مليمول) من الفينول،ميتا نايترو فينول،ميتا امينو فينول،الفا نفثول على التوالي في (١٥مل) من (٢٥% هيدروكسيد الصوديوم) بعد ذلك يضاف ملح الدايزونيوم المحضر ببطىء مع التحريك المستمر للمحلول القاعدي للمركبات المحضرة اذ يلاحظ ظهور راسب احمر الى بني اللون من الصبغة وعند اكتمال اضافة ملح الدايزونيوم تترك الصبغة الناتجة في الثلاجة لمدة (٢٤ ساعة) ، ثم ترشح ويعاد بلورتها بالكحول الاثيلي ، الوزن الناتج والحصيلة واللون مبينة حسب الجدول (١) ادناه .

الصبغة المحضرة	الوزن الناتج(gm)	الحصيلة %	اللون
[2]	٠.١٧	٥٨	بني فاتح
[3]	٠.١٥	٤٦	بني محمر
[4]	٠.١٠	٥٠	بني مسود
[5]	٠.١٨	٤٧	بني غامق

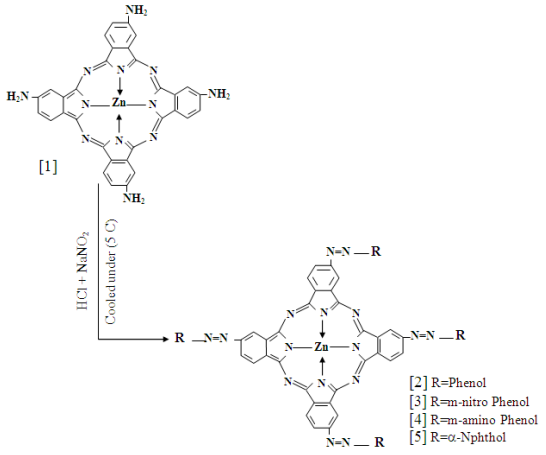
جدول (١) يبين الوزن الناتج والحصيلة واللون للمركبات المحضرة.

قيست درجة الانصهار للصبغات المحضرة ووجد ان جميعها اكبر من ٣٠٠ م وهذا يثبت تركيب الفثالوسيانين للصبغات المحضرة.

سجل طيف الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة ضمن المنطقة المحصورة مابين (٢٠٠٠-٤٠٠٠ سم-١) بأستخدام جهاز **FTR-Shimadzu** الموجود في الشركة العامة للبتروكيماويات/البصرة ما عدا المركب [٢] فكان بجهاز (**I.R.spectra photometer**) نوع **sp3-٣٠٠٠** والمجهز من شركة **Pyennicam** والموجود في كلية العلوم /جامعة البصرة بأستخدام اقراص بروميد البوتاسيوم (**KBr disk**) في درجة حرارة الغرفة.

سجلت اطياف الامتصاص الالكتروني بأستخدام جهاز **U.V.spectrophotometer** موديل **U-1500 Hitashi** وقد حضرت النماذج بتركيز **x10-5** مولاري بأستخدام ثنائي مثيل سلفوكسيد كمذيب وخلية من الكوارتز بدرجة حرارة الغرفة .

الصفات الكهربائية درست بأستخدام تقنية التيار المستمر **D.C.conductivity** على شكل اقراص مضغوطة وبمدى من درجات الحرارة ما بين (٠ - ١٣٠ م) (وحسب الطريقة الموجودة بالمصدر (١٣و١٤)).



النتائج والمناقشة *Result and discussion*

طيف المنطقة تحت الحمراء .I.R للمركب [1] اظهر الحزم التالية[١٣]الشكل (١):

الاهتزاز الاتساعي المتماثل وغير المتماثل للاصرة (N-H) حزمتين ضعيفتين في المنطقة (٣٣٢٠ و٣٤١٠ سم-١).

الاهتزاز الاتساعي للاصرة (C-H) للحلقة الاروماتية في المنطقة (٣١٠٠ سم-١).

الاهتزاز الاتساعي لكل من C=C و C=N للحلقة الاروماتية في المنطقة (١٤١٠ و١٦٠٥ سم-١).

الاهتزاز الاتساعي للاصرة C-N في المنطقة (١٢٢٠ سم-١).

الاهتزاز الانحنائي للاصرة C-H للحلقة الاروماتية داخل وخارج المستوي في المنطقة (٧٩٥و١٠٨٠سم-١).

اما طيف I.R. للصبغات المحضرة الشكل (١) فقد اظهر نفس الحزم اعلاه مع اختفاء حزمتي (N-H) في المنطقة (٣٣٢٠ و٣٤١٠ سم-١) وظهور حزمة عريضة في المنطقة المحصورة بين (٣١٠٠-٣٤٦٠ سم-١) التي تعود الى الاهتزاز الاتساعي للاصرة (O-H) ،اما حزمة الاصرة (N=N) فقد تداخلت مع حزم الاواصر (C=C) و(C=N) في المنطقة المحصورة بين(١٤١٠-١٦٠٥سم-١).

طيف الامتصاص الإلكتروني لمركبات الفثالوسيانين يمتاز بظهور حزمتي امتصاص في منطقة Uv\visible الاولى وتدعى (Q-band) وتظهر بطول موجي ما بين(٦٠٠-٧٠٠ نانوميتر) والحزمة الثانية وتدعى (B-band) وتظهر بطول موجي ما بين (٣٠٠-٤٠٠ نانوميتر) والتي تعودان للانتقالات $\pi^* \leftarrow \pi$[١٥] في مركبات الفثالوسيانين لكن موقع هذه الحزم يمكن ان يزاح وحسب طبيعة المعوض.

الشكل (٢) يوضح طيف وموقع الحزم للصبغات الازوية المحضرة بالمقارنة مع المركب [1] الذي حضرت منه،حيث نلاحظ حصول ازاحة زرقاء في موقع الحزمتين Q و B ولجميع الصبغات اذا ما قورنت بالمركب [1] ما عدا المركب [4] فيلاحظ حصول ازاحة حمراء لموقع الحزمة B وقد فسر سبب ذلك لوجود مجموعة الامين NH_2 الدافعة للإلكترون.

بالإضافة الى ما ذكر فقد ظهر من الدراسة ان الصبغات الازوية المحضرة تكون اكثر ذوباناً من المركب الذي حضرت منه فقد لوحظ ان لها اذابة جيدة في الايثانول والميثانول والاسيتون والبنزين ورابع كلوريد الكاربون وغيرها من المذيبات العضوية واذابة قليلة في الماء الحار ،التي لم نجد لمركبات الفثالوسيانين(المعوضة بمجاميع الامين او الغير المعوضة) اذابة فيها ، وقد عزي سبب ذلك الى كبر المجاميع المعوضة التي تؤدي الى ابعاد حلقات الفثالوسيانين عن بعضها مما يسهل اختراق جزيئات المذيب.

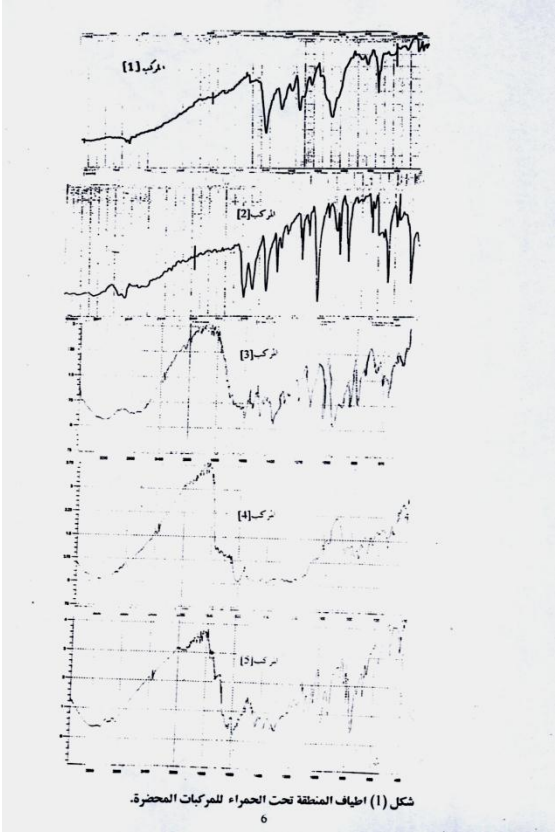
الصفات الكهربائية للصبغات المحضرة الشكل (٣) والجدول (٣) وجد أنها تمتلك صفات شبه موصلة من خلال زيادة توصيليتها مع زيادة درجة الحرارة وان ترتيب زيادة التوصيلية حسب الجدول (٣) يكون كما يلي:

$\sigma[1] < \sigma[4] < \sigma[5] < \sigma[2] < \sigma[3]$ وقد فسر سبب ذلك الى كبر المجاميع المعوضة قياساً بمجاميع الأمين التي تؤدي الى أبعاد حلقات الفثالوسيانين عن بعضها اكثر ،بالإضافة الى انشغال المزدوج الإلكتروني على ذرة النتروجين بالاصرة N=N مما يؤدي الى تقليل التوصيلية لذلك نجد ان المركب [1] هو اعلى قيمة توصيلية ،كذلك نجد ان توصيلية المركب[4] هي اعلى المركبات الفينولية التعويض وقد فسر سبب ذلك لاحتوائها على مجموعة الامين الدافعة للالكترون ثم المركب [5] على الرغم من كبر المجموعة المعوضة فيه الا ان توصيليته اعلى بقليل من المركب [2] وقد عزي سبب ذلك لوجود حلقتي البنزين التي تسهل من عملية الدفع الالكتروني من خلال عملية اللاموضعية لإلكترونات اواصر باي ، واخيراً نجد بأن توصيلية المركب [3] هي اقل الجميع لاحتوائه على مجموعة النايترو الساحبة للالكترون.

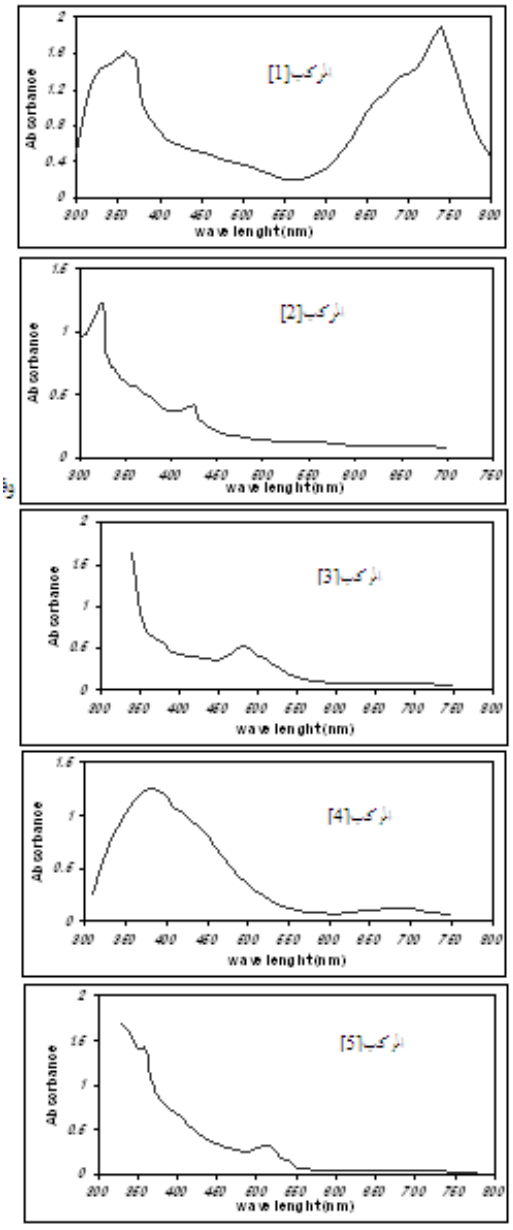
→

المركب	التوصيلية عند ٢٥ م $(Ohm^{-1}.Cm^{-1})$
[1]	$1.03x10^{-5}$
[2]	$1.53x10^{-7}$
[3]	$7.96x10^{-8}$
[4]	$8.31x10^{-7}$
[5]	$2.04x10^{-7}$

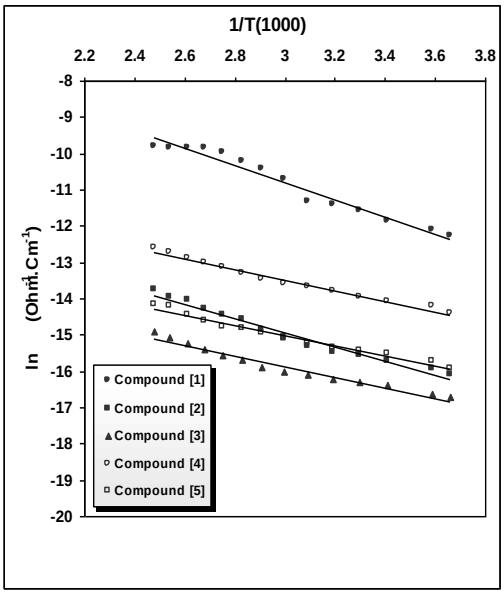
جدول (٣) يبين قيم التوصيلية للمركبات المحضرة في درجة حرارة الغرفة.



شكل (١) اطياف المنطقة تحت الحمراء للمركبات المحضرة



شكل (٢) اطياف الأشعة المرئية وفوق البنفسجية للمركبات المحضرة.



شكل (٣) توصيلية التيار المستمر للمركبات المحضرة.

Preparation and electrical study of azo dyes derived from phthalocyanine compounds

Rafid H.Al-Asadi
Chemistry Department, College of Education, Basrah University, Iraq

Abstract:

In this study Azo dyeshave been prepared from zinc phthalocyanine with phenol ,m-nitro phenol ,m-amino phenol and α-naPhthol and identified by spectrophotometric techniques.

The electrical properties prepared new compounds have been studied and found that semiconductor properties but less than from zinc phthalocyanine compound.

المصادر References

1-K.F. Schoch ,B.R.Kundalker and T.J.Marks., ***J.Am.Chem.Soc.*, 101 ,** , 7071(1979).

2-J. Simon and J.J. Andre , **"*Molecular semiconductors*"** , Springer – verlag , Berlin , (1985).

3-J.F.Boas , P.E.Feilding and A.G.Mackay , ***Aust. J.Chem.* 27**, 7 (1974).

4-T.Thami, J.Simon and N.Jaffrezic ,***Bull. Soc. Chem.Fr.*** ,**133,**762 (1999).

5-G.Guilland ,J.Simon and J.P. Germain, "***Coordination Chemistry Reviews***" 178-180 ,1443 (1998).

6-S.R. Wood ,J.A. Holroydands and B.Brown**.** ***Photo Chem. ,Photo boil***. , **3**, 397 (1997).

7-M.Tromater ,R.Even and J.Simon. ,"***Sensor and Actvators B***", **8**,131 (1992).

8-A.B.Lever , et al. , ***Journal of porphyrinse and phthalcyanines*** , **3**,488 (1999).

9- J.S.Hadi ,***Ph.D.thesis*** ,University of Basrah (2001).

10-D.Djorado,***Synth.Met.***,**11**,109 (1985).

11-H.Lehmann,et al., ***J.Member.Scine***.,**147**,49 (1998).

12-S.Gundy,et al,***Coputational Astrophysics laboratory***,2004.

13-R.H.Al -Asadi, ***M.Sc., thesis***, Univ. of Basrah, 2002.

14-N.Hussien,D.Abid and R.Al-Asadi ***,J.Basrah Res.* 31 ,**14(2005).

15-M.Hanck, S.Deger and A.Large, ***Cood.Chem.Rev.***,**83**,115 (1998).