



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد

(گرایش معدنی)

بررسی رفتار کاتالیزوری نانو ذرات ZnO و CdS به منظور تخریب نوری رنگ‌های پایه

آروماتیک آزو- آزومتین در حضور تابش نور معمولی و تابش نور UV

پژوهشگر:

فاطمه خدام

استاد راهنما:

دکتر حمید خانمحمدی

دانشگاه اراک

بهمن ۸۹

چکیده

در این پایانامه دسته‌ای از ترکیبات آزو-آزومتین با پایه سالیسیل آلدهید ($H_2L'_n$ و $H_2L_n(n=1-5)$) از واکنش تراکمی ۱، ۳ بیس (۲-آمینو اتیل) تیو) متیلن بنزن و ۱، ۳ بیس (۲-آمینو اتیل) تیو) متیلن بنزن با مشتقات آزو سالیسیل آلدهید سنتز شدند. کلیه ترکیبات سنتز شده با استفاده از روش IR، 1H NMR، UV-Vis و تجزیه گرمایی TG-DTA شناسایی شدند. مطالعات TG-DTA نشان داد ترکیبات سنتز شده تا دمای $200^\circ C$ پایدار بوده و می‌توانند به عنوان رنگدانه به کار روند.

بررسی رفتار کاتالیزوری نانو ذرات CdS و ZnO در رنگزدایی از رنگدانه‌های H_2L_n در حضور نور معمولی، تاریکی و تابش UV در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین مقایسه قدرت کاتالیزوری نانو ذرات ZnO, CdS, PbS و CuO در رنگزدایی از رنگدانه‌های $H_2L'_n$ نیز بررسی شد. به منظور بررسی قابلیت کئوردینه شونده‌گی ترکیبات سنتز شده، امکان تشکیل کمپلکس‌های فلزی این ترکیبات با یون‌های Hg^{+2} و Cd^{+2} مورد بررسی قرار گرفت.

فهرست

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- مقدمه‌ای بر رنگ ۱
- ۲-۱- رنگدانه ۳
- ۲-۱- انواع رنگدانه‌ها ۳
- ۲-۲-۱- رنگدانه‌های آزو ۴
- ۳-۲-۱- سنتز رنگ‌های آزو ۴
- ۴-۲-۱- رنگدانه‌های ترکیبی دی آزو ۶
- ۵-۲-۱- رنگدانه‌های کمپلکس فلزی آزو ۶
- ۴-۲-۱- رنگ رنگدانه‌های آزو ۸
- ۶-۲-۱- افزایش قدرت رنگی رنگدانه‌های آزو ۹
- ۳-۱- بازهای شیف ۹
- ۱-۳-۱- لیگندهای پلی آزا شامل پیوند باز شیف ۱۰
- ۲-۳-۱- ترکیبات پلی آزای باز شیف حاوی گروه آزو ۱۱
- ۳-۳-۱- ترکیبات پلی آزا بر پایه فنول ۱۲
- ۴-۱- فاضلاب‌های رنگی ۱۳
- ۱-۴-۱- سمیت رنگ‌های آزو ۱۴
- ۲-۴-۱- روش برخورد با فاضلاب‌های رنگی ۱۴
- ۳-۴-۱- روش‌های تجزیه زیستی ۱۵
- روش‌های تجزیه فیزیکی ۱۵
- ۵-۴-۱- روش‌های تجزیه شیمیایی ۱۶

- ۱-۴-۶- فرایندهای فنتون ۱۷
- ۱-۵-۵- فرایندهای نانو فتو کاتالیستی ۱۸
- ۱-۵-۱- تعریف علم نانو و نانو فناوری ۱۸
- ۲-۵-۱- علم نانو ۱۸
- ۳-۵-۱- تعریف نانو فناوری ۱۸
- ۴-۵-۱- مواد نانو ساختار ۱۹
- ۵-۵-۱- کاربرد فناوری نانو در تصفیه آب و فاضلابهای شهری ۲۰
- ۶-۵-۱- نانو فیلتراسیون در حذف ذرات ۲۱
- ۷-۵-۱- نانو فتو کاتالیستها ۲۱
- ۸-۵-۱- فرایند فتوکاتالیستی ۲۱
- ۹-۵-۱- حذف فلزات سنگین و آلایندههای الی با استفاده از نانو فتو کاتالیست ۲۲
- ۶-۱- حذف آلایندههای رنگی با استفاده از نانو فتو کاتالیست ۲۳

فصل دوم: عملیات تجربی

- ۱-۲- دستگاهها ۲۶
- ۲-۱-۲- مواد شیمیایی ۲۷
- ۲-۲- روش کار ۲۷
- ۱-۲-۲- تهیه ترکیب ۱، ۳- بیس (۲- آمینو اتیل) متیلن بنزن ۲۷
- ۲-۲-۲- تهیه ترکیب ۱، ۲- بیس (۲- آمینو اتیل) متیلن بنزن ۲۸
- ۳-۲-۲- روش عمومی تهیه پیش مادههای آزو A_n ($n=1-5$) ۲۹
- ۱-۳-۲-۲- پیش ماده ۱- (۳- فرمیل - ۴- هیدروکسی فنیل آزو) - ۴- نیترو بنزن (A_1) ۳۲
- ۲-۳-۲-۲- پیش ماده ۱- (۳- فرمیل - ۴- هیدروکسی فنیل آزو) - ۴- اتیل بنزن (A_2) ۳۲
- ۳-۳-۲-۲- پیش ماده ۱- (۳- فرمیل - ۴- هیدروکسی فنیل آزو) - ۴- کلرو بنزن (A_3) ۳۳

- ۳۳..... ۴-۳-۲-۲- پیش ماده ۱- (۳- فرمیل- ۴- هیدروکسی فنیل آزو) - ۴- برموبنزن (A4)
- ۳۴..... ۵-۳-۲-۲- پیش ماده ۱- (۳- فرمیل- ۴- هیدروکسی فنیل آزو) - ۴- فلوئوروبنزن (A5)
- ۳۵..... ۴-۲-۲- تهیه رنگدانه‌های آزو- آزو متین H_2L_n (n= 1-5)
- ۳۶..... ۱-۴-۲-۲- رنگدانه ۱، ۳ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- نیترو فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_1)
- ۳۷..... ۲-۴-۲-۲- رنگدانه ۱، ۳ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- اتیل- فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_2)
- ۳۸..... ۳-۴-۲-۲- رنگدانه ۱، ۳ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- کلر- فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_3)
- ۳۹..... ۴-۴-۲-۲- رنگدانه ۱، ۳ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- برموبنزن- فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_4)
- ۴۰..... ۵-۴-۲-۲- رنگدانه ۱، ۳ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- فلوئوروبنزن- فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_5)
- ۴۰..... ۵-۲-۲- تهیه رنگدانه‌های آزو- آزومتین H_2L_n (n= 1-4)
- ۴۱..... ۱-۵-۲-۲- رنگدانه ۱، ۲ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- نیترو- فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_1)
- ۴۱..... ۲-۵-۲-۲- رنگدانه ۱، ۲ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- اتیل- فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_2)
- ۴۲..... ۳-۵-۲-۲- رنگدانه ۱، ۳ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- نیترو فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_3)
- ۴۳..... ۴-۵-۲-۲- رنگدانه ۱، ۲ بیس (۲- [۲- سولفانیل اتیل ایمینو) - متیل]-۴- (۴- برموبنزن- فنیل آزو) متیلن بنزن (H_2L_4)

- ۴۳-۲-۲-۶- طیف UV- Vis رنگدانه‌های H_2L_n ($n=1-5$) تهیه شده در حلال‌های متفاوت.....
- ۴۴-۲-۲-۷- فرایند رنگزدایی رنگدانه‌ای آزو- آزومتین H_2L_n ($n=1-5$).....
- ۴۴-۲-۲-۷-۱- بررسی میزان پایداری رنگدانه‌های H_2L_n ($n=1-5$) در حلال و شرایط معمولی محیط با گذشت زمان ۴۴
- ۴۴-۲-۲-۷-۲- تاثیر اکسنده H_2O_2 در فرایند رنگزدایی رنگدانه‌ها H_2O_2 با گذشت زمان و تعیین مقدار بهینه آن ۴۵
- ۴۴-۲-۲-۷-۳- تاثیر اکسنده H_2O_2 در فرایند رنگزدایی رنگدانه‌ها H_2O_2 با گذشت زمان در حضور تابش UV ۴۵
- ۴۴-۲-۲-۷-۴- تاثیر نانو ذرات ZnO و CdS در فرایند رنگزدایی رنگدانه‌های H_2L_n ($n=1-5$) با گذشت زمان و تعیین مقدار بهینه آنها ۴۶
- ۴۴-۲-۲-۷-۵- تاثیر نانو ذرات ZnO و CdS در فرایند رنگزدایی رنگدانه‌های H_2L_n ($n=1-5$) با گذشت زمان در حضور تابش UV ۴۷
- ۴۴-۲-۲-۸- بررسی قدرت کاتالیزوری نانو ذرات CdS , ZnO , PbS و CuO در رنگزدایی رنگ‌های H_2L_n ۴۷
- ۴۴-۲-۲-۸-۱- تعیین مقدار بهینه اکسنده H_2O_2 در فرایند رنگزدایی رنگدانه‌ها H_2L_n ۴۷
- ۴۴-۲-۲-۸-۲- بررسی قدرت کاتالیزوری نانو ذرات CdS , ZnO , PbS و CuO در رنگزدایی از رنگدانه-های آزو- آزومتین H_2L_n در حضور تابش UV ۴۸
- ۴۴-۲-۲-۸-۳- بررسی افزایش قدرت نانو ذره CdS در فرایند رنگزدایی رنگدانه‌های H_2L_n در حضور تابش UV ۴۸
- ۴۴-۲-۲-۹- بررسی قابلیت کئوردینه شونده‌گی ترکیبات H_2L_n ($n=1, 3, 4, 5$) سنتز شده بعنوان لیگاند ۴۹
- ۴۴-۲-۲-۹-۱- تهیه کمپلکس کادمیم با لیگاندهای H_2L_n ($n=1,3,4,5$) ۴۹
- ۴۴-۲-۲-۹-۱-۱- کمپلکس کادمیم با لیگاند H_2L_1 ۴۹

۵۰ H ₂ L ₃ با لیگاند کادمیم
۵۰ H ₂ L ₄ با لیگاند کادمیم
۵۰ H ₂ L ₅ با لیگاند کادمیم
۵۰ H ₂ L _n (n= 1,3,4,5) با لیگاندهای
۵۰ H ₂ L ₁ با لیگاند جیوه
۵۰ H ₂ L ₃ با لیگاند جیوه
۵۱ H ₂ L ₄ با لیگاند جیوه
۵۱ H ₂ L ₅ با لیگاند جیوه
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	
۵۵ H ₂ L _n (n= 1-5) شناسایی رنگدانه‌های
۵۵ IR طیف
۵۸ ¹ H NMR طیف
۶۳ H ₂ L' _n (n=1-4) و H ₂ L _n (n=1-5) رنگدانه‌های فتو کاتالیستی
۶۳ H ₂ L' _n و H ₂ L _n رنگدانه‌های پایداری
۶۴ H ₂ L _n رنگدانه‌های از محلول
۶۶ DMSO
۶۸ UV، نور معمولی و تاریکی با گذشت زمان
۷۰ UV تابش
۷۱ H ₂ L _n

۲-۳-۲-۳- بررسی افزایش غلظت نانو ذره CdS در فرایند رنگزدایی رنگدانه‌های H_2L_n در حلال DMSO	۷۲
۳-۳-۲-۳- بررسی مناسبترین زمان رنگزدایی رنگدانه‌های H_2L_n در حضور بهترین غلظت از اکسنده H_2O_2 و نانو ذره CdS	۷۴
۴-۳-۲-۳- بررسی میزان رنگزدایی رنگدانه‌های H_2L_n در حضور بهترین غلظت از اکسنده H_2O_2 و نانو ذره ZnO در حضور تابش UV، نور معمولی و تاریکی	۷۸
۵-۲-۳- بررسی قدرت کاتالیزوری نانو ذرات CdS، ZnO، PbS و CuO در فرایند رنگزدایی از رنگدانه‌های آزو-آزومتین $H_2L'_n$	۸۱
۱-۵-۲-۳- بررسی تعیین بهترین غلظت از اکسنده H_2O_2 در فرایند رنگزدایی از رنگدانه‌های آزو-آزومتین $H_2L'_n$	۸۱
۲-۵-۲-۳- بررسی قدرت کاتالیزوری نانو ذرات CdS، ZnO، PbS و CuO در فرایند رنگزدایی از رنگدانه‌های آزو-آزومتین $H_2L'_n$ در حضور تابش UV	۸۳
۳-۵-۲-۳- بررسی افزایش غلظت نانو ذره CdS در فرایند رنگزدایی رنگدانه‌های $H_2L'_n$ در حضور تابش UV	۸۵
۴-۵-۲-۳- مقایسه میزان رنگزدایی رنگدانه‌های $H_2L'_n$ با بهترین غلظت از اکسنده H_2O_2 و نانو ذره CdS در حضور تابش UV با گذشت زمان	۸۷
۵-۵-۲-۳- مقایسه میزان رنگزدایی رنگدانه‌های آزو-آزومتین H_2L_n و $H_2L'_n$ در حضور نور معمولی، تاریکی و تابش UV	۸۸
۶-۲-۳- خواص حرارتی	۸۸

پیوست

طیف شماره ۱- طیف $^{13}C\{^1H\}$ NMR ترکیب ۱، ۳- بیس (۲- آمینو اتیل) تیو) متیلن بنزن	۹۲
طیف شماره ۲- طیف $^{13}C\{^1H\}$ NMR ترکیب ۱، ۲- بیس (۲- آمینو اتیل) تیو) متیلن بنزن	۹۳

۹۴	طیف شماره ۳- طیف IR پیش ماده A ₁
۹۵	طیف شماره ۴- طیف ¹ H NMR پیش ماده A ₁
۹۶	طیف شماره ۵- طیف IR پیش ماده A ₂
۹۷	طیف شماره ۶- طیف ¹ H NMR پیش ماده A ₂
۹۸	طیف شماره ۷- طیف IR پیش ماده A ₃
۹۹	طیف شماره ۸- طیف ¹ H NMR پیش ماده A ₃
۱۰۰	طیف شماره ۹- طیف IR پیش ماده A ₄
۱۰۱	طیف شماره ۱۰- طیف ¹ H NMR پیش ماده A ₄
۱۰۲	طیف شماره ۱۱- طیف IR پیش ماده A ₅
۱۰۳	طیف شماره ۱۲- طیف ¹ H NMR پیش ماده A ₅
۱۰۴	طیف شماره ۱۳- طیف IR رنگدانه H ₂ L ₁
۱۰۵	طیف شماره ۱۴- طیف ¹ H NMR رنگدانه H ₂ L ₁
۱۰۶	طیف شماره ۱۵- طیف TG/DTA رنگدانه H ₂ L ₁
۱۰۷	طیف شماره ۱۶- طیف IR رنگدانه H ₂ L ₂
۱۰۸	طیف شماره ۱۷- طیف ¹ H NMR رنگدانه H ₂ L ₂
۱۰۹	طیف شماره ۱۸- طیف TG/DTA رنگدانه H ₂ L ₂
۱۱۰	طیف شماره ۱۹- طیف IR رنگدانه H ₂ L ₃
۱۱۱	طیف شماره ۲۰- طیف ¹ H NMR رنگدانه H ₂ L ₃
۱۱۲	طیف شماره ۲۱- طیف TG/DTA رنگدانه H ₂ L ₃
۱۱۳	طیف شماره ۲۲- طیف IR رنگدانه H ₂ L ₄
۱۱۴	طیف شماره ۲۳- طیف ¹ H NMR رنگدانه H ₂ L ₄
۱۱۵	طیف شماره ۲۴- طیف TG/DTA رنگدانه H ₂ L ₄

۱۱۶	طیف شماره ۲۵- طیف IR رنگدانه H_2L_5
۱۱۷	طیف شماره ۲۶- طیف 1H NMR رنگدانه H_2L_5
۱۱۸	طیف شماره ۲۷- طیف TG/DTA رنگدانه H_2L_5
۱۱۹	طیف شماره ۲۸- طیف IR رنگدانه $H_2L'_1$
۱۲۰	طیف شماره ۲۹- طیف 1H NMR رنگدانه $H_2L'_1$
۱۲۱	طیف شماره ۳۰- طیف IR رنگدانه $H_2L'_2$
۱۲۲	طیف شماره ۳۱- طیف 1H NMR رنگدانه $H_2L'_2$
۱۲۳	طیف شماره ۳۲- طیف IR رنگدانه $H_2L'_3$
۱۲۴	طیف شماره ۳۳- طیف 1H NMR رنگدانه $H_2L'_3$
۱۲۵	طیف شماره ۳۴- طیف IR رنگدانه H_2L_4
۱۲۶	طیف شماره ۳۵- طیف 1H NMR رنگدانه $H_2L'_4$
۱۲۷	طیف شماره ۳۶- طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n در ۴ حلال با قطبیت متفاوت
۱۲۸	طیف شماره ۳۷- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 با گذشت زمان در نور معمولی
۱۲۹	طیف شماره ۳۸- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 با گذشت زمان در تاریکی
۱۳۰	طیف شماره ۳۹- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 با گذشت زمان در تابش UV
۱۳۱	طیف شماره ۴۰- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 و نانو ذره CdS با گذشت زمان در نور معمولی
۱۳۲	طیف شماره ۴۱- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 و نانو ذره CdS با گذشت زمان در تاریکی

- طیف شماره ۴۲- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 و نانو ذره CdS با گذشت زمان در تابش UV ۱۳۳
- طیف شماره ۴۳- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 و نانو ذره ZnO با گذشت زمان در نور معمولی ۱۳۴
- طیف شماره ۴۴- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 و نانو ذره ZnO با گذشت زمان در تاریکی ۱۳۵
- طیف شماره ۴۵- تغییرات طیف UV-Vis رنگدانه‌های H_2L_n با اکسنده H_2O_2 و نانو ذره ZnO با گذشت زمان در تابش UV ۱۳۶
- طیف شماره ۴۶- طیف IR کمپلکس کادمیم با لیگاند H_2L_1 ۱۳۷
- طیف شماره ۴۷- طیف 1H NMR کمپلکس کادمیم با لیگاند H_2L_1 ۱۳۸
- طیف شماره ۴۸- طیف IR کمپلکس کادمیم با لیگاند H_2L_3 ۱۳۹
- طیف شماره ۴۹- طیف IR کمپلکس کادمیم با لیگاند H_2L_4 ۱۴۰
- طیف شماره ۵۰- طیف IR کمپلکس کادمیم با لیگاند H_2L_5 ۱۴۱
- طیف شماره ۵۱- طیف IR کمپلکس جیوه با لیگاند H_2L_1 ۱۴۲
- طیف شماره ۵۲- طیف 1H NMR جیوه کادمیم با لیگاند H_2L_1 ۱۴۳
- طیف شماره ۵۳- طیف IR کمپلکس جیوه با لیگاند H_2L_3 ۱۴۴
- طیف شماره ۵۴- طیف IR کمپلکس جیوه با لیگاند H_2L_4 ۱۴۵
- طیف شماره ۵۵- طیف IR کمپلکس جیوه با لیگاند H_2L_5 ۱۴۶

مقدمه

۱-۱- مقدمه ای بر رنگ

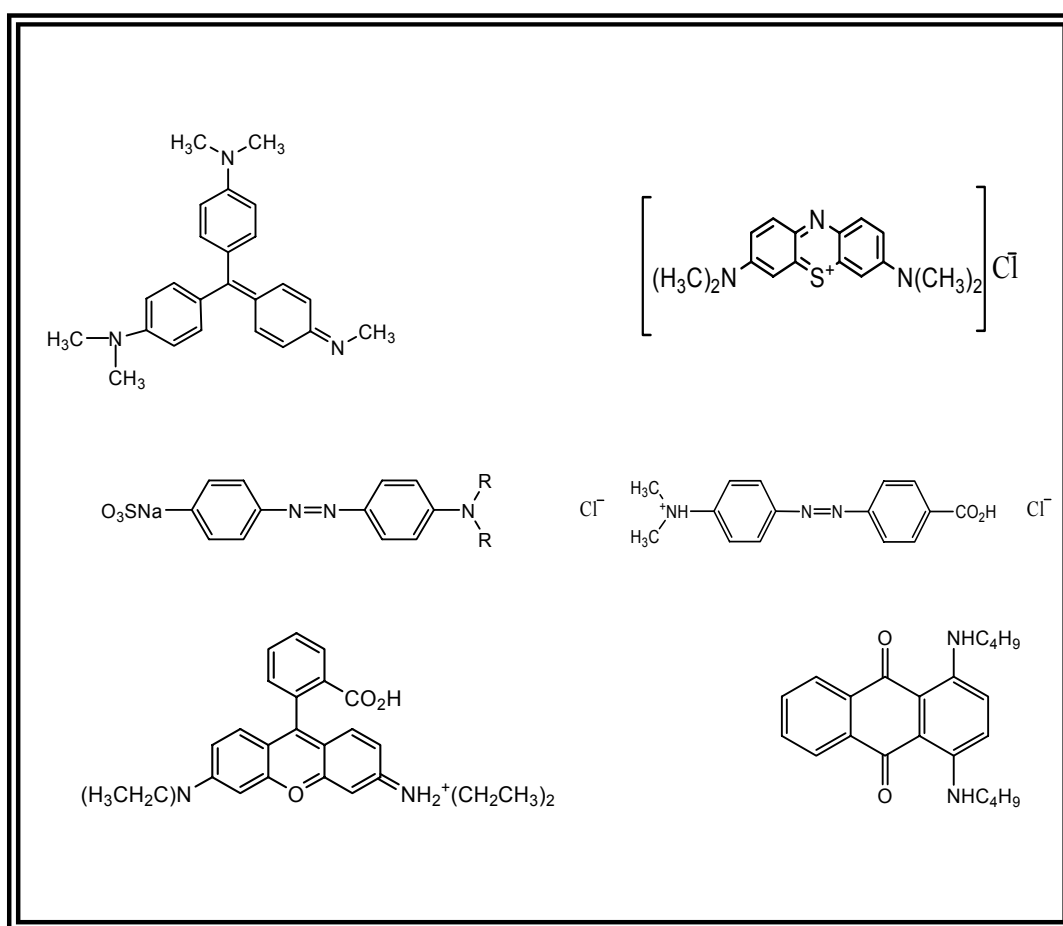
هر ماده‌ای که قادر به جذب نور در محدوده‌ی طول موج های $380-780$ nm باشد امکان مشاهده رنگ را برای ما به وجود می‌آورد. نوسانات و ایجاد تغییرات مولکولی باعث ایجاد رنگ نمی‌شوند، برای پیدایش رنگ الکترون‌ها باید با انرژی مربوط به طول موج نور در محدوده‌ی $380-780$ nm قابل تحریک باشند و همزمان می‌بایست تغییری در ممان دوقطبی ترکیب ایجاد شود. در اینجا رنگ و چگونگی پیدایش رنگ را از دو دیدگاه شیمی معدنی و آلی بررسی می‌کنیم:

الف- ماهیت رنگ از دیدگاه شیمی معدنی

سیستم الکترونی تحریک پذیر که عمدتاً از نوع الکترون‌های d می‌باشند، در اثر تزریق انرژی در محدوده‌ی قابل رویت طیف، بین ترازهای انرژی جابجا می‌شوند. به همین دلیل است که ما بیشترین ترکیبات رنگی را در عناصر دوره‌ی چهارم و در گروه فلزات واسطه‌ی دارای الکترون‌های $3d$ قابل مشاهده هستند.

ب- ماهیت رنگ از دیدگاه شیمی آلی

ترکیبات آلی اشباع شامل پیوندهای SP^3 بی‌رنگ هستند، و جذب آنها خارج از ناحیه مرئی طیف می‌باشد. سیستم‌های دارای پیوند دوگانه در ترکیبات حاوی گروه‌های کروموفرم نظیر آزو ($N=N$)، آزو متین ($N=C$)، نیترو (NO_2)، کربونیل ($C=O$) و به ویژه زمانی که در حال رزونانس با هم یا سایر گروه‌ها باشند، نوارهای جذبی را به ناحیه مرئی منتقل کرده و باعث ظهور رنگ می‌شوند. در ترکیبات آلی به طور عمده زمانی رنگ مشاهده می‌شود که ترکیب مورد نظر دارای یک سیستم الکترونی غیر مستقر از نوع (π) بوده و گروه‌های اکسوگروم نظیر OCH^- و NH_2 به آن متصل باشند [۱-۲]. در شکل ۱-۱ برخی از رنگدانه‌ها با گروه‌های کروموفرم مختلف نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ ساختار مولکولی رنگدانه‌ها با گروه‌های کروموفرم مختلف

۲-۱- رنگدانه

کلمه پیگمنت^۱ که در فارسی به آن رنگدانه گفته می‌شود از اصطلاح لاتین pigmentum ریشه گرفته است و در اصل به مفهوم ماده‌ی مولد رنگ است. رنگدانه‌ها به دو دسته‌ی طبیعی و سنتزی طبقه‌بندی می‌شوند. رنگدانه‌های سنتزی برخلاف رنگدانه‌های طبیعی از تنوع بیشتری برخوردارند و همچنین استحکام رنگ بالا، قدرت پوشش خوب و پایداری اسیدی و بازی بالایی دارند [۳]. یکی از کاربردهای رنگدانه‌های سنتزی استفاده از آنها جهت رنگ کردن فیبرهاست. چند دسته از رنگ‌های سنتزی مهم که بدین منظور به کار می‌روند عبارتند از: رنگدانه‌های آزو، ایزوایندولین، پرلین، آنتراکینون، دی‌اکسازین و می‌باشد [۴].

۱-۲-۱- انواع رنگدانه‌ها

رنگ‌های آلی را می‌توان بر اساس کاربرد و یا ساختار شیمیایی آنها طبقه‌بندی کرد. رنگ‌ها بر اساس کاربردشان به رنگ‌های بازی یا کاتیونی، اسیدی یا آنیونی، مستقیم، دندان‌های، دیسپرس و.... دسته‌بندی می‌شوند که برخی از آنها را به اختصار توضیح می‌دهیم:

(۱) رنگ‌های بازی یا کاتیونی: این رنگ‌ها از ترکیبات آلی یا هیدروکلریدها می‌باشند که کروموفرم به صورت کاتیونی است. از این نظر این دسته از رنگ‌ها را رنگ‌های کاتیونی نیز می‌گویند.

(۲) رنگ‌های اسیدی یا آنیونی: این رنگ‌ها نمک‌های سدیم، اسیدهای سولفونیک و کربوکسیلیک هستند. از انواع مختلف این رنگ‌ها می‌توان به مشتقات تری فنیل متان، رنگ‌های نیترو و ... اشاره کرد.

(۳) رنگ‌های مستقیم: این رنگ‌ها به دلیل داشتن گروه‌های اسید سولفونیک با نمک‌های سدیم به نمک‌های اسیدی شباهت دارند و به طور کلی از ترکیبات سولفون شده‌ی آزو می‌باشند.

(۴) رنگ‌های دندان‌های: این رنگ‌ها دارای گروه هیدروکسی ارتو نسبت به گروه آزو هستند که با نمک‌های مختلف یون‌های فلزی، از جمله بی‌کرومات، کمپلکس تشکیل می‌دهند.

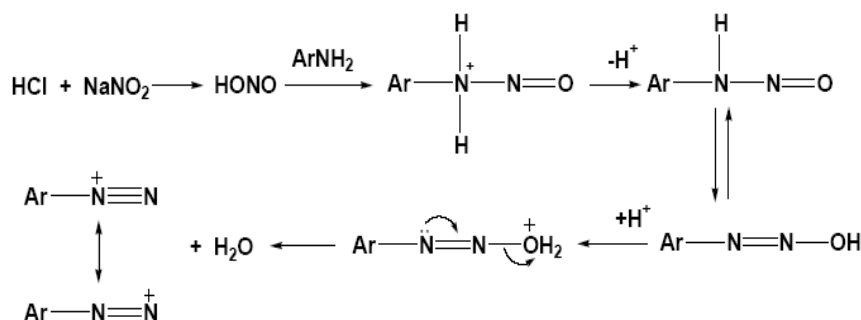
^۱ - Pigment

۱-۲-۲- رنگدانه های آزو

رنگ‌های آزو ترکیباتی هستند که در بر گیرنده‌ی حداقل شامل یک گروه عاملی $R-N=N-R'$ می‌باشند. R و R' گروه‌های آریل و آلکیل هستند. سیستم اوربیتال‌های π غیر مستقر در ترکیبات آریل آزو موجب ظهور رنگ‌های روشن از زرد تا قرمز می‌شود. رنگدانه‌های آزو از اهمیت تجاری برخوردار هستند و در رنگ آمیزی بافت پارچه‌ها، پلاستیک‌ها و مواد مختلف، مطالعات زیست‌شناسی، پزشکی و در تهیه مواد آلی پیشرفته به کار می‌روند [۵-۸].

۱-۲-۳- سنتز رنگ‌های آزو

رنگ‌های آزو به طور کلی از واکنش جفت شدن ترکیبات دی‌آزونیوم و آمین‌های آروماتیک نوع اول طی یک واکنش استخلافی الکترون دوست تهیه می‌شوند [۹]. در این واکنش، فنلها، نفتلها و آریل آمین‌ها به عنوان مواد اولیه واکنش بکار برده می‌شوند. آمین‌های آروماتیک نوع اول بر اثر واکنش با سدیم نیتريت در حضور اسید هیدروکلریک (یا اسیدهای معدنی دیگر) در دمای $0-5^{\circ}C$ نمک های دی‌آزونیوم را به صورت حد واسط‌های مجزا ایجاد می‌کنند. اگرچه نمک دی‌آزونیوم یک الکتروفیل ضعیف است اما با گونه‌های خاصی از آروماتیک‌های غنی از الکترون واکنش می‌دهد. مکانیسم تشکیل نمک دی‌آزونیوم در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل ۱-۲

تشکیل رنگ‌های آزو از ترکیبات دارای گروه آمینو و هیدروکسیل در دو مرحله واکنش انجام می‌شود. ابتدا در محیط اسیدی پیوند آزو در حلقه شامل گروه آمینو تشکیل می‌شود. سپس pH برای

یونیزه کردن گروه هیدروکسیل بالا می‌رود و پیوند آزو در حلقه ای که شامل گروه هیدروکسیل است تشکیل می‌شود.

ترکیبات آزوی آلیفاتیک نسبت به ترکیبات آزوی آروماتیک کمتر یافت می‌شود. پیوند در ترکیبات آزو آلکیل در دمای بالا تحت تابش نور شکسته شده و موجب از دست دادن گاز نیتروژن و تولید رادیکال‌های آزاد می‌شود. به همین دلیل برخی از ترکیبات آزوی آلیفاتیک، ایزوبوتیل نیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر رادیکالی در واکنش‌های پلیمریزاسیون به کار می‌روند [۱۰]. رنگدانه‌های آزو به چند دسته ی مونو آزو، دی آزو و پلی آزو تقسیم بندی می‌شوند که رنگ‌های مونو آزو به طور گسترده‌ای در رزین آلکیدی خشک شده در هوا، رنگ‌های امولسیون، جوهر چاپ اسکرین و غیره به کار می‌روند [۱۱].

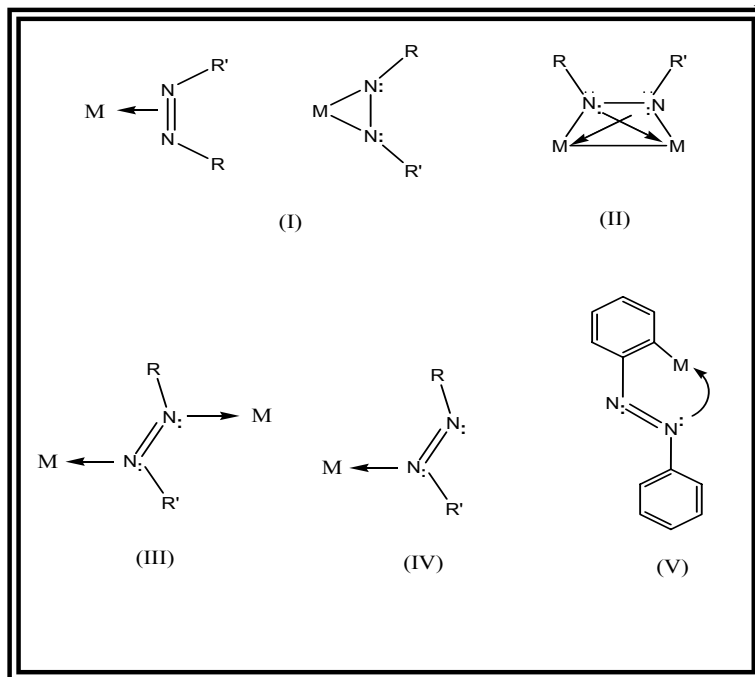
۱-۲-۴- رنگدانه‌های تراکمی دی آزو

این رنگ‌ها از تراکم مونو آزو کربوکسیلیک با یک دی آمین آروماتیک به دست می‌آیند. و وزن مولکولی بالایی دارند، در حلال‌های مختلف نامحلول بوده و در برابر نور، گرما و پایداری خوبی را نشان می‌دهند. بازار اصلی این رنگدانه‌ها صنعت پلاستیک و رنگرزی است.

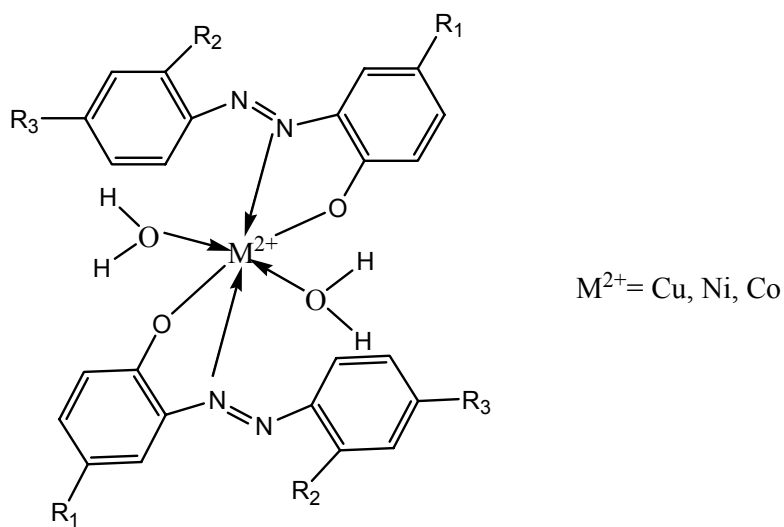
۱-۲-۵- رنگدانه‌های کمپلکس فلزی آزو

ثبات رنگ در رنگ‌های آزو با ایجاد یک ساختار کمپلکس فلزی بهبود می‌یابد. تنها چند دسته از کمپلکس‌های فلزی آزو به عنوان رنگدانه وجود دارد که تعدادی از آنها در برابر نور و هوازدگی پایداری بالایی دارند. فلز کبالت برای تشکیل رنگدانه‌های کمپلکس فلزی معمولاً نیکل است، ولی کبالت، کروم و مس نیز می‌توانند استفاده شوند. کمپلکس‌های پلی آزو مس به عنوان رنگ‌های مستقیم مورد استفاده قرار می‌گیرند. کبالت و کروم که از فلزهای سه کوالانسی هستند، در واکنش با لیگاندهای سه دندانه کمپلکس‌های ۱:۱ و ۱:۲ را پدید می‌آورند و آنها برای رنگ کردن فیبرهای پلی آمید و پروتئنی استفاده می‌شود [۱۲ و ۱۳].

احتمال‌های ممکن برای کئوردینه شدن گروه عاملی آزو به یون فلزی در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. تعدادی از رنگ‌های جدید آزو شامل اورتو هیدروکسی و کمپلکس‌های فلزی آزو از واکنش این ترکیبات با یون‌های فلزی دو ظرفیتی مس، نیکل و کبالت تهیه شده که ساختار شیمیایی آنها در شکل ۳-۱ ارائه شده است.



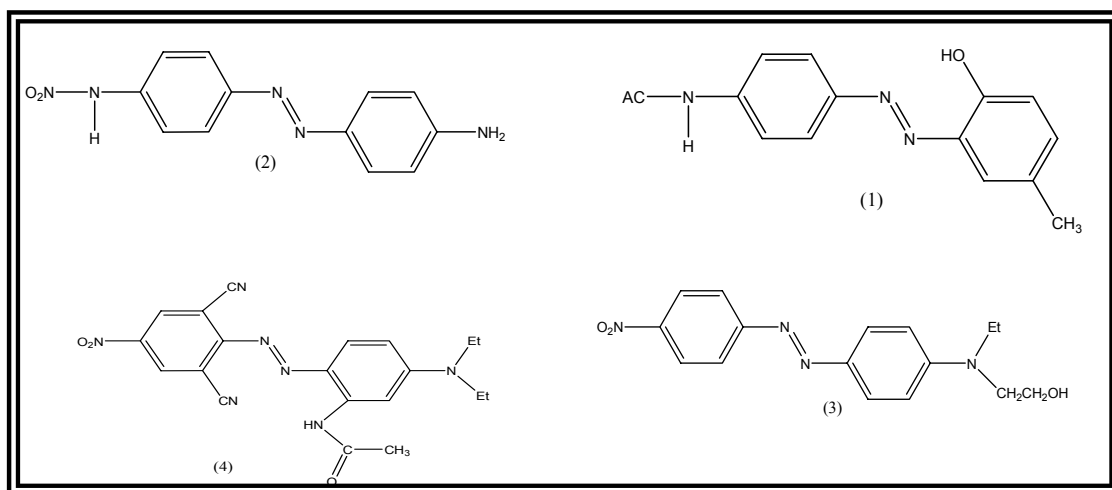
شکل ۳-۱- احتمال کئوردینه شدن گروه عاملی آزو



شکل ۳-۱- کمپلکس‌های فلزی آزو شامل گروه‌های هیدروکسی

۱-۲-۶- رنگ، رنگدانه‌های آزو

رنگدانه‌های آزو کل طیف رنگی، از زرد تا آبی، حتی سیاه را پوشش می‌دهند. رنگ این رنگدانه‌ها با توجه به ساختار شیمیایی و حضور گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده قابل پیش‌بینی است. برخی از رنگدانه‌های مونو آزو با رنگ‌های مختلف در شکل (۱-۴) نشان داده شده‌اند. رنگ‌هایی که دارای دو حلقه بنزن و گروه آزو هستند، رنگ زرد و نارنجی دارند. رنگ زرد (۱) دارای گروه‌های دهنده ضعیف ($\text{CH}_3, \text{OH}, \text{NHAc}$) در حلقه بنزن است. در حالی که رنگ نارنجی (۲) دارای گروه دهنده قوی (NH_2) در یک حلقه بنزن و گروه کشنده (NO_2) در حلقه دیگر است. این دادن و گرفتن الکترون باعث می‌شود که رنگ ۲ دارای سیستم مزدوج بلندتری نسبت به رنگ ۱ است. در نتیجه این رنگ در طول موج‌های بلندتری جذب دارد. در رنگ قرمز (۳) و آبی (۴) می‌توان تغییرات باثوکرومیک بیشتری مشاهده نمود. گروه‌های الکترون دهنده قوی N -اتیل و N -هیدروکسی اتیل در آمینو در رنگ ۳ تغییر رنگ نارنجی به قرمز را پدید می‌آورد و وجود گروه الکترون کشنده قوی علاوه بر گروه الکترون دهنده رنگ آبی (۴) را ایجاد می‌کند [۱۴].



شکل ۱-۴- رنگدانه‌های مونو آزو با رنگ‌های مختلف

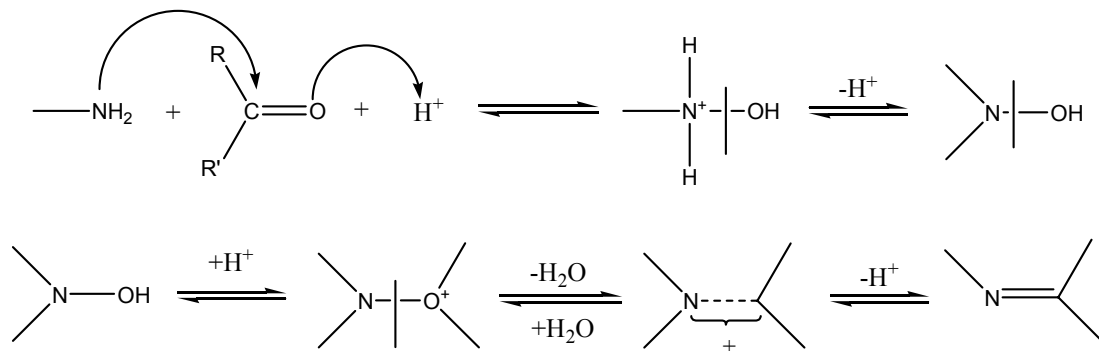
۱-۲-۹- افزایش قدرت رنگی رنگدانه‌های آزو

یک ترکیب رنگی از سه سیستم جانبی تشکیل می‌شود. یعنی یک اکسوکروم (رنگیار) و یک کروموفور (رنگساز) که توسط سیستم اتصال‌های دوگانه مزدوج (مانند هیدروکربن‌های آروماتیک) به

یکدیگر متصل می‌شوند. بررسی اثرات الکترونی گروه‌های استخلافی نشان می‌دهد که اکسوکروم‌ها الکترون دهنده و کروموفورها الکترون کشنده هستند. درهم آمیخته شدن الکترون‌های π گروه کروموفور با الکترون‌های π حلقه آروماتیک موجب شدت گرفتن رنگ می‌شود. هر چه سیستم الکترون‌های π گسترده تر باشد به همان نسبت اختلاف بین حالت پایه و برانگیخته کوچکتر می‌شود و برانگیختگی توسط نور با طول موج بلندتر امکان پذیر می‌شود. بنابراین از روش‌هایی که می‌توان برای افزایش شدت رنگ رنگدانه‌های آزو استفاده کرد قرار گرفتن گروه‌های رنگیار نظیر NH_2 , OH , NHR , SO_3H و NR_2 روی حلقه آروماتیک می‌باشد. یکی دیگر از این روش‌ها سنتز رنگدانه‌های جدید آزو با داشتن گروه کروموفور یا رنگساز ایمینی یا باز شیف می‌باشند، که به عنوان رنگدانه‌های آزو – آزو متین معرفی می‌شوند [۱۵].

۳-۱- بازهای شیف

از واکنش تراکمی بین یک ترکیب دارای گروه کربونیل، آلدهیدها، کتون‌های ساده یا استخلافی، با آمین‌های نوع اول، ترکیب ایمینی حاصل می‌شود. در این واکنش ابتدا ترکیب حدواسط ناپایدار به وجود می‌آید که سریعاً یک مولکول آب از دست داده و یک باز شیف به عنوان محصول تشکیل می‌شود. معمولاً ایمین‌های تولید شده بازده خوبی دارند. مکانیسم واکنش ترکیبات کربونیل با آمین‌ها در شکل (۵-۱) نشان داده شده است. [۱۶ و ۱۷]



شکل ۵-۱

وجود اتم‌های گوناگون با قابلیت کئوردینه شونده‌گی به فلزات این دسته از ترکیبات را به لیگاندهای مناسبی برای تشکیل کمپلکس فلزی تبدیل کرده است [۱۸]. حضور اتم‌های دهنده بیشتر در ساختار این لیگاندها باعث افزایش قابلیت اتصال این ترکیبات به یون‌های فلزی و در نتیجه افزایش امکان سنتز کمپلکس‌هایی با خواص گوناگون می‌شود. در واقع محرک اصلی گسترش شیمی کئوردیناسیون با این نوع از لیگاندها به خاطر داشتن خواص زیر است:

۱) خواص بیوشیمیایی چون خاصیت ضد توموری، ضد ویروس، کاربرد در تشخیص سرطان

۲) خاصیت کریستال مایع

۳) فعالیت نوری غیر خطی

۴) به عنوان کاتالیزورهای حامل اکسیژن در اکسیداسیون ترکیبات آلی

۱-۳-۱- لیگاندهای پلی آزا شامل پیوند باز شیف

بسته به تعداد نیتروژن در ساختار ترکیبات باز شیف آنها را به صورت دی‌آزا، تری‌آزا، تترا آزا معرفی می‌کنند. شیف بازهای پلی‌آزا به عنوان عوامل اثر گذار بر روی DNA و RNA، عوامل انتقال الکترون، کاتالیست های هموزن، پذیرنده‌های آلی و معدنی در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۹]. این ترکیبات با اتم های دارنده‌ی الکترون همچون N، O، S، به سیستم‌های زنده بسیار شباهت دارند. بنابراین در توضیح و شفاف سازی مکانیسم واکنش‌ها در سیستم‌های زنده از آنها استفاده می‌شود [۲۰].

۱-۳-۲- ترکیبات پلی آزا باز شیف حاوی گروه آزو

ترکیبات پلی‌آزا شامل گروه آزو $N=N$ و آزومتین $C=N$ در نقش لیگاند در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه بوده‌اند. به طور معمول در این ترکیبات گروه آزو به یک هتروسیکل نیتروژن دار متصل می‌باشد [۲۱]. در زیر نمونه‌هایی از ترکیبات پلی‌آزا شامل گروه آزو و آزومتین را مشاهده می‌کنید که با توجه به ساختمان لیگاند مربوط، گروه آزو می‌تواند در حالت کئوردینه و یا غیر کئوردینه به فلز قرار گیرد. کمپلکس‌های فراوانی از ترکیبات آزو تهیه شده‌اند که در این کمپلکس‌ها فلزات به