صنایع شیمیایی

پیگمان[۱] ـ فتالوسیانین و پلیمریزات مربوط[۲] ـ رنگ سبزنباتات[۳] ـ رنگ قرمزخون[٤]

نوشتهٔ:

دکترمهندس محمد علی رحمتی

استاد شیمی صنعتی آلی دانشکدهٔ فنی

پیگمان ـ پیگمانها رنگ‌های غیرمحلول درآب اعم از آلی و معدنی میباشند که جزء فرآورده‌های مهم صنعتی‌بوده موارد استعمال مختلف داشته بمقدارزیاد مصرف میشوند مثلاً درلاك ـ ورنی ـ رنگ‌روغنی رنگ موتور روغنی ـ رنگ سلولزی وترکیبات مشابه‌آنها جهت حفاظت کلیهٔ وسایط نقلیه‌بری وبحری‌وهوایی مصرف میشوند همچنین برای محافظت فلزات درماشینهای صنعتی وآلات‌وادوات فلزی وچوبی ودرساختمان ومحافظت پلهای فلزی ضروری میباشند ونیز برای رنگ کردن وپر کردن اشیاء پلاستیك ولاستیك‌اتومبیل وکاغذ وبسیاری ازموارد دیگرطرف‌احتیاج هستند از بیش‌ازیکصد هزارسال‌قبل گل اخری مصرف شده است وبتدریج‌عده زیادی پیگمانهای‌طبیعی دیگرمورد استفاده قرارگرفتند ولی‌تهیهٔ صنعتی پیگمانها ازقرن‌هیجدهم شروع شد ودرقرن بیستم پیگمانها مورد آزمایش علمی دقیق قرارگرفته تهیه صنعتی آنها تکمیل گردید.

بطورکلی پیگمانهای معدنی یا بطورطبیعی وجود دارند که آنها را بکمك اعمال مکانیکی برای استفاده مهیا میسازند ویااینکه بوسیله فعل‌وانفعال شیمیایی مانند رسوب دادن ـ ذوب کردن ـ فعل‌وانفعال درفازگازی ویا اثرگاز روی ترکیبات جامد پیگمانهای معدنی را تهیه میکنند.

پیگمانهای معدنی مانند لیتوپن[۵] ـ باریت ـ اکسید زنگ ـ سولفور زنگ ـ دی اکسیدتیتان کرمات هزیک سرب ـ اکسیدکرم ـ سرنج ـ شنجرف ـ اولترامارین[٦] وغیره میباشند بعنوان مثال ذکر میشود که‌مصرف لیتوپن تنها درسال بیش از پانصد هزار تن‌است. پیگمانهای معدنی درخشان مانند سولفور زنگ که بدان مس اضافه شده است ودارای‌فسفرسانس سبزمیباشد و اگرکادمیوم دربلورهای سولفور زنگ وارد کنیم فسفرسانس قرمز حاصل میشود وهرگاه منگنز اضافه نماییم دارای فسفر سانس زرد مایل‌بقرمز خواهد شد. سولفورقلیا خاکی مانند سولفورسترنسیم که درآن بیسموت بمنزلهٔ آکتیواتر بکار برده شود دارای فسفر سانس آبی میباشد و برای تهیهٔ آن کربنات سترنسیم را با گوگرد حرارت داده بدینطریق سولفور و سولفات

---

۱) pigment ۲) phthatocyanine ۳) chlorophyll ٤) hematin یا hemin

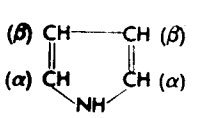
۵) lithopone ٦) ultramarine

سترنسیم‌حاصل میشود که آنرا با ملح بیسموت‌وسولفات سدیم بمنزلهٔ جسم ذوب کننده مخلوط کرده در ۹۰ تا ۱۰۰۰ درجه حرارت میدهند.

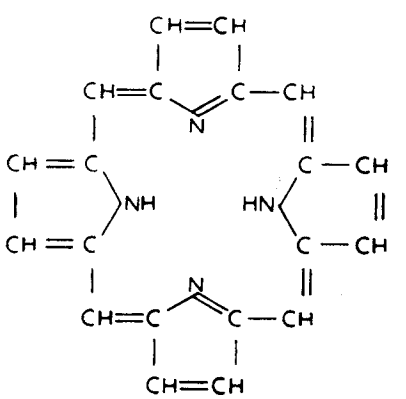
پیگمانهای آلی یـا رنگ‌های آلی نامحلول‌اند و یا رنگ‌های آلی محلول را بوسیلهٔ فعل و انفعال شیمیایی تبدیل به‌ترکیبات نامحلول میکنند.

فتالوسیانین - جدیدترین پیگمان فتالوسیانین‌ها میباشند کـه دارای خاصیت پوششی ودرخشندگی زیاد بوده دربین آنها ثابت‌ترین ترکیبات آلی وجود دارد مثلاً فتالوسیانین پلاتین در ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی گراد مقاومت کرده بدون‌تجزیه تصعید میشود[۱] این پیگمانها هیچ شباهتی به‌پیگمانهای معمولی که در پیش بدانها اشاره شد ندارند ولی بالعکس با پیگمانهای حیاتی یعنی رنگ سبز نباتات ورنگ قرمز خون قرابت وشباهت دارند درشکل (۱) تشکیل ملکول پرفین[۲] ازچهارحلقه پیرل‌مشاهده میشود در شکل‌های ۲ و ۳ و ٤ ملاحظه میگردد که کلروفیل وهمین و فتالوسیانین هرسه شبیه ملکول پرفین یا پرفیرین[۳] بوده یک ملح مرکب داخلی را تشکیل میدهند در فتالوسین‌ها بجای چهار پل‌متین[٤] چهارپل نیتررژن وجـود دارد و بعلاوه ئیدرژنهای اطراف حلقه پیرل بوسیلهٔ ملکول بنزن جانشین شده است. در فتالوسیانین آزاد هیچگونه فلزی در مرکز آن قرار ندارد ودو اتم ئیدرژن در رأس دوحلقه پیرل واقع شده است. فتالوسیانین مس از حرارت دادن ارتوفتالودی نیتریل[۵] یا ارتوسیانوبنزامید[٦] باکلرورکوئیورو حاصل میشود. اخیراً بیشتر انیدرید فتالیک راکه ارزانتراست برای تهیهٔ فتالوسیانین درصنعت مصرف میکنند.

فتالوسیانین مس برنگ‌آبی ومایل بسبز وهمچنین‌محصول کلردار آن که سبزمایل بزرداست‌بمقیاس صنعتی‌تهیه میشود. فتالوسیانین هاعلاوه براینکه پیگمانها درخشنده ثابت‌ودرعین‌حال ارزان میباشنددررنگ



pyrrole (I)



porphin or
porphyrin (II)

شکل ۱

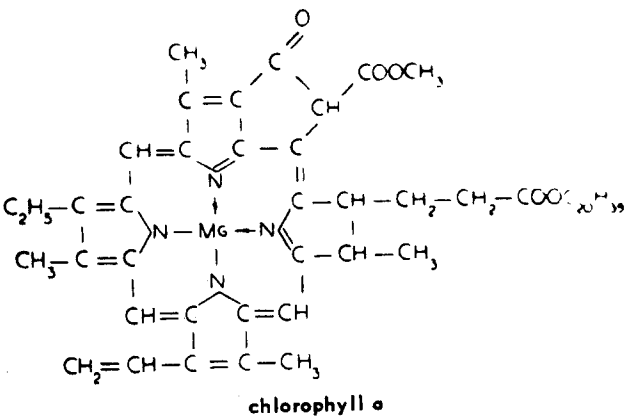
---

۱) sublimation ۲) porphin ۳) porphyrin ٤) >CH methin

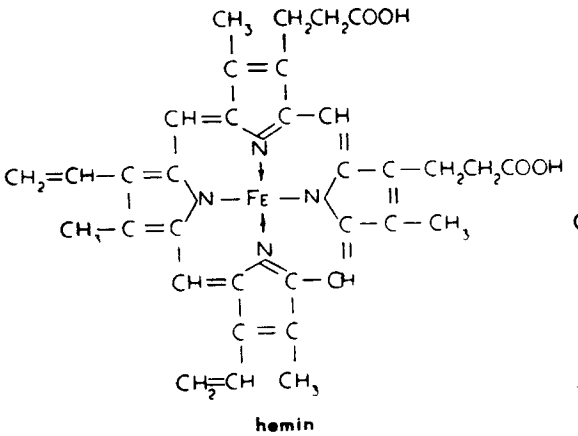
۵) phthalodinitril ٦) o- cyanobenamid

زردی و چاپ پارچه نیز مصرف میشوند برای این منظور مشتق سولفونه روی حلقه بنزن را که محلول است مصرف میکنند.

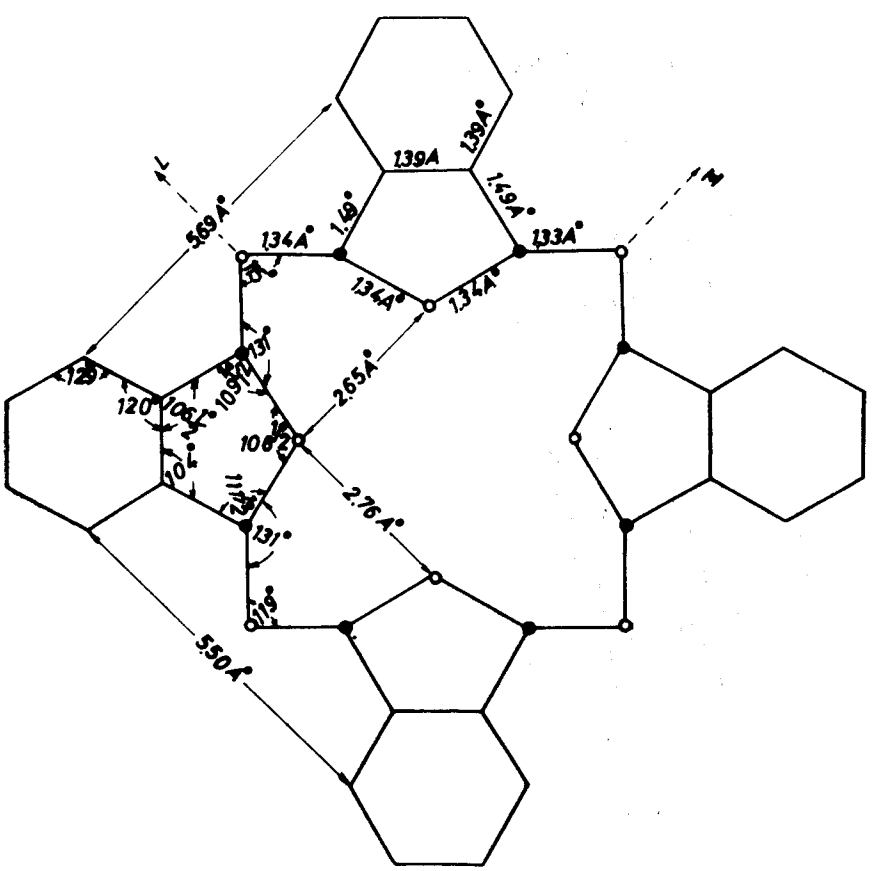
پلیمرهای فتالوسیانین برسه نوع اند اول پلیمرهائی که از راه تشکیل شدن حلقه دی‌فنیلن[1] حاصل



شکل ۲



شکل ۳

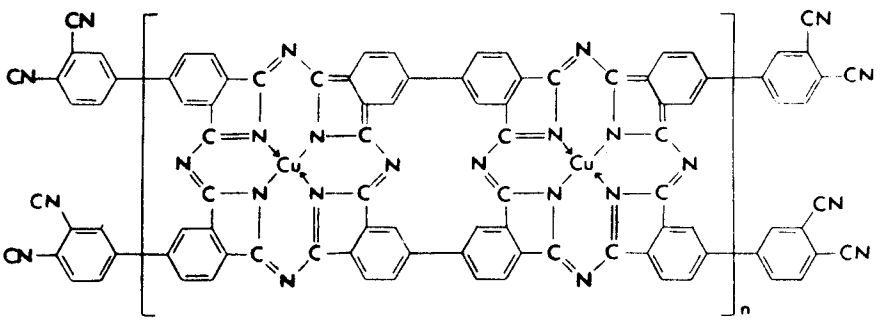


شکل ٤ – فورمول کلی فتالوسیانین ها

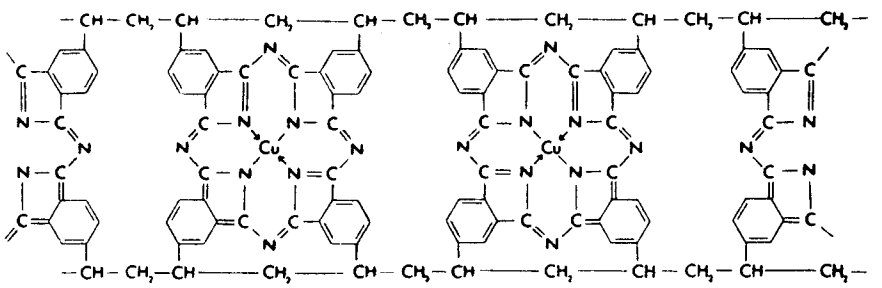
• اتم کربن o اتم نیترژن

۱) diphenylene

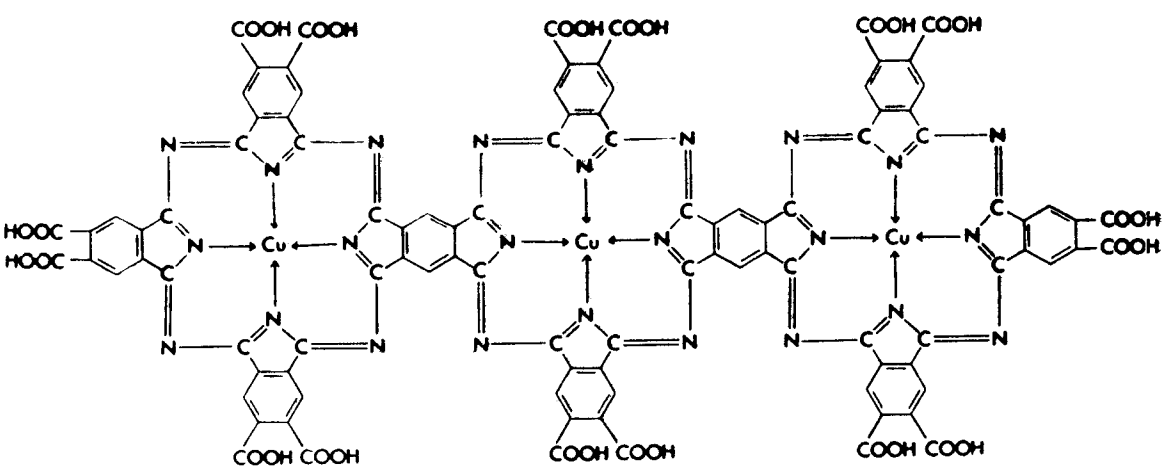
میشوند شکل ٥ دوم آنهایی که ازترکیبات عوامل استخلافی فنیلن تهیه میگردند شکل ٦ سوم آن دسته که دارای عامل فنیلن مشترك هستند. شکل ٧



شکل ٥



شکل ٦



شکل ٧

کلروفیل [1] ـ کلروفیل یعنی رنگ سبز برگها محرك فعل و انفعال فتوشیمی بینهایت مهم آسیمیلاسیون[2] میباشد که بکمک آن با هدایت انرژی آفتاب انیدرید کربنیک هوا (۱۰۰۰ لیتر هواشامل ۳ لیتر انیدرید کربنیك میباشد) وآب با هم ترکیب‌شده وبا تشکیل الدئید فرمیک بمنزلهٔ جسم‌بینی‌بالاخره قند ـ نشاسته ـ سلولز وغیره درنباتات ساخته میشود.

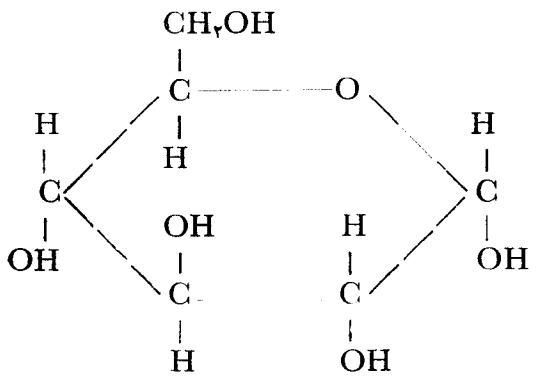
---

۱) chloruphyll کلمهٔ یونانی بمعنی رنگ سبزبرگ ۲) assimilation

لازم بتوضیح است که دونوع کلروفیل وجود دارد. کلروفیل a که سبزمایل بآبی میباشد و کلروفیل b که سبز مایل بزرد است و تفاوت این دو دراینست که بجای یک عامل متیل در کلروفیل a یک عامل آلدئید در کلروفیل b وجود دارد ساختمان ملکولی کلروفیل توسط هانس فیشر ثابت شد.

$$xCO_2 + xH_2O \longrightarrow (CH_2O)_x + (O_2)_x$$

$$6CO_2 + 6H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

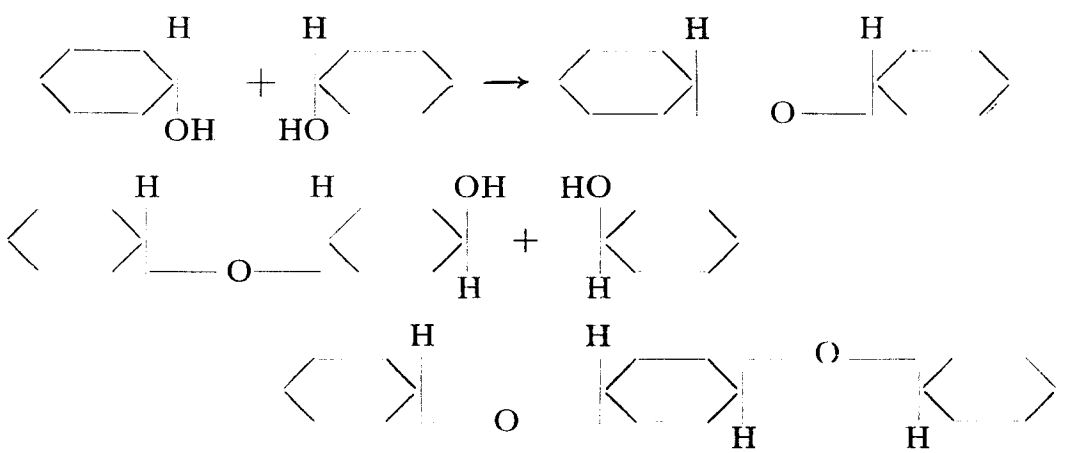


فرمول گلوکز برحسب هووارس(۲)

$\longleftarrow C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_2OH(CHOH)_4CHO$

فرمول گلوکز برحسب امیل فیشر(۱)

گلوکز در تشکیل قند چغندر و نیشکر دخالت دارد و این قندها از استخراج یک ملکول آب از دو ملکول گلوکز حاصل میشوند. نشاسته و سلولز از اتریفیکاسیون(۳) گلوکز حاصل میشوند با تکرار و ادامه اینعمل ابتدا سلوبیوز(٤) و در پایان نشاسته و سلولز ساخته میشود.



یکی از تفاوت های نشاسته و سلولز که جزء ملکولهای بزرگ طبیعی(٥) میباشند در اینست که در نشاسته پلهای اکسیژن در یک ردیف قرار گرفته‌اند درصورتیکه در سلولز پلهای اکسیژن متناوباً در دو ردیف قرار دارند بهمین جهت سلولز تشکیل الیاف میدهد درصورتیکه نشاسته قادر باینکار نیست.

درجه پلیمریزاسیون متوسط سلولز دو هزار است یعنی دو هزار ملکول گلوکز بوسیله اتریفیکاسیون با هم

---

۱) Emil Fischer ۲) Howarth ۳) etherifocation ٤) cellobiose

٥) macromolecule

ترکیب شده‌اند بنابراین وزن‌ملکولی‌سلولزدرحدود . . . . . ٤ است وعدهٔ اتمهای‌موجوددرآن‌بالغ بر. . . . . ٥ میشود نسبت عرض ملکول سلولز بطول آن تقریباً یک برهزار است.

سلولز بوسیلهٔ مخمر سلولاز وسلوبیاز یا یک اسید معدنی مثل اسید کلریدریک ئیدرولیز شده ابتدا تبدیل به‌سلوبیوز میشود که خود سلوبیوز هم بالاخره به گلوکز تجزیه میگردد واین یک طریقه تهیه‌صنعتی گلوکزازچوب است.

درسال ۱۹٤٥ میلادی رابینوویچ[۱] حدس زده است که هرساله یکصد وپنجاه تا دویست‌میلیارد تن کربن بوسیله آسیمیلاسیون از انیدرید کربنیک به ئیدراتهای کربن تبدیل میشود که حاوی ۳×۱۰^{۲۱} کالری میباشد. آسیمیلاسیون اساس تهیه مواد لازم برای زندگانی انسان وحیوان است. درصورتیکه موفقیت حاصل شود ازانیدرید کربنیک وآب ونورخورشید وکاتالیزر بمقدار معتنابهی قند ونشاسته وترکیبات مشابه دیگر تهیه گردد انسان ازنگرانی تدارك مواد غذائی رهایی خواهد یافت.

همین یا هماتین - رنگ قرمز خون از نظر شیمیایی عبارتست ازیک پروتئید. «همین» درترکیب با ماده سفیده تخم مرغی موسوم به گلوبین وجود دارد که بدینطریق هموگلوبین حاصل میشود هموگلوبین اهمیت حیاتی دارد وبا اکسیژن هوای ریه تشکیل ترکیب ناثابت اکسی هموگلوبین را میدهد که‌درنقاط مختلف بدن درنتیجه تجزیه اکسیژن لازم را جهت انجام فعل وانفعالهای پیچیده حیاتی دراختیارمیگذارد. هرلیتر خون تازه میتواند تقریباً دویست سانتیمتر مکعب از اکسیژن هوا را جذب کند درصورتیکه یک لیتر آب در بیست درجه سانتی‌گراد فقط سی سانتیمتر مکعب اکسیژن هوا را جذب میکند علت این امر اینست که ملکول اکسیژن قادراست بیشتر بطور ناثابت با اتم آهن بوسیله‌ظرفیت‌های فرعی ترکیب شود. مسموم شدن بوسیلهٔ اکسید کربن بدینجهت است که این گاز میل ترکیبی بیشتری باهموگلوبین دارد. وبدینجهت جای اکسیژن راگرفته وچون دیگر امکان رسیدن اکسیژن ببدن نیست مسمومیت ایجاد میشود.

سنتز همین توسط فیشر[۲] درسال ۱۹۲۹ میلادی‌انجام شد و بهمین مناسبت در سال ۱۹۳۰ جایزه نوبل[۳] را دریافت کرد.

اولین سنتزپرفیرین که درطبیعت در۲ تا ٥ر۲ میلیارد سال پیش انجام گرفته است یکی ازمهمترین حادثه‌های حیات بشمار میرود زیرا از همان زمانست که عمل آسیمیلاسیون نباتات بکمک کلروفیل و تنفس اورگانیسم‌امکان‌پذیرگردیده است.

جدیداً درنفت که‌سن آن میلیونها سال میباشد مشتقات «همین» را یافته‌اند وبهمین دلیل ثابت‌شده است که موجودات زنده درتشکیل نفت‌ها دخالت داشته‌اند.

---

۱) Rabinowitch ۲) Hans Fischer ۳) Nobel

منابع

علاوه بر کتابهای مختلف راجع به تئوری وصنعت فتالوسیانین ها در سال ۱۹۶۳ تحقیقات دانشمندان آمریکا دراینخصوص و سیرتکامل فتالوسیانین ها در کتابی منتشرشده است که در زیر نامیده میشود تا درصورتیکه خوانندگان گرام مایل باطلاعات بیشتر دربارهٔ فتالوسیانین باشند بدان مراجعه فرمایند.

Arthur L. Thomas Frank H. Moser
Standard Ultramarin & Color Company Huntington West Virgina
American Chemical Socity Monograph Series (157)