

سنتر رنگ‌های فلز-فتالوسیانین نو دارای چهار گروه (۴،۲،۱-تری آزین) استخلاف شده در موقعیت‌های پیرامونی

علیرضا کریمی*⁺، مرضیه کریمی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه اراک، اراک، ایران

چکیده: در این پژوهش مشتق‌های نو از فلز-فتالوسیانین‌های دارای گروه‌های ۴،۲،۱-تری آزین سنتز شده است. ابتدا ترکیب ۴،۲،۱-تری آزین، از واکنش چند جزئی ۱،۲-دی کتون، ۴-هیدروکسی بنزیدرازید و آمونیوم استات با استفاده از کاتالیزگر پارا تولوئن سولفونیک اسید تهیه شد. سپس ترکیب به دست آمده با ۴-نیتروافتالونیتریل در حضور پتاسیم کربنات واکنش داده شد، از واکنش سیکلو تترامری شدن این مشتق فتالونیتریلی نو در حلال DMAE (دی متیل آمینو اتانول) و در حضور کاتیون‌های فلزی گوناگون Cu و Zn, Ni و کاتالیزگر DBU (۱۸-دی آزا بی سیکلو ان دک ۷-ان) در شرایط بازروانی، مشتق‌های فتالوسیانین مربوطه با گروه‌های ۴،۲،۱-تری آزینی در موقعیت پیرامونی سنتز شدند و جذب UV-Vis آنها مورد بررسی قرار گرفت. همچنین این ترکیب‌ها با استفاده از ¹H-NMR، FT-IR، MALDI-TOF-MS و UV-Vis TGA مورد شناسایی قرار گرفتند. رفتار تجمع‌پذیری این کمپلکس‌ها در حلال‌های دی‌متیل سولفوکساید، دی‌متیل فرمامید، کلروفرم و تترا هیدروفوران مورد بررسی قرار گرفت. فتالوسیانین I (تراکیس-۴-۵،۶-دی‌فنیل-۱،۲،۴-تری آزین-۳-یل) فنوکسی- [فتالوسیانینات روی (II)] در تمام حلال‌های مورد بحث، رفتار مونومریک از خود نشان داد. همچنین تأثیر دما بر جذب در ناحیه Q-band در کمپلکس I در حلال DMF (غلظت ۱۰^{-۵}×۵) در سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۸۰ درجه سلسیوس بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: فتالونیتریل؛ ۴،۲،۱-تری آزین؛ تجمع‌پذیری؛ فلز-فتالوسیانین‌های محلول.

KEYWORDS: Soluble metallophthalocyanine; 1,2,4-Triazines; Aggregation; Phthalonitriles.

مقدمه

اپتیک غیر خطی [۸]، دیسک‌های نوری [۹]، در درمان فوتو دینامیکی سلول‌های سرطانی و همچنین در واکنش‌های شیمیایی به عنوان کاتالیزگر استفاده می‌شود [۱۰]. انتقال‌های الکترونی مربوط به سیستم آروماتیک π-۱۸ الکترونی این ماکرومولکول‌ها سبب یک جذب قوی در ناحیه ۷۰۰ نانومتر شده که Q-band نامیده می‌شود. بنابراین پژوهشگرانی که بر روی فتالوسیانین‌ها پژوهش می‌کنند به ویژگی‌ها و تغییر

فتالوسیانین‌ها ترکیب‌هایی هستند که به علت داشتن ویژگی‌های دلخواه فیزیکی و شیمیایی همچون نیمه رسانایی، رسانایی نوری و پایداری گرمایی و شیمیایی و ... بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. از این ترکیب‌های ماکروسیکل به دلیل ویژگی‌های یگانه‌ای که دارند، در تهیه حسگرهای گازی [۲]، نیمه رساناهای مولکولی [۳]، سلول‌های فتوولتاییک [۴]، بلورهای مایع [۵]، سلول‌های خورشیدی [۶]، سامانه‌های ذخیره سازی اطلاعات [۷]،

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: a-karimi@araku.ac.ir

Perkinelmer Lambda 15 در گستره ۹۰۰-۱۹۰ نانومتر ثبت شد. طیف‌های جرمی MALDI-TOF با استفاده از دستگاه Bruker Reflex III گرفته شد. مطالعه‌های گرماسنجی توسط سیستم Mettler TA4000 در جو نیتروژن و با سرعت گرمایی ۱۰ °C/min صورت گرفت.

سنتز ۴-(۵،۶-دی فنیل-۱،۲،۴-تری آزین-۳-ایل) فنل (A₁, C₂₁H₁₅N₃O)

مخلوطی از بنزیل ۳ (۰/۵ میلی مول، ۰/۱۰۵ گرم)، ۴-هیدروکسی بنزهیدرازید 1 (۰/۵ میلی مول، ۰/۰۷۶ گرم)، آمونیوم استات ۲ (۳ میلی مول، ۰/۳۳۱ گرم) و پارا تولوئن سولفونیک اسید در یک هاون چینی خوب مخلوط شدند. مخلوط همگن به دست آمده درون یک لوله آزمایش به مدت ۴-۶ ساعت در حمام روغن با دمای ۱۴۰ °C قرار داده شد. سپس محتویات لوله آزمایش تا دمای اتاق سرد و توسط ۱۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۱ ساعت به هم زده شد. رسوبها صاف و با اتانول داغ و آب داغ شستشو داده شد. بازده واکنش ۸۴٪ و نقطه ذوب فراورده ۲۶۲-۲۵۹ °C بود. IR (KBr) (ν_{max} , cm⁻¹): 3350-2580, 3053, 1608, 1502, 1444, 1404, 1371, 1292, 1242, 1172. Anal Calcd for C₂₁H₁₅N₃O (325.36) C: 77.52, H: 4.65, N: 12.91. Found C: 77.82, H: 4.91, N: 13.22.

سنتز ۴-(۵-اسفتو[۱،۲]e-۱،۲،۴-تری آزین-۹-ایل) فنل (A₂, C₁₉H₁₁N₃O)

ترکیب A₂ مانند A₁ با استفاده از اسفتو کینون تهیه می‌شود. بازده واکنش ۸۲٪ و نقطه ذوب فراورده ۲۷۳-۲۷۰ °C است. IR (KBr) (ν_{max} , cm⁻¹): 3420, 1637, 1612, 1568, 1386, 1357, 1251, 1167. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ_H : 7.00 (d, 2H, J = 7.7 Hz, H_{arom}), 7.93-8.05 (m, 3H, H_{arom}), 8.33 (d, 1H, J = 8.7 Hz, H_{arom}), 8.45 (t, 3H, J = 8.7 Hz, H_{arom}), 8.55 (d, 1H, J = 7 Hz, H_{arom}), 9.80 (bs, 1H, OH).

سنتز ۴-(۴-دی فنیل-۱،۲،۴-تری آزین-۳-ایل) فنوکسی (B₁, C₂₉H₁₇N₃O)

مخلوطی از ترکیب A₁ (۱ میلی مول، ۰/۳۲۵ گرم)، ۴-نیتروفتالونیتریل 5 (۱ میلی مول، ۰/۱۷۳ گرم) و پتاسیم کربنات خشک (۱ میلی مول، ۰/۱۳۸ گرم) در یک لوله آزمایش در ۲ میلی لیتر DMF

و جابه‌جایی این باند که ممکن است اطلاعات چشمگیری در کاربردهای بالقوه از این ترکیبها را آشکار کند، توجه بیش‌تری می‌کنند [۱۴-۱۱].

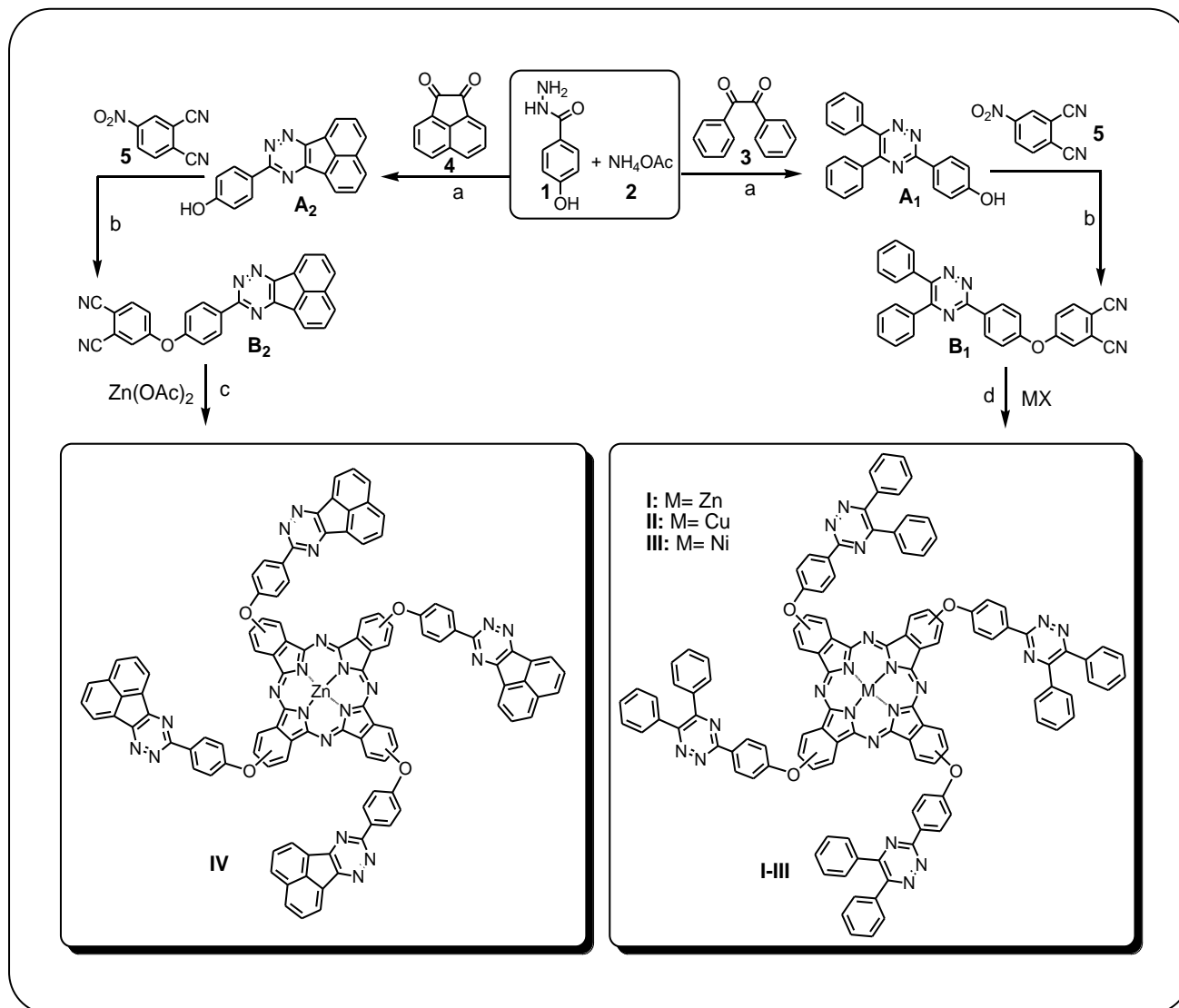
تغییر استخلاف‌های پیرامون حلقه‌های بنزن اثر چشمگیری روی ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی فتالوسیانینها دارد [۱۵]. این تغییر باعث انعطاف پذیری در حالیت این ترکیبها شده و بر روی رنگ فتالوسیانینها نیز اثر مؤثری خواهد داشت.

۱،۲،۴-تری آزین‌های استخلاف‌دار معرف گروه مهمی از هتروسیکل‌های شامل اتم‌های نیتروژن هستند که به دلیل پتانسیل بالایی که برای فعالیت‌های زیستی دارند در شیمی دارویی مدرن نقش مهمی را بازی می‌کنند [۱۶]. ترکیب‌های گوناگون با حلقه هتروسیکل ۱،۲،۴-تری آزین ویژگی‌های زیستی مؤثری مانند خاصیت ضد تومور [۱۷]، ضد ویروسی [۱۸]، ضد قارچ [۱۹] از خود نشان می‌دهند. در یکی از پژوهشها بر روی مشتق‌های ۱،۲،۴-تری آزین مشخص شد که این ترکیبها دارای خاصیت شدید ضد ویروس HIV هستند [۲۰]. افزون بر این، سامانه حلقه ۱،۲،۴-تری آزین یک جزء اصلی و کلیدی است که در رنگ‌های تجاری، علف کشها، حشره کشها و به تازگی در ترکیب‌های دارویی کاربرد دارد [۲۱-۲۳]. از دیدگاه شیمی سنتزی، این ترکیبها به عنوان یک سوبسترا در سنتز دیلز - آلدرا برای تشکیل ترکیب‌های هتروسیکل به کار می‌روند [۲۴].

بر اساس این اطلاعات و با توجه به علاقه ما در سنتز ترکیب‌های فتالوسیانین [۱۵a-d] در این پژوهش سنتز فتالوسیانین‌های جدید شامل گروه‌های ۱،۲،۴-تری آزین طراحی شده است (شکل ۱). ترکیبی از این دو واحد (فتالوسیانینها و ۱،۲،۴-تری آزینها) که بالقوه دارای ویژگی‌های امیدوار کننده هستند ممکن است باعث بهبود ویژگی‌های زیستی و حالیت در حلال‌های آلی شود.

بخش تجربی

تمام مواد مصرفی برای انجام این پژوهش از شرکت‌های مرک، آلدریچ و فلوکا خریداری شدند. نقطه ذوب به وسیله دستگاه دیجیتالی Electro Thermal 9100، اندازه‌گیری شد. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته‌ای هیدروژن توسط دستگاه Bruker AV 300 MHz ثبت شده طیف‌های فروسرخ توسط دستگاه Galaxy Series FT-IR 5000 گرفته شد. طیف‌های الکترونی UV-Vis توسط دستگاه طیف سنج دو پرتوی



شکل ۱- سنتز متالو فتالوسیانین‌های I-IV. مواد اولیه و شرایط واکنش (a) پاراتولون سولفونیک اسید، 140°C ، فاز جامد. (b) K_2CO_3 ، حلال DMF، ۲۴ ساعت، دمای اتاق. (c) نمک $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ، DBU، حلال DMAE، رفلاکس در جو نیتروژن. (d) نمک فلزی، DBU، حلال DMAE، بازروانی در جو نیتروژن.

سنتز ۴-(۴-اسفتو[۱،۲]e-۱،۲] [۱،۲،۴] تری آزین-۹-ایل) فنوکسی)بنزن-۱،۲-دی نیتریل (B₂, C₂₇H₁₃N₅O)

ترکیب B₂ مانند B₁ با استفاده از ترکیب A₂ تهیه می‌شود. بازده واکنش ۹۰٪ و نقطه ذوب فراورده $214-217^{\circ}\text{C}$ است.

IR (KBr) (ν_{max} , cm^{-1}): 3068, 3036, 2233, 1683, 1589, 1562, 1487, 1386, 1249, 1168. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} : 7.3-7.44 (m, 2H, H_{arom}), 7.57 (d, 1H, , $J = 8.7$ Hz H_{arom}), 7.95-8.04 (m, 3H, H_{arom}), 8.17 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz, H_{arom}), 8.36-8.69 (m, 6H, H_{arom}).

حل شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به هم زده شد. پس از تکمیل واکنش به آن ۴ میلی لیتر استن و ۲ میلی لیتر آب به ترتیب افزوده شد. رسوب به دست آمده صاف شد و به ترتیب با اتانول و آب داغ شستشو داده شد. بازده واکنش ۹۳٪ و نقطه ذوب فراورده $178-180^{\circ}\text{C}$ بود.

IR (KBr) (ν_{max} , cm^{-1}): 3067, 3038, 2229, 1591, 1562, 1504, 1489, 1446, 1396, 1282, 1251. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} : 7.41-7.50 (m, 8H, H_{arom}), 7.56-7.65 (m, 5H, H_{arom}), 7.95 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, H_{arom}), 8.17 (d, 1H, $J = 8.7$ Hz, H_{arom}), 8.65 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz, H_{arom}).

سنتز فتالوسیانین IV: ترا کس-۴- (اسفتو[e-۲،۱] [۱،۲،۴]-
تری آزین-۹- (ایل) فنوکسی- فتالوسیانینات روی (II)
 (C₁₀₈H₅₂N₂₀O₄Zn)

فتالوسیانین IV مانند I با استفاده از ترکیب B₂ (۳ میلی مول، ۰/۱۲۷ گرم) و نمک فلز بی آب Zn(CH₃COO)₂ (۱ میلی مول، ۰/۱۹ گرم) تهیه شد. بازده واکنش ۴۰٪ است.

IR (KBr) (ν_{\max} , cm⁻¹): 3057, 1597, 1568, 1485, 1386, 1330, 1232, 1163, 1089. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7.18-7.6 (m, 16H, H_{arom}), 7.85-8.2 (m, 12H, H_{arom}), 8.4-8.8 (m, 24H, H_{arom}). MALDI-TOF-MS m/z: 1760 [M]⁺. Anal Calcd for C₁₁₆H₆₈N₂₀O₄Ni (1760). C: 73.74, H: 2.98, N: 15.92. Found C: 74.06, H: 3.35, N: 16.34

نتیجه‌ها و بحث

مرحله اول برای سنتز ترکیب‌های فتالوسیانین، تهیه ۱،۲،۴-تری‌آزین‌ها با یک گروه هیدروکسی است. ۱،۲،۴-تری‌آزین‌های A₁ و A₂ از طریق واکنش تراکمی سه جزیی دی‌کتون‌های مربوطه (بنزیدیل 3 و یا اسفتو کینون 4)، ۴-هیدروکسی بنزهیدرازید 1، آمونیوم استات 2 در حضور کاتالیزگر پارا تولوئن سولفونیک اسید در فاز جامد و برای مدت ۴-۶ ساعت در دمای ۱۴۰°C تهیه شدند. تشکیل ترکیب‌های A₁ و A₂ با حذف پیک کربونیل و تشکیل پیک هیدروکسی در طیف IR تأیید شد.

سنتز ترکیب‌های دی‌سیانو B₁ و B₂ از طریق واکنش جانشینی نوکلئوفیلی گروه نیترو ترکیب ۴-نیترو فتالونیتریل با ترکیب‌های A₁ و A₂ در حضور باز K₂CO₃ و درحلال DMF انجام شد. ایجاد پیک تیز C≡N در طیف IR ترکیب‌های B₁ و B₂ به ترتیب در ۲۲۲۹ cm⁻¹ و ۲۲۳۳ cm⁻¹ و حذف پیک هیدروکسی دلیل بر انجام شدن واکنش این مرحله است. همچنین طیف ¹H-NMR گرفته شده از ترکیب‌ها همخوانی خوبی با ساختار B₁ و B₂ دارد. برای نمونه طیف رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون ترکیب B₁، هیدروژن‌های آروماتیک را به ترتیب زیر نشان داد: پیک‌هایی در ناحیه ۷/۴۱-۷/۵۰ ppm با انتگرال ۸ در ناحیه ۷/۶۵-۷/۵۶ ppm با انتگرال ۵، پیک به صورت دو شاخه در ناحیه ۷/۹۵ ppm با انتگرال ۱، دو پیک دو تایی در ناحیه‌های ۸/۱۷ ppm و ۸/۶۵ ppm به ترتیب با انتگرال ۱ و ۲ که همگی مربوط به هیدروژن‌های آروماتیک هستند.

متالو فتالوسیانین‌های I-IV از واکنش سیکلو تترامری شدن ترکیب‌های دی‌نیتریل B₁ و B₂ (۳ میلی مول) در حضور

سنتز فتالوسیانین I: ترا کس-۴- (۵،۶)- دی فیل-۱،۲،۴-
تری آزین-۳- (ایل) فنوکسی- فتالوسیانینات روی (II)
 (C₁₁₆H₆₈N₂₀O₄Zn)

مخلوطی از ترکیب B₁ (۳ میلی مول، ۰/۱۳۵ گرم) و نمک فلز بی آب Zn(CH₃COO)₂ (۱ میلی مول، ۰/۱۹ گرم) و ۲ قطره کاتالیزگر DBU و ۷ میلی لیتر دی متیل آمینو اتانول (DMAE) به مدت ۲۴ ساعت تحت جو نیتروژن بازروانی شد. پس از تکمیل واکنش محلول سرد شد و به آن ۵ میلی لیتر اتانول افزوده و سپس در خلا صاف شد. رسوب‌های به دست آمده با ۱۰ میلی لیتر اتانول و ۱۰ میلی لیتر آب داغ شستشو داده شدند. بازده واکنش ۴۰٪ است.

IR (KBr) (ν_{\max} , cm⁻¹): 3058, 1599, 1506, 1472, 1446, 1393, 1234.1161, 1090. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆) δ_{H} : 7.3-7.5 (m, 40H, H_{arom}), 7.55-7.84 (m, 16H, H_{arom}), 8.62-8.9 (m, 12H, H_{arom}). MALDI-TOF-MS m/z: 1872.31 [M]⁺. Anal Calcd for C₁₁₆H₆₈N₂₀O₄Zn (1872.31). C: 74.45, H: 3.66, N: 14.97. Found C: 74.76, H: 3.95, N: 15.26.

سنتز فتالوسیانین II: ترا کس-۴- (۵،۶)- دی فیل-۱،۲،۴-
تری آزین-۳- (ایل) فنوکسی- فتالوسیانینات مس (II)
 (C₁₁₆H₆₈N₂₀O₄Cu)

فتالوسیانین II مانند I با استفاده از ترکیب B₁ (۳ میلی مول، ۰/۱۳۵ گرم) و نمک فلز بی آب CuCl₂ (۱ میلی مول، ۰/۱۳ گرم) تهیه شد. بازده واکنش ۴۳٪ است.

IR (KBr) (ν_{\max} , cm⁻¹): 3057, 1599, 1506, 1473, 1394, 1234, 1161, 1091. MALDI-TOF-MS m/z: 1870.47 [M]⁺. Anal Calcd for C₁₁₆H₆₈N₂₀O₄Cu (1870.47). C: 74.45, H: 3.66, N: 14.97. Found C: 74.76, H: 3.95, N: 15.26.

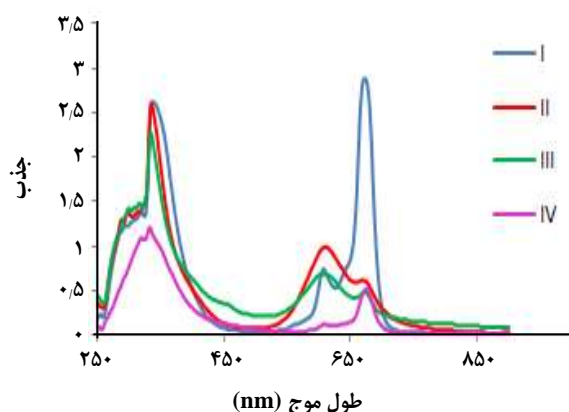
سنتز فتالوسیانین III: ترا کس-۴- (۵،۶)- دی فیل-۱،۲،۴-
تری آزین-۳- (ایل) فنوکسی- فتالوسیانینات نیکل (II)
 (C₁₁₆H₆₈N₂₀O₄Ni)

فتالوسیانین III مانند I با استفاده از ترکیب B₁ (۳ میلی مول، ۰/۱۳۵ گرم) و نمک فلز بی آب NiCl₂ (۱ میلی مول، ۰/۱۳ گرم) تهیه شد. بازده واکنش ۴۲٪ است.

IR (KBr) (ν_{\max} , cm⁻¹): 3063, 1637, 1616, 1504, 1471, 1394, 1234, 1161, 1089. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ_{H} : 7.25-7.55 (m, 40H, H_{arom}), 7.6-7.84 (m, 16H, H_{arom}), 8.6-8.9 (m, 12H, H_{arom}). Anal Calcd for C₁₁₆H₆₈N₂₀O₄Ni (1846.6). C: 74.45, H: 3.66, N: 14.97. Found C: 74.76, H: 3.95, N: 15.26.

جدول ۱- اطلاعات جذبی فتالوسیانین های I-IV در حلال DMF و غلظت 3×10^{-5} .

Name	$\lambda_{max}(nm)(\log \epsilon)$
I	۶۷۳ (۴,۹۸), ۶۰۷ (۴,۳۹), ۳۳۷ (۴,۹۴)
II	۶۷۱ (۴,۳۱), ۶۱۱ (۴,۵۱), ۳۳۵ (۴,۹۳)
III	۶۷۲ (۴,۲۰), ۶۰۹ (۴,۳۵), ۳۳۵ (۴,۸۸)
IV	۶۷۵ (۴,۲۴), ۶۰۹ (۳,۶۴), ۳۳۳ (۴,۶۰)



شکل ۲- طیف جذبی فتالوسیانین های I-IV در حلال DMF و غلظت 3×10^{-5} .

و افزایش شدت پیک مربوط به حضور گونه‌های تجمع یافته در ناحیه ۶۰۰ نانومتر دیده شد. این تغییر طیفی را می‌توان به تشکیل جزئی گونه‌های تجمع یافته که دارای آرایش هم صفحه‌ای هستند نسبت داد. هم‌چنین رفتار تجمع پذیری فتالوسیانین I در غلظت‌های گوناگون به ترتیبی که در بالا یاد شد، مورد بررسی قرار گرفت. در این کمپلکس با افزایش غلظت، شدت جذب در ناحیه ۶۰۰-۷۰۰ نانومتر جذب مربوط به گونه‌های تجمع یافته همزمان در ناحیه Q-band در همه حلال‌ها افزایش یافت. بنابراین پدیده تجمع پذیری دیده نشد.

تأثیر دما بر جذب در ناحیه Q-band در کمپلکس I در حلال DMF با غلظت (5×10^{-5}) در سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۸۰ درجه سلسیوس بررسی شد. جذب در ناحیه Q-band در دمای 25°C کمی افزایش و در دمای 80°C کاهش داشت. علت تغییر شدت پیک در ناحیه Q-band توسط دما را می‌توان از دو جنبه بررسی کرد: یکی اینکه انتقال‌های الکترونی $\pi-\pi^*$ در دمای بالا به دلیل سیالیت پیوندهای مزدوج π در حلقه فتالوسیانین دشوارتر می‌شود.

نمک‌های بدون آب $[\text{CuCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ (۱ میلی‌مول) و با استفاده از کاتالیزگر DBU به دست آمدند. واکنش در حلال دی‌متیل آمینو اتانول و در جو نیتروژن به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد.

طیف‌های IR، UV-Vis، $^1\text{H-NMR}$ و طیف جرمی MALDI-TOF تاییدی بر تشکیل این ترکیب‌ها هستند. برای تعیین پایداری گرمایی این کمپلکس‌ها از تجزیه گرماسنجی استفاده شد.

پس از سیکلوتترا مری شدن ترکیب‌های دی‌نیتریل و تشکیل فتالوسیانین‌های مربوطه پیک تیز $\text{C}\equiv\text{N}$ در طیف IR به طور کامل حذف شد. در طیف $^1\text{H-NMR}$ فتالوسیانین I، ۴۰ هیدروژن آروماتیک در ناحیه‌های ۷/۳-۷/۵ ppm و ۱۶ هیدروژن در ناحیه‌های ۸/۶۲-۸/۹ ppm و ۹ هیدروژن در ناحیه‌های ۷/۵۵-۷/۸۴ ppm به صورت چند تایی دیده می‌شود.

اندازه گیری طیف جرمی MALDI-TOF ترکیب‌های I و IV پیک یون مولکولی را در ناحیه‌های m/z ۱۸۷۱ و ۱۷۶۰ نشان می‌دهد که ساختار پیشنهاد شده برای این ترکیب‌ها را تأیید می‌کند. فتالوسیانین‌های I و II و III حلالیت خوبی در حلال‌های DMSO، DMF، CHCl_3 و THF از خود نشان دادند. فتالوسیانین IV در حلال‌های DMF و DMSO کم محلول بود.

کمپلکس‌های فتالوسیانین I-IV دارای دو جذب قوی در طیف UV-Vis هستند که یکی در ناحیه مرئی بین ۶۰۰ تا ۷۰۰ نانومتر که Q-band نامیده می‌شود و یک جذب در ناحیه ۳۰۰ نانومتر که B-band یا sort band نامیده می‌شود. طیف UV-Vis فتالوسیانین‌های I-IV در حلال DMF در شکل ۲ نشان داده شده است. طیف جذبی UV-Vis کمپلکس‌های فلز - فتالوسیانین به دست آمده، جذب قوی در ناحیه Q-band به ترتیب در λ_{max} ۶۷۵، ۶۷۲، ۶۷۱ و ۶۷۳ و یک جذب ضعیف‌تر در ناحیه ۶۰۹، ۶۰۹، ۶۱۱ و ۶۰۷ نشان داده است. این نتیجه‌ها با فلز - فتالوسیانین‌های با تقارن D_{4h} همخوانی دارد. جذب B-band برای کمپلکس‌های فتالوسیانین I-IV به ترتیب در λ_{max} (nm) ۳۳۷، ۳۳۵، ۳۳۵، ۳۳۳ دیده شد.

در این پژوهش رفتار تجمع پذیری فتالوسیانین‌های سنتز شده در غلظت‌ها و حلال‌های گوناگون بررسی شد. رفتار تجمع پذیری کمپلکس‌های فتالوسیانین I-IV در حلال‌های DMF، CHCl_3 و THF و در سه غلظت (3×10^{-5}) و (5×10^{-5}) مورد بررسی قرار گرفت. در طیف جذبی فتالوسیانین‌های II-IV پهن شدگی Q-band

ضریب خاموشی مولی (ϵ) را در ناحیه مرئی و در حلال‌های مورد بررسی دارد. همچنین این ترکیب حلالیت خوبی در حلال‌های آلی داشته و خاصیت تجمع پذیری در حلال‌های DMF، CHCl_3 ، DMSO و THF از خود نشان نداد، در نتیجه می‌توان این ترکیب را کاندیدای مناسبی برای مطالعه‌هایی که نیاز به شکل مونومریک از فتالوسیانین‌ها دارد، مانند ترکیب‌های حساس به نور در درمان فوتودینامیکی یا در سل‌های خورشیدی، در نظر گرفت. در فتالوسیانین‌های III-IV پدیده تجمع پذیری در حلال‌های مربوطه مشاهده شد. از این نقطه نظر در سنتز برخی ترکیب‌ها مانند ارگانو ژل‌ها که تجمع پذیری نیاز است استفاده از فتالوسیانین‌هایی که دارای این خصوصیت هستند، نتیجه بهتری به دست می‌آید.

قدردانی

از شورای پژوهشی دانشگاه اراک که حمایت مالی این پروژه را بر عهده داشته تقدیر و تشکر می‌کنیم.

دلیل دیگر اینکه پیچش حلقه تقریباً مسطح فتالوسیانین که ناشی از ارتعاش‌های گرمایی است، با افزایش دما شدت یافته و منجر به اثر هیپوکرومیک در فتالوسیانین‌ها و در نتیجه باعث کاهش پیک در ناحیه Q-band می‌شود [۲۵].

ویژگی‌های گرمایی فتالوسیانین‌های I-IV توسط مطالعه‌های گرماسنجی در بازه‌ی دمایی $30-800^\circ\text{C}$ در جو نیتروژن و با سرعت گرمایی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ صورت گرفت. دمای آغاز تجزیه شدن این ترکیب‌ها به ترتیب $\text{III} > \text{I} > \text{IV}$ است. هیچ ارتباط روشنی بین یون‌های فلزهای واسطه در حلقه فتالوسیانین و دمای تجزیه اولیه دیده نشد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش چهار مشتق تک هسته‌ای از فتالوسیانین با استخلاف‌های $-4,2,1$ تری آزینی سنتز شدند. همه این کمپلکس‌ها در حلال‌های رایج آلی محلول بودند. شایان ذکر است که در بین همه ترکیب‌های سنتز شده، فتالوسیانین I بالاترین

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۲۵

مراجع

- [1] Türker Akçayb H., Kocac A., Kantekin H., [Synthesis, Characterization and Investigation of Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of Peripherally Tetra 4-Phenylthiazole-2-Thiol Substituted Metal-Free, Zinc\(II\), Copper\(II\) and Cobalt\(II\) Phthalocyanines](#). *J. Mol. Struct.* **1141**: 643-649 (2017).
- [2] Sizun T., Bouvet M., Chen Y., Suisse J., Barochi G., Rossignol J., [Differential Study of Substituted and Unsubstituted Cobalt Phthalocyanines for Gas Sensor Applications](#), *Sensor. Actuat. B-Chem.* **159**(1): 163-170 (2011).
- [3] Zhang Y., Cai X., Bian Y., Jiang J., [Organic Semiconductors of Phthalocyanines Compounds for Field Effects Transistors\(FETs\)](#), *Struct. Bond.*, **135**: 275-322(2010).
- [4] Zeyada H.M., El-Nahass M.M., El-Menyawy E.M., El-Sawah A.S., [Electrical and Photovoltaic Characteristics of Indium Phthalocyanine Chloride/p-Si Solar Cell](#), *Synth. Met.*, **207**(3): 46-53(2015).
- [5] Torre G., Bottari G., Hahn U., Torres T., [Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuring and Electro Optical Applications](#), *Struct. Bond.*, **135**: 1-44 (2010).
- [6] Dao Q.D., Fujii A., Tsuji R., Takeoka Y., Ozaki M., [Efficiency Enhancement in Perovskite Solar Cell Utilizing Solution-Processable Phthalocyanine Hole Transport Layer with Thermal Annealing](#), *Org. Electron.*, **43**: 156-161 (2017).

- [7] Lian Li R., Wang H., Zhang J., Gamota D., [Printed Flexible Memory Devices Using Copper Phthalocyanine](#), *Mat. Sci. Eng. B.*, **167**: 12-16 (2010).
- [8] Zhao P., Wang Z., Chen J., Zhou Y., Zhang F., [Nonlinear Optical and Optical Limiting Properties of Polymeric Carboxyl Phthalocyanine Coordinated with Rare Earth Atom](#), *Opt. Mater.*, **66**: 98-105 (2017).
- [9] Zhang W., Ishimaru A., Onouchi H., Rai R., Saxena A., Ohira A., Ishikawa M., Naito M., Fujiki M., [Ambidextrous Optically Active Copper\(II\) Phthalocyanine Supramolecules Induced by Peripheral Group Homochirality](#), *New J. Chem.*, **34**: 2310-2318 (2010).
- [10] A) Herlambang S., Kumagai M., Nomoto T., Horie S., Fukushima S., Oba M., Miyazaki K., Morimoto Y., Nishiyama N., Kataoka K., [Disulfide Crosslinked Polyion Complex Micelles Encapsulating Dendrimer Phthalocyanine Directed to Improve Efficiency of Photodynamic Therapy](#), *J. Control. Release*, **155**: 449-457(2011).
- B) Ehsani M. R., Safadoost A.R., Avazzadeh R., Barkhordari A., [Kinetic Study of Ethyl Mercaptan Oxidation in Presence of Merox Catalyst](#), *Iran. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **32**(3): 1-7 (2013).
- [11] Aydın M., Hande Alıcı E., Bilgiçli A.T., Yarasir M.N., Arabaci G., [Synthesis, Characterization, Aggregation, Fluorescence and Antioxidant Properties of Bearing \(4-\(methylthio\)phenylthio\) Tetra Substituted Phthalocyanines](#), *Inorg. Chim. Acta*, **464**: 1-10(2017).
- [12] Cong F., Wei Z., Huang Z., Yu F., Liu H., Cui J., Yu H., Chu X., Du X., Xing K., Lai J., [Characteristic Absorption Band Split of Symmetrically Tetra-Octyloxy Metal Phthalocyanines](#), *Dyes Pigments*, **120**: 1-7 (2015).
- [13] Wang K., Fu Q., Ma J., [Synthesis and Electrochemical Properties of a Series of Novel Tetra\(4-benzoyl\)phenoxyphthalocyanine Derivatives](#), *Sci. China. Chem.* **55** (9): 1872-1880 (2012).
- [14] Tasso T.T., Furuyama T., Kobayashi N., [Absorption and Electrochemical Properties of Cobalt and Iron Phthalocyanines and Their Quaternized Derivatives: Aggregation Equilibrium and Oxygen Reduction Electrocatalysis](#), *Inorg. Chem.*, **52** (16): 9206-9215 (2013).
- [15] (a) Karimi A.R., Bayat F., [Synthesis of New Highly Organosoluble Metallophthalocyanines with 1,8-dioxo-Octahydroxanthene Substituents](#), *Tetrahedron Lett.*, **53**(2): 123-126(2012).
- (b) Karimi A.R., Khodadadi A., [Synthesis and Solution Properties of New Metal-Free and Metallo-Phthalocyanines Containing Four Bis\(indol-3-yl\)Methane Groups](#), *Tetrahedron Lett.*, **53**(39): 5223-5226(2012).
- (c) Karimi A.R., Bayat F., [Synthesis and Characterization of New Metallophthalocyanines Bearing Highly Substituted Imidazoles](#), *Tetrahedron Lett.*, **54**(1): 45-48(2013).
- (d) Karimi A.R., Bagherian F., Sourinia M., [Synthesis and Characterization of 1,4-dihydropyridine-Substituted Metallophthalocyanines](#), *Mendeleev. Commun.*, **23**: 223-225(2013).
- (e) Karaca H., Sezer S., Tanyeli C., [Synthesis of 1-Prolinol Substituted Novel Optically Active Phthalocyanines](#), *Dyes Pigments*, **90**(2): 100-105(2011).

- [16] Wang G., Wang J., He D., Li X., Li J., Peng Z., [Synthesis and Biological Evaluation of Novel 1,2,4-triazine Derivatives Bearing Carbazole Moiety as Potent \$\alpha\$ -glucosidase Inhibitors](#), *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **26**(12): 2806-2809(2016).
- [17] Dao P., Lietha D., Etheve-Quellejeu M., Garbay C., Chen H., [Synthesis of Novel 1,2,4-Triazine Scaffold as FAK Inhibitors with Antitumor Activity](#), *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **27**(8): 1727-1730 (2017).
- [18] Rusinov V. L., Egorov N., Chupakhin O. N., Belanov E. F., Bormotov N. I., Serova O. A., [Synthesis and Antiviral Activity of 1,2,4-triazine Derivatives](#), *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **45**(11): 655-659 (2012).
- [19] Min L. vJ., Shi Y. X., Wu H. K., Sun Z. H., Liu X. H., Li B. J., Zhang Y. G., [Microwave-Assisted Synthesis and Antifungal Activity of Some Novel Thioethers Containing 1,2,4-Triazole Moiety](#), *Appl. Sci.*, **5**: 1211-1220 (2015).
- [20] Li Z., Cao Y., Zhan P., Pannecouque C., Balzarini J., De Clercq E., Liu X., [Synthesis and Anti-HIV Evaluation of Novel 1,2,4-triazole Derivatives as Potential Non-nucleoside HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitors](#), *Lett. Drug. Des. Discov.*, **10**(1): 27-34 (2013).
- [21] Hassanen J.A., Ashour H.K.H., Zkaria S.H. A., [Synthesis, Biological Activity and Mass Spectra Investigation of 1,2,4-Triazino- \[2,1-a\]-1,2,4- triazine Derivatives](#), *Der. Pharma. Chemica.*, **4**(5): 2091-2106 (2012).
- [22] Krauth F., Dahse H. M., Ruttinger H. H., Froberg P., [Synthesis and Characterization of Novel 1,2,4-triazine Derivatives with Antiproliferative Activity](#), *Bioorg. Med. Chem.*, **18**: 1816-1821 (2010).
- [23] Goncalves Dal-Bo A., Gisel Lopez Cisneros G., Cercena R., Mendes J., Matos da Silveira L., Zapp E., Guessi Domiciano K., da Costa Duarte R., Severo Rodembusch F., Allievi Frizon T. Elias, [Synthesis, Electrochemical, Thermal and Photophysical Characterization of Photoactive Discotic Dyes Based on the tris-\[1,2,4\]-triazolo-\[1,3,5\]-triazine Core](#), *Dyes Pigments*, **135**: 49-56 (2016).
- [24] Branowska D., Siuchta O., Karczmarzyk Z., Wysocki W., Wolinska E., Mojzych M., Kaweckiv R., [An unusual Transformation of 5-acyl-1,2,4-triazines into 3-pyridyl-1,2,4-Triazines via Tandem Stille Cross-Coupling/aza Diels-Alder Reaction](#), *Tetrahedron Lett.*, **52**(52): 7054-7057 (2011).
- [25] De Wael K., Lepot L., [Dichroism Measurements in Forensic fibre Examination: Part 3-Dyed Cotton and Viscose Fibres](#), *Sci. Justice*, **51**: 173-186 (2011).