

مطالعه مقدماتی انتقال انرژی در کوپلیمر فتالوسیانین - مزوپرفیرین - استیرن

Initial Study of Energy Transfer in Phthalocyanine-Mesoporphyrin-Styrene Copolymer

منصور کیان پور^۱، فرانسیس ترول^۲

۱- پژوهشگاه مواد و انرژی، ۲- دانشگاه بارسلون اسپانیا، بخش پلیمر

دریافت: ۷۴/۱۰/۲۰، پذیرش: ۷۴/۱۲/۶

چکیده

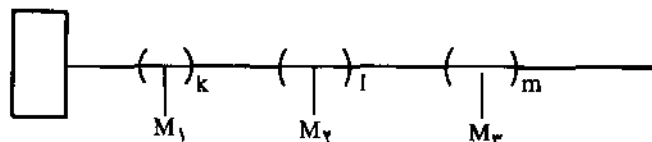
مطالعات مقدماتی در زمینه برهم کنشهای رنگساز-رنگساز در کوپلیمر سنتز شده فتالوسیانین - مزوپرفیرین - استیرن به نسبت ۱:۱:۱۰ در متیلن کلرید به وسیله طیف نشری فلوروسانسی مشخص ساخت که انرژی در یک فاصله ماکروسکوپی به طور کامل از پرفیرین به فتالوسیانین انتقال می یابد و رنگساز فتالوسیانینی در این کوپلیمر نقش فرونشاندنده موثری را ایفا می کند.

واژه های کلیدی: برهم کنش، رنگساز، انتقال انرژی، کوپلیمر فتالوسیانین - مزوپرفیرین - استیرن

Key Words: interaction, chromophore, energy transfer, phthalocyanine-mesoporphyrin-styrene copolymer

مقدمه

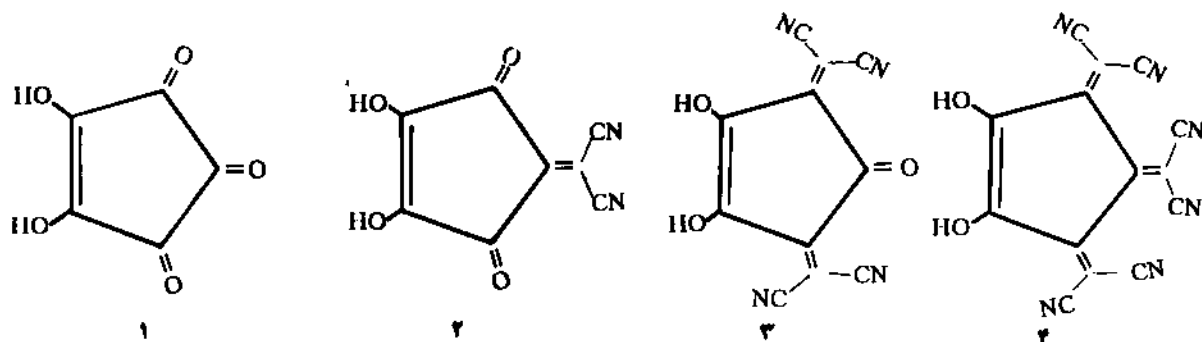
ترکیب ۱ مجاز نیست و به همین ترتیب [۶]. این گرادیان انرژی در یک مولکول بزرگ که حاصل ادغام یک حلقه فتالوسیانینی به یک حلقه پرفیرینی است به وجود می آید، زیرا پرفیرین دارای طیف جذبی UV-vis در طول موج کوتاهتری در مقایسه با فتالوسیانین است و در نتیجه انرژی بیشتری دارد و انرژی از حلقه پرفیرین به فتالوسیانین منتقل می شود. در عمل با برانگیختن پرفیرین در یک طول موج معین، که مختص طول موج نوار Q یا B پرفیرین در طیف UV-vis است، مشاهده می شود که در طیف نشری فلوروسانسی سیستم ادغام شده نوار پرفیرین کاملاً حذف و بر عکس به مقدار جذب نوار فتالوسیانین در این طیف اضافه می شود. در این مورد فتالوسیانین به عنوان یک عامل فرونشاندنده عمل می کند [۷].



شکل ۱ - پلیمر دارای سه نوع رنگساز M_1 ، M_2 و M_3 [۶].

انتقال الکترون و انرژی کنترل شده القایی در فواصل ماکروسکوپی موضوع تحقیقات دامنه داری بوده [۵-۱] و از آنها در مطالعه و بررسی بسیاری از سیستمهای زیست شناختی نور حساس و سنتز مواد مصرفی در لوازم الکترونیکی نوری مولکولی استفاده زیادی شده است. فاکس و همکارانش روشهایی را برای سنتز و شناسایی سیستمهای ابر مولکولی یا پلیمری آراسته ای ابداع کردند که با جذب نور جدایی بار در آنها القا می شود. شکل ۱ پلیمری را نشان می دهد که دارای ۳ نوع رنگساز (M_1 ، M_2 و M_3) روی زنجیر پلیمری است. هر یک از این رنگسازها خود دارای گروه های نور فعال یا الکترو فعال هستند، به طوری که یک گرادیان جهت دار انرژی چه به صورت افزایشی یا کاهش در زنجیر ایجاد می شود. یک کاونده به ابتدا یا انتهای این زنجیر به طور شیمیایی متصل شده است، لذا این افزایش یا کاهش گرادیان انرژی در زنجیر پلیمری باعث به وجود آمدن نیروی محرکه ای برای جدایی بار خواهد شد.

با اتصال ترکیبات ۱ تا ۴ شکل ۲ به ترتیب روی زنجیر پلیمری مشاهده می شود که یک گرادیان انرژی ترتیبی به وجود می آید. برای مثال، ترکیب ۲ می تواند انرژی را به ترکیب ۳ به صورت مجاز از لحاظ ترمودینامیکی منتقل سازد، ولی این انتقال از نظر ترمودینامیکی به



شکل ۲- ترکیبات مورد استفاده برای اتصال روی زنجیر پلیمر [۶].

اتانول مطلق و خشک شدن در خلاء در 0°C در تاریکی نگهداری شد. برای تهیه کopolymer مورد نظر ترکیبات زیر سنتز شدند [۱۷-۸]: پارابروبنزیل استیرن (۵) ۱۸، ۳۴ دی اتیل ۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین - ۸ متیل پروپنات، ۱۲- سزیم کربوکسیلات (۹) و مس II- ۲- سزیم کربوکسیلات، ۹، ۱۶، ۲۳- تری اتیل کربوکسیلات فتالوسیانین (۱۷) سنتز شدند [۱۷-۸]. چگونگی تهیه این سه ماده به ترتیب در شکل‌های ۳، ۴ و ۵ خلاصه شده است.

دستگاهها

دماهای ذوب به وسیله دستگاه کوفلر - رایخرت تعیین و تصحیحی در مورد آنها انجام نگرفته است. طیفهای IR به وسیله طیف سنج زیر قرمز انتقال فوریه پیکین المر ۶۸۱، طیفهای UV-vis با دستگاه پیکین المر - لاند ۵، طیفهای فلورسانسی به وسیله دستگاه آمینکو نوع XL-۲۰۰، $^1\text{H-NMR}$ ، SPF ۵۰۰ با دستگاه واریان نوع $^{13}\text{C-NMR}$ (۲۰۰/۰۶MHz) و $^{13}\text{C-NMR}$ (۲۰۰/۰۶MHz) با دستگاه واریان نوع XL-۲۰۰ (۵۰/۳۱MHz) اندازه گیری شده است.

نتایج

در این بخش ضمن اشاره به محصولات تراکم و چگونگی تهیه کopolymer فتالوسیانین-مزوپرفیرین-استیرن نتایج حاصل از کروماتوگرافی، روشهای طیف بینی IR، NMR و UV-vis و تجزیه عنصری ارائه می شود.

محصول تراکم ترکیب ۹ با پارابروبنزیل استیرن

به محلول ۲۹mg (۰/۰۳۵mmol) نمک سزیم مزوپرفیرین مونومتیل استر (۹) در DMF (۴ml) سمیر شده با N_2 ، محلول ۶/۷mg (۰/۰۳۵mmol) پارابروبنزیل استیرن در DMF (۴ml) سیر

در این پژوهش موضوع انتقال انرژی در یک سیستم کopolymerی با در نظر گرفتن برهم کنشهای رنگسازها با یکدیگر در فواصل ماکروسکوپی مورد ارزیابی قرار می گیرد. در سیستم مورد بررسی حلقه های فتالوسیانینی و مزوپرفیرینی، که خود گروههای استخلافی معینی دارند، روی یک زنجیر پلیمری به صورت کopolymer با استیرن قرار گرفته اند. بدین ترتیب، استیرن فواصلی بین حلقه های فتالوسیانینی و مزوپرفیرینی در زنجیر پلیمری ایجاد می کند.

تجربی

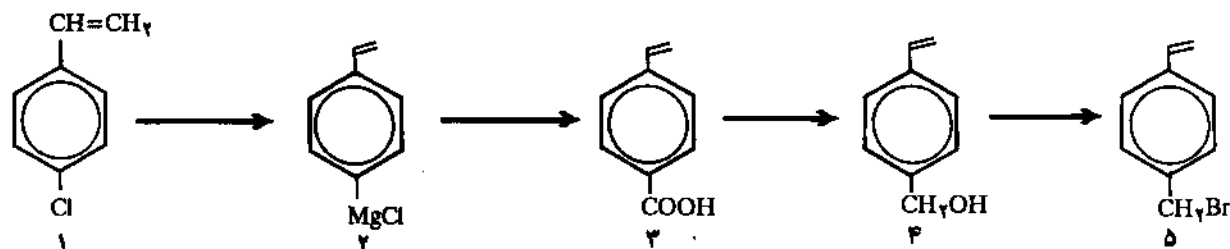
در این قسمت مشخصات مواد مصرفی و دستگاههای مورد استفاده بررسی می شود.

مواد

مواد اولیه برای سنتز فتالوسیانینها، مزوپرفیرینها و پارابروبنزیل استیرن از شرکت آلدریج تهیه شده است. حلالهای مورد استفاده در طیف سنجی از درجه خلوص لازم برخوردار بوده و از شرکت آلدریج تهیه شده اند.

برای فعال کردن فلز منیزیم در واکنش گرینارد مربوط، تراشه های منیزیم که در یک پارچه خشک قرار داشت، به خوبی و به آهستگی با یک چکش سبک کوبیده شد و بلافاصله در این واکنش به کار گرفته شد. پرفیرینها و فتالوسیانینها همگی نور حساس اند، بنابراین بهتر است که تمام واکنشها با استار کامل ظرف آنها صورت گیرند و محصولات واکنش در ظروف قهوه ای رنگ و دور از نور نگهداری شوند. تمام مونومرها نیز با استار کامل و در یخچال برای انجام مراحل بعدی نگهداری شدند. کروماتوگرافی لایه نازک، TLC، به وسیله ورقه های تجارتي شرکت مرک آلمان انجام گرفته است.

آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) پس از تبلور مجدد در



شکل ۳ - مسیر تهیه پارابروبنزیل استیرین: (۱) پاراکلرواستیرین، (۲) پارا وینیل فنیل منیزیم کلرید، (۳) پارا وینیل بنزوئیک اسید، (۴) پارا وینیل بنزیل الکل و (۵) پارابروبنزیل استیرین [۸،۹].

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$, δ ppm):
 ۱۰/۱۰-۱۰ (۴s, ۴H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), ۸/۷-۷/۸ (m, ۴H, Hهای آروماتیک), ۶/۸ - ۶/۶ (۲d, ۱H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), ۵/۸ - ۵/۳ (۲d, ۲H, $-\text{CH}_2$), ۵/۳۶ (s, ۲H, $-\text{COOCH}_2-$), ۴/۴ (t, ۴H, $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_2-$ + $-\text{CH}_2-\text{COOCH}_2$), ۳/۶۷ - ۳/۶۶ (۲s, ۲H, $-\text{OCH}_2$), ۲/۶۴-۲/۶۰ (۴s, ۱۲H, $-\text{CH}_3$), ۳/۲۶ (۱, ۴H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), ۱/۸۶ (t, ۱H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), - ۴/۰ (s, ۲H, NH).

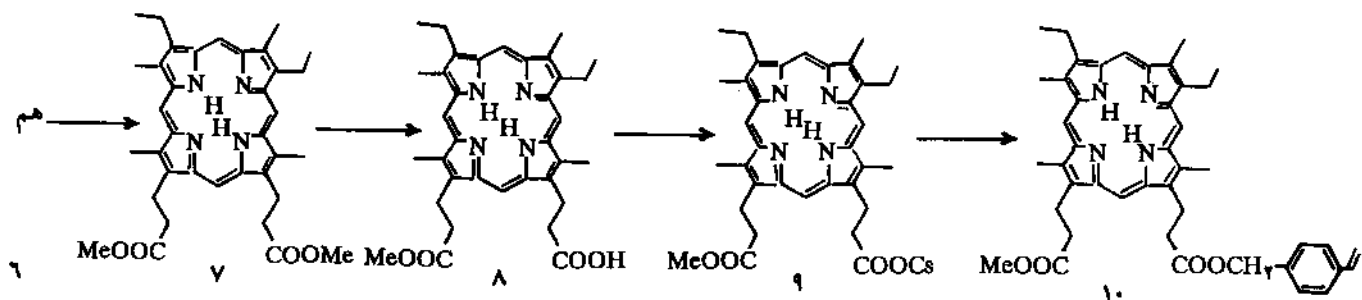
UV-vis (CH $_2$ Cl $_2$), λ_{max} nm(log $_{10}$):
 ۲۲۸ (۴/۳), ۳۹۸ (۵/۶), ۴۹۵ (۲/۵), ۵۳۱ (۳/۱), ۵۶۶ (۳/۴), ۶۲۰ (۲/۷).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$, δ ppm):
 ۱۷۵ (استر C=O), ۱۴۵, ۱۴۴, ۱۴۳, ۱۴۰ (اولفین C), ۱۲۹, ۱۲۸ (اولفین C), ۱۱۸ (C=O مزوپروفیرین + آروماتیک), ۱۳۸, ۱۳۴, ۱۳۱, ۱۲۹ (آروماتیک), ۶۳ ($\phi-\text{C-O}$), ۳۹ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), ۲۴ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), ۲۳/۵ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), ۱۹ ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), ۱۰ ($-\text{CH}_3$).

شده با N $_2$ اضافه شد. در حین آزمایش ظرف واکنش کاملاً استار شده بود و مخلوط به هم زده می شد. بعد از هم زدن مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای معمولی، حلال در دستگاه تبخیر کننده چرخان متصل به یک پمپ قوی خلاء تبخیر شد و به باقیمانده مقداری CH $_2$ Cl $_2$ اضافه و مخلوط حاصل با آب شستشو داده شد و به وسیله MgSO $_4$ خشک گردید.

پس از تبخیر حلال وزن باقیمانده ۱۵mg بود (راندمان ۵۳٪). در کروماتوگراف حاصل از کروماتوگرافی لایه نازک این محصول ۲ لکه (R $_f$: ۰/۸، ۰/۰۲) مشاهده شد (TLC: SiO $_2$ /CH $_2$ Cl $_2$ -MeOH, ۹۰:۱۰). سپس، برای جداسازی اجزای مخلوط از ستون کروماتوگرافی استفاده شد و سرانجام ۱۰mg (۴۰٪) ماده مورد نظر (۱۰) با جداسازی دقیق به دست آمد (R $_f$: ۰/۸) دمای ذوب این نمونه برابر ۱۳۴/۸ C اندازه گیری شد. نتایج طیف بینی IR، NMR، UV-vis به قرار زیر است:

IR (KBr, cm $^{-1}$):
 ۳۳۰۰ (NH), ۲۹۲۰, ۱۷۳۲ (استر C=O), ۱۶۹۶, ۱۶۵۲, ۱۵۸۲.



شکل ۴ - مسیر تهیه مونومر ۱۰: (۶) هم، (۷) دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی متیل پروپونات، (۸) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۹) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۰) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۱) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۲) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۳) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۴) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۵) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۶) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۷) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات، (۱۸) ۱۸، ۳ دی اتیل -۱۷، ۱۳، ۷، ۲- ترامتیل پرفیرین -۱۲، ۸- دی اتیل پروپونات.

نتایج تجزیه عنصری C₄₇H₄₄N₄O₄

محاسبه شده:

C ۷۵/۴۵، H ۶/۵۸، N ۸/۳۸

تجربی:

C ۷۵/۱۲، H ۶/۸۲، N ۸/۰۲

CH₂Cl₂ استخراج گردید. سپس، محلول حاصل با آب شستشو داده شد و با MgSO₄ خشک گردید. پس از تبخیر حلال، باقیمانده به مدت ۴۸ ساعت در دسیکاتور تحت خلاء و روی P₂O₅ خشک شد. بدین ترتیب ۴۵mg (۶۱٪) ماده جامد آبی رنگی به دست آمد (۱۸).

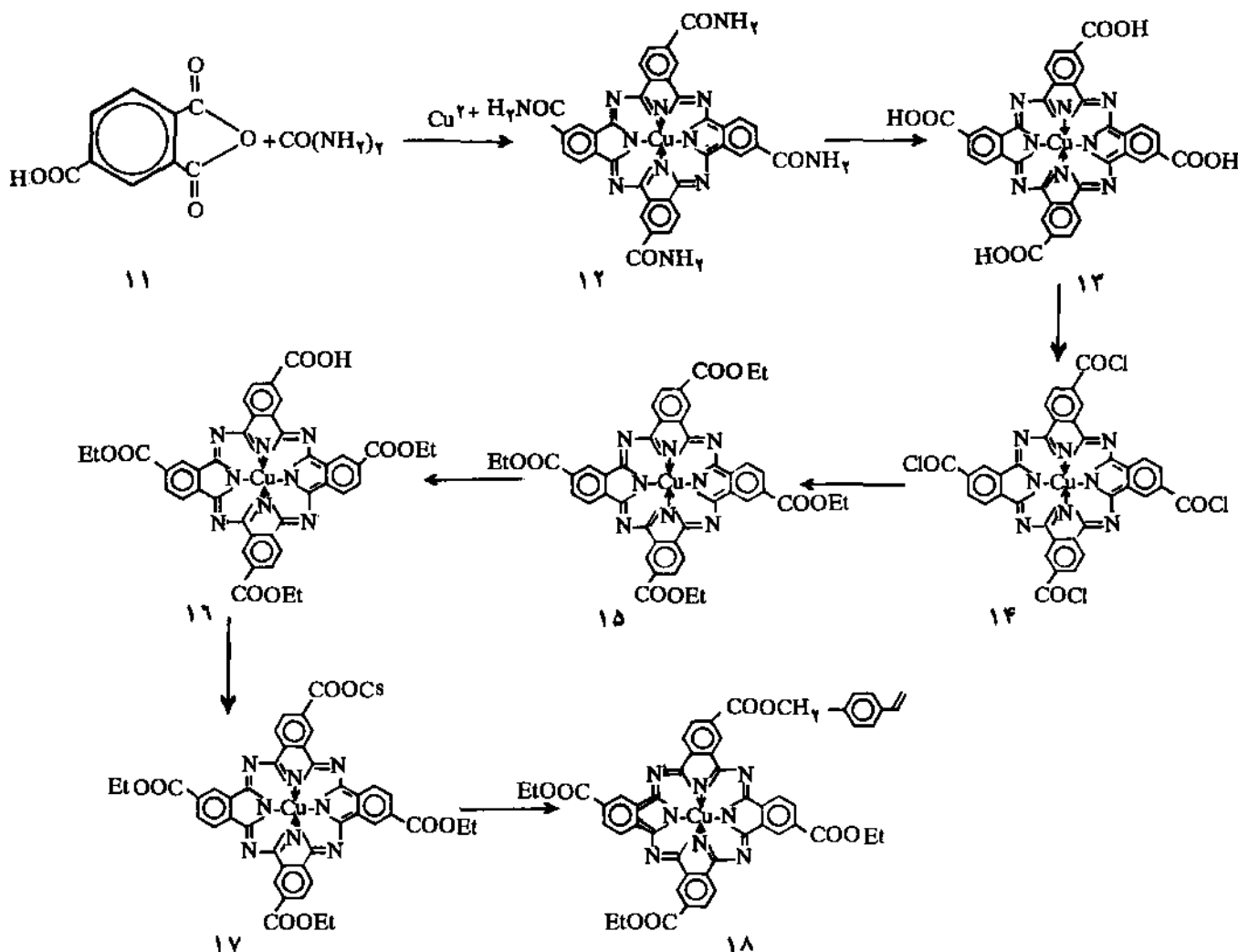
نتایج طیف بینی، UV-vis و تجزیه عنصری به قرار زیر است:

IR (KBr, cm⁻¹):

۲۵۰۰-۲۴۰۰(CH)، ۱۷۳۰ (استر C=O)، ۱۶۴۰، ۱۵۰۵،
۱۴۹۵، ۱۴۰۶، ۱۳۹۵، ۱۳۳۵، ۱۲۵۰، ۱۱۷۰، ۱۱۶۴،
۱۰۹۵، ۱۰۴۰، ۷۵۰.

محصول تراکم ترکیب ۱۷ با پارابومونوزیل استیرین

به محلول ۷۵mg (۰/۷۷ mmol) ترکیب ۱۷ در ۱۰ ml DMF سیر شده با N₄ قطره قطره محلول ۱۳/۶ mg (۰/۷۷ mmol) ترکیب ۱۳ در ۱۰ ml DMF سیر شده با N₄ اضافه شد. در حین آزمایش بالن به وسیله ورق آلومینیم استار شده بود. بعد از هم زدن مخلوط حاصل در دمای معمولی به مدت ۴ ساعت، حلال در دستگاه تبخیر کننده چرخان تبخیر شده و به باقیمانده مقداری آب اضافه شد و محصول به وسیله



شکل ۵- مسیر تهیه مونومر ۱۸: (۱۱) تری میلیتیک انیدرید؛ (۱۲) مس II-تتراکربوکسی آمید فتالوسیانین؛ (۱۳) مس II-تتراکربوکسی فتالوسیانین؛ (۱۴) مس II-فتالوسیانین تترااسید کلرید؛ (۱۵) مس II-فتالوسیانین تترااتیل کربوکسیلات؛ (۱۶) مس II-۲-کربوکسی اسید-۹، ۱۶، ۲۳-تری اتیل کربوکسیلات فتالوسیانین؛ (۱۷) مس II-۲-سزیم کربوکسیلات-۹، ۱۶، ۲۳-تری اتیل کربوکسیلات فتالوسیانین؛ (۱۸) مس II-۲-پارا وینیل کربوکسیلات-۹، ۱۶، ۲۳-تری اتیل کربوکسیلات فتالوسیانین [۱۵].

UV-vis(DMF), $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)$:

۲۳۴ (۴/۳), ۶۸۷ (۵/۲), ۶۱۴ (۴/۳), ۳۴۴ (۴/۲).

نتایج تجزیه عنصری $\text{CuC}_{51}\text{H}_{71}\text{N}_{11}$

محاسبه شده: C ۶۴/۲۸, H ۳/۷۸, N ۱۱/۷۶

تجربی: C ۶۳/۹۰, H ۳/۹۵, N ۱۱/۳۲

تهیه کوبلیم فتالوسیانین - مزوپرفیرین - استیرین

در این روش ۶۶۸ mg (۱mmol) ترکیب ۱۰، ۹۵۳ mg (۱mmol) ترکیب ۱۷ و ۱/۰۴ g (۱۰mmol) استیرین و ۱۰ ml دی کلرومتان در مجاورت ۷mg ماده AIBN در دمای C ۶۰ به مدت ۵ ساعت پلیمر شد. اشاره می شود که بازدارنده استیرین به وسیله محلول سود رقیق شسته شده بود. سپس، مخلوط واکنش به ظرفی دارای ۵۰ ml متانول منتقل شد و کوبلیم آبی آسمانی رنگ حاصل صاف گردید. بعد از تخلیص این کوبلیم با انحلال آن در CH_2Cl_2 و رسوبگیری مجدد در MeOH و خشک کردن در آن C ۵۰، مقدار ۸۰ mg از کوبلیم مورد نظر به دست آمد.

نتایج طیف بینی IR کوبلیم فتالوسیانین - مزوپرفیرین - استیرین به قرار زیر است:

IR (KBr, cm^{-1}):

۱۶۰۲, (پلی استیرین) ۱۶۷۲, ۱۷۳۰ (C=O), ۲۳۵۰-۲۴۰۰ (CH), ۱۵۱۰, ۱۳۳۵, ۱۲۵۰, ۱۰۸۸, ۷۵۹, ۶۷۱.

با توجه به مقدماتی بودن این مطالعه و مقدار فوق العاده کم کوبلیم حاصل، هیچ گونه اقدامی برای شناسایی بیشتر ساختار کوبلیم بجز طیف بینی IR به عمل نیامد.

بحث و نتیجه گیری

پارابروموبنزیل استیرین (۵) به سادگی تهیه نمی شود و راندمان واکنشهای گرینبارد، کربونیل دار کردن، کاهش و برم دار کردن مربوط به مراتب کمتر از مقادیری است که در مراجع آمده است [۸، ۹]. راندمان کلی تهیه این ماده در حدود ۱۲٪ است. از واکنش برم دار کردن مقدار کمی پلیمر نیز به دست می آید که در تقطیر محصول ناخالص حذف می شود. سنتز مزوپرفیرینها و فتالوسیانینهای مورد نظر مطابق با روشهای گزارش شده میسر شد. مزوپرفیرینها از هم (heme) تجارتی مطابق مسیر شکل ۴ سنتز شدند. ابتدا هم در یک واکنش فلز زدایی و در عین حال سیر شدگی با استفاده از فرمیک اسید و $\text{H}_2\text{P}/\text{PdO}$ در دمای C ۱۲۰ به مزوپرفیرین تبدیل شد. سپس با استری کردن محصول، مزوپرفیرین

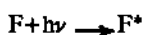
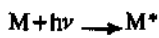
دی متیل استر ۷ به دست آمد که این استر در اثر یک واکنش آبکافت اختصاصی به مزوپرفیرین ۸ تبدیل شد. آن گاه، از ترکیب این ماده با سزیم کربنات در DMF مزوپرفیرین ۹ به دست آمد [۱۸]. مزوپرفیرین مونومتیل استر ۹ مطابق روش سنتزی که به آن اشاره شد در یک واکنش با پارابروموبنزیل استیرین به مونومر ۱۰ تبدیل شد.

همان طور که شکل ۵ نشان می دهد، سنتز فتالوسیانینهای فلزی نیز از تری میلیتیک انیدرید ۱۱ میسر شد. تترآمید ۱۲ پس از خالص سازی به تترآسید ۱۳ تبدیل شد که راندمان واکنش کم بود. در اثر واکنش ماده اخیر با SOCl_2 در اتمسفر N_2 تترآسید کلرید ۱۴ به دست آمد. آن گاه، محصول به وسیله الکل اتیلیک مطلق و پیریدین خشک شد و به تتر استر ۱۵ مبدل گشت. تهیه فتالوسیانین ۱۶ به وسیله یک واکنش آبکافت اختصاصی با به کارگیری مقدار معینی محلول KOH در اتانول میسر گردید که در مرحله بعد به نمک سزیم فتالوسیانین ۱۷ تبدیل شد [۱۵]. از واکنش ترکیب ۱۷ با پارابروموبنزیل استیرین، مطابق روش سنتز ارائه شده در مقاله، مونومر ۱۸ به دست آمد.

موضوع مهم در این مجموعه از سنترها، انحلال پذیری کم مواد واسطه در حلالهای آلی است. قابل توجه است که پرفیرینها از انحلال پذیری بیشتری در مقایسه با فتالوسیانینها در حلالهای معمولی آلی برخوردارند. انحلال پذیری فتالوسیانینها بعد از استری شدن ترکیب ۱۴ افزایش می یابد و ترکیبات مونومری ۱۰ و ۱۸ هر دو انحلال پذیری خوبی دارند.

نور شیمی و انتقال انرژی در کوبلیم

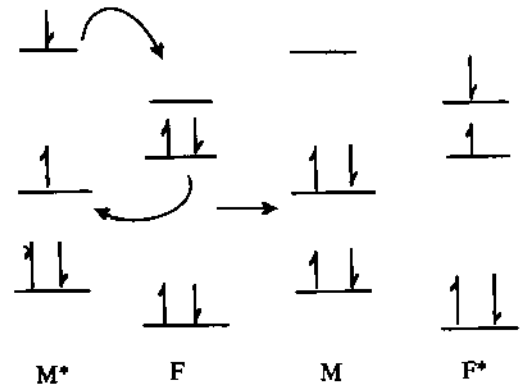
برای ایجاد فاصله بین رنگسازهای فتالوسیانین و مزوپرفیرین در زنجیر پلیمری نسبت مولی ۱۰:۱:۱ فتالوسیانین فلزی، مزوپرفیرین و استیرین از راه آزمون و خطا انتخاب و مشخص شد که میزان برهم کنش بین رنگسازهای فتالوسیانین و مزوپرفیرین در طول زنجیر به آن اندازه است که انرژی به طور کامل از مزوپرفیرین به فتالوسیانین منتقل می شود. اگر علامت دهنده انرژی (مزوپرفیرین) و F علامت پذیرنده انرژی (فتالوسیانین) باشد، خواهیم داشت:



در این معادلات * علامت برانگیخته شدن الکترون در اثر گرفتن انرژی و انتقال آن به مدارهای بالاتر است. با در نظر گرفتن نمودار ترازهای انرژی در شکل ۶ چگونگی انتقال الکترون از مزوپرفیرین به

دومین حالت یکتایی ناشی می‌شوند. در همین تصویر طیف نشری فلوروسانی کوپلیمر سنتز شده در CH_2Cl_2 سیر شده با آرگون برای مقایسه ارائه شده است. نوار Q مزوپرفیرین در طیف UV-vis در 538nm جذب دارد و از این رو طیف فلوروسانی کوپلیمر از طول موج برانگیختگی 300nm به ثبت رسید و طول موج نشر 538nm ، یعنی همان طول موج Q، انتخاب شد.

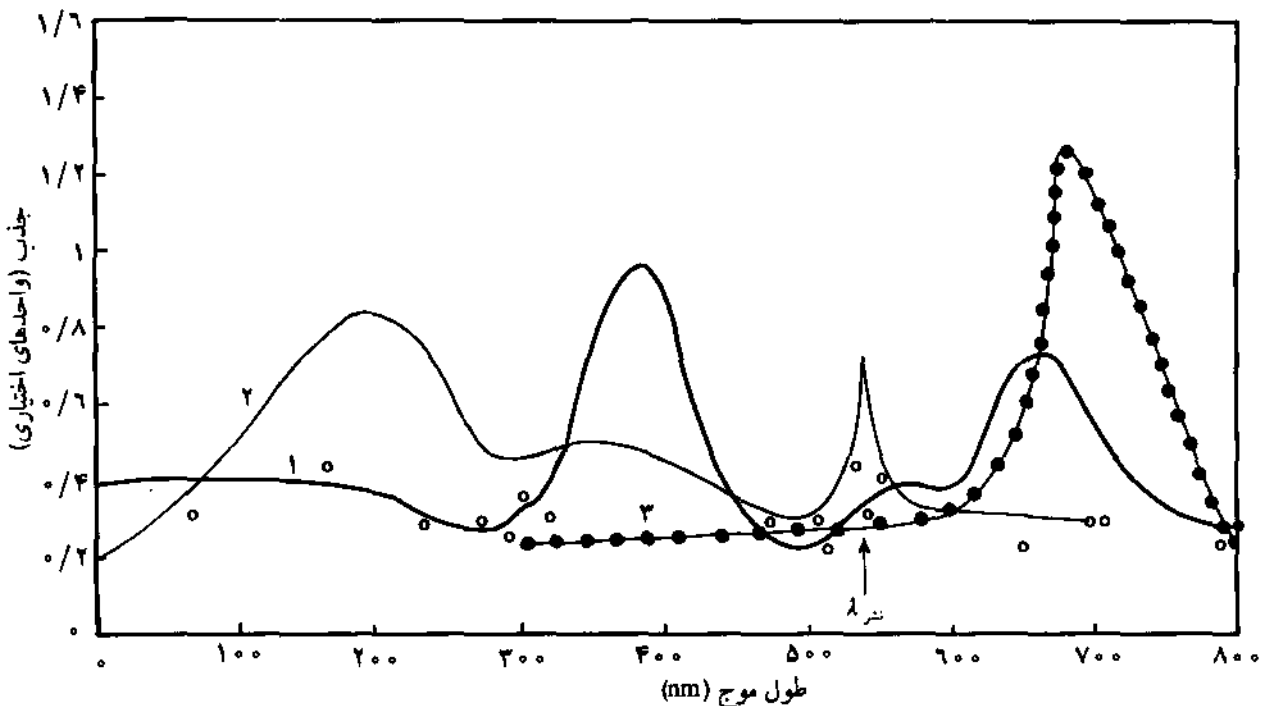
در طیف نشری فلوروسانی به خوبی مشاهده می‌شود که نوار Q مزوپرفیرین تقریباً به طور کامل حذف می‌شود و به سطح زیر منحنی نوار Q فتالوسیانین، که پذیرنده انرژی است، مقدار زیادی اضافه می‌گردد. به عبارت دیگر، برهم‌کنشهای رنگساز-رنگساز در زنجیر پلیمری با غلظت نسبی $10:1:1$ مونومرها به آن اندازه است که با وجود حداکثر 10 حلقه بتزنی متعلق به استیرین در این کوپلیمر، الکترون می‌تواند از مزوپرفیرین به فتالوسیانین انتقال یابد و در نتیجه انرژی در فواصل ماکروسکوپی این زنجیر منتقل شود. مسئله مهم دیگری که در مورد این کوپلیمر مطرح می‌شود نقش فتالوسیانین سنتز شده به عنوان یک فرونشاندنده خوب است که در این زمینه تاکنون تحقیقات گسترده‌ای انجام شده است. چشم‌انداز تحقیقات گزارش شده در این مقاله افزایش غلظت استیرین در کوپلیمر برای جداسازی هرچه بیشتر حلقه مزوپرفیرین و فتالوسیانین و یافتن ماکسیمم فاصله‌ای است که در آن انتقال انرژی به طور کامل میسر می‌شود.



شکل ۶ - نمودار ترازهای انرژی نشان دهنده مراحل مبادله الکترون در اثر انتقال انرژی از مزوپرفیرین به فتالوسیانین.

فتالوسیانین مشخص می‌شود.

طیفهای UV-vis مزوپرفیرین مونومیل استر ۹ و ترکیب ۱۷ به عنوان مولکولهای کوچک در CH_2Cl_2 در شکل ۷ نشان داده شده است. در این طیف دو دسته نوار مشاهده می‌شود، یکی مربوط به نوارهای Q دو نوع مولکول و دیگری نوارهای B یا S (Soret) مولکولهای مزبور است. نوارهای نوع اول از انتقال $\pi-\pi^*$ (از حالت پایه به اولین حالت برانگیخته یکتایی) و دومین نوع نوارها از انتقال بار به



شکل ۷ - طیفهای جذبی (○) مولکولهای مزوپرفیرینی (۱) و فتالوسیانینی (۲) و طیف نشری فلوروسانی (●) کوپلیمر سنتز شده در CH_2Cl_2 سیر شده با آرگون (۳)، غلظت تمام مواد 10^{-6}M ($4/0 \pm 0/4$) بوده است.

قدردانی

بدین وسیله از مسئولان محترم وزارت فرهنگ و آموزش عالی در فراهم آوردن تسهیلات لازم برای انجام این تحقیقات در فرصت مطالعاتی قدردانی می‌شود.

مراجع

- 1986.
- 8 Leebrick J.R. and Ramsden H.E., *J. Org. Chem.*, **23**, 935, 1958.
- 9 Jerina D.M. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5163, 1964.
- 10 Gaughey W.S. et al., *J. Org. Chem.*, **34**, 2631, 1966.
- 11 Wittenberg J., *J. Biol. Chem.*, **185**, 103, 1950.
- 12 Corwin A.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2473, 1946.
- 13 Granick S., *J. Biol. Chem.*, **172**, 717, 1988.
- 14 Blankaert N., *Biochem. J.*, **185**, 115, 1980.
- 15 Moser F.H. and Thomas A.H., *The Phthalocyanines, I-II*, CRC Press, 1983.
- 16 Shirai H. et al., *Makromol. Chem.*, **181**, 575, 1980.
- 17 Shirai H. et al., *ibid.*, 889-895, 1977.
- 18 Smith K.M., *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, 1975.
- 1 Fox, M.A. and Chanon M. (Eds.), *Photoinduced Electron Transfer*, Elsevier, Amsterdam, A-D, 1989.
- 2 Fox M.A., *Adv. Photochem.*, **13**, 237, 1986.
- 3 Fox M.A., *Top. Curr. Chem.*, **159**, 68, 1991.
- 4 Hopfield J.J., Onuchic J.N. and Beratan D.N.; *Science*; **241**; 817; 1988.
- 5 Fox M.A. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1191, 1984.
- 6 Fox M.A., *Acc. Chem. Res.*, **25**, 569-574, 1992.
- 7 Maillard P. et al; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; 1239;

بقیه از صفحه ۱۵

مطالعات وسیع تودوس روی پلیمرشدن رادیکالی باعث توسعه نظریه رادیکالهای داغ شد (۱۹۶۱ تا ۱۹۶۳) که نظریه عمومی واکنشهای زنجیری است و مفهوم ماده و زنجیرهای انرژی را در نظریه واحدی با هم تلفیق می‌کند. امروزه این نظریه در زمینه واکنشهای رادیکالی، کلاسیک به حساب می‌آید. فرانک تودوس در سال ۱۹۶۳ و ۱۹۶۵ با حمایت مالی نمایندگی انرژی اتمی در آزمایشگاههای استاد ماگات و شاپیرو در فرانسه مشغول کار شد، در سال ۱۹۶۸ با استاد کرن در مایتر آلمان مشغول تحقیق شد و در ۱۹۶۹ به عنوان رئیس هیئت اجرایی همه توان خود را وقف سازماندهی سمپوزیوم آیوپاک در زمینه درشت مولکولها در بوداپست کرد.

در سال ۱۹۷۳ ریاست بخش تکنولوژی شیمیایی در دانشگاه لوراند و بوداپست به تودوس پیشنهاد و مورد پذیرش وی واقع شد و در این سمت جدید به عنوان استاد دانشگاه فعالیت‌های جدیدی را در تدریس و تحقیق به عهده گرفت.

تودوس انتشارات علمی زیادی داشت که ۴۷۵ مقاله، چندین کتاب و ۲۹ اختراع ثبت شده از آن جمله‌اند. یکی از مهمترین کارهای تودوس که با همکاری تیپورکلن انجام گرفت، تعیین ثابتهای کوپلیمرشدن یا نسبت‌های واکنش پذیری بود که در تعیین ترکیب درصد کوپلیمر مفید است. این دستورکار که نخستین بار در سال ۱۹۷۴ ارائه شد، تعیین دقیق پارامترها را از راه آمار - ریاضیات و به وسیله فنون ترسیمی خطی آسان می‌کند. امروزه این روش که به معادله کلن - تودوس معروف است روشی استاندارد برای تعیین نسبت‌های واکنش پذیری در کوپلیمرشدنهاست. تودوس در تحقیقات روی تخریب و پایداری پلیمرها، تهیه پلیمرهای دو سر عاملدار هم پراکنش به وسیله فرایندهای رادیکال آزاد و پلیمرشدن کاتیونی و کوپلیمرشدن و پیشرفت این زمینه‌ها نقش کلیدی داشته است. تودوس طی دو دهه گذشته فعالیت‌های خود را گسترش داده و در زمینه‌های پژوهشی جدید، از جمله مطالعه پلیمرهای طبیعی و مشتقات آنها و نیز بررسی پیش‌داروهای پلیمری، متمرکز کرده است.

فرانک تودوس طی سی سال گذشته در سرتاسر جهان از جمله اروپا، آمریکا و ژاپن روی موضوعات مهم علمی و صنعتی در زمینه علوم پلیمر سخنرانی کرده است. سفرهای متعدد تودوس بیشتر به علت تسلط وی به زبانهای مختلف روسی، انگلیسی، فرانسوی و آلمانی است. تودوس تاکنون موفق به دریافت جوایز ملی و بین‌المللی متعددی شده است و همچنین عضویت هیئت تحریریه مجلات علمی متعدد در زمینه علوم پلیمر را به عهده دارد.

POLYMER NEWS, Vol. 19, NO. 8