جمهورية العراق
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة ذي قار \ كلية العلوم
قسم الكيمياء

# دراسة الخصائص الضوئية الفيزيائية والكيميائية لبعض معقدات الفثالوسيانين الجديدة

رسالة مقدمة إلى
كلية العلوم – جامعة ذي قار
وهي جزء من متطلبات نيل درجة ماجستير في
علوم الكيمياء

من قبل الطالب
عقيل قاسم كريم
بكالوريوس (2007)
بإشراف
أ.د. ساهر عبد الرضا علي
أ.م.د. صفاء حسين علي

1444 هـ - 2022 م

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قَالُوا سُبْحَانَكَ لَا عِلْمَ لَنَا إِلَّا مَا

عَلَّمْتَنَا إِنَّكَ أَنْتَ الْعَلِيمُ الْحَكِيمُ

صدق الله العلي العظيم

سورة البقرة ، الآية (32)

高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
SCI收录期刊 ISSN 0251-0790

## Acceptance Letter

**Manuscript ID : CJCU 0126**
**Submission: June, 2022**
**Received: June, 2022**
**Revised: June, 2022**
**Acceptance: July, 2022**

Dear Authors;

**Aqeel Qasim Kareem [1], Saher A. Ali Al-shamkhawy [2], Safaa H. Ali [3]**

[1] **Corresponding author** , University of Thi-Qar, College of Science, Chemistry Department, Iraq, E-mail: aqeel707606@gmail.com

[2] University of Thi-Qar, College of Science, 1Department of Chemistry, Iraq, E-mail: sahir_21211@yahoo.com

[3] University of Thi-Qar, College of Veterinary Medicine, Department of Physiological and Chemistry, Iraq, E-mail: safaa.ali@utq.edu.iq

We would like to inform you that your manuscript ID CJCU 0126; entitled as "**Syntheses and spectral properties of Zn and Cu complexes with tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) phthalocyanine**" has been accepted for publication in Chemical Journal of Chinese Universities.

Thanks for submission of your work with us.

Regards

Editor-in-Chief
**Jihong YU**
**Jilin University- China**

## اقرار الاستاذ المشرف

**اقر بأن اعداد الرسالة الموسومة ((دراسة الخصائص الضوئية الفيزيائية والكيميائية لبعض معقدات الفثالوسيانين الجديدة)) قد تم تحت اشرافي في مختبرات قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة ذي قار وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء.**

التوقيع :

الاسم : أ. د. ساهر عبد الرضا علي

المرتبة العلمية : أستاذ

العنوان : جامعة ذي قار/ كلية العلوم

التاريخ : / / 2022

التوقيع :

الاسم : أ. م. د. صفاء حسين علي

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ذي قار/ كلية الطب البيطري

التاريخ : / / 2022

## توصية رئيس قسم الكيمياء المحترم

**استنادا إلى توصية الاستاذ المشرف أحيل هذه الرسالة إلى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها.**

**التوقيع :**

الاسم : أ. م. د. محمد عبد الرضا عطوف

المرتبة العلمية : أستاذ مساعد

العنوان : جامعة ذي قار/ كلية العلوم

التاريخ : / / 2022

**مصادقة عمادة كلية العلوم**

بناء على الصلاحيات المخولة لدينا نصادق على ما جاء في قرار لجنة المناقشة.

**التوقيع :**

الاسم : أ.م.د. هيثم عبد الامير ميناس

المرتبة العلمية : استاذ مساعد

التاريخ : / / 2022

# شكر وتقدير

بعد شكر الله الذي لا يبلغ مدحته القائلون ولايحصي فضله العادون ولايؤدي حقه المجتهدون، الذي أمتنع عن البصير فلا عين من لم يره تنكره ولاقلب من أثبته يبصره .

يسرني أن أتقدم بخالص الشكر والإمتنان إلى الأستاذ المشرف أ.د. ساهر عبد الرضا علي لإقتراحه مشروع البحث إذ لم يكن المشروع ليبصر النور لولا جهوده الحثيثة ومتابعته الدائمة وتشجيعه المستمر للوصول إلى ما هو أسمى وأكمل فلهُ مني جزيل الشكر والتقدير.

وبكل احترام أقدم شكري إلى الأستاذ المشرف أ.م.د. صفاء حسين علي الذي منحني الكثير من وقته وجهده وما قدمه لي من توجيهات سديدة ونصائح قيمة طيلة مدة الدراسة والبحث سائل العلي القدير ان يوفقه دوما لخدمة العلم وطلابه.

كما يسرني ان اشكر عمادة كلية العلوم ورئاسة قسم الكيمياء لتوفير مستلزمات البحث و إلى الذين حملوا أقدس رسالة في الحياة إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة أساتذتي الأفاضل. والى امين مخزن المواد الكيمياوية الاستاذ عباس و أسمى آيات الشكر والعرفان أسجلها إلى من تحلوا بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء أصدقائي وبالأخص طلبة الدراسات العليا .

مسك الختام أدوِّن كل حبي وإعتزازي الى عائلتي الكريمة لما تحملته من صبر ومشاق وإلى كل من أمدني بالدعاء جزى الله الجميع خير الجزاء.

والله ولي التوفيق ...

عقيل

# الإهداء

إلى من أذهب الله عنهم الرجس وطهرهم تطهيرا محمد وآل بيته الطيبين الطاهرين ..

إلى الشمس التي أضاءت لي الطريق في عهد الظلمة ، إلى السماء التي أمطرت وأغدقت في زمن الجفاف والظمأ ، إلى الجبل الذي لم يهتز وكان شموخاً وكبرياء ، إلى من كان ولم يزل معلمي عند جهلي ... وقدوتي عند ضياعي ... وضيائي في عتمتي .

(والدي الحبيب)

إلى الروح وبعد الروح ليس لي بقاء ، إلى معلمتي وأول المعلمات ، مدرستي وأول الطيبات ، إلى من أمر بطاعتها خالق السموات ، وقال فيها رسول الرحمة " الجنة تحت إقدام الأمهات "، إلى منبع التضحية وبحر الحنان وحضن الأمان .

(أمي الحنونة)

إلى ورود تزين بساتيني ، ورياحين تعطر وديانيي، الى عائلتي الصغيرة و الازهار التي لونت حياتي فنذرتها من اجلهم.

(زوجتي و اولادي)

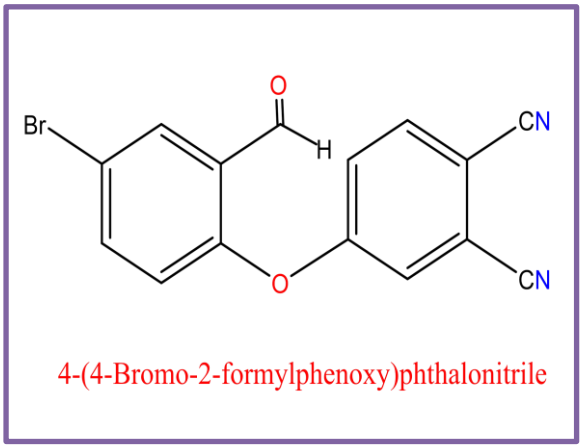
إلى سندي وفرساني وقوتي وتيجاني ، من تعشق رؤيتهم عيني ، وتغرم أصواتهم إذني ، وتسعد بلقائهم جوارحي ، وتطمئن بهم نفسي ، إلى أحلى الكلمات واصدق المشاعر وأجمل الصور .

(أخوتي)

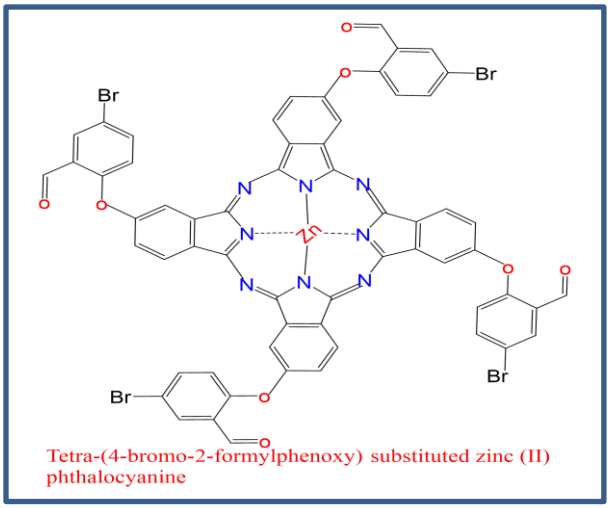
هذا جزء من الوفاء لكم ...

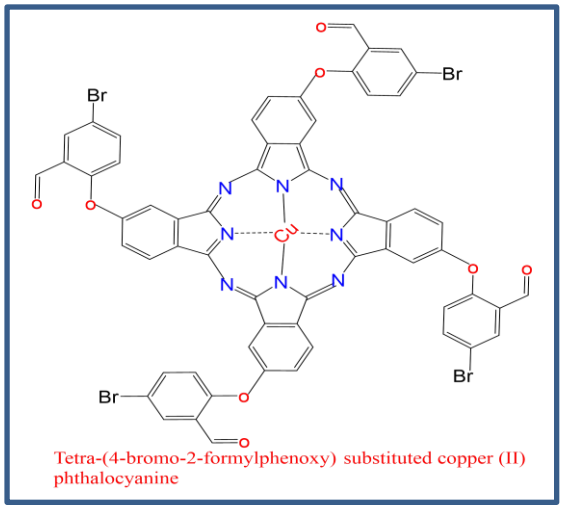
# Abstract الخلاصة

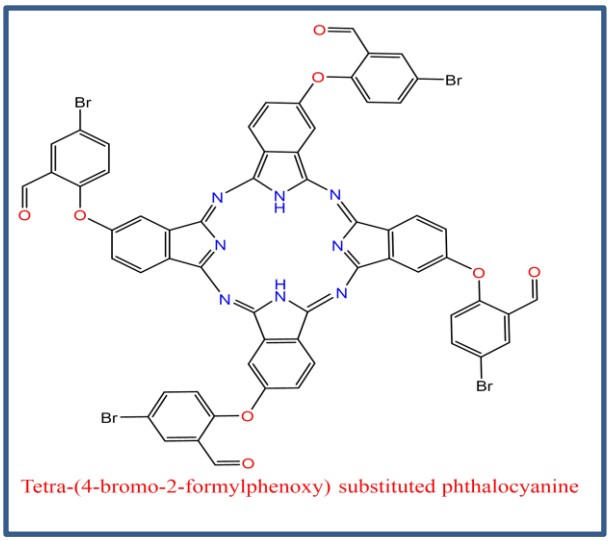
تضمنت الدراسة تحضير ودراسة ليكاند واحد واربعة مركبات فثالوسيانين وكما موضحة ادناه:

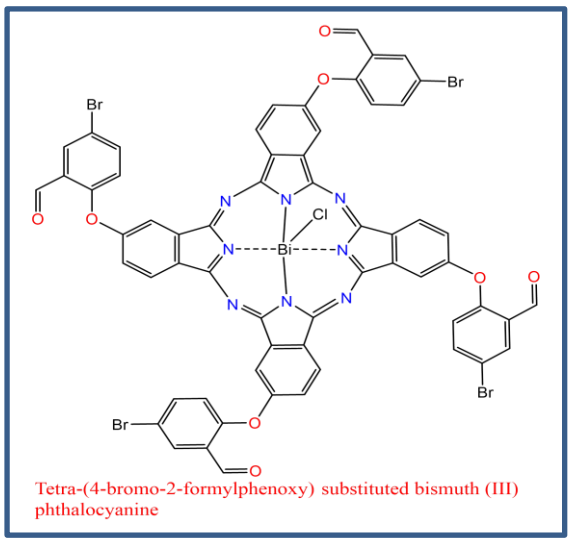


4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile


Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted zinc (II) phthalocyanine


Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted copper (II) phthalocyanine


Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted phthalocyanine


Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted bismuth (III) phthalocyanine

تقدم هذه الدراسة وصفاً دقيقاً لتحضير بعض معقدات الفثالوسيانين الجديدة رباعية التعويض لعناصر [Zn(II) وBi(III) وCu(II) والفثالوسيانين الحر].

المعوضة بمجاميع [4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile] تم تشخيص هذه المعقدات بعدة طرق طيفية مثل قياس التحليل الطيفي بالرنين النوي المغناطيسي ( Nuclear magnetic resonance spectroscopy)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (Infrared spectroscopy)، وتقنيات الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي (visible spectrophotometric Ultraviolet).

تمت دراسة خصائص التجميع (Aggregation) للفثالوسيانين الناتجة بتراكيز مختلفة تتراوح بين ( $2\times10^{-6}$ الى $10\times10^{-6}$) مولاري في عدة مذيبات عضوية مختلفة.

في هذه الدراسة، كان التحول الباثوكرومي للنطاق Q اعتمادا على نوع المذيب بالنسبة لمعقد [ZnPc] في الترتيب التصاعدي التالي (THF< DMF< DMSO < $H_2SO_4$) ، وبالنسبة لمعقد [CuPc] كان (THF< DMSO< DMF< $CHCl_3$ < $H_2SO_4$) على التوالي. كذلك تم إجراء التوصيف الفيزيائي الضوئي (الفلورة) للمركبات الناتجة وقياس اطياف الامتصاص والانبعاث والاثارة. وقياس امكانية تحرير الاوكسجين المفرد في مذيب DMSO لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] والفثالوسيانين الحر $H_2Pc$ المحضرين في هذه الدراسة.

# المحتويات


| | المحتويات |
|---|---|
| | الخلاصة |
| | فهرست المحتويات |
| | فهرست الجداول |
| | فهرست الاشكال |
| | فهرست المعادلات |
| | المختصرات و الرموز |

| الرقم | الفصل الاول | الصفحة |
|---|---|---|
| 1-1 | المقدمة Introduction | 1 |
| 1-2 | نبذة تاريخية brief history | 2 |
| 1-3 | التركيب الجزيئي للفثالوسيانين Molecular structure of phthalocyanine | 3 |
| 1-4 | طرق تحضير مركبات الفثالوسيانين Preparation of phthalocyanine compounds | 5 |
| 1-5 | انواع مركبات الفثالوسيانين Types of phthalocyanine compounds | 7 |
| 1-5-1 | الفثالوسيانين احادي الجزيئة (Monomeric phthalocyanine) | 7 |
| 1-5-2 | الفثالوسيانين ثنائي الجزيئة (Dimeric phthalocyanine) | 7 |
| 1-5-3 | الفثالوسيانين الجسري متعدد الجزيئات (Bridged phthalocyanine polymer) | 8 |
| 1-5-4 | بوليمر الفثالوسيانين ذو الارتباط الجانبي (Eka-linked phthalocyanine polymer) | 8 |
| 1-6 | أشباه الفثالوسيانين Azaphthalocyanine | 9 |
| 1-7 | الخواص العامة للفثالوسيانين وأشباه الفثالوسيانين<br>Properties of phthalocyanines and azaphthalocyanines | 11 |
| 1-7-1 | اللون Colour | 11 |
| 1-7-2 | التجمع Aggregation | 11 |

| | | |
|---|---|---|
| 1-7-3 | الذوبانية Solubility | 13 |
| 1-7-4 | الأستقرارية Stability | 15 |
| 1-7-5 | الخواص الكهربائية Electrical properties | 15 |
| 1-7-6 | الفعالية البصرية للفثالوسيانين Optically active phthalocyanines | 17 |
| 1-8 | الخصائص الطيفية لمركبات الفثالوسيانين ونظائرها<br>Spectral properties of phthalocyanines and azaphthalocyanines | 19 |
| 1-9 | التشويب Doping | 22 |
| 1-10 | تطبيقات مركبات الفثالوسيانين Applications of phthalocyanines componds | 23 |
| 1-10-1 | الاستخدامات الطبية Medical uses | 24 |
| 1-10-2 | الاستخدامات غير الطبية Non-medical uses | 25 |
| 1-11 | الهدف من الدراسة The aim of the study | 26 |
| الرقم | الفصل الثاني | الصفحة |
| 2-1 | المواد الكيميائية: Materials Chemical | 27 |
| 2-2 | الأجهزة المستخدمة | 28 |
| 2-2-1 | ميزان حساس (Sensitive balance) | 28 |
| 2-2-2 | فرن كهربائي (Oven ) | 28 |
| 2-2-3 | جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء (IR Spectrophotometer) | 28 |
| 2-2-4 | جهاز الرنين النووي المغناطيسي للبروتون (H1-NMR Spectrophotometer) | 28 |
| 2-2-5 | جهاز مطيافية المنطقة المرئية-فوق البنفسجية UV-Visible spectrometer | 28 |
| 2-2-6 | جهاز Hot plat | 28 |
| 2-2-7 | جهاز قياس الفلورة Fluo time 300 | 28 |

| | | |
|---|---|---|
| 2-2-8 | جهاز قياس درجة الانصهار (Melting point apparatus) | 29 |
| 2-3 | تحضير ليكند الفثالونتريل Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) phthalonitrile | 30 |
| 2-4 | تحضير مركبات الفثالوسيانين Preparation of phthalocyanine compounds | 31 |
| 2-4-1 | تحضير فثالوسيانين النحاس<br>Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted copper (II) phthalocyanine | 31 |
| 2-4-2 | تحضير فثالوسيانين الخارصين<br>Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted zinc (II) phthalocyanine | 32 |
| 2-4-3 | تحضير فثالوسيانين البزموث<br>Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted bismuth (III) phthalocyanine | 33 |
| 2-4-4 | تحضير الفثالوسيانين الحر<br>Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted phthalocyanine | 34 |
| 2-5 | تحضير محاليل مختلفة التركيز لغرض قياسات الامتصاصية والفلورة | 35 |
| الرقم | الفصل الثالث | الصفحة |
| 3-1 | اطياف الاشعة تحت الحمراء I.R Spectroscopy | 38 |
| 3-1-1 | اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الفثالونتريل المحضر<br>IR Spectra of the prepared tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) phthalonitrile | 38 |
| 3-1-2 | اطياف الاشعة تحت الحمراء لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة<br>IR Spectra of the prepared phthalocyanine complexes | 39 |
| 3-2 | طيف الكتلة لمركب الفثالونتريل | 45 |
| 3-3 | أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^{1}$H- NMR | 48 |
| 3-3-1 | أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمركب الفثالونتريل<br>Proton magnetic nuclear resonance spectrum for compound phthalonitrile | 48 |
| 3-3-2 | أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمركبات الفثالوسيانين<br>Proton magnetic nuclear resonance spectrum for compounds phthalocyanine | 50 |
| 3-4 | أطياف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون $^{13}$C- NMR | 54 |

| | | |
|---|---|---|
| 3-4-1 | طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لليكاند الفثالونتريل<br>Carbon magnetic nuclear resonance spectrum for compound phthalonitrile | 54 |
| 3-4-2 | طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمركبات الفثالوسيانين<br>Carbon magnetic nuclear resonance spectrum for compounds phthalocyanine | 54 |
| 3-5 | دراسة الخواص الضوئية لمركبات الفثالوسيانين<br>Study of the light properties of Phthalocyanine compounds | 60 |
| 3-5-1 | دراسة علاقة التركيز مع الأمتصاصية والطول الموجي<br>Study of the Relationship of Concentration with Absorbance and Wavelength | 60 |
| 3-5-2 | التجمع Aggregation | 62 |
| 3-5-3 | قياس الفلورة Fluorescence measurement | 77 |
| 3-5-4 | قياس تحرير الاوكسجين المنفرد Measuring the editing of singlet oxygen | 79 |
| | Conclusions | |
| | Recommendations for Future Works | |
| | References | |


# فهرست الجداول


| الرقم | الجداول | الصفحة |
|---|---|---|
| (2-1) | المواد الكيميائية المستخدمة | 27 |
| (2-2) | التراكيب الكيميائية والصفات الفيزيائية لمركبات المحضرة | 35 |
| (2-3) | الصيغ التركيبية والجزيئة للمركبات المحضرة | 36 |
| (2-4) | يوضح ذوبانية المركبات المحضرة | 38 |
| (3-1) | يبين اهم حزم IR للمجاميع الفعالة في الليكاند المحضر | 39 |
| (3-2) | أهم الحزم لأطياف تحت الحمراء لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة | 45 |
| (3-3) | يبين شدة الامتصاص والطول الموجي لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة باستخدام مذيبات مختلفة وتراكيز مختلفة | 61 |

# فهرست الاشكال


| الرقم | الاشكال | الصفحة |
|---|---|---|
| (1-1) | (a) نظام 18- π الكترون للفثالوسيانين (b) تركيب الوحدة الايزواندولية | 2 |
| (1-2) | تراكيب (a) الفثالوسيانين الحر و (b) البورفينات و (c) الفثالوسيانين الفلزي | 3 |
| (1-3) | يوضح تراكيب المركبات Supper phthalocyanine، Sub phthalocyanine | 4 |
| (1-4) | يوضح تراكيب المركبات (a)Anthracenocyanine (b) Nathalocyanine | 4 |
| (1-5) | يوضح اصناف مركبات الفثالوسيانين ثنائي الجزيئة | 8 |
| (1-6) | يوضح اصناف مركبات الفثالوسيانين (a) بوليمر الفثالوسيانين ذو الارتباط الجانبي و ( b) الفثالوسيانين الجسري متعدد الجزيئات | 9 |
| (1-7) | البورفرازين رباعي البايرازين | 10 |
| (1-8) | b ) (6,7-TQP) a) 2,3-TQP | 11 |
| (1-9) | تأثير المذيبات على قمة Q | 12 |
| (1-10) | ارتباط البيريدين بجزيئة الفثالوسيانين | 13 |
| (1-11) | بعض المعوضات الطرفية لجزيئة الفثالوسيانين | 15 |
| (1-12) | (1) تم تصنيعه لأول مرة في عام (1988)، وهو أول فثالوسيانين دائري لدينا، (2 و3) تم تصنيعها في عام (1993)، وهما نوعان من الفثالوسيانين المرتبط بثنائي أفثيل النشط بصرياً، (4) الفثالوسيانين المستخدمة لتوضيح آلية توليد الأقراص المضغوطة في عام (1999). | 18 |
| (1-13) | طيف الامتصاص الالكتروني PcZn مذاب في DMF | 19 |
| (1-14) | يمثل حالات الألكترون في الجزيئة والأنتقالات الألكترونية بين المستوى المثار والمستقر. | 20 |
| (1-15) | أطياف الامتصاص والانبعاث والاثارة | 21 |
| (1-16) | الوظائف النموذجية للفثالوسيانين واشباه الفثالوسيانين. | 24 |
| (3-1) | طيف IR للمركب (**1**) Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) phthalonitrile | 40 |
| (3-2) | طيف IR للمعقد (**2**) PcCu(II) | 41 |
| (3-3) | طيف IR للمعقد (**3**) PcZn(II) | 42 |
| (3-4) | طيف IR للمعقد (**4**) PcBi(III) | 43 |

| | | |
|---|---|---|
| (3-5) | طيف IR لمركب ($PcH_2$) (**5**) | 44 |
| (3-6) | طيف الكتلة لليكاند الفثالونتريل (**1**) | 46 |
| (3-7) | طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند الفثالونتريل (**1**) | 49 |
| (3-8) | يمثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمركب فثالوسيانين الخارصين (**3**) | 51 |
| (3-9) | يمثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمركب فثالوسيانين البزموث (**4**) | 52 |
| (3-10) | يمثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمركب فثالوسيانين الحر (**5**) | 53 |
| (3-11) | طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لليكاند الفثالونتريل المحضر (**1**) | 55 |
| (3-12) | طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمركب فثالوسيانين النحاس (**2**) | 56 |
| (3-13) | طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمركب فثالوسيانين الخارصين (**3**) | 57 |
| (3-14) | طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمركب فثالوسيانين البزموث (**4**) | 58 |
| (3-15) | طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمركب فثالوسيانين الحر (**5**) | 59 |
| (3-16) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب DMF وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب ضد نفس التراكيز. | 63 |
| (3-17) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب DMSO وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب ضد نفس التراكيز. | 64 |
| (3-18) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب $H_2SO_4$ وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب ضد نفس التراكيز. | 65 |
| (3-19) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب الكلوروفورم وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب ضد نفس التراكيز. | 66 |
| (3-20) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب THF وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب | 67 |

| | | |
|---|---|---|
| | ضد نفس التراكيز. | |
| (3-21) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] في مذيب DMF وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب ضد نفس التراكيز. | 68 |
| (3-22) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] في مذيب DMSO وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب ضد نفس التراكيز. | 69 |
| (3-23) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] في مذيب $H_2SO_4$ وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب ضد نفس التراكيز. | 70 |
| (3-24) | الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] في مذيب THF وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية نفس المركب وباستخدام نفس المذيب ضد نفس التراكيز. | 71 |
| (3-25) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($2\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ و$CHCl_3$ وTHF). | 72 |
| (3-26) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($4\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ و$CHCl_3$ وTHF). | 72 |
| (3-27) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($6\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ و$CHCl_3$ وTHF). | 73 |
| (3-28) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($8\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ و$CHCl_3$ وTHF). | 73 |
| (3-29) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($10\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ و$CHCl_3$ وTHF). | 74 |
| (3-30) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($2\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ وTHF). | 74 |
| (3-31) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($4\times10^{-6}$) | 75 |

| | | |
|---|---|---|
| | في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ وTHF). | |
| (3-32) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($6\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ وTHF). | 75 |
| (3-33) | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($8\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ وTHF). | 76 |
| (3-34 | يمثل اطياف الامتصاص لمركب فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($10\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF وDMSO و$H_2SO_4$ وTHF). | 76 |
| (3-35) | اطياف الامتصاص nm (679) والاثارة nm (681) والانبعاث nm (695) لمركب فثالوسيانين النحاس (**2**) في مذيب DMSO. | 77 |
| (3-36) | اطياف الامتصاص nm (681) والاثارة nm (683) والانبعاث nm (693) لمركب فثالوسيانين الخارصين (**3**) في مذيب DMSO. | 78 |
| (3-37) | اطياف الامتصاص nm (687) والاثارة nm (690) والانبعاث nm (697) لمركب الفثالوسيانين الحر (**3**) في مذيب DMSO. | 78 |
| (3-38) | الطيف النموذجي لتحديد الناتج الكمي للأوكسجين الفردي لمركب فثالوسيانين الخارصين (**3**) في مذيب DMSO. | 80 |
| (3-39) | الطيف النموذجي لتحديد الناتج الكمي للأوكسجين الفردي لمركب فثالوسيانين الحر (**5**) في مذيب DMSO. | 80 |

# فهرست المعادلات


| الرقم | المعادلات | الصفحة |
|---|---|---|
| (1-1) | الطرق العامة التي يمكن استخدامها جميعاً لتخليق أنواع مختلفة من الفثالوسيانين | 5 |
| (1-2) | يوضح طريقة تحضيرمركبات الفثالوسيانين الفلزية (II) | 6 |
| (2-1) | معادلة تحضير المركب (**1**) 4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile | 30 |
| (2-2) | معادلة تحضير المعقد (**2**) فثالوسيانين النحاس | 31 |
| (2-3) | معادلة تحضير المعقد (**3**) فثالوسيانين الخارصين | 32 |
| (2-4) | معادلة تحضير المعقد (**4**) فثالوسيانين البزموث | 33 |
| (2-5) | معادلة تحضير المركب (**5**) فثالوسيانين الحر | 34 |
| (3-1) | يمثل الميكانيكية المقترحة لأنشطار طيف الكتلة لمركب الفثالونتريل | 47 |


# المختصرات والرموز

| المختصر | المصطلح باللغة الانكليزية |
|---|---|
| Pc | Phthalocyanine |
| MPc | Metallophthalocyanine |
| DBU | 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene |
| PDT | Photodynamic therapy |
| ROS | Reactive singlet oxygen species |
| SDT | Sonodynamic therapy |
| SPDT | Sonophotodynamic therapy |
| DMF | N,N-Dimethylformamide |

| | |
|---|---|
| Dimethyl Sulfoxide | DMSO |
| Tetrahydrofuran | THF |
| Tetra-(4-bromo-2- substituted copper (II) phthalocyanine formylphenoxy) | PcCu(II) |
| Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted zinc (II) phthalocyanine | PcZn(II) |
| Tetra-(4-bromo-2- substituted bismuth (III) phthalocyanine formylphenoxy) | PcBi(III) |
| Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted phthalocyanine | $PcH_2$ |
| Mass-to-charge ratio | M /Z |
| Aromati | Ar |
| Parts per million | ppm |
| 1,3-Diphenylisobenzofuran | DPBF |
| Minute | Min |
| Molary | M |

# الفصل الأول

## المقدمة

# THE INTRODUCTION

## 1-1: المقدمة Introduction

الفثالوسيانين ((Phthalocyanine (Pc) هو عبارة عن مصطلح من المصطلحات الاغريقية يتكون من مقطعين، المقطع الأول هو النفثا (Naphtha) ويقصد به زيت الصخور، والمقطع الثاني هو سيانين (Cyanine) ويقصد به اللون الأزرق القاتم [1]. تتميز مركبات الفثالوسيانين بكونها مركبات عضوية او لاعضوية معدنية صلبة ذات لون قاتم يتراوح بين الأزرق والأخضر ناتج من وجود نظام تعاقب الكتروني عالي ($\pi$-System) [2,3]. تمتلك مركبات الفثالوسيانين بصورة عامة نظاماً حلقياً عضوياً يمثل حلقات البنزين ونظام لاعضوي يمثل الفلز والحلقات الخماسية التي تحتوي على ذرات النتروجين [4]. أستمر تحضير مركبات الفثالوسيانين الفلزية كونها تمتاز بألوان غامقة ومقاومتها للحوامض والقواعد واللأشعة المرئية وفوق البنفسجية ودرجات الحرارة العالية والرطوبة ويوجد حاليا حوالي 4900 معقد من الفثالوسيانين مختلف معروف وحوالي 6000 مرجع يناقشها منذ عام 1967 [5].

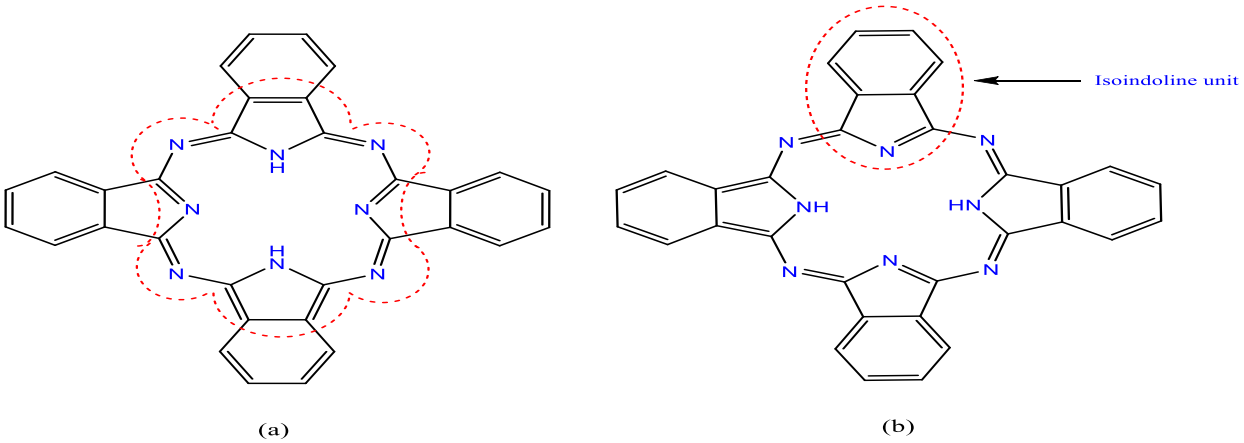
وخلال عشرين سنة مضت بقت كيمياء الفثالوسيانين لها أهمية واسعة وخاصة في تطبيقات علم المواد [6] مثل البصريات غير الخطية والبلورات السائلة وكمواد حساسة للغازات [7] والخلايا الشمسية وغيرها من التطبيقات [8]. تحتاج جميع هذه التطبيقات قابلية ذوبان عالية، في حين أن حلقة الفثالوسيانين غير المستبدلة تميل إلى تكوين مجاميع غير قابلة للذوبان. هناك في الغالب بديلان وظيفيان للتغلب على هذه المشاكل.

أولاً: إدخال أيونات معدنية مختلفة في قلب حلقة الفثالوسيانين، وثانياً: تغيير حلقة الفثالوسيانين عن طريق إضافة بدائل طويلة وضخمة في أطراف مواقع حلقة البنزين في (2،3،9،10،16،17،23،24) أو غير الطرفية في (1،4،8،11،15،18،22،25). بشكل عام إن وجود مجموعات الألكيل (Alkyl) أو الألكوكسي (Alkoxy) أو ثيو الألكيل (Alkylthio)أو الفينوكسي (Phenoxy) أو الإستر ( Ester) على محيط حلقة الفثالوسيانين يحسن من قابلية ذوبان حلقات الفثالوسيانين في المذيبات العضوية الشائعة [9]. في حين أن استبدال السلفونيل ( Sulfonyl) [10] و الأمين (Amino) [11]، أو بدائل الكربوكسيل ( Carboxyl) [12]، تجعلها قابلة للذوبان في الماء. إلى جانب ذلك، تؤثر طبيعة وحجم وموقع البدائل على الخصائص الإلكترونية والطيفية لحلقات الفثالوسيانين البديلة.

## 2-1: نبذة تاريخية Brief history

في عام (1928) اكتشفت مركبات الفثالوسيانين عن طريق الصدفة في اثناء التجارب التي كان يقوم بها كل من داندرج (Dandrige) وجماعته [14,13]، اذ لاحظوا تكون مادة زرقاء داكنة بكميات قليلة في اثناء مرور غاز الامونيا في منصهر انهدريد الفثاليك (Anhydride phthalic) في وعاء من حديد وقد تبين فيما بعد ان هذا المركب هو مادة عضوية نتجت من تفاعل 2،1 – ثنائي سيانوبنزين مع الحديد.

في بداية عام (1930) قام لنستد (Linstead) وجماعته بتخليق العديد من مركبات الفثالوسيانين التي تحتوي على اربع وحدات ايزواندولية ونظام عالي التعاقب. وكما موضح في الشكل (1-1) [15].




الشكل: (1-1) (a) نظام 18- π الكترون للفثالوسيانين (b) تركيب الوحدة الايزواندولية

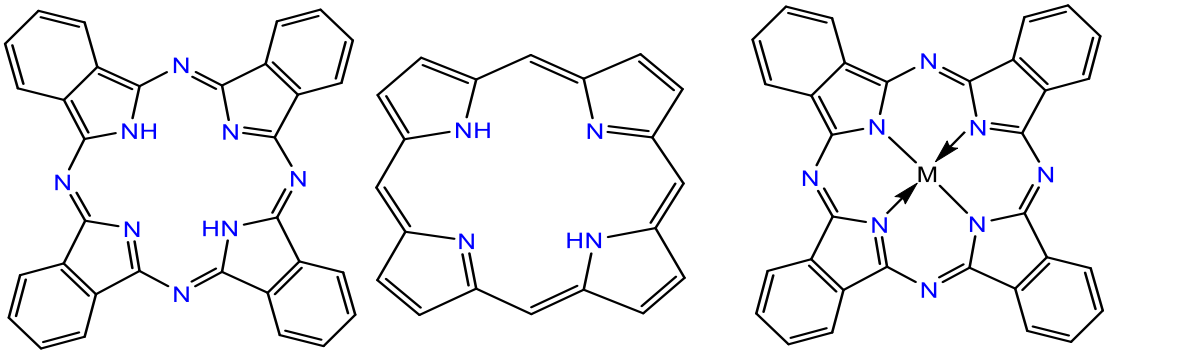
اما في عام (1933 م) تم استخدم مصطلح الفثالوسيانين الذي جاء به روبرتسون (Roberston) وجماعته حيث فسروا تراكيب مركبات الفثالوسيانين للفلزات (Cu, Ni, Pt) بتحليل حيود الاشعة السينية (X-ray) للبلورة الاحادية البعد حيث وجدوا التركيب الموضح في الشكل (1-2 c) يمثل التركيب الجزيئي للفثالوسيانين الفلزي (Metallophthalocyanine) الذي يختصر بالرمز (MPc) يمثل الرمزPc لجزيئة الفثالوسيانين واما الرمزM يمثل الفلز [16].

في عام (1935) بدأ انتاج اول مركب فثالوسيانين تجاري في الولايات المتحدة الامريكية إذ اصبح عاملاً اقتصادياً مهماً في تطور التكنولوجيا مثل صناعة الاصباغ بسبب ما يمتاز به هذا النوع من المركبات من خواص فيزيائية وكيميائية خاصة [17]. الفثالوسيانين (Pc) والفثالوسيانين الفلزية (MPc) اشتهرت في السنوات المتعددة الماضية بما تمتاز به من الوان غامقة امكنت استخدامها كأصباغ [18].

## 3-1: التركيب الجزيئي للفثالوسيانين Molecular structure of phthalocyanine

جزيئة الفثالوسيانين هي جزيئة عضوية كبيرة تتكون من أربع وحدات ايزواندولية ( IsoIndol units) مرتبطة عن طريق ذرات النتروجين الايزوية (Azonitrogen atoms) (-N=) وهو تركيب يشبه تركيب البورفينات والتراكيب البايولوجية مثل (الهيموغلوبين و الكلورفيل وفيتامين $B_{12}$).

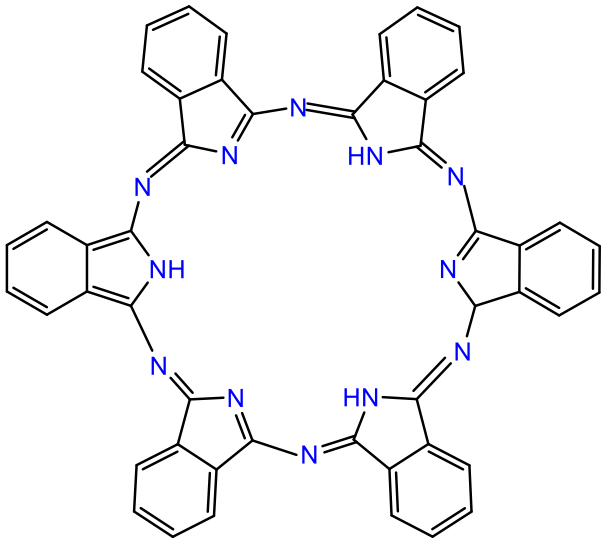
تتألف جزيئة الفثالوسيانين من نظام حلقي كبير (Macrocyclic system) مؤلف من النتروجين والكاربون مرتبطة عن طريق اواصر مزدوجة ومفردة في حالة تعاقب مع بعضها البعض. الفثالوسيانين الخالي من الفلز(Pc) يعتبر من المركبات الحامضية الضعيفة الثنائية القاعدة ويمكن ازالة ذرتي الهيدروجين المركزيتين في الفثالوسيانين الحر وارتباط ذرة الفلز تساهمياً بذرتي نتروجين وتناسقياً مع ذرتي نتروجين اخرى [19]، كما في الشكل (1-2a).



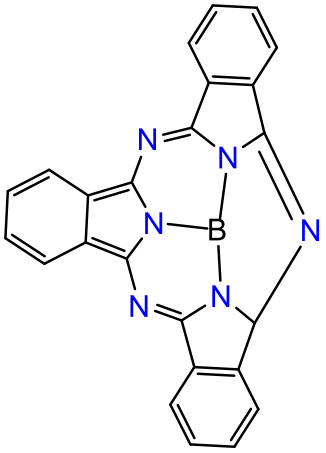

الشكل: (1-2) تراكيب (a) الفثالوسيانين الحر و (b) البورفينات و (c) الفثالوسيانين الفلزي

حضر كل من دنيت (Dent) و لنستد (Linstead) العديد من مركبات الفثالوسيانين التي تحتوي على اربع وحدات ايزواندولية ونظام عالي التعاقب، ويوجد نوع اخر من مركبات الفثالوسيانين التي تحتوي على ثلاث وحدات ايزواندولية بدلاً من اربعة وتدعى (بديل الفثالوسيانين) [20]، كما موضح بالشكل (1-b3).

وتوجد مركبات اخرى تحتوي على اكثر من اربع وحدات ايزواندولية وتدعى (سوبر فثالوسيانين) [21]. حيث تمتلك نفس خصائص الفثالوسيانين الاعتيادية وكما موضح بالشكل (1-a3). وحضر ايضا بيومان Bauman وبنيرت Binert مركب فثالوسيانين للكوبلت يحتوي على ست وحدات ايزواندولية [22] كما موضح بالشكل (1-a3).



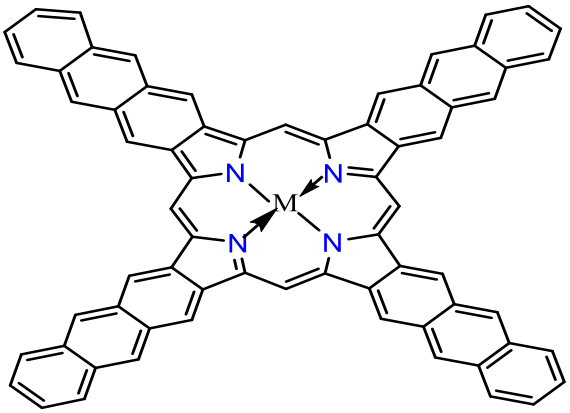

(a) سوبر فثالوسيانين



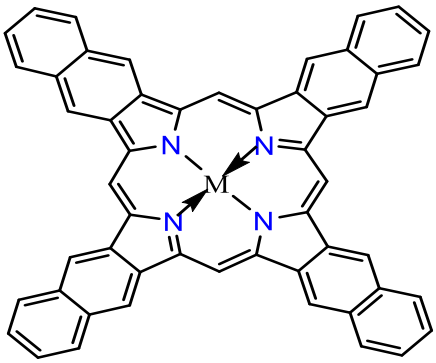

(b) بديل الفثالوسيانين

الشكل: (1-3) يوضح تراكيب المركبات بديل الفثالوسيانين وسوبر فثالوسيانين

وتم تحضير مركبات فثالوسيانين تحتوي على نظام الكتروني عالي التعاقب (π-System) تحتوي بدل جزيئات البنزين على جزيئات أكبر مثل النفثالين ويدعى المركب النفثالوسيانين (Naphthalocyanine) [23] او الانثراسين ويدعى المركب الانثراسينوسيانين (Anthracenocyanine) [24]، كما موضح في الشكل (1-4).




(a)



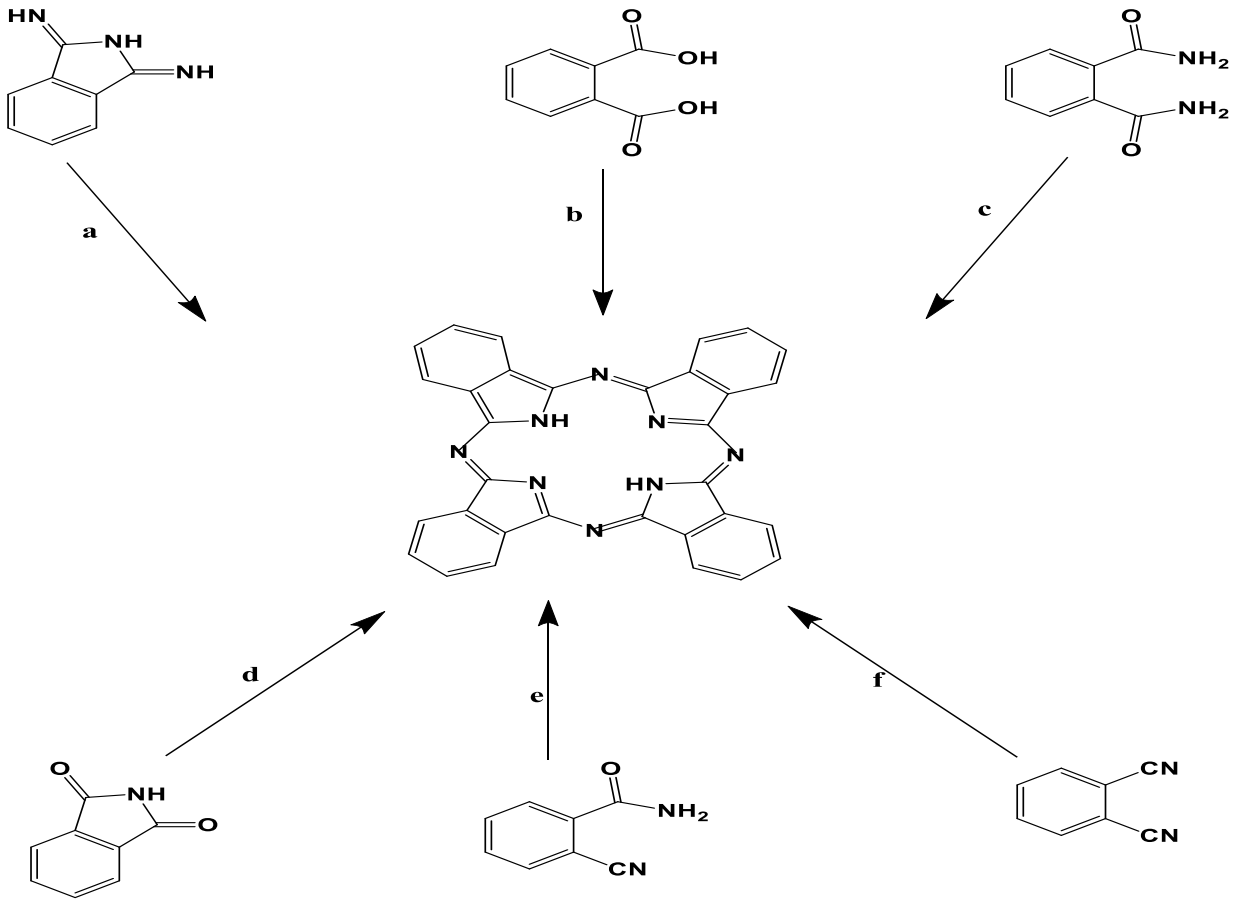

(b)

الشكل (1-4) يوضح تراكيب المركبات (a) انثراسيانين (b) نفثالوسيانين

## 4-1: طرق تحضير مركبات الفثالوسيانين

## Phthalocyanine compounds preparation methods

يتم تصنيعها جميعاً من خلال مسار اصطناعي نموذجي باستخدام سلائف كما في (المخطط 1-1 a) Isoindoline-1,3-diimine (المخطط 1-1 b) حمض الفثاليك ، (المخطط 1-1 c) الفثالاميد ، (المخطط 1-1 d) Disoindoline-1,3-dione، (المخطط 1-1 e) 2-Cyanobenzamide ، أو (المخطط 1-1 f) الفثالونيتريل (Phthalonitrile) يعمل النوع المعدني كهيكل لهذه السلائف لتشكيل رباعي الحلقة المحيط بمركز المعدن [26,25]. في بعض الحالات، يتم استخدام قاعدة مثل (DBU) 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene بالإضافة إلى الملح المعدني للمساعدة في تخليق أنواع الفثالوسيانين [28].




المخطط :(1-1) الطرق العامة التي يمكن استخدامها جميعاً لتخليق أنواع مختلفة من الفثالوسيانين [31,30,29].

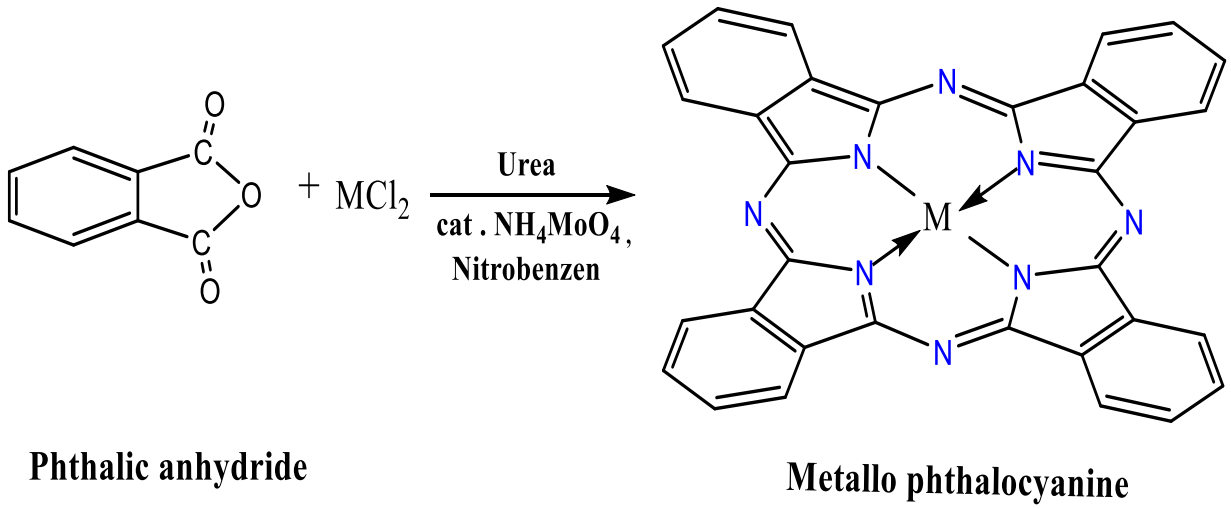
توجد طريقتان اساسيتان في تحضير مركبات الفثالوسيانين و الطريقة الأولى هي المتبعة في تحضير المركبات خلال الدراسة الحالية :-

1- طريقة لنسكي

يتم في هذه الطريقة مفاعلة 1،2- ثنائي سيانوبنزين (الفثالونايترايل) او مشتقاته مع الفلزات او املاحها (كلوريدات او كبريتات او خلات ) بوجود مذيبات ذات درجات غليان عالية مثل 1- كلورونفثالين او الكوينولين او بنتانول [32].

2- طريقة اليوريا- انهيدريد الفثاليك

تتضمن هذه الطريقة مفاعلة انهيدريد الفثاليك مع اليوريا وكلوريد الفلز بوجود كمية من موليبدات الامونيوم او مركبات الحديد او التيتانوم او الزركونيوم في مذيبات تكون درجة غليانها عالية مثل البنزين، النايتروبنزين، الكوينولين، او ثلاثي كلوريد البنزين، كذلك يمكن اجراء التفاعل بدون استعمال مذيب وذلك بصهر مزيج المواد المتفاعلة معاً الى درجة حرارة عالية وبحدود (215 م°) [33]، كما موضح في المخطط (2-1).




المخطط (2-1) يوضح طريقة تحضير معقدات الفثالوسيانين الفلزية (II)

وهناك طرق اقتصادية حديثة تستخدم في تحضير مركبات الفثالوسيانين الفلزية غير المعوضة وذلك باستخدام الاشعة المايكروية (Microwave) [34].

كما وتعد طريقة التسامي من الطرق المستخدمة ايضاً لتنقية مركبات الفثالوسيانين غير المعوضة بسبب كونها ذات استقرارية عالية حيث من الممكن ان يتسامى فثالوسيانين النحاس غير المعوض [CuPc] من دون تفكك تحت درجة حرارة (300 م°) بوجود غاز خامل كالنيتروجين مثلاً وتحت ضغط جوي اعتيادي. اما في الهواء فان فثالوسيانين النحاس يتفكك عند درجة حرارة (405-420 م°) [35]. بينما يتم تنقية مركبات الفثالوسيانين المعوضة باستخدام محلول مخفف من الحامض (1N HCl) ثم محلول مخفف من القاعدة (1N NaOH) وبعدها يعامل مع الماء المقطر لعدة مرات.

## 1-5: انواع مركبات الفثالوسيانين Types of phthalocyanine compounds

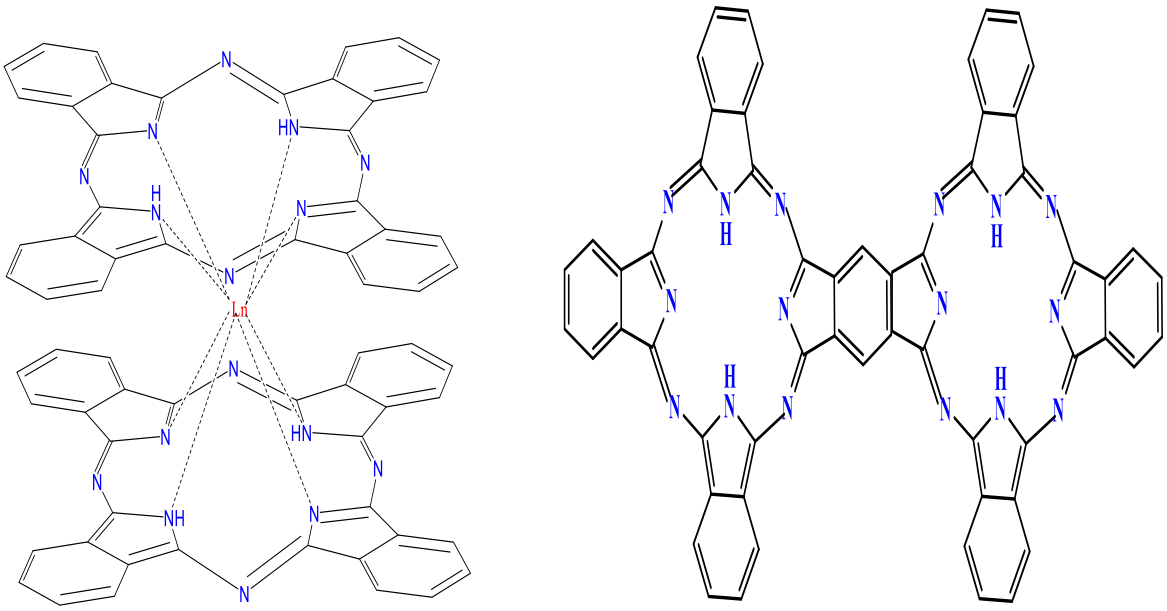
توجد انواع متعددة من مركبات الفثالوسيانين ولكل نوع صفات ومميزات تختلف عن الاخر وهي :-

1-5-1: الفثالوسيانين احادي الجزيئة (Monomeric phthalocyanine)

تكون جزيئات الفثالوسيانين في هذا النوع على شكل وحدات مستقلة مثل الفثالوسيانين الحر الخالي من الفلز ($PcH_2$) وفثالوسيانين الفلز (MPc) [36]، كما في الشكل (1-2 a و c).

1-5-2: الفثالوسيانين ثنائي الجزيئة (Dimeric phthalocyanine)

يتميز هذا النوع بوجود ذرة الفلز بين جزيئتين من الفثالوسيانين اي يكون على شكل ساندويج (Sandwiches)، كما في الشكل (1-5 a) مثل ($MPc_2$) وفثالوسيانين عناصر الانثانيدات والاكتينيدات مثل ($ThPc_2$), ($LuPc_2$)، ويمكن ان ترتبط جزيئتين بشكل مستوي(Planar bisphthalocyanine) [39,38,37]، وكما موضح في الشكل (1-5 b).



a b

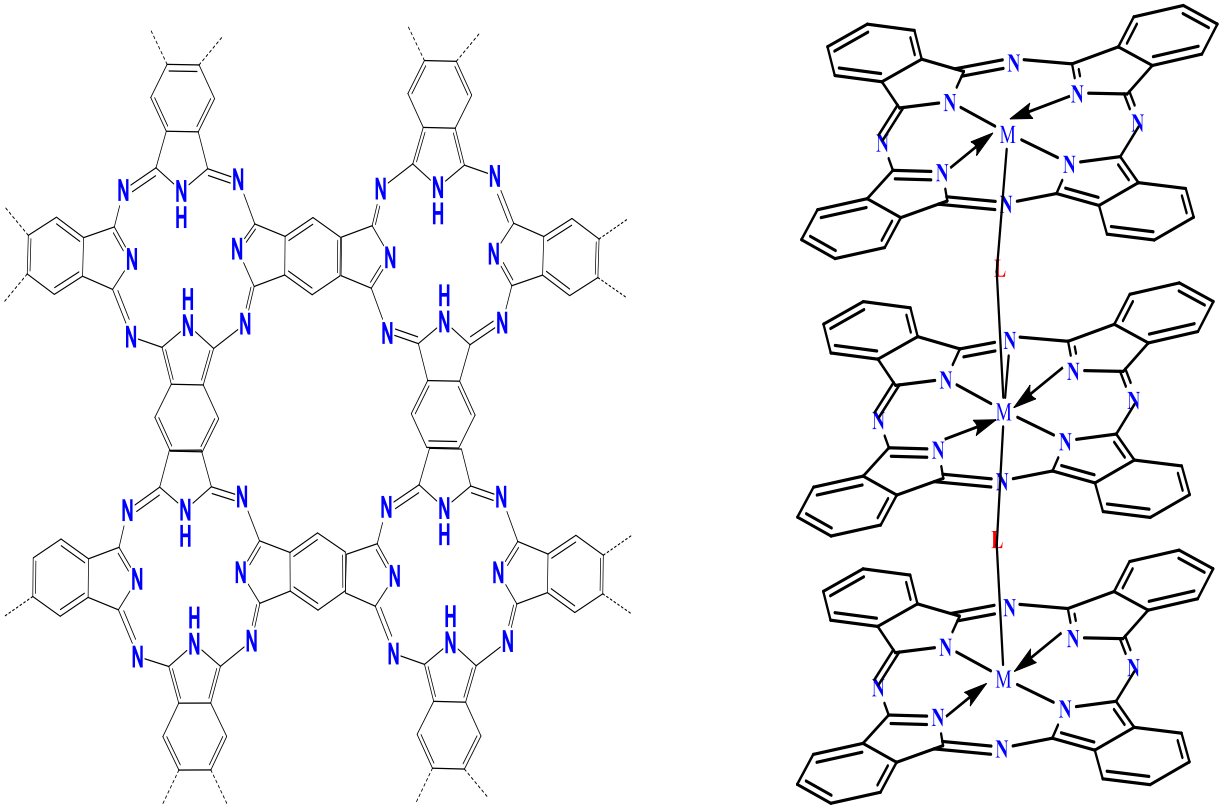
الشكل: (1-5) يوضح اصناف مركبات الفثالوسيانين ثنائي الجزيئة

1-5-3: الفثالوسيانين الجسري متعدد الجزيئات (Bridged phthalocyanine polymer)

يمتاز هذا النوع بوجود بعد واحد إذ يتضمن وجود ليكاند (Ligand) يعمل كجسر يربط بين جزيئات الفثالوسيانين عن طريق ذرات الفلز المركزية ليعطي تركيباً صلداً تكون فيه جزيئات الفثالوسيانين متراصة وجهاً لوجه (Face to face) كما في الشكل ( 1- 6 b )، وقد تم استخدام انواع متعددة من الليكاندات التي تعمل كوحدات جسرية (Bridging units) بين جزيئات الفثالوسيانين، مثل الاوكسو [μ–OXo(O)] و البايرازين (Pyrazine(Pyz)) و تترازيين (Tetrazin(tz)) و بارا-ثنائي ايزوسيانوبنزين (P-diisocyanobenzene(dib)) و السيانيد (Cyanid(CN)) و ثايوسيانين (Thiocyanine(SCN)) والفلور [40-43].

1-5-4: بوليمر الفثالوسيانين ذو الارتباط الجانبي (Eka-linked phthalocyanine polymer)

يحضر هذا النوع من المركبات عادتاً باستخدام المركب 1،2،4،5-رباعي سيانو بنزين اذ تتم البلمرة وذلك عن طريق مجاميع السيانيد الخارجية مكوناً بذلك تراكيب تشبه شكل الطبقات [44,45]، وكما موضح في الشكل (1-6 a).



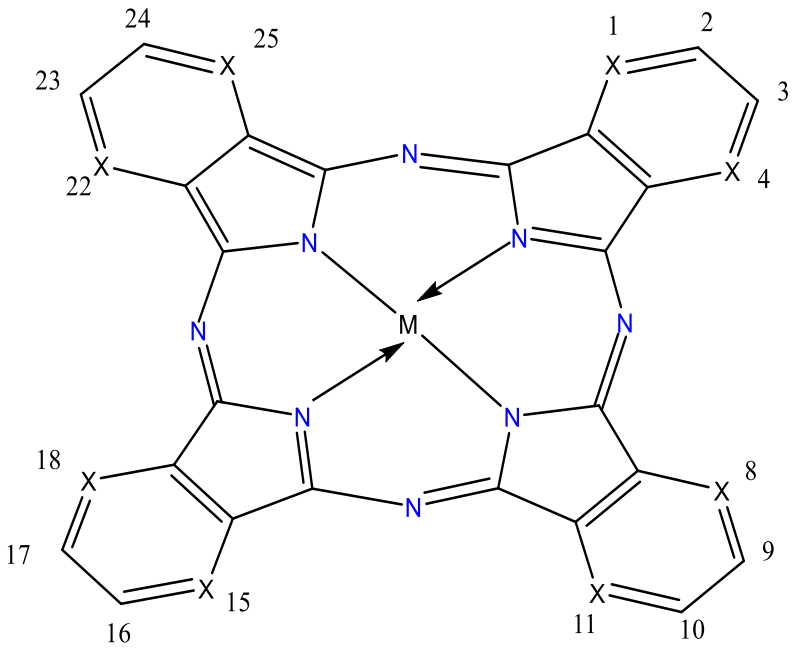
**a** **b**

الشكل: (1-6) يوضح اصناف مركبات الفثالوسيانين (a) بوليمر الفثالوسيانين ذو الارتباط الجانبي و (b) الفثالوسيانين الجسري متعدد الجزيئات

## 1-6: أشباه الفثالوسيانين Azaphthalocyanine

وهي مركبات تشبه مركبات الفثالوسيانين حيث يمكن استبدال ذرات الكاربون في حلقات البنزين بذرات غير متجانسة ساحبة للإلكترون مثل نتروجين أو كبريت أو سيلكون حيث تعد من الأصباغ المثيرة للاهتمام [46] استخدمت في العديد من التطبيقات المشابهة للفثالوسيانين [48,47] وتكون على انواع متعددة وفقاً لعدد وموقع ذرات النتروجين في الحلقة ومن أمثلتها (Tetrapyridinporphyrazine) (Tetrapyrazinoporphyrazine) [51-49].

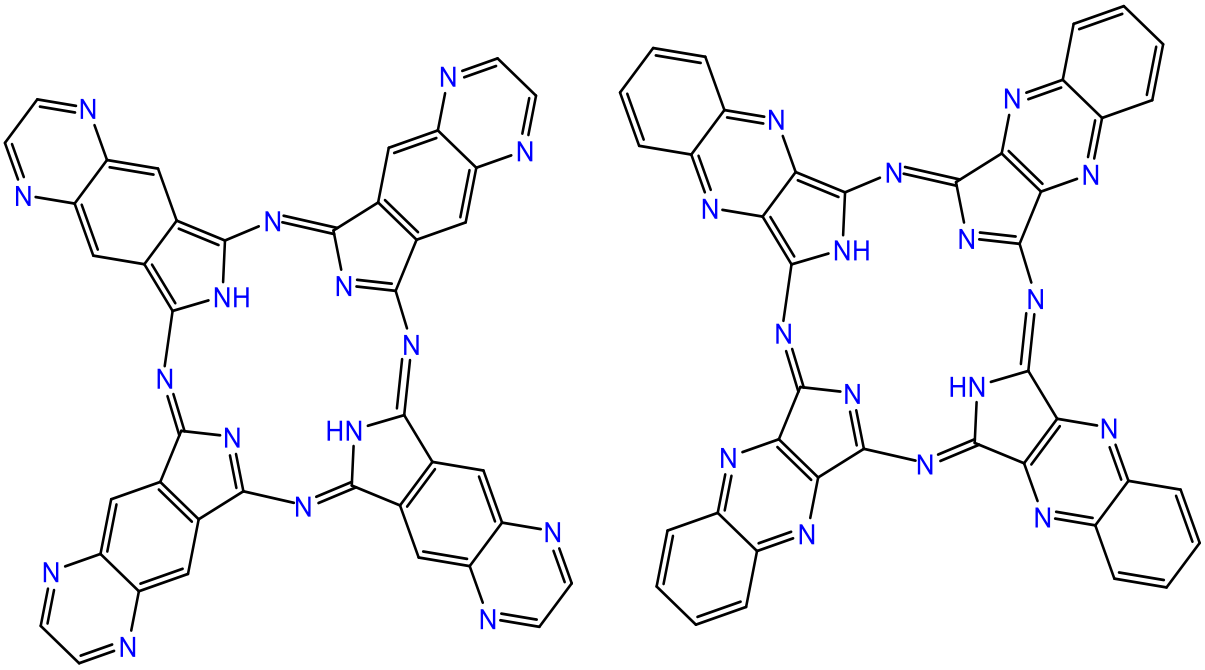
وهي من المركبات الشبيهة بالفثالوسيانين تستبدل فيها حلقات البنزين بحلقات البيرازين (Pyrazines)، حيث تم استبدال ذرات الكاربون غير الطرفية (1,4,8,11,15,18,22، 25) في حلقات البنزين للفثالوسيانين بذرات نتروجين الشكل (1-7) وهذا يميزها بخواص فريدة كاللون والأكسدة والأستقرارية [52-54].




الشكل (1-7): البورفرازين رباعي البايرازين

كانت أول مرة تحضر فيها من قبل العالم Linsted عام 1937 ثم درس تركيبها الجزيئي، [55] حيث وجدها تحتوي على ثمانية مراكز مانحة للإلكترون اضافية ناتجة عن وجود أربع حلقات (Pyrazines) وكل حلقة منها تحتوي على ذرتين نيتروجين وهذا ما يكون له تأثير قوي على حموضة المجاميع البيرولية (حامضية NH للبيرول) في المحيط الخالي من الفلز وعلى قاعدية ذرات النتروجين [57,56].

توجد للمركبات رباعية البيرازين نظائر ناتجة عن طريق ربط حلقات بنزين الى مجاميع البيرازين فيتكون اثنين من النظائر وفقاً لموقع حلقات البنزين بالنسبة لحلقات البيرازين، النظير الأول يكون موقع حلقات البيرازين بين حلقات البنزين المعوضة وحلقات البورفرازين ويسمى (2,3-TQP) (Tetra-2,3-quinoxalinoporphyrazines) الشكل (1-8 a)، اما النظير الثاني فيكون موقع حلقات البنزين بين حلقات البيرازين المعوضة عليها وحلقات البورفرازين الرباعية (6,7-TQP) (Tetra-6,7-quinoxalinopophrazines) الشكل (1-8 b) [58,59].



( a ) ( b )

الشكل: (1-8) a ) Tetra-6,7-quinoxalinopophrazines

b) Tetra-2,3-quinoxalinoporphyrazines

## 1-7: الخواص العامة للفثالوسيانين وأشباه الفثالوسيانين

## Properties of phthalocyanines and azaphthalocyanines

1-7-1: اللون Colour

الفثالوسيانين وأشباه الفثالوسيانين هي مركبات عضوية صلبة أو لاعضوية معدنية، ذات نظام أروماتي مستوي يخضع لقاعدة 18- electron تكون مشابه للبورافرين، تمتاز باللون بين الأزرق والاخضر القاتم نتيجة وجود نظام ( π-system ) غير المتموقع [60].

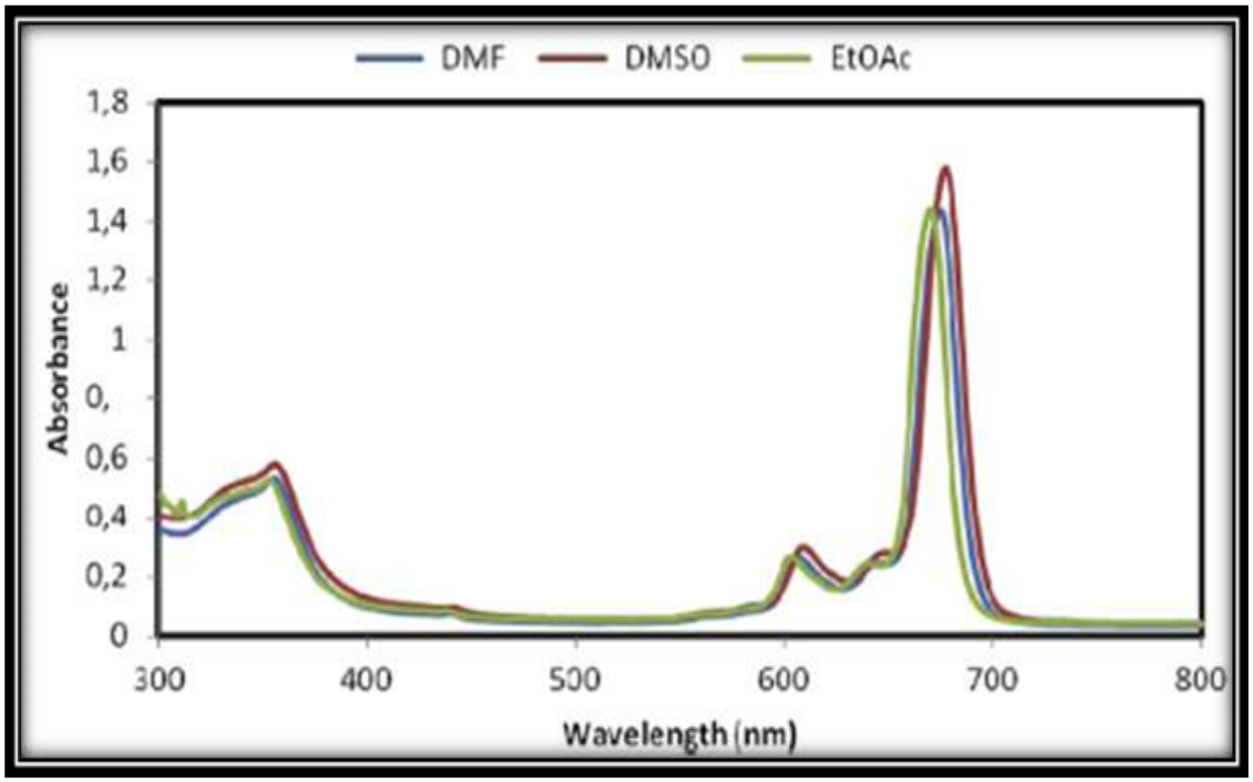
2-7-1: التجمع Aggregation

عادة تميل مركبات الفثالوسيانين وأشباه الفثالوسيانين الى التجمع (Aggregation) وتكوين دايمرات وترايمرات في المحلول [61,62] بسبب وجود أواصر (n-π) [63] والتجمع يمكن تصويره على انه روابط متجمعة من الحلقات الأحادية الى الثنائية والتجمعات العالية للنظام، حيث تظهر (Tatrapyrazinoporphyrazine) (Pz) ميلاً شديداً الى التجمع مقارنة بالفثالوسيانين [64]، يعدُ التجمع

خاصية غير مرغوب بها للفثالوسيانين وأشباه الفثالوسيانين حيث تظهر تأثيراً سلبياً واضحاً على الإذابة فتكون غير قادرة على الذوبان في أغلب المذيبات العضوية (خاصة تلك التي تكون قادرة على التناسق مع الفلز المركزي)، وكذلك للتجمع تأثير على الخواص الطيفية والضوئية، والخواص الفيزيائية والكيميائية والكهروكيميائي [65,63] والعلاج بالديناميك الضوئي (PDT ). ويعتمد التجمع في المحلول على درجة الحرارة والتركيز وطبيعة المعوضات وطبيعة المذيبات والنقاوة وايون الفلز المركزي [65,66].

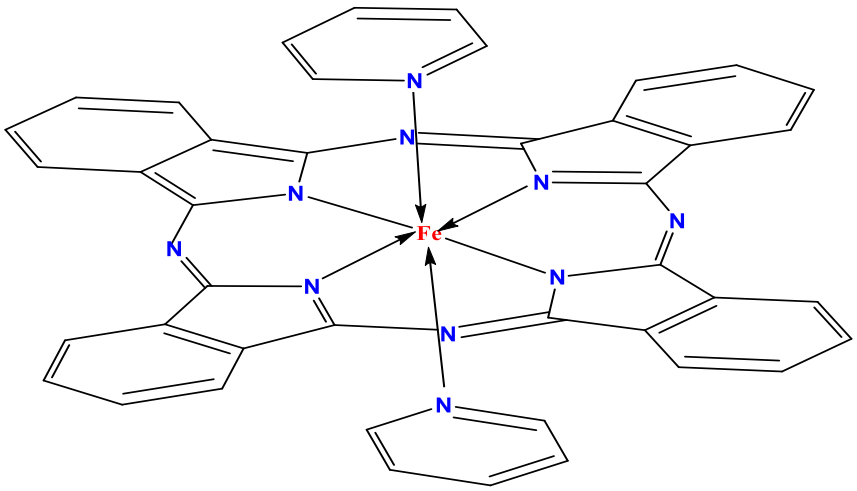
حيث أظهرت الدراسات السابقة أنه يمكن أن يقل التجمع من خلال تحضير محلول من المعقدات في (DMSO أوDMF او EtoAc) كما موضح في الشكل (1-9) فيظهر السلوك الاحادي Monomeric [61]، حيث يمكن ملاحظة من خلال الشكل عدم حدوث اي تجمع عند استخدام المذيبات (DMSO، DMF، EtoAc) [65] حيث توجد (Pz, Pc) بصورة أحادية (Monomeric) في هذه المذيبات.

ويمكن الاستدلال على التجمع من خلال حزمة Q في الطيف المرئي حيث تكون حزمة عريضة ذات أزاحه زرقاء (Blue shift) وأقل شدة، بينما في السلوك الأحادي المونمري تكون الحزمة حادة وضيقة وأكثر شدة [67].




الشكل: ( 1-9 ) تأثير المذيبات على قمة Q

وهناك ايضاً مذيبات أخرى يمكن ان تظهر السلوك الأحادي مثل (THF, Pyridine)، لأن التنسيق المحوري من قبل البيريدين في الفثالوسيانين المعدني يعزز من ذوبان المعقد في المذيب [68]. الشكل: (1-10)




الشكل: (1-10) ارتباط البيريدين بجزيئة الفثالوسيانين

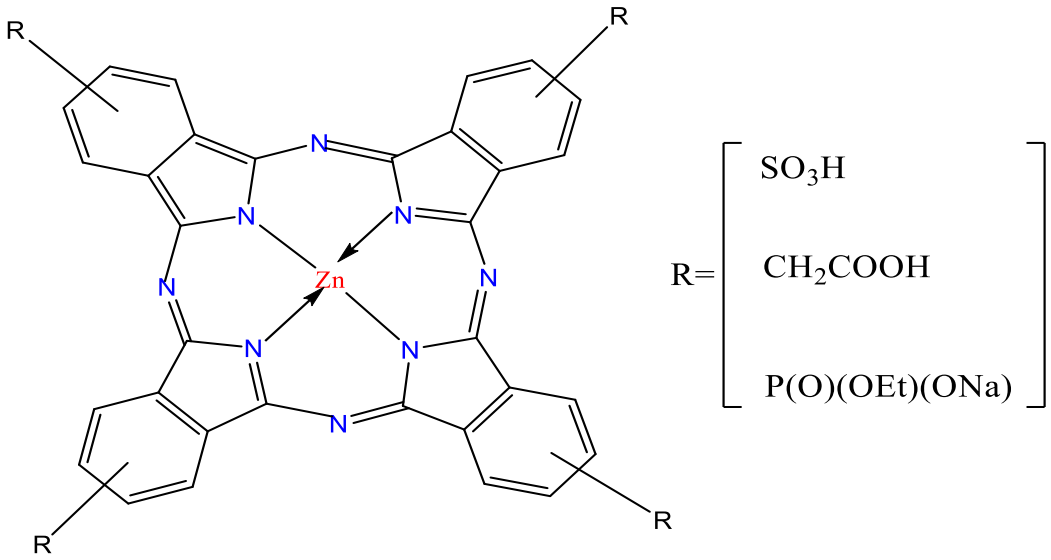
وللتقليل من ظاهرة التجمع يكون ذلك بإدخال مجاميع طرفية خطية [40]، او معوضات طرفية على الحلقات الخارجية حيث تعمل هذه المجاميع الطرفية على التقليل من التداخل الحاصل بين الحلقات الكبيرة وتوثر كذلك على قابلية الذوبان للمعقدات في المذيبات المختلفة وخاصة في تلك التي لها القدرة على التناسق مع الفلز المركزي.

### 1-7-3: الذوبانية Solubility

الفثالوسيانين وأشباه الفثالوسيانين محدودة الذوبان في المذيبات العضوية ولا تذوب في المذيبات غير المانحة مثل (كلوروبنزين، نايتروبنزين) وعديمة الذوبان في الماء وتكون ذوبانيتها جيدة في المذيبات المانحة (DMSO، DMF، Pyridine) [65]، حيث ترتبط مع الذرات غير المتجانسة لهذه المذيبات بسبب وجود مجاميع (NH) المركزية في الحلقة الكبيرة لليكاندات أو نتيجة وجود فلزات مركزية ذات تناسق غير مشبع في مشتقاتها الفلزية، كما وأنها تمتاز بذوبانية عالية في الوسط الحامضي ($H_2SO_4$، HCOOH ) ويرجع ذلك لسببين الأول وجود أربع ذرات نتروجين كجسر بين حلقات البيرول وذرة نتروجين بايرولية داخلية في حالة الليكاند. والسبب الثاني يعود الى الذوبانية النوعية لتفاعلات حامض قاعدة [69]. أن محدودية ذوبان الفثالوسيانين واشباهها في المذيبات العضوية يكون عائقاً امام استخدامها في العديد من التطبيقات بسبب

التداخل بين الأنظمة الحلقية الكبيرة لجزيئة الفثالوسيانين، وللتغلب على هذه المشكلة حضرت العديد من مشتقات الفثالوسيانين ونظائرها التي لها قابلية جيدة للذوبان في المذيبات العضوية ويكون ذلك:-

1) عن طريق استبدال(H) الطرفية بمجاميع كبيرة حيث تعمل المجاميع المعوضة على زيادة المسافة بين حلقات الفثالوسيانين ونظائرها ومن هذه المجاميع مجموعة النايترو ($NO_2$) أو من خلال ربطها بمجاميع الكيلية طرفية طويلة (OR) على حلقات البنزين فتتكون مشتقات قابلة للذوبان في المذيبات العضوية والأمينية [70].
2) استبدال (H) الطرفية بمجامع قطبية مثل مجاميع الكوكسي والسلفو والفوسفو الشكل: (1-11). وحيث تعمل المعوضات القطبية على زيادة قابلية الذوبان في المذيبات بسبب زيارة المسافة بين الجزيئات المتكدسة [71]، وبذلك نحصل على مشتقات فثالوسيانين قابلة للذوبان في الماء.
3) ويمكن زيادة الإذابة باستخدام فلزات ثلاثية أو رباعية التكافؤ تتناسق مع التركيب المحوري لليكاند [66]، وقد أثبتت الدراسات السابقة أن تحضير فثالوسيانين باستخدام فلز الأربيوم (Er)(Erbium) ثلاثي التكافؤ ينتج معقداً يعزز من الاذابة في المذيبات العضوية بسبب التناسق ما بين الفلز والسطح الخارجي للجزيئة، ويكون الناتج ذو ذوبانية عالية في الماء ايضاً [72,70].
4) لزيادة الإذابة أيضا من خلال استبدال واحدة أو اكثر من حلقات البنزين بحلقة البيريدين حيث يتم الحصول على ناتج يكون قابلاً للذوبان في المحاليل المائية [74,73].
5) تحضير فثالوسيانين اللانثانيدات على شكل ساندويش يكون قابلاً للذوبان في المذيبات العضوية [70].




الشكل: (1-11) بعض المعوضات الطرفية لجزيئة الفثالوسيانين

1-7-4: الأستقرارية Stability

تمتاز معقدات الفثالوسيانين واشباهها بأستقرارية كيميائية وفزيائية وحرارية جيدة [76,75] حيث تعد مواد عضوية مستقرة للغاية جذبت الأهتمام بصورة كبيرة وذلك لأنها قليلة التكلفة والسمية ويمكن استخدامها لمدة طويلة بدرجات حرارة عالية [78,77].

وأصبح من الممكن تحضير أفلام رقيقة (Thin film) [79]، ذات جودة عالية من دون ان تتفكك [80]، بدرجات مختلفة من الحساسية والانتقائية والأستقرارية فضلاً عن ذلك فأن الأفلام الناتجة تكون ذات مدى عالي من الاستقرار الحراري والكيميائي في العديد من الظروف البيئية، ويمكن ايضاً أنتاج الأفلام بسهولة عن طريق التسامي أو الرش (Spraying) أو الطلاء (Spincoating) [81].

1-7-5: الخواص الكهربائية Electrical properties

مركبات الفثالوسيانين وقريناتها من أشباه الموصلات العضوية (Organic semiconductors) المستقرة للغاية حيث يمتلك الفيثالوسانين قابلية للتوصيل الكهربائي تتباين بين التوصيلية للمواد الموصلة والمواد العازلة حيث جذبت اليها الانتباه بسبب قلة التكلفة وقلة السمية فضلاً عن كونها ملائمة كطبقة رقيقة نشطة في الأجهزة الإلكترونية العضوية [83,82]، وترتبط جزيئات الفيثالوسانين فيما بينها بواسطة قوى فاندرفالز الناتجة من تداخل أوربتالات π ويمكن ان يحصل التوصيل الكهربائي من خلال حزمة التوصيل المتكونة من تداخل هذه الأوربتالات (π-Orbitals)، ويعتمد التوصيل الكهربائي على حجم ونوع الذرة

المركزية حيث تزداد التوصيلية بصغر حجم الذرة المركزية وكبر حجم المجموعة الرابطة في معقدات الفلزات الانتقالية ذات الارتباط الجسري.

إن لمركبات الفثالوسيانين ونظائرها تطبيقات واسعة في مجال الأجهزة الكهربائية والإلكترونية حيث من المتوقع ان تحل اشباه الموصلات العضوية محل أشباه الموصلات اللاعضوية ومن تطبيقاتها:-

1) صناعة الأجهزة الإلكترونية الضوئية Photo electronic devices
2) صناعة الأجهزة الكهربائية البصرية
3) البصريات غير الخطية Non- linear optical
4) التحفيز الكهربائي Electro catalysis [84].

ذكر الباحث (Forrest) [85] أن أشباه الموصلات العضوية نالت أهتماماً واسعاً بسبب نجاحها في العديد من التطبيقات الكهربائية والضوئية ووجد ايضاً أن الهيدروكربونات الأروماتية أمثال الفثالوسيانين تمتلك خواص شبه موصلة والقاعدة الأساسية في أشباه الموصلات في التوصيل الكهربائي تعتمد على تركيز حاملات الشحنة، ولاحظ (Altindal) [86] أن الأغشية الرقيقة (Thin films) يكون لها انتقائية وحساسية جيدة كما ان حساسية الخواص الكهربائية لأشباه الموصلات العضوية تتأثر بشدة بالنقاوة والتشويب.

أثبتت الدراسات بأن التوصيلية الكهربائية تحدث بانتقال الإلكترونات من حزمة التكافؤ (Band valence) الى حزمة التوصيل (Conduction band) نتيجة للأثارة الضوئية والحرارية لهذه الإلكترونات. وهناك مجموعة من العوامل التي تؤثر على الخواص الكهربائية لمركبات الفثالوسيانين وهي :-

1) الحالة البلورية:- أن المواد ذات البلورات الأحادية (Single crystalline) تمتاز بنظام بلوري أعلى بالمقارنة مع المواد ذات البلورات المتعددة (Poly crystalline) وبالتالي أقل عرضة للتشويب وتكون حاملات الشحنة أعلى في البلورات الأحادية بالمقارنة مع تلك في البلورات المتعددة [87].
2) المعوضات الخارجية:- تظهر المعوضات الخارجية على الحلقات الأروماتية تأثيراً واضحاً من خلال التشويب فإذا احتوت الحلقة معوضات مانحة للإلكترونات مثل مجموعة ($-CH_3$ ) فتكون مركبات سهلة التأكسد نتيجة التشويب لذلك سوف تكون أعلى توصيلية كهربائية من المركبات الحاوية على معوضات ساحبة للإلكترونات مثل الكلور او الفلور التي تعمل على إعاقة عملية الأكسدة [88].
3) الشوائب:- يتم السيطرة على الصفات الكهربائية لشبه الموصل وزيادة التوصيلية عن طريق أضافة نسب قليلة ومحدودة من الشوائب الى بلورة شبه الموصل وتسمى هذه العملية بالتشويب

(Doping) إذ أن أضافة الشوائب سوف تعمل على زيادة التوصيلية وانخفاض طاقة التنشيط [89].

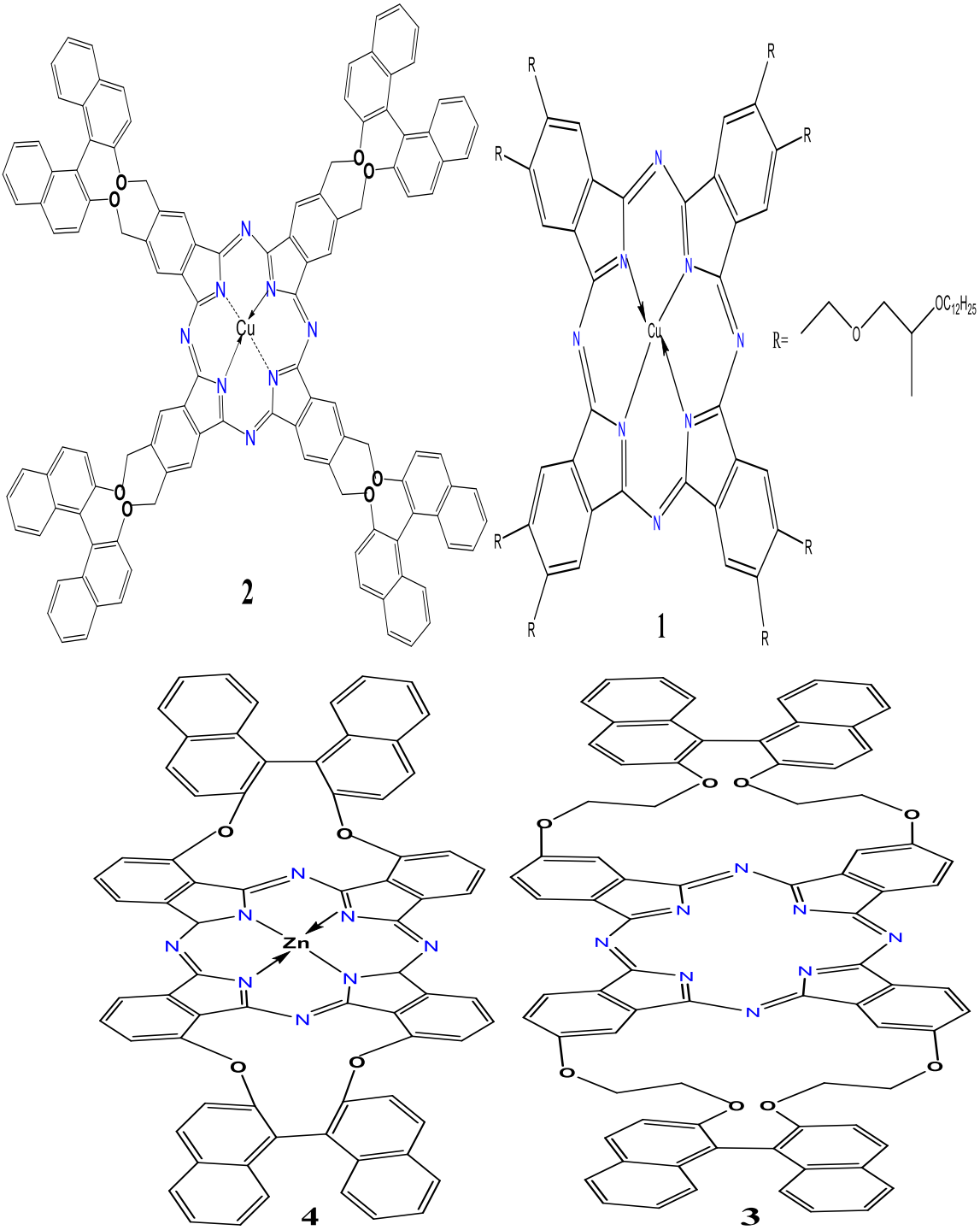
4) الغازات:- يعمل الأوكسجين مثلاً في مثل هذه الحالات كشائبة من نوع (P-Doping) اذ يعمل على توليد حاملات الشحنة الموجبة (الفجوات) نتيجة أكتساب الإلكترونات من حزمة التكافؤ في جزيئة الفثالوسيانين المجاورة.

6-7-1: الفعالية البصرية للفثالوسيانين Optically active phthalocyanines

باعتبارها واحدة من أكثر الخصائص الرائعة الموجودة على نطاق واسع في الطبيعة كانت الفعالية البصرية موضوع أهتمام بحثي مستمر في الصناعات الدوائية والغذائية. يعتبر الجزيء دائرياً إذا كان هناك شكلان محتملان هما صور مرآة لبعضها البعض. ويشار إلى هذه الهياكل باسم enantiomers أو الأيزومرات البصرية، لأنها يمكن أن تدور النواقل الكهربائية والمغناطيسية للضوء المستقطب على المستوى إما في اتجاه عقارب الساعة أو عكس اتجاه عقارب الساعة.

تلعب البورفيرينات دوراً مهماً في الأنظمة الكيميائية الحيوية مثل مراكز التفاعل الضوئي (الكلوروفيل) في التمثيل الضوئي، محفزات الأكسدة والاختزال الجزيئية الحيوية وفيتامين $B_{12}$، وعوامل نقل الأوكسجين (الهيموغلوبين). على وجه الخصوص، الكلوروفيل له وظيفة مهمة في التمثيل الضوئي، حيث يمتص الطاقة من الضوء، بينما يحمل الهيموغلوبين في الدم الأوكسجين من أعضاء الجهاز التنفسي، مثل الرئتين، إلى أنسجة الجسم، حيث يطلق الأوكسجين للسماح بالتنفس الهوائي لتشغيل وظائف الكائن الحي، ثم يحمل ثاني أوكسيد الكربون المتولد مرة أخرى إلى الرئتين. يساعد بورفيرين الحديد الدائري في الهيموغلوبين في الحفاظ على الشكل الطبيعي لخلايا الدم الحمراء.

ونظرا لأهميتها في العديد من العمليات البيولوجية، كان هناك تركيز بحثي قوي على الفثالوسيانين الدائري، التي اجتذبت اهتماماً كبيراً على مدى السنوات ال 20 الماضية. يمتاز الفثالوسيانين الدائري بأن له نطاقات امتصاص مكثفة في الطرف الأحمر من المنطقة المرئية وفي المنطقة القريبة من الأشعة تحت الحمراء (Near-IR)، وبالتالي يبدو أنه نظام حصاد ضوء اصطناعي أفضل من البورفيرين العادي. وايضاً من التطبيقات المهمة للفثالوسيانين الدائري استخدامه في الاقراص المضغوطة (CD) [91,90]. (الشكل:1-12) ، احتوى على كربونات نشطة بصريا في السلاسل الجانبية وأظهر سلوكاً متوسطاً.



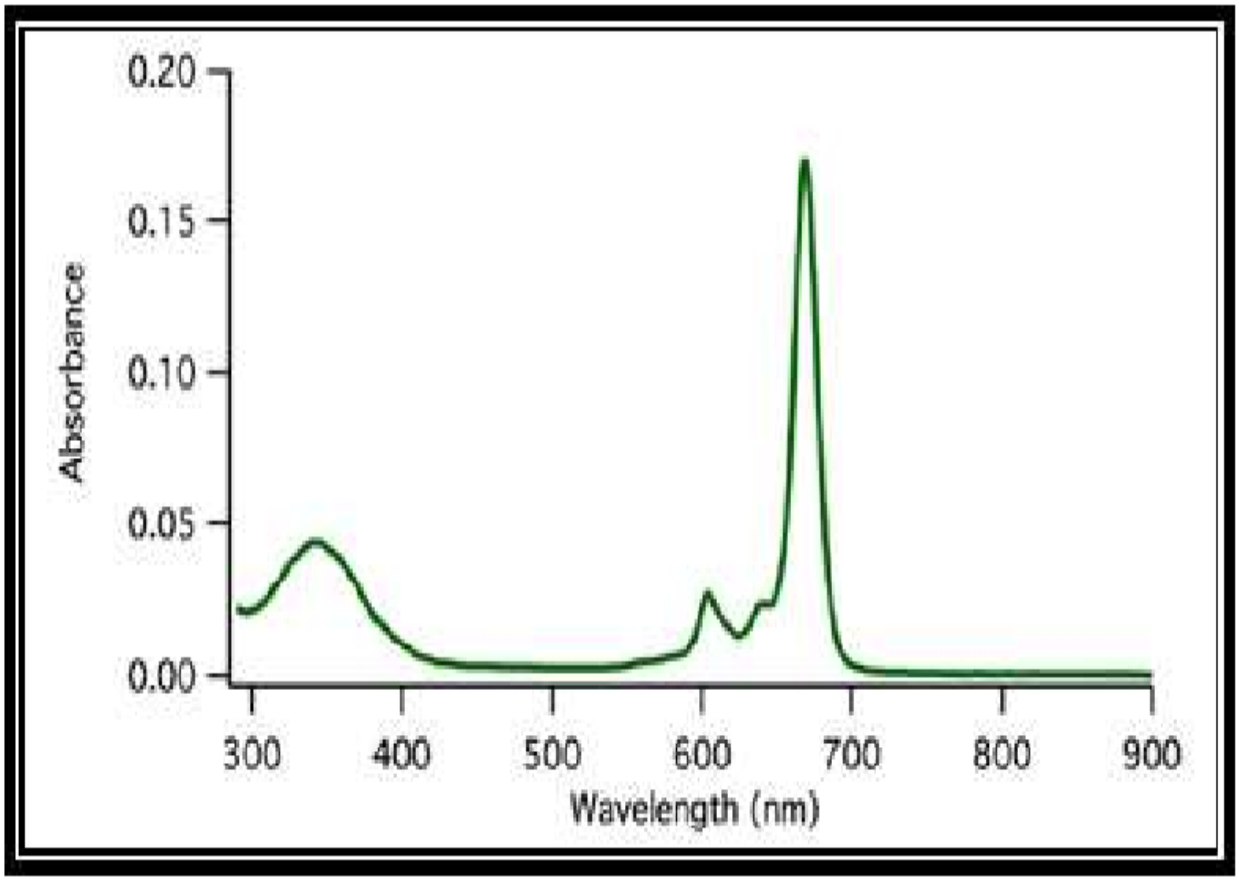

الشكل: (1-12) (**1**) تم تصنيعه لأول مرة في عام (1988)، وهو أول فثالوسيانين دائري لدينا، (**2** و**3**) تم تصنيعها في عام (1993)، وهما نوعان من الفثالوسيانين المرتبط بثنائي أفثيل النشط بصرياً، (**4**) الفثالوسيانين المستخدمة لتوضيح آلية توليد الأقراص المضغوطة في عام (1999).

## 1-8: الخصائص الطيفية لمركبات الفثالوسيانين ونظائرها

## Spectral properties of phthalocyanines and azaphthalocyanines

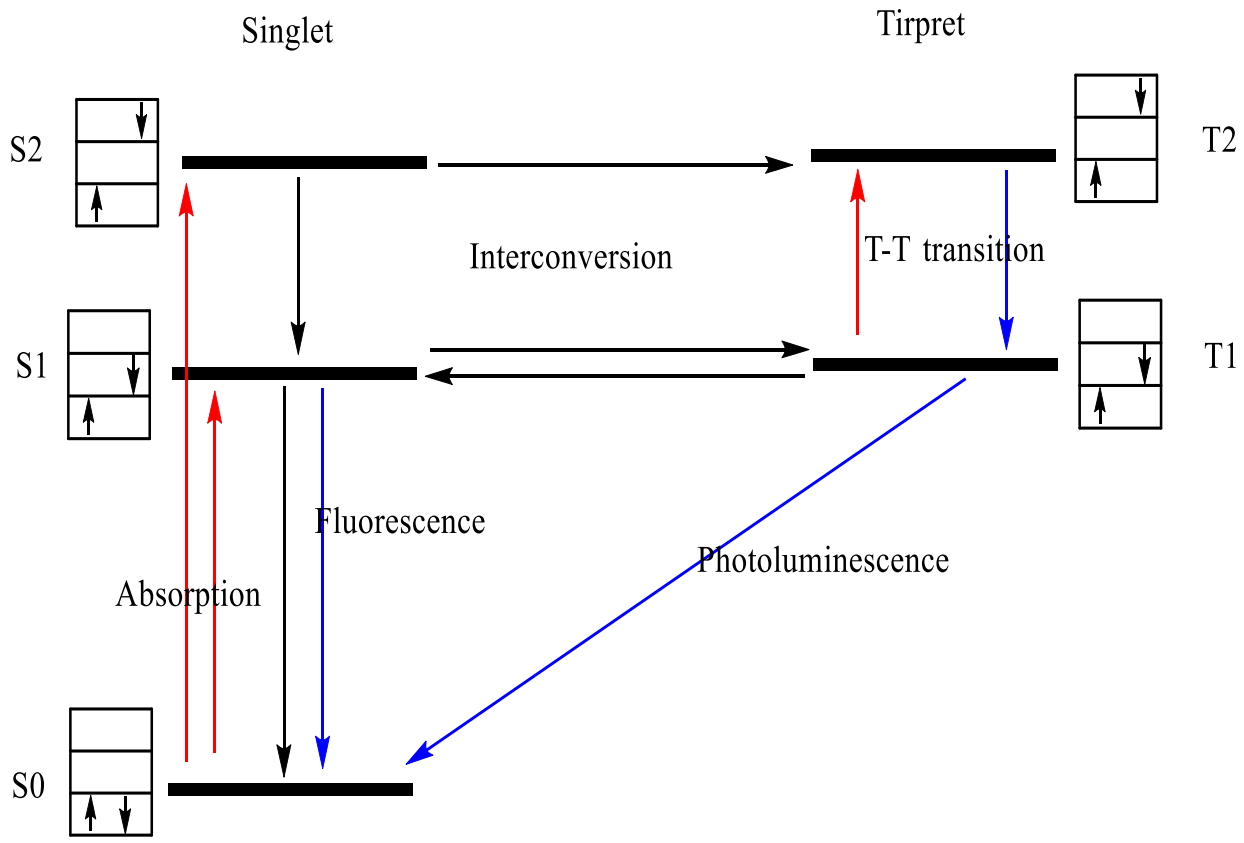
اولاً: الخصائص الفيزيائية الضوئية Photophysical properties

من الصفات المميزة لمركبات الفثالوسيانين وأشباه الفثالوسيانين الامتصاصية العالية للضوء بطول موجي يتراوح بين (600-800) نانومتر وهذا الامتصاص يعرف (Q-band) في البورفرين الشكل (1-13) الذي يحدث بسبب انتقالات ($\pi$-$\pi$*) من المستوى الممتلئ (الأوربتال) الواطئ (HOMO) الى المستوى (الأوربتال) الأعلى الشاغر (LUMO)، وتظهر امتصاصاً اخر بالقرب من المنطقة فوق البنفسجية (Ultra-violet) بحدود (320-370) نانومتر يعرف ب (B-band) والذي يعزى الى أنتقالات ($\pi$-$\pi$*) [92,91,67,63].



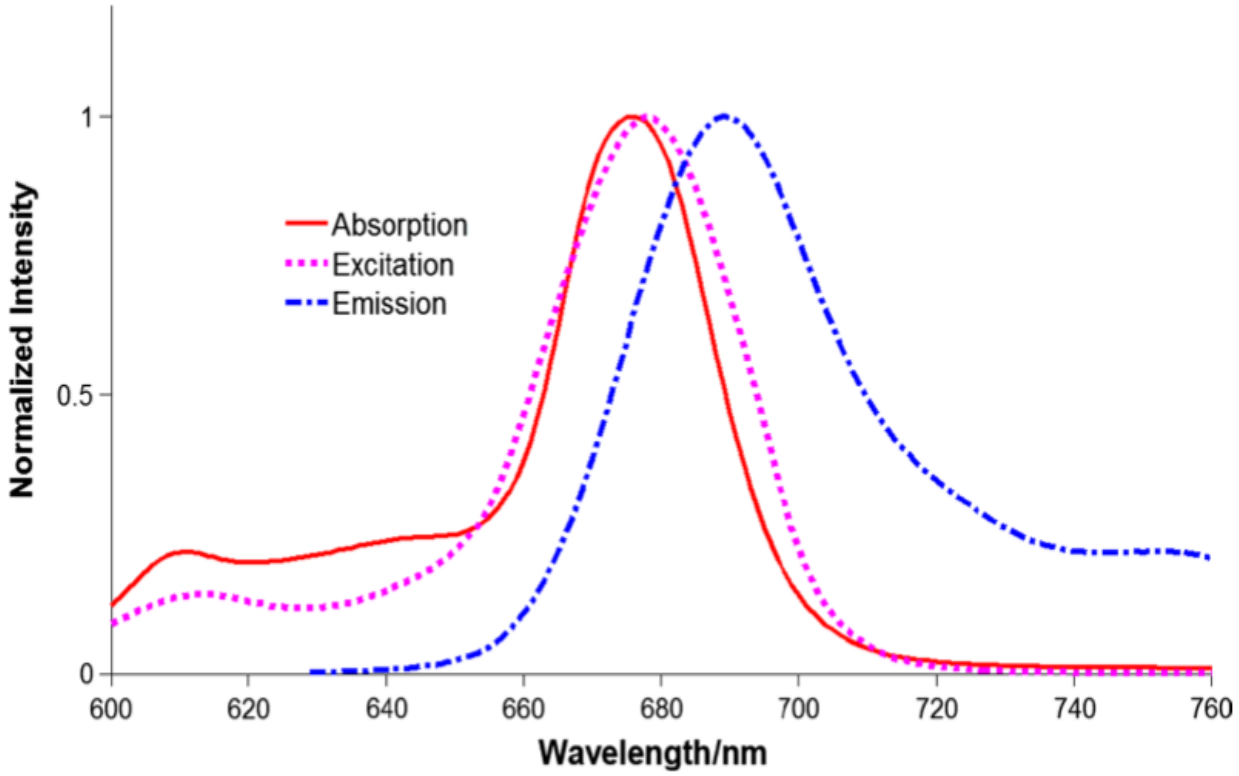

الشكل(1-13): طيف الامتصاص الالكتروني PcZn مذاب في DMF

إن الامتصاص الإلكتروني للضوء في هذه المركبات عند طول موجي معين يؤدي الى مجموعة من التغيرات الفيزيائية مع الاحتفاظ بالتركيب الكيميائي للجزيئة، إن امتصاص الضوء يحدث نتيجة أثارة الإلكترون من مستوى الطاقة الأرضي (Stable state) الى المستوى الأعلى المثار (Unstable state) حيث الامتصاص الذي يحدث نتيجة أثارة الإلكترون (Ground singlet) (S0) الى المستوى المثار (S1) أو في بعض الأحيان المستوى (S2) الشكل (1-14) يمثل حالات الإلكترون في الجزيئة والانتقالات الإلكترونية بين المستوى المثار والمستقر[93]. حيث أن الاصطدامات مع جزيئات المذيب تسبب أسترخاءٍ ذبذبياً وعند عودة الإلكترون من المستوى الأعلى S1 او S2 الى المستوى الأوطأ S0 يحدث احتمالات متعددة (Fluorescence, Heat generation) [94].




الشكل (1-14): يمثل حالات الإلكترون في الجزيئة والانتقالات الإلكترونية بين المستوى المثار والمستقر.

إن مركبات الفثالوسيانين ونظائرها لها فعالية عالية وكفاءة انبعاث الكترون Photoluminescence [79]، حيث ينتقل الإلكترون من المستوى (S) الى المستوى (T) Triplet عن طريق العبور الداخلي للنظام (Intersystem crossing) وعند عودة الإلكترون من المستوى (T) الى ( S0) يؤدي الى حصول ظاهرة الفسفرة (Phosphorescence)، اما بالنسبة لعودة الإلكترون من المستوى الأعلى S1 الى المستوى الأدنى S0 يحدث عند ذلك ظاهرة الفلورة (Fluorescence) ويحدث لوقت قصير جداً الشكل (1-15) [95].




الشكل: (1-15) أطياف الامتصاص والانبعاث والاثارة

إذ أن الامتصاصية العالية للضوء في المنطقة القريبة من الحمراء التي تمتاز بها مركبات الفثالوسيانين (Pc) جعلها قادرة على علاج الأورام الخبيثة بالديناميك الضوئي حيث دخلت في العديد من التطبيقات في هذا المجال لكونها قليلة السمية، حيث تظهر الفة تجاه الأورام الخبيثة والأستقرارية العالية خلال مدة العلاج، ولها قابلية على انتاج الأوكسجين الأحادي ($^{1/2}O_2$) singlet oxygen و Superoxide radical anion تعد من المواد الفعالة في علاج السرطان. تعمل على أكسدة وتدمير الأنسجة وهي الأساس للعلاج بالديناميك الضوئي [97,84].

ثانياً: أطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectrum

ينسجم طيف الاشعة تحت الحمراء مع التركيب وتختفي حزمة التمدد الاهتزازي (C≡N) للمواد الأولية (مركبات النتريل). ومن الحزم المهمة لمركبات الفثالوسيانين وأشباهها هي حزمه تعود الى (C-H) الأروماتية في منطقة التذبذب الأتساعي بحدود ($3050-3150\ cm^{-1}$).

ويظهر التمدد الاهتزازي للأصرة (N-H) عند ($3290-3215cm^{-1}$)، ويظهر الأهتزاز الأنحنائي (NH) خارج المستوي عند التردد ($1753cm^{-1}$) ويزدوج الأهتزاز الأنحنائي (NH) بداخل المستوي بقوة مع أهتزازات حلقة البيرول لذلك يصعب تحديدها.

وتظهر أيضاً حزم واضحة للمركب تعود الى (C=C) الأروماتية بحدود ($1450-1600\ cm^{-1}$).

وتظهر حزمة واضحه أيضاً تعود الى (C=N) بحدود ($1640-1690cm^{-1}$). اما حزمة (C-N) بحدود ($1000-1350cm^{-1}$) [98,99].

ثالثاً: أطياف الأشعة السينية X -ray spectrum

يوجد الفثالوسيانين الحر الخالي من الفلز بثلاثة أشكال يرمز لها ( β , α ، 8 ) بينما يوجد معظم فثالوسيانينات الفلزات بشكلين (α , β) تختلف هذه الأشكال عن بعضها في أطياف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية والتوصيلية وطيف الأنعكاس والمقاومة النوعية لأنها تختلف عن بعضها بالأستقرارية حيث وجد أن الشكل (β) أكثر استقراراً من الشكل (α) في المذيبات الأروماتية، كما تختلف هذه الأشكال عن بعضها في الحجم الجزيئي وطريقة الرص الجزيئي، وقد لوحظت هذه الاشكال من خلال قياسات حيود الأشعة السينية [100].

## 9-1: التشويب Doping

هو أضافة نسبة قليلة ومحدودة من الشوائب الى بلورة شبه الموصل (مركبات الفثالوسيانين) إذ تعمل على زيادة التوصيلية وانخفاض طاقة التنشيط، وهناك أهتماماً كبيراً بالخواص الكهربائية لمركبات الفثالوسيانين ونظائرها، وذلك لأنها تعتبر من أشباه الموصلات العضوية التي حصلت على أهتمام الباحثين وقد تم أستخدامها كبديل عن أشباه الموصلات اللاعضوية لما لها من المزايا المتقدمة على نظائرها اللاعضوية [101-103]. حيث تميزت باستخدامها في تطبيقات مختلفة كما في أجهزة استشعار الغاز والأجهزة الإلكترونية والكهربائية والضوئية أمثال [Transistors، Field effect، Photovoltaic(pv)cell] وايضاً تم استخدام مركبات الفثالوسيانين بشكل واسع في شاشات العرض

المسطحة (Flat panels displays screen) والخلايا الشمسية وغيرها من التطبيقات المهمة ويعود سبب ذلك لما تمتلكه هذه المركبات من مميزات رائعة منها الأستقرارية الحرارية والكيميائية [101] وسهولة التحضير ورخيصة الثمن وخواص كهربائية وضوئية جيدة وأداء جيد.

من الصعوبات التي تواجهها اشباه الموصلات العضوية هي انخفاض التوصيلية الناتجة عن قلة تركيز وحركة حاملات الشحنة بالمقارنة مع أشباه الموصلات اللاعضوية وقد أقترحت طرائق متعددة لحل هذه المشكلة وزيادة التوصيلية الكهربائية [104] منها:-

1) تحضير مركبات ذات تركيب جزيئي يحقق الهدف المطلوب [104].
2) زيادة خشونة القطب مما يجعل الامتصاص للفوتونات مباشرة في الطبقة السطحية [105].
3) التشويب Doping [105,104]، ودراسة تأثير المشوبات العضوية واللاعضوية على الخصائص الكهربائية والطيفية لمعقدات الفثالوسيانين ونظائرها.

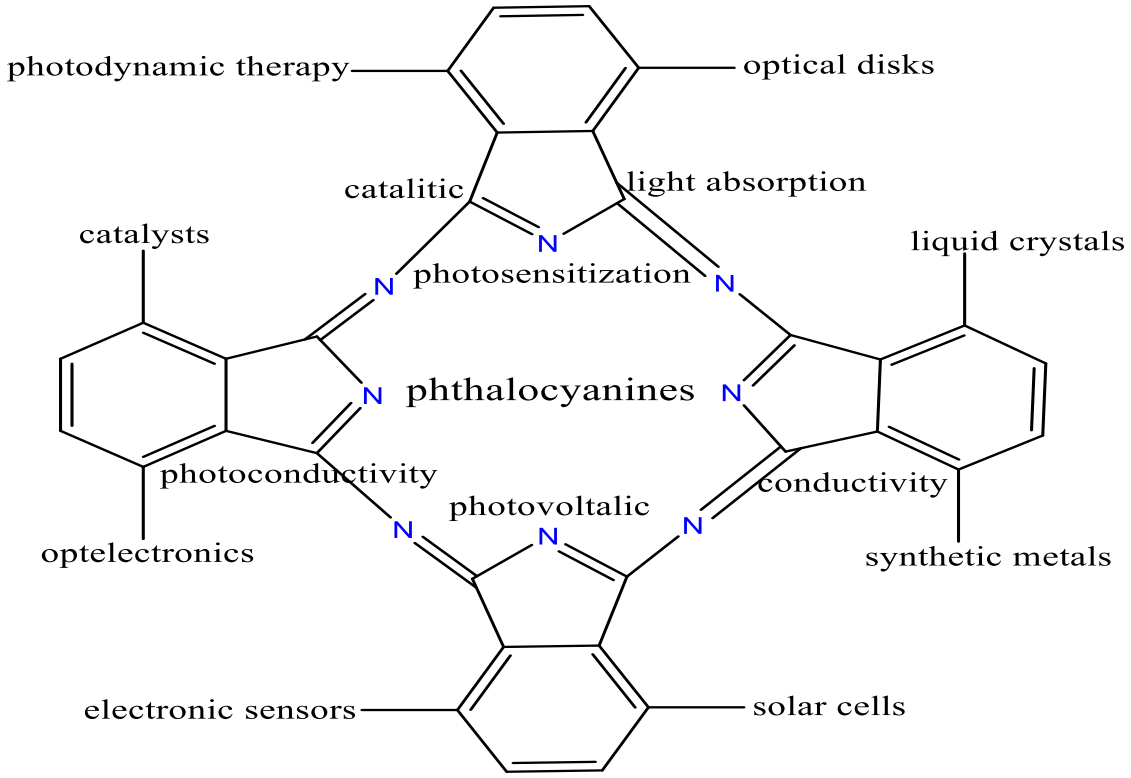
بدأ النظر الى أضافة الشوائب لتحسين كفاءة مركبات الفثالوسيانين وهناك أعمال بحث واسعة لتحسين التوصيل الكهربائي لمركبات الفثالوسيانين ونظائرها عن طريق آلية التشويب، حيث وجد ان مركبات الفثالوسيانين تتحسن وتزداد توصيليتها بإضافة المشوبات أليها [106]، ويعتمد التشويب على عدة نقاط:-

1) المواد المضيفة Host material
2) المشوب Dopant.
3) طريقة التشويب Doping method [107].

## 1-10: تطبيقات مركبات الفثالوسيانين

## Applications of phthalocyanines compounds

الفثالوسيانينات من المركبات المثيرة للاهتمام وقد استخدمت في مجالات واسعة وتعزى أهميتها الى قدرتها العالية على نقل الإلكترون بكفاءة عالية وبسبب هذه الخاصية تم استخدام مركبات الفثالوسيانين في تطبيقات متعددة كما وتم استخدام مشتقات الفثالوسيانين، التي لها بنية مماثلة للبورفيرين، في مواد وظيفية مهمة في العديد من المجالات، من المعروف أن التجويف المركزي للفثالوسيانين قادر على استيعاب ثلاث وستون من الأيونات العنصرية المختلفة [108]، بما في ذلك الهيدروجين الفثالوسيانين الخالي من المعادن، ($H_2Pc$). نتيجة لقدراتها العالية على نقل الإلكترونات، تم استخدام معقدات الفثالوسيانين المعدنية (MPc) في الإلكترونيات الجزيئية والإلكترونيات الاختيارية والضوئيات وما إلى ذلك [109] الشكل (1-16).




الشكل: (1-16) الوظائف النموذجية للفثالوسيانين واشباه الفثالوسيانين.

### 1-10-1: الاستخدامات الطبية Medical uses

في السنوات الأخيرة، حدثت تطورات كبيرة في علاج السرطان. أدت العلاجات التقليدية مثل الجراحة والعلاج الإشعاعي والعلاج الكيميائي إلى نجاح كبير في السيطرة السريرية، ولكن مصحوبة بآثار جانبية خطيرة [110]. لذلك هناك حاجة إلى علاجات جديدة لتقليل معدل الوفيات وتحسين نوعية علاج المريض. العلاج الضوئي الديناميكي Photodynamic therapy (PDT) هو طريقة غازية قياسية لعلاج السرطان. يعتمد الإجراء على خصائص المحسس الضوئي، الذي يتم تنشيطه بواسطة الضوء لإنتاج أنواع الأكسجين المفردة التفاعلية Reactive singlet oxygen species (ROS)، مما يسبب تفاعلات سامة للخلايا لتلف الأنسجة الخلوية [111]. ومع ذلك فإن تطبيق (PDT) يقتصر على الاورام السطحية بسبب تأثير الاختراق المحدود لضوء الليزر [112]. للتغلب على هذه المشكلة تم تطوير العلاج بالموجات فوق الديناميكية Sonodynamic therapy (SDT) باستخدام المحسسات التي يتم تنشيطها بواسطة الموجات فوق الصوتية، مستوحاة من (PDT)[113].

(SDT) الذي يستخدم الموجات فوق الصوتية التي يمكن أن تخترق الأنسجة العميقة بسهولة، قد حسن من عيوب (PDT). من ناحية أخرى لم تتم الموافقة على المحسسات الصوتية المناسبة للتطبيقات السريرية في (SDT) [113,114].

لأن متطلبات التركيز العالي لتطبيقات (SDT) زادت من إمكانات السمية الضوئية [115,116]. كل هذه النتائج تطلبت تشكيل العلاج بالموجات فوق الضوئية الديناميكية Sonophotodynamic therapy (SPDT) وهو مزيج قابل للذوبان في المذيبات العضوية الشائعة ومقاومة في العلاجات الكيميائية ووجود فعالية ديناميكية ضوئية عالية [117,118].

أظهرت الدراسات أنه يمكن أيضاً استخدام حلقات الفثالوسيانين لتعطيل البكتيريا في (PDT) [119]. تم اختبار بعض الفثالوسيانين الخالية من المعادن والفثالوسيانين المعدني ضد البكتيريا المختلفة ولوحظت خصائص التعطيل الضوئي لهذه الفثالوسيانين [120,121].

من بين هذه النتائج، تم الحصول على نتائج تعطيل إيجابية باستخدام حلقات الفثالوسيانين الكاتيونية القابلة للذوبان في الماء مقارنة بالمشتقات الأنيونية والمحايدة [122,123]. كذلك طبقت مركبات الفثالوسيانين في المجالات الطبية إذ استخدمت المركبات التي تحتوي على معوضات السلفونات (Sulfonate) مثل (AlPcTS Aluminum phthalocyanine tetra sulfonate)

و (ZnPcTS Zinc phthalocyanine tetra sulfonate)

و (PcTS phthalocyanine tetra sulfonate) استخدمت كمضادات لقتل جراثيم نسيج الرئة للإنسان [124].

1-10-2: الاستخدامات غير الطبية Non-medical uses

لمركبات الفثالوسيانين تطبيقات متعددة اهمها :-

استخدامها كأشباه موصلات عضوية (Semi conducting) بدل اشباه الموصلات اللاعضوية مثل السليكون والجرمانيوم ويكون لها أهمية كبيرة في عمل الاجهزة الالكترونية مثل الترانزسترات والدايودات [125]. كعوامل مساعدة مثل التحفيز في عمليات الأكسدة (Active catalysts in redox) [126]. ان تأثير الغازات مثل $NO_2$ , $BF_3$ , $NH_3$ , $O_2$ , $SO_2$ , HCl على الخواص الكهربائية لمركبات الفثالوسيانين المستقرة ادى الى استخدامها كأساسيات في اجهزة الكشف والتحسس للغازات (Seneors gas) [129,130].

تستخدم كبلورات سائلة (Liquid crystal) بعد تعويضها بمجاميع طويلة [131]. الفثالوسيانينات المعوضة بمجاميع الامين تستخدم في تحضير كثير من الصبغات والأحبار بسبب لونها الغامق [127،128،132].

خلال السنوات الاخيرة وجد ان مركبات الفثالوسيانين لها تطبيقات تجارية في الاستنساخ الضوئي ( Optical recording) الطوابع الليزرية [133]. في اقراص الكومبيوتر البصرية (Optical disks) [134]. كذلك استخدمت بعض مركبات الفثالوسيانين المعوضة في تطبيقات الخلايا الشمسية (Solar cells) [136,135]. التوصيل الضوئي ( Photoconductivity) [137].

اجهزة الأستشعار الإلكتروني (Electronic sensors) [138]. الإلكترونيات الضوئية (Optoelectronics) [139]. البصريات غير الخطية (Nonlinear optical materials) [140]. اجهزة الكشف عن الاشعاع النووي (Detectors nuclear radiation) [141].

## 11-1: الهدف من الدراسة The aim of the study

تقدم هذه الدراسة وصفاً دقيقاً لتحضير بعض معقدات الفثالوسيانين الجديدة رباعية التعويض لعناصر [Zn(II) وBi(III) وCu(II) والفثالوسيانين الحر].

المعوضة بمجاميع [4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile] تم تشخيص هذه المعقدات بعدة طرق طيفية مثل التحليل الطيفي بالرنين النوي المغناطيسي ( Nuclear magnetic resonance spectroscopy)، والتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (Infrared spectroscopy)، وتقنيات الطيف الضوئي المرئي فوق البنفسجي (visible spectrophotometric Ultraviolet).

تمت دراسة خصائص التجميع (Aggregation) للفثالوسيانين الناتجة بتراكيز مختلفة تتراوح بين ( $2\times10^{-6}$ الى $10\times10^{-6}$) مولاري في عدة مذيبات عضوية مختلفة.

في هذه الدراسة، كان التحول الباثوكرومي للنطاق Q اعتمادا على نوع المذيب بالنسبة لمعقد [ZnPc] في الترتيب التصاعدي التالي (THF< DMF< DMSO < $H_2SO_4$) ، وبالنسبة لمعقد [CuPc] كان (THF< DMSO< DMF< $CHCl_3$ < $H_2SO_4$) على التوالي. كذلك تم إجراء التوصيف الفيزيائي الضوئي (الفلورة) للمركبات الناتجة وقياس اطياف الامتصاص والانبعاث والاثارة. وقياس امكانية تحرير الاوكسجين المفرد في مذيب DMSO لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] والفثالوسيانين الحر $H_2Pc$ المحضرين في هذه الدراسة.

# الفصل الثاني

# الجزء العملي

# EXPERIMENTAL PART

## 1-2: المواد الكيميائية Chemical materials

استخدمت المواد الكيميائية التالية ومن شركات كيميائية متعددة خلال الدراسة الحالية وكما موضح في الجدول (2-1).

الجدول: (2-1) يوضح اهم المواد الكيميائية والشركات المصنعة المستخدمة في الدراسة

| ت | المواد الكيميائية | درجة النقاوة % | الشركة المجهزة |
|---|---|---|---|
| 1 | 4-Nitrophthalonitrile | 99 | Fluorochem |
| 2 | 5-Bromosalicylaldehyde | 99 | Fluorochem |
| 3 | 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene | 99 | Aldrich |
| 4 | Methanol | 99.9 | G.C.C |
| 5 | Ethanol | 99.9 | G.C.C |
| 6 | N,N-Dimethylformamide –(DMF) | 99.9 | Fisher chemica |
| 7 | Potassium carbonate ($K_2CO_3$) | 99 | B.D.H |
| 8 | n-pentanol | 99 | B.D.H |
| 9 | Dimethyl sulfoxide –(DMSO) | 99 | B.D.H |
| 10 | Tetrahydrofuran – (THF) | 99 | Fisher chemical |
| 11 | Chloroform | 99 | B.D.H |
| 12 | Sulfuric acid | 97 | APP |
| 13 | n-hexane | 99 | B.D.H |
| 14 | Copper chloride | 99.5 | Aldrich |
| 15 | Zinc dichloride | 99.5 | Aldrich |
| 16 | Bismuth Chloride | 97 | RDH |
| 17 | 1,3-Diphenylisobenzofuran | 99 | Aldrich |

## 2-2: الاجهزة المستخدمة : Apparatus

2-2-1: ميزان حساس (Sensition balance)

تم استخدام ميزان حساس من نوع Germany–artoriu,1320 ، قسم الكيمياء، كلية العلوم / جامعة ذي قار.

2-2-2: فرن كهربائي ( Oven)

تم استخدام فرن كهربائي من نوع Japan–Hirayama 2004 ، قسم الكيمياء ، كلية العلوم / جامعة ذي قار.

2-2-3: جهاز قياس الاشعة تحت الحمراء (IR spectrophotometer)

تم قياس أطياف الاشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة باستخدام جهاز من نوع – Japan FTIR Affinity spectrometer (Shimadzu) في قسم الكيمياء ، كلية العلوم / جامعة ذي قار.

2-2-4: جهاز الرنين النووي المغناطيسي للبروتون ($H^1$-NMR spectrophotometer)

سجلت اطياف الرنين النووي المغناطيسي ($^1$H-NMR) للمركبات المحضرة بواسطة جهاز نوع Bruker DRX System AL500 (500 MHZ) باستخدام مذيب DMSO والمرجع TMS في ايران /جامعة طهران.

2-2-5: جهاز مطيافية المنطقة المرئية-فوق البنفسجية UV-Visible spectrometer

نوع U.K / MD 1105 PG instrument Ltd (تم استخدامه لقياس امتصاصية محاليل المعقدات المحضرة باستخدام خلية الكوارتز).

2-2-6: جهاز Hot plat

استخدم هذا الجهاز المصنع من قبل شركة Lap companion موديل HP1000 لغرض التسخين مع التحريك المطلوب لتحضير المعقدات المطلوبة.

2-2-7: جهاز قياس الفلورة Fluo time 300

تم استخدام جهاز Fluorescence lifetime spectrometer المصنع من قبل شركة PICOQUANT لقياس الاثارة والانبعاث للمركبات المحضرة (وذلك باستخدام مذيب DMSO) وتم القياس في قسم الفيزياء/ كلية العلوم/ جامعة البصرة.

2-2-8: جهاز قياس درجة الانصهار (Melting point apparatus)

تم قياس درجة الانصهار للمركبات المحضرة باستخدام جهاز من نوع SMP31 ، قسم الكيمياء، كلية العلوم / جامعة ذي قار.

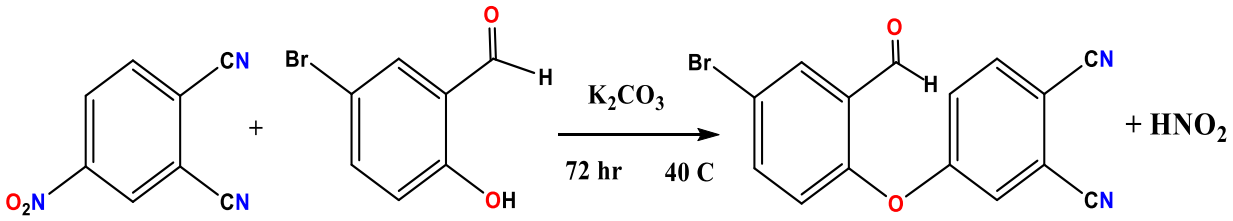
## 3-2: تحضير ليكند الفثالونتريل ($C_{15}H_7N_2O_2Br$)

## Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) phthalonitrile (1)

تم اذابة (5.19 mmol, 0.899 gm) من 4-Nitro phthalonitrile في 25ml من DMF وكذلك تم اذابة (6.24 mmol, 1.254 gm) من 5-Bromo salicyladehyde في 25ml من DMF ثم تمزج المادتين مع بعضهما في دورق التفاعل سعة (100 ml) له ثلاث فتحات تحت جو خامل من النيتروجين والتحريك المستمر لمدة 10 دقائق بعدها يتم اضافة (6.5 mmol, 0.899 gm) من قاعدة قوية (كاربونات البوتاسيوم اللامائية) ($K_2CO_3$)، بالتدريج (اضافة تجزئة) خلال ساعتين وكما مبين بالمخطط (2-1). بأستخدام حمام مائي يسخن الخليط لدرجة (40 °C) وتحت جو من النيتروجين مع التحريك المستمر ويترك لمدة 72 ساعة.

بعدها يتم اضافة خليط التفاعل الى 200 ml من مجروش الثلج مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة، سوف يتكون راسباً ابيضاً يتم فصله بالترشيح ويغسل بالماء البارد مرات متعددة لغرض التخلص من القاعدية حتى يصبح متعادل ويتم التأكد من ذلك باستخدام ورقة زهرة الشمس، ثم يترك الراسب لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة الغرفة لكي يجف.

ولزيادة النقاوة نقوم بإعادة البلورة بأستخدام (40 ml) من الايثانول لحين الذوبان تماماً ثم يرشح المحلول وهو ساخن وحينما يبرد الراشح فتترسب بلورات بيضاء من الفثالونتريل، الكمية التي حصلنا عليها (1.3 gm) الحصيلة 65%، ودرجة الانصهار (170-171 °C).




4-Nitro phthalonitrile 5-Bromo salicyladehyde 4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile

مخطط (2-1): معادلة تحضير المركب (**1**) 4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile

## 2-4: تحضير معقدات الفثالوسيانين

## Preparation of phthalocyanine complexes

الدراسة الحالية تم فيها تحضير ثلاث معقدات مختلفة مع الفثالوسيانين:-

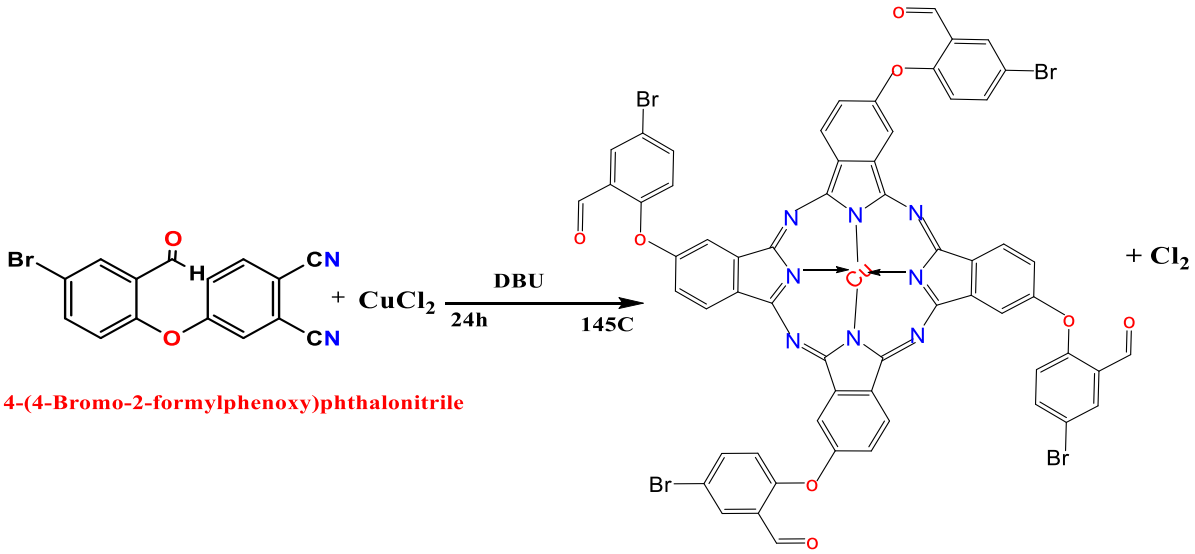
2-4-1: تحضير فثالوسيانين النحاس [CuPc] ($C_{60}H_{28}N_8O_8Br_4Cu$)

Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted copper (II) phthalocyanine (**2**)

تم وضع (1.98 mmol, 0.647 gm) من الليكاند (الفثالونتريل) مع (0.6 mmol, 0.081 gm) من كلوريد النحاس اللامائي ($CuCl_2$) في دورق التفاعل سعة 25 ml ويضاف اليه (8 ml) من مذيب البنتانول ثم يسخن لدرجة (70C) مع التحريك المستمر تحت جو من النيتروجين لمدة 10 دقائق بعدها يتم اضافة (0.25 ml) من مادة DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) كعامل مساعد تم رفع درجة حرارة التفاعل الى (145 °C) مع الاستمرار بالتحريك وتحت جو من النيتروجين ولمدة 24 ساعة.

وكما مبين في المخطط (2-2). سوف يتكون محلولاً ازرقاً داكناً يبرد الى درجة حرارة الغرفة ويصب في الماء البارد، ثم يرشح تحت الضغط المخلخل، الراسب الازرق الداكن المتكون يغسل بالهكسان الساخن (10×10 ml) ثم الميثانول (10×10 ml) للتخلص من باقي المواد غير المتفاعلة.

يجفف عند درجة حرارة (70 °C) في الفرن الكهربائي ولمدة (12) ساعة، نحصل على (0.3 gm) الحصيلة 11%، ودرجة الانصهار (300< °C).




مخطط (2-2): معادلة تحضير المركب (**2**) فثالوسيانين النحاس

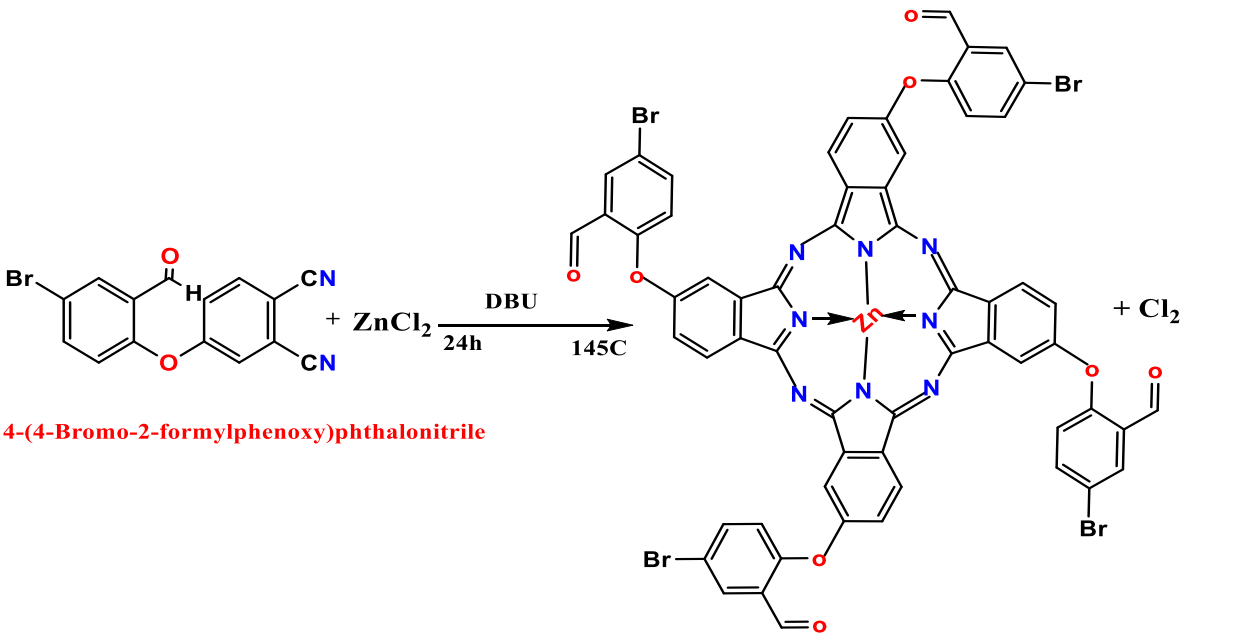
2-4-2: تحضير فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] ($C_{60}H_{28}N_8O_8Br_4Zn$)

Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted zinc (II) phthalocyanine (**3**)

تم وضع (1.98 mmol, 0.647 gm) من ليكاند (الفثالونتريل) مع (0.6 mmol, 0.081 gm) من كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) في دورق التفاعل سعة 25 ml ويضاف اليه (8 ml) من مذيب البنتانول ثم يسخن لدرجة (70 °C) مع التحريك المستمر تحت جو خامل من النيتروجين لمدة 10 دقائق، بعدها يتم اضافة (0.25 ml) من مادة DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) كعامل مساعد ثم نرفع درجة حرارة التفاعل الى (145 °C) مع الاستمرار بالتحريك وتحت جو من النيتروجين لمدة (24) ساعة، وكما مبين بالمخطط (2-3).

سوف يتكون محلولاً اخضراً داكناً يبرد الى درجة حرارة الغرفة ثم يصب في الماء البارد ثم يرشح تحت الضغط المخلخل، الراسب الاخضر الداكن المتكون يغسل بالهكسان الساخن (10×10 ml) ثم الميثانول (10×10 ml) للتخلص من باقي المواد غير المتفاعلة.

ثم يجفف عند درجة حرارة (70°C) في الفرن الكهربائي ولمدة (12) ساعة. نحصل على (0.3 gm) الحصيلة (11%)، ودرجة الانصهار (300< °C).




مخطط (2-3): معادلة تحضير المركب (**3**) فثالوسيانين الخارصين

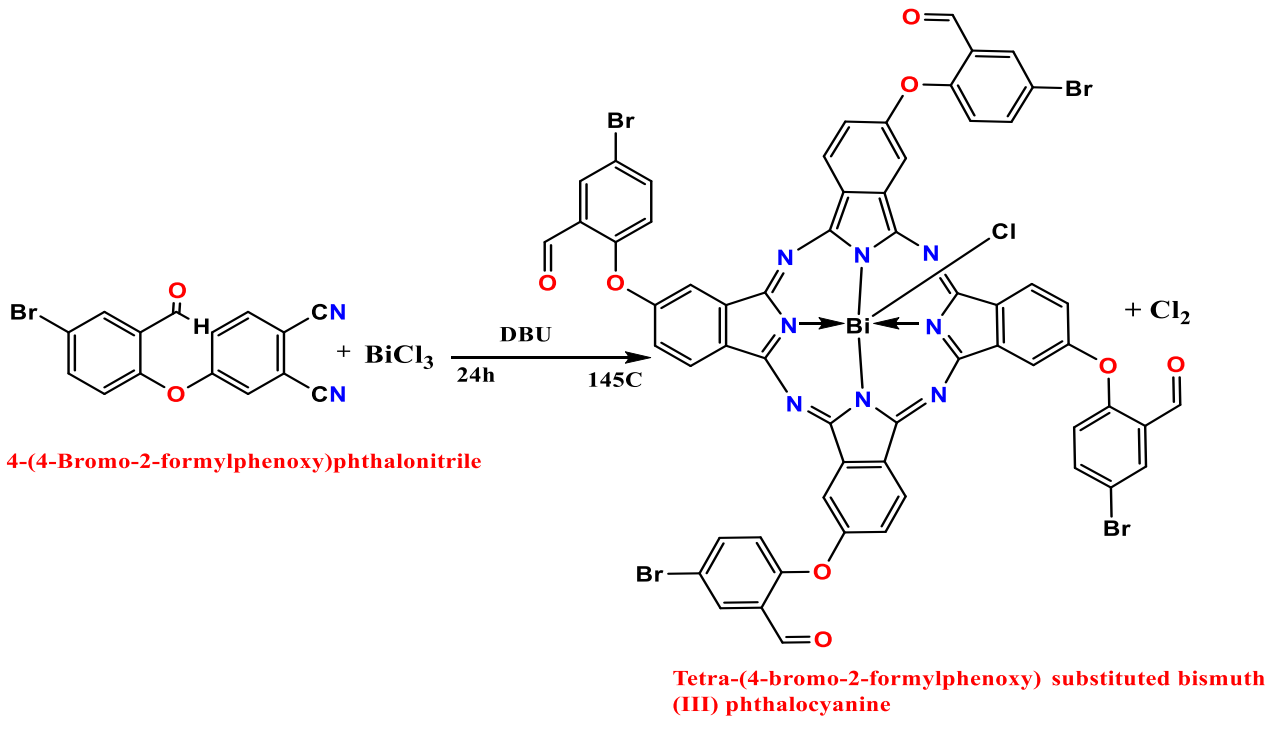
2-4-3: تحضير فثالوسيانين البزموث [BiPc] ($C_{60}H_{28}N_8O_8Br_4BiCl$)

Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted bismuth (III) phthalocyanine (**4**)

يتم وضع (1.98 mmol, 0.647 gm) من ليكاند (الفثالونتريل) مع (0.6 mmol, 0.189 gm) من كلوريد البزموث ($BiCl_3$) في دورق التفاعل سعة 25 ml ويضاف اليه (8 ml) من مذيب البنتانول ثم يسخن لدرجة (70°C) مع التحريك المستمر تحت جو من النيتروجين لمدة 10 دقائق، بعدها يتم اضافة (0.25 ml) من مادة DBU ( 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) كعامل مساعد ثم نرفع درجة حرارة التفاعل الى (145°C) مع الاستمرار بالتحريك وتحت جو من النيتروجين لمدة (24) ساعة وكما مبين بالمخطط (2-4). سوف يتكون محلولاً ارجوانياً داكناً يبرد الى درجة حرارة الغرفة ثم يصب في الماء البارد وبعدها يرشح تحت الضغط المخلخل.

الراسب الارجواني المتكون يغسل بالهكسان الساخن (10×10 ml) ثم الميثانول (10×10 ml) للتخلص من باقي المواد غير المتفاعلة.

ثم يجفف عند درجة حرارة (70°C) في الفرن الكهربائي ولمدة (12) ساعة، نحصل على (0.05 gm) الحصيلة (2%) ، درجة الانصهار (300< °C).




مخطط (2-4): معادلة تحضير المركب (**4**) فثالوسيانين البزموث

لقد كان هناك محاولة لتحضير معقد فثالوسيانين اللانثانيوم [LaPc] ومعقد فثالوسيانين القصدير [SnPc]، وذلك من خلال مفاعلة الليكاند مع كلوريد اللانثانيوم $LaCl_3$ مرة والليكاند مع كلوريد القصدير $SnCl_2$ مرة اخرى وبأستخدام نفس العامل المساعد والظروف المستخدمة في الطريقة السابقة المتبعة في التعقيد. لكن لم تنجح هذه المحاولات في تحضير تلك المعقدات.

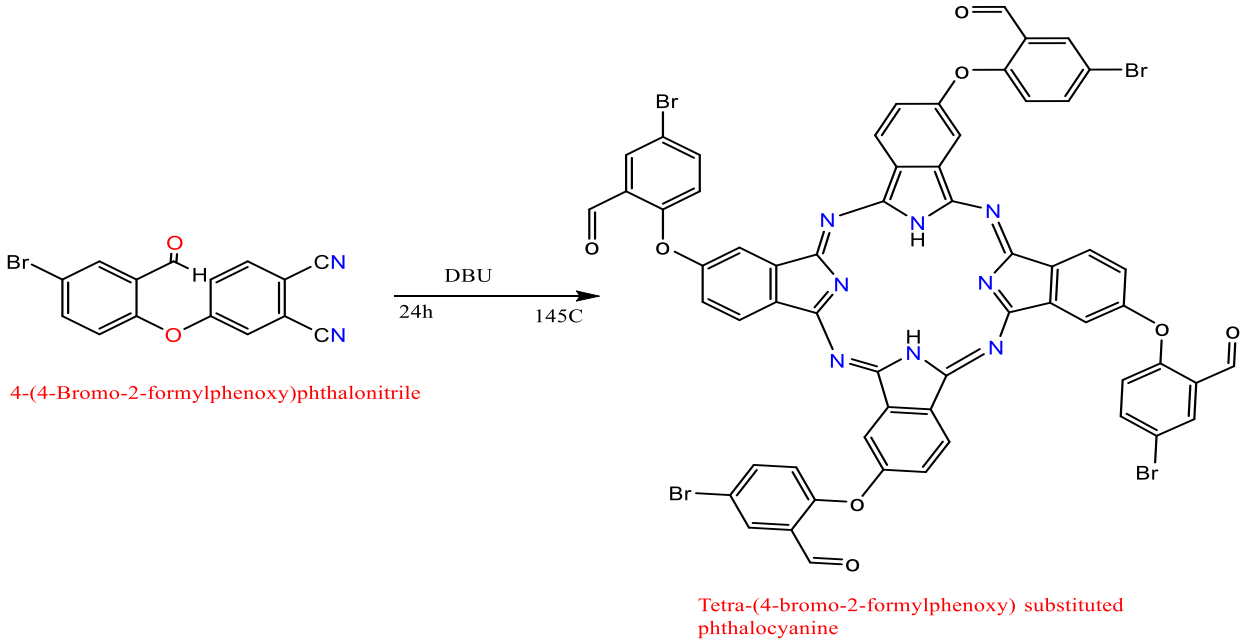
4-4-2: تحضير الفثالوسيانين الحر $PcH_2$ ($C_{60}H_{30}N_8O_8Br_4$)

Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted phthalocyanine (**5**)

تم وضع (1.98mmol, 0.648 gm) من ليكند (الفثالونتريل) في دورق التفاعل سعة 25 ml ويضاف اليه (8ml) من مذيب البنتانول ثم يسخن لدرجة (70°C) مع التحريك المستمر تحت جو من النيتروجين لمدة 10 دقائق، بعدها يتم اضافة (0.25 ml) من مادة DBU (1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene) كعامل مساعد ثم نرفع درجة حرارة التفاعل الى (145°C) مع الاستمرار بالتحريك وتحت جو من النيتروجين لمدة 24 ساعة وكما مبين بالمخطط (2-5).

سوف يتكون محلولاً اسوداً داكناً يبرد الى درجة حرارة الغرفة ثم يصب في الماء البارد ثم يرشح تحت الضغط المخلخل، الراسب الارجواني المتكون يغسل بالهكسان الساخن (10×10 ml) ثم الميثانول (10×10 ml) للتخلص من باقي المواد غير المتفاعلة.

يترك الراسب المتكون عند درجة (70°C) في الفرن الكهربائي ولمدة (12) ساعة لكي يجف، نحصل على (0.3 gm) الحصيلة 12% ودرجة الانصهار (300< °C).




4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile

Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted phthalocyanine

مخطط (2-5): معادلة تحضير المركب (**5**) فثالوسيانين الحر

## 2-5: تحضير محاليل مختلفة التركيز لغرض قياسات الامتصاصية والفلورة

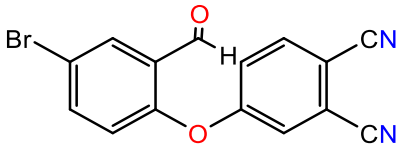
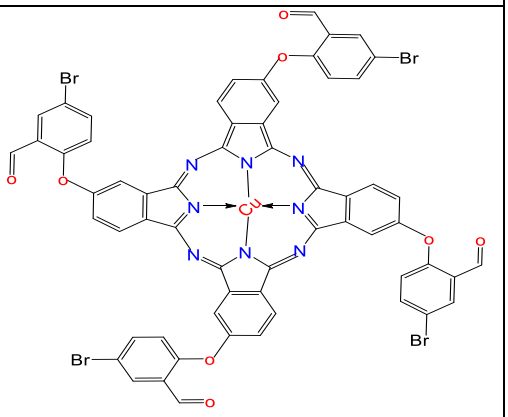
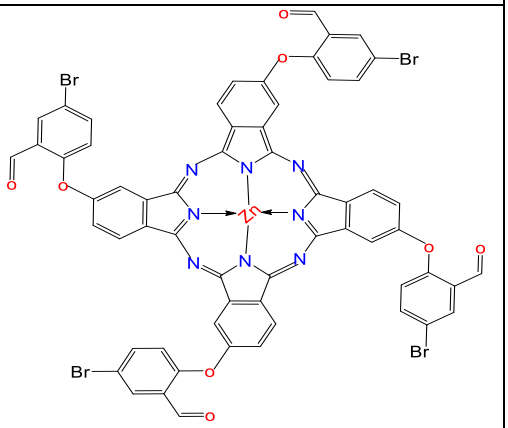
تم تحضير مجموعة من المحاليل للمركبات المحضرة [CuPc, ZnPc, $PcH_2$] بتراكيز مختلفة مثل من M ($2\times10^{-6}$, $4\times10^{-6}$, $6\times10^{-6}$, $8\times10^{-6}$, $10\times10^{-6}$).

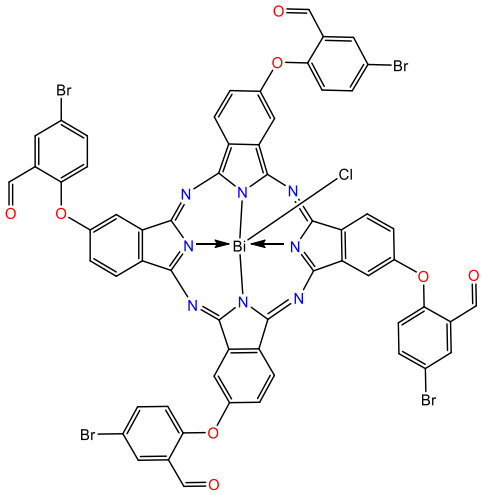
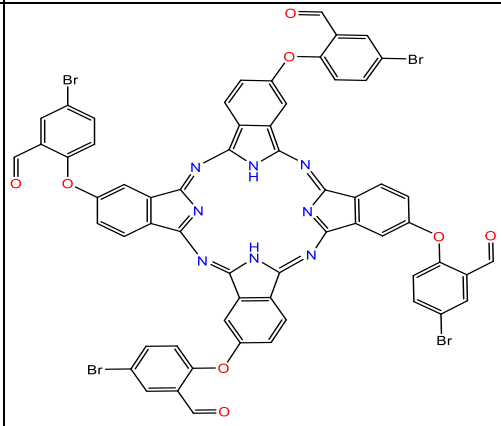
وباستخدام مذيبات مختلفة مثل (DMF, $CHCl_3$, DMSO, THF, $H_2SO_4$) لدراسة الخواص الضوئية للمركبات المحضرة. باستخدام جهاز مطيافية المنطقة المرئية-فوق البنفسجية UV-Visible spectrometer وفي المنطقة المرئية nm (400–900). وكذلك لدراسة خصائص التجميع (Aggregation) للفثالوسيانين الناتجة بتراكيز المذكورة وباستخدام المذيبات اعلاه. وكذلك تم تحضير محاليل باستخدام مذيب DMSO لغرض قياس ثباتية المعقدات المحضرة عند تحرير الاوكسجين المنفرد الفعال.

جدول (2-2 ): يبين الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة

| Compound code | Molecular formula | Molecular weight (gram/mole) | The color | Melting point (°C) | % Yeild |
|---|---|---|---|---|---|
| L | $C_{15}H_7N_2O_2Br$ | 327 | ابيض | 171 | 65 |
| [CuPc] | $C_{60}H_{28}N_8O_8Br_4Cu$ | 1372 | ازرق قاتم | 300< | 11 |
| [ZnPc] | $C_{60}H_{28}N_8O_8Br_4Zn$ | 1373 | اخضر قاتم | 300< | 11 |
| [BiPc] | $C_{60}H_{28}N_8O_8Br_4BiCl$ | 1517 | ارجواني غامق | 300< | 2 |
| $PcH_2$ | $C_{60}H_{30}N_8O_8Br_4$ | 1310 | ارجواني | 300< | 12 |

جدول(2-3): الصيغ التركيبية والجزيئة للمركبات المحضرة

| Compound number | Compound code | Label by AUPQ system | Molecular weight (gram/mole) | Structure chemical |
|---|---|---|---|---|
| 1 | L | Tetra-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile | 327 |  |
| 2 | [CuPc] | Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted copper (II) phthalocyanine | 1372 |  |
| 3 | [ZnPc] | Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted zinc (II) phthalocyanine | 1373 |  |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 4 | [BiPc] | Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted bismuth (III) phthalocyanine | 1517 |  |
| 5 | $PcH_2$ | Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) substituted phthalocyanine | 1310 |  |

جدول (2-4): يوضح ذوبانية المركبات المحضرة

| ت | المركب | ايثانول | ميثانول | الماء | الهكسان | كلوروفورم | DMF | THF | DMSO |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | L | + | - | - | - | + | + | + | + |
| 2 | $PcH_2$ | - | - | - | - | + | + | + | + |
| 3 | [CuPc] | - | - | - | - | + | + | + | + |
| 4 | [ZnPc] | - | - | - | - | - | + | + | + |
| 5 | [BiPc] | - | - | - | - | + | + | + | + |

# الفصل الثالث

# النتائج والمناقشة

# RESULTS AND DISCUSSION

## 3: النتائج والمناقشة Results and discussion

في هذا الفصل سنستعرض ونناقش النتائج باستخدام تقنيات متعددة لتشخيص الليكاند ومعقدات الفثالوسيانين المحضرة مثل أطياف الاشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة بالنسبة لليكاند ونتائج طيف الاشعة فوق البنفسجية –المرئية، فضلاً عن قياس اطياف الانبعاث (الفلورة) وامكانية تحرير الاوكسجين المنفرد.

### 3-1: اطياف الاشعة تحت الحمراء IR spectroscopy

تعد تقنية IR من التقنيات المهمة في تشخيص مركبات الفثالوسيانين لأنها تظهر الحزم المهمة للمركبات المحضرة، حيث تتميز المركبات الاولية (مركبات النتريل) بظهور حزمة C≡N في منطقة الأواصر المزدوجة بحدود (2220-2260) سم$^{-1}$، بينما تختفي هذه الحزمة في طيف الفثالوسيانينات واشباهها. وتظهر أيضاً حزم واضحة للمركب تعود الى C=C الأروماتية بحدود (1450-1600) سم$^{-1}$. وأخرى واضحة تعود الى (C=N) بحدود (1640-1720) سم$^{-1}$. اما حزمة C-N بحدود (1000-1350) سم$^{-1}$، وبما أن مركبات الفثالوسيانين من المركبات الأروماتية سوف تظهر حزمة تعود الى C-H الأروماتية بحدود (3050-3150) سم$^{-1}$ [98، 99].

3-1-1: اطياف الاشعة تحت الحمراء لليكاند الفثالونتريل المحضر

IR spectra of the prepared tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) phthalonitrile (**1**)

يتم تصنيع المركب اعلاه من خلال ازاحة مجموعة النايترو في (4-nitrophthalonitrile) واستبدالها بمجموعة (4-bromo-2-formylphenoxy). لذلك في طيف IR نلاحظ اختفاء حزمة النايترو في حدود (1350-1600) سم$^{-1}$، وتكون حزمة جديدة تعود الى (Ar-o-Ar) في حدود (1000-1300) سم$^{-1}$، وظهرت هذه الحزمة بالتحديد على شكل حزمة حادة متوسطة عند 1119 سم$^{-1}$. وظهور حزمة قصيرة عند 2853 سم$^{-1}$ تعود الى (C-H) الالديهايدية، بالإضافة الى ظهور حزمة (C=O) الالديهايدية بشكل حزمة عريضة عند 1691 سم$^{-1}$، وهذا مطابق لما توصل اليه الباحث غوزيل امري وجماعته [142].

ايضاً تم ملاحظة ظهور حزمة (C=C) و (C-H) الأروماتية عند 1472 و3099 سم$^{-1}$ على التوالي [144]. وتم ملاحظة حزمة حادة ومميزة عند 2237 سم$^{-1}$ تعود الى مجموعة (C≡N)، كما في الشكل (3-1) ويمكن توضيح اهم الحزم للمجاميع الفعالة في ليكاند الفثالونتريل المحضر بواسطة الجدول (3-1) [143].

الجدول: (3-1) يبين اهم الحزم IR للمجاميع الفعالة في الليكاند المحضر

| C-H الالديهايد $سم^{-1}$ | C=O الالديهايد $سم^{-1}$ | Ar-C=C $سم^{-1}$ | Ar-H $سم^{-1}$ | C≡N $سم^{-1}$ | Ar-o-Ar $سم^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 2853 | 1691 | 1472 | 3099 | 2237 | 1119 |

3-1-2: اطياف الاشعة تحت الحمراء لمعقدات الفثالوسيانين [$H_2Pc$, BiPc, ZnPc, CuPc]

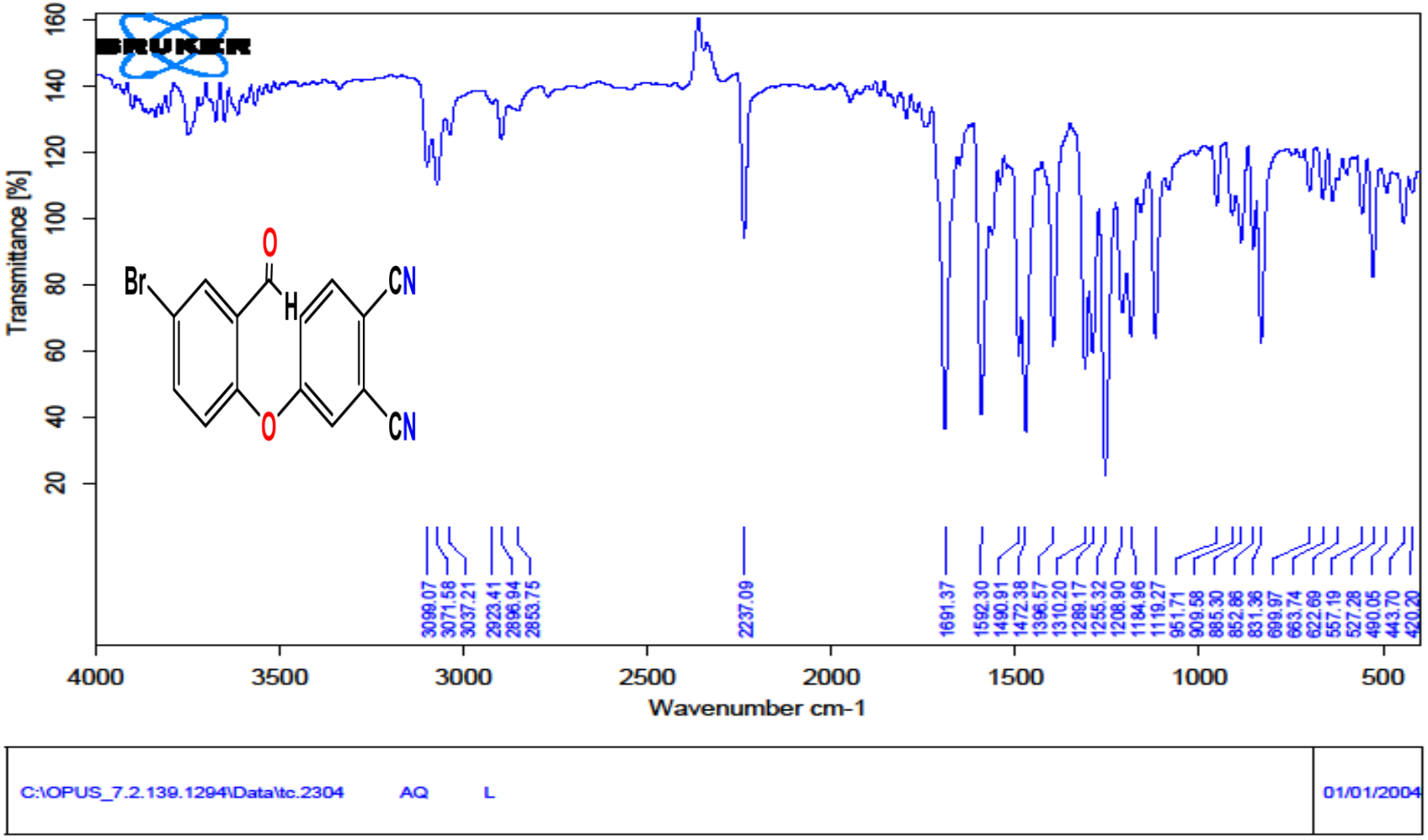
IR spectra of the prepared phthalocyanine complexes

توضح الأشكال (3-2) الى (3-5) أطياف تحت الحمراء لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة وهي [$H_2Pc$, BiPc, ZnPc, CuPc] على التوالي وأهم ما يميزها ظهور حزمة صغيرة في منطقة التذبذب الأتساعي للأصرة (C=N) للمركبات المحضرة عند الترددات (1710، 1708، 1689، 1701) $سم^{-1}$ على التوالي، واختفاء حزمة (C≡N) بحدود (2220-2260) $سم^{-1}$ كما اسلفنا.

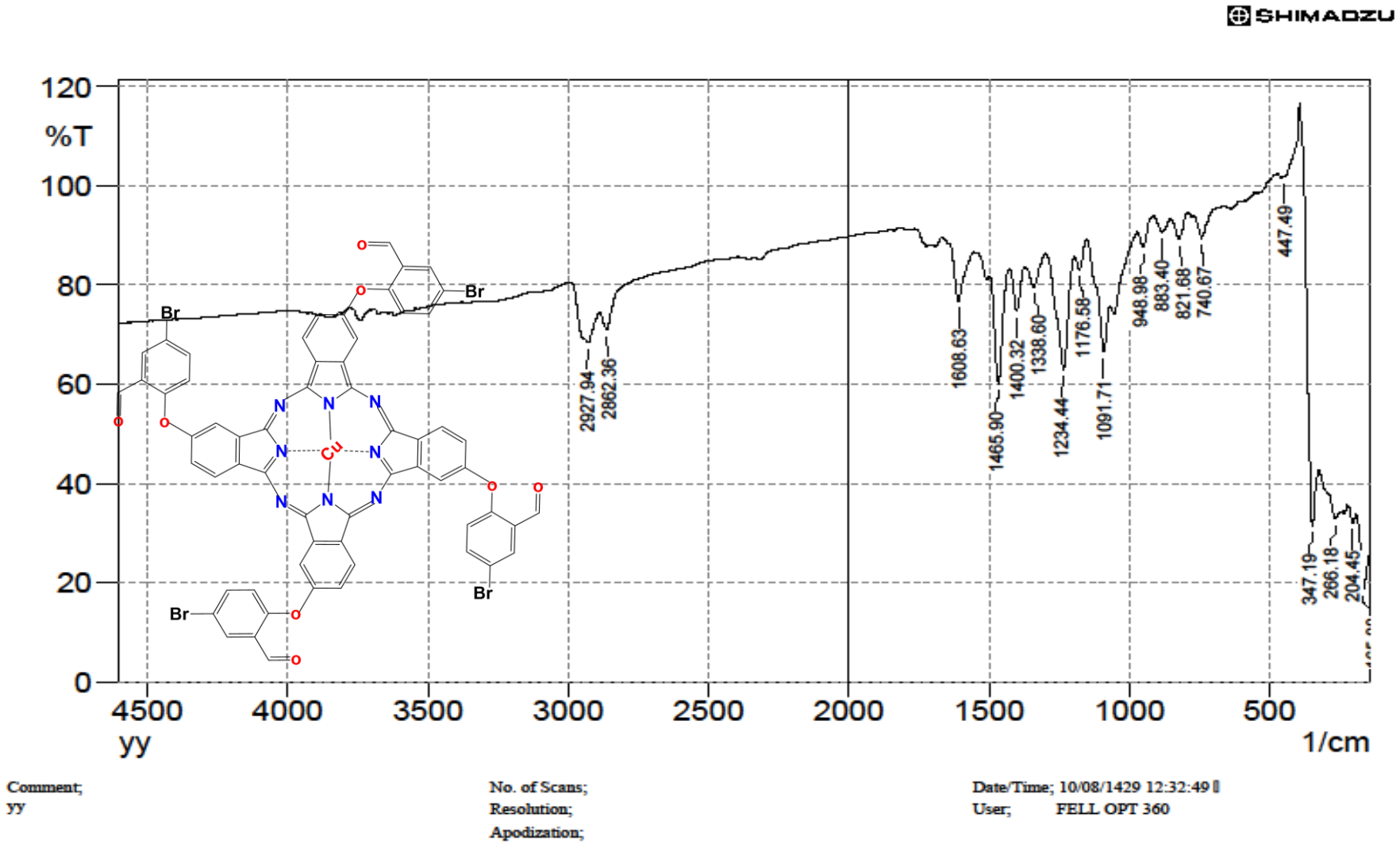
نلاحظ ايضاً ظهور حزم (C-H) الاروماتية عند الترددات (3074، 3065، 3069، 3000) $سم^{-1}$ على التوالي. وتظهر حزمة متوسطة تعود الى التذبذب الأتساعي للأصرة (C=C) عند الترددات (1465، 1465، 1464، 1532) $سم^{-1}$ على التوالي، وهذا مطابق تماماً لما توصل اليه الباحث كوركماز ايدا واخرون [28]. وتمتاز هذه المعقدات بظهور حزمة حادة متوسطة تعود الى (Ar-o-Ar) عند الترددات (1091، 1087، 1086، 1032) $سم^{-1}$ على التوالي،

وهذه النتيجة كانت مقاربة جدا لما تم ذكره في الدراسات السابقة [143,101,99].

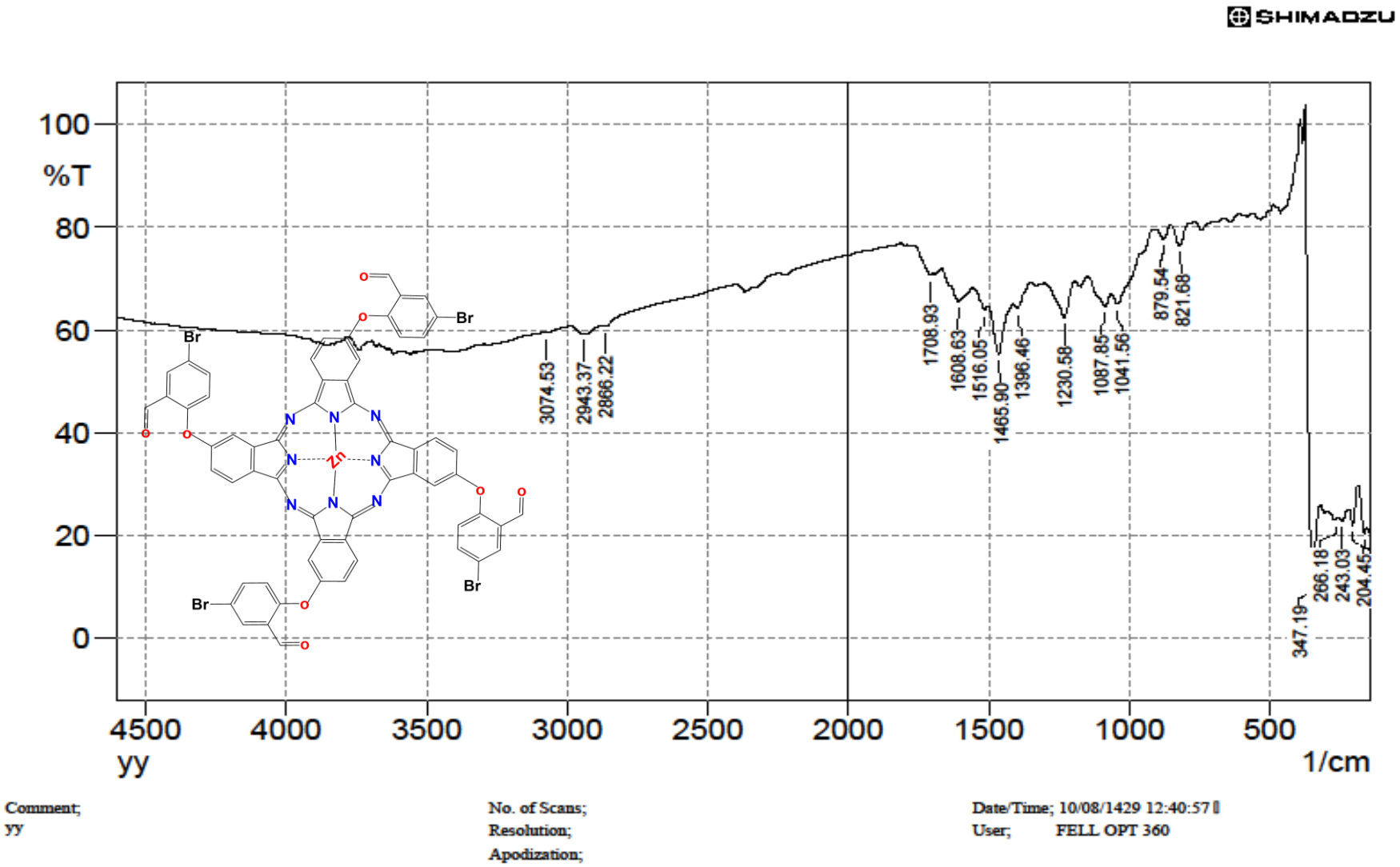
مركب الفثالوسيانين الحر (الخالي من الفلز) يتميز طيف تحت الحمراء له بظهور حزمة عريضة عند 3433 $سم^{-1}$ تعود الى مجموعة (N-H) [145]، يبين الجدول (3-2) اهم الحزم للمركبات المحضرة.



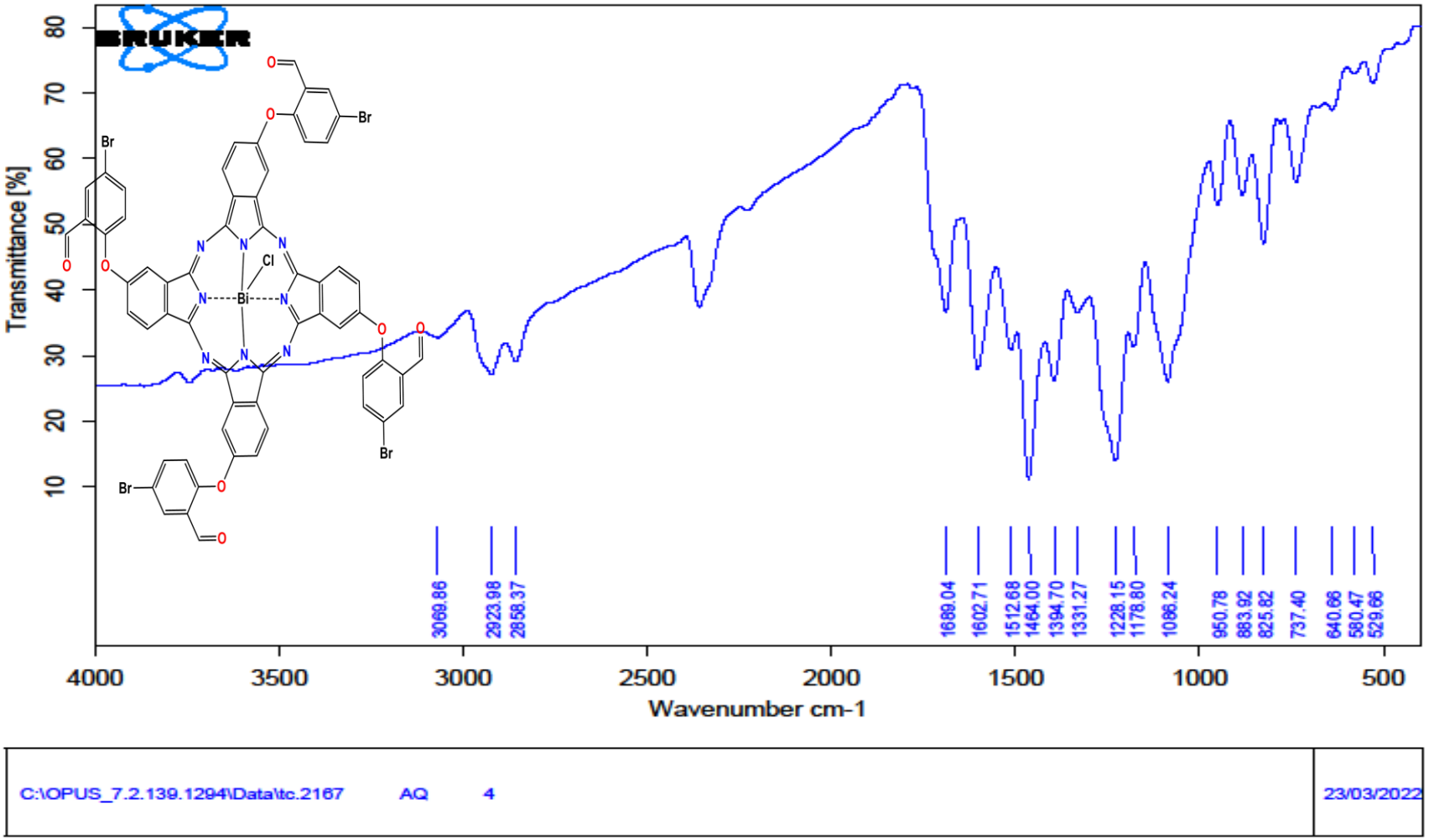

الشكل: (3-1) طيف IR للمركب (**1**) Tetra-(4-bromo-2-formylphenoxy) phthalonitrile باستخدام KBr



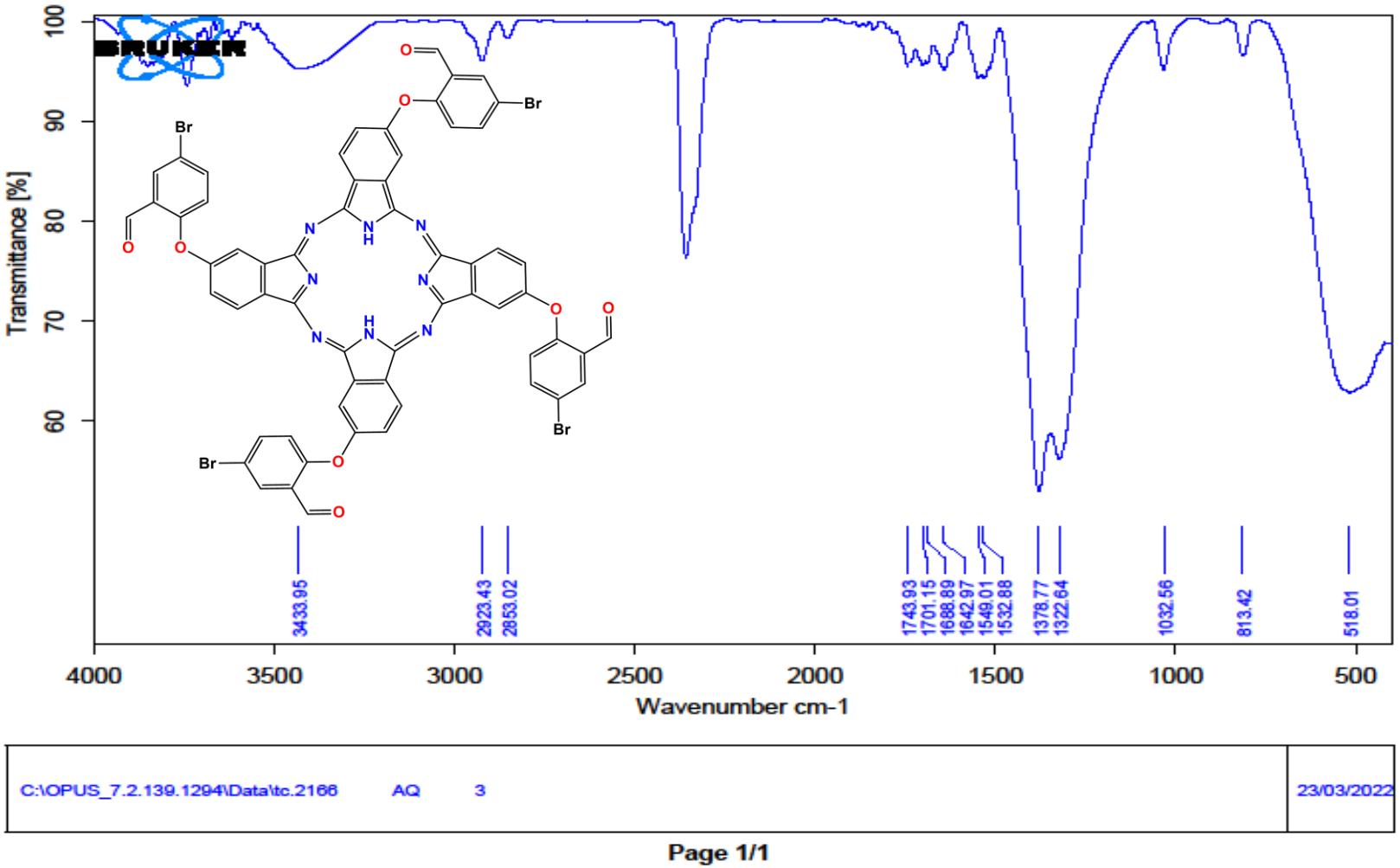

الشكل: (3-2) طيف IR لمعقد (**2**) [CuPc] باستخدام CsI




الشكل: (3-3) طيف IR لمعقد (**3**) [ZnPc] باستخدام CsI




الشكل: (4-3) طيف IR لمعقد (**4**) [BiPc] باستخدام CsI



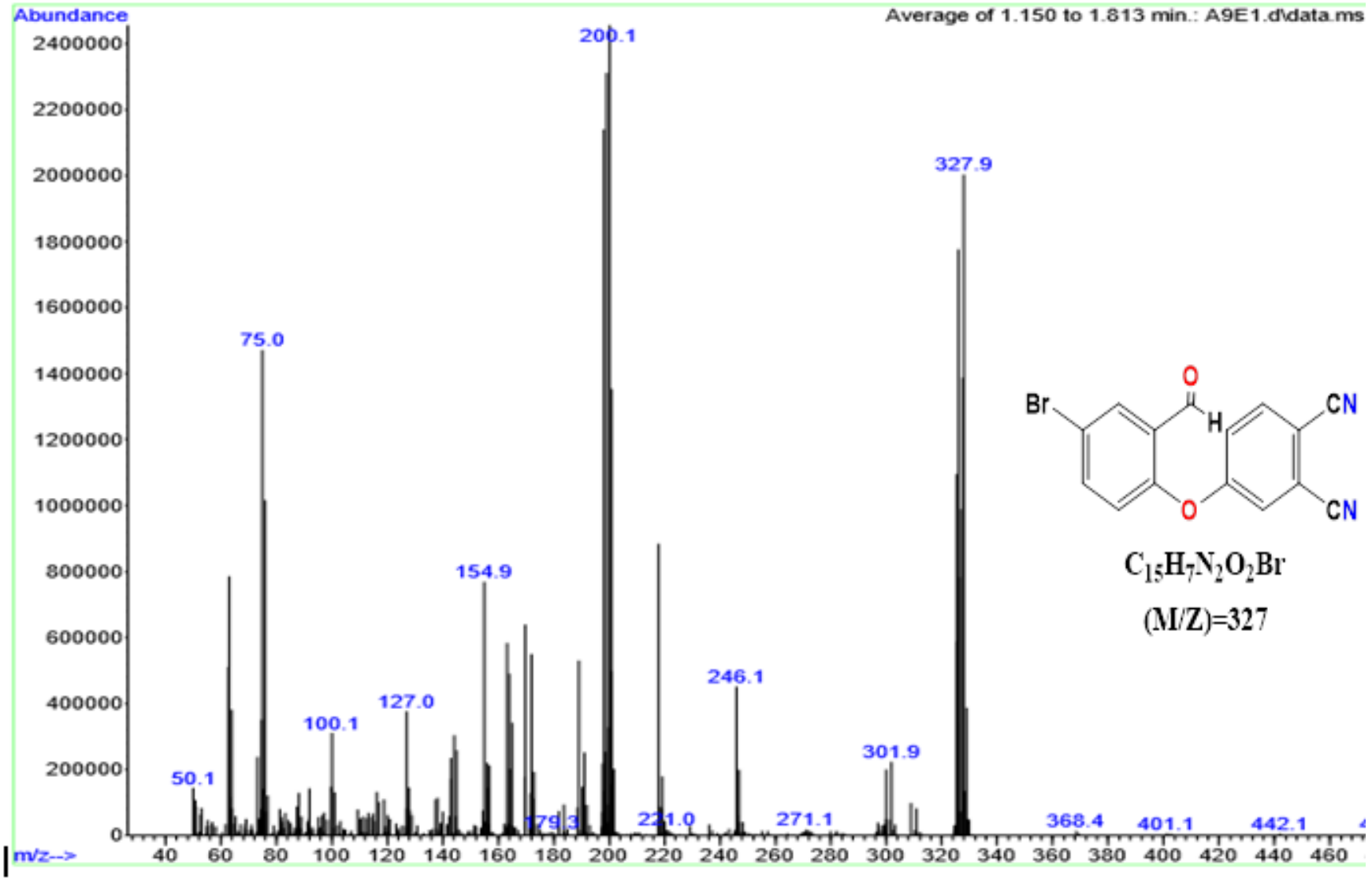

الشكل: (3-5) طيف IR لمركب (**5**) $H_2Pc$ باستخدام KBr

الجدول: (3-2) أهم الحزم لأطياف تحت الحمراء لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة

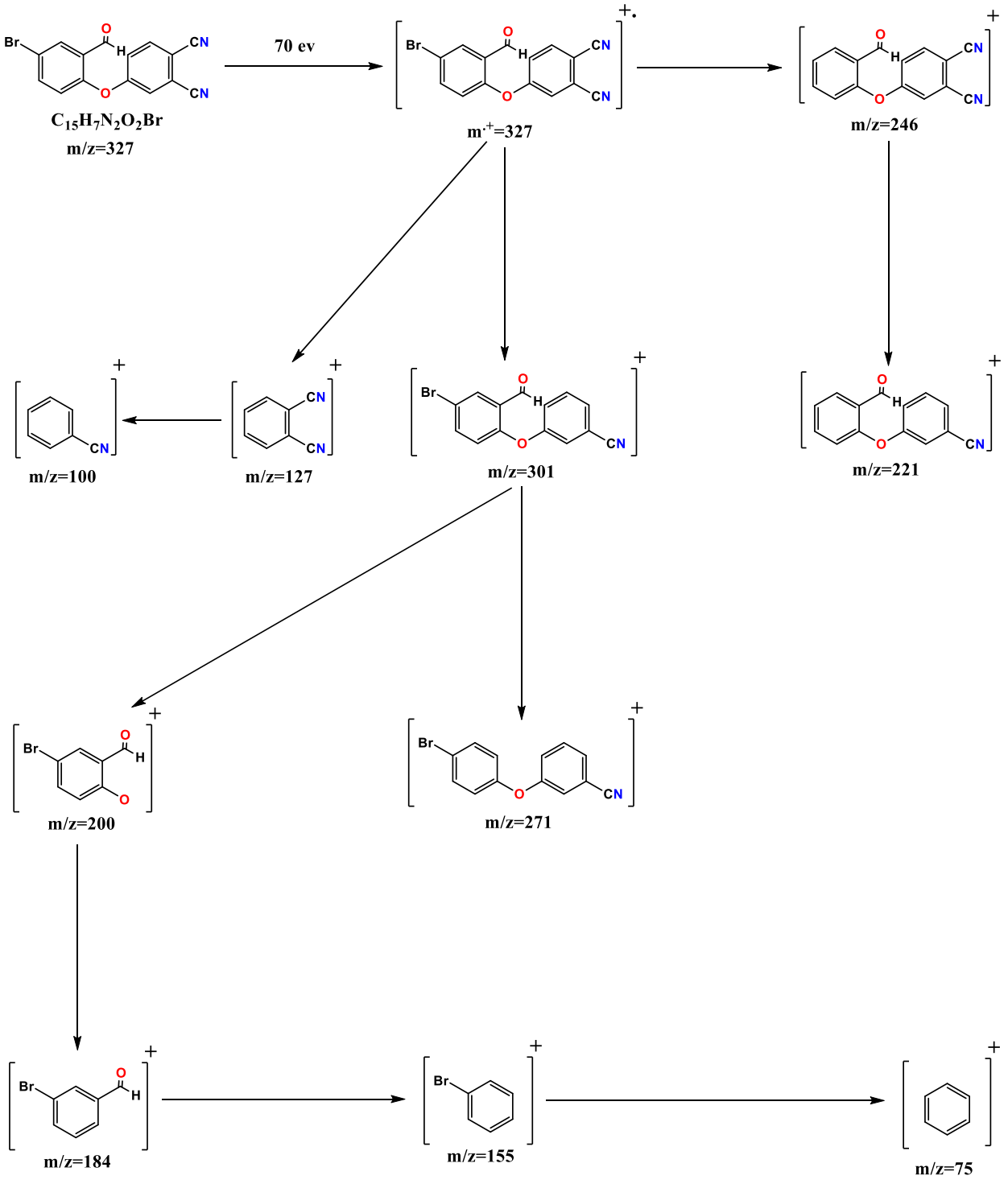
| رقم المعقد | رمز المعقد | Ar-C= C $سم^{-1}$ | Ar-H $سم^{-1}$ | Ar-o-Ar $سم^{-1}$ | C=N $سم^{-1}$ | N-H $سم^{-1}$ | C-H الالديهايد $سم^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **2** | [CuPc] | 1465 | 3065 | 1091 | 1710 | ـــ | 2862 |
| **3** | [ZnPc] | 1465 | 3074 | 1087 | 1708 | ـــ | 2866 |
| **4** | [BiPc] | 1464 | 3069 | 1086 | 1689 | ـــ | 2858 |
| **5** | $H_2Pc$ | 1532 | 3000 | 1032 | 1701 | 3433 | 2853 |

## 3-2: طيف الكتلة Mass spectroscopy

يعد طيف الكتلة من التقنيات المهمة التي تستخدم في تشخيص المركبات الكيميائية ومن خلالها يتم التأكد من الصيغ التركيبية لتلك المركبات ويتم ذلك من خلال ملاحظة ذروة الايون الجزيئي والأيونات المتشضية منه يظهر طيف الكتلة لليكاند الفثالونتريل (**1**) المحضر ذروة للأيون الجزيئي والتي تتفق مع الصيغة الجزيئية المقترحة لهذا المركب. حيث نلاحظ ظهور ذروة الايون الجزيئي عند 327=(M/S) الشكل (3-6) وهذه النتيجة كانت مقاربة لما توصل اليه كورت اوزاجي 2015 [9]. ويمكن توضيح ميكانيكية التكسرات من خلال المخطط (3-1).




الشكل: (3-6) طيف الكتلة لليكاند الفثالونتريل (**1**)




المخطط (3-1) يمثل الميكانيكية المقترحة لأنشطار طيف الكتلة لمركب الفثالونتريل

## 3-3: أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون $^1$H- NMR

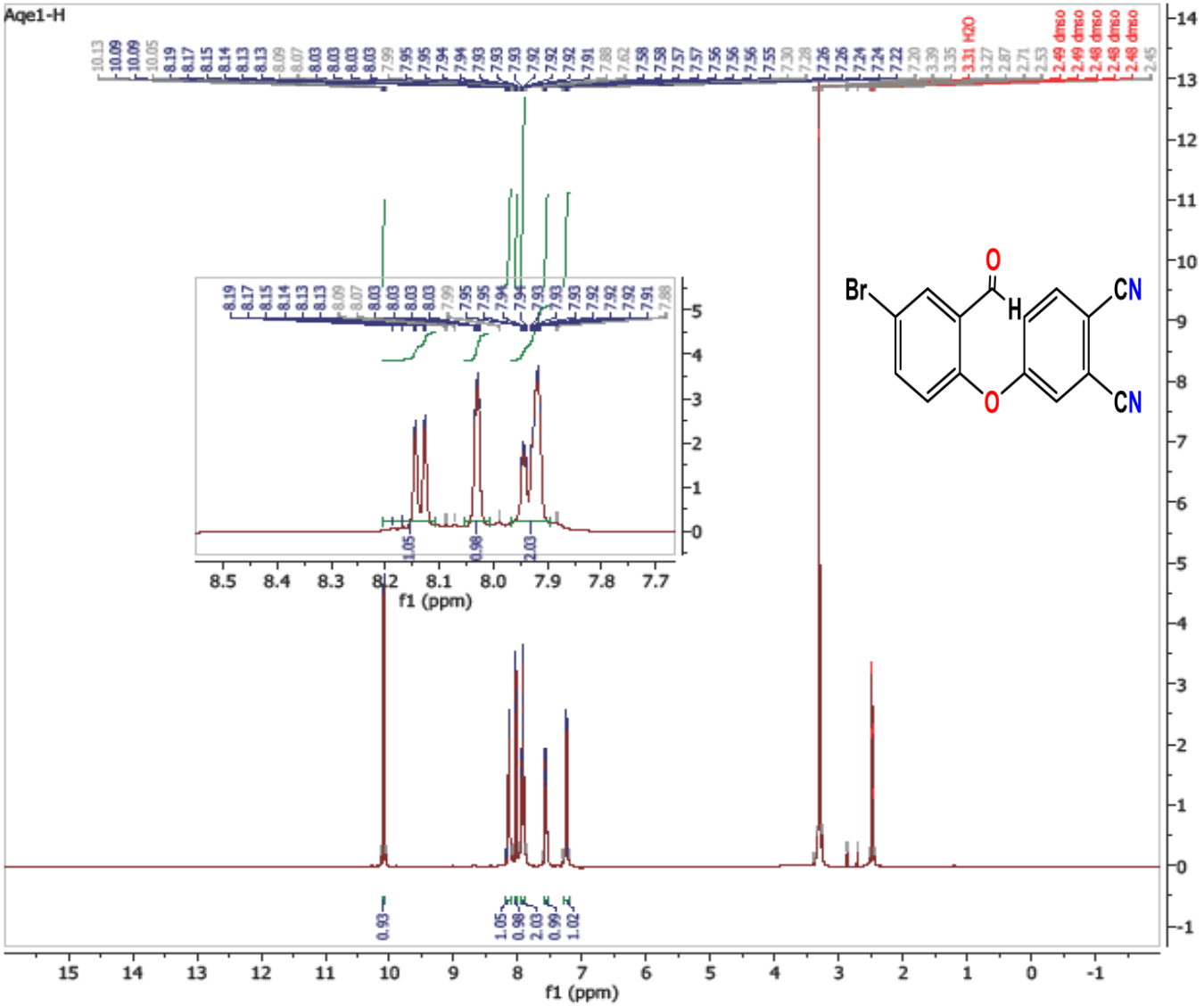
تستخدم هذه التقنية للتعرف على انواع ذرات الهيدروجين في المركبات العضوية فيما اذا كانت أرومتية او اليفاتية كما ويتم التعرف على عدد ذرات الهيدروجين المسؤولة عن ظهور هذه الأشارات والتمييز بين الأيزومرات المختلفة.

3-3-1: أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمركب الفثالونتريل

Nuclear magnetic resonance spectrum for phthalonitrile protons

يتميز طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمركب الفثالونتريل (**1**) [4-(4-Bromo-2-formylphenoxy) phthalonitrile] بظهور الأشارات التالية اشارة مفردة عند ppm (10.09) = δ تعود هذه الإشارة لبروتون مجموعة الالديهايد. كما يتميز الطيف بظهور حزمة منفردة عند (8.15) = δ ppm تعود الى بروتون ذرة الكاربون المجاورة لمجموعة الألديهايد، التي تمتاز بمجاورتها لمجموعتين ساحبة للإلكترونات C=O و C-Br بالإضافة الى نظام التعاقب العالي الذي يعمل على ازاحتها نحوا ترددات اعلى. كذلك تم ملاحظة ظهور حزمتين مزدوجة عائدة الى بروتونين في نفس الحلقة عند (7.93) = δ ppm، الشكل (3-7) يبين اهم حزم البروتونات العائدة الى مركب الفثالونتريل.

اما بالنسبة للبروتونات الأروماتية التي تعود الى حلقة (CN2-Ar–H) فقد لوحظ ظهور حزمة مفردة عند ppm (8.03) =δ، وايضاً ظهور حزمة مزدوجة عند ppm (7.25) = δ، وظهور حزمة مزدوجة اخرى عند ppm (7.55) = δ، وكل منها يعود لبروتون واحد فقط وجاءت هذه النتائج مشابهة تماماً لما توصل اليه الباحث كوركماز ايدا وجماعته، ايضاً تم ملاحظة ظهور حزمة عند ppm (2.5) = δ تعود الى المذيب DMSO، وايضاً نلاحظ ظهور حزمة عند ppm (3.3) = δ تعود الى الماء الموجود في الجو (الرطوبة) [147,98,28].




| | Parameter | Value |
|---|---|---|
| 1 | Data File Name | C:/ Users/ Adullah/ Desktop/ nmr ali/ Abdollah-Zaher/ C+H/ Aqe1-H.fid/ fid |
| 2 | Title | Aqe1-H |
| 3 | Comment | |
| 4 | Origin | Varian |
| 5 | Owner | |
| 6 | Site | |
| 7 | Instrument | inova |
| 8 | Author | |
| 9 | Solvent | dmso |
| 10 | Temperature | 25.0 |
| 11 | Pulse Sequence | s2pul |
| 12 | Experiment | 1D |
| 13 | Probe | ID |
| 14 | Number of Scans | 8 |
| 15 | Receiver Gain | 30 |
| 16 | Relaxation Delay | 1.0000 |
| 17 | Pulse Width | 5.0000 |
| 18 | Presaturation Frequency | |
| 19 | Acquisition Time | 1.8231 |
| 20 | Acquisition Date | 2022-06-07T12:34:57 |
| 21 | Modification Date | 2022-06-07T12:35:09 |
| 22 | Class | |
| 23 | Spectrometer Frequency | 499.28 |
| 24 | Spectral Width | 8986.7 |
| 25 | Lowest Frequency | -998.5 |
| 26 | Nucleus | 1H |
| 27 | Acquired Size | 16384 |
| 28 | Spectral Size | 65536 |
| 29 | Digital Resolution | 0.14 |

الشكل (3-7) طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لليكاند الفثالونتريل (**1**)

3-3-2: أطياف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمعقدات الفثالوسيانين

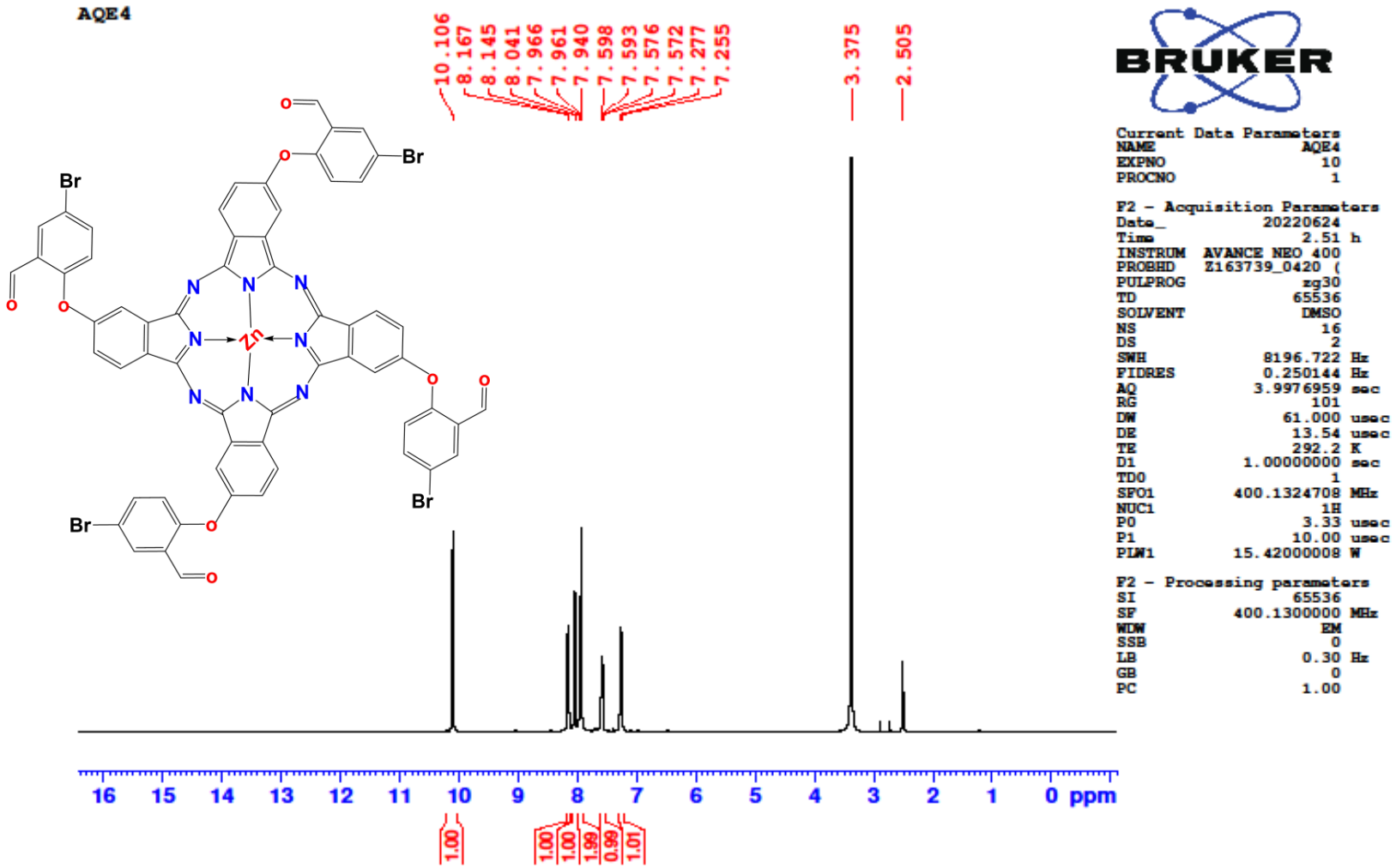
Nuclear magnetic resonance spectrum for phthalocyanine protons

الاشكال من (3-8) الى (3-10) تبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة [$H_2Pc$, BiPc, ZnPc, CuPc].

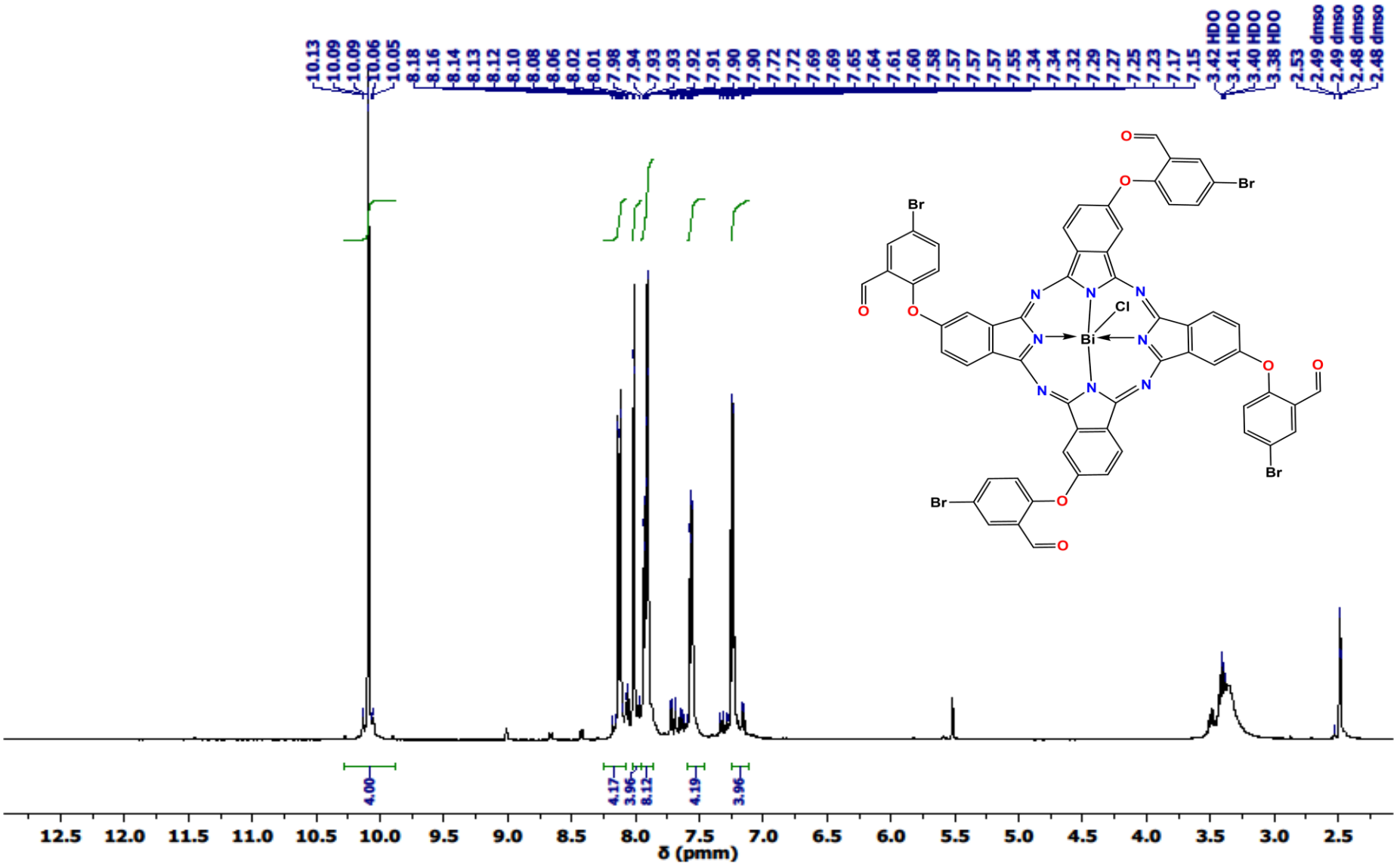
التي تمتاز بظهور الاشارات والحزم التالية اشارة مفردة تعود لبروتون مجموعة الالديهايد عند الأزاحات ppm (10.106, 10.09, 10.118)=δ على التوالي، وكل حزمة تمثل اربع بروتونات لأن هذه المعقدات تمتاز بالتماثل.

وقد اظهرت الدراسات السابقة التي قام بها الباحث كوسوف انطون واخرون [49]، نتائج مشابه لما تم الحصول عليه في هذه الدراسة. كما ويمتاز طيف البروتون للمعقدات المحضرة بظهور ستة حزم في المنطقة الأروماتية وبتكامل 24 بروتون حيث تمثل كل حزمة اربع بروتونات وذلك لان هذه المعقدات تمتاز بالتماثل كما اسلفنا، وتظهر هذه الحزم الأروماتية في المنطقة التي تظهر بها بروتونان البنزين الاروماتية عادتاً في حدود ppm (7.27-8.17)=δ.

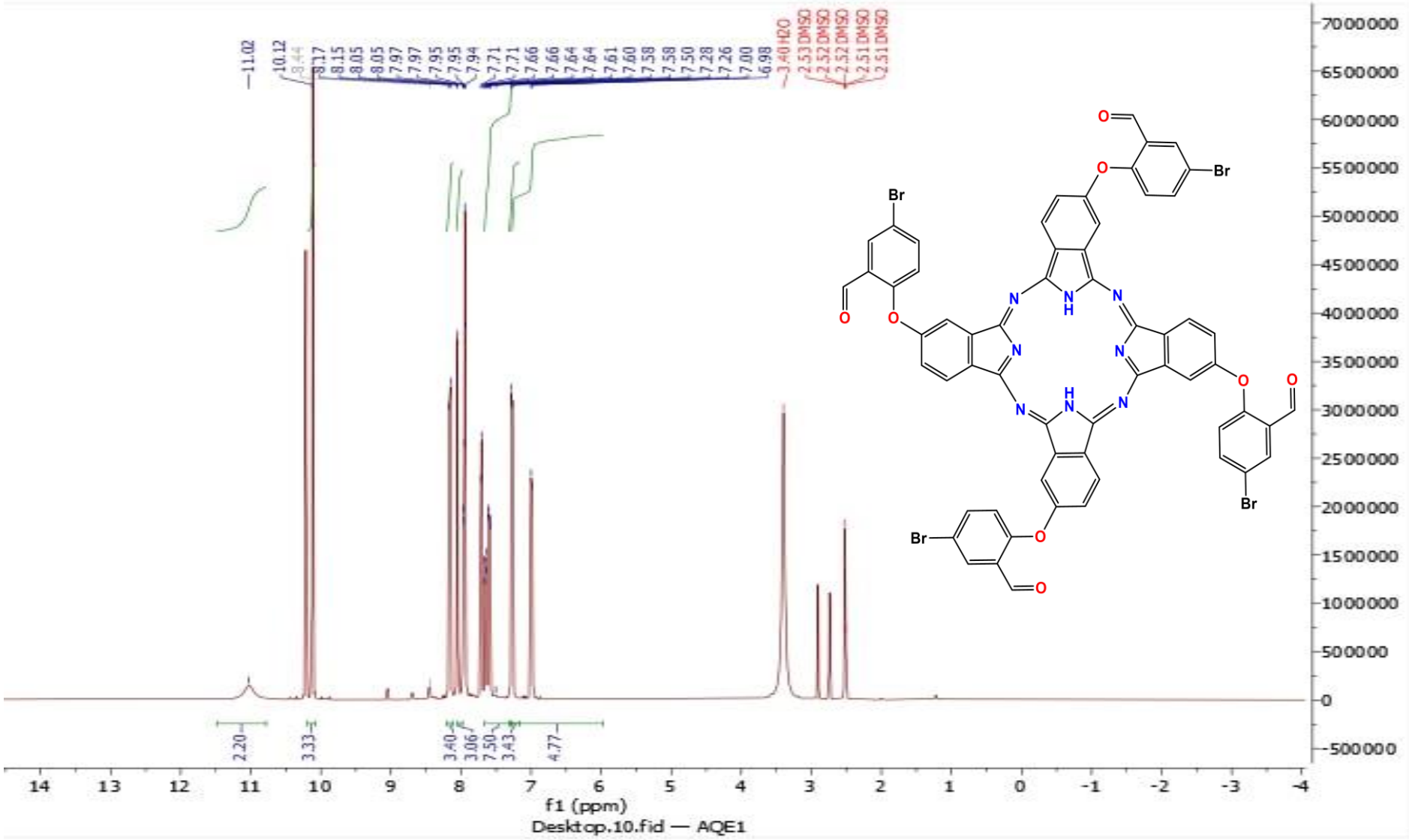
بالإضافة الى ذلك نلاحظ ضهور حزمة عريضة في طيف البروتون لمركب الفثالوسيانين الحر $PcH_2$ الشكل (3-10) تعود الى بروتونين مجموعة (NH) عند التردد ppm (11.02)=δ وهذا مشابه لما حصل عليه الباحثين بلجين احمد ويسار غوك واخرون [148,130,98].




الشكل: (3-8) يمثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمعقد فثالوسيانين الخارصين (**3**)




الشكل: (3-9) يمثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمعقد فثالوسيانين البزموث (**4**)




الشكل: (3-10) يمثل طيف الرنين النووي المغناطيسي للبروتون لمركب الفثالوسيانين الحر (**5**)

## 4-3: أطياف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون $^{13}C$- NMR

مطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكاربون هي طريقة لتعيين البنية الكيميائية للمركبات العضوية ( خريطة توزع ذرات الكربون في الجزيء معرفة البنية المفصلة)، وتعتمد هذه التقنية على الخواص المغناطيسية لنواة الذرة. وهي احدى التقنيات الحديثة التي تساعد في تشخيص الصيغ التركيبية والشكل الفراغي للمركبات العضوية والمركبات العضوية الفلزية والمركبات الاخرى.

3-4-1: طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لليكاند الفثالونتريل المحضر

Nuclear magnetic resonance spectrum for phthalonitrile Carbon

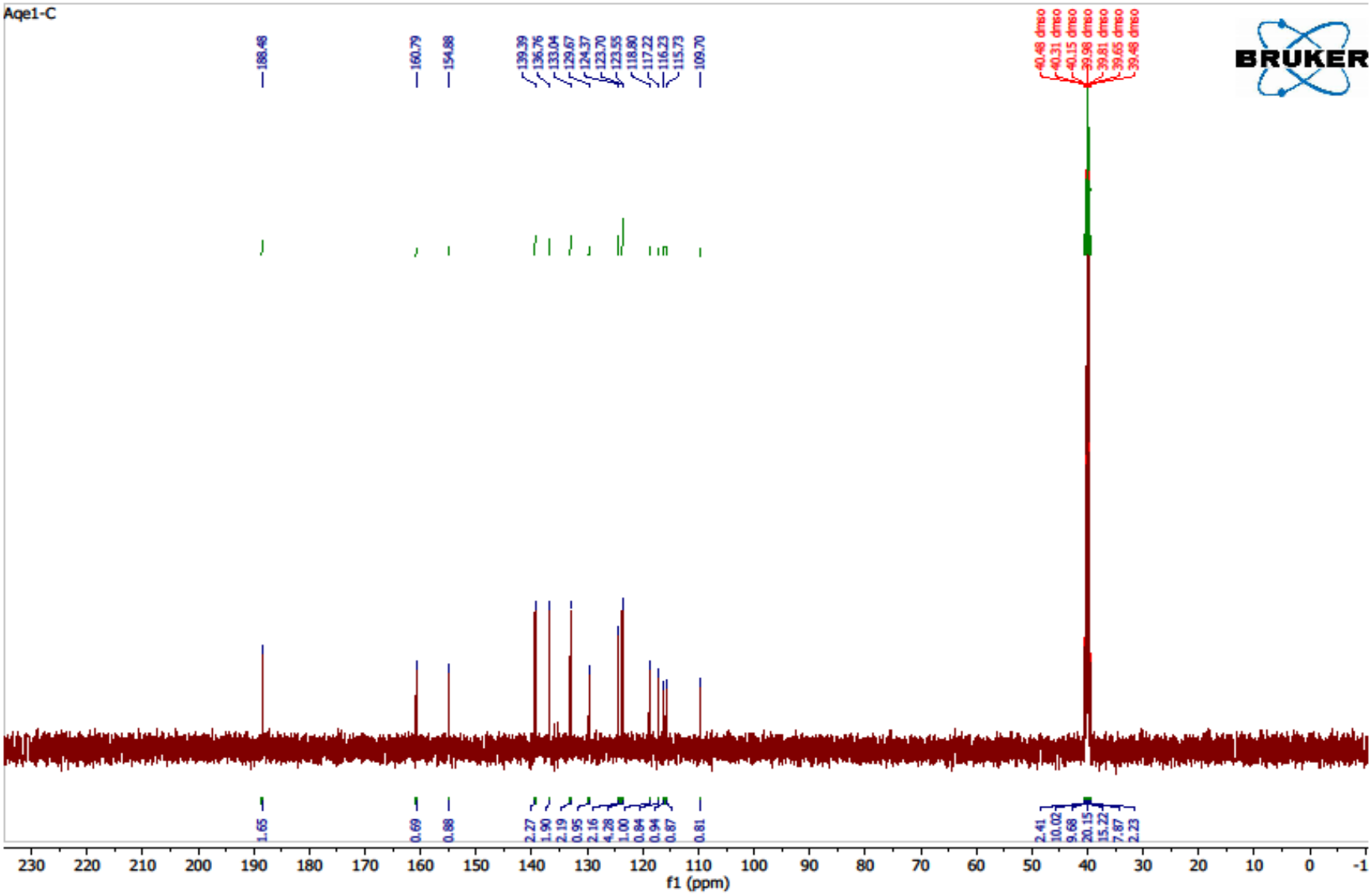
يتميز طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون للمركب (4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile) بظهور مجموعة من الحزم في المنطقة الاروماتية في نطاق يتراوح بين ppm (111.1-161.1) تعود الى ذرات الكاربون الاروماتية في حلقتي البنزين. بينما تم ملاحظة كاربون (C-Br) وكاربون (C≡N) عند 124.37 ppm و 123.55 ppm على التوالي هذه الحزم مطابقة لما تم ذكره في الدراسات السابقة [147,130,98]. ولوحظ ايضاً كاربون مجموعة الكاربوكسيل (C=O) في الالديهايد عند 188.48 ppm وكما مبين بالشكل (3-11).

3-4-2: طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمركبات الفثالوسيانين

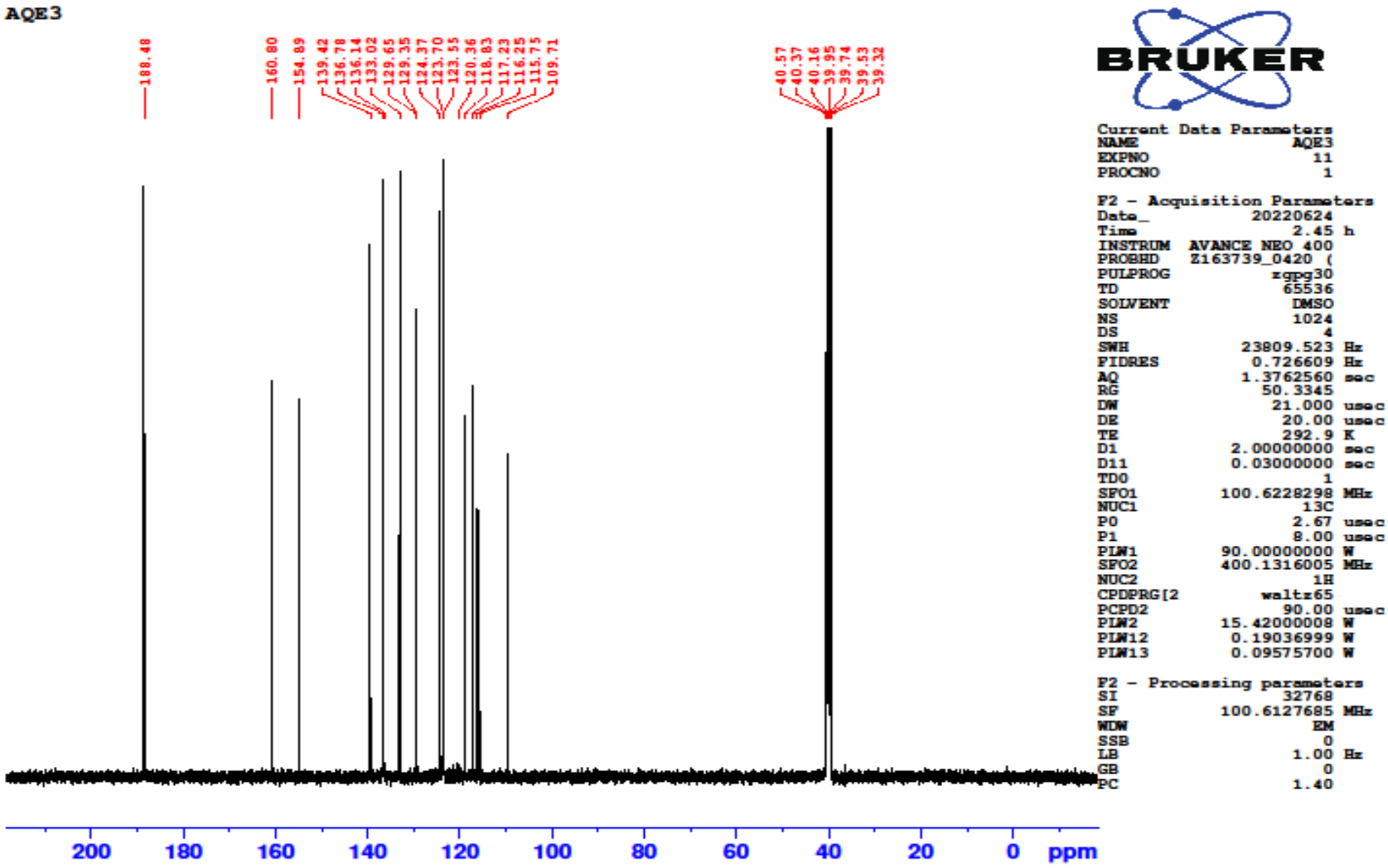
Nuclear magnetic resonance spectrum for phthalocyanine Carbon

الاشكال من (3-12) الى (3-15) تبين طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة [$H_2$Pc, BiPc, ZnPc, CuPc].

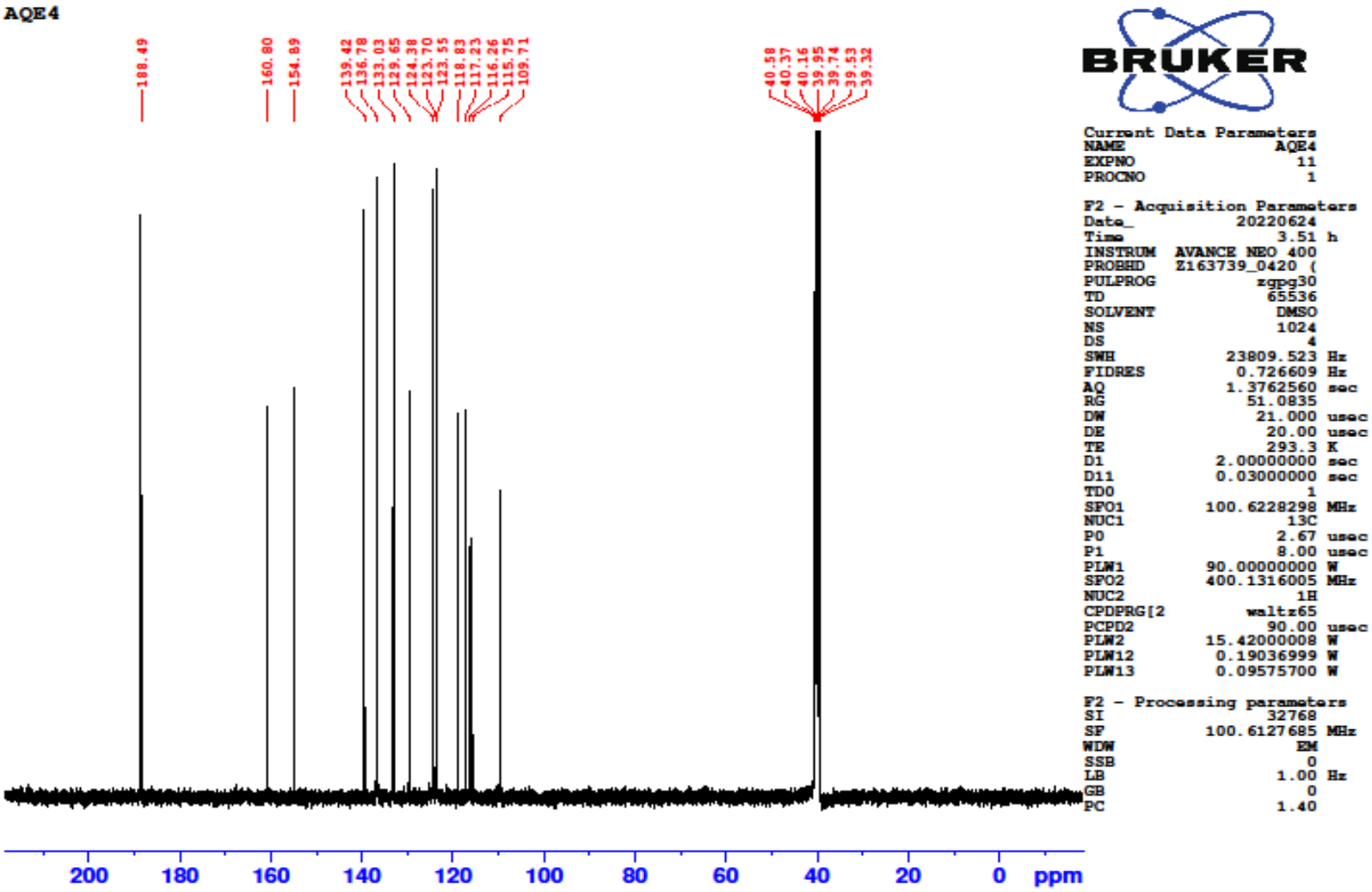
التي تمتاز بظهور مجموعة من الحزم في المنطقة الأروماتية في نطاق يتراوح بين ppm (109.71-162.76) تعود الى ذرات الكاربون في الحلقات الأروماتية، وهذا مطابق لما حصل عليه الباحثون ديارا كايمر واخرون [146]. بالإضافة الى ذلك يمكن ملاحظة حزمة تعود الى كاربون (C-Br) عند التردد ppm (129.35, 129.65, 129.63, 129.64)=δ، على التوالي [148]. ولوحظ ايضاً ضهور حزمة مميزة تعود الى كاربون مجموعة الكاربونيل (C=O) في الألديهايد عند δ=(188.48, 188.49, 188.39, ppm (188.46 على التوالي، وكل حزمة تمثل اربع ذرات كاربون [147,146].



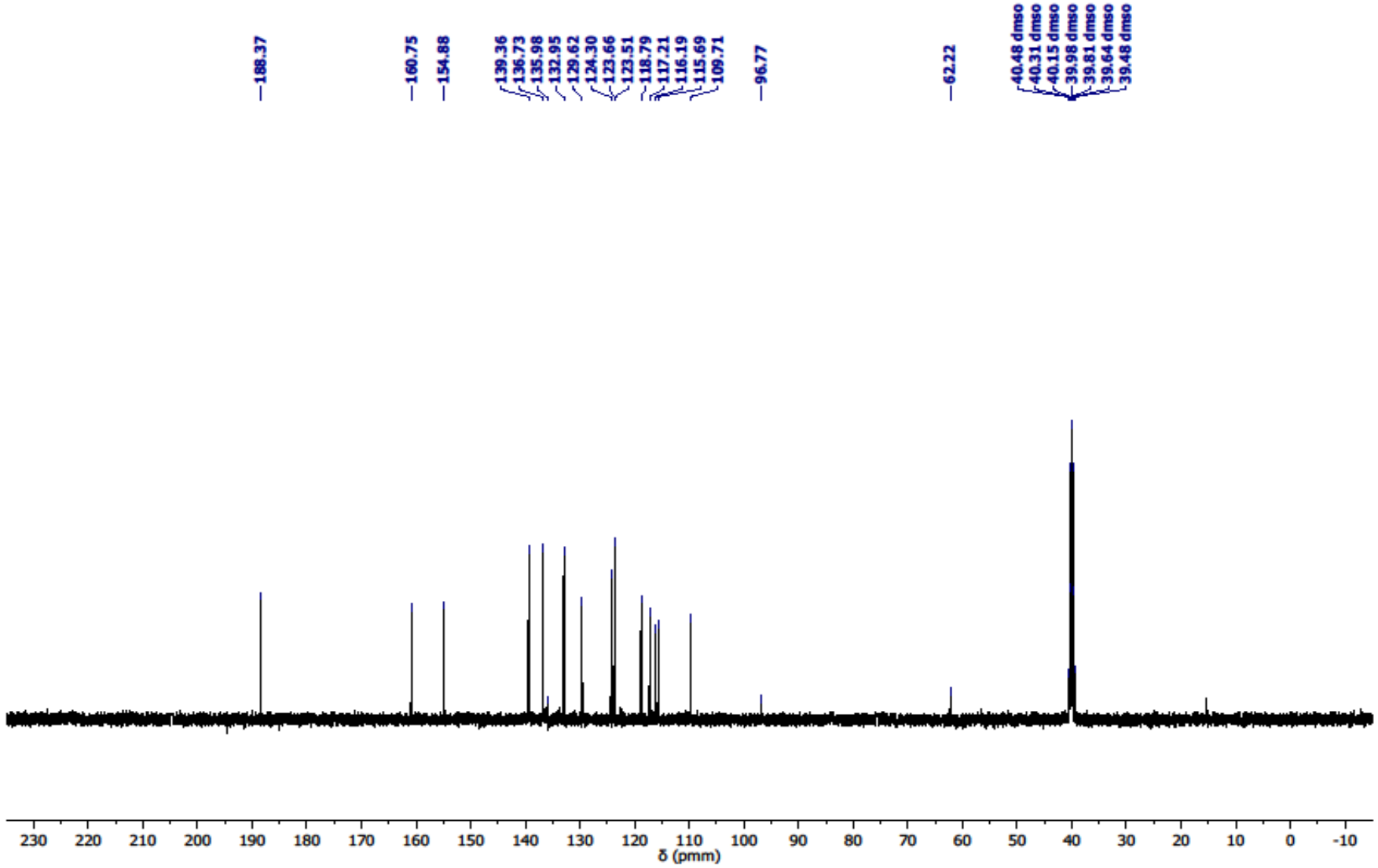

الشكل: (3-11) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لليكاند الفثالونتريل المحضر (**1**)



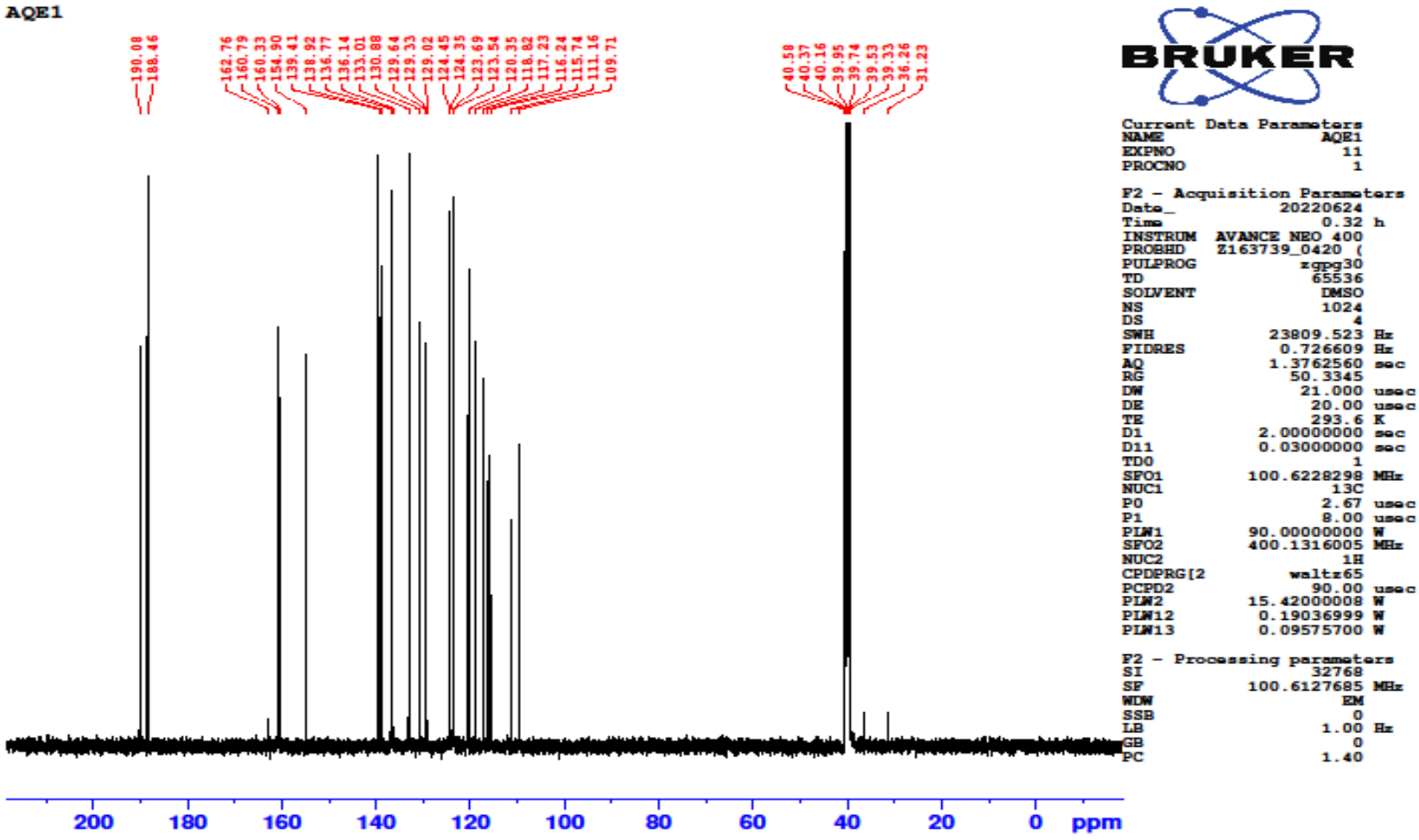

الشكل: (3-12) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمعقد فثالوسيانين النحاس (**2**)




الشكل: (3-13) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمعقد فثالوسيانين الخارصين (**3**)




الشكل: (3-14) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمعقد فثالوسيانين البزموث (**4**)




الشكل: (3-15) طيف الرنين النووي المغناطيسي للكاربون لمركب الفثالوسيانين الحر (**5**)

## 3-5: دراسة الخواص الضوئية لمعقدات الفثالوسيانين

## Study of the spectral properties of phthalocyanine complexes

تظهر مركبات الفثالوسيانين ونظائرها امتصاصية عالية للضوء عند الطول الموجي (600-800) nm وهذا الامتصاص يعرف (Q-band) في البورفرين الذي يحدث بسبب انتقالات (π-π*) وكذلك يعزى ظهور هذه القمة في فثالوسيانين الفلزات الى انتقالات (d-d) لوجود الفلز المركزي وتكون هذه الانتقالات من الأوربيتال الواطئ الممتلئ (HOMO) الى الأوربتال الأعلى الشاغر (LUMO)، ويظهر امتصاصاً اخر بالقرب من المنطقة فوق البنفسجية بحدود (320-370) نانو متر يعرف بـ (B-band) والذي يعزى الى انتقالات (π-π*) [67,91,92].

3-5-1: دراسة علاقة التركيز مع الأمتصاصية والطول الموجي

Study of the relationship of the concentration with the absorbance and the wavelength

درست علاقة التركيز مع الامتصاصية والطول الموجي من خلال تحضير سلسة تراكيز متوالية ($2\times10^{-6}$-$10\times10^{-6}$) مولاري الجدول (3-3) في العديد من المذيبات المختلفة مثل (DMF, DMSO, THF, $H_2SO_4$, $CHCl_3$) لمعقدات فثالوسيانين النحاس [CuPc] والخارصين [ZnPc] المحضرة الأشكال من (3-16) الى (3-24)، توضح أطياف الامتصاص الالكتروني للمعقدات المحضرة، ويلاحظ من خلال الأشكال المذكورة زيادة الامتصاصية مع زيادة التركيز عند أطوال موجية متقاربة جداً.

الجدول (3-3) يبين شدة الامتصاص والطول الموجي لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة باستخدام مذيبات مختلفة وتراكيز مختلفة ايضاً.

| رمز المعقد | المذيب | التركيز (Mol/L) | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $2\times10^{-6}$ | | $4\times10^{-6}$ | | $6\times10^{-6}$ | | $8\times10^{-6}$ | | $10\times10^{-6}$ | |
| | | الطول الموجي | شدة الامتصاص | الطول الموجي | شدة الامتصاص | الطول الموجي | شدة الامتصاص | الطول الموجي | شدة الامتصاص | الطول الموجي | شدة الامتصاص |
| [CuPc] | DMF | 679 | 0.055 | 683 | 0.100 | 680 | 0.185 | 680 | 0.255 | 681 | 0.281 |
| | DMSO | 681 | 0.044 | 680 | 0.090 | 682 | 0.165 | 682 | 0.235 | 680 | 0.277 |
| | $H_2SO_4$ | 825 | 0.060 | 825 | 0.111 | 825 | 0.171 | 827 | 0.241 | 825 | 0.282 |
| | $CHCl_3$ | 679 | 0.038 | 683 | 0.095 | 683 | 0.160 | 683 | 0.245 | 683 | 0.285 |
| | THF | 679 | 0.049 | 677 | 0.109 | 677 | 0.178 | 677 | 0.233 | 677 | 0.300 |
| [ZnPc] | DMF | 688 | 0.041 | 687 | 0.076 | 684 | 0.119 | 685 | 0.162 | 685 | 0.211 |
| | DMSO | 687 | 0.043 | 687 | 0.079 | 687 | 0.123 | 687 | 0.153 | 687 | 0.209 |
| | $H_2SO_4$ | 837 | 0.030 | 837 | 0.095 | 837 | 0.119 | 837 | 0.139 | 837 | 0.162 |
| | THF | 684 | 0.040 | 684 | 0.077 | 680 | 0.100 | 682 | 0.110 | 682 | 0.200 |

الجدول (3-3) يبين شدة الامتصاص والطول الموجي لمعقدات الفثالوسيانين المحضرة باستخدام مذيبات مختلفة وتراكيز مختلفة.

### 3-5-2: التجمع Aggregation

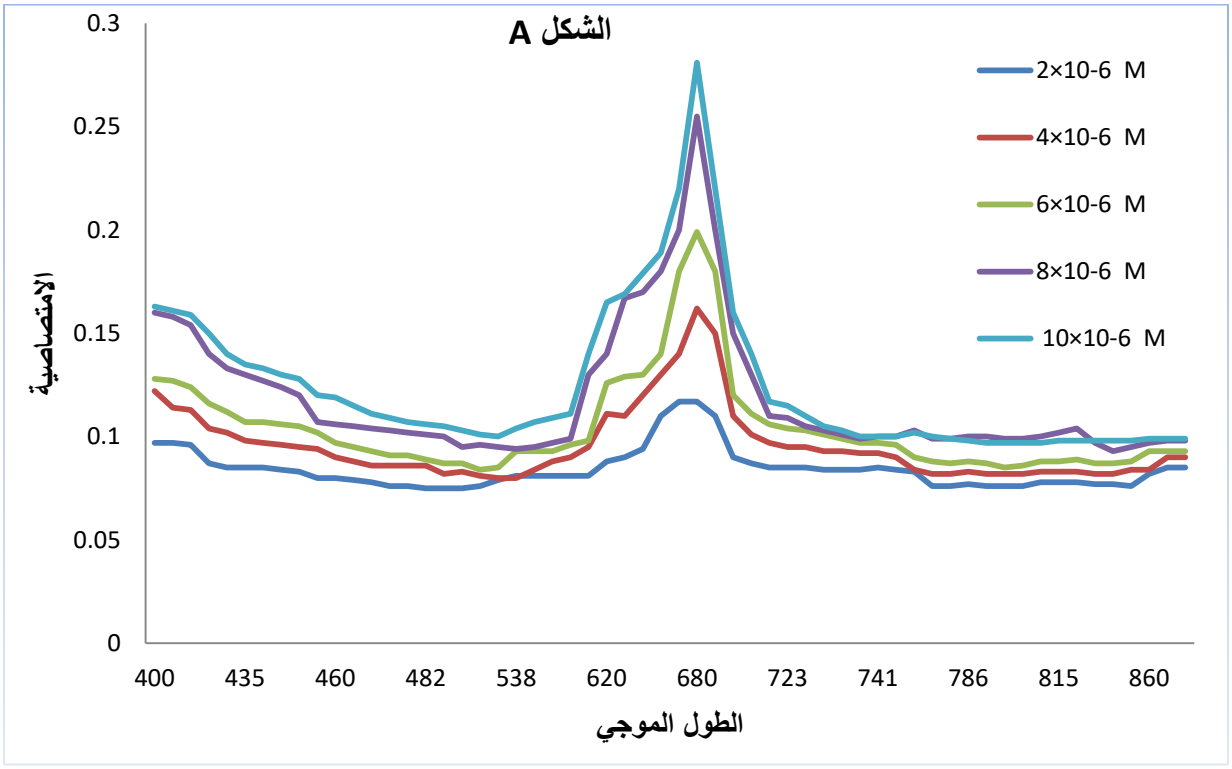
عادتاً تميل مركبات الفثالوسيانين الى التجمع (Aggregation) وتكوين دايمرات وترايمرات في المحلول بسبب وجود اواصر (n-π) والتجمع يمكن تصويره على انه روابط متجمعة من الحلقات الأحادية الى الثنائية والتجمعات العالية للنظام، يعتبر التجمع خاصية غير مرغوبة بها للفثالوسيانين وأشباه الفثالوسيانين حيث تظهر تأثيراً سلبياً واضحاً على الإذابة فتكون غير قادرة على الذوبان في أغلب المذيبات العضوية، وكذلك للتجمع تأثير على الخواص الطيفية والضوئية، والخواص الفيزيائية والكيميائية والكهروكيميائية والعلاج بالديناميك الضوئي Photodynamic therapy (PDT). ويعتمد التجمع في المحلول على درجة الحرارة والتركيز وطبيعة المُعوضات وطبيعة المذيبات والنقاوة وايون الفلز المركزي [66,65].

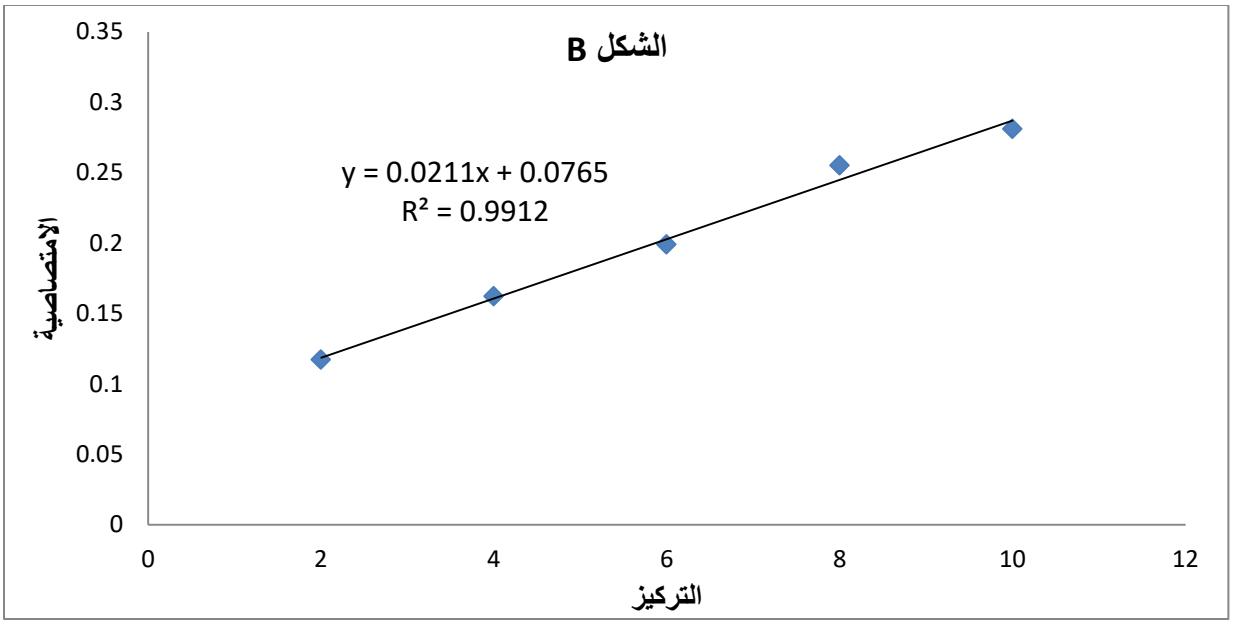
من ناحية أخرى، فإن مركبات الفثالوسيانين غير المتجمعة التي يتم تعويضها بمجاميع ضخمة تظهر قابلية ذوبان جيدة في مختلف المذيبات العضوية. أطياف امتصاص UV–Vis لمركبات الفثالوسيانين هي الوسيلة المناسبة للتحقق من خصائصها البصرية.

في هذه الدراسة، تمت دراسة سلوك التجميع لمعقدات فثالوسيانين النحاس [CuPc] والخارصين [ZnPc] في تراكيز مختلفة وباستخدام مذيبات عضوية مختلفة. نظراً للطبيعة غير التجميعية للمعقدين (**2** و**3**)، فقد أطاعوا قانون بير لامبرت (Lambert–Beer) بتراكيز مختلفة تتراوح من ($2\times10^{-6}$- $10\times10^{-6}$) مولاري وكما مبين في الاشكال من (3-16) الى (3-24). تؤدي زيادة التركيز إلى زيادة موازية في كثافة النطاق Q ولا يلاحظ أي نطاق إضافي الجدول (3-3) [149,66,65].

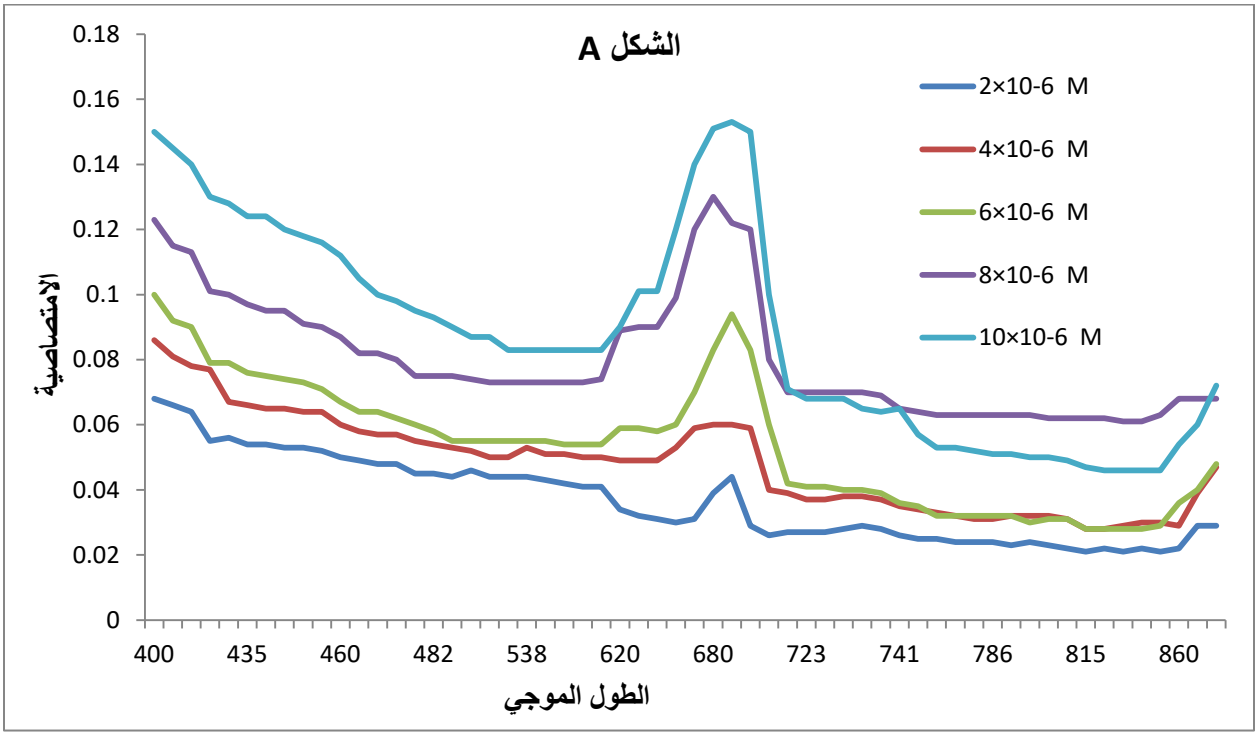
بالإضافة إلى ذلك، تم قياس الامتصاص الإلكتروني للمعقدين [CuPc] و[ZnPc] عند تركيز ثابت وفي مذيبات مختلفة مثل DMF وDMSO و$H_2SO_4$ و$CHCl_3$ وTHF الاشكال من (3-25) الى (3-34) توضح امتصاصية المركبات باستخدام تركيز ثابت مع مذيبات مختلفة.

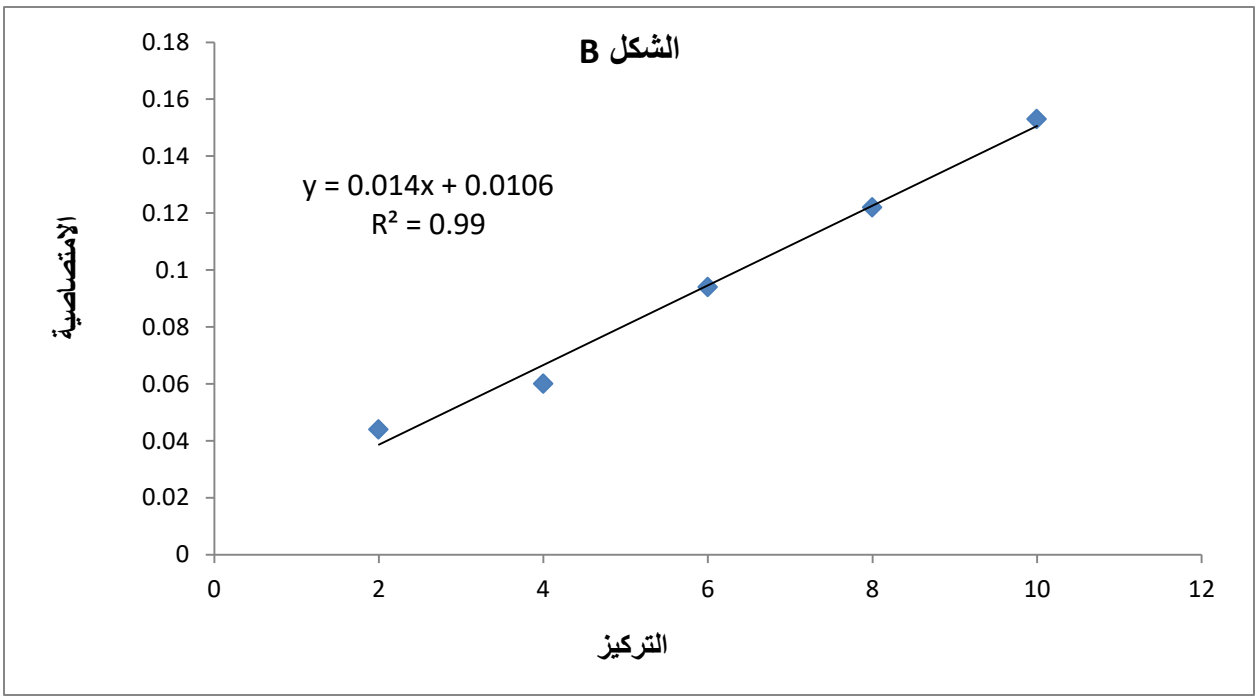
في هذا الدراسة، كان التحول الباثوكرومي للنطاق Q اعتمادا على نوع المذيب بالنسبة ل [ZnPc] في الترتيب التصاعدي التالي (THF< DMF< DMSO< $H_2SO_4$)، واما بالنسبة ل [CuPc] كان على حسب الترتيب (THF< DMSO< DMF< $CHCl_3$< $H_2SO_4$) على التوالي عند تركيز ($2\times10^{-6}$) مولاري.



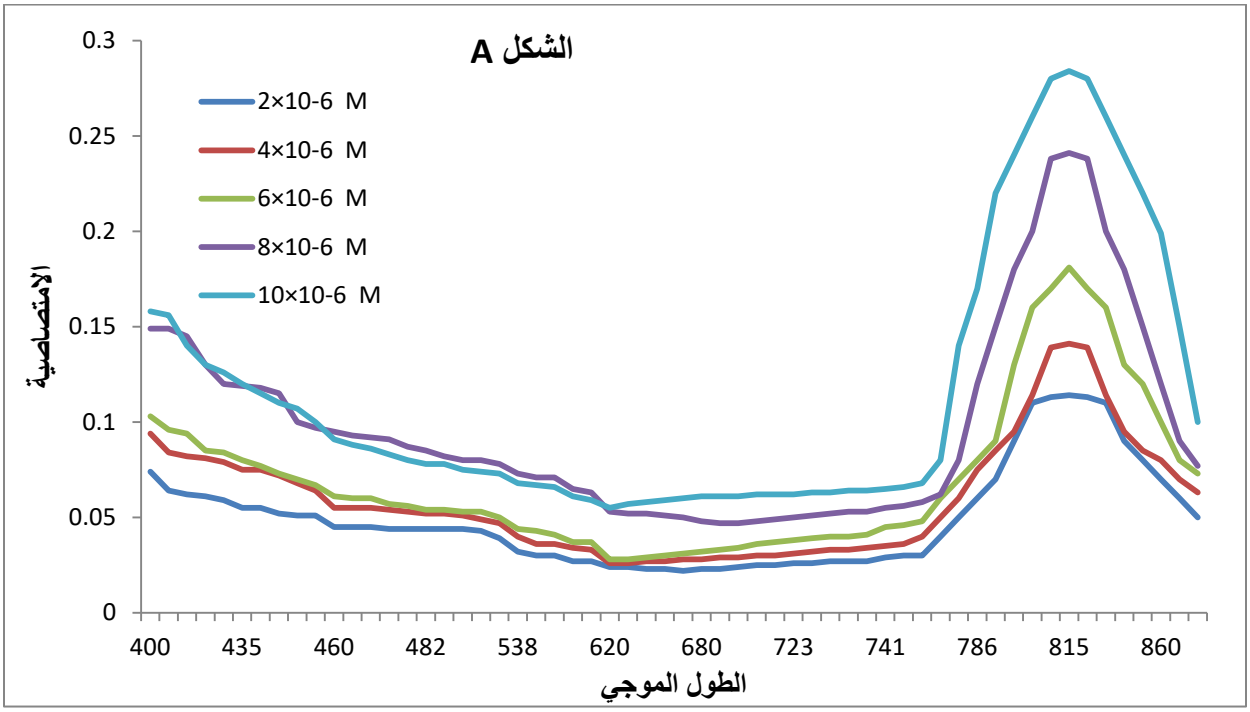



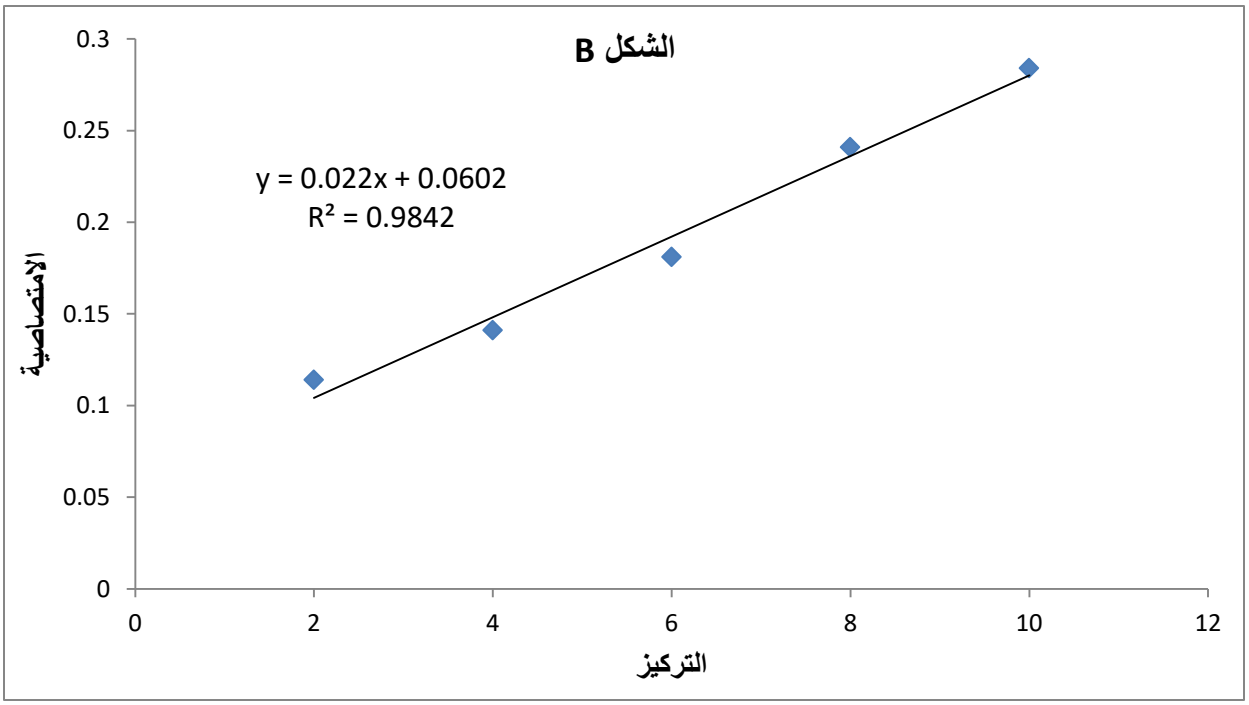

الشكل: (3-16) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب DMF وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.



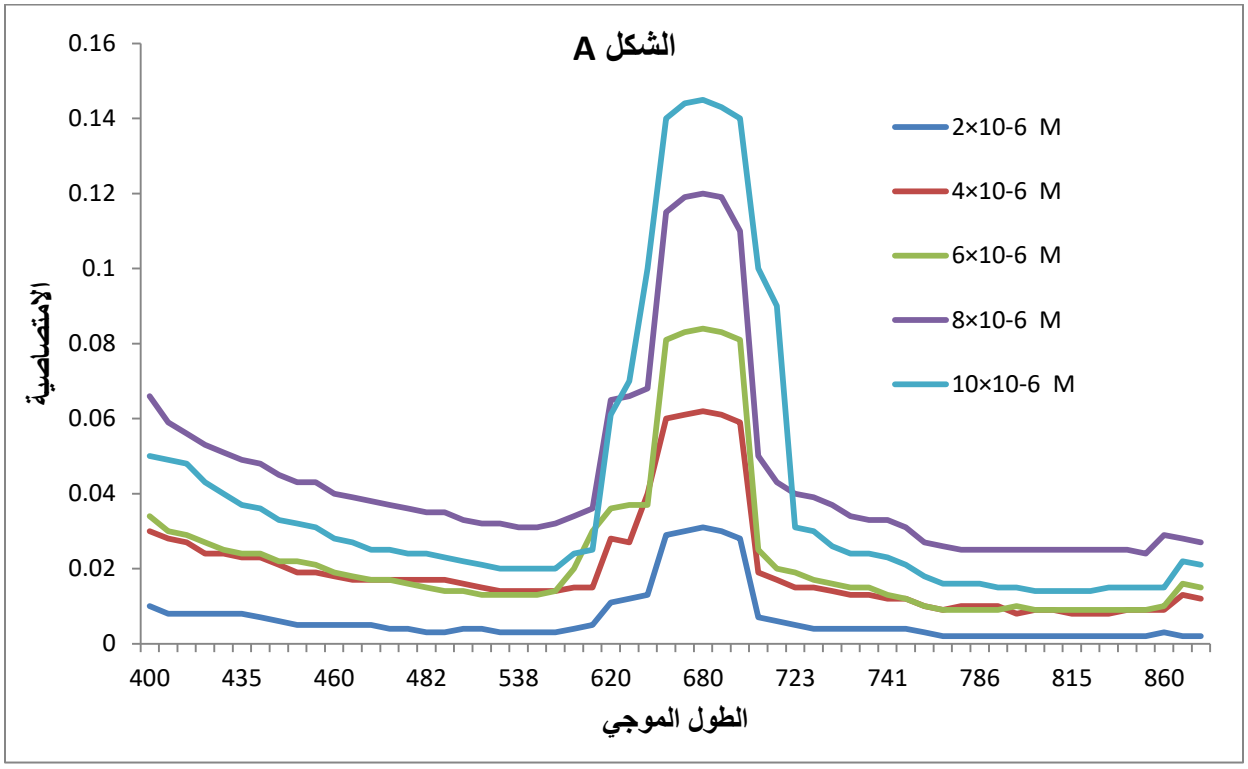



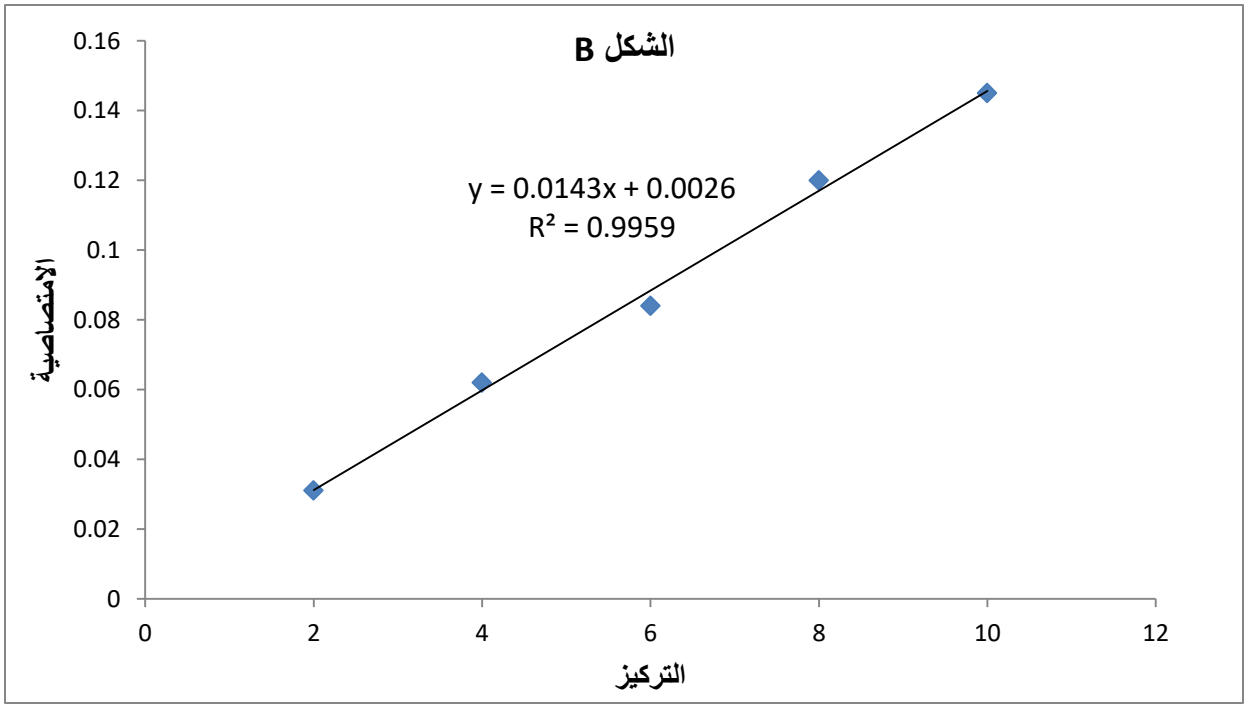

الشكل: (3-17) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب DMSO وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.



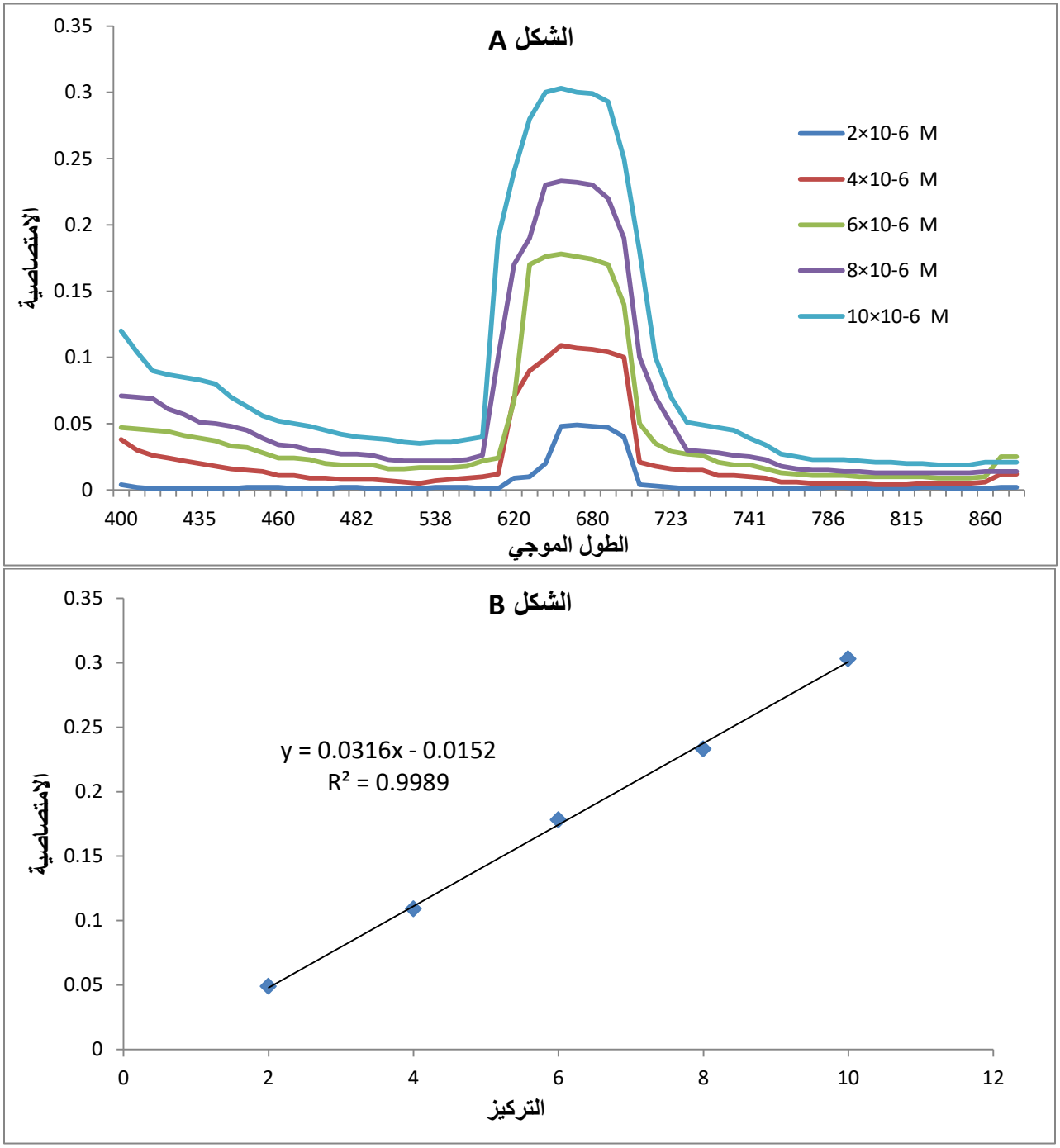




الشكل: (3-18) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب $H_2SO_4$ وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.

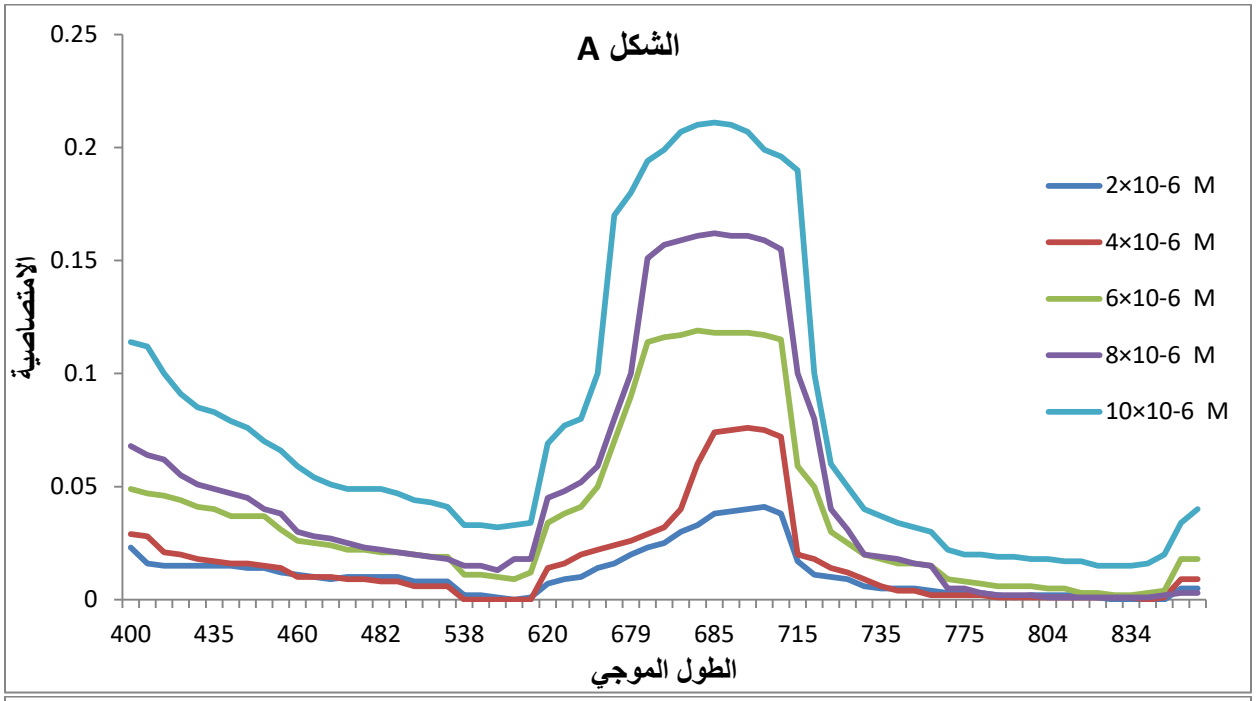


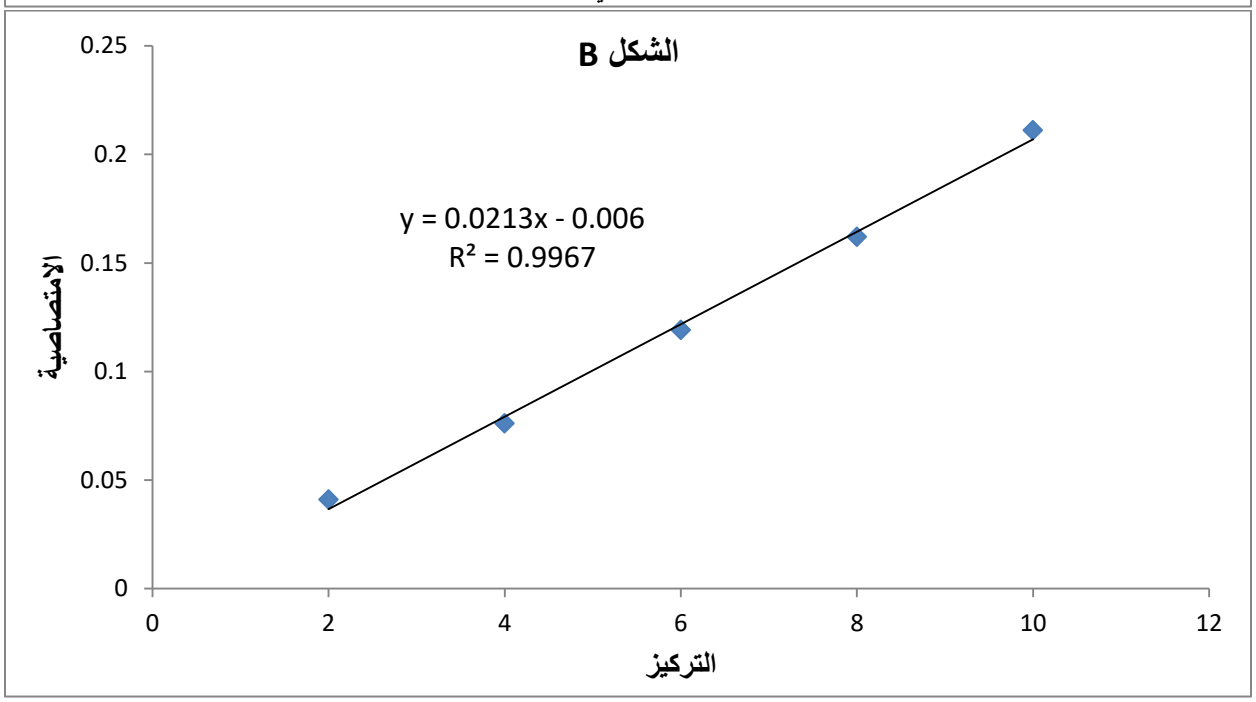




الشكل: (3-19) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب الكلوروفورم وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.

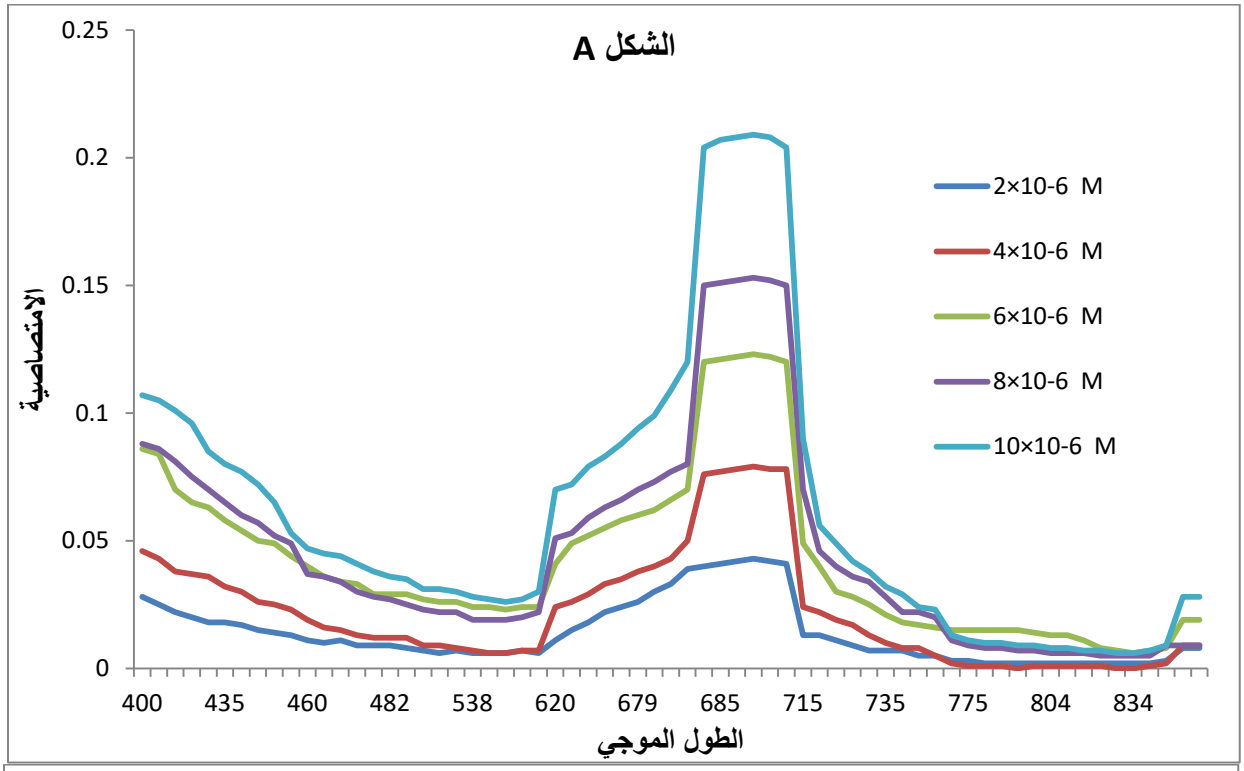


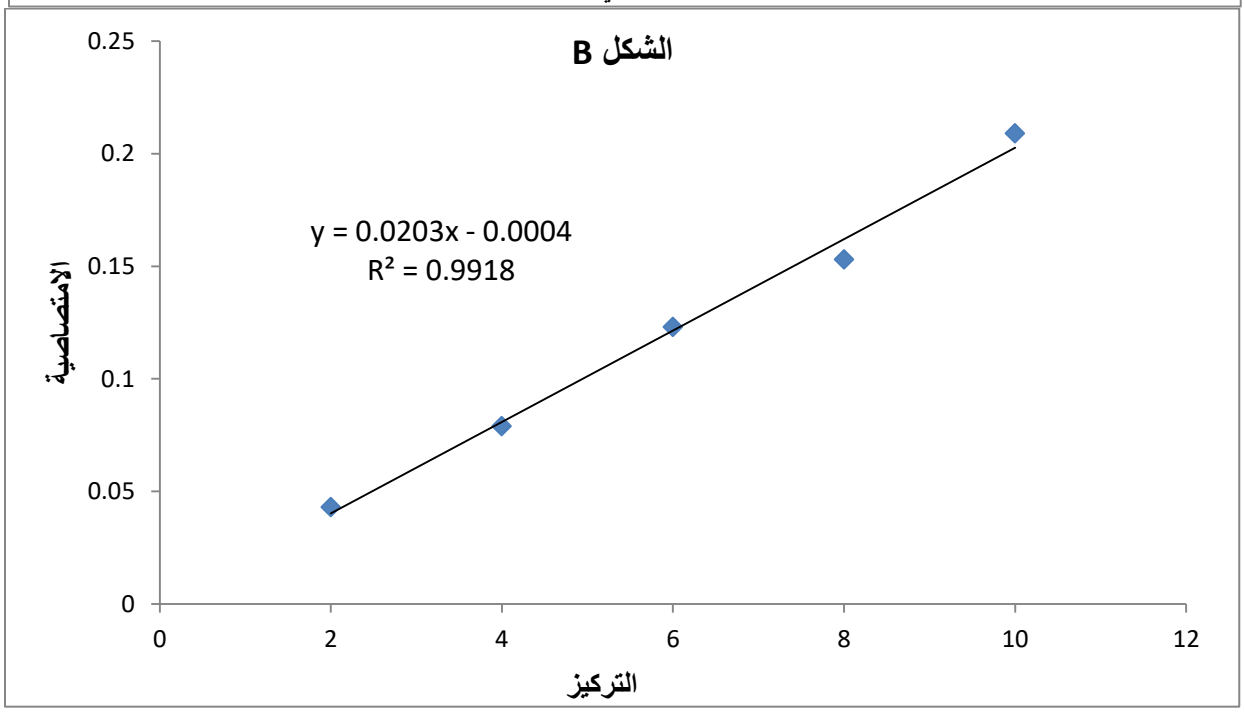

الشكل: (3-20) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] في مذيب THF وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.



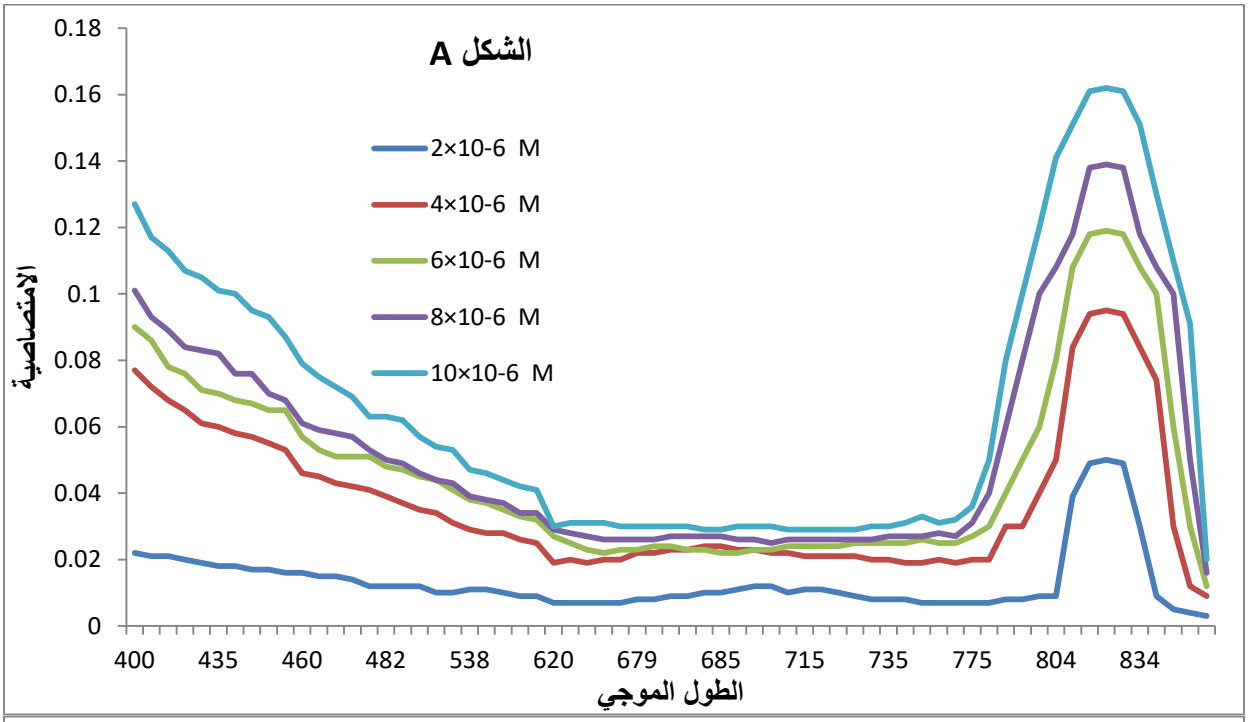



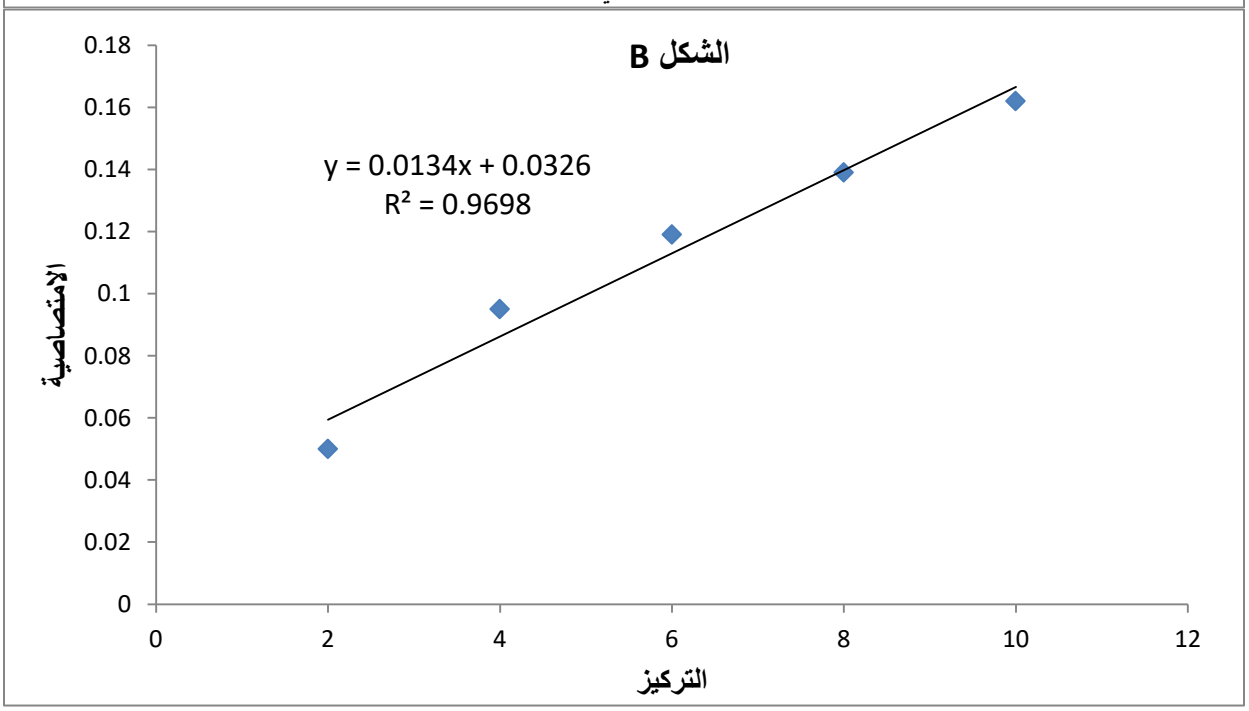

الشكل: (3-21) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] في مذيب DMF وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.



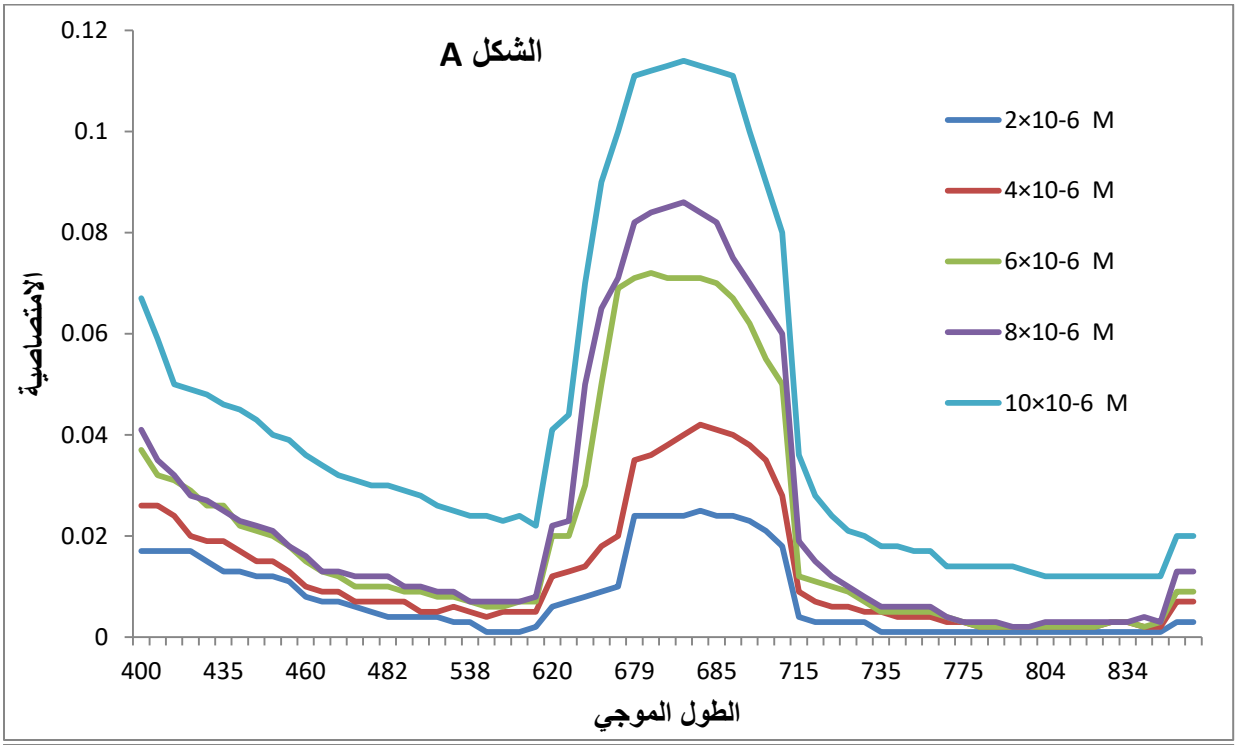



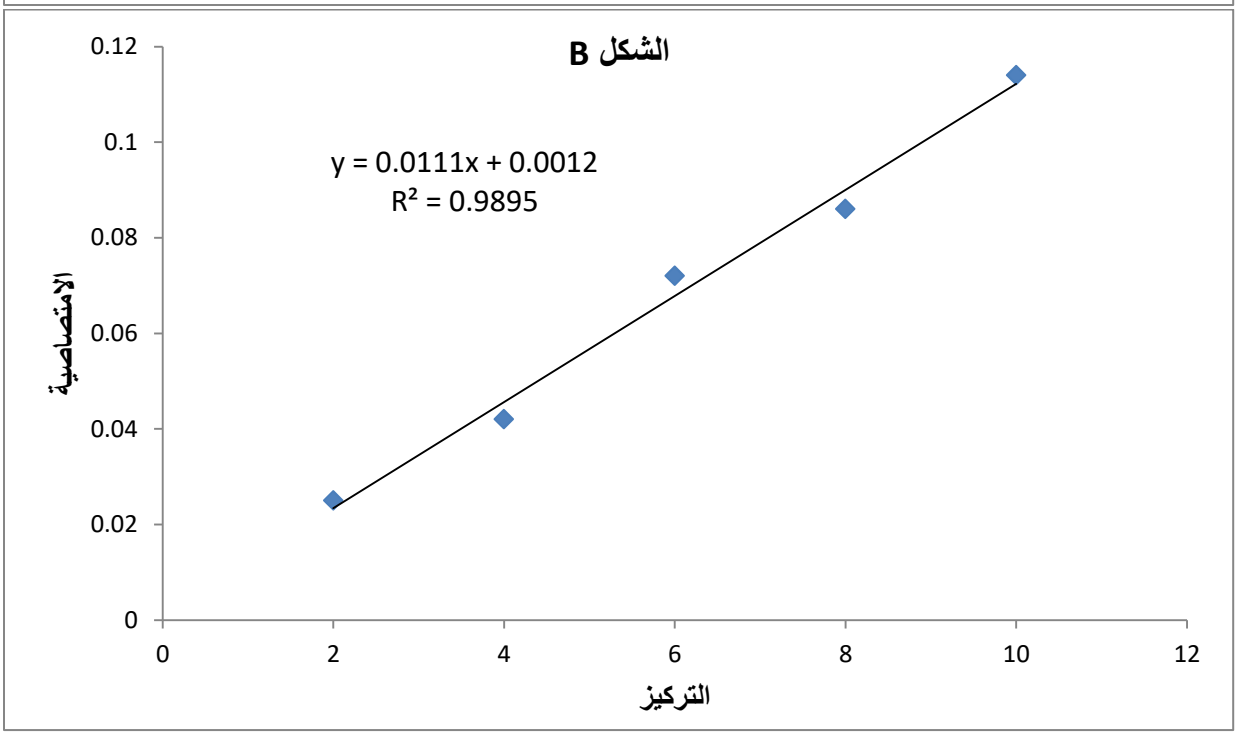

الشكل: (3-22) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] في مذيب DMSO وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.



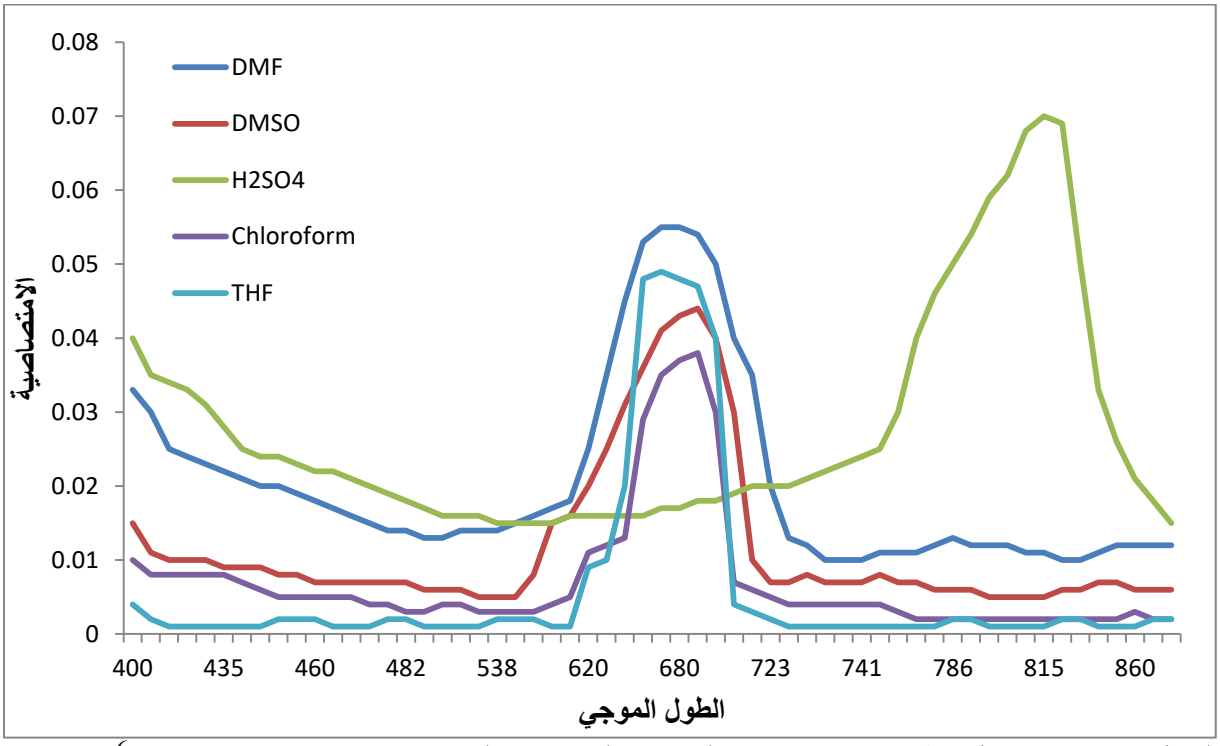




الشكل: (3-23) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] في مذيب $H_2SO_4$ وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.

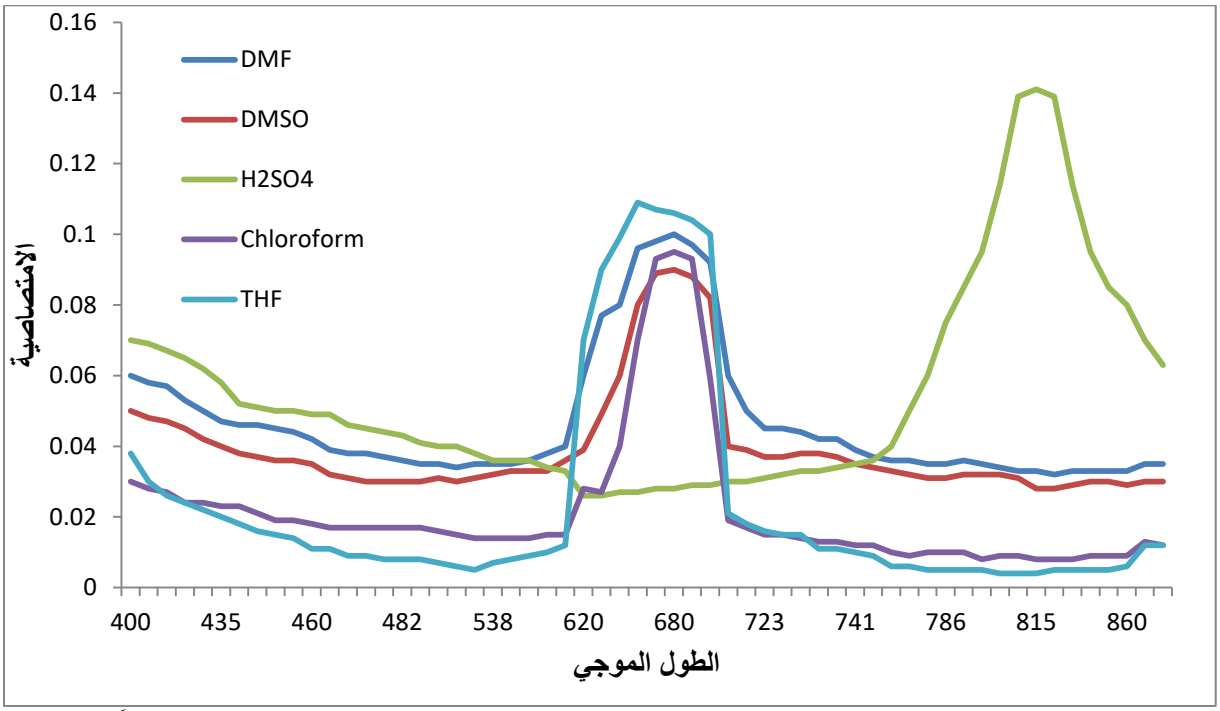


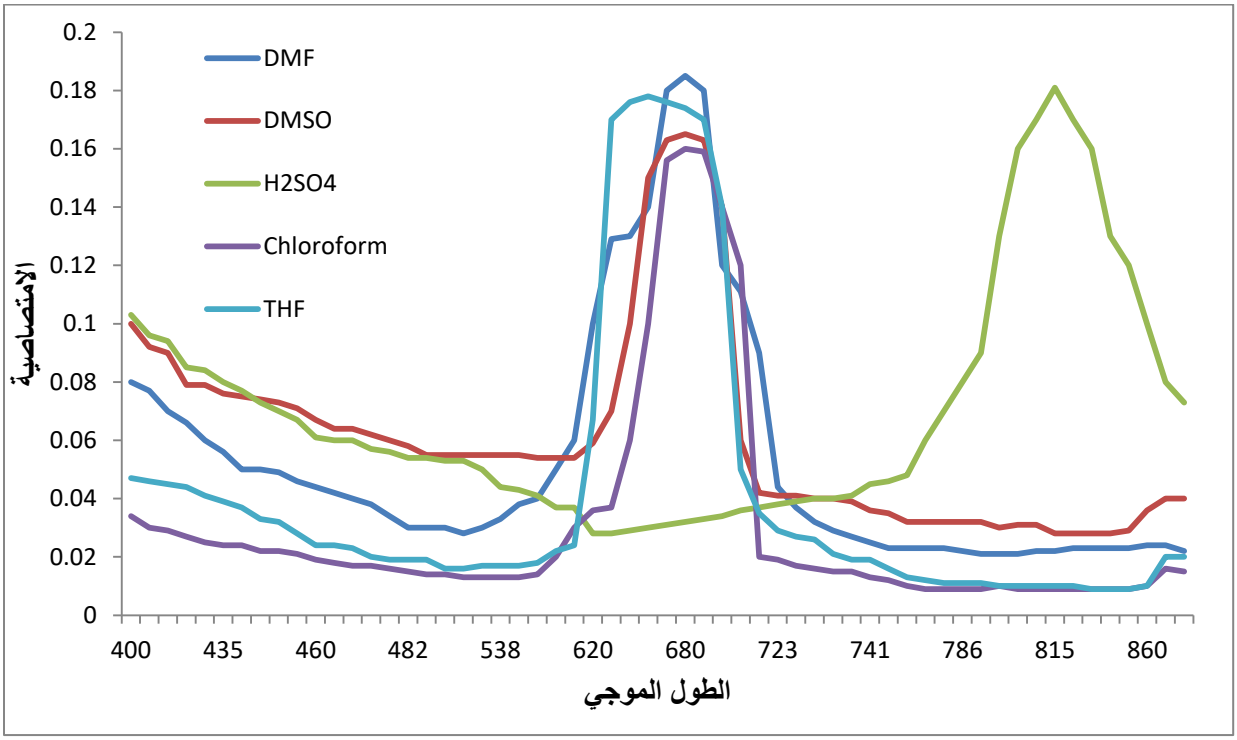

الشكل: (3-24) الشكل (A) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] في مذيب THF وبتراكيز مختلفة M ($10\times10^{-6}$، $8\times10^{-6}$، $6\times10^{-6}$، $4\times10^{-6}$، $2\times10^{-6}$) ضد الطول الموجي، واما الشكل (B) يمثل امتصاصية المركب نفسه وباستخدام نفس المذيب ضد التراكيز نفسها.



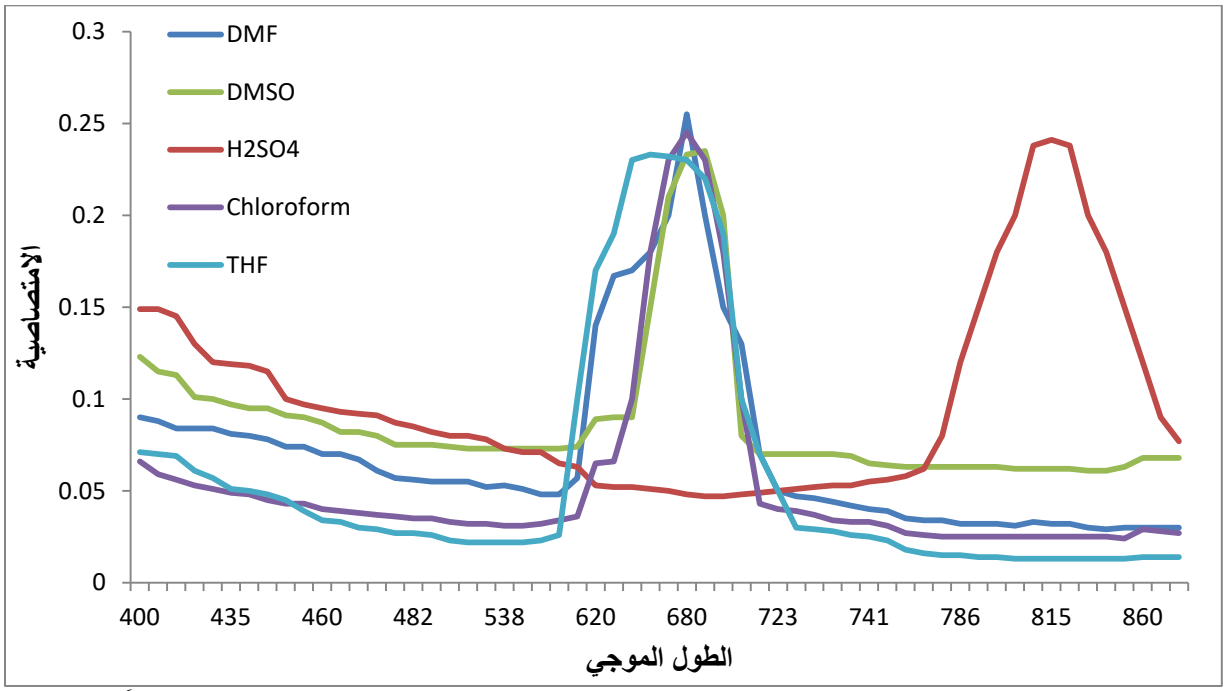

الشكل: (3-25) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($2\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و $CHCl_3$ و THF).



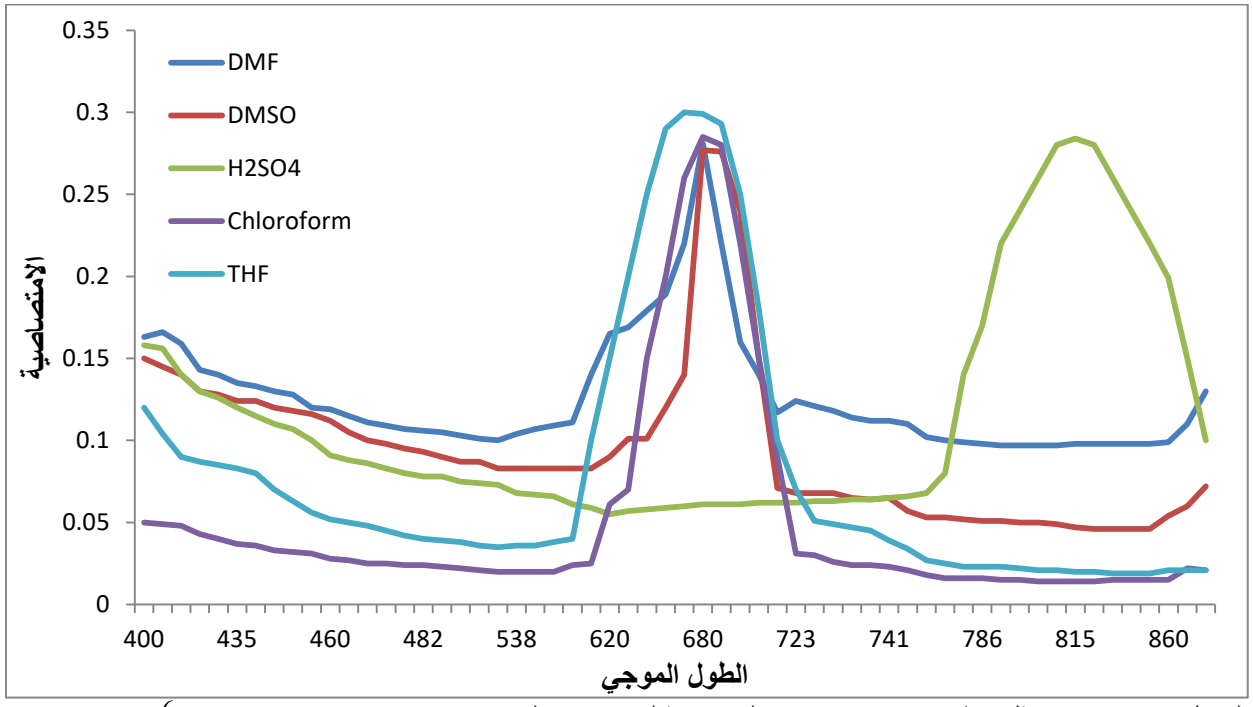

الشكل: (3-26) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($4\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و $CHCl_3$ و THF).



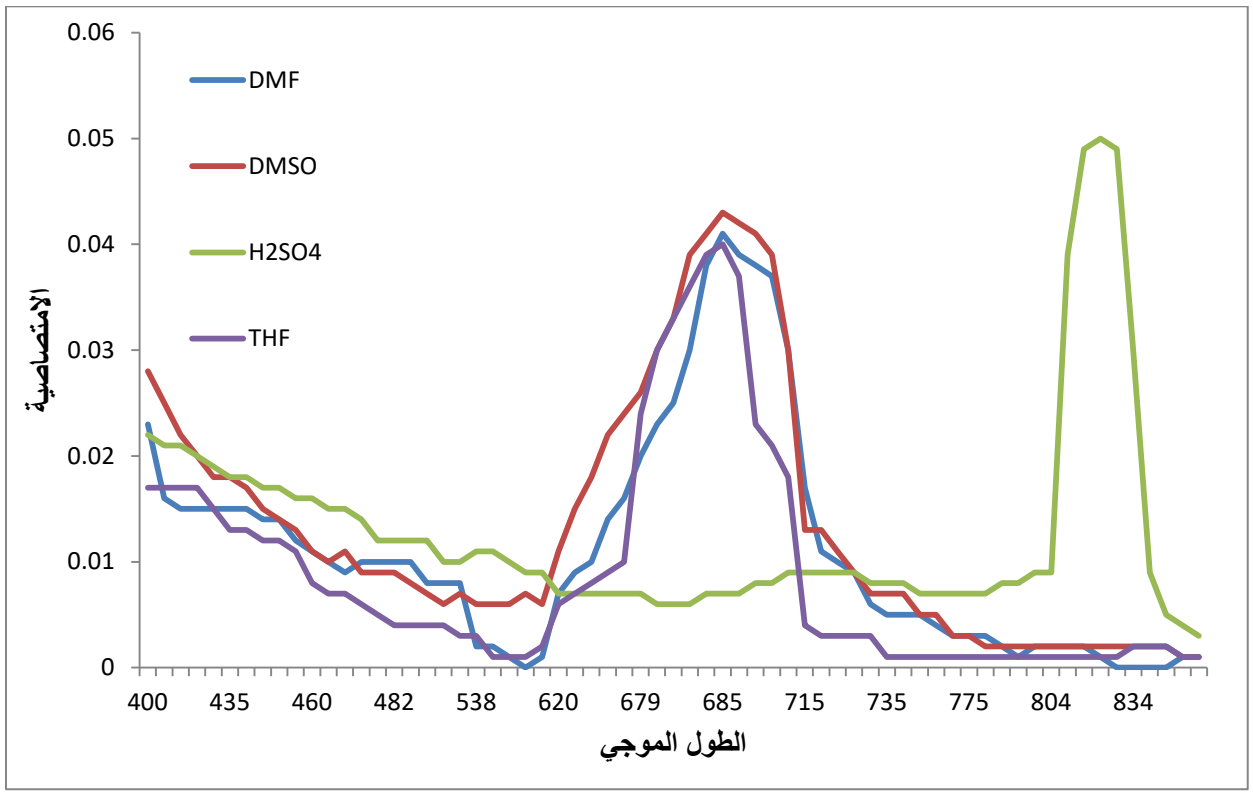

الشكل: (3-27) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($6\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و $CHCl_3$ و THF).



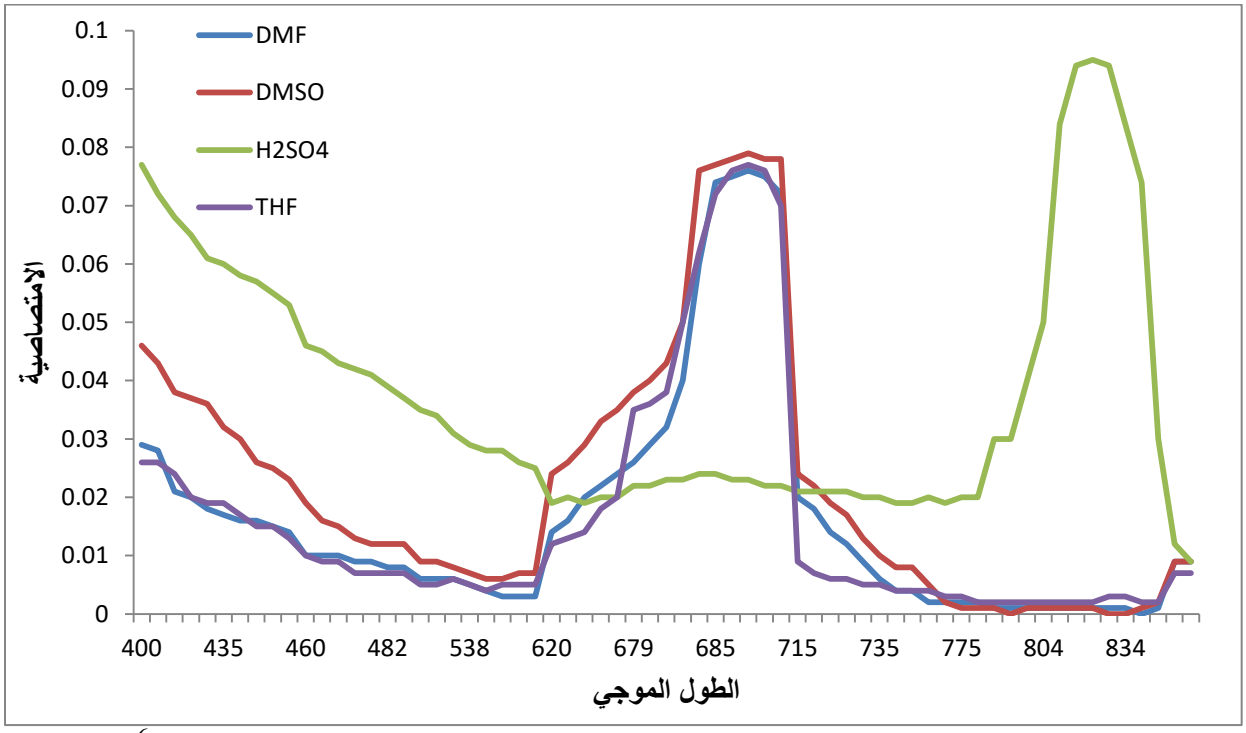

الشكل: (3-28) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($8\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و $CHCl_3$ و THF).



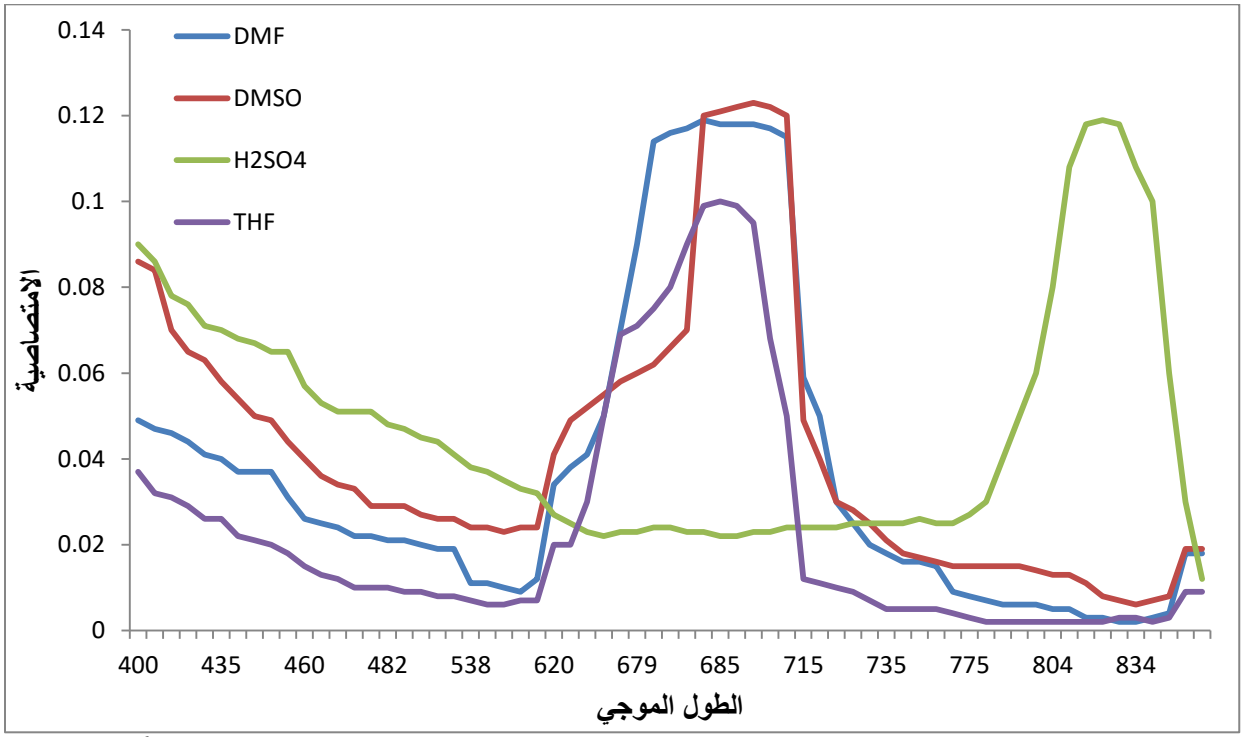

الشكل: (3-29) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين النحاس [CuPc] بتركيز M ($10\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و $CHCl_3$ و THF).



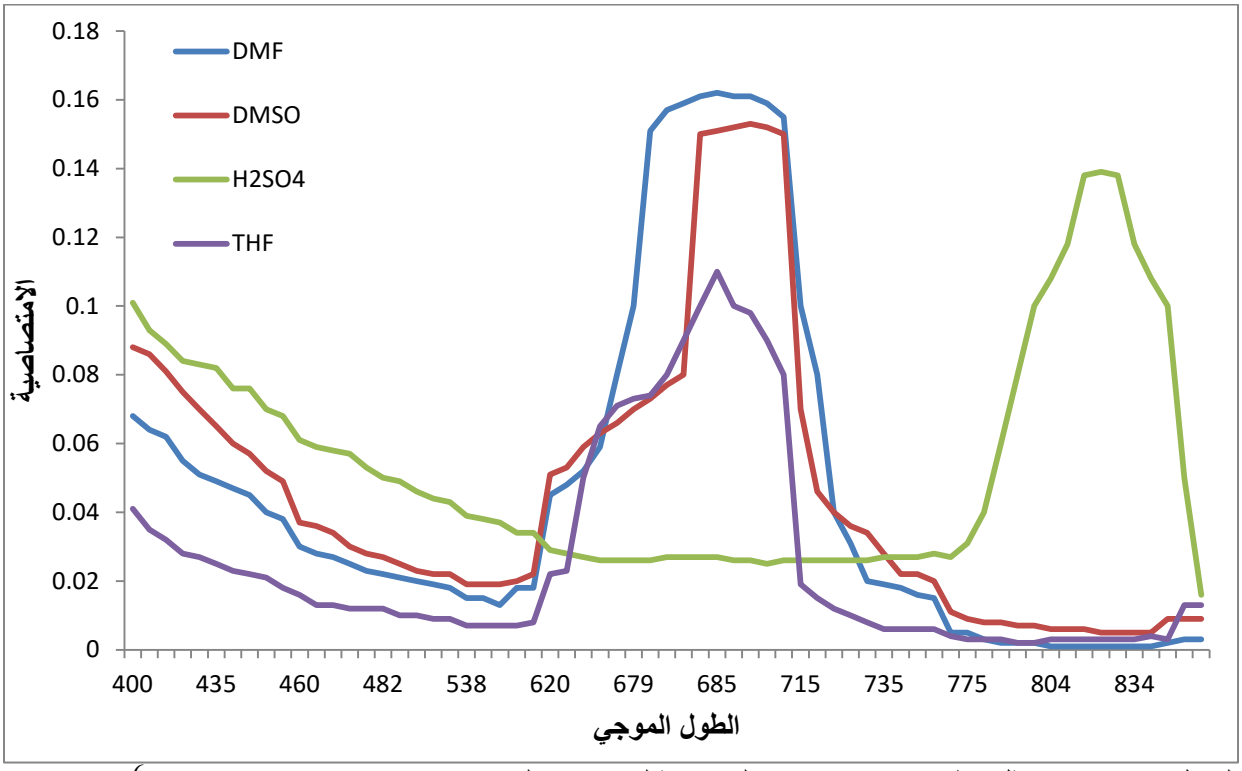

الشكل: (3-30) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($2\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و THF).



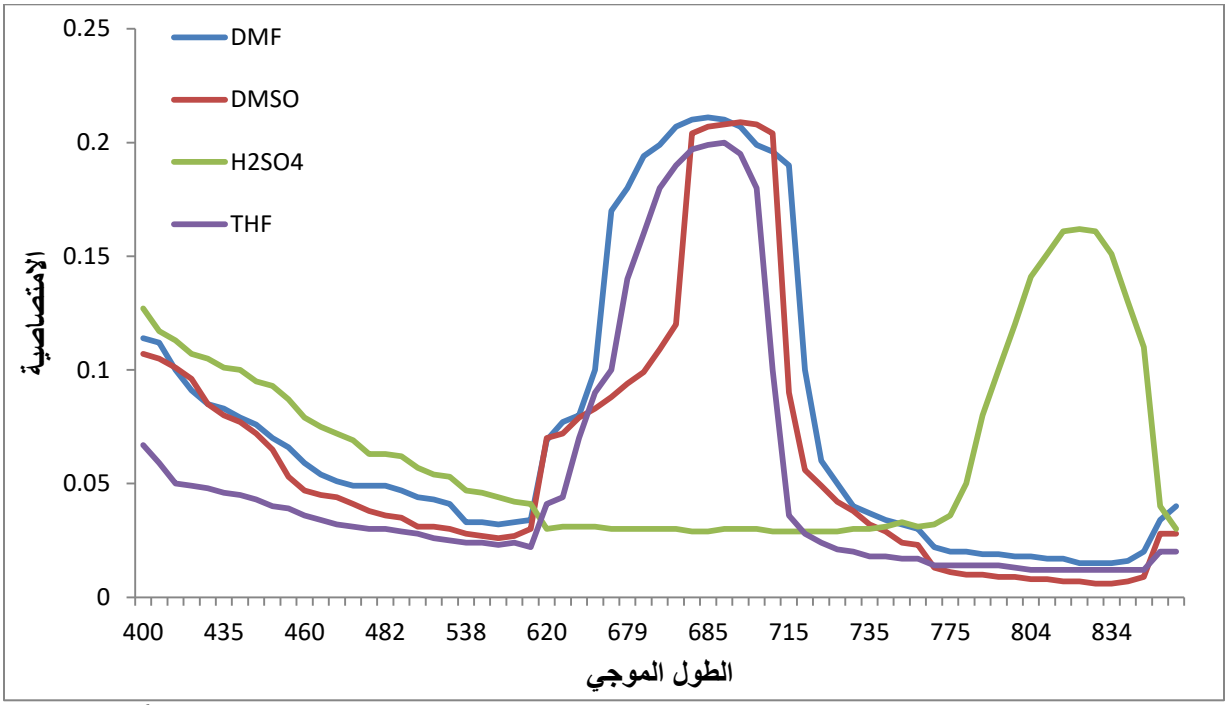

الشكل: (3-31) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($4\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و THF).




الشكل: (3-32) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($6\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و THF).




الشكل: (3-33) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($8\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و THF).




الشكل: (3-34) يمثل اطياف الامتصاص لمعقد فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($10\times10^{-6}$) في مذيبات عضوية مختلفة مثل (DMF و DMSO و $H_2SO_4$ و THF).

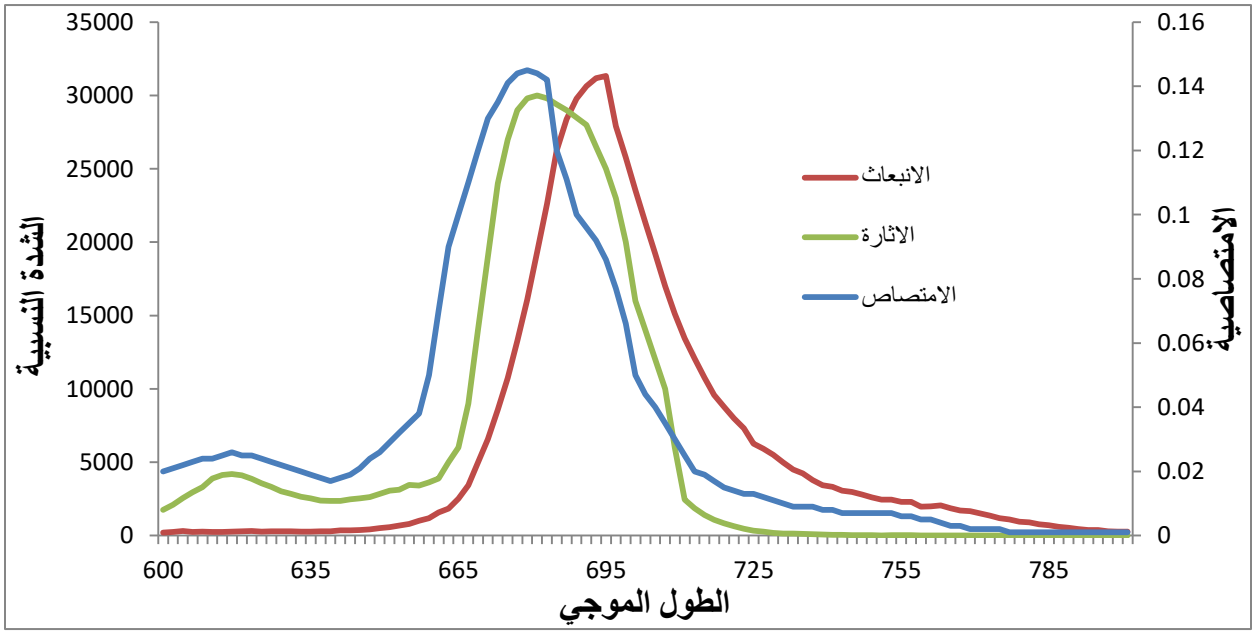
3-5-3: قياس الفلورة Fluorescence measurement

الفلورة هو التألق الذي يحدث عندما تتوفر الطاقة عن طريق الإشعاع الكهرومغناطيسي، وعادة ما يكون الضوء فوق البنفسجي. حيث يقوم مصدر الطاقة بنقل إلكترون الذرة من حالة الطاقة المنخفضة (المستقرة) إلى حالة طاقة أعلى المثارة، ثم يحرر الإلكترون الطاقة في شكل ضوء (التألق) عندما يعود إلى حالة الطاقة الأقل.

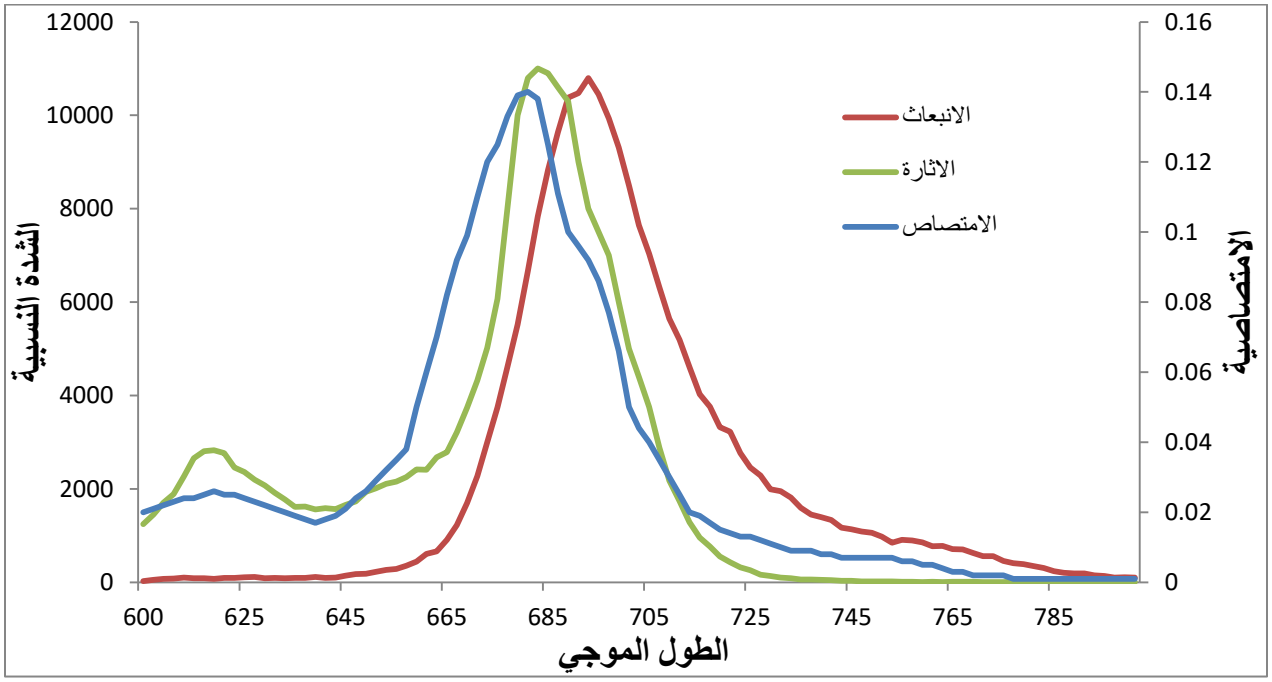
ان وجود نظام التعاقب العالي في جزيئات الفثالوسيانين مفيد للغاية في تعزيز الامتصاص، الذي يعد بدوره المتطلب الأولي للإثارة، ومن ثم الانبعاث (الفلورة) [94,93].

تم قياس اطياف الامتصاص والانبعاث والإثارة في مذيب DMSO، لمعقدات فثالوسيانين النحاس والخارصين والفثالوسيانين الحر وتبين الاشكال (3-35 الى 3-37) كيف كانت اطياف الإثارة والامتصاص متشابهة الى حد ما بالنسبة للمركبات **2** و**3** و**5**، وهذا مشابه لما حصل عليه اوسلان كانان وجماعته [121].

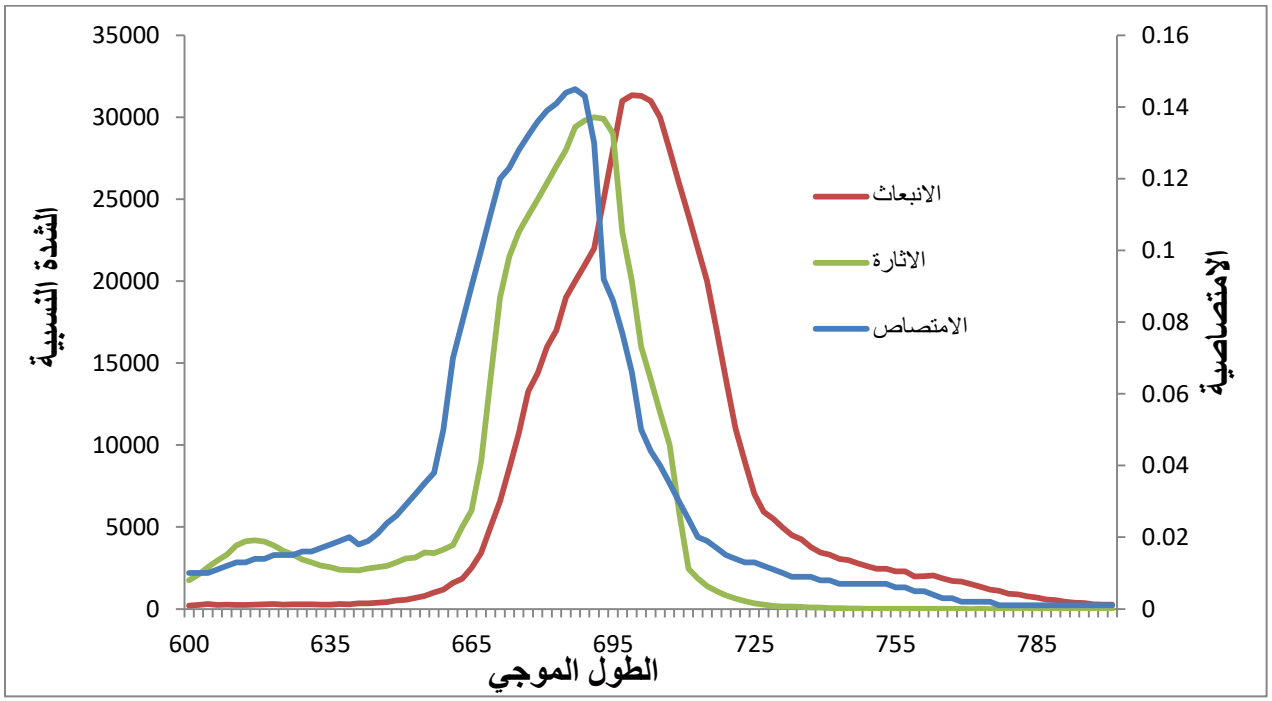
لوحظت قمم الانبعاث (الفلورة) عند 695 نانومتر للمعقد (**2**) و 693 نانومتر للمعقد (**3**) و697 بالنسبة للمركب (**5**). يشير تقارب الطول الموجي في أطياف الامتصاص والإثارة لكل مكون إلى أن التكوينات النووية للمستوى الأرضي والحالات المثارة متشابهة ولا تتأثر بالطول الموجي للإثارة لمعقدات الفثالوسيانين (**2** و**3** و**5**) [142].




الشكل: (3-35) أطياف الامتصاص nm (679) والاثارة nm (681) والانبعاث nm (695) لمعقد فثالوسيانين النحاس (**2**) في مذيب DMSO وعند تركيز ($6\times10^{-6}$) مولاري.




الشكل: (3-36) اطياف الامتصاص nm (681) والاثارة nm (683) والانبعاث nm (693) لمعقد فثالوسيانين الخارصين (**3**) في مذيب DMSO وعند تركيز ($6\times10^{-6}$) مولاري.




الشكل: (3-37) اطياف الامتصاص nm (687) والاثارة nm (690) والانبعاث nm (697) لمركب الفثالوسيانين الحر (**5**) في مذيب DMSO وعند تركيز ($6\times10^{-6}$) مولاري.

3-5-4: قياس ثباتية المركبات بوجود الاوكسجين المنفرد

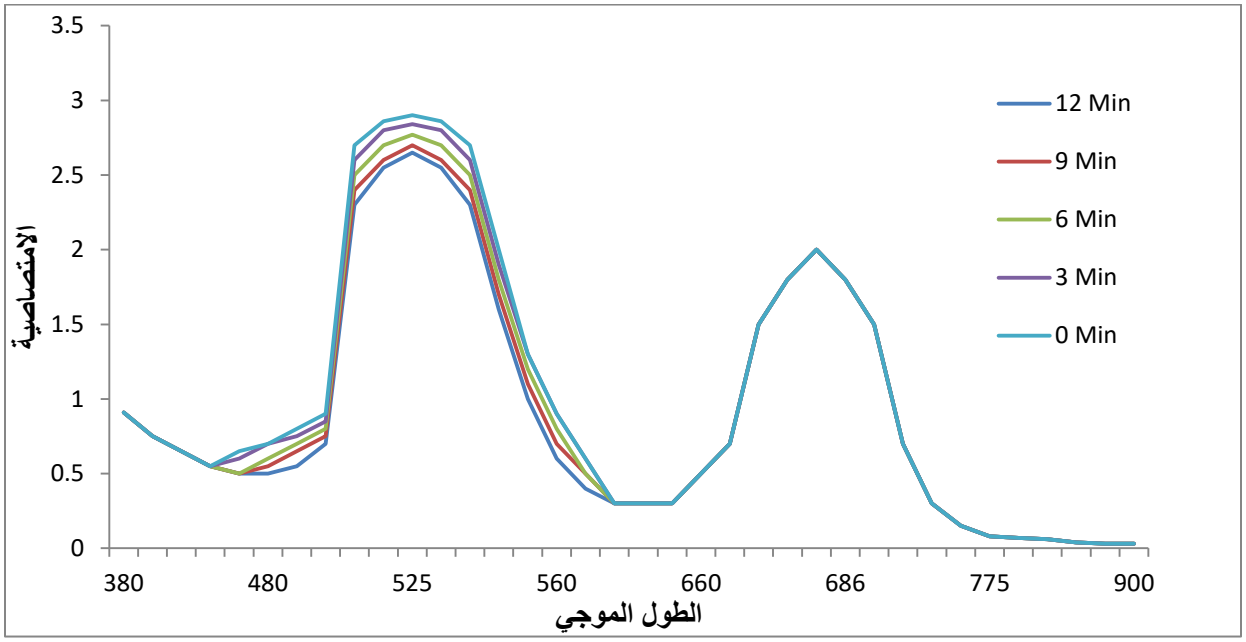
Measuring complexes stability toward singlet oxygen

الأوكسجين المفرد هو نوع مؤكسد شديد التفاعل للخلايا يشارك في عمليات الأكسدة المستحثة بالضوء والتي تعتبر مهمة ومطلوبة لتحديد كفاءة المعقدات لتطبيقات التحفيز الضوئي مثل (PDT). يستخدم العلاج الضوئي الديناميكي (PDT)، وهو علاج حديث للسرطان مزيجاً من ثلاثة مكونات غير سامة محسس ضوئي، والضوء، والأكسجين لإنشاء أنواع الأكسجين التفاعلية (ROS)، مما يؤدي إلى تلف الخلايا التأكسدي. لذلك فإن العامل الرئيسي لزيادة فعالية PDT هو التوليد الفعال ل ROS في الوسائط المائية والقدرة على امتصاص عامل PDT بواسطة الخلية السرطانية المستهدفة. يعتبر الفثالوسيانين من بين أكثر المركبات الكيميائية الواعدة لزيادة كفاءة PDT بسبب امتصاصها المكثف في منطقة العلاج الضوئي (أي 650-850 نانومتر)، والاستقرار العالي [97,84].

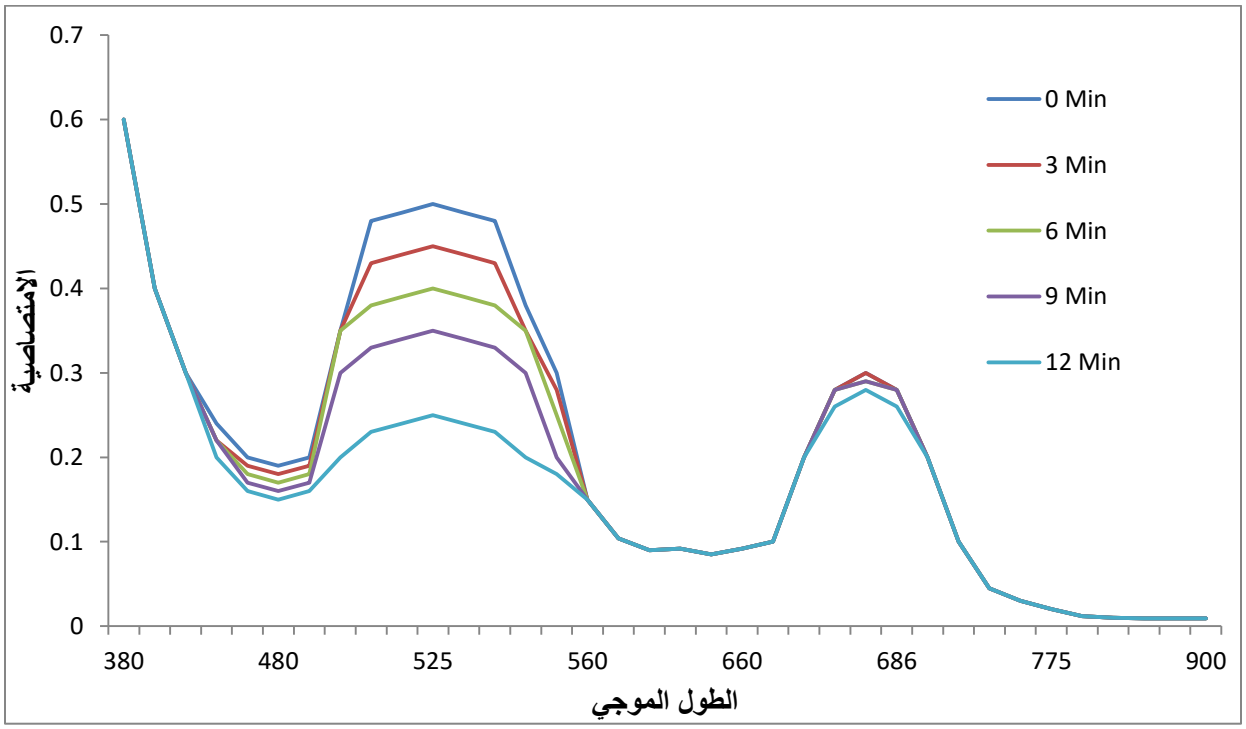
تم إجراء قياسات إنتاجية الأوكسجين المفردة في مذيب (DMSO) لتحديد ما إذا كانت المعقدات المحضرة مناسبة لدراسات العلاج الضوئي الديناميكي Photodynamic therapy (PDT) [110].

تم مزج كميات متساوية من فثالوسيانين الخارصين [ZnPc] بتركيز M ($1\times10^{-4}$) مع نفس التركيز والكمية من 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPBF).

وقد تم اعادة التجربة مرة اخرى بمزج كميات متساوية ايضاً من الفثالوسيانين الحر (**5**) بتركيز M ($4\times10^{-6}$) مع نفس التركيز والكمية من (DPBF) والتغيرات الطيفية لنطاق امتصاص DPBF موضحة في الشكلين (3-38) و(3-39) وفقا للبيانات الطيفية، لم تكن هناك أي تغييرات في شدة نطاقات Q لذلك لم تتحلل المركبات المحضرة أثناء القياسات، وهذا مطابق تماماً لما توصل اليه الباحث كوركماز ايدا واخرون [28].




الشكل: (3-38) الطيف النموذجي لتحديد الناتج الكمي للأوكسجين الفردي لمعقد فثالوسيانين الخارصين (**3**) في مذيب DMSO.




الشكل: (3-39) الطيف النموذجي لتحديد الناتج الكمي للأوكسجين الفردي لمركب الفثالوسيانين الحر (**5**) في مذيب DMSO.

## 6-3: الاستنتاجات Conclusions

1) تحضير ثلاثة انواع من معقدات الفثالوسيانين الفلزية رباعية التعويض وذلك بمفاعلة احد املاح الفلز مثل الكلوريدات مع 4-(4-Bromo-2-formylphenoxy)phthalonitrile
2) تشخيص المعقدات المحضرة بتقنيات متعددة منها مطيافية الأشعة تحت الحمراء، ومطيافية الاشعة المرئية وفوق البنفسجية، ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي للكاربون والبروتون.
3) درست اطياف الأمتصاص الإلكتروني للمعقدات المحضرة وأظهرت امتصاصاً جيداً في المنطقة (675 الى 837) نانو متر يعود الى انتقالات(π-π*).
4) أظهرت المعقدات المحضرة صفاتاً جيدة ملائمة للعلاج الضوئي الديناميكي، لأنها لا تعاني من التجمع الذي تمتاز به أغلب معقدات الفثالوسيانين وذلك ما اثبتته دراسة الامتصاص الإلكتروني باستخدام مذيبات مختلفة.
5) تم قياس أطياف الإثارة والانبعاث للمعقدات المحضرة وقد أثبتت هذه المعقدات ان لها القدرة على ان تبعث ضوء (الفلورة) في أطوال موجية أعلى من الطول الموجي للامتصاص.
6) درست إمكانية تحرير الأوكسجين المنفرد الذي يستخدم في العلاج الضوئي الديناميكي لمرضى السرطان للمعقدات المحضرة وقد أظهرت تغيراً واضحاً في نطاق امتصاص DPBF بينما لم يلاحظ أي اختلاف في نطاق امتصاص معقدات الفثالوسيانين المحضرة حديثاً.

## 7-3: التوصيات Recommendations

1) دراسة الخواص الكهربائية للمعقدات المحضرة ومقارنتها مع الخواص الكهربائية لمعقدات الفثالوسيانين غير المعوضة.
2) دراسة الخواص الحرارية للمعقدات المحضرة التي اظهرت استقراراً حرارياً عالياً حيث بلغت درجة انصهارها >300.
3) استخدام فلزات أخرى كذرة مركزية بدل من الخارصين والنحاس والبزموث وبيان مدى تأثيرها على الخواص الضوئية.

# المصادر

# REFERENCES

# References المصادر

[1] Lever, A. B. P. (1965). The phthalocyanines. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, *7*, 27-114.

[2] West, A. R. (2022). Solid state chemistry and its applications. *John Wiley and Sons*.

[3] Sekhosana, K. E., Manyeruke, M. H., and Nyokong, T. (2016). Synthesis and optical limiting properties of new lanthanide bis-and tris-phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*, *1121*, 111-118.

[4] Gottfried, J. M. (2015). Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines. *Surface Science Reports*, *70*(3), 259-379.

[5] Akyüz, D., Demirbaş, Ü., Koca, A., Çelik, F., and Kantekin, H. (2020). Electrochemistry, electropolymerization and electrochromism of novel phthalocyanines bearing morpholine groups. *Journal of Molecular Structure*, *1206*, 127674.

[6] Craciun, M. F., Rogge, S., den Boer, M. J., Margadonna, S., Prassides, K., Iwasa, Y., and Morpurgo, A. F. (2006). Electronic Transport through Electron-Doped Metal Phthalocyanine Materials. *Advanced Materials*, *18*(3), 320-324.

[7] Rana, M. K., Sinha, M., and Panda, S. (2018). Gas sensing behavior of metal-phthalocyanines: Effects of electronic structure on sensitivity. *Chemical Physics*, *513*, 23-34.

[8] Donzello, M. P., Ercolani, C., Novakova, V., Zimcik, P., and Stuzhin, P. A. (2016). Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part I: Synthesis and basic structural information. *Coordination Chemistry Reviews*, *309*, 107-179.

[9] Kurt, Ö., Koca, A., Gül, A., and Koçak, M. B. (2015). Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of novel hexadeca-substituted phthalocyanines with three different groups. *Synthetic Metals*, *206*, 72-83.

[10] Wang, L., Wei, Y., Fang, R., Wang, J., Yu, X., Chen, J., and Jing, H. (2020). Photoelectrocatalytic CO2 reduction to ethanol via graphite-supported and functionalized TiO2 nanowires photocathode. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *391*, 112368.

[11] Dilber, G., Durmuş, M., and Kantekin, H. (2019). Non-aggregated zwitterionic Zinc (II) phthalocyanine complexes in water with high singlet oxygen quantum yield. *Dyes and Pigments*, *160*, 267-284.

[12] Gorduk, S., and Altindal, A. (2019). Peripherally tetra-substituted metallophthalocyanines bearing carboxylic acid groups for efficient dye sensitized solar cells. *Journal of Molecular Structure*, *1196*, 747-753.

[13] Thomas, A. L. (1990). Phthalocyanine research and applications. *CRC Press*.

[14] Byrne, G. T., Linstead, R. P., and Lowe, A. R. (1934). Phthalocyanines. Part I. a new type of synthetic colouring matters. *J. Chem. Soc*, 1016-1017.

[15] Barrett, P. A., Dent, C. E., and Linstead, R. P. (1936). 382. Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1719-1736.

[16] Moser, F. H., and Thomas, A. L. (1983). The Phthalocyanines. Vol. 2 Manufacture and Applications. *CRC Press.*

[17] Simon, J., and Andre, J. J. (2012). Molecular semiconductors: photoelectrical properties and solar cells. *Springer Science & Business Media*.

[18] Claessens, C. G., Blau, W. J., Cook, M., Hanack, M., Nolte, R. J., Torres, T., and WoÈhrle, D. (2001). Phthalocyanines and phthalocyanine analogues: the quest for applicable optical properties. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, *132*(1), 3-11.

[19] Stepanow, S., Lodi Rizzini, A., Krull, C., Kavich, J., Cezar, J. C., Yakhou-Harris, F., and Gambardella, P. (2014). Spin tuning of electron-doped metal–phthalocyanine layers. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(14), 5451-5459.

[20] Dimé, A. K., Cattey, H., Lucas, D., and Devillers, C. H. (2021). Crystallographic and (spectro) electrochemical characterizations of cobalt (II) 10-phenyl-5, 15-di-p-tolylporphyrin. *Journal of Molecular Structure*, *1226*, 129321.

[21] Girolami, G. S., Milam, S. N., and Suslick, K. S. (1987). Synthesis and characterization of actinide mono and bis porphyrin complexes. *Inorganic Chemistry*, *26*(3), 343-344.

[22] Kasuga, K., and Tsutsuo, M. (1980). Some new developments in the chemistry of metallophthalocyanines. *Coordination Chemistry Reviews*, *32*(1), 67-95.

[23] Li, X., Mao, Y., Xiao, C., and Lu, F. (2015). Infra-red spectroscopic characteristics of naphthalocyanine in bis (naphthalocyaninato) rare earth complexes peripherally substituted with thiophenyl derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *140*, 96-100.

[24] Schönamsgruber, J., Maid, H., Bauer, W., and Hirsch, A. (2014). Fused Perylene–Phthalocyanine Macrocycles: A New Family of NIR-Dyes with Pronounced Basicity. *Chemistry–A European Journal*, *20*(51), 16969-16979.

[25] Fernández, L., Thussing, S., Brion-Rios, A. X., Sánchez-Portal, D., and Jakob, P. (2021). Lateral Interactions and Order–Disorder Phase Transitions of Metal Phthalocyanines on Ag (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, *125*(28), 15623-15635.

[26] Arul, A., Christy, M., Oh, M. Y., Lee, Y. S., and Nahm, K. S. (2016). Nanofiber carbon-supported phthalocyanine metal complexes as solid electrocatalysts for lithium-air batteries. *Electrochimica Acta*, *218*, 335-344.

[27] Nemakal, M., Aralekallu, S., Mohammed, I., CP, K. P., and Sannegowda, L. K. (2018). Chemisorbed palladium phthalocyanine for simultaneous determination of biomolecules. *Microchemical Journal*, *143*, 82-91.

[28] Korkmaz, E., Ahmetali, E., Atmaca, G. Y., Karaoğlu, H. P., Erdoğmuş, A., and Koçak, M. B. (2020). Investigation of photophysical and photochemical properties of phthalocyanines bearing fluorinated groups. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, *151*(2), 181-190.

[29] Mohammed, I., Oluwole, D. O., Nemakal, M., Sannegowda, L. K., and Nyokong, T. (2019). Investigation of novel substituted zinc and aluminium phthalocyanines for photodynamic therapy of epithelial breast cancer. *Dyes and Pigments*, *170*, 107592.

[30] Kurt, Ö., Koca, A., Gül, A., and Koçak, M. B. (2015). Synthesis, electrochemistry and in situ spectroelectrochemistry of novel hexadeca-substituted phthalocyanines with three different groups. *Synthetic Metals*, *206*, 72-83.

[31] Camur, M., Ahsen, V., and Durmuş, M. (2011). The first comparison of photophysical and photochemical properties of non-ionic, ionic and zwitterionic gallium (III) and indium (III) phthalocyanines. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *219*(2-3), 217-227.

[32] Mitra, K., and Hartman, M. C. (2021). Silicon phthalocyanines: synthesis and resurgent applications. *Organic and Biomolecular Chemistry*, *19*(6), 1168-1190.

[33] Fu, T., Wang, X. L., and Wang, Y. Z. (2020). In situ phthalocyanine synthesis chemistry in flames towards molecular fireproof engineering. *Chemical Communications*, *56*(66), 9525-9528.

[34] Güzel, E., Koca, A., Gül, A., and Koçak, M. B. (2015). Microwave-assisted synthesis, electrochemistry and spectroelectrochemistry of amphiphilic phthalocyanines. *Synthetic Metals*, *199*, 372-380.

[35] Savelyev, M. S., Gerasimenko, A. Y., Podgaetskii, V. M., Tereshchenko, S. A., Selishchev, S. V., and Tolbin, A. Y. (2019). Conjugates of thermally stable phthalocyanine J-type dimers with single-walled carbon nanotubes for enhanced optical limiting applications. *Optics and Laser Technology*, *117*, 272-279.

[36] Nishikawa, Y., Nakata, Y., Ikehara, S., Fujii, A., and Ozaki, M. (2018). Evaluation of ambipolar carrier mobility in alkyl-substituted phthalocyanine thin film. *Journal of Photonics for Energy*, *8*(3), 032214.

[37] Fernández, L., Thussing, S., Brion-Rios, A. X., Sánchez-Portal, D., and Jakob, P. (2021). Lateral Interactions and Order–Disorder Phase Transitions of Metal Phthalocyanines on Ag (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, *125*(28), 15623-15635.

[38] Oluwole, D. O., Yagodin, A. V., Mkhize, N. C., Sekhosana, K. E., Martynov, A. G., Gorbunova, Y. G., ... and Nyokong, T. (2017). First example of nonlinear optical materials based on nanoconjugates of sandwich phthalocyanines with quantum dots. *Chemistry–A European Journal*, *23*(12), 2820-2830.

[39] Dindault, C., King, B., Williams, P., Absi, J. H., Faure, M. D., Swaraj, S., and Lessard, B. H. (2022). Correlating Morphology, Molecular Orientation, and Transistor Performance of Bis (pentafluorophenoxy) silicon Phthalocyanine Using Scanning Transmission X-ray Microscopy. *Chemistry of Materials*.

[40] Perktaş, D. (2019). Hacimli gruplar içeren dendritik ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu (*Master's thesis, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*).

[41] Gök, H. Z., and Gök, Y. (2019). Novel polymeric phthalocyanines bridged flexible 1, 5-pentanedithiol unit for metal ions extraction: synthesis, characterization and evaluation. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, *94*(1), 55-63.

[42] Sorokin, A. B. (2019). Recent progress on exploring μ-oxo bridged binuclear porphyrinoid complexes in catalysis and material science. *Coordination Chemistry Reviews*, *389*, 141-160.

[43] Mavragani, N., Kitos, A. A., Brusso, J. L., and Murugesu, M. (2021). Enhancing Magnetic Communication between Metal Centres: The Role of s-Tetrazine Based Radicals as Ligands. *Chemistry–A European Journal*, *27*(16), 5091-5106.

[44] Darwish, W. M., Darwish, A. M., and Al-Ashkar, E. A. (2015). Synthesis and nonlinear optical properties of a novel indium phthalocyanine highly branched polymer. *Polymers for Advanced Technologies*, *26*(8), 1014-1019.

[45] Hussien, N. A., Jabur, H. S., and Hussien, N. A. (2014). Synthesis and characterization Of Bridged phthalocyanine & tetra pyrazino Porphyrazine complexes of Iron (III) and their copolymer. *Almuthanna Journal of Pure Science (MJPS)*, *2*(1).

[46] Vargas-Zúñiga, G. I., Boreen, M. A., Mangel, D. N., Arnold, J., and Sessler, J. L. (2022). Porphyrinoid actinide complexes. *Chemical Society Reviews*.

[47] Liebold, M., Sharikow, E., Seikel, E., Trombach, L., Harms, K., Zimcik, P., ... and Sundermeyer, J. (2018). An experimental and computational study on isomerically pure, soluble azaphthalocyanines and their complexes and boron azasubphthalocyanines of a varying number of aza units. *Organic & Biomolecular Chemistry*, *16*(35), 6586-6599.

[48] Savaş, B., Meyvaci, E., Öztürk, T., and Ağirtaş, M. S. (2022). Synthesis and characterization of poly (ε-caprolactone) tetra-arm star polymer using tetra terminal alkynyl-substituted phthalocyanine by the combination of ring-opening polymerization and "click" chemistry. *Ovidius University Annals of Chemistry*, *33*(1), 17-22.

[49] Kosov, A. D., Dubinina, T. V., Krasovskii, V. I., Borisova, N. E., Maklakov, S. S., Artemova, A. V., and Tomilova, L. G. (2021). Novel 4-(tert-butyl) phenyl-substituted lanthanide (III) tetrapyrazinoporphyrazines: synthesis, optical properties and formation of hybrid blends with Au nanoparticles. *Polyhedron*, *195*, 114987.

[50] Novakova, V., Donzello, M. P., Ercolani, C., Zimcik, P., and Stuzhin, P. A. (2018). Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part II: Electronic structure, electrochemical, spectral, photophysical and other application related properties. *Coordination Chemistry Reviews*, *361*, 1-73.

[51] Bellucci, N., Donzello, M. P., Viola, E., and Ercolani, C. (2021). Homo/Heteropentanuclear Porphyrazine MgII, ZnII, and PdII Macrocycles with Externally Pending PdCl2 and Pd (CBT) 2 Units: Synthesis, Physicochemical Characterization, and Photoactivity Studies. *Inorganic Chemistry*, *60*(16), 12029-12038.

[52] Barker, C. A. (2007). Synthesis and properties of novel phthalocvanines and related N-containing macrocycles. *Dissertation, Durham University*.

[53] Ibrahim, A. B. M. (2015). Axially and Peripherally Substituted Phthalocyanine and Azaphthalocyanine Complexes for Heterojunction Design. *Philipps-Universität Marburg.*

[54] Zimcik, P., Malkova, A., Hruba, L., Miletin, M., and Novakova, V. (2017). Bulky 2, 6-diphenylphenylsulfanyl substituents efficiently inhibit aggregation in phthalocyanines and tetrapyrazinoporphyrazines and control their photophysical and electrochemical properties. *Dyes and Pigments*, *136*, 715-723.

[55] Linstead, R. P., Noble, E. G., and Wright, J. M. (1937). 187. Phthalocyanines. Part IX. Derivatives of thiophen, thionaphthen, pyridine, and pyrazine, and a note on the nomenclature. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 911-921.

[56] Fernández, L., Thussing, S., Brion-Rios, A. X., Sánchez-Portal, D., and Jakob, P. (2021). Lateral Interactions and Order–Disorder Phase Transitions of Metal Phthalocyanines on Ag (111). *The Journal of Physical Chemistry C*, *125*(28), 15623-15635.

[57] Dmitrienko, A. A., Kroitor, A. P., Demina, L. I., Gorbunova, Y. G., Sorokin, A. B., and Martynov, A. G. (2022). Exploring replacement of axially coordinated ligands in ruthenium (II) phthalocyaninates. *Polyhedron*, *220*, 115821.

[58] Novakova, V., Donzello, M. P., Ercolani, C., Zimcik, P., and Stuzhin, P. A. (2018). Tetrapyrazinoporphyrazines and their metal derivatives. Part II: Electronic structure, electrochemical, spectral, photophysical and other application related properties. *Coordination Chemistry Reviews*, *361*, 1-73.

[59] Miletin, M., Zimcik, P., and Novakova, V. (2018). Photodynamic properties of aza-analogues of phthalocyanines. *Photochemical & Photobiological Sciences*, *17*(11), 1749-1766.

[60] Nemykin, V. N., and Lukyanets, E. A. (2010). Synthesis of substituted phthalocyanines. *ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*.

[61] Calori, I. R., Jayme, C. C., Ueno, L. T., Machado, F. B. C., and Tedesco, A. C. (2019). Theoretical and experimental studies concerning monomer/aggregates equilibrium of zinc phthalocyanine for future photodynamic action. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *214*, 513-521.

[62] Tolbin, A. Y., Pushkarev, V. E., Sedova, M. V., Maklakov, S. S., and Tomilova, L. G. (2018). Aggregation of slipped-cofacial phthalocyanine J-type dimers: Spectroscopic and AFM study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *205*, 335-340.

[63] de Souza, T. F., and Ribeiro, A. O. (2017). The impact of the extended π-conjugation in photophysical, photochemical and aggregation behavior of new phthalocyanine–naphthalocyanine hybrids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *340*, 1-7.

[64] Jing, C., Wang, R., Ou, H., Li, A., An, Y., Guo, S., and Shi, L. (2018). Axial modification inhibited H-aggregation of phthalocyanines in polymeric micelles for enhanced PDT efficacy. *Chemical communications*, *54*(32), 3985-3988.

[65] Bıyıklıoğlu, Z. (2013). Water-soluble axially disubstituted non-aggregated silicon phthalocyanines and their electrochemical properties. *Dyes and Pigments*, *99*(1), 59-66.

[66] Jung, C. Y., Park, J. M., Song, C. J., and Jaung, J. Y. (2016). Axially substituted silicon (IV) tetrapyrazinoporphyrazines: Synthesis, characterization and investigation of photophysicochemical properties. *Journal of Luminescence*, *170*, 305-311.

[67] Sekhosana, K. E., Amuhaya, E., and Nyokong, T. (2015). Nanosecond nonlinear optical limiting properties of new trinuclear lanthanide phthalocyanines in solution and as thin films. *Polyhedron*, *85*, 347-354.

[68] Günsel, A., Atmaca, G. Y., Taslimi, P., Bilgicli, A. T., Gülçin, İ., Erdoğmuş, A., and Yarasir, M. N. (2020). Synthesis, characterization, photo-physicochemical and biological properties of water-soluble tetra-substituted phthalocyanines: antidiabetic, anticancer and anticholinergic potentials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *396*, 112511.

[69] Okada, Y., Hoshi, T., and Kobayashi, N. (2020). Recent progress in optically-active phthalocyanines and their related azamacrocycles. *Frontiers in Chemistry*, *8*, 595998.

[70] Luna López, J. A., Sosa Sánchez, J. L., Granillo Martínez, S., Carrillo López, J., Flores Gracia, J. F., Martínez-Juárez, J., and Monfil Leyva, K. (2014). Structural and optical properties of a new soluble erbium (III) octa-substituted bis-phthalocyanine complex. *Superficies y vacío*, *27*(4), 110-115.

[71] Özdemir, B. (2021). Yeni Tip Tetrakis-[4-(1-(Piridin-4-Il) Etoksil)] sübstitüsyonlu Ftalosiyanin Komplekslerinin Sentezi ve Spektrofotometrik Karakterizasyonu. *(Doctoral dissertation, Marmara Universitesi (Turkey)).*

[72] Koptyaev, A. I., Galanin, N. E., and Shaposhnikov, G. P. (2019). 2, 3, 9, 10, 16, 17, 23, 24-Octakis-[(4-phenoxy) phenoxy] phthalocyanine and Its Erbium Complexes. Synthesis, Spectral, and Luminescent Properties, Self-Association. *Russian Journal of General Chemistry*, *89*(2), 271-276.

[73] Fan, Q., Luy, J. N., Liebold, M., Greulich, K., Zugermeier, M., Sundermeyer, J., and Gottfried, J. M. (2019). Template-controlled on-surface synthesis of a lanthanide supernaphthalocyanine and its open-chain polycyanine counterpart. *Nature communications*, *10*(1), 1-8.

[74] Günsel, A., Bilgicli, A. T., Barut, B., Taslimi, P., Özel, A., Gülçin, İ., and Yarasir, M. N. (2020). Synthesis of water soluble tetra-substituted phthalocyanines: Investigation of DNA cleavage, cytotoxic effects and metabolic enzymes inhibition. *Journal of Molecular Structure*, *1214*, 128210.

[75] Safian, N. A. M., Anuar, A., Omar, A. Z., Bawazeer, T. M., Alsenany, N., Alsoufi, M. S., ... and Roslan, N. A. (2021). Enhanced sensitivity of zinc phthalocyanine-based microporous humidity sensors by varying size of electrode gaps. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *343*, 130158.

[76] Zhou, J., Li, W., Chen, Y., Lin, Y. H., Yi, M., Li, J., ... and Huang, W. (2021). A monochloro copper phthalocyanine memristor with high-temperature resilience for electronic synapse applications. *Advanced Materials*, *33*(5), 2006201.

[77] Kim, Y. C., Yang, T. Y., Jeon, N. J., Im, J., Jang, S., Shin, T. J., ... and Seo, J. (2017). Engineering interface structures between lead halide perovskite and copper phthalocyanine for efficient and stable perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*, *10*(10), 2109-2116.

[78] Lv, Z., Hu, Q., Xu, Z. X., Wang, J., Chen, Z., Wang, Y., and Han, S. T. (2019). Organic memristor utilizing copper phthalocyanine nanowires with infrared response and cation regulating properties. *Advanced Electronic Materials*, *5*(4), 1800793.

[79] Rodriguez Gomez, A., Moises Sanchez-Hernandez, C., Fleitman-Levin, I., Arenas-Alatorre, J., Carlos Alonso-Huitrón, J., and Elena Sánchez Vergara, M. (2014). Optical absorption and visible photoluminescence from thin films of silicon phthalocyanine derivatives. *Materials*, *7*(9), 6585-6603.

[80] El-Nahass, M. M., Soliman, H. S., Khalifa, B. A., and Soliman, I. M. (2015). Structural and optical properties of nanocrystalline aluminum phthalocyanine chloride thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *38*, 177-183.

[81] Higashi, T., Ramananarivo, M. F., Ohmori, M., Yoshida, H., Fujii, A., and Ozaki, M. (2015). Macroscopically aligned molecular stacking structures in mesogenic phthalocyanine derivative films fabricated by heated spin-coating method. *Thin Solid Films*, *594*, 1-4.

[82] Melville, O. A., Grant, T. M., and Lessard, B. H. (2018). Silicon phthalocyanines as N-type semiconductors in organic thin film transistors. *Journal of Materials Chemistry C*, *6*(20), 5482-5488.

[83] Schwarze, M., Tress, W., Beyer, B., Gao, F., Scholz, R., Poelking, C., ... and Leo, K. (2016). Band structure engineering in organic semiconductors. *Science*, *352*(6292), 1446-1449.

[84] Zhou, W. (2021). Novel Phthalocyanines as n-Type Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors (*Doctoral dissertation, Université d'Ottawa/University of Ottawa*).

[85] Forrest, S. R. (2004). The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *nature*, *428*(6986), 911-918.

[86] Kumar, A., Samanta, S., Latha, S., Debnath, A. K., Singh, A., Muthe, K. P., and Barshilia, H. C. (2017). Enhanced Cl 2 sensitivity of cobalt-phthalocyanine film by utilizing a porous nanostructured surface fabricated on glass. *RSC advances*, *7*(7), 4135-4143.

[87] Shokurov, A. V., Kutsybala, D. S., Martynov, A. G., Raitman, O. A., Arslanov, V. V., Gorbunova, Y. G., and Selektor, S. L. (2019). Modulation of transversal conductivity of europium (III) bisphthalocyaninate ultrathin films by peripheral substitution. *Thin Solid Films*, *692*, 137591.

[88] Barard, S., Kreouzis, T., Cammidge, A. N., Cook, M. J., and Ray, A. K. (2018). Newly synthesised gadolinium bis-phthalocyanine sandwich complex: Ambipolar organic semiconductor. *Semiconductor Science and Technology*, *33*(9), 095010.

[89] Gaul, C., Hutsch, S., Schwarze, M., Schellhammer, K. S., Bussolotti, F., Kera, S., ... and Ortmann, F. (2018). Insight into doping efficiency of organic semiconductors from the analysis of the density of states in n-doped C60 and ZnPc. *Nature Materials*, *17*(5), 439-444.

[90] Lu, H., and Kobayashi, N. (2016). Optically active porphyrin and phthalocyanine systems. *Chemical reviews*, *116*(10), 6184-6261.

[91] Günsel, A., Kırbaç, E., Tüzün, B., Erdoğmuş, A., Bilgiçli, A. T., and Yarasir, M. N. (2019). Selective chemosensor phthalocyanines for Pd2+ ions; synthesis, characterization, quantum chemical calculation, photochemical and photophysical properties. *Journal of Molecular Structure*, *1180*, 127-138.

[92] Volov, A. N., Volov, N. A., and Burtsev, I. D. (2021). New amphiphilic platinum (II) phthalocyanine with peracetylated β-galactose moiety–synthesis and photophysical properties. *Polyhedron*, *206*, 115331.

[93] de Siqueira, L. B. D. O., dos Santos Matos, A. P., da Silva, M. R. M., Pinto, S. R., Santos-Oliveira, R., and Ricci-Júnior, E. (2022). Pharmaceutical Nanotechnology Applied to Phthalocyanines for the Promotion of the Antimicrobial Photodynamic Therapy: A Literature Review. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 102896.

[94] Wong, R. C., Lo, P. C., and Ng, D. K. (2019). Stimuli responsive phthalocyanine-based fluorescent probes and photosensitizers. *Coordination Chemistry Reviews*, *379*, 30-46.

[95] Attia, M. S., Ali, K., El-Kemary, M., and Darwish, W. M. (2019). Phthalocyanine-doped polystyrene fluorescent nanocomposite as a highly selective biosensor for quantitative determination of cancer antigen 125. *Talanta*, *201*, 185-193.

[96] Seikel, E., Oelkers, B., Burghaus, O., and Sundermeyer, J. (2013). Soluble Molybdenum (V) Imido Phthalocyanines and Pyrazinoporphyrazines: Crystal Structure, UV–vis and Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopic Studies. *Inorganic Chemistry*, *52*(8), 4451-4457.

[97] Topcu, A., Bağda, E., Oymak, T., and Durmuş, M. (2022). Development of quantum dot-phthalocyanine integrated G-quadruplex/double-stranded DNA biosensor. *Analytical Biochemistry*, *654*, 114777.

[98] Chen, X., Wang, C., Chen, Y., Qi, D., and Jiang, J. (2018). Vibrational spectra of alkylamino substituted phthalocyanine compounds: Density functional theory calculations. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *22*(09n10), 771-776.

[99] Kavelin, V., Fesenko, O., Dubyna, H., Vidal, C., Klar, T. A., Hrelescu, C., and Dolgov, L. (2017). Raman and luminescent spectra of sulfonated Zn phthalocyanine enhanced by gold nanoparticles. *Nanoscale Research Letters*, *12*(1), 1-8.

[100] Islam, Z. U., Tahir, M., Syed, W. A., Aziz, F., Wahab, F., Said, S. M., and Sabri, M. F. M. (2020). Fabrication and photovoltaic properties of organic solar cell based on zinc phthalocyanine. *Energies*, *13*(4), 962.

[101] Li, X., Yang, X., Ye, J., Xia, G., Fu, Z., and Hu, C. (2021). A trifunctional modified separator based on Fe tetraaminophthalocyanine@ rGO for lithium-sulfur batteries. *Chemical Engineering Journal*, *405*, 126947.

[102] Demirezen, S., Kaya, A., Vural, Ö., and Altındal, Ş. (2015). The effect of Mo-doped PVC+ TCNQ interfacial layer on the electrical properties of Au/PVC+ TCNQ/p-Si structures at room temperature. *Materials Science in Semiconductor Processing*, *33*, 140-148.

[103] Braik, M., Dridi, C., Ali, M. B., Ali, A., Abbas, M. N., and Errachid, A. (2015). Investigation of structural, optical and electrical properties of a new cobalt phthalocyanine thin films with potential applications in perchlorate sensor. *Synthetic Metals*, *209*, 135-142.

[104] Kayunkid, N., Tammarugwattana, N., Mano, K., Rangkasikorn, A., and Nukeaw, J. (2016). Growth and characterizations of tin-doped nickel-phthalocyanine thin film prepared by thermal co-evaporation as a novel nanomaterial. *Surface and Coatings Technology*, *306*, 101-105.

[105] Aldaghfag, S. A. (2020). Enhancement of Organic Solar Cell Performance by Utilizing Cupper Phthalocyanine. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, *17*(1), 1-5.

[106] Nyoni, S., Mashazi, P., and Nyokong, T. (2015). Iodine-Doped Cobalt Phthalocyanine Supported on Multiwalled Carbon Nanotubes for Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction. *Electroanalysis*, *27*(5), 1176-1187.

[107] Shehab, O. R., and Mansour, A. M. (2013). Charge transfer complexes of 2-arylaminomethyl-1H-benzimidazole with 2, 3-dichloro-5, 6-dicyano-1, 4-benzoquinone: Experimental and DFT studies. *Journal of Molecular Structure*, *1047*, 121-135.

[108] Zhang, Y., and Lovell, J. F. (2017). Recent applications of phthalocyanines and naphthalocyanines for imaging and therapy. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*, *9*(1), e1420.

[109] Gómez-Gómez, M., and Sánchez-Vergara, M. E. (2022). Application of Molecular Materials in the Manufacture of Flexible and Organic Devices for Photovoltaic Applications. *International Journal of Chemical and Materials Engineering*, *16*(8), 46-50.

[110] Phoenix, D. A., Dennison, S. R., and Harris, F. (2014). Photodynamic antimicrobial chemotherapy. *Novel Antimicrobial Agents and Strategies*, 295-330.

[111] Zheng, B. Y., Shen, X. M., Zhao, D. M., Cai, Y. B., Ke, M. R., and Huang, J. D. (2016). Silicon (IV) phthalocyanines substituted axially with different nucleoside moieties. Effects of nucleoside type on the photosensitizing efficiencies and in vitro photodynamic activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *159*, 196-204.

[112] dos Santos, A. F., De Almeida, D. R. Q., Terra, L. F., Baptista, M. S., and Labriola, L. (2019). Photodynamic therapy in cancer treatment-an update review. *Journal of cancer metastasis and treatment*, *5*, 25.

[113] Trendowski, M. (2014). The promise of sonodynamic therapy. *Cancer and Metastasis Reviews*, *33*(1), 143-160.

[114] Chen, H., Zhou, X., Gao, Y., Zheng, B., Tang, F., and Huang, J. (2014). Recent progress in development of new sonosensitizers for sonodynamic cancer therapy. *Drug discovery today*, *19*(4), 502-509.

[115] Chen, H., Zhou, X., Gao, Y., Zheng, B., Tang, F., and Huang, J. (2014). Recent progress in development of new sonosensitizers for sonodynamic cancer therapy. *Drug discovery today*, *19*(4), 502-509.

[116] Chen, H. J., Zhou, X. B., Wang, A. L., Zheng, B. Y., Yeh, C. K., and Huang, J. D. (2018). Synthesis and biological characterization of novel rose bengal derivatives with improved amphiphilicity for sono-photodynamic therapy. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *145*, 86-95.

[117] İpek, Ö., Meltem, G., Vesselin, K., Vanya, M., and Mahmut, D. (2019). Novel water-soluble silicon (IV) phthalocyanine for photodynamic therapy and antimicrobial inactivations. *Макрогетероциклы*, *12*(3), 255-263.

[118] Zheng, B. Y., Shen, X. M., Zhao, D. M., Cai, Y. B., Ke, M. R., and Huang, J. D. (2016). Silicon (IV) phthalocyanines substituted axially with different nucleoside moieties. Effects of nucleoside type on the photosensitizing efficiencies and in vitro photodynamic activities. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *159*, 196-204.

[119] Wysocki, M., Czarczynska-Goslinska, B., Ziental, D., Michalak, M., Güzel, E., and Sobotta, L. (2022). Excited State and Reactive Oxygen Species against Cancer and Pathogens: A Review on Sonodynamic and Sono-Photodynamic Therapy. *ChemMedChem*, *17*(13), e202200185.

[120] Phoenix, D. A., Dennison, S. R., and Harris, F. (2014). Photodynamic antimicrobial chemotherapy. *Novel Antimicrobial Agents and Strategies*, 295-330.

[121] Uslan, C., İşleyen, N. D., Öztürk, Y., Yıldız, B. T., Çakar, Z. P., Göksel, M., ... and Sesalan, B. Ş. (2018). A novel of PEG-conjugated phthalocyanine and evaluation of its photocytotoxicity and antibacterial properties for photodynamic therapy. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *22*(01n03), 10-24.

[122] De Morais, F. A. P., Enumo, A., Gonçalves, R. S., Cesar, G. B., Miranda, N., Vilsinski, B. H., .and Caetano, W. (2019). Hypericin photodynamic activity. Part III: in vitro evaluation in different nanocarriers against trypomastigotes of Trypanosoma cruzi. *Photochemical & Photobiological Sciences*, *18*(2), 487-494.

[123] Aroso, R. T., Calvete, M. J., Pucelik, B., Dubin, G., Arnaut, L. G., Pereira, M. M., and Dąbrowski, J. M. (2019). Photoinactivation of microorganisms with sub-micromolar concentrations of imidazolium metallophthalocyanine salts. *European Journal of Medicinal Chemistry*, *184*, 111740.

[124] Crous, A., Kumar, S., and Abrahamse, H. (2019). Effect of dose responses of hydrophilic aluminium (III) phthalocyanine chloride tetrasulphonate based photosensitizer on lung cancer cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 194, 96-106.

[125] Ouedraogo, S., Meunier-Prest, R., Kumar, A., Bayo-Bangoura, M., and Bouvet, M. (2020). Modulating the electrical properties of organic heterojunction devices based on phthalocyanines for ambipolar sensors. *ACS sensors*, *5*(6), 1849-1857.

[126] Sorokin, A. B. (2013). Phthalocyanine metal complexes in catalysis. *Chemical reviews*, *113*(10), 8152-8191.

[127] Temizel, S., Çanak, T. Ç., and Sevim, A. M. (2020). Novel polymers with cobalt (II) phthalocyanine moieties as effective heterogeneous photocatalysts for visible-light-driven photodegradation of organic dyes in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, *401*, 112741.

[128] Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., and Gürses, M. S. (2016). Classification of dye and pigments. In *Dyes and pigments* (pp. 31-45). Springer, Cham.

[129] Çimen, Y., Ermiş, E., Dumludağ, F., Özkaya, A. R., Salih, B., and Bekaroğlu, Ö. (2014). Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel ball-type dinuclear metallophthalocyanines. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *202*, 1137-1147.

[130] Köksoy, B., Aygün, M., Çapkin, A., Dumludağ, F., and Bulut, M. (2018). Electrical and gas sensing properties of novel cobalt (II), copper (II), manganese (III) phthalocyanines carrying ethyl 7-oxy-4, 8-dimethylcoumarin-3-propanoate moieties. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *22*(01n03), 121-136.

[131] Korkut, S. E., Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Güzeller, D., and Şener, M. K. (2017). Lyotropic liquid crystalline phthalocyanines containing 4-((S)-3, 7-dimethyloctyloxy) phenoxy moieties. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, *21*(01), 16-23.

[132] Dridi, S., and Khiari, J. (2021). Metallophthalocyanines: synthesis and anticancer activities. *Moroccan Journal of Heterocyclic Chemistry*, *20*(1), 20-1.

[133] Shokurov, A. V., Kutsybala, D. S., Martynov, A. G., Raitman, O. A., Arslanov, V. V., Gorbunova, Y. G., and Selektor, S. L. (2019). Modulation of transversal conductivity of europium (III) bisphthalocyaninate ultrathin films by peripheral substitution. *Thin Solid Films*, *692*, 137591.

[134] Zhao, P., Wang, Z., Chen, J., Zhou, Y., and Zhang, F. (2017). Nonlinear optical and optical limiting properties of polymeric carboxyl phthalocyanine coordinated with rare earth atom. *Optical Materials*, *66*, 98-105.

[135] Güzel, E. (2019). Dual-purpose zinc and silicon complexes of 1, 2, 3-triazole group substituted phthalocyanine photosensitizers: synthesis and evaluation of photophysical, singlet oxygen generation, electrochemical and photovoltaic properties. *RSC advances*, *9*(19), 10854-10864.

[136] Moss, R. W., Henshall, P., Arya, F., Shire, G. S. F., Eames, P. C., and Hyde, T. (2018). Simulator testing of evacuated flat plate solar collectors for industrial heat and building integration. *Solar Energy*, *164*, 109-118.

[137] Klyamer, D. D., Sukhikh, A. S., Krasnov, P. O., Gromilov, S. A., Morozova, N. B., and Basova, T. V. (2016). Thin films of tetrafluorosubstituted cobalt phthalocyanine: Structure and sensor properties. *Applied Surface Science*, *372*, 79-86.

[138] Şahin, Z., Meunier-Prest, R., Dumoulin, F., Kumar, A., Isci, Ü., and Bouvet, M. (2021). Tuning of organic heterojunction conductivity by the substituents' electronic effects in phthalocyanines for ambipolar gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, *332*, 129505.

[139] Wang, A., Ye, J., Humphrey, M. G., and Zhang, C. (2018). Graphene and Carbon-Nanotube Nanohybrids Covalently Functionalized by Porphyrins and Phthalocyanines for Optoelectronic Properties. *Advanced Materials*, *30*(17), 1705704.

[140] Oluwole, D. O., Yagodin, A. V., Mkhize, N. C., Sekhosana, K. E., Martynov, A. G., Gorbunova, Y. G., ... and Nyokong, T. (2017). First example of nonlinear optical materials based on nanoconjugates of sandwich phthalocyanines with quantum dots. *Chemistry–A European Journal*, *23*(12), 2820-2830.

[141] Ray, A., Prasad, R., Betty, C. A., and Rao, T. C. (2016). Development of stable nuclear radiation detectors based on n-silicon/cobalt-phthalocyanine heterojunctions. *Radiation Physics and Chemistry*, *120*, 12-16.

[142] Güzel, E., Günsel, A., Tüzün, B., Atmaca, G. Y., Bilgiçli, A. T., Erdoğmuş, A., and Yarasir, M. N. (2019). Synthesis of tetra-substituted metallophthalocyanines: Spectral, structural, computational studies and investigation of their photophysical and photochemical properties. *Polyhedron*, *158*, 316-324.

[143] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., and Vyvyan, J. A. (2014). Introduction to spectroscopy. *Cengage learning*.

[144] Zhao, F., Liu, R., Kang, C., Yu, X., Naito, K., Qu, X., and Zhang, Q. (2014). A novel high-temperature naphthyl-based phthalonitrile polymer: synthesis and properties. *Rsc Advances*, *4*(16), 8383-8390.

[145] Klyamer, D. D., Basova, T. V., Krasnov, P. O., and Sukhikh, A. S. (2019). Effect of fluorosubstitution and central metals on the molecular structure and vibrational spectra of metal phthalocyanines. *Journal of Molecular Structure*, *1189*, 73-80.

[146] Klyamer, D., Bonegardt, D., and Basova, T. (2021). Fluoro-substituted metal phthalocyanines for active layers of chemical sensors. *Chemosensors*, *9*(6), 133.

[147] Gorduk, S. (2019). Synthesis, photophysics and photochemistry studies on non-peripherally tetra-substituted Zn (II) and In (III) phthalocyanines bearing ferulic acid units. *Journal of Molecular Structure*, *1198*, 126921.

[148] Yadav, K. K., Ahmad, S., Narang, U., Bhattacharya, S., and Chauhan, S. M. S. (2016). Xanthenedione Substituted Metallophthalocyanines as an Efficient and Recyclable Catalyst for One–pot Three Component Synthesis of 3-Substituted Indoles. *ChemistrySelect*, *1*(13), 3635-3639.

[149] Cheng, Z. H., Cui, N., Zhang, H. X., Zhu, L. J., and Xia, D. H. (2014). Synthesis of Zinc Phthalocyanine and its Dimerization in DMF. *Advanced Materials Research* (Vol. 926, pp. 270-273). Trans Tech Publications Ltd.