

مروری بر آخرین تحقیقات درباره سنتز مواد رنگزای فلورسنس با استفاده از روش ماکروویو

مژگان حسین‌نژاد^{۱*}، شهره روحانی^۲

۱- استادیار، الف) گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

۲- دانشیار، الف) گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی؛ ب) قطب علمی رنگ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۲/۰۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۸/۰۲/۲۸ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۰۱ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۸/۰۳/۰۴

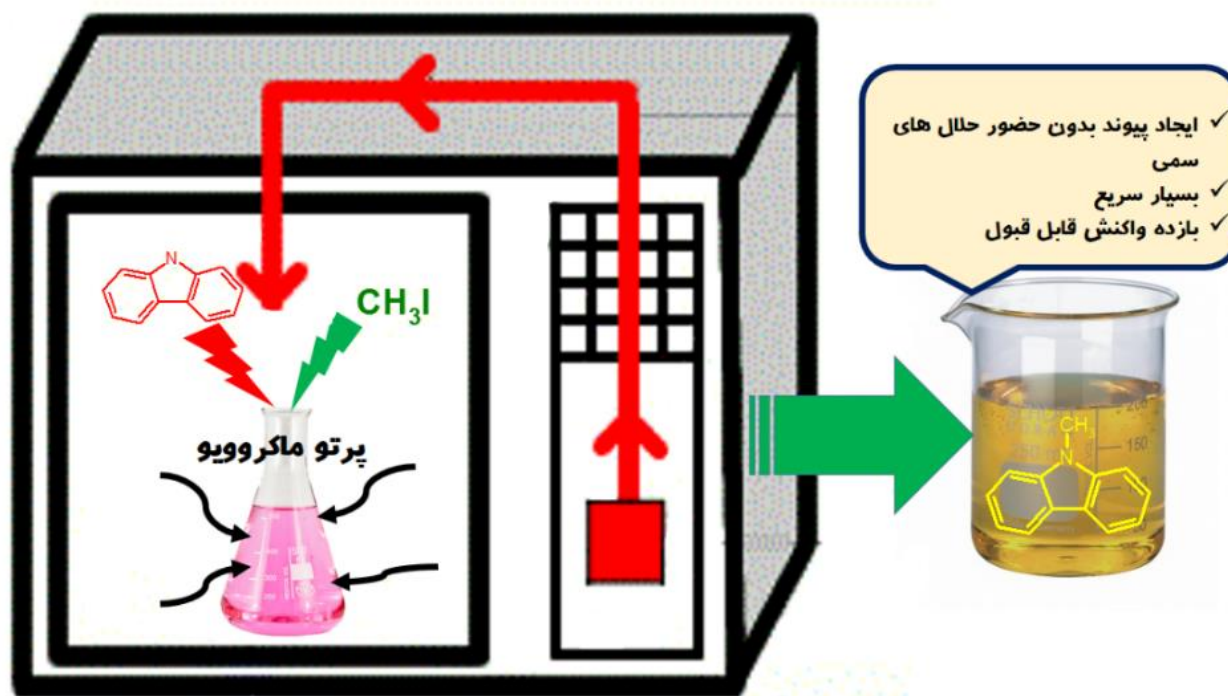
چکیده

روش ماکروویو به عنوان یک فرآیند جدید برای سنتز انواع ترکیبات آلی از جمله مواد رنگزا مورد توجه قرار گرفته است. این روش دارای مزایای متعددی است که عبارتند از: سهولت انجام، سریع بودن، مقرون به صرفه بودن و بازدهی بالا. مواد رنگزا کاربردهای زیادی در حوزه‌های مختلف دارند. مواد رنگزای آلی دارای ویژگی‌های فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی و کاربردهای زیستی متفاوتی هستند. مهم‌ترین گروه‌های مواد رنگزا که با روش ماکروویو توسعه یافته‌اند عبارتند از: نفتالیمیدها، فنوتیازین‌ها، فلورسئین‌ها، پیریدینیم، سیانین‌ها، کوئینولین‌ها، کومارین‌ها، تری‌آزو کوئینوکسازین‌ها و ترکیبات مونوازو دیسپرس. عواملی مانند دما، نوع حلال و قدرت تابش بر روی پیشرفت واکنش و بازده نهایی اثر بسزایی دارند. انتقال انرژی توسط فرآیند ماکروویو در محیط واکنش در حدود 10^{-9} ثانیه است. این مقاله مروری بر کاربرد روش ماکروویو برای سنتز مواد رنگزا با ویژگی‌های فلورسنس، لومینسانس و فوتوفیزیکی است.

واژه‌های کلیدی

مواد رنگزای فلورسنت، ماکروویو، بازده، سنتز، نفتالیمید.

چکیده تصویری





Review of Recent Research into Synthesis of Fluorescent Dyes Using Microwave Method

Mozhgan Hosseinezhad*^{1,2}, Shohreh Rouhani^{1,2}

1- Department of Organic Colorants, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.

2- Center of Excellence for Color Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, Tehran, P. O. Box. 16765-654.

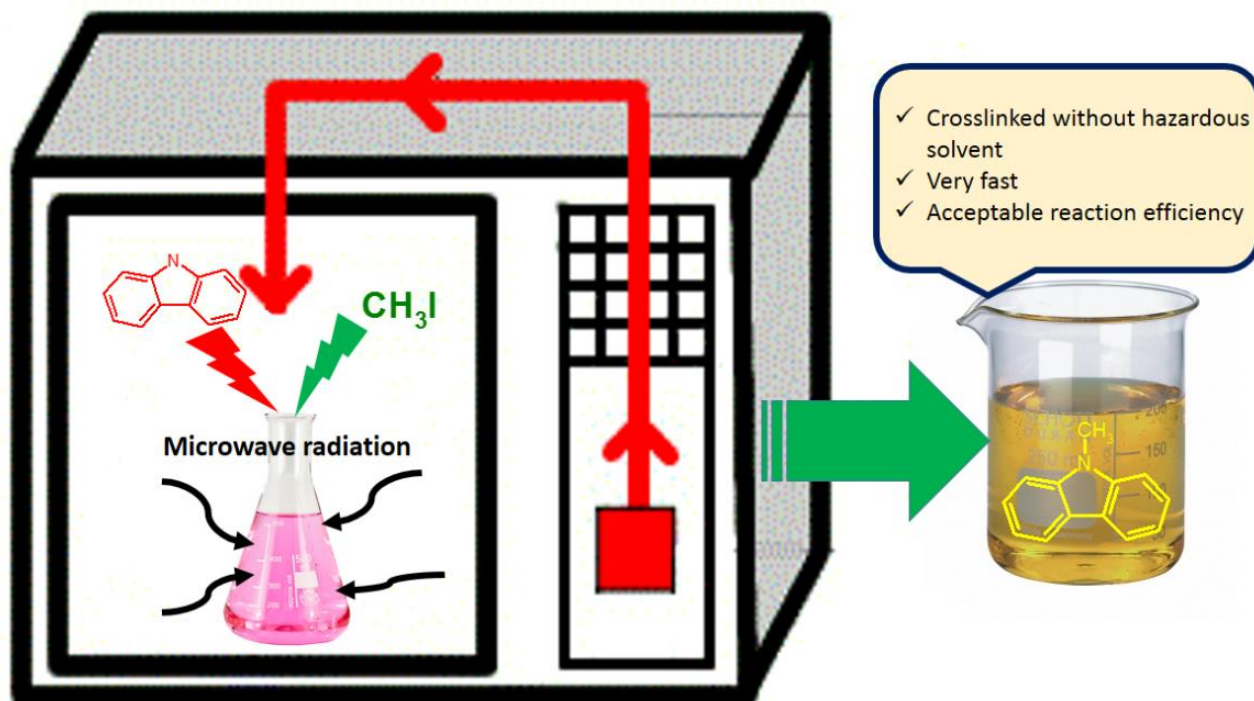
Abstract

The microwave-assisted has been regarded as a new strategy in the synthesis various organic compounds especially organic dye. The technique offers a lot of advantages as it is simple, rapid, economic and efficient. Dyes are effective molecules have pivotal effects in several fields. Organic dyes were endowed with a diverse of photophysical and photochemical and biomedical applications. Novel microwave synthetic method for many types of dyes including naphthalimides, phenothiazines, fluorescein, pyridinones, cyanines, quinolines, coumarins, triazoloquinoxalines and monoazo disperse dyes were demonstrated. Factors like temperature, type of solvent and power control microwave reactions. Microwaves possess the potential to transport energy from one medium to another in a small duration of 10^{-9} s with every run of electromagnetic energy. This review highlights microwave applications for the synthesis of dyes with fluorescence, luminescence and photophysical properties.

Keywords

Fluorescent dye, Microwave, Efficiency, Synthesis, Naphthalimide.

Graphical abstract



۱- مقدمه

یکی از روش‌های تهیه ترکیبات شیمیایی از جمله مواد رنگزا، واکنش تحت شرایط ماکروویو^۱ بوده که سبب توسعه چشمگیر این حوزه شده است. مهم‌ترین ویژگی این روش، تسریع زمان واکنش‌های شیمیایی است [۱]. اولین بار در سال ۱۹۸۶ جدی^۲ و همکارانش سنتز یک ترکیب آلی با استفاده از روش ماکروویو (MAOS^۳) را معرفی نمودند و از آن پس هزاران مقاله در این حوزه منتشر گردید [۲]. دلیل این توسعه چشمگیر مزایای این روش نسبت به فرآیندهای مرسوم سنتز ترکیبات آلی بوده که عبارتند از: افزایش تولید محصول، کاهش زمان واکنش، دوست‌دار محیط‌زیست بودن، کاهش واکنش‌های جانبی ناخواسته و در نتیجه افزایش بازده و سهولت انجام آن [۳]. این روش برای تهیه داروها، پلیمرها، مواد معدنی پیچیده، نانو مواد و ترکیبات زیستی قابل استفاده است. بنابراین سنتز مواد رنگزای آلی جدید از طریق روش ماکروویو می‌تواند یک فرآیند قابل دفاع برای بهینه‌سازی سنتز و کاهش بسیاری از چالش‌های مربوط به روش‌های مرسوم باشد [۴، ۵]. مهم‌ترین گروه‌های مواد رنگزا که با روش ماکروویو توسعه یافته‌اند عبارتند از: مواد رنگزای فلورسنت سولفورامین برای نشان‌گذاری پروتئین‌ها، کومارین‌ها، فلورسئین و مشتقات دی‌پیرومتین‌ها^۴، مشتقات زانتین، مواد رنگزای نشر دهنده در ناحیه زیرقرمز و مواد رنگزای مستقیم آبی. سنتز بسیاری از مواد رنگزای آلی بر پایه سیانین‌ها مانند رودانین‌ها، مروسیانین‌ها، پیریدینیم، همی‌سیانین‌ها و همچنین برهم‌کنش‌های بین مواد رنگزای سیانینی و مولکول‌های زیستی با استفاده از روش ماکروویو قابل انجام است [۶]. بسیاری از مواد رنگزای کمپکس فلزی مثل فتالوسیانین‌ها، بیس‌دی‌تیبوزیل نیکل و غیره با انواع ویژگی‌های نوری و فیزیکی، نیز توسط روش ماکروویو با بازده بالا قابل تهیه می‌باشد [۷]. تحقیقات نشان می‌دهد که سنتز انواع مواد رنگزای حلقوی فلورسنت با ویژگی‌های اپتیکی به دلیل کاربردهای متنوع و استراتژیک آن‌ها توسط روش ماکروویو جایگاه ویژه‌ای دارد. این ترکیبات در تولید لنزهای پلاستیکی فوتوکرومیک، حسگرهای گاز، سلول‌های فوتوکرومیک، انواع داروهای ضدسرطان، بلور مایع‌ها، اپتیک غیرخطی^۵، ابزارهای دفاعی محدودکننده نور و غیره کاربرد دارند [۸، ۹].

هدف این مقاله مروری بر یافته‌های پژوهشگران درباره کاربرد روش ماکروویو برای سنتز مواد رنگزای فلورسنت است. امروزه، معرفی ترکیبات جدید با بازده بالا و حداقل آلاینده‌گی از اهمیت زیادی برخوردار است. بنابراین، آگاهی از روش‌های نوین مانند سنتز مواد رنگزا، تحت شرایط ماکروویو که می‌تواند این ویژگی‌ها را ارائه دهد، مورد توجه است. در این

مقاله تمرکز اصلی بر سنتز طبقات مختلف مواد رنگزای فلورسنت با استفاده از روش ماکروویو است.

۲- سازوکار واکنش‌های ماکروویو

در سیستم‌های تقطیر برگشتی یا حرارتی معمولی، انتقال انرژی به واکنش، به هدایت حرارتی محیط واکنش متکی است. اگر هدایت حرارتی محیط واکنش ضعیف باشد، ممکن است، حرارت زیادی در سیستم واکنش ایجاد شود. اما انرژی ماکروویو سبب افزایش هم‌زمان انرژی درونی واکنش‌گرها و محیط واکنش می‌گردد. انتقال انرژی توسط فرآیند ماکروویو در محیط واکنش در حدود 10^{-6} ثانیه است. زمان آسایش مولکول‌ها در این روش در حدود 10^{-5} ثانیه است. این نشان می‌دهد که زمان مورد نیاز برای انجام واکنش بیش از زمان ایجاد آنتروپی مولکولی است. این حالت غیرتعادلی و افزایش سریع دما بر روی سینتیک کلی واکنش موثر است. اثر حاصل از پرتو ماکروویو در سنتز شیمیایی یک اثر ترکیبی از پدیده غیرحرارتی و حرارتی است. پدیده حرارتی شامل برافروختگی، نقطه داغ^۶ و گرمای انتخابی است. اثرات غیرحرارتی شامل پرتوهای پلاریزه شده است. هات‌اسپات یک منطقه با شدت بالایی از میدان مغناطیسی نسبت به محیط اطراف آن است. نقطه داغ وقتی پدید می‌آید که مواد در محیط واکنش دارای ویژگی‌های متفاوتی در جذب میدان الکترومغناطیس داشته باشند که در این حالت توزیع دمایی به صورت غیریکنواخت انجام می‌شود. فرآیند نقطه داغ ناشی از توزیع نامنظم قدرت میدان مغناطیسی بوده که نتیجه آن، تغییرات خواص دی‌الکتریکی مواد واکنش دهنده است (شکل ۱). منابع اثرات غیرحرارتی عبارتند از: هم‌خوردن مخلوط واکنش، برهم‌کنش‌های بین میدان ماکروویو و ترکیب‌های آلی، نوسانات میدان مغناطیسی، تغییرات مشخصه‌های ترمودینامیک میدان مغناطیسی و غیره [۱۰، ۱۱].

تابش ماکروویو سبب چرخش مولکولی شده، در نتیجه هم‌ترازی دوقطبی مولکول‌ها در میدان الکتریکی خارج می‌شود. پرتو ماکروویو به شدت بر روی مولکول‌های قطبی با ممان دوقطبی قوی، اثر دارد. آلدئیدها، انیدریدها و الکل‌ها به دلیل حضور گروه‌های کربوکسی و هیدروکسی دارای طبیعت قطبی بالا و دو قطبی لحظه‌ای قوی هستند. مولکول‌های قطبی نسبت به مولکول‌های غیرقطبی تمایل به جذب انرژی بالاتری دارند که سبب گرم‌شدن مولکول‌ها در محدوده ۱۳ تا ۲۶ درجه سانتی‌گراد بیش از نقطه جوش آن‌ها می‌گردد. در حضور حلال‌های قطبی، تبدیل انرژی ماکروویو به انرژی حرارتی به دلیل توزیع سریع حرارتی، تسهیل می‌شود. افزایش در دما سبب افزایش بسیار زیاد تحرک مولکولی شده که این حالت برخوردهای با انرژی بالا را افزایش می‌دهد. افزایش برخوردهای مولکولی، تعداد تماس‌های موثر را افزایش داده و امکان انجام واکنش افزایش می‌یابد [۱۲].

¹ Microwave

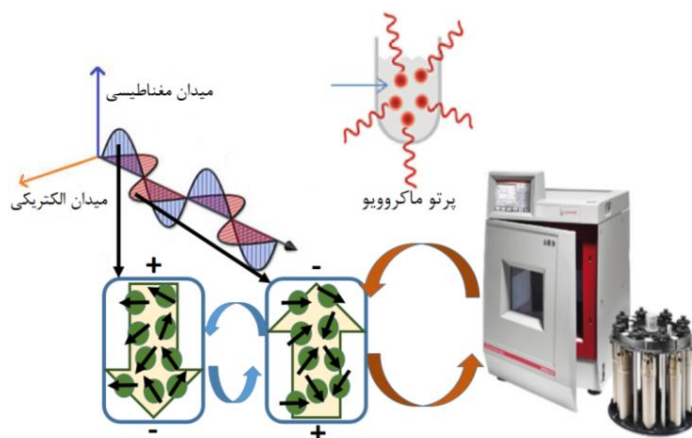
² Gedye

³ Microwave Assisted Organic Synthesis

⁴ dipyrromethene

⁵ Nonlinear optic

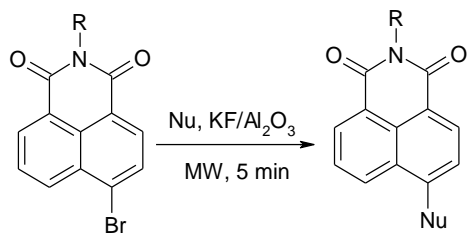
⁶ Hotspot



شکل ۱- سازوکار سنتز تحت پرتو ماکروویو [۱۲].

مواد رنگزا نقش مهمی در صنعت داروسازی و فناوری‌های زیستی ایفا می‌کنند. مواد رنگزای خنثی به دلیل حضور گروه‌های وینیل متصل به سیستم مزدوج، ویژگی‌های فوتوشیمیایی و فتوفیزیکی جالبی نشان می‌دهند. تحقیقات نشان می‌دهد که با افزایش سیستم مزدوج، بیشینه طول موج جذب، جابجایی باتوکرومیک افزایش طول موج نشان می‌دهد [۱۷، ۱۸]. مواد رنگزای (فنوتیازین) وینیل-پیریدینیم (PVP) از هردو روش کلاسیک (تقطیر برگشتی^۲) و ماکروویو قابل تهیه هستند. این ترکیبات برای ساخت سلول‌های خورشیدی بسیار مناسب هستند. این ترکیبات طی واکنش تراکمی نوونگال^۳ و از ترکیب ۱۰-متیل فنوتیازین-۳-کربالدهید با نمک‌های آلکیل پیریدینیم در شرایط بازی به دست آمد. روش سنتز نمونه‌ای از مواد رنگزای این دسته در شکل ۳ نشان داده شده است. مقایسه دو روش تقطیر برگشتی و ماکروویو برای سنتز این ترکیبات (جدول ۲) نشان می‌دهد که بازده سنتز در روش ماکروویو بالاتر از روش تقطیر برگشتی است. واکنش با روش تقطیر برگشتی در حضور حلال ایزوپروپیل الکل و پیریدین و دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد انجام شد و در روش ماکروویو از اکسید آلومینیم، دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و بدون حلال استفاده گردید [۱۹].

هیدرازون‌های جدید با فرمول شیمیایی R₂C=NNR₂، از روش ماکروویو سنتز می‌شوند. این ترکیبات دارای ویژگی‌های زیستی مانند خواص ضد درد، ضد التهاب، ضد انعقاد، ضد تومور و ضد HIV هستند.



الکل، آمین و تیول: Nu

شکل ۲- واکنش تهیه مشتقات نفتالیمید تحت تابش ماکروویو [۱۴].

۳- سنتز مواد رنگزای فلورسنس با استفاده از روش

ماکروویو

۳-۱- نفتالیمیدها

نفتالیمیدها و انواع مشتقات آن‌ها ترکیبات فلورسنس با عملکرد کوانتومی بالا هستند. این ترکیبات به عنوان جمع‌کننده انرژی خورشیدی و مواد الکترولومینسانس شناخته می‌شوند [۱۳]. ترکیبات نفتالیمید فلورسنس به دلیل کاربرد گسترده در محیط‌های زیستی دارای اهمیت بسزایی هستند. آن‌ها به عنوان بی‌حس‌کننده موضعی، آنالیز DNA، مشخص‌کننده محل تومورها در بدن و درخشان‌کننده‌های غیرزیستی به کار می‌روند. به‌علاوه این ترکیبات و بیس نفتالیمیدها به عنوان داروهای ضدسرطان، آینده نویدبخشی دارند. مواد رنگزای نفتالیمید فلورسنس از طریق واکنش جاننشینی هسته‌دوستی با انواع آمین‌ها، آلکوکسیدها و تیول‌ها تحت تابش ماکروویو سنتز می‌شوند. این واکنش در شرایط بدون حلال و در حضور KF/Al₂O₃ انجام می‌شود (شکل ۲). خواص نوری و فلورسنس مواد رنگزای به دست آمده با طیف‌سنج فلورسنس مورد بررسی قرار گرفت. این ترکیبات را می‌توان تحت شرایط ماکروویو از آسنفین با بازده بیش از ۸۵ درصد به دست آورد [۱۴]. نفتالیمیدها و بنزیمیدازول نفتالن‌ها از طریق واکنش تراکمی از نفتالیک انیدرید با اورتوفنیلن‌دی‌آمین یا آمین نوع اول تحت شرایط تابش ماکروویو قابل تهیه هستند. سنتز این مواد رنگزا دارای بازده بیش از ۷۰ درصد بوده و دارای ویژگی‌های نوری و جذبی متفاوتی در حلال‌های مختلف هستند (جدول ۱) [۱۵].

۳-۲- فنوتیازین‌ها

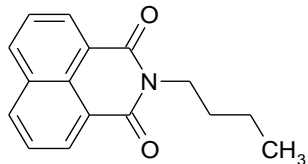
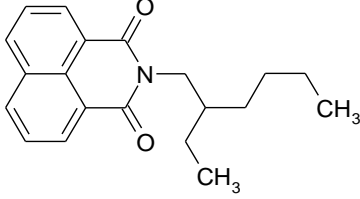
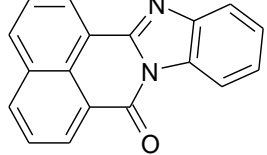
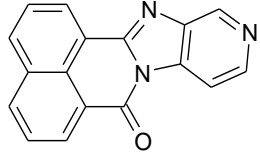
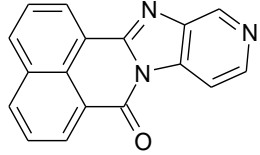
مواد رنگزای آلی بر پایه فنوتیازین با آرایش D-π-A دارای ویژگی‌های الکتروشیمیایی و فوتوشیمیایی منحصربه‌فردی هستند. در این مولکول‌ها D، یک گروه الکترون‌دهنده، π یک پل مزدوج و A یک گروه الکترون‌کشنده است [۱۶]. مواد رنگزای فنوتیازین می‌توانند به دو طبقه مواد رنگزای کاتیونی و خنثی طبقه‌بندی شوند. مواد رنگزای کاتیونی مانند متیلن آبی و تولوئیدین آبی در صنعت نساجی و افزاره‌های اپتوالکترونیک^۱ کاربرد دارند. همچنین این

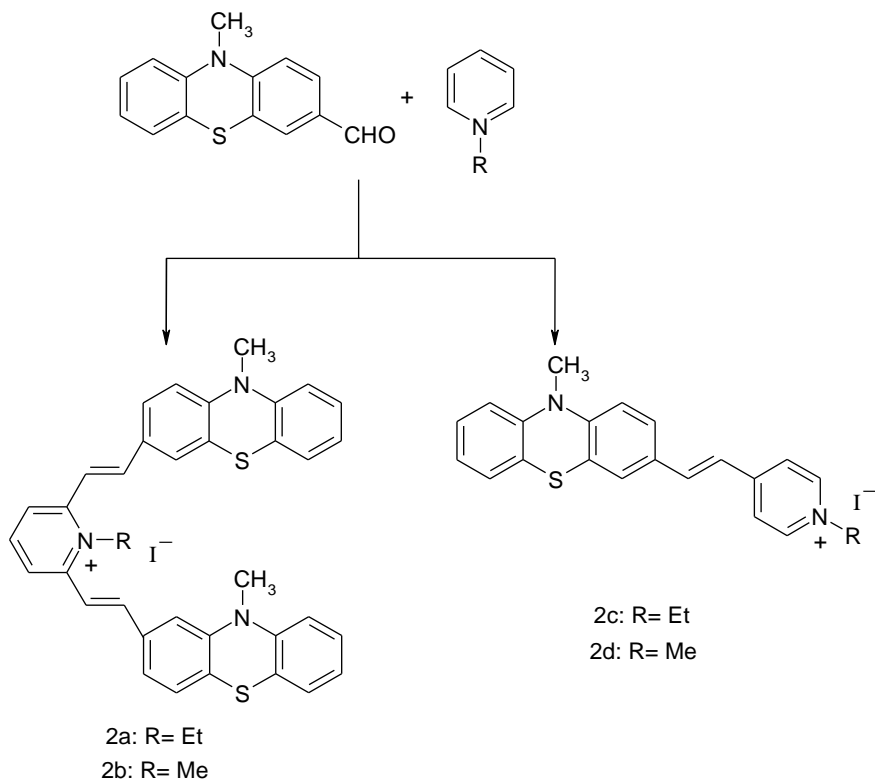
² Reflex

³ Knoevenagel condensation

¹ Optoelectronic

جدول ۱- ویژگی‌های جذبی و نشری مواد رنگزای فلورسنس بر پایه نفتالیمید [۱۵].

بیشینه طول موج نشر (nm)	بیشینه طول موج جذب (nm)	حلال	ساختار ماده رنگزا
۳۸۰	۳۱۸	استونیتریل	
۳۸۴	۳۱۸	DMF	
۳۸۲	۳۱۹	دی کلرومتان	
۳۷۷	۳۱۸	THF	
۳۸۴	۳۱۶	هگزان	
۳۸۲	۳۱۷	متانل	
۳۸۴	۳۲۰	استونیتریل	
۳۸۱	۳۲۰	DMF	
۳۷۸	۳۱۸	دی کلرومتان	
۳۶۸	۳۱۲	THF	
۳۸۷	۳۱۶	هگزان	
۴۹۲	۳۳۱	متانل	
۴۹۰	۳۳۱	استونیتریل	
۴۸۸	۳۳۳	DMF	
۴۸۵	۳۳۳	دی کلرومتان	
۴۷۰	۳۳۳	THF	
۴۹۹	۳۴۴	هگزان	
۴۶۹	۳۵۰	متانل	
۴۷۰	۳۴۷	استونیتریل	
۴۶۴	۳۴۸	DMF	
۴۶۴	۳۵۰	دی کلرومتان	
۴۵۵	۳۴۷	THF	
۴۵۰	۳۵۰	هگزان	
۴۵۲	۳۵۱	متانل	



شکل ۳- روش سنتز مواد رنگزای PVP [۱۹].

جدول ۲- مقایسه شرایط مواد رنگزای PVP سنتز شده با دو روش تقطیر برگشتی و ماکروویو [۱۹].

ترکیب	دما (°C)		زمان (ساعت)		بازده (%)	
	ماکروویو	تقطیر برگشتی	ماکروویو	تقطیر برگشتی	ماکروویو	تقطیر برگشتی
2a	۱۰۰	۸۲	۱	۲۵	۷۰	۶۹
2b	۱۰۰	۸۲	۱	۲۵	۶۵	۶۵
2c	۱۰۰	۸۲	۱	۳۰	۵۰	۴۵
2d	۱۰۰	۸۲	۱	۲۵	۵۰	۴۲

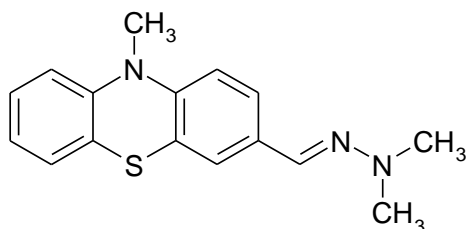
استفاده از روش ماکروویو در ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد در مدت زمان ۲ دقیقه انجام می‌شود. برای مثال بی‌سیکلو-۲-پیریدین (شکل ۵) ترکیب جدیدی از همین خانواده با قدرت نشر بالا می‌باشد [۲۶].

۳-۵- مواد رنگزای حاوی پیریمیدین^۴

مواد رنگزای آلی جدید با آرایش الکترون گیرنده-پل مزدوج-الکترون‌دهنده که در آن‌ها واحد پیریمیدین به عنوان گروه الکترون‌کشنده در نظر گرفته می‌شود، از طریق واکنش جفت‌شدن سوزوکی و تحت تابش ماکروویو تهیه می‌شوند. این ترکیبات برای کاربرد در سلول‌های خورشیدی حساس شده به مواد رنگزا گزینه مناسبی هستند [۲۷]. اغلب مشتقات پیریمیدین دارای ویژگی‌های رنگی قابل قبولی هستند که کاربردهای گسترده‌ای در زمینه مواد نوری غیرخطی، سلول‌های خورشیدی و افزاره‌های نورتاب آلی دارند [۲۸]. از ترکیب حلقه پیریمیدین با واحدهای تری‌فنیل‌آمین یا کربازول موادی با ویژگی‌های فلورسنت بسیار خوب به دست می‌آید. روش سنتز این دو ترکیب در شکل ۶ نشان داده شده است. بازده سنتز این مواد رنگزا در حدود ۱۶ تا ۲۱٪ است [۲۹]. تاکنون مواد رنگزای متعددی با ساختار کربازول- π -پیریمیدین از طریق واکنش سوزوکی و تحت شرایط ماکروویو با بازده متوسط تهیه شده‌اند. اغلب این ترکیبات دارای نشر پرقدرتی بوده و دارای خواص نوری خوبی نیز هستند [۳۰].

۳-۶- سیانین‌ها^۵

مواد رنگزای سیانین ترکیبات منحصربه‌فردی هستند که قابلیت الکترون‌دهندگی و یا الکترون‌گیرندگی را دارند. این ویژگی باعث می‌شود که مواد رنگزای سیانینی فام‌های متنوع‌تری نسبت به سایر ترکیبات ارائه دهند. مواد رنگزای سیانینی معمولاً دارای یک پیک جذب باریک در محدوده مرئی و زیرقرمز بوده و ضریب جذب بالایی دارند.



شکل ۴- ساختار شیمیایی ماده رنگزای N,N-دی‌متیل‌هیدرازون [۳۰].

مشتقات جدید بیس‌هیدرازون‌ها از واکنش ۱۰-متیل‌فنوتیازین-۳-کربوکسی آلدهید با انواع استخلاف‌های هیدرازون به دست می‌آیند. تحقیقات نشان می‌دهد که N,N-دی‌متیل‌هیدرازون (شکل ۴) در هردو حالت حلالی و جامد نشر پرقدرتی نشان می‌دهد [۲۰]. با استفاده از روش ماکروویو یکسری ترکیبات جدید بر پایه فنوتیازین با بازده بالا تهیه شده است که این ترکیبات به عنوان ماده اولیه در تهیه فیلم‌های فعال نوری به کار می‌روند. این فیلم‌ها دارای کاربرد ویژه‌ای در صنعت داروسازی دارند [۲۱].

۳-۳- فلورسئین‌ها^۱

مواد رنگزای فلورسئین در حوزه‌های مختلف علوم مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنها بیشتر در زمینه‌های دارویی و زیستی استفاده می‌شوند. این ترکیبات به دلیل ویژگی‌های نوری به نشانگر برای کدگذاری پروتئین در DNA و شناسایی آمبول‌های ترومبوتیک استفاده می‌شوند. به‌علاوه این ترکیبات در پزشکی قانونی و سرولوژی^۲ برای تشخیص لکه‌های پنهان خون و ردیابی رنگ مورد استفاده قرار می‌گیرند. مواد رنگزای فلورسئین جدید شامل یک واحد کلیت‌کننده، مانند ۲، ۳-بیس(بنزیل‌اکسی)فنیل(متان‌آمین کوپل شده با ۵-کربوکسی فلورسئین، عنوان حسگرهای شیمیایی برای انواع یون‌ها به ویژه آهن و مس کاربرد دارند [۲۲]. در سال ۲۰۱۵ یک ماده رنگزای آلی با قدرت نشر بسیار بالا در ناحیه ۵۲۱ نانومتر توسط روش ماکروویو از تراکم فتالیک انیدرید با رزورسینیل تهیه شد. واکنش در ۳ دقیقه و با بازده ۶۸٪ انجام شد [۲۳]. آمینو نفتل‌ها با بیس(۲-کلرواتیل)آمین تحت شرایط ماکروویو برای مدت ۵ دقیقه واکنش داده که در نتیجه آن نفتیل پیرازین با بازده متوسط تهیه گردید. در ادامه واکنش تراکمی با نفتیل پیرازین انجام گردید تا ماده رنگزای نفتورادل نهایی با بازده ۵۲٪ تهیه گردد [۲۴].

۳-۴- پیریدینون‌ها^۳

۲-پیریدینون‌ها دارای کاربردهای زیستی متعددی مانند فعالیت ضدباکتری، ضدقارچ و ضدتومور هستند. مشتقات سیانو آن‌ها مانند ۳-سیانو-۲-پیریدینون از واکنش سیانواپتامید و فنیل‌آزواسیتیل استن با هیدروکسید پتاسیم در حضور اتانول تهیه می‌گردد [۲۵]. ترکیبات مشابه با استفاده از روش ماکروویو در حضور ۱، ۲-دی‌کلرواتان خشک با بازده بالاتر و زمان بسیار کوتاه‌تر تهیه می‌شوند. واکنش مشتقات تیازولین و آسیل-کتون‌ها با

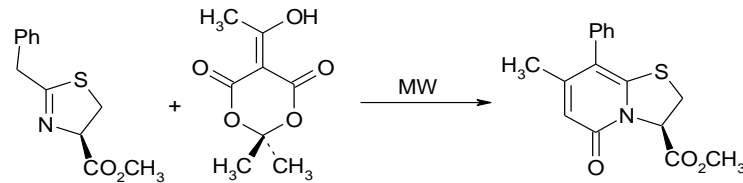
¹ Fluorescein

² Serology

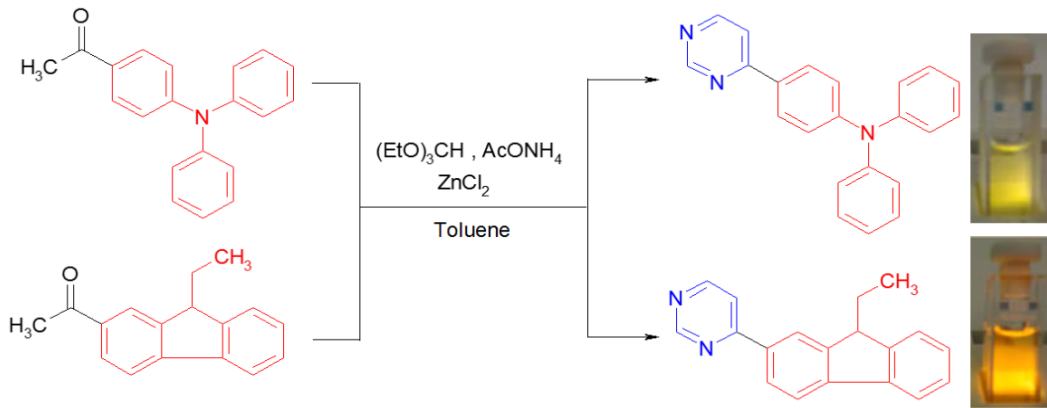
³ 2-Pyridinones

⁴ Pyrimidine

⁵ Cyanine



شکل ۵- روش سنتز ماده رنگزای فلورسنس بی سیکلو-۲-پیریدون [۲۶].



شکل ۶- فرآیند سنتز دو ترکیب با استخلاف پیریمیدین [۲۹].

۲، ۶-دی هیدروکسی پیریدین به عنوان ماده شروع کننده با اتیل استواساتات در حضور اسید لوویس در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد و تحت تابش ماکروویو واکنش داده و محصول طی سه ساعت با بازده ۷۰ درصد به دست آمد. محصول نهایی دارای نشر فلورسنس در حلال‌های پروتیک و در pH خنثی است. بنابراین ترکیب به دست آمده قابل استفاده به عنوان حسگرهای زیستی در محیط‌های آب دوست هستند. روش سنتز و طیف نشری ماده رنگزای در pH های مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است [۳۵]. استیل کومارین از طریق واکنش بین اتیل استواساتات و یک آلدهید حلقوی، تحت تابش ماکروویو تهیه شده و سپس با ادامه واکنش انواع مواد رنگزا با استخلاف‌های چاکلون با بازده بیش از ۹۰ درصد تهیه می‌شود. کاربرد مواد رنگزای فلورسنت سنتز شده در چاپ الیاف پلی استر و پلی آمید می‌باشد [۳۶].

۳-۸- سایر مواد رنگزا

هیدروکسی کوئینولین‌ها و تری‌آزولو کوئینولین‌ها، دو گروه از مواد رنگزای آلی با ساختار D-π-A بوده که دارای نشرپر قدرتی در ناحیه زیرقرمز و مرئی هستند. این ترکیبات دارای پایداری بالایی بوده و برای استفاده در سلول‌های خورشیدی و افزاره‌های نورتاب آلی بسیار مناسب هستند. هردو این طبقه قابلیت سنتز با روش تابش ماکروویو با بازده بالا را دارند [۳۷]. برای مثال، برای سنتز ماده رنگزای DCHQ (شکل ۸) از هیدرو کوئینولین به عنوان ماده شروع کننده استفاده شده است. هیدرو کوئینولین ابتدا از طریق واکنش تراکمی سوزوکی و سپس واکنش تراکمی مانیچ در حضور دی سیکلواکتادکان تحت تابش ماکروویو قرار گرفت و محصول نهایی با بازده ۷۹ درصد تهیه گردید. کاربرد اصلی این ترکیب حسگر زیستی بخصوص در تشخیص تومورهای سرطانی است [۳۸].

این ویژگی سبب شده برای مواد رنگزای سیانینی، کاربدهای متعدد اپتیکی مانند ادوات نورتاب، سلول‌های خورشیدی، عکاسی، چاپ‌های امنیتی، حسگرها و غیره پیشنهاد شود. علاوه بر مواد رنگزای متین سیانین، تمایل به جذب ذاتی برای سیستم‌های زیستی به ویژه DNA دارند [۳۱]. یک سری از مواد رنگزای مونومتین سیانین از طریق واکنش نمک‌های بنزوتیازولیم با نمک‌های ۴- متیل کوئینولین در حضور تری متیل آمین سنتز می‌شوند. این سنتز در معرض تابش ماکروویو با بازده قابل قبول و زمان کوتاه انجام می‌شود. ویژگی‌های سنتز این ماده رنگزا در جدول ۳ آورده شده است [۳۲]. مواد رنگزای آزاسیانین مونومتین از طریق واکنش تراکمی دو کروموفور حلقوی با یک گروه ایمینو و یا تیومتیل سنتز می‌شوند. این واکنش تحت تابش ماکروویو با قدرت ۴۸۰ وات و در دو دقیقه انجام می‌شود. این مواد رنگزا تحت عنوان متوسولفات‌ها^۱ یا مروسیانین^۲ سولفونائین معروف شده‌اند [۳۳].

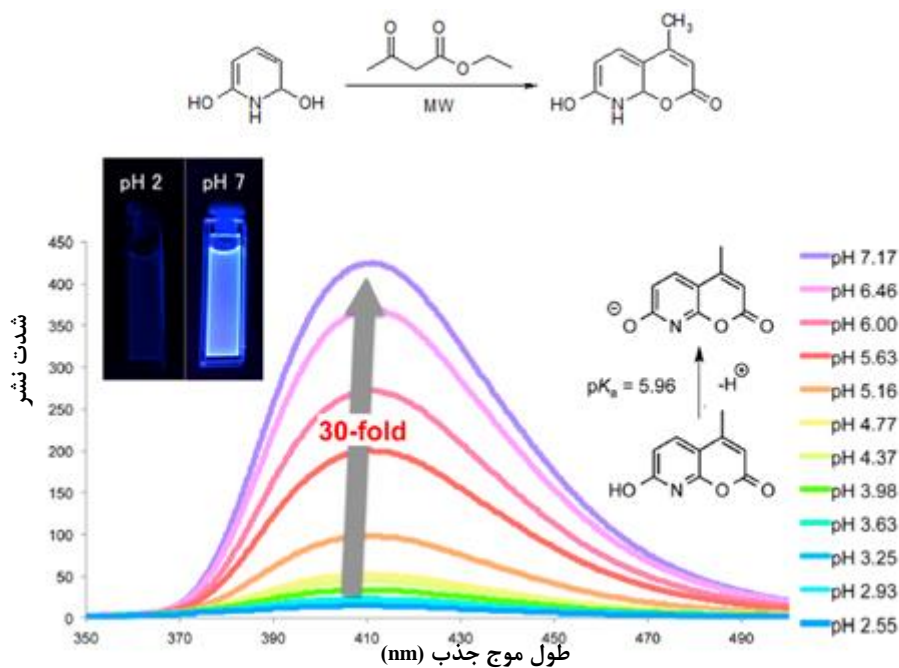
۳-۷- کومارین‌ها^۳

کومارین‌ها مهم‌ترین طبقه از مواد رنگزا با ویژگی‌های نوری متنوع هستند. کومارین‌ها دارای کاربردهای متعددی هستند که عبارتند از: مواد رنگزای لیزر، درخشان کننده فلورسنسی، مواد آلی نوری غیرخطی، سلول‌های خورشیدی، نورتاب‌های آلی، پروب فلورسانس در داروها، اندازه‌گیری‌های آنزیمی، واحدهای علامت دهنده در حسگرها و سیستم‌های فوتوفیزیکی پیچیده. کومارین‌ها از طریق روش‌های موثر و ساده به بازده بالا قابل تولید هستند [۳۴].

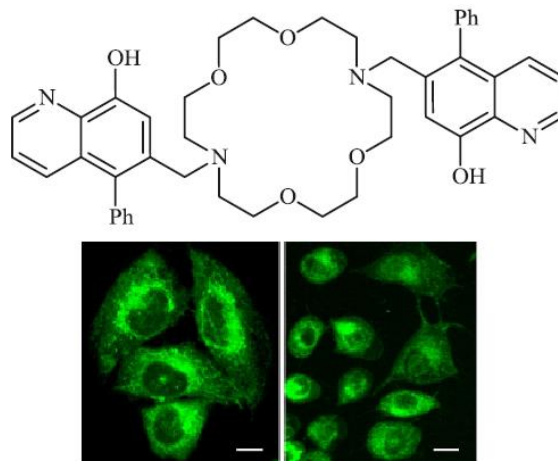
¹ Methosulfates
² Merocyanine sulfobetaines
³ Coumarin

جدول ۳- ویژگی‌های سنتز یک ماده رنگزا بر پایه سیانین تحت تابش ماکروویو [۳۲].

بازده (%)	قدرت (W)	زمان (دقیقه)	استخلاف ماده رنگزای سنتز شده	
			R1	R
۹۰	۳۲۰	۸	CH ₃	(CH ₂) ₃ I
۸۵	۲۵۲	۶	CH ₃	(CH ₂) ₄ I
۷۷	۳۲۰	۷	CH ₃	(CH ₂) ₅ I
۸۰	۳۲۰	۵	CH ₃	CH ₃
۷۵	۲۸۰	۷	ClCH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃



شکل ۷- فرآیند سنتز و طیف نشری ماده رنگزای آلی بر پایه کومارین [۳۵].



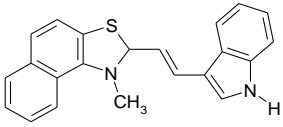
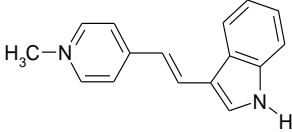
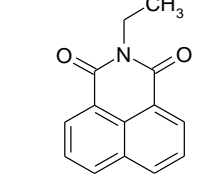
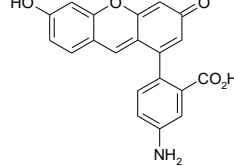
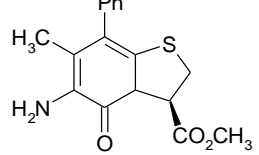
شکل ۸- ساختار شیمیایی DCHQ و تصویر میکروسکوپ الکترونی آن در حین عملکرد [۳۸].

۴- اثر دما، ماهیت حلال و قدرت بر بازده واکنش

عواملی مانند دما، نوع حلال و قدرت تابش اثر کنترل کننده بر پیشرفت واکنش و بازده نهایی دارد. با افزایش دما، فرکانس موثر پرتو ماکروویو افزایش می‌یابد، در نتیجه برخورد مولکول‌ها به دلیل افزایش انرژی، بالا می‌رود. افزایش انرژی سبب افزایش تحرک الکترون‌های لایه ظرفیت می‌گردد، بنابراین آنتروپی سیستم افزایش و انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد. در این شرایط سنتز با سرعت بیشتر و بازده بالاتر انجام می‌شود. اما از طرف دیگر در دماهای بسیار بالا، پیوندهای نسبتاً ضعیف مانند واندروالس و پیوندهای هیدروژنی تخریب می‌شوند که در تهیه انواع مواد رنگزا مشکل‌ساز خواهد بود. بنابراین کنترل دما در حین واکنش، قطعات یخ در اطراف ظرف واکنش قرار داده می‌شود [۳۹]. در مورد حلال، باید خاطر نشان کرد که در اغلب فرآیندهای سنتز مواد رنگزا تحت تابش ماکروویو از حلال استفاده نشده و واکنش در حالت خشک انجام می‌شود. اما برای سنتز مواد واسطه مثل واکنش احیا از حلال در مقدار محدود استفاده می‌شود. طبیعت حلال و تاثیر آن بر روی بازده واکنش وابسته به واکنش‌گرها است. یعنی اگر واکنشگرها قطبی باشند، حضور حلال‌های قطبی به دلیل ایجاد برهمکنش بین حلال و ماده واکنش‌دهنده و ایجاد پیوندهایی مانند پیوند هیدروژنی، بازده واکنش را کاهش می‌دهد. حلال‌های غیرقطبی دارای ثابت دی‌الکتریک پایینی هستند که سبب کاهش درگیری حلال-ماکروویو شده، در نتیجه تابش به صورت مستقیم در واکنش عمل می‌کند. در برخی موارد که نیاز به انتخاب محدوده

گرمایی در فرآیند ماکروویو است، حضور حلال‌های قطبی دارای اهمیت خواهد بود. سازوکار گرمادهی و عمل در فرآیند ماکروویو چرخش مولکولی و هدایت یونی است. از این رو حلال‌های قطبی با جذب تابش ماکروویو، خود در فرآیند واکنش اثربخش خواهند بود. البته توجه به این نکته ضروری است که اگر نیاز به حضور حلال در واکنش سنتز وجود داشته باشد، انحلال ماده واکنش‌گر در حلال ضروری است [۴۰]. قدرت تابش بالا، سبب تسریع حرکت مولکول‌ها شده که سبب افزایش سرعت واکنش می‌گردد. در شرایطی که قدرت تابش کم است، زمان زیادی برای رسیدن به دمای انتقال لازم است. در این حالت گرمای تولید شده در محیط واکنش، دارای توزیع یکنواختی خواهد بود. یکنواختی بیش از حد گرما، سبب کاهش اثربخش آن و مصرف بیش از اندازه انرژی خواهد شد. در مواردی که قدرت تابش بالا است، نقاط داغ لحظه‌ای در زمان کوتاه ایجاد شده و به سرعت به دمای انتقال می‌رسد. در نتیجه مصرف انرژی کاهش می‌یابد اما در مقابل یکنواختی توزیع گرما کاهش خواهد یافت. بنابراین انتخاب یک قدرت ورودی مناسب علاوه بر ایجاد یکنواخت توطیع گرما از اتلاف انرژی نیز ممانعت کند، دارای اهمیت بسیار بالایی است. در سنتز مواد رنگزا قدرت ورودی با توجه به واکنش‌گرها متفاوت خواهد بود. اما در انواع واکنش‌های تراکمی مانند واکنش نوونگال، ۴۰ وات، قدرت تابش بهینه است [۴۱]. در جدول ۴ نمونه‌هایی از مواد رنگزا و شرایط بهینه برای سنتز آن‌ها تحت تابش ماکروویو آورده شده است. سنتز این مواد رنگزا در حالت خشک و بدون حلال انجام شده است [۳۷].

جدول ۴- شرایط واکنش برای سنتز چند ماده رنگزا تحت تابش ماکروویو [۳۷].

بازده (%)	قدرت (وات)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	ماده رنگزا
۶۹	۲۵۲	۳	۸۵	
۹۵	۱۷۳	۱۰	۸۵	
۹۰	۷۰۰	۲۰	۵۰	
۳۶	۱۰۰	۱	۵۵	
۹۲	۱۵۰	۵	۱۴۰	

واکنش‌گرها و محیط واکنش می‌گردد. انتقال انرژی توسط فرآیند ماکروویو در محیط واکنش در حدود 10^{-9} ثانیه است. مهمترین گروه‌های مواد رنگزا که با روش ماکروویو توسعه یافته‌اند عبارتند از: مواد رنگزای فلورسنت سولفورامین برای نشان‌گذاری پروتئین‌ها، کومارین‌ها، فلورسئین و مشتقات دی‌پیرومتن‌ها، مشتقات زانتین، مواد رنگزای نشر دهنده در ناحیه زیرقرمز و مواد رنگزای مستقیم آبی. سنتز بسیاری از مواد رنگزای آلی بر پایه سیانین‌ها مانند رودانین‌ها، مروسیانین‌ها، پیریدینیم، همی‌سیانین‌ها و همچنین برهم‌کنش‌های بین مواد رنگزای سیانینی و مولکول‌های زیستی با استفاده از روش ماکروویو قابل انجام است.

۵- نتیجه‌گیری

روش ماکروویو یک فرآیند کارآمد برای سنتز انواع ترکیبات آلی از جمله مواد رنگزا است. این روش نسبت به فرآیند تقطیر برگشتی و یا حرارتی معمولی دارای مزایایی است که عبارتند از: کاهش زمان واکنش، عدم آلاینده‌گی محیط زیست، کاهش واکنش‌های جانبی ناخواسته و سهولت انجام فرآیند. عواملی مانند دما، نوع حلال و قدرت تابش بر روی پیشرفت واکنش و بازده نهایی اثر بسزایی دارند. افزایش قدرت تابش سبب تسریع حرکت مولکولی و در نتیجه افزایش سرعت واکنش می‌گردد. سازوکار روش ماکروویو ترکیبی از انتقال انرژی به صورت حرارتی و غیرحرارتی است. به عبارت دیگر، استفاده از روش ماکروویو سبب افزایش هم‌زمان انرژی درونی

۶- مراجع

- L. Perreux, A. Loupy, "A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations", *Tetrahedron*. 27, 9199-9223, **2001**.
- S. Rouhani, K. Gharanjig, M. Hosseinnazhad, "Facile synthesis of 4-nitro-N-substituted-1, 8-naphthalimide derivatives using ultrasound in aqueous media", *Green Chem. Lett.* 7, 174-178, **2014**.
- A. Loupy, "*Microwaves in Organic Synthesis*", Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- H.M. Kingston, S.J. Haswell, "*Microwave-enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications*", American Chemical Society pub. Washington, **1997**.
- J. D. Evans, B. Garai, H. Reinsch, W. Li, S. Dissegna, V. Bon, I. Senkovska, R.A. Fischer, S. Kaskel, C. Janiak, N. Stock, D. Volkmer, "Metal-organic frameworks in Germany: From synthesis to function", *Coord. Chem. Rev.* 380, 378-418, **2019**.
- B.L. Hayes, "*Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*", CEM Publishing, Matthews, NC, **2002**.
- P. Lidstrom, J.P. Tierney, "*Microwave-assisted organic synthesis*", Blackwell Publishing, Oxford, **2005**.
- A. Loupy, "*Microwaves in Organic Synthesis*", second ed. Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- S. Sangeetha, V. Rajendran, "Influence of transition metals distribution on the properties of strontium tartrate trihydrate nonlinear optical single crystals grown in silica gel", *J. Alloys Comp.* 789, 1008-1014, **2019**.
- A. K. Rathi, M. B. Gawande, R. Zboril, R. S. Varma, "Microwave assisted synthesis catalytic application in aqueous media", *Coord. Chem. Rev.* 290, 68-94, **2015**.
- N. R. Khan, V. K. Rathod, "Microwave assisted enzymatic synthesis of speciality esters: A mini -review", *Proc. Biochem.* 75, 89-98, **2018**.
- S. R. Bansode, V. K. Rathod, R. Zboril, R. S. Varma, "Enzymatic synthesis of Isoamyl butyrate under microwave irradiation", *Chem. Eng. Process Intensif.* 129, 71-76, **2018**.
- J. Movahedi, M. Hosseinnazhad, H. Haratizadeh, N. Falah, "Synthesis and investigation of photovoltaic properties of new organic dye in solar cells device", *Prog. Color Colorants Coat.* 12, 33-38, **2019**.
- H. Wyler, "Die betalaine", *Chem. Unserer Zeit.* 3, 146-151, **1969**.
- H. Musso, "The pigments of fly agaric, *Amanita muscaria*", *Tetrahedron*. 35, 2843-2853, **1979**.
- L. Hsin, C. Cheng, "Spectroscopic investigations of vinylsubstituted-10H-phenothiazine", *Dyes Pigm.* 83, 230-236, **2009**.
- E. A. Onoabedje, S.A. Egu, M.A. Ezeokonkwo, U.C. Okoro, "Highlights of molecular structures and applications of phenothiazine & phenoxazine polycycles", *J. Mol. Struct.* 1175, 956-962, **2019**.
- T. A. Blank, K.S. Ostras, O.V. Shishkina, O.A. Zhikol, G.V. Palamarchuk, L.P. Eksperiandova, "The nature of bathochromic shift in the solvated chloranilic acid: A quantum chemical approach", *J. Mol. Liq.* 211, 187-191, **2015**.
- G. Luiza, T. Ioana, G. Emese, L. Alexandru, B. Cristina, S. Radu, D. Grigore, L. Peter, C. Castelia, S. Luminit, "Microwave assisted synthesis, photophysical and redox properties of (phenothiazinyl)vinyl-pyridinium dyes", *Dyes Pigm.* 102, 315-325, **2014**.
- A. Ioana, A. Ana-Maria, C. Castelia, "Phenothiazine-carboxaldehyde-hydrazone derivatives synthesis, characterization and electronic properties", *Rev. Roum. Chin.* 57, 337-344, **2012**.
- K. Santosh, D. Joydeep, K. Dutta, "Preparation, characterization and optical property of chitosan-phenothiazine derivative by microwave assisted synthesis", *Pure Appl. Chem.* 46, 1095-1102, **2009**.
- C. Queiros, A. Silva, S. Lopes, G. Ivanova, P. Gameiro, M. Rangel, "A novel fluorescein-based dye containing a catechol chelating unit to sense iron (III)", *Dye Pigm.* 93, 1447-1455, **2012**.
- F. A. Mohamed, K. Haggag, "Solvent free fluorescein dye and its application use Microwave", *Inter. J. Chem. Technol. Res.* 7, 164-169, **2015**.
- M. Clark, S. Hilderbrand, S. Lippard, "Synthesis of fluorescein derivatives containing metal-coordinating heterocycles", *Tetrahedron Lett.* 45, 7129-7131, **2004**.
- D. Mijin, M. Baghbanzadeh, C. Reidlinger, O. Kappe, "The microwave-assisted synthesis of 5-aryloxy-4,6-disubstituted-3-cyano-2-pyridone dyes", *Dyes Pigm.* 85, 73-78, **2010**.
- H. Emtenas, C. Taflin, F. Almqvist, "Efficient microwave assisted synthesis of optically active bicyclic 2-pyridinones via D2-thiazolines", *Mol. Divers.* 3, 165-169, **2003**.

۲۷. ش. کاظمی فرد، ل. ناجی، ف. افشار طارمی، "مروری بر مواد رنگزا: انواع پیشرفت و سازوکار عملکرد آنها به منظور کاربرد در سلول‌های خورشیدی آلی"، نشریه علمی-ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، ۷، ۶۹-۵۵، ۱۳۹۶.
28. M. Thelakkat, C. Schmitz, C. Hohle, P. Stroehriegel, H.W. Schmidt, U. Hofmann, S. Schloter, D. Haarer, "Novel functional materials based on triarylamine-synthesis and application in electroluminescent devices and photorefractive systems", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 1693-1698, **2015**.
29. E.V. Verbitskiy, E.M. Cheprakova, J.O. Subbotina, A.V. Schepochkin, P.A. Slepukhin, G.L. Rusinov, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin, N.I. Makarova, A.V. Metelitsa, "Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells", *Dye Pigm.* 100, 201-214, **2014**.
30. E V. Sharma, F. Chandra, D. Sahoo, A.L. Koner, "Efficient microwave-assisted synthesis of Sonogashira-coupled perylene monoimide derivatives: impact of electron-donating groups on optoelectronic properties", *Eur. J. Org Chem.* 46, 6901-6905, **2017**.
31. T. Karatsu, M. Yanai, S. Yagai, J. Mizukami, T. Urano, A. Kitamura, "Evaluation of sensitizing ability of barbiturate-functionalized non-ionic cyanine dyes; application for photo induced radical generation system initiated by near IR light", *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 170, 123-129, **2005**.
32. H. Alganzy, M. Arief, M. Amine, E.M. Ebeid, "Microwave-assisted solventfree synthesis and fluorescence spectral characteristics of some monomethine cyanine dyes", *J. Chem. Pharmaceut. Res.* 6, 143-161, **2014**.
33. X.H. Zhang, L.Y. Wang, Z.X. Nan, S.H. Tan, Z.X. Zhang, "Microwave-assisted solvent-free synthesis and spectral properties of some dimethine cyanine dyes as fluorescent dyes for DNA detection", *Dyes Pigm.* 79, 205-209, **2008**.
34. F.J. Duarte, L.S. Liao, K.M. Vaeth, A.M. Miller, "Widely tunable green laser emission using the coumarin 545 tetramethyl dye as the gain medium", *Opt. A: Pure Appl. Opt.* 8, 172-174, **2006**.
35. H. Takano, T. Narumi, W. Nomura, H. Tamamura, "Microwave-Assisted synthesis of azacoumarin fluorophores and the fluorescence characterization", *J. Org. Chem.* 82, 2739-2744, **2017**.
36. K.A. Ahmed, M.M. El-Molla, M.S.A. Abdel-Mottaleb, S.M. Attia, M.S. El-sayed, "Synthesis and evaluation of novel fluorescent dyes using microwave irradiation", *Res. J. Chem. Sci.* 3, 3-18, **2013**.
37. G.H. Elgemeie, R. A. Mohamed, "Microwave synthesis of fluorescent and luminescent dyes (1990-2017)", *J. Mol. Struct.* 1173, 707-742, **2018**.
38. A. Sargenti, G. Farruggia, N. Zaccheroni, C. Marraccini, M. Sgarzi, C. Cappadone, E. Malucelli, A. Procopio, L. Prodi, M. Lombardo, S. Iotti, "Synthesis of a highly Mg²⁺-selective fluorescent probe and its application to quantifying and imaging total intracellular magnesium", *Nat. Protoc.* 12, 461-471, **2017**.
39. S.D. Shinde, G.D. Yadav, "Microwave-assisted lipase catalyzed synthesis of geranyl cinnamate: optimization and kinetic modeling", *Appl. Biochem. Biotechnol.* 175, 2035-2049, **2015**.
40. C.O. Kappe, A. Stadler, "*Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*", Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
41. J. Yang, X. Chen, D. Yu, R. Gao, "Microwave-assisted synthesis of butyl galactopyranoside catalyzed by β -galactosidase from *Thermotoga naphthophila* RKU-10", *Proc. Biochem.* 51, 53-58, **2016**.