

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

بررسی اسپکتروسکوپی برهمکنش نیکل (II) تتراسولفونیک اسید فتالوسیانین با آلومین سرم گاوی

از:

الهام زمانی

استاد راهنما:

دکتر حمید دژم پناه

دی ۱۳۹۲

با احترام تقدیم به

پدرم، اول استادم، که همواره چتر محبتش بر سرم است

بزرگواری که الفبای زندگی را از او آموختم.

مادرم، بلند تکیه گاهم، که دامن پرمهرش یگانه پناهم است

مهربانی که عشق ورزیدن را از او آموختم.

همسر عزیزم، دلیل بودنم، که نشانه‌ی لطف الهی در زندگی من است.

خواهرانم، همراهان همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم.

- سپاس بی‌کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.
- از پدر و مادر عزیز، دلسوز و مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حمایت‌های همه جانبه در محیطی مطلوب مراتب تحصیلی و نیز پایان‌نامه درسی را به نحو احسن به اتمام برسانم بسیار متشکرم.
- از همسر مهربانم برای حمایت‌های بی‌دریغش در سختی‌ها و آسانی‌ها و در موفقیت‌ها و ناکامی‌هایم بی‌نهایت متشکرم.
- از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر دژم‌پناه که در کمال سعه صدر با حسن خلق و فروتنی از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند سپاسگزارم.
- از اساتید بزرگوام آقای دکتر روحی و دکتر قلمی که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند کمال تشکر و قدردانی را دارم.
- از خانم‌ها فیروزی و مسیب‌زاده بخاطر همه‌ی کمک‌ها و راهنمایی‌هایشان تشکر می‌کنم.
- از دوستان عزیزم خانم‌ها حجازی، معتمدی‌فر، رفیعی، راد، شکری، علوانیپور، نصرتی، مولایی، یکتا، حسن-نژاد و عموزاده به‌خاطر همه کمک‌ها و همه خاطرات قشنگی که برایم رقم زدند ممنونم.
- از جناب آقای دکتر فلاح معافی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع اینجانب حضور داشتند متشکرم.

صفحه	عنوان
.....	چکیده فارسی
.....	چکیده انگلیسی

فصل اول: مقدمه و تئوری

..... ۱	۱-۱ فتالوسیانین‌ها
..... ۲	۱-۱-۱ خصوصیات نوری فتالوسیانین‌ها
..... ۴	۲-۱-۱ اختلافات عمده در ویژگی‌های طیفی فتالوسیانین و پورفیرین
..... ۶	۳-۱-۱ اهمیت مطالعه فتالوسیانین‌ها
..... ۶	۴-۱-۱ استفاده از پورفیرین‌ها و فتالوسیانین‌ها در فرآیند فتودینامیک تراپی
..... ۶	۱-۴-۱-۱ معرفی فتودینامیک تراپی
..... ۷	۲-۴-۱-۱ مکانیسم عمل در فتودینامیک تراپی
..... ۷	۳-۴-۱-۱ فعال‌سازی ماده حساس به نور
..... ۹	۵-۱-۱ کاربردهای فتالوسیانین‌ها
..... ۱۰	۶-۱-۱ خصوصیات شیمیایی فتالوسیانین‌ها و کاربرد آنها در علم مواد و نانو تکنولوژی
..... ۱۱	۷-۱-۱ دسته بندی فتالوسیانین‌های فلزدار از لحاظ پایداری
..... ۱۱	۲-۱ انبوهش رنگینه‌ها
..... ۱۲	۱-۲-۱ اثرات خود انبوهش در فتالوسیانین‌ها
..... ۱۳	۳-۱ آلبومین سرم
..... ۱۸	۴-۱ لومینسانس
..... ۱۸	۱-۴-۱ فوتولومینسانس
..... ۱۸	۲-۴-۱ عوامل مؤثر بر فوتولومینسانس
..... ۲۰	۳-۴-۱ فرآیندهای آسایش در پدیده لومینسانس

۴-۴-۱ مقایسه روش‌های فوتولومینسانس با دیگر روش‌های اسپکتروسکوپی ۲۶

۵-۱ معادله استرن-ولمر ۲۶

۶-۱ معادله استرن-ولمر اصلاح شده ۲۷

۷-۱ معادله اسکاتچارد ۲۸

۸-۱ روش محاسبه میزان تجمع BSA ۲۹

۹-۱ وابستگی دمایی ثابت تعادل ۳۲

۱۰-۱ تاریخچه و پیشینه تحقیق ۳۳

۱۱-۱ هدف از پژوهش ۳۸

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲ مواد مورد استفاده ۳۹

۲-۲ دستگاه‌ها ۳۹

۱-۲-۲ اسپکتروفوتومتر دوپرتوی UV-vis ۳۹

۲-۲-۲ دستگاه اسپکتروفلوریمتر ۴۰

۳-۲-۲ pH متر ۴۰

۴-۲-۲ ترازوی دیجیتال ۴۱

۵-۲-۲ میکروپیپت ۴۱

۳-۲ تهیه محلول‌های مورد نیاز ۴۲

۱-۳-۲ تهیه ۱۰۰۰ میلی لیتر محلول بافر ۷/۵ میلی مولار با pH ۷/۲ ۴۲

۲-۳-۲ تهیه محلول استوک Ni(pcts) ۴۲

۳-۳-۲ تهیه محلول استوک BSA ۴۲

۴-۳-۲ تهیه محلول ۴ مولار سدیم کلراید ۴۲

۴-۲ آزمایش‌های UV-vis ۴۳

۱-۴-۲ آزمایش ثبت طیف جذبی فتالوسیانین Ni(pcts) ۴۳

- ۲-۴-۲ آزمایش تیتراسیونی اثر قدرت یونی بر روی طیف جذبی فتالوسیانین..... ۴۳
- ۲-۴-۳ آزمایش تیتراسیونی محلول Ni(pcts) توسط BSA..... ۴۳
- ۲-۴-۴ آزمایش تیتراسیونی اثر قدرت یونی بر روی طیف جذبی محلول BSA-Ni(pcts)..... ۴۳
- ۲-۵ آزمایش‌های فلورسانس مطالعه برهم‌کنش فتالوسیانین Ni(pcts) با BSA..... ۴۴

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱-۱ مطالعات طیف جذبی Ni(pcts)..... ۴۵
- ۳-۱-۱ بررسی اثر غلظت و قانون بیر- لامبرت..... ۴۵
- ۳-۱-۲ مطالعه اثر قدرت یونی بر طیف جذبی فتالوسیانین..... ۴۷
- ۳-۱-۳ مطالعه UV-vis برهم‌کنش فتالوسیانین تحت بررسی با BSA..... ۴۹
- ۳-۱-۴ بررسی اثر نمک NaCl بر روی میزان برهم‌کنش محلول فتالوسیانین با BSA..... ۵۲
- ۳-۱-۵ محاسبه ثابت پیوند با استفاده از معادله اسکاتچارد..... ۵۷
- ۳-۲-۱ نتایج مربوط به مطالعه‌ی فلورسانس برهم‌کنش فتالوسیانین با BSA..... ۵۹
- ۳-۲-۲ مطالعه فلورسانس برهم‌کنش فتالوسیانین با BSA..... ۵۹
- ۳-۲-۳ محاسبه ثابت پیوند و تعداد جایگاه‌های پیوند روی BSA..... ۶۴
- ۳-۲-۳ محاسبه میزان تجمع BSA..... ۶۶
- ۳-۲-۴ تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی برهم‌کنش BSA با فتالوسیانین..... ۶۷
- ۳-۳ نتیجه گیری..... ۶۹
- ۴-۳ پیشنهاد برای کارهای آینده..... ۷۰
- مراجع..... ۷۱

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ ساختمان عمومی فتالوسیانیین و پورفیرین ۱
- شکل ۲-۱ اثر یون فلز مرکزی بر روی طیف ماوراء بنفش - مرئی متالوفتالوسیانیین ۳
- شکل ۳-۱ اثر گروه‌های دهنده و کشنده روی طیف ماوراء بنفش - مرئی متالوفتالوسیانیین ۴
- شکل ۴-۱ مقایسه ساختار الکترونی فتالوسیانیین و پورفیرین ۵
- شکل ۵-۱ نمایی از مکانیسم عمل فتودینامیک تراپی ۹
- شکل ۶-۱ انواع انبوهش‌های منظم ۱۲
- شکل ۷-۱ فرم پیچ خورده آلبومین سرم گاوی ۱۵
- شکل ۸-۱ حالت‌های الکترونی مولکول، زیر حالت‌های ارتعاشی و انتقالات بین این حالت‌ها ۲۱
- شکل ۹-۱ فرایند مکانیسم خاموشی برخوردی و خاموشی ایستا ۲۵
- شکل ۱۰-۱ ساختار شیمیایی فتالوسیانیین Ni(pcts) ۳۸
- شکل ۱-۲ دستگاه اسپکتروفتومتر مورد استفاده در تحقیق ۳۹
- شکل ۲-۲ دستگاه اسپکتروفلوریمتر مورد استفاده در تحقیق ۴۰
- شکل ۳-۲ دستگاه pH متر مورد استفاده در تحقیق ۴۰
- شکل ۴-۲ ترازوی استفاده شده در تحقیق ۴۱
- شکل ۵-۲ میکروپیپت مورد استفاده در تحقیق ۴۱
- شکل ۱-۳ طیف جذبی Ni(pcts) با غلظت ۴۳/۰۶ میکرومولار، در بافر فسفات با pH ۷/۲ و در دمای ۲۵°C ۴۶
- شکل ۲-۳ تغییرات طیف جذبی فتالوسیانیین [Ni(pcts)] در غلظت‌های مختلف در بافر فسفات با pH ۷/۲ و در دمای ۲۵°C ۴۶
- شکل ۳-۳ تغییرات جذب بیشینه در طول موج ۶۲۰ نانومتر در غلظت‌های مختلف فتالوسیانیین، در بافر فسفات با pH ۷/۲ و در دمای ۲۵°C ۴۷
- شکل ۴-۳ طیف جذبی محلول ۴۳/۰۶ میکرومولار فتالوسیانیین در غلظت‌های مختلف نمک NaCl، در بافر فسفات با pH ۷/۲ و در دمای ۲۵°C ۴۸

- شکل ۳-۵ تغییرات جذب در طول موج ماکزیمم محلول فتالوسیانین با غلظت ۴۳/۰۶ میکرومولار،
 به عنوان تابعی از غلظت NaCl در بافر فسفات با pH ۷/۲ و در دمای ۲۵°C ۴۸
- شکل ۳-۶ طیف جذبی محلول ۴۳/۰۶ میکرومولار فتالوسیانین در بافر فسفات با pH ۷/۲ در غلظت‌های
 مختلف BSA در دمای ۲۵°C ۵۰
- شکل ۳-۷ طیف جذبی محلول ۴۳/۰۶ میکرومولار فتالوسیانین در بافر فسفات با pH ۷/۲ در غلظت‌های
 مختلف BSA در دمای ۲۵°C ۵۱
- شکل ۳-۸ تغییرات جذب محلول فتالوسیانین - BSA در طول موج ماکزیمم و طول موج ماکزیمم
 شانه در بافر فسفات با pH ۷/۲ و در دمای ۲۵°C ۵۱
- شکل ۳-۹ طیف جذبی محلول فتالوسیانین - BSA با نسبت $\frac{[BSA]}{[Ni(pcts)]} = 0.3$ در غلظت‌های
 مختلف NaCl در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵°C ۵۲
- شکل ۳-۱۰ طیف جذبی محلول فتالوسیانین - BSA با نسبت $\frac{[BSA]}{[Ni(pcts)]} = 0.4$ در غلظت‌های
 مختلف NaCl در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵°C ۵۳
- شکل ۳-۱۱ طیف جذبی محلول فتالوسیانین - BSA با نسبت $\frac{[BSA]}{[Ni(pcts)]} = 1$ در غلظت‌های
 مختلف NaCl در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵°C ۵۳
- شکل ۳-۱۲ طیف جذبی محلول فتالوسیانین - BSA با نسبت $\frac{[BSA]}{[Ni(pcts)]} = 1.5$ در غلظت‌های
 مختلف NaCl در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵°C ۵۴
- شکل ۳-۱۳ تغییرات جذب در طول موج ماکزیمم محلول فتالوسیانین - BSA با نسبت‌های
 مولی مختلف به عنوان تابعی از غلظت NaCl در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵°C ۵۵
- شکل ۳-۱۴ منحنی اسکاتچارد برهمکنش فتالوسیانین با BSA در بافر فسفات با pH ۷/۲
 در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد ۵۸
- شکل ۳-۱۵ بخش خطی منحنی اسکاتچارد که برای بدست آوردن مقادیر K و n استفاده شده است ۵۸
- شکل ۳-۱۶ طیف نشری محلول ۲/۰۰ میکرومولار BSA در بافر فسفات با pH ۷/۲ در غلظت‌های
 مختلف فتالوسیانین در دمای ۲۰°C ۶۰

- شکل ۳-۱۷ طیف نشری محلول ۲/۰۰ میکرومولار BSA در بافر فسفات با pH ۷/۲ در غلظت‌های مختلف فتالوسیانین در دمای ۲۵°C ۶۱
- شکل ۳-۱۸ طیف نشری محلول ۲/۰۰ میکرومولار BSA در بافر فسفات با pH ۷/۲ در غلظت‌های مختلف فتالوسیانین در دمای ۳۰°C ۶۱
- شکل ۳-۱۹ طیف نشری محلول ۲/۰۰ میکرومولار BSA در بافر فسفات با pH ۷/۲ در غلظت‌های مختلف فتالوسیانین در دمای ۳۵°C ۶۲
- شکل ۳-۲۰ طیف نشری محلول ۲/۰۰ میکرومولار BSA در بافر فسفات با pH ۷/۲ در غلظت‌های مختلف فتالوسیانین در دمای ۴۰°C ۶۲
- شکل ۳-۲۱ نمودار استرن ولمر برهمکنش BSA ۲/۰۰ میکرومولار با فتالوسیانین در دمای ۲۵°C ۶۳
- شکل ۳-۲۲ نمودار تغییرات $\frac{F_0}{F}$ بر حسب [Q] برای برهمکنش BSA ۲/۰۰ میکرومولار ۶۳
- با فتالوسیانین در دماهای مختلف در بافر فسفات با pH ۷/۲ ۶۳
- شکل ۳-۲۳ نمودار تغییرات $\log\left(\frac{F_0 - F}{F}\right)$ بر حسب $\log[Q]$ برای برهمکنش BSA ۲/۰۰ میکرومولار ۶۵
- با فتالوسیانین در دماهای مختلف در بافر فسفات با pH ۷/۲ ۶۵
- شکل ۳-۲۴ نمودار تغییرات $1 - \frac{F}{F_{max}}$ بر حسب $\frac{[Ni(pcts)]_0}{[BSA]_0}$ برای برهمکنش BSA ۲/۰۰ میکرومولار ۶۶
- با فتالوسیانین در دماهای مختلف در بافر فسفات با pH ۷/۲ ۶۶
- شکل ۳-۲۵ نمودار وانت‌هوف مربوط به برهمکنش فتالوسیانین با BSA در بافر فسفات با pH ۷/۲ ۶۸

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱ ترکیب اسید آمینه‌های مربوط به آل‌بومین سرم انسان، گاو و موش ۱۷
- جدول ۳-۱ تغییرات جذب و طول موج ماکزیمم در اثر افزایش نمک بر طیف جذبی محلول فتالوسیانین با غلظت ۴۳/۰۶ میکرومولار و در بافر فسفات با pH ۷/۲ ۴۹
- جدول ۳-۲ تغییرات جذب و طول موج ماکزیمم در اثر افزایش نمک بر طیف جذبی محلول Ni(pcts)-BSA با نسبت مولی ۱۰:۳ و در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵°C ۵۵

- جدول ۳-۳ تغییرات جذب و طول موج ماکزیمم در اثر افزایش نمک بر طیف جذبی محلول Ni(pcts)-BSA با نسبت مولی ۱۰:۴ و در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵ °C ۵۶
- جدول ۴-۳ تغییرات جذب و طول موج ماکزیمم در اثر افزایش نمک بر طیف جذبی محلول Ni(pcts)-BSA با نسبت مولی ۱:۱ و در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵ °C ۵۶
- جدول ۵-۳ تغییرات جذب و طول موج ماکزیمم در اثر افزایش نمک بر طیف جذبی محلول Ni(pcts)-BSA با نسبت مولی ۱۰:۱۵ و در بافر فسفات با pH ۷/۲ در دمای ۲۵ °C ۵۷
- جدول ۶-۳ مقادیر ثابت‌های استرن-ولمر برهمکنش فتالوسیانین با BSA ۶۴
- جدول ۷-۳ مقادیر ثابت‌های پیوند و تعداد جایگاه‌های هم‌ارز پیوند روی BSA ۶۵
- جدول ۸-۳ مقادیر عدد تجمع BSA در حضور فتالوسیانین [Ni(pcts)] ۶۷
- جدول ۹-۳ مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی حاصل از برهمکنش فتالوسیانین با BSA ۶۸

بررسی اسپکتروسکوپی برهمکنش نیکل (II) تتراسولفونیک اسید فتالوسیانین با آلبومین سرم گاوی**الهام زمانی**

در این مطالعه برهمکنش نمک سدیم نیکل (II) تتراسولفونیک اسید فتالوسیانین Ni(pcts) با آلبومین سرم گاوی (BSA) در دماهای مختلف بوسیله تکنیک طیف‌سنجی فلورسانس و UV-vis بررسی شده است. در طیف جذبی Ni(pcts) اثرات هیپوکرومیک و جابجایی قرمز مشاهده شد، و در طیف نشری BSA خاموشی فلورسانس مشاهده شد که نشان دهنده برهمکنش بین Ni(pcts) و BSA است. ثابت پیوند (K_b) و تعداد جایگاه‌های پیوند در دماهای مختلف محاسبه شده است. پارامترهای ترمودینامیکی تغییرات آنتالپی و تغییرات آنتروپی با استفاده از معادله وانت هوف به ترتیب $28/63 \text{ kJ mol}^{-1}$ و $209/17 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ محاسبه شدند که نشان می‌دهد عامل پیش‌برندهی برهمکنش آنتروپی است. نتایج نشان می‌دهد که برهمکنش‌های الکترواستاتیک و آب‌گریز نیروهای بین مولکولی غالب در پایداری کمپلکس Ni(pcts)-BSA می‌باشد.

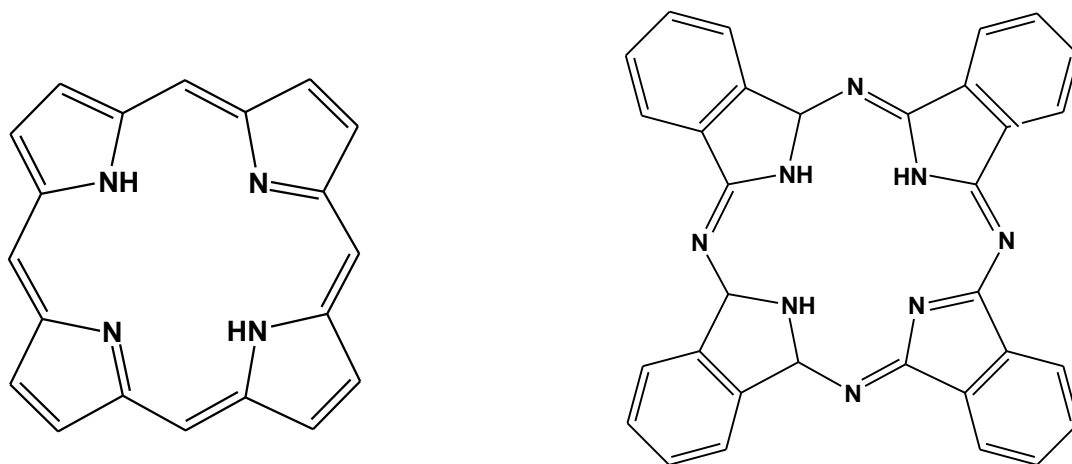
کلیدواژه‌ها: اسپکتروسکوپی، برهمکنش، فتالوسیانین، آلبومین سرم گاوی

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- فتالوسیانین‌ها^۱

فتالوسیانین‌ها در طبقه‌بندی ترکیبات شیمیایی جزو رنگدانه‌ها قرار می‌گیرند. واژه فتالوسیانین یک اصطلاح یونانی برای نفتا (روغن صخره) و سیانین (آبی تیره) می‌باشد. اولین مطالعه کلاسیک روی ترکیبات فتالوسیانین توسط لینستد^۲ و همکارانش در کالج سلطنتی لندن انجام گرفت. او نشان داد که ساختار فتالوسیانین بدون فلز شامل یک سیستم حلقوی متشکل از چهار واحد ایزوایندول^۳ که توسط اتم‌های نیتروژن به هم متصل شده‌اند تقریباً شبیه پورفیرین‌ها^۴ می‌باشد با این تفاوت که در اینجا اتصالات آزا^۵ به جای اتصالات جانبی متیلن^۶ قرار دارند. فتالوسیانین یک سیستم آروماتیک هتروسیکل ۱۸ الکترونی مسطح است که مشتق شده از پورفیرین است شکل (۱-۱). نام سیستماتیک آن تترا آزا تترا بنزو پورفیرین^۷ (TABP) است. فتالوسیانین اولین بار در سال ۱۹۰۷ بوسیله براون^۸ و تکرینک^۹ در شرکت گاز متروپولتین جنوبی لندن بعنوان محصول جانبی واکنش تهیه ارتوسیانوبنزامید از فتالیمید و انیدریداستیک گزارش شد [۱-۲].



شکل ۱-۱ ساختمان عمومی فتالوسیانین و پورفیرین

1. Phthalocyanine
2. Linstead
3. Isoindole
4. Porphyrin
5. Aza
6. Methylene
7. Tetraazatetrabenzoporphyrin
8. Brown
9. Techernic

فتالوسیانین‌ها از خواص طیفی جالب توجهشان مشخص می‌شوند. این کمپلکس‌ها با تغییر حلال، نوع بلور، تغییرلیگند محوری و فلزات مختلف، رنگ‌های متفاوتی ایجاد می‌کنند که باعث جلب توجه محققین شد به طوری که حتی در بعضی مقالات لینستد اشاره شده است که رنگ کمپلکس راهنمای سنتز آن است. رنگ شدید این ترکیبات ناشی از خاصیت بی‌نظیر در داشتن یک نوار یکتایی مشخص در انتهای ناحیه قرمز طیف مرئی و در نزدیکی ۶۷۰ نانومتر است [۳]. طول موج بیشینه جذب و ضریب جذب مولی این ترکیبات بسیار شبیه به کلروفیل‌ها می‌باشد [۴].

فتالوسیانین‌ها با عناصر فلز متنوع قابل کی‌لیت شدن هستند. چندین استخلاف قابل جایگزینی در موقعیت‌های جانبی^۱ وجود دارد. این کی‌لیت شدن و استخلاف، خواصی نظیر حلالیت و سمیت رنگ‌های فتالوسیانین را تحت تأثیر قرار می‌دهد. فتالوسیانین‌های با فلزات دیامغناطیس نظیر کبالت برای درمان فتودینامیک^۲ از فلزات پارامغناطیس نظیر مس یا آهن مناسب‌تر هستند، چون فلزات پارامغناطیس باعث کوتاه کردن طول عمر حالت سه‌تایی فتالوسیانین‌ها و غیرفعال کردن آن‌ها می‌شود [۵].

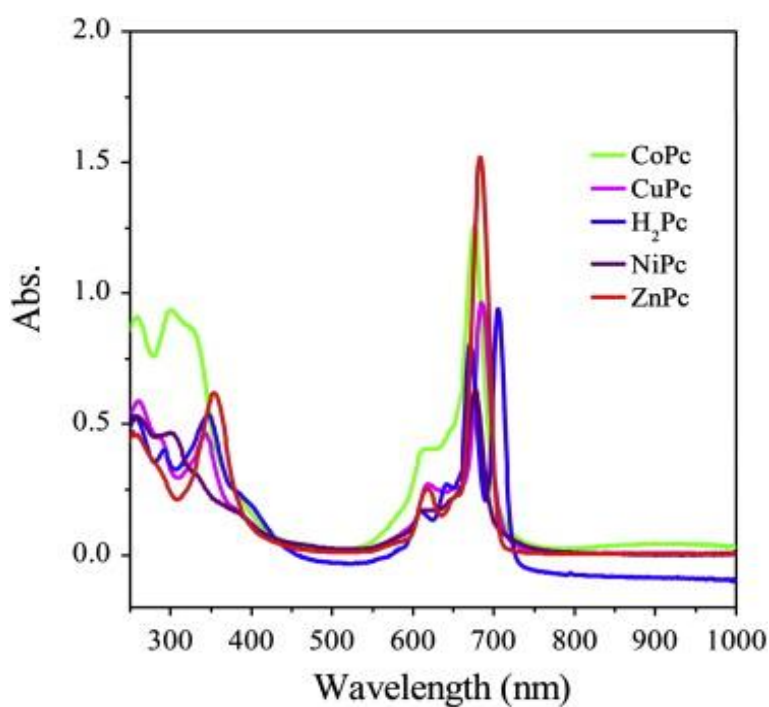
۱-۱-۱- خصوصیات نوری فتالوسیانین‌ها :

فتالوسیانین‌ها را از طیف جذبی شناسایی می‌کنند که دارای دو نوار قوی به نام‌های نوار Q و نوار S می‌باشند. اولی در ناحیه مرئی و دومی در ناحیه ماوراء بنفش^۳ دیده می‌شود. بخاطر سیستم پیوسته رنگساز ۱۸ الکترونی آنها، دارای ضریب جذب مولی بالا تقریباً $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ می‌باشند [۴].

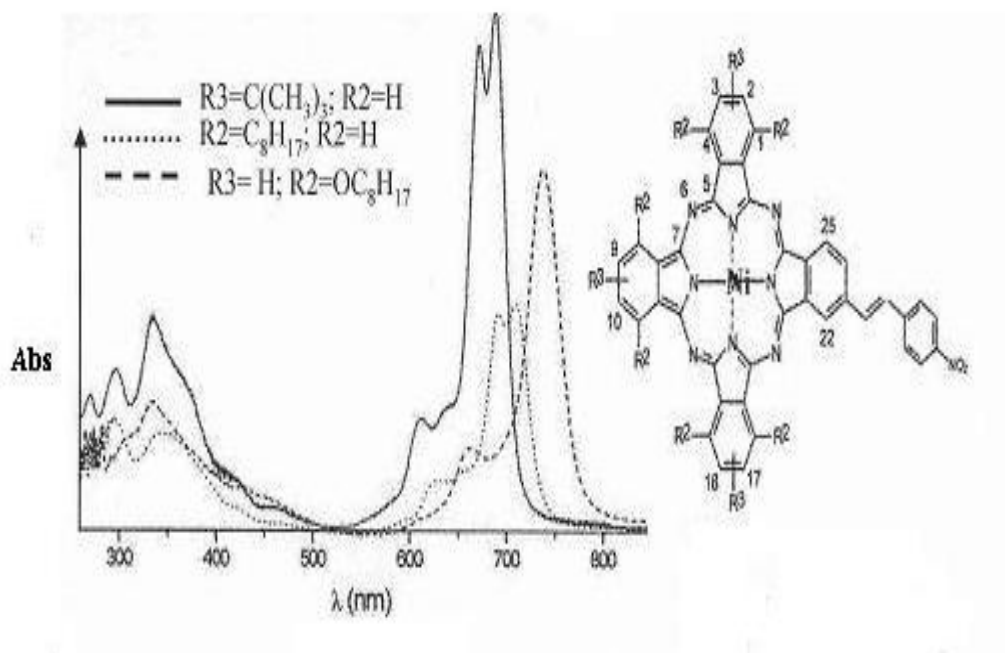
فلزدار کردن فتالوسیانین با فلزی انجام می‌گیرد که قطبیت مولکول را حفظ می‌کند ولی تقارن را از D_{2h} به D_{4h} افزایش می‌دهد. به هر حال تقارن برای فلزهایی که دقیقاً نمی‌توانند در حفره مرکزی حلقه قرار بگیرند به C_{4v} کاهش می‌یابد. بنابراین طیف جذبی فتالوسیانین‌های شامل فلز از دو نوار خیلی شدید Q و B تشکیل می‌شود. نوار Q در اثر جذب نور و در نتیجه تحریک الکترون از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) به پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی (LUMO) تشکیل می‌شود. انتقال از HOMO به LUMO+1 باعث تشکیل نوار B می‌شود. برای فتالوسیانین بدون فلز نوار Q به یک نوار دوتایی شکافته می‌شود. شکاف نوار Q مشاهده شده برای فتالوسیانین بدون فلز از تقارن کم D_{2h} در مقایسه با فتالوسیانین

1. Peripheral
2. Photodynamic
3. Ultra Violet
4. Highest occupied molecular orbital
5. Lowest unoccupied molecular orbital

مسطح D_{4h} می‌باشد. در نتیجه اوربیتال LUMO هم‌ترازی خود را از دست می‌دهد و به دو حالت Q_x و Q_y می‌رسد. این نشان می‌دهد که قدرت نوسانی نوار Q فتالوسیانین فلزدار دو برابر نوار جذبی فتالوسیانین بدون فلز است. ظهور شدت نوارها به استخلاف بیرونی، فلزدار کردن حلال و انبوهش مولکول‌ها بستگی دارد. دایمر شدن فتالوسیانین‌های استخلاف‌دار متقارن تغییرات طیفی را افزایش می‌دهد و پهنای نوار را گسترش می‌دهد و نوارهای Q و B را به یک جابجایی آبی سوق می‌دهد و هم‌چنین یک شکافتگی در نوار Q مشاهده می‌شود و بعضی اوقات در نوار B نیز شکافتگی دیده می‌شود [۶-۷].



شکل ۱-۲ اثر یون فلز مرکزی بر روی طیف ماوراء بنفش - مرئی متالوفتالوسیانین



شکل ۱-۳ اثر گروه‌های دهنده و کشنده روی طیف ماوراء بنفش- مرئی متالوفتالوسیانین

۱-۲-۱- اختلافات عمده در ویژگیهای طیفی فتالوسیانین و پورفیرین :

برخی از خواص طیفی فتالوسیانین‌ها کاملاً متفاوت از خواص فتوشیمیایی مشاهده شده برای پورفیرین‌ها است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد :

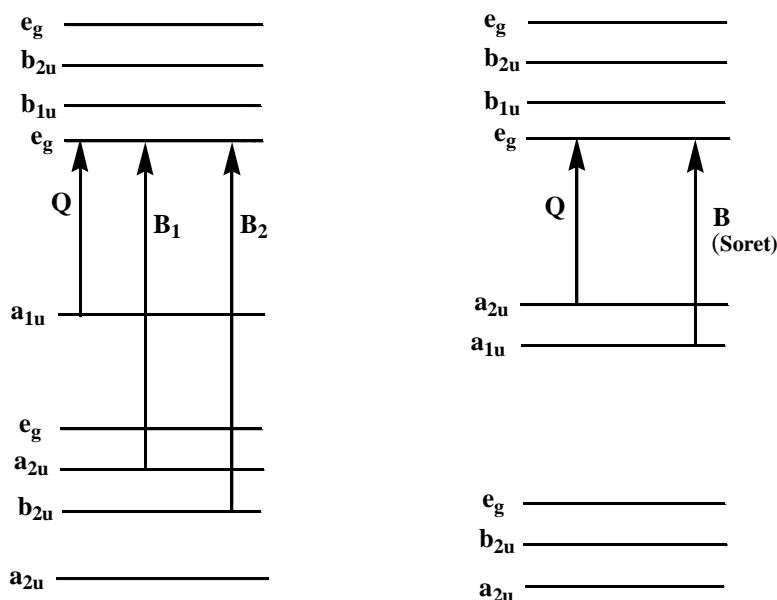
۱- نوار Q کاملاً مشخص فتالوسیانین در ۶۷۰ نانومتر مشاهده شده در حالی که باند جذبی ماکزیمم پورفیرین نزدیک ۴۱۰ نانومتر قرار گرفته است. باند Q فتالوسیانین از نظر انرژی از یک کمپلکس به کمپلکس دیگر تغییر نمی‌کند. همچنین موقعیت باند Q فتالوسیانین نسبت به تغییر لیگاند محوری یا فلز مرکزی حساس نیست، مگر آنکه با باندهای انتقال بار مخلوط شود که این خاصیت معکوس پورفیرین‌هایی نظیر تترا فنیل پورفیرین (TPP) است [۸].

۲- به دلیل بعضی از خواص اسپکتروسکوپی رابطه نزدیکی بین فتالوسیانین و پورفیرین‌های مشهور سنتزی نظیر تترا فنیل پورفیرین، تتراآزا پورپورین (TAP) و تترا بنزو پورفیرین (TBP) موجود نیست.

۳- فلزدار کردن دی آنیون فتالوسیانین با فلزی که مسطح بودن مولکول را حفظ کند تقارن D_{2h} باز آزاد پورفیرین را به D_{4h} متالوفتالوسیانین افزایش می‌دهد در صورتی که در فلزاتی که در داخل حلقه براحتی جایگزین نمی‌شوند تقارن به C_{4v}

کاهش می‌یابد [۹]. این بدین معنی است که در بعضی موارد فلزاتی که کمپلکس‌های پورفیرین مسطح تشکیل می‌دهند، تشکیل کمپلکس‌های هرم مربعی در فتالوسیانین می‌دهند.

۴- شکل (۴-۱) ساختار الکترونی فتالوسیانین و پورفیرین را مقایسه می‌کند. مطابق مدل چهار اوربیتالی گوترمن^۱ دو اوربیتال مولکولی بالایی اشغال شده هم‌تراز a_{1u} و a_{2u} ، پایین‌ترین اوربیتال اشغال نشده e_g است. به طور معمول جایگزینی حلقه پورفیرین با گروه‌های آزا یا بنزو هم‌ترازی اتفاقی دو اوربیتال مولکولی بالایی اشغال شده یعنی اوربیتال‌های a_{1u} و a_{2u} در پورفیرین‌ها را می‌شکند. در این مدل اولین دو باند مجاز $\pi \rightarrow \pi^*$ از انتقالات a_{1u} و a_{2u} به اوربیتال مشابه منشأ می‌گیرد. در فتالوسیانین‌ها a_{1u} بالای a_{2u} قرار می‌گیرد در حالی که در پورفیرین‌ها این دو اوربیتال آن قدر نزدیکند که برهمکنش آرایشی^۲ رخ می‌دهد. بنابراین در طیف الکترونی TBP و TAP و فتالوسیانین انتقال قرمز عمده‌ای در انرژی و تشدید در باند B با کمترین انرژی $\pi \rightarrow \pi^*$ مشاهده می‌شود [۱۰].



شکل ۴-۱ مقایسه ساختار الکترونی فتالوسیانین (سمت چپ) و پورفیرین (سمت راست)

1. Gouterman
2. Configuration Interaction

۱-۱-۳- اهمیت مطالعه‌ی فتالوسیانین‌ها :

بیش از ۳۰ سال رنگ‌های فتالوسیانین متناسب با خواص طیفی و فتوالکترونیک‌شان مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. مطالعه این ترکیبات کاربردهای مختلفی در شاخه‌های مختلفی نظیر فیزیک تکنولوژی لایه‌های نازک، داروسازی، شیمی و دیگر علوم دارد. این ترکیبات بخصوص به علت خواص بی‌نظیری مثل هادی بودن، الکتروکرومیسم و تنوع عملکردهای کاتالیزوری مورد توجه قرار گرفته‌اند. فتالوسیانین‌ها دارای جذب عمده در ناحیه مرئی، ضریب جذب بالا، پایداری در برابر نور و گرما و توانایی تبدیل انرژی نورانی به انرژی الکتریکی و تنظیم انرژی نورانی در ابزار لیزری را دارند [۱۱].

۱-۱-۴- استفاده از فتالوسیانین‌ها در فرایند فتودینامیک تراپی (PDT):^۱

کمپلکس‌های فتالوسیانین استخلاف‌دار شده به عنوان جایگزین‌هایی برای مشتقات هماتوپورفیرین^۲ (HPD) در درمان فتودینامیکی سرطان پیشنهاد شده‌اند. دلیل این موضوع وجود نوار Q نزدیک ۶۷۰ نانومتر است که دارای ضریب خاموشی بالایی در مقایسه با مشتقات پروتوپورفیرین IX می‌باشد. در درمان فتودینامیک^۳، میزان تخریب غده بستگی به حالت شیمیایی برانگیخته مولکول‌های فتالوسیانین دارد، افزایش میزان حساسیت به نور در حضور این ترکیبات به دلیل وجود نوار جذبی در ناحیه ۶۵۰ تا ۶۷۰ نانومتر که مربوط به نوار Q در مشتقات سولفوناته محلول در آب می‌باشد، موجب کارایی بالاتر آنها در فتودینامیک تراپی می‌گردد. چرا که با توجه به عدم جذب نور توسط بافت‌ها در این ناحیه، مولکول فتالوسیانین به میزان زیادتر در اثر تابش تحریک شده و موجب تولید مولکول اکسیژن یکتایی^۴ می‌شود [۱۱].

۱-۱-۴-۱- معرفی فتودینامیک تراپی :

فتودینامیک تراپی یک تکنیک در حال توسعه است که به طور بالقوه می‌تواند بافت‌های ناخواسته را تخریب کند. فتودینامیک-تراپی یک روش دو مرحله‌ای است که شامل تجویز ماده حساسگر نوری^۵ و سپس در معرض تابش مرئی قرار دادن بافت مورد

1. Photodynamic Therapy
2. Hematoporphyrin
3. Photodynamic
4. Singlet
5. Photosensitizer

نظر می‌باشد. در نتیجه این تکنیک تخریب اکسایشی نوری و در نتیجه مرگ سلولی رخ می‌دهد. این تکنیک شکل خاصی از تکنیک فتوتراپی، که شامل استفاده از نور برای القای واکنش‌ها در بدن می‌باشد [۱۲]. فتودینامیک‌تراپی تلفیقی از نوروترکیبات

حساس به نور (پورفیرین‌ها-کلرین‌ها^۱ - فتالوسیانین‌ها و پورپورین^۲ها) در محیط غنی از اکسیژن است. به عنوان مثال می‌توان از قلع II اتیوپورپورین، روی فتالوسیانین، مونوآسپارتیل کلرین نام برد. این ترکیبات به صورت آزاد می‌توانند نور را جذب و این انرژی را به مولکول‌های اکسیژن منتقل کنند، به دنبال آن گونه‌های سمی اکسیژن مانند اکسیژن یکتایی ساخته می‌شود. این گونه‌ها بسیار فعال بوده و می‌توانند پروتئین‌ها، چربی‌ها و نوکلئیک اسیدها و دیگر اجزاء سلول را تخریب نمایند. اکنون PDT با استفاده از داروی فتوفیرین^۳ به صورت روش درمانی برای کاربردهای محدودی در کشورهای مختلف نظیر UK^۴ توسعه یافته است. این روش حداقل بخوبی سایر روش‌ها و حتی بهتر از آن‌ها است. تنها مشکل این روش آن است که بعضی از این داروها در پوست حساسیت نسبت به نور ایجاد می‌کنند، بدین معنی که بیماران بایستی در مدت زمانی که تحت درمان دارو هستند، دور از تابش قرار بگیرند. بایستی تأکید شود که PDT تاکنون درمان تجربی است و فقط برای دامنه کوچکی از بیماری‌ها قابل کاربرد است و تحقیقات بیشتر برای توسعه این تکنیک لازم است [۱۲].

۱-۱-۴-۲- مکانیسم عمل در PDT

در این تکنیک ابتدا داروی حساس به نور به بیمار تزریق می‌شود. این ماده به تنهایی بی‌ضرر است و اثری روی بافت سالم یا بیمار ندارد. سپس نور لیزر به بافت شامل دارو تابانده می‌شود. تابش لیزر باعث فعال‌سازی دارو شده و داروی فعال شده باعث تخریب بافت هدف می‌گردد. هدایت صحیح نور به بافت مورد نظر لازمه موفقیت در PDT است.

۱-۱-۴-۳- فعال‌سازی ماده حساس به نور

ماده حساس به نور کانفورماسیون پایدار الکترونی دارد که در سطح پایه‌ی انرژی در حالت یکتایی می‌باشد با جذب یک فوتون نور با طول موج خاص مولکول به حالت برانگیخته رفته که معمولاً یک حالت یکتایی بوده و طول عمر کمی دارد. ماده‌ی حساس به نور با نشر یک فوتون (فلورسانس) و یا با تبدیلات درونی که انرژی را به صورت گرما نشر می‌کند و به حالت پایه

1. Chlorine
2. Purpurin
3. Photofrin
4. United Kingdom