بررسی برهمکنش پورفیرازین با سورفکتانت ها

الهام شمسی

در بخش اول این مطالعه، برهمکنش یکسری از مواد فعال سطحی آنیونی با طول زنجیر آلکیلی متفاوت از قبیل سدیم دودسیل سولفات (SDS)، سدیم تترا دسیل سولفونات (STS) و سدیم هگزا دسیل سولفونات (SHS)، با تتراکی‌س (N´´´, N´´, N´, N- تترا متیل تترا 2و3- پریدینو) مس (II) پورفیرازین، ([Cu(II) 2,3-tmtppa]$^{4+}$) و تتراکیس (N´´´, N´´, N´, N- تترا متیل تترا 3و4- پریدینو) مس (II) پورفیرازین، ([Cu(II) 3,4-tmtppa]$^{4+}$) در محیط های گوناگون از قبیل : قدرت یونی و غلظت های متفاوت از مواد فعال سطحی در بافر فسفات 7 میلی مولار با pH=7/2 بوسیله طیف سنجی جذبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که ([Cu(II) 2,3-tmtppa]$^{4+}$) و ([Cu(II) 3,4-tmtppa]$^{4+}$) برهمکنش قوی با مواد فعال سطحی در غلظت های قبل از م ایسل ، در ناحیه م ایسلی و درناحیه بعد از مایسل شدن از خود نشان می دهند، که این پدیده همراه با تغییراتی در باند جذبی Q بوده که میزان این برهمکنش با افزایش طول زنجیر مواد فعال سطحی افزایش می یابد.

در بخش دوم این مطالعه ثابت های پیوندی ([Cu(II) 2,3-tmtppa]$^{4+}$) با مواد فعال سطحی آنیونی در دماهای 25، 30، 40، 45 و 50 درجه سانتیگراد بوسیله طیف سنجی مرئی- فرابنفش (uv-vis) محاسبه گردید. میزان تمایل مواد فعال سطحی جهت پیوند شدن با پورفیرازین به صورت زیر کاهش می یابد:

SDS<STS<SHS

به منظور توضیح چگونگی ماهیت برهمکنش مو اد فعال سطحی با پورفیرازین [Cu(II) 2,3-tmtppa]$^{4+}$، پارامترهای ترمودینامیکی(انرژی آزاد گیبس، آنتالپی، آنتروپی) ازطریق نمودار معادله وانت هوف در دماهای مختلف محاسبه گردید . نتایج حاکی از آن است که نیروهای هیدروفوبیک در برهمکنش پورفیرازین- موادفعال سطحی نقش مهمی را ایفا می نمایند. انرژی پیوند شدن مواد فعال سطحی به پورفیرازین با افزایش طول زنجیر هیدروکربنی آنها ، افزایش می یابد که این پدیده نقش آنتروپی را به عنوان نیروی پیش برنده در فرآیند پیوند شدن نشان می دهد.

کلید واژه: مواد فعال سطحی ، پورفیرازین، سدیم دودسیل سولفات، اسپکتروسکوپی مرئی- فرابنفش، تجمع

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه و تئوری 1

پورفیرین ها 2

1- 1 ساختار عمومی 2

1-2 خواص الکترونی و طیف جذبی پروفیرین ها 3

1-3 خود انبوهش پروفیرین ها 5

1-4 پورفیرازین ها 6

1-5 مقایسه پورفیرازین ها و فتالوسیانین ها 10

1-6 مواد فعال سطحی 11

1-7 دسته بندی مواد فعال سطحی 11

1-8 تجمع ماده فعال سطحی 13

1-9 انواع مایسل ها 15

1-10 ساختار مایسل ها 16

1-11 عوامل موثر بر نقطه *cmc* در مواد فعال سطحی 19

1-11-1 اثر طول زنجیر هیدروکربنی گروه آب گزیر بر نقطه *cmc* 19

1-11-2 اثر ساختار گروه آب گریز بر نقطه *cmc* 20

1-11-3 اثر گروه آبدوست بر نقطه *cmc* 20

1-12 اثر دما بر نقطه *cmc* 21

1-13 اثر دما بر حلالیت ماده فعال سطحی 22

1-14 روشهای تعیین *cmc* 22

1-15 روش هدایت سنجی 23

1-16 ترمودینامیک تشکیل مایسل 25

1-17 روش تغییرات پیوسته 28

1-18 معادلات ا سچپی- تریدول 31

1-19 تعیین ثابت پیوند 32

1-20 کاربرد مایسل ها در شیمی 33
1-20-1 کاتالیز واکنش ها توسط مایسل 33
2-20-2 کاربرد مایسل ها در طیف سنجی 33
3-20-2 کاربرد مایسل ها در بیوتکنولوژی 34
1-21 معادلات وانت هوف و بررسی روابط ترمودینامیکی 35
1-22 تاریخچه و پیشینه تحقیق مطالعه بر همکنش پورفیرین ها و مواد فعال سطحی 36
1-23 هدف از این پژوهش 39
فصل دوم : بخش تجربی 41
2-1 مواد مورد استفاده 42
2-2 دستگاهها 42
1-2-2 اسپکتروفوتومتو دوپرتوری فرابنفش- مرئی 42
2-2-2 اسپکترونوتومتر دوپرتوی فرابنفش – مرئی مجهز به سیستم کنترل دمایی 43
3-2-2 ترازوی دیجیتال 43
4-2-2 *pH* متو 43
3-2 تهیه محلولهای مورد نیاز 43
1-3-2 تهیه 500 میلی لیتر محلول بافر 7/5 میلی مولار فسفات با *pH*7/2 43
2-3-2 تهیه محلول استوک از $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ و $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ 44
3-3-2 تهیه محلول غلیظ سدیم کلرید 44
4-2 تهیه محلول مواد فعال سطحی 44
1-4-2 تهیه محلول غلیظ سدیم تترادسیل سولفات 44
2-4-2 تهیه محلول غلیظ سدیم هگزا دسیل سولفات 45
3-4-2 تهیه محلول غلیظ هگزادسیل تری متیل آمونیوم برماید 45
5-2 روش ها
1-5-2 آزمایش بیر- لامبرت 45

2-5-2 آزمایش تیتراسیونی اثر نمک *NaCl* بر طیف جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ و $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$..46

2-5-3 آزمایش تیتراسیونی اثر نمک *NaCl* بر طیف جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$-*Surfactant*.....46

2-5-4 آزمایش تیتراسیون اثر نمک *NaCl* بر طبقه جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$-*Surfactant* در نقطه بحرانی تشکیل مایسل.....46

2-5-5 آزمایش تیتراسیون اثر نمک *NaCl* بر طبقه جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$-*Surfactant* در بعد از نقطه بحرانی تشکیل مایسل.....47

2-5-6 آزمایش تیتراسیون اثر نمک *NaCl* بر طیف جذبی $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$-*Surfactant*در قبل از نقطه بحرانی تشکیل مایسل 47

2-5-7 آزمایش تیتراسیون اثر نمک *NaCl* بر طیف جذبی $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$-*Surfactant*در نقطه بحرانی تشکیل مایسل.....47

2-5-8 آزمایش تیتراسیون اثر نمک *NaCl* بر طیف جذبی $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$-*Surfactant* در بعد از نقطه بحرانی تشکیل مایسل.....48

2-6 تعیین ثابت پیوند K_b به روش جاب 48

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری 49

3-1 مطالعات طیف جذبی پروفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$.....50

3-1-1 بررسی اثر غلظت و قانون بیر در طیف جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$.....50

3-2-بررسی اثر نمک 52

3-2-1 مطالعات اثر قدرت یونی بر طیف جذبی پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$.....52

3-3 مطالعات(*uv-vis*) طیف جذبی پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ بر اثر افزایش مواد فعالی سطحی 53

3-3-1 اثر غلظت مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) بر طیف جذبی پورفیرازین در قبل از نقطه بحرانی تشکیل مایسل 53

3-3-2 اثر غلظت مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) بر طیف جذبی پورفیرازین در نقطه بحرانی تشکیل مایسل 56

3-3-3 اثر غلظت مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) بر طیف جذبی پورفیرازین در بعد از نقطه بحرانی تشکیل مایسل..... 57
3-4 مطالعه تاثیر افزایش طول زنجیر هیدروکربنی مواد فعال سطحی بر طیف جذبی پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$..... 60
3-5 اثر نمک بر میزان بر همکنش مواد فعال سطحی و پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$..... 61
3-5-1 اثر افزایش غلظت نمک *NaCl* بر محلول مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) با پورفیرازین مس $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ در قبل از نقطه بحرانی تشکیل مایسل..... 62
3-5-2 اثر افزایش غلظت نمک *NaCl* بر محلول مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) با پورفیرازین مس $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ در نقطه بحرانی تشکیل مایسل..... 64
3-5-3 اثر افزایش غلظت نمک *NaCl* بر محلول مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) با پورفیرازین مس $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ در بعد از نقطه بحرانی تشکیل مایسل..... 67
3-6 مطالعات طیف جذبی پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$..... 69
3-6-1 بررسی اثر غلظت و قانون بیر در طیف جذبی پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$..... 69
3-7 بررسی اثر نمک..... 71
3-7-1 مطالعات اثر قدرت یونی بر طیف جذبی پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$..... 71
3-8 مطالعات (*uv-vis*) طیف جذبی پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ بر اثر افزایش مواد فعال سطحی..... 72
3-8-1 اثر غلظت مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) بر طیف جذبی پورفیرازین در قبل از نقطه بحرانی تشکیل مایسل..... 72
3-8-2 اثر غلظت مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) بر طیف جذبی پورفیرازین در نقطه بحرانی تشکیل مایسل..... 75
3-8-3 اثر غلظت مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) بر طیف جذبی پورفیرازین در بعد از نقطه بحرانی تشکیل مایسل..... 76
3-9 مطالعه تاثیر افزایش طول زنجیر هیدروکربنی مواد فعال سطحی بر جذب پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$..... 80

3-10 برهمکنش هگزا دسیل تری متیل آمونیوم بر ماید (*HTAB*) با پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ 81
3-11 اثر *NaCl* بر میزان بر همکنش مواد فعال سطحی و پورفیرازین مس $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ 83
3-11-1 اثر افزایش غلظت نمک *NaCl* بر محلول ماده فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) با پورفیرازین مس $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ در قبل از نقطه بحرانی تشکیل مایسل 83
3-11-2 اثر افزایش غلظت نمک *NaCl* بر محلول ماده فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*)- پورفیرازین مس $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ در نقطه بحرانی تشکیل مایسل 85
3-11-3 اثر افزایش غلظت نمک *Nacl* بر محلول ماده فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) با پورفیرازین مس $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ در بعد از نقطه بحرانی تشکیل مایسل 88
3-12 اثر گذشت زمان بر همکنش پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات 90
3-13 بررسی نمودار جاب برای برهمکنش پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) در دمای $25\ ^{\circ}C$ 91
3-14 بررسی نمودار جاب برای برهمکنش پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با مواد فعال سطحی (*SHS,STS,SDS*) در دمای $25\ ^{\circ}C$ 93
3-15 تجزیه و تحلیل روابط ترمودینامیکی فرآیند اتصال پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با مواد فعال سطحی در دماهای مختلف 96
3-15-1 تجزیه و تحلیل روابط ترمودینامیکی فرآیند اتصال پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با ماده فعال سطحی(*SDS*) در دماهای مختلف 96
3-15-2 تجزیه و تحلیل روابط ترمودینامیکی فرآیند اتصال پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با ماده فعال سطحی(*STS*) در دماهای مختلف 98
3-15-3 تجزیه و تحلیل روابط ترمودینامیکی فرآیند اتصال پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با ماده فعال سطحی(*SHS*) در دماهای مختلف 99
نتیجه گیری 102
پیشنهاد برای کارهای آینده 103

مراجع 104
پیوست 108

عنوان صفحه

جدول(1-2) مقادیر cmc مواد فعال سطحی به کار برده شده در این تحقیق..... 44

جدول (2-2) تهیه محلول ها به روش جاب 48

جدول (3-1) تغییرات جذب و طول موج بیشینه در اثر افزایش غلظت نمک بر طیف جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با غلظت $1/94\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2..... 53

جدول (3-2) تغییرا ت جذب و طول موج بیشینه در اثر افزایش غلظت SDS بر طیف جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با غلظت $1/95\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2..... 59

جدول (3-3) تغییرا ت جذب و طول موج بیشینه در اثر افزایش غلظت STS بر طیف جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با غلظت $1/95\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2..... 59

جدول (3-4) تغییرا ت جذب و طول موج بیشینه در اثر افزایش غلظت SHS بر طیف جذبی $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با غلظت $1/95\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2..... 60

جدول (3-5) تغییرات جذب و طول موج بیشینه در اثر افزایش غلظت نمک بر طیف جذبی $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با غلظت $8/1\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2..... 72

جدول (3-6) تغییرا ت جذب و طول موج بیشینه در اثر افزایش غلظت SDS بر طیف جذبی $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با غلظت $8/1\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2..... 78

جدول (3-7) تغییرا ت جذب و طول موج بیشینه در اثر افزایش غلظت STS برطیف جذبی $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با غلظت $8/1\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2..... 79

جدول (3-8) تغییرا ت جذب و طول موج بیشینه در اثر افزایش غلظت SHS بر طیف جذبی $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با غلظت $8/1\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2..... 79

جدول (3-9) مقادیر پارامتر های ثابت پیوند حاصل از برهمکنش $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با مواد فعال سطحی..... 91

جدول (3-10) مقادیر پارامتر های ثابت پیوند حاصل از برهمکنش $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با مواد فعال سطحی..... 93

جدول (3-11) مقایسه مقادیر ثابت پیوند حاصل از برهمکنش $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^{4}$ و $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)]^{4+}$ با مواد فعال سطحی..... 94

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول (3-12) مقادیر پارامتر های ترمودینامیکی حاصل از برهمکنش $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^4$ با SDS 96

جدول (3-13) مقادیر پارامتر های ترمودینامیکی حاصل از برهمکنش $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^4$ با STS 98

جدول (3-14) مقادیرپارامتر های ترمودینامیکی حاصل از برهمکنش $[Cu(2,3\text{-}tmtppa)]^4$ با SHS 100

فهرست اشکال **خ**

عنوان صفحه

شکل(1-1) ساختار عمومی پورفیرین ها 2

شکل (1-2) ساختار پورفین 2

شکل (1-3) مثالی از ساختار عمومی یک متالوپورفیرین 3

شکل (1-4) نمای عمومی طیف جذبی یک پورفیرین 3

شکل (1-5) سطوح انرژیHOMO (a_{2u} و a_{1u}) و LUMO (e_g) در پورفیرین ها 4

شکل(1-6) انواع انبوهش های منظم در پورفیرین ها 5

شکل (1-7) ساختار عمومی پورفیرازین ها 6

شکل (1-8) ساختار عمومی پور فیرازین ستاره ای 7

شکل (1-9) ساختار عمومی پورفیرا زین های سکو 7

شکل (1-10) ساختار نوعی پورفیرازین اکتا-آمین 8

شکل (1-11)ساختار نوعی پورفیرازین دو تایی 8

شکل (1-12) ایزومر ترانس پورفیرازین عامل دار شده 9

شکل (1-13) ساختار پورفیرازین الف) [M-tppa]، ب) $[M\text{-}2,3\text{-}tmtppa]^{4+}$ و ج) $[M\text{-}3,4\text{-}tmtppa]^{4+}$ 10

شکل(1-14) شمایی از نمایش وابستگی چند خاصیت فیزیکی به غلظت ، برای محلول یک ماده فعال سطحی 15

شکل(1-15) نمایی از تشکیل ساختار مایسلها از یکدیگر 16

شکل(1-16) ساختار مایسل ها 18

شکل (1-17) وا بستگی cmc به دما در سدیم دودسیل سولفات وپنتا (اتیلن گلیکول) مونو دسیل اتر 21

شکل(1-18) وابستگی حلالیت ماده فعال سطحی به دما در حوالی نقطه کرافت 22

شکل(1-19) تعیین ΔE و ΔE^o برای محاسبه K ثابت پیوند، از طریق روش جاب 33

شکل (1-20) ساختار پورفیرازین الف) $[Cu(3,4\text{-}tmtppa)^{4+}]$ و ب)$[Cu(2,3\text{-}tmtppa)^{4+}]$ 40

شکل (1-21) ساختار مواد فعال سطحی به ترتیب افزایش زنجیره هیدروکربنی 40

شکل (2-1) نمایی از دستگاه طیف سنجی و سل مورد استفاده در این تحقیق..... 43

فهرست اشکال **د**

عنوان صفحه

شکل(3-1) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ در غلظت های مختلف و در بافر فسفات با pH 7/2..... 51

شکل (3-2) منحنی تغییرات جذب بیشینه در طول موج 638 نانومتر در غلظت های مختلف کمپلکس $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ وپیروی از قانون بیر -لامبر..... 51

شکل (3-3) طیف جذبی محلول آبی $1/95\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف از نمک NaCl و در بافر فسفات با pH 7/2..... 52

شکل(3-4) طیف جذبی محلول آبی $1/95\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف قبل از cmc ماده فعال سطحی SDS و در بافر فسفات با pH 7/2..... 54

شکل(3-5) طیف جذبی محلول آبی $1/95\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف قبل از cmc ماده فعال سطحی STS و در بافر فسفات با pH 7/2..... 55

شکل(3-6) طیف جذبی محلول آبی $1/95\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف قبل از cmc ماده فعال سطحی SHS و در بافر فسفات با pH 7/2..... 55

شکل(3-7) طیف جذبی محلول آبی $1/95\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف در cmc مواد فعال سطحی SDS، STS و SHS در بافر فسفات با pH 7/2..... 56

شکل(3-8) طیف جذبی محلول آبی $1/95\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف دربعد از cmc مواد فعال سطحی SDS در بافر فسفات با pH 7/2..... 57

شکل(3-9) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] $1/95\times10^{-5}$ مولار کمپلکس در حضور غلظت های مختلف دربعد از cmc مواد فعال سطحی STS در بافر فسفات با pH 7/2 58

شکل(3-10) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] $1/95\times10^{-5}$ مولار کمپلکس در حضور غلظت های مختلف دربعد از cmc مواد فعال سطحی SHS در بافر فسفات با pH 7/2 58

شکل(3-11) مقایسه تأثیر افزایش غلظت مواد فعال سطحی بر جذب $^{4+}$[Cu(2,3-tmtppa)] با غلظت $1/95\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2 61

فهرست اشکال **ذ**

عنوان صفحه

شکل(3- 12) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] -SDS در cmc 0/25 در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 63

شکل(3-13) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] -STS در cmc 0/25 در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 63

شکل(3- 14) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] -SHS در cmc 0/25 در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 64

شکل(3-15) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] - SDS در cmc در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 65

شکل(3-16) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] -STS در cmc در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 66

شکل(3-17) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] -SDS در cmc و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 66

شکل(3-18) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] -SDS در cmc 1/25 و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 67

شکل(3- 19) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] -STS در 1/25 cmc و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 68

شکل(3- 20) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(2,3-tmtppa)] -SHS در 1/25 cmc و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 68

شکل(3-21) طیف جذبی محلول آبی $^{4+}$ [Cu(3,4-tmtppa)] در غلظت های مختلف و در بافر فسفات با pH 7/2..... 70

شکل (3-22) منحنی تغییرات جذب بیشینه در طول موج 678 نانومتر در غلظت های مختلف کمپلکس $^{4+}$[Cu(3,4-tmtppa)] وپیروی از قانون بیر – لامبر..... 70

فهرست اشکال **ر**

عنوان صفحه

شکل (3-23) طیف جذبی محلول آبی $^{-5}$ 10×8/1 مولار کمپلکس $^{4+}$ [Cu(3,4-tmtppa)] در حضور غلظت های مختلف از نمک NaCl و در بافر فسفات با pH 7/2..... 71

شکل(3-24) طیف جذبی محلول آبی $^{-5}$ 10×8/1 مولار کمپلکس $^{4+}$ [Cu(3,4-tmtppa)] در حضور غلظت های مختلف قبل از cmc ماده فعال سطحی SDS و در بافر فسفات با pH 7/2..... 73

شکل(3-25) طیف جذبی محلول آبی $^{-5}$ 10×8/1 مولار کمپلکس $^{4+}$ [Cu(3,4-tmtppa)] در حضور غلظت های مختلف قبل از cmc ماده فعال سطحی STS و در بافر فسفات با pH 7/2..... 74

شکل(3-26) طیف جذبی محلول آبی $^{-5}$ 10×8/1 مولار کمپلکس $^{4+}$ [Cu(3,4-tmtppa)] در حضور غلظت های مختلف قبل از cmc ماده فعال سطحی SHS و در بافر فسفات با pH 7/2..... 74

شکل(3-27) طیف جذبی محلول آبی $^{-5}$ 10×8/1 مولار کمپلکس $^{4+}$ [Cu(3,4-tmtppa)] در حضور غلظت های مختلف در cmc مواد فعال سطحی SDS، STS و SHS در بافر فسفات با pH 7/2..... 75

شکل(3-28) طیف جذبی محلول آبی $8/1\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف بعد از cmc ماده فعال سطحی SDS و در بافر فسفات با pH 7/2 77

شکل(3-29) طیف جذبی محلول آبی $8/1\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف بعد از cmc ماده فعال سطحی STS و در بافر فسفات با pH 7/2 77

شکل(3-30) طیف جذبی محلول آبی $8/1\times10^{-5}$ مولار کمپلکس $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ در حضور غلظت های مختلف بعد از cmc ماده فعال سطحی SHS و در بافر فسفات با pH 7/2 78

شکل (3-31) مقایسه تأثیر افزایش غلظت مواد فعال سطحی برطیف جذبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ با غلظت $8/1\times10^{-5}$ مولار در بافر فسفات با pH 7/2 81

شکل(3- 32) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ -SDS در cmc 0/25 در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 82

شکل(3-33) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ -STS در cmc 0/25 در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 84

فهرست اشکال **ز**

عنوان صفحه

شکل(3- 34) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ -SHS در cmc 0/25 در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 84

شکل(3-35) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ -SDS در cmc و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 85

شکل(3-36) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ -STS در cmc و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 85

شکل(3-37) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ -SHS در cmc و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 86

شکل(3-38) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ -STS در cmc 1/25 و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 87

شکل(3-39) طیف جذبی محلول آبی $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ -SHS در cmc 1/25 و در بافر فسفات با pH 7/2 در حضور غلظت های مختلف از NaCl 88

شکل(3-40) اثر گذشت زمان بر برهمکنش پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ با ماده فعال سطحی SDS 89

شکل (3-41) نمودار جاب از (SDS)وپورفیرازین $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ درمحلول آبی و در دمای 25^oC 90

شکل (3-42) نمودار جاب از (STS) و پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ درمحلول آبی و در دمای 25^oC 90

شکل (3-43) نمودار جاب از (SHS) و پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ درمحلول آبی و در دمای 25^oC 91

شکل (3-44) نمودار جاب از (SDS) و پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ درمحلول آبی و در دمای 25^oC 92

شکل (3-45) نمودار جاب از (STS) و پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ درمحلول آبی و در دمای 25^oC 92

شکل (3-46) نمودار جاب از (SHS) و پورفیرازین $[Cu(3,4\text{-tmtppa})]^{4+}$ درمحلول آبی و در دمای 25^oC 93

شکل (3-48) نمودار جاب از پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ و SDS در محلول آبی در دما های 25^oC تا 50^oC 95

فهرست اشکال **س**

عنوان صفحه

شکل (3-49) تغییرات lnK نسبت به 1/T(نمودار وانت هوف) بر همکنش SDS-$[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ 95

شکل (3-50) نمودار جاب از پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ و STS در محلول آبی در دما های 25^oC تا 50^oC 97

شکل (3-52) تغییرات lnK نسبت به 1/T(نمودار وانت هوف) بر همکنش $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ با STS 97

شکل (3-52) نمودار جاب از پورفیرازین $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ و SHS در محلول آبی در دما های 25^oC تا 50^oC 98

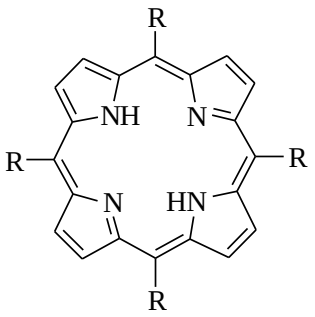
شکل (3-53) تغییرات lnK نسبت به 1/T (نمودار وانت هوف) برای بر همکنش $[Cu(2,3\text{-tmtppa})]^{4+}$ با SHS 99

فصل اول

مقدمه و تئوری

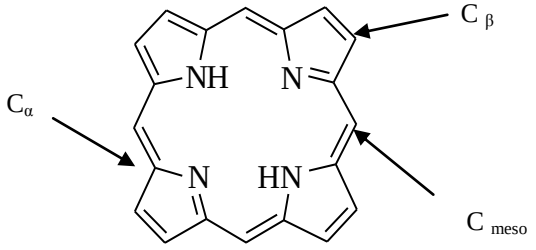
1-1- ساختار عمومی پورفیرین [1]ها

پورفیرین ها از یک هسته مرکزی تشکیل شده اند که شامل چهار حلقه پیرولی بوده که با پل های متین [2] به هم متصل شده اند. ساختار عمومی این ترکیبات در شکل (1-1) نشان داده شده است.



شکل(1-1) ساختار *عمومی پورفیرین ها*[1]

ساده ترین پورفیرین، پروفین [3] نام دارد شکل (1-2). انواع پورفین ها را می توان با جایگزین کردن استخلاف های مختلف در موقعیت های پیرولی و یا کربن های متین ایجاد نمود . روش کلاسیک نامگذاری پروفیرین ها بر اساس اختصاص شماره های 1 تا 16 به موقعیت های جانبی پیرولی و اختصاص حروف α, β, γ و δ به موقعیت های متین بین پیرولی که معمولا مزو [4] نامیده می شوند، می باشند.

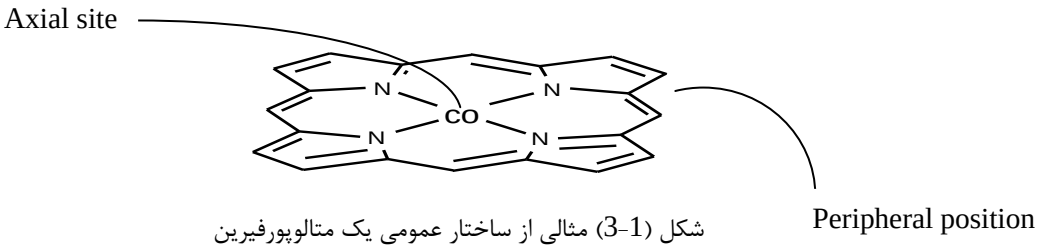


شکل (1-2) ساختار پورفین[1]

در نامگذاری جدید، اتم های کربن از 1 تا 20 شماره گذاری می شوند. ساختار ساده پورفیرین دارای 18 الکترون π است که همه در سیستم مزدوج شرکت دارند و این سیستم مزدوج وسیع ، به مولکول خواص

1. Porphyrin
2. Methyn
3. porphyn
4. Meso

آروماتیکی شدیدی داده است و باعث پایداری رزونانسی بین 16 تا 25 کیلو ژول بر مول شده است [1]. در متالوپورفیرین ها که شکل دی آنیون پورفیرین ها است و با کمپلکس شدن به یون های فلزی تهیه می شود، زوج الکترون های هسته مرکزی در اختیار فلز قرار گرفته و ب ا فلز کئوردینه می شوند . متداولترین ساختار هایی که متالو پورفیرین [1] ها دارند، ساختارهای چهار کئوردینه مربعی و پنج کئوردینه هرم مربع القائده و شش کئوردینه هشت وجهی می باشند [2-4]. در متالو پورفیرین ها وجود لیگاندهای محوری می تواند مانع از کئوردیناسیون و متصل شدن متالوپورفیرین به پروتئین گردد . لیگاندهای محوری همچنین ممکن است با عث در هم ریختن پایداری واندروالسی برهمکنش های سیستم $\pi - \pi$ بین پورفیرین و بازهای نوکلئیک اسید شوند [2].

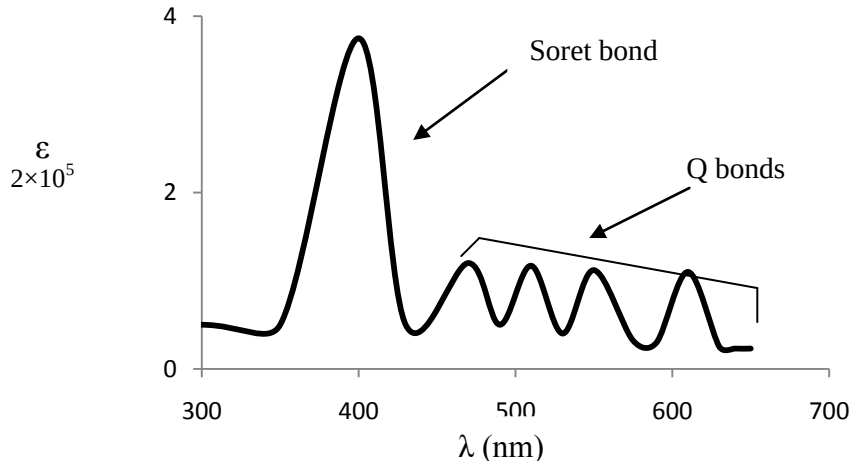


شکل (1-3) مثالی از ساختار عمومی یک متالوپورفیرین

1-2- خواص الکترونی و طیف جذبی پورفیرین ها

در طیف جذبی پورفیرین ها دو نوع نوار جذبی مشاهده می شود که مربوط به انتقالات $\pi - \pi^*$ می باشد. شکل (1-4) [1-3]. نوع اول نوارهای Q بوده که عبارتند از $Q_x\ (0,0)$، $Q_x\ (0,1)$، $Q_y\ (0,0)$ ، $Q_y\ (0,1)$ و در ناحیه 500 تا 600 نانومتر ظاهر می شوند . ضریب جذب مولی این نوارها در حد ود $10^4\ M^{-1}cm^{-1}$ می باشد. نوع دیگر نوار $B\ (0,0)$ می باشد که به نام نوار سورت [2] خوانده می شود. این نوار در محدوده 380 تا 470 نانومتر ظاهر می شود و ضریب جذب مولی آن در حدود $10^5\ M^{-1}cm^{-1}$ می باشد.

1. Metaloporphyrin
2. Soret Band



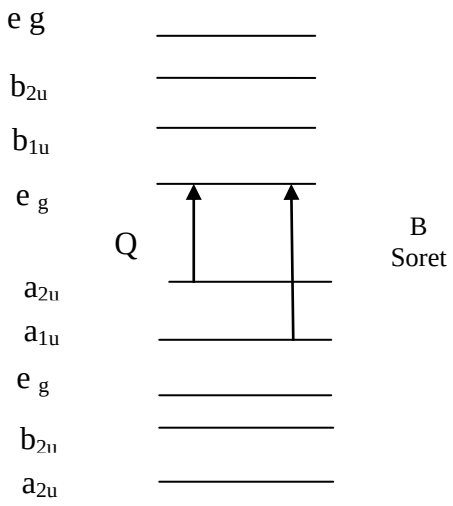
شکل (1–4) نمای عمومی طیف جذبی یک پورفیرین [1]

تفسیر طیف جذبی پورفیرین ها براساس یک مدل چهار اوربیتالی صورت می گیرد [1]. بالاترین اوربیتال های مولکولی اشغال شده[1] *(HOMO)* و پایین ترین اوربیتال های مولکولی اشغال نشده[2] *(LUMO)* حلقه پورفیرین در شکل (1 –5) نشان داده شده اند.

نوارهای Q مربوط به انتقالات الکترونی شبه مجاز هستند . نوارهای $Q\ (0,0)$ مربوط به انتقالات الکترونی به پایین ترین سطح ارتعاشی حالت برانگیخته است و نوارهای $Q\ (0,1)$ مربوط به انتقالات الکترونی به اولین سطح ارتعاشی حالت برانگیخته است. شکافتگی نوارهای Q به مولفه های x و y به دلیل قطبیده بودن این نوارهای جذبی در صفحه x-y و معادل نبودن x و y در بار پورفیرین است. منشأ نوار جذبی B انتقال الکترون از اوربیتال مولکولی a_{1u} به اوربیتال مولکولی e_g است. این نوار ممکن است بعضی مواقع همراه با نوار مربوط به انتقال الکترونی به حالت برانگیخته ارتعاشی ظاهر شود. در این مواقع در طیف جذبی یک شانه در ناحیه آبی نوار اصلی B ظاهر می شود. طیف جذبی متالو پورفیرین ها نیز از همین روند کلی تبعیت می کند اما به واسطه برهمکنش اوربیتال های فلز مرکزی با اوربیتال های سیستم π حلقه پورفیرین، این نوارهای طیفی با تغییراتی همراه است . بارزترین تغییر در طیف جذبی متالو پورفیرین ها، کاهش تعداد نوارهای Q از چهار نوار در پروفیرین آزاد به دو نوار در کمپلکس است و این تغییر اساساً به دلیل افزایش

1. Highest Occupied Molecular Orbitals
2. Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

تقارن مولکولی از D_{2h} به D_{4h} می باشد. موقعیت و نوع نوارهای جذبی متالو پورفیرین ها به عوامل متعددی نظیر نوع فلز ، حالت اکسایش فلز و همچنین عدد کئوردیناسیون آن وابسته است.



شکل (1-5) سطوح انرژی $HOMO$ (a_{2u} و a_{1u}) و $LUMO$ (e_g) در پورفیرین ها [1]

1-3- تجمع[1] پورفیرازین ها

مساحت نسبتاً بالای صفحه مولکولی پورفیر ازین سبب برهمکنش های بین مولکولی جهت داری می شود که با انبوهش مولکول های پورفیر ازین همراه است [5-10]. تشکیل انبوهش های مولکولی بر روی خواص شیمیایی و فتوشیمیایی مولکولهای پورفیرین اثر می گذارد . مثلاً جذب نور و انتقال بار در فرآیند فتوسنتز در گونه های تجمع یافته صورت می گیرد [6]. از آنجایی که انبوهش های جهت دار پورفیرین ها می تواند روی خواص مغناطیسی، رسانایی و کاتالیزوری آنها تاثیر داشته باشد. تعیین فعالیت شیمیایی و بیولوژیکی و دارویی این سیستم های پیچیده نیازمند شناخت میزان و نوع انبوه ش های مولکولی این سیستم ها است [10].

نیروهای پیش برنده تشکیل انبوهش های مولکولی پورفیرین ها، ناشی از برهمکنش های $\pi - \pi$ که از نوع غیرکووالانسی – واندروالسی می باشد، است . برهمکنش های فلز – لیگاند در متالوپورفیرین ها نیز نقش عمده در انبوهش پورفیرین دارند [17].

1. Self-aggregation