

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۳۴۶



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان پایان نامه:

مطالعه عوامل مؤثر بر اکسایش شبه حیاتی سولفیدها بوسیله تترابوتیل-

آمونیم پراکسی مونوسولفات کاتالیز شده بوسیله منگنز پورفیرینها

استاد راهنما:

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

استاد مشاور:

دکتر معصومه جعفرپور

۱۳۸۸/۱۲/۲۶

نگارش:

آیلا توتوچی

استاد راهنما: دکتر عبدالرضا رضایی فرد
تسبیح باریک

آذر ۸۷

۱۳۴۱۴۶



تاریخ:

شماره:

پیوست:

صورتجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی دوره کارشناسی ارشد

با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد خانم آیدا توتونچی

به شماره دانشجویی: ۸۵۲۳۱۰۹۰۳۹ رشته: شیمی گرایش: شیمی معدنی دانشکده: علوم دانشگاه بیرجند

تحت عنوان: " مطالعه عوامل مؤثر بر اکسایش شبه حیاتی سولفیدها به وسیله تترابوتیل آمونیوم پروکسی مونوسولفات کاتالیز شده به وسیله منگنز پورفیرینها"

به ارزش: ۸ واحد در ساعت: ۱۰ روز: دوشنبه مورخ: ۸۷/۹/۱۸

با حضور اعضای محترم جلسه دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید:

سمت	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنما	آقای دکتر عبدالرضا رضائی فرد	استادیار	
استاد مشاور	خانم دکتر معصومه جعفرپور	استادیار	
داور اول	آقای دکتر عباسعلی اسماعیلی	دانشیار	
داور دوم	خانم دکتر ریحانه ملکوتی	استادیار	
نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای دکتر محمدعلی ناصری	استادیار	

نتیجه ارزیابی به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

قبول (با درجه: عالی) و امتیاز: ۱۹,۹۳ دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۱۸-۲۰) ۲- بسیار خوب (۱۶-۱۷/۹۹) ۳- خوب (۱۴-۱۵/۹۹) ۴- قابل قبول (۱۲-۱۳/۹۹)

کلیه حقوق اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، اقتباس و...
از پایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ است.
نقل مطالب با ذکر ماخذ بلامانع است.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

گوهرهایی بی همتا در بحر بیدریغ فداکاریها که وجودشان برایم همه عشق است و وجودم
برایشان همه رنج.

تقدیم به خواهر عزیزم

که وجودش گرمابخش زندگیم است.

تقدیر و تشکر

به نام او که گام نهادن در این مسیر را به من ارزانی داشت و شکر و سپاس نثار آفریدگاری که وجودم سرشار از عشق اوست.

امیدوارم که توانایی پاس داشتن حرمت استادی که علم و بزرگواری را در محضرشان آموختم داشته باشم از اینرو صمیمانه ترین سپاس و قدردانی خود را تقدیم استاد راهنمای گرانقدرم جناب آقای دکتر رضایی فرد می نمایم بدیهی است که تهیه و تدوین این پایان نامه بدون کمک و راهنمایی های ارزنده ایشان امکان پذیر نبوده است.

از سرکار خانم دکتر جعفرپور، استاد مشاور گرامی بخاطر راهنمایی های ارزنده شان کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از سرکار خانم دکتر ملکوتی و جناب آقای دکتر اسماعیلی که زحمت مطالعه پایان نامه و شرکت در جلسه دفاعیه اینجانب را به عنوان استاد مدعو تقبل نمودند صمیمانه تشکر می کنم.

از جناب آقای دکتر ناصری که شرکت در جلسه دفاعیه اینجانب را به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی تقبل نمودند بسیار سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر رئیسی بخاطر همکاری شایانی که در گرفتن طیفهای رامان با ما داشتند کمال قدردانی را دارم.

تشکر خود را نسبت به کلیه دوستان عزیزم خانمها گلشنی، تختی، علی آبادی، کافی، اژدری، واحدی، حیدری، کلاهی، غفاری و آقایان حداد، حسنی و سایر دانشجویان کارشناسی ارشد و دکترا که افتخار آشنایی و بودن در کنارشان را داشتم، ابراز می دارم.

همچنین از همکاری صمیمانه کلیه کارکنان و کارمندان و انتظامات دانشگاه قدردانی می نمایم.

چکیده:

در این مطالعه بعضی از عوامل مؤثر بر گزینش پذیری واکنش اکسایش سولفیدها بوسیله تترابوتیل-آمونیم پروکسی مونوسولفات کاتالیز شده بوسیله منگنز پورفیرینها مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می دهند که پورفیرینهای غنی از الکترون سرعت واکنش اکسایش سولفید و سولفو کسید را افزایش می دهند. همچنین مشاهده شد که عوامل فضایی تأثیر کمی بر گزینش پذیری واکنش دارند. تأثیر مهم باز محوری بر سرعت و گزینش پذیری واکنش اکسایش بوضوح قابل مشاهده است. امیدازولهای دهنده قوی π نسبت به بقیه بازهای محوری نقش مؤثرتری بر سرعت و انتخابگری واکنش دارند، این مسئله بویژه در مورد دی فنیل سولفید با خصلت هسته دوستی کمتر کاملاً نمایان است. تأثیر غلظت بازهای محوری بر سرعت و گزینش پذیری واکنش به ماهیت الکترونی کاتالیزور پورفیرینی وابسته است. حلالهای پروتیک سرعت تبدیل سولفید را افزایش می دهند درحالیکه اکسایش سولفو کسید قطبی به سولفون کاهش می یابد.

واکنش اکسایش رقابتی بین متیل فنیل سولفید و دی فنیل سولفید کاتالیز شده بوسیله Mn(TPP)OAc و Mn(TMP)OAc دارای ازدحام فضایی بوضوح مشارکت دو نوع اکسیدکننده فعال را در حضور بازهای محوری امیدازول و پیریدین نشان می دهد. این مسئله بوسیله نتایج طیف سنجی تأیید شده است.

عنوان صفحه

فصل اول

مقدمه

- ۱-۱ مقدمه ۲
- ۲-۱ آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ ۳
- ۳-۱ متالوپورفیرینهای سنتزی به عنوان مدلی از آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ ۶
- ۴-۱ تأثیر ساختار پورفیرینها بر پایداری آنها ۷
- ۱-۴-۱ کاتالیزورهای نسل اول ۷
- ۲-۴-۱ کاتالیزورهای نسل دوم ۸
- ۳-۴-۱ کاتالیزورهای نسل سوم ۱۰
- ۵-۱ نقش لیگاند محوری بر فعالیت متالوپورفیرینها ۱۱
- ۱-۵-۱ آمینها ۱۴
- ۲-۵-۱ ایمیدازولها ۱۴
- ۳-۵-۱ پیریدینها ۱۵
- ۶-۱ شناسایی کمپلکسهای اکسو-فلز با ظرفیت بالا ۱۶
- ۷-۱ اکسو-منگنز پورفیرینها ۱۷
- ۸-۱ اثر حلال بر فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرینها ۱۹
- ۹-۱ کاربرد متالوپورفیرینها در واکنشهای اکسایش ۲۳
- ۱-۹-۱ هیدروکسیله کردن کاتالیزوری آلکانها به وسیله متالوپورفیرینها ۲۳
- ۲-۹-۱ اپوکسایش کاتالیز شده الفینها بوسیله متالوپورفیرینها ۲۴
- ۳-۹-۱ اکسایش کاتالیز شده الکلها بوسیله متالوپورفیرینها ۲۵
- ۴-۹-۱ اکسایش انتخابی سولفیدها بوسیله متالوپورفیرینها ۲۶
- ۱۰-۱ Oxone® به عنوان یک منبع مناسب اکسیژن در واکنشهای اکسایشی کاتالیز شده به وسیله متالوپورفیرینها ۳۱
- ۱-۱۰-۱ اپوکسایش کاتالیز شده آلکنها با متالوپورفیرینها به وسیله پتاسیم پراکسی-مونوسولفات ۳۳
- ۲-۱۰-۱ هیدروکسیله کردن هیدروکربنهای اشباع به وسیله پتاسیم پراکسی مونوسولفات در حضور کاتالیزور متالوپورفیرین ۳۴

۱۱-۱ $\text{Ph}_2\text{P}(\text{SO}_2)_2\text{NHSO}_2\text{Bu}$ و Bu_2NHSO_2 به عنوان اکسید کننده ۳۶

فصل دوم

بخش تجربی

- ۱-۲ مواد و دستگاههای مورد استفاده ۴۱
- ۲-۲ روش کار سنتز لیگاندهای پورفیرین ۴۲
- ۱-۲-۲ روش کار سنتز لیگاند ۵۰ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰-تترافنیل پورفیرین ۴۲
- ۲-۲-۲ روش کار سنتز لیگاند مزو-تتراکیس (۲ و ۴ و ۶-تری متیل فنیل) پورفیرین $\text{H}_2(\text{TMP})$ ۴۲
- ۲-۲-۳ روش کار سنتز مزو-تتراکیس (۲ و ۶-دی کلرو فنیل) پورفیرین $\text{H}_2(\text{TDCPP})$ ۴۴
- ۲-۲-۴ روش کار سنتز ۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰-مزو-تتراکیس (۴-نیترو فنیل) پورفیرین $\text{H}_2\text{T}(\text{4-NO}_2\text{P})\text{P}$ ۴۴
- ۲-۲-۵ روش کار سنتز ۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰-تتراکیس (پارا-متوکسی-فنیل) پورفیرین $\text{H}_2\text{T}(\text{4-OCH}_3\text{P})\text{P}$ ۴۵
- ۲-۲-۶ روش کار سنتز ۵۰ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰-تتراکیس (پنتا فلوروفنیل) پورفیرین $\text{H}_2\text{T}(\text{PF})\text{PP}$ ۴۵
- ۲-۳-۱ روش کار سنتز کمپلکسهای منگنز پورفیرین ۴۶
- ۲-۳-۲ روش کار سنتز منگنز تراکیس (پنتا فلوروفنیل) پورفیرین ۴۶
- ۲-۴ روش کار تهیه تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونو سولفات (TBAO) ۵۳
- ۲-۵ روش کار اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در غیاب کاتالیزور ۵۳
- ۲-۶ روش کار تعیین شرایط مناسب واکنش کاتالیزوری اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO ۵۴
- ۲-۷ روش کار تأثیر مقدار اکسید کننده TBAO در اکسایش متیل فنیل سولفید کاتالیز شده بوسیله $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ در حضور لیگاند محوری ایمیدازول ۵۴
- ۲-۸ روش کار اثر مقادیر مختلف کاتالیزور $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ در اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور لیگاند محوری ایمیدازول ۵۵
- ۲-۹ روش کار اثر نسبت ایمیدازول به $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ بر انتخابگری و میزان اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO ۵۵
- ۲-۱۰ روش کار تأثیر زمان بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور کاتالیزور $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ و دو لیگاند محوری مختلف ۵۵
- ۲-۱۱ روش کار اثر ساختار لیگاند پورفیرینی در کارایی کاتالیزوری منگنز پورفیرینها در اکسایش متیل-فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور ایمیدازول ۵۶

- ۱۲-۲ روش کار بررسی تأثیر غلظت باز محوری بر اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنز پورفیرینها..... ۵۶
- ۱۳-۲ روش کار تأثیر ماهیت باز محوری بر اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده با منگنز پورفیرینها..... ۵۷
- ۱۴-۲ روش کار تأثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده توسط منگنز پورفیرینها..... ۵۷
- ۱۵-۲ روش کار بررسی تأثیر ماهیت سولفید بر واکنش اکسایش بوسیله TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنز پورفیرینها..... ۵۸
- ۱۶-۲ روش کار تأثیر ساختار لیگاند بر کارایی کاتالیزوری منگنز پورفیرینها در اکسایش دی فنیل سولفید بوسیله TBAO..... ۵۸
- ۱۷-۲ روش کار تأثیر ماهیت باز محوری بر اکسایش دی فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور منگنز پورفیرینها..... ۵۹
- ۱۸-۲ روش کار بررسی اثر حلال بر اکسایش دی فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور منگنز پورفیرینها و ایمیدازول..... ۵۹
- ۱۹-۲ روش کار شناسایی حدواسط فعال در واکنش اکسایش سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنز پورفیرینها..... ۶۰

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ مقدمه..... ۶۲
- ۲-۳ اکسایش متیل فنیل سولفید با TBAO در غیاب کاتالیزور..... ۶۳
- ۳-۳ تعیین شرایط مناسب واکنش کاتالیزوری اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO..... ۶۴
- ۳-۴ انتخاب مناسبترین مقدار اکسیدکننده TBAO در اکسایش متیل فنیل سولفید کاتالیز شده با Mn(TPP)OAc در حضور لیگاند محوری ایمیدازول..... ۶۴
- ۳-۵ انتخاب مناسبترین غلظت کاتالیزور Mn(TPP)OAc در اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور لیگاند محوری ایمیدازول..... ۶۶
- ۳-۶ انتخاب مناسبترین غلظت باز محوری در اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور کاتالیزور Mn(TPP)OAc..... ۶۷

- ۷-۳ انتخاب مناسبترین زمان واکنش اکسایش متیل فیل سولفید بوسیله TBAO در حضور کاتالیزور Mn(TPP)OAc و دو لیگاند محوری مختلف..... ۶۸
- ۸-۳ اثر ساختار لیگاند پورفیرین در کارایی کاتالیزوری منگنزپورفیرینها در اکسایش متیل فیل سولفید بوسیله TBAO در حضور ایمیدازول..... ۶۹
- ۹-۳ اثر باز محوری بر اکسایش متیل فیل سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنز پورفیرینها..... ۷۰
- ۱-۹-۳ تأثیر غلظت باز محوری بر اکسایش متیل فیل سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنزپورفیرینها..... ۷۱
- ۲-۹-۳ تأثیر ماهیت باز محوری بر اکسایش متیل فیل سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده با منگنزپورفیرینها..... ۷۷
- ۱-۲-۹-۳ ایمیدازولها..... ۷۷
- ۲-۲-۹-۳ پیریدینها..... ۸۰
- ۳-۲-۹-۳ آمینها..... ۸۳
- ۱۰-۳ تأثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش متیل فیل سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده توسط منگنزپورفیرینها..... ۸۵
- ۱۱-۳ تأثیر ماهیت سولفید بر واکنش اکسایش بوسیله TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنزپورفیرینها..... ۸۹
- ۱-۱۱-۳ تأثیر ساختار لیگاند بر کارایی کاتالیزوری منگنزپورفیرینها در اکسایش دی فیل سولفید بوسیله TBAO..... ۹۲
- ۲-۱۱-۳ تأثیر ماهیت باز محوری دی فیل سولفید بوسیله TBAO در حضور منگنزپورفیرینها..... ۹۳
- ۳-۱۱-۳ اثر حلال بر اکسایش دی فیل سولفید بوسیله TBAO در حضور منگنزپورفیرینها و ایمیدازول..... ۹۳
- ۱۲-۳ شناسایی حدواسط فعال در واکنش اکسایش سولفید بوسیله TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنزپورفیرینها..... ۹۴
- ۱۳-۳ نتیجه گیری..... ۱۰۲

اختصارات:

- Mn(TPP)OAc..... منگنز (۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰-تترا فنیل) پورفیرین استات
- Mn(TMP)OAc..... منگنز [مزو- تتراکس (۲ و ۴ و ۶-تری متیل فنیل)] پورفیرین استات
- Mn(TDCPP)OAc منگنز [مزو- تتراکس (۲ و ۶-دی کلرو فنیل)] پورفیرین استات
- Mn(TPFPP)OAc منگنز [مزو- تتراکس پنتا فلوئورو] پورفیرین استات
- Mn[T(۴-NO_۲P)P]OAc..... منگنز [مزو- تتراکس (۴-نیتروفنیل)] پورفیرین استات
- Mn[T(O-CH_۳P)P]OAc..... منگنز [مزو- تتراکس (۴-متوکسی فنیل)] پورفیرین استات
- Oxone[®] پتاسیم پراکسی مونو سولفات
- TBAO تترا بوتیل آمونیوم پراکسی مونو سولفات
- Soret..... پیک ماکزیمم جذب در پورفیرینها

فصل اول

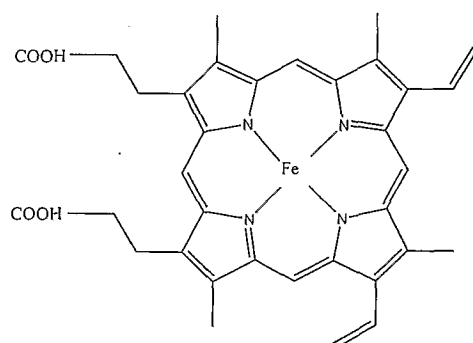
مقدمه

۱-۱- مقدمه

مولکولهای دارای هم^۱ یکی از مهمترین و متنوعترین دسته از فعال کننده هایی هستند که بخاطر جنبه های ساختاری و عملکردهای جالبی که دارند همواره مورد توجه شیمیدانان و بیوشیمیدانان بوده اند. این ترکیبات وظایف متنوعی را به عهده دارند که عبارتند از: انتقال الکترون، اکسایش سوبستراها، ذخیره سازی یونهای فلزی و..... یکی از مهمترین انواع هم، یک آهن پروتوپورفیرین IX می باشد (شکل ۱-۱).

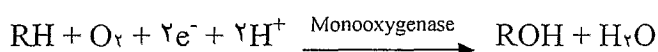
مولکولهای دارای هم اجزاء اصلی پراکسیدازها^۲، کاتالازها^۳ و اکسیدازها^۴ هستند. کاتالازها و پراکسیدازها، واکنشهای هیدروژن پراکسید را کاتالیز می کنند. آنزیمهای اکسیژناز، واکنشهای اکسایش سوبستراهای آلی را با دی اکسیژن کاتالیز می کنند و شامل دو دسته هستند: دسته اول دی اکسیژنازها هستند که هر دو اتم اکسیژن دی اکسیژن را به سوبسترا منتقل می کنند و دسته دوم منواکسیژنازها هستند که یک اتم اکسیژن از دی اکسیژن را به سوبسترا منتقل می کنند و اتم اکسیژن دیگر به آب کاهیده می شود. هر دو واکنش در شمای ۱-۱ مشاهده می گردد.

۱ - Heme
۲ - Peroxidase
۳ - Catalase
۴ - Oxidase



شکل ۱-۱ ساختار آهن پروتوپورفیرین IX

یکی از انواع این آنزیمهای منواکسیژناز، آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ می باشد که بخاطر اهمیت آن در واکنشهای اکسایش و گزینش پذیری خوب آن در این واکنشها بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

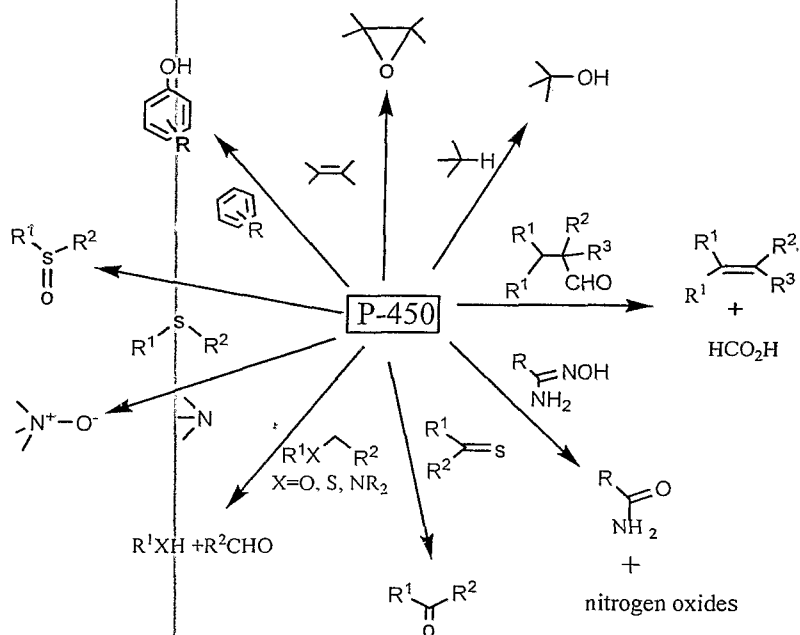


شماي ۱-۱- مکانیسم اکسایش آلکانها در حضور آنزیمهای دی اکسیژناز و منواکسیژناز

۲-۱- آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰

سیتوکرومهای P-۴۵۰ طبقه‌ای از منواکسیژنازهای شامل هم هستند و قادرند یک اتم اکسیژن از دی اکسیژن (O_2) را به ترکیبات آلی مختلف منتقل کنند [۲۱]. از آهن پورفیرینهای سنتزی به عنوان مدل‌هایی از آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ در هیدروکسیله کردن ترکیبات آلیفاتیک بخوبی استفاده شده است، ولی این مدلها بازده و گزینش پذیری پایینی دارند. دامنه وسیعی از واکنشهای اکسیژن دار کردن بوسیله سیتوکروم P-۴۵۰ کاتالیز می‌شوند که فرآیندهای مهم از این نوع عبارتند از: متابولیسم استروئیدها، سم‌زدایی از داروها و ...

انواع واکنشهایی که توسط سیتوکروم P-۴۵۰ کاتالیز می شوند، زیاد و متنوعند که در شمای ۱-۲ نشان داده شده اند. این واکنشها شامل هیدروکسیله کردن آنها و ترکیبات آلیفاتیک، اپوکسایش آلکنها، اکسایش آمینها و ترکیبات سولفوردار می باشند [۳].



شمای ۱-۲- واکنش های کاتالیز شده بوسیله سیتوکروم P-۴۵۰

این آنزیم دست کم دو نقش کلیدی در موجودات زنده بازی می کند که عبارتند از:

۱) کاتالیز کردن بسیاری از مراحل اکسایش، سنتز یا تخریب بیوشیمیایی مواد درونی بدن مانند هورمونهای استروئیدی و اسیدهای چرب.

۲) نقش مرکزی در انجام واکنشهای اکسایشی ترکیبات وارد شونده به بدن مانند داروها و همین طور کمک به حذف آنها از بدن موجودات زنده [۴].

مکان فعال این آنزیم یک بخش غیر پروتئینی بنام آهن پروتوپورفیرین IX پروستتیک است (شکل ۱-۱).

دی اکسیژن متصل شده به این مرکز پس از احیا فعال می گردد [۵]. چرخه عمل کاتالیزور شامل مراحل

زیر است و در شمای ۱-۳ نشان داده شده است :

۱- اتصال سوپسترا برای تشکیل کمپلکس آهن پراسپین

۲- کاهش تک الکترونی آهن و تبدیل آن به آهن (II)

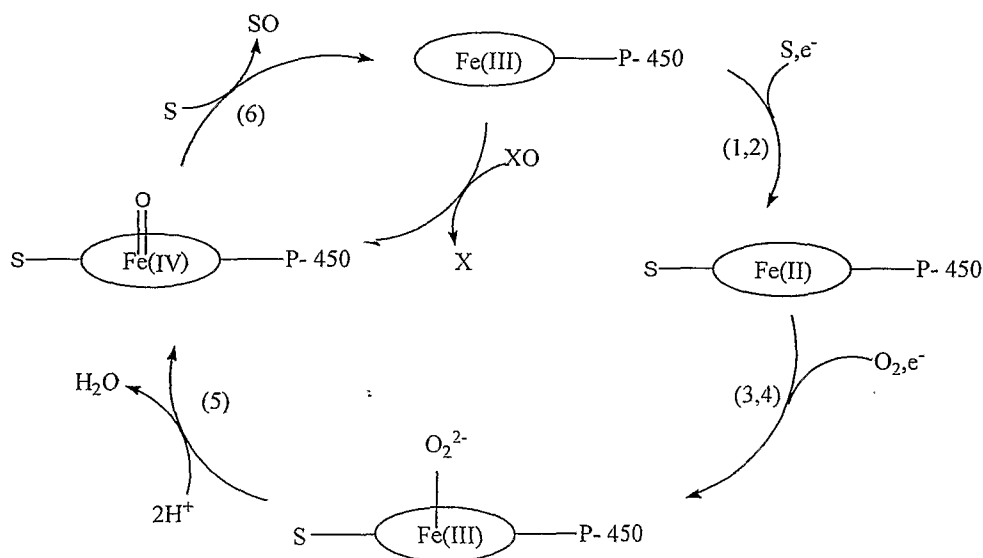
۳- اتصال دی اکسیژن برای تولید فرم سوپر اکسی $SFe^{3+}O_2^-$

۴- یک کاهش تک الکترونی دیگر برای تولید گونه آهن پراکسو $Fe^{3+}O_2^{2-}$

۵- شکستن پیوند O-O و تولید همزمان اکسیدکننده فعال $Fe^{IV}=O$ یا $Fe^{IV}=O^+$ و یک

مولکول آب

۶- انتقال اکسیژن از اکسیدکننده فعال به سوپسترا و تشکیل مجدد گونه اولیه آنزیم



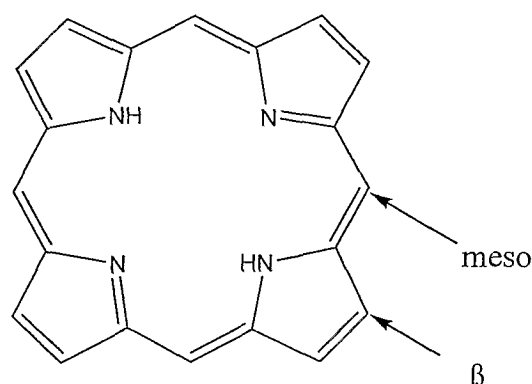
شمای ۱-۳ - چرخه کاتالیزوری آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ (S: سوپسترا)

۱-۳- متالوپورفیرینهای سنتزی به عنوان مدلی از آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰

یافتن کاتالیزورهای مناسب برای اکسایش انتخابی مولکولهای آلی تحت شرایط ملایم به عنوان یک چالش اساسی در شیمی باقی مانده است. شیمیدانان همواره تمایل زیادی برای دستیابی به کاتالیزورهای اکسایشی مناسب داشته اند، چرا که سنتز خیلی از مواد شیمیایی اصلی در صنعت مانند تترافتالیک اسید، اتیلن اکسید، فنول، پروپیلن اکسید و ... به کاتالیزورهای اکسایشی مناسب نیاز دارند. یک استراتژی، برای یافتن کاتالیزورهای مناسب و جدید در این زمینه تقلید از سیستمهای آنزیمی می باشد که تحت شرایط فیزیولوژیکی کاتالیز کردن واکنشهای اکسایش با استفاده از دی اکسیژن به عنوان دهنده اتم اکسیژن را به عهده دارند. یکی از مهمترین این آنزیمهای منواکسیژناز که شامل یک هموپروتئین هستند، سیتوکرومهای P-۴۵۰ می باشند. مطالعات اولیه با استفاده از کمپلکس ۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰-تتراکیس فیل-پورفیرین (TPP) توسط گروز^۱ در سال ۱۹۷۹ برای اکسایش هیدروکربنها انجام شد [۶]. متالوپورفیرینهای سنتزی بویژه کمپلکسهای آهن و منگنز قادرند واکنشهای اکسایش با اکسیژن دهنده هایی مانند یدوسیل-بنزن، سدیم هیپوکلریت، هیدروپراکسیدها، هیدروژن پراکسیدها، پتاسیم منو پرسولفات، پراکسی-اسیدها، آمین-N-اکسیدها یا حتی اکسیژن مولکولی در حضور یک احیا کننده را کاتالیز کنند. البته این کاتالیزورهای اولیه فعالیت نسبتاً ضعیف و پایداری پایینی داشتند و تحت شرایط اکسایش تخریب می-شدند. این تخریب معمولاً در ناحیه مزو^۲ حلقه تتراپیرول صورت می گیرد (شکل ۱-۲). این مسئله منجر به تلاش برای سنتز مشتقاتی از این متالوپورفیرینها شد که کارآمدتر و پایدارتر باشند.

۱- Groves

۲- Meso



شکل ۱-۲- حلقه تتراپیرول (پورفین)

۱-۴- تأثیر ساختار پورفیرینها بر پایداری آنها

عوامل الکترونی و فضایی پایداری و فعالیت متالوپورفیرینها را تحت تأثیر قرار می دهند. بنابراین مطالعات و تلاشهای زیادی برای تهیه متالوپورفیرینهایی که پایداری و کارایی بالایی دارند به عمل آمده است.

به طور کلی کاتالیزورهایی که در این محدوده سنتز شده اند به سه دسته اصلی طبقه بندی می شوند:

۱-۴-۱- کاتالیزورهای نسل اول

اولین پورفیرین سنتزی ۵ و ۱۰ و ۱۵ و ۲۰- تترا فنیل پورفیرین (TPP) است (شکل ۱-۳) که نسبت به بقیه مشتقات آن روش سنتزی آسانتری دارد (روش روتوند^۱) کمپلکسهای فلزی این لیگاند که بیشتر شامل آهن و منگنز بودند تهیه شدند [۷] و در واکنشهای اکسایشی با استفاده از یدوسیل بنزن و هیپوکلریت به عنوان دهنده اتم اکسیژن به کار رفتند [۸و۶]. معلوم شد این کاتالیزورها کارایی نسبتاً پایین و پایداری کمی دارند و فقط در حضور یک لیگاند محوری

۱- Rothemund

پنجم مانند ایمیدازول یا پیریدین اکسایش را کاتالیز می کنند، میونیر^۱ این کاتالیزورها را کاتالیزورهای نسل اول نامید [۹].

۱- ۴- ۲- کاتالیزورهای نسل دوم

حضور اتمهایی مانند هالوژنها یا گروههایی مانند متیل در موقعیت ۲ و ۶ حلقه فنیل پورفیرین سبب شد که کاتالیزورهای با کارایی و پایداری بالا ایجاد شود (شکل ۱-۳، ۲ تا ۹) که البته سنتز آنها براحتی کاتالیزورهای نسل اول نبود.

کمپلکسهای آهن و منگنز پورفیرین-۲ قادر به کاتالیز کردن اپوکسایش الفینهای مختلف با H_2O_2 و NaOCl به عنوان دهنده اکسیژن می باشند [۱۰-۱۳]. در این واکنشها بعد از کامل شدن واکنش ۹۵٪ پورفیرین باقی ماند و تخریب بسیار کم بود. پریرا^۲ دو اتم کلر را با اتمهای فلئور جایگزین کرد (Mn-۴) واکنش اپوکسایش در حضور H_2O_2 را بررسی کرد [۱۴]. مشخص شد این کاتالیزور هم کارایی بالایی دارد ولی پایداری آن خیلی پایین است و در پایان فقط ۱۵٪ پورفیرین باقی می ماند. همچنین مقایسه ای بین Mn-۲ و Mn-۵ انجام گرفت معلوم شد Mn-۲ بعد از ۱۰ دقیقه، ۱۰۰٪ سیس-سیکلو اکتان را به سیس-اپوکسی سیکلو اکتان تبدیل می کند ولی Mn-۵ بعد از ۶۰ دقیقه تنها ۵۲٪ تبدیل را انجام می دهد [۱۵] که به نظر می رسد اتمهای حجیم برم روی حلقه فنیل مانع از اتصال سوبسترا به مرکز فعال کاتالیزور می شوند [۱۶]. با Mn-۶ اپوکسایش سیس-سیکلو اکتان بخوبی انجام می گیرد اما بعد از یک ساعت فقط ۵۰٪ آن باقی می ماند [۱۷]. همچنین مونتاناری^۳ پایداری منگنز پورفیرینهای ۲، ۳، ۴، ۷ و ۸ را در حضور اکسید کننده NaOCl و $pH=10/5$ و پیریدین به عنوان لیگاند محوری مورد بررسی قرار داد و مشاهده کرد بعد از یک ساعت مقدار پورفیرین باقی مانده به ترتیب ۱۰۰، ۷۴، ۱۰۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۰۰ درصد

۱ -Meunier

۲-Periera

۳- Montanari