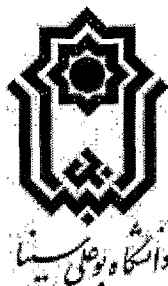


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی گرایش آلی

عنوان:

سنتز پورفیرین ها و بررسی خواص آنها

استاد راهنما:

۱۳۸۸/۱۱/۱۲

دکتر احمد خرم آبادی زاد

پژوهشگر:

فهمیه روستایی

کتابخانه مرکزی دانشگاه گیلان
تاسیس ۱۳۵۷

بهمن ۸۷

۱۳۱۴۳۵

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان نامه در مجلات، کنفرانس ها و یا سخنرانی ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا اساتید راهنمای پایان نامه و نام دانشجو با ذکر ماخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی آلی

عنوان:

سنتز پورفیرین ها و بررسی خواص آنها

استاد راهنما:

دکتر احمد خرم آبادی زاد

پژوهشگر:

فهیمة روستایی

۱۲ / ۱۱ / ۱۳۸۸

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- ۱- استاد راهنما: دکتر احمد خرم آبادی زاد (رئیس کمیته).....استادیار شیمی آلی
- ۲- استاد داور: پروفسور محمد علی زلفی گلاستاد شیمی آلی
- ۳- استاد داور: پروفسور داود حبیبی.....استاد شیمی آلی
- ۴- استاد داور: دکتر رامین قربانی واقعی.....دانشیار شیمی آلی

کرم



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

فهمیه روستایی در رشته شیمی (گرایش آلی)

با عنوان:

سنتز پورفیرین ها و بررسی خواص آنها

به ارزش ۸ واحد در روز چهارشنبه ۱۳۸۷/۱۱/۱۶ ساعت ۱۰ صبح در سالن آمفی تئاتر (۲) دانشکده

شیمی، با حضور دانشجویان و اعضای هیأت داوران برگزار گردید و با نمره.....۱۹/۷۷ و درجه.....

ارزیابی گردید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: دکتر احمد خرم آبادی زاد (رئیس کمیته).....استادیار شیمی آلی

۲- استاد داور: پروفسور محمد علی زلفی گل.....استاد شیمی آلی

۳- استاد داور: پروفسور داود حبیبی.....استاد شیمی آلی

۴- استاد داور: دکتر رامین قربانی واقعی.....دانشیار شیمی آلی

۵

سروردگارا!



به من آرامش، ده تا بپذیرم

آنچه را نمی توانم تغییر دهم.

دلیری ده تا تغییر دهم

آنچه را که می توانم تغییر دهم.

بیش ده تا تفاوت این دو را بدانم.

مراحم ده تا متوقع نباشم، دنیا و مردم آن مطابق میل من رفتار کنند.

خداوندا!

سپاس بی حد تو را آنچنان که تو را سزود و تو را راضی کند.

نیک می دانم که بیچ ندارم که به موجب آن سزاوار کرم تو گردم یا کاری نکرده ام که
احسانت بر من واجب گردد و هر چه هست همه فضل تو است.

ای معبود من دریغ مدار.

تقدیم به پدر و مادرم،

که محبت آنها مفهوم بی دریغ عشق است.

وجودشان سایه ایست بر فراز سر بلندیهای من

و تکیه گاهی است استوار در خط خط زندگیم.

با شکر از برادر و خواهران عزیزم به پاس همه همراهی ها، پشتیبانی ها و دگرگرمی هایشان.

تقدیر و تشکر:

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر فرخ آبادی که برگ برگ این پایان نامه حاصل راهنمایی‌ها، محبت‌ها و لطف‌های جبران ناپذیرش است، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از اساتید ارجمندم جناب آقای پروفسور زلفی گل، جناب آقای پروفسور میببی و جناب آقای دکتر قربانی که از مضردرسشان استفاده نموده و زحمت قرائت پایان نامه را نیز کشیده اند، تشکر می‌کنم.

از همکاری آقای زبرجدیان و خانم‌ها رنجبران و مدرکتیان و قائمی و همچنین از مسئولین ممتزم کتابخانه سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم در گروه تحقیقاتی دکتر فرخ آبادی خانم‌ها شیرینی، اسماعیلی نژاد، رضاییان، کلاهی و آقایان رضایی و آزاد منش کمال تشکر را دارم. همچنین از دوستان عزیزم محمدی، بیک محمد لو، زارع، سعادت، بیداد، میدری و همکلاسیهایم و دوستان عزیزم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی آلی، شیمی معدنی، شیمی تجزیه، شیمی فیزیک و شیمی کاربردی و تمامی دوستان و عزیزانی که در طول انجام این پایان نامه نسبت به بنده محبت داشته اند و ذکر نام تک تک آنها میسر نیست صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم. در نهایت سپاس از هر یاری دهنده ای که وسعت همراهی اش حتی به قدر لحظه ای مرا به سپاس ابدی موظف نمود.

نام خانوادگی: روستایی		نام: فهیمه
عنوان پایان نامه:		
سنتز پورفیرین ها و بررسی خواص آنها		
استاد راهنما: دکتر احمد خرم آبادی زاد		
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی	گرایش: آلی
دانشگاه بوعلی سینا	دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: ۸۷/۱۱/۱۶
تعداد صفحه: ۷۴		
واژه های کلیدی: پورفیرین، N -هیدروکسی فتالیمید		
<p>چکیده</p> <p>در این پروژه، برخی پورفیرین های متقارن از طریق تقطیر برگشتی آلدئید و پیروول در حضور هیدرو کلریک اسید غلیظ و NHPI در حلال دی متیل فرمامید تهیه شده اند. داده های NMR، ساختار ترکیب های به دست آمده را تایید می کند.</p> <p>پورفیرین ها از نظر بیوشیمیایی، پزشکی و سنتزی، ترکیب هایی به ترتیب مهم، سودمند و جالب هستند. پورفیرین ها رنگدانه های بنفش رنگ هستند آنها ترکیب هایی هستند شامل چهار حلقه پیروول که به وسیله چهار پل متین بین پیروولی تشکیل یک ماکروسیکل مزدوج بسته می دهند. آروماتیسیتته پورفیرین ها به خوبی به وسیله هر دو خاصیت شیمیایی و فیزیکی آنها ثابت شده است.</p> <p>ماکروسیکل پورفیرین و مشتقات آن آفوتر هستند، هم به عنوان اسید و هم به عنوان باز عمل می کنند. تترامر شدن پیروول ها، تراکم [۱+۳] و تراکم [۲+۲] روش های معمول سنتز آنها می باشند.</p> <p>یک روش ساده برای به دست آوردن پورفیرین های متقارن (مانند تترا آریل پورفیرین ها) واکنش تراکم پیروول با آلدئید ویژه در حضور کاتالیست اسید، و به دنبال آن اکسایش پورفیرینوژن بی رنگ می باشد. با وجود بازده های کم، سادگی نسبی این روش آن را برای تهیه مقادیر زیاد تترا آریل پورفیرین ها مناسب ساخته است.</p>		

فصل اول: تئوری و مروری بر پژوهش های انجام شده

مقدمه.....

بخش اول: معرفی پورفیرین ها و تاریخچه سنتز آنها

۱-۱ پورفیرین.....	۲
۱-۲ نامگذاری پورفیرین ها.....	۳
۱-۳ خواص پورفیرین ها.....	۱۱
۱-۳-۱ واکنش پذیری.....	۱۱
۱-۳-۲ طیف NMR پورفیرین ها.....	۱۸
۱-۳-۳ طیف UV- vis پورفیرین ها.....	۲۴
۱-۳-۴ خاصیت آمفوتری پورفیرین ها.....	۲۴
۱-۴ سنتز پورفیرین.....	۲۵
۱-۴-۱ سنتز پورفیرین ها از تترا مره شده.....	۲۶
۱-۴-۲ سنتز پورفیرین ها از دی پیرو متن ها.....	۲۷
۱-۴-۳ سنتز پورفیرین ها از تراکم دی پیرومتان ها.....	۲۹
۱-۴-۴ سنتز پورفیرین از حلقوی شدن ترکیبات زنجیری چهار پیرولی باز.....	۳۰
۱-۵ سه روش سنتزی معروف.....	۳۱
۱-۵-۱ روش روتمونند- مونتی در سنتز پورفیرین ها.....	۳۱
۱-۵-۲ روش آدلر- لونگو در سنتز پورفیرین ها.....	۳۲
۱-۵-۳ روش لیندسی در سنتز پورفیرین ها.....	۳۳
۱-۶ مروری بر پژوهش های انجام شده.....	۳۳
۱-۷ کاربرد پورفیرین ها.....	۴۱

بخش دوم: معرفی N- هیدروکسی فتالیمید

۱-۸ مقدمه ای بر اکسایش با اکسیژن بوسیله N- هیدروکسی فتالیمید.....	۴۴
۱-۹ NHPI یک معرف پر نقش در سنتز های آلی.....	۴۴
۱-۱۰ موارد استفاده از N- هیدروکسی فتالیمید.....	۴۷

فصل دوم: کارهای تجربی

۲-۱ اطلاعات عمومی دستگاه ها.....	۵۰
۲-۲ ورقه های TLC.....	۵۰
۲-۳ حلال ها، معرف ها و واکنش دهنده ها.....	۵۰
۲-۴ ستون کروماتوگرافی.....	۵۰

عنوان	صفحه
۲-۵ مواد مورد استفاده در این واکنش ها.....	۵۱
۲-۶ انتخاب شرایط واکنش.....	۵۱
۲-۷ روش تهیه N- هیدروکسی فتالیمید.....	۵۱
۲-۸ بهینه سازی شرایط واکنش با توجه به روش لیندسی و آدلر- لونگو.....	۵۲
۲-۹ عمومیت دادن روش انتخابی برای آلدئید های مختلف.....	۵۳
۲-۱۰-۱ تلاش برای سنتز پورفیرین از ۴-نیتروبنزآلدئید.....	۵۴
۲-۱۰-۲ تلاش برای سنتز پورفیرین از ۴- متوکسی بنزآلدئید.....	۵۴
۲-۱۱ سنتز مشتقات پورفیرین با استفاده از معرف N- هیدروکسی فتالیمید (NHPI) و اکسیژن هوا به عنوان اکسید کننده در شرایط تقطیر برگشتی.....	۵۵
۲-۱۱-۱ بهینه سازی زمان واکنش.....	۵۶
۲-۱۱-۲ بهینه سازی مقدار کاتالیست NHPI.....	۵۶
۲-۱۱-۴ جمع بندی شرایط بهینه برای ۴-متوکسی بنزآلدئید.....	۵۷

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳-۱ بررسی مکانیسم تشکیل پورفیرین.....	۶۰
۳-۱ بازده روش.....	۶۱
۳-۲ بررسی ترکیب ۲۰،۱۵،۱۰،۵- تترا فنیل پورفیرین سنتز شده (ترکیب A).....	۶۲
۳-۳ بررسی ترکیب ۲۰،۱۵،۵،۱۰- (۴-کلرو) تترا فنیل پورفیرین (ترکیب B).....	۶۲
۳-۴ بررسی ترکیب ۲۰،۱۵،۱۰،۵- (۴-متیل) تترا فنیل پورفیرین (ترکیب C).....	۶۲
۳-۵ بررسی ترکیب ۲۰،۱۵،۱۰،۵- (۴-متوکسی) تترا فنیل پورفیرین (ترکیب D).....	۶۳
۳-۶ بررسی ترکیب ۲۰،۱۵،۱۰،۵- (۲-کلرو) تترا فنیل پورفیرین (ترکیب E).....	۶۳
۳-۷ بررسی ترکیب ۱۰،۵،۱۵،۲۰- (۴-برمو) تترا فنیل پورفیرین (ترکیب F).....	۶۳
طیف ها.....	۶۵
منابع.....	۷۲

شکل ۱-۱.....	۴
شکل ۱-۲: نامگذاری فیشر.....	۵
شکل ۱-۳: دو پورفیرین شناخته شده که مطابق با سیستم نامگذاری فیشر نامگذاری شده اند.....	۵
شکل ۱-۴: سیستم شماره گذاری ایوپاک.....	۶
شکل ۱-۵: مزو پورفیرین IX و سیستم های نامگذاری مربوط.....	۷
شکل ۱-۶: شماره گذاری همه اتم ها در پورفیرین، و شماره گذاری یک زنجیر جانبی روی	
موقعیت ۸.....	۸
شکل ۱-۷: نامگذاری های مختلف برای دو پورفیرین وابسته.....	۹
شکل ۱-۸: دو نوع باکتريوکلرين.....	۱۰
شکل ۱-۹: توتومری فلورین با کلرین.....	۱۱
شکل ۱-۱۰ (الف) برمه شدن (ب) فرمیله شدن یک متالوپورفیرین.....	۱۲
شکل ۱-۱۱ (الف) برمه کردن باز آزاد پورفیرین (ب) کلره کردن $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{OEP}$ با $\text{CHCl}_3/\text{AlBr}_3$	۱۳
شکل ۱-۱۲: مزوکلره کردن اتیوپورفیرین I و OEP.....	۱۴
شکل ۱-۱۳: دوتره شدن پورفیرین ها.....	۱۵
شکل ۱-۱۴.....	۱۶
شکل ۱-۱۵: حمله کاربن و نایترن به Metallo-OEt.....	۱۷
شکل ۱-۱۶: یک اکسو فلورین و یک هیدروکسی پورفیرین.....	۱۸
شکل ۱-۱۷: مسیره های ۱۸ الکترون π که ما هیت آروماتیک سیستم حلقوی پورفیرین را می سازد.	
شکل ۱-۱۸.....	۱۹
شکل ۱-۱۹: احیا پورفیرین ها به تترا هیدرو پورفیرین ها.....	۲۲
شکل ۱-۲۰: ارتباط بین فلورین و کلرین.....	۲۳
شکل ۱-۲۱: پورفیرین های متقارن از تترامره شدن.....	۲۷
شکل ۱-۲۲.....	۲۸
شکل ۱-۲۳.....	۲۹
شکل ۱-۲۴.....	۳۰
شکل ۱-۲۵: سنتز TPP با استفاده از شرایط روتمونند.....	۳۲
شکل ۱-۲۶: سنتز TPP با استفاده از شرایط آدلر- لونگو.....	۳۲
شکل ۱-۲۷: سنتز TPP با استفاده از شرایط لیندسی.....	۳۳
شکل ۱-۲۸.....	۳۴
شکل ۱-۲۹.....	۳۵

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳۶.....	شکل ۱-۳۰.....
۳۷.....	شکل ۱-۳۱.....
۳۷.....	شکل ۱-۳۲.....
۳۸.....	شکل ۱-۳۳.....
۳۹.....	شکل ۱-۳۴.....
۳۹.....	شکل ۱-۳۵.....
۴۰.....	شکل ۱-۳۶.....
۴۰.....	شکل ۱-۳۷.....
۵۲.....	شکل ۲-۱.....
۶۱.....	شکل ۳-۱.....

فهرست جدول ها

صفحه

عنوان

۸.....	جدول ۱-۱.....
۵۳.....	جدول ۲-۱.....
۵۴.....	جدول ۲-۲.....
۵۶.....	جدول ۲-۳.....
۵۷.....	جدول ۲-۴.....
۵۷.....	جدول ۲-۵.....
۵۸.....	جدول ۲-۶.....

مقدمه

سنتز ترکیبات آلی می تواند ابزاری نیرومند برای به دست آوردن مولکول های مناسب بیولوژیکی باشد. طبیعت دامنه وسیعی از ترکیب ها را فراهم می آورد، اما خیلی از ترکیب ها فراوانی شان آنقدر کم است که استخراجشان از طبیعت به صرفه نیست.

سنتز ترکیب های آلی روش هایی را فراهم می آورد که در نهایت به تهیه مقدار زیادی از ترکیب ها می انجامد که ممکن است در طبیعت، به مقدار کم وجود داشته باشند. در نتیجه، سنتز بسیاری از این ترکیب ها که به طور طبیعی وجود دارند ابزار ارزشمندی است تا این ترکیب ها را در مقادیر زیاد، به دست آوریم.

در حالی که کاربرد بسیاری از سیستم های طبیعی در درمان بیماری ها به اثبات رسیده است، گاهی برخی از مشتقات نمونه های طبیعی مهمتر از انواعی است که توسط طبیعت فراهم شده اند.

پورفیرین ها، حلقه ای با ۲۰ اتم کربن و ۴ اتم نیتروژن می باشند؛ یعنی ماکروسیکلهایی هستند که فقط دارای اتم های کربن مزوی پل شده دارای هیبریداسیون sp^2 در چارچوب خود می باشند. ساختار آنها کاملا آروماتیک و شامل ۱۸ الکترون π است. آنها اندازه ای برای در برگرفتن تقریبا همه یون های فلزی دارند.

پورفیرین ها به طور طبیعی به وسیله مواد زنده سنتز می شوند. از بین ساختار های طبیعی معروف تری که اسکلت پورفیرین دارد، ویتامین B_{12} ، کلروفیل، اوروپورفیرین ها، کوپروپورفیرین ها و هم می باشند. در سیستم طبیعی ویتامین B_{12} چارچوبی از پورفیرین قرار دارد که به عنوان کورین معروف است. هم، تتراپیرولی شامل آهن است که برای زندگی لازم می باشد. آن به عنوان یک پروتئین میزبان در فرآیند های عظیم سلولی همچون انتقال اکسیژن (هموگلوبین)، دم زنی (سیتوکروم اکسیداز)، رفع مسمومیت (سیتوکروم P 450) و مرگ سلولی (سیتوکروم C) نقش دارد.

کلروفیل یکی از ساختار های توسعه یافته اسکلت پورفیرین است. این ساختار در همه گیاهان سبز وجود دارد. در این ساختار ، پورفیرین با منیزیم تشکیل کمپلکس می دهد که ترکیب کلیدی در فوتوسنتز است. هدف اصلی این کمپلکس منیزیم، جذب تابش خورشید است. جذب فوتون ها با الکترون های π در پیوند دوگانه مزدوج مولکول کلروفیل انجام می شود. در این پایان نامه یکی از سنتز های مهم در شیمی، یعنی سنتز پورفیرین ها بحث شده است:

- در فصل اول، ضمن معرفی پورفیرین ها، تاریخچه سنتز آنها مرور می شود.
- در فصل دوم، مواد و تجهیزات به کار رفته و سنتز پورفیرین ها شرح داده می شود.
- در فصل سوم، به بررسی مکانیسم واکنش و طیف ها پرداخته می شود.

فصل اول

تئوری و مروری بر پژوهش‌های انجام شده

بخش اول

معرفی پورنفرین ماوتاریچہ سسٹراہنا

۱-۱ پورفیرین

واژه پورفیرین^۱، ریشه در دنیای کلاسیک یونان باستان دارد. در آن روزگاران، واژه ”پورفیرین“ برای توصیف رنگ بنفش به کار برده می شد. بنابراین، این واژه بی درنگ ما را به یاد مشخصه بارز پورفیرین یعنی رنگ بنفش آن می اندازد. اهمیت رنگ بنفش حتی به پیش از یونان باستان برمی گردد: رخت های کشیش های صدر اول و سلطنتی را به رنگ بنفش در می آوردند، یعنی رنگ بنفش یاد آور بلند مرتبه بودن افراد بود. [۱]

پورفیرین ها از نظر بیوشیمیایی، پزشکی و سنتز، ترکیباتی به ترتیب مهم و سودمند و جالب هستند. پورفیرین هایی که در طبیعت وجود دارند، با شرکت در واکنش های بیوشیمیایی، نقش عمده ای در زندگی بازی می کنند. پورفیرین ها در طبیعت در فرآیند های مهم فوتوسنتزی مورد استفاده قرار می گیرند و پشتیبان انتقالات در سیستم های زنده می باشند. به همین دلیل این ترکیب ها به عنوان ”رنگدانه های زندگی“ توصیف شده اند. پورفیرین ها در گروه های مهمی مانند هم^۲ ها، کلروفیل، میوگلوبین ها، سیتوکروم ها، کاتالیزت ها، پروکسیدها و چند ترکیب مهم دیگر حضور دارند. [۲]

پورفیرین ها به خاطر اهمیت بیولوژیکی وسیع، خواص اسپکتروسکوپی، شیمیایی و فیزیکی جالبشان از حدود قرن ۱۹ دانشمندان زیادی از نواحی مختلف را جذب کرده اند. [۳] ماهیت آروماتیک پورفیرین ها، جایگاه داخلی کلیلت کننده و زنجیر کربنی خارجی مختلف روی آنها، امکان کشف واکنش های شیمیایی بی نظیر و جدید را به دانشمندان داده است. همچنین، پورفیرین ها و کمپلکس های فلزی آنها از نظر رشته های علمی مختلف مورد توجه اند که ناشی از خواص بیولوژیکی، شیمیایی و فیزیکی زیاد آنهاست.

1. Porphyrin
2. Heme