

## اختصارات

H <sub>2</sub> TPP	مزو-تترافنیل پورفیرین
H <sub>2</sub> T(2-CH <sub>3</sub> P)P	مزو-تتراکیس (۲-متیل فنیل) پورفیرین
H <sub>2</sub> T(2-ClP)P	مزو-تتراکیس (۲-کلرو فنیل) پورفیرین
H <sub>2</sub> T(4-OCH <sub>3</sub> P)P	مزو-تتراکیس (۴-متوکسی فنیل) پورفیرین
MnTPP(OAc)	مزو-تترافنیل پورفیریناتو منگنز (III) استات
MnT(4-OCH <sub>3</sub> P)P(OAc)	مزو-تتراکیس (۴-متوکسی فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات
MnT(2-CH <sub>3</sub> P)P(OAc)	مزو-تتراکیس (۲-متیل فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات
MnT(2-ClP)P(OAc)	مزو-تتراکیس (۲-کلرو فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات
FeTPP(Cl)	مزو-تترافنیل پورفیریناتو آهن (III) کلرید
FeT(4-OCH <sub>3</sub> P)P(Cl)	مزو-تتراکیس (۴-متوکسی فنیل) پورفیریناتو آهن (III) کلرید
FeT(2-CH <sub>3</sub> P)P(Cl)	مزو-تتراکیس (۲-متیل فنیل) پورفیریناتو آهن (III) کلرید
FeT(2-ClP)P(Cl)	مزو-تتراکیس (۲-کلرو فنیل) پورفیریناتو آهن (III) کلرید
MnTPFPP(OAc)	مزو-تتراکیس (پنتافلوروفنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات
TBA	تترا-n-بوتیل آمونیوم
NaIO <sub>4</sub>	سدیم پیریدات
PVP	پلی وینیل پیرولیدون
TFA	تری فلوئورو استیک اسید
TBAP	تترا-n-بوتیل آمونیوم پیریدات
PhIO	یدوسیل بنزن
ImH	ایمیدازول
m-CPBA	متا-کلرو پربنزیوئیک اسید
PhIO	یدوسیل بنزن
P-450	سیتوکروم P-450
SOD	سوپراکسید دیسموتاز
HOMO	بالا ترین اوربیتال مولکولی اشغال شده
LUMO	پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده

## چکیده:

در این تحقیق آهن پورفیرین‌های  $\text{FeT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{Cl})$ ،  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$ ،  $\text{FeT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  و منگنز پورفیرین‌های  $\text{MnT}(2\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ ،  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ ،  $\text{MnT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  و  $\text{FeTPP}(\text{Cl})$  در حضور بازهای محوری مختلف شامل  $\text{ImH}$ ،  $\text{F}^-$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{Br}^-$  و  $\text{OAc}^-$  جهت اکسایش استیرن،  $\alpha$ -متیل استیرن،  $\beta$ -متوکسی استیرن و  $\gamma$ -متیل استیرن با سدیم پریدات در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است. شرایط بهینه برای اکسایش آلکن‌های مختلف با پریدات در حضور  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  به قرار ذیل است: الف.  $\beta$ -متوکسی استیرن در حضور باز محوری  $\text{Br}^-$  و مدت زمان ۵ ساعت. ب.  $\alpha$ -متیل استیرن در حضور باز محوری  $\text{ImH}$  و مدت زمان ۵ ساعت. ج. استیرن در حضور باز محوری  $\text{Br}^-$  و مدت زمان ۹ ساعت. د.  $\beta$ -متیل استیرن در حضور باز محوری  $\text{Cl}^-$  و مدت زمان ۱۹ ساعت. واکنش اکسایش آلکن‌های مختلف در حضور  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  و کمک کاتالیزورهای  $\text{F}^-$  و  $\text{OAc}^-$  کم‌ترین میزان تبدیل را نشان می‌دهد که در زمان‌های طولانی به میزان تبدیل‌های بالا می‌رسد. بهترین کمک کاتالیزور برای واکنش اکسایش آلکن‌ها در حضور منگنز پورفیرین‌ها به جز  $\beta$ -متیل استیرن،  $\text{Br}^-$  می‌باشد. تاثیر نوع باز محوری در میزان تخریب  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در اکسایش آلکن‌های مختلف یکسان نیست و ترتیب میزان تخریب کاتالیزوری برای یک باز محوری خاص با واکنش‌پذیری آلکن‌ها هم‌خوانی دقیقی ندارد. در اکسایش کاتالیزوری  $\alpha$ -متیل استیرن با  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  وجود گروه متیل در مرکز واکنش باعث افزایش واکنش‌پذیری آن نسبت به استیرن شده است که این مشاهده می‌تواند به دلیل اثرات الکترون‌دهندگی متیل به پیوند دوگانه باشد. در اکسایش کاتالیزوری با  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  واکنش‌پذیری  $\beta$ -متیل استیرن در حضور بازهای محوری به مراتب کم‌تر از سایر آلکن‌هاست. به نظر می‌رسد که استخلاف متیل موقعیت پارا به نحوی باعث ممانعت از جهت‌گیری مناسب آلکن برای واکنش با گونه‌های اکسندۀ فعال شده است. بازهای محوری  $\text{ImH}$ ،  $\text{F}^-$  و  $\text{OAc}^-$  برخلاف  $\text{Cl}^-$  و  $\text{Br}^-$  می‌توانند محیط را قلیایی کرده و باعث ایجاد مقادیر قابل ملاحظه‌ای از  $\text{OH}^-$  شوند که خود می‌تواند به‌عنوان باز محوری به تشکیل دimer متالوپورفیرین‌ها کمک کند. از طرفی آنیون‌های  $\text{Br}^-$  و  $\text{Cl}^-$  که فاقد قدرت بازی هستند، به دلیل داشتن انرژی آب‌پوشی کم‌تر، فعالیت کمک کاتالیزوری بهتری نشان می‌دهند. افزایش نسبت مولی باز محوری به کاتالیزور می‌تواند باعث رقابت آن با اکسندۀ در اتصال به مرکز فلزی شده و کاهش

کارایی کاتالیزوری را به همراه دارد. تغییر در نسبت کمک کاتالیزور به کاتالیزور در مورد بازهای محوری مختلف و در حضور کمپلکس  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  بیشترین میزان افزایش را در اکسایش  $\alpha$ -متیل استیرین و کمترین میزان افزایش را در اکسایش ۴-متیل استیرین نشان می‌دهد. نسبت بهینه‌ی کاتالیزور به باز محوری برای هر کدام از کمک کاتالیزورها نسبت خاصی است که قابل تعمیم به سایر بازهای محوری نمی‌باشد. همچنین ترتیب فعالیت کمک کاتالیزوری بازهای محوری به دست آمده در محیط آبی با آنچه در فاز آلی (دی‌کلرومتان) گزارش شده است یکسان نیست که ظاهراً به دلیل آپوشی این بازها در محیط آبی است. نسبت اکسنده به سوبسترا یک تاثیر دوگانه بر میزان پیشرفت واکنش دارد. به عبارت دیگر افزایش غلظت  $\text{IO}_4^-$  از طرفی باعث افزایش سرعت واکنش اکسایش و از طرف دیگر باعث افزایش سرعت واکنش تخریب می‌شود. نسبت بهینه‌ی اکسنده به سوبسترا در مورد استیرین،  $\alpha$ -متیل استیرین و ۴-متوکسی استیرین در حضور بازهای محوری مختلف ۲ به ۱ است ولی در اکسایش ۴-متیل استیرین گاهی مشاهده می‌شود که نسبت بهینه‌ی اکسنده به آلکن ۳ به ۱ است. با توجه به واکنش‌پذیری کم‌تر این آلکن در مقایسه با سایر آلکن‌ها این مشاهده دور از انتظار نیست. فعالیت کاتالیزوری نسبی منگنز پورفیرین‌ها در اکسایش آلکن‌های مختلف متفاوت است و کارایی بالای یک کاتالیزور در اکسایش یک آلکن خاص ضرورتاً به معنای بهتر بودن این کاتالیزور در اکسایش سایر آلکن‌ها نیست. در اکسایش آلکن‌های در حضور منگنز پورفیرین‌ها و باز محوری  $\text{Cl}^-$  انتظار می‌رفت که  $\text{MnT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  به دلیل داشتن گروه‌های دارای الکترون‌دهندگی ضعیف‌تر و ازدحام فضایی بیشتر در در موقعیت مزو پایداری اکسایشی بالاتری نسبت به دو منگنز پورفیرین دیگر داشته باشند که چنین ترتیبی الزاماً رعایت نمی‌شود. می‌توان گفت که نحوه توزیع دانسیته‌ی الکترونی در موقعیت‌های مزو، آلفا و بتای این منگنز پورفیرین‌ها در غیاب اطلاعات  $^{13}\text{C NMR}$  و اطلاعات منتج از مطالعات محاسباتی قابل پیش بینی نیست.

استفاده از منگنز پورفیرین‌ها و باز محوری مناسب و همچنین نسبت بهینه از باز محوری امکان اکسایش کامل آلکن‌ها در زمان‌های کمتر از ۳ ساعت فراهم می‌کند. نتایج اکسایش  $\alpha$ -متیل استیرین با  $\text{NaIO}_4$  توسط  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در حضور بازهای محوری مختلف نشان می‌دهد که تنها پس از زمان‌های بیشتر از ۳۰ ساعت میزان تبدیل به حدود ۹۰٪ می‌رسد. در حضور باز محوری  $\text{Br}^-$  و در اکسایش  $\alpha$ -متیل استیرین با  $\text{NaIO}_4$  کمپلکس  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  بالاترین کارایی کاتالیزوری را نشان می‌دهد. فعالیت کمک کاتالیزوری بیشتر  $\text{Br}^-$  نسبت به  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{F}^-$  و  $\text{OAc}^-$  با فقدان خاصیت بازی در این بازها هم‌خوانی دارد ولی با فعالیت بیشتر  $\text{ImH}$  نسبت به  $\text{Br}^-$

تناسب ندارد. به نظر می‌رسد که باز محوری نیتروژن‌دار فعالیت کمک‌کاتالیزوری بیشتری در مورد آهن پورفیرین‌ها داشته باشد. بررسی اثر مقدار باز محوری برای اکسایش  $\alpha$ -متیل‌استیرن توسط آهن پورفیرین‌ها نشان می‌دهد که مشکل مربوط به کم بودن فعالیت کمک‌کاتالیزوری بازهای محوری آنیونی در اکسایش  $\alpha$ -متیل‌استیرن در زمان‌های کوتاه (۳ ساعت) با تغییر نسبت باز محوری به کاتالیزور قابل اصلاح نیست. سرعت پایین واکنش جانشینی بازهای محوری آنیونی و ImH با آب متصل به  $Fe^{III}$  در آهن پورفیرین‌ها می‌تواند عامل نیاز به زمان‌های طولانی جهت تشکیل گونه‌ی فعال کاتالیزوری پریداتو باشد. افزایش نسبت باز محوری به متالوپورفیرین در مورد  $FeT(4-OCH_3P)P(Cl)$  تقریباً هیچ تاثیری در اکسایش  $\alpha$ -متیل‌استیرن در زمان‌های کوتاه ندارد. مقایسه‌ی فعالیت کاتالیزوری  $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$  و  $FeT(4-OCH_3P)P(Cl)$  در اکسایش  $\alpha$ -متیل‌استیرن در شرایط بهینه از لحاظ نسبت کمک‌کاتالیزور به متالوپورفیرین‌ها مشخص می‌کند که همواره  $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$  فعالیت کاتالیزوری خیلی بیشتری نسبت به  $FeT(4-OCH_3P)P(Cl)$  دارد. همچنین تنها ImH در هر دو مورد آهن و منگنز پورفیرین‌ها کارایی کمک‌کاتالیزوری بالایی دارد. میزان تخریب اکسایشی  $FeT(4-OCH_3P)P(Cl)$  در حضور بازهای محوری مختلف معمولاً کم‌تر از  $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$  است. ظاهراً الکترون‌گاتیوی بالاتر آهن نسبت به منگنز باعث کاهش دانسیته الکترونی روی موقعیت‌های مختلف آهن پورفیرین نسبت به منگنز پورفیرین و تخریب کم‌تر آن شده است. در بررسی کاتالیزوری آهن پورفیرین‌ها برای اکسایش آلکن‌ها در حضور نسبت بهینه از بازهای محوری مختلف مشاهده می‌شود که در حضور باز محوری  $Cl^-$  کمپلکس  $FeT(2-CIP)P(Cl)$  و در حضور ImH کمپلکس  $FeT(2-CH_3P)P(Cl)$  برای همه‌ی آلکن‌های مورد استفاده کارایی کاتالیزوری بالاتری نسبت به سایر متالوپورفیرین‌ها دارد. انتظار می‌رفت که  $FeT(2-CH_3P)P(Cl)$  که از لحاظ ازدحام در موقعیت مزو نیز بسیار شبیه  $FeT(2-CIP)P(Cl)$  است، فعالیت کاتالیزوری مشابهی با  $FeT(2-CIP)P(Cl)$  داشته باشد که این‌طور نیست. به نظر می‌رسد که قواعد معمول در تعیین فعالیت کاتالیزوری با تغییر شرایط و حتی باز محوری به راحتی قابل تغییر باشد. واکنش‌پذیری  $\alpha$ -متیل‌استیرن در حضور آهن پورفیرین‌ها کم‌تر از سه آلکن دیگر است، درحالی‌که در مورد منگنز پورفیرین‌ها  $\alpha$ -متیل‌استیرن از لحاظ واکنش‌پذیری با ۴-متوکسی‌استیرن رقابت می‌کند. وجود باز محوری در فعالیت کاتالیزوری آهن پورفیرین‌ها در آب یک نقش کلیدی ایفا می‌کند درحالی‌که در واکنش‌های انجام شده در فاز آلی ( $CH_2Cl_2$ ) چنین وابستگی شدیدی مشاهده نشده است. افزایش دما باعث افزایش میزان تبدیل و میزان تخریب شده است به طوری که  $F^-$  که یکی از ضعیف‌ترین

بازهای محوری بوده است نیز با افزایش دما تبدیل اکسایش  $\alpha$ -متیل استیرن را به میزان ۱۰ برابر افزایش داده است. برای رسیدن به بیشترین میزان تبدیل در دمای بالاتر مقادیر بالاتری از باز محوری مورد نیاز است. افزایش دما فعالیت کمک کاتالیزوری بازهای محوری مختلف را به هم نزدیک کرده است. به این معنی که بخشی از سینتیک واکنش توسط دما تامین شده است و وابستگی واکنش به نوع باز محوری کم تر شده است. استفاده از پلی وینیل- پیرولیدون (PVP) در اکسایش کاتالیزوری همه ی آلکن ها در حضور آهن پورفیرین ها با کمک به حلالیت بیشتر آلکن و متالوپورفیرین در محیط آبی باعث افزایش میزان تبدیل شده است.

# فهرست

صفحه	فهرست مطالب
	فصل اول
۱.....	مقدمه.....
۱.....	۱-۱ پورفیرین‌ها.....
۲.....	۱-۱-۱ ساختار مولکولی پورفیرین‌ها.....
۴.....	۱-۱-۲ خصلت آروماتیکی پورفیرین‌ها.....
۵.....	۱-۱-۳ شبه پورفیرین‌های زیستی.....
۸.....	۱-۱-۴ کاربرد پورفیرین‌ها.....
۱۰.....	۲-۱ سنتز پورفیرین‌ها.....
۱۳.....	۲-۲-۱ سنتز به روش تراکم [۲+۲].....
۱۴.....	۳-۱ متالوپورفیرین‌ها.....
۱۵.....	۱-۳-۱ سنتز متالوپورفیرین‌ها.....
۱۶.....	۴-۱ بررسی خصوصیات طیفی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها.....
۱۶.....	۱-۴-۱ طیف‌بینی الکترونی.....
۱۶.....	۱-۱-۴-۱ طیف‌بینی الکترونی پورفیرین‌ها.....
۱۹.....	۲-۱-۴-۱ طیف‌بینی الکترونی متالوپورفیرین‌ها.....
۲۰.....	۱-۴-۱-۳ الگوی چهاراوربیتالی گوترمن برای توجیه تفسیر طیف UV-Vis پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها.....
۲۵.....	۲-۴-۱ طیف‌بینی رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR).....
۲۶.....	۱-۲-۴-۱ طیف $^1\text{H}$ NMR پورفیرین‌های آزاد.....
۲۹.....	۲-۲-۴-۱ طیف‌بینی $^1\text{H}$ NMR متالوپورفیرین‌ها.....
۳۰.....	۳-۴-۱ طیف بینی مادون قرمز (IR) پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها.....
۳۱.....	۵-۱ سیتوکروم.....

- ۳۲.....P-450 سیتوکروم ۱-۵-۱
- ۳۵.....P-450 مطالعه‌ی مکانیسم آنزیم سیتوکروم ۲-۵-۱
- ۳۷.....۶-۱ مطالعه‌ی متالوپورفیرین‌ها
- ۳۷.....۱-۶-۱ اکسایش کاتالیزوری توسط متالوپورفیرین‌ها
- ۳۹.....۲-۶-۱ عوامل موثر بر فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرین‌ها
- ۳۹.....۱-۲-۶-۱ نوع اکسنده
- ۴۰.....۲-۲-۶-۱ اثر حلال
- ۴۰.....۳-۲-۶-۱ اثر استخلاف
- ۴۱.....۲-۴-۶-۱ نوع فلز مرکزی
- ۴۲.....۵-۲-۶-۱ اثر لیگاندهای محوری
- ۴۳.....۶-۲-۶-۱ اثر بازهای نیتروژن دهنده
- ۴۴.....۷-۱ واکنش‌های اکسایش با متالوپورفیرین‌ها
- ۴۴.....۱-۷-۱ آهن پورفیرین‌ها
- ۴۸.....۱-۱-۷-۱ اثر لیگاندهای محوری آنیونی بر تشکیل حدواسط‌های فعال پورفیرین اکسوآهن (IV)
- ۵۰.....۲-۷-۱ منگنز پورفیرین‌ها
- ۵۲.....۸-۱ اکسایش اولفین‌ها در آب با استفاده از متالوپورفیرین‌ها
- ۵۴.....۹-۱ طبقه‌بندی کاتالیزورها
- ۵۴.....۱-۹-۱ کاتالیزورهای همگن
- ۵۴.....۲-۹-۱ کاتالیزورهای ناهمگن
- ۵۴.....۳-۹-۱ کاتالیزورهای بین‌فازی
- ۵۵.....۱۰-۱ مروری بر شیمی سبز

۵۵	۱-۱۰-۱ بنیادهای شیمی سبز
۵۶	۱۱-۱ اهداف تحقیق
<b>فصل دوم</b>	
۵۸	بخش تجربی
۵۸	۲-۱ مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده
۵۸	۱-۱-۲ مواد شیمیایی
۵۹	۲-۱-۲ مشخصات دستگاهی
۵۹	۲,۲ روش‌های تهیه، خالص‌سازی و شناسایی پورفیرین‌های مورد استفاده
۵۹	۱-۲-۲ تهیهی مزو-تترافنیل پورفیرین، $H_2TPP$ (شکل ۱-۲)
۶۴	۲-۲-۲ تهیهی مزو-تتراکس (۴-متوکسی فنیل) پورفیرین، $H_2T(4-OCH_3P)P$ (شکل ۶-۲)
	۳-۲-۲ تهیهی مزو-تتراکس (۲-کلرو فنیل) پورفیرین، $H_2T(2-CIP)P$ و مزو-تتراکس (۲-متیل فنیل) پورفیرین،
۶۸	$H_2T(2-CH_3P)P$ (شکل ۱۱-۲)
۷۶	۳-۲ روش‌های تهیه و شناسایی کمپلکس‌های فلزی پورفیرین‌های استفاده شده
۷۶	۱-۳-۲ روش‌های تهیه و شناسایی منگنز پورفیرین‌های استفاده شده
۷۶	۱-۱-۳-۲ تهیهی مزو-تترافنیل پورفیریناتو منگنز (III) استات، $MnTPP(OAc)$
۷۷	۲-۱-۳-۲ تهیهی مزو-تتراکس (۴-متوکسی فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات، $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$
	۳-۱-۳-۲ تهیهی مزو-تتراکس (۲-کلرو فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات، $MnT(2-CIP)P(OAc)$ و مزو-تتراکس (۲-متیل فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات، $MnT(2-CH_3P)P(OAc)$
۷۸	
۸۰	۲-۳-۲ روش‌های تهیه و شناسایی آهن پورفیرین‌های استفاده شده
۸۰	۱-۲-۳-۲ تهیهی مزو-تترافنیل پورفیریناتو آهن (III) کلرید، $FeTPPCl$
۸۱	۲-۲-۳-۲ تهیهی مزو-تتراکس (۴-متوکسی فنیل) پورفیریناتو آهن (III) کلرید، $FeT(4-OCH_3P)PCl$
	۳-۲-۳-۲ تهیهی مزو-تتراکس (۲-کلرو فنیل) پورفیریناتو آهن (III) کلرات، $FeT(2-CIP)PCl$ و مزو-تتراکس (۲-متیل فنیل) پورفیریناتو آهن (III) کلرات، $FeT(2-CH_3P)PCl$
۸۲	



- ۴-۲ تعویض آنیونی متالوپورفیرین‌های تهیه شده ..... ۸۳
- ۵-۲ روش کلی واکنش اکسایش آلکن‌ها توسط اکسنده‌ی پریدات در حضور متالوپورفیرین‌های مختلف در حلال آب ..... ۸۵
- فصل سوم
- بحث و نتیجه‌گیری ..... ۸۷
- ۱-۳ بررسی کلی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌های مورد استفاده ..... ۸۷
- ۲-۳ واکنش‌های اکسایش با کاتالیزورهای متالوپورفیرینی در محیط آب ..... ۹۰
- ۱-۲-۳ مطالعه‌ی واکنش‌های اکسایش آلکن‌ها در حضور منگنز پورفیرین‌ها ..... ۹۱
- ۱-۱-۲-۳ بررسی اثر زمان در واکنش‌های اکسایشی با منگنز پورفیرین‌ها ..... ۹۱
- ۲-۱-۲-۳ بررسی اثر مقدار باز محوری ..... ۱۰۰
- ۳-۱-۲-۳ بررسی اثر اکسنده روی فعالیت کاتالیزوری و تخریب کاتالیزوری آلکن‌های مختلف با استفاده از کمپلکس  $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$  ..... ۱۱۱
- ۴-۱-۲-۳ فعالیت کاتالیزوری منگنز پورفیرین‌های دیگر شامل  $MnT(2-CH_3P)P(OAc)$ ،  $MnT(2-CIP)P(OAc)$ ،  $MnTPP(OAc)$ ، و مقایسه با  $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$  در اکسایش آلکن‌ها ..... ۱۱۷
- ۲-۲-۳ مطالعه‌ی واکنش‌های اکسایش آلکن‌ها توسط  $NaIO_4$  در حضور آهن پورفیرین‌ها ..... ۱۲۹
- ۱-۲-۲-۳ بررسی اثر زمان در واکنش‌های اکسایش آهن پورفیرین‌ها ..... ۱۳۰
- ۲-۲-۲-۳ بررسی اثر مقدار باز محوری برای اکسایش  $\alpha$ -متیل‌استیرن توسط  $FeT(4-OCH_3P)P(Cl)$  و مقایسه با  $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$  ..... ۱۳۲
- ۳-۲-۲-۳ بررسی کاتالیزوری آهن پورفیرین‌ها شامل  $FeT(2-CH_3P)P(Cl)$ ،  $FeT(2-CIP)P(Cl)$ ،  $FeTPP(Cl)$  و  $FeT(4-OCH_3P)P(Cl)$  در اکسایش آلکن‌ها در حضور نسبت بهینه از بازهای محوری ..... ۱۳۶
- ۴-۲-۲-۳ بررسی اثر دما در میزان اکسایش  $\alpha$ -متیل‌استیرن توسط  $FeT(4-OCH_3P)P(Cl)$  با تغییر مقدار باز محوری و بررسی تخریب اکسایشی در دمای بالاتر از دمای محیط ..... ۱۴۴
- ۵-۲-۲-۳ بررسی اثر سورفکتانت در میزان اکسایش آلکن‌های مختلف توسط  $FeT(4-OCH_3P)P(Cl)$  ..... ۱۴۶
- نتیجه‌گیری ..... ۱۴۹

مراجع..... ۱۵۴

فهرست شکل‌ها..... صفحه

## فصل اول

- شکل ۱-۱ ساختارهای پیشنهادی برای پورفیرین توسط فیشر (a)، ویلستاتر (b) و کاستر (c)..... ۲
- شکل ۲-۱ اسکلت ساختاری پورفیرین و موقعیت‌های مختلف آن..... ۳
- شکل ۳-۱ الگوی پیوند  $\pi$  در مولکول پورفیرین..... ۴
- شکل ۴-۱ پروتوپورفیرین به‌عنوان یک شبه‌پورفیرین زیستی..... ۵
- شکل ۵-۱ برخی از پورفیرین‌های مهم به لحاظ بیولوژیکی و تاریخی..... ۷
- شکل ۶-۱ مکانیسم عمل فوتودینامیک‌درمانی..... ۹
- شکل ۷-۱ سنتز  $H_2TPP$  با استفاده از شرایط واکنش روتمند..... ۱۰
- شکل ۸-۱ سنتز  $H_2TPP$  با استفاده از شرایط واکنش آدلر..... ۱۱
- شکل ۹-۱ سنتز پورفیرین‌های دارای استخلاف در موقعیت مزو با استفاده از شرایط واکنش لیندسی..... ۱۲
- شکل ۱۰-۱ سنتز پورفیرین‌های غیرمقارن با استفاده از واکنش  $[2+2]$  مک‌دونالد..... ۱۴
- شکل ۱۱-۱ واکنش تشکیل متالوپورفیرین..... ۱۵
- شکل ۱۲-۱ (a) طیف جذبی الکترونی پورفیرین‌ها، (b) بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی نوارهای Q..... ۱۷
- شکل ۱۳-۱ نمایش ساده از ترازهای انرژی در مولکول پورفیرین..... ۱۷
- شکل ۱۴-۱ نوارهای Q در طیف‌های الکترونی برای انواع پورفیرین..... ۱۸
- شکل ۱۵-۱ طیف جذب الکترونی متالوپورفیرین‌ها..... ۱۹
- شکل ۱۶-۱ ساختار اسکلت پورفیرین..... ۲۰
- شکل ۱۷-۱ نمایش برهم‌کنش آرایشی بین سطوح انرژی برانگیخته در پورفیرین‌ها..... ۲۱
- شکل ۱۸-۱ نمایش توزیع دانسیته الکترونی اوربیتال‌های پورفیرین با استفاده از الگوی گوترمن..... ۲۲
- شکل ۱۹-۱ شمای کلی جهش‌های الکترونی در پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها بر اساس الگوی چهار اوربیتالی گوترمن..... ۲۳
- شکل ۲۰-۱ جریان ماکرو حلقه‌ی پورفیرین و حلقه‌های جانبی پیرول..... ۲۵

- شکل ۱-۲۱ ساختار آنزیم سیتوکروم P-450 که از طریق سیستمین به پروتئین متصل است ..... ۳۳
- شکل ۱-۲۲ واکنش‌های اکسایش کاتالیز شده توسط آنزیم‌های سیتوکروم P-450 ..... ۳۴
- شکل ۱-۲۳ چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-450 ..... ۳۶
- شکل ۱-۲۴ نمونه‌های ساختاری سه نسل از کمپلکس‌های متالوپورفیرین ..... ۳۹
- شکل ۱-۲۵ کمپلکس‌های مزو-تتراآریل‌پورفیرین‌های منگنز استفاده شده توسط مهاجر و همکاران ..... ۴۳
- شکل ۱-۲۶ مکانیسم واکنش هیدروکسیل‌دار کردن آلکان‌ها در حضور پورفیرین‌های آهن و منگنز (اکسندهی PhIO) ..... ۴۵
- شکل ۱-۲۷ ارتباط بین ماهیت الکترونی متالوپورفیرین‌ها و فعالیت کاتالیزوری ..... ۴۶
- شکل ۱-۲۸ ساختار کمپلکس رادیکال کاتیون مزو-تتراکیس(مزیل)پورفیرین آهن (IV)-اکسو ..... ۴۷
- شکل ۱-۲۹ مسیرهای پیشنهادی (a) ناجور، (b) جور در اکسایش کاتالیزوری توسط پورفیرین‌های آهن ..... ۴۸
- شکل ۱-۳۰ اثر لیگاند‌های محوری آنیونی بر تشکیل حدواسط‌های فعال پورفیرین اکسو آهن (IV) ..... ۴۹
- شکل ۱-۳۱ ساختار کمپلکس مزو-تتراکیس(۱-متیل-۴-پیریدینومیل)پورفیرینا تومنگنز (V)-اکسو ..... ۵۰
- شکل ۱-۳۲ گونه‌های حدواسط محتمل در فرآیند اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها در حضور منگنز پورفیرین‌ها ..... ۵۱
- شکل ۱-۳۳ چرخه پیشنهادی برای اکسایش هوازی آلکن‌ها در آب توسط متالوپورفیرین رودیوم (III) ..... ۵۳

## فصل دوم

- شکل ۲-۱ مزو-تترافنیل‌پورفیرین،  $H_2TPP$  ..... ۶۰
- شکل ۲-۲ (a) طیف UV-Vis گونه‌ی  $H_2TPP$  در دی‌کلرومتان، (b) بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی نوارهای Q در طیف الکترونی ..... ۶۰
- شکل ۲-۳ طیف UV-Vis گونه‌ی  $H_4TPP(CF_3COO)_2$  در دی‌کلرومتان ..... ۶۱
- شکل ۲-۴ طیف  $^1H$  NMR گونه‌ی  $H_2TPP$  در  $CDCl_3$  ..... ۶۲
- شکل ۲-۵ بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی NH پیرولی و ناحیه‌ی آروماتیک در طیف  $^1H$  NMR گونه‌ی  $H_2TPP$  در  $CDCl_3$  ..... ۶۳
- شکل ۲-۶ مزو-تتراکیس(۴-متوکسی فنیل)پورفیرین،  $H_2T(4-OCH_3P)P$  ..... ۶۴
- شکل ۲-۷ (a) طیف UV-Vis گونه‌ی  $H_2T(4-OCH_3P)P$  در دی‌کلرومتان، (b) بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی نوارهای Q در طیف الکترونی ..... ۶۵

- شکل ۸-۲ طیف UV-Vis گونه‌ی  $H_4T(4-OCH_3P)P(CF_3COO)_2$  در دی‌کلرومتان..... ۶۵
- شکل ۹-۲ طیف  $^1H$  NMR گونه‌ی  $H_2T(4-OCH_3P)P$  در  $CDCl_3$ ..... ۶۶
- شکل ۱۰-۲ بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی NH پیرولی و ناحیه‌ی آروماتیک در طیف  $^1H$  NMR گونه‌ی  $H_2T(4-OCH_3P)P$  در  $CDCl_3$ ..... ۶۷
- شکل ۱۱-۲ مزو-تتراکیس (۲-کلروفنیل)پورفیرین،  $H_2T(2-CIP)P$ ،  $R_2$ : مزو-تتراکیس (۲-متیل‌فنیل)پورفیرین،  $H_2T(2-CH_3P)P$ ..... ۶۸
- شکل ۱۲-۲ (a) طیف UV-Vis گونه‌ی  $H_2T(2-CIP)P$  در  $CH_2Cl_2$ ، (b) بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی نوارهای Q در طیف الکترونی..... ۶۹
- شکل ۱۳-۲ طیف UV-Vis گونه‌ی  $H_4T(2-CIP)P(CF_3COO)_2$  در  $CH_2Cl_2$ ..... ۶۹
- شکل ۱۴-۲ طیف  $^1H$  NMR گونه‌ی  $H_2T(2-CIP)P$  در  $CDCl_3$ ..... ۷۰
- شکل ۱۵-۲ بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی آروماتیک در طیف  $^1H$  NMR گونه‌ی  $H_2T(2-CIP)P$  در  $CDCl_3$ ..... ۷۱
- شکل ۱۶-۲ (a) طیف UV-Vis گونه‌ی  $H_2T(2-CH_3P)P$  در  $CH_2Cl_2$ ، (b) بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی نوارهای Q در طیف الکترونی..... ۷۲
- شکل ۱۷-۲ طیف UV-Vis گونه‌ی  $H_4T(2-CH_3P)P(CF_3COO)_2$  در دی‌کلرومتان..... ۷۳
- شکل ۱۸-۲ طیف  $^1H$  NMR گونه‌ی  $H_2T(2-MeP)P$  در  $CDCl_3$ ..... ۷۴
- شکل ۱۹-۲ بزرگ‌نمایی ناحیه‌ی آروماتیک در طیف  $^1H$  NMR گونه‌ی  $H_2T(2-MeP)P$  در  $CDCl_3$ ..... ۷۵
- شکل ۲۰-۲ طیف UV-Vis گونه‌ی  $MnTPP(OAc)$  در دی‌کلرومتان..... ۷۷
- شکل ۲۱-۲ طیف UV-Vis گونه‌ی  $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$  در دی‌کلرومتان..... ۷۸
- شکل ۲۲-۲ طیف UV-Vis گونه‌ی  $MnT(2-Cl)P(OAc)$  در  $CH_2Cl_2$ ..... ۷۹
- شکل ۲۳-۲ طیف UV-Vis گونه‌ی  $MnT(2-CH_3)P(OAc)$  در  $CH_2Cl_2$ ..... ۷۹
- شکل ۲۴-۲ طیف UV-Vis ترکیب  $FeTPPCl$  در  $CH_2Cl_2$ ..... ۸۰
- شکل ۲۵-۲ طیف UV-Vis ترکیب  $FeT(4-OCH_3P)PCl$  در  $CH_2Cl_2$ ..... ۸۱
- شکل ۲۶-۲ طیف UV-Vis ترکیب  $FeT(2-CIP)PCl$  در  $CH_2Cl_2$ ..... ۸۲
- شکل ۲۷-۲ طیف UV-Vis ترکیب  $FeT(2-CH_3)PCl$  در  $CH_2Cl_2$ ..... ۸۳
- شکل ۲۸-۲ شمای کلی از محصولات واکنش اکسایش آلکن‌ها با پریدات در آب..... ۸۵

## فصل سوم

- شکل ۳-۱ مزو-تتراآریل پورفیرین‌ها و کمپلکس‌های آهن و منگنز مورد استفاده در این تحقیق..... ۸۷
- شکل ۳-۲ وضعیت اوربیتال‌های d فلز پس از اتصال باز محوری ..... ۸۹
- شکل ۳-۳ جهت گیری آلکن برای واکنش با گونه اکسنده فعال ..... ۹۹
- شکل ۳-۴ سه مورد از نقش‌های نقش‌های باز محوری ایمیدازول در محیط واکنش اکسایشی..... ۱۰۰
- شکل ۳-۵ پایدار کردن گونه‌ی اکسنده فعال توسط ایمیدازول به‌عنوان یکی از نقش‌های پیشنهادی..... ۱۰۱
- شکل ۳-۶ پلی‌وینیل‌پیرولیدون به‌عنوان سورفکتانت..... ۱۴۸

فهرست جدول‌ها..... صفحه

## فصل اول

- جدول ۱-۱ جابجایی‌های شیمیایی مربوط به پروتون‌های فرم باز آزاد برخی از تتراآریل پورفیرین‌ها ..... ۲۷

## فصل دوم

- جدول ۱-۲ فهرست مواد شیمیایی به کار رفته در این تحقیق..... ۵۸
- جدول ۲-۲ طول موج ماکسیمم ( $\lambda_{max}$ ) برای آهن پورفیرین‌ها با آنیون‌های مقابل مختلف در حلال  $CH_2Cl_2$ ..... ۸۴
- جدول ۲-۳ طول موج ماکسیمم ( $\lambda_{max}$ ) برای منگنز پورفیرین‌ها با آنیون‌های مقابل مختلف در حلال  $CH_2Cl_2$ ..... ۸۴
- جدول ۲-۴ شرایط بهینه‌ی ستون کروماتوگرافی گازی..... ۸۶

## فصل سوم

- جدول ۳-۱ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $MnT(4-OCH_3P)P(OAc)$  در حضور باز محوری  $Br^-$  ..... ۹۲

- جدول ۲-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور باز محوری  $\text{Cl}^-$  ..... ۹۳
- جدول ۳-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور باز محوری  $\text{F}^-$  ..... ۹۴
- جدول ۴-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور باز محوری  $\text{OAc}^-$  ..... ۹۵
- جدول ۵-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور باز محوری  $\text{ImH}$  ..... ۹۶
- جدول ۶-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور بازهای محوری مختلف ..... ۹۷
- جدول ۷-۳ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور بازهای محوری مختلف ..... ۱۰۹
- جدول ۸-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  نسبت به اکسنده در حضور مقادیر بهینه از باز محوری  $\text{Cl}^-$  در زمان‌های ۳ ساعت ..... ۱۱۲
- جدول ۹-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  نسبت به اکسنده در حضور مقادیر بهینه از باز محوری  $\text{Br}^-$  در زمان‌های ۳ ساعت ..... ۱۱۳
- جدول ۱۰-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  نسبت به اکسنده در حضور مقدار بهینه از باز محوری  $\text{F}^-$  در زمان‌های ۳ ساعت ..... ۱۱۴
- جدول ۱۱-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  نسبت به اکسنده در حضور مقادیر بهینه از باز محوری  $\text{OAc}^-$  در زمان‌های ۳ ساعت ..... ۱۱۵
- جدول ۱۲-۳ تغییرات بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  نسبت به اکسنده در حضور مقادیر بهینه از باز محوری  $\text{ImH}$  در زمان‌های ۳ ساعت ..... ۱۱۶
- جدول ۱۳-۳ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{MnT}(2\text{-CIP})\text{P}(\text{OAc})$ ،  $\text{MnT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ ،  $\text{MnTPP}(\text{OAc})$  و  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  $\text{Br}^-$  ..... ۱۱۷

- جدول ۳-۱۴ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{MnT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{OAc})$ ،  
 $\text{MnT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ ،  $\text{MnTTPP}(\text{OAc})$  و  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  $\text{Cl}^-$   
 ۱۲۰.....
- جدول ۳-۱۵ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{MnT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{OAc})$ ،  
 $\text{MnT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ ،  $\text{MnTTPP}(\text{OAc})$  و  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  $\text{F}^-$   
 ۱۲۴.....
- جدول ۳-۱۶ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{MnT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{OAc})$ ،  
 $\text{MnT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ ،  $\text{MnTTPP}(\text{OAc})$  و  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  $\text{OAc}^-$   
 ۱۲۵.....
- جدول ۳-۱۷ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{MnT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{OAc})$ ،  
 $\text{MnT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ ،  $\text{MnTTPP}(\text{OAc})$  و  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  
 ۱۲۷..... ImH
- جدول ۳-۱۸ اثر زمان بر تغییرات بازده محصولات اکسایشی  $\alpha$ -متیل‌استیرن در اکسایش توسط  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$   
 ۱۳۱.....
- جدول ۳-۱۹ میزان بازده  $\alpha$ -متیل‌استیرن در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  و  
 $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در حضور نسبت بهینه بازهای محوری و مقایسه‌ی تخریب دو کاتالیزور.....  
 ۱۳۵.....
- جدول ۳-۲۰ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{FeT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{Cl})$ ،  
 $\text{FeT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$ ،  $\text{FeTTPP}(\text{Cl})$  و  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  $\text{Cl}^-$ .....  
 ۱۳۷.....
- جدول ۳-۲۱ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{FeT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{Cl})$ ،  
 $\text{FeT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$ ،  $\text{FeTTPP}(\text{Cl})$  و  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری ImH.....  
 ۱۳۹.....
- جدول ۳-۲۲ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{FeT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{Cl})$ ،  
 $\text{FeT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$ ،  $\text{FeTTPP}(\text{Cl})$  و  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  $\text{Br}^-$ .....  
 ۱۴۲.....
- جدول ۳-۲۳ بازده محصولات اکسایشی آلکن‌ها در بهترین نسبت اکسایشی توسط  $\text{FeT}(2\text{-ClP})\text{P}(\text{Cl})$ ،  
 $\text{FeT}(2\text{-CH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$ ،  $\text{FeTTPP}(\text{Cl})$  و  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  $\text{F}^-$ .....  
 ۱۴۳.....

جدول ۳-۲۴ مقایسه‌ی میزان بازده  $\alpha$ -متیل استیرین توسط  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در حضور نسبت بهینه‌ی بازهای محوری و مقایسه‌ی تخریب کاتالیزور در دمای محیط و دمای ۵۰ درجه سانتیگراد ..... ۱۴۵

جدول ۳-۲۵ اثر افزایش سورفکتانت در میزان اکسایش آلکن‌های مختلف توسط  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در حضور نسبت بهینه از باز محوری  $\text{Cl}^-$  ..... ۱۴۷

فهرست نمودارها..... صفحه

## فصل سوم

نمودار ۳-۱ اثر افزایش مقادیر لیگاند محوری  $\text{Br}^-$  روی فعالیت کاتالیزوری آلکن‌های مختلف با استفاده از کمپلکس  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  ..... ۱۰۴

نمودار ۳-۲ اثر افزایش مقادیر لیگاند محوری  $\text{F}^-$  روی فعالیت کاتالیزوری آلکن‌های مختلف با استفاده از کمپلکس  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  ..... ۱۰۵

نمودار ۳-۳ اثر افزایش مقادیر لیگاند محوری  $\text{Cl}^-$  روی فعالیت کاتالیزوری آلکن‌های مختلف با استفاده از کمپلکس  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  ..... ۱۰۶

نمودار ۳-۴ اثر افزایش مقادیر لیگاند محوری  $\text{OAc}^-$  روی فعالیت کاتالیزوری آلکن‌های مختلف با استفاده از کمپلکس  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  ..... ۱۰۷

نمودار ۳-۵ اثر افزایش مقادیر لیگاند محوری  $\text{ImH}$  روی فعالیت کاتالیزوری آلکن‌های مختلف با استفاده از کمپلکس  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  ..... ۱۰۸

نمودار ۳-۶ تغییرات بازده محصولات اکسایشی  $\alpha$ -متیل استیرین در اکسایش توسط  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  ..... ۱۳۳

نمودار ۳-۷ تغییرات بازده محصولات اکسایشی  $\alpha$ -متیل استیرین در اکسایش توسط  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  ..... ۱۳۴

نمودار ۳-۸ تغییرات بازده محصولات اکسایشی  $\alpha$ -متیل استیرین در اکسایش توسط  $\text{FeT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{Cl})$  در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد..... ۱۴۵



# فصل اول

## مقدمه

### ۱-۱ پورفیرین‌ها

پورفیرین که از واژه یونانی Porphyrina به معنی ارغوانی<sup>۱</sup> گرفته شده است، متشکل از یک اسکلت ۲۰ کربنی است که توسط پل‌های جانبی متین<sup>۲</sup>، چهار حلقه پیرول را بهم متصل می‌نماید [۱]. اولین پورفیرین-ها از میوگلوبین<sup>۳</sup> جداسازی شدند و با توجه به خواص فیزیکی جالبی که از خود نشان می‌دادند، از اوایل قرن ۱۹ به شدت مورد مطالعه قرار گرفتند. این ترکیبات صریحاً در ساختار کلروفیل<sup>۴</sup>، هموگلوبین<sup>۵</sup>، سیتوکروم<sup>۶</sup> و بسیاری از آنزیم‌های طبیعی<sup>۷</sup> وجود دارند و نقش عمده‌ای در فرآیندهای حیاتی مثل فتوسنتز<sup>۸</sup>، تنفس جانداران، حمل و نقل مولکول‌های گاز و داروها و بیوسنتز آنزیمی دارند. از این رو این ترکیبات به عنوان مدل‌هایی برای مطالعه‌ی فرآیندهای اکسایش-کاهش، انتقال اکسیژن مولکولی، مطالعه‌ی

---

<sup>1</sup> purple

<sup>2</sup> methine bridge

<sup>3</sup> myoglobin

<sup>4</sup> chlorophyll

<sup>5</sup> hemoglobin

<sup>6</sup> cytochrome

<sup>7</sup> natural enzyme

<sup>8</sup> photosynthesis

واکنش‌های کاتالیز شده توسط آنزیم‌های منواکسیژناز<sup>۱</sup> خانواده سیتوکروم P450 به کار می‌روند. اولین مقاله در مورد سنتز پورفیرین در سال ۱۸۶۷ توسط تودیکوم<sup>۲</sup> گزارش شد [۲]. به دنبال جداسازی نخستین پورفیرین‌ها از میوگلوبین، مطالعات وسیعی به منظور شناسایی جزئیات ساختاری پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها طی روش پراش اشعه‌ی ایکس<sup>۳</sup> صورت گرفت [۳]، تا این‌که در سال ۱۹۶۲ پروتز<sup>۴</sup> و کندریو<sup>۵</sup> با تعیین ساختار هموگلوبین و میوگلوبین با روش بلورشناسی اشعه‌ی ایکس موفق به دریافت جایزه نوبل شدند.

### ۱-۱-۱ ساختار مولکولی پورفیرین‌ها

در تعیین ساختار پورفیرین‌ها، فیشر<sup>۶</sup> ساختارهای حلقوی هشت عضوی که توسط پل‌های وینیلی بهم متصل شده‌اند را مطرح کرد (a) [۴]. سپس ویلستاتر<sup>۷</sup> ساختارهای تترا پیریل اتیلنی<sup>۸</sup> را برای پورفیرین‌ها پیشنهاد داد (b) [۵]. در سال ۱۹۱۲ کاستر<sup>۹</sup> ساختار تترا پیرولی<sup>۱۰</sup> (c) را برای پورفیرین پیشنهاد داد [۶]. فیشر تصور می‌کرد که چنین حلقه‌ی بزرگی ناپایدار است. اما بعدها در سال ۱۹۲۱ با سنتز اتیوپورفیرین III<sup>۱۱</sup>، اکتامتیل پورفیرین<sup>۱۲</sup> و پروتوپورفیرین<sup>۱۳</sup> در سال ۱۹۲۹ ساختار پیشنهادی کاستر در سال ۱۹۱۲ را پذیرفت. در شکل ۱-۱ ساختارهای پیشنهادی برای پورفیرین توسط فیشر، ویلستاتر و کاستر آورده شده است.

---

<sup>1</sup> monooxygenase

<sup>2</sup> Thudichum

<sup>3</sup> X-Ray Diffraction

<sup>4</sup> Protez

<sup>3</sup> Kendrio

<sup>6</sup> Fischer

<sup>7</sup> Willstatter

<sup>8</sup> tetrapyrrole

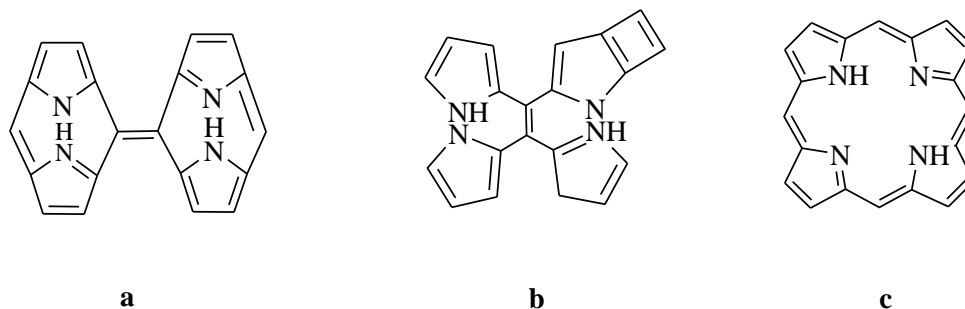
<sup>9</sup> Kuster

<sup>10</sup> tetrapyrrole

<sup>11</sup> etioporphyrin

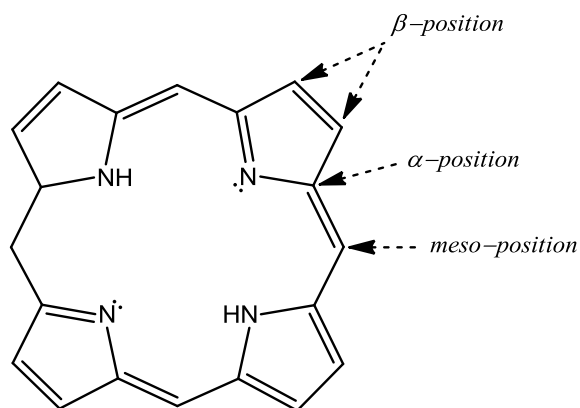
<sup>12</sup> octamethylporphyrin

<sup>13</sup> protoporphyrin



شکل ۱-۱ ساختارهای پیشنهادی برای پورفیرین توسط فیشر (a)، ویلستاتر (b) و کاستر (c)

پورفیرینی که فاقد استخلاف جانبی باشد، پورفین<sup>۱</sup> نامیده می‌شود. می‌توان با قرار دادن استخلاف‌هایی که از نظر ویژگی‌های الکترون‌دهندگی یا الکترون‌گیرندگی و ممانعت فضایی متفاوت باشند، روی موقعیت‌های مزو<sup>۲</sup> و بتای<sup>۳</sup> حلقه‌ی پورفین، به پورفیرین‌های مختلف با خواص الکترونی و فضایی متفاوت دست پیدا کرد. موقعیت‌های مزو و بتا در شکل ۱-۲ نشان داده شده است [۷].



شکل ۱-۲ اسکلت ساختاری پورفین و موقعیت‌های مختلف آن

<sup>1</sup> porphine

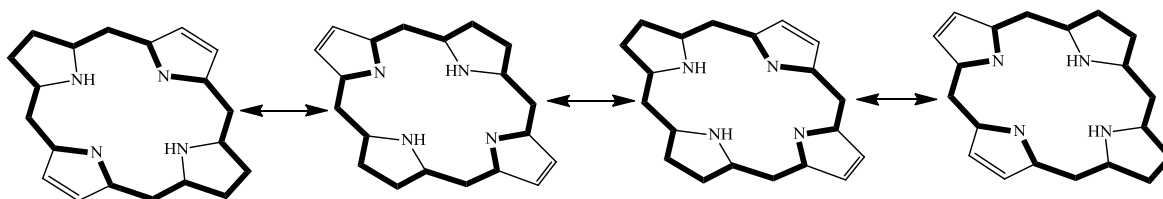
<sup>2</sup> meso-positions

<sup>3</sup> beta-positions

پورفیرین‌های دارای استخلاف در موقعیت مزو در طبیعت یافت نمی‌شوند، اما کاربردهای فراوانی به عنوان مدل‌های شبه‌زیستی<sup>۱</sup> دارند. چراکه پورفیرین‌هایی با این نوع استخلاف به سبب سهولت سنتز رایج-ترند و می‌توان از آلدئیدهای متنوعی برای نشان دادن استخلاف‌های مختلف و دست‌کاری آنها برای طراحی و سنتز پورفیرین‌های مختلف استفاده کرد. استخلاف‌های موقعیت مزو می‌تواند شامل آریل‌ها، آلکیل‌ها، و گروه‌های هتروسیکل باشد که اثرات الکترونی و فضایی هرکدام می‌تواند خواص پورفیرین‌ها را تغییر دهد.

### ۲-۱-۱ خصلت آروماتیکی پورفیرین‌ها

پورفیرین‌ها لیگاند‌های حلقوی چهار دندانه‌ای با ۲۲ الکترون  $\pi$  هستند که ۱۸ الکترون آن در یک سیستم  $\pi$  مزدوج<sup>۲</sup> و غیرمستقر شرکت می‌کنند. این ماکروسیکل‌ها با تبعیت کامل از قاعده  $(4n+2)$  الکترونی هوکل<sup>۳</sup> و داشتن انرژی رزونانس بالا (۱۶ تا ۲۵ کیلوژول بر مول)، در حالت پایه<sup>۴</sup>، برانگیخته نوری<sup>۵</sup> و همچنین در حالت‌های آنیون-رادیکالی و کاتیون-رادیکالی خود از پایداری خوبی دارند [۸]. در شکل ۳-۱ الگوی پیوندی سیستم  $\pi$  مولکول پورفیرین و عدم استقرار الکترونی آن واضح است.



شکل ۳-۱. الگوی پیوند  $\pi$  در مولکول پورفیرین

<sup>۱</sup> biomimetic models

<sup>۲</sup> conjugated

<sup>۳</sup> Huckel

<sup>۴</sup> ground state

<sup>۵</sup> excited state