

| | | | |
|---|--|--------------------|--|
| نام خانوادگی: کیخائی | | نام: مژگان | |
| عنوان پایان نامه: | | | |
| 1. سنتز و شناسایی کمپلکس بیس (5-4-آمینوفنیل)-10،15،20- تری فنیل پورفیریناتو نیکل (II) دی ان دی اکسیم | | | |
| 2. بررسی تئوری و محاسبه اتم در مولکول برهمکنش های بین مولکولی در کلاستر های ایزوسیانیک اسید - اوزون و فولمینیک اسید - اوزون | | | |
| استاد راهنما: عابدین زبردستی | | | |
| درجه تحصیلی: دکترای تخصصی | | رشته: شیمی | |
| گرایش: شیمی معدنی | | گرایش: شیمی معدنی | |
| محل تحصیل (دانشگاه): دانشگاه لرستان | | دانشکده: علوم پایه | |
| تاریخ فارغ التحصیلی: 1388/11/27 | | تعداد صفحه: 125 | |
| کلید واژه ها: | | | |
| فارسی: پورفیرین، دی کلرو گلی اکسیم، پیوند هیدروژنی، برهمکنش های غیر کووالانسی، اوزون، فولمینیک اسید، ایزوسیانیک اسید | | | |
| انگلیسی: Porphyrin, Dichloroglyoxime, Hydrogen bond, Non covalent reactions, Ozone, Fulminic acid | | | |

چکیده:

در بخش اول این پروژه ابتدا از واکنش لیگاند 5-(4 آمینوفنیل)-10،15،20- تری فنیل پورفیرین با فلز نیکل کمپلکس 5-(4 آمینو فنیل)،10،15،20- تری فنیل پورفیریناتو نیکل به دست آمد. محصول به دست آمده با روش های دستگاهی IR، UV-vis مورد شناسایی قرار گرفت.

در ادامه محصول به دست آمده با لیگاند دی کلرو گلی اکسیم در حلال DMF با نسبت 2:1 وارد واکنش شد در نتیجه این واکنش گروه آمینو در پورفیرین از طریق نیتروژن آمینی خود جانشین اتم های کلر دی کلرو گلی اکسیم شده و کمپلکس بیس (5- (4- آمینو فنیل) -10،15،20- تری فنیل پورفیریناتو نیکل (II)) دی ان دی اکسیم حاصل شد. محصول به دست آمده با روش های دستگاهی IR، UV-vis و $^1\text{H-NMR}$ مورد شناسایی قرار گرفت.

در بخش دوم این پروژه برهمکنش های بین مولکولی بین مولکول های HNCO ، O_3 و HCNO با O_3 در فاز گازی در سطح های محاسباتی B3LYP و MP2 با مجموعه پایه $6-311++\text{G(d,p)}$ مورد مطالعه قرار گرفتند. در این بررسی هفت ایزومر برای کمپلکس $\text{HNCO}\dots\text{O}_3$ و شش ایزومر برای کمپلکس $\text{HCNO}\dots\text{O}_3$ پیش بینی شد. در این بخش برهمکنش های هیدروژنی و برهمکنش های واندروالسی مورد بررسی قرار گرفتند. در کلاسترهایی که برهمکنش بین دو اتم الکترونگاتیو وجود دارد پایداری کمتری نسبت به کلاسترهایی که دارای پیوند های هیدروژنی می باشند مشاهده شده است. همچنین بررسی دانسیته الکترونی با استفاده از تئوری AIM نشان می دهد که هر چقدر فاصله بین اتمی کوتاه تر باشد دانسیته الکترونی، لاپلاسیان و همچنین دانسیته انرژی کل نیز بیشتر می شود. همچنین محاسبات فرکانس بر روی این ساختارها انجام گرفت. که این بررسی نشان می دهد با کوتاه شدن طول پیوند فرکانس کششی پیوند افزایش یافته است.

1-1- پورفیرین

پورفیرین (که از کلمه یونانی¹ به معنای ارغوانی می آید) شامل یک حلقه شانزده اتمی و دارای چهار نیتروژن با 22 الکترون π می باشد که هیجده الکترون آن در یک سیستم π مزدوج و غیر مستقر شرکت می کنند شکل (1-1). اندازه حفره پورفیرین ها به صورتی است که تقریباً با تمام یون های فلزی پیوند می دهند [1].

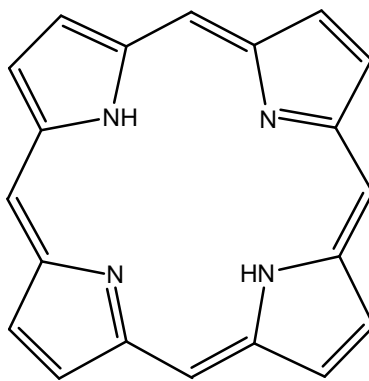


شکل (1-1): ساختار پورفیرین

¹-Purple

اندازه این حفره در حلقه پورفیرین ها برای قرار دادن یون فلزات سری اول واسطه ایده ال است. ساختار پورفیرینی نسبتا صلب است و این صلب بودن بعلت عدم استقرار الکترون های π می باشد قرار گرفتن گروه های استخلافی مختلف الکترون دهنده و الکترون کشنده در موقعیت مزو پورفیرین می تواند اوربیتالهای مولکولی غیر مستقر را تحت تاثیر قرار دهد و به این ترتیب باعث تغییر خواص آن شود [2-6].

برای مثال پروتئین های هم² (که حاوی آهن پورفیرین) می باشند نقش های زیادی از جمله ذخیره و حمل اکسیژن (میوگلوبین و هموگلوبین)، انتقال الکترون (سیتوکرومهای b و c) فعالسازی اکسیژن (سیتوکروم P₄₅₀ و سیتوکروم اکسیداز) را برعهده دارند از ماکروسیکل های مشابه پورفیرین ها می توان کلروفیل (دارای یون مرکزی منیزیم)، فنوفیتین (که در سنتز گیاه نقش داشته و بدون یون فلزی می باشد) و ویتامین B₁₂ (دارای یون مرکزی کبالت) را نام برد [1]. در واقع می توان گفت پورفیرین ها ساختار تترا پیرولی حلقوی دارند که در آن چهار حلقه پیرول از طریق کربن آلفای خود با پلهای متن³ بهم پیوسته اند ساده ترین نوع پورفیرین را پورفین می نامند که در آن موقعیت های مزو فاقد استخلاف می باشند شکل (2-1) ساختار پورفین را نشان می دهد [7].

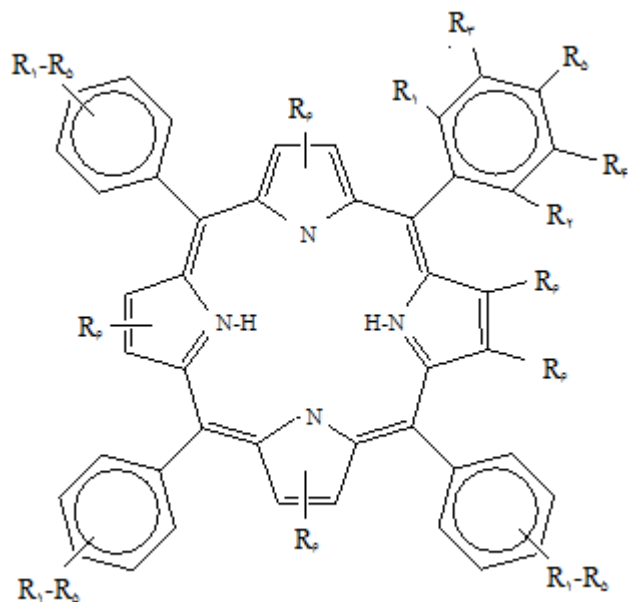


شکل (2-1) ساختار پورفین

² Heme

³ Methene

پورفین های استخلافی را پورفیرین می نامند پورفیرین ها را بر حسب موقعیت گروه استخلافی به سه دسته نسل اول ،دوم ،سوم طبقه بندی می کنند شکل (3-1). پورفیرین های استخلافی، با تغییر R از هیدروژن به گروه های استخلافی پورفیرین های نسل اول تا سوم را ایجاد می کنند [8].



شکل (3-1): ساختار پورفیرین استخلافی

پورفیرین ها می توانند دو اتم هیدروژن به پذیرند و فرم دی اسید (+2) تشکیل دهند و یا دو پروتون از دست بدهند و به آنیون (-2) تبدیل شوند . فرم دی آنیون می تواند با یونهای فلزی کمپلکس شود و کمپلکس های متالوپورفیرین را ایجاد کند [7].

امروزه ترکیبات کوئوردیناسیون طبیعی و سنتزی مختلفی با کاربردهای گوناگون در زمینه سیستم های زیستی و صنعتی شناخته شده اند ، که نقش بسیار مهمی در زندگی روزمره ما ایفا می کنند از برخی کاربردهای این ترکیبات تا امروز می توان به استفاده در تولید مواد غذایی و فناوری های نوین مانند فناوری نانو اشاره کرد.

در شیمی کوئوردیناسیون بر روی تعداد کمی از لیگاند های ماکروسیکل پورفیرین بررسی های دقیق انجام شده است [1]. هر چند کمپلکس های فلزی مختلفی از پورفیرین های طبیعی و سنتزی مورد بررسی قرار گرفته اند [9] این کار منجر به شناسایی ترکیباتی شده است که با سیستم های بیولوژیکی ارتباط داشته [10] و به عنوان کاتالیزور در تبدیلهای شیمیایی استفاده می شوند [11] و همچنین ترکیبات مناسبی برای استفاده در شیمی مواد می-باشند [12].

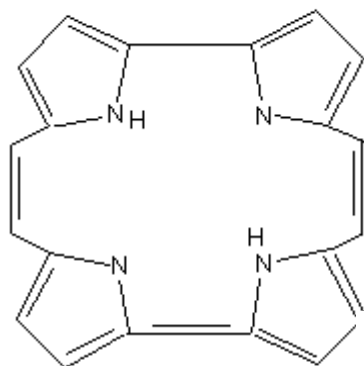
در حالیکه شیمی عناصر واسطه و اصلی پورفیرین های معمولی بخوبی بررسی شده است [9] ولی شیمی ماکروسیکل های تترا پیرولی، نیاز به بررسی های بیشتری دارد. گزارشهای اخیر شیمی آلی حاکی از سنتز و شناسایی گونه های تترا پیرولی آروماتیک جدید می باشد [13-14] این تترا پیرولهای آروماتیک شامل ایزومرهای پورفیرین بوده که در آن چهارچوب C₂₀ N₄ حلقه ماکروسیکل نوآرایی یافته و آنالوگ های مختلفی از پورفیرین ها با اسکلت گسترش یافته و یا کوچک شده یا نیتروژن جایگزین شده بوسیله عناصر دیگر را بوجود آورده است. ایزومرهای پورفیرین شکل (1-4) شامل ماکروسیکل هایی مانند پورفین⁴، همی پورفین⁵ و کورفین⁶ می باشد (شکل 1-4، ب-د) [15] که در آنها کربن مزو برای تشکیل ماکروسیکل های جدید نوآرایی می یابد.

آنالوگ های پورفیرین تنوع بیشتری دارند محدوده وسیعی از ماکروسیکل هایی مانند کورول⁷ (شکل 1-4، ه) [16-23] تا سیستمهای گسترش یافته مانند هومو پورفیرین ها⁸ (شکل 1-4، و) [24] و همچنین ماکروسیکل های هترواتم دار مانند تیا پورفیرین ها⁹ [25-28] و اکسا پورفیرین ها¹⁰ (شکل 1-4، ز) [29-31] را شامل می شوند.

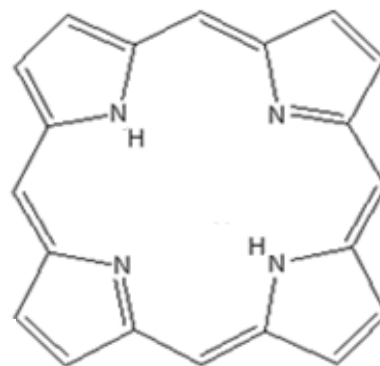
⁴ Porphycene, ⁵ Hemi porphycene ⁶ Corphycene

⁷ Corrole, ⁸ Homo porphyrins, ⁹ Thia porphyrins

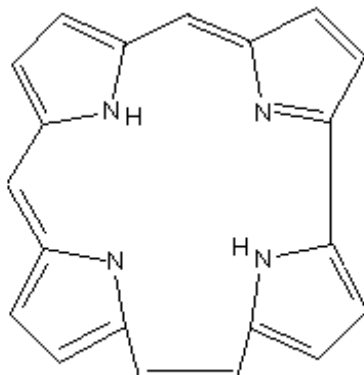
¹⁰ Oxa porphyrins



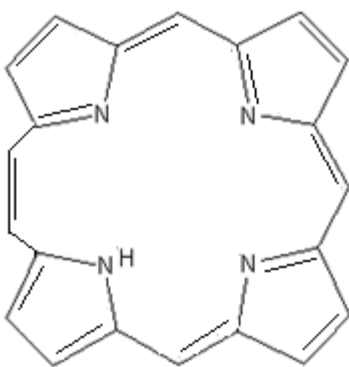
ج



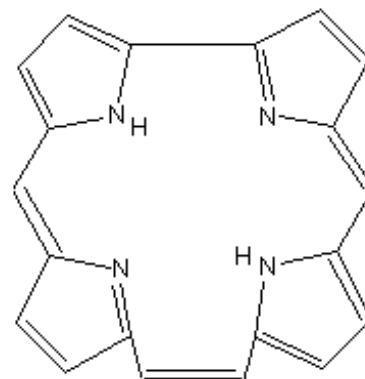
الف



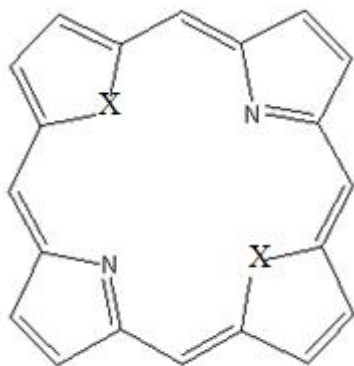
ج



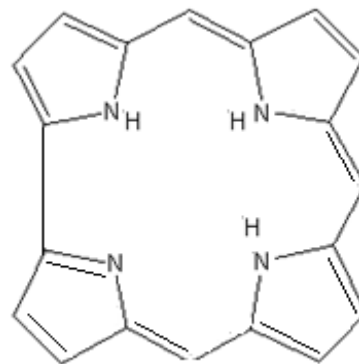
د



د



ز



ه

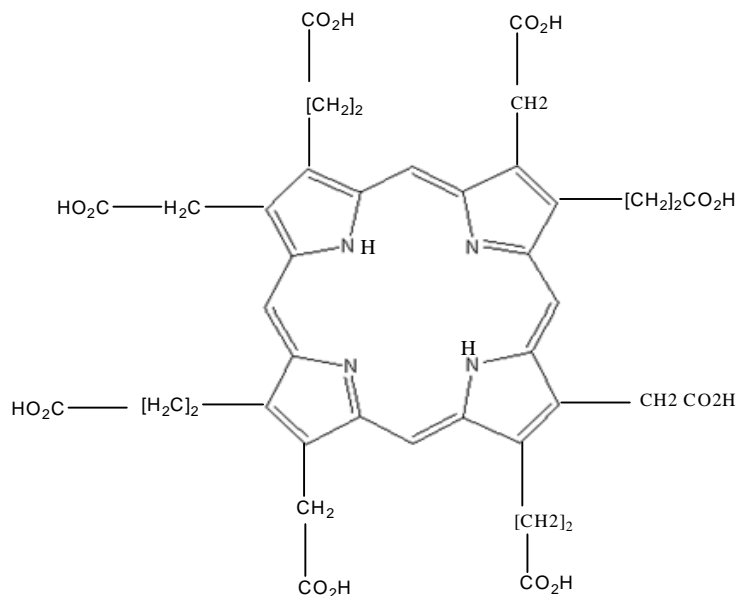
شکل (4-1) ساختار انواع ایزومرها

و آنالوگ های پورفیرین ، الف:پورفیرین، ب:پورفینسن، ج:همی پورفینسن، د:کورفینسن، ه:کوروبول،

و:هوموپورفیرین، ز:تیاپورفیرین (X=S) ، ز:اکسا پورفیرین (X=O)

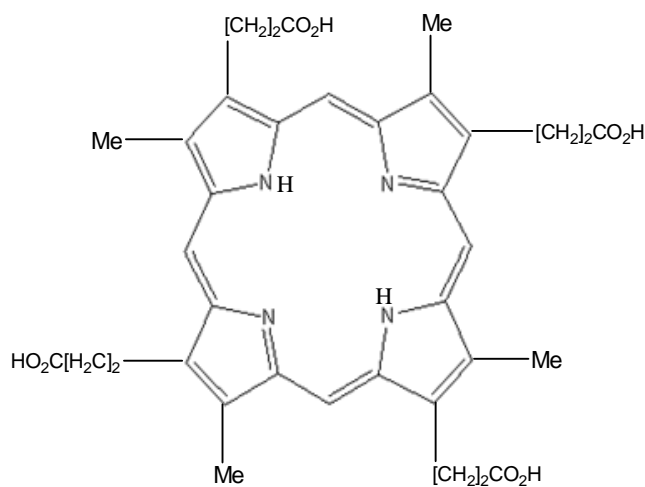
پورفیرین ها با توجه به طبیعت زنجیره جانبی شان با یکدیگر متفاوتند برای مثال :

یوروپورفیرین ها¹¹ که در آن گروه پیرول دارای زنجیره جانبی استات و پروپیونات می باشد شکل (1-5، الف).



شکل (1-5، الف) یوروپورفیرین

کوپروپورفیرین ها¹² که در آنها گروه پیرول دارای گروه متیل و پروپیونات می باشد شکل (1-5، ب).



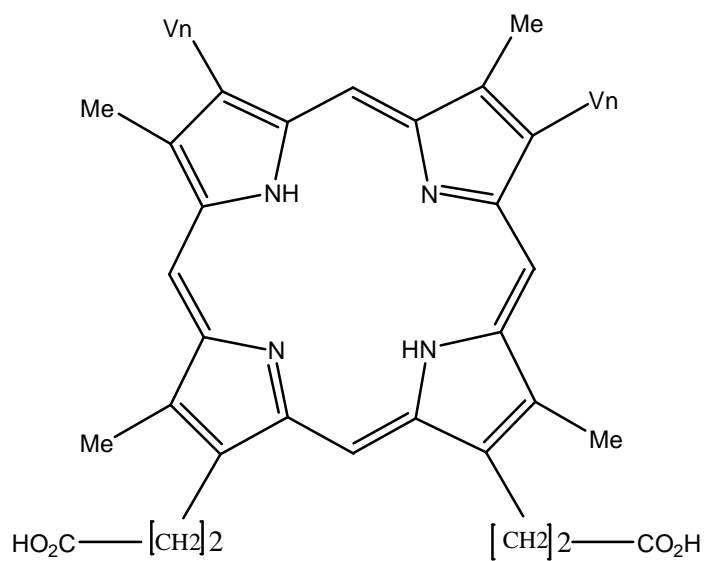
شکل (1-5، ب): کوپروپورفیرین

پروتوپورفیرین ها¹³ : هر یک از دو حلقه پیرول دارای یک زنجیره متیل و پروپیونات می باشد، هر کدام از دو

حلقه پیرول دیگر یک زنجیره جانبی متیل و وینیل دارد شکل (1-6، الف).

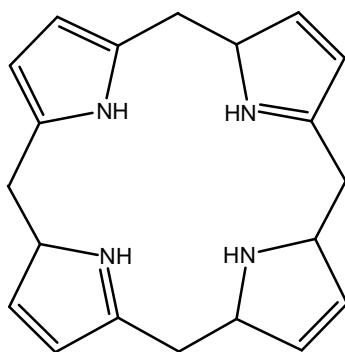
¹¹ Uroporphyrins

¹² Coporphyrins



شکل (6-1، الف): پروتوپورفیرین ها

پورفیرینوژن ها¹⁴: پورفیرینوژن ها که ساختار آنها در شکل داده شده است براحتی بخصوص در حضور نور به پورفیرین اکسید می شوند شکل (6-1، ب).



شکل (6-1، ب): پورفیرینوژن ها

¹³ Protoporphyrins

¹⁴ porphyrinogens

1-2-2- کاربرد های پورفیرین ها

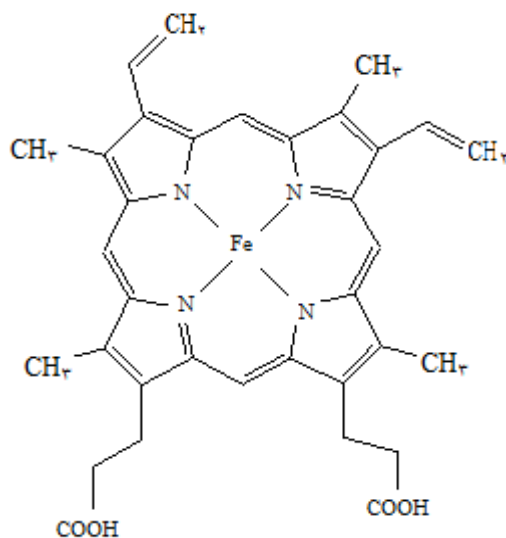
پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها در زمینه های زیستی و غیر زیستی کاربردهای فراوانی دارند از جمله کاربردهای زیستی آنها می توان به ترکیب هم¹⁵ کلروفیل و ویتامین B₁₂ اشاره کرد .

1-2-1- برخی از کاربردهای زیستی پورفیرین ها

الف - هم :

این ترکیب کاربردهای بیولوژیکی فراوانی مانند انتقال گازهای دو اتمی ، کاتالیزور شیمیایی، شناسایی گازهای دو اتمی و انتقال الکترون دارد. آهن در ترکیب هم بعنوان منبع الکترون در حین انتقال الکترون عمل می کند . در شناسایی یا انتقال گازهای دو اتمی، گاز به آهن متصل می شود. در سیستمهای زیستی چند نوع هم داریم [32] که عبارتند از :

1) هم¹⁶ -B فراوانترین نوع هم می باشد .هموگلوبین و میوگلوبین نمونه هایی از حامل های اکسیژن هستند که دارای بخش هم می باشند شکل (7-1).

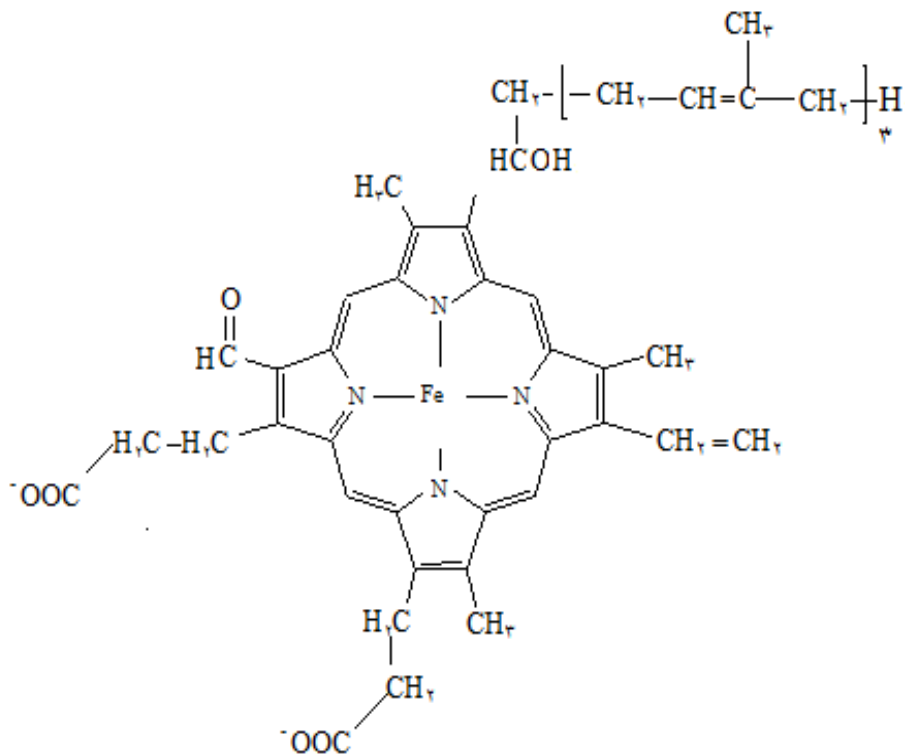


شکل (7-1) هم B

¹⁵ Heme

¹⁶ Heme B

2) هم¹⁷ A- این نوع هم از این نظر با هم B تفاوت دارد که زنجیره جانبی متیل در موقعیت هشت به گروه فرمیل اکسید شده ، و یکی از زنجیره های جانبی وینیل در موقعیت دو بوسیله زنجیره ایزوپرنوید¹⁸ جایگزین شده است
 شکل (8-1).

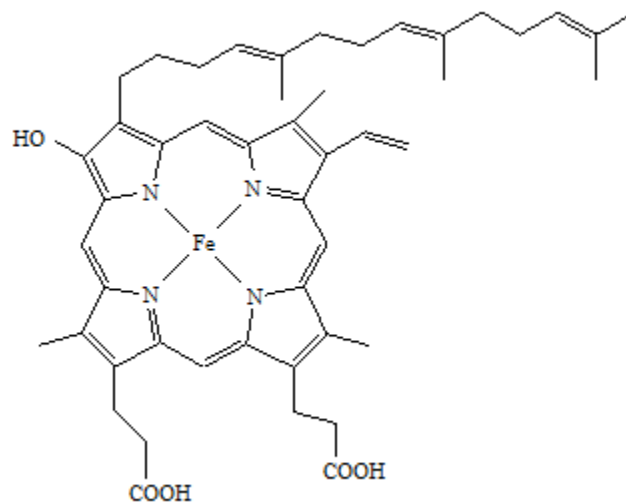


شکل (8-1): ساختار هم A

¹⁷ Heme A

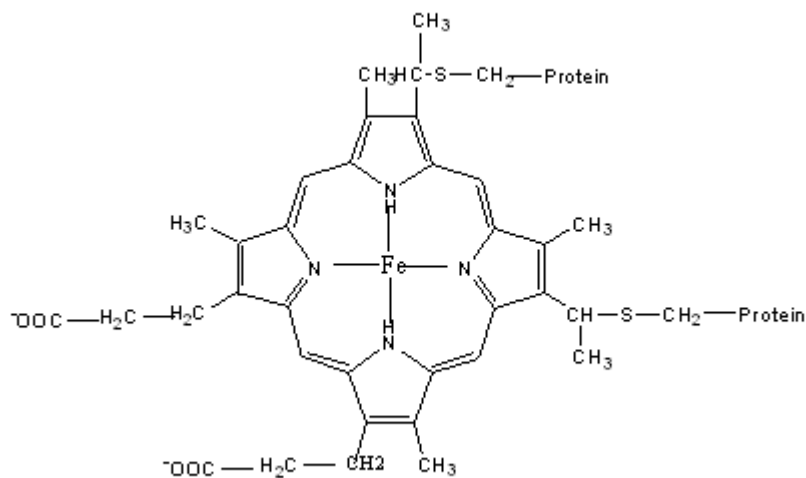
¹⁸ Iso prenoide

3) هم O^{19} - این نوع هم از این جهت با هم A متفاوت است که در موقعیت هشت، بجای گروه فرمیل، یک گروه متیل دارد شکل (9-1).



شکل (9-1): ساختار هم O

4) هم C^{20} - ساختار این ترکیب به شکل زیر می‌باشد شکل (10-1).



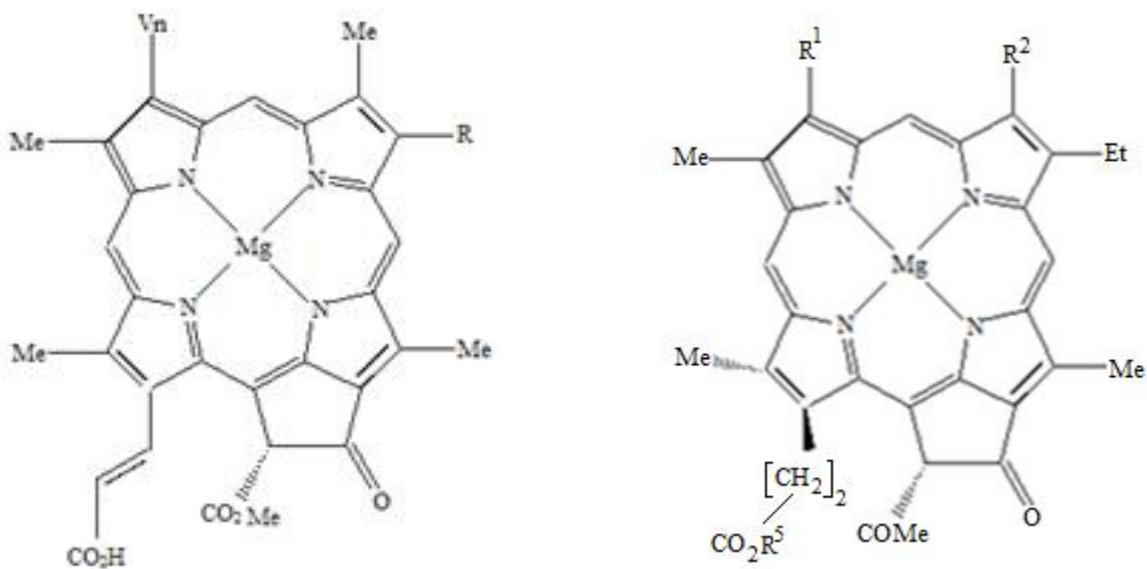
شکل (10-1): ساختار هم C

¹⁹ Heme O

²⁰ Heme C

ب - کلروفیل²¹:

کلروفیل یک رنگدانه فتوسنتزی است که در اکثر گیاهان، جلبک ها و سیانو باکتری ها²² یافت می شود. کلروفیل بطور عمده در ناحیه آبی و قرمز جذب دارد ولی در ناحیه سبز طیف الکترومغناطیس جذب ضعیفی دارد، به همین دلیل بافت های الکتروفیل دار مانند برگ سبز گیاهان، سبز رنگ می باشند [33]. کلروفیل دارای بخش ماکروسیکلی کلرین²³ می باشد حلقه کلرین می تواند زنجیره های جانبی متعددی داشته باشد و معمولا دارای زنجیره بلند فیتول²⁴ می باشد. انواع کلروفیل ها به شکل زیر می باشند.



Chlorophyll c₁ R=Et

Chlorophyll c₂ R=Vn

Chlorophyll a R¹=Vn R²=Me R³=phytyl

Chlorophyll b R¹=Vn R²=-CHO R³=phytyl

Chlorophyll d R¹=-CHO R²=Me R³=phytyl

شکل (1-11): انواع کلروفیل

²¹ Chlorophyle

²³ Chlorin

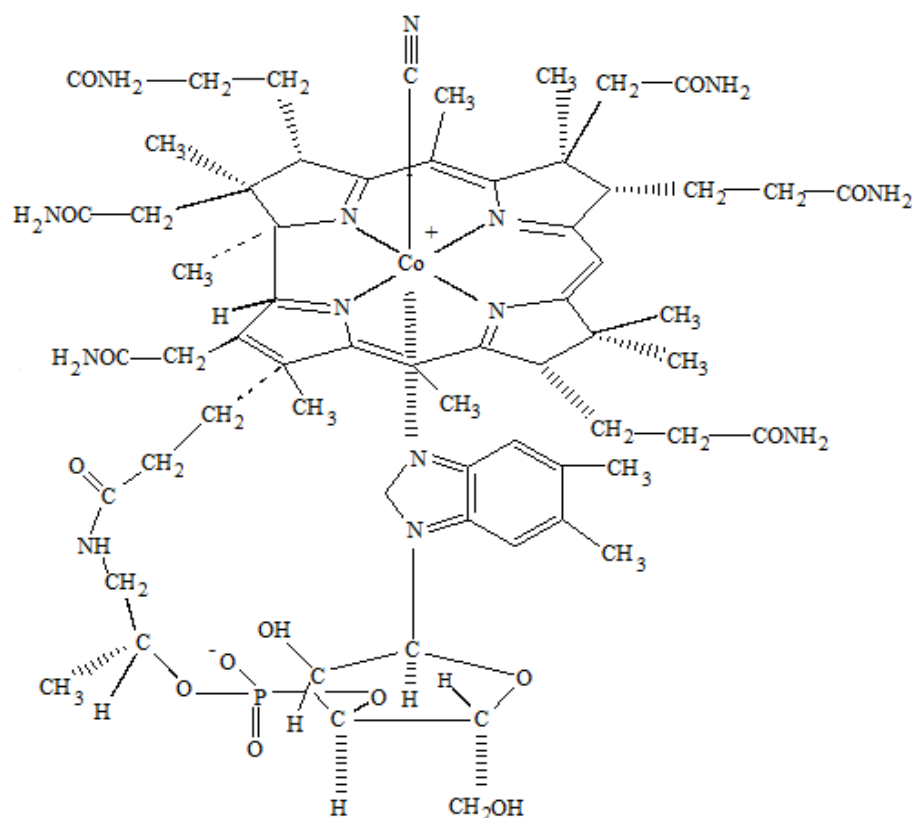
²² Cyanobacteria

²⁴ Phytol

ج - ویتامین B12 :

ساختار این ویتامین بر پایه حلقه کورین²⁵ می باشد که مشابه حلقه پورفیرین در هم است فلز مرکزی کبالت می باشد. چهار موضع از شش موضع کوئوردیناسیون بوسیله حلقه کورین فراهم می شود، پنجمین موضع بوسیله گروه دی متیل بنزایمیدازول²⁶ فراهم می شود. موقعیت ششم کوئوردیناسیون، متغیر می باشد، می تواند گروه سیانو، گروه هیدروکسیل، گروه متیل یا یک گروه 5 دی اکسی آدنوزیل²⁷ باشد.

ویتامین B12 بوسیله گیاهان و حیوانات ساخته نمی شود. تنها ارگانسیم هایی که آنزیم های لازم برای سنتز ویتامین B12 را دارند باکتری و آرکا²⁸ می باشند شکل (12-1) [34-39].



شکل (12-1): ویتامین B12

²⁵ Corrin

²⁷ 5-Deoxyadenosyl

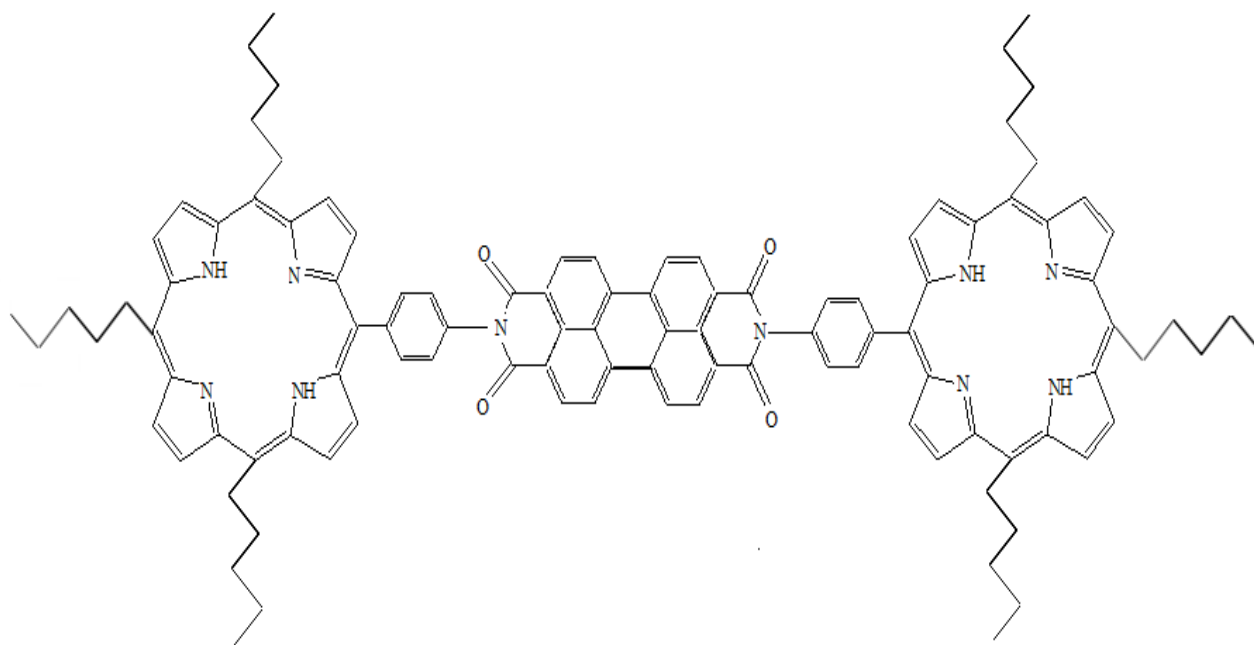
²⁶ Dimethyl benzimidazole

²⁸ Archaea

1-2-2-2- برخی از کاربردهای غیر زیستی پورفیرین ها

الف - استفاده از پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها در شیمی مواد

پورفیرین ها و ماکروسیکل های مربوطه یکی از پایه های سنتزی و کاربردی در علم شیمی مواد می باشند. پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها در زمینه نور الکترونیک²⁹ کاربرد دارند ، هدف اصلی میکروالکترونیک طراحی سویچ ها و سیم های مولکولی می باشد . در واقع پورفیرین هایی را که توسط سیم های مولکولی به یکدیگر متصل شده اند را می توان به این وسایل فوتو الکترونی تبدیل کرد. برای مثال در شکل زیر یک سویچ مولکولی پیکو ثانیه را مشاهده می کنید شکل (1-13) [40].



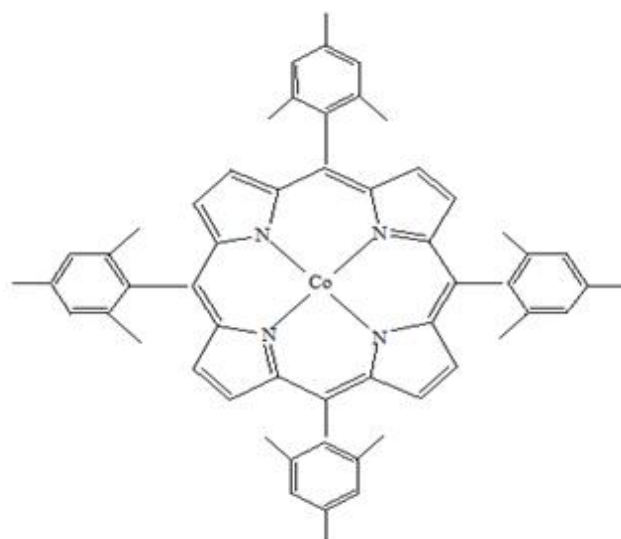
شکل (1-13): سویچ مولکولی

ب- استفاده از پورفیرین ها و پورفیرین های فلزدار در درمان از طریق تابش نور

درمان از طریق تابش نور³⁰ استفاده از نور مرئی یا مرئی نزدیک به عنوان عامل درمان کننده در پزشکی بالینی می‌باشد. این روش درمانی به دو دسته مستقیم و غیر مستقیم طبقه بندی می‌شود. در روش غیر مستقیم از یک حساسگر نوری³¹ برای جذب موثر نور استفاده می‌شود از حساسگر های نوری که در این زمینه مورد استفاده قرار گرفته اند می توان مشتقات هماتو پورفیرین³² بعضی از مشتقات پورفیرین ها [41] و همچنین اخیرا یک نمک ایمنیوم مس بنزوکلرین [42] را نام برد.

ج- پورفیرین های فلزدار بعنوان کاتالیزگر در سنتز ماکرومولکولها

از فلز پورفیرین ها برای پلیمریزاسیون اپوکسیدها و تشکیل پلی اترها استفاده می‌شود [43-45] همچنین از فلز پورفیرین ها برای پلیمریزاسیون افزایشی مونومرهای غیراشباع استفاده می‌شود. برای مثال از ترکیبات کبالت پورفیرین زیر شکل (1-14) برای پلیمریزاسیون استرهای اکریلی استفاده می‌شود شکل [46].



R=H

X=tert-Bu-CH₂(MeO₂C)CH

شکل (1-14): کاتالیزگر فلز پورفیرینی

³⁰Photo therapy

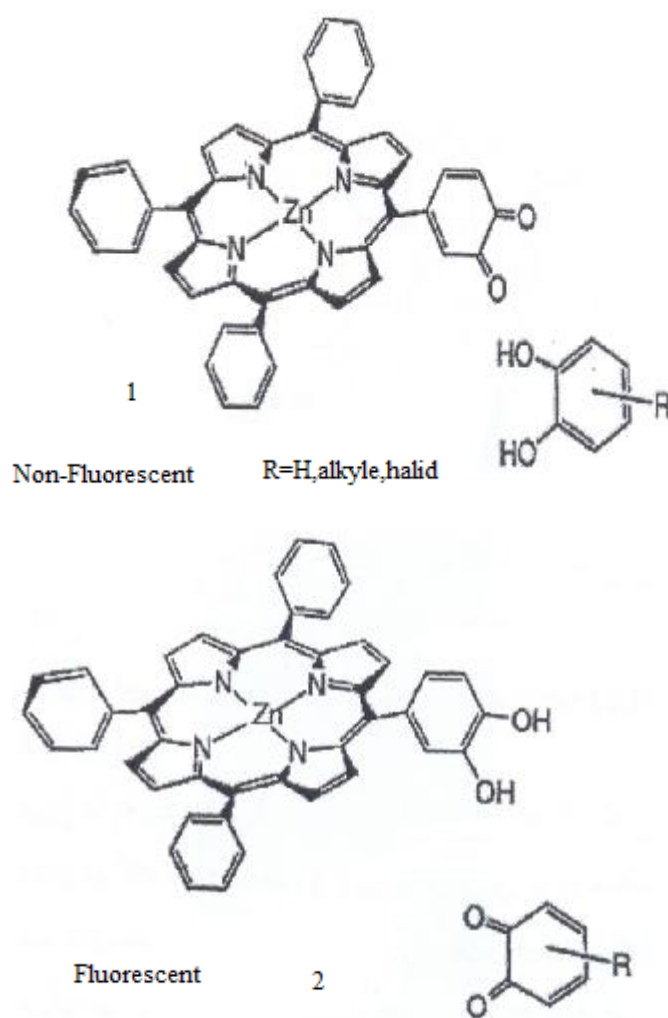
³¹ Photosensitizer

³² Haematoporphyrin

د - حسگرها بر پایه پورفیرین

پورفیرین ها به دلیل بازده کوانتومی فلورسانس نسبتا بالا ، کاندیدای مناسبی برای استفاده در بخش حسگر ها می باشند. برای مثال ترکیب فلورسانس کننده ضعیف یک شکل (15-1) که دارای گروه اورتو-بنزو-کینون³³ می باشد می تواند بعنوان یک حسگر برای کاتکول³⁴ عمل کند [47].

ترکیب یک شکل (15-1) در اثر تعادل اکسایشی-کاهشی با کاتکول به ترکیب دو شکل (15-1) تبدیل می شود که فلورسانس کننده قویتری می باشد.



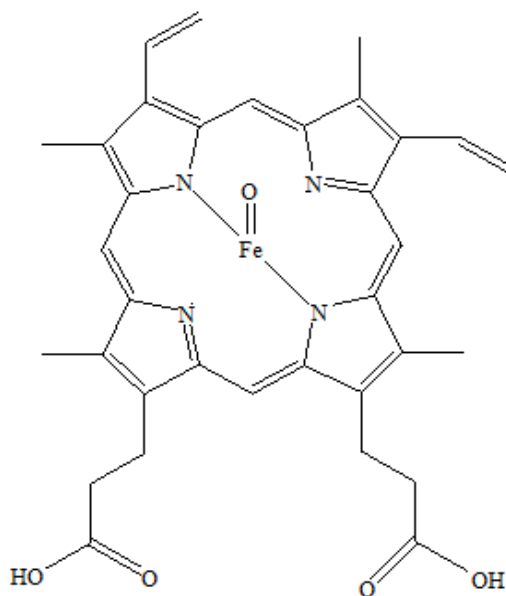
شکل (15-1): حسگر پورفیرینی

³³ O-benzoquinone

³⁴ Catechol

۵- سیتوکروم P450

سیتوکروم P450 دسته ای از مونو اکسیژنازهای شامل هم هستند که یک اتم اکسیژن را به طیف گسترده ای از ترکیبات آلی منتقل می کنند [48] و در باکتریها، گیاهان و حیوانات یافت می شود. آنزیم های سیتوکروم P450 نقش مهمی در متابولیسم های درون سلولی دارند. این ترکیبات در گیاهان، حشرات، ماهی ها، پستانداران و میکروارگانیزم ها یافت می شود. از دیگر خصوصیات این ترکیبات می توان متابولیسم داروها و کاتالیز واکنش های مختلف را نام برد شکل (1-16) [49-51].



شکل (1-16): سیتوکروم P-450

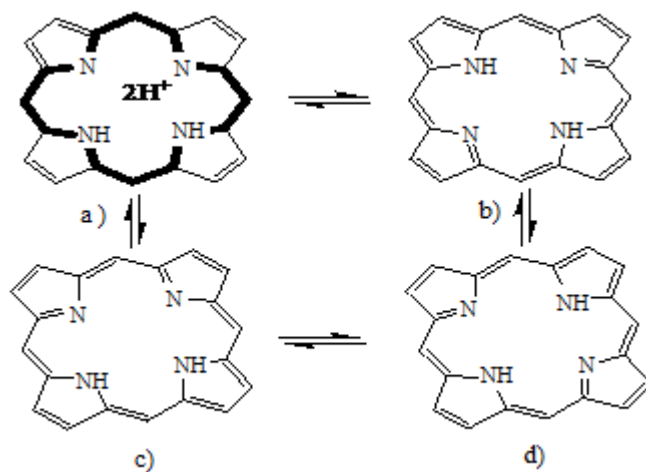
از نقطه نظر بیولوژیکی سیتوکروم P450 نقش مهمی در بیوسنتز و متابولیسم دارد و از نقطه نظر شیمیایی، P450 انواع وسیعی از واکنش های اکسایشی مانند هیدروکسیله کردن آلکان های غیر فعال و اپواکسایش الکن ها را به صورت ناحیه گزین³⁵ و فضا گزین³⁶ تحت شرایط ملایم کاتالیز می کند. قلب آنزیمهای طبیعی، یک ماکروسیکل پورتو پورفیرین آهن است. آهن پورفیرین بعنوان محل فعالسازی اکسیژن و انتقال به سوبسترا است [52]. بنابراین کوشش برای شبیه سازی شیمی سیتوکروم P450 با سیستمهای غیر زنده باعث شد که ساختار متالوپورفیرین ها مورد توجه قرار گیرد.

³⁵ Regioselective

³⁶ Stereospecific

3-1- پدیده توتومری در پورفیرین ها

از جمله جنبه های جذاب پورفیرین ها وجود توتومری³⁷ در این بزرگ حلقه ها می باشد . وجود توتومری های N-H متفاوت پورفیرین ها بسیار مورد جنجال بوده است . شواهد مادون قرمز پیشنهاد می کند که گروه های N-H پورفیرین ها در گیر در پیوند هیدروژنی درون مولکولی می باشند[53]. برخی شواهد پرتو X [54] و داده های سیستم 16 عضوی با 18 الکترون π را ترجیح می دهند شکل (1-17). تحقیقات اخیر پرتو X در مورد پورفیرین های بدون فلز آشکار ساخته است که طول پیوند ها بیشتر با ساختار (b 4-1) سازگار می باشد که در آن دو نیتروژن مشابه روبروی هم قرار دارند . داده های مادون قرمز و محاسبه های هم پوشانی اوربیتالی منجر به این نتیجه گیری شده اند که پایدارترین شکل حالتی است که در آن دو هیدروژن درونی به نیتروژن های روبه ر و پیوند شده باشند [55]. ساختار (c 4-1) با تقارن کمتر و هیدروژن های پیوند شده به نیتروژن های مجاور ، به دلیل نفوذ کره واندروالس هر یک از هیدروژن ها در یکدیگر به طور قابل ملاحظه ای پایداری کمتری دارد [56]. در حقیقت بررسی های NMR در دمای پایین [57] تایید کننده ساختارهای توتومری b,d بوده و از سوی دیگر داده های سینتیکی حاکی از آن است که توتومری شدن یک فرایند دو مرحله ای با حالت گذار از طریق ساختار c بوده تا یک جابجایی دو پروتونی .



شکل (1-17): پدیده توتومری در پورفیرین

³⁷ Tautomerism