



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه علوم پایه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی
گرایش شیمی معدنی

کمپلکس‌های منگنز مزو- تترافنیل- و مزو- تتراپیریدیل پورفیرین‌های محلول در آب به
عنوان کاتالیزورهای واکنش‌های اکسایش آلکن‌ها و بررسی برهم‌کنش این پورفیرین‌ها با
اسیدهای آلی و معدنی

اساتید راهنما:

دکتر سعید زکوی
دکتر ربابه علیزاده

استاد مشاور:

دکتر علیرضا پورعلی

توسط:

هاجر رحیمی نژاد

بهمن ماه ۱۳۸۸

به نام خدا

کمپلکس‌های منگنز مزو-تترافنیل- و مزو-تتراپیریدیل پورفیرین‌های محلول در آب به
عنوان کاتالیزورهای واکنش‌های اکسایش آلکن‌ها و بررسی برهم‌کنش این پورفیرین‌ها با
اسیدهای آلی و معدنی

به وسیله‌ی:

هاجر رحیمی نژاد

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی

از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش معدنی)

از دانشگاه علوم پایه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

..... دکتر سعید زکوی، استادیار دانشکده شیمی (استاد راهنما)
..... دکتر ربابه علیزاده، استادیار دانشکده شیمی (استاد راهنما)
..... دکتر علیرضا پورعلی، استادیار دانشکده شیمی (استاد مشاور)
..... دکتر سید جواد معافی، استادیار دانشکده شیمی (داور)
..... دکتر عظیم ملک زاده، استادیار دانشکده شیمی (داور)
..... دکتر سید ناصر هاشمی، استادیار دانشکده زمین شناسی (نماینده تحصیلات تکمیلی)

بهمن ۱۳۸۸

تقدیم بہ

آمان کہ اولین ہمارا ان من در یاد گیری اولین حروف الفبا بودند

سپاسگزاری

سایش

مخصوص خداست که هستی او اول است، بی آنکه قبل از او اولی باشد و آخر است

بی آنکه بعد از او آخر و انتهایی باشد

سپاس و قدردانی فراوان از پدر عزیزم که برق شادی و امید در نگاهش مرا خوشحال و مصمم به طی این مسیر نمود
خداوندا، کسانی دارم که در اعماق قلمم جای دارند، آنان شایسته محبتند و یادشان مایه آرامش
همراهان، همیشگی ام ملیحه، حسین و قاسم عزیزم

برای تو و خویشتن چشمانی آرزومی کنم که چراغ ها و نشانه ها را در ظلماتان ببیند
کوشی که صداها و شناسه ها را در بهوشی بشنود
روحی که این همه را در خود گیرد و بپذیرد
و زبانی که در صداقت
خود ما را از خاموشی خویش بیرون بکشد

پاس و قدردانی فراوان از زحمات بی دریغ و تلاش های بی وقفه استاد ارجمندم جناب آقای دکتر سعید زکوی که در
راستای این پروژه بارها بنامی های محطه به محطه خود را هکشتای اینجانب بوده اند
هم چنین پاس و قدردانی فراوان از استاد مهربانم سرکار خانم دکتر ربابه علنیراده که حامی بنده در راستای این پروژه
بودند و یاریشان مرا به آینده امیدوار می ساخت

چکیده

کمپلکس‌های منگنز مزو-تترافنیل- و مزو-تتراپیریدیل پورفیرین‌های محلول در آب به عنوان کاتالیزورهای واکنش‌های اکسایش آلکن‌ها و بررسی برهم‌کنش این پورفیرین‌ها با اسیدهای آلی و معدنی

به وسیله‌ی:

هاجر رحیمی‌نژاد

واژگان کلیدی: دی‌کاتیون پورفیرین، پورفیرین‌های محلول در آب، مزو-تتراآریل پورفیرین‌ها، پیوند هیدروژنی، نوار سورت، متالوپورفیرین

برهم‌کنش مزو-تترا(۴-سولفوناتوفنیل) پورفیرین (H_2tpS_4)، مزو-تترا(۳-پیریدیل) پورفیرین $H_2t(3-py)p$ ، مزو-تترا(۲-پیریدیل) پورفیرین $H_2t(2-py)p$ ، مزو-تترا(۴-پیریدیل) پورفیرین $H_2t(4-py)p$ و مزو-تترا(۳-متیل پیریدیل) پورفیرین $H_2t(3-mpy)p$ با اسیدهای پروتیک قوی و ضعیف به وسیله طیف‌بینی UV-Vis در آب، دی‌کلرومتان و متانول مطالعه شد. تفاوت جابه‌جایی نوارهای سورت و $Q(0,0)$ در این سه حلال، تجمع گونه دی‌پروتون‌دار شده و پایداری محصول افزایشی اسید-پورفیرین در محلول، بوسیله پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی توجیه می‌شود. در حالی که، افزایش مقادیر زیاد نمک تترا-n-بوتیل‌آمونیم کلرید (TBAC) به $H_2tpS_4(HCl)_2$ در دی‌کلرومتان، هیچ اثری روی طیف‌بینی UV-Vis دی‌کاتیون ندارد، افزایش تدریجی تترا-n-بوتیل‌آمونیم هیدروژن‌سولفات (TBAH) به $H_2tpS_4(H_2SO_4)_2$ در دی-کلرومتان منجر به تخریب و آزادسازی پورفیرین می‌شود. نتایج این مطالعه به وضوح نقش پیوند هیدروژنی بین گونه دی-پروتونه پورفیرین و یون مخالف در پایداری دی‌اسید پورفیرین در محلول نشان می‌دهد. واکنش اکسایش کاتالیزوری سیکلوهگزن و استیرن در حضور کمپلکس منگنز(III) پورفیرین‌های مزو-تتراکس(۳-متیل پیریدینیوم) پورفیرین، مزو-تتراکس(۴-سولفوناتوفنیل) پورفیرین و مزو-تترافنیل پورفیرین در استونیتریل، متانول و آب مطالعه شد. ایمیدازول و سدیم پریدات (یا تترا-n-بوتیل‌آمونیم پریدات) به ترتیب به عنوان دهنده نیتروژن و اکسیده مورد استفاده قرار گرفتند. سرعت‌ها و گزینش‌پذیری‌های مختلف در حضور کاتالیزور منگنز(III) بر پایه متالوپورفیرین و توجیه ویژگی غنی از الکترون بودن یا کمبود الکترونی متالوپورفیرین هم‌چنین نوع حلال مشاهده شد. در حلال آبی $Mnt(3-mpy)p(OAc)$ فعالیت کاتالیزوری بهتری را نسبت به متالوپورفیرین آنیونی دارای گروه‌های فنیل یا آریل جانشین شده در موقعیت مزو نشان می‌دهد. از طرف دیگر، در حلال متانول، $Mntpp(OAc)$ فعالیت کاتالیزوری بهتری نشان می‌دهد. نتایج این مطالعه به وضوح اثرات الکترونی گروه‌های جانشین شده در موقعیت مزو پورفیرین‌های منگنز(III) را نشان می‌دهد که نمی‌توان آن را به عنوان معیار اصلی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس در نظر گرفت.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- پورفیرین.....
۳	۲-۱- سنتز پورفیرین.....
۴	۱-۲-۱- پورفیرین‌های طبیعی.....
۴	۱-۱-۲-۱- سیتوکروم‌ها.....
۵	۱-۱-۱-۲-۱- سیتوکروم P-۴۵۰.....
۶	۲-۱-۲-۱- کلروفیل.....
۷	۳-۱-۲-۱- ویتامین B _{۱۲}
۸	۲-۲-۱- پورفیرین‌های سنتزی.....
۹	۱-۲-۲-۱- روش آدلر- لونگو.....
۱۰	۲-۲-۲-۱- روش لیندسی.....
۱۱	۳-۲-۲-۱- تهیه پورفیرین از پیرول‌های استخلاف شده.....
۱۲	۴-۲-۲-۱- سنتز پورفیرین ۲+۲.....
۱۳	۳-۱- خواص پورفیرین‌ها.....
۱۸	۴-۱- آروماتیسیتی در پورفیرین‌ها.....
۲۰	۵-۱- نامگذاری پورفیرین‌ها.....
۲۰	۶-۱- واکنش پذیری پورفیرین‌ها.....
۲۲	۷-۱- توتومری در پورفیرین‌ها.....
۲۳	۸-۱- تغییر شکل پورفیرین‌ها از حالت مسطح.....
۲۴	۱-۸-۱- صورت‌بندی زینی شکل.....
۲۵	۲-۸-۱- صورت‌بندی چین‌چین.....
۲۶	۳-۸-۱- صورت‌بندی گنبدی شکل.....
۲۷	۴-۸-۱- صورت‌بندی موجی شکل.....
۲۸	۹-۱- طیف جذبی پورفیرین‌ها.....
۳۱	۱-۹-۱- بیان نظری طیف UV-Vis پورفیرین‌ها.....
۳۲	۱۰-۱- پروتون‌دار کردن پورفیرین‌ها.....
۳۳	۱۱-۱- دی‌اسیدهای پورفیرین و اثر یون مخالف بر روی زینی شدن هسته پورفیرین.....

۳۴ ۱-۱۲- بررسی خواص پروتون دار شدن، اثر یون مخالف و تجمع نوع- J
۳۶ ۱-۱۳- بحث هیدروژن های داخلی
۳۷ ۱-۱۴- پورفیرین های محلول در آب
۳۸ ۱-۱۵- فتوشیمی شکل های دی اسیدی باز آزاد پورفیرین ها
۴۱ ۱-۱۶- طیف بینی IR پورفیرین ها
۴۳ ۱-۱۷- طیف بینی HNMR پورفیرین ها
۴۴ ۱-۱۸- متالوپورفیرین ها و اهمیت آنها در پزشکی
۴۵ ۱-۱۹- عوامل مؤثر بر فعالیت کاتالیزوری پورفیرین های فلزی
۴۶ ۱-۲۰- اثر فلز مرکزی بر روی عملکرد کاتالیزوری پورفیرین های فلزی
۴۷ ۱-۲۱- اثر نوع اکسنده بر روی عملکرد کاتالیزوری پورفیرین های فلزی
۴۸ ۱-۲۲- اثر لیگاند محوری بر روی عملکرد کاتالیزوری پورفیرین های فلزی
۵۱ ۱-۲۳- اثر حلال بر روی عملکرد کاتالیزوری پورفیرین های فلزی
۵۱ ۱-۲۴- پورفیرین های فلز-اکسو سنتزی مدلی برای سیتوکروم P-۴۵۰
۵۲ ۱-۲۵- پورفیرین های اکسو- منگنز
۵۲ ۱-۲۶- طیف بینی جذبی متالوپورفیرین ها
۵۳ ۱-۲۷- اهداف تحقیق

فصل دوم: بخش تجربی

۵۵	
۵۶ ۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده
۵۶ ۱-۱-۲- مواد شیمیایی لازم
۵۷ ۱-۲-۲- دستگاه های مورد استفاده برای آنالیز و توزین
۵۷ ۲-۲- روش تهیه پورفیرین آزاد (H_2tp)
۵۷ ۱-۲-۲- تهیه و خالص سازی پورفیرین (H_2tp)
۶۰ ۲-۲-۲- تهیه مزو-تتراکسیس(۴-سولفوناتوفنیل) پورفیرین، H_2tpS_4
۶۳ ۳-۲-۲- روش تهیه تتراآمونیم تترا(۴-سولفوناتوفنیل) پورفیرین، $(NH_4)_4H_2tp(SO_3)_4 \cdot 9H_2O$
۶۵ ۴-۲-۲- روش تهیه مزو-تترا(۳-پیریدیل) پورفیرین، $H_2t(3-py)p$
۶۸ ۵-۲-۲- روش تهیه مزو-تترا(۲-پیریدیل) پورفیرین، $H_2t(2-py)p$
۷۰ ۶-۲-۲- روش تهیه مزو-تترا(۴-پیریدیل) پورفیرین، $H_2t(4-py)p$
۷۱ ۷-۲-۲- روش تهیه مزو-تترا(۳-متیل پیریدیل) پورفیرین، $H_2t(3-mpy)p$
۷۵ ۸-۲-۲- روش تهیه مزو-۴-سولفوناتوتترافنیل پورفیریناتومنگنز (III) استات $MntppS_4(OAc)$
۷۶ ۹-۲-۲- روش تهیه مزو-تترا(۳-متیل پیریدیل) پورفیریناتومنگنز (III) استات $Mnt(3-mpy)p(OAc)$
۷۷ ۳-۲- روش تهیه دی کاتیون پورفیرین ها
۷۷ ۴-۲- تهیه تترا-n-بوتیل آمونیوم پریدات، $n-Bu_4NIO_4$
۷۸ ۵-۲- روش کلی اکسایش آلکن ها
۷۸ ۱-۵-۲- اکسایش در فاز آبی
۷۸ ۲-۵-۲- اکسایش در فاز آلی
۷۹ ۳-۵-۲- بررسی اثر ایمیدازول
۷۹ ۶-۲- شرایط بهینه دستگاه کروماتوگراف گازی

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۸۰
- ۸۱ ۱-۳- برهم‌کنش پورفیرین‌ها با اسیدهای قوی و ضعیف.....
- ۸۲ ۲-۳- تغییرات طیف UV-Vis پورفیرین‌ها.....
- ۸۲ ۱-۲-۳- انتقال دانسیته الکترونی از نیتروژن‌های حلقه پورفیرین به اوربیتال‌های اسیدهای مختلف
- ۸۳ ۲-۲-۳- تغییر شکل خارج از صفحه‌ای پورفیرین.....
- ۸۴ ۳-۲-۳- الکترون‌دهندگی یا گیرندگی گروه‌های مزو به حلقه پورفیرین در ترکیبات افزایشی.....
- ۸۵ ۴-۲-۳- فاز آلی و اهمیت زوج یون (تترا-n-بوتیل آمونیوم).....
- ۸۵ ۳-۳- مزو-تترا(۴-سولفوناتفونیل)پورفیرین.....
- ۸۸ ۴-۳- اثر نمک تترا-n-بوتیل برمید بر طیف UV-Vis دی‌کاتیون.....
- ۹۱ ۵-۳- جابه‌جایی‌های نوارهای سورت و $Q(0,0)$
- ۹۵ ۶-۳- پروتون‌دار شدن $(NH_4)_4H_2tppS_4$ در فاز آبی.....
- ۹۷ ۷-۳- پروتون‌دار کردن $(NH_4)_4H_2tppS_4$ در متانول.....
- ۹۷ ۱-۷-۳- جابه‌جایی نوارهای سورت و $Q(0,0)$
- ۹۸ ۸-۳- برهم‌کنش مزو-تتراپیریدیل پورفیرین‌ها با اسیدهای مختلف.....
- ۱۰۸ ۹-۳- بررسی جابه‌جایی نوارسورت بر اساس اوربیتال‌های مرزی پورفیرین.....
- ۱۰۹ ۱۰-۳- بررسی اثر پذیرندگی اسید در انرژی اوربیتال a_{1u} و طول موج نوار سورت.....
- ۱۰۹ ۱۱-۳- بررسی اثر تغییر شکل هسته پورفیرین در جابه‌جایی طیفی نوار سورت.....
- ۱۱۰ ۱۲-۳- اثرات زینی شدن روی اوربیتال a_{2u} و جابه‌جایی طول موج نوار $Q(0,0)$
- ۱۱۲ ۱۳-۳- مقایسه برهم‌کنش پورفیرین سولفونه در محیط آبی با اسیدهای مختلف.....
- ۱۱۲ ۱-۱۳-۳- مقایسه حلال آب با حلال دی‌کلرومتان.....
- ۱۱۳ ۱۴-۳- برهم‌کنش پورفیرین سولفونه با اسیدها در مقایسه با پورفیرین‌های پیریدیل‌دار.....
- ۱۱۳ ۱-۱۴-۳- بررسی نوار سورت.....
- ۱۱۵ ۲-۱۴-۳- مقایسه نوارهای $Q(0,0)$
- ۱۱۶ ۱۵-۳- جابه‌جایی نوار سورت مزو-تترا(۳-پیریدیل)پورفیرین در محیط کاملاً اسیدی ($pH = 0$) آبی با جابه‌جایی این نوار در محیط آلی در حضور اسید مازاد.....
- ۱۱۷ ۱۶-۳- مقایسه دی‌کاتیون‌های پورفیرین سولفونه با دی‌کاتیون پورفیرین پیریدیل‌دار در فاز آبی و آلی
- ۱۱۸ ۱۷-۳- پایداری متالوپورفیرین در محیط اکسایش.....
- ۱۱۹ ۱۸-۳- اکسایش آلکن‌ها در حضور $MntppS_4(OAc)$
- ۱۱۹ ۱-۱۸-۳- اکسایش سیکلوهگزن و استیرن با سدیم پریدات در آب و در حضور $MntppS_4(OAc)$
- ۱۲۰ ۱-۱۸-۳- بررسی نسبت‌های مختلف از ایمیدازول، اکسایش سیکلوهگزن با سدیم پریدات در آب، در حضور $MntppS_4(OAc)$
- ۱۲۱ ۲-۱۸-۳- اکسایش سیکلوهگزن و استیرن با تترا-n-بوتیل آمونیوم پریدات ($n-Bu_4NIO_4$) در متانول در حضور $MntppS_4(OAc)$
- ۱۲۱ ۱-۲-۱۸-۳- بررسی اثر نسبت‌های مختلف از ایمیدازول در اکسایش سیکلوهگزن.....
- ۱۲۲ ۱۹-۳- اکسایش آلکن‌ها در حضور $Mnt(3-mpy)p(OAc)$
- ۱۲۲ ۱-۱۹-۳- اکسایش آلکن‌ها در حضور $Mnt(3-mpy)p(OAc)$ در متانول.....
- ۱۲۳ ۲-۱۹-۳- اکسایش آلکن‌ها در حضور $Mnt(3-mpy)p(OAc)$ در استونیتریل.....
- ۱۲۳ ۳-۱۹-۳- اکسایش آلکن‌ها در حضور $Mnt(3-mpy)p(OAc)$ در آب.....

۱۲۴۳-۲۰- اکسایش آلکن‌ها با $n\text{-Bu}_4\text{NIO}_4$ در حضور Mntpp(OAc)
۱۲۴۳-۲۰-۱- اکسایش آلکن‌ها با $n\text{-Bu}_4\text{NIO}_4$ در حضور Mntpp(OAc) در متانول.....
۱۲۵۳-۲۰-۲- اکسایش آلکن‌ها با $n\text{-Bu}_4\text{NIO}_4$ در حضور Mntpp(OAc) در آب.....
۱۲۶۳-۲۱- نتایج کلی.....
۱۲۸مراجع.....
۱۴۴پیوست.....

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان و شماره
۴۰	جدول ۱-۱: طیف جذبی ایزومرهای H_2TPyP , H_2TMPyP , $H_2T(Cl-P)P$
۷۹	جدول ۱-۲: شرایط بهینه دستگاه کروماتوگراف گازی.....
۸۱	جدول ۱-۳: مقادیر pK_a برای اسیدهای مورد استفاده.....
۸۶	جدول ۲-۳: داده‌های طیف‌بینی UV-Vis برای دی‌پروتون‌دار شدن $(NBu_4)_4H_2tppS_4$ با مقادیر کم از اسیدهای مختلف در دی‌کلرومتان و متانول.....
۸۸	جدول ۳-۳: داده‌های طیفی UV-Vis برای $(NBu_4)_4H_2tppS_4$ و دی‌کاتیون‌های آن با اسیدهای مختلف در حلال آبی و دمای $25^\circ C$
۹۶	جدول ۴-۳: نتایج طیف UV-Vis برهم‌کنش مزو-تترا(۴-سولفوناتوفنیل)پورفیرین آمونیاکی $(NH_4)_4H_2tppS_4$ در فاز آبی با اسیدهای مختلف.....
۹۹	جدول ۵-۳: داده‌های طیفی UV-Vis برای مزو-تتراکس(۳-پیریدیل) پورفیرین و دی‌کاتیون‌های آن با اسیدهای مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۹۹	جدول ۶-۳: داده‌های طیفی UV-Vis برای مزو-تتراکس(۴-پیریدیل) پورفیرین و دی‌کاتیون‌های آن با اسیدهای مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۰	جدول ۷-۳: داده‌های طیفی UV-Vis برای مزو-تتراکس(۲-پیریدیل) پورفیرین و دی‌کاتیون‌های آن با اسیدهای مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۰	جدول ۸-۳: داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از $H_2t(3-mpy)p$ با اسیدهای مختلف در متانول متیل ۴- تولوئن سولفونات $m =$
۱۰۱	جدول ۹-۳: داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از $H_2t(3-mpy)p$ با اسیدهای مختلف در متانول متیل یدید $m =$
۱۰۱	جدول ۱۰-۳: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از برهم‌کنش پروپیونیک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۲	جدول ۱۱-۳: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از برهم‌کنش کلریدریک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۲	جدول ۱۲-۳: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از نیتریک‌اسید با پورفیرین-های مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۳	جدول ۱۳-۳: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از سولفوریک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۳	جدول ۱۴-۳: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از اگزالیک‌اسید با پورفیرین-های مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۴	جدول ۱۵-۳: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از پرکلریک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۴	جدول ۱۶-۳: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از تری‌فلوئورواستیک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال دی‌کلرومتان و دمای $25^\circ C$
۱۰۵	جدول ۱۷-۳: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از استیک‌اسید با پورفیرین-.....

	های مختلف در حلال دی کلرومتان و دمای °C ۲۵.....
۱۰۵	جدول ۳-۱۸: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از کلریدریک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال آبی و pH = ۰.....
	جدول ۳-۱۹: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از کلریدریک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال آبی و pH = ۰/۵.....
۱۰۶	جدول ۳-۲۰: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از کلریدریک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال آبی و pH = ۱.....
۱۰۶	جدول ۳-۲۱: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از کلریدریک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال آبی و pH = ۱/۵.....
۱۰۷	جدول ۳-۲۲: مقایسه داده‌های طیفی UV-Vis دی‌کاتیون‌های حاصل از کلریدریک‌اسید با پورفیرین‌های مختلف در حلال آبی و دمای °C ۲۵.....
۱۰۷	جدول ۳-۲۳: اکسایش سیکلوهگزن و استیرن با سدیم پریدات در آب، در حضور MntppS ₄ (OAc)
۱۱۹	جدول ۳-۲۴: اکسایش سیکلوهگزن با n-Bu ₄ NIO ₄ در متانول در حضور MntppS ₄ (OAc).....
۱۲۱	جدول ۳-۲۵: اکسایش سیکلوهگزن با n-Bu ₄ NIO ₄ در متانول در حضور Mnt(3-mpy)p(OAc)
۱۲۳	در متانول.....
	جدول ۳-۲۶: اکسایش سیکلوهگزن و استیرن با n-Bu ₄ NIO ₄ در متانول در حضور mpy)p(OAc)
۱۲۳	Mnt(3- در استونیتریل.....
	جدول ۳-۲۷: اکسایش سیکلوهگزن و استیرن با n-Bu ₄ NIO ₄ در متانول در حضور Mnt(3-mpy)p(OAc) در آب.....
۱۲۴	جدول ۳-۲۸: اکسایش سیکلوهگزن و استیرن با n-Bu ₄ NIO ₄ در متانول در حضور Mntpp(OAc)
۱۲۵	در متانول.....
	جدول ۳-۲۹: اکسایش سیکلوهگزن و استیرن با n-Bu ₄ NIO ₄ در متانول در حضور Mntpp(OAc)
۱۲۵	در آب.....

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۵	شکل ۱-۱: مرکز فعال سیتوکروم P-۴۵۰.....
۵	شکل ۲-۱: ساختمان پروتوپورفیرین IX.....
۷	شکل ۳-۱: مولکول کلروفیل.....
۸	شکل ۴-۱: ویتامین B _{۱۲}
۹	شکل ۵-۱: شمایی از سنتز H ₂ tpp به روش آدلر.....
۱۰	شکل ۶-۱: سنتز پورفیرین عامل‌دار شده با دو نوع استخلاف مختلف.....
۱۱	شکل ۷-۱: تشکیل پورفیرین از پورفیرینوژن.....
۱۲	شکل ۸-۱: سنتز پورفیرین دارای استخلاف در موقعیت β.....
۱۳	شکل ۹-۱: سنتز پورفیرین ۲+۲.....
۱۴	شکل ۱۰-۱: پورفیرین و موقعیت‌های مختلف آن.....
	شکل ۱۱-۱: نمونه‌های جانمایی مناسب: β-اکتالکیل پورفیرین (a) و مزو-تترافنیل پورفیرین (b) و پروتوپورفیرین IX (c).....
۱۵	شکل ۱۲-۱: ساختارهای ممکن خنثی، آنیونی، کاتیونی پورفیرین.....
	شکل ۱۳-۱: طیف جذب UV-Vis (الف) گونه تک پروتون‌دار (ب) گونه‌های دوپروتون‌دار و دی آنیون پورفیرین.....
۱۷	شکل ۱۴-۱: ساختار رزونانسی، خاصیت بازی و نحوه پروتون‌دار کردن پورفیرین.....
۱۹	شکل ۱۵-۱: الگوی رزونانسی پیوند π در هسته مولکول پورفیرین.....
۱۹	شکل ۱۶-۱: جریان رزونانسی در پورفیرین‌ها.....
۲۰	شکل ۱۷-۱: نامگذاری پورفیرین‌ها.....
۲۱	شکل ۱۸-۱: واکنش پذیری پورفیرین‌ها.....
۲۱	شکل ۱۹-۱: واکنش نوکلئوفیلی در پورفیرین.....
۲۲	شکل ۲۰-۱: واکنش تخریب حلقه پورفیرین.....
۲۳	شکل ۲۱-۱: توتومری در پورفیرین.....
۲۵	شکل ۲۲-۱: صورت‌بندی زینی شکل پورفیرین.....
۲۵	شکل ۲۳-۱: ساختار سه بعدی صورت‌بندی زینی شکل.....
۲۶	شکل ۲۴-۱: صورت‌بندی چین‌چین پورفیرین.....
۲۶	شکل ۲۵-۱: ساختار سه بعدی صورت‌بندی چین‌چین پورفیرین.....
۲۷	شکل ۲۶-۱: صورت‌بندی گنبدی پورفیرین.....
۲۷	شکل ۲۷-۱: صورت‌بندی موجی شکل پورفیرین.....
۲۸	شکل ۲۸-۱: طیف UV-Vis پورفیرین.....
۳۹	شکل ۲۹-۱: ترازهای ساده شده انرژی در مولکول پورفیرین و دو جهش الکترونی مهم این لیگاند.....
۳۰	شکل ۳۰-۱: انتقالات الکترونی بین حالت‌ها.....

- شکل ۳۱-۱: طیف جذب الکترونی پورفیرین ها: انواع (الف) اتی‌یو، (ب) رودو و (ج) فیلو..... ۳۰
- شکل ۳۲-۱: اسکلت پورفیرین ۳۱
- شکل ۳۳-۱: جهش های الکترونی که طیف UV-Vis پورفیرین ها را ایجاد می کنند..... ۳۲
- شکل ۳۴-۱: واکنش پروتون دار کردن هسته پورفیرین ۳۶
- شکل ۳۵-۱: متالوپورفیرین ۳۶
- شکل ۳۶-۱: پورفیرین های سنتزی ۳۸
- شکل ۳۷-۱: طیف جذبی ایزومرهای (اورتو، متا، پارا) تتراکیس(N-متیل پیریدیل)پورفیرین ها در محیط آبی ۴۱
- شکل ۳۸-۱: نمایش جریان الکترون های سیستم π در مولکول پورفیرین ۴۳
- شکل ۳۹-۱: مکانیسم پیشنهادی توسط نم در اپوکسایش رقابتی سیس- و ترانس- استیلبن در حضور پورفیرین های آهن ۴۹
- شکل ۱-۲: طیف UV-Vis (3×10^{-6} M) H_2tp (ب) طیف UV-Vis، H_2tp در محلول غلیظ برای نمایش مناسب نوارهای Q ۵۸
- شکل ۲-۲: طیف 1H NMR ترکیب H_2tp در $CDCl_3$ ۵۹
- شکل ۳-۲: طیف FT-IR ترکیب H_2tp (قرص KBr) ۶۰
- شکل ۴-۲: ساختار ترکیب مزو-(۴-سولفوناتو فنیل)پورفیرین ۶۱
- شکل ۵-۲: طیف جذبی لیگاند H_2tpS_4 در محلول آبی در $pH = 6/5$ ۶۱
- شکل ۶-۲: طیف 1H NMR ترکیب H_2tpS_4 در حلال MeOD پس از استخراج توسط تترا-n-بوتیل-آمونیم برمید ۶۲
- شکل ۷-۲: طیف FT-IR ترکیب H_2tpS_4 (قرص KBr) ۶۳
- شکل ۸-۲: طیف UV-Vis ترکیب $(NH_4)_4H_2tp(SO_3)_4 \cdot 9H_2O$ در متانول ۶۴
- شکل ۹-۲: طیف UV-Vis ترکیب $(NH_4)_4H_2tp(SO_3)_4 \cdot 9H_2O$ در حلال آبی ۶۴
- شکل ۱۰-۲: طیف FT-IR ترکیب $(NH_4)_4H_2tp(SO_3)_4 \cdot 9H_2O$ (قرص KBr) ۶۵
- شکل ۱۱-۲: ساختار ترکیب مزو-تترا(۳-پیریدیل)پورفیرین ۶۶
- شکل ۱۲-۲: طیف UV-Vis ترکیب $H_2t(3-py)p$ در حلال دی کلرومتان ۶۶
- شکل ۱۳-۲: طیف 1H NMR ترکیب $H_2t(3-py)p$ در حلال DMSO ۶۷
- شکل ۱۴-۲: طیف FT-IR ترکیب $H_2t(3-py)p$ (قرص KBr) ۶۸
- شکل ۱۵-۲: ساختار ترکیب مزو-تترا(۲-پیریدیل)پورفیرین ۶۹
- شکل ۱۶-۲: طیف UV-Vis $H_2t(2-py)p$ در حلال دی کلرومتان ۶۹
- شکل ۱۷-۲: طیف FT-IR ترکیب $H_2t(2-py)p$ (قرص KBr) ۷۰
- شکل ۱۸-۲: ساختار ترکیب مزو-تترا(۴-پیریدیل)پورفیرین ۷۱
- شکل ۱۹-۲: طیف UV-Vis ترکیب $H_2t(4-py)p$ در حلال دی کلرومتان ۷۱
- شکل ۲۰-۲: ساختار ترکیب مزو-تترا(۳-متیل پیریدیل)پورفیرین ۷۲
- شکل ۲۱-۲: طیف UV-Vis ترکیب $H_2(3-mpy)p$ در حلال دی کلرومتان در $pH = 6$ ۷۲
- شکل ۲۲-۲: طیف 1H NMR ترکیب $H_2(3-mpy)p$ در حلال $CDCl_3$ ۷۳
- شکل ۲۳-۲: طیف FT-IR ترکیب $H_2(3-mpy)p$ (با آنیون مقابل متیل ۴- تولوئن سولفونات) (قرص KBr) ۷۴

- شکل ۲-۲۴: طیف FT-IR ترکیب $H_2(3-mpy)p$ (با آنیون مقابل یدید) (قرص KBr) ۷۴
- شکل ۲-۲۵: طیف UV-Vis ترکیب $MntppS_4(OAc)$ در حلال آبی ۷۵
- شکل ۲-۲۶: طیف FT-IR ترکیب $MntppS_4(OAc)$ (قرص KBr) ۷۶
- شکل ۲-۲۷: طیف UV-Vis ترکیب $Mnt(3-mpy)p(OAc)$ در حلال آبی ۷۷
- شکل ۳-۱: مزو-تتراآریل پورفیرین‌های دارای استخلاف‌های مختلف در موقعیت مزو- ۸۱
- شکل ۳-۲: انتقال دانسیته الکترونی به اوربیتال σ^* پیوند A-H در مدل کووالانسی پیوند هیدروژنی ۸۳
- شکل ۳-۳: شمایی از تغییر شکل پورفیرین از حالت مسطح ۸۴
- شکل ۳-۴: ساختار پیوند هیدروژنی در دی‌کاتیون‌های مختلف پورفیرین: (a) پیوند معمولی (یون مخالف اسیدها $X = N-H---X$ ، $N-H---OSO_2^-$ یا $N-H---X$ در تجمع . b و e به ترتیب پیوندهای هیدروژنی ضعیف $N-H---X$ و $N-H---OSO_2^-$ را نشان می‌دهد، c و d پیوند هیدروژنی همزمان را نشان می‌دهد ۸۷
- شکل ۳-۵: طیف UV-Vis (a) محلول $(NBu_4)_4H_2tppS_4$ در دی‌کلرومتان، (b) گونه دی‌پروتون‌دار با HCl (در نسبت ۱:۲ اسید به پورفیرین)، c و d در حضور مقادیر مازاد از نمک تترا-n-بوتیل‌آمونیم کلرید ۸۹
- شکل ۳-۶: طیف UV-vis (a) محلول دی‌پروتون‌دار $(NBu_4)_4H_2tppS_4$ با H_2SO_4 در دی‌کلرومتان (نسبت مولی ۱:۲ پورفیرین به اسید). (b تا g) تغییرات طیفی ناشی از افزایش تدریجی تترا-n-بوتیل‌آمونیم سولفات (TBAH) که منجر به آزادسازی H_2tppS_4 می‌شود. (g) رقیق‌سازی محلول با نسبت ۱:۲ حلال، جهت اطمینان از انحلال مقادیر مازاد TBAH ۸۹
- شکل ۳-۷: ساختار شماتیک (a) تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین یون مخالف $H_4tppS_4(HSO_4)_2$ و تترا-n-بوتیل‌آمونیم هیدروژن سولفات افزوده شده به $H_4tppS_4(HSO_4)_2$ در دی‌کلرومتان (b) پیوندهای هیدروژنی تشکیل شده با واسطه متانول بین یون مخالف X و گونه دی‌پروتون‌دار پورفیرین در حلال متانول ۹۰
- شکل ۳-۸: نمایش اوربیتال‌های π حلقه بنزنی ۹۲
- شکل ۳-۹: هم‌پوشانی اوربیتال a_{1u} پورفیرین با یکی از اوربیتال‌های HOMO فنیل (یکی از اوربیتال‌های e_{1g}) ۹۲
- شکل ۳-۱۰: هم‌پوشانی اوربیتال a_{2u} پورفیرین با اوربیتال‌های a_{2u} و یکی از اوربیتال‌های e_{1g} حلقه فنیل ۹۳
- شکل ۳-۱۱: ناپایداری اوربیتال a_{1u} در نتیجه هم‌پوشانی با گروه‌های آریل ۹۳
- شکل ۳-۱۲: تاثیر هم‌پوشانی اوربیتال a_{1u} با اوربیتال e_g حلقه فنیل در جابه‌جایی قرمز نوار ۹۴
- شکل ۳-۱۳: تاثیر هم‌پوشانی اوربیتال‌های a_{2u} و یکی از e_g های فنیل در جابه‌جایی قرمز نوار $Q(0,0)$ ۹۴
- شکل ۳-۱۴: نمایشی از پایداری بیشتر اوربیتال‌های ضدپیوندی e_g در اثر هم‌پوشانی اوربیتال‌های خالی گروه فنیل ۹۵
- شکل ۳-۱۵: نمایش انتقال الکترونی $a_{1u} \rightarrow e_g$ مربوط به نوار سورت ۱۰۸
- شکل ۳-۱۶: نمایش تاثیر پایداری نسبی اوربیتال‌های a_{1u} و e_g در جابجایی نوار سورت ۱۰۸
- شکل ۳-۱۷: اوربیتال e_g ۱۰۹
- شکل ۳-۱۸: تاثیر زینی شکل شدن در پایداری مطلق و نسبی اوربیتال‌های a_{1u} و e_g ۱۱۰

۱۱۱ شکل ۳-۱۹: اوربیتال a_{2u}
۱۱۱ شکل ۳-۲۰: پایداری نسبی اوربیتال های a_{2u} و e_g
 شکل ۳-۲۱: پایداری نسبی اوربیتال های a_{2u} و e_g در نتیجه زینی شکل شدن هسته پورفیرین که منجر به جابه‌جایی آبی، نوار $Q(0,0)$ می شود
۱۱۲ شکل ۳-۲۲: ساختارهای رزونانسی حلقه پیریدین
۱۱۴ شکل ۳-۲۳: طیف UV-Vis ترکیب $MnppS_4OAc$ در متانول
۱۱۹

فصل اول

مقدمہ

۱-۱ - پورفیرین^۱

پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها طبقه مهم و جالبی از ترکیبات آروماتیک تتراپیرولی هستند که مطالعه عملکرد کاتالیزگری شبه زیستی کمپلکس‌های فلزی آنها، بررسی تجربی و نظری تغییرات ساختاری این ماکروسیکل‌ها در حالت آزاد و در شکل دی‌کاتیون و هم‌چنین برهم‌کنش آنها با سایر مولکول‌های کوچک و بزرگ مورد توجه محققین بوده است [۸-۱]. کلمه پورفیرین از واژه یونانی "پوفورا" به معنای ارغوانی گرفته شده است، چرا که بلورهای پورفیرین‌ها ذرات فلورسانس کننده و به شدت رنگی با رنگ‌های قرمز و بنفش تند هستند و بیشتر به عنوان رنگدانه قرمز در سلول‌های خون معروفند و از طریق توانایی در تشکیل کمپلکس با یون فلزی قابل تشخیص هستند (که متالو پورفیرین نام دارد). این ترکیبات صریحاً در ترکیب کلروفیل، هموگلوبین، سیتوکروم و سایر کروم پروتئین‌های پیچیده وارد می‌شوند و نقش عمده-ای را در فرایندهای حیاتی مثل فتوسنتز، تنفس، حمل و نقل مولکول‌های گاز و داروها و بیوسنتز آنزیمی دارند. حضور آهن در خون اولین بار در سال ۱۷۴۷ توسط منگینی^۲ اثبات شد. در سال ۱۸۴۱، شرر^۳، آهن را از پودر خون جدا کرد و مشاهده نمود که در محلول الکلی دارای رنگ قرمز است. هوپ سیلر^۴ در سال ۱۸۶۴ واژه هموگلوبین را مطرح نمود، و در سال ۱۸۷۱ توانست پورفیرین‌ها را از خون جداسازی و مشخص نمود که مشتقات پیرولی هستند و در سال ۱۸۷۹ مشابهت آنها با کلروفیل را به اثبات رساند. در سال ۱۹۱۲ ساختمان درشت و حلقوی تترا پیرولی توسط کاستر^۵ پیشنهاد گردید، کاستر پورفیرین را یک حلقه تترا پیرولی مسطح آروماتیک مطرح نمود و چون در آن زمان تصور می‌شد چنین حلقه بزرگی ناپایدار می‌باشد، مورد قبول قرار نگرفت. اولین سنتز پورفیرین توسط میلروی^۶ در سال ۱۹۱۸ توصیف شد و توسط فیشر^۷ سنتز پورفیرین‌ها ادامه یافت. در سال ۱۹۲۶ اکتانیل پورفیرین و در سال ۱۹۲۹ با سنتز پروتوهم^۸ ساختار مولکولی کاستر تأیید شد. وی یک سال بعد در سال ۱۹۳۰ به علت فعالیت‌هایی که در سنتز پورفیرین‌ها ارائه نمود، برنده جایزه نوبل شد. در سال ۱۹۳۹، مزو تترانیل پورفیرین توسط روموند^۹ سنتز شد که اساس سنتز کمپلکس‌های پورفیرین قرار گرفت. در سال ۱۹۴۰ ساختار و

¹ Porphyrin

² Menghini

³ Scherer

⁴ Hopp-Seyler

⁵ Kuster

⁶ Milroy

⁷ Fischer

⁸ Protoheme

⁹ Rothmund

نقش بیولوژیکی کمپلکس‌های آهن پورفیرین شناخته شد. در سال ۱۹۶۲ کندیو^{۱۰} و پروتز^{۱۱} با تعیین ساختار میوگلوبین و هموگلوبین با بلورشناسی پرتو ایکس برنده جایزه نوبل شدند [۹، ۱۰]. مطالعه اکسایش شبه زیستی ترکیبات آلی با کاتالیزگرهای دارای پایه پورفیرینی به منظور فهم چرخه کاتالیزگری سیتوکروم‌های P-۴۵۰^{۱۲} و ساخت کاتالیزگرهای کارآمد با استفاده از این سیستم‌های کاتالیزگری منجر به سنتز متالوپورفیرین‌های دارای استخلاف‌های مختلف شده است. مدل‌های متفاوتی برای شبیه‌سازی نقش بیولوژیکی ویتامین‌ها، کلروفیل‌ها، هموپروتئین‌ها، مونو-اکسیژنازها^{۱۳} و آنتی‌بیوتیک‌ها و باکتری‌ها ساخته شده‌اند. در بین این مدل‌ها، مدل اکسیژنازهایی که قادرند اکسیژن‌دار شدن هیدروکربن‌ها را کاتالیز کنند، توجه خیلی از گروه‌های تحقیقاتی را در چند دهه گذشته جلب کرده است. با توجه به نقش پورفیرین‌ها در سیستم‌های بیولوژیکی و صنعت دارویی و پزشکی مطالعات گسترده‌ای تا به امروز بر روی این ترکیبات انجام گرفته است [۱۰].

۱-۲- سننز پورفیرین

پورفیرین‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱- پورفیرین‌های طبیعی

۲- پورفیرین‌های سنتزی

۱-۲-۱- پورفیرین‌های طبیعی

آهن کمپلکس شده با پورفیرین، هم نامیده می‌شود که در کلیه موارد ارتباط تنگاتنگ با یک مولکول پروتئین دارد. این مولکول یکی از متداول‌ترین مولکول‌های زیست معدنی است. عمده پروتئین‌های هم عبارتند از: هموگلوبین، میوگلوبین، سیتوکروم و آنزیم‌هایی مثل کاتالاز و پراکسیداز. پروتئین‌های هم نقش‌های متعددی شامل ذخیره‌سازی و انتقال اکسیژن (میو گلوبین و هموگلوبین) انتقال الکترون (سیتو

¹⁰ Kendrew

¹¹ Perutz

¹² Cytochrome P-450

¹³ Monooxygenase