

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

رساله‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی است که در بهمن ماه سال ۱۳۹۲ در دانشکده‌ی علوم دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر غلامرضا کریمی پور و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر سید جعفر حسینی از آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.



دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی

عنوان پایان نامه

تثبیت متالوپورفیرین بر روی سبوس برنج فراوری شده و مطالعه
فعالیت کاتالیزوری آن ها برای اکسایش ترکیبات آلی

استاد راهنما

دکتر غلامرضا کریمی پور

استاد مشاور

دکتر سید جعفر حسینی

پژوهشگر

فاطمه خرم روز

بهمن ماه ۱۳۹۲



تثبیت متالوپورفیرین بر روی سبوس برنج فراوری شده و مطالعه فعالیت کاتالیزوری آن ها برای اکسایش ترکیبات آلی

به وسیله ی :
فاطمه خرم روز

پایان نامه

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

در رشته ی :
شیمی معدنی

در تاریخ ۹۲/۱۱/۳۰ توسط هیئت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب رسید.

۱-استاد راهنما:	دکتر غلامرضا کریمی پور	با مرتبه علمی استادیار	امضا
۲-استاد مشاور:	دکتر سیدجعفر حسینی	با مرتبه علمی استادیار	امضا
۳-استاد داور داخل گروه:	دکتر مرتضی منتظر ظهوری	با مرتبه علمی دانشیار	امضا
۴-استاد داور خارج گروه:	دکتر مسعود نصرافهانی	با مرتبه علمی استادیار	امضا
۵-نام و نام خانوادگی نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه:	دکتر رضا خرداد	با مرتبه علمی استادیار	امضا

بهمن ماه ۱۳۹۲

تقدیم به

آنان که مهر آسمانی شان
آرام بخش آلام زمینی ام است

به استوارترین تکیه
گام، دستان پرمهر پدرم

به سبزترین نگاه
زندگیم، چشمان سبز مادرم

به همراهان همیشگی و پشتوانه
های زندگیم برادران
و خواهرانم

که هرچه آموختم در مکتب
عشق شما آموختم و هرچه
بکوشم قطره ای از دریای بی
کران مهربانیتان را سپاس
نتوانم بگویم.

امروز هستی ام به امید
شماست و فردا کلید باغ بهشتم
رضای شما

سپاسگزاری

شکر سپاس مخصوص بی پایان خدایی است که بشر را آفریده و به او قدرت اندیشیدن داده و تواناییهای بالقوه را در وجود انسان قرار داده و او را به امر تلاش و کوشش نموده و راهنمایی را برای هدایت بشر فرستاده.

پس از اراده خاضعانه به درگاه خداوند بی همتا لازم از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر غلامرضا کریمی پور و استاد مشاور ارجمندم دکتر سید جعفر حسینی :

که روشنایی بخش تاریکی جان هستی و ظلمت اندیشه را نور می بخشند، سپاس گویم مهربانی و لطف شما را که سرشار از عشق و یقین است. سپاس گویم تأثیر علم آموزی شما را که چراغ روشن هدایت را بر کلبه ی محقر وجودم فروزان ساخته است. راز و رمز پویای علم و کشف معانی بدیع و تجلی جلوه های شهودی معرفت کیمیایی است که آسمان علم به برکت سیما و سیره ی نورانی نبی مکرم صلی الله علیه و آله و سلم، انسان در بند خاک را به معراج حضور می خواند .

و چه خرم علمی که از چشمه ی معارف سیراب شود و چه زیبا دانشی که قبای پرنیانش به عطر و بوی گلستان محمدی معطر شود و چه معماری باشکوهی، بنایی که سنگ هویت و فرهنگ آن ریشه در مدینه النبی بیابد. و امروز کاخ آباد علم به سروش معنوی و مفهوم پیام او بیش از پیش محتاج راهنمایی است که علاوه بر حفظ آبادانی آن در راه اعتلای آن به فرزندان خویش محبت نمایند.

نام خانوادگی: خرم روز	نام: فاطمه
رشته و گرایش: شیمی معدنی	مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد:
تاریخ دفاع: ۹۲/۱۱/۳۰	استاد راهنما: دکتر غلامرضا کریمی پور

تثبیت متالوپورفیرین بر روی سبوس برنج فراوری شده و مطالعه فعالیت کاتالیزوری آن ها برای اکسایش ترکیبات آلی

چکیده

در این بررسی تتراکیس (۴- پیریدیل) پورفیرین با واکنش ۴-پیریدیل بنزالدهید و پیرول تهیه و توسط منگنز استات چهار آبه فلزدار شده است. در منگنز پورفیرین که به این صورت تهیه می شود گروههای پیریدیل پیرامونی بوسیله متیل یدید متیل دار می شود که منگنز پورفیرین حاصل منگنز تترا کیس (۴-N-متیل پیریدیل) پورفیرین $[Mn(T_4-MePyP)OAc]$ ، بعنوان یک کاتالیزور محلول در آب شناخته شده است. از طرف دیگر سبوس فراوری شده (RHA) با سوزاندن شالی تولید می شود که بعنوان پوزولان حاوی ساختارهای سیلیسی و آلومینیم دار معروف است و توانایی آن را دارد که کمپلکس های فلز واسطه را جذب کرده و خود بعنوان بستر برای آنها باشد. نتایج ما نشان داده که محلول های قلیایی سطح این ماده را بصورت منفی در آورده و این سطح منفی توانایی جذب کمپلکس های فلزات واسطه با بار مثبت را دارد. بنابراین $[Mn(T_4-MePyP)OAc]$ بر روی این بستر نشانده و بوسیله روش های UV-Vis, FT-IR، DRS، EDX، SEM، TEM شناسایی و در نهایت بعنوان کاتالیزور برای اکسایش الکن ها والکل ها با اکسون ($KHSO_5$) در شرایط عادی بکار گرفته شد. کاتالیزور ناهمگن $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ توانایی اکسایش الکن ها را باز چرخش زیاد را دارد. در اکسایش الکل ها محصولات تولید شده آلدهید بوده است که با بازده ۷۵-۱۰۰٪ تولید می شوند.

کلید واژه: سبوس فراوری شده، متالوپورفیرین، کاتالیزور، تثبیت، اکسایش

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه، تئوری و تاریخچه	
۱-۱-مقدمه.....	۱
۲-۱- واکنش‌های کاتالیزوری.....	۲
۳-۱- پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها.....	۳
۱-۳-۱- تاریخچه پورفیرین‌ها.....	۱۱
۲-۳-۱- روش‌های سنتز پورفیرین‌ها.....	۱۲
۳-۳-۱- کاربرد پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها.....	۱۷
۴-۱- واکنش‌های کاتالیزوری به وسیله کاتالیزورهای نشانده شده بریستر.....	۱۸
۵-۱- خاکستر پوسته برنج؛ Rice Husk Ash(RHA).....	۲۰
۱-۵-۱- خواص و کاربرد RHA.....	۲۰
۲-۵-۱- RHA بعنوان کاتالیزور ناهمگن.....	۲۲
۶-۱- اپوکسایش آلکن‌ها.....	۲۲
فصل دوم: بخش تجربی	
۱-۲- مواد استفاده شده.....	۲۶
۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده.....	۲۶
۳-۲- تهیه مواد و کاتالیزورها.....	۲۷
۱-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی لیگاند ۴- پیریدیل پورفیرین $[H_2(T_4-PyP)]$	۲۷
۲-۳-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس منگنز-۴- پیریدیل پورفیرین استات $[Mn(T_4-PyP)OAc]$	۲۷
۳-۳-۲- سنتز منگنز تتراکس (۴-N-متیل پیریدیل) پورفیرین یدید $[Mn(T_4-MePyP)OAc]$	۲۷
۴-۳-۲- تهیه خاکستر پوسته برنج فراوری شده (RHA^-)	۲۸
۵-۳-۳- تهیه کاتالیزور ناهمگن $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$	۲۸

۲۸	۴-۲- اکسایش الکل ها و اپوکسایش آلکن ها
۲۸	۴-۲-۱- بهینه سازی حلال واکنش.....
۲۹	۴-۲-۲- انتخاب اکسیدان مناسب جهت اپوکسایش آلکن ها.....
۲۹	۴-۲-۳- اپوکسایش آلکن های مختلف و بدست آوردن شرایط بهینه انتخابی.....
۲۹	۴-۲-۴- تاثیر کاتالیست در اکسایش الکل ها و اپوکسایش آلکن ها.....
۲۹	۵-۲- روش عمومی اکسایش الکل ها و اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزور [Mn(T ₄ -MePyP)OAc@RHA].....
۳۰	۶-۲- اپوکسایش سیس و ترانس استیلبن با اکسون در حضور کاتالیزور نا همگن [Mn(T ₄ -MePyP)OAc@RHA].....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۱	۱-۳- مقدمه.....
۳۲	۲-۳- سنتز و شناسایی لیگاند تتراکیس (۴- پیریدیل) پورفیرین [H ₂ (T ₄ -PyP)].....
۳۳	۲-۲-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس منگنز-۴- پیریدیل پورفیرین استات [Mn(T ₄ -PyP)OAc].....
۳۵	۳-۲-۳- سنتز منگنز تترا کیس (۴-N-متیل پیریدیل) پورفیرین یدید [Mn(T ₄ -MePyP)OAc].....
۳۶	۳-۳- سنتز کاتالیزور ناهمگن.....
۳۷	۳-۳-۱- تهیه کاتالیزور ناهمگن [Mn(T ₄ - MePyP)OAc@RHA].....
۴۱	۴-۳- بررسی بهینه سازی شرایط واکنش.....
۴۱	۴-۳-۱- اثر حلال.....
۴۲	۴-۳-۲- اثر اکسیدان.....
۴۳	۴-۳-۳- اثر کاتالیزور.....
۴۵	۵-۳- اکسایش الکل ها با اکسون در حضور کاتالیزور نا همگن [Mn(T ₄ - MePyP)OAc@RHA].....
۴۷	۶-۳- اکسایش آلکن ها با اکسون در حضور کاتالیزور نا همگن [Mn(T ₄ -MePyP)OAc@RHA].....
۴۷	۷-۳- باز چرخش کاتالیزور ناهمگن [Mn(T ₄ -MePyP)OAc@RHA].....
۴۹	۸-۳- بحث و نتیجه گیری.....
۵۰	منابع.....

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
فصل اول : مقدمه، تئوری و تاریخچه	
شکل ۱-۱ اکسیداسیون ترکیبات آلی کاتالیز شده توسط سیتوکروم P450.....	۳
شکل ۱-۲- ساختار پورفیرین.....	۴
شکل ۱-۳- ساختارهای ممکن ۱۸ الکترون π که خاصیت آروماتیکی سیستم‌های پورفیرینی را نشان می‌دهد.....	۵
شکل ۱-۴- نمونه طیف UV-Vis یک پورفیرین.....	۶
شکل ۱-۵- مدل چهار اوربیتالی گاترمن.....	۷
شکل ۱-۶- احتمال انتقال الکترون از HOMO به LUMO.....	۷
شکل ۱-۷- دیاگرام اوربیتال مولکولی متالوپورفیرین نرمال مدل چهار اوربیتال.....	۸
شکل ۱-۸- دیاگرام اوربیتال مولکولی متالوپورفیرین‌های هاپسو (d^5-d^1).....	۹
شکل ۱-۹- دیاگرام اوربیتال مولکولی متالوپورفیرین‌های هایپر نوع p فلزات گروه اصلی.....	۹
شکل ۱-۱۰- دیاگرام اوربیتال مولکولی متالوپورفیرین‌های هایپر نوع d (d^6-d^0).....	۱۰
شکل ۱-۱۱- چند ساختار پورفیرینی طبیعی.....	۱۱
شکل ۱-۱۲- روش روتموند برای سنتز پورفیرین‌های دارای استخلاف مزو.....	۱۱
شکل ۱-۱۳- تبدیل کلرین دارای استخلاف مزو به پورفیرین مورد نظر.....	۱۳
شکل ۱-۱۴- روش آدلر برای تهیه پورفیرین‌های دارای استخلاف مزو.....	۱۳
شکل ۱-۱۵- سنتز تترافنیل پورفیرین از طریق روش آدلر- لونگو.....	۱۳
شکل ۱-۱۶- روش دو مرحله‌ای لیندسی برای سنتز پورفیرین‌ها.....	۱۴
شکل ۱-۱۷- مثال‌هایی از مشتقات پورفیرینی طبیعی.....	۱۴
شکل ۱-۱۸- تهیه پورفیرین‌های متقارن از طریق فرایند چهارتایی شدن.....	۱۵

- شکل ۱-۱۹- تهیه پورفیرین‌ها به وسیله تراکم دی‌پیرومتن‌ها..... ۱۶
- شکل ۱-۲۰- تهیه پورفیرین‌ها از طریق فرایند تراکم دی‌پیرومتان‌ها..... ۱۶
- شکل ۱-۲۱- تهیه پورفیرین‌ها از طریق حلقه‌ای شدن ترکیبات تتراپیرولی با زنجیر باز..... ۱۷
- شکل ۱-۲۲- اپوکسایش الکن‌ها..... ۲۳
- شکل ۱-۲۳- انواع واکنش‌های انجام شده توسط اپوکسید..... ۲۳
- شکل ۱-۲۴- مکانیزم اپوکسایش الکن‌ها با متالو پورفیرین..... ۲۴
- شکل ۱-۲۵- اپوکسایش در حضور کاتالیزور روتنیم پورفیرین..... ۲۵

فصل دوم: بخش تجربی

- شکل ۱-۲- مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ ۲۸

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- شکل ۳-۱- سنتز لیگاند تتراکیس ۴- پیریدیل⁻ پورفیرین $[H_2(T_4-PyP)]$ ۳۲
- شکل ۳-۲- طیف فرابنفش-مرئی لیگاند تتراکیس (۴- پیریدیل) پورفیرین $[H_2(T_4-PyP)]$ ۳۲
- شکل ۳-۳- طیف مادون قرمز لیگاند تتراکیس (۴- پیریدیل) پورفیرین $[H_2(T_4-PyP)]$ ۳۳
- شکل ۳-۴- سنتز کمپلکس $[Mn(T_4-PyP)OAc]$ در حلال دی‌کلرومتان..... ۳۳
- شکل ۳-۵- طیف الکترونی کمپلکس $[Mn(T_4-PyP)OAc]$ در حلال دی‌کلرومتان..... ۳۴
- شکل ۳-۶- طیف مادون قرمز کمپلکس $[Mn(T_4-PyP)OAc]$ ۳۴
- شکل ۳-۷- سنتز $[Mn(T_4-MePyP)OAc]$ در حلال DMF..... ۳۵
- شکل ۳-۸- طیف الکترونی منگنز تتراکیس (۴- متیل‌پیریدیل) پورفیرین‌یدید در حلال اتانول..... ۳۵
- شکل ۳-۹- تهیه RHA^- ۳۶
- شکل ۳-۱۰- طیف مادون قرمز خاکستر سبوس برنج (RHA)..... ۳۶
- شکل ۳-۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) خاکستر سبوس برنج (RHA)..... ۳۷
- شکل ۳-۱۲- طیف مادون قرمز کاتالیزور ناهمگن $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ ۳۸
- شکل ۳-۱۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) کاتالیزور ناهمگن $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ ۳۸

- شکل ۳-۱۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کاتالیزور ناهمگن
[Mn(T₄-MePyP)OAc@RHA] ۳۹
- شکل ۳-۱۵- آنالیز عنصری (EDX) کاتالیزور ناهمگن [Mn(T₄-MePyP)OAc@RHA] ۴۰
- شکل ۳-۱۶- طیف بازتاب فرابنفش - مرئی نفوذی [Mn(T₄-MePyP)OAc@RHA] ۴۱

فهرست نمودارها

صفحه

عنوان

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

نمودار ۱-۳-۱- اکسایش ۴-نیتروبنزیل الکل با کاتالیزور $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ در حلال های مختلف.....	۴۲
نمودار ۲-۳-۲- اکسایش ۴- نیتروبنزیل الکل با کاتالیزور $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ در اکسیدان های مختلف.....	۴۳
نمودار ۳-۳-۳- اکسایش ۴-نیتروبنزیل الکل با کاتالیزور $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ و در غیاب کاتالیزور.....	۴۴
نمودار ۴-۳-۴- اکسایش استایرن با کاتالیزور $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ و در غیاب کاتالیزور.....	۴۵

فهرست جداول

فصل اول : مقدمه، تئوری و تاریخچه

جدول ۱-۱- ترکیب اصلی خاکستر پوسته برنج..... ۲۱

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

جدول ۱-۳- آنالیز عنصری (EDX) کاتالیزور ناهمگن $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ ۴۰

جدول ۲-۳-۲- اکسایش ۴- نیتروبنزیل الکل با کاتالیزور $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ در حلال‌های مختلف..... ۴۲

جدول ۳-۳-۳- اکسایش ۴- نیتروبنزیل الکل با کاتالیزور $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ ۴۳

جدول ۳-۴-۴- اکسایش ۴- نیتروبنزیل الکل با کاتالیزور $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ و در غیاب کاتالیزور..... ۴۴

جدول ۳-۵-۵- اکسایش استایرن با کاتالیزور $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ و در غیاب کاتالیزور..... ۴۵

جدول ۳-۶-۶- اکسایش الکل‌ها با اکسون در حضور کاتالیزور ناهمگن $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ ۴۷

جدول ۳-۶-۶- اکسایش الکل‌ها با اکسون در حضور کاتالیزور ناهمگن $[Mn(T_4-MePyP)OAc@RHA]$ ۴۸

فصل اول

مقدمه، تئوری و تاریخچه

۱-۱- مقدمه

شیمی معدنی در مورد گستره وسیعی از موضوعات از جمله: ساختمان اتمی، کریستالوگرافی، انواع پیوندهای شیمیایی اعم از پیوندهای کووالانسی، یونی، هیدروژنی و غیره، ترکیبات کوئوردیناسیون و نظریه‌های مربوطه از جمله نظریه میدان بلور و نظریه اوربیتال مولکولی، واکنشهای اسید و باز، سرامیکها، تقارن مولکولی و انواع بخش‌های زیر طبقه الکتروشیمی (الکترولیز، باطری، خوردگی، نیمه رسانایی و غیره) بحث می‌کند. در باب اهمیت شیمی معدنی، "ساندرسن"^۱ چنین نوشته است: «در واقع بیشترین مباحث علم شیمی را دانش اتمها تشکیل می‌دهد و کلیه خواص مواد و ترکیبات، به ناچار ناشی از نوع اتمها و روشی است که با توجه به آن، اتمها به یکدیگر می‌پیوندند و مجموعه تشکیل می‌دهند و از طرف دیگر کلیه تغییرات شیمیایی متضمن بازآرایی مجدد اتمهاست. در این حال، شیمی معدنی تنها بخشی از علم شیمی است که با توجه به آن می‌توان به صورتی ویژه، در باب مغایرت‌های موجود در میان کلیه انواع اتمها بررسی نمود.»

بعلاوه شیمی معدنی علمی است که در آن بررسی، تحلیل و تفسیر نظریه‌ها، خواص عناصر مختلف و مشتقات آنها و همچنین مطالعه واکنش‌های ترکیبات شیمیایی مورد توجه است. امروزه دستاوردهای شیمی معدنی را می‌توان به وفور هم در مصنوعات بشر و هم در تفسیر یافته‌های علمی مربوط به پدیده‌های طبیعی مشاهده کرد. برای درک فرایندهای شیمیایی در مقیاس صنعتی در بسیاری از موارد استفاده از اطلاعات این شاخه از علم ضروری است. به عنوان نمونه برای فراگیری علم ساخت موادی مانند نیمه‌رساناها، سرامیکها، کاتالیزورها و بسیاری دیگر از مواد صنعتی، دانستن این علم ضروری است. از سوی دیگر در شکل‌های مختلف حیات در طبیعت نیز نقش این شاخه از علم شیمی کاملاً مشهود است. به طوری که فرایندهای حیاتی نظیر فتوسنتز، رفتارهای آنزیمی، اعمال دم و بازدنم گازهای تنفسی در موجودات زنده به وسیله این علم تفسیر می‌شوند. در شیمی معدنی در مورد گستره وسیعی از موضوعات از جمله: ساختمان اتمی، بلورنگاری، واکنش‌های اسید و باز، تقارن مولکولی، انواع

¹ Sanderson

بخش‌های زیر طبقه الکتروشیمی (برقکافت، باطری، خوردگی، نیمه‌رسانایی و غیره)، انواع پیوندهای شیمیایی اعم از کووالانسی، یونی، هیدروژنی و غیره ترکیبات کوئوردیناسیون و نظریه‌های مربوطه از جمله نظریه میدان بلور و نظریه اوربیتال مولکولی بحث می‌شود. [۱]

۲-۱- واکنش‌های کاتالیزوری

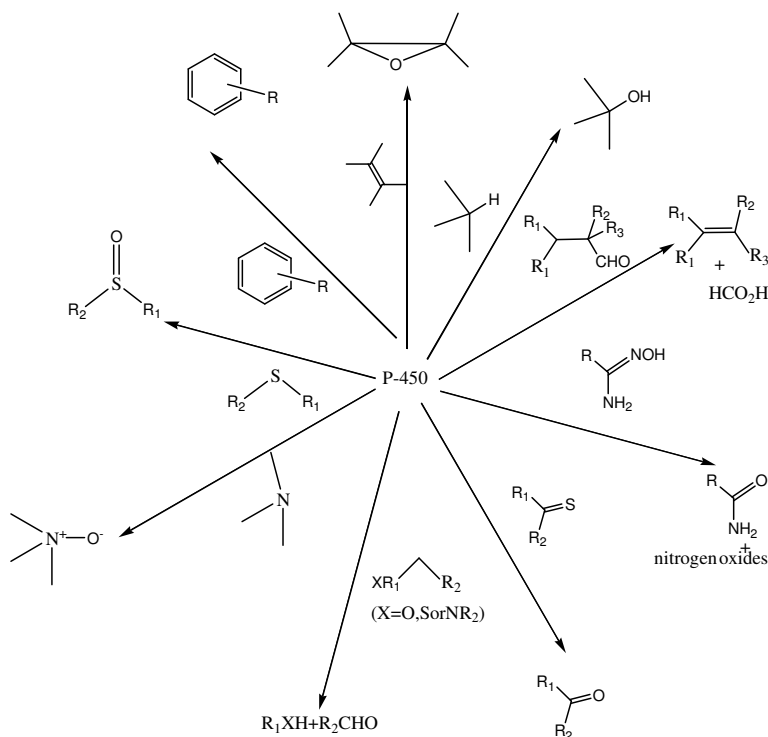
اولین گزارش استفاده از کاتالیزور، مربوط به کریشف^۱ می‌باشد که با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور توانست نشاسته را به قند هیدرولیز کند [۲]. بعدها دیوی^۲ توانست واکنش اکسیداسیون هیدروژن را با اکسیژن در حضور کاتالیزور پلاتین انجام دهد و آب تولید کند. اولین کار در توضیح اینکه چرا یک واکنش کاتالیزوری انجام می‌گیرد و کاتالیزور چه نقشی دارد، توسط "فارادی" انجام شد. بیشترین بهره‌برداری از کاتالیزور در جنگ جهانی بود. انقلاب تکنولوژی اصلی در زمینه کاتالیزور مربوط به نیمه دوم قرن ۲۰ یعنی بین سالهای ۱۹۸۰ - ۱۹۵۰ می‌باشد. دهه ۱۹۶۰ - ۱۹۵۰ دهه‌ای است که با تولید کاتالیزورهای زیگر^۳ - ناتا^۳ ترکیبات بسیار مهم و استراتژیک ساخته شد [۳]. ولی کاتالیزورهایی که برای انسان اهمیت بیشتری دارند، کاتالیزورهای طبیعی یعنی آنزیم‌ها هستند. توسعه فرایندهای جدید برای انتخاب فلزات به عنوان کاتالیزور انتخابی و همچنین بکارگیری آنها در واکنش‌های استوکیومتری در حضور یک منبع اکسیژن سازگار با محیط‌زیست مانند H_2O_2 و O_2 از مهمترین اهداف شیمی‌دانان است که در آن اکسیژن فعال این مواد علاوه بر محصول اکسایشی، آب (H_2O) تولید می‌کند. در این زمینه کاتالیزورهای تقلید شده از طبیعت بسیار مؤثراند. سیتوکروم معرف گروه مهمی از آنزیم‌های زیستی، با ساختار هموپروتئینی هستند. مکان فعال این ترکیبات یک کمپلکس پورفیرین آهن می‌باشد. این آنزیم‌ها در زمره مهمترین ترکیبات فلزدار در سیستم‌های بیولوژیکی هستند. هنگامی که به نقش کلیدی سیتوکروم‌ها در زنجیره انتقال الکترون در سوخت و ساز سلولی توجه شود. اهمیت این آنزیم‌ها بیشتر مشخص می‌گردد. این ترکیبات در انتقال و ذخیره سازی اکسیژن، انتقال الکترون‌ها در زنجیره تنفسی، حذف هیدروژن پراکسیدها و در میتوکندریهای سلول‌های بدن به عنوان حدواسط، در تشکیل پیوندهای پرانرژی نقش بسزایی دارند. آنزیم سیتوکروم P450 یکی از خانواده‌های مهم متالوآنزیم‌های مونواکسیژناز آهن‌دار است. این آنزیم دارای حفره آنزیمی است که قادر است بین مواد اولیه گوناگون تفاوت گذاشته و با انتخاب‌گری زیادی عمل اکسیداسیون را انجام دهند. تخصیص اصطلاح سیتوکروم P450 به این آنزیم به این دلیل است که جزء پورفیرینی آن، زمانی که با مونواکسیدکربن ترکیب می‌شود یک جذب ماکزیمم در ۴۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. سیتوکروم P450 و مواد الگوبرداری شده از آن می‌تواند برای اکسیداسیون ترکیبات مختلفی مانند هیدروکسیل دار کردن پیوندهای اشباع شده کربن-هیدروژن، اپوکسایش پیوندهای دوگانه، واکنش‌های

¹ Kirshoff

² Davy

³ Ziegler-Natta

آلکیل زدایی کردن اکسایش آمین، اکسیداسیون آروماتیک‌ها و اکسیداسیون هترواتم‌ها بکار رود [۴] (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱ اکسیداسیون ترکیبات آلی کاتالیز شده توسط سیتوکروم P450

۳-۱- پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها

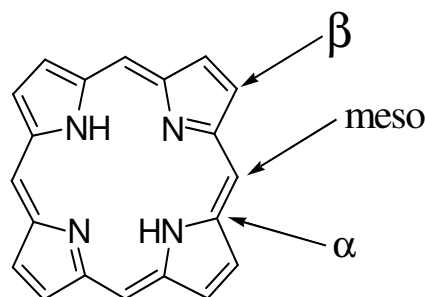
پورفیرین‌ها دسته بزرگی از ترکیبات به شدت رنگی هستند که نقش مهمی در زیست‌شناسی دارند. آنها رنگ‌های روشن خود را مدیون جذب شدید در اشعه ماوراء بنفش و نزدیک مناطق قابل مشاهده هستند. واژه پورفیرین در واقع از کلمه یونانی، پورفوراً^۱ به معنی بنفش مشتق شده است [۵]. این مواد که برای فرایندهای حیاتی روی زمین ضروری‌اند. مولکول‌های زیستی زیادی از واحدهای پورفیرینی تشکیل شده‌اند، مانند کلروفیل در کلروپلاست گیاهان در فرایند فتوسنتز، مولکول "هم"^۲ که جزئی از مولکول هموگلوبین است و در نقل و انتقال اکسیژن به بافت‌ها نقش اساسی دارد و به عنوان هسته مرکزی میوگلوبین که ذخیره سازی اکسیژن را بر عهده دارد [۶-۸]. به همین دلیل ساختارهای پورفیرینی به رنگدانه‌های زندگی معروفند [۹]. در طول سال‌ها تلاش‌های زیادی در جهت درک روابط ساختاری و عملکرد پورفیرین‌های طبیعی انجام شده است [۱۰-۱۵]. به همین دلیل انواع مختلفی از پورفیرین‌های سنتز شده و مشتقات فلزی آنها در طول سال‌ها برای مطالعه سیستم‌های طبیعی پورفیرینی به کار گرفته شده‌اند. تلاش شده است تحقیقات برای ساخت داروهای ضدسرطان،

¹ porphura

² Heme

کاتالیزورهای مفید، نیمه‌رساناها، ابررساناها و مواد الکترونیکی با خصوصیات ویژه، شیمی پورفیرین‌ها را به یک زمینه فعال تحقیقاتی برای شیمی‌دان‌ها، زیست‌شناس‌ها و فیزیک‌دان‌ها فراهم بسازد. متالوپورفیرین‌ها به طور گسترده در فرایندهای کاتالیزوری و همچنین به عنوان مدل‌هایی از آنزیم‌ها نظیر کاتالاز، پروکسیداز، سیتوکروم P450، یا به عنوان عامل انتقال الکترون غشایی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۶-۱۸]. آنها همچنین به عنوان عوامل بهبود طیف NMR^۱ [۱۹]، مواد فعال نوری غیر خطی^۲ [۲۰] و ترکیباتی با قابلیت پیوند شدن به DNA [۲۱] نیز به کار گرفته می‌شوند. استفاده از ایزوتوپ اتم‌های رادیواکتیو به صورت کی‌لیت، در درمان و تشخیص بیماری‌ها بسیار مورد توجه هستند. در این زمینه پورفیرین‌ها به خاطر ثابت پایداری بالایی که با بسیاری از یون‌های فلزی دارند، ترکیبات مناسبی به شمار می‌روند [۲۲].

پورفیرین دارای چهار حلقه پیرولی است که توسط پل‌های متین به یکدیگر متصل شده‌اند (شکل ۱-۲). وجود هشت موقعیت استخلاف در کربن β و چهار موقعیت استخلاف در کربن مزو باعث تولید گستره وسیعی از پورفیرین‌های متنوع می‌شود



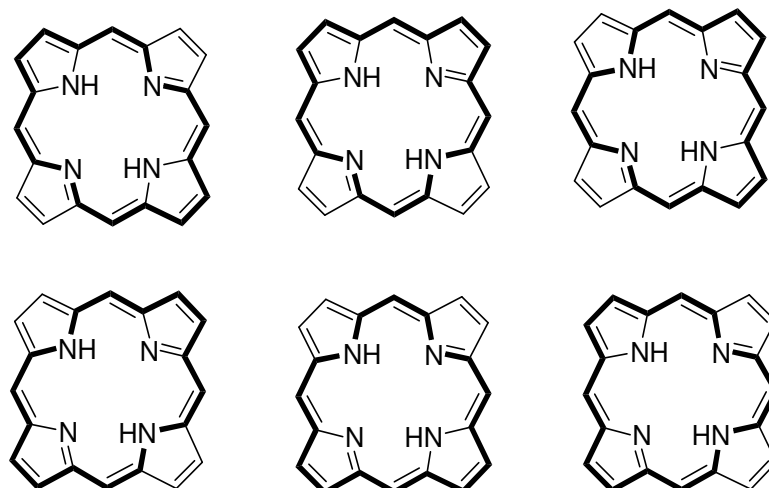
شکل ۱-۲- ساختار پورفیرین

پورفیرین‌ها مسطح و آروماتیک هستند که در آنها ۲۲ الکترون π غیر مستقر وجود دارد [۲۳]. این سیستم به گونه‌ای است که در هر لحظه ۱۸ الکترون در سیستم π شرکت می‌کنند (شکل ۱-۳).

حلقه پورفیرین دارای یک مکان خالی در مرکز خود می‌باشد که عموماً توسط فلز پر می‌شود. پروتون‌های NH داخل حلقه خاصیت اسیدی دارند و بنابراین می‌تواند پروتون از دست داده و یون پورفیریناتو را تولید کند.

¹ NMR Image Enhancement Agents

² Nonlinear Optical Materials



شکل ۱-۳- ساختارهای ممکن ۱۸ الکترون π که خاصیت آروماتیکی سیستم‌های پورفیرینی را نشان می‌دهد. این دی‌انیون به همراه سیستم π فعال و دارا بودن یک مکان خالی در مرکز خود نسبت به یون‌های فلزات بسیار فعال هستند. بنابراین مشتقات پورفیرین تقریباً با تمام فلزات و شبه‌فلزات تشکیل کمپلکس می‌دهد. عامل مهم برای تشکیل متالوپورفیرین‌ها، تناسب اندازه حلقه با قطر کاتیون‌های فلزی است [۲۴]. بر این اساس کمپلکس‌های پایدار به طور معمول زمانی تشکیل می‌شوند که این دو اندازه با هم هماهنگ باشند. زمانی که اندازه کاتیون خیلی بزرگ یا خیلی کوچک باشد، ناپایداری افزایش خواهد یافت. دی‌انیون پورفیریناتو به عنوان یک لیگاند چهاردندانه عمل می‌کند، بنابراین کمترین عدد کئوردیناسیون یون فلزی در یک متالوپورفیرین چهار خواهد بود [۲۵]. هنگامی که یون فلزی دوظرفیتی باشد یک کمپلکس طبیعی ایجاد خواهد شد، در حالی که یک کاتیون با ظرفیت بالاتر کمی بالاتر از صفحه پورفیرین قرار می‌گیرد که در این صورت در مورد اول شکل کمپلکس، مسطح مربعی و در مورد دوم، هرم مربعی خواهد بود. عدد کئوردیناسیون بیشتر از چهار نیز امکان پذیر است، که دو لیگاند در دو طرف مقابل صفحه پورفیریناتو قرار گرفته و پیکربندی آن به صورت اکتاهدرال^۱ - (O_h) یا تتراگونال^۲ (D_{4h}) خواهد بود [۲۵]. پیوند فلز- لیگاند در متالوپورفیرین‌ها دارای دو خصلت σ و π است: کئوردینه شدن نیتروژن‌ها به فلز M از طریق جفت الکترون‌های خود و ایجاد پیوند σ و برهم-کنش اوربیتال‌های $P\pi$ یا $d\pi$ فلز با اوربیتال‌های π پورفیرین که پیوندهای π را ایجاد می‌کند [۲۶]. در سیستم σ ، پورفیرین به صورت مشخص به عنوان دهنده به یون فلز عمل می‌کند در حالی که در سیستم π ، پورفیرین دارای اوربیتال‌هایی است که می‌توانند هم به عنوان π -دهنده و هم π -پذیرنده عمل کنند. بسیاری از خصوصیات مولکول‌های پورفیرین می‌تواند به سیستم π غیر مستقر آن نسبت داده شود پورفیرین‌ها آروماتیک بوده و از قاعده هوکل $(4n+2)$ پیروی می‌کنند. خاصیت آروماتیکی و طیف بینی پورفیرین‌ها با روش‌های طیف سنجی مختلفی قابل بررسی است، اما روش طیف بینی UV-Vis برای آنها بیشتر مدنظر است. طیف مرئی آنها یک جذب ماکزیمم در حدود ۴۰۰ نانومتر

¹ Octahedral

² Tetragonal