



دانشگاه شهید بهشتی

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه دوره دکترای تخصصی شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس های تترافنیل پورفیرین آهن  
با لیگاندهای استخلافی فنیل سیانامید

دانشجو:

حسین چینی فروشان

استاد راهنما:

دکتر ناصر صفری

استاد مشاور:

دکتر علیرضا رضوانی

۱۳۸۶ / ۱۱ / ۲۸

۷۹۹۳۲

زمان: اردیبهشت ۱۳۸۵

تقدیم به همسر خوب

و سه فرزند عزیزم

به پاس سختی‌های فراوانی که متحمل شده‌اند.

## تقدیر

با تشکر فراوان از استاد گرانقدر آقای دکتر ناصر صفری که دیدگاه نوینی را در زمینه تحقیقاتی فراراه من نهادند و با امتنان بسیار از راهنمایی‌های علمی و اخلاقی ارزنده ایشان در طی زندگی‌ام.

از تمامی اساتید، کارکنان، دوستان و مدیریت محترم گروه شیمی و دانشکده علوم پایه دانشگاه شهید بهشتی صمیمانه سپاسگزارم.

XII ..... چکیده

فصل اول : مقدمه و تئوری

مقدمه ..... ۲

۱-۱ پورفیرین ها و حیات ..... ۲

۲-۱ آهن محیط و حیات ..... ۷

۱-۲-۱ خواص یون آهن ..... ۸

۳-۱ آشنایی مختصری با خانواده ترکیبات تتراپیرول (پورفیرین) ..... ۱۰

۴-۱ ساختار مولکولی پورفیرین ..... ۱۶

۱-۴-۱ ساختار مولکولی متالوپورفیرین با لیگاند محوری ..... ۱۸

۵-۱ کاربرد پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها ..... ۲۲

۶-۱ مقدمه و تاریخچه، اهمیت لیگاندهای فنیل سیانامید ..... ۳۲

۱-۶-۱ ویژگی ساختاری فنیل سیانامیدها ..... ۳۴

۲-۶-۱ تهیه لیگاند فنیل سیانامید ..... ۳۶

۳-۶-۱ شیمی کوئوردیناسیون لیگاند فنیل سیانامید ..... ۳۸

۷-۱ طیف سنجی لیگاند سیانامید ..... ۴۱

۱-۷-۱ ساختار بلورین متالوپورفیرین ها ..... ۴۲

۲-۷-۱ طیف بینی رزونانس مغناطیسی هسته برای پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها ..... ۴۵

۱-۲-۷-۱ الف) جابجایی دو قطبی ..... ۴۷

ب) جابجایی تماسی ..... ۴۷

۸-۱ ساختار و طیف الکترونی پورفیرین و متالوپورفیرین ها: ..... ۵۱

۱-۸-۱-۱ انتقالات  $\pi - \pi^*$  لیگاند پورفیرین و متالوپورفیرین ..... ۵۳

۲-۸-۱-۱ انتقالات میدان لیگاند ..... ۵۳

۳-۸-۱-۱ دسته بندی طیف الکترونی متالوپورفیرین ها ..... ۵۵

۴-۸-۱-۱ طیف الکترونی طبیعی (normal) متالوپورفیرین ها ..... ۵۵

۵-۸-۱-۱ طیف الکترون هیپسو (hypso) متالوپورفیرین ..... ۵۷

۶-۸-۱-۱ طیف الکترونی هیپر (Hyper) برای متالوپورفیرین ها ..... ۵۸

فصل دوم : تجربی

۱-۲-۱ مواد شیمیائی و دستگاههای مورد استفاده ..... ۶۲

۱-۲-۱-۱ مواد شیمیائی و معرف ها و حلالها ..... ۶۲

۲-۱-۲-۱ دستگاههای مورد استفاده ..... ۶۲

- ۶۳..... ۲-۲- خالص سازی حلالها شامل خشک کردن و عاری از گاز اکسیژن نمودن
- ۶۳..... ۲-۲-۱- خشک کردن حلالهای مورد استفاده
- ۶۳..... ۲-۲-۲- عاری از گاز اکسیژن نمودن
- ۶۴..... ۲-۳-۱- سنتر پورفیرین و متالوپورفیرین
- ۶۴..... ۲-۳-۱-۱- سنتر پورفیرین  $TPPH_2$
- ۶۴..... ۲-۳-۲- خالص سازی تترافنیل پورفیرین
- ۶۵..... ۲-۴- سنتز کلرو تترافنیل پورفیرین آهن (III)  $[TPP Fe Cl] (III)$
- ۶۵..... ۲-۵- خالص سازی کلرو تترافنیل پورفیرین آهن (III)  $(TPP Fe Cl) (III)$
- ۶۶..... ۲-۶- سنتز لیگاند مشتقات فنیل سیانامید
- ۶۶..... ۲-۶-۱- نمک تالم مشتقات فنیل سیانامید
- ۶۷..... ۲-۷- تهیه کمپلکس های  $TPPFe^{III}(X_nPcyd)$
- ۶۷..... ۲-۷-۱- تهیه کمپلکس (۳)  $TPPFe^{III}(2,6Cl_2Pcyd)$
- ۶۷..... ۲-۷-۲- تهیه کمپلکس (۲)  $TPPFe^{III}(2,5Cl_2Pcyd)$
- ۶۷..... ۲-۷-۳- تهیه کمپلکس (۴)  $TPPFe^{III}(2,3,4,6Cl_6Pcyd)$
- ۶۸..... ۲-۷-۴- تهیه کمپلکس (۵)  $TPPFe^{III}(2Cl Pcyd)$
- ۶۸..... ۲-۷-۵- تهیه کمپلکس (۱)  $TPPFe^{III}(Pcyd)$
- ۶۸..... ۲-۷-۶- تهیه کمپلکس (۶)  $TPPFe^{III}(4-MePcyd)$
- ۶۹..... ۲-۷-۷- تهیه کمپلکس (۷)  $TPPFe^{III}(3,5,Me_2 Pcyd)$
- ۶۹..... ۲-۷-۸- تهیه کمپلکس (۸)  $TPPFe^{III}(2,4,Me_2 Pcyd)$
- ۶۹..... ۲-۷-۹- تهیه کمپلکس (۹)  $TPPFe^{III}(4,MeOPcyd)$
- ۶۹..... ۲-۷-۱۰- تهیه کمپلکس (۱۰)  $TPPFe^{III}(3,5,MeO_2Pcyd)$
- ۶۹..... ۲-۸- تهیه و رشد بلور از کمپلکس  $TPPFe^{III}(2,6Cl_2Pcyd)$
- ۷۰..... ۲-۹- تهیه کمپلکس (۶)  $[TPPMn(4Me-Pcyd)](6)$
- ۷۰..... تهیه کمپلکس  $[TPPMn(X_n Pcyd)]$  با دیگر مشتقات فنیل سیانامید به عنوان لیگاند محوری.

### فصل سوم : نتایج و بحث

- ۷۲..... ۳-۱- شناسایی ترکیبات سنتز شده به وسیله طیف بینی
- ۷۲..... ۳-۱-۱- طیف بینی مرئی ترکیب تترافنیل پورفیرین  $(TPPH_2)$
- ۷۳..... ۳-۱-۲- طیف بینی مرئی فلزدار شدن تترافنیل پورفیرین
- ۷۵..... ۳-۲- طیف بینی مادون قرمز IR متالوپورفیرین
- ۷۵..... ۳-۳- طیف بینی  $^1H NMR$  متالوپورفیرین
- ۷۷..... ۳-۴- شناسایی کمپلکس های  $TPPFe(X_nPcyd)$
- ۷۷..... ۳-۴-۱- شناسایی کمپلکس (۳)  $TPPFe(2,6Cl_2Pcyd)$
- ۸۲..... ۳-۴-۲- شناسایی کمپلکس (۲)  $TPPFe(2,5Cl_2Pcyd)$

۸۵	.....	TPPFe (2,3,4,6Cl <sub>4</sub> Pcyd) (۴) شناسایی کمپلکس
۸۸	.....	TPPFe (Pcyd) (۱) شناسایی کمپلکس
۹۲	.....	[TPPFe(2Cl Pcyd)] (۵) شناسایی کمپلکس
۹۵	.....	TPPFe(X <sub>n</sub> Pcyd) های کمپلکس های با لیگاندهای مشتقات فنیل سیانامیدها با استخلاف های دهنده الکترون
۹۵	.....	[TPPFe(4Me- Pcyd)] (۶) شناسایی کمپلکس
۹۹	.....	TPP Fe(3,5Me <sub>2</sub> Pcyd) (۷) شناسایی کمپلکس
۱۰۱	.....	TPP Fe(2,4Me <sub>2</sub> Pcyd) (۶) شناسایی کمپلکس
۱۰۳	.....	TPP Fe(4MeO Pcyd) (۹) شناسایی کمپلکس
۱۰۶	.....	TPP Fe(3,5MeO <sub>2</sub> Pcyd) (۱۰) شناسایی کمپلکس
۱۰۸	.....	[TPP Fe(X <sub>n</sub> Pcyd)] های کمپلکس های و هوا بر رطوبت و مطالعه اثر
۱۱۰	.....	TPPFe(NCNC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NCNFeTPP) شناسایی کمپلکس
۱۱۰	.....	تهیه کمپلکس یک سر [As Ph <sub>4</sub> ] [(TPPFe(NCN)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NCN)]
۱۱۱	.....	تهیه کمپلکس دو سر TPPFe(NCNC <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> NCNFeTPP)
۱۱۱	.....	۳-۷-۳ بحث و نتیجه گیری
۱۱۳	.....	۸-۳ بحث و نتیجه گیری کلی
۱۱۴	.....	۱-۸-۳ شناسایی طیف بینی، مطالعه <sup>1</sup> H NMR
۱۱۷	.....	۲-۸-۳ شناسایی طیف بینی مرئی UV-Vis
۱۱۸	.....	۳-۸-۳ شناسایی طیف بینی IR
۱۱۹	.....	۴-۸-۳ شناسایی طیف بینی مطالعه تفرق اشعه X
۱۲۲	.....	مراجع
۱۲۷	.....	Abstract
۱۲۸	.....	ضمائم

- شکل ۱-۱ شمای از پورفیرین‌ها در طبیعت و عملکرد آنها..... ۲
- شکل ۲-۱ ساختار مولکولی ویتامین B<sub>12</sub> و نیکل کورفینواید F<sub>430</sub>..... ۳
- شکل ۳-۱ کوئوردیناسیون‌های متفاوت آهن در هم پروتئین..... ۴
- شکل ۵-۱ شمای اکسیدشدن Fe(II) به Fe(III) در محیط اسیدی..... ۶
- شکل ۶-۱ دیاگرام اوربیتالهای d در تقارن هشت وجهی حالت‌های کم اسپین و پراسپین Fe(III)، Fe(II)..... ۹
- شکل ۷-۱ (الف) کوئوردیناسیون Fe<sup>3+/2+</sup> در روپرواکسین و (ب) گروه هم و کوئوردیناسیون آهن در سیتوکروم C..... ۱۰
- شکل ۸-۱ شکل سمت راست شماره گذاری فشرو و شکل سمت چپ شمای شماره گذاری ۱-۲۴ پورفیرین..... ۱۱
- شکل ۹-۱ طراحی از ساختارهای مینا..... ۱۲
- شکل ۱۰-۱ ساختار تترافنیل پورفیرین TPP همراه چند ساختار دیگر..... ۱۳
- شکل ۱۱-۱ ساختارهای کلروفیل و باکتروکلروفیل..... ۱۴
- شکل ۱۲-۱ از آنولین تا پورفیرین..... ۱۶
- شکل ۱۳-۱ فرم‌های تاتومری پورفیرین..... ۱۷
- شکل ۱۴-۱ چهار انحراف متقارن غیرصفحه‌ای برای کمپلکس‌های پورفیرین..... ۱۸
- شکل ۱۵-۱ شکل‌های ساختارهای نحوی پیوند متالوپورفیرین‌ها را در فرم تک هسته‌ای و دو هسته‌ای..... ۱۹
- شکل ۱۶-۱ شکل‌های ساختارهای نحوی پیوند متالوپورفیرین‌ها را در فرم‌های سه هسته چهارهسته تک حلقه‌ای..... ۲۰
- شکل ۱۷-۱ شکل‌های فوق ساختارهای پلیمری متالوپورفیرین‌ها را نشان می‌دهد..... ۲۱
- شکل ۱۸-۱ اتصال متالوپورفیرین و فتالوسیانین بر روی پایه Si..... ۲۳
- شکل ۱۹-۱ شمایی از ذخیره اطلاعات به وسیله متالوپورفیرین..... ۲۴
- شکل ۲۰-۱ پاسخ ولتاژتری از یک لایه پورفیرین ۱ بعد از پخت در ۴۰۰°C برای ۳۰ دقیقه تحت شرایط اتمسفر خنثی..... ۲۴
- شکل ۲۱-۱ آرایه سنسوری رنگ سنجی بخاری عبوری فعال..... ۲۵
- شکل ۲۲-۱ طرح تفاوت جواب شیمیایی آرایه رنگی بدست آوردن یک رنگ به عنوان اثر انگشت..... ۲۵
- شکل ۲۳-۱ اثر انگشت رنگی برای انواع آنالیت‌ها در فشار بخار اشباع..... ۲۷
- شکل ۲۴-۱ جواب‌های قسمت در میلیون محصولات فرار گازی رشد باکتری‌ها..... ۲۷
- شکل ۲۵-۱ آرایه پورفیرین‌های متصل شده به هم در محلهای ۱۰ و ۲۰..... ۲۸
- شکل ۲۶-۱ انواع پلیمرهای کوئوردینه شده تک بعدی کباب شیشلیک..... ۲۹
- شکل ۲۷-۱ نمودار نمایش پلیمرهای کوئوردینه شده فروالکترونیک و تعویض ممان دوقطبی در پاسخ به میدان خارجی..... ۳۱
- شکل ۲۸-۱ (الف) ترکیب DCNQI (ب) واکنش تهیه DCNQI..... ۳۲
- شکل ۲۹-۱ نمای پرسپکتیو از ساختار بلور Cu(DCNQI)<sub>2</sub>..... ۳۳
- شکل ۳۰-۱ (الف) پایدار شدن لیگاند آنیون فنیل سیانامید با رزونانس (شکل ب) اوربیتالهای مولکولی تقارن-π عمود..... ۳۵
- شکل ۳۱-۱ (الف) ترکیب دی آنیون دی سیانامید و بتزن، (ب) شکل اوربیتال مولکولی (شکل ج) نمودار لیگاند..... ۳۶
- شکل ۳۲-۱ مراحل تهیه فنیل سیانامید..... ۳۷

- شکل ۱-۳۳ ستر نمک‌های فنیل سیانامید و مشتقات آنها. ۳۸
- شکل ۱-۳۴ الف) محل‌های کوئوردیناسیون فنیل سیانامید ختشی ب) محل‌های کوئوردیناسیون فنیل سیانامید آنیونی. ۳۹
- شکل ۱-۳۵ مدل‌های مختلف کوئوردینه شدن لیگاندهای سیانامید با زاویه‌های ایده آل. ۴۰
- شکل ۱-۳۶ الف) نموداری از مرکز پورفیرین ب) گروه کوئوردیناسیون هرم مربع القاعده. ۴۲
- شکل ۱-۳۷ شمایی از نمودار تفاوت ساختاری بین کمپلکس‌ها با تعیین عدد کوئوردیناسیون و حالت اسپینی. ۴۳
- شکل ۱-۳۸ ZFS از سطوح شش تایی آهن (III) پراسپین. ۵۰
- شکل ۱-۳۹ شماره گذاری کردن و مشخص کردن موقعیت‌ها در حلقه پروتوپورفیرین IX. ۵۰
- شکل ۱-۴۰ الف) طیف H-NMR پورفیرین آهن (III) پراسپین [FeTPPCI] ب) [Fe (IX) -Cl] (پروتوپورفیرین IX). ۵۱
- شکل (۱-۱۴) طیف HbCO اکسید کربن هموگلوبین اسب. ۵۲
- جدول ۱-۶ ارتباط نمادهای اوربیتال مولکولی هم در گروه‌های نقطه‌ای مربوطه. ۵۳
- شکل ۱-۴۲ شکافتگی اوربیتالهای 3d آهن تحت تأثیر میدان‌های مختلف. ۵۴
- شکل ۱-۴۳ نمایش طیف الکترونی نمونه‌ای از متالوپورفیرین‌های طبیعی، هیپسو، و هیپر d<sub>p</sub>. ۵۵
- شکل ۱-۴۴ نمودار اوربیتال مولکولی برای مدل چهار اوربیتالی جذب متالوپورفیرین‌ها مدل طبیعی. ۵۶
- شکل ۱-۴۵ بالاترین اوربیتال‌های مولکولی پر (تقارن a<sub>2u</sub>a) و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی (تقارن eg) از فلز پورفیرین. ۵۷
- شکل ۱-۴۶ نمودار اوربیتال مولکولی برای پورفیرین‌های هیپسو. ۵۸
- شکل ۱-۴۷ نمودار اوربیتال مولکولی برای فلز پورفیرین‌های هیپر نوع P. ۵۹
- شکل ۱-۴۸ نمودار اوربیتال مولکولی برای فلز پورفیرین هیپر نوع d. ۶۰
- شکل ۱-۳ TPPH<sub>2</sub> طیف UV-Vis ترکیب تترانیل پورفیرین (TPPH<sub>2</sub>) در حلال دی کلرومتان. ۷۳
- شکل ۲-۳ طیف UV-Vis، کمپلکس TPPFe-Cl در حلال بنزن. ۷۴
- شکل ۳-۳ طیف UV-Vis، کمپلکس TPPMn-Cl در حلال دی کلرومتان. ۷۴
- شکل ۳-۴ طیف UV-Vis، کمپلکس TPPCr-Cl در حلال دی کلرومتان. ۷۵
- شکل ۳-۵ طیف IR، TPPH<sub>2</sub>. ۷۶
- شکل ۳-۶ طیف <sup>1</sup>H NMR ترکیب TPPFeCl در حلال CDCl<sub>3</sub>. ۷۶
- شکل ۳-۷ طیف UV-Vis کمپلکس TPPFe(2,6Cl<sub>2</sub>Pcyd) در حلال بنزن. ۷۷
- شکل ۳-۸ طیف IR ترکیب TPPFe(2,6Cl<sub>2</sub>Pcyd) با استفاده از قرص KBr. ۷۹
- شکل ۳-۹ طیف <sup>1</sup>H NMR، TPPFe(2,6Cl<sub>2</sub>Pcyd) در حلال CDCl<sub>3</sub>. ۸۰
- شکل ۳-۱۰ طیف IR ترکیب کمپلکس TPPFe(2,5Cl<sub>2</sub>Pcyd) با استفاده از قرص KBr. ۸۳
- شکل ۳-۱۱ طیف <sup>1</sup>H NMR، TPPFe(2,5Cl<sub>2</sub>Pcyd) در حلال CDCl<sub>3</sub>. ۸۴
- شکل ۳-۱۲ طیف گسترده <sup>1</sup>H NMR، TPPFe(2,5Cl<sub>2</sub>Pcyd) در حلال CDCl<sub>3</sub>. ۸۵
- شکل ۳-۱۳ طیف IR ترکیب TPPFe(2,3,4,6Cl<sub>4</sub>Pcyd) با استفاده از قرص KBr. ۸۶
- شکل ۳-۱۴ طیف <sup>1</sup>H NMR، TPPFe(2,3,4,6Cl<sub>4</sub>Pcyd)، TPPFe(Pcyd) در حلال CDCl<sub>3</sub>. ۸۷
- شکل ۳-۱۵ طیف IR ترکیب TI(Pcyd) با استفاده از قرص KBr. ۸۹
- شکل ۳-۱۶ طیف IR ترکیب TPPFe(Pcyd) با استفاده از قرص KBr. ۹۰



- شکل ۳-۱۷ - طیف  $^1\text{H NMR}$  ، TPPFe (Pcyd) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۹۱
- شکل ۳-۱۸ - طیف  $^1\text{HNMR}$  ترکیب TPPFe (2 ClPcyd) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۹۳
- شکل ۳-۱۹ - طیف IR ترکیب TPPFe (2 ClPcyd) با استفاده از قرص KBr ..... ۹۴
- شکل ۳-۲۰ - طیف  $^1\text{H NMR}$  ، TPPFe (4 MePcyd) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۹۶
- شکل ۳-۲۱ - طیف  $^1\text{H NMR}$  ، TPPFe (4 MePcyd) در حلال  $\text{CDCl}_3$  بصورت گسترده ..... ۹۷
- شکل ۳-۲۲ - طیف IR ترکیب TPPFe (4MePcyd) با استفاده از قرص KBr ..... ۹۸
- شکل ۳-۲۳ - طیف  $^1\text{H NMR}$  ، TPPFe (3,5 Me<sub>2</sub>Pcyd) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۹۹
- شکل ۳-۲۴ - طیف IR ترکیب TPPFe (3,5Me<sub>2</sub>Pcyd) با استفاده از قرص KBr ..... ۱۰۰
- شکل ۳-۲۵ - طیف  $^1\text{H NMR}$  ، TPPFe (2,4 Me<sub>2</sub>Pcyd) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۱۰۱
- شکل ۳-۲۶ - طیف IR ترکیب TPPFe (2,4 Me<sub>2</sub>Pcyd) با استفاده از قرص KBr ..... ۱۰۲
- شکل ۳-۲۷ - طیف  $^1\text{H NMR}$  ، TPPFe (4MeOPcyd) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۱۰۳
- شکل ۳-۲۸ - طیف IR ترکیب TPPFe (4 MeOPcyd) با استفاده از قرص KBr ..... ۱۰۴
- شکل ۳-۲۹ - طیف IR ترکیب Tl(4 MeOPcyd) ..... ۱۰۵
- شکل ۳-۳۰ - طیف IR ترکیب Tl (4 MeOPcyd) و TPPFe(4 MeOPcyd) ..... ۱۰۵
- شکل ۳-۳۱ - طیف  $^1\text{H NMR}$  ، TPPFe (3,5MeO<sub>2</sub>Pcyd) در حلال  $\text{CDCl}_3$  ..... ۱۰۶
- شکل ۳-۳۲ - طیف IR ترکیب TPPFe (3,5MeO<sub>2</sub>Pcyd) با استفاده از قرص KBr ..... ۱۰۷
- شکل ۳-۳۳ - بررسی پایداری محصول TPPFe Pcyd پس از سه روز و ۱۴ روز ..... ۱۰۹
- شکل ۳-۳۴ - پیک  $^1\text{HNMR}$  تهیه کمپلکس  $[(\text{TPPFe}(\text{NCN})\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2\text{NCN})]\text{AsPh}_4$  ..... ۱۱۰
- شکل ۳-۳۵ - اضافه کردن TPPFeCl به لیگاند سیانامید دوسر  $(\text{AsPh}_4\text{NCN})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2$  ..... ۱۱۱
- شکل ۳-۳۶ - ساختار مشتقات لیگاندهای کمپلکس های ۱ تا ۴ ..... ۱۱۳
- شکل ۳-۳۷ - طیف  $^1\text{H NMR}$  کمپلکس های پورفیرین آهن (III) ..... ۱۱۵
- شکل ۳-۳۸ - ترسیم جابجایی شیمیایی بر حسب  $\frac{1}{T}$  (K) ..... ۱۱۶
- شکل ۳-۳۹ - طیف UV-Vis ، TPPFeCl(—) ، TPPFePcyd(---) و TPPFe(2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Pcyd)(....) ،  $10^{-6}\text{M}$  در بتزن ... ۱۱۸
- شکل ۳-۴۰ - سه مد کوئوردیناسیون برای کمپلکس های فلز سیانامید ..... ۱۱۸
- شکل ۳-۴۱ - (a) شمای شماره اتمها (b) ساختار مولکولی TPPFe(2,6-Cl<sub>2</sub>Pcyd) ..... ۱۲۰

جدول ۱-۱ لیگاندهای محوری انتخاب شده در هم پروتئین	۵
جدول ۲-۱ میانگین توزیع Fe در انسان	۸
جدول ۳-۱ لیست نام ترکیبات پورفیرینی به ترتیب حروف الفبا	۱۱
جدول ۴-۱ نامگذاری اختصاری برخی از پورفیرین‌ها آهن	۱۴
جدول ۵-۱ پارامترهای مرکز پورفیرین (بر حسب Å) برای مشتقات فریک پنج کوئردینه حالت اسپینی پرو حد واسط	۴۵
جدول ۶-۱ ارتباط نمادهای اوربیتال مولکولی هم در گروه‌های نقطه‌ای مربوطه	۵۳
جدول ۱-۳ داده‌های تجزیه عنصر برای ترکیب TPPFe (2,6Cl <sub>2</sub> Pcyd)	۸۱
جدول ۲-۳ داده‌های بلور شناسی کمپلکس TPPFe (2,6Cl <sub>2</sub> Pcyd)	۸۲
جدول ۳-۳ داده‌های تجزیه عنصری برای ترکیب TPPFe (2,3,4,6Cl <sub>4</sub> Pcyd)	۸۵
جدول ۴-۳ داده‌های تجزیه عنصری برای کمپلکس TPPFe (Pcyd)	۸۸
جدول ۵-۳ داده‌های طیف <sup>1</sup> H NMR کمپلکس‌های TPPFe-L	۱۱۷
جدول ۶-۳ داده‌های طیف جذبی کمپلکس‌های TPPFe-L	۱۱۷
جدول ۷-۳ داده‌های طیف IR کمپلکس‌های TPPFe-L و نمک‌های تالیوم مشتقات فنیل سیانامید	۱۱۹
جدول ۸-۳ طول پیوندها (Å) و زوایای (°) انتخابی برای TPPFe(2,6-Cl <sub>2</sub> Pcyd)	۱۲۱

## چکیده

تعدادی کمپلکس پنج کوئوردینه TPP M-L تک هسته‌ای و TPP M-L'-MTPP دو هسته‌ای تهیه شده که TPP، دی‌آنیون تترافیل پورفیرین و M، آهن (III) و منگنز (III) و مشتقات مختلف فنیل سیانامید تک‌دندانه ( $X_n\text{pcyd}$ ) به صورت فنیل سیانامید (pcyd) (۱)، ۲، ۵ دی کلرو فنیل سیانامید (2,5-Cl<sub>2</sub>Pcyd) (۲) و ۲، ۶ دی کلرو فنیل سیانامید (2,6-Cl<sub>2</sub>Pcyd) (۳) و ۲، ۳ و ۴، ۶ تراکلروفنیل سیانامید (2,3,4,6-Cl<sub>4</sub>Pcyd) (۴) ۲ کلروفنیل سیانامید (2 Cl-Pcyd) (۵) ۴ فنیل سیانامید (4-MePcyd) (۶) ۳، ۵ دی میتیل فنیل سیانامید (3,5-Me<sub>2</sub>Pcyd) (۷) ۲، ۴ دی میتیل فنیل سیانامید (2,4-Me<sub>2</sub>Pcyd) (۸) ۴ متوکسی فنیل سیانامید (4-MeO Pcyd) (۹) ۳، ۵ دی میتیل متوکسی فنیل سیانامید (3,5-MeO<sub>2</sub> Pcyd) (۱۰) و L، پارافنیل دی سیانامید (di Pcyd<sup>2-</sup>) می‌باشد. این کمپلکس‌ها از واکنش TPPMCl و نمک‌تالیم مشتقات فنیل سیانامیدهای مربوطه تهیه گردیده است.

همه کمپلکس‌های سنتز شده به وسیله طیف بینی‌های <sup>1</sup>H NMR, IR, UV-Vis مورد مطالعه قرار گرفته است. تک بلور تیره سوزنی شکل قرمز-قهوه‌ای رنگ ۲، ۶ دی کلروفنیل سیانامید و تترافیل پورفیرین آهن (III)، [TPPFe<sup>III</sup> (2,6Cl<sub>2</sub>Pcyd)], در سیستم تری کلینک تبلور می‌یابد.

گروه فضایی P1̄ و ابعاد سلول واحد  $a = 10.985(1)\text{Å}$ ,  $b = 11.350(1)\text{Å}$ ,  $c = 18.824(2)\text{Å}$  و زاویه  $\alpha = 95.834(6)^\circ$ ,  $\beta = 100.852(6)^\circ$ ,  $\gamma = 101.253(5)^\circ$  درجه می‌باشد.

ساختار بلوری ترکیب Fe(III) نشان می‌دهد که انحرافی از هرم مربع القاعده با آنیون دی کلروسیانامید در موقعیت محوری از طرف نیتروژن‌های نیتریلی صورت گرفته و اتم آهن  $0.47(1)\text{Å}$  از صفحه پورفیرین به طرف لیگاند فنیل سیانامید خارج شده است و زاویه  $153^\circ$  لیگاند اتم آهن، Fe-N-C در مقایسه با Mn-N-C با زاویه  $137^\circ$  نشان می‌دهد که اوربیتال‌های  $\pi$  اتم آهن نیز در پیوند نقش دارند.

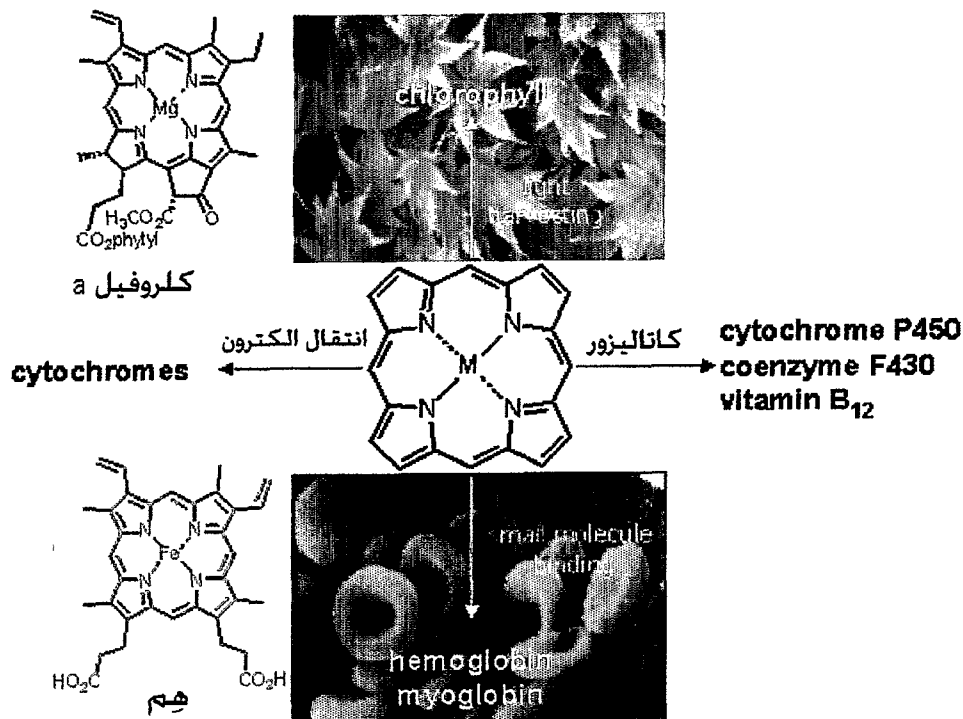
در حلالهای غیر کوئوردینه شونده مثل بتزن و کلروفرم طیف <sup>1</sup>H NMR کمپلکس‌های فوق خصوصیات آهن پراسپین  $S = \frac{5}{2}$  را نشان می‌دهند. مطالعات پارامترهای ساختاری نیز در توافق کمپلکس‌های آهن III پراسپین هستند. کمپلکس TPPML با اکسیژن واکنش نشان نمی‌دهد و به وسیله HCl به TPPMCl تبدیل می‌شود.

# فصل اول

## مقدمه و تئوری

## ۱-۱ پورفیرین‌ها و حیات

توجه روزافزون به ساختار و عملکرد پورفیرین‌ها و ماکروسیکل‌های تتراپیرول ناشی از اهمیت این ترکیبات در سیستم‌های بیولوژیکی است. (شکل ۱-۱)

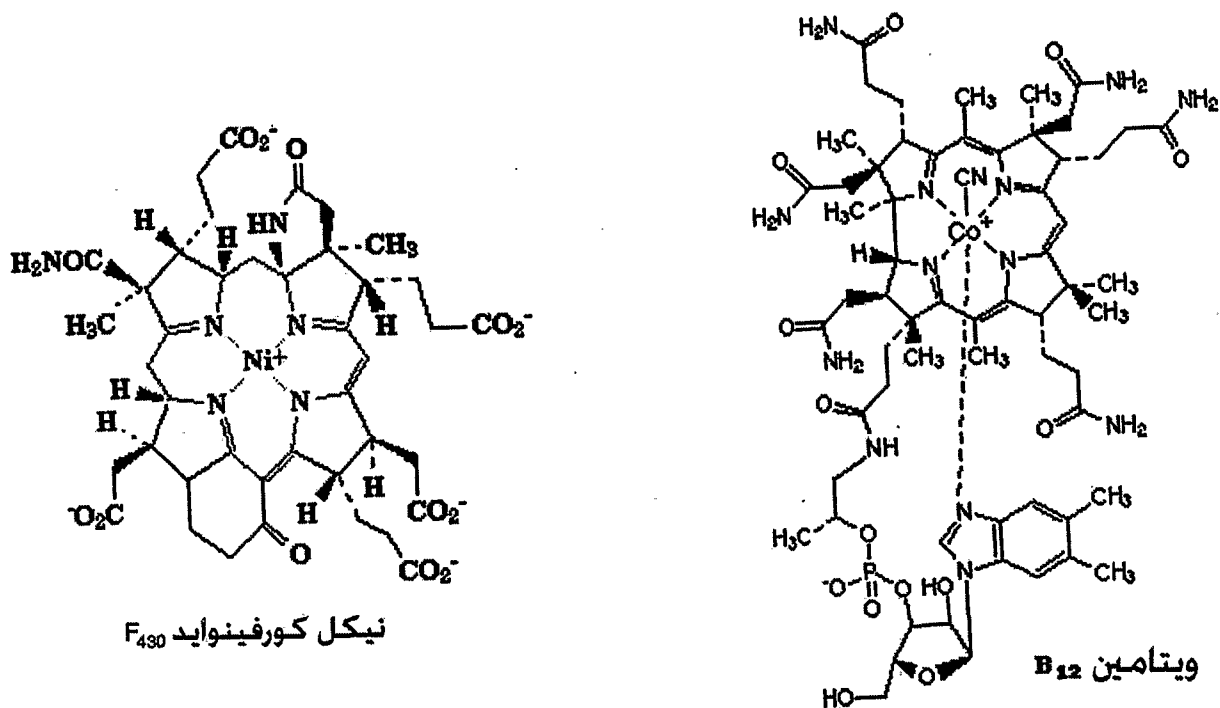


شکل ۱-۱ شمایی از پورفیرین‌ها در طبیعت و عملکرد آنها

همانطور که بسیار خوب شناخته شده جلودار این مواد بیولوژیکی، هم- پروتئین (پورفیرین آهن) است. پیگمانهای مختلف فتوسنتزی (کلروفیل منیزیم) و فتوفیتین (که پورفیرین بدون فلز است. pheophytins)، ویتامین B<sub>12</sub> کوآنزیم (کبالت کورینواید،

(Cobalt Corrinoids) و کوآنزیم F<sub>430</sub> (نیکل کورفینوایدها، Nickel Corphinoids) از باکتری متانوژیک، (methanogenic)

نمونه‌های دیگری از این موارد بیولوژیک می‌باشند\* (شکل ۱-۱ و شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱- ساختار مولکولی ویتامین B<sub>12</sub> و نیکل کورفینواید F<sub>430</sub>

به علت گستردگی حضور و تنوع عامل طبیعی هم-پروتئین، بررسی همه جانبه‌ای بر روی آنها انجام شده است. پروتئین‌هایی که شامل یک پورفیرین آهن (هم) به عنوان گروه پروستیتیک (Prosthetic) هستند، وظیفه انتقال و ذخیره سازی اکسیژن (هموگلوبین، hemoglobin و میوگلوبین، myoglobin) [۱]، انتقال الکترون (سیتوکروم b,c) (Cytochromes b,c) [۲]، کاهش اکسیژن (سیتوکروم اکسیداز، Cytochrome Oxidase) [۳]، استفاده از هیدروژن پراکسید و تخریب آن (پروکسیداز و کاتالازها، Peroxidases & Catalases) [۴]، و اکسایش هیدروکربورها (سیتوکروم P<sub>450</sub>, P<sub>450</sub>) [۵]، می‌باشد.

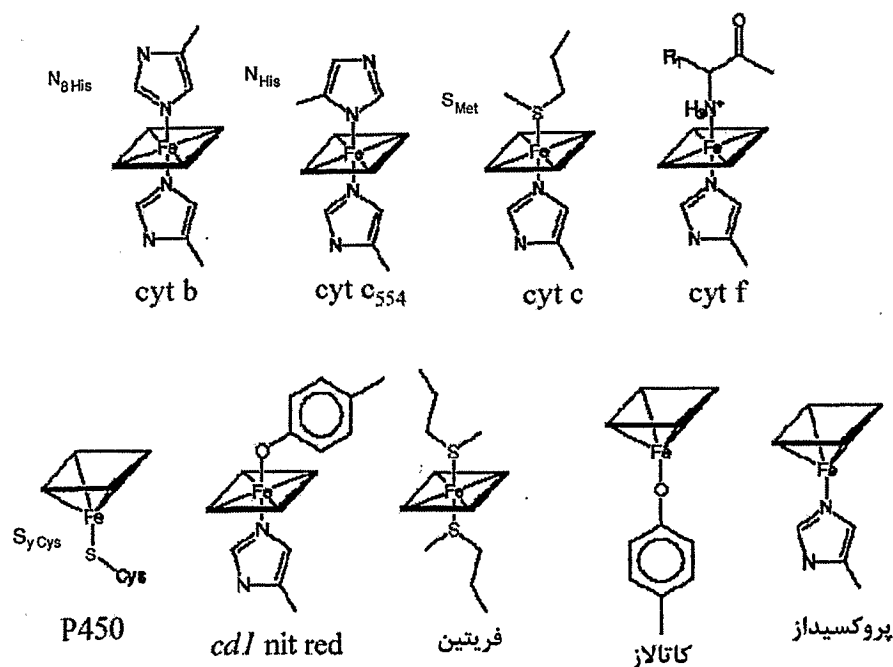
\* - متانوژن‌ها (methanogens) نوع بدوی از باکتری‌ها (آرچیباکتری Archeo bacteria) هستند، که قادر به تولید متان در پایان زنجیره جذب الکترون می‌باشند، و شامل آنزیم‌های F<sub>430</sub> و ویتامین B<sub>12</sub> در کاتالیز کردن واکنش  $4H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$  می‌باشند. یک گاو در روز تقریباً ۴۰ لیتر متان تولید می‌کند، و متان یک گاز گلخانه‌ای قوی در اتمسفر است.

در پورفیرین آهن (پروتوپورفیرین IX) نیتروژن‌های حلقه پورفیرینی چهار محل صفحه کوئوردینه فلز را بر می‌کنند؛ پس تفاوت در تعداد و ماهیت لیگاندهای محوری، وضعیت اسپینی و حالت اکسایش آهن و طبیعت زنجیره پلی پتیدی است. (شکل ۱-۳ و

جدول ۱-۱)

یک عقیده و باور اصلی در بیوشیمی معدنی این است که با استفاده از کمپلکس‌های معدنی ساده به عنوان مدل محل‌های فعال می‌توان از ساختمان و عامل بیومولکولهای بزرگ الگوبرداری نمود. از این نظر مطالعه مکانیسم عامل هم-پروتئین با مطالعه یک پورفیرین آهن باید متضمن ویژگی فلز (حالت اسپینی، حالت اکسایش و عدد کوئوردیناسیون) و اثرات ممانعت‌های فضایی و الکترونی پورفیرین و دیگر لیگاندهای باشد.

از نظر تاریخی بیشترین تحقیقات روی متالوپورفیرین‌ها روی مکانیسم اتصال بازگشت پذیر اکسیژن در میوگلوبین و هموگلوبین متمرکز است. اتصال اکسیژن به هم-پروتئین، گونه پنج کوئوردینه پراسپین ( $S=2$ ) آهن (II)، باعث بوجود آمدن گونه اکسیژن دار شش کوئوردینه کم اسپین ( $S=0$ ) می‌شود. دو مساله بر سر راه انجام این فرآیند وجود دارد، (الف) وقتی پورفیرین آهن (II) در معرض اکسیژن قرار می‌گیرد بطور غیربازگشت پذیر اکسید می‌شود و (ب) مشکل بدست آوردن پورفیرین آهن پنج کوئوردینه است.



شکل ۱-۳ کوئوردیناسیون‌های متفاوت آهن در هم پروتئین

جدول ۱-۱ لیگاندهای محوری انتخاب شده در هم پروتئین

پروتئین	لیگاند	
Hemoglobin	deoxy	His-F8 *
	oxy	His-F8 O <sub>2</sub>
	carbonmonoxy	His-F8 CO
Myoglobin - deoxy	His-F8 *	
Cytochrome P450	Cysteine *	
Cytochrome c - نوعی ماهی	His-18	Met-80
Cytochrome b <sub>5</sub> - جگر گوساله	His-39	His-63
Peroxidase - horseradish	His	*
Catalase - جگر گاو	Tyr-357	*

\* محل ششمین لیگاند خالی و یا با آب پر شده است

پورفیرین آهن (II) ساده نمی‌تواند با اکسیژن اتصال بازگشت پذیر بدهد مگر در دمای پائین. در دمای اتاق و در غیاب مقدار اضافی لیگاند ششم گونه‌های دی اکسیژن تشکیل شده شش کوئوردینه آهن (II) به سرعت با کمپلکس‌های آهن (II) پنج کوئوردینه موجود در محیط حمله می‌کنند و کمپلکس بیس آهن (III)- $\mu$ -پراکسو ( $\mu$ -peroxo) را تولید می‌کنند. این کمپلکس تولید شده به سرعت می‌شکند و احتمالاً حد واسط فرلی (Ferrily) را تولید می‌کند که منجر به تولید کمپلکس بیس آهن (III)- $\mu$ -اکسو می‌شود که در آن آهن به طور بازگشت ناپذیری به سیکل فریک (Ferric) اکسید شده است (شکل ۱-۴) [۶].

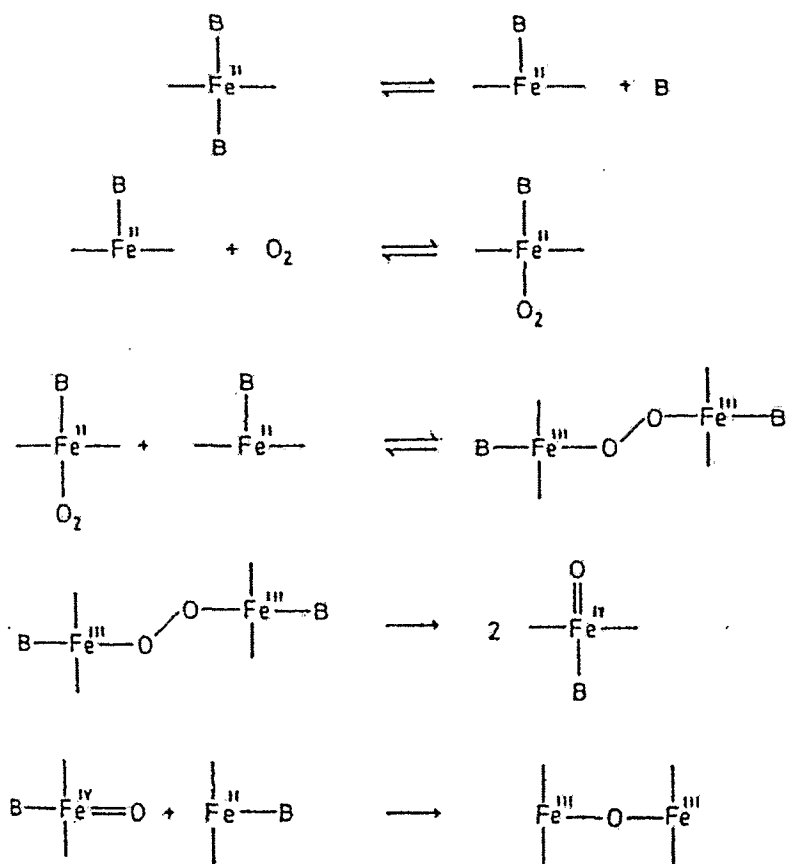
بنابراین نقش اصلی اسکلت پلی پپتیدی هم - پروتئین پوششی برای محل اتصال اکسیژن است تا از نزدیک شدن دو حلقه هم به هم و در نتیجه از اکسایش غیر برگشت پذیر و تشکیل کمپلکس  $\mu$ -پراکسو جلوگیری کند.

اکسایش غیر برگشتی پورفیرین آهن (II) با مکانیسم دیگری نیز ممکن است بدین دلیل بدن باید یک آنزیم برای کاهش متموگلوبین (فرم اکسید شده هموگلوبین آهن (III)) که توان انتقال اکسیژن را ندارد) به فرم آهن (II) فراهم کند. (هموگلوبین در بدن در شکل فریک تقریباً ۳٪ است)

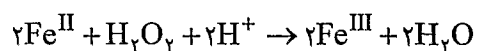
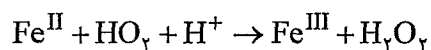
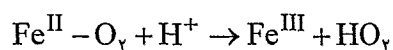
این مکانیسم جایگزین وقتی اتفاق می‌افتد که اکسایش در محلول اسیدی یا تحت شرایطی کمپلکس  $\mu$  پراکسید بازدارنده تشکیل شود و عقیده بر این است که شامل کمک پروتون در تشکیل فرم پروتونه شده سوپراکسید است. (شکل ۱-۵)

مشابه این اکسایش با محصول سوپراکسید برای سیتوکروم P450 اتفاق می‌افتد. زنجیره پپتیدی همچنین گونه‌های  $Fe^{(III)}-O_2$  را پایدار می‌کند.





شکل ۴-۱ شمای بازگشت‌ناپذیر اکسیدشدن به آهن III با تشکیل اکسی دایمر



شکل ۵-۱ شمای اکسیدشدن Fe(II) به Fe(III) در محیط اسیدی

پورفیرین را یک پاکت آب گریز (hydrophobic) از دسترس پروتونهای بازدارنده، حفاظت و پایدار می‌کند. به علاوه مطالعات

اخیر به وسیله تفرق نوترون و پرتو X- تعیین کرد که پایداری پیوند آهن اکسیژن در اکسو هموگلوبین و اکسومیوگلوبین ممکن

است قسمتی بخاطر پیوند هیدروژنی بین اتم اکسیژن انتهایی و ایمیدازول هیستین ایستال HisE باشد.

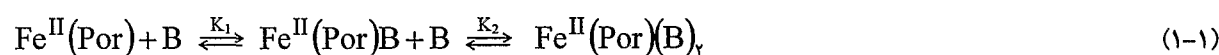
تأثیر اسکلت پروتئینی گسترده‌تر از تهیه یک سدی برای جلوگیری از اکسیدشدن است. اعتقاد بر این است که تغییر ساختار با

اتصال اکسیژن در محل فعال منجر به رفتار همیارانه‌ای پراهمیتی در هموگلوبین می‌شود.

قسمت‌های خاصی که روی پروتئین قرار دارد راهی برای انتقال الکترون در سیتوکروم‌ها می‌باشد. نقش اصلی پروتئین ابقای شکل کوئوردیناسیون پورفیرین آهن است.

دومین مساله اصلی در مطالعه پورفیرین‌های آهن (II) ساده ترجیح فلز برای شش کوئوردینه شدن است، برای نمونه در محلول شامل لیگاندهای N- کوئوردینه دهنده قوی، کوئوردیناسیون شش مناسبتر از کوئوردیناسیون پنج است. به عنوان مثال برای تعادل معادله (1-1)،  $K_7 > K_1$  (۲۰-۱۰)  $\frac{K_7}{K_1}$  در حلالهای بدون پروتون در  $25^\circ\text{C}$  در بنزن در  $25^\circ\text{C}$  ثابت اتصال پیریدین به

$\text{Fe}^{\text{II}}(\text{TPP})$  تقریباً  $K_1 = 1/5 \times 10^2 \text{M}^{-1}$ ،  $K_7 = 1/92 \times 10^2 \text{M}^{-1}$  و اندازه  $K_7/K_1$  به وضوح به وسیله حالت اسپینی آهن کنترل می‌شود.



پورفیرین آهن در کوئوردیناسیون چهار در یک حالت حد واسط اسپینی ( $S=1$ ) است. اضافه شدن یک لیگاند کمپلکس پنج کوئوردینه با حالت اسپینی ( $S=2$ ) را می‌دهد، اضافه شدن لیگاند دوم گونه‌های شش کوئوردینه حالت کم اسپینی ( $S=0$ ) با انرژی پایداری میدان بلور بیشتر را بوجود می‌آورد. در مقابل برای  $\text{Co}(\text{II})$  هیچ پایداری ارزشمندی ناشی از رفتن از کوئوردیناسیون پنج به شش روی نمی‌دهد و  $\text{Co}(\text{II})$  در هر دو مورد کم اسپین است،  $K_1 \gg K_7$  می‌باشد [۶].

## ۱-۲ آهن محیط و حیات

آهن فراوان‌ترین عنصر واسطه قشر زمین و حیات است. تقریباً یک سوم جرم زمین و بیشترین فراوانی در توزیع سنگهای پوسته زمین را آهن تشکیل می‌دهد [۷].

در میان عناصر واسطه‌ای که در ارگانسیم‌های زنده به کار رفته‌اند آهن بیشترین فراوانی را در محیط ما دارا می‌باشد. آیا این پدیده می‌تواند توضیحی برای این تفوق بیولوژیکی آهن باشد؟ و یا شیمی آهن از یک طرح ویژه‌ای پیروی می‌کند که برای ما روشن نیست؟

آهن یک فلز بسیار ضروری برای تمام ارگانسیم‌های زنده، گیاهان، حیوانات، باکتری‌ها به استثناء لاکتوباسیل است. (باکتری که تولید اسیدلاکتیک می‌کند و ظاهراً غلظت بالایی از منگنز را بجای آهن به کار می‌برد)

در بدن یک انسان بزرگسال به طور طبیعی حدود سه تا پنج گرم آهن وجود دارد که حدود ۷۰٪ این آهن در هموگلوبین و میوگلوبین و تقریباً ۴٪ آن در آنزیم‌ها می‌باشد، اکثریت باقی مانده آهن به عنوان ذخیره آهن وجود دارد. جدول ۱-۲ توزیع آهن را در یک انسان متوسط نشان می‌دهد [۷].

جدول ۱-۲ میانگین توزیع Fe در انسان

پروتئین	عامل	حالت اکسیداسیون Fe	مقدار Fe	درصد کل
هموگلوبین	انتقال O <sub>2</sub> با پلاسما	۲	۲/۶	۶۵
میوگلوبین	ذخیره O <sub>2</sub> در عضله	۲	۰/۱۳	۶
ترانسفرین	انتقال Fe با پلاسما	۳	۰/۰۰۷	۰/۲
فریتین	ذخیره Fe در سلول	۳	۰/۵۲	۱۳
هموسایدرین	ذخیره Fe در سلول	۳	۰/۴۸	۱۲
کاتالاز	متابولیسم H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۲	۰/۰۰۴	۰/۱
سیتوکروم C	انتقال الکترون	۲/۳	۰/۰۰۴	۰/۱
دیگر مواد	اکسیداز و دیگر آنزیم‌ها و غیره	-	۰/۱۴	۳/۶

## ۱-۲-۱ خواص یون آهن

خواصی که بر رفتار انتقالی بیشتر یونهای عناصر واسطه و آهن حاکم است عبارت است از:

- شیمی اکسایش و کاهش

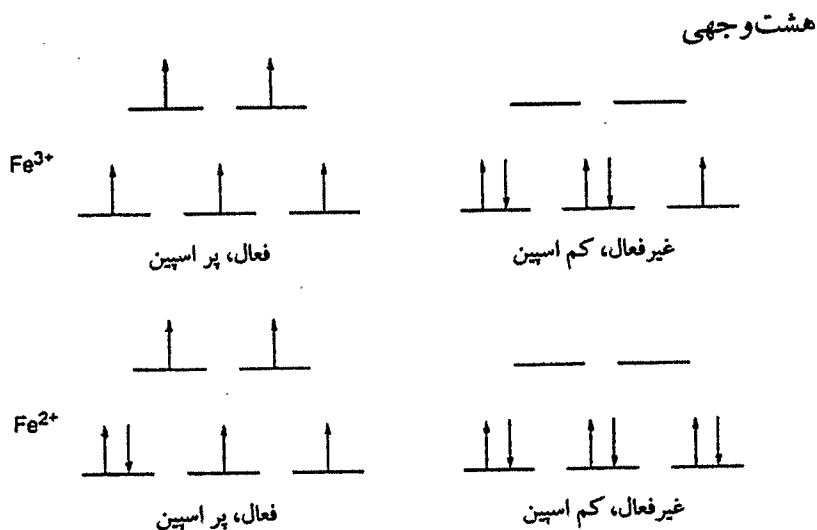
- هیدرولیز

- حلالیت یون فلز در کمپلکسهای مختلف بخصوص در هیدروکسیدها

آهن (III) با شعاع یونی  $0.67 \text{ \AA}$  به عنوان یک اسید سخت و آهن (II) با شعاع یونی  $0.83 \text{ \AA}$  در مرز بین اسید سخت و نرم قرار دارد، در pH خنثی یون فریک آزاد فوق العاده کم است.  $(M \approx 10^{-18}, Fe(III) \approx 10^{-21}, K_{sp}Fe(OH)_3)$  و به غلظت حائز اهمیتی از گونه‌های آهن محلول فقط با تشکیل کمپلکسهای قوی می‌توان دسترسی پیدا نمود.

نمونه‌ای از عملکرد چند جانبه آهن و محیط اطرافش چگونگی تغییر در ساختار و ویژگی تعویض لیگاند برای یون فلز با قدرت میدان لیگاند است، برای یون فریک پراسپین همانطور که در کمپلکس‌های اکوا یا در خیلی از کمپلکسهای دیگر منجمله در معرف‌های میکروبی انتقال دهنده آهن که به نام سایدروفورها (Sidero phores) نامیده می‌شود شکل هندسی کوئوردیناسیون

هشت وجهی و یا شبه هشت وجهی است. در میدان لیگاند نسبتاً ضعیف (حالت پایه پراسپین) کمپلکس‌ها بسیار فعالند (Labile) در حالیکه در میدان قوی مثل کمپلکسهای پورفیرین یون فریک با لیگاند محوری قوی با حالت کم اسپین و غیرفعال (Inert) مواجه هستیم. (شکل ۱-۶)



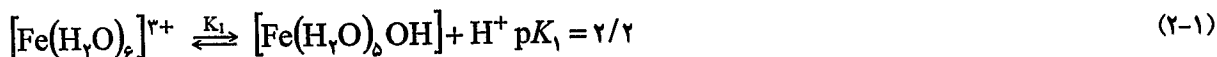
شکل ۱-۶ دیاگرام اوربیتالهای d در تقارن هشت وجهی حالت‌های کم اسپین و پراسپین Fe(III)، Fe(II)

بطور مشابه کمپلکسهای فروپراسپین هشت وجهی در تعویض لیگاند فعال اما کمپلکسهای پورفیرین با لیگاند محوری دارای اسپین جفت (دیامغناطیس) و از نظر تعویض لیگاند غیرفعالند.

لیگاندهای بزرگ و حجیم و لیگاندهای تحمیلی (Constraine) که به وسیله متالوپورفیرین‌ها یا محل آنزیم‌ها تهیه شده‌اند می‌توانند چهار وجهی باشند که در هر دو صورت یون فرو فریک در این شکل هندسی پراسپینند.

حالت‌های اکسایش دو و سه برای محلول آبی یونهای Fe(III) و Fe(II) حالتی طبیعی می‌باشد هر چند اکسایش Fe(II) به Fe(III) در هوا در محلول اسیدی انتظار می‌رود. هر دو حالت اکسایش Fe(II) و Fe(III) اسیدهای لوئیس قوی هستند و  $pK_1$  برای آهن

$$\text{III} \quad 2/2 \quad (pK_2=3/3) \quad \text{است و } pK_a \text{ برای } [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \text{ تقریباً } 9/5 \text{ می‌باشد [۲].}$$



تفاوت در پتانسیل اکسایش و کاهش یون آهن ویژه گی دیگری ناشی از ساختار و محیط کوئوردیناسیون آهن می‌باشد.

در حالیکه پتانسیل استاندارد کاهش یون  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  در محیط اسیدی برابر  $0/77$  ولت می‌باشد این پتانسیل برای سیتوکروم C

با یک ساختار شبه هشت وجهی برابر  $0/25$  ولت و با تغییر ساختار چهاروجهی برای روبرداکسین (Rubredoxin) به مقدار  $0/06$  -