



مطالعه الکتروشیمیایی برهم کنش پورفیرین ها با اسیدهای کربوکسیلیک و اکسایش الکتروشیمیایی آلکن ها در حضور متالوپورفیرین ها

پایان نامه کارشناسی ارشد

مهشاد نجفی راغب

استاد راهنما: دکتر سعید زکوی

استاد مشاور: دکتر محمد رفیعی

مرداد ۱۳۹۰

چکیده

در این کار، دی کاتیون‌های مزو-تتراآریل پورفیرین‌های مختلف شامل مزو-تترافنیل پورفیرین، مزو-تتراکیس (پارا-کلروفنیل) پورفیرین و مزو-تتراکیس (پارا-متوکسی فنیل) پورفیرین با اسیدهای کربوکسیلیک قوی و ضعیف تهیه و به استفاده از طیف‌بینی‌های UV-vis و $^1\text{H NMR}$ و همچنین ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفتند. از پتانسیل‌های اکسایش و کاهش اول و دوم دی کاتیون‌ها برای به دست آوردن اطلاعاتی در مورد سطح انرژی اوربیتال‌های مرزی پورفیرین‌های مختلف استفاده شد. تغییرات طیفی دی کاتیون‌ها نسبت به پورفیرین‌های آزاد با جابه‌جایی‌های پتانسیل‌های اکسایش و کاهش اول و دوم در هنگام پروتون‌دار شدن پورفیرین‌ها مقایسه شد. در مورد فرمیک اسید، طیف‌بینی $^1\text{H NMR}$ دمای پایین برای به دست آوردن جابه‌جایی‌های شیمیایی پروتون‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. استفاده از طیف‌بینی $^1\text{H NMR}$ دمای متغیر امکان بررسی تاثیر پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی و همچنین میزان تغییر شکل خارج از صفحه‌ای هسته پورفیرین را در محل پروتون‌های مختلف در طیف‌های $^1\text{H NMR}$ آن‌ها فراهم کرد. علیرغم طیف‌های UV-vis تقریباً قابل انطباق پورفیرین‌های آزاد، نوارهای سورت و $Q(0,0)$ دی کاتیون‌ها در طول موج‌های مختلفی ظاهر می‌شود. به عبارت دیگر، دی پروتون‌دار کردن پورفیرین‌ها می‌تواند جهت افزایش دادن مشارکت اثرات الکترونی استخلاف‌های مزو در انرژی جهش های $\pi-\pi^*$ ماکروسیکل آروماتیک مورد استفاده قرار گیرد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که میزان اختلاف بین نوارهای سورت و $Q(0,0)$ دی کاتیون‌ها در مقایسه با اختلاف بین پتانسیل‌های اکسایش-کاهش این ترکیبات کم اهمیت‌تر است. اختلاف‌های مشاهده شده بزرگتر بین پتانسیل‌های اکسایش دی کاتیون‌های مختلف نسبت به پتانسیل‌های کاهش نشان می‌دهد که اختلاف اصلی بین انرژی اوربیتال‌های مرزی دی کاتیون‌های مختلف بیشتر ناشی از اختلاف بین اوربیتال‌های a_{2u} است تا اوربیتال‌های e_g . نکته قابل ذکر این است که قدرت الکترون دهنده‌گی استخلاف‌های مزو منجر به ناپایداری اوربیتال‌های a_{2u} و e_g می‌شود، هر چند میزان این تاثیر در مورد

اوربیتال‌های a_{2u} بیشتر از اوربیتال‌های e_g است. در حالت استفاده از فرمیک اسید به عنوان پذیرنده، تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی به عنوان عامل اصلی تشکیل اداکت‌های پورفیرینی پیشنهاد شده است.

فهرست

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ پورفیرین	۱
۲-۱ روش‌های سنتز پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو	۳
۱-۲-۱ روش روتمونند	۳
۲-۲-۱ روش آدلر-لونگو	۳
۳-۲-۱ روش لیندسی	۴
۳-۱ بررسی پورفیرین‌های غیر مسطح	۵
۱-۳-۱ اهمیت بررسی پورفیرین‌های غیر مسطح	۵
۲-۳-۱ صورت‌بندی‌های مختلف پورفیرین‌های غیر مسطح	۶
۳-۳-۱ عوامل غیر مسطح شدن حلقه‌ی پورفیرین	۹
۴-۱ بررسی خواص طیفی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها	۱۳
۱-۴-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌ها	۱۳
۲-۴-۱ طیف جذبی الکترونی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها	۱۴
۳-۴-۱ پروفایل ولتامتری چرخه‌ای پورفیرین‌ها	۱۹
فصل دوم: بخش تجربی	۲۳
۱-۲ مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده	۲۳
۱-۱-۲ مواد شیمیایی	۲۳
۲-۱-۲ دستگاه‌ها	۲۳
۲-۲ روش تهیه و شناسایی پورفیرین‌ها	۲۴

۲۴	۱-۲-۲ مزو-تترافنیل پورفیرین
۲۶	۲-۲-۲ مزو-تتراکیس (پارا-متوکسی فنیل) پورفیرین
۲۸	۳-۲-۲ مزو-تتراکیس (پارا-کلرو فنیل) پورفیرین
۳۱	۳-۲ تهیهی تترابوتیل آمونیوم پرکلرات
۳۱	۴-۲ تهیه و شناسایی دی کاتیون پورفیرین ها با اسیدهای مختلف
۳۱	۱-۴-۲ تهیهی دی کاتیون پورفیرین ها و شناسایی آنها توسط تکنیک $^1\text{H NMR}$
۳۶	۲-۴-۲ تهیهی دی کاتیون پورفیرین ها و شناسایی آنها توسط تکنیک ولتامتری چرخه‌ای
۳۷	۳-۴-۲ شرایط اندازه‌گیری
۳۸	فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۳۸	۱-۳ پروتون دار شدن حلقه مزو-تتراآریل پورفیرین ها
۴۱	۲-۳ بررسی طیف‌های UV-vis و منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای
۴۲	۱-۲-۳ منحنی ولتامتری چرخه‌ای و طیف UV-vis پورفیرین‌های آزاد در حلال دی‌کلرومتان
۴۶	۲-۲-۳ بررسی منحنی ولتامتری چرخه‌ای اداکت‌های H_2tpp ، $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp}$ و $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}$
۵۵	۳-۲-۳ طیف UV-vis اداکت‌های H_2tpp ، $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp}$ و $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}$
۵۶	۴-۲-۳ ارتباط بین اختلاف پتانسل‌های اکسایش-کاهش و اوربیتال‌های مرزی
۵۷	۵-۲-۳ تأثیر الکتروولیت حامل بر منحنی ولتامتری
۵۸	۳-۳ طیف‌های $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌های H_2tpp ، $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp}$ و $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}$ و دی کاتیون آنها
۶۰	۱-۳-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت پورفیرین‌های H_2tpp ، $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp}$ و $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}$ با اسیدهای قوی

۲-۳-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت پورفیرین‌های H_2tpp ، $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp}$ و $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}$ با فرمیک

اسید ۶۴

۳-۲-۳-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت‌های $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp(HCOOH)}_2$ و $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp(HCOOH)}_2$

..... ۹۵

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ آهن پرتوپورفیرین IX..... ۱
- شکل ۱-۲ ساختار هسته پورفیرین..... ۲
- شکل ۱-۳ پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت بتا (۱)؛ پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو (۲)..... ۲
- شکل ۱-۴ صورت‌بندی زینی‌شکل هسته پورفیرین..... ۷
- شکل ۱-۵ ساختار سه بعدی صورت‌بندی زینی‌شکل هسته پورفیرین..... ۷
- شکل ۱-۶ صورت‌بندی چین‌چین هسته پورفیرین..... ۸
- شکل ۱-۷ ساختار سه بعدی صورت‌بندی چین‌چین هسته پورفیرین..... ۸
- شکل ۱-۸ صورت‌بندی موجی هسته پورفیرین..... ۸
- شکل ۱-۹ صورت‌بندی گنبدی‌شکل هسته پورفیرین..... ۹
- شکل ۱-۱۰ دافعه‌ی بین استخلاف حجیم روی موقعیت مزو و کرین موقعیت بتا..... ۱۰
- شکل ۱-۱۱ دافعه‌ی بین استخلاف حجیم روی موقعیت بتا و استخلاف روی موقعیت مزو..... ۱۰
- شکل ۱-۱۲ (a) پورفیرین آزاد (b) گونه‌ی مونو کاتیون (c) گونه‌ی دی کاتیون..... ۱۲
- شکل ۱-۱۳ جریان رزونانسی حلقه‌ی پورفیرین..... ۱۳
- شکل ۱-۱۴ طیف UV-vis نوعی پورفیرین‌ها..... ۱۴
- شکل ۱-۱۵ جهش‌های ایجادکننده نوارهای سورت و Q در پورفیرین‌ها..... ۱۵
- شکل ۱-۱۶ اوربیتال‌های مرزی پورفیرین..... ۱۶
- شکل ۱-۱۷ نوارهای Q پورفیرین‌های نوع اتیو..... ۱۷
- شکل ۱-۱۸ نوارهای Q پورفیرین‌های نوع رودو..... ۱۷
- شکل ۱-۱۹ نوارهای Q پورفیرین‌های نوع فیلو..... ۱۷
- شکل ۱-۲۰ اختلاف پتانسیل بین پتانسیل نیم‌موج اولین اکسایش پورفیرین و پتانسیل نیم‌موج اولین کاهش پورفیرین..... ۱۹
- شکل ۲-۱ مزو-تترافنیل پورفیرین..... ۲۴
- شکل ۲-۲ منحنی ولتامتری H₂tp⁺ با غلظت 5×10^{-4} مولار در حلال دی‌کلرومتان و غلظت ۰/۱ مولار از TBAP. سرعت روبش 0.1 V s^{-1} ۲۵
- شکل ۲-۳ طیف UV-vis از H₂tp⁺ در حلال دی‌کلرومتان..... ۲۵

- شکل ۲-۴ طیف $^1\text{H NMR}$ از H_2tpp در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۲۶.....
- شکل ۲-۵ مزو-تتراکیس (پارا-متوکسی‌فنیل) پورفیرین ۲۷.....
- شکل ۲-۶ منحنی ولتامتری و $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}$ با غلظت 5×10^{-4} مولار در حلال دی‌کلرومتان و غلظت ۰/۱ مولار از TBAP . سرعت روبش 0.01 V s^{-1} ۲۷.....
- شکل ۲-۷ طیف $^1\text{H NMR}$ از $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۲۸.....
- شکل ۲-۸ مزو-تتراکیس (پارا-کلروفنیل) پورفیرین ۲۹.....
- شکل ۲-۹ منحنی ولتامتری و $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp}$ با غلظت 5×10^{-4} مولار در حلال دی‌کلرومتان و غلظت ۰/۱ مولار از TBAP . سرعت روبش 0.01 V s^{-1} ۲۹.....
- شکل ۲-۱۰ طیف UV-vis از $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp}$ در حلال دی‌کلرومتان ۳۰.....
- شکل ۲-۱۱ طیف $^1\text{H NMR}$ از $\text{H}_2\text{t(4-Cl)pp}$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۳۰.....
- شکل ۲-۱۲ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{tpp}(\text{CF}_3\text{COOH})_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۳۲.....
- شکل ۲-۱۳ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{tpp}(\text{Cl}_2\text{HCCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۳۲.....
- شکل ۲-۱۴ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{tpp}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۳۳.....
- شکل ۲-۱۵ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}(\text{CF}_3\text{COOH})_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۳۳.....
- شکل ۲-۱۶ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}(\text{Cl}_2\text{HCCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۳۴.....
- شکل ۲-۱۷ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{t(4-OMe)pp}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 در CDCl_3 ppm ۷/۲۶ تعیین شده است. ۳۴.....

- شکل ۲-۱۸ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{CF}_3\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 حلال CDCl_3 در $7/26 \text{ ppm}$ تعیین شده است. ۳۵.....
- شکل ۲-۱۹ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{Cl}_2\text{HCCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 حلال CDCl_3 در $7/26 \text{ ppm}$ تعیین شده است. ۳۵.....
- شکل ۲-۲۰ طیف $^1\text{H NMR}$ گونه‌ی $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)_2$ در حلال CDCl_3 . جابه‌جایی‌های شیمیایی نسبت به ناخالصی CHCl_3 حلال CDCl_3 در $7/26 \text{ ppm}$ تعیین شده است. ۳۶.....
- شکل ۳-۱ ساختار مولکولی اداکت مزو-تتراکس ترشیوبوتیل‌پورفیرین با تری‌فلوئورواستیک اسید ۴۰.....
- شکل ۳-۲ نوار Soret و $Q(0,0)$ پورفین ۴۱.....
- شکل ۳-۳ همپوشانی اوربیتال a_{2u} با گروه‌های آریل منجر به ناپایداری اوربیتال‌های a_{2u} می‌شود. ۴۳.....
- شکل ۳-۴ اختلاف سطح انرژی بین حالت خنثی و حالت کاتیونی اوربیتال a_{2u} در H_2tpp و $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}$ ۴۴.....
- شکل ۳-۵ منحنی ولتامتری H_2tpp ، $\text{H}_2\text{tpp}(\text{CF}_3\text{COOH})_2$ و $\text{H}_2\text{tpp}(\text{Cl}_2\text{HCCOOH})_2$ با غلظت 5×10^{-4} مولار از پورفیرین و 5×10^{-3} مولار از اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت $0/1$ مولار. سرعت روبش $0/01 \text{ V s}^{-1}$ ۴۸.....
- شکل ۳-۶ منحنی ولتامتری $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}$ ، $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{CF}_3\text{COOH})_2$ و $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ با غلظت 5×10^{-4} مولار از پورفیرین و 5×10^{-3} مولار از اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت $0/1$ مولار. سرعت روبش $0/01 \text{ V s}^{-1}$ ۴۸.....
- شکل ۳-۷ تأثیر مساوی همپوشانی π گروه‌های آریل روی موقعیت مزو، در ناپایداری اوربیتال a_{2u} (محل اکسایش اول پورفیرین) و اوربیتال‌های e_g ۵۷.....
- شکل ۳-۸ طیف‌های $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دماهای مختلف ۶۹.....
- شکل ۳-۹ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای 20 درجه سانتی‌گراد. ۷۰.....
- شکل ۳-۱۰ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای 0 درجه سانتی‌گراد. ۷۱.....
- شکل ۳-۱۱ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای $15-$ درجه سانتی‌گراد. ۷۲.....

شکل ۳-۱۲ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۳۰- درجه سانتی گراد.	۷۳
شکل ۳-۱۳ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۴۵- درجه سانتی گراد.	۷۴
شکل ۳-۱۴ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۶۰- درجه سانتی گراد.	۷۵
شکل ۳-۱۵ موقعیت هیدروژن‌های NH در طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دماهای مختلف.	۷۶
شکل ۳-۱۶ موقعیت سیگنال‌های هیدروژن حلقه‌ی آریل در طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{tpp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دماهای مختلف.	۷۷
شکل ۳-۱۷ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای دماهای مختلف.	۷۸
شکل ۳-۱۸ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد.	۷۹
شکل ۳-۱۹ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۰ درجه سانتی گراد.	۸۰
شکل ۳-۲۰ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۱۵- درجه سانتی گراد.	۸۱
شکل ۳-۲۱ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۳۰- درجه سانتی گراد.	۸۲
شکل ۳-۲۲ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۴۵- درجه سانتی گراد.	۸۳
شکل ۳-۲۳ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۶۰- درجه سانتی گراد.	۸۴

- شکل ۳-۲۴ موقعیت هیدروژن‌های NH در طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دماهای مختلف ۸۴
- شکل ۳-۲۵ موقعیت هیدروژن‌های گروه آریل در طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-Cl})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دماهای مختلف ۸۶
- شکل ۳-۲۶ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-OMe})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دماهای مختلف ۸۷
- شکل ۳-۲۷ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-OMe})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد ۸۸
- شکل ۳-۲۸ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-OMe})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۰ درجه سانتی‌گراد ۸۹
- شکل ۳-۲۹ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-OMe})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۱۵- درجه سانتی‌گراد ۹۰
- شکل ۳-۳۰ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-OMe})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۳۰- درجه سانتی‌گراد ۹۱
- شکل ۳-۳۱ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-OMe})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۴۵- درجه سانتی‌گراد ۹۲
- شکل ۳-۳۲ طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-OMe})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دمای ۶۰- درجه سانتی‌گراد ۹۳
- شکل ۳-۳۳ موقعیت هیدروژن‌های گروه آریل در طیف $^1\text{H NMR}$ اداکت $\text{H}_2\text{t}(4\text{-OMe})\text{pp}(\text{HCOOH})_2$ در حلال CDCl_3 در دماهای مختلف ۹۴

فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۳ نوار Soret و Q(0,0) پورفین و H ₂ tpp	۴۱.....
جدول ۲-۳ موقعیت نوارهای سورت و Q(0,0) ترکیبات H ₂ tpp, H ₂ t(4-Cl)pp و H ₂ t(4-OMe)pp در حلال دی‌کلرومتان.	۴۲.....
جدول ۳-۳ پتانسیل‌های اکسایش اول و دوم H ₂ tpp, H ₂ t(4-Cl)pp و H ₂ t(4-OMe)pp با غلظت ۵×۱۰ ^{-۴} مولار در حلال دی‌کلرومتان و غلظت ۰/۱ مولار از TBAP. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۴۴.....
جدول ۳-۴ پتانسیل‌های کاهش اول و دوم H ₂ tpp, H ₂ t(4-Cl)pp و H ₂ t(4-OMe)pp با غلظت ۵×۱۰ ^{-۴} مولار در حلال دی‌کلرومتان و غلظت ۰/۱ مولار از TBAP. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۴۶.....
جدول ۳-۵ پتانسیل‌های اولین و دومین اکسایش و کاهش H ₂ tpp و دی‌کاتیون‌های آن با اسیدهای مورد بررسی در حلال دی‌کلرومتان و غلظت ۰/۱ مولار از TBAP. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۴۶.....
جدول ۳-۶ پتانسیل‌های اولین و دومین اکسایش و کاهش H ₂ t(4-Cl)pp و دی‌کاتیون‌های آن با اسیدهای مورد بررسی در حلال دی‌کلرومتان و غلظت ۰/۱ مولار از TBAP. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۴۷.....
جدول ۳-۷ پتانسیل‌های اولین و دومین اکسایش و کاهش H ₂ t(4-OMe)pp و دی‌کاتیون‌های آن با اسیدهای مورد بررسی در حلال دی‌کلرومتان و غلظت ۰/۱ مولار از TBAP. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۴۷.....
جدول ۳-۸ پتانسیل‌های اکسایش اول و دوم دی‌کاتیون‌های H ₂ tpp, H ₂ t(4-Cl)pp و H ₂ t(4-OMe)pp با تری‌فلوئورواستیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۵۰.....
جدول ۳-۹ پتانسیل‌های اکسایش اول و دوم دی‌کاتیون‌های H ₂ tpp, H ₂ t(4-Cl)pp و H ₂ t(4-OMe)pp با اگزالیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۵۱.....
جدول ۳-۱۰ پتانسیل‌های اکسایش اول و دوم دی‌کاتیون‌های H ₂ tpp, H ₂ t(4-Cl)pp و H ₂ t(4-OMe)pp با دی‌کلرواستیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۵۱.....
جدول ۳-۱۱ پتانسیل‌های اکسایش اول و دوم دی‌کاتیون‌های H ₂ tpp, H ₂ t(4-Cl)pp و H ₂ t(4-OMe)pp با فرمیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش ۰/۰۱ V s ⁻¹	۵۱.....

جدول ۳-۱۲ پتانسیل‌های اکسایش اول و دوم دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ و $H_2t(4-Cl)pp$, H_2tpp با استیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش $V s^{-1}$ ۰/۰۱.....	۵۱
جدول ۳-۱۳ پتانسیل‌های اکسایش اول و دوم دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ و $H_2t(4-Cl)pp$, H_2tpp پروپینیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش $V s^{-1}$ ۰/۰۱.....	۵۱
جدول ۳-۱۴ پتانسیل‌های کاهش اول و دوم دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ و $H_2t(4-Cl)pp$, H_2tpp تری‌فلوئورواستیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش $V s^{-1}$ ۰/۰۱.....	۵۳
جدول ۳-۱۵ پتانسیل‌های کاهش اول و دوم دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ و $H_2t(4-Cl)pp$, H_2tpp اگزالیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش $V s^{-1}$ ۰/۰۱.....	۵۳
جدول ۳-۱۶ پتانسیل‌های کاهش اول و دوم دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ و $H_2t(4-Cl)pp$, H_2tpp کلرواستیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش $V s^{-1}$ ۰/۰۱.....	۵۴
جدول ۳-۱۷ پتانسیل‌های کاهش اول و دوم دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ و $H_2t(4-Cl)pp$, H_2tpp فرمیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش $V s^{-1}$ ۰/۰۱.....	۵۴
جدول ۳-۱۸ پتانسیل‌های اکسایش اول و دوم دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ و $H_2t(4-Cl)pp$, H_2tpp استیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش $V s^{-1}$ ۰/۰۱.....	۵۴
جدول ۳-۱۹ پتانسیل‌های کاهش اول و دوم دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ و $H_2t(4-Cl)pp$, H_2tpp پروپینیک اسید در حلال دی‌کلرومتان و در حضور TBAP با غلظت ۰/۱ مولار. سرعت روبش $V s^{-1}$ ۰/۰۱.....	۵۴
جدول ۳-۲۰ نوار سورت و $Q(0,0)$ دی‌کاتیون‌های H_2tpp با اسیدهای مورد بررسی در حلال دی‌کلرومتان. ۵۵...	
جدول ۳-۲۱ نوار سورت و $Q(0,0)$ دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-Cl)pp$ با اسیدهای مورد بررسی در حلال دی کلرومتان. ۵۶.....	
جدول ۳-۲۲ نوار سورت و $Q(0,0)$ دی‌کاتیون‌های $H_2t(4-OMe)pp$ با اسیدهای مورد بررسی در حلال دی کلرومتان. ۵۶.....	

جدول ۳-۲۳ اختلاف بین اولین پتانسیل کاهش و اولین پتانسیل اکسایش H_2tpp , $H_2t(4-Cl)pp$ و $H_2t(4-O)pp$	۵۷
جدول ۳-۲۴ موقعیت سیگنال‌های هیدروژن در طیف 1H NMR H_2tpp و دی‌کاتیون‌های آن با تری فلورواستیک اسید، دی‌کلرواستیک اسید و اگزالیک اسید در حلال $CDCl_3$	۶۱
جدول ۳-۲۵ موقعیت سیگنال‌های هیدروژن در طیف 1H NMR $H_2t(4-Cl)pp$ و دی‌کاتیون‌های آن با تری فلورواستیک اسید، دی‌کلرواستیک اسید و اگزالیک اسید در حلال $CDCl_3$	۶۱
جدول ۳-۲۶ موقعیت سیگنال‌های هیدروژن در طیف 1H NMR $H_2t(4-O)pp$ و دی‌کاتیون‌های آن با تری فلورواستیک اسید، دی‌کلرواستیک اسید و اگزالیک اسید در حلال $CDCl_3$	۶۲
جدول ۳-۲۷ موقعیت سیگنال‌های هیدروژن در طیف 1H NMR H_2tpp و دی‌کاتیون‌های آن با تری فلورواستیک اسید و فرمیک اسید در حلال $CDCl_3$	۶۶
جدول ۳-۲۸ موقعیت سیگنال‌های هیدروژن در طیف 1H NMR $H_2tpp(HCOOH)_2$ در حلال $CDCl_3$ در دماهای مختلف.....	۶۷
جدول ۳-۲۹ موقعیت سیگنال‌های هیدروژن در طیف 1H NMR $H_2t(4-Cl)pp(HCOOH)_2$ در حلال $CDCl_3$ در دماهای مختلف.....	۶۷
جدول ۳-۳۰ موقعیت سیگنال‌های هیدروژن در طیف 1H NMR $H_2t(4-O)pp(HCOOH)_2$ در حلال $CDCl_3$ در دماهای مختلف.....	۶۸

اختصارات

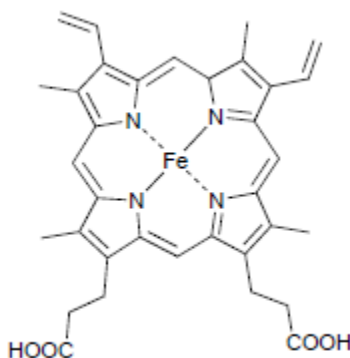
H ₂ tp	مزو-تترافنیل پورفیرین
H ₂ t(4-OMe)pp	مزو-تتراکس (پارا-متوکسی فنیل) پورفیرین
H ₂ t(4-Cl)pp	مزو-تتراکس (پارا-کلروفنیل) پورفیرین
TBAP	تترا بوتیل آمونیوم پرکلرات
H ₂ P	پورفیرین

فصل اول

مقدمه

۱-۱ پورفیرین^۱

ماکروسیکل‌های تتراپیرولی مانند پورفیرین‌ها، کورول‌ها^۲ و کلورین‌ها^۳ و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها به صورت گسترده‌ای در طبیعت وجود دارند و نقش‌های متعددی از قبیل کاتالیزور، حمل اکسیژن و انتقال الکترون را به عهده دارند. به دلیل نقش‌های بیولوژیکی متعددی که این ماکروسیکل‌های تتراپیرولی ایفا می‌کنند، مطالعات گسترده‌ای به منظور درک شیمی این ترکیبات صورت گرفته است. در شکل ۱-۱ یک نمونه از این ترکیبات، آهن پروتوپورفیرین IX^۴، که در حمل اکسیژن توسط هموگلوبین مشارکت دارد، نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ آهن پروتوپورفیرین IX

پورفیرین یکی از مهمترین ماکروسیکل‌های تتراپیرولی موجود در سیستم‌های حیاتی است. ساختارهای متعددی برای پورفیرین پیش‌بینی شده بود، اما سرانجام با استفاده از پراش پرتو X^۵ ساختار

¹ Porphyrin

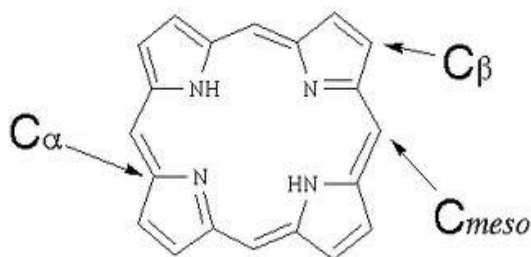
² Corrole

³ Chlorin

⁴ Iron protoporphyrin IX

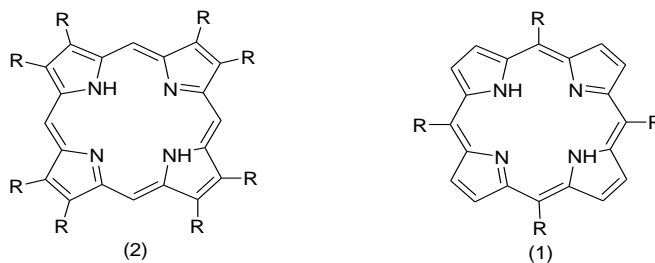
⁵ X-ray diffraction

نشان داده شده در شکل ۱-۲ که توسط کاستر^۱ در سال ۱۹۱۲ پیشنهاد شده بود، مورد تأیید قرار گرفت [۱]. این ترکیب مسطح که ساده‌ترین پورفیرین است و هیچ‌گونه استخلافی ندارد، پورفین^۲ نامیده می‌شود.



شکل ۱-۲ ساختار هسته پورفیرین

پورفیرین‌ها ترکیبات مسطح آروماتیک با بیست‌و دو الکترون π هستند که هجده الکترون آن در رزونانس شرکت می‌کند. انرژی ناشی از این سیستم رزونانسی منجر به پایداری قابل ملاحظه‌ای در این ترکیبات می‌شود. آروماتیک بودن پورفیرین‌ها توسط تکنیک $^1\text{H NMR}$ تایید شده است [۲]. همان‌طور که در شکل ۱-۲ مشاهده می‌شود، هسته پورفیرین دارای سه نوع اتم کربن آلفا، بتا و مزو است. استخلاف‌های مختلف می‌توانند بر روی موقعیت‌های بتا و مزو قرار گیرند و به این ترتیب پورفیرین‌های متنوعی با عملکردهای گوناگون ایجاد کنند. بر این اساس پورفیرین‌ها را به دو دسته کلی پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت بتا^۳ و پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو^۴ طبقه‌بندی می‌کنند (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳ پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت بتا (۱)؛ پورفیرین‌های

استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو (۲)

¹ Kuster

² Porphine

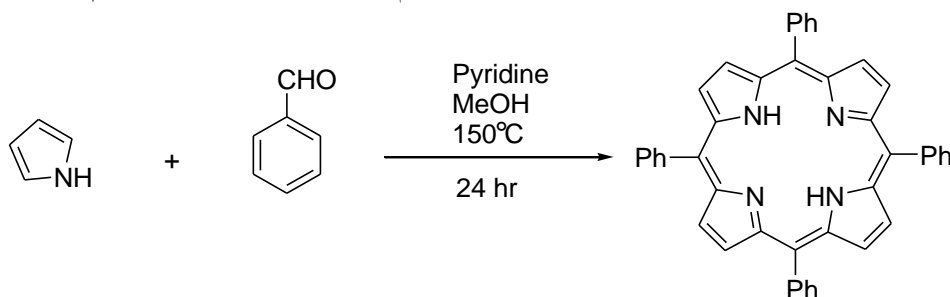
³ β - substituted porphyrins

⁴ $_{meso}$ -substituted porphyrins

۲-۱ روش‌های سنتز پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو

۱-۲-۱ روش روتمونند^۱

اولین بار روتمونند در سال ۱۹۳۶ پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو را از واکنش بین پیرول و آلدهید مربوطه در حلال متانول در دمای ۱۵۰ سانتی‌گراد تهیه کرد. واکنش تحت جو نیتروژن انجام گرفت. روتمونند با استفاده از این روش و به‌کارگیری آلدهیدهای مختلف مثل استالدهید، پروپیونالدهید، بوتیرآلدهید نرمال، بنزآلدهید و غیره پورفیرین‌هایی با استخلاف‌های متنوع سنتز کرد. علیرغم بهینه‌سازی‌هایی که روتمند در شرایط واکنش انجام داد، بازده واکنش بسیار کم بود [۳].

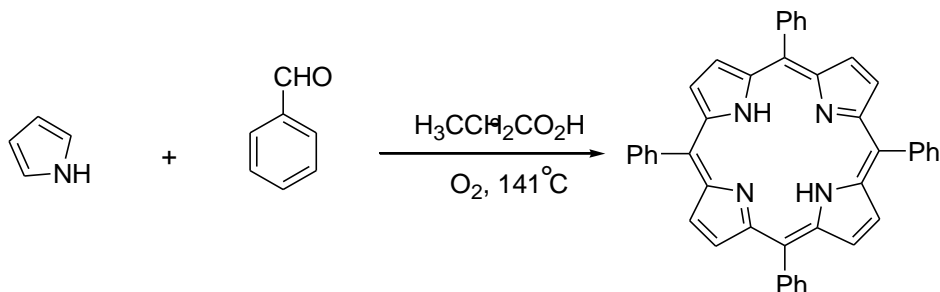


۱-۲-۲ روش آدلر-لونگو^۲

در سال ۱۹۶۷ آدلر و لونگو با بهینه‌سازی روش روتمند موفق به سنتز پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو شدند. در این روش ابتدا از واکنش پیرول و بنزآلدهید در شرایط بازروانی حلال‌های اسیدی مختلف جهت سنتز پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو استفاده شد. حلال اصلی مورد استفاده استیک اسید بود. با بهینه‌سازی شرایط واکنش، نهایتاً واکنش پیرول و بنزآلدهید در شرایط بازروانی پروپیونیک اسید (۱۴۱ °C) تحت جو اتمسفر انجام شد. استفاده از این روش امکان سنتز دسته‌ی وسیعی از پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو به‌خصوص مزو-تتراآریل‌پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده را فراهم کرد؛ همچنین با استفاده از این روش بازده واکنش به ۲۰٪ رسید [۴]. با این حال این روش نیز معایبی دارد؛ شرایط سخت واکنش منجر به کم بودن بازده می‌شود و همچنین این روش در عدم استفاده از آلدهیدهایی که دارای گروه‌های عاملی حساس هستند محدودیت دارد.

¹ Rothmund

² Adler- Longo

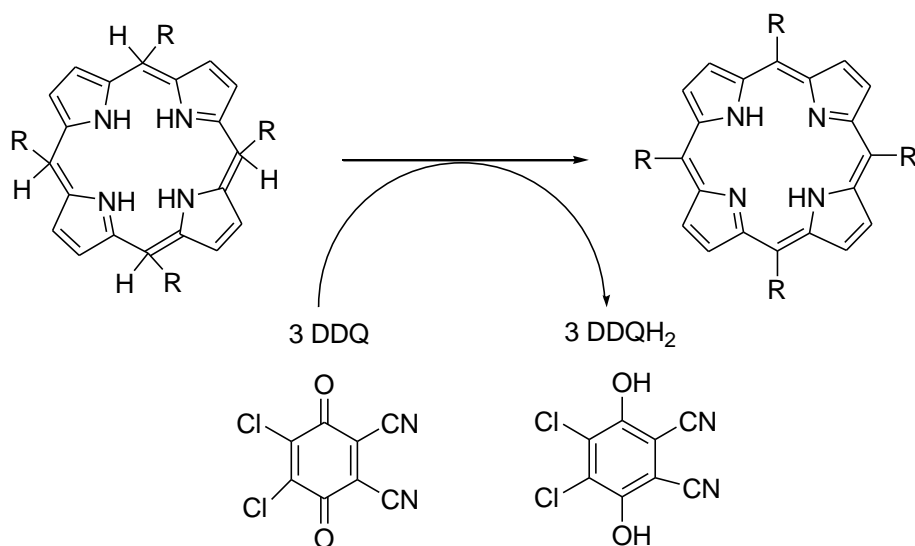
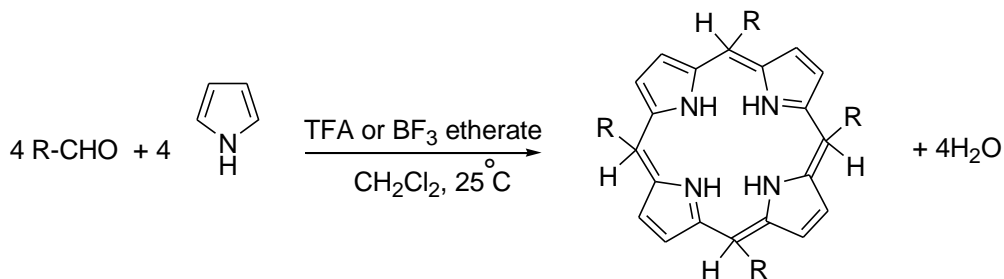


۳-۲-۱ روش لیندسی^۱

به منظور توسعه دادن سنتز پورفیرین‌ها با استخلاف‌های متفاوت تلاش‌های زیادی جهت دستیابی به روش‌های سنتز مناسب انجام شد. تا اینکه در دهه ۱۹۸۰ یک روش سنتز جدید برای پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت مزو تحت شرایط آرام توسط لیندسی ارائه شد. در این روش ابتدا پیرویل و آلدهید تحت جو نیتروژن در حلال دی‌کلرومتان خشک با یکدیگر مخلوط شده و سپس به محلول واکنش، تری‌فلوئورواستیک اسید یا محلول اتری تری‌فلوئوریدبور به عنوان کاتالیزور اضافه شد. این واکنش در دمای محیط و به دور از نور انجام شد. در این مرحله به واکنش زمان کافی داده شد تا به سمت محصول پورفیرینوژن^۲ پیش رود. سپس با استفاده از اکسندهایی همچون دی‌کلرودی‌سیانوبنزوکینون (DDQ) و یا پاراکلرانیل و بازروانی نمودن محلول، پورفیرینوژن حاصله به پورفیرین تبدیل شد. در آخرین مرحله برای خالص‌سازی پورفیرین به دست آمده، از ستون کروماتوگرافی آلومینا استفاده شد. نوار ارغوانی رنگ پورفیرین با گذشت زمان از ستون خارج گردید.

¹ Lindsey

² Porphyrinogen



بازده سنتز پورفیرین در این روش حدود ۵۰٪ است. بهره این واکنش به عوامل متعددی از قبیل عامل اکسید کننده، مدت زمان تراکم، کاتالیزور اسیدی، غلظت پیرول، بنزالدهید و اسید بستگی دارد [۵].

۳-۱ بررسی پورفیرین‌های غیر مسطح^۱

۱-۳-۱ اهمیت بررسی پورفیرین‌های غیر مسطح

انحراف از حالت مسطح در ماکروسیکل‌های تتراپیرولی مثل هم^۲ در هم‌پروتئین‌ها، کوفاکتور F₄₃₀ در متیل رداکتاز^۳ و سایر سیستم‌های حیاتی بسیار متداول است. مشخص شده که انحراف این

¹ Nonplanar porphyrins

² Heme

³ Methylreductase