

چکیده

واکنش های اکسایشی از اساسی ترین تبدیلات علم شیمی و فرایند اصلی در علوم زیستی، صنعت شیمی و سنتز مواد آلی است. اکسایش انتخابی هیدروکربن، مانند اپوکسایش آلکن ها، علاوه بر ایجاد گروه عاملی جدید باعث تولید مواد سودمندی می شود که این مواد به عنوان واحدهای تشکیل دهنده مواد پیچیده تر به کار می روند. امروزه گزارشات متعددی درباره واکنش های اکسایش کاتالیزوری بر پایه متالوپورفیرین ها وجود دارد که در آنها این مواد به طور گسترده برای اکسایش آلکن ها مورد استفاده قرار گرفته اند.

در این پایان نامه برخی از روش های جدید کاتالیزوری برای اپوکسایش آلکن ها با متا کلرو پراکسی بنزویک اسید (m -CPBA)، تترا بوتیل آمونیم پریدات (n -Bu₄NIO₄) و فنیل یدین (III) بیس تری فلورو استات (PIFA) در شرایط معمول آزمایشگاهی ارائه شده است. در این مطالعه منگنز تترا فنیل پورفیرین استات [Mn(TPP)OAc] و چندین کمپلکس شیف باز از منگنز (III) و آهن (III) به عنوان کاتالیزور در حضور ایمیدازول بکار گرفته شده است. بر اساس مطالعات صورت گرفته بر روی کاتالیزورهای ذکر شده طوری که محصول اپوکسیدی با بازده ۱۷٪ تا ۸۳٪ با این سیستم به دست می آید. همچنین بررسی ها حاکی از این است که هم خواص الکترونی و هم ساختار فضایی کاتالیزورها و آلکن ها و همچنین نوع اکسیدان به کاررفته بر میزان فرآورده، انتخاب گری سیستم و سرعت اکسایش تأثیر به سزایی دارد.

عنوان..... صفحه

فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه

۱-۱ مقدمه..... ۱

۲-۱ واکنش های کاتالیزوری بوسیله آنزیم ها..... ۲

۳-۱ مدل سازی واکنش های مربوط به آنزیم سیتو کروم P-450..... ۴

۴-۱ متالوپورفیرین ها..... ۷

۱-۴-۱ کاربرد پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها..... ۱۰

۵-۱ تعریف و طبقه بندی شیف بازها..... ۱۱

۶-۱ مروری بر کمپلکس های شیف باز با خاصیت کاتالیزوری در واکنش های آلی..... ۱۴

۷-۱ ترکیبات ید..... ۱۹

۸-۱ اپوکسید دار کردن آلکن ها..... ۲۲

۹-۱ اهمیت اپوکسید ها..... ۲۹

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲ مواد اولیه، معرف ها و حلال ها..... ۳۲

۲-۲ دستگاه های مورد استفاده..... ۳۲

۱-۲-۲ طیف سنجی روزنانس مغناطیسی هسته (NMR)..... ۳۲

۲-۲-۲ طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (IR)..... ۳۲

۳-۲-۲ طیف سنجی فرابنفش - ماورای بنفش (UV/Vis)..... ۳۲

۴-۲-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)..... ۳۲

۵-۲-۲ همزن مغناطیسی..... ۳۲

۶-۲-۲ جعبه حاوی لامپ UV..... ۳۲

۷-۲-۲ جداسازی و شناسایی ترکیبات..... ۳۲

۳-۲ سنتز کمپلکس های شیف باز..... ۳۳

۱-۳-۲ سنتز کمپلکس های شیف باز بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی ایمین آهن (III) کلرید
ومنگنز (III) کلرید..... ۳۳

۲-۳-۲ سنتز کمپلکس بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) پروپان دی آمین منگنز (III) کلرید..... ۳۵

- ۳-۳-۲ سنتز کمپلکس بیس (سالیسیل آلدهید) ۴-متیل-۱ و ۲-فنیل دی ایمن منگنز (III) کلرید..... ۳۶
- ۴-۳-۲ سنتز و خالص سازی لیگاند مزو تترافنیل پورفیرین H_2TPP ۳۷
- ۵-۳-۲ سنتز و خالص سازی مزو تترافنیل پورفیریناتو منگنز (III) استات..... ۳۷
- ۶-۳-۲ سنتز و خالص سازی کمپلکس $[Mn(AAAPD)OAc]$ و $[Fe(AAAPD)OAc]$ ۳۸
- ۴-۲ انتخاب شرایط بهینه جهت اپوکسید دار کردن آلکن ها..... ۴۰
- ۱-۴-۲ بهینه سازی حلال..... ۴۰
- ۲-۴-۲ بهینه سازی نسبت مولی کاتالیزور..... ۴۰
- ۵-۲ اپوکسید دار کردن آلکن های مختلف تحت شرایط بهینه انتخابی..... ۴۰
- ۶-۲ اپوکسید دار کردن سیس و ترانس استیلین..... ۴۰

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳ مقدمه

- ۲-۲-۳ اپوکسید دار کردن کاتالیزوری آلکن ها به وسیله $n-Bu_4NIO_4$ ۴۹
- ۳-۲-۳ اپوکسید دار کردن کاتالیزوری آلکن ها به وسیله PIFA..... ۵۱
- ۳-۳ نتیجه گیری کلی..... ۵۴

فهرست شکل ها

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه

- شکل ۱-۱: ساختار ویتامین B₁₂ ۳
- شکل ۲-۱: کمپلکس فلزی آهن و پورفیرین ۶
- شکل ۳-۱: ساختار هموگلوبین ۶
- شکل ۴-۱: پیکربندی مختلف لیگاندهای پورفیرینی ۷
- شکل ۵-۱: ساختار کلی متالوپورفیرین ها ۸
- شکل ۶-۱: سیستم های دهنده مختلف یک لیگاند چهار دندانه ۱۲
- شکل ۷-۱ لیگاند: بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی ایمین ۱۲
- شکل ۸-۱ لیگاند بیس (۸-متوکسی سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین ۱۲
- شکل ۹-۱: لیگاند بیس (۵-برمو سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین ۱۳
- شکل ۱۰-۱ لیگاند شیف باز مشتق شده از استیل استون و سالیسیل آلدهید ۱۳
- شکل ۱۱-۱ کمپلکس شیف باز بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) ۱۳
- شکل ۱۲-۱ کمپلکس شیف باز آمینو اسید ۱۵
- شکل ۱۳-۱ ساختار لیگاند ها و کمپلکس ها ۱۶
- شکل ۱۴-۱ لیگاند شیف باز چهار دندانه ۱۸
- شکل ۱۵-۱ کمپلکس شیف باز اکسو و انادیم (IV) ۱۸
- شکل ۱۶-۱ لیگاند شیف باز [H₂L¹] و [H₂L²] ۱۹
- شکل ۱۷-۱ کمپلکس های منگنز مورد مطالعه به وسیله ی گروه جاکبسن و کاتسوکى در واکنش های اپوکسید دار کردن ۱۹
- شکل ۱۸-۱ ساختار اکسیدان های ید با ظرفیت بالا ۲۰
- شکل ۱۹-۱ ساختار ترکیبات سنتزی از (DIB) ۲۱
- شکل ۲۰-۱ اکسایش آلکن ۲۴
- شکل ۲۱-۱ ساختار کاتالیزور شیف باز کبالت ۲۷
- شکل ۲۲-۱ کمپلکس منگنز حاصل از لیگاند N و N'-بیس (سالیسیلیدین) سیکلو هگزان دی آمین ۲۹
- و N و N'-بیس (۲- پیریدین کربوکسالییدین) سیکلو هگزان دی آمین ۲۹

فصل دوم: بخش تجربی

- شکل ۱-۲ طیف مادون قرمز کمپلکس شیف باز بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی ایمین آهن(III) کلرید..... ۳۳
- شکل ۲-۲ طیف ماورای بنفش کمپلکس شیف باز بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی ایمین آهن (III) کلرید..... ۳۳
- شکل ۳-۲ طیف مادون قرمز کمپلکس شیف باز بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی ایمین منگنز(III) کلرید..... ۳۴
- شکل ۴-۲ طیف ماورای بنفش کمپلکس شیف باز بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی ایمین منگنز (III) کلرید..... ۳۴
- شکل ۵-۲ طیف مادون قرمز کمپلکس شیف باز بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) پروپان دی آمین منگنز (III) کلرید..... ۳۵
- شکل ۶-۲ طیف ماورای بنفش کمپلکس شیف باز بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) پروپان دی آمین منگنز (III) کلرید..... ۳۵
- شکل ۷-۲ طیف مادون قرمز کمپلکس شیف باز بیس (سالیسیل آلدهید) ۴-متیل او ۱-۲-فنیلن دی ایمین منگنز (III) کلرید..... ۳۶
- شکل ۸-۲ طیف ماورای بنفش کمپلکس شیف باز بیس (سالیسیل آلدهید) ۴-متیل او ۱-۲-فنیلن دی ایمین منگنز (III) کلرید..... ۳۶
- شکل ۹-۲ طیف ماورای بنفش لیگاند مزو تترا فنیل پورفیرین H_2TPP ۳۷
- شکل ۱۰-۲ طیف ماورای بنفش کمپلکس مزو تترا فنیل پورفیریناتو منگنز (III) استات..... ۳۸
- شکل ۱۱-۲ طیف مادون قرمز کمپلکس $[Mn(AAAPD)OAc]$ ۳۸
- شکل ۱۲-۲ طیف مادون قرمز کمپلکس $[Fe(AAAPD)OAc]$ ۳۹
- شکل ۱۳-۲ طیف ماورای بنفش کمپلکس $[Fe(AAAPD)OAc]$ ۳۹

عنوان..... صفحه

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

شکل ۱-۳	اپوکسید دار کردن آلکن.....	۴۲
شکل ۲-۳	کمپلکس منگنز تترا فنیل پورفیرین استات.....	۴۶
شکل ۳-۳	کمپلکس [Mn(AAAPD)OAc].....	۴۶
شکل ۳-۴	کمپلکس [Mn(BSMPPhen)].....	۴۶
شکل ۳-۵	کمپلکس [Mn(BHAEN)Cl] و [Fe(BHAEN)Cl].....	۴۷
شکل ۳-۶	کمپلکس [Mn-Try].....	۴۷

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه

سرعت واکنش را به روش های مختلفی می توان افزایش داد. با افزودن دما، هم زدن شدید و بالاخره افزودن کاتالیزور و یا بیوکاتالیزور (آنزیم) می توان به این منظور رسید. بر طبق قانون وانتھوف^۱، به ازای هر ۱۰ درجه افزایش دما، سرعت واکنش ۲ برابر می شود. لیکن در اغلب واکنش های بیوشیمیایی افزودن دما تا حد معینی مجاز است زیرا در دماهای بالا، به خصوص اگر ماده مورد واکنش پروتئین باشد، تخریب می شود. همچنین افزودن دما، موجب افزایش جنبش مولکولی می شود و به دلیل این افزایش احتمال برخورد مولکول ها زیاد می شود. در نتیجه در یک زمان مشخص، مولکول های بیشتری در واحد زمان به محصول تبدیل می شوند و به همان نسبت سرعت واکنش زیادتر می شود. هم زدن شدید نیز ممکن است خاصیت ماده مورد آزمایش را از بین ببرد. از طرفی هم زدن اگرچه جنبش مولکول ها را افزایش نمی دهد، لیکن شانس برخورد آنها را زیاد می کند و از این طریق موجب افزایش سرعت واکنش می شود. در حالیکه کاتالیزور یا آنزیم نه جنبش مولکولی را افزایش می دهد و نه شانس تصادم را بالا می برد، بلکه با کاهش انرژی فعال سازی سبب می شود مولکول هایی با کمترین انرژی از سد این انرژی عبور کرده و به محصول تبدیل شوند.

اولین گزارش استفاده از کاتالیزور مربوط به کرشیف^۲ می باشد که با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور توانست نشاسته را به قند هیدرولیز کند [۱]. گفتنی است بیشترین بهره برداری از کاتالیزور ها در طول جنگ جهانی بود. دهه ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰، دهه تولید کاتالیزگرهای زیگلر-ناتا می باشد که به کمک آن ترکیب های بسیار

1. Vanthoff
2. Kirchoff

مهم و استراتژیک ساخته شد. به طور کلی بسیاری از فرآیندهای صنعتی به روش های کاتالیزوری وابسته است، ولی کاتالیزورهای طبیعی که آنزیم نام دارند، حتی بیشتر از این برای بشر حایز اهمیت می باشند. این ترکیبات فوق العاده پیچیده، فرایندهای حیاتی مانند هضم و سنتز یاخته ای را باعث می شوند. همچنین تعداد زیادی از واکنش های شیمیایی که در بدن صورت می گیرند و برای حیات ضروری هستند، می توانند به کمک آنزیم ها در دمای نسبتا پایین بدن انجام شوند.

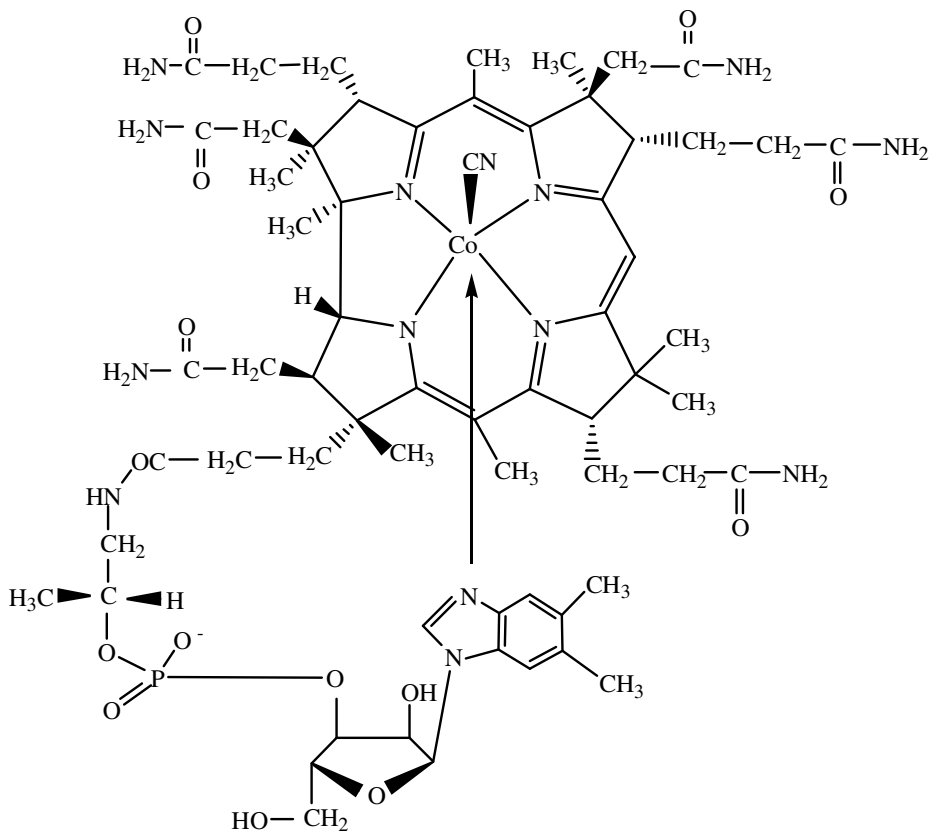
۱-۲- واکنش های کاتالیزوری به وسیله آنزیم ها

انجام واکنش های آلی با استفاده از کاتالیزور آنزیمی در حلال آلی، در دهه های اخیر مورد توجه محققان بسیاری بوده است. پائین بودن دمای عمل آنزیم ها و با صرفه بودن آن از نظر انرژی، همچنین توسعه تکنولوژی تثبیت آنزیم و تولید صنعتی انبوه آنزیم های لپاز و پروتئاز به توجه بیشتر پژوهشگران در این زمینه کمک کرده است.

آنزیم ها ترکیب هایی هستند که می توانند سرعت واکنش را تا حدود 10^7 برابر افزایش دهند. این ترکیبات مانند یک کاتالیزور غیر آلی میزان سرعت واکنش را با پایین آوردن انرژی فعالسازی لازم برای انجام واکنش، تسریع می کنند. انجام سریع یک واکنش در محیط آزمایشگاهی به شرایط ویژه ای مانند دما و فشار بالا نیاز دارد. کاتالیزور ها در واکنش بدون تغییر می مانند، ولی آنزیم ها مانند پروتئین ها تحت شرایط مختلف پایدار نبوده و در محیط های اسیدی، بازی و دمای بالا تغییر می کنند.

پاین^۱ فیزیولوژیست فرانسوی در سال ۱۸۳۳ موفق شد از جو سبز شده ترکیبی را به نام مالت به دست آورد که نشاسته را به قند مبدل می ساخت و این ترکیب را دیاستاز نامید که امروزه به نام آنزیم آمیلاز معروف است. با توجه به تحقیقات انجام شده در حال حاضر نیز می توان در بسیاری از فرآیندهای تولید شیمیایی از میکروبوها به عنوان کاتالیزور استفاده کرد..

به طور کلی هر آنزیمی در pH و دمای معینی حداکثر فعالیت را بر روی سوبسترای مشخص دارد که به آن pH و دمای بهینه^۲ گویند. برای اینکه یک واکنش شیمیایی انجام پذیرد، باید از نظر ترمودینامیکی انجام آن امکان پذیر باشد، زیرا از نظر انرژی، ماده نمی تواند به طور خودبخودی تغییر یابد مگر اینکه انرژی آن از سطح بالاتر به سطح پایین تر تنزل یابد. از این رو مولکول های شرکت کننده در یک واکنش، بایستی دارای انرژی باشند.



شکل ۱-۱- ساختار ویتامین B₁₂

به همین دلیل آنزیم یک واکنش غیر ممکن را ممکن نمی کند بلکه فقط سرعت واکنش را افزایش می دهد، بدون اینکه در ثابت تعادل واکنش اثر بگذارد [۲]. فعالیت بعضی از آنزیم ها فقط به ساختار پروتئینی آنها بستگی دارد. در صورتی که برای فعال شدن عده زیادی از آنها حضور یک یا چند ماده غیر پروتئینی الزامی است. این ترکیبات که در واقع عوامل کمکی به حساب می آیند، کوفاکتور^۱ نام دارند. کوفاکتور ممکن است یک یون فلزی و یا یک ترکیب آلی موسوم به کوآنزیم^۲ باشد. اکثر کوآنزیم ها مشتقی از ویتامین ها، به خصوص ویتامین های محلول در آب می باشند که در این بین می توان به ویتامین های گروه B اشاره نمود. کوآنزیم B₁₂ شامل یک حلقه کورین^۳ است که از نظر داشتن چهار حلقه پیرولی به هموگلوبین شباهت دارد. با این تفاوت که به جای آهن، در حلقه کورین، کبالت وجود دارد و در حلقه پیرولی به جای اینکه توسط پل متین به یکدیگر پیوند یابند، مستقیماً در اتصال با یکدیگر می باشند (شکل ۱-۱) [۳ و ۴].

1. Co-Factor
2. Co-Enzyme
3. Corrin

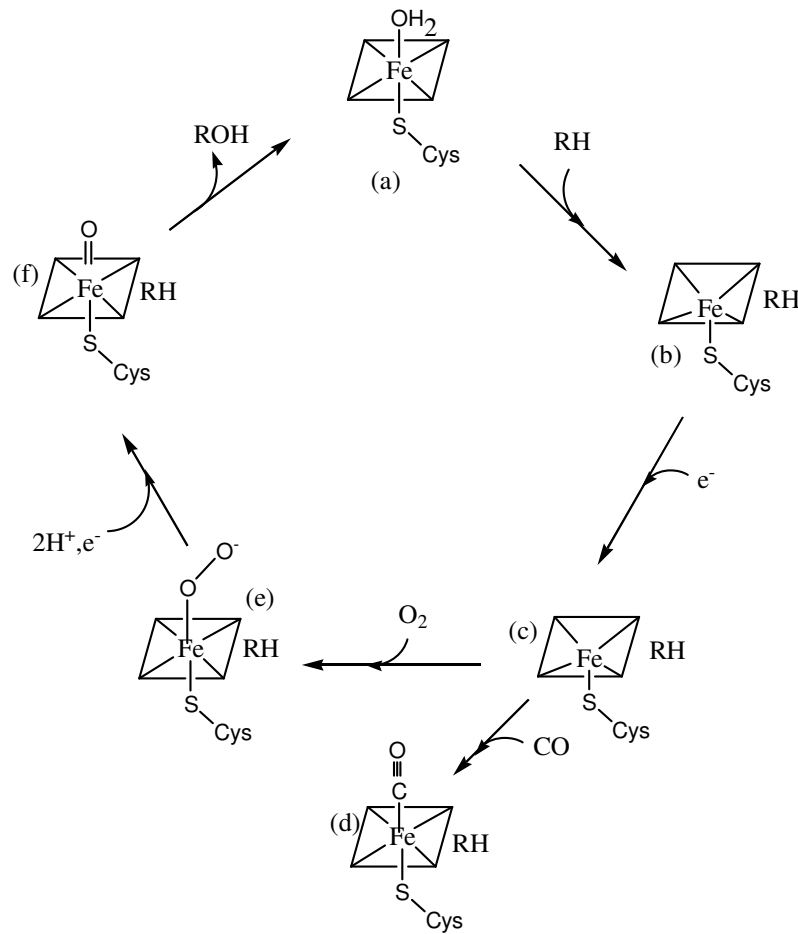
تعدادی از یونهای که به عنوان کوفاکتور در فعال کردن برخی از آنزیم ها شرکت دارند، شامل Zn^{2+} ، Mg^{2+} ، Fe^{3+} ، Fe^{2+} ، Mn^{2+} ، K^+ و Na^+ می باشند. فلزات در سیستم کاتالیزوری بسته به نوع نقش خود نقش های متفاوتی را ایفا می کنند. به عنوان مثال Zn^{2+} نقش اسید لوئیس را دارد. Fe^{2+} و Fe^{3+} نیز مراکزی برای اکسایش و احیا می باشند. به طور کلی، می توان گفت که نقش کاتالیزوری آنزیم ها یا نقش بازدارندگی آنها به ژنومتری لیگاند و حالت الکترونی اتم مرکزی مربوط است [۵].

۱-۳- مدل سازی واکنش های مربوط به آنزیم سیتوکروم P-450

یافتن کاتالیزور های مناسب برای اکسایش ترکیبات آلی مقاوم در شرایط محیطی یکی از شاخه های مهم و جالب در علم شیمی است. سیتوکروم های P-450 از جمله آنزیم هایی هستند که به عنوان عوامل اکسید-احیاگر^۱ می توانند یکی از اتم های اکسیژن (O_2) را تحت شرایط فیزیولوژیکی به برخی مواد موجود در بدن وارد نماید به همین دلیل به این آنزیم ها آنزیم های مونو اکسیژناز^۲ می گویند [۶]. با استخراج این نوع آنزیم ها از بافت های مختلف موجودات زنده، ساختار مولکولی، بیوشیمیایی و عملکرد آنها به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. سیتوکروم P-450 در انتقال و ذخیره سازی اکسیژن، انتقال الکترونها در زنجیره تنفسی، حذف هیدروژن پراکسیدها و در میتوکندری های سلول های بدن به عنوان حدواسطی در تشکیل پیوندهای پرانرژی نقش به سزایی دارند. این ترکیب دارای یک حفره آنزیمی است که به راحتی قادر است انواع سوبستراهای مختلف را شناسایی کرده و با انتخاب گری زیاد، عمل اکسایش را انجام دهد. به طور کلی سیتوکروم P-450 و مدل های سنتز شده آن در اپوکسایش آلکن ها، هیدروکسیلاسیون آلکان ها، N-اکسایش پیریدین ها، اکسایش ترکیبات گوگردی و دآلکیلاسیونهای^۳ شامل N-، S- و O- به عنوان کاتالیزور نقش اساسی دارند.

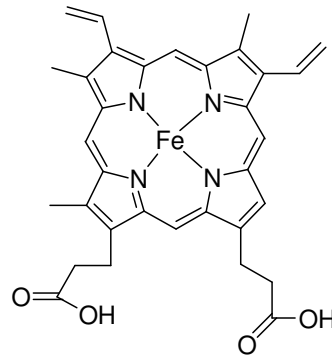
در شمای (۱-۲) چرخه عملکرد بیوشیمیایی آنزیم سیتوکروم P-450 نشان داده شده است که در آن یک سوبسترای RH به وسیله ی اکسیژن مولکولی به ROH تبدیل شده است [۷]. اگرچه وزن مولکولی بالای سیتوکروم P-450، برای مطالعه جزئیات مکانیسم اکسایش و تعیین ساختار مولکولی کمپلکس های آهن-متابولیت که گاهی در حین اکسایش تشکیل می شود، ایجاد مشکل می نماید، مطالعات اسپکتروسکوپی به دانش خوبی از کمپلکس های حدواسط موجود در چرخه کاتالیزوری از سیتوکروم P-450 منجر گردیده است. چرخه کاتالیزوری مشابهی با استفاده از اسیدهای پرکربو کسلیک، یدوسیل بنزن، هیپوکلریت و پریدات برای مدل های سنتزی سیتوکروم به نام Peroxide Shunt معروف است که در آن به حدواسط های آهن-اکسو تاکید شده است.

1. Oxidoreductase
2. Monooxygenase
3. Dealkylation



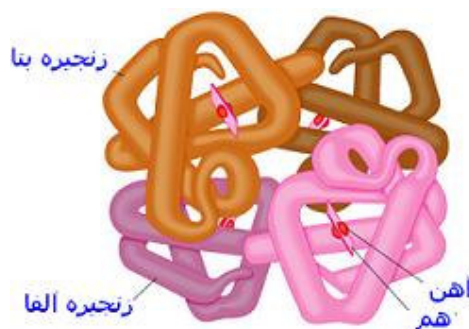
شمای ۱-۱ چرخه عملکرد سیتوکروم P-450

در واقع محل فعال این آنزیم های هموپروتئینی یک کمپلکس آهن پورفیرین است که از مهمترین ترکیب های فلزدار در سیستم های بیولوژیکی می باشند [۸]. مرکز فعال این آنزیم ها که آهن پروتوپورفیرین^۱ IX نام دارد دارد یک کمپلکس فلزی از آهن و لیگاند پورفیرین است و در شکل (۲-۱) نمایش داده شده است.



شکل ۲-۱ کمپلکس پورفیرین آهن

پورفیرین های آهن "هم" نام دارند که در هموگلوبین، میوگلوبین و سیتوکروم ها وجود دارند. هموگلوبین مرکب از چهار زنجیره پپتیدی است (شکل ۱-۳) که به هر زنجیره یک پورفیرین آهن دار (هم) متصل شده است. مولکول "هم" نیز از چهار حلقه پیرولی تشکیل شده است.



شکل ۱-۳- ساختار هموگلوبین

هموگلوبین به دلیل داشتن آهن در حالت احیا شده، می تواند با اکسیژن و کربن دی اکسید ترکیب شده و به ترتیب اکسی هموگلوبین و کربوآمینو هموگلوبین را تشکیل دهد. به طور کلی میل ترکیبی میوگلوبین با اکسیژن به مراتب از هموگلوبین بیشتر می باشد، (شکل ۱-۳).

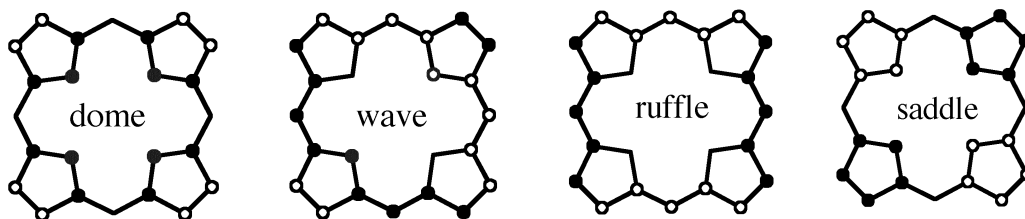
کشف پورفیرین آهن (III) به عنوان کاتالیست در اکسایش های مشابه با سیستم های آنزیمی سیتوکروم P-450 موجب پیشرفت بسیار در زمینه بررسی مکانیسم و سینتیک واکنش های پورفیرین گردیده است. بر این اساس گروز^۲ و همکارانش موفق به کشف سیستم ساده ای شامل یدوسیل بنزن به عنوان دهنده یک اتم اکسیژن و Fe(TPP)Cl به عنوان کاتالیزور گردیدند که قادر به اکسایش آلکن ها به مشتقات اپوکسیدی می باشد.

متاسفانه تترآریل پورفیرین آهن به سرعت در طول واکنش ها تخریب می گردند، لذا استفاده از این نوع پورفیرین ها برای واکنش های اکسایش مناسب نمی باشد. از اینرو مدل های مناسبی از متالو پورفیرین هاتهی گردید و در نتیجه آن بهبود زیادی در زمینه فعالیت های کاتالیتیکی به وسیله استفاده از کمپلکس های پلی هالوژنه شده تترآریل پورفیرین Fe(III) و Mn(III) به دست آمد. به عنوان مثال Fe(TDCPP)Cl اپوکسایش آلکن ها را به خوبی به وسیله ی C₆F₅IO کاتالیز می نماید، بدون آنکه تخریب قابل ملاحظه ای از این کاتالیزور مشاهده شود.

1. Heme
2. Groves

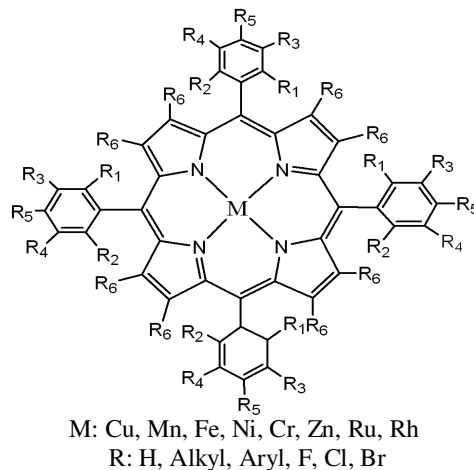
۴-۱- متالو پورفیرین ها

متالوپورفیرین ها به عنوان مدل هایی از سیتوکروم P-450 در شیمی دارای اهمیت بالایی می باشند. زیرا با بررسی ویژگی های فضایی و طبیعت الکترونی این کمپلکس ها می توان به عملکرد سیتوکروم ها پی برد. خاصیت شیمیایی متالوپورفیرین ها بسته به عنصر فلزی است که در مرکز آن قرار می گیرد. به طور کلی پورفیرین ها دارای چهار ساختار عمومی Wave, Ruffle, Saddle و Dome هستند که این نوع نام گذاری بر اساس موقعیت نسبی حلقه های پیرولی نسبت به حالت مسطح حلقه پورفیرین انجام گرفته است.



شکل ۴-۱- پیکربندی مختلف لیگاند های پورفیرینی

اندازه حفره موجود در مرکز حلقه پورفیرین، برای جادادن یون های فلزات واسطه ایده آل می باشد. لذا سنتز متالوپورفیرین های Fe^{III} ، Mn^{III} ، Cr^{III} ، Ru^{II} و Ru^{III} و به طور ویژه پورفیرین هایی با گروه های آریل در موقعیت مزو، در اکسایش ترکیبات آلی مانند الکل ها، آلکان ها، آلکن ها و سولفیدها به منظور پیشرفت فعالیت های کاتالیتیکی به میزان زیادی مورد استفاده قرار گرفته است [۹]. گفتنی است که پورفیرین های آهن و منگنز بیشتر به عنوان کاتالیزور در واکنش های اکسایشی مورد استفاده قرار می گیرند و فعالیت کاتالیستی پورفیرین های کروم از دیگر متالوپورفیرین ها کمتر می باشد.

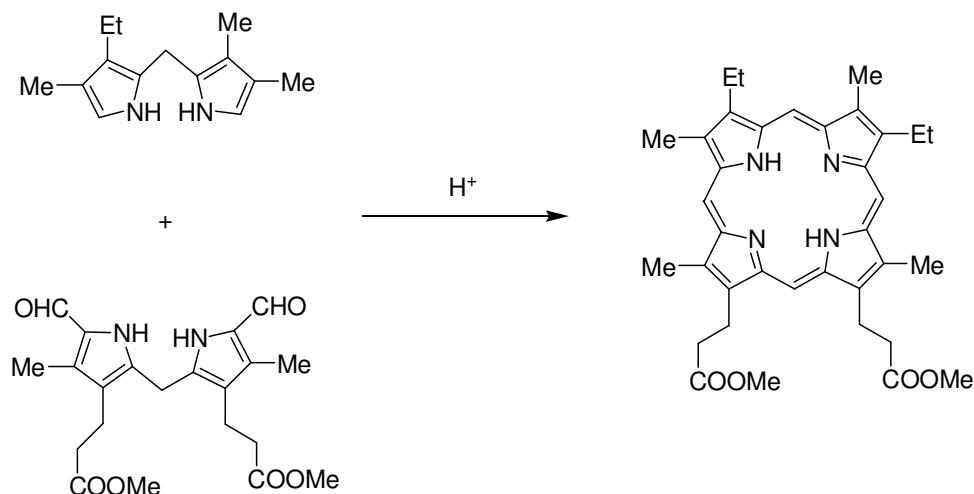


شکل ۵-۱ ساختار کلی متالو پورفیرین ها

امروزه ثابت شده است که فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرین ها به نوع فلز مرکزی آنها، نوع آلکن، طبیعت لیگاند پورفیرینی و همچنین واکنشگرهایی به نام کوکاتالیزور نظیر ایمیدازول و مشتقات آنها بستگی دارد [۱۰-۱۲]. همچنین تحقیقات نشان داده است که متالوپورفیرین های هالوژنه شده در سطح بیرونی از حلقه پورفیرین یا در اتصال با حلقه پورفیرین، در واکنش های اپوکسایش و هیدروکسیله کردن به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۳-۱۵].

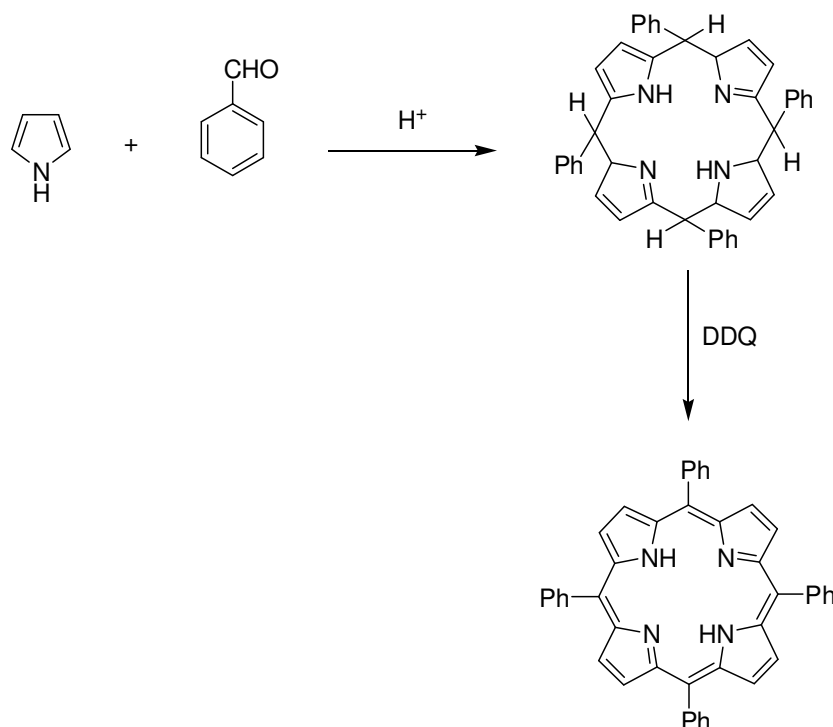
لازم به ذکر است که متالو پورفیرین ها و آنزیم های "هم" به ویژه سیتوکروم P-450، در تعداد زیادی از اکسایش هایی که مولکول های اکسیژن را به عنوان اکسیدان به کار می برند به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفته است. به هر حال در سیستم های شیمیایی با تغییر فلز و لیگاند می توان انتخاب گری های متفاوت از این گونه کاتالیزورها را مشاهده نمود.

پورفیرین ها به روش های متفاوتی سنتز می شوند که از آن جمله می توان به بسته شدن حلقه های دو پیرولی اشاره نمود [۱۶ و ۱۷] (شمای ۱-۲).



شمای ۱-۲ سنتز پورفیرین با تراکم حلقه های دو پیرولی

روش دیگر تراکم پیرول ها و آلدهید ها در محیط اسیدی است که منجر به تولید یک گونه چهار تایی پیرول می شود که متعاقب آن توسط پارا کلرانیل (تترا-۱ و ۴-بنزو کوئینون) یا ۲ و ۳-دی کلرو-۵ و ۶-دی سیانو- پارا بنزو کوئینون (DDQ) اکسید و پورفیرین های مربوطه را تولید می کند [۱۸] (شمای ۱-۳).



شمای ۱-۳ تراکم پیروول ها و آلدئید ها در محیط اسید

به طور کلی از بین همه سیستم های پورفیرینی بررسی شده، منگنز پورفیرین ها به منظور اکسایش کاتالیتیکی ترکیبات آلی، موثرتر و مستعدتر می باشند [۲۱-۱۹]. در حضور این کاتالیزورها، واکنشگرهای دهنده اتم اکسیژن مانند یدوسیل بنزن، آمین اکسیدها، هیپوکلریت ها، پریدات ها، پرسولفات ها، پراسیدها و حتی اکسیژن مولکولی می توانند مواد آلی را اکسید نمایند [۲۳ و ۲۲].

اخیرا منگنز پورفیرین های برم دار شده در موقعیت β ، نیز سنتز و شناسایی شده است که از نظر عملکرد مشابه سیتو کروم P-450 می باشند و در سیستم های اکسایشی به عنوان کاتالیزور به کار گرفته می شوند. فعالیت کاتالیزوری این ترکیبات، علاوه بر پتانسیل کاهش فلز مرکزی، به نوع و تعداد استخلاف های هالوژن دار در موقعیت β حلقه پیروول نیز بستگی دارد [۲۴]. به عبارتی وجود بیش از چهار اتم هالوژن بر روی حلقه پیروولی منجر به کاهش خاصیت بازی پورفیرین می گردد. در واقع به دلیل القای اثر کششی انحراف حلقه ایجاد شده [۲۶ و ۲۵] و در نتیجه ادغام اثرات کششی و الکترونی، انرژی اوربیتال های HOMO و LUMO کاهش می یابد که خود باعث تغییر پتانسیل کاهش پورفیرین می شود [۲۹-۲۷].

سیستم مناسب دیگری مبتنی بر استفاده از H₂O₂ رقیق شده در آب و مقادیر کاتالیتیکی از کاتالیزور Mn(TDCPP)Cl در مجموعه واکنش های سیتو کروم P-450 توصیف و تبیین گردیده است. این سیستم که در فرآیند اپوکسایش آلکن ها و هیدروکسیله شدن آلکان ها مطلوب شناخته شده است، نیاز به حضور مقادیر کاتالیزوری از ایمیدازول به عنوان لیگاند محوری دارد. معمولا در تمام اپوکسایش های کاتالیز شده

توسط متالوپورفیرین ها از مشتقات ایمیدازول و پیریدین به عنوان کاتالیزور کمکی^۱ استفاده شده است. عقیده بر این است که این لیگاندهای نیتروژنی با اتصال به مراکز فلزی متالوپورفیرین ها باعث افزایش کارایی آنها شده به طوری که از خود تخریبی کاتالیزور در محیط واکنش جلوگیری می کند، خود با ایجاد پیوند π و σ با مراکز فلزی باعث انتقال اکسیژن از حدواسط اکسو متال می شوند و انتخاب پذیری واکنش را افزایش می دهند.

علی رغم پیشرفت های بسیار مهم در استفاده از متالوپورفیرین ها در اکسایش ترکیبات مختلف به عنوان کاتالیزور، به علت تخریب اکسایشی کاتالیزور تنها تعداد کمی از آنها کاربردهای عملی پیدا کرده است. زیرا در حین انجام واکنش، کاتالیزور به عنوان یک سوسترای قابل اکسایش مورد حمله واقع می شود و در یک مرحله درون مولکولی کاتالیزور تخریب می شود. به عنوان مثال پورفیرین های ساده منگنز (III) قادر به اپوکسایش آلکن ها توسط آلکیل پراکسیدها و هیدروژن پراکسیدها نیستند.

۱-۴-۱- کاربرد پورفیرین ها و متالو پورفیرین ها

در قرن اخیر رشد شدیدی در استفاده از پورفیرین ها و ترکیبات مرتبط با آن به عنوان داروهای درمانی مشاهده شده است، به عنوان نمونه برای تشخیص سرطانها به عنوان Photosensitizer و در درمان فتودینامیک سرطان هایی مانند پروستات و همچنین در عفونت های باکتریایی و ویروسی HIV به کار گرفته شده است. پورفیرین های فلزی در مصارف مختلفی مثلا به عنوان حمله کننده به سلول های سرطانی در شش و مراکز حساس به نور برای تبدیل انرژی خورشیدی به کاررفته اند. پورفیرین های فلزی پارامغناطیس، زمان آسایش پروتونها را در آب افزایش می دهند و تشخیص تومورها را در موش با استفاده از روش های تشکیل رزونانس تصویری مغناطیسی تسریع می کنند.

تاثیرات بیولوژیکی پورفیرین ها به طور گسترده ای به خواص فیزیکوشیمیایی آن مربوط است که به تغییرات مهمی در رفتار فتوفیزیکی می انجامد. به علاوه تجمع^۲ و انعقاد محوری، تغییراتی در طیف جذبی پورفیرین ها ایجاد می کند. بنابراین اندرکنش این مولکول ها با پروتئین ها به خصوص آنهایی که توسط سرم خون حمل می شوند حداکثر اهمیت را در فرمول مناسب داروها و دز موثر آنها دارد [۳۰ و ۳۱].

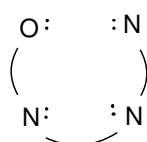
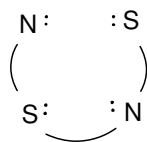
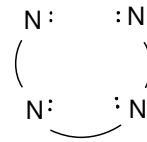
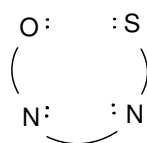
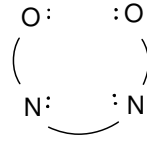
از دیگر کاربردهای پورفیرین ها استفاده از این ترکیبات به عنوان کاتالیزور در تهیه نوع جدیدی از نانو ساختارهای پلاتینی می باشد. با این کار امکان کنترل ساختار نانومتری پلاتین فراهم شد، که در پی آن می توان اندازه تخلخل ترکیب گونه های سطحی، انحلال پذیری، دوام و سایر خواص تابعه آن را نیز تحت کنترل درآورد. چنین کنترلی به این معناست که پلاتین با طراحی جدید می تواند در بسیاری از کاربردهای جدید از جمله کاتالیزورها، سنسورها، الکترونیک نوری و ابزارهای مغناطیسی به کار رود.

۱-۵- تعریف و طبقه بندی شیف بازها

تقریباً بیش از یک قرن است که از تهیه اولین شیف باز^۱ می گذرد و در طول این مدت، ترکیبات مختلفی از شیف بازها با فلزات واسطه و غیر واسطه که پایداری متفاوتی دارند، تهیه و از جنبه های مختلف مورد بررسی قرار گرفته اند. تحقیقات، بیشتر روی سنتز شیف بازهایی متمرکز شده است که در آنها فلز مرکزی در محیطی شبیه متالوپورفیرین ها قرار دارد. همچنین شیف بازها از این جهت مورد توجه هستند که مانند پورفیرین های فلزی دارای خاصیت جذب برگشت پذیر اکسیژن هستند و نیز از خود خواص کاتالیزوری مهمی نشان می دهند.

به نظر می رسد اساس تشابه فعالیت شیمیایی شیف بازها بویژه انواع نامتقارن آن با پورفیرین های فلزی به ساختار شیمیایی لیگاندها و نحوه کوردینه شدن آنها به فلز مرکزی ارتباط دارد. وجود سیستم π مزدوج در این لیگاندها سبب می شود فعالیت شیمیایی فلز مرکزی و پتانسیل اکسایش و کاهش آن به ماهیت لیگاند حساس باشد. لذا با تغییر ساختار لیگاند می توان کمپلکس هایی را تهیه کرد که جهت اهداف خاصی کاربرد داشته باشند.

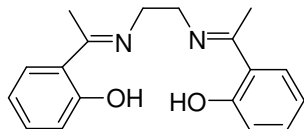
ترکیبات دارای گروه ایمین ($-RC=N-$) حاصل از واکنش تراکمی یک آمین نوع اول و یک ترکیب کربونیل، شیف باز نامیده می شود [۳۲]. لیگاندهای شیف باز در شیمی کئوردیناسیون حایز اهمیت است که در واکنش با فلز توانایی تشکیل حلقه (کی لیت) را داشته باشد. لذا حضور یک گروه عاملی مناسب با خاصیت باز لوییس نظیر $-SH$ و $-OH$ و یا اتمی نظیر N ، در مجاورت گروه ایمین برای این منظور ضروری است.

 N_3O  N_2S_2  N_4  N_2OS  N_2O_2

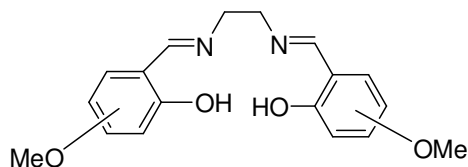
شکل ۱-۶ سیستم های دهنده مختلف یک لیگاند چهاردندانه

شیف بازها را می توان بسته به تعداد اتم های دهنده آنها به انواع دو دندانه، سه دندانه، چهاردندانه و طبقه بندی کرد. همچنین از لحاظ تقارن به دو دسته متقارن و نامتقارن طبقه بندی می شوند. نحوه کوردینه شدن

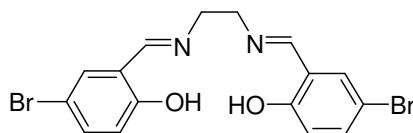
لیگاندهای شیف باز اساس طبقه بندی و نام گذاری آنها را تشکیل می دهد. به عنوان مثال در یک شیف باز چهاردندانه ای می توان انواع سیستم های N_2OS ، N_4 ، N_3O ، N_2S_2 ، N_2O_2 را مشاهده نمود (شکل ۱-۶). لیگاندهای شیف باز به صورت مخفف نام گذاری می شوند که این اختصارها از نام های کتون، آلدهید و ایمین گرفته می شوند. در زیر تعدادی از لیگاندهای شیف باز معرفی می گردد.



شکل ۱-۷ بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی ایمین

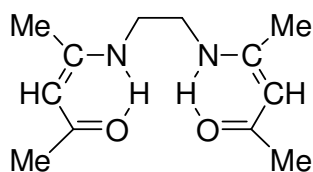


شکل ۱-۸ بیس (۸-متوکسی سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین



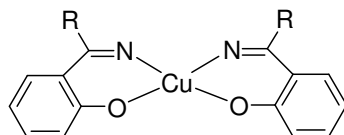
شکل ۱-۹ بیس (۵-برمو سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین

یک نمونه از شیف بازهایی که به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته اند، مشتقات استیل استون و سالیسیل آلدهید هستند که که ساختار یک نوع از آنها در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۰ لیگاند شیف باز مشتق شده از استیل استون و سالیسیل آلدهید

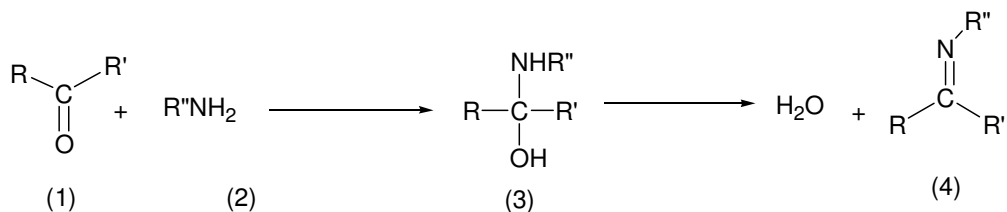
تاریخ تهیه اولین ترکیب شیف باز به سال ۱۸۴۰ برمی گردد که اتلینگ^۱ از واکنش نمک استات مس (II) با سالیسیل آلدهید و آمین، محصول جامد سبز تیره ای را جداسازی کرد و نام آنرا بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) گذاشت.



شکل ۱-۱۱ کمپلکس شیف باز بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II)

سپس شیف^۲ مشتقات آریل و فنیل این ترکیب را در سال ۱۸۶۹ سنتز و جداسازی نمود و نشان داد که نسبت لیگاند به فلز در این ترکیبات ۲:۱ می باشد. به این ترتیب شیف روش تهیه موثر کمپلکس های سالیسیل آلدیمین را از برهمکنش کمپلکس های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین های نوع اول کشف کرد و نیز ترکیبات دیگری را از تراکم اوهره با سالیسیل آلدهید بدست آورد [۳۳].

کمپلکس های دیگری از همین نوع با مشتقات بنزیل و متیل در حلال الکل توسط دلپین^۳ در سال ۱۸۹۹ تهیه گردیدند و بررسی ساختار این ترکیبات استوکیومتری ۲:۱ را تأیید نمود [۳۴]. به طور کلی رایج ترین روش تهیه شیف بازها همانگونه که در واکنش تراکمی (شمای ۱-۴) بین (۱) و (۲) نشان داده شده است، با تشکیل حدواسط همی آمینال (۳) صورت می گیرد.



شمای ۱-۴ واکنش تراکمی جهت تهیه شیف بازها

1. Etling
2. Schiff
3. Delphin

در رابطه با مکانیسم انتقال اکسیژن در کمپلکس های شیف باز این عقیده وجود دارد که واکنش اکسایش عموماً از طریق گونه اکسو - فلز انجام می شود. کمپلکس های فلزات واسطه با اکسیدانی مثل هیدروژن پرکسید واکنش می دهند که در حقیقت این ماده به عنوان دهنده اتم اکسیژن به فلز عمل می کند و نتیجه آن تولید گونه اکسو - فلز می باشد.

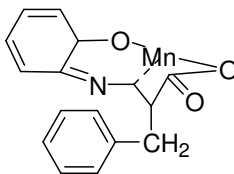
در نهایت گونه اکسو - فلز با انتقال اتم اکسیژن باعث تولید محصول اکسیژنه شده می شود. مشخص شده است که فلزاتی مانند آهن (III) و منگنز (III) در امر انتقال اکسیژن کارایی بیشتری از خود نشان می دهند. بررسی ها بیانگر این واقعیت است که با آنکه از زمان تهیه و شناسایی اولین شیف بازها بیش از یک قرن می گذرد، ولی مطالعات در زمینه سنتز انواع جدید شیف بازهای متقارن و نامتقارن و نیز بررسی خواص آنها از اوایل دهه هفتاد تا کنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است. به طور کلی کمپلکس های شیف باز شامل فلزات واسطه به دلیل شباهت با متالوپورفیرین ها و متالو فتالوسیانین ها، به طور وسیعی در زمینه های معدنی، آلی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین این کمپلکس ها به عنوان کاتالیزورهای مناسب در اکسایش ترکیبات آلی نیز شناخته شده اند.

۱-۶- مروری بر کمپلکس های شیف باز با خاصیت کاتالیزوری در واکنش های

آلی

اکسایش هیدروکربن ها به وسیله کمپلکس های فلزی از دیرباز مورد توجه شیمی دانان بوده است. سنتز کاتالیزورهای متالوپورفیرین منجر به پیشرفت و سنتز سیستم هایی شد که قادر بودند مشابه آنزیم های "هم" در واکنش های اکسایشی عمل کنند.

وانگ^۱ و همکارانش اکسایش سیکلو هگزن را به وسیله اکسیژن مولکولی در حضور کمپلکس شیف باز آمینو اسید (۱) به عنوان کاتالیزور مورد بررسی قرار دادند [۳۵]. شیف باز از تراکم L- فنیل آلانین با سالیسیل آلدهید در حضور سدیم هیدروکسید در اتانول به دست آمده است و سپس از واکنش آن با $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ کمپلکس (۱) سنتز و خالص سازی شده است (شکل ۱-۱۲).



(۱)

شکل ۱-۱۲ کمپلکس شیف باز آمینو اسید