

فصل اول

مقدمه

۱- مقدمه

کاربرد نانوذرات به علت جذابیت در کشف حقایق مربوط به فرآیندهای بیولوژیک درون سلول‌هایی در ابعاد نانو از مهم‌ترین علل تمایل و توجه به توسعه فناوری نانو در این زمینه است چرا که ارگانسیم‌های حیاتی از سلول‌هایی تشکیل شده اند که بطور کلی دارای دیواره‌هایی به ضخامت ۱۰ میکرومتر هستند، اما اجزای این سلول‌ها مانند برخی از پروتئین‌های درون سلولی تقریباً ۵ نانومتر یعنی در حد کوچک‌ترین نانوذرات ساخت دست بشر هستند.

نانوذرات آلی پورفیرینوئیدی سنتز شده در سیستم‌های درشت مولکولی علاوه بر اینکه به عنوان مدلی برای شبیه‌سازی واکنش‌های سیستم‌های آنزیمی مانند سیتوکروم P-۴۵۰ به کار می‌روند، با داشتن ویژگی‌های برجسته‌ای مانند فعالیت کاتالیزوری، الکترونیکی، مکانیکی، فتوفیزیکی و پایداری بالا مورد توجه می‌باشند.

۱-۲ آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰

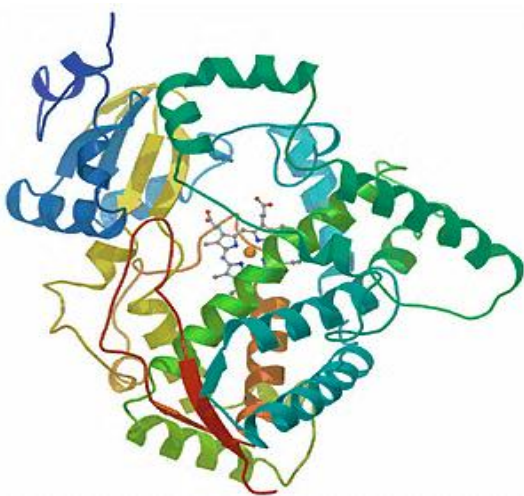
سیتوکروم P-۴۵۰ (شکل ۱-۱)، از جمله آنزیم‌های دارای موقعیت فعال آهن پورفیرین است که افزایش اکسیژن به ماده شرکت کننده در واکنش را کاتالیز می‌کند. این پروتئین‌های "هم"، از دسته مونواکسیژنازها هستند، که هیدروکسیله شدن R-H به R-OH را کاتالیز می‌کنند یعنی تنها یک اتم اکسیژن از مولکول دی اکسیژن مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]، در حالیکه دی اکسیژنازها، هر دو اتم اکسیژن مولکولی را به درون سوبسترا وارد می‌کنند. نشانه‌ی ۴۵۰ در نام این آنزیم به یک نوار قوی سورت در ناحیه‌ی نزدیک فرابنفش اشاره می‌کند که در حدود ۳۰ نانومتر نسبت به نوار مشاهده شده‌ی مربوطه در طیف‌های ترکیبات افزایشی دیگر سیتوکروم‌ها با مونوکسیدکربن جابجا می‌شوند.



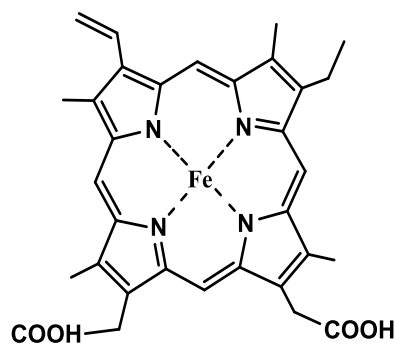
سیتوکروم P-۴۵۰، در گیاهان جانوران و باکتری‌ها وجود دارد و در مسیرهای سوخت و ساز گوناگونی شرکت می‌کند. اگرچه اعتقاد بر این است که گروه پروستتیک (غیر پروتئینی)^۱ با مرکزیت آهن و همچنین عملکرد هر آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ فرقی نمی‌کند، اما چندین سیتوکروم P-۴۵۰، با وزن‌های مولکولی

^۲Prostetic group

گوناگونی (~۵۰۰۰) وجود دارند. وجود اختلاف در ساختار اصلی بخش پروتئینی این گروه از اکسیژنازاها باعث گوناگونی کارکردهای آنها می‌شود. در انسان، گونه‌های مختلفی از P-۴۵۰ میکروزومی واکنش‌های هیدروکسیله شدن داروها، آفت‌کش‌ها و دیگر مواد خارجی را کاتالیز می‌کنند. سیتوکروم P-۴۵۰، بخشی از دستگاه سم‌زدایی بدن است که ترکیبات را هیدروکسیله (محلول‌تر در آب) می‌کند بطوریکه دفع ادرار بر ذخیره چربی برتری می‌یابد. تأثیر P-۴۵۰ بر برخی سوبستراها، باعث تولید حدواسط‌های بسیار فعالی می‌شود که پس از آن ممکن است دیگر اجزای سلولی را بشکنند. سرطان‌زایی هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای به این موضوع نسبت داده شده که این ترکیبات در دستگاه زیستی به وسیله P-۴۵۰ به آرن اکسیدها دگرگون می‌شوند. این آنزیم شامل کمپلکس آهن (II) پروتوپورفیرین (IX) تحت عنوان هم است که آهن (II) از طریق تیولات سیستئین به عنوان لیگاند پنجم به رشته پروتئین متصل می‌شود (شکل ۱-۲).

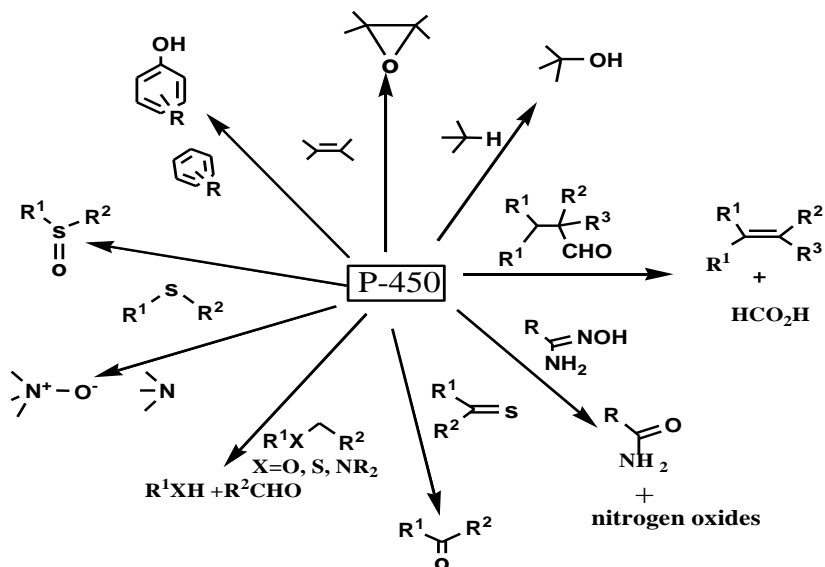


شکل ۱-۱: آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰



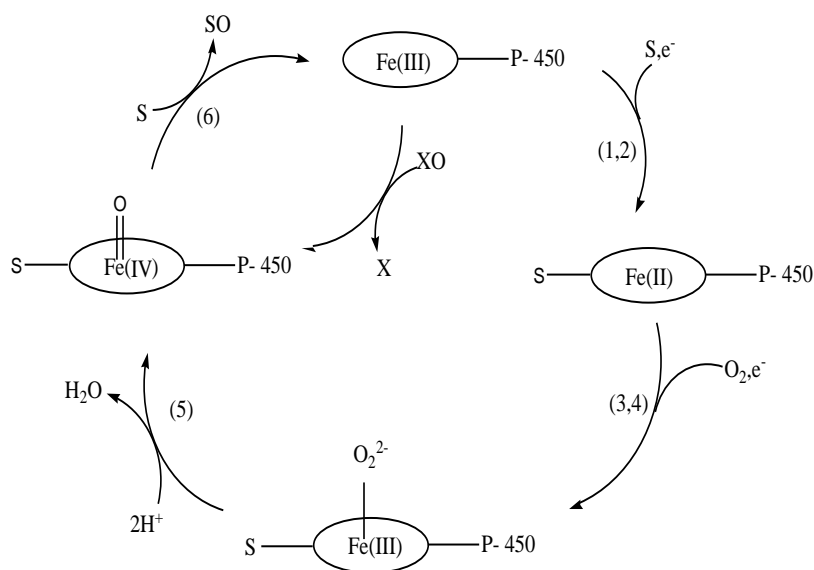
شکل ۱-۲: ساختار آهن پروتوپورفیرین

از آهن پورفیرین‌های سنتزی به عنوان مدل‌هایی از آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ در هیدروکسیله کردن ترکیبات آلیفاتیک بخوبی استفاده شده است، ولی این مدل‌ها بازده و گزینش پذیری پایینی دارند [۲]. دامنه وسیعی از واکنش‌های اکسیژن‌دار کردن بوسیله‌ی سیتوکروم P-۴۵۰ کاتالیز می‌شوند. متابولیسم استروئیدها، سم‌زدایی از داروها و... نمونه‌ای از این فرآیندها می‌باشند. انواع واکنش‌هایی که بوسیله‌ی سیتوکروم P-۴۵۰ کاتالیز می‌شوند، گسترده و متنوع می‌باشند که در شمای (۱-۱) نشان داده شده‌اند. این واکنش‌ها شامل هیدروکسیله کردن آرن‌ها و ترکیبات آلیفاتیک، اپوکسایش آلکن‌ها، اکسایش آمین‌ها و ترکیبات سولفوردار می‌باشد.



شماى ۱-۱: واکنش‌های کاتالیز شده بوسیله‌ی سیتوکروم P-۴۵۰

۱-۲-۱ چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰



شماى ۲-۱: چرخه کاتالیزوری آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ (S: سوپسترا)

چرخه کاتالیزوری P-۴۵۰ شامل مراحل زیر است که در شماى ۲-۱ نشان داده شده است:

۱- اتصال سوپسترا برای تولید یک کمپلکس فریک پر اسپین

۲- کاهش یک الکترونی $Fe^{(III)}$ به $Fe^{(II)}$

۳- اتصال دی‌اکسیژن برای تولید فرم سوپر اکسی $Fe^{(III)}O_2^-$

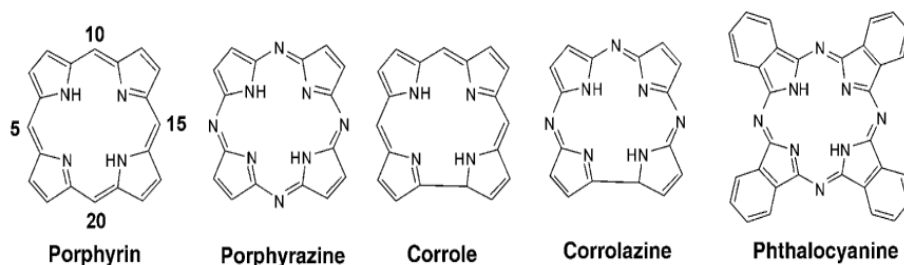
۴- یک کاهش تک الکترونی دیگر برای تولید گونه آهن پراکسو $Fe^{(III)}O_2^{2-}$

۵- شکستن ناهمگن پیوند O-O که همراه با تولید حدواسط فعال $[Fe^{IV}=O]$ و یک مولکول آب است.

۶- اکسایش دو الکترونی سوبسترا برای تولید محصول اکسایش و تولید مجدد آنزیم اولیه

۳-۱ متالوپورفیرین‌ها به عنوان سیستم‌های مدل از سیتوکروم P-۴۵۰

کمپلکس‌های فلزی با لیگاندهای ماکروسیکلی تتراپیرولی و مشتقات آن‌ها مانند پورفیرین‌ها، کرول‌ها، پورفیرازین‌ها و فتالوسیانین‌ها به علت کاربردهای زیست‌شناختی منحصر به فرد و فعالیت کاتالیزوری بالا توجه شیمیدانان را به خود جلب کرده‌اند. ساختار مولکولی پنج دسته از این ماکروسیکل‌ها در شکل ۳-۱ نشان داده شده است:



شکل ۳-۱: ساختار مولکولی پنج نوع از ماکروسیکل‌های تتراپیرولی

در این بین پورفیرین‌ها به دلیل انحلال‌پذیری بهتر در حلال‌های آلی از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشند. متالوپورفیرین‌های مختلف با آهن، منگنز، کبالت و دیگر یون‌های فلزی بصورت وسیع به عنوان کاتالیزور در واکنش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. با استفاده از اکسیدکننده‌های متفاوت، این واکنش‌ها به عنوان مدلی برای شبیه‌سازی واکنش‌های سیتوکروم P-۴۵۰ به کار می‌روند. متالوپورفیرین‌ها فعالیت کاتالیزوری متفاوتی نشان می‌دهند، که شامل تشکیل محصولات مختلف یا نسبت متفاوت از محصولات می‌باشد. گرچه، فعالیت کاتالیزوری و پایداری به عواملی مانند نسبت کاتالیزور به سبستریت، ماهیت لیگاند محوری، گروه‌های متصل به پورفیرین، اکسیدکننده، حلال، تعداد گروه‌های هالوژن و دیگر عوامل بستگی دارد. به عنوان مثال، اکسایش کاتالیزوری سیکلوهگزن بوسیله آهن تترا فنیل پورفیرین به عنوان

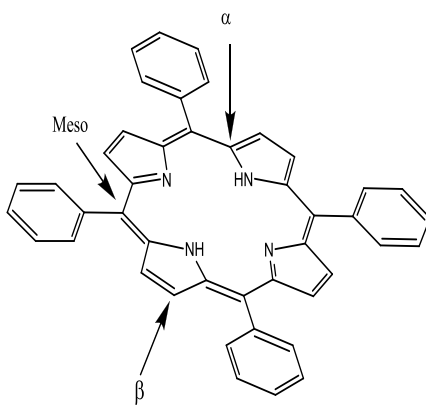
واکنش استاندارد بررسی شده است و تعداد چرخه‌های کاتالیزوری (TON)^۱ این واکنش به علت تخریب کاتالیزور کمتر از هزار است، در حالیکه با استفاده از آهن (III) کمپلکس ۵،۱۰،۱۵،۲۰ - تتراکیس پنتا فلئورو فنیل پورفیرین TON واکنش به دلیل پایداری ناشی از حضور گروه‌های هالوژن بصورت چشمگیری افزایش می‌یابد. مطالعات اولیه با استفاده از کمپلکس ۵،۱۰،۱۵،۲۰- تترافنیل پورفیرین (TPP) توسط گروز^۲ در سال ۱۹۷۹ برای اکسایش هیدروکربن‌ها انجام شد [۳]. متالوپورفیرین‌های سنتزی بویژه کمپلکس‌های آهن و منگنز قادرند واکنش‌های اکسایش با اکسیژن دهنده‌هایی مانند یدوسیل بنزن، سدیم- هیپوکلریت، هیدروپراکسیدها، هیدروژن پراکسیدها، پتاسیم منو پرسولفات، پراکسی اسیدها، آمین -N- اکسیدها یا حتی اکسیژن مولکولی در حضور یک کاهنده را کاتالیز کنند. البته این کاتالیزورهای اولیه فعالیت نسبتاً ضعیف و پایداری پایینی داشتند و تحت شرایط اکسایش تخریب می‌شدند. این تخریب معمولاً در ناحیه مزو^۳ حلقه تتراپیرول صورت می‌گیرد (شکل ۱-۴).

تحقیقات بیشتر در این زمینه نشان داد که با روش‌های زیر می‌توان پایداری پورفیرین را افزایش داد:

- ۱- ایجاد استخلاف حجیم یا کشنده‌ی الکترون در موقعیت‌های اورتوی حلقه‌های فنیل متصل به موقعیت مزوی حلقه پورفیرین

- ۲- تثبیت کمپلکس‌های فلزی بر روی بسترهای جامد

- ۳- قرار دادن استخلاف‌های هالوژن یا هر گروه الکترون‌گاتیو در موقعیت β -پیرول حلقه پورفیرین [۴-۶].



شکل ۱-۴: ساختار پورفیرین

¹Turnovre number

¹Groves

³ meso

۴-۱ تأثیر ساختار پورفیرین‌ها بر پایداری آن‌ها

عوامل الکترونی و فضایی پایداری و فعالیت متالوپورفیرین‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. بنابراین مطالعات و تلاش‌های زیادی برای تهیه متالوپورفیرین‌هایی که پایداری و کارایی بالایی دارند به عمل آمده است. بطور کلی کاتالیزورهایی که در این محدوده سنتز شده‌اند به سه دسته اصلی طبقه بندی می‌شوند:

۱-۴-۱ کاتالیزورهای نسل اول

اولین پورفیرین سنتزی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تترا فنیل پورفیرین (TPP) است (شکل ۱-۵، ۱) که نسبت به بقیه مشتقات آن روش سنتزی آسان‌تری دارد (روش روت‌موند)^۱ کمپلکس‌های فلزی این لیگاند که بیشتر شامل آهن و منگنز بودند تهیه شدند و در واکنش‌های اکسایشی با استفاده از یدوسیل‌بنزن و هیپوکلریت به عنوان دهنده‌ی اتم اکسیژن به کار رفتند. معلوم شد این کاتالیزورها کارایی نسبتاً پایین و پایداری کمی دارند و فقط در حضور یک لیگاند محوری پنجم مثل ایمیدازل یا پیریدین اکسایش را کاتالیز می‌کند، میونیر^۲ این کاتالیزورها را کاتالیزور نسل اول نامید [۷-۹].

۲-۴-۱ کاتالیزورهای نسل دوم

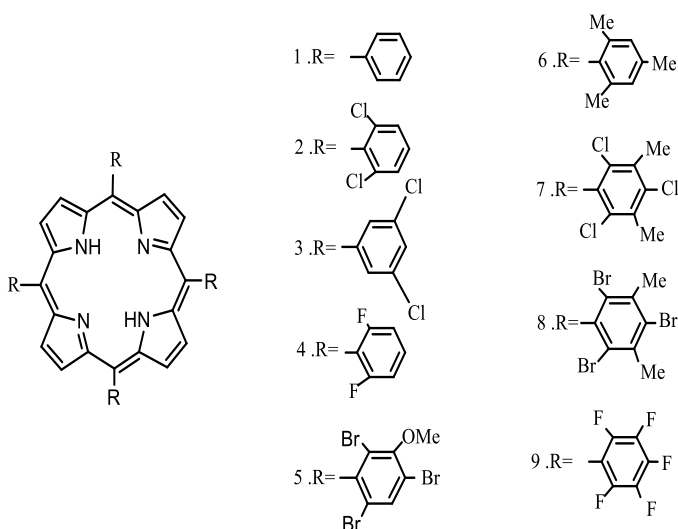
حضور اتم‌هایی مانند هالوژن‌ها یا گروه‌هایی مانند متیل در موقعیت‌های ۲ و ۶ حلقه فنیل پورفیرین سبب شد که کاتالیزورهایی با کارایی و پایداری بالا ایجاد شود (شکل ۱-۵، ۲ تا ۹) که البته سنتز آن‌ها بر راحتی کاتالیزورهای نسل اول نبود. کمپلکس‌های آهن و منگنز پورفیرین شماره ۲ (شکل ۱-۵) قادر به کاتالیز کردن اپوکسایش اولفین‌های مختلف با H_2O_2 و $NaOCl$ به عنوان دهنده‌ی اکسیژن می‌باشند. در این واکنش‌ها بعد از کامل شدن واکنش ۹۵٪ پورفیرین باقی ماند و تخریب بسیار کم بود. پیرا^۳ دو اتم کلر را با اتم‌های فلوئور جایگزین کرد (کمپلکس منگنز پورفیرین شماره ۴، شکل ۱-۵) و واکنش اپوکسایش در حضور H_2O_2 را بررسی کرد. مشخص شد این کاتالیزور هم کارایی بالایی دارد ولی پایداری آن خیلی پایین است و در پایان فقط ۱۵٪ پورفیرین باقی می‌ماند.

¹ Rothemund

² Meunier

³ Periera

همچنین مقایسه‌ای بین کمپلکس منگنز پورفیرین شماره ۲ (شکل ۱-۵) و کمپلکس منگنز پورفیرین شماره ۵، (شکل ۱-۵) انجام گرفت، معلوم شد کمپلکس منگنز پورفیرین شماره ۲، بعد از ۱۰ دقیقه، ۱۰۰٪ سیس-سیکلوکتن را به سیس-اپوکسی سیکلوکتن تبدیل می‌کند ولی (کمپلکس منگنز پورفیرین شماره ۵) بعد از ۶۰ دقیقه تنها ۵۲٪ تبدیل را انجام می‌دهد. به نظر می‌رسد اتم‌های حجیم برم روی حلقه فنیل مانع از اتصال سوبسترا به مرکز فعال کاتالیزور می‌شوند. همچنین مونتاری^۱ پایداری منگنز پورفیرین‌های ۲، ۳، ۴، ۷ و ۸ (شکل ۱-۵) را در حضور اکسید کننده NaOCl در pH=۱۰/۵ و پیریدین به عنوان لیگاند محوری مورد بررسی قرار داد.



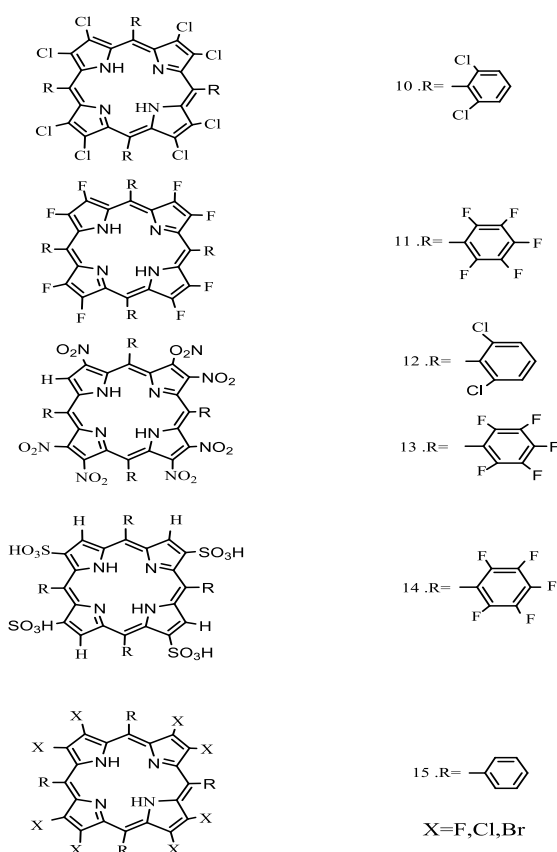
شکل ۱-۵: کاتالیزورهای نسل اول و دوم

مطالعات وی نشان داد که بعد از یک ساعت مقدار پورفیرین باقی مانده به ترتیب ۱۰۰، ۷۴، ۱۰۰، ۸۰ و ۱۰۰ درصد بوده است و نتیجه‌گیری کرد حضور گروه‌های الکترون‌گاتیو مثل اتم‌های کلر و برم در موقعیت‌های ۲ و ۶ حلقه فنیل باعث پایداری پورفیرین می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که برای اپوکسایش، پورفیرین ۲- (TDCPP) و مشتقات آن‌ها بهترین انتخاب هستند. طبق این طرح پیشنهادی برای نامگذاری کمپلکس شماره ۱ (TPP) به عنوان کاتالیزور نسل اول، میونیر، کمپلکس با ساختار مشابه ۲- (TDCPP) را کاتالیزورهای نسل دوم نامید (شکل ۱-۵) [۱۰-۱۴].

¹ Montanari

۳-۴-۱ کاتالیزورهای نسل سوم

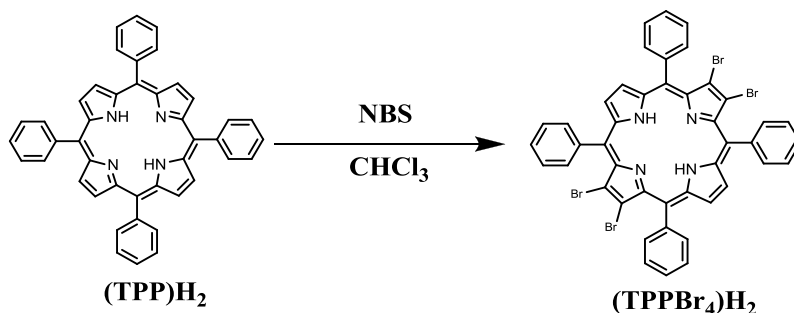
تخریب کاتالیزورهای نسل اول و دوم در طول واکنش‌های اکسایش باعث توسعه کاتالیزورهای نسل سوم شد. در بسیاری از مطالعات پیشنهاد شده که پورفیرین‌های β - اکتاهالوژنه بواسطه حضور استخلاف‌های الکترونگاتیو که باعث افزایش پتانسیل اکسایش حلقه ماکروسیکل پورفیرین می‌شود، دارای فعالیت کاتالیزوری و پایداری بیشتری نسبت به مشابه‌های غیر هالوژنه خود هستند و این امر بسیاری از شیمی‌دانان را بر آن داشت تا پورفیرین‌های استخلافی در موقعیت β را سنتز کنند (شکل ۱-۶) [۱۵-۳۲].



شکل ۱-۶: کاتالیزورهای نسل سوم

اولین گزارش از سنتز β -پیرول برومینه مزو تترا فنیل پورفیرین توسط کالوت^۱ در خصوص لیگاند TPP ارائه شد [۳۳]. در این مطالعه از حلقه آزاد پورفیرین به عنوان سوستر و N-بروموسوکسینامید (NBS) به عنوان منبع هالوژن‌دهنده استفاده شده بود که این واکنش در شمای ۳-۱ نشان داده شده است.

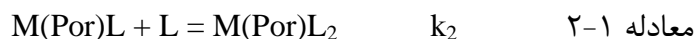
¹ Callot



شماي ۱-۳: سنتز ليگانده تترابرومه پورفيرين

۱-۵ نقش ليگانده محوري بر فعاليت کاتاليزوري متالوپورفيرينها

نقش دهنده‌های نیتروژنی به عنوان لیگاند محوری برای درک عملکرد تیولات سیستئین در سیتوکروم P-۴۵۰ و ایمیدازل هیستیدین در هموگلوبین بسیار مورد توجه می‌باشد. اهمیت لیگاند محوری در محیط سیتوکروم P-۴۵۰ با این حقیقت روشن می‌شود که این آنزیم تنها آنزیمی است که قادر به هیدروکسیله کردن آلکانها است. در بیشتر مطالعات با به کار بردن متالوپورفيرين‌های سنتزی به عنوان کاتالیزورهای تقلیدی در واکنش‌های اکسایش، لیگاند محوری پنجم (شکل ۱-۷) هم در سرعت نسبی و هم در انتخاب‌گری واکنش تأثیر بسیار دارد. گونه‌های دارای یک جفت الکترون آزاد که در محیط واکنش حضور دارد، می‌تواند نقش لیگاند محوری را بازی کند. این لیگاند محوری به فلز مرکزی کئوردینه می‌شود و طبق تعادلات زیر می‌تواند گونه‌های پنج و شش کئوردینه را تشکیل دهد (معادلات ۱-۱ و ۱-۲).



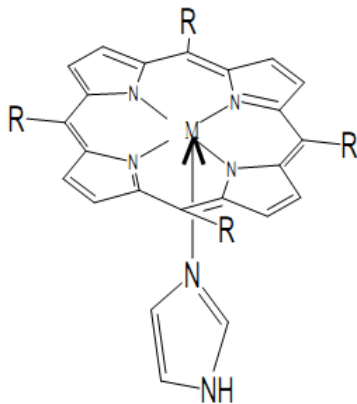
لیگاند محوری باید قادر به پایدار کردن گونه اکسو- فلز با ظرفیت بالا باشد، نه آنقدر پایدار که این ترکیب نتواند اکسیژن را به سوبسترا منتقل کند. خواص دهنده‌های نیتروژنی تنها به ماهیت الکترونی و فضایی آن‌ها وابسته نیست بلکه به ماهیت متالوپورفيرين هم وابسته است [۳۴-۴۰].

لیگاندهای دهنده‌ی نیتروژنی به چهار دسته کلی تقسیم می‌شوند:

❖ آمین‌های دهنده σ قوی ($\text{pK}_a=10/75-11/12$)

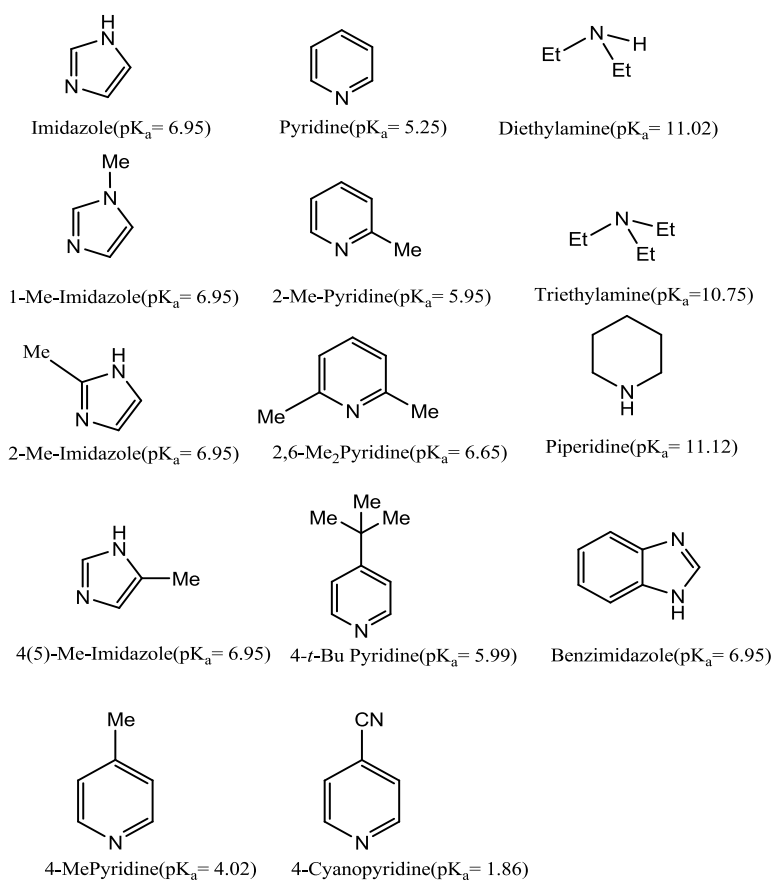
❖ ایمیدازل‌های دهنده σ و π قوی ($\text{pK}_a=5/532-7/86$)

❖ پیریدین‌های دهنده π ضعیف ($\text{pK}_a=1/86-6/65$)



شکل ۱-۷: کئوردینه شدن ایمیدازل به مرکز فلزی متالوپورفیرین

ساختار تعدادی از لیگاندهای محوری در شکل (۱-۸) مشاهده می‌شوند.



شکل ۱-۸: ساختار انواع لیگاندهای محوری

۱-۵-۱ آمین‌ها

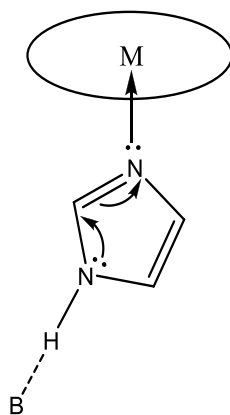
فعالیت عمومی کمک کاتالیزوری اعضا این طبقه اغلب بصورت زیر می‌باشد:



که این روند منطبق با افزایش قدرت بازی و کاهش ازدحام فضایی است. بطوریکه تری اتیل آمین در حضور متالوپورفیرین‌های حجیم قادر به انجام هیچ فعالیت کمک کاتالیزوری نمی‌باشد [۴۱].

۱-۵-۲ ایمیدازل‌ها

ایمیدازل‌ها معمولاً "کمک کاتالیزورهای بهتر و مناسب‌تری از آمین‌ها و پیریدین‌ها در حضور متالوپورفیرین‌های غنی از الکترون مانند $\text{Mn}(\text{TMP})\text{OAc}$ و $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ هستند [۴۲]. با وجود این در حضور پورفیرین‌هایی با کمبود الکترون مانند $\text{Mn}[\text{T}(4\text{-NO}_2\text{P})\text{P}]\text{OAc}$ و $\text{Mn}(\text{TPFPP})\text{OAc}$ به دلیل تشکیل گونه شش کئوردینه PorML_2 ، کارایی کاتالیزوری پایینی نشان می‌دهند. در مورد ۱- متیل ایمیدازل کارایی کمک کاتالیزوری کمی مشاهده شده است که ناشی از عدم وجود پیوند N-H در این مولکول‌ها می‌باشد که با مولکول‌های دارای خاصیت بازی هیچ گونه بر همکنشی نخواهد داشت. این برهم کنش دانسیته الکترونی را در حلقه ایمیدازل افزایش داده و دهندگی π را تقویت می‌کند (شکل ۱-۹).



شکل ۱-۹: پیوند هیدروژنی ایمیدازل‌های دارای پیوند N-H

۱-۵-۳ پیریدین‌ها

اصولاً "پیریدین‌ها با اندازه حلقه بزرگ‌تر و قدرت بازی مشابه یا کمتر از ایمیدازل‌ها کمک کاتالیزورهای ضعیف‌تری نسبت به آن‌ها می‌باشند. با مقایسه فعالیت کمک کاتالیزوری ۴-MePy و Py و ۴-CNPy مشاهده می‌شود که ترتیب فعالیت‌های کمک کاتالیزوری بصورت ۴-CNPy >> Py > ۴-MePy می‌باشد. در این میان باز ضعیف ۴-CNPy با $pK_a = 1/86$ و با استخلاف الکترون‌کشنده CN هیچ گونه فعالیت کمک کاتالیزوری نشان نمی‌دهد و فعالیت کمک کاتالیزوری بهتر ۴-متیل پیریدین را به توانایی π و σ دهنده‌گی بهتر می‌توان نسبت داد که به دلیل فوق مزدوج شدن با گروه متیل است. لازم به ذکر است در حضور متالوپورفیرین‌های دارای کمبود الکترون، پیریدین‌ها کمک کاتالیزورهای بهتری نسبت به ایمیدازل‌ها هستند. فعالیت کمتر ۴-ترشیوبوتیل پیریدین به دلیل ازدحام فضایی در موقعیت پارا است. ۲-متیل پیریدین با یک گروه متیل نزدیک به اتم نیتروژن و بویژه ۲، ۶-دی متیل پیریدین، کمک کاتالیزورهای ضعیفی هستند بخصوص در مقابل Mn(TMP)OAc که ازدحام فضایی قابل توجهی دارد [۴۲].

۱-۶ کاربرد متالوپورفیرین‌ها در واکنش‌های اکسایش

اپوکسایش شبه حیاتی آلکن‌ها و آلکان‌ها با استفاده از منگنز(III) و آهن(III) پورفیرین‌های مختلف با اکسید کننده‌هایی مانند یدوسیل بنزن، هیپوکلریت، هیدروژن پراکسید، پریدات و تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونوسولفات انجام می‌شود که سرعت و انتخاب‌گری آن‌ها به استفاده از بازهای نیتروژنی که دارای نقش کمک کاتالیزوری هستند، وابسته است. گزارش شده که می‌توان به جای دهنده‌های نیتروژنی از آمونیوم استات نیز استفاده نمود که یک کمک کاتالیزور مؤثر است [۴۱]. مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها با منگنز (III) پورفیرین در شمای ۱-۴ نشان داده شده است. این مکانیسم شامل سه مسیر است:

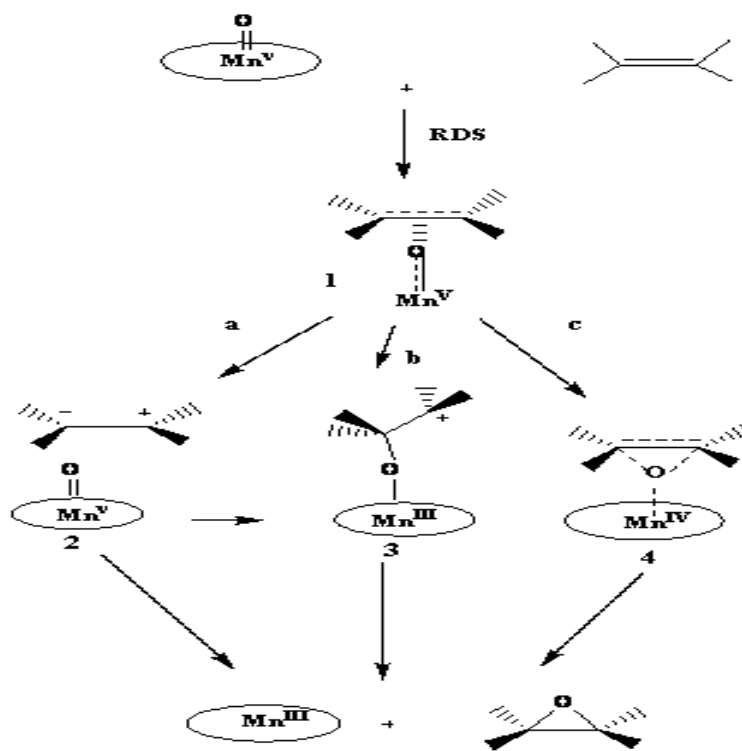
۱- اکسایش یک الکترونی بوسیله‌ی واکنش کاتیون رادیکال آلکن با فرم کاهش یافته اکسو منگنز (a)

۲- افزایش الکتروفیلی که منجر به ایجاد کربوکاتیون شده و سپس حلقه بسته می‌شود (b).

۳- تشکیل کاتیون رادیکال اکسو منگنز (IV)

انتخاب بین این سه مسیر وابسته به ساختار واکنش‌دهنده‌ها و و پتانسیل اکسایشی آلکن و پورفیرین می‌باشد. از طرف دیگر β - هالوژن منگنز پورفیرین‌ها کاتالیزورهای مؤثری هستند که کارایی قابل توجه

آن‌ها هم به نوع هالوژن و هم به تعداد استخلاف هالوژن در موقعیت β - پیرولی حلقه پورفیرین وابسته است. وجود بیش از ۴ اتم هالوژن در این موقعیت حلقه، باعث کاهش بازیسته و تغییر شکل ماکروسیکل پورفیرین می‌شود [۳ و ۴۳-۴۶]. هم‌چنین این اثرهای الکترونی و فضایی باعث کاهش سطح انرژی اوربیتال‌های HOMO و LUMO و پتانسیل کاهش پورفیرین می‌شود. همانطور که گفته شد، حضور این استخلاف‌های الکترون‌کشنده روی حلقه پورفیرین باعث می‌شود سیستم π - حلقه پورفیرین سخت‌تر اکسید شود و در برابر تخریب‌های اکسایشی پایدارتر و مقاوم‌تر باشد و نکته بسیار مهمی که در این قسمت باید به آن اشاره کرد، غیر مسطح شدن حلقه پورفیرین به واسطه حضور این استخلاف‌ها در موقعیت β - پیرولی پورفیرین است که باعث می‌شود تشکیل دimer μ - اکسو^۱ که باعث کاهش فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرین می‌شود به سختی انجام شود.

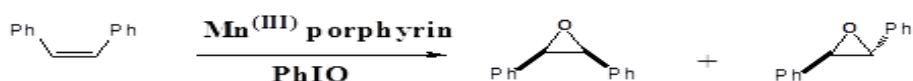


شمای ۱-۴: مکانیسم‌های پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها

اولین گزارش از فعالیت کاتالیستی β - پیرولی برومینه پورفیرین‌ها توسط ترایلور^۲ و سوچیا^۳ ارائه شد که نتایج تحقیقات آن‌ها بهبود و افزایش بازده محصولات و هم‌چنین پایداری شیمیایی عالی کاتالیزور

^۱ μ -Oxo
^۲ Traylor
^۳ Tsuchiya

را در واکنش هیدروکسیله کردن نشان می‌داد [۶]. بررسی‌های دیگر در این زمینه نشان داد که با استفاده از H_2O_2 به عنوان اکسیدکننده به همراه کاتالیزور $Mn(TMPBr_8)Cl$ برای اکسایش ترکیبات آلی نتایج مناسبی حاصل نمی‌شود ولی استفاده از پتاسیم هیدروژن مونو پرسولفات و منیزیم مونو پراکسی فتالات به عنوان اکسید کننده بازده خوبی از محصولات بدست می‌آید. از دیگر تحقیقاتی که در این زمینه انجام شد توسط باسیوسچی^۱ بود که بطور کامل اثرهای الکترونی را روی فضا گزینی واکنش اپوکسایش سیس استیلبن مورد بررسی قرار داده است (شماي ۱-۵) [۴۷].



شماي ۱-۵: واکنش اپوکسایش سیس استیلبن [۴۷]

جدول ۱-۱: بررسی فضاگزینی با افزایش تعداد هالوژن در موقعیت β - حلقه پورفیرین

Entry	Porphyrin	Cis-epoxide (%)	Trans-epoxide (%)	Cis/Trans
1	Mn(TPP)	22	39	0.6
2	Mn(TPP)Br ₂	33	40	0.8
3	Mn(TPP)Br ₃	48	25	1.9
4	Mn(TPP)Br ₄	49	20	2.5
5	Mn(TPP)Br ₆	57	16	3.7
6	Mn(TPP)Br ₇	57	14	4.1
7	Mn(TPP)Br ₈	12	1.6	8
8	MnTDMPP	9	1.9	4.7
9	MnTDMCl ₈ PPCl	50	5.7	8.8
10	MnTDMCl ₈ PPCl ₈	52	3.1	17
11	MnTDCPP	76	3.3	23
12	MnTDCPPBr ₄	78	1.3	61

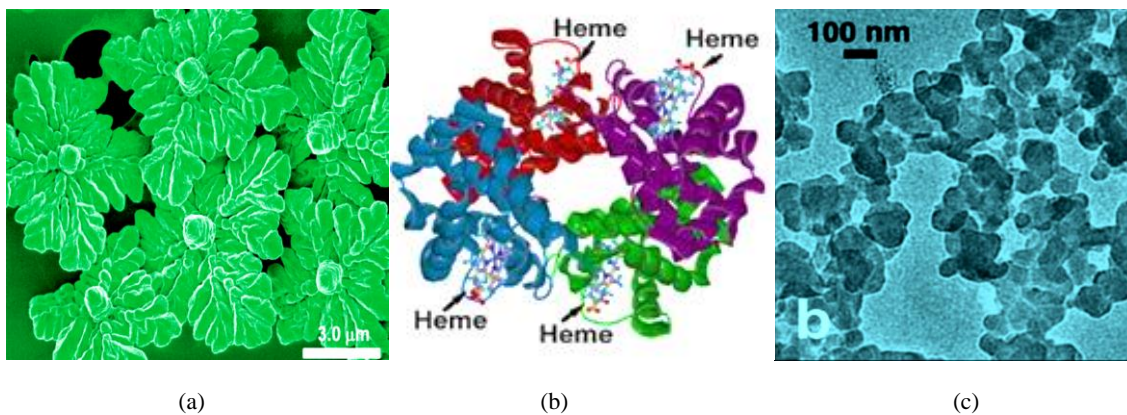
Ratio Sub:Oxidant:Porphyrin:50:5:1

¹ Baciocchi

همانطور که نتایج جدول ۱-۱ نشان می‌دهد فضا‌گزینی با افزایش تعداد هالوژن در موقعیت β - حلقه پورفیرین افزایش می‌یابد. چون تخریب پورفیرین‌ها یکی از چالش‌های موجود در واکنش‌های اکسایشی می‌باشد، تلاش‌های بسیاری برای استفاده از کاتالیزورهای پایدارتر انجام شد. در سال‌های اخیر، استفاده از نانوذرات پورفیرینی سنتز شده در سیستم‌های درشت مولکولی به جهت داشتن ویژگی‌های برجسته‌ای چون فعالیت و پایداری بالا گسترش یافته است.

۷-۱ شیمی درشت مولکولی

شیمی درشت مولکولی به عنوان شیمی فرامولکولی تعریف شده است، که علت آن تجمع خود به خود اتم‌ها، یون‌ها یا مولکول‌ها با برهم کنش‌های غیر کووالانسی مانند نیروهای الکتروستاتیکی، واندروالسی، پیوندهای هیدروژنی و برهم کنش‌های π - π است. این نیروها دارای نقش مکمل در سنتز نانومواد، از ذراتی در مقیاس نانو که تنها بوسیله‌ی پیوندهای کووالانسی تشکیل شده‌اند، می‌باشند. تجمع خود به خود مواد بصورت خودآرایی و خودتجمعی در سیستم‌هایی که بدرستی سازمان یافته‌اند، مبنایی برای سنتز سیستم‌های پیچیده است. خودتجمعی باعث تشکیل درشت مولکول‌های صلب می‌شود. خودآرایی نیز به تشکیل سیستم‌های غیر مجزا که ماهیت دینامیک دارند، منجر می‌شود [۴۸-۵۰].

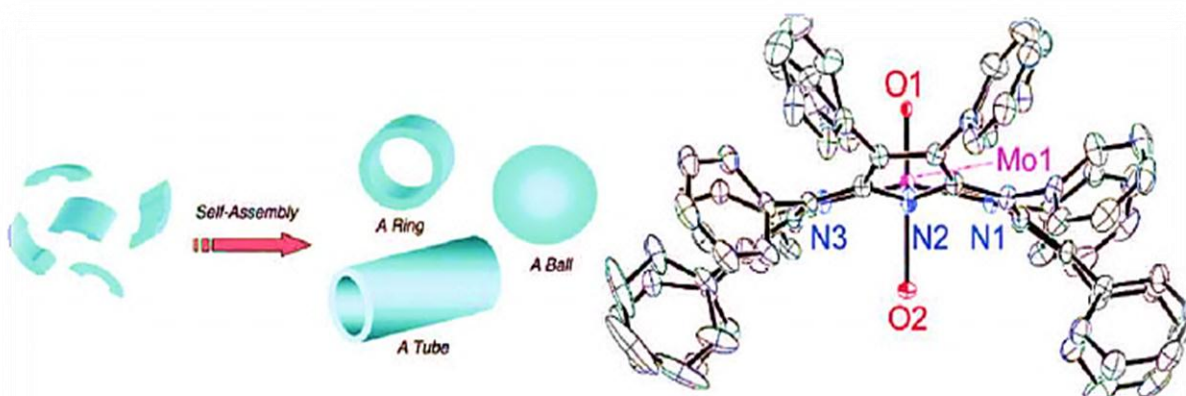


شکل ۱-۱۰: نمونه‌ای از سیستم‌های خودتجمع یافته (a و b) و خودآرایی یافته (c)

خودآرایی و خودتجمعی پدیده‌های خود به خودی هستند که منجر به تشکیل و سیستم‌های پیچیده‌تر و منظم‌تر از اجزای ساده مولکولی می‌شوند [۵۱-۵۸]. از دیدگاه مولکولی خودتجمعی مجموعه‌ای معین از مولکول‌ها باعث تشکیل یک واحد درشت مولکولی مجزا یا شبکه‌های سه بعدی با ساختار هندسی دقیق

می‌شود. این سیستم‌ها به عنوان سیستم‌های بسته در نظر گرفته می‌شوند و عدم وجود یک جزء باعث تغییرات اساسی در ساختار و ویژگی‌های نوری، دینامیکی و ترمودینامیکی می‌شود، در حالیکه خودآرایی منجر به تشکیل سیستم‌های غیرمجزای یک یا دو بعدی در اندازه‌های مختلف می‌شود که به عنوان سیستم‌های باز در نظر گرفته می‌شوند و عدم وجود یک جزء به مقدار جزئی ابعاد مولکول را تغییر می‌دهد در حالیکه ساختار و ویژگی‌های سیستم حفظ می‌شود [۵۹]. درک این پدیده‌های خود به خودی از مطالعه سیستم‌های بیولوژیکی الهام گرفته شده است. برای مثال، خودتجمعی گروهی از پروتئین‌های مارپیچی بصورت کانال‌های یونی مجزا به واسطه برهم کنش‌های بین مولکولی انجام می‌شود در حالیکه مشاهده باز و بسته شدن کانال‌های یونی منفرد که از میان غشاهای چربی صورت می‌گیرد، نمونه‌ای از سیستم‌های خودآرایی یافته است [۵۱ و ۵۲]. برهم کنش‌های بین مولکولی بوسیله‌ی توزیع الکترونی در اوربیتال‌های مولکولی، شکل و ساختار اوربیتال‌ها کنترل می‌شود. این برهم کنش‌های شامل پیوندهای هیدروژنی، کئوردینه شدن شیمیایی، نیروهای واندروالس می‌باشند.

خودآرایی و خودتجمعی منجر به تشکیل ساختارهای اساسی در بازده‌های مناسب می‌شود. خودتجمعی سیستم‌های درشت مولکولی مجزا با استفاده از مولکول‌های سازنده با برهم کنش‌های ویژه‌ای مانند پیوندهای هیدروژنی، کئوردینه شدن یون فلزی و بعضی مواقع نیروی الکتروستاتیکی طراحی می‌شوند، زیرا این پیوندهای غیر کووالانسی قوی‌تر و جهت‌یافته‌تر از نیروهای درون مولکولی می‌باشند. در حالیکه، خودآرایی به کمک برهم کنش‌های ضعیف‌تر مانند واندروالس، دوقطبی و نیروهای آب‌دوست/ آب‌گریز انجام می‌شود.



شکل ۱-۱۱: خودتجمعی دودکا فنیل پورفیرین مولیبدن (V) با استفاده از برهم کنش‌های غیرکووالانسی برای تهیه نانوساختارها [۵۹]

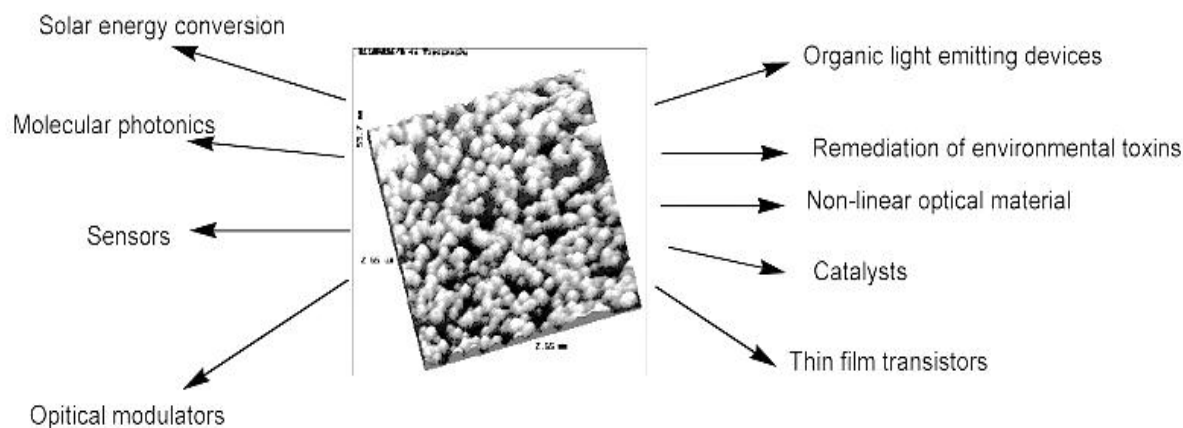
سیستم‌های درشت مولکولی کریستالی نمونه‌ای از ساختارهایی می‌باشند که بوسیله‌ی برهم کنش‌های مستقیم و غیر مستقیم بین مولکولی ایجاد می‌شوند. در اغلب موارد، استفاده از هر دو فرآیند خود به خودی منجر به تولید محصولات ترمودینامیکی از مولکول‌ها می‌شود [۵۵، ۵۷، ۵۹ و ۶۰].

۸-۱ سیستم‌های درشت مولکولی پورفیرین‌ها

پورفیرین‌ها دارای ساختار ایده‌آل در شیمی درشت مولکول‌ها می‌باشند که دارای ویژگی‌های برجسته‌ای به لحاظ فعالیت کاتالیزوری، الکترونیکی، مکانیکی، فوتوفیزیکی و پایداری بالا می‌باشند که از طریق توده مواد دارای حلقه‌های بزرگ بدست نمی‌آید. استفاده از پورفیرینوئیدها به منظور ایجاد خودآرایی و خودتجمعی مولکول‌ها و یون‌ها به دلیل استحکام ساختاری، پایداری شیمیایی و ویژگی‌های برجسته فوتوشیمیایی و الکتروشیمیایی سنگ بنای بسیاری از تحقیقات در زمینه کاربردهای ویژه و مواد نوری می‌باشد. تغییر آسان خواص نوری پورفیرین‌ها، بوسیله‌ی انتخاب یون فلزی و استخلاف‌های مناسب بدست می‌آید. گروه‌های متصل به لیگاندهای پورفیرینی با تغییر در خواص نوری و پایداری، امکان استفاده وسیع از آن‌ها را فراهم کرده است. عامل‌دار شدن حلقه‌ها با گروه‌های مختلف امکان تشکیل سیستم‌های درشت مولکولی را فراهم می‌کند. در این بین پورفیرین‌ها به دلیل انحلال‌پذیری بهتر در حلال‌های آلی و نشان دادن فعالیت بالا در واکنش‌های اکسایشی، فوتوشیمیایی و الکتروشیمیایی از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشند [۶۱ و ۶۲]. پورفیرین‌های تهیه شده با استفاده از سیستم‌های خودآرایی یافته یا خودتجمع یافته در محلول‌ها یا بر روی سطوح بصورت وسیع در رنگدانه‌های موجود در گیرنده‌های انرژی خورشیدی و ساختارهای الکترونیک [۶۳ و ۶۴]، حسگرهای زیستی، غربال‌گرهای مولکولی، داروها برای درمان‌های فوتودینامیکی [۶۵-۷۱] و به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند.

عملکرد کلی سیستم‌های مجزای مولکولی شامل بیش از چندین پورفیرین با وجود اینکه کمتر از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است، کاربردهای ویژه خود را دارد. سیستم‌های آلی سنتزی زیبا با استفاده چندین پورفیرین مجزا، بوسیله‌ی پیوندهای کووالانسی یا همجوشی مستقیم ماکروسیکل‌های پورفیرینی بدست می‌آید [۷۲ و ۷۳]. علاوه بر این، با توسعه روش‌های سنتزی جدید، این نوع از مولکول‌ها درک فرآیندهای پیچیده نوری شامل انتقال انرژی/الکترون، هندسه کروموفرها، نقش پیوندها و دینامیک مولکول‌ها را فراهم می‌کنند [۷۴ و ۷۵].

در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات که ترکیباتی از مواد پیشرفته هستند و خواص منحصر به فرد آن‌ها به لحاظ نوری، الکترونیکی و مغناطیسی مورد تأیید قرار گرفته است، در حال افزایش است. مولکول‌های سازمان یافته در نانو ساختارهای به هم پیوسته اثر پیچیده‌ای بر خواص نوری، فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات دارند. به عنوان مثال، نانوذرات آلی (ONPs) پورفیرین‌ها و فتالوسیانین‌ها پتانسیل لازم برای افزایش یا تعدیل خواص خود را به واسطه اثرات مکانیک کوانتومی دارند.



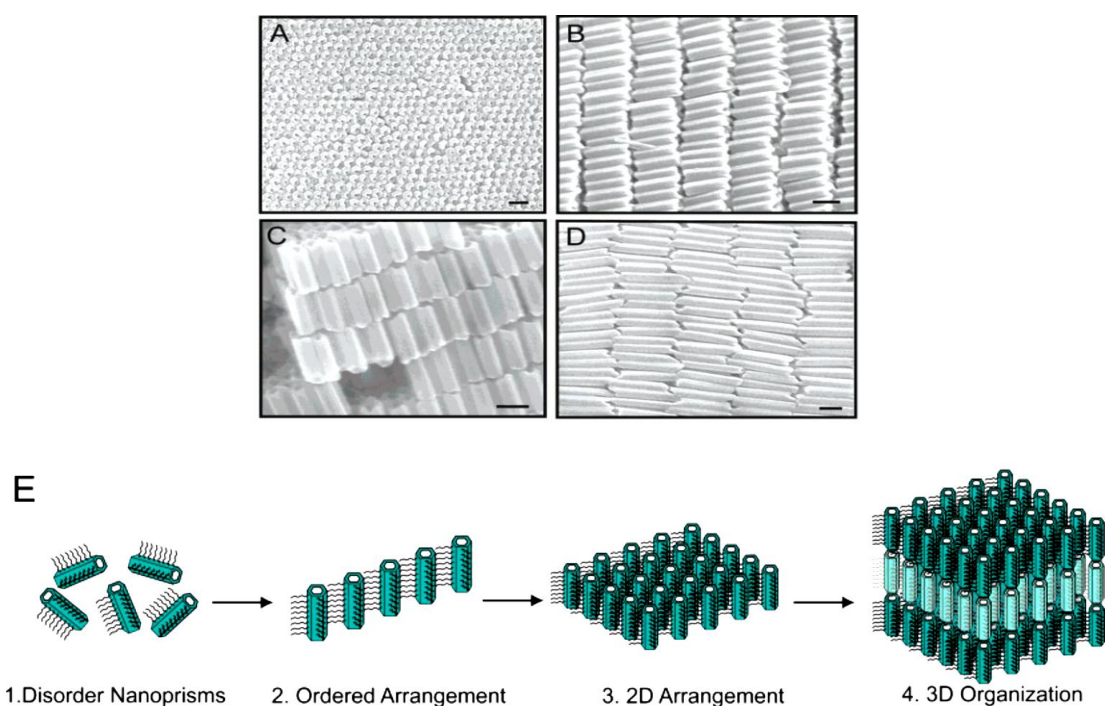
شکل ۱-۱۲: برخی از کاربردهای نانوذرات پورفیرینی

۱-۸-۱ خودآرایی بر روی سطوح

مزایای استفاده از شیمی درشت مولکولی، ساختن موادی است که می‌تواند به عنوان اجزایی در مقیاس نانو با توانایی تشکیل ساختارهای پیچیده بصورت مؤثر به کار روند، اما چالش‌های اصولی قابل توجهی وجود دارد. برگشت‌پذیری برهم کنش‌های بین مولکولی با ایجاد خودتجمعی و خودآرایی، منجر به محصولات ترمودینامیکی در بازده‌های بالا، هم‌چنین سیستم‌های حساس نسبت به فاکتورهای محیطی مانند غلظت، دما و قدرت یونی می‌شود [۷۶-۷۹].

تشکیل نانو ساختارهای مطلوب از مولکول‌های آلی بطور کلی در محلول‌ها پیش می‌رود و می‌توانند بر روی سطوح قرار بگیرند. نخستین چالش، قرار گرفتن سیستم‌های خودآرایی یافته و خودتجمع یافته بر روی سطوح مناسب است. تغییرات غلظت و تبخیر حلال در جریان قرار گرفتن بر سطوح ممکن است به تغییرات اساسی در ساختار درشت مولکول‌ها، یا تجمع‌های نامطلوب منجر شود. فاکتورهای دیگر مثل شیمی سطح و انرژی سطح ممکن است بر سیستم‌های خودتجمع یافته و خود آرایش یافته مؤثر باشند.

دومین چالش، طراحی سیستم‌های درشت مولکولی بر روی سطوحی است که در زمان استفاده از دستگاه پایدار باشند. پایداری دستگاه نسبت به نوسانات حرارتی، اکسایش - کاهش شیمیایی، تغییرات محیطی مانند رطوبت تعیین کننده است. اما همه این فاکتورها می‌توانند بر تعادل، ساختار و عملکرد سیستم‌های خودتجمع یافته مؤثر باشند. شمار زیادی از کمپلکس‌های خودآرایش یافته پورفیرینی تک لایه، فیلم‌های نازک و مواد پلیمری بر روی سطوح وجود دارند، در حالیکه تنها تعداد محدودی از کمپلکس‌های خودتجمع یافته مجزا وجود دارد که می‌توانند با قرار گرفتن بر روی سطوح پایداری ساختاری خود را در دمای اتاق حفظ کنند [۸۰-۸۴].



شکل ۱-۱۳: تصویر SEM پورفیرین‌های خودآرایش یافته متقارن

یکی از جنبه‌های مهم در نانومواد قرار گرفته بر روی سطوح، نقش شیمی سطح و انرژی سطح در تعیین ساختار نهایی و جهت‌گیری مولکول‌ها است، که در مورد سیستم‌های خودتجمع یافته و خودآرایش یافته به درستی ثابت شده است زیرا خصوصیات سطح ممکن است باعث تغییرات ساختاری غیر قابل انتظار شود [۷۸ و ۷۹]. ویژگی‌های شیمیایی سطح میزبان می‌تواند به منظور تغییر شیمی سطح، و سپس انرژی سطح بستر تحت تأثیر مواد جذب شده مورد استفاده قرار گیرد. برای مثال، سطوح طلا می‌تواند بوسیله‌ی خودتجمعی ترکیبات آلکانتیولی بهبود یابد. شیمی سطوح شیشه یا میکا که به راحتی بوسیله‌ی