

دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان:

تخریب اکسایشی آهن پورفیرین به عنوان یک مدل شبه حیاتی برای
کاتابولیسم هم

استاد راهنما:

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

استاد مشاور:

آتنا نعیمی

نگارش:

سمیه صیدی رخنه

شهریور ۹۰

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

فرم شماره ۱۰

با تأییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد خانم سمیه صیدی دانشجوی کارشناسی

ارشد رشته: شیمی به شماره دانشجویی: ۸۸۱۳۱۲۹۰۱۲ گرایش: شیمی معدنی دانشکده: علوم

تحت عنوان: تخریب اکسایشی آهن پورفیرین به عنوان یک مدل شبه حیاتی برای کاتابولیسیم هم

به ارزش: ۶ واحد در ساعت: ۹:۳۰ روز: چهارشنبه مورخ: ۹۰/۷/۲۷

با حضور اعضای محترم جلسه دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید:

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	سمت
	دانشیار	دکتر عبدالرضا رضائی فرد	استاد راهنمای اول
			استاد راهنمای دوم
	دانشجوی دکترا	آتنا نعیمی	استاد مشاور اول
			استاد مشاور دوم
	استادیار	دکتر ریحانه ملکوتی	داور اول
	استادیار	دکتر قدسیه باقرزاده	داور دوم
	دانشیار	دکتر ابراهیم قیامتی	نماینده تحصیلات تکمیلی

نتیجه ارزیابی دفاع که منوط به ارائه اصلاحات پیشنهادی توسط هیئت داوران حداکثر ظرف مدت یکماه پس از

تاریخ دفاع می باشد، به شرح زیر مورد تأیید قرار گرفت:

قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۱۹/۵) دفاع مجدد غیر قابل قبول

۱- عالی (۱۹-۲۰) ۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹-۱۸) ۳- خوب (۱۷/۹۹-۱۶) ۴- قابل قبول (۱۵/۹۹-۱۴)

(بدیهی است عواقب آموزشی ناشی از عدم ارائه به موقع اصلاحات مزبور به عهده دانشجو می باشد)

چکیده:

در این مطالعه میزان پایداری کمپلکس های آهن (III) پورفیرین از طریق کاهش میزان جذب به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر بعد از زمان معین اندازه گیری شده است. عوامل مختلف مانند دما، حلال، ساختار پورفیرین، بازهای دهنده نیتروژنی محوری و سوبسترا می توانند بر میزان تخریب پورفیرین در شرایط دو فازی تأثیر بگذارند.

مطالعات نشان می دهد که دمای بالا تخریب اکسایشی را افزایش می دهد. حلال های غیر قطبی، آهن پورفیرین ها را در برابر اکسایش محافظت می کنند و سرعت تخریب را کاهش می دهند. پورفیرین های دارای کمبود الکترون و ازدحام فضایی دارای مقاومت قابل توجهی در برابر تخریب می باشند. زمان ماندگاری آهن پورفیرین به طور قابل ملاحظه ای تحت تأثیر ماهیت و غلظت لیگاندهای دهنده محوری می باشند. در اکسایش یک سوبسترای فعال، کاتالیزور آهن پورفیرین تخریب کمتری را نسبت به یک سوبسترای غیر فعال متحمل می شود.

اختصارات:

Fe(TPP)Cl.....	آهن (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا فنیل) پورفیرین کلرید.....
Fe (TPPBr ₂) Cl.....	آهن [β-دی برومو تترا فنیل] پورفیرین کلرید.....
Fe (TDCPP) Cl	آهن [مزو-تتراکسیس(۲، ۶-دی کلرو فنیل)] پورفیرین کلرید.....
Fe (TPP Br ₄) Cl	آهن [β-تترا برومو تترا فنیل] پورفیرین کلرید.....
Fe [T(4-NO ₂ P)P] Cl.....	آهن [مزو-تتراکسیس(۴-نیترو فنیل)] پورفیرین کلرید.....
Fe [T(4-OMeP)P] Cl	آهن [مزو-تتراکسیس(۴-متوکسی فنیل)] پورفیرین کلرید.....
Oxone [®]	پتاسیم پراکسی مونو سولفات.....
TBAO	تترا بوتیل آمونیوم پراکسی مونو سولفات.....
TON [Turnover Frequency].....	تعداد چرخه های کاتالیزوری در دقیقه.....
Soret.....	پیک ماکزیمم جذب در پورفیرین ها.....

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
فصل اول	
مقدمه	
۱-۱ مقدمه.....	۲.....
۲-۱ آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰.....	۳.....
۳-۱ آنزیمها و واکنشهای اکسایشی.....	۵.....
۴-۱ چرخه کاتالیزوری P-۴۵۰.....	۸.....
۵-۱ متالوپورفیرینها به عنوان سیستمهای مدل سیتوکروم P-۴۵۰.....	۹.....
۱-۵-۱ هیدروکسیله کردن کاتالیزوری آلکانها به وسیله متالوپورفیرینها.....	۹.....
۲-۵-۱ اپوکسایش کاتالیز شده اولفینها توسط متالوپورفیرینها.....	۱۱.....
۶-۱ نقش حلال در اپوکسایش اولفین.....	۱۳.....
۷-۱ نقش لیگاند محوری بر فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرینها.....	۱۵.....
۸-۱ تخریب.....	۱۷.....
۱-۸-۱ روشهای کاهش تخریب پورفیرین در طول اکسایش.....	۱۹.....
۲-۸-۱ اثر لیگاند محوری در تخریب.....	۲۳.....
۹-۱ تأثیر ساختار پورفیرینها بر پایداری آنها.....	۲۴.....
۱-۹-۱ کاتالیزورهای نسل اول.....	۲۴.....
۲-۹-۱ کاتالیزورهای نسل دوم.....	۲۵.....
۳-۹-۱ کاتالیزورهای نسل سوم.....	۲۷.....

- ۱۰-۱ پیشرفتهای اخیر در سنتز سیستم های مدل پورفیرین ها ۲۹
- ۱-۱۰-۱ متالوپورفیرین های دارای ازدحام فضایی ۲۹
- ۱۱-۱ انتخاب منبع اتم اکسیژن..... ۳۱
- ۱-۱۱-۱ Oxone[®] به عنوان یک منبع مناسب اکسیژن در واکنشهای اکسایشی کاتالیز شده به وسیله متالوپورفیرین..... ۳۲
- ۲-۱۱-۱ اپوکسایش کاتالیز شده آلکنها با متالوپورفیرین به وسیله پتاسیم پراکسی مونوسولفات..... ۳۴
- ۳-۱۱-۱ هیدروکسیله کردن هیدروکربن های اشباع به وسیله پتاسیم پراکسی مونوسولفات در حضور کاتالیزور متالوپورفیرین..... ۳۶
- ۱۲-۱ طیف بینی UV-Vis پورفیرین و متالوپورفیرین..... ۳۸
- هدف از پروژه..... ۴۱
- فصل دوم
- بخش تجربی
- ۱-۲ مواد و دستگاههای مورد استفاده ۴۳
- ۲-۲ روش کار سنتز لیگاندهای پورفیرین ۴۴
- ۱-۲-۲ روش کار سنتز لیگاند ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تترافنیل پورفیرین (H₂TPP)..... ۴۴
- ۲-۲-۲ روش کار سنتز لیگاند بتا دی برومو مزو تترافنیل پورفیرین (H₂Br₂TPP)..... ۴۴
- ۳-۲-۲ روش کار سنتز لیگاند بتا تترا برومو مزو تترافنیل پورفیرین (H₂Br₄TPP)..... ۴۵
- ۴-۲-۲ روش کار سنتز مزو-تتراکیس (۲و۶- دی کلرو فنیل) پورفیرین (H₂ TDCPP)..... ۴۵
- ۵-۲-۲ روش کار سنتز ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- مزو- تتراکیس(۴- نیترو فنیل) پورفیرین

- ۴۷.....(H₂ T(4-NO₂P)P)
- ۶-۲-۲ روش کار سنتز ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تتراکیس (پارا-متوکسی- فنیل) پورفیرین
- ۴۷.....(H₂ T(4-OMeP)P)
- ۴۸.....Fe(TPP)Cl روش کار سنتز کمپلکس پورفیرین
- ۱-۳-۲ روش کار سنتز کمپلکس بتا دی برومو مزو تترافنیل آهن پورفیرین
- ۴۸.....Fe(Br₂TPP)Cl
- ۲-۳-۲ روش کار سنتز کمپلکس بتا تترا برومو مزو تترافنیل آهن پورفیرین
- ۴۹.....Fe(Br₄TPP)Cl
- ۳-۳-۲ روش کار سنتز کمپلکس مزو-تتراکیس (۲و۶- دی کلرو فنیل) آهن پورفیرین
- ۴۹.....Fe(TDCPP)Cl
- ۴-۳-۲ روش کار سنتز کمپلکس‌های Fe[T(4-OMeP)P]Cl و Fe[T(4-NO₂P)P]Cl
- ۵۰.....
- ۴-۲ روش کار بررسی میزان تخریب اکسایشی کمپلکس‌های آهن پورفیرین در حضور اکسون در شرایط دو فازی
- ۵۷.....
- ۱-۴-۲ روش کار بررسی تاثیر ماهیت باز محوری بر پایداری کمپلکس‌های آهن پورفیرین.....
- ۵۷.....
- ۲-۴-۲ روش کار بررسی تاثیر غلظت باز محوری بر پایداری کمپلکس‌های آهن پورفیرین.....
- ۵۷.....
- ۳-۴-۲ روش کار بررسی تاثیر ماهیت حلال بر پایداری کمپلکس Fe(TPP)Cl.....
- ۵۸.....
- ۴-۴-۲ روش کار بررسی تاثیر دما بر پایداری کمپلکس Fe(TPP)Cl.....
- ۵۸.....
- ۵-۴-۲ روش کار بررسی تاثیر PH بر پایداری کمپلکس Fe(TPP)Cl.....
- ۵۹.....

۶-۴-۲ روش کار بررسی تاثیر حضور انواع مولکول‌های آلی بر پایداری کمپلکس

.....Fe(TPP)Cl ۵۹

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۱-۳ بررسی میزان تخریب اکسایشی کمپلکس‌های آهن پورفیرین در حضور اکسون در شرایط دو

فازی..... ۶۴

۱-۱-۳ بررسی تاثیر ماهیت باز محوری بر پایداری کمپلکس‌های آهن پورفیرین..... ۶۴

۱-۱-۱-۳ ایمیدازول‌ها..... ۶۷

۲-۱-۱-۳ پیریدین‌ها..... ۷۰

۳-۱-۱-۳ آمین‌ها..... ۷۲

۲-۱-۳ بررسی تاثیر غلظت باز محوری بر پایداری کمپلکس‌های آهن پورفیرین..... ۷۷

۳-۱-۳ بررسی تاثیر ماهیت حلال بر پایداری کمپلکس Fe(TPP)Cl..... ۸۵

۴-۱-۳ بررسی تاثیر دما بر پایداری کمپلکس Fe(TPP)Cl..... ۸۸

۵-۱-۳ بررسی تاثیر PH بر پایداری کمپلکس Fe(TPP)Cl..... ۸۹

۶-۲-۳ بررسی تاثیر حضور سوبسترا بر پایداری کمپلکس Fe(TPP)Cl..... ۹۲

۳-۳ نتیجه گیری..... ۹۵

منابع..... ۹۶

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ ساختار مولکولی سه نوع از کاتالیزورهای ماکروسیکلی تترا پیرولی..... ۳
- شکل ۱-۲ آهن پروتوپورفیرین IX ۴
- شکل ۱-۳ ساختار پورفیرین..... ۹
- شکل ۱-۴ تجمع خودبخودی ایمیدازول‌ها در محلول‌های غیر آبی..... ۱۶
- شکل ۱-۵ تشکیل دایمر μ -اکسو..... ۱۹
- شکل ۱-۶ باز شدن اکسایشی مزو تترا(۳، ۴، ۵ تری متوکسی فنیل) پورفیرین..... ۲۱
- شکل ۱-۷ نمونه ای از یک متالوپورفیرین تثبیت شده..... ۲۲
- شکل ۱-۸ یک منگنز پورفیرین دارای حفره پذیرنده سوبسترای گلیکولوریل..... ۲۳
- شکل ۱-۹ کاتالیزورهای نسل اول و دوم..... ۲۵
- شکل ۱-۱۰ کاتالیزورهای نسل سوم..... ۲۸
- شکل ۱-۱۱ کمپلکس آهن(II) - پورفیرین نرده کشی شده کلن..... ۳۰
- شکل ۱-۱۲ کمپلکس آهن(II) - پورفیرین کلاهدار بالدوین..... ۳۰
- شکل ۱-۱۳ گونه های مختلف از پورفیرین های دارای ازدحام فضایی..... ۳۱
- شکل ۱-۱۴ پیوند O-O نامتقارن و کوتاه با یک اتم هیدروژن در یک طرف و یک SO_3^- در طرف دیگر آن در ساختار $KHSO_5$ ۳۴
- شکل ۱-۱۵ طیف الکترونی پورفیرین..... ۳۸
- شکل ۱-۱۶ مدل چهار اوربیتالی گاترمن..... ۳۹

- شکل ۱-۱۷ انتقال‌های الکترونی بر اساس مدل گاترمن..... ۴۰
- شکل (۳-۱) کاتالیزورهای منگنز پورفیرین نسل اول و دوم مورد استفاده در این مطالعه..... ۶۳
- شکل (۳-۲) انواع بازهای محوری مورد استفاده در این مطالعه..... ۶۶
- شکل (۳-۳) چگونگی تشکیل پیوند هیدروژنی قوی ایمیدازول با حلال آب و تجمع مولکول‌های ایمیدازول..... ۶۸

فهرست شماها

- شما ۱-۱ تعدادی از واکنشهای کاتالیز شده توسط سیتوکروم P-۴۵۰..... ۷
- شما ۱-۲ چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰..... ۸
- شما ۱-۳ مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکنها..... ۱۲
- شما ۱-۴ اپوکسایش کاتالیز شده آلکنها با متالوپورفیرین بوسیله پتاسیم پراکسی مونوسولفات..... ۳۵
- شما ۱-۵ هیدروکسیله کردن هیدروکربن‌های اشباع بوسیله پتاسیم پراکسی مونوسولفات در حضور کاتالیزور متالوپورفیرین..... ۳۷
- شما ۱-۶ اکسایش آلکنهای حلقوی به لاکتون همراه مقدار جزئی از الکلها و کتونها بوسیله پتاسیم پراکسی مونوسولفات..... ۳۸
- شما ۱-۳ تشکیل گونه پنج کئوردینه فعال و شش کئوردینه غیر فعال..... ۷۷
- شما ۲-۳ برهم کنش با گونه اکسو یا سایر حد واسط‌ها از طریق پیوند هیدروژنی..... ۸۶
- شما ۳-۳ تشکیل گونه μ -اکسو..... ۹۱

فهرست جداول

جدول ۱-۳ اثر انواع ایمیدازول بر ماندگاری کمپلکس‌های آهن پورفیرین در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۶۹
جدول ۲-۳ اثر انواع ایمیدازول بر ماندگاری کمپلکس‌های آهن پورفیرین در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۶۹
جدول ۳-۳ اثر انواع پیریدین ها بر ماندگاری کمپلکس‌های آهن پورفیرین در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۷۱
جدول ۴-۳ اثر انواع پیریدین ها بر ماندگاری کمپلکس‌های آهن پورفیرین در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۷۱
جدول ۵-۳ اثر انواع آمین ها بر ماندگاری کمپلکس‌های آهن پورفیرین در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۷۲
جدول ۶-۳ اثر انواع آمین ها بر ماندگاری کمپلکس‌های آهن پورفیرین در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۷۳
جدول ۷-۳ اثر تغییر نسبت Im/FePor بر ماندگاری کمپلکس در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۷۸
جدول ۸-۳ اثر تغییر نسبت Im/FePor بر ماندگاری کمپلکس در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۷۹
جدول ۹-۳ اثر تغییر نسبت Py/FePor بر ماندگاری کمپلکس در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۸۰
جدول ۱۰-۳ اثر تغییر نسبت Py/FePor بر ماندگاری کمپلکس در حضور اکسون در غیاب سوپسترا.....	۸۱

جدول ۱۱-۳ اثر تغییر نسبت Pipy/FePor بر ماندگاری کمپلکس در حضور اکسون در غیاب

سوبسترا.....۸۲

جدول ۱۲-۳ اثر تغییر نسبت Pipy/FePor بر ماندگاری کمپلکس در حضور اکسون در غیاب

سوبسترا.....۸۳

جدول ۱۳-۳ اثر انواع حلال بر ماندگاری کمپلکس Fe(TPP)Cl در حضور محلول آبی اکسون در غیاب

سوبسترا.....۸۷

جدول ۱۴-۳ اثر pH متفاوت بر ماندگاری کمپلکس Fe(TPP)Cl در حضور اکسون در غیاب

سوبسترا.....۹۰

جدول ۱۵-۳ اثر سوبسترا های متفاوت بر ماندگاری کمپلکس Fe(TPP)Cl در حضور

اکسون.....۹۳

فهرست نمودارها

- نمودار ۱-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس Fe(TPP)Cl به ماهیت باز محوری..... ۷۴
- نمودار ۲-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس $\text{Fe(TPPBr}_2\text{)Cl}$ به ماهیت باز محوری..... ۷۴
- نمودار ۳-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس $\text{Fe(TPPBr}_4\text{)Cl}$ به ماهیت باز محوری..... ۷۵
- نمودار ۴-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس Fe[T(4-OMeP)P]Cl به ماهیت باز محوری..... ۷۵
- نمودار ۵-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس $\text{Fe[T(4-NO}_2\text{P)P]Cl}$ به ماهیت باز محوری..... ۷۶
- نمودار ۶-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس Fe(TDCPP)Cl به ماهیت باز محوری..... ۷۶
- نمودار ۷-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس های آهن پورفیرین به نسبت Im/ FePor ۸۴
- نمودار ۸-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس های آهن پورفیرین به نسبت Py / FePor ۸۴
- نمودار ۹-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس های آهن پورفیرین به نسبت Pipy/ FePor ۸۵
- نمودار ۱۰-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس Fe(TPP)Cl به تغییر در ماهیت حلال..... ۸۸
- نمودار ۱۱-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس Fe(TPP)Cl به دما..... ۸۹
- نمودار ۱۲-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس Fe(TPP)Cl به تغییر pH..... ۹۱
- نمودار ۱۳-۳- نمودار وابستگی ماندگاری کمپلکس Fe(TPP)Cl به نوع سوبسترا..... ۹۴

فهرست طیف ها

- طیف ۱-۲: طیف UV-Vis لیگاند ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترافنیل پورفیرین..... ۵۱
- طیف ۲-۲: طیف UV-Vis لیگاند بتا دی برومو مزو تترافنیل پورفیرین (H₂Br₄TPP)..... ۵۱
- طیف ۳-۲: طیف UV-Vis لیگاند بتا تترا برومو مزو تترافنیل پورفیرین (H₂Br₄TPP)..... ۵۲
- طیف ۴-۲: طیف UV-Vis لیگاند مزو-تتراکیس (۲و۶- دی کلرو فنیل) پورفیرین (H₂ TDCPP)..... ۵۲
- طیف ۵-۲: طیف UV-Vis لیگاند ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-مزو-تتراکیس(۴- نیترو فنیل) پورفیرین
-(H₂ T(4-NO₂P)P) ۵۳
- طیف ۶-۲: طیف UV-Vis لیگاند ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس (پارا-متوکسی- فنیل) پورفیرین
-(H₂ T(4-OMeP)P) ۵۳
- طیف ۷-۲: طیف UV-Vis کمپلکس پورفیرین Fe(TPP)Cl..... ۵۴
- طیف ۸-۲: طیف UV-Vis کمپلکس بتا دی برومو مزو تترافنیل آهن پورفیرین Fe(Br₂TPP)Cl..... ۵۴
- طیف ۹-۲: طیف UV-Vis کمپلکس بتا تترا برومو مزو تترافنیل آهن پورفیرین Fe(Br₄TPP)Cl..... ۵۵
- طیف ۱۰-۲: طیف UV-Vis کمپلکس مزو-تتراکیس (۲و۶- دی کلرو فنیل) آهن پورفیرین
-Fe(TDCPP)Cl ۵۵
- طیف ۱۱-۲: طیف UV-Vis کمپلکس Fe[T(4-NO₂P)P]Cl..... ۵۶
- طیف ۱۲-۲: طیف UV-Vis کمپلکس Fe[T(4-OMeP)P]Cl..... ۵۶

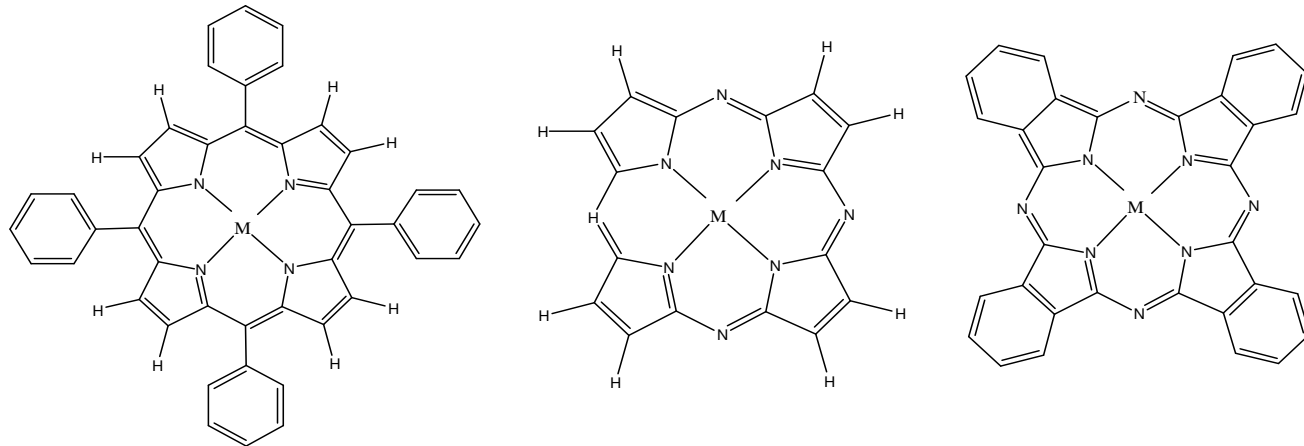
فصل اول

مقدمه

کمپلکس‌های فلزی با لیگاندهای ماکروسیکلی تتراپیرولی و مشتقات آنها مانند پورفیرین‌ها، پورفیرازین‌ها و فتالوسیانین‌ها به خاطر کاربردهای بیولوژیکی منحصر به فرد و فعالیت کاتالیزوری بالا توجه شیمی‌دانان را به خود جلب کرده است [۱-۳].

در این میان پورفیرین‌ها به خاطر نقش بیولوژیکی در جانوران و گیاهان، برای مثال در هموگلوبین و کلروفیل گیاهان اهمیت بیشتری پیدا کرده‌اند. به طوریکه می‌توان گفت بدون پورفیرین و مشتقات آن زندگی غیر ممکن است، زیرا گیاهان از کلروفیل برای ذخیره انرژی نورانی خورشید استفاده می‌کنند و دی‌اکسید کربن و آب را به کربوهیدرات‌ها تبدیل می‌کنند که زنجیره حیات به آنها وابسته می‌شود و از طرفی بدون هم^۱ در هموگلوبین نیز مهره داران از بین می‌روند، زیرا انتقال سریع اکسیژن در بدن انجام نمی‌شود و به سلول‌ها اکسیژن و انرژی نمی‌رسد به همین دلیل به پورفیرین‌ها رنگدانه‌های حیاتی هم گفته می‌شود [۴]. سادگی و در عین حال توانایی این ترکیبات طبیعی در انجام واکنش‌ها، دانشمندان را بر آن داشت که از طبیعت الهام گرفته و پورفیرین‌های سنتزی را به تقلید از آنها بسازند.

کمپلکس‌های فتالوسیانین هم کاربرد زیادی در صنعت از جمله ابزارآلات تبدیل انرژی و نیمه هادی‌ها و.. دارند ولی کمپلکس‌های فلزی پورفیرازین به خاطر روش‌های قدیمی سنتزی آنها و همچنین عدم وجود روش‌های موثر برای ساخت مشتقات محلول آنها کاربرد کمتری پیدا کردند [۵]. ساختار مولکولی این ۳ دسته از کاتالیزورها در شکل ۱-۱ نشان داده شده است:



شکل (۱-۱) ساختار مولکولی سه نوع از کاتالیزورهای ماکروسیکلی تتراپیرولی

۲-۱ آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰^۱

نام سیتوکروم P-۴۵۰ از کلمات Cyto به معنای سلول و chrome به معنای رنگی مشتق شده

اسد الف) متالوفتالوسیانین ی رنگدانه ب) متالوپورفیرازین سوش صحرایی ج) متالوپورفیرین

گارفینکل^۲ و کلینگنبرگ^۳ انجام شد. این ترکیبات شامل پیوند CO قابل کاهش به وسیله NADPH

^۴ بوده و دارای ماکزیمم جذب در ۴۵۰ nm بودند.

این رنگدانه‌ها توسط ساتو^۵ و اومارا^۶ به عنوان سیتوکروم نوع b

نام‌گذاری شدند، که شامل آهن پروتوپورفیرین^۷ IX (شکل ۲-۱) به عنوان کمک کاتالیزور بود.

موقعیت جذب این کمپلکس در ۴۵۰ nm باعث شد که این ترکیب را به سیتوکروم P-۴۵۰ تغییر نام

دهند [۶].

1-Cytochrome P-450

2-Garfinkel

3-Klingenberg

4-Nicotinamide Adenine dinucleotide phosphate

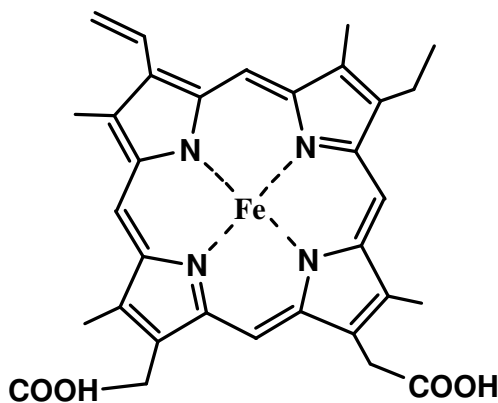
5-Sato

6-Omura

7-Iron Protoporphyrin

در بدن انسان ۱۲ نوع سیتوکروم (که به سه گروه عمده سیتوکروم ۱ و ۲ و ۳ تقسیم می‌شوند) وجود دارند.

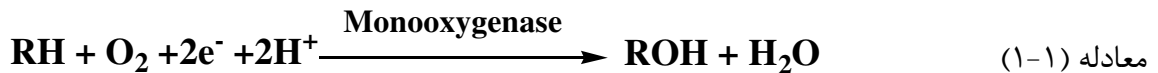
این آنزیم به زیر گروه‌هایی بر اساس شباهت‌هایی که در ترتیب آمینواسیدها وجود دارد تقسیم می‌شود، و یک آنزیم زمانی به یک گروه تعلق دارد که ۴۰٪ ترتیب آمینواسیدها در آن مشابه باشد. سیتوکروم‌ها در غشای مربوط به پروتئین‌ها یافت می‌شوند. در غشای داخلی میتوکندری یا سلول‌های شبکه آندوپلاسم مستقر هستند. بیشترین غلظت در کبد (هپاتوسیت) و کمترین غلظت آن در روده وجود دارد. آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ موجود در غشای مخاطی معده و روده نقش مهمی در سنتز و متابولیسم استروژن^۱ و تستوسترون^۲، سنتز کلسترول و متابولیسم ویتامین D دارد و همچنین بیش از ۹۰٪ عوامل دارویی به وسیله آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ اثر دارویی خود را وارد چرخه زیستی می‌نمایند.



شکل (۱-۲) آهن پروتوپورفیرین IX

۳-۱ آنزیم‌ها و واکنش‌های اکسایشی

دسته مهمی از تبدیلات اکسایشی در حضور آنزیم‌ها اولین بار در سال ۱۹۵۵ توسط هایاشی^۱ و ماسون^۲ توصیف شد که این گروه از اکسیژنازها نیازمند یک اکسیدکننده (اکسیژن مولکولی) و یک عامل کاهنده (NADPH کاهش یافته) بود که به این گروه، نام غیر علمی اکسیدازهای چند عاملی^۳ دادند.



آنزیم‌هایی که چنین واکنش‌هایی را کاتالیز می‌کنند، مونواکسیژناز^۴ نامیده می‌شوند و فعالسازی دی اکسیژن (O₂) را با مصرف دو الکترون و دو پروتون انجام می‌دهند و اتم اکسیژن را در سوبسترا وارد می‌کنند و آب نیز تولید می‌کنند [۷].

معادله (۱-۱) آنزیم‌های سیتوکروم P-۴۵۰ و پراکسیداز^۵ و کاتالاز^۶ نیز افزایش اکسیژن مولکولی به سوبسترا را از طریق فعالسازی اکسیژن مولکولی کاتالیز می‌کنند [۸-۹]. سیتوکروم P-۴۵۰ واکنش‌های اکسایشی مختلفی را از طریق اتصال مستقیم اکسیژن به مولکول انجام می‌دهند، در حالیکه پراکسیداز و کاتالاز تنها ترکیبات آلی شامل فنول‌ها و آمین‌ها و هیدروژن پراکسید را اکسید می‌کنند [۱۰].

آنزیم‌های سیتوکروم P-۴۵۰ واکنش‌های مونواکسیژناز را تحت شرایط ملایم انجام می‌دهند و در ارگانسیم‌های زنده دارای دو نقش کلیدی می‌باشند:

-
- 1-O.Hayaishi
 - 2-H.S.Mason
 - 3-Mixed-Function Oxidases
 - 4-Monooxygenase
 - 5- Peroxidase
 - 6- Catalase
 - 7- Prosthetic Group

۱ - مراحل اکسایشی در سنتز حیاتی و تخریب حیاتی ترکیبات داخلی از جمله هورمون‌های استروئیدی و اسیدهای چرب را کاتالیز می‌کنند.

۲- دارای نقش کلیدی در متابولیسم اکسایشی مواد خارجی از جمله داروها می‌باشند [۶-۷]. موقعیت فعال در این آنزیم‌ها یک پروتوپورفیرین است [۱۱]. این پروتئین‌ها که شامل آهن پروتوپورفیرین به عنوان گروه غیر پروتئینی^۱ می‌باشند، دارای وظایف متعددی از جمله مسئول انتقال و نگهداری اکسیژن (در هموگلوبین و میوگلوبین)، انتقال e^- (در سیتوکروم c, b)، کاهش اکسیژن (در سیتوکروم اکسیداز)، استفاده و تخریب هیدروژن پراکسید (در پراکسیداز و کاتالاز) و اکسایش هیدروکربن (در سیتوکروم P-۴۵۰) است، که این تنوع در وظایف مربوط به تعداد و طبیعت لیگاندهای محوری، عدد اکسایش و اسپین آهن و طبیعت زنجیره پلی پپتیدی که در آن قرار گرفته است می‌باشد [۱۲].

آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ مسئول کاتالیز واکنشهای اکسایشی متنوع با انتخابگری بالا شامل اپوکسایش اولفین‌ها، هیدروکسیل‌دار کردن C-H، N-آلکیل‌زدایی، اکسایش سولفیدها و... می‌باشند (شمای ۱- (۱) [۱۳].