





دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

سنتز و شناسایی ۵،۱۰،۱۵،۲۰- (۴- پیریدیل) پورفیرین و مزو تتراکیس (۴-N-
متیل پیریدیل) پورفیرین یدید و کمپلکس‌های فلزی آنها و کاربردشان به عنوان
کاتالیزور در اکسایش مواد آلی

استاد راهنما:

دکتر غلامرضا کریمی‌پور

استاد مشاور:

دکتر سید جعفر حسینی

پژوهشگر:

بی‌بی فاطمه موسوی

بهمن ماه ۱۳۸۸

نام : بی بی فاطمه

نام خانوادگی: موسوی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

رشته و گرایش: شیمی معدنی

استاد راهنما: دکتر غلامرضا کریمی پور

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۱۱/۲۱

سنتز و شناسایی ۵،۱۰،۱۵،۲۰- (۴- پیریدیل) پورفیرین و مزو تتراکیس (۴-N- متیل پیریدیل) پورفیرین یدید و کمپلکس‌های فلزی آنها و کاربردشان به عنوان کاتالیزور در اکسایش مواد آلی

یکی از اهداف مهم پژوهش و مطالعه پورفیرین‌های فلزی به منظور درک جزئیات مکانیسم فالیتهای اکسایشی و واکنش‌های انتقال الکترون که توسط آنزیم‌ها انجام می‌شود، می‌باشد. منگنز پورفیرین‌های سنتزی به طور مشخص عملکردی شبیه سیتوکروم P450 و لیگنین‌ها دارند. کارآیی کاتالیزوری این سیستم‌های زیستی معمولاً وابسته به پتانسیل کاهش فلز مرکزی می‌باشد که این خصوصیت در لیگاندهای پورفیرینی نیز دیده می‌شود.

در این پژوهش کمپلکس‌های $Mn(TPP)OAc$ (TPP: تترافنیل پورفیرین)، $Mn(TPyP)OAc$ (TPyP: تتراپیریدیل-پورفیرین) و $Mn(TMPyP)OAc$ (TMPyP: تترامتیل پیریدیل پورفیرین) سنتز شده و فعالیت کاتالیزوری آنها در اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله پتاسیم مونوپرسولفات (اکسون) مورد بررسی قرار گرفت.

همچنین کربن فعال توسط اسیدنیتریک شستشو داده شده و به عنوان یک بستر مناسب برای تهیه کاتالیزور $Mn(TPyP)OAc-C$ به کار گرفته شد. این کاتالیزور فعالیت کاتالیزوری بیشتری از خود نشان می‌دهد، به طوری که کاتالیزور معمولی $Mn(TPyP)OAc$ دارای سیکل کاتالیزوری ۵۴ می‌باشد و با نشان دادن آن روی بستر کربن این عدد به ۲۹۳ می‌رسد.

در نهایت با توجه به میزان گزینش‌پذیری، بازده، عدد سیکل کاتالیزوری، زمان واکنش و حلالیت قابل توجه $Mn(TMPyP)OAc$ و اکسون در آب، سیستم $Mn(TMPyP)OAc$ /اکسون به عنوان یک سیستم مؤثر برای اپوکسایش آلکن‌ها شناخته شد.



سنتر و شناسایی ۴- پیریدیل پورفیرین و مزو تتراکس (۴-N- متیل پیریدیل) پورفیرین پدید و کمپلکس های فلزی آنها و کاربردشان به عنوان کاتالیزور در اکسایش مواد آلی

به وسیله:

بررسی فاطمه موسوی

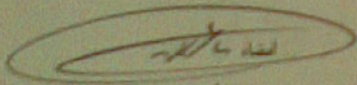
پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه ی
گرایش ارشد

در رشته ی

شیمی معدنی

در تاریخ ۱۳۸۸/۱۱/۳۱ توسط هیات داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید


استاد راهنما

۱- استاد راهنما: دکتر غلامرضا کریمی پور با مرتبه ی علمی استادیار


استاد مشاور

۲- استاد مشاور: دکتر مهدی جعفر حسینی با مرتبه ی علمی استادیار


استاد

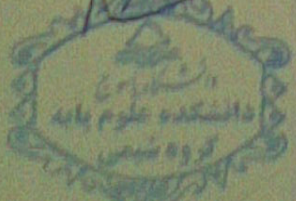
۳- استاد داور داخلی گروه: دکتر علی حسین کخلفر با مرتبه ی علمی دانشیار


استاد

۴- استاد داور خارج از گروه: دکتر داریوش مهاجر با مرتبه ی علمی استاد


استاد

۵- مدیر گروه: دکتر علی حسین کخلفر با مرتبه ی علمی دانشیار



بهمن ماه ۱۳۸۸

تقدیم به:

ستارگان پرفروغ آسمان قلمم که با قلم مهر و محبت خویش صفحه سفید زندگی ام را به زیبایی هر چه
تمام تر رنگ آمیزی کردند،

دو فرشته به نام «پدر و مادر»

همسفران خاطرات شیرین زندگی ام،

برادران و خواهران عزیزم

که آسمان نگاه پر مهرشان شوق پی نمودن این راه را در من زنده می کرد.

امید که توانسته باشم ذره ای از زحمات شان را پاس گفته باشم.

رساله‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی است که در بهمن ماه سال ۱۳۸۸ در دانشکده‌ی علوم دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر غلامرضا کریمی‌پور و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر سید جعفر حسینی از آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.

به نام خدا
مرکز اطلاعات و مدارک علمی (مجله چکیده پایان نامه های
ایران)
فرم اطلاعات علمی پایان نامه های فارغ التحصیلان دانشگاه
یاسوج

نام و نام خانوادگی صاحب پایان نامه : بی بی فاطمه موسوی

مقطع : کارشناسی ارشد

رشته : شیمی

گرایش: معدنی

دانشکده: علوم

بخش: شیمی

تاریخ دفاع میلادی: 2010/02/10

تاریخ دفاع شمسی: ۱۳۸۸/۱۱/۲۱

عنوان فارسی پایان نامه :

سنتز و شناسایی ۵،۱۰،۱۵،۲۰- (۴- پیریدیل) پورفیرین و مزو تتراکس (۴-N-متیل پیریدیل) پورفیرین-یدید و کمپلکس های فلزی آنها و کاربردشان به عنوان کاتالیزور در اکسایش مواد آلی

عنوان انگلیسی پایان نامه:

Synthesis and Identification of 5,10,15,20-tetra (4-Pyridyl) Porphyrin and meso-tetrakis (4-N-methyl Pyridyl)Porphyrin Iodide and Using Their Metal Complexes as Catalyst in the Oxidation of Organic Compounds

نام استادراهنما: جناب آقای دکتر غلامرضا کریمی پور

کلید واژه های پایان نامه (واژه هایی که بیانگر موضوع پایان نامه است)

واژه های فارسی: پورفیرین، اکسایش، کاتالیزور

واژه های انگلیسی:

Porphyrin, Oxidation, Catalyst

تصویر چکیده فارسی و انگلیسی ضمیمه شود



دانشگاه شاهرود

معاونت آموزشی

مدیریت تحصیلات تکمیلی

نام و نام خانوادگی: بی بی فاطمه موسوی

رشته و گرایش تحصیلی: شیمی معدنی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۱۱/۲۱

عنوان پایان نامه : سنتز و شناسایی ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- (۴-پیریدیل)
پورفیرین و مزو تتراکیس (۴-N- متیل پیریدیل) پورفیرین بدید و
کمپلکس‌های فلزی آنها و کاربردشان به عنوان کاتالیزور در
اکسایش مواد آلی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه
۱-۱-۱.....	۱-۱- مقدمه.....
۲.....	۲-۱- واکنش‌های کاتالیزوری.....
۴.....	۳-۱- پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها.....
۸.....	۳-۱-۱- تاریخچه پورفیرین‌ها.....
۱۱.....	۳-۱-۲- روش‌های سنتز پورفیرین‌ها.....
۱۵.....	۳-۱-۳- کاربرد پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها.....
۱۶.....	۴-۱- پورفیرین‌های محلول در آب.....
۲۳.....	۴-۱-۱- کاربرد پورفیرین‌های محلول در آب.....
۲۴.....	۵-۱- واکنش‌های کاتالیزوری به وسیله کاتالیزورهای نشانده شده.....
۲۷.....	۶-۱- اپوکسایش آلکن‌ها.....
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۲.....	۲-۱- مواد استفاده شده.....
۳۳.....	۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده.....
۳۳.....	۲-۳- جداسازی و شناسایی ترکیب‌ها.....
۳۳.....	۲-۴- تهیه مواد و کاتالیزورها.....

- ۳۳-۱-۴-۲ سنتز و خالص سازی مزو- تترافنیل پورفیرین $[H_2(TPP)]$
- ۳۴-۲-۴-۲ سنتز و خالص سازی ۴- پیریدیل پورفیرین $H_2(TPyP)$
- ۳۵-۳-۴-۲ سنتز و خالص سازی کمپلکس های $[Mn(TPP)OAc]$ و $[Mn(TPyP)OAc]$
- ۳۷-۴-۴-۲ سنتز منگنز تتراکس (۴-N- متیل پیریدیل) پورفیرین یدید $[Mn(TMPyP)OAc]$
- ۳۸-۵-۴-۲ جذب سطحی کاتالیزور روی زغال فعال.....
- ۳۹-۵-۲ اپوکسایش آلکن ها و بهینه سازی شرایط.....
- ۳۹-۱-۵-۲ بهینه سازی حلال واکنش.....
- ۳۹-۲-۵-۲ بهینه سازی pH واکنش.....
- ۳۹-۳-۵-۲ انتخاب اکسیدان مناسب جهت اپوکسایش آلکن ها.....
- ۴۰-۶-۲ مقایسه فعالیت کاتالیزورهای مختلف در اپوکسایش آلکن ها.....
- ۴۰-۷-۲ اپوکسایش آلکن های مختلف تحت شرایط بهینه انتخابی.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۴۱-۱-۳ مقدمه.....
- ۴۲-۲-۳ سنتز پورفیرین ها.....
- ۴۴-۳-۳ بهینه سازی حلال واکنش.....
- ۴۶-۴-۳ بررسی اثر pH در واکنش اپوکسایش آلکن ها.....
- ۴۸-۵-۳ بررسی و انتخاب اکسیدان مناسب در اپوکسایش α - متیل استایرن در حضور $Mn(TMPyP)OAc$ در حلال آب و الکل.....
- ۵۰-۶-۳ بررسی فعالیت کاتالیزورهای مختلف در اپوکسایش α - متیل استایرن با اکسون در حلال آب و الکل.....
- ۵۴-۷-۳ اپوکسایش کاتالیزوری آلکن های مختلف با اکسون در حضور کاتالیزور $Mn(TMPyP)OAc$
- ۵۶-۸-۳ مکانیسم اپوکسایش آلکن ها.....
- ۶۱-۹-۳ نتیجه گیری.....

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه	
شکل ۱-۱- ساختار پورفیرین.....	۵
شکل ۱-۲- ساختارهای ممکن ۱۸ الکترون π که خاصیت آروماتیکی سیستم‌های پورفیرینی را نشان می‌دهد.....	۵
شکل ۱-۳- هماهنگی تقارنی اوربیتال‌های لیگاند پورفیرین در پیوند با اوربیتال‌های فلز (a): مناسب برای برهمکنش σ و (b) مناسب برای برهمکنش π	۷
شکل ۱-۴- چند ساختار پورفیرینی طبیعی.....	۸
شکل ۱-۵- روش روتموند برای سنتز پورفیرین‌های دارای استخلاف مزو.....	۸
شکل ۱-۶- تبدیل کلرین دارای استخلاف مزو به پورفیرین موردنظر.....	۹
شکل ۱-۷- روش آدلر برای تهیه پورفیرین‌های دارای استخلاف مزو.....	۱۰
شکل ۱-۸- سنتز تترافنیل پورفیرین از طریق روش آدلر- لونگو.....	۱۰
شکل ۱-۹- روش دو مرحله‌ای لیندسی برای سنتز پورفیرین‌ها.....	۱۱
شکل ۱-۱۰- مثال‌هایی از مشتقات پورفیرینی طبیعی.....	۱۲
شکل ۱-۱۱- تهیه پورفیرین‌های متقارن از طریق فرایند چهارتایی شدن.....	۱۳
شکل ۱-۱۲- تهیه پورفیرین‌ها به وسیله تراکم دی‌پیرومتان‌ها.....	۱۳
شکل ۱-۱۳- تهیه پورفیرین‌ها از طریق فرایند تراکم دی‌پیرومتان‌ها.....	۱۴

شکل ۱-۱۴- تهیه پورفیرین‌ها از طریق حلقه‌ای شدن ترکیبات تتراپیرولی با زنجیر باز..... ۱۴

شکل ۱-۱۵- مشتقات سنتز شده پورفیرین محلول در آب (H₂(TPPC))..... ۱۸

فصل دوم: بخش تجربی

شکل ۲-۱- طیف الکترونی تترافنیل پورفیرین H₂(TPP) در حلال دی کلرومتان..... ۳۴

شکل ۲-۲- طیف الکترونی ۴- پیریدیل پورفیرین H₂(TPyP) در حلال کلروفرم..... ۳۵

شکل ۲-۳- طیف الکترونی کمپلکس [Mn(TPyP)OAc] در حلال کلروفرم..... ۳۶

شکل ۲-۴- طیف الکترونی کمپلکس [Mn(TPP)OAc] در حلال کلروفرم..... ۳۷

شکل ۲-۵- طیف الکترونی منگنز تتراکیس (۴-N- متیل پیریدیل) پورفیرین دیدید در حلال اتانول..... ۳۸

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

شکل ۳-۱- جابجایی طیف الکترونی، (a) لیگاند پورفیرین و (b) کمپلکس پورفیرین..... ۴۳

شکل ۳-۲- نمودار اثر pH بر روی واکنش اپوکسایش α - متیل استایرن..... ۴۷

شکل ۳-۳- نمودار اپوکسایش α - متیل استایرن در حضور کاتالیزورها مختلف..... ۵۲

شکل ۳-۴- مکانیسم‌های پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور متالوپورفیرین‌ها..... ۵۷

شکل ۳-۵- تغییر تدریجی طیف الکترونی Mn(TPyP)OAc با اکسون در حلال آب / الکل..... ۵۸

شکل ۳-۶- تغییر طیف الکترونی Mn(TMPyP)OAc با اکسون در حلال آب / الکل..... ۵۹

شکل ۳-۷- مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها با اکسون در حضور منگنز پورفیرین‌ها..... ۶۰

فصل اول

مقدمه، تئوری و تاریخچه

۱-۱- مقدمه

شیمی معدنی یکی از شاخه‌های اصلی علم شیمی است که در آن بررسی، تحلیل و تفسیر نظریه‌ها، خواص عناصر مختلف و مشتقات آنها و همچنین مطالعه واکنش‌های ترکیبات شیمیایی مورد توجه است. امروزه دستاوردهای شیمی معدنی را می‌توان به وفور هم در مصنوعات بشر و هم در تفسیر یافته‌های علمی مربوط به پدیده‌های طبیعی مشاهده کرد. برای درک فرایندهای شیمیایی در مقیاس صنعتی در بسیاری از موارد استفاده از اطلاعات این شاخه از علم ضروری است. به عنوان نمونه برای فراگیری علم ساخت موادی مانند نیمه‌رساناها، سرامیک‌ها، کاتالیزورها و بسیاری دیگر از مواد صنعتی، دانستن این علم ضروری است. از سوی دیگر در شکل‌های مختلف حیات در طبیعت نیز نقش این شاخه از علم شیمی کاملاً مشهود است. به طوری که فرایندهای حیاتی نظیر فتوسنتز، رفتارهای آنزیمی، اعمال دم و بازدم گازهای تنفسی در موجودات زنده به وسیله این علم تفسیر می‌شوند. در شیمی معدنی در مورد گستره وسیعی از موضوعات از جمله: ساختمان اتمی، بلورنگاری، واکنش‌های اسید و باز، تقارن مولکولی، انواع بخش‌های زیر طبقه الکتروشیمی (برقکافت، باطری، خوردگی، نیمه-رسانایی و ...)، انواع پیوندهای شیمیایی اعم از کووالانسی، یونی، هیدروژنی و ...، ترکیبات

کوئوردیناسیون و نظریه‌های مربوطه از جمله نظریه میدان بلور و نظریه اوربیتال مولکولی بحث می‌شود. شیمی معدنی، تمام عناصر موجود در جهان را شامل می‌شود در نتیجه این علم از مرزهای شیمی آلی که به خصوصیات و ارتباط عناصری همچون کربن، نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و هالوژن‌ها می‌پردازد، فراتر می‌رود و تا مرزهای شیمی فیزیک که علم مربوط به مطالعه خصوصیات فیزیکی و رفتار کمی ماده است، ادامه می‌یابد. این شاخه علمی نه تنها با موادی که جزء محدوده شیمی آلی است سروکار دارد بلکه موادی چون گازهای تک اتمی، جامدات یونی، مواد حساس به رطوبت و حلال‌های قطبی و ناقطبی را نیز در بر می‌گیرد. اختلاف دیگر شیمی آلی و شیمی معدنی آن است که اتم کربن سازنده اسکلت مواد آلی اصولاً به بیش از چهار اتم متصل نمی‌شود در حالی که اکثر عناصر سازنده ترکیبات معدنی با بیش از این تعداد اتم پیوند می‌دهند. از سوی دیگر اعداد اکسایش مربوط به عناصر سازنده ترکیبات معدنی بسیار متنوع است. در واقع بیشترین مباحث علم شیمی را دانش اتم‌ها تشکیل می‌دهد و کلیه خواص مواد و ترکیبات، به ناچار ناشی از نوع اتم‌ها و روشی است که با توجه به آن اتم‌ها به یکدیگر می‌پیوندند و مولکول‌ها و یون‌ها را تشکیل می‌دهند. از طرف دیگر کلیه تغییرات شیمیایی متضمن بازیابی اتم‌ها است. با این حال شیمی معدنی تنها بخشی از علم شیمی است که با توجه به آن می‌توان به صورتی ویژه مغایرت‌های موجود در میان انواع اتم‌ها را بررسی نمود.

۱-۲- واکنش‌های کاتالیزوری

سرعت واکنش را به روش‌های مختلفی می‌توان افزایش داد. با افزودن دما، هم زدن شدید و بالاخره افزودن کاتالیزور و یا بیوکاتالیزور (آنزیم) می‌توان به این هدف دست یافت. بر طبق قانون وانتهوف^۱، به ازاء هر ۱۰ درجه افزایش دما، سرعت واکنش ۲ برابر می‌شود. افزودن دما، موجب افزایش جنبش مولکولی می‌شود و به دلیل این افزایش احتمال برخورد مولکول‌ها زیاد می‌شود. در نتیجه در یک زمان مشخص، مولکول‌های بیشتری در واحد زمان به محصول تبدیل می‌شوند و به همان نسبت سرعت

¹ Vanthoff

واکنش زیادتر می‌شود. لیکن در اغلب واکنش‌های بیوشیمیایی افزودن دما تا حد معینی مجاز است، زیرا در دماهای بالا، به خصوص اگر ماده مورد واکنش پروتئین باشد، تخریب می‌شود. هم زدن نیز اگرچه جنبش مولکول‌ها را افزایش نمی‌دهد، اما شانس برخورد آنها را زیاد می‌کند و از این طریق موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود. ولی هم زدن شدید نیز ممکن است خاصیت ماده مورد آزمایش را از بین ببرد. در حالیکه کاتالیزور یا آنزیم نه جنبش مولکولی را افزایش می‌دهد و نه شانس برخورد را بالا می‌برد، بلکه با کاهش انرژی فعال‌سازی سبب می‌شود مولکول‌ها با کمترین انرژی از سد این انرژی عبور کرده و به محصول تبدیل شوند. کاتالیزورها چه در کاربردهای صنعتی و چه در فرآیندهای بیولوژیکی اهمیت بسیاری دارند زیرا در واکنش‌های صنعتی لازم است که سرعت واکنش به طریقی افزایش داده شود تا تولید فرآورده‌های حاصل از آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد. به همین دلیل مناسب‌ترین راه این است که برای سرعت دادن به واکنش‌های شیمیایی از کاتالیزور استفاده گردد. آنزیم‌ها نیز مانند یک کاتالیزور در اعمال زیستی نقش بسیار اساسی و ماهرانه‌ای را ایفا می‌کنند؛ که این بیوکاتالیزورها را می‌توان به یک کلید تشبیه کرد که می‌تواند انواع قفل‌ها را با مکانیسم‌های مختلف باز کند. یعنی نقشی که آنزیم‌ها در اعمال زیستی و حیاتی ایفا می‌کنند بسیار مؤثرتر از کاتالیزورهایی است که ساخته‌ی دست بشر است. این ترکیبات فوق‌العاده پیچیده، فرایندهای حیاتی مانند هضم، دم و بازدم و سنتز یاخته‌ای را باعث می‌شوند. همچنین تعداد زیادی از واکنش‌های شیمیایی که در بدن صورت می‌گیرند و برای حیات ضروری هستند، می‌توانند به کمک آنزیم‌ها در دمای نسبتاً پایین بدن انجام شوند. اولین گزارش استفاده از کاتالیزور مربوط به کرشیف^۱ می‌باشد که با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور توانست نشاسته را به قند هیدرولیز کند [۱]. گفتنی است بیشترین بهره برداری از کاتالیزورها در طول جنگ جهانی بود. دهه ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰، دهه تولید کاتالیزورهای زیگلر-ناتا می‌باشد که به کمک آن ترکیبات بسیار مهم و استراتژیک ساخته شد.

¹ Kirshoff

۳-۱- پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها

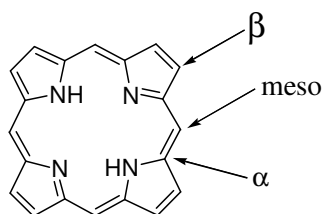
پورفیرین‌ها از مهم‌ترین ترکیبات شیمیایی هستند که برای فرایندهای حیاتی روی زمین ضروری هستند. مولکول‌های زیستی زیادی از واحدهای پورفیرینی تشکیل شده‌اند، مانند کلروفیل در کلروپلاست گیاهان در فرایند فتوسنتز، مولکول "هم"^۱ که جزئی از ملکول هموگلوبین است و در نقل و انتقال اکسیژن به بافت‌ها نقش اساسی دارد و به عنوان هسته مرکزی میوگلوبین که ذخیره سازی اکسیژن را بر عهده دارد [۴-۲]، به همین دلیل ساختارهای پورفیرینی به رنگدانه‌های زندگی معروفند [۵]. در طول سال‌ها تلاش‌های زیادی در جهت درک روابط ساختاری و عملکرد پورفیرین‌های طبیعی انجام شده است [۱۲-۶]. به همین دلیل انواع مختلفی از پورفیرین‌های سنتز شده و مشتقات فلزی آنها در طول سال‌ها برای مطالعه سیستم‌های طبیعی پورفیرینی به کار گرفته شده‌اند. تحقیقات برای ساخت داروهای ضدسرطان، کاتالیزورهای مفید، نیمه‌رساناها، ابررساناها و مواد الکترونیکی با خصوصیات ویژه، شیمی پورفیرین‌ها را به یک زمینه فعال تحقیقاتی برای شیمی‌دان‌ها، زیست‌شناس‌ها و فیزیک‌دان‌ها مبدل ساخته است. متالوپورفیرین‌ها به طور گسترده در زمینه کاتالیز کردن فرایندها و همچنین به عنوان مدل‌هایی از آنزیم‌ها نظیر کاتالاز، پروکسیداز، سیتوکروم P450، یا به عنوان عامل انتقال الکترون غشایی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۵-۱۳]. آنها همچنین به عنوان عوامل بهبود طیف NMR^۲ [۱۶]، مواد فعال نوری غیر خطی^۳ [۱۷] و قابلیت پیوند شدن به DNA [۱۸] نیز به کار گرفته می‌شوند. استفاده از ایزوتوپ اتم‌های رادیواکتیو به صورت کی‌لیت، در درمان و تشخیص بیماری‌ها بسیار مورد توجه هستند. در این زمینه پورفیرین‌ها به خاطر ثابت پایداری بالایی که با بسیاری از یون‌های فلزی دارند، ترکیبات مناسبی به شمار می‌روند [۱۹].

پورفیرین دارای چهار حلقه پیرولی است که توسط پل‌های متین به یکدیگر متصل شده‌اند (شکل ۱-۱). وجود هشت موقعیت استخلاف در کربن β و چهار موقعیت استخلاف در کربن مزو باعث تولید گستره وسیعی از پورفیرین‌های متنوع می‌شود.

¹ Heme

² NMR Image Enhancement Agent

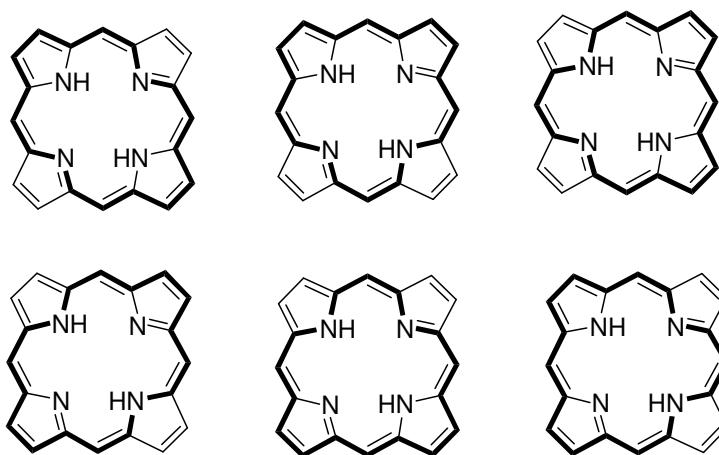
³ Nonlinear Optical Materials



شکل ۱-۱- ساختار پورفیرین

پورفیرین‌ها مسطح و آروماتیک هستند که در آنها ۲۲ الکترون π غیر مستقر وجود دارد [۲۰]. این

سیستم به گونه‌ای است که در هر لحظه ۱۸ الکترون در سیستم π شرکت می‌کنند شکل (۱-۲).



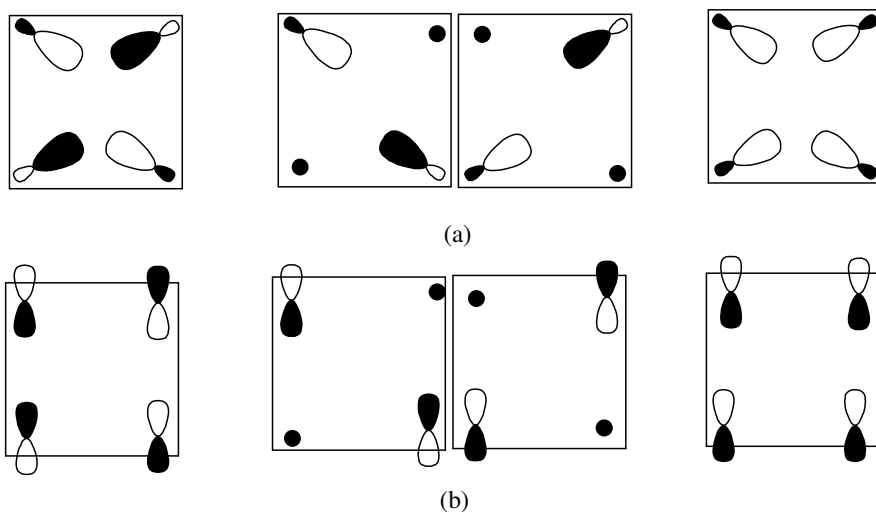
شکل ۲-۱- ساختارهای ممکن ۱۸ الکترون π که خاصیت آروماتیکی سیستم‌های پورفیرینی را نشان می‌دهد.

حلقه پورفیرین دارای یک مکان خالی در مرکز خود می‌باشد که عموماً توسط فلز پر می‌شود. پروتون‌های NH داخل حلقه خاصیت اسیدی دارند و بنابراین می‌تواند پروتون از دست داده و یون پورفیریناتو را تولید کند. این دی‌انیون به همراه سیستم π فعال و دارا بودن یک مکان خالی در مرکز خود نسبت به یون‌های فلزات بسیار فعال می‌باشد. بنابراین مشتقات پورفیرین تقریباً با تمام فلزات و شبه‌فلزات تشکیل کمپلکس می‌دهد. عامل مهم برای تشکیل متالوپورفیرین‌ها، تناسب اندازه حلقه با قطر کاتیون‌های فلزی است [۲۱]. بر این اساس کمپلکس‌های پایدار به طور معمول زمانی تشکیل

می‌شوند که این دو اندازه با هم هماهنگ باشند. زمانی که اندازه کاتیون خیلی بزرگ یا خیلی کوچک باشد، ناپایداری افزایش خواهد یافت. دی‌انیون پورفیریناتو به عنوان یک لیگاند چهاردندانه عمل می‌کند، بنابراین کمترین عدد کئوردیناسیون یون فلزی در یک متالوپورفیرین چهار خواهد بود [۲۲]. هنگامی که یون فلزی دوظرفیتی باشد یک کمپلکس طبیعی ایجاد خواهد شد، در حالی که یک کاتیون با ظرفیت بالاتر کمی بالاتر از صفحه پورفیرین قرار می‌گیرد که در این صورت در مورد اول شکل کمپلکس، مسطح مربعی و در مورد دوم، هرم مربعی خواهد بود. عدد کئوردیناسیون بیشتر از چهار نیز امکان پذیر است، که دو لیگاند در دو طرف مقابل صفحه پورفیریناتو قرار گرفته و شکل آن به صورت اکتاهدرال^۱ (O_h) یا تتراگونال^۲ (D_{4h}) خواهد بود [۲۲]. پیوند فلز- لیگاند در متالوپورفیرین‌ها دارای دو جنبه π و σ است: کئوردینه شدن نیتروژن‌ها به فلز M از طریق جفت الکترون‌های خود و ایجاد پیوند σ و برهم‌کنش اوربیتال‌های $P\pi$ یا $d\pi$ فلز با اوربیتال‌های π پورفیرین که پیوندهای π را ایجاد می‌کند [۲۳] (شکل ۱-۳). در سیستم σ ، پورفیرین به صورت مشخص به عنوان دهنده به یون فلز عمل می‌کند در حالی که در سیستم π ، پورفیرین دارای اوربیتال‌هایی است که می‌توانند هم به عنوان π -دهنده و هم π -پذیرنده عمل کنند. بسیاری از خصوصیات مولکول‌های پورفیرین می‌تواند به سیستم π غیر مستقر آن نسبت داده شود.

¹ Octahedral

² Tetragonal

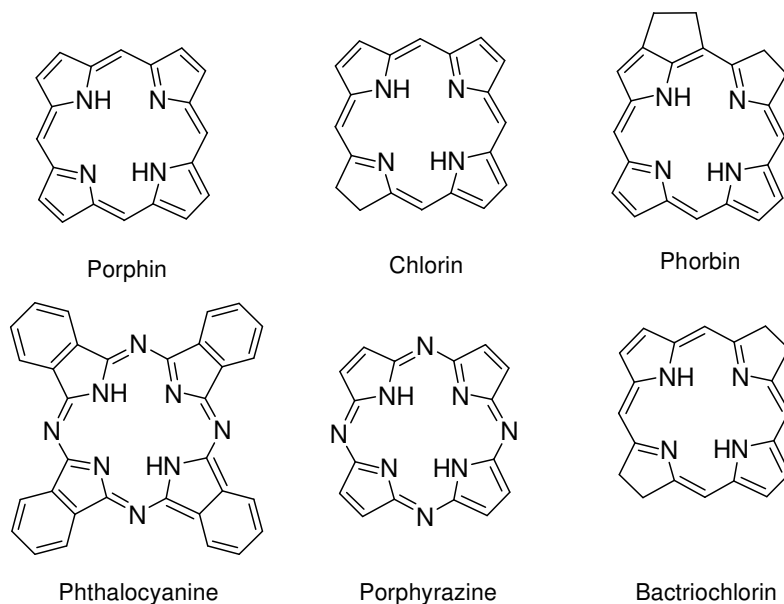


شکل ۱-۳- هماهنگی تقارنی اوربیتال‌های لیگاند پورفیرین در پیوند با اوربیتال‌های فلز: (a) مناسب برای برهمکنش σ و (b) مناسب برای برهمکنش π

در مطالعه پورفیرین‌ها عوامل زیر بسیار مهم هستند:

- ۱- ماهیت استخلاف پورفیرین می‌تواند سطوح انرژی الکترونی پورفیرین‌ها و مشتقات فلزی آنها را تحت تاثیر قرار دهد.
- ۲- ماهیت یون فلز مرکزی نیز می‌تواند روی خصوصیات الکترونی پورفیرین‌ها مؤثر باشد.
- ۳- به طور معمول یک تغییر ترمودینامیکی برای کمپلکس‌های مسطح مربعی هنگامی که یک لیگاند محوری به آن افزوده می‌شود، وجود دارد. بیشتر کمپلکس‌های پورفیرین با فلز دو ظرفیتی تمایل دارند که شکل اکتاهدرال داشته باشند. این تغییر ساختار به طور حتم روی سطوح الکترونی فلز و انرژی اوربیتال‌های پورفیریناتو مؤثر خواهد بود.
- ۴- در بیشتر سیستم‌های زیستی مولکول‌های پورفیرین توسط زنجیره‌های پروتئینی پوشانده می‌شود. این تجمع فضایی موجب نامتعادل شدن سیستم π متالوپورفیرین‌ها خواهد شد که باعث کاهش هم-پوشانی اوربیتال‌های π پورفیرین با اوربیتال‌های متناظر فلز خواهد شد. تصور می‌شود در نتیجه این عمل است که پورفیرین‌ها برای رهایی از این فشار و پیچش، به عنوان کاتالیزورهای زیستی عمل می‌-

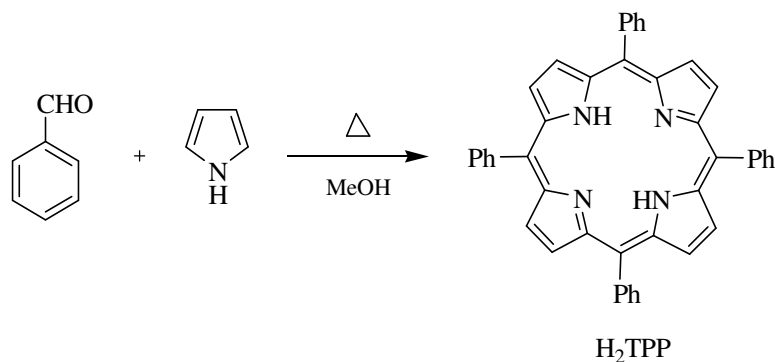
کنند. برخی از سیستم‌های فعال زیستی ساختارهایی شبیه ساختار پورفیرین دارند که در شکل (۴-۱) نمایش داده شده‌اند.



شکل ۴-۱- چند ساختار پورفیرینی طبیعی

۱-۳-۱- تاریخچه پورفیرین‌ها

شیمی پورفیرین‌های دارای استخلاف مزو با پژوهش‌های پاول روتموند^۱ در ۱۹۳۵ آغاز شد [۲۴]. روتموند سنتز مزو-تترافنیل پورفیرین (H_2TPP) را با استفاده از تراکم بنزالدهید و پیرول در حلال متانول، در دماهای مختلف انجام داد (شکل ۵-۱).



شکل ۵-۱- روش روتموند برای سنتز پورفیرین‌های دارای استخلاف مزو