

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری  
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه  
گاوزنگ - زنجان



# عامل دار کردن منرو-تترافنیل پورفیرین و کاربرد آن در اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی در حضور متالوپورفیرین ها

پایان نامه کارشناسی ارشد  
فاطمه حیدری زادی

استاد راهنما: دکتر سعید زکوی

اسفند ۱۳۸۸

## چکیده

در این تحقیق مزو-تتراکیس (۲- نیتروفنیل) پورفیرین ( $H_2T(2-NO_2P)P$ )، مزو-تتراکیس (۴- نیتروفنیل) پورفیرین ( $H_2T(4-NO_2P)P$ )، مزو-تتراکیس (۴- متوکسی فنیل) پورفیرین  $H_2T(4-OCH_3P)P$  و مزو-تتراکیس (۴- تیوآنیسول) پورفیرین  $H_2T(4-SCH_3P)P$  تهیه شده است.  $\beta$ -تتراپرمو-مزو-تتراکیس (۴- تیوآنیسول) پورفیرین  $H_2T(4-SCH_3P)PBr_4$  نیز با برم دار کردن مزو-تتراکیس (۴- تیوآنیسول) پورفیرین سنتز و شناسایی شده است. کمپلکس‌های فلزی این پورفیرین‌ها با استفاده از  $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$  تهیه شد و سپس در واکنش اکسایش کاتالیزوری آلکن‌های مختلف در حضور اکسندۀ تترا- $n$ -بوتیل آمونیوم پریدات و ایمیدازول (به عنوان باز محوری) در حلال دی‌کلرومتان و دمای اتاق مورد استفاده قرار گرفت. برای بررسی نوع این پورفیرین‌ها از جهت قرارگیری در دسته پورفیرین‌های غنی از الکترون و یا دارای کمبود الکترون، از جابجایی نوارهای سورت و  $Q(0,0)$  این پورفیرین‌ها در هنگام پروتون‌دار شدن با تری‌فلوئورواستیک اسید استفاده شد. روند افزایش فقر الکترونی در این پورفیرین‌ها به ترتیب  $H_2T(2-) > H_2T(4-NO_2P)P > H_2T(4-OCH_3P)P > H_2T(4-SCH_3P)P > H_2T(4-SCH_3P)PBr_4 > NO_2P)P$  می‌باشد. جابجایی قرمز بزرگ در نوار سورت مزو-تتراکیس (۴- نیتروفنیل) پورفیرین را می‌توان به همپوشانی مناسب اوربیتال‌های LUMO گروه‌های پارا- نیتروفنیل موقعیت‌های مزو با اوربیتال  $e_g$  هسته پورفیرین و در نتیجه پایداری این اوربیتال نسبت داد. به منظور تشخیص نوع گونه اکسندۀ فعال در واکنش اکسایش، از واکنش رقابتی آلکن‌های سیس- و ترانس- استیلبن و بررسی نسبت محصول سیس- به ترانس- استیلبن اکسید استفاده شد. بررسی این نسبت برای همه متالوپورفیرین‌های مورد استفاده وجود همزمان هر دو نوع اکسندۀ فعال (گونه شش کوئوردینانسی و گونه منگنز-اکسو) را در چرخه کاتالیزوری نشان می‌دهد، بجز مزو-تتراکیس (۴- نیتروفنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات که نسبت کم سیس- به ترانس- استیلبن اکسید ( $1/4$ ) در مورد آن وجود یک گونه منگنز-اکسو را به عنوان گونه اکسندۀ فعال نشان می‌دهد. این نسبت در مورد  $MnT(2-NO_2P)P(OAc)$  و  $MnT(4-SCH_3P)PBr_4$  می‌تواند به ترتیب تحت تأثیر اثرات فضایی ناشی از استخلاف‌های اورتو- نیتروفنیل و برم قرار گیرد. نتایج نشان می‌دهد که در واکنش‌های اکسایش آلکن‌ها، فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرین‌های غنی از الکترون با متالوپورفیرین‌های دارای کمبود الکترون قابل مقایسه می‌باشد و از طرف دیگر این مطالعه نشان می‌دهد که بین فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرین‌های مختلف و میزان فقر الکترونی هسته پورفیرین آنها ارتباط مستقیمی وجود ندارد.

## فهرست

### مقدمه

- ۱-۱ پورفیرین‌ها
- ۱-۱-۱ ساختار مولکولی پورفیرین‌ها
- ۲-۱-۱ نامگذاری موقعیت‌های مختلف پورفیرین
- ۳-۱-۱ پورفیرین‌های طبیعی
- ۲-۱ تغییر شکل پورفیرین‌ها از حالت مسطح
- ۱-۲-۱ صورت‌بندی زینی شکل
- ۲-۲-۱ صورت‌بندی چین‌چینی
- ۳-۲-۱ صورت‌بندی موجی شکل
- ۴-۲-۱ صورت‌بندی گنبدی شکل
- ۵-۲-۱ عواملی که سبب غیرمسطح شدن پورفیرین می‌شود
- ۱-۵-۲-۱ تأثیر استخلاف‌های جانبی
- ۲-۵-۲-۱ تأثیر استخلاف‌دار شدن نیتروژن‌های مرکزی پورفیرین
- ۳-۱ سنتز پورفیرین‌ها
- ۱-۳-۱ انتخاب تقارن
- ۲-۳-۱ مزو-تتراآریل پورفیرین‌ها
- ۳-۳-۱ سنتز [۲+۲] پورفیرین
- ۴-۱ اهمیت زیستی پورفیرین‌ها
- ۱-۴-۱ سیتوکروم‌ها
- ۲-۴-۱ سیتوکروم‌های P-450
- ۳-۴-۱ چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-450
- ۴-۴-۱ واکنش‌های کاتالیز شده توسط سیتوکروم‌های P-450
- ۵-۱ متالوپورفیرین‌ها
- ۱-۵-۱ اهمیت زیستی متالوپورفیرین‌ها
- ۲-۵-۱ سنتز متالوپورفیرین‌ها
- ۳-۵-۱ متالوپورفیرین‌ها به عنوان مدل‌هایی برای سیتوکروم P-450
- ۴-۵-۱ عوامل مؤثر بر فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرین‌ها
- ۶-۱  $\beta$ -برموپورفیرین‌ها
- ۱-۶-۱ خواص  $\beta$ -برموپورفیرین‌ها
- ۲-۶-۱ سنتز  $\beta$ -برموپورفیرین‌ها با استفاده از N-برموسوکسینیمید (NBS)
- ۷-۱ بررسی خصوصیات طیفی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها

۲۶	۱-۷-۱ طیف UV-vis پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها
۲۹	۲-۷-۱ توجه نظری طیف UV-vis پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها
۳۳	۳-۷-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌ها
۳۵	۴-۷-۱ طیف IR پورفیرین‌ها
۳۶	۸-۱ اهداف تحقیق
	بخش تجربی
۳۷	۱-۲ مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده
۳۷	۱-۱-۲ مواد شیمیایی لازم
۳۸	۲-۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده برای آنالیز و توزین
۳۸	۲-۲ روش‌های تهیه و خالص‌سازی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
	۱-۲-۲ روش تهیه مزو-تتراکیس (۲- نیتروفنیل) پورفیرین ( $\text{H}_2\text{T}(2\text{-NO}_2\text{P})\text{P}$ )،
۳۸	مزو-تتراکیس (۴- متوکسی فنیل) پورفیرین ( $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}$ ) و
	مزو-تتراکیس (۴- تیوآنیسول) پورفیرین ( $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OSH}_3\text{P})\text{P}$ )
۴۷	۲-۲-۲ روش تهیه مزو-تتراکیس (۴- نیتروفنیل) پورفیرین $\text{H}_2\text{T}(4\text{-NO}_2\text{P})\text{P}$
۵۱	۳-۲-۲ سنتز ترا برمو- مزو-تتراکیس (۴- تیوآنیسول) پورفیرین ( $\text{H}_2\text{T}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{PBr}_4$ ) و خالص‌سازی آن
۵۴	۴-۲-۲ روش تهیه دی کاتیون پورفیرین‌ها
۶۲	۵-۲-۲ فلزدار کردن پورفیرین‌ها توسط منگنز و خالص‌سازی آن‌ها
۶۶	۳-۲ تهیه ترا-n-بوتیل آمونیوم پریدات (TBAP)
۶۷	۴-۲ روش کلی اکسایش آلکن‌ها
۶۷	۱-۴-۲ روش آنالیز محصولات اکسایش آلکن‌های سیس- و ترانس- استیلین
۶۷	۲-۴-۲ واکنش‌های رقابتی سیس- و ترانس- استیلین
۶۸	۵-۲ شرایط بهینه دستگاه کروماتوگراف گازی
	بحث و نتیجه‌گیری
۶۹	۱-۳ بررسی کلی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
۷۲	۲-۳ بررسی خصوصیات طیفی پورفیرین‌های مورد استفاده
۷۲	۱-۲-۳ طیف UV-vis پورفیرین‌ها و دی کاتیون آنها
۷۹	۲-۲-۳ بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌ها و دی کاتیون‌های آن‌ها
۷۹	۱-۲-۲-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌ها
۸۱	۲-۲-۲-۳ بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ دی کاتیون پورفیرین‌ها
۸۲	۳-۲-۳ بررسی طیف IR پورفیرین‌ها
۸۳	۳-۳ بررسی واکنش‌های اکسایش

۹۹	۴-۳ اکسایش رقابتی آلکن‌های سیس- و ترانس- استیلبن
۱۰۲	۵-۳ پایداری کاتالیزور در مقابل اکسایش
۱۰۸	۳-۵-۱ بررسی پایداری متالوپورفیرین‌ها در غیاب آلکن
۱۰۸	۳-۵-۲ بررسی پایداری متالوپورفیرین‌ها در حضور آلکن
۱۰۹	۳-۶ مکانیسم واکنش اکسایش آلکن با TBAP در حضور متالوپورفیرین‌ها
۱۱۱	مراجع

## فهرست شکل‌ها

۲	شکل ۱-۱ ساختار پورفین
۲	شکل ۲-۱ الگوی رزونانسی پیوند $\pi$ در هسته مولکول پورفیرین
۳	شکل ۳-۱ ساختار پورفیرین و موقعیت‌های مختلف آن
۳	شکل ۴-۱ روش شماره‌گذاری آیوپاک و شماره‌گذاری شاخه جانبی
۴	شکل ۵-۱ واکنش فلزدار کردن هسته پورفیرین
۵	شکل ۶-۱ ساختار کورین (الف) و کلرین (ب)
۶	شکل ۷-۱ ساختار کوآنزیم B <sub>12</sub>
۷	شکل ۸-۱ ساختار کلروفیل
۷	شکل ۹-۱ ساختار کمپلکس Fe(III) در پروتوپورفیرین IX
۹	شکل ۱۰-۱ صورت‌بندی زینی شکل پورفیرین‌ها
۹	شکل ۱۱-۱ ساختار سه‌بعدی صورت‌بندی زینی شکل پورفیرین‌ها
۱۰	شکل ۱۲-۱ صورت‌بندی چین‌چینی پورفیرین‌ها
۱۰	شکل ۱۳-۱ ساختار سه‌بعدی صورت‌بندی چین‌چینی پورفیرین‌ها
۱۱	شکل ۱۴-۱ صورت‌بندی موجی شکل پورفیرین‌ها
۱۲	شکل ۱۵-۱ صورت‌بندی گنبدی شکل پورفیرین‌ها
۱۳	شکل ۱۶-۱ برهم‌کنش‌های فضایی بین استخلاف‌های موقعیت مزو و کربن‌های $\beta$
۱۳	شکل ۱۷-۱ برهم‌کنش‌های فضایی بین استخلاف‌های موقعیت‌های مزو و $\beta$
۱۴	شکل ۱۸-۱ واکنش پروتون‌دار شدن هسته پورفیرین
۱۵	شکل ۱۹-۱ ساختار پورفیرین‌های استخلاف‌دار شده در موقعیت‌های $\beta$ و مزو
۱۶	شکل ۲۰-۱ شمایی از سنتز H <sub>2</sub> TPP به روش آدلر
۱۷	شکل ۲۱-۱ شمایی از سنتز H <sub>2</sub> TPP به روش لیندسی
۱۷	شکل ۲۲-۱ اکسند ۲،۳-دی‌کلرو-۵،۶-دی‌سیانوبنزوکینون (DDQ)
۱۸	شکل ۲۳-۱ سنتز [۲+۲] پورفیرین به روش مک‌دونالد
۲۱	شکل ۲۴-۱ چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-450
۲۲	شکل ۲۵-۱ بعضی از واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله سیتوکروم‌های P-450

- شکل ۱-۲۶ متالوپورفیرین ۲۳
- شکل ۱-۲۷ طیف جذب الکترونی پورفیرین‌ها ۲۷
- شکل ۱-۲۸ انواع طیف جذبی الکترونی پورفیرین‌ها: (الف) اتی‌یو، (ب) رودو و (ج) فیلو ۲۸
- شکل ۱-۲۹ طیف UV-vis مزو-تترامتیل پورفیرین (۱) و مزو-تترافنیل پورفیرین (۲) در کلروفرم ۲۹
- شکل ۱-۳۰ اسکلت پورفیرین ۳۰
- شکل ۱-۳۱ ترازهای ساده شده انرژی مولکول پورفیرین ۳۱
- شکل ۱-۳۲ توزیع دانسیته الکترونی در اوربیتال  $a_{2u}$  ۳۱
- شکل ۱-۳۳ توزیع دانسیته الکترونی در اوربیتال  $a_{1u}$  ۳۲
- شکل ۱-۳۴ طیف جذب الکترونی مزو-تترافنیل پورفیرینا تومنگنز (II) استات ۳۳
- شکل ۱-۳۵ جریان‌های  $\pi$  الکترون حلقه در مولکول پورفیرین (الف) جریان ماکروسیکل (ب) جریان موضعی ۳۴
- شکل ۱-۲ UV-vis (الف) محلول  $H_2T(2-NO_2P)P$  در دی‌کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن ۳۹
- شکل ۲-۲ UV-vis (الف) محلول  $H_2T(4-OCH_3P)P$  در دی‌کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن ۴۰
- شکل ۲-۳ UV-vis (الف) محلول  $H_2T(4-SCH_3P)P$  در دی‌کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن ۴۰
- شکل ۲-۴ طیف  $^1H$  NMR ترکیب  $H_2T(2-NO_2P)P$  در DMSO ۴۱
- شکل ۲-۵ طیف  $^1H$  NMR ترکیب  $H_2T(4-SCH_3P)P$  در  $CDCl_3$  ۴۲
- شکل ۲-۶ طیف  $^1H$  NMR ترکیب  $H_2T(4-OCH_3P)P$  در  $CDCl_3$  ۴۳
- شکل ۲-۷ طیف IR ترکیب  $H_2T(2-NO_2P)P$  (قرص KBr) ۴۴
- شکل ۲-۸ طیف IR ترکیب  $H_2T(4-OCH_3P)P$  (قرص KBr) ۴۵
- شکل ۲-۹ طیف IR ترکیب  $H_2T(4-SCH_3P)P$  (قرص KBr) ۴۶
- شکل ۲-۱۰ UV-vis (الف) محلول  $H_2T(4-NO_2P)P$  در دی‌کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن ۴۸
- شکل ۲-۱۱ طیف  $^1H$  NMR ترکیب  $H_2T(4-NO_2P)P$  در  $CDCl_3$  ۴۹
- شکل ۲-۱۲ طیف IR ترکیب  $H_2T(4-NO_2P)P$  (قرص KBr) ۵۰
- شکل ۲-۱۳ طیف UV-vis محلول  $H_2T(4-SCH_3P)PBr_4$  در دی‌کلرومتان ۵۱
- شکل ۲-۱۴ طیف  $^1H$  NMR ترکیب  $H_2T(4-SCH_3P)PBr_4$  ۵۲
- شکل ۲-۱۵ طیف IR ترکیب  $H_2T(4-SCH_3P)PBr_4$  (قرص KBr) ۵۳
- شکل ۲-۱۶ طیف UV-vis محلول  $H_4T(4-SCH_3P)P(CF_3COO)_2$  در دی‌کلرومتان ۵۴
- شکل ۲-۱۷ طیف UV-vis محلول  $H_4T(4-OCH_3P)P(CF_3COO)_2$  در دی‌کلرومتان ۵۵

- ۵۵ شکل ۱۸-۲ UV-vis طیف (الف) محلول  $\text{H}_4\text{T}(4\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  در دی کلرومتان و (ب) ناحیه Q برای محلول غلیظ آن
- ۵۶ شکل ۱۹-۲ UV-vis طیف (الف) محلول  $\text{H}_4\text{T}(2\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{CF}_3\text{COO})_2$  در دی کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن
- ۵۶ شکل ۲۰-۲ UV-vis طیف محلول  $\text{H}_4\text{T}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{PBr}_4(\text{CF}_3\text{COO})_2$  در دی کلرومتان
- ۵۷ شکل ۲۱-۲ طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب  $\text{H}_4\text{T}(2\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{CF}_3\text{COOH})$
- ۵۸ شکل ۲۲-۲ طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب  $\text{H}_4\text{T}(4\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{CF}_3\text{COOH})$
- ۵۹ شکل ۲۳-۲ طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب  $\text{H}_4\text{T}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{CF}_3\text{COOH})$
- ۶۰ شکل ۲۴-۲ طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب  $\text{H}_4\text{T}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{P}(\text{CF}_3\text{COOH})$
- ۶۱ شکل ۲۵-۲ طیف  $^1\text{H NMR}$  دی کاتیون  $\text{H}_4\text{T}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{PBr}_4(\text{CF}_3\text{COOH})$
- ۶۳ شکل ۲۶-۲ UV-vis طیف (الف) محلول  $\text{MnT}(2\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در دی کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن
- ۶۳ شکل ۲۷-۲ UV-vis طیف (الف) محلول  $\text{MnT}(4\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در دی کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن
- ۶۴ شکل ۲۸-۲ UV-vis طیف (الف) محلول  $\text{MnT}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در دی کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن
- ۶۴ شکل ۲۹-۲ UV-vis طیف (الف) محلول  $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در دی کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن
- ۶۵ شکل ۳۰-۲ UV-vis طیف (الف) محلول  $\text{MnT}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{PBr}_4(\text{OAc})$  در دی کلرومتان و (ب) ناحیه نوارهای Q برای محلول غلیظ آن
- ۶۹ شکل ۱-۳ تتراآریل پورفیرین‌های مورد استفاده در این تحقیق
- ۷۱ شکل ۲-۳ اوربیتال‌های مولکولی گروه نیترو
- ۷۱ شکل ۳-۳ محل قرارگیری دانسیته بار مثبت در موقعیت‌های اورتو و پارا نسبت به گروه نیترو
- ۷۷ شکل ۴-۳ ترازهای ساده شده انرژی مولکول پورفیرین و جهش‌های منجر به نوارهای سورت و  $\text{Q}(0,0)$
- ۷۸ شکل ۵-۳ مدل چهار اوربیتالی گوترمن
- ۷۹ شکل ۶-۳ شکل پیشنهادی جهت نشان دادن تاثیر گروه‌های برم بر توزیع دانسیته الکترونی در موقعیت های  $\alpha$  و  $\beta$  پیرولی در اوربیتال  $a_{1u}$
- ۷۹ شکل ۷-۳ اثر الکترون کشندگی گروه‌های برم در شرکت گروه‌های آریل در رزونانس با حلقه پورفیرین و ناپایدار شدن اوربیتال‌های  $a_{1u}$ ،  $a_{2u}$  و  $e_g$
- ۱۰۰ شکل ۸-۳ نمایش ازدحام فضایی در اطراف گونه شش کوئوردینانسی در  $\text{M}(2\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{IO}_4)(\text{ImH})$  به عنوان یک گونه اکسند فعال
- ۱۰۳ شکل ۹-۳ طیف الکترونی محلول  $\text{MnT}(2\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{OAc})$  در دی کلرومتان (الف) در حضور

	اکسنده و در غیاب آلکن (ب) در حضور اکسنده و آلکن
۱۰۴	شکل ۳-۱۰ طیف الکترونی محلول $\text{MnT}(4\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ در دی کلرومتان (الف) در حضور اکسنده و در غیاب آلکن (ب) در حضور اکسنده و آلکن
۱۰۵	شکل ۳-۱۱ طیف الکترونی محلول $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ در دی کلرومتان (الف) در حضور اکسنده و در غیاب آلکن (ب) در حضور اکسنده و آلکن
۱۰۶	شکل ۳-۱۲ طیف الکترونی محلول $\text{MnT}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ در دی کلرومتان (الف) در حضور اکسنده و در غیاب آلکن (ب) در حضور اکسنده و آلکن
۱۰۷	شکل ۳-۱۳ طیف الکترونی محلول $\text{MnT}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{PBr}_4(\text{OAc})$ در دی کلرومتان (الف) در حضور اکسنده و در غیاب آلکن (ب) در حضور اکسنده و آلکن
۱۱۰	شکل ۳-۱۴ مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها با اکسنده TBAP در حضور متالوپورفیرین‌ها و ایمیدازول (ImH)
	<b>فهرست جدول‌ها</b>
۶۲	جدول ۲-۱ داده‌های طیف الکترونی UV-vis متالوپورفیرین‌های مورد استفاده در حلال دی کلرومتان
۶۸	جدول ۲-۲ شرایط بهینه دستگاه کروماتوگراف گازی
۷۴	جدول ۳-۱ داده‌های طیف UV-vis ( $\lambda / \text{nm}$ ) برای آریل پورفیرین‌های مختلف و دی کاتیون آنها (با TFA) در دی کلرومتان
۷۵	جدول ۳-۱ داده‌های طیف UV-vis ( $\lambda / \text{nm}$ ) برای آریل پورفیرین‌های مختلف و دی کاتیون آنها (با TFA) در دی کلرومتان
۸۰	جدول ۳-۳ داده‌های $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌های مورد استفاده و دی کاتیون‌های آن‌ها با TFA در حلال $\text{CDCl}_3$
۸۳	جدول ۳-۴ موقعیت نوار NH در طیف IR پورفیرین‌های مورد استفاده
۸۶	جدول ۳-۵ نتایج اکسایش آلکن‌ها با TBAP در حضور کاتالیزور $\text{MnT}(2\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ در حلال دی کلرومتان
۸۷	جدول ۳-۶ نتایج اکسایش آلکن‌ها با TBAP در حضور کاتالیزور $\text{MnT}(4\text{-NO}_2\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ در حلال دی کلرومتان
۸۸	جدول ۳-۷ نتایج اکسایش آلکن‌ها با TBAP در حضور کاتالیزور $\text{MnT}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ در حلال دی کلرومتان
۸۹	جدول ۳-۸ نتایج اکسایش آلکن‌ها با TBAP در حضور کاتالیزور $\text{MnT}(4\text{-OCH}_3\text{P})\text{P}(\text{OAc})$ در حلال دی کلرومتان
۹۰	جدول ۳-۹ نتایج اکسایش آلکن‌ها با TBAP در حضور کاتالیزور $\text{MnBr}_4\text{T}(4\text{-SCH}_3\text{P})\text{PBr}_4(\text{OAc})$ در حلال دی کلرومتان



- ۹۱ جدول ۳-۱۰ داده‌های اکسایشی استیرن با متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
- ۹۲ جدول ۳-۱۱ داده‌های اکسایشی  $\alpha$ -متیل استیرن با متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
- ۹۳ جدول ۳-۱۲ داده‌های اکسایشی سیکلو‌هگزن با متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
- ۹۴ جدول ۳-۱۳ داده‌های اکسایشی ۱-هگزن با متالوپورفیرین‌های مختلف
- ۹۵ جدول ۳-۱۴ داده‌های اکسایشی ایندن با متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
- ۹۶ جدول ۳-۱۵ داده‌های اکسایشی ۳-کلرو-۲-متیل-۱-پروپن با متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
- ۹۷ جدول ۳-۱۶ داده‌های اکسایشی ترانس-استیلبن با متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
- ۹۸ جدول ۳-۱۷ داده‌های اکسایشی سیس-استیلبن با متالوپورفیرین‌های مورد استفاده
- ۹۹ جدول ۳-۱۸ نتایج به دست آمده از اکسایش رقابتی سیس- و ترانس-استیلبن با اکسنده TBAP با متالوپورفیرین‌های مختلف
- ۱۰۱ جدول ۳-۱۹ نتایج اکسایش سیس-استیلبن با اکسنده TBAP در حضور متالوپورفیرین‌های مختلف و میزان نوآرایی در محصول

# فصل اول

## مقدمه

### ۱-۱ پورفیرین‌ها

پورفیرین‌ها دسته‌ای از ترکیبات آلی هتروسیکل هستند که نمونه‌های زیستی مهمی مانند کلروفیل-ها، هم‌ها و ... را شامل می‌شوند. به منظور آشکار شدن نقش مکانیسمی آنها در سیستم‌های طبیعی، شماری از مشتقات پورفیرین سنتز شده‌اند و به عنوان مدل‌هایی برای عملکردهای حیاتی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. کمپلکس‌های فلزی این ترکیبات با توجه به ساختار شیمیایی و نوع فلز به کار رفته در آنها می‌توانند اعمال متفاوتی مانند نقل و انتقال گازهای تنفسی، انتقال الکترون، کاتالیز کردن واکنش‌های اکسایش، و ... را انجام دهند.

### ۱-۱-۱ ساختار مولکولی پورفیرین‌ها

جزئیات ساختاری پورفیرین‌ها با استفاده از روش پراش اشعه ایکس<sup>۱</sup> تعیین شده است [۱]. ساختار مولکولی پورفیرین ابتدا در سال ۱۹۱۲ توسط کاستر<sup>۲</sup> پیشنهاد شد [۲] و سپس با سنتز کامل پروتوهم<sup>۳</sup> در سال ۱۹۲۹ توسط فیشر<sup>۴</sup>، این ساختار مولکولی برای پورفیرین ثابت شد [۳]. پورفیرین یک ترکیب ماکروسیکل متشکل از چهار واحد پیرولی است که به وسیله پل‌های متین به هم متصل شده‌اند [۴]. اسکلت ساختاری پورفین<sup>۵</sup>، منشاء سایر مشتقات پورفیرین، در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

---

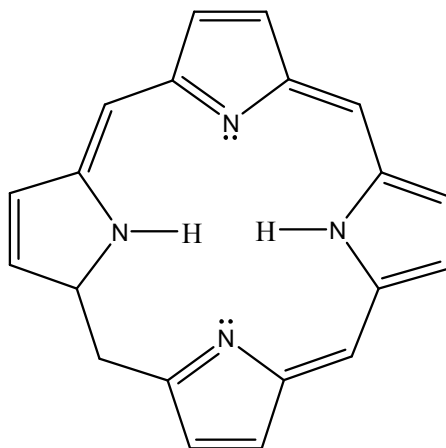
<sup>1</sup> X- ray diffraction

<sup>2</sup> Kuster

<sup>3</sup> protoheme

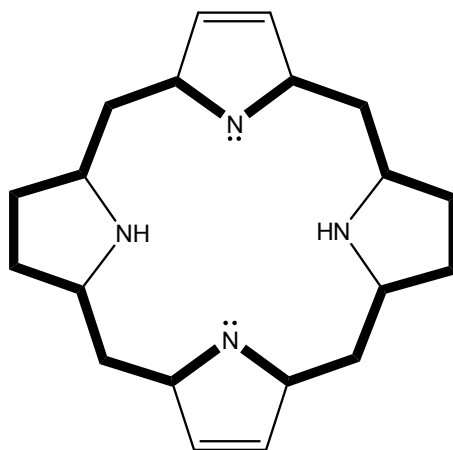
<sup>4</sup> Fisher

<sup>5</sup> porphine



شکل ۱-۱ ساختار پورفین

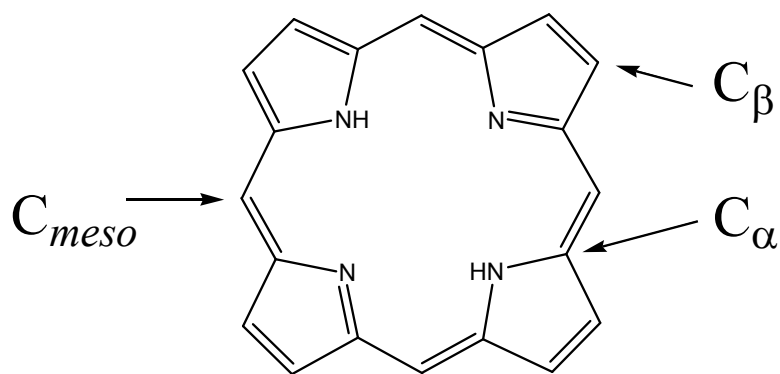
پورفیرین‌ها دارای ۲۲ الکترون  $\pi$  هستند که ۱۸ الکترون آن در یک سیستم  $\pi$  مزدوج و غیرمستقر شرکت می‌کند. آروماتیک بودن حلقه و وجود انرژی رزونانس زیاد ناشی از نامستقر بودن الکترون-های  $\pi$  سبب پایداری پورفیرین‌ها می‌شود [۵]. در شکل ۱-۲ الگوی پیوندی سیستم مولکول پورفیرین نشان داده شده است. خطوط پررنگ نشان دهنده عدم استقرار سیستم  $\pi$  ۱۸ الکترونی می‌باشد.



شکل ۱-۲ الگوی رزونانسی پیوند  $\pi$  در هسته مولکول پورفیرین

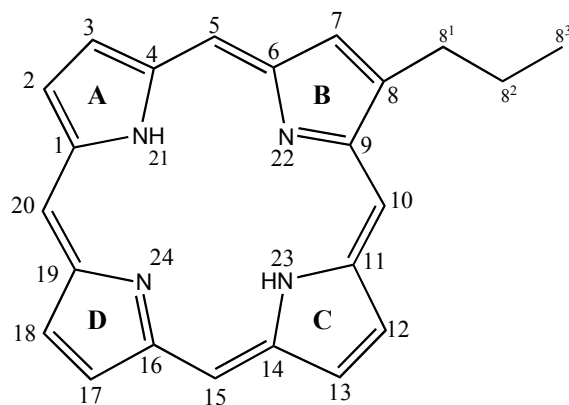
### ۱-۱-۲ نامگذاری موقعیت‌های مختلف پورفیرین

شکل ۱-۳ ساختار پورفیرین و موقعیت‌های مختلف آن را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱ ساختار پورفیرین و موقعیت‌های مختلف آن

برای نامگذاری پورفیرین به روش آیوپاک، تمام اتم‌ها شماره‌گذاری می‌شوند. در این روش تمام ۲۰ کربن پورفیرین با شروع از کربن  $\alpha$  حلقه پیرولی A به سمت کربن‌های  $\beta$  همان حلقه پیرولی و ادامه آن تا کربن مزوی  $\delta$ ، به آنها شماره‌های ۱ تا ۲۰ تعلق می‌گیرد. به نیتروژن‌های A تا D به ترتیب شماره‌های ۲۱ تا ۲۴ داده می‌شود. مطابق شکل ۴-۱ اگر بر روی پورفین زنجیر جانبی وجود داشته باشد، آن زنجیر نیز شماره‌گذاری می‌شود [۶].

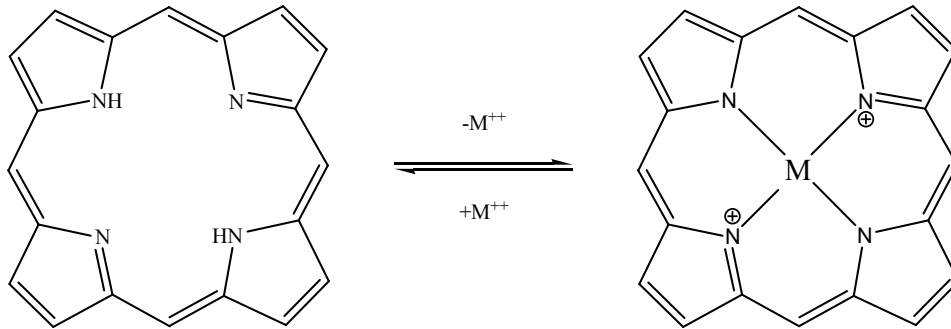


شکل ۴-۱ روش شماره‌گذاری آیوپاک و شماره‌گذاری شاخه جانبی

همچنانکه در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود، موقعیت‌های مزو شماره‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و موقعیت‌های  $\beta$  شماره‌های ۲، ۳، ۷، ۸، ۱۲، ۱۳، ۱۷، ۱۸ را به خود اختصاص می‌دهند. با جایگزین کردن گروه‌های مختلف در موقعیت‌های  $\beta$  پیرولی و مزو، مولکول پورفین به پورفیرین‌های مختلف تبدیل می‌شود. اثرات الکترون‌کشندگی یا الکترون‌دهندگی  $\pi$  و  $\sigma$  این استخلاف‌ها سبب تغییر خواص پورفیرین‌ها و کمپلکس‌های فلزی آنها می‌شود [۷].

### ۳-۱-۱ پورفیرین های طبیعی

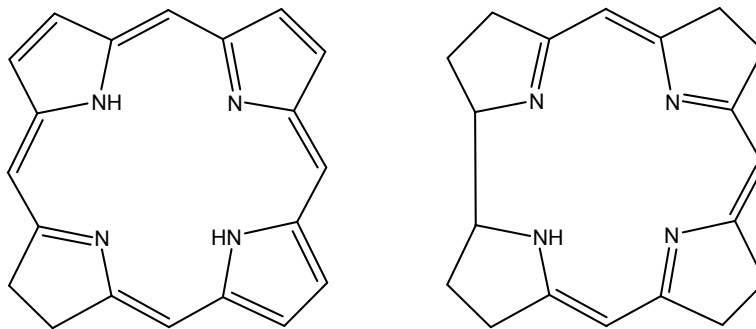
طبق واکنش نشان داده شده در شکل ۱-۵، با جایگزینی دو پروتون داخلی پیرولی توسط یک کاتیون فلزی می توان کمپلکس های فلزی مختلفی را سنتز کرد [۸].



شکل ۱-۵ واکنش فلزدار کردن هسته پورفیرین

از میان کمپلکس های پورفیرین با فلزات واسطه، کمپلکس های فلزات واسطه دوره اول نقش مهمی در فرآیندهای زیستی دارند [۹]. از این کمپلکس ها می توان پورفیرین های آهن (مانند هم در هموگلوبین و میوگلوبین و سیتوکروم P-450) و کبالت (در کوآنزیم B<sub>12</sub>، کبالامین) را نام برد. به دلیل وجود پیوند کبالت با کربن در ساختار کبالامین، این ترکیب جزء ترکیبات آلی فلزی طبیعی قرار می گیرد که البته این ترکیب تنها ترکیب آلی فلزی طبیعی شناخته شده می باشد [۱۰]. کلروفیل ها نیز در ساختار خود یک کمپلکس پورفیرینی با منیزیم دارند (شکل های ۱-۷ تا ۱-۹). لازم به ذکر است که با توجه به اتصال دو کربن β در ساختار کوآنزیم B<sub>12</sub> و همچنین سیرشدگی پیوند دوگانه یکی از حلقه های پیرول در کلروفیل، هسته پورفیرینی این دو ترکیب به ترتیب کورین<sup>۱</sup> و کلرین<sup>۲</sup> نامیده می شود (شکل ۱-۶).

<sup>1</sup> corrin  
<sup>2</sup> chlorin

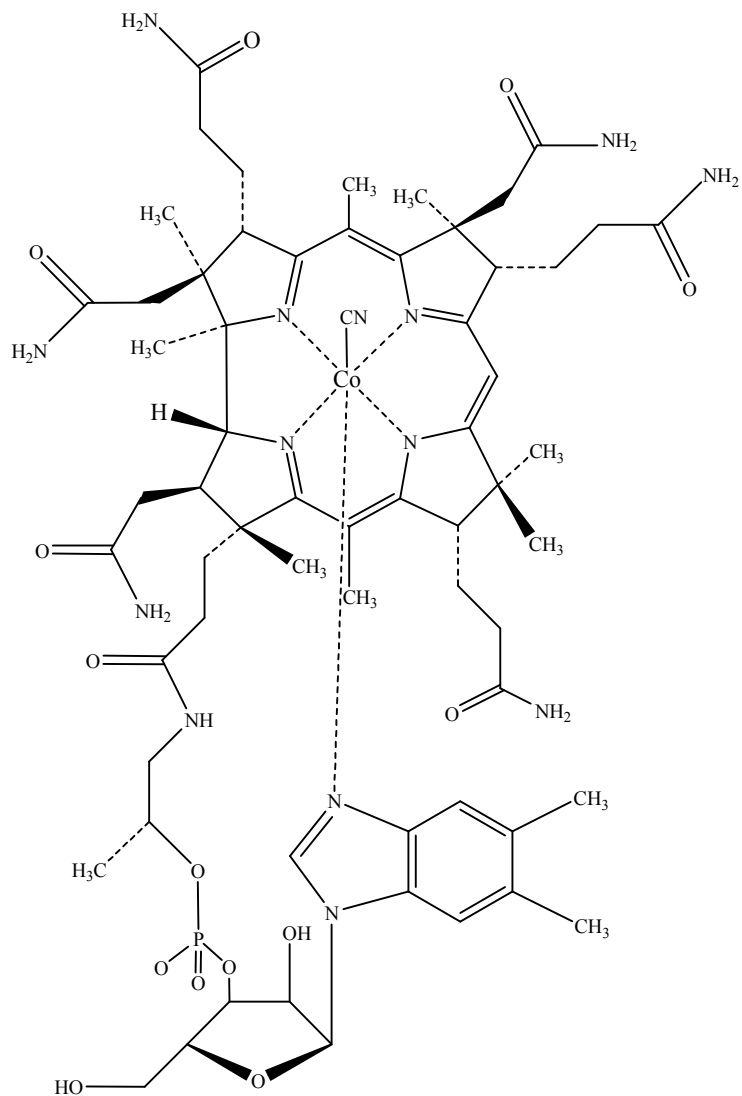


ب

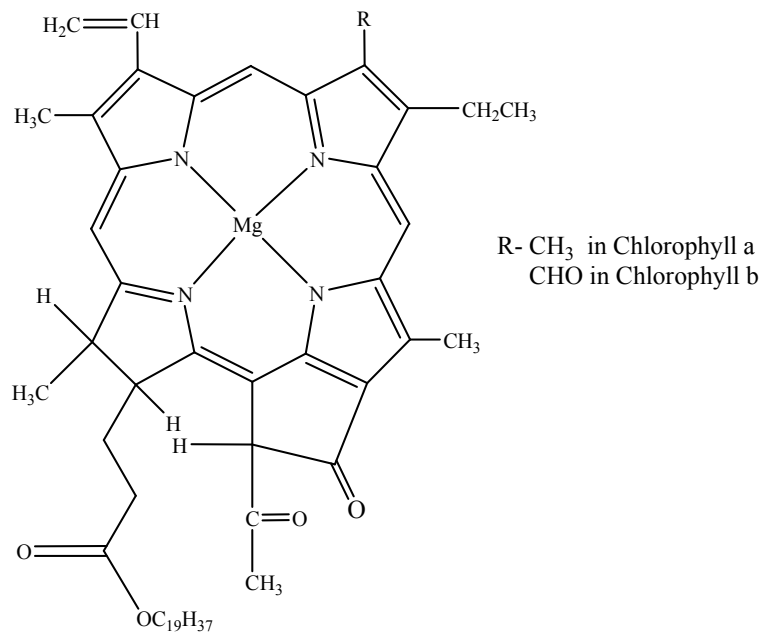
الف

شکل ۱-۶ ساختار کورین (الف) و کلرین (ب)

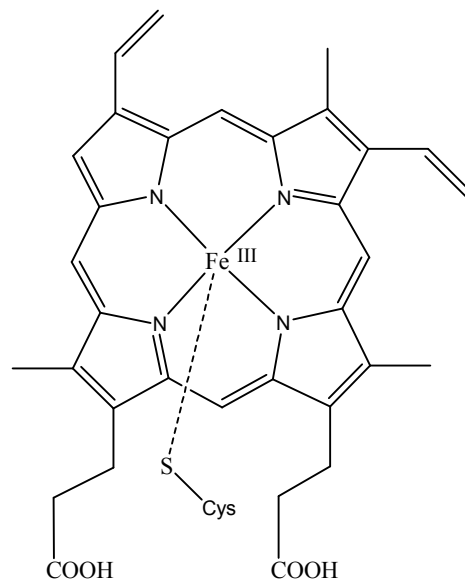
همانگونه که در شکل ۱-۶ مشاهده می‌شود، وجه تمایز پورفیرین‌ها با کورین‌ها این است که کورین‌ها یکی از گروه‌های کربنی که به واحدهای پیرولی متصل می‌شود را از دست داده‌اند، بنابراین حلقه اصلی ۱۹ اتم کربن دارد. به دلیل تعداد زیاد کربن‌های  $sp^3$  در کورین‌ها، انعطاف‌پذیری آنها نسبت به پورفیرین‌ها بیشتر می‌باشد و در نتیجه کورین‌ها به اندازه پورفیرین‌ها مسطح نیستند.



شکل ۷-۱ ساختار کوآنزیم B<sub>12</sub>



شکل ۸-۱ ساختار کلروفیل



شکل ۹-۱ ساختار کمپلکس Fe(III) در پروتوپورفیرین IX



## ۱-۲ تغییر شکل<sup>۱</sup> پورفیرین‌ها از حالت مسطح

نتایج کریستالوگرافی اشعه X برای پورفیرین‌هایی که به صورت متقارن استخلاف‌دار شده‌اند، نشان می‌دهد که این ترکیبات می‌توانند صورت‌بندی‌های<sup>۲</sup> گوناگونی را بر حسب شرایط داشته باشند:

۱. صورت‌بندی زینی شکل<sup>۳</sup>

۲. صورت‌بندی چین‌چینی<sup>۴</sup>

۳. صورت‌بندی موجی شکل<sup>۵</sup>

۴. صورت‌بندی گنبدی شکل<sup>۶</sup>

این امر به دلیل انعطاف‌پذیر بودن هسته پورفیرین‌ها می‌باشد [۱۱]. تخمین کیفی صورت‌بندی پورفیرین با بررسی همزمان (۱) انحراف نسبی هر کدام از اتم‌های ماکروسیکل از صفحه میانگین پورفیرین<sup>۷</sup> (صفحه‌ای که پورفیرین در حالت مسطح نزدیک به آن صفحه قرار می‌گیرد) و (۲) زوایای کج‌شدگی پیرول نسبت به صفحه میانگین پورفیرین تعیین می‌شود. ارزیابی کمی غیرمسطح بودن پورفیرین‌ها، یا با اندازه‌گیری میانگین انحراف اتم‌های هسته پورفیرین از صفحه میانگین پورفیرین و یا با اندازه‌گیری بیشترین انحراف کربن‌های  $\beta$  از صفحه میانگین پورفیرین انجام می‌شود. برای تشخیص صورت‌بندی پورفیرین، باید تعیین کرد که هر کدام از اتم‌های ماکروسیکل نسبت به صفحه میانگین پورفیرین در چه موقعیتی قرار دارند (بالا، پایین و یا در صفحه میانگین پورفیرین). از پیچ-خوردگی زاویه‌ای  $C_{\alpha}-N-N-C_{\alpha}$  نیز برای برآورد کمی درجه چین‌خوردگی در پورفیرین‌های غیرمسطح استفاده می‌شود. در شکل‌های ۱-۱۰ تا ۱-۱۵ اتم‌هایی که بالای صفحه میانگین پورفیرین قرار دارند با دایره‌های توپر، اتم‌هایی که زیر صفحه قرار دارند با دایره‌های توخالی و اتم‌هایی که روی صفحه قرار دارند بدون دایره نشان داده شده‌اند.

### ۱-۲-۱ صورت‌بندی زینی شکل

<sup>1</sup> deformation

<sup>2</sup> conformations

<sup>3</sup> saddled

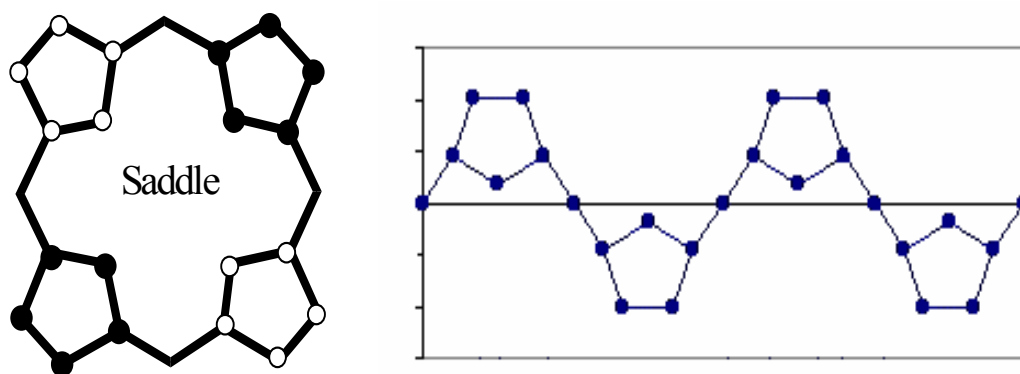
<sup>4</sup> ruffled

<sup>5</sup> waved

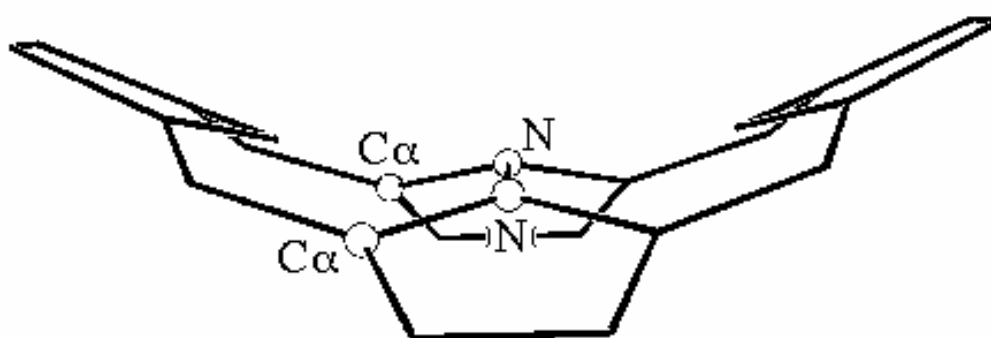
<sup>6</sup> domed

<sup>7</sup> Porphyrin mean plane

شکل ۱-۱۰ صورت‌بندی زینی شکل پورفیرین را نشان می‌دهد. در این صورت‌بندی، کربن‌های مزو در صفحه میانگین پورفیرین قرار دارند و یک واژگونی متناوب در اجزاء پیرولی (نیتروژن‌ها و کربن‌های  $\alpha$  و  $\beta$ ) مشاهده می‌شود. پیچ‌خوردگی زاویه‌ای  $C_{\alpha}-N-N-C_{\alpha}$  در این صورت‌بندی برابر صفر درجه است. در شکل سمت راست که طرح انحراف اسکلتی<sup>۱</sup> نامیده می‌شود، موقعیت اتم‌های ماکروسیکلی روی محور افقی، و فاصله آنها از صفحه میانگین پورفیرین بر روی محور عمودی نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۰ صورت‌بندی زینی شکل پورفیرین‌ها

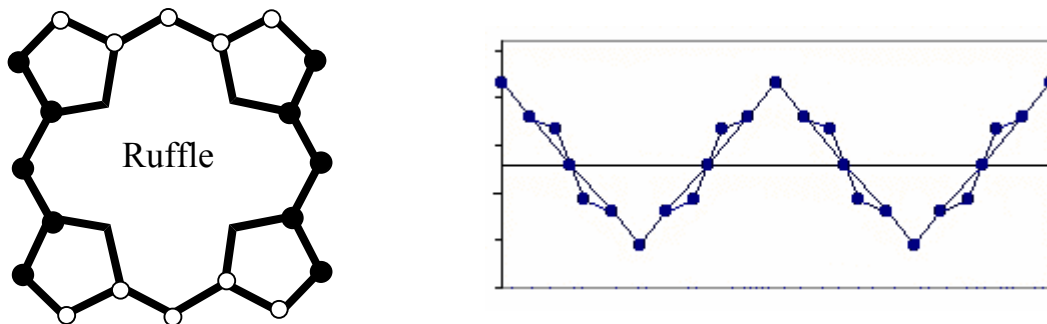


شکل ۱-۱۱ ساختار سه‌بعدی صورت‌بندی زینی شکل پورفیرین‌ها

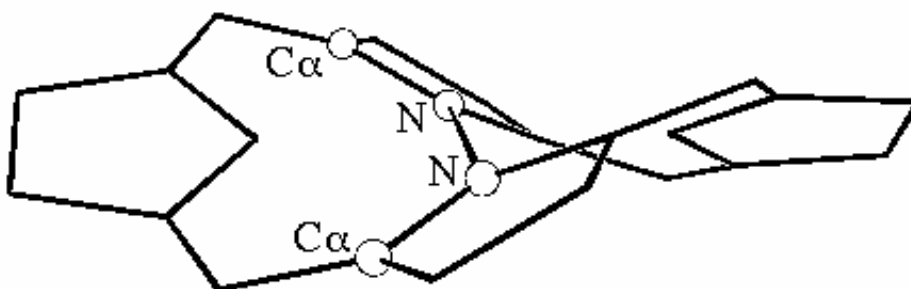
## ۲-۲-۱ صورت‌بندی چین‌چینی

<sup>۱</sup> skeletal deviation plot

صورت‌بندی چین‌چینی (شکل ۱-۱۲) کاملاً متفاوت از صورت‌بندی زینی شکل است. در یک صورت‌بندی چین‌چینی، کربن‌های مزو به صورت متناوب در بالا و پایین صفحه میانگین پورفیرین قرار می‌گیرند، در حالی که نیتروژن‌های هسته پورفیرین در صفحه میانگین قرار دارند. علاوه بر این، تمام اتم‌هایی که در یک لبه خاص از ماکروسیکل پورفیرین قرار دارند ( $C_{\beta}-C_{\alpha}-C_{meso}-C_{\alpha}-C_{\beta}$ )، در یک طرف صفحه میانگین پورفیرین قرار می‌گیرند. عبور از یک لبه به لبه دیگر با انتقال از یک طرف صفحه میانگین پورفیرین به طرف دیگر آن همراه است. بر خلاف صورت‌بندی زینی شکل که کربن-های  $\beta$  متعلق به یک واحد پیرولی، در یک طرف صفحه میانگین پورفیرین هستند، در صورت‌بندی چین‌چینی کربن‌های  $\beta$  یک واحد پیرولی در دو طرف مخالف قرار می‌گیرند. در این صورت‌بندی پیچ‌خوردگی زاویه‌ای  $C_{\alpha}-N-N-C_{\alpha}$  در حدود ۳۰ درجه است.



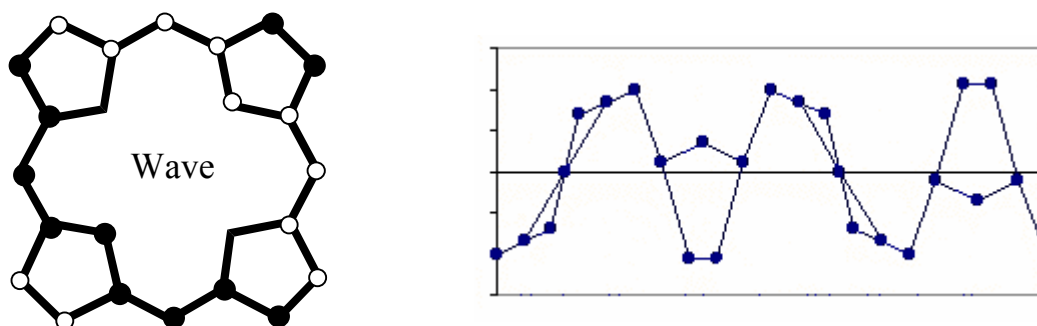
شکل ۱-۱۲ صورت‌بندی چین‌چینی پورفیرین‌ها



شکل ۱-۱۳ ساختار سه‌بعدی صورت‌بندی چین‌چینی پورفیرین‌ها

### ۳-۲-۱ صورت بندی موجی شکل

در صورت بندی موجی شکل (شکل ۱-۱۴)، دو حلقه پیرولی مقابل به طور مخالف به سمت بالا و پایین صفحه میانگین پورفیرین کج می شوند. از این دو پیرولی، در یکی از آنها کربن های  $\alpha$  در بالای صفحه و کربن های  $\beta$  در پایین صفحه قرار دارند؛ در حالی که در حلقه دیگر عکس آن دیده می شود. جفت دوم از پیرولی های مقابل نیز نسبت به صفحه میانگین پورفیرین کج می شوند، اما در الگویی که در آن هر حلقه پیرولی یک کربن  $\beta$  در بالا و یک کربن  $\beta$  دیگر در پایین صفحه میانگین پورفیرین خواهد داشت. این نوع صورت بندی نسبت به صورت بندی های زینی و چین چینی نادرتر می باشد.



شکل ۱-۱۴ صورت بندی موجی شکل پورفیرین ها

### ۴-۲-۱ صورت بندی گنبدی شکل

صورت بندی گنبدی شکل (شکل ۱-۱۵) نادرترین صورت بندی برای پورفیرین های آزاد است. در این صورت بندی، تمام کربن های  $\beta$  در یک طرف صفحه میانگین پورفیرین، کربن های مزو در صفحه (و یا نزدیک به آن) و نیتروژن ها و کربن های  $\alpha$  بالای صفحه قرار دارند. به طور مشخص صورت-بندی گنبدی شکل تنها در کمپلکس های فلزی پورفیرین ها دیده می شود. ضمناً، حضور لیگاندهای محوری<sup>۱</sup> نیز در تشکیل این صورت بندی دخالت دارد.

<sup>۱</sup> axial ligand