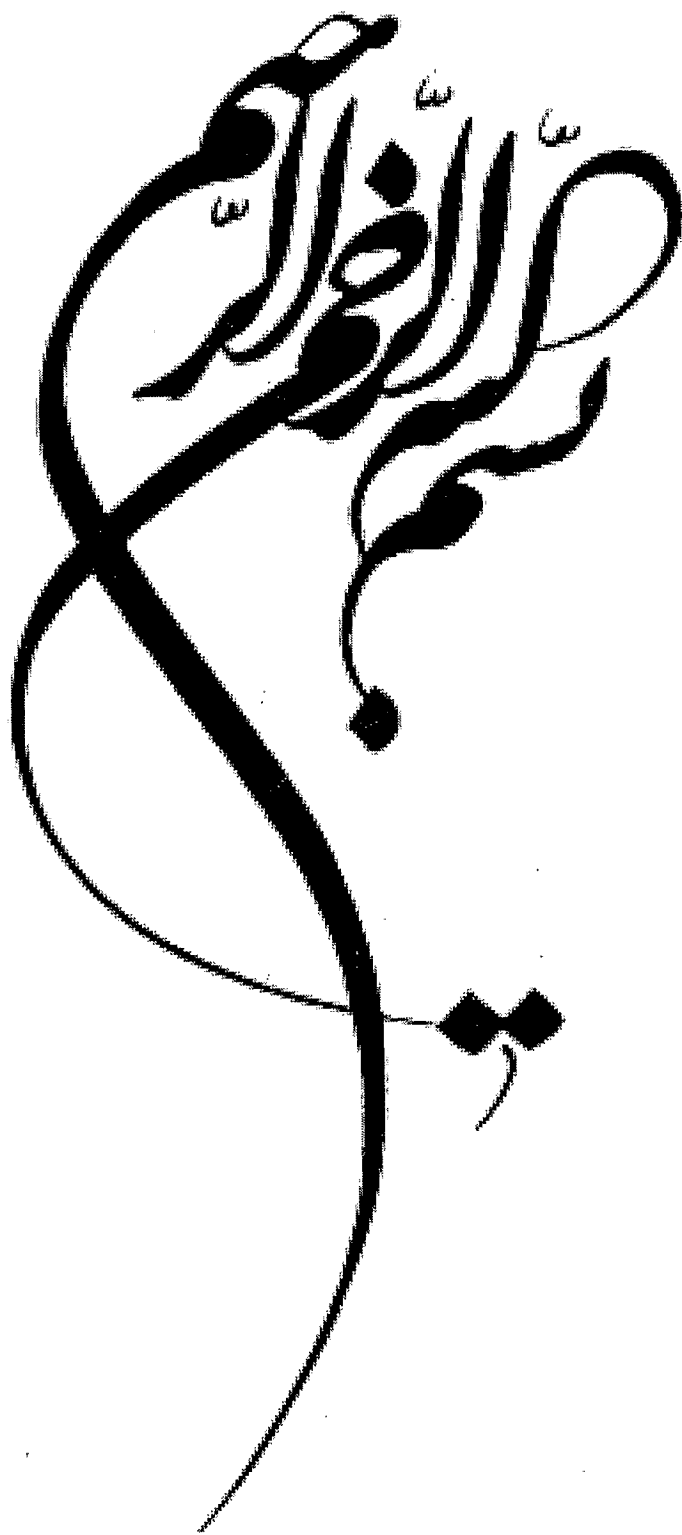


۸۷/۱/۱۱۰۰۲۷۴

۲۳

۸۷/۱۰/۱۷



۱۰۸۱۱۸



دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش معدنی (MSc)

اکسایش هیدروکربن‌ها با تترابوتیل آمونیوم مونوپرسولفات در حضور  
پورفیرین منگنز برم‌دار در موقعیت‌های  $\beta$  به عنوان کاتالیزور

سمیه حیدرپور مطلق

اساتید راهنما:

دکتر سعید رعیتی و دکتر سعید زکوی

انجمن هیات مدیران  
تاسیس ۱۳۸۷

تابستان ۱۳۸۷

۱۳۸۷ / ۱۹ / ۱۲

۱۳۸۷ / ۱۹ / ۱۲

۱۰۸۱۱۸



دانشگاه زنجان

### صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۷۱۷۶ (عج)

تاریخ: ۱۷/۴/۲۴

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

خانم سمیه حیدرپور رشته شیمی گرایش معدنی

تحت عنوان: اکسایش هیدروکربن ها با تترا بوتیل آمونیوم مونو پروسولفات در حضور پورفیرین منگنز برم دار در موقیعت های  $\beta$  به عنوان کاتالیزور

در تاریخ ۸۷/۴/۲۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه: عالی) امتیاز: ۱۹.۲۷ (  دفاع مجدد  مردود )

۱- عالی (۲۰-۱۸)

۲- بسیار خوب (۹۹-۱۷-۱۶)

۳- خوب (۹۹-۱۵-۱۴)

۴- قابل قبول (۹۹-۱۳-۱۲)

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر سعید رعیتی	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم	دکتر سعید زکوی	استادیار	
۳- استاد ممتحن داخلی	دکتر حسن حسینی منفرد	دانشیار	
۴- استاد ممتحن خارجی	دکتر داور محمدی بقاعی	استاد	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	آقای ابراهیم ولی پور	مربی	

۱۷/۴/۲۴

دانشگاه زنجان  
مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه  
استادایران

دکتر محمدعلی اسم خانی  
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی  
دانشکده علوم  
۱۷/۴/۲۴

تقدیم بہ

روح بلند پر بزرگوں کو ارم کہ یادش آرامش بخش من در طول دوران تحصیل

و مادر مہربانم کہ، ہموارہ دعائش بدرقہ راہم بود

ہمچنین

برادر عزیزم کہ مہربانی ہا و عطاوفت بی کرانش،

گذران دوران تحصیل را بر من آسان نمود

بنام پروردگاری که آراش را در سینه گذر محطت سخت، سر بلندی را در دورنمای بهم آسمان رقابت و شکست را در میدان رویارویی جلوه های حیات قرار داده است، محبوبی که ریاست فتح در پهنه بی کران کیهان جز فرمایش برافراشته نکرده و جبروت و شکوه جز او را نشاید. پس از حمد و سپاس بی کران به درگاه الهی که به من توفیق انجام این تحقیق را عنایت فرموده، و تقدیر و شکر همیشگی از خانواده کرامی ام که همواره دعایشان بدرقه راهم بوده، شایسته است سپاس و شکر خود را ناشر استادان و سروران محترمی بنامم که انجام این پژوهش مرمون کجک های بی شائبه آنهاست. بدینوسیله مراتب قدردانی و سپاس گزارری خود را از اساتید محترم راهنمای این پایان نامه، جناب آقای دکتر سعید رصیتی و جناب آقای دکتر سعید زکوی که در طول تحصیل و تحقیق، همواره باروی گشاده، و با نظرات ارزنده خود بنده را در انجام این تحقیق یاری نمودند صمیمانه قدردانی می کنم.

از اعضانای محترم، هیئت داوران، جناب آقای دکتر داور محمدی بقائی و جناب آقای دکتر حسن حسینی مستفرد، که نظرات سودمندی در خصوص این پایان نامه ارائه نمودند نهایت سپاس و شکر را دارم.

همچنین کلمه استیاد بخش شیمی دانشکده علوم دانشگاه زنجان و از زحمات جناب آقای دکتر واحد پورمیدر کرده محترم دانشکده شیمی صمیمانه سپاس گزارری می شود و از کارشناسان و کارکنان محترم گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه زنجان کمال شکر را دارم و همه عزیزانی که به نحوی با الطاف و کجک های خود بنده را در این امر یاری نموده اند، شکر می کنم.

از جناب آقای دکتر قائمی و دوستان و همکلاسی های ارجمند، در داخل و خارج آزمایشگاه شکر می کنم.

## چکیده

مطالعات کریستالوگرافی اشعه Xray نشان می‌دهد که ساختار  $\beta$ -تترابرمو مزو-تترافنیل پورفیرین ( $H_2TPPBr_4$ ) دارای اندکی تغییر شکل خارج از صفحه‌ای از نوع چین-چین می‌باشد. در این ساختار زاویه دوجبهی بین گروه‌های فنیل و صفحه میانگین پورفیرین  $79/2^\circ - 70/1$  می‌باشد. فاصله بین نیتروژن پیرولی و نیتروژن پیرولینی خیلی شبیه پورفیرین‌های مسطح است. به دلیل وجود گروه‌های الکترون کشنده برم در موقعیت‌های  $\beta$ -پیرولی و در نتیجه کاهش پیوند هیدروژنی درون مولکولی، طول پیوند N-H در مولکول  $H_2TPPBr_4$  کوتاهتر از مولکول مزو-تترافنیل پورفیرین  $H_2TPP$  است. علی‌رغم ساختار تقریباً مسطح حلقه پورفیرین در  $H_2TPPBr_4$ ، یک جابه‌جایی قرمز بزرگ برای نوارهای سورت و  $Q(0,0)$  مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل اثرات الکترون کشندگی اتم‌های برم می‌باشد. اکسایش استایرن و مشتقات پارا-استخلافی آن و سیکلواکتن با تترابوتیل‌آمونیم‌اکسون در حضور مقادیر کاتالیزوری  $\beta$ -تترابرمو مزو-تترافنیل پورفیریناتو منگنز(III) استات به سرعت محصول اپوکسید را تولید می‌کند. پیوندهای دوگانه انتهایی یا غیر مزدوج از آلکن‌های مزدوج غیرفعال تر هستند و گزینش‌پذیری کمتری را نشان می‌دهند. همچنین اکسایش آلکان‌ها منجر به تولید الکل و یا کتون مربوطه می‌شود. فعالیت کاتالیزوری  $Mn(TPPBr_4)OAc$  به شدت فعالیت کمک کاتالیزوری بازهای محوری نیتروژن دار بستگی دارد. بهترین بازهای محوری دهنده‌های نیتروژنی با توانایی دهنده‌گی  $\delta$  و  $\pi$  به فلز مرکزی می‌باشند.

واژگان کلیدی:  $\beta$ -تترابرمو مزو-تترافنیل پورفیرین، اکسایش، کاتالیزور، جابه‌جایی نوارهای سورت و  $Q(0,0)$ .

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱-۱ ساختار مولکولی پورفیرین ها ..... ۱
- ۲-۱-۱ ساختار مولکول پورفیرین ..... ۳
- ۳-۱-۱ پورفیرین های طبیعی ..... ۴
- ۴-۱-۱ سنتز پورفیرین ها ..... ۵
- ۲-۱ اهمیت زیستی پورفیرین ها ..... ۶
- ۱-۲-۱ سیتوکروم ..... ۶
- ۲-۲-۱ چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P450 ..... ۸
- ۳-۲-۱ واکنش های کاتالیز شده توسط سیتوکروم P450 ..... ۱۰
- ۳-۱ اهمیت زیستی متالوپورفیرین ها ..... ۱۱
- ۱-۳-۱ سنتز متالوپورفیرین ها ..... ۱۱
- ۲-۳-۱ کاربرد متالوپورفیرین ها به عنوان کاتالیزگر ..... ۱۲
- ۴-۱  $\beta$ -برمو پورفیرین ها ..... ۱۳
- ۱-۴-۱ خواص  $\beta$ -برمو پورفیرین ها ..... ۱۳
- ۲-۴-۱ سنتز  $\beta$ -برمو پورفیرین ها ..... ۱۴
- ۵-۱ اهمیت واکنش های اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی ..... ۱۵
- ۱-۵-۱ واکنش های اپوکسایش ..... ۱۶
- ۲-۵-۱ مکانیسم واکنش های اپوکسایش کاتالیزوری ..... ۱۷
- ۳-۵-۱ واکنش های اپوکسایش اولفین ها در حضور منگنز پورفیرین و تترا بوتیل آمونیوم هیدروژن پرسولفات (TBAO) به عنوان منبع اکسیژن ..... ۱۹
- ۶-۱ اکسایش هیدروکربن ها به وسیله متالوپورفیرین ها ..... ۱۹

- ۷-۱ عوامل موثر بر فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرین‌ها..... ۲۱
- ۱-۷-۱ اثرات لیگاندهای آنیونی در واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله متالوپورفیرین‌ها..... ۲۱
- ۲-۷-۱ اثر ایمیدازول در اپوکسایش کاتالیزوری به وسیله متالوپورفیرین‌ها..... ۲۲
- ۳-۷-۱ نقش سایر بازهای نیتروژن‌دار..... ۲۳
- ۸-۱ اثر وضعیت الکترونی و فضایی لیگاند پورفیرین در عملکرد کاتالیزوری آن..... ۲۳
- ۹-۱ اثر فلز مرکزی بر روی عملکرد کاتالیزوری متالوپورفیرین‌ها..... ۲۴
- ۱۰-۱ اثر نوع اکسنده بر روی عملکرد کاتالیزوری متالوپورفیرین‌ها..... ۲۴
- ۱۱-۱ اثر حلال بر روی عملکرد کاتالیزوری متالوپورفیرین‌ها..... ۲۵
- ۱۲-۱ توجیه طیف UV-Vis پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها..... ۲۵

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲ مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده..... ۲۹
- ۱-۲-۱ مواد شیمیایی لازم..... ۲۹
- ۲-۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده برای آنالیز..... ۲۹
- ۲-۲ روش‌های تهیه، خالص‌سازی و شناسایی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌های مورد استفاده..... ۳۰
- ۱-۲-۲ تهیه مزوتترافنیل پورفیرین ( $H_2TPP$ )..... ۳۰
- ۲-۲-۲ تهیه  $\beta$ -تترا برم- مزو تترا فنیل پورفیرین ( $H_2TPPBr_4$ )..... ۳۳
- ۳-۲-۲ تهیه مزو- تترا فنیل پورفیریناتو منگنز(III) استات  $Mn(TPP)OAc$ ..... ۳۷
- ۳-۲-۲ تهیه  $\beta$ -تترا برم- مزو- تترا فنیل پورفیریناتو منگنز(III) استات  $Mn(TPPBr_4)OAc$ ..... ۳۸
- ۴-۲ تهیه تترا بوتیل آمونیم اکسون (TBAO)..... ۳۹



۲-۵ روش اکسایش کلی (آلکان، آلکن)..... ۴۰

۲-۶ روش محاسبه بازده..... ۴۰

۲-۷ اکسایش آلکن‌ها..... ۴۱

۲-۷-۱ شرایط بهینه دستگاه کروماتوگراف گازی..... ۴۱

۲-۷-۲ تعیین زمان‌های بازداری برای مواد اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش آلکن‌های گوناگون..... ۴۲

۲-۷-۳ زمان‌های بازداری برای مواد اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش آلکن‌ها..... ۴۷

### فصل سوم: بخش نتایج

۳-۱ نتایج حاصل از اکسایش آلکن‌ها و آلکان‌ها با TBAO در حضور  $Mn(TPPBr_4)OAc$  و بازهای نیتروژنی در حلال دی‌کلرومتان..... ۵۱

۳-۲ واکنش اکسایش سیکلواکتن با TBAO در حضور کاتالیزور  $Mn(TPPBr_4)OAc$  در زمان‌های مختلف..... ۵۲

۳-۳ بهینه کردن نسبت ایمیدازول..... ۵۳

۳-۴ اکسایش آلکن‌ها با TBAO در حضور کاتالیزور  $MnTPPBr_4(OAc)$ ..... ۵۶

۳-۴-۱ بررسی اثر آنیون مقابل در فعالیت کاتالیزوری  $Mn(TPPBr_4)x^-$ ..... ۵۷

۳-۴-۲ اکسایش غیر کاتالیزوری سیکلواکتن با TBAO..... ۵۹

۳-۴-۳ بررسی اثر طبیعت باز محوری در فعالیت کاتالیزوری  $Mn(TPPBr_4)OAc$  در اکسایش سیکلواکتن با TBAO..... ۶۰

۳-۴-۴ بررسی اثر طبیعت باز محوری در فعالیت کاتالیزوری  $Mn(TPP)OAc$  در اکسایش سیکلواکتن با TBAO..... ۶۲

---

۶۳	۵-۳ اثر حلال در واکنش‌های اپوکسایش با $n\text{-Bu}_4\text{NHSO}_5$
۶۵	۶-۳ بررسی پایداری کاتالیزور
۶۶	۷-۳ نتایج اکسایش آلکان‌ها با TBAO در حضور $\text{MnTPPBr}_4\text{OAc}$
۶	۸-۳ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش سیس و ترانس استیلبن با $n\text{-Bu}_4\text{NHSO}_5$
۶۸	۹-۳ بلورنگاری کمپلکس $\text{H}_2\text{TPPBr}_4$
۶۹	۱۰-۳ مطالعات کریستالوگرافی اشعه ایکس
۷۲	۱۱-۳ مطالعه طیف UV-Vis $\text{H}_2\text{TPPBr}_4$

بخش مقدمه

- شکل ۱-۱ ساختار حلقه پورفیرین..... 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 ساختار ویتامین  $B_{12}$ ..... ۴
- شکل ۵-۱ شمایی از سنتز  $H_2TPP$  به روش آدلر..... ۵
- شکل ۶-۱ ساختار کمپلکس  $Fe(III)$  و پروتوپورفیرین IX..... ۷
- شکل ۷-۱ چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-450..... ۹
- شکل ۸-۱ بعضی از واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله سیتوکروم‌های P-450..... ۱۱
- شکل ۹-۱ ساختار  $H_2TPPBr_4$ ,  $MnTPPBr_4$ ..... ۱۴
- شکل ۱۰-۱ مکانیسم اپوکسایش سنیکلوهگزن توسط PhIO در حضور کاتالیزورهای پورفیرین منگنز(III)..... ۱۸
- شکل ۱۱-۱ اکسیداسیون هیدروکربن‌ها به وسیله متالوپورفیرین‌ها..... ۲۰
- شکل ۱۲-۱ مدل چهار اوربیتالی گوترمن..... ۲۷
- شکل ۱۳-۱ مولکول پورفیرین با تقارن  $D_{2h}$ ..... ۲۸

بخش تجربی

- شکل ۱-۲ طیف UV-Vis پورفیرین  $H_2TPP$ ..... ۳۱
- شکل ۲-۲ طیف  $^1H NMR$  پورفیرین  $H_2TPP$ ..... ۳۲
- شکل ۳-۲ طیف UV-Vis پورفیرین  $H_2TPPBr_4$  در حلال دی کلرومتان..... ۳۴
- شکل ۴-۲ طیف  $^1H NMR$  پورفیرین  $H_2TPPBr_4$  در حلال دی کلرومتان..... ۳۵

- شکل ۵-۲ طیف UV-vis مزو-تترافنیل پورفیریناتومنگنز(III) استات در دی کلرومتان.....۳۷
- شکل ۶-۲ طیف UV-Vis پورفیرین  $Mn(TPPBr_4)OAc$ .....۳۸
- بخش نتایج**
- شکل ۱-۳ اثر فعالیت کمک کاتالیزور ایمیدازول نسبت به کاتالیزور.....۵۴
- شکل ۲-۳ اثر حلال در واکنشهای اپوکسایش.....۶۴
- شکل ۳-۳. طیف UV-Vis کمپلکس  $Mn(TPPBr_4)OAc$  در حلال دی کلرومتان (a)، در حضور ایمیدازول (b)، در حضور ایمیدازول، اکسون، سیکلواکتن (c)، و در حضور ایمیدازول، اکسون (d)، در دمای اتاق بعد از ۱ دقیقه.....۶۵
- شکل ۴-۳ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش سیس و ترانس استیلبن.....۶۸
- شکل ۵-۳ ساختار X-ray پورفیرین  $H_2TPPBr_4$ .....۶۹
- شکل ۶-۳ ترازهای انرژی بعد از افزایش چهار اتم برم به پورفیرین.....۷۴

بخش تجربی

- جدول ۲-۱ شرایط بهینه دستگاه کروماتوگراف گازی..... ۴۱
- جدول ۲-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش سیکلواکتن..... ۴۲
- جدول ۲-۳ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش سیکلوهگزن..... ۴۲
- جدول ۲-۴ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش استایرن..... ۴۳
- جدول ۲-۵ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش ۴-متیل استایرن..... ۴۳
- جدول ۲-۶ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش  $\alpha$ -متیل استایرن..... ۴۴
- جدول ۲-۷ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش ۴-متوکسی استایرن..... ۴۴
- جدول ۲-۸ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش ۴-کلرو استایرن..... ۴۵
- جدول ۲-۹ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش ۱-کتن..... ۴۵
- جدول ۲-۱۰ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش ایندن..... ۴۶

- جدول ۱۱-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش نوروبورنن..... ۴۶
- جدول ۱۲-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش سیکلوهگزان..... ۴۷
- جدول ۱۳-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش n-اکتان..... ۴۷
- جدول ۱۴-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش سیکلواکتان..... ۴۸
- جدول ۱۵-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش تتراهیدرو نفتالین..... ۴۸
- جدول ۱۶-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش اتیل بنزن..... ۴۹
- جدول ۱۷-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش ایندان..... ۴۹
- جدول ۱۸-۲ زمان‌های بازداری برای ماده اولیه و محصولات ممکن در واکنش اکسایش آدامانتان..... ۵۰

بخش نتایج

- جدول ۱-۳ بررسی اثر زمان واکنش..... ۵۲
- جدول ۲-۳ نتایج حاصل از اکسایش سیکلواکتان با TBAO در حضور کاتالیزور  $Mn(TPPBr_4)OAc$ ..... ۵۳
- جدول ۳-۳ نتایج اکسایش آلکن‌ها با TBAO در حضور کاتالیزور  $MnTPPBr_4OAc$ ..... ۵۵
- جدول ۴-۳ اکسایش سیکلواکتان با TBAO در حضور کاتالیزورهای مختلف..... ۵۷
- جدول ۵-۳ نتایج مربوط به اکسایش سیکلواکتان در حضور و در غیاب کاتالیزور..... ۵۹
- جدول ۶-۳ اکسایش سیکلواکتان با TBAO به وسیله بازهای نیتروژنی در حضور  $Mn(TPPBr_4)OAc$ ..... ۶۰

- جدول ۳-۷ اکسایش سیکلواکتن با TBAO در حضور  $Mn(TPP)OAc$  و بازهای محوری مختلف..... ۶۲
- جدول ۳-۸ اکسایش سیکلواکتن با TBAO به وسیله حلال‌های مختلف در حضور  $Mn(TPPBr_4)OAc$ ..... ۶۳
- جدول ۳-۹ اکسایش آلکان‌ها با TBAO در حضور کاتالیزور  $Mn(TPPBr_4)OAc$ ..... ۶۶
- جدول ۳-۱۰ اکسایش سیس و ترانس استیلین با  $n-Bu_4NHSO_5$  در حضور  $Mn(TPPBr_4)OAc$  در دی‌کلرومتان..... ۶۷
- جدول ۳-۱۱ داده‌های کریستالی و ساختار تعیین شده برای  $H_2TPPBr_4$ ..... ۷۱
- جدول ۳-۱۲ طول پیوند و زوایای پیوندی تعیین شده برای  $H_2TPP$  و  $H_2TPPBr_4$ ..... ۷۲
- جدول ۳-۱۳ مقایسه سورت باند و Q باند  $H_2TPPBr_4$  با  $H_2TPP$ ..... ۷۲
- جدول ۳-۱۴ زوایای پیوندی و طول پیوند برای مولکول  $H_2TPPBr_4$ ..... ۷۴

فصل اول

**مقدمه**



## ۱-۱ پورفیرین‌ها

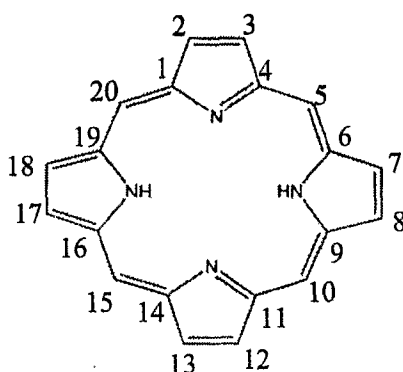
پورفیرین‌ها دسته‌ای از ترکیب‌های آلی هستند که دارای خواص زیستی ویژه‌ای می‌باشند. علاوه، کمپلکس‌های فلزی پورفیرین‌ها کاتالیزورهای مناسبی در سنتزهای آلی به حساب می‌آیند. پورفیرین‌ها ترکیب‌های زیستی گیاهان و جانورانند که با توجه به ساختار شیمیایی و فلز موجود در آنها، اعمال متفاوتی را انجام می‌دهند. برخی از آنها نقل و انتقال گازهای تنفسی را به عهده دارند و بعضی دیگر در نقل و انتقال الکترون‌ها شرکت می‌کنند. عده‌ای نیز نقش تنظیم‌کننده عمل ژن‌ها را ایفا می‌نمایند. با استفاده از مشتقات پورفیرینی نشان داده شده‌است، که برخی از این ترکیب‌ها، مانع ازدو رشته‌ای شدن زنجیره‌های داکسی‌ریبونوکلئیک اسید (DNA) و یا موجب باز شدن این دو رشته از یکدیگر می‌شوند. اخیراً نقش فیزیولوژیکی پورفیرین‌ها در تنظیم عمل ژن‌ها و استفاده از مشتقات پورفیرینی به عنوان دارو مورد توجه بیشتری قرار گرفته شده است.

### ۱-۱-۱ ساختار مولکولی پورفیرین‌ها

پورفیرین یک ترکیب ماکروسیکل می‌باشد که از چهار واحد پیرولی تشکیل شده است که به وسیله پل‌های متین به هم متصل شده‌اند [۱]. جزئیات ساختاری پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها توسط پیراش اشعه ایکس تعیین شده است که نقش مهمی در فهم شیمی و خواص فیزیکی مولکول پورفیرین دارد. ساختار مولکولی پورفیرین در سال ۱۹۱۲ توسط کاستر<sup>۱</sup> پیشنهاد شد [۲]. سنتز

<sup>۱</sup> Kuster

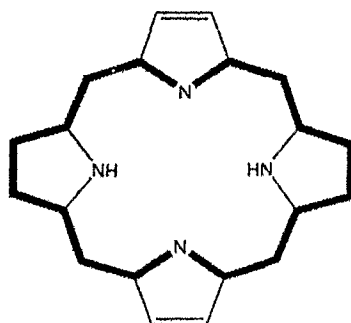
کامل پروتوهم<sup>۲</sup> توسط فیشر<sup>۳</sup> در سال ۱۹۲۹ این ساختار مولکولی برای پورفیرین ثابت شد [۳]. اسکلت ساختاری ساده‌ترین پورفیرین که پورفین نامیده می‌شود در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ ساختار حلقه پورفین

پورفیرین‌ها لیگاندهای حلقوی چهار دندانه با ۲۲ الکترون  $\pi$  هستند که ۱۸ الکترون آن در یک سیستم  $\pi$  مزدوج و غیر مستقر شرکت می‌کنند. پورفیرین‌ها به علت آروماتیک بودن حلقه و انرژی رزونانسی زیاد ناشی از نامستقر بودن الکترون‌های  $\pi$  و تبعیت از قاعده هوکل ( $4n+2$ ) پایدار می‌باشند [۴]. شکل ۲-۱ الگوی پیوندی سیستم  $\pi$  مولکول پورفیرین را نشان می‌دهد که عدم استقرار ۱۸ الکترونی در سیستم  $\pi$  با خط پررنگ مشخص شده است.

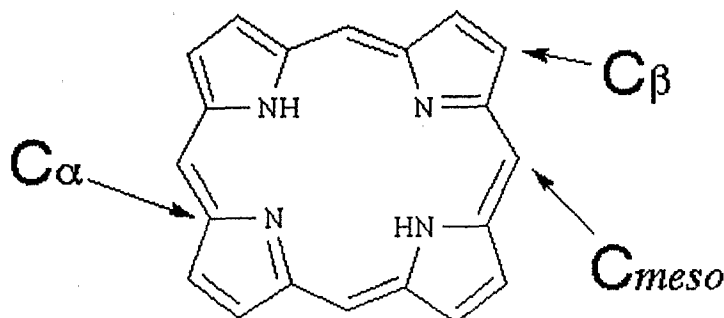
<sup>۲</sup> protoheme  
<sup>۳</sup> Fisher



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

### ۲-۱-۱ ساختار مولکول پورفیرین

چهار حلقه پیرول و کربن‌های مزو در مولکول پورفیرین در یک صفحه هستند ولی در مولکول مزو-تترافنیل پورفیرین حلقه‌های فنیل تقریباً عمود بر صفحه میانگین پورفیرین قرار گرفته‌اند [۵]. وجود دو ساختار بلوری متفاوت برای مزو-تترافنیل پورفیرین، در دو گروه فضایی متفاوت، انعطاف‌پذیری حلقه پورفیرین را تأیید می‌کند [۵، ۶]. شکل ۳-۱ ساختار پورفیرین و موقعیت‌های مختلف آن را نشان می‌دهد.

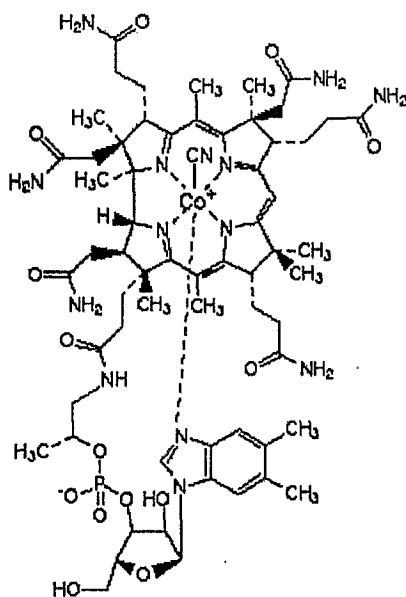


شکل ۳-۱ ساختار پورفیرین و موقعیت‌های مختلف آن

با جایگزینی گروه‌های مختلف در موقعیت‌های  $\beta$  پیرولی یا مزو، از مولکول پورفین به پورفیرین می‌رسیم. ویژگی الکترونی استخلاف‌ها (الکترون کشندگی یا الکترون دهندگی) سبب تغییر خواص پورفیرین‌ها می‌شود [۷].

### ۳-۱-۱ پورفیرین‌های طبیعی

از مهمترین ترکیبات تتراپیرولی موجود در طبیعت می‌توان به ویتامین  $B_{12}$  (شکل ۴-۱) اشاره نمود. کمپلکس‌های این ترکیبات با فلزات واسطه، بخصوص عناصر سری اول، نقشی مهم و اساسی در فرآیندهای زیستی ایفا می‌کنند [۸].



شکل ۴-۱ ساختار ویتامین  $B_{12}$