

صلى الله عليه وسلم



سنتز و شناسایی و فعالیت کاتالیتیکی پورفیرینها  
ومتالوپورفیرینهای مزو استخلاف شده کاتیونی، به همراه پلی  
اکسو متالاتهای آنیونی

ارائه دهنده: زهرا کرم زاده

پایان نامه کارشناسی ارشد

در رشته

شیمی-شیمی معدنی

استاد راهنما:

جناب آقای رحمت الله رحیمی

استاد مشاور:

جناب آقای دکتر حمید رضا خواصی

تقدیم به:

مادر فداکارم که نگاه مهربان و صمیمیش بهانه حیاتم بوده و هست.

و

روح پاک پدرم که همیشه یاد و خاطراتش با من است.

و

خواهر صبورم حدیقه، و برادر عزیزم یوسف، که در تمام دوران تحصیلی ام همراه و مشوق من بوده اند.

**تقدیر و تشکر:**

**الهی، شکر تو را زبان نیست و فضل تو را کران نیست.**

**استاد گرانقدر:** جناب آقای دکتر رحمت الله رحیمی از زحمات بی دریغ و دلسوزانه

جنابعالی در این پروژه نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

**استاد گرانقدر:** جناب آقای دکتر خواصی از شما نیز بخاطر تمام زحمات دلسوزانه ای که

داشتید کمال تشکر و قدردانی را دارم.

**اساتید ارجمند:** جناب آقای دکتر مرسلی

و

جناب آقای دکتر کاشانی

از اینکه داوری پروژه اینجانب را بر عهده گرفتید نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

و

از تمامی دوستانم در آزمایشگاه

و

از دوست عزیزم خانم مرضیه جواهری به پاس همه کمکها و دلگرمی هایش در طول پروژه متشکرم.

## فهرست مطالب:

### فصل اول: مقدمه

#### ۱-۱ پورفیرینها

- ۱-۱-۱ ساختار پورفیرین ----- ۱
- ۱-۱-۲ سنتز پورفیرین ----- ۴
- ۱-۱-۳ شیمی پورفیرین ----- ۵
- ۱-۱-۳-۱ آروماتیسیته حلقه پورفیرین ----- ۵
- ۱-۱-۳-۲ حلالیت پورفیرین ----- ۶
- ۱-۱-۳-۳-۱-۱ توتومری در ماکرومولکول ----- ۷
- ۱-۱-۳-۳-۱-۲ پایداری ترکیبات پورفیرین ----- ۸
- ۱-۱-۳-۳-۱-۳ پارامترهای واکنش پذیری الکترونی مکان های واکنش پورفیرین ----- ۸
- ۱-۱-۴-۱-۱ دسته بندی پورفیرینها: ----- ۴
- ۱-۱-۴-۱-۲ پورفیرینهای طبیعی ----- ۱۰
- ۱-۱-۴-۱-۳ پورفیرینهای سنتزی ----- ۱۱
- ۱-۱-۵-۱ کاربرد کاتالیستی پورفیرین ----- ۱۲
- ۱-۱-۶-۱ اکسایش کاتالیزوری سولفید ها ----- ۱۴
- ۲-۱ پلی اکسو متالاتها
- ۲-۱-۱-۱-۱ مقدمه ----- ۱۷
- ۲-۱-۲-۱ تاریخچه کگین ----- ۲۰
- ۲-۱-۳-۱ نامگذاری ----- ۲۳
- ۲-۱-۴-۱ ساختار پلی اکسو متالات ----- ۲۵
- ۲-۱-۵-۱ خواص عمومی پلی اکسو متالاتها ----- ۲۹
- ۲-۱-۶-۱ طول پیوند های مهم در ساختار پلی اکسو متالات ----- ۳۲
- ۲-۱-۷-۱ انواع ایزومری در پلی اکسو متالاتها ----- ۳۳
- ۲-۱-۸-۱ نمونه هایی از کاربردها ----- ۳۴
- ۳-۱ هیبرید متالوپورفیرینها و پلی اکسو متالاتها به عنوان کاتالیست نا همگن ----- ۳۸

## فصل دوم: بخش تجربی

- ۴۲ ----- ۱-۲ مواد مصرفی
- ۴۲ ----- ۲-۲ دستگاهها
- ۳-۲ سنتز پورفیرینها
- ۴۳ ----- ۱-۳-۲ تهیه وخالص سازی (TPyP)
- ۴۳ ----- ۲-۳-۲ سنتز متالوپورفیرین MnTPyP
- ۴۴ ----- ۳-۳-۲ تهیه وخالص سازی (TMePyP)
- ۴۴ ----- ۴-۳-۲ سنتز متالوپورفیرین  $[MnTMePyP]I_4$
- ۴۴ ----- ۵-۳-۲ تهیه وخالص سازی TBzPyP
- ۴۵ ----- ۶-۳-۲ سنتز متالوپورفیرین  $[FeTBzPyP]Br_4$
- ۴-۲ سنتز پلی اکسو متالاتها
- ۴۵ ----- ۱-۴-۲ سنتز و خالص سازی تنگستو فسفریک اسید  $H_3[PW_{12}O_{40}].13H_2O$
- ۴۶ ----- ۲-۴-۲ سنتز پلی اکسو متالات
- ۵-۲ سنتز هیبرید پورفیرین با پلی اکسو متالات
- ۴۷ ----- ۱-۵-۲ سنتز هیبرید  $TPyP+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۴۷ ----- ۲-۵-۲ سنتز هیبرید  $[MnTPyP]I_4+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۴۸ ----- ۳-۵-۲ سنتز هیبرید  $[TMePyP]I_4+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۴۸ ----- ۴-۵-۲ سنتز هیبرید  $[MnTMePyP]I_4+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۴۸ ----- ۵-۵-۲ سنتز هیبرید TBzPyP+TPA
- ۴۹ ----- ۶-۵-۲ سنتز هیبرید  $[FeTBzPyP]+TPA$
- ۴۹ ----- ۶-۲ روش انجام واکنش با استفاده از اکسنده  $H_2O_2$
- فصل سوم: بحث و نتایج
- ۱-۳ طیف سنجی UV
- ۱-۱-۳ UV پور فیرینها
- ۵۲ ----- ۱-۱-۳-۱ UV طیف از ترکیب ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا (۴-پیریدیل)پورفیرین TPyP

- ۵۳ ----- طیف UV از ترکیب ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا (۴-N-متیل پیریدیل)پورفیرین
- ۵۴ ----- طیف UV از ترکیب ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا (۴-N-بنزیل-پیریدیل)پورفیرین
- ۵۴ ----- طیف UV متالوپور فیرینها
- ۵۶ ----- طیف UV از ترکیب ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا (۴-پیریدیل)پورفیرین منگنز(II)
- ۵۷ ----- طیف UV از ترکیب ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا (۴-N-متیل پیریدیل)پورفیرین منگنز(II)
- ۵۷ ----- طیف UV از ترکیب ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا (۴-N-بنزیل-پیریدیل)پورفیرین منگنز(II)
- استات-----
- ۵۸ ----- طیف UV از ترکیب ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا (۴-N-بنزیل-پیریدیل)پورفیرین آهن (II) کلرید
- ۳-۱-۳ طیف UV پلی اکسو متالاتها
- ۵۹ ----- طیف UV از ترکیب  $(H_3[PW_{12}O_{40}].13 H_2O)$
- ۶۰ ----- طیف UV از ترکیب  $(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۳-۱-۳-۴ طیف UV از هیبرید پور فیرین و متالو پورفیرین با پلی اکسو متالات
- ۶۱ ----- طیف UV از ترکیب  $[TPyP]+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۶۲ ----- طیف UV از ترکیب  $[MnTPyP]+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۶۳ ----- طیف UV از ترکیب  $[TMePyP]+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۶۴ ----- طیف UV از ترکیب  $[MnTMePyP]+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۶۵ ----- طیف UV از ترکیب  $[TBzPyP]+H_3[PW_{12}O_{40}]$
- ۶۶ ----- طیف UV از ترکیب  $[FeTBzPyP]+H_3[PW_{12}O_{40}]$
- ۲-۳ طیف سنجی مادون قرمز(IR)
- ۶۷ ----- طیف IR از پلی اکسو متالات
- ۶۸ ----- طیف IR از ترکیب  $H_3[PW_{12}O_{40}].13 H_2O$
- ۶۹ ----- طیف IR از ترکیب  $(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۲-۲-۳ طیف IR از هیبرید پلی اکسو متالات با پور فیرین
- ۷۰ ----- طیف IR از ترکیب  $[TPyP]+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۷۱ ----- طیف IR از ترکیب  $[MnTPyP]+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۷۲ ----- طیف IR از ترکیب  $[TMePyP]+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- ۷۳ ----- طیف IR از ترکیب  $[MnTMePyP]+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$

- ۷۴ ----- [TBzPyP]+H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] IR از ترکیب ۵-۲-۲-۳
- ۷۵ ----- [FeTBzPyP]+H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] IR از ترکیب ۶-۲-۲-۳
- ۳-۳ کاربرد کمپلکس MnTPyP و MnTPyP+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] در فرآیند اکسایش و احیاء
- ۷۶ ----- ۱-۳-۳ بهینه سازی سیستم اکسایشی
- ۲-۳-۳ بهینه سازی مقدار کاتالیست MnTPYP در اکسایش متیل فنیل سولفید به وسیله سیستم
- ۷۶ ----- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MnTPYP کاتالیزوری
- ۲-۳-۳ نتایج حاصل از بررسی واکنشهای اکسایشی متیل فنیل سولفید با سیستم
- ۷۷ ----- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MnTPYP کاتالیزوری
- ۷۸ ----- ۴-۳-۳ IR از متیل فنیل سولفون
- ۴-۳ بهینه سازی مقدار کاتالیست MnTPYP+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]
- ۱- ۴-۳: نتایج حاصل از بررسی واکنشهای اکسایشی متیل فنیل سولفید با سیستم کاتالیزوری
- ۸۰ ----- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MnTPYP+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]
- ۲-۴-۳ IR از متیل فنیل سولفون در سیستم کاتالیزوری
- ۸۱ ----- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MnTPYP+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]
- ۸۲ ----- ۵-۳: بررسی پایداری کاتالیست



فهرست جداول:

- جدول ۱-۱: وضعیت گروه‌های استخلافی پروتوپورفیرین IX ----- ۱۰
- جدول ۲-۱: هتروپلی آنیونهای معروف ----- ۱۸
- جدول ۳-۱: روش نامگذاری ساختارهای کگینی ----- ۲۴
- جدول ۱-۳: ساختار شیمیایی و اسامی اختصاری پورفیرینهای سنتز شده ----- ۵۱
- جدول ۲-۳: شرایط انجام واکنش اکسایشی با MnTPYP ----- ۷۶
- جدول ۳-۳: نتایج حاصل برای تعیین مقادیر بهینه کاتالیزور MnTPYP ----- ۷۷
- جدول ۴-۳: نتایج حاصل برای تعیین زمان بهینه ----- ۷۸
- جدول ۵-۳: شرایط انجام واکنش اکسایشی با  $MnTPYP+(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$  ----- ۷۹
- جدول ۶-۳: نتایج حاصل برای تعیین مقادیر بهینه کاتالیزور -----
- ۸۰ -----  $MnTPYP+(n-(Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$
- جدول ۷-۳: نتایج حاصل برای تعیین زمان بهینه ----- ۸۱

## فهرست اشکال:

- ۱ شکل (۱-۱): ساختار پورفیرین
- ۲ شکل (۲-۱): نمایشی از الگوی پیوندی در پورفیرین
- ۳ شکل (۳-۱): ساختار شیمیایی پورفیرین ها، کلرین ها و باکتريوکلرین ها
- ۳ شکل (۴-۱): موقعیت های موجود در مولکول پورفیرین
- ۵ شکل (۵-۱): شمای اسکلت پورفیرین
- ۶ شکل (۶-۱): اثر آنیزوتروپی مغناطیسی فنیل در تترافنیل پورفیرین
- ۷ شکل (۷-۱): سیستم غیرمستقر دلوکالیزه  $\Pi-18$  الکترونی پورفیرین
- ۸ شکل (۸-۱): توئومریزاسیون در پورفیرین
- ۹ شکل (۹-۱): موقعیت های  $\beta, \alpha$  و پل های متینی پورفیرین
- ۱۱ شکل (۱۰-۱): ساختار شیمیایی برخی از پورفیرین های سنتزی و طبیعی
- ۲۰ شکل (۱۱-۱): مهمترین ساختار های هتروپلی آنیونها
- ۲۱ شکل (۱۲-۱): یک نمایش شماتیک از یون کگین
- ۲۲ شکل (۱۳-۱): شکل شماره گذاری شده ترکیب  $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$  ساختار ولس - داوسون
- ۲۲ شکل (۱۴-۱): نمونه ای از طیف W-NMR. در ترکیب  $[P_2W_{12}Mo_6O_{62}]$
- ۲۵ شکل (۱۵-۱): ساختار کگین
- ۲۸ شکل ۱-۱۶: انواع اکسیژنهای ساختار کگین هتروپلی آنیونها
- ۲۸ شکل ۱-۱۷: اکسیژنهای ترمینالی و لبه ای
- ۳۳ شکل (۱۸-۱): ایزومر چرخشی در ساختار ترکیبات کگینی
- ۵۲ شکل (۱-۳): مدل اربیتالی گاترمن
- ۵۳ شکل (۲-۳): طیف UV از TPYP
- ۵۳ شکل (۳-۳): طیف UV از TMeTPYP
- ۵۴ شکل (۴-۳): طیف UV از TBzPYP
- ۵۵ شکل (۵-۳): دیاگرام انرژی اوربیتالهای مولکولی
- ۵۶ شکل (۶-۳): طیف UV از MnTPYP
- ۵۷ شکل (۷-۳): طیف UV از MnTBzPYP

- شکل (۳-۸): طیف UV از MnTBzPYP ----- ۵۸
- شکل (۳-۹): طیف UV از FeTMePYP ----- ۵۸
- شکل (۳-۱۰): طیف UV از H<sub>3</sub> [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] ----- ۵۹
- شکل (۳-۱۱): طیف UV از (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۶۰
- شکل (۳-۱۲): طیف UV از [TPyP]+ (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۶۱
- شکل (۳-۱۳): طیف UV از [MnTPyP]+ (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۶۲
- شکل (۳-۱۴): طیف UV از [TMePyP]+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۶۳
- شکل (۳-۱۵): طیف UV از [MnMePyP]+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۶۴
- شکل (۳-۱۶): طیف UV از [TBzPyP]+H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] ----- ۶۵
- شکل (۳-۱۷): طیف UV از [FeBzPyP]+H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] ----- ۶۶
- شکل (۳-۱۸): طیف IR از H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] ----- ۶۸
- شکل (۳-۱۹): طیف IR از (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۶۹
- شکل (۳-۲۰): طیف IR از [TPyP]+ (n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۷۰
- شکل (۳-۲۱): طیف IR از [MnTPyP]+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۷۱
- شکل (۳-۲۲): طیف IR از [TMePyP]+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۷۲
- شکل (۳-۲۳): طیف IR از [MnTMePyP]+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] ----- ۷۳
- شکل (۳-۲۴): طیف IR از [TBzPyP]+H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] ----- ۷۴
- شکل (۳-۲۵): طیف IR از [FeTBzPyP]+H<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] ----- ۷۵
- شکل (۳-۲۶): نمودار مربوط به نتایج سیستم کاتالیزوری ----- ۷۸
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MnTPYP -----
- شکل (۳-۲۷): طیف IR از محصول اکسایشی متیل فنیل سولفید ----- ۷۹
- با سیستم کاتالیزوری H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MnTPYP -----
- شکل (۳-۲۸): نمودار مربوط به نتایج سیستم کاتالیزوری ----- ۸۰
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MnTPYP+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] -----
- شکل (۳-۲۹): طیف IR از محصول اکسایشی متیل فنیل سولفید بوسیله سیستم اکسایشی ----- ۸۲
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/MnTPYP+(n-Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>H<sub>3</sub>[PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>] -----
- شکل (۳-۳۰): طیف UV از MnTPYP قبل از اکسایش ----- ۸۳

شکل (۳-۳۱): طیف UV از MnTPYP بعد از اکسایش ----- ۸۳

شکل (۳-۳۲): طیف UV از  $\text{MnTPYP}+(\text{n-Bu}_4\text{N})_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$

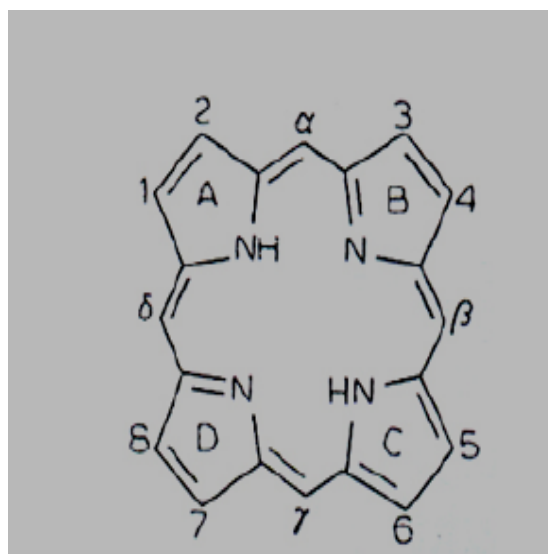
قبل و بعد از اکسایش ----- ۸۴

## چکیده:

ترکیبات جدید بر اساس هیبرید پلی اکسو متالاتها با پور فیرینها یا متالوپورفیرینهای کاتیونی، با هدف پایدار کردن کاتالیست پور فیرین در مقابل واکنش های اکسیداسیون، سنتز شد. ترکیبات سنتز شده در این پروژه عبارتند از: پور فیرینهای TPyP, TMePy, TBzPyP و کمپلکس شده با فلزات Mn(II)، Fe(II)، و پلی اکسو متالاتهای  $[H_3[PW_{12}O_{40}]]$ ،  $(n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$  و همچنین هیبریدهای  $[H_2TPyP]^+ (n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$  و  $[TMePyP]^+ (n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$  و  $[MnTPyP]^+ (n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$  و  $[TBzPyP]^+ H_3[PW_{12}O_{40}]$  و  $[MnTMePyP]^+ (n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$  و  $[FeTBzPyP]^+ H_3[PW_{12}O_{40}]$ . همه این ترکیبات بوسیله طیف سنجی های IR و UV شناسایی و فعالیت کاتالیتیکی MnTPyP،  $[MnTPyP]^+ (n-Bu_4N)_4H_3[PW_{11}O_{39}]$  در واکنش اکسایشی متیل فنیل سولفید با هیدروژن پروکسید، بررسی شد. در شرایط مطالعه شده، به نظر می رسد پلی اکسو متالاتها باعث پایداری متالوپورفیرینها در مقابل غیر فعال شدن در طول چرخه کاتالیستی می شود.

## ۱-۱ ساختار پورفیرین :

بلور های پورفیرین ها ذرات فلورسانس کننده و به شدت رنگی با رنگهای قرمز و بنفش تند هستند. پورفیرین ها هسته های ماکروسیکلی هستند، شامل چهار حلقه پیرولی که از موقعیت  $\alpha$  پیرول از طریق پل های متین<sup>۱</sup> (مزو) به یکدیگر اتصال یافته اند شکل ۱-۱. این ساختار اولین بار در سال ۱۹۱۲ توسط کاستر<sup>۲</sup> پیشنهاد گردید و فیشر<sup>۳</sup> این ساختار را با استفاده از سنتز کامل پروتوهم در سال ۱۹۲۹ اثبات کرد [۱].



شکل ۱-۱ ساختار پورفیرین به همراه سیستم نامگذاری کلاسیکی آن

با جانشینی گروههای مختلف روی زنجیرهای جانبی، که بر روی موقعیت های استخلافی حلقه قرار دارند، مشتقات پورفیرین ها حاصل می گردند. هنگامیکه پورفیرین در یک حلقه پیرول در دو موقعیت  $\beta$  اشباع گردد، کلرین نامیده می شود، بطوریکه در آروماتیسسته حلقه، با کاهش این پیوند دو گانه تغییری حاصل نمی گردد. اگر دو حلقه پیرول کاهیده شوند، تتراهیدروپوروفیرین حاصل می گردد و وقتی پورفیرین در یکی از موقعیت های مزو کاهیده شود، ترکیبات حاصل را مشتقات فلورین می نامند.

<sup>1</sup>Methine

<sup>2</sup>Kuster

<sup>3</sup>Fisher

کلرین ها<sup>۱</sup> و باکتريو کلرین ها<sup>۲</sup> را نیز می توان از خانواده پورفیرین ها دانست . پورفیرین ها لیگاندهای حلقوی چهار داندانه بوده و از مجموعه ۲۲ الکترون سیستم  $\pi$  یک مولکول پورفیرین، ۱۸ الکترون با یکدیگر مزدوج اند و از قاعده هوکل پیروی می کنند و به این دلیل این مولکول خواص آروماتیکی شدیدی نشان می دهد . انرژی رزونانس این سیستم آروماتیک بین ۱۶ تا ۲۵ کیلو ژول بر مول تخمین زده می شود و این سبب پایداری به نسبت بالای این مولکول شده است شکل ۱-۲ نشان دهنده الگوی پیوندی سیستم  $\pi$  مولکول پورفیرین است. عدم استقرار ۱۸ الکترون سیستم  $\pi$  بر روی اتم هایی است که با خط تیره مشخص شده اند .



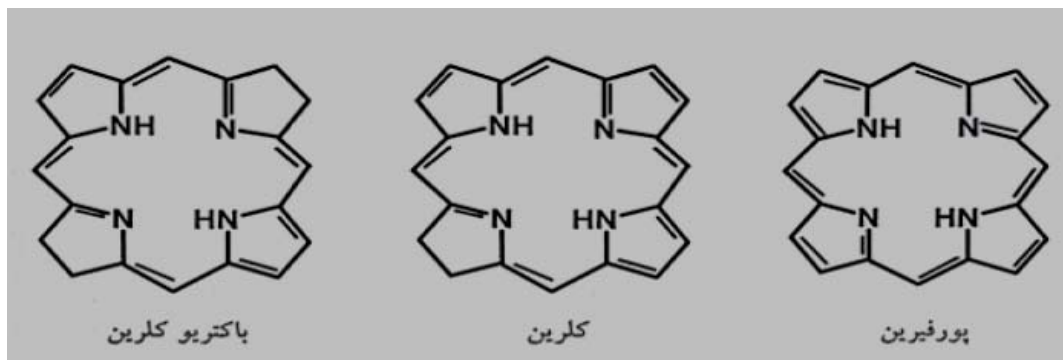
شکل ۱-۲ نمایشی از الگوی پیوندی  $\pi$  در هسته اصلی مولکول پورفیرین

این تصویر از ساختار رزونانسی مولکول پورفیرین، با نتایج تجربی زیادی نظیر تعیین ساختار با استفاده از اشعه X مورد تأیید قرار گرفته است [۲]. در شکل ۱-۳ ساختار ساده ترین پورفیرین که فاقد استخلافهای جانبی است و پورفین نام دارد ترسیم شده است . با جایگزینی گروههای مختلف در موقعیتهای پیرولی و یا بین پیرولی ( اتم کربن متین ) از مولکول پورفین به پورفیرین ها می رسیم در شکل ۱-۳ دو ساختار شبه پورفیرینی دیگر نیز نشان داده شده است.

همانطور که از شکل پیداست کلرینها و باکتريوکلرینها به ترتیب یک و دو پیوند دو گانه کمتر از پورفیرین ها دارند .

<sup>1</sup> Chlorin

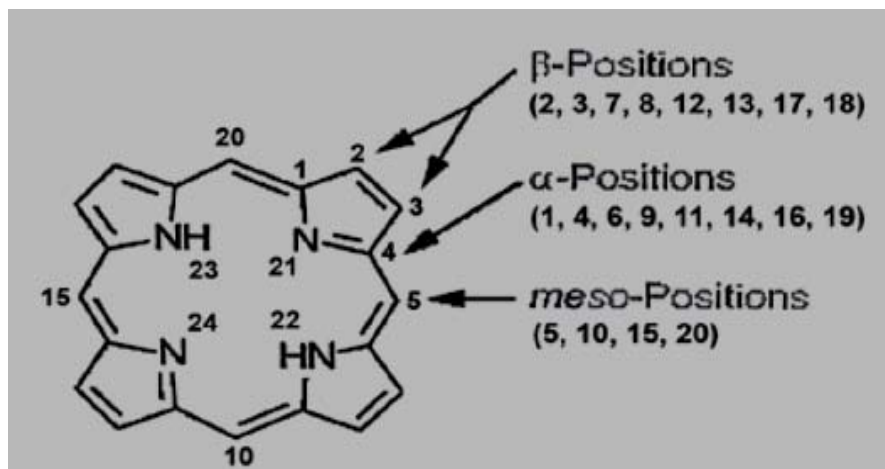
<sup>2</sup> Bacteriochlorin



شکل ۳-۱ ساختار شیمیایی پورفیرین ها، کلرین ها و باکتریوکلرین ها

در روش کلاسیک نامگذاری پورفیرین ها ، به موقعیتهای جانبی پیرولی شماره های ۱ تا ۸ اختصاص می یابد و موقعیتهای متین پیرولی که معمولاً مزو خوانده می شود با حروف  $\delta, \gamma, \beta, \alpha$  مشخص می شوند شکل ۱-۱. اما در روش جدید نامگذاری کلیه اتمهای کربن بین اعداد یک تا ۲۰ شماره گذاری می شوند شکل ۴-۱.

ویژگی آروماتیک بودن پورفیرین با اندازه گیری گرمای سوختن و طیف سنجی NMR تأیید شده است . همچنین بررسی ساختار با اشعه X- نیز مسطح بودن این ترکیبات را نشان می دهد. با توجه به ساختار لیگاند پورفیرین شکل ۴-۱ دو موقعیت برای استخلاف شدن گروههای مختلف وجود دارد الف) موقعیت پیرولی  $\beta$  (ب) موقعیت مزو .



شکل ۴-۱ موقعیت های موجود در مولکول پورفیرین



با جایگزینی گروه‌های مختلف در موقعیتهای پیرولی یا مزو از مولکول پورفیرین به انواع مختلفی از مولکولهای پورفیرین می‌رسیم با این تغییر، خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات نیز تغییر می‌یابد برای مثال خصلت آگریزی یا آبدوستی این ترکیبات که عامل مهمی در برهمکنش آنها با سایر ترکیبات شیمیایی است با جایگزینی گروه‌های مناسب در موقعیتهای مزو و  $\beta$  تغییر داده می‌شود. از طرفی ویژگی الکترونی استخلافها ( الکترون کشندگی یا الکترون دهندگی ) سبب تغییر خواص پورفیرینها می‌شود. پورفیرینها را می‌توان با افزودن دو یون  $H^+$  به دی‌اسید تبدیل کرد و با حذف دو یون هیدروژن به صورت دی‌آنیون در آورد. دی‌آنیون پورفیرین می‌تواند با یونهای فلزی  $(+2)$  و  $(+3)$  کمپلکسهای متالوپورفیرین را تشکیل دهد. همچنین به علت وجود جفت الکترون آزاد بر روی دو اتم نیتروژن در پورفیرینها، این ترکیبات قادر به انجام واکنش با دو مول اسید لوئیس می‌باشند.

### ۱-۱-۲ سنتز پورفیرینها

برای سنتز پورفیرینها با توجه به تنوع استخلافهای روی حلقه اصلی، روشهای گوناگونی پیشنهاد شده است. شاید یکی از مشهورترین پورفیرینهای سنتزی، ترکیب تترافنیل پورفیرین باشد. رتمند<sup>۱</sup> در سال ۱۹۳۶ توانست برای اولین بار این ترکیب را با بازده اندک تولید نماید. او برای سنتز این، بنزآلدئید و پیرول را در ظرفی در بسته دردمای  $150^{\circ}C$  به مدت ۲ ساعت حرارت داد[۳]. تا مدت‌ها روشی با بازده مناسب برای سنتز این ترکیب در دست نبود، تا آنکه آدلر<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۱۹۷۴ روش جدیدی برای سنتز تترافنیل پورفیرین ارائه دادند. در روش آدلر ابتدا بنزآلدئید و پیرول در پروپیونیک اسید دردمای  $140^{\circ}C$  به مدت ۳۰ دقیقه رفلاکس شده، سپس محلول واکنش به مدت ۲۴ ساعت در مجاورت هوا قرار داده می‌شود. بازده سنتز در این روش ۲۰٪ گزارش شده است [۴]. روش آدلر تا مدت‌ها به عنوان روشی عمومی برای سنتز پورفیرینها شناخته شد.

سرانجام لیندسی<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۱۹۸۷ روش بهینه شده و کلاسیک تولید تترافنیل پورفیرین را ارائه دادند. در این روش ابتدا پیرول و بنزآلدئید تحت جو نیتروژن در حلال دی‌کلرومتان با یکدیگر مخلوط شده، سپس به محلول واکنش، کاتالیست های اسیدی

<sup>1</sup> Retmend

<sup>2</sup> Adler

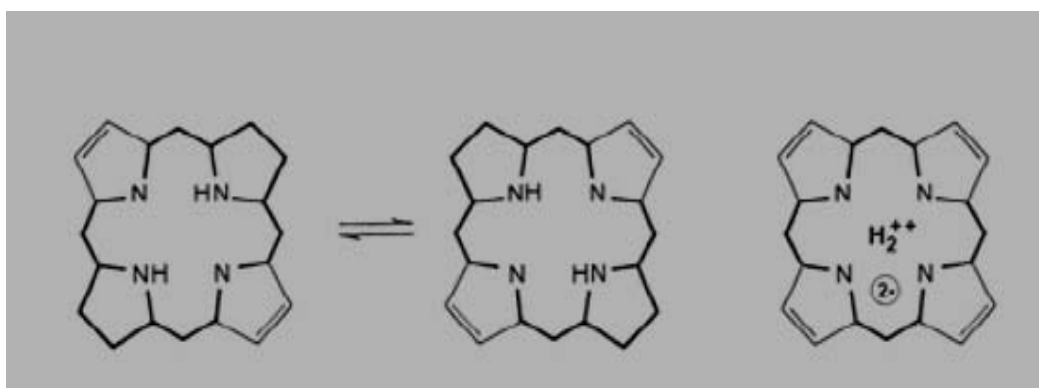
<sup>3</sup> Lindsey

همچون اترات  $BF_3$  (محلول اتری تری فلورئید بور،  $BCl_3$ ، TFA (تری فلئورواستیک اسید) اضافه می گردد. این واکنش در دمای محیط و به دور از نور انجام می پذیرد. در این مرحله به واکنش زمان کافی داده می شود تا به سمت محصول پورفیرینوژن پیش رود. سپس با استفاده از اکسنده های همچون DDQ (دی کلرو دی سیانو بنزو کینون) و رفلاکس نمودن محلول، پورفیرینوژن حاصله به پورفیرین تبدیل می شود. در آخرین مرحله برای خالص سازی پورفیرین بدست آمده، از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل استفاده می شود. در طی خالص سازی برش پورفیرین با رنگ ارغوانی با گذشت زمان از ستون خارج می گردد. در طی فرایند خالص سازی موادی همچون بنزآلدئید واکنش نداده و یا رنگدانه ها نیز از ستون خارج می گردند که با استفاده از طیف سنجی UV-Vis برش خالص پورفیرین شناسایی و جداگانه جمع آوری می شود. بازده سنتز پورفیرین در این روش حدود ۵۰٪ است [۵]. این واکنش به عوامل متعددی نظیر: انتخاب اکسید کننده، کاتالیزگر اسیدی، مدت زمانی تراکم، غلظت پیرول، بنزآلدئید، و... بستگی دارد [۶].

### (۳-۱-۱) شیمی پورفیرین :

#### ۱-۳-۱-۱ آروماتیسیتة حلقه پورفیرین :

از ۲۲ الکترون  $\pi$  حلقه پورفیرینی تنها ۱۸ الکترون آن در رزونانس حلقه آروماتیک ماکروسیل ( با توجه به قانون هوکل  $4n+2$ ) شرکت دارند. پورفیرین به دو فرم رزونانس، مطابق شکل ۱-۵ وجود دارد.



شکل ۱-۵: شمای اسکلت پورفیرین مطابق با فرم گلوله بطوریکه دو اتم نیتروژن N-H بصورت پیوند یگانه با کربن مجاور مشخص شده اند.

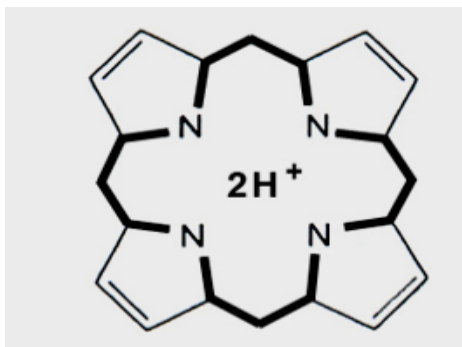


w/v از حجم معادل اتر - پورفیرین بطوریکه دو سوم از پورفیرین بر اثر آن استخراج شود به عدد HCl معروف است که بستگی به تفکیک پورفیرین بعنوان باز و ضریب توزیع آن در آب و اتر دارد .

پورفیرین های کی لیت شده با فلز در محلول های اسیدی رقیق نامحلولند، زیرا توانایی تشکیل کاتیونها را ندارند . متالوپورفیرینها در محلولهای اسیدی معدنی قوی با از دست دادن یون فلزیشان به دی کاتیون تبدیل می شوند . توانایی حل شدن پورفیرینهایی که حاوی زنجیر جانبی غیر اشباع هستند در حلال های آلی، بیشتر از پورفیرینهایی است که زنجیر جانبی اشباع دارند. در نتیجه مزوپورفیرین شامل دو گروه اتیل ، قابلیت استخراج کمتری از محلول های آبی را دارد تا پروتوپورفیرین هایی که شامل دو گروه وینیل هستند.

#### ۳-۳-۱-۱-۱ توتومری در پورفیرین:

شواهد IR حاکی از وجود پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین گروههای NH حلقه می باشد. مطالعات پرتو ایکس و  $^{13}\text{CNMR}$  سیستم غیر مستقر  $\pi$ -۱۸ الکترونی را به صورت شکل ۷-۱ مشخص کرده است. بطوریکه اتم های هیدروژن می توانند بر روی نیتروژن ها تغییر مکان دهند.



شکل ۷-۱: سیستم غیرمستقر دلوکا لیزه  $\pi$ -۱۸ الکترونی پورفیرین

داده های IR و محاسبات همپوشانی اوربیتالها، شکل ۸-۱ الف را بعنوان پایدارترین فرم پورفیرین به اثبات رسانده اند ، بطوریکه اتمهای هیدروژن بر روی نیتروژن های مجاور، سبب تداخل فضای واندروالس آنها در یکدیگر شده و به ناپایداری سیستم منتهی می شود شکل ۸-۱ ب ، توتومریزاسیون در ماکروسیکل از طریق جابجایی پروتون بین سه حالت (ج

ب) الف) بر قرار می شود .