

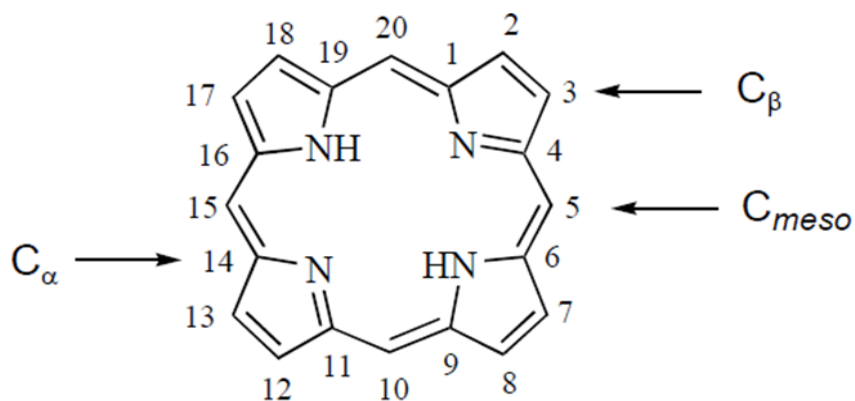


«مباحث نظری و کلیات»

(۱-۱) پورفیرینها

(۱-۱-۱) ساختار پورفیرین

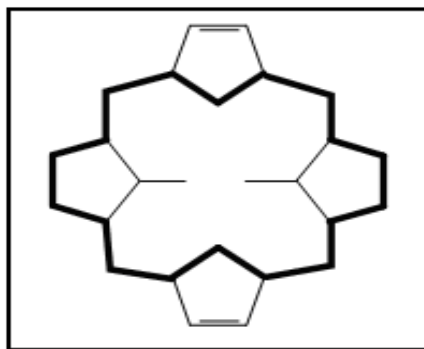
پورفیرینها^۱ مجموعه بزرگی از ترکیبات ماکروسیکلی طبیعی با مولکولهای زیستی مهم نظیر هم^۲ و کلروفیل هستند. علاوه بر پورفیرینهای طبیعی، مجموعه گسترده‌ای از مولکولهای سنتزی پورفیرین نیز وجود دارند. همه پورفیرینها دارای یک اسکلت ماکروسیکل مشترک می‌باشند. هسته اصلی پورفیرین که پورفین^۳ نامیده می‌شود، شامل چهار حلقه پیرول می‌باشد که این حلقه‌ها با گروههای متین بهم متصل می‌شوند [۱]. ساختار پورفیرین و عدد گذاری موقعیتهای حلقه در شکل (۱-۱) نشان داده شده است :



شکل (۱-۱) ساختار پورفیرین یا پورفین

1. Porphyrins
2. heme
3. Porphine

موقعیتهای مزو^۱ با اعداد ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ و موقعیتهای β با اعداد ۲، ۳، ۷، ۸، ۱۲، ۱۳، ۱۷ و ۱۸ شماره گذاری شده‌اند. پورفیرینها لیگاندهای حلقوی چهار دندانه می‌باشند که از مجموع ۲۲ الکترون π آنها، ۱۸ الکترون با یکدیگر مزدوج هستند و از قاعده هوکل پیروی می‌کنند در نتیجه این مولکولها خواص آروماتیکی شدیدی نشان می‌دهند (شکل ۱-۲). دو حلقه پیرول در پورفیرین اکسایش یافته‌اند و جفت الکترون تنها اتمهای نیتروژن آنها مستقیماً به سمت داخل ماکروسیل جهت‌گیری کرده‌اند. اگر هر دو پیوند N-H در مولکول پورفیرین یونیزه شوند، یک تقارن بالای دی‌انیونی در هر چهار نیتروژن (که به دلیل عدم استقرار بارهای منفی یکسان شده‌اند) تشکیل می‌شود. در این دی‌انیون همه چهار جفت الکترون غیر مستقر به سمت داخل حفره ماکروسیکل جهت یافته‌اند. شعاع یونی بسیاری از فلزات به گونه‌ای است که می‌توانند در این حفره‌ها قرار گیرند [۲].



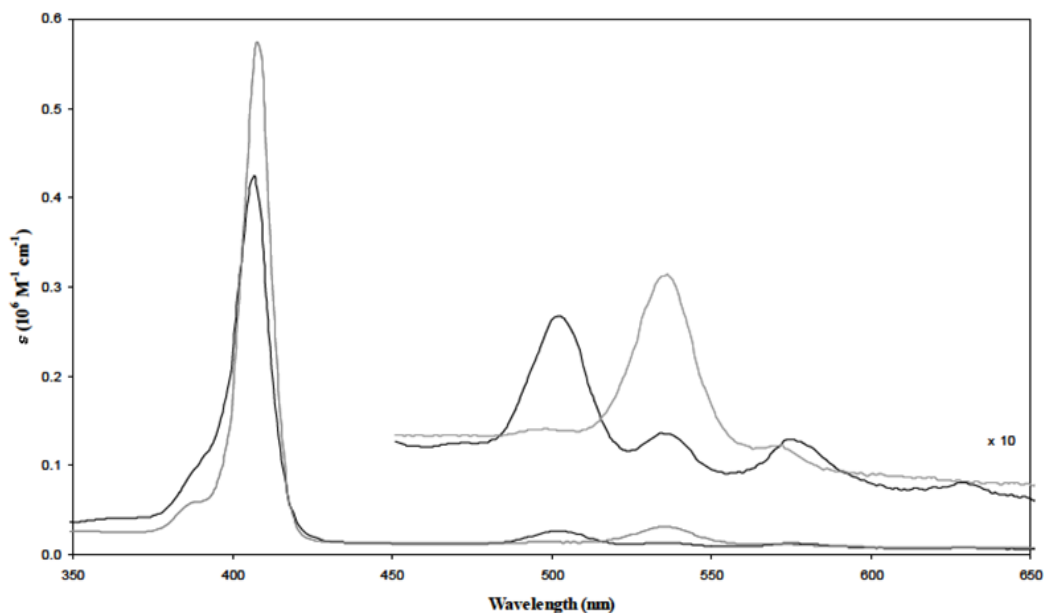
شکل ۱-۲) الگوی پیوندی π مزدوج در هسته اصلی مولکول پورفیرین

۱-۱-۲) طیف جذبی

طیف جذبی ۵ و ۱۵ - دی فنیل پورفیرین (H_2DPP) و کمپلکس فلزی روی (II) این پورفیرین ($ZnDPP$) که نمونه یک پورفیرین و متالوپورفیرین هستند، در شکل (۱-۳) نشان داده شده است. بدیهی است

-
1. Meso - position
 2. β - position

که طیف جذبی آنها شامل دو دسته نوار جذبی متفاوت می‌باشد که نوار جذبی شدت بالا به عنوان " نوار سورت"^۱ شناخته شده که دارای ضریب جذب مولی تقریباً $1 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ در محدوده (۳۷۰ - ۴۳۰nm) می‌باشد. نوار سورت مشخصه ۱۸ الکترون π سیستم است. نوارهای جذبی که در محدوده‌ی مرئی (۷۰۰nm - ۵۰۰) وجود دارند به عنوان " نوار Q"^۲ نامیده می‌شوند و دارای ضریب جذب مولی تقریباً $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ هستند.

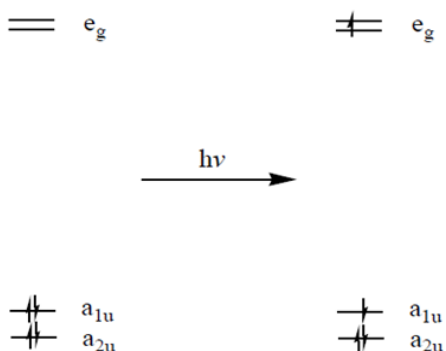


شکل ۱-۳) طیف جذبی H_2DPP - خطوط پیوسته - و ZnDPP - خطوط نقطه چین - در حلال دی کلرومتان [۳]

-
3. Soret band
 4. Q band

پورفیرین آزاد (با ۲ هیدروژن در مرکز) دارای چهار نوار Q در ناحیه ی مرئی می باشد در صورتی که کمپلکسهای فلزی آن دارای دو نوار Q در این محدوده هستند. این تفاوت ناشی از حذف دو هیدروژن آزاد مرکز حلقه پورفیرین بواسطه تشکیل کمپلکس فلزی می باشد که گروه نقطه ای را از D_{2h} به D_{4h} تغییر می دهد. به طور کلی موقعیت و نوع نوارهای جذبی متالوپورفیرینها به عوامل متعددی نظیر نوع فلز ، حالت اکسایش فلز و همچنین عدد کوئوردیناسیون آن وابسته است.

مدل چهار اوربیتال توسعه یافته گوترمن^۱ به طور گسترده ای برای توصیف طیف پورفیرینها و متالوپورفیرینها کاربرد دارد [۴،۵]. جذب ضعیفی که در قسمت مرئی طیف ظاهر می شود به علت انتقال الکترون از بالاترین اوربیتال π اشغال شده (HOMO) به پایین ترین اوربیتال π اشغال نشده (LUMO) می باشد. اوربیتالهای ظرفیت یک کمپلکس فلزی چهار کوئوردینه با تقارن D_{4h} ، شامل دو اوربیتال هم انرژی با تقارن a_{1u} و a_{2u} (پر) و یک جفت اوربیتال ضد پیوندی با تقارن e_g (خالی) می باشد. انتقال یک الکترون از HOMO به LUMO به صورت یک الگو در شکل (۱-۴) نشان داده شده است:



شکل ۱ - ۴) الگوی انتقال الکترونی کمپلکس فلزی پورفیرینها با تقارن D_{4h} از HOMO به LUMO [۴،۵]

1. Gouterman

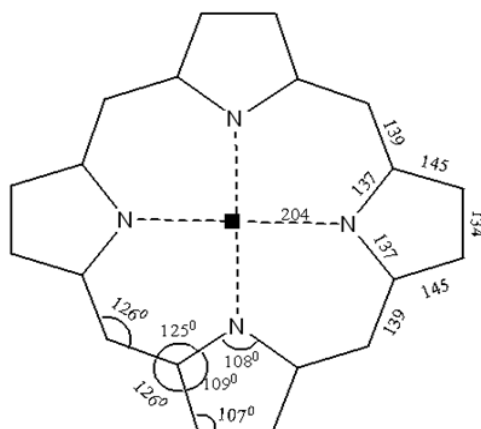
انرژی اوربیتالهای a_{1u} و a_{2u} بسیار بهم نزدیک است، بنابراین انتقال از هر یک از آنها به اوربیتالهای e_g اغلب هم انرژی‌اند. اثر متقابل الکترون - الکترون به همراه دو انتقال، موجب ایجاد دو نوار Q و سورت می شود که انرژی آنها به یون فلزی و گروههای جانبی بستگی دارد. برهمکنش پیکربندی¹ در افزایش شدت نوار سورت نسبت به نوار Q نیز موثر است. اغلب در طیف جذبی پورفیرینها نوارهای کوچکی نیز دیده می‌شود که مربوط به سطوح برانگیخته ارتعاشی اوربیتالهای x و y می‌باشد این نوارهای جذبی به خاطر تقارن پایین پورفیرینهای آزاد است که بر طبق افزایش انرژی شامل نوارهای $Q_x(0,0)$ ، $Q_x(1,0)$ ، $Q_y(0,0)$ و $Q_y(1,0)$ می باشند.

۱-۲) متالو پورفیرین

۱-۲-۱) خواص متالو پورفیرینها

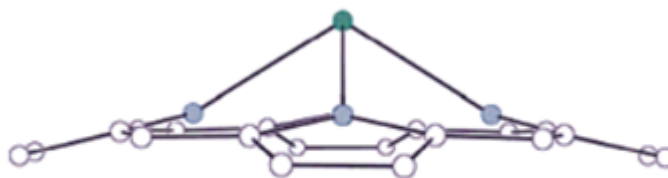
شاید مهمترین طبقه ترکیبات فلزدار در سیستمهای زیست شناختی، طبقه‌ای است که کمپلکسهای بین یونهای فلزی و لیگاندهای پورفیرین را در بر دارد. ترکیبات اخیر شامل سیستمهای تتراپیرولی با پیوندهای دوگانه مزدوج (شکل ۱-۱) و گروههای جانبی مختلف متصل به پیرامون حلقه پورفیرین هستند. گروههای جانبی پورفیرینها با توانایی الکترون‌دهندگی و الکترون‌کشندگی خود می‌توانند اوربیتالهای مولکولی غیر مستقر کمپلکس را تنظیم کنند و بدین ترتیب خواص کمپلکس را تغییر دهند. پورفیرینها می‌توانند دو یون هیدروژن بپذیرند و دی‌اسید ۲+ تشکیل دهند یا دو پروتون از دست بدهند و آنیون ۲- شوند. در این شرایط پورفیرینها می‌توانند با یونهای فلزی کمپلکس شوند و کمپلکسهای متالو پورفیرین تشکیل دهند.

با استفاده از شعاعهای کووالانسی می‌توان تخمین زد که طول پیوند بین یک اتم نیتروژن و یک اتم فلزی از اولین دوره واسطه باید حدود ۲۰۰ pm باشد. اندازه حفره موجود در مرکز حلقه پورفیرین برای جا دادن فلزات اولین دوره واسطه ایده آل است (شکل ۱-۵). سیستم پورفیرین نسبتاً صلب است و فاصله پیوند فلز - نیتروژن از ۱۹۳ تا ۱۹۶ pm، در پورفیرینهای نیکل تا ۲۱۰ pm و در پورفیرین‌های آهن (II) پراسپین چندان تغییر نمی‌کند [۶].



شکل ۱-۵ (طول پیوند ها و اندازه زاویه ها در حلقه پورفیرین [۷]

صلب بودن حلقه پورفیرین از غیر مستقر بودن الکترونهای π در حلقه‌های پیرول ناشی می‌شود. با وجود این، اگر اتم فلز بیش از حد کوچک باشد، مانند پورفیرینهای نیکل، حلقه چین می‌خورد و نزدیکی بیشتر اتمهای نیتروژن به فلز را مجاز می‌سازد [۸] و در حالت دیگر، اگر اتم فلز بیش از حد بزرگ باشد، نمی‌تواند در حفره جای بگیرد و در بالای حلقه می‌نشیند (شکل ۱-۶).



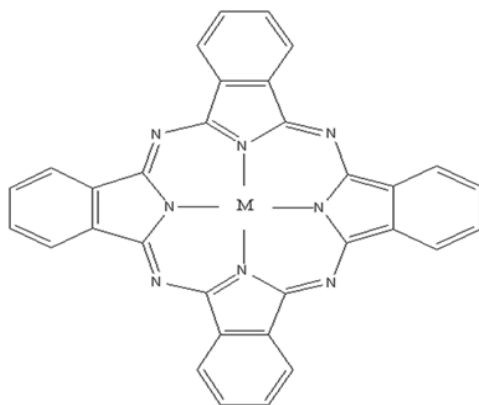
شکل ۱-۶ متالوپورفیرین [۹]

۱-۲-۲) سنتز متالوپورفیرین

یک روش عمومی برای فلزدار کردن پورفیرینها وجود دارد که در این روش پورفیرین را در حلال N و N دی متیل فرم آمید^۱ حل کرده و به مقدار ۲ تا ۳ برابر نسبت استوکیومتری پورفیرین و نمک فلزی اضافه نموده و برای زمانهای متفاوتی به این محلول اجازه رفلاکس داده می‌شود. لازم به ذکر است که پیشرفت واکنش با تغییرات جذبی دنبال می‌شود. به عنوان مثال بهره عمل در این واکنش برای فلز دار کردن H₂TPP حدود ۹۵٪ می‌باشد [۱۰].

۱-۲-۳) متالو سیانینها

دسته‌ای دیگر از شبه پورفیرینها، فتالوسیانینها هستند (شکل ۱-۷) که با پورفیرینها هم الکترون می‌باشند. آنها نه تنها الگویی برای پورفیرینهای حیاتی از نظر زیست شناختی هستند، بلکه به این علت نیز مورد توجه‌اند که کمپلکسهای فلزی به شدت رنگی آنها به عنوان رنگینه‌ها و رنگدانه‌ها اهمیت تجاری دارند [۱۱].



شکل ۱-۷) ساختار مولکولی یک کمپلکس فتالوسیانین فلزی

1. DMF

اخيراً کمپلکسهای فلزی متفاوتی از فتالوسیانینها تهیه شده‌اند [۱۲]. حفره موجود در حلقه فتالوسیانین حدود ۱۰ pm کوچکتر از حفره در پورفیرینهاست که به علت اندازه کوچکتر اتم نیتروژن در مقایسه با کربن است.

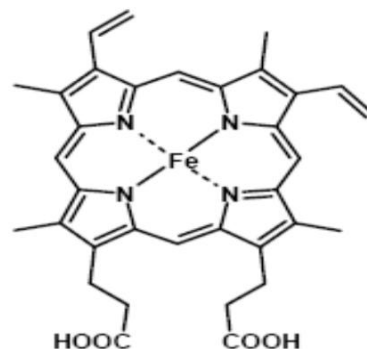
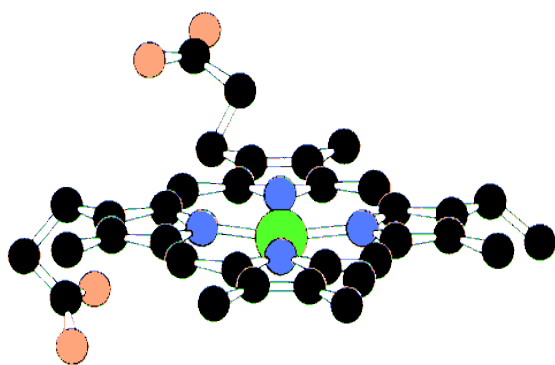
۱-۲-۴) پایداری متالو پورفیرینها

برطبق سری ایلینگ - ویلیامز^۱ پایداری کمپلکسهایی با یون های فلزی +۲ با یک لیگاند مفروض به ترتیب زیر است:



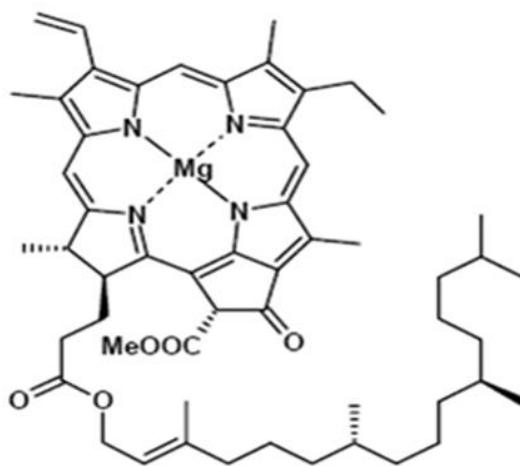
ترتیب پایداری کمپلکسهای پورفیرین با یون های فلزی +۲ همان است که بر اساس سری ایلینگ - ویلیامز انتظار می رود، بجز اینکه لیگاند مسطح مربعی آرایش d^8 ، Ni^{2+} را ترجیح می‌دهد. ترتیب عبارت است از: $\text{Ni}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. سینیتیک تشکیل این متالوپورفیرینها نیز اندازه‌گیری و معلوم شده است که به ترتیب $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ می‌باشد [۱۳].

یکی از متداول ترین متالوپورفیرینها از دیدگاه زیست شناختی مولکول در موجودات زنده گوناگون، هم می‌باشد که یک پورفیرین آهن (II) است (شکل ۱-۸). این متالوپورفیرینها حامل مولکولهای اکسیژن در بافتهای سلولی موجودات زنده می‌باشند.

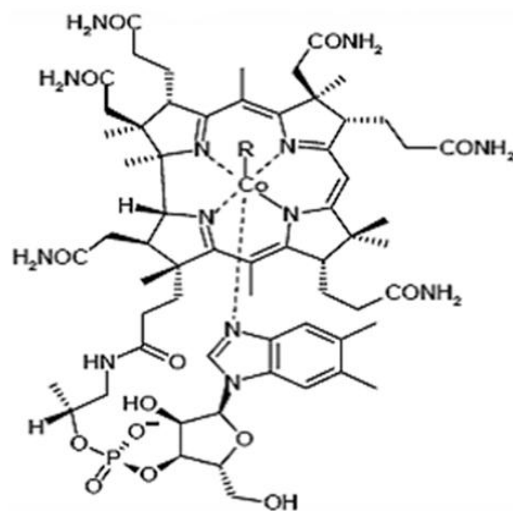


شکل ۱-۸) هم «پورفیرین آهن» [۱۴]

کلروفیل (شکل ۱-۹)، که در شکل‌های گوناگون در گیاهان سبز موجود است، یک کمپلکس منیزیم با یک سیستم حلقه تغییر یافته است. سرانجام، ویتامین B₁₂ (شکل ۱-۱۰) یک کمپلکس کبالت وابسته با ساختاری تا حدی متفاوت است.



شکل ۱-۹) ساختار کلروفیل



شکل ۱-۱۰) ساختار ویتامین B₁₂ (R = CN)

اهمیت کمپلکسهای پورفیرین در سیستمهای زیست شناختی احتمالاً به دو دلیل است که عبارتند از :

(۱) عملکرد متالوپورفیرینها از لحاظ زیست شناختی را می توان با تغییر فلز، حالت اکسایش آن یا ماهیت

گروههای استخلافی آلی روی ساختار پورفیرین، تغییر داد.

(۲) این یک اصل کلی است که تکامل معمولاً به جای تولید انواع تازه از نو با اصلاح ساختارها و عملکردها

که از قبل در موجود وجود دارد، به پیش می رود.

۱-۲-۵) کوئوردیناسیونهای مختلف کمپلکس نیکل

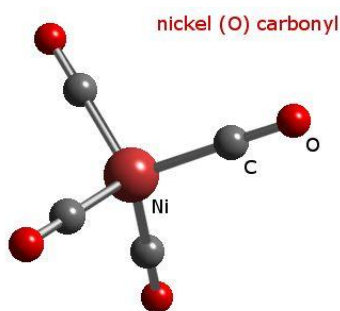
در عناصر واسطه سری اول پایداری حالت اکسایش بالاتر به ترتیب از چپ به راست کم می شود و این

سیر عمومی در نیکل هم ادامه دارد، به طوری که فقط Ni^{II} در شیمی عمومی این عنصر نقش مهمی دارد. حتی

در چندین ترکیب که به طور قراردادی دارای Ni^{III} و Ni^{IV} می باشند، به خصوص در مورد Ni^{IV} ، در مفهوم

فیزیکی این اعداد اکسایش شک وجود دارد. عدد اکسیداسیون پایین تر نیکل نیز متداول نیست، مگر برای

ترکیباتی که لیگندهایی با تمایل زیاد برای تشکیل پیوند π برگشتی دارند (شکل ۱-۱۱).



شکل ۱-۱۱) کمپلکس نیکل (0) - تترا کربونیل

در هر حال، سادگی نسبی حالت اکسایش نیکل در اعداد کوئوردیناسیون با آرایشهای هندسی متنوع آن جبران می‌شود. نیکل (II) کمپلکسهای زیادی با اعداد کوئوردیناسیون چهار، پنج و شش تشکیل می‌دهد و کلیه انواع ساختمانی یعنی هشت وجهی، دو هرمی با قاعده مثلث، هرمی با قاعده مربع، چهار وجهی و مسطح مربع را دارا می‌باشند. بعلاوه، آنچه مشخصه کمپلکسهای نیکل (II) می‌باشد این است که اغلب تعادلات پیچیده‌ای که معمولاً تابع درجه حرارت‌اند و گاهی اوقات هم تابع غلظت می‌باشند بین این انواع ساختمانی وجود دارد.

۱-۲-۶-۱) متالو پورفیرینهای فلزات واسطه گروه دهم

کم‌اسپین^۱ بودن اوربیتال d^8 در کمپلکسهای فلزی Ni^{II} و Pd^{II} و Pt^{II} در پورفیرین، بدلیل ساختار مسطح مربعی این کمپلکسها می‌باشد. چهار پیوند σ فلز - نیتروژن ($M - N$) در حلقه ماکروسیکل از همپوشانی متقابل^۲ اوربیتالهای dxy و $d^2 - y^2$ فلز با اوربیتالهای p نیتروژن ایجاد می‌شوند. لیگاندهای محوری^۳ معمولاً به دلیل پر بودن اوربیتال dz^2 دفع می‌شوند و بنابراین این پورفیرینها تحت عنوان گونه‌های فلزی ساده، بدون داشتن شیمی کوئوردیناسیون محوری وسیع، وجود دارند. اگر چه مطالعات ساختاری، نشان می‌دهد که یون نیکل (II) دیامغناطیس برای حفره‌ی پورفیرین خیلی کوچک است، کمپلکسهای نیکل (II) بعضی اوقات در محلولهایی که شامل مقدار زیادی لیگاندهای اضافی‌اند، می‌توانند یک یا دو لیگاند محوری بپذیرند. فضای وسیع اوربیتالهای $4d$ و $5d$ ، Pt^{II} و Pd^{II} منجر به نفوذ بسیار بیشتر $d\pi$ فلز به پیوند π لیگاند (یا عکس آن) می‌شوند و بنابراین کره کوئوردیناسیون بیشتر ماهیت کووالانسی دارد. قوی بودن پیوند در کمپلکسهای متالوپورفیرین سری $4d$ و $5d$ پایداری این گروه را نسبت به تخریب فوتوشیمیایی یا اکسیداسیون غیر قابل برگشت، افزایش می‌دهد و در نتیجه این قبیل کمپلکسها بسیار آسان‌تر از ترکیبات $3d$ ، با روشهای فوتوشیمیایی، فوتوفیزیکی و فوتوالکتریکی مورد بررسی قرار می‌گیرند. نفوذ هر چه بیشتر اوربیتالهای $4d$ و $5d$ فلز به لیگاند پورفیرین، امکان فشرده شدن

3. Low - Spin
4. Overlap
5. axial

یونهای فلزی بزرگتر را در داخل حفره‌ی ماکروسیکل، فراهم می‌کند. همچنین برخلاف ساختارهای ناهموار رایج مشاهده‌شده برای کمپلکسهای نیکل(II) که یون فلزی نسبت به حفره خیلی کوچک است، Pd^{II} و Pt^{II} سبب هموارشدن حلقه پورفیرین و یا ایجاد اندکی ناهمواری در حلقه پورفیرین می‌شوند [۱۶-۱۵]. حتی با وجود اینکه شعاع یونهای بزرگتر نظیر Pt^{II} ممکن است بزرگتر از اندازه بهینه حفره باشد، فشرده شدن یون ممکن است با رزونانس دانسیته الکترون در سطوح π^* پورفیرین کاهش یابد.

۱-۲-۶-۲) کمپلکس نیکل(II) - پورفیرین

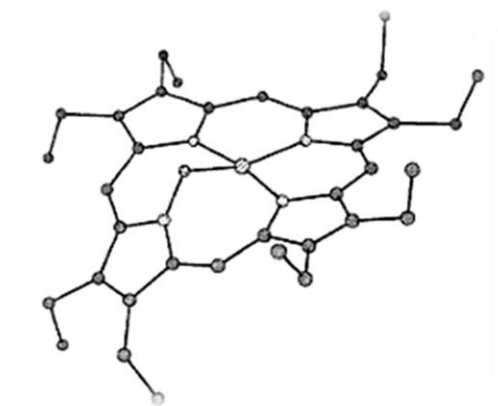
اندازه کوچک یون کم‌اسپین نیکل(II) سبب ایجاد پیوندهای کوتاه Ni - N در سطح استوایی^۱ حلقه ماکروسیکل می‌شود. با وجود اینکه، این پیوندها در کمپلکسهای نیکل مسطح مربعی کوچکترند، حدود ۱۰-۵ پیکومتر از پیوند نیکل با چهار لیگاند تک دندان بزرگتر هستند. پیوند یک لیگاند در موقعیت محوری عدد کوئوردیناسیون و تاثیر اندازه یون را افزایش می‌دهد، بنابراین مقداری از فشار درونی سیستم از بین می‌رود. مطالعات گذشته نشان داده است که نیکل(II) - پورفیرینها در حلالهای بازی نظیر پی پریدین^۲ یا n- بوتیل آمین یک مخلوط تعادلی از دو گونه قابل تشخیص طیفی می‌باشد که شامل کمپلکس چهار کوئوردینه مسطح مربع و کمپلکس شش کوئوردینه با دو لیگاند محوری می‌باشند [۱۷]. نسبت غلظت دو کمپلکس به ساختار پورفیرین، خاصیت بازی حلال و دما وابسته است. ورود استخلافهای الکترون کشنده‌تر به اطراف پورفیرین نسبت لیگاند - پورفیرین کمپلکس را افزایش می‌دهد و همچنین با کاهش دما، به طور مشابه عدد کوئوردیناسیون افزایش می‌یابد. در طیف جذبی این کمپلکس یک نقطه ایزوبستیک وجود دارد که نشان‌دهنده حضور تنها دو گونه می‌باشد. اگر چه، در حلالهایی با خاصیت بازی کمتر نظیر کلروفرم، بنزن، ۱ و ۲ دی‌کلرواتان و دی‌اکسان هیچ نقاط ایزوبستیکی مشاهده نمی‌شود. طیف NMR، کوئوردیناسیون محوری را تایید می‌کند؛ طیف ¹HNMR

1. equatorial
2. Piperidine

برای نیکل (II) - پورفیرین چهار کوئوردینه دیامغناطیس در کلروفرم دوتره دارای پیک شارپ و مشخصی است اما با افزایش باز نیتروژن دار مناسب، طیف NMR یک پیک پهنی که مشخصه‌ی یک کمپلکس پارامغناطیس کوئوردینه شده‌است، نشان می‌دهد.

تنها بازهای نیتروژن دار موجب تشکیل گونه‌های شش کوئوردینه شده‌اند؛ افزودن الکلها، آب یا سدیم هیدروکسید به محلولهای DMF این پورفیرینها موجب تشکیل کمپلکس نمی‌شود. بعلاوه افزایش آب یا اتانول به یک محلول کلروفرم - پی پریدین، نیکل (II) - پورفیرین، غلظت کمپلکس شش کوئوردینه را، احتمالاً به دلیل کم کردن اثر غلظت پی پریدین، کاهش می‌دهد [۱۸].

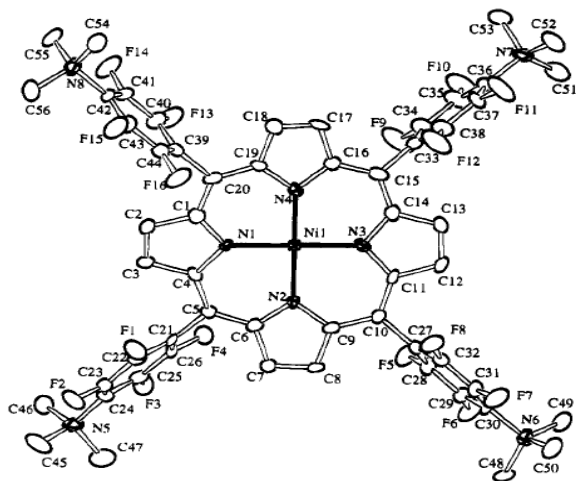
در ساختار آهن (II) - اکسو^۱، لیگاند اکسیژن دقیقاً بالای فلز و بالای مرکز پورفیرین قرار می‌گیرد، در حالیکه در مشتق نیکل (II) یک اتم اکسیژن در میان پیوند Ni - N قرار می‌گیرد، با جانشین شدن اکسیژن به سمت بیرون جهت‌گیری می‌کند (شکل ۱-۱۲). کمپلکس نیکل (II) دیامغناطیس حاصل، یک انحراف تتراگونالی مرکز NiN₃O دارد اما بر خلاف کمپلکس آهن (II)، هیچ شاهده‌ی از پیوند π اکسیژن - فلز وجود ندارد.



شکل ۱-۱۲) کمپلکس نیکل (II) آنیون N-اکسید OEP [۱۹]

شاهد دیگری برای کوئوردیناسیون محوری پورفیرینه‌های نیکل(II) توسط محلول آبی کمپلکس

$\text{Ni}(\text{TF}_4\text{TMAP})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4$ فراهم شده است (شکل ۱-۱۳).



شکل ۱-۱۳) کمپلکس $[\text{Ni}(\text{TF}_4\text{TMAP})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_4]$

اگر چه در ساختار پراش پرتو X، نیکل چهار کوئوردینه است، در محلول آبی یک تعادلی بین کمپلکس مسطح مربع چهار کوئوردینه و یک کمپلکس شش کوئوردینه با دو مولکول آب محوری وجود دارد [۲۱]. با جابجایی آب کوئوردینه شده توسط مقادیر کمی از سوبستراهای آلی اضافی، نسبت کمپلکس چهار کوئوردینه افزایش یافته است که ظاهراً به دلیل یک ترکیب آبگریز و یا اثر متقابل $\pi - \pi$ بین هسته پورفیرین و لیگاند است. در اثر ماهیت الکترون کشندگی قوی استخلافهای پورفیرین، ثابت پیوند بازهای نیتروژن دار در محلولهای غیر آبی نظیر: پیریدین، ۱- متیل ایمیدازول یا n- بوتیل آمین، به طور قابل توجهی نسبت به داده‌های مشاهده شده در مطالعات گذشته‌ی جانشینی تترا فنیل پورفیرینها، بزرگتر است. به طور مشابه، حضور گروههای نیترو الکترون- کشنده در محیط واکنش یک اثر مشخصی روی شیمی کوئوردیناسیون دارد. برای مثال، در حلال پی پیریدین هر دو فرم چهار و شش کوئوردینه NiOEP مشاهده شده اند، درحالیکه در مزو - نیترو مشابه، فقط گونه‌های

شش کوئوردینه وجود دارد [۲۲]. بعلاوه، با افزایش گروه‌های کشنده نیترو به حلقه پورفیرین مانند ترکیبات تترا نیترو، بسیار بدیهی است که پیوند شدن لیگاندهای دهنده σ ضعیف، مانند متانول ایجاد می‌شود. این مشاهدات بدین دلیل می‌باشند که گروه‌های نیترو، یک اثر الکترونی قابل توجهی را به فلز مرکزی انتقال می‌دهند که به موجب آن بار مثبت فلز افزایش می‌یابد. طیفی مبنی بر تشکیل کمپلکس نیکل پنج کوئوردینه با لیگاند فسفین PBu_3 وجود دارد، علیرغم اینکه در مطالعات گذشته نظرات متناقضی مبنی بر وجود کمپلکس‌های پایدار پنج کوئوردینه وجود داشته است. که شامل موارد زیر می‌باشد:

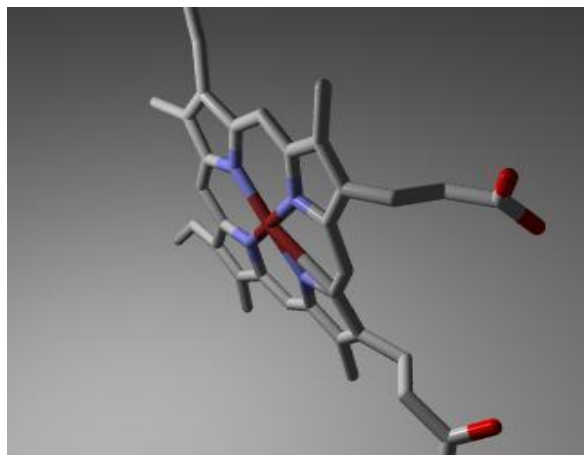
لیگاندهای دارای میدان ضعیف نظیر مشتقات ایمیدازول مقادیر مشابهی برای K_1 و K_2 نشان می‌دهند (شکل ۱-۱۴)، یا حتی ممکن است هر دو لیگاند با هم پیوند تشکیل دهند، در حالیکه با لیگاندهای دارای میدان قوی تر نظیر PBu_3 ، K_1 از K_2 بزرگتر است که به دلیل افزایش اثر ترانس می‌باشد. محتمل به نظر می‌رسد که برای تعداد زیادی از پورفیرین‌های غنی از الکترون، میدان لیگاند پورفیرین به اندازه کافی قوی است که اکثر گونه‌های محوری به عنوان لیگاندهایی با میدان ضعیف رفتار می‌کنند، بنابراین کمپلکس‌های چهار و شش کوئوردینه ارجح ترند.



شکل ۱-۱۴) تعادل بین گونه‌های چهار و پنج و شش کوئوردینه متالوپورفیرینها

در پورفیرین‌هایی با کمبود شدید الکترون، شواهد تجربی وجود کمپلکس‌های نیکل(II) پنج کوئوردینه را نشان می‌دهد [۲۴،۲۳]. α و β دی‌نیترو پورفیرین‌ها یک وابستگی فوق العاده زیادی به پیریدین نشان می‌دهند و طیف جذبی مربوط به کوئوردیناسیون، نقاط ایزوستیک را نشان نمی‌دهد [۲۵]. این رفتار مربوط به یک کمپلکس نیکل(II) پنج کوئوردینه در حال تعادل است اما این رفتار در مورد کمپلکس‌های دیگر نیکل که پیوند پیریدین با کمپلکس خیلی ضعیف است، دیده نمی‌شود.

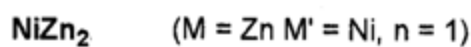
شواهد دیگری مبنی بر وجود کمپلکس‌های نیکل پنج کوئوردینه، در مطالعات رزونانس رامان نیکل - پروتوپورفیرین^۱ (شکل ۱-۱۵) اصلاح شده‌ی میوگلوبین^۲ (NiMb) و هموگلوبین^۳ (NiHb) یافت شده‌است؛ NiMb یک کمپلکس نیکل پنج کوئوردینه است که شامل یک لیگاند ایمیدازول محوری می‌باشد، در حالی که NiHb مخلوطی از کمپلکس‌های پنج و شش کوئوردینه است. این نشان‌دهنده توانایی‌های غیر معمول پیرامون پروتئین برای ایجاد ثبات جایگاه‌های پنج کوئوردینه می‌باشد که در مدل متالوپورفیرین‌های نیکل(II) فقط در غلظت‌های بسیار کم در محلول وجود دارد.



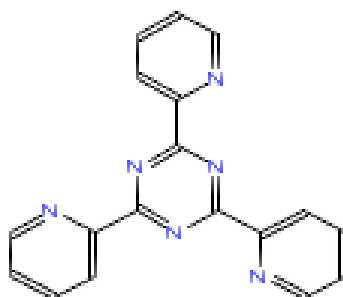
شکل ۱-۱۵) نیکل پروتوپورفیرین

-
1. Proto porphyrin
 2. Myoglobin
 3. Hemoglobin

هنگامی که در متالوپورفیرینهای $NiZn_2$ حلقوی (شکل ۱-۱۶)، تنها دو موقعیت پیریدین از لیگاند تری پیریدیل تری آزین (شکل ۱-۱۷) به مراکز روی متصل می‌شود، نیتروژن سوم از لحاظ فضایی مجبور به کوئوردینه شدن به درون مرکز نیکل می‌شود، در نتیجه آن را تبدیل به فرم پارامغناطیس پنج کوئوردینه می‌کند [۲۶]. علاوه بر مطالعات انجام شده‌ی محلولها، همچنین شواهد روشنی مبنی بر وجود نیکل (II) - پورفیرین کوئوردینه شده محوری در حالت جامد وجود دارد.



شکل ۱-۱۶) متالوپورفیرین $NiZn_2$ حلقوی [۲۷]



شکل ۱-۱۷) لیگاند تری پیریدیل تری آزین

اسچیت^۱ ساختار بلوری یک متالوپورفیرین نیکل (II) شش کوئوردینه با دو لیگاند ایمیدازول محوری را بدین صورت گزارش کرد که هسته حلقه ماکروسیکل به طور ذاتی مسطح است [۲۸] اما، با هر ایمیدازول با توجه به سطح پورفیرین ۷۰ درجه شیب پیدا می‌کند. اندازه‌گیری حساسیت مغناطیسی نشان می‌دهد که کمپلکس پراسپین و پارامغناطیس است و این آرایش الکترونی در طول پیوند آشکار می‌شود.

در کمپلکس دیامغناطیس مسطح مربع NiTMpyp اوربیتال dx^2-y^2 خالی است. با افزایش دو لیگاند محوری، در bis(imidazole)NiTMpyp، یکی از الکترونهای dz^2 به اوربیتال dx^2-y^2 منتقل می‌شود و حضور این الکترون طول پیوند Ni-N را در هسته پورفیرین در مقایسه با این کمپلکس در حالت چهار کوئوردینه، افزایش می‌دهد، این افزایش توسط ممانعت فضایی هسته پورفیرین کنترل می‌شود. به دلیل حضور یک الکترون جفت-نشده در اوربیتال dz^2 ، طول پیوند Ni-N محوری نیز افزایش می‌یابد، اما نه به میزان مشابه در متالوپورفیرینهای دیگر با اوربیتالهای dz^2 اشغال شده به تنهایی که احتمالاً ناشی از پیوند π برگشتی از اوربیتالهای d نیکل به سیستم π حلقه‌ی ایمیدازول می‌باشد [۱۹].

در اثر توقف پدیده‌ی لیگانددارشدن محوری، بررسی شیمی اکسایش - کاهش متالوپورفیرینهای فلزات واسطه گروه دهم نسبتاً آسان است. آرایش الکترونی d^8 نیکل (II) در داخل حلقه‌ی پورفیرین بسیار پایدار است که اکسایش - کاهش معمولاً فقط شامل سیستم π پورفیرین می‌باشد. هر چند، اگر $[Ni(TPP)]^+$ تا دمای بسیار پایین سرد شود ممکن است بار مثبت از سیستم π پورفیرین به فلز انتقال یابد و گونه‌های نیکل (III) تشکیل شوند [۲۹]. این انتقال الکترونی برگشت پذیر توسط طیف بینی نوری و ESR تایید شده‌است: در دمای $24^\circ C$ کاتیون π ایجاد می‌شود در حالیکه در دمای $-196^\circ C$ ، تجمع جفت یون مورد توجه است.

در دمای پایین، آنیون پرکلرات به فلز کوئوردینه می‌شود و این احتمال وجود دارد که این کوئوردیناسیون در پایداری بار مثبت روی مرکز نیکل کمک می‌کند. وجود یک نیکل (III) - پورفیرین ساده در

1. Scheidt

دمای اتاق بعید به نظر می‌رسد، مسلم است که یون نیکل(III) از نیکل(II) حتی کوچکتر خواهد بود، بنابراین افزایش مجدد کشش پیش از این پیوندهای Ni-N در سطح استوایی نیکل(II) - پورفیرین، وجود دارد [۳۰].

۱-۳) مروری بر مطالعات قبلی

با توجه طیف جذبی کمپلکسهای نیکل(II) - پورفیرین، می‌توان برای این کمپلکسها چندین تعادل در نظر گرفت:

(۱) حالت‌های مختلف اکسایش نیکل

(۲) انبوهش نیکل - پورفیرین

(۳) تغییر عدد کوئوردیناسیون اتم نیکل در این کمپلکسها

مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که پتانسیل اکسایش نیکل(II) - پورفیرین در حدود یک ولت است و تا این پتانسیل، تغییری در شدت‌های نسبی پیکهای ۴۲۰ نانومتر و ۴۴۰ نانومتر وجود ندارد. همچنین این متالوپورفیرینها با H_2O_2 یا سدیم دی تیونیت واکنش نمی‌دهند. این نتایج نشان می‌دهد که ویژگی‌های طیفی محلولهای آبی کمپلکسهای نیکل(II) - پورفیرین به علت تفاوت در عدد اکسایش نیست [۳۱، ۳۲].

طبق بررسی‌های انجام شده و آزمایشهای قانون بیر، شاهدهی برای انبوهش کمپلکسهای نیکل(II) - پورفیرین وجود ندارد [۳۳-۳۵].

نتایج طیفی و NMR نشان داده‌است، تعادلی که برای این کمپلکسها در نظر گرفته می‌شود، تعادلی بین گونه‌های چهار کوئوردینه و شش کوئوردینه (یا پنج) کمپلکس نیکل است (واکنش ۱-۱) [۳۶].

