

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



مطالعه‌ی برهم‌کنش پورفین با اسیدهای مختلف و بررسی اکسایش آلکن‌ها با کمپلکس‌های فلزی پورفیرین‌های دارای استخلاف‌های غیر آروماتیک در موقعیت مزو

پایان‌نامه کارشناسی ارشد

صادق طالب‌زاده

استاد راهنما: دکتر سعید زکوی

اسفند ۱۳۸۹

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم به پدر و مادر
و
خانوادہی عزیزم

تشکر و قدردانی

خدای بزرگ را سپاس که به ما توانایی علم آموختن را هدیه داد.

از استاد راهنمای خوبم جناب آقای دکتر زکوی به خاطر هر آنچه که از ایشان یاد گرفتم تشکر می‌کنم و از صمیم قلب برای ایشان موفقیت را در تمام مراحل زندگی آرزو می‌کنم. از استاد خوبم سرکار خانم دکتر صفایی به خاطر راهنمایی‌های ارزنده و به خاطر هر آنچه از ایشان یاد گرفتم تشکر می‌کنم. از جناب آقای دکتر نجف‌پور که همیشه اینجانب را مورد لطف خود قرار داده و راهنمایی‌های ارزنده‌ای داشتند نهایت تشکر را دارم.

از همکلاسی‌های خوبم آقای ایرج صابری‌کیا، خانم مهشاد نجفی و خانم مریم پوراسکندری تشکر می‌کنم و برایشان آرزوی موفقیت می‌کنم. از همه‌ی دوستان خوبم که خاطرات فراموش نشدنی در این مدت با آنها داشتم نیز نهایت سپاس را دارم.

اختصارات

| | |
|-------------------------|---|
| H ₂ P | پورفین |
| H ₂ T(4-Py)P | مزو-تترا(۴-پیریدیل)پورفیرین |
| H ₂ TPP | مزو-تترافنیل پورفیرین |
| H ₂ OEP | اکتاتیل پورفیرین |
| OETPP | اکتاتیل تترافنیل پورفیرین |
| Fe(TPP)Cl | مزو-تترافنیل پورفیریناتو آهن (III) کلرید |
| Fe(TPFPP)Cl | مزو-تتراپنتافلوروفنیل پورفیریناتو آهن (III) کلرید |
| Fe(TMP)Cl | مزو-تترامزیتیل پورفیریناتو آهن (III) کلرید |
| Mn(III)(TMPyP) | مزو-تترامتیل پیریدیل پورفیریناتو منگنز (III) |
| H ₂ T(n-pr)P | مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیرین |
| H ₂ T(t-bu)P | مزو-تترا(ترشیو-بوتیل)پورفیرین |
| Fe(TDCPP)Cl | مزو-تترادی کلروفنیل پورفیریناتو آهن (III) کلرید |
| MnT(n-pr)P(OAc) | مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیریناتو منگنز (III) استات |
| FeT(n-pr)P(OAc) | مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیریناتو آهن (III) استات |
| TBAP | تترابوتیل آمونیوم پریدات |
| TFA | تری فلورواستیک اسید |
| DDQ | دی کلرودی سیانوبنزوکینون |
| ImH | ایمیدازول |

فهرست

| صفحه | مقدمه |
|------------------|--|
| ۱ | ۱.۱ تاریخچه |
| ۴ | ۲.۱ سنتز پورفیرین ها |
| ۹ | ۳.۱ طیف UV-Vis پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها |
| ۹ | ۱.۳.۱ طیف الکترونی پورفیرین ها |
| ۱۰ | ۴.۱ طیف الکترونی متالوپورفیرین ها |
| ۱۱ | ۵.۱ بیان نظری طیف UV-Vis پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها |
| ۱۵ | ۶.۱ طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین ها |
| ۱۹ | ۷.۱ اکسایش ترکیبات آلی با متالوپورفیرین ها |
| ۱۹ | ۱.۷.۱ آنزیم P-450 |
| ۲۱ | ۲.۷.۱ مکانیسم اکسایش ترکیبات آلی توسط آنزیم P-450 |
| ۲۲ | ۸.۱ واکنش اپوکسایش با متالوپورفیرین ها |
| ۲۵ | ۱.۸.۱ گونه های حدواسط فعال در واکنش های اپوکسایش با متالوپورفیرین ها |
| ۳۱ | ۹.۱ پورفیرین دی سیدها (برهم کنش پورفیرین ها با اسید) |
| بخش تجربی | |
| ۳۹ | ۱.۲ مواد شیمیایی و دستگاه های مورد استفاده |
| ۳۹ | ۱.۱.۲ مواد شیمیایی لازم |
| ۴۰ | ۲.۱.۲ دستگاه های مورد استفاده برای آنالیز و توزین |
| ۴۰ | ۲.۲ روش های تهیه، خالص سازی و شناسایی پورفیرین ها و متالوپورفیرین های مورد استفاده |
| ۴۰ | ۱.۲.۲ روش تهیهی مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیرین $\text{H}_2\text{T}(\text{n-pr})\text{P}$ |
| ۴۰ | ۲.۲.۲ روش خالص سازی مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیرین $\text{H}_2\text{T}(\text{n-pr})\text{P}$ |
| ۴۳ | ۳.۲.۲ روش تهیه مزو-تترا(ترشیوبوتیل) پورفیرین $\text{H}_2\text{T}(\text{t-bu})\text{P}$ |
| ۴۶ | ۳.۲ روش های سنتز کمپلکس های فلزی مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیرین |
| ۴۶ | ۱.۳.۲ روش تهیه کمپلکس منگنز مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیرین $\text{MnT}(\text{n-pr})\text{P}(\text{OAc})$ |
| ۴۸ | ۲.۳.۲ روش تهیه کمپلکس آهن مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیرین $\text{FeT}(\text{n-pr})\text{P}(\text{OAc})$ |
| ۵۰ | ۴.۲ روش تهیه مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیریناتو منگنز(III) کلرید و مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیریناتو منگنز(III) تیوسیاناتات $\text{MnT}(\text{n-pr})\text{P}(\text{X}); \text{X} = \text{SCN}, \text{Cl}$ |
| ۵۱ | ۵.۲ روش تهیه مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیریناتو آهن(III) کلرید و مزو-تترا-(n-پروپیل) پورفیریناتو آهن(III) تیوسیاناتات $\text{FeT}(\text{n-pr})\text{P}(\text{X}); \text{X} = \text{Cl}, \text{SCN}$ |
| ۵۲ | ۶.۲ روش تهیهی پورفیرین |

| | |
|----|---|
| ۵۵ | ۷.۲ روش کلی اکسایش آلکنها |
| ۵۵ | ۸.۲ روش انجام واکنش رقابتی سیس-ترانس استیلین |
| ۵۵ | ۹.۲ شرایط بهینه دستگاه کروماتوگراف گازی |
| | بحث و نتیجه گیری |
| | ۱.۳ سنتز کمپلکس های منگنز(III) و آهن(III) مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیرین و بررسی خواص |
| ۵۶ | کاتالیزوری آنها در واکنش اپوکسایش آلکنها توسط تترا-n-بوتیل آمونیوم پریدات |
| ۵۶ | ۱.۱.۳ بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس های فلزی مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیرین |
| | ۱.۱.۳.۱ سنتز مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیریناتو منگنز(III) استات و همرده های آهن آن با |
| ۵۸ | آنیون های مختلف FeT(n-pr)P(X) و MnT(n-pr)P(X) ; $X = \text{Cl, SCN, OAc}$ |
| ۶۰ | ۲.۳ فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیریناتو منگنز(III) استات |
| ۶۲ | ۱.۲.۳ بررسی نقش باز محوری ایمیدازول |
| ۶۶ | ۲.۲.۳ بررسی نقش آنیون های محوری |
| ۶۸ | ۳.۳ بررسی پایداری کمپلکس های منگنز(III) و آهن(III) مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیرین |
| ۷۱ | ۴.۳ واکنش رقابتی سیس- و ترانس-استیلین |
| ۷۴ | ۵.۳ محاسبات از اساس |
| | ۶.۳ محاسبات از اساس برای گونه ی دی پروتونه ی پورفین، مزو-تترافنیل پورفیرین و مزو-تترا |
| ۸۱ | (n-بوتیل)پورفیرین |
| ۸۱ | ۱.۶.۳ پروتون دار کردن پورفین |
| ۸۱ | ۱.۱.۶.۳ پروتون دار کردن پورفین بدون در نظر گرفتن آنیون مقابل |
| ۸۲ | ۲.۱.۶.۳ پورفین پروتون دار شده ی دارای دو آنیون CF_3COO^- |
| | ۲.۶.۳ پروتون دار کردن مزو-تترافنیل پورفیرین و مزو-تترا(n-بوتیل)پورفیرین و مقایسه ی آنها با |
| ۸۳ | پورفین |
| ۸۳ | ۱.۲.۶.۳ دی کاتیون در غیاب آنیون های مقابل |
| ۸۶ | ۲.۲.۶.۳ دی کاتیون در حضور آنیون مقابل |
| | ۳.۶.۳ مقایسه ی زاویه ی دوجهی پیرونها با صفحه میانگین پورفیرین در دی کاتیون فاقد آنیون |
| | مقابل با همرده ی دارای آنیون مقابل آن (مقایسه ی میزان انحراف خارج از صفحه ای دی کاتیون |
| ۸۶ | پورفیرینها) |
| ۸۷ | ۷.۳ بحث IPNR در مقایسه ی دی کاتیونها با پورفیرین آزاد |
| ۸۷ | ۱.۷.۳ مقایسه ی پورفین و دی کاتیون آن |
| ۸۹ | ۲.۷.۳ بحث IPNR در مقایسه ی H_2TPP با $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ |
| | ۳.۷.۳ مقایسه ی تغییرات فاصله ی غیر پیوندی داخل حلقه ی پورفیرین در پورفین آزاد و دی کاتیون |
| ۹۱ | آن و مقایسه ی آن با H_2TPP و $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ |

| | |
|-----|---|
| ۸۰۳ | مقایسه‌ی تغییرات طول و زوایای پیوندی و همچنین فواصل داخلی حلقه‌ی پورفین در تغییر |
| ۹۳ | شکل خارج از صفحه‌ای آن از زاویه‌ی ۰ تا ۳۰ درجه |
| ۹۳ | IPNR ۱.۸.۳ برای زاویه‌ی انحراف خارج از صفحه‌ای ۵ درجه |
| ۹۵ | IPNR ۲.۸.۳ برای زاویه‌ی انحراف خارج از صفحه‌ای ۱۰ درجه |
| ۹۷ | IPNR ۳.۸.۳ برای زاویه‌ی انحراف خارج از صفحه‌ای ۱۵ درجه |
| ۹۹ | IPNR ۴.۸.۳ برای زاویه‌ی انحراف خارج از صفحه‌ای ۲۵ درجه |
| ۱۰۱ | IPNR ۵.۸.۳ برای زاویه‌ی انحراف خارج از صفحه‌ای ۳۰ درجه |
| ۱۰۳ | ۹.۳ پروتون‌دار شدن پورفین |
| ۱۰۳ | ۱.۰۹.۳ بررسی طیف‌های الکترونی پورفین در برهم‌کنش با اسیدهای قوی و ضعیف |
| ۱۰۹ | ۱.۰۱.۹.۳ دی‌کاتیون پورفین در حلال دی‌کلرومتان |
| ۱۱۲ | ۲.۰۲.۹.۳ دی‌کاتیون پورفین در حلال DMF |
| ۱۱۴ | ۳.۰۲.۹.۳ دی‌کاتیون پورفین در حلال آب |
| ۱۱۶ | ۱۰.۳ بررسی طیف‌های $^1\text{H NMR}$ دی‌کاتیون پورفین با اسیدهای قوی و ضعیف |
| ۱۱۶ | ۱۰.۱۰.۳ جابجایی H_β |
| ۱۱۷ | ۲.۰۱.۱۰.۳ مقایسه‌ی جابجایی H_β برای برهم‌کنش فرمیک اسید و CF_3COOH با پورفین |
| ۱۱۸ | ۳.۰۱.۱۰.۳ جابجایی شیمیایی H_β در حلال D_2O |
| ۱۱۸ | ۲.۰۱.۰۳ جابجایی شیمیایی H_{meso} |
| ۱۲۲ | مراجع |

فهرست شکل‌ها

| | |
|---|--|
| ۲ | شکل ۱-۱ ساختار پورفیرین و موقعیت‌های روی حلقه |
| ۳ | شکل ۲-۱ تعدادی از پورفیرین‌های مهم به لحاظ تاریخی و بیولوژیکی |
| ۳ | شکل ۳-۱ ساختارهای پیشنهادی برای پورفیرین توسط فیشر، ویلستاتر و کاستر |
| ۴ | شکل ۴-۱ انواع پورفیرین‌ها (۱) استخلاف شده در موقعیت مزو (۲) استخلاف شده در موقعیت بتا ... |
| ۵ | شکل ۵-۱ سنتز H_2TPP با استفاده از شرایط رتمند |
| ۵ | شکل ۶-۱ سنتز H_2TPP با استفاده از شرایط آدلر |
| ۷ | شکل ۷-۱ سنتز دومرحله‌ای پورفیرین‌های دارای استخلاف در موقعیت مزو با استفاده از شرایط |

لیندسی

| | |
|----|---|
| ۸ | شکل ۸-۱ نمونه‌هایی از سنتز پورفیرین‌های غیرمتقارن با استفاده از واکنش [۲+۲] مک‌دونالد |
| ۹ | شکل ۹-۱ سنتز پورفیرین غیرمتقارن با استفاده از واکنش تراکمی [۳+۱] |
| ۱۰ | شکل ۱۰-۱ طیف جذبی الکترونی برای پورفیرین‌ها |
| ۱۱ | شکل ۱۱-۱ اسکلت پورفیرین |

- شکل ۱۲-۱ نمایش اوربیتال‌های مرزی پورفیرین ۱۳
- شکل ۱۳-۱ نمایش برهم‌کنش آرایشی بین حالت‌های الکترونی در پورفیرین‌ها ۱۴
- شکل ۱۴-۱ ساختار حلقه‌ی متالوپورفیرین ۱۴
- شکل ۱۵-۱ جریان الکترون‌های π حلقه در مولکول پورفیرین (ب) جریان ماکرو حلقه (الف) جریان موضعی حلقه‌های پیرولی ۱۶
- شکل ۱۶-۱ تترآلکیل پورفیرین‌های مورد مطالعه برای طیف $^1\text{H NMR}$ ۱۷
- شکل ۱۷-۱ ساختار غیرمسطح چین چین ۱۷
- شکل ۱۸-۱ ساختارهای کریستالی ۲(a)، ۳(b)، ۴(c) ۱۸
- شکل ۱۹-۱ ساختار آنزیم سیتوکروم P-450 که از انتهای سیستمین به پروتئین متصل شده است ۱۹
- شکل ۲۰-۱ واکنش‌های اکسایشی کاتالیز شده توسط آنزیم سیتوکروم P-450 ۲۰
- شکل ۲۱-۱ چرخه کاتالیزوری برای فعال کردن اکسیژن و جهش به ترکیب آلی توسط سیتوکروم P-450 ۲۱
- شکل ۲۲-۱ ارتباط بین ماهیت الکترونی متالو پورفیرین‌ها و فعالیت کاتالیزوری ۲۳
- شکل ۲۳-۱ مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اکسایشی پورفیرین‌های آهن ۲۴
- شکل ۲۴-۱ ارتباط بین فعالیت گونه اکسوآهن و ماهیت الکترونی اطراف آن ۲۶
- شکل ۲۵-۱ اثر لیگاند آنیونی در واکنش‌پذیری گونه‌های اکسو-آهن (IV) پورفیرین پای کاتیون رادیکال ۲۷
- شکل ۲۶-۱ نمونه‌ای از اکسو-منگنز (V) پورفیرین محلول در آب ۲۸
- شکل ۲۷-۱ پورفیرین‌های مورد بررسی در تحقیق انجام شده توسط نم و همکاران ۳۰
- شکل ۲۸-۱ گونه‌ی دی‌اکسو منگنز (V) ۳۱
- شکل ۲۹-۱ اسکلت ساختاری پورفین و فرم‌های پروتونه شده‌ی آن ۳۱
- شکل ۳۰-۱ ساختار دی‌اسید TPyP تعیین شده توسط X-Ray ۳۲
- شکل ۳۱-۱ پیوند هیدروژنی N-H...Cl در TPP-DA (a) و TPP-DA (b) ۳۳
- شکل ۳۲-۱ طیف ناحیه‌ی مرئی باز آزاد و دی کاتیون مزو-تترا(۴-پیریدیل پورفین) در محلول آبی HCl ۳۴
- شکل ۳۳-۱ ساختار بلوری دی کاتیون تترا-یزوپروپیل پورفیرین با TFA ۳۵
- شکل ۳۴-۱ طیف جذبی H_2TPP و دی کاتیون $[\text{H}_4\text{TPP}](\text{X})_2$ در دمای اتاق در حلال دی-کلرومتان ۳۷
- شکل ۱-۲ ساختار ترکیب مزو-تترا(n-پروپیل) پورفیرین $\text{H}_2\text{T}(n\text{-pr})\text{P}$ ۴۱
- شکل ۲-۲ طیف UV-Vis مزو-تترا(n-پروپیل) پورفیرین ۴۱
- شکل ۲-۳: طیف $^1\text{H NMR}$ مزو-تترا(n-پروپیل) پورفیرین در حلال CDCl_3 ۴۲
- شکل ۲-۴ ساختار ترکیب $\text{H}_2\text{T}(t\text{-bu})\text{P}$ ۴۳

- شکل ۲-۵ طیف UV-Vis مزو-تتراترشیبوتیل پورفیرین در دی کلرومتان ۴۴
- شکل ۲-۶ طیف $^1\text{H NMR}$ مزو-تتر(اترشیبوتیل) پورفیرین در حلال CDCl_3 ۴۵
- شکل ۲-۷ ساختار MnT(n-pr)P(OAc) ۴۶
- شکل ۲-۸ طیف جذبی الکترونی MnT(n-pr)P(OAc) ۴۷
- شکل ۲-۹ ساختار FeT(n-pr)P(OAc) ۴۸
- شکل ۲-۱۰ : طیف جذبی الکترونی FeT(n-pr)P(OAc) ۴۹
- شکل ۲-۱۱ طیف الکترونی MnT(n-pr)P(Cl) و MnT(n-pr)P(SCN) و MnT(n-pr)P(OAc) ۵۰
- شکل ۲-۱۲ طیف جذبی الکترونی FeT(n-pr)P(Cl) و FeT(n-pr)P(SCN) و FeT(n-pr)P(OAc) ۵۱
- شکل ۲-۱۳ روش تهیه پورفین ۵۲
- شکل ۲-۱۴ طیف UV-Vis پورفین در حلال دی کلرومتان ۵۳
- شکل ۲-۱۵ طیف $^1\text{H NMR}$ پورفین در حلال CDCl_3 ۵۴
- شکل ۳-۱ برهم کنش های سیستم π پورفیرین با اوربیتال های فلز و سیستم π آریل ۵۹
- شکل ۳-۲ نقش های مختلف ایمیدازول در خواص کاتالیزوری متالوپورفیرین ها ۶۳
- شکل ۳-۳ نمایش ساختارهای رزونانسی آنیون تیوسیانات ۶۶
- شکل ۳-۴ بررسی پایداری MnT(n-pr)P(OAc) در ۱۰ دقیقه اول در نسبت های مولی ۱:۱۰:۱۰۰۰:۱۷۰ : آلکن : ایمیدازول : کاتالیزور ۶۹
- شکل ۳-۵ بررسی پایداری MnT(n-pr)P(OAc) در زمان های مختلف تا پایان واکنش در ۴ ساعت در نسبت های مولی ۱:۱۰:۱۰۰۰:۱۷۰ : آلکن : ایمیدازول : کاتالیزور ۶۹
- شکل ۳-۶ بررسی پایداری FeT(n-pr)P(OAc) در ۱۰ دقیقه اول در نسبت های مولی ۱:۱۰:۱۰۰۰:۱۷۰ : آلکن : ایمیدازول : کاتالیزور ۷۰
- شکل ۳-۷ بررسی پایداری FeT(n-pr)P(OAc) در زمان های مختلف تا پایان واکنش در ۴ ساعت در نسبت های مولی ۱:۱۰:۱۰۰۰:۱۷۰ : آلکن : ایمیدازول : کاتالیزور ۷۰
- شکل ۳-۸ تشکیل گونه ی فلز-کسو با عبور از حدواسط شش کوئوردینانسی ۷۱
- شکل ۳-۹ طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش رقابتی سیس- و ترانس-استیلین با MnT(n-pr)P(OAc) پس از پراندن حلال و عبور از ستون کوتاه سیلیکاژل در حلال CDCl_3 ۷۳
- شکل ۳-۱۰ تغییرات سطح انرژی اوربیتال های مرزی پورفین با تغییر زوایه ی دوجهی بین حلقه های پیرو و صفحه ی میانگین پورفیرین ۷۵

- شکل ۳-۱۱ شکل اوربیتال‌های a_{1u} , a_{2u} , e_g ۷۶
- شکل ۳-۱۲ نمایش شماتیک برهم‌کنش‌های ضد پیوندی در a_{1u} و e_g ۷۶
- شکل ۳-۱۳ پایدار شدن بیشتر اوربیتال e_g نسبت به a_{1u} ضمن زینی‌شکل شدن حلقه‌ی پورفیرین ۷۷
- شکل ۳-۱۴ تغییرات سطح انرژی اوربیتال‌های مرزی پورفین با تغییر زاویه‌ی دووجهی بین حلقه‌های پیرو و صفحه‌ی میانگین پورفیرین با محاسبات جدید ۷۸
- شکل ۳-۱۵ منحنی تغییر سطح انرژی اوربیتال‌های LUMO (e_g) با تغییر زاویه‌ی دووجهی بین حلقه‌های پیرو و صفحه‌ی میانگین پورفیرین ۷۸
- شکل ۳-۱۶ منحنی تغییرات انرژی LUMO (e_g) و HOMO (a_{2u}) با تغییر زاویه‌ی دووجهی بین حلقه‌های پیرو و صفحه‌ی میانگین پورفیرین ۷۹
- شکل ۳-۱۷ منحنی تغییرات انرژی HOMO-1 (a_{1u}) و LUMO (e_g) با تغییر زاویه‌ی دووجهی بین حلقه‌های پیرو و صفحه‌ی میانگین پورفیرین ۷۹
- شکل ۳-۱۸ ساختار بهینه شده‌ی پورفین پروتون‌دار شده در غیاب آنیون مقابل ۸۲
- شکل ۳-۱۹ جهت‌گیری حلقه‌های پیرو مجاور به سمت بالا و پائین صفحه‌ی پورفین در دی‌کاتیون پورفین با CF_3COOH ۸۳
- شکل ۳-۲۰ ساختار بهینه شده‌ی دی‌کاتیون مزو-تترافیل پورفیرین در غیاب آنیون مقابل ۸۳
- شکل ۳-۲۱ ساختار بهینه شده‌ی دی‌کاتیون مزو-تترا(n-بوتیل) پورفیرین بدون آنیون مقابل ۸۵
- شکل ۳-۲۲ فاصله‌های غیریوندی مختلف حلقه‌ی پورفین ۹۱
- شکل ۳-۲۳ ساختار پورفین پروتون‌دار شده ۱۰۳
- شکل ۳-۲۴ جابجایی قرمز زیاد در طیف UV-Vis مزو-تترافیل پورفیرین و دی‌کاتیون آن با CF_3COOH ۱۰۴
- شکل ۳-۲۵ جابجایی قرمز مشاهده شده در طیف UV-Vis مزو-تترا(n-پروپیل) پورفیرین و دی-کاتیون آن با CF_3COOH ۱۰۴
- شکل ۳-۲۶ نمایش اوربیتال a_{1u} پورفیرین ۱۰۷
- شکل ۳-۲۷ برهم‌کنش اوربیتال‌های سیستم π آریل با اوربیتال‌های a_{1u} از طریق فضا ۱۰۷
- شکل ۳-۲۸ همپوشانی اوربیتال‌های a_{2u} با اوربیتال‌های HOMO مناسب از فنیل ۱۰۸
- شکل ۳-۲۹ برهم‌کنش اوربیتال‌های HOMO فنیل با اوربیتال‌های پورفیرین ۱۰۹
- شکل ۳-۳۰ طیف جذبی الکترونی دی‌کاتیون پورفین با CF_3COOH (نسبت ۱:۲ پورفین به اسید استفاده شد) ۱۱۰
- شکل ۳-۳۱ طیف جذبی الکترونی محلول پورفین با CF_3COOH با نسبت ۱:۱ در حلال دی-کلرومتان ۱۱۱
- شکل ۳-۳۲ طیف جذبی الکترونی محلول پورفین با اسید فرمیک در حلال دی‌کلرومتان ۱۱۱

| | |
|-----|--|
| ۱۱۲ | شکل ۳-۳۳ طیف جذبی الکترونی محلول پورفین و HCl در DMF (دی کاتیون با پورفین آزاد در تعادل می باشد)..... |
| ۱۱۳ | شکل ۳-۳۴ طیف جذبی الکترونی دی کاتیون پورفین با HCl در DMF..... |
| ۱۱۳ | شکل ۳-۳۵ طیف جذبی الکترونی دی کاتیون پورفین با H ₂ SO ₄ در DMF..... |
| ۱۱۴ | شکل ۳-۳۶ قرارگیری مولکول های آب بین آنیون اسید و هسته ی دی کاتیون پورفیرین جهت تشکیل پیوند هیدروژنی..... |
| ۱۱۵ | شکل ۳-۳۷ طیف جذبی الکترونی دی کاتیون پورفین و H ₂ SO ₄ در آب..... |
| ۱۱۶ | شکل ۳-۳۸ طیف جذبی الکترونی دی کاتیون پورفین با HCl در آب..... |
| ۱۱۸ | شکل ۳-۳۹ نمایش اوربیتالی انتقال دانسیته ی الکترونی به اوربیتال های ضدپیوندی اسید هنگام برهم-کنش با پورفیرین (D)..... |
| ۱۱۹ | شکل ۳-۴۰ طیف ¹ H NMR دی کاتیون پورفین با CF ₃ COOH در حلال CDCl ₃ |
| ۱۲۰ | شکل ۳-۴۱ مقایسه ی طیف ¹ H NMR پورفین آزاد با گونه ی پروتون دار شده ی آن با CF ₃ COOH در حلال CDCl ₃ |
| ۱۲۰ | شکل ۳-۴۲ طیف ¹ H NMR دی کاتیون پورفین با CF ₃ COOH در حلال D ₂ O..... |
| ۱۲۱ | شکل ۳-۴۳ طیف ¹ H NMR دی کاتیون پورفین با اسید فرمیک در حلال CDCl ₃ |
| | فهرست جدول ها |
| | جدول ۱-۱ نوارهای جذب الکترونی و نیز ثابت های سرعت پایداری برای گونه ی [Porp)Mn ^V =O] ⁺ |
| ۲۹ | جدول ۱-۲ شرایط بهینه ی دستگاه GC..... |
| ۵۵ | جدول ۱-۳ نتایج مربوط به طیف جذبی الکترونی کمپلکس های مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیریناتو منگنز(III) در حلال دی کلرومتان..... |
| ۵۹ | جدول ۲-۳ نتایج مربوط به طیف جذبی الکترونی کمپلکس های مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیریناتو آهن(III) در حلال دی کلرومتان..... |
| ۶۰ | جدول ۳-۳ نتایج اکسایش سیکلو هگزن با TBAP در حلال دی کلرومتان در حضور کاتالیزور MnT(n-pr)P(OAc)..... |
| ۶۱ | جدول ۳-۴ اکسایش سیکلواکتن با TBAP در حضور MnT(n-pr)P(OAc) و FeT(n-pr)P(OAc) در نسبت های مولی ۱۷۰:۱۰۰۰:۱۰:۱ از MP: Im: alkene: TBAP..... |
| ۶۲ | جدول ۳-۵ اکسایش استیرن با TBAP در حضور MnT(n-pr)P(OAc) و FeT(n-pr)P(OAc) در نسبت های مولی ۱۷۰:۱۰۰۰:۱۰:۱ از MP: Im: alkene: TBAP..... |
| ۶۲ | جدول ۳-۶ بررسی تأثیر نسبت های مختلف ایمیدازول در قدرت کاتالیزوری MnT(n-pr)P(OAc) در اکسایش سیکلو هگزن با TBAP در حلال دی کلرومتان..... |
| ۶۴ | |

- جدول ۳-۷ بررسی تأثیر نسبت‌های مختلف ایمیدازول در قدرت کاتالیزوری
 ۶۴ MnT(n-pr)P(Cl) در اکسایش سیکلوهگزن با TBAP در حلال دی‌کلرومتان
- جدول ۳-۸ بررسی تأثیر نسبت‌های مختلف ایمیدازول در قدرت کاتالیزوری
 ۶۵ MnT(n-pr)P(SCN) در اکسایش سیکلوهگزن با TBAP در حلال دی‌کلرومتان
- جدول ۳-۹ بررسی تأثیر نسبت‌های مختلف ایمیدازول در قدرت کاتالیزوری
 ۶۵ FeT(n-pr)P(OAc) در اکسایش سیکلوهگزن TBAP در حلال دی‌کلرومتان
- جدول ۳-۱۰ بررسی نقش آنیون‌های مقابل مختلف در اکسایش سیکلوهگزن با TBAP در نسبت -
 ۶۷ های مولی ۱۷۰:۱۰۰۰:۱۰:۱ برای اکسنده: آلکن: ایمیدازول: کاتالیزور
- جدول ۳-۱۱ بررسی نقش آنیون‌های مقابل مختلف در اکسایش سیکلوهگزن با TBAP در نسبت -
 ۶۷ های مولی ۱۷۰:۱۰۰۰:۱۰:۱ برای اکسنده: آلکن: ایمیدازول: کاتالیزور
- جدول ۳-۱۲ محاسبات انجام شده توسط دی‌مگنو در زوایای دوجهی مختلف پورفین
 ۷۵ جدول ۳-۱۳ محاسبات جدید سطح انرژی اوربیتال‌های پورفین در حین تغییر زاویه‌ی دوجهی بین
 ۷۷ حلقه‌های پیرو و صفحه‌ی میانگین پورفیرین
- جدول ۳-۱۴ تغییر در طول و زاویه‌های پیوندی پورفین و دی‌کاتیون آن و مقایسه با دی‌کاتیون‌های
 ۸۴ مزو-تترا(n-بوتیل)پورفیرین و مزو-تترافنیلپورفیرین
- جدول ۳-۱۵ درصد تغییر در زاویه‌های پیوندی پورفین و دی‌کاتیون آن در حضور آنیون مقابل و
 ۸۷ بدون حضور آنیون مقابل
- جدول ۳-۱۶ درصد تغییر در زاویه‌های پیوندی پورفین و دی‌کاتیون آن در حضور آنیون مقابل و
 ۸۷ بدون حضور آنیون مقابل
- جدول ۳-۱۷ جدول ۳-۱۷: میزان تغییر در زاویه‌های پیوندی TPP و دی‌کاتیون آن
 ۹۰ جدول ۳-۱۸ میزان تغییر در فاصله‌های پیوندی TPP و دی‌کاتیون آن
- جدول ۳-۱۹ میزان تغییر در فاصله‌های غیر پیوندی TPP و دی‌کاتیون آن
 ۹۲ جدول ۳-۲۰ میزان تغییر در فاصله‌های غیر پیوندی پورفین و دی‌کاتیون آن بدون حضور آنیون مقابل
- جدول ۳-۲۱ میزان تغییر در فاصله‌های غیر پیوندی پورفین و دی‌کاتیون آن در حضور آنیون مقابل
 ۹۳ جدول ۳-۲۲ میزان تغییر طول‌های پیوندی و غیر پیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا
 ۹۴ زاویه‌ی ۵ درجه
- جدول ۳-۲۳ میزان تغییر در زوایای پیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا زاویه‌ی ۵
 ۹۴ درجه
- جدول ۳-۲۴ میزان تغییر در زوایای پیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا زاویه‌ی ۱۰
 ۹۵ درجه
- جدول ۳-۲۵ میزان تغییر طول‌های پیوندی و غیر پیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا
 ۹۶ زاویه‌ی ۱۰ درجه

| | |
|-----|---|
| ۹۷ | جدول ۳-۲۶ میزان تغییر در زوایای پیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا زاویه‌ی ۱۵ درجه |
| ۹۸ | جدول ۳-۲۷ میزان تغییر طول‌های پیوندی و غیرپیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا زاویه‌ی ۱۵ درجه |
| ۹۹ | جدول ۳-۲۸ میزان تغییر در زوایای پیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا زاویه‌ی ۲۵ درجه |
| ۱۰۰ | جدول ۳-۲۹ میزان تغییر طول‌های پیوندی و غیرپیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا زاویه‌ی ۲۵ درجه |
| ۱۰۱ | جدول ۳-۳۰ میزان تغییر در زوایای پیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا زاویه‌ی ۳۰ درجه |
| ۱۰۲ | جدول ۳-۳۱ میزان تغییر طول‌های پیوندی و غیرپیوندی پورفین هنگام انحراف خارج از صفحه‌ای تا زاویه‌ی ۳۰ درجه |
| ۱۰۵ | جدول ۳-۳۲ داده‌های UV-Vis مربوط به برهم‌کنش پورفین با اسیدهای مختلف |
| ۱۰۶ | جدول ۳-۳۳ مقایسه طول‌موج‌های ناحیه‌ی مرئی و فرابنفش پورفین و مزو-تترافنیل‌پورفیرین در حلال دی‌کلرومتان |
| ۱۱۷ | جدول ۳-۳۴ جابجایی‌های شیمیایی (ppm) مشاهده شده برای پروتون‌های دی‌کاتیون پورفین با اسیدهای مختلف |

چکیده

در بخش نخست این تحقیق، کمپلکس‌های منگنز(III) و آهن(III) مزو-تترا(n-پروپیل)پورفیرین، $MnT(n-pr)P(X)$ و $FeT(n-pr)P(X)$ ، $X = Cl, SCN, OAc$ به عنوان کاتالیزور در واکنش اکسایش آلکن‌ها با تترا-n-بوتیل‌آمونوم پریدات (TBAP) مورد استفاده قرار گرفت که نتایج نشان دهنده فعالیت بالاتر کمپلکس‌های منگنز در مقایسه با هم‌رده‌های آهن آنها می‌باشد. همچنین تأثیر پارامترهای مختلفی از قبیل نسبت ایمیدازول به کاتالیزور و نوع آنیون مقابل (X) در کارایی کاتالیزوری این کمپلکس‌های فلزی بررسی شد که بر این اساس آنیون مقابل استات در کمپلکس‌های منگنز و آنیون کلرید در کمپلکس‌های آهن بهتر از سایرین عمل کرده است. این بررسی‌ها همچنین پایداری اکسایشی بیشتر کمپلکس‌های منگنز را در مقایسه با هم‌رده‌های آهن خود نشان می‌دهد.

در بخش دیگر این تحقیق، برهم‌کنش پورفین با اسیدهای ضعیف و قوی در حلال‌های آلی و آبی بررسی شد. بر اساس این بررسی‌ها دی‌پروتون‌دار شدن پورفین با اسیدهای قوی و ضعیف منجر به جابجایی مختصر نوار سورت به طول موج‌های بلندتر می‌شود در صورتی که نوار $Q(0,0)$ در این محیط جابجایی‌های آبی بزرگ را نشان می‌دهد. دی‌کاتیون پورفین با اسیدهای مختلف برخلاف دی‌کاتیون‌های مزو-تتراآلکیل- و مزو-تتراآریل‌پورفیرین‌ها، در دمای محیط کاملاً در آب حل می‌شوند. جابجایی مختصر نوار سورت دی‌کاتیون‌های پورفین با تغییر شکل خارج از صفحه‌ای اندک هسته این پورفیرین در شکل دی‌کاتیون خود-که بر اساس محاسبات از اساس به دست آمده است- هم خوانی دارد. با توجه به نتایج محاسبات مذکور که جابجایی قرمز نوار $Q(0,0)$ را در نتیجه تغییر شکل هسته پورفین از حالت مسطح به حالت زینی شکل پیش‌بینی کرده است، جابجایی آبی مشاهده شده در این نوار به اثرات الکترونی مولکول‌های پذیرنده (اسید) در افزایش فاصله بین اوربیتال‌های مرزی پورفین نسبت داده شده است. در طیف $^1H NMR$ دی‌کاتیون‌های پورفین در حلال $CDCl_3$ سیگنال پروتون‌های بتا به سمت میدان‌های ضعیف‌تر و در حلال D_2O به سمت میدان‌های قوی‌تر جابجا می‌شود که این مشاهده براساس تأثیرات متفاوت کاهش جریان حلقه و اثرات الکترون کشندگی مولکول‌های پذیرنده اسید در موقعیت این پروتون‌ها توجیه شد. از طرف دیگر سیگنال مربوط به پروتون‌های مزو در هر دو حلال به سمت میدان‌های ضعیف‌تر جابجا شده است. نتایج محاسبات از اساس انجام شده، علاوه بر اینکه بر خلاف محاسبات گزارش شده در مراجع، جابجایی قرمز نوار $Q(0,0)$ در نتیجه زینی‌شدن پورفین را پیش‌بینی می‌کند، تأثیر سازمان یافتگی مجدد داخل صفحه‌ای هسته‌ای (IPNR) را در جابجایی‌های طیفی پورفین غیر مسطح رد نمی‌کند.

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

۱.۱ تاریخچه

مولکول پورفیرین دارای چهار حلقه‌ی پیرولی می‌باشد که توسط پل‌های متین^۱ بهم متصل می‌باشند. در شکل ۱-۱ ساختار و موقعیت‌های روی حلقه نشان داده شده است. پورفیرین‌ها و ترکیبات مشابه آن را می‌توان از منابع طبیعی زیادی بدست آورد [۱]. اولین پورفیرین‌ها از میوگلوبین جداسازی شدند و با توجه به خواص فیزیکی جالبی که از خود نشان می‌دادند به شدت از اوایل قرن ۱۹ مورد مطالعه قرار گرفتند. اولین گزارش در مورد سنتز پورفیرین در سال ۱۸۶۷ توسط تودیکوم^۲ گزارش شد [۲] از آن پس مطالعات در این مورد ادامه پیدا کرد و منجر به سنتز ترکیباتی مثل اتیو پورفیرین^۳ (III) در سال ۱۹۲۶ و پروتوپورفیرین^۴ IX در سال ۱۹۲۹ توسط فیشر^۵ شد [۳،۴]. در شکل ۱-۲ تعدادی از پورفیرین‌های سنتزی مهم آورده شده است.

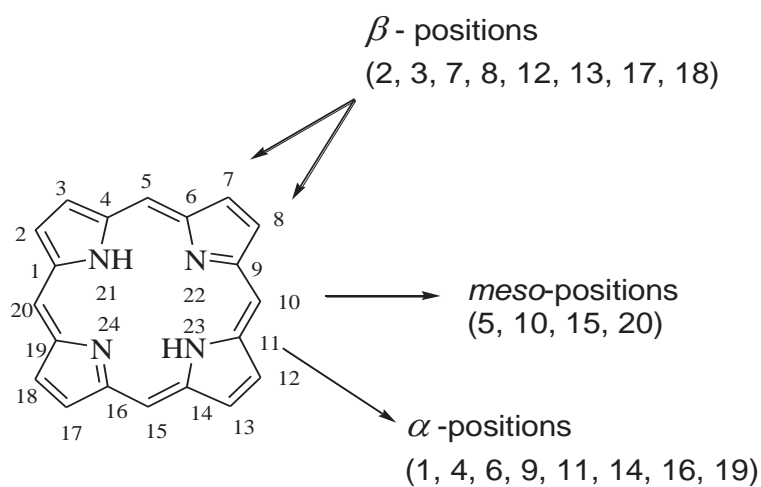
^۱methine

^۲Thudichum

^۳etioporphyrin-III

^۴protoporphyrinIX

^۵Fischer



شکل ۱-۱: ساختار پورفیرین و موقعیت‌های روی حلقه

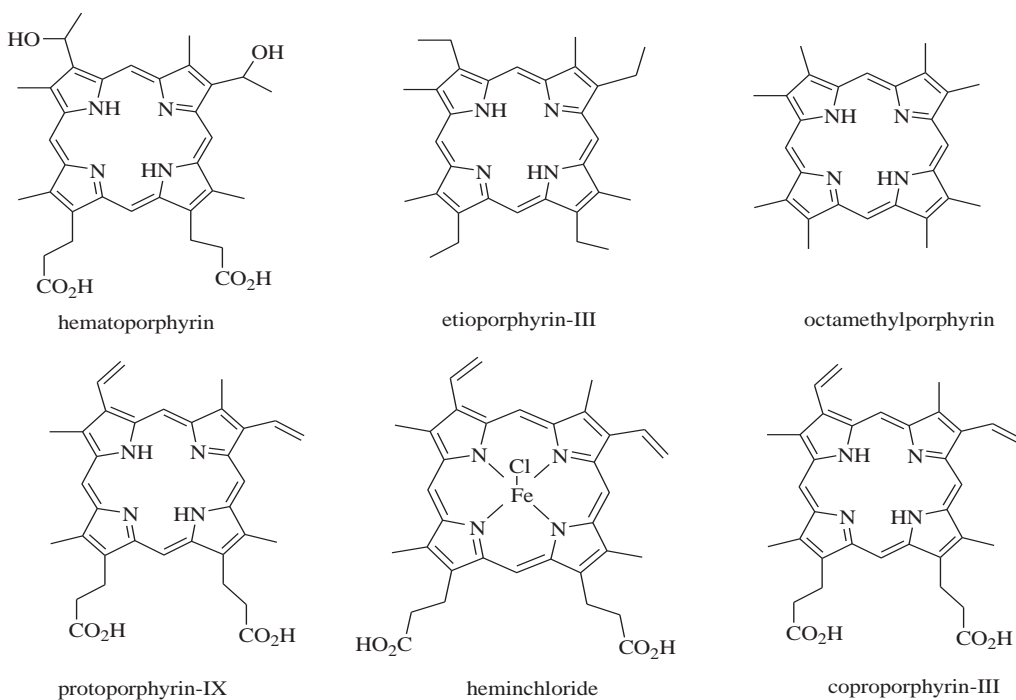
همانطور که گفته شد پورفیرین‌ها ساختارهای هتروسیکل تتراپیرولی می‌باشند، اما ساختار آنها مدت زمان زیادی به صورت مجهول باقی مانده بود. سه ساختار حلقوی در همان اوایل توسط شیمیدانان پیشنهاد شد. فیشر پیشنهاد کرد که پورفیرین‌ها ساختارهای حلقوی هشت عضوی هستند که توسط پل-های وینیلی بهم متصل شده‌اند (۱-۳-**a**) [۵]. سپس ویلستاتر^۱ ساختارهای تتراپیریل‌اتیلنی^۲ را برای پورفیرین‌ها پیشنهاد داد (۱-۳-**b**) [۶]. در سال ۱۹۱۲ کاستر^۳ ساختار تتراپیرولی (۱-۳-**c**) را برای پورفیرین پیشنهاد داد [۷] که هم اکنون ما این ساختار را به عنوان ساختار صحیح برای پورفیرین می‌شناسیم، اما در سال ۱۹۲۱ فیشر به این ساختار نیز شک کرد ولی بعدها با سنتز تیوپورفیرین-**I** و اکتامتیل‌پورفیرین^۴، ساختار پیشنهادی کاستر در سال ۱۹۱۲ را پذیرفت.

¹Willstätter

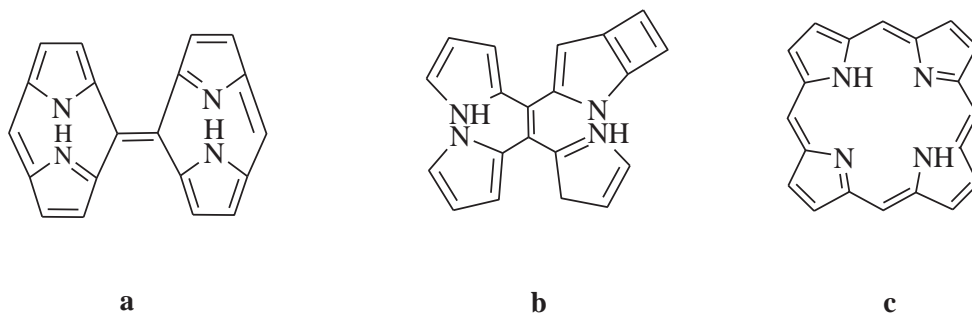
²tetrapyrrolethylene

³Kuster

⁴octamethylporphyrin



شکل ۱-۲: تعدادی از پورفیرین‌های مهم به لحاظ تاریخی و بیولوژیکی



شکل ۱-۳: ساختارهای پیشنهادی برای پورفیرین توسط فیشر، ویلستاتر و کاستر.

پورفیرین‌ها بر اساس الگوی گروه‌های جانشین شونده روی حلقه به دو دسته تقسیم می‌شوند:

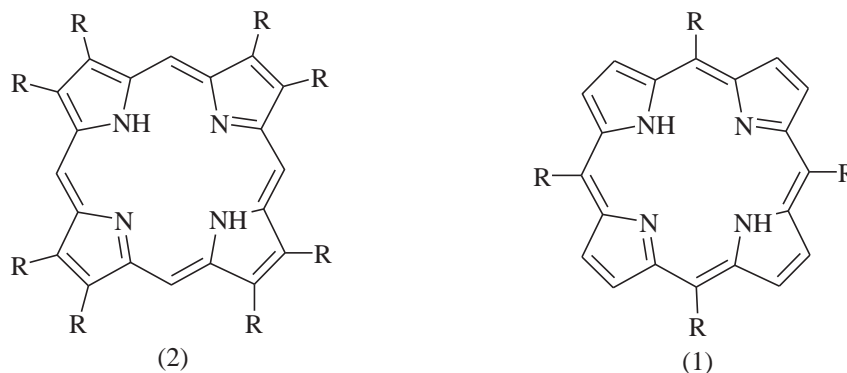
۱- پورفیرین‌های استخلاف شده در موقعیت مزو^۱

۲- پورفیرین‌های استخلاف شده در موقعیت بتا^۲ بناً شکل (۱-۴)

^۱meso-substitute

^۲beta-substitute

پورفیرین‌های دارای استخلاف در موقعیت مزو در طبیعت یافت نمی‌شوند اما کاربردهای فراوانی به عنوان مدل‌های شبه زیستی^۱ دارند. اما از پورفیرین‌های استخلاف شده در موقعیت بتا که در طبیعت نیز یافت می‌شود می‌توان به پروتوپورفیرین^۲ IX اشاره کرد.



شکل ۱-۴: انواع پورفیرین‌ها (۱) استخلاف شده در موقعیت مزو (۲) استخلاف شده در موقعیت بتا

۲.۱ سنتز پورفیرین‌ها

سه روش سنتزی مهم برای سنتز پورفیرین‌ها گسترش پیدا کرده است که با توجه به اهمیت پورفیرین‌های دارای استخلاف در موقعیت مزو خصوصاً H_2TPP (مزو-تترافنیل‌پورفیرین)، این روش‌ها در جهت افزایش بازده محصول با گذشت زمان انجام گرفته است.

اولین روش سنتزی روشی بود که توسط رتمند^۳ گسترش یافت [۸]. بعدها در سال ۱۹۶۴ روش پیشرفته تری توسط آدلر^۴ انجام شد که اساس آن واکنش پیرول و بنزالدهید در هوای آزاد تحت رفلاکس در پروپیونیک اسید بود [۹]. و سرانجام در سال ۱۹۸۶ لیندسی^۵ روش سنتزی بهینه شده‌ای برای سنتز H_2TPP ارائه داد که به وسیله‌ی تشکیل پورفیرینوژن^۶ و سپس واکنش اکسایش بعدی به پورفیرین انجام می‌گرفت [۱۰]. جزئیات این روش‌ها در ادامه توضیح داده خواهد شد.

^۱biomimetic models

^۲protoporphyrin IX

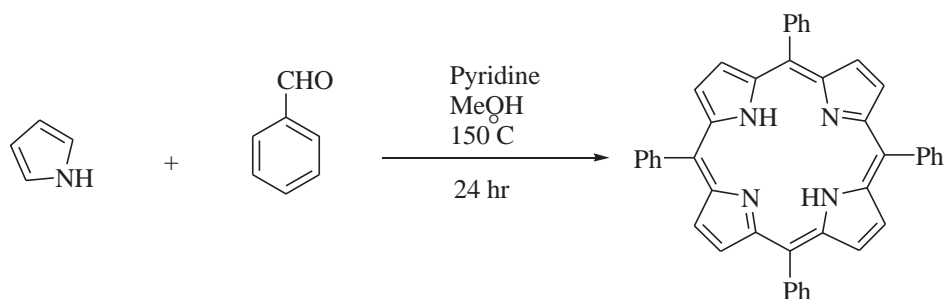
^۳Rothemond

^۴Adler

^۵Lindsey

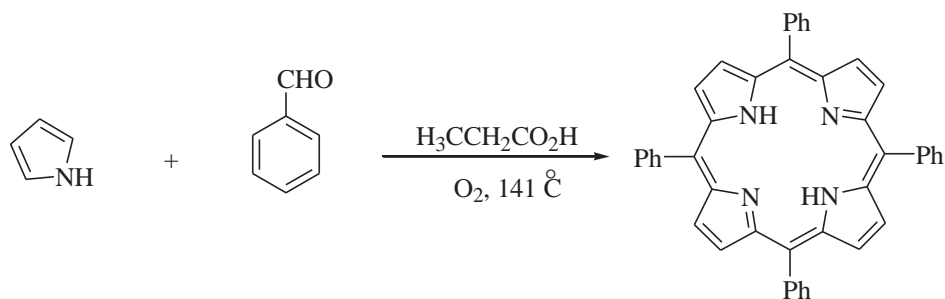
^۶porphyrinogen

رتمند و همکاران نشان دادند که H_2TPP در دمای بالا بوسیله‌ی واکنش پیروول و بنزآلدهید تشکیل می‌شود [۸]. واکنش در پیریدین انجام گرفت و بیشترین بازدهی که برای پورفیرین بدست آمد ۱۱٪ بود شکل (۵-۱).



شکل ۵-۱: سنتز H_2TPP با استفاده از شرایط رتمند

با توجه به شرایط سختی که روش رتمند داشت بعد از گسترش روش آدلر و همکاران استفاده از شرایط رتمند کمتر مورد توجه قرار گرفت. بررسی‌های آدلر در شرایط کاملاً متفاوتی نسبت به شرایطی که رتمند کار کرده بود انجام گرفت، روشی که او به کار برد بهتر و سریعتر از شرایط رتمند بود و توانست بازده بالای ۲۰٪ را برای H_2TPP به دست آورد. روش آدلر که در شکل ۶-۱ نشان داده شده است نیز به نوبه‌ی خود دارای مشکلاتی بود که از آن جمله می‌توان به دشوار بودن مراحل خالص-سازی محصولات واکنش و نیز سازگار نبودن این روش برای یک سری از گروه‌های عاملی اشاره کرد.



شکل ۶-۱: سنتز H_2TPP با استفاده از شرایط آدلر