

کاربرد طیف‌های فرابنفش - مرئی و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای دی‌کاتیون پورفیرین‌ها در بررسی انعطاف‌پذیری ساختاری پورفیرین‌ها در حالت محلول

سعیده خزایی^۱، سعید زکوی^{۱*}

دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران.

چکیده: در این پژوهش، تأثیر پروتون‌دار شدن مرکز پورفیرین بر طیف‌های $UV-vis$ ، ^{13}C NMR و 1H NMR مزو-ترا (آریل) پورفیرین‌ها بررسی شد. پورفیرین‌های به کار برده شده از نظر توانایی الکترون‌دهندگی و ازدحام فضایی گروه‌های موقعیت مزو با هم تفاوت دارند. در طیف $UV-vis$ جابجایی در موقعیت نوار سورت و در طیف‌های NMR تغییر در جابجایی شیمیایی هیدروژن و کربن‌های موقعیت بتا شواهدی در مورد میزان تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای هسته پورفیرین به دست می‌دهند. همچنین، موقعیت نوارهای مربوط به طول‌موج‌های بلندتر در طیف $UV-Vis$ دی‌کاتیون‌ها ارتباط مستقیمی با میزان هم‌صفحگی گروه‌های آریل موقعیت‌های مزو با صفحه میانگین پورفیرین دارد. جانشین کردن موقعیت اورتوی گروه فنیل با گروه‌های حجیم متیل و کلر منجر به کاهش زیادی در میزان زینی شکل شدن مرکز پورفیرین و هم‌صفحگی گروه‌های آریل با آن می‌شود. به کارگیری هم‌زمان از سه نوع طیف‌بینی یاد شده، اطلاعات مفیدی در مورد میزان انعطاف‌پذیری هسته پورفیرین نسبت به تغییر ساختار از صورت بندی مسطح به صورت بندی زینی شکل فراهم می‌کند. همچنین این تغییرهای طیفی امکان مقایسه اندازه نسبی زاویه دوجهی بین گروه‌های آریل و صفحه میانگین پورفیرین‌های گوناگون را فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پروتون‌دار کردن پورفیرین‌ها؛ طیف‌بینی $UV-Vis$ ، ^{13}C NMR و 1H NMR؛ ساختار حالت محلول؛ نوار سورت؛ نوار Q؛ جابجایی طیفی.

KEYWORDS: Porphyrin protonation; $UV-vis$, ^{13}C NMR and 1H NMR spectroscopy; Solution structure; Soret band; Q band; Spectral changes.

مقدمه

انتقال اکسیژن مولکولی و واکنش‌های آنزیم‌های منواکسیژناز خانواده سیتوکروم P450 به کار برده شده‌اند. همچنین از این مواد به عنوان حساس‌کننده نوری^۱ در اکسایش نوری مواد آلی و فوتودینامیک تراپی بهره‌برداری شده است [۴-۱]. پورفیرین فاقد هر نوع گروه در موقعیت

پورفیرین‌ها دسته‌ای از ترکیب‌های آروماتیک درشت حلقه با ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یگانه هستند که به‌طور گسترده‌ای در دهه‌های گذشته مورد بررسی قرار گرفته‌اند. هم‌رده‌های فلزی پورفیرین‌های مصنوعی به‌عنوان الگوهای برای بررسی فرایندهای اکسا - کاهش،

* E-mail: zakavi@iasbs.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

(۱) Photosensitizer

یک ترکیب دی پروتون دار است. تری فلئوئورواستیک اسید به دلیل حل شدن خوب در بسیاری از حلال‌های آلی، به طور معمول جهت پروتون دار کردن پورفیرین‌ها به کار برده می‌شود. دی کاتیون پورفیرین‌ها در دهه‌های گذشته و همچنین در سال‌های اخیر مبنای بررسی‌های ساختاری، طیف‌بینی و کاتالیزوری بسیاری بوده‌اند. دی کاتیون پورفیرین‌های بدون گروه‌های حجیم در موقعیت‌های مزو و بتا به طور معمول دارای صورت‌بندی زینی شکل است که در آن دو آنیون روبروی اسید از بالا و پایین با پیوند هیدروژنی به گروه‌های NH متصل هستند [۱۳-۱۰]. با توجه به وجود سامانه آروماتیک گسترده در ساختار پورفیرین‌ها، طیف الکترونی این دسته از ترکیب‌های شامل یک نوار جذبی قوی با ضریب خاموشی (ϵ) تقریبی $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times (6-1)$ در طول موج حدود ۴۱۷ نانومتر و چهار یا پنج نوار ضعیف‌تر با ضریب جذب مولار به مراتب کم‌تر از نوار سورت در محدوده ۴۸۰ تا ۶۵۰ نانومتر است. این بیشینه‌های جذبی به عنوان مشخصه‌ی اصلی پورفیرین‌های دارای گروه‌های بیرونی^۹ گوناگون شناخته می‌شوند [۱۴].

پروتون دار شدن مرکز حلقه‌ی پورفیرین افزون بر تأثیر بر طول و زاویه‌های پیوندی باعث تغییرهایی در طیف الکترونی این ترکیب می‌شود. طیف الکترونی دی کاتیون پورفیرین‌ها شامل یک نوار تیز و شدید در طول موج‌های پایین‌تر ناحیه مرئی (نوار Soret) و یک یا دو نوار پهن و ضعیف‌تر در طول موج‌های بلندتر (نوارهای Q) است. به عبارت دیگر، چهار نوار Q که در طیف الکترونی پورفیرین‌های آزاد دیده می‌شود، به یک یا دو نوار کاهش می‌یابد. تغییرهای طیفی در طیف الکترونی پورفیرین‌ها در هنگام تشکیل دی کاتیون با اسیدهای گوناگون همراه با جابه‌جایی نوار سورت به طول موج‌های بلندتر و جابه‌جایی قرمز یا آبی در موقعیت نوارهای Q است [۸، ۱۱، ۱۵، ۱۷].

از سوی دیگر، در طیف ¹H NMR پورفیرین‌ها، رزونانس پروتون‌های NH و پروتون‌های موقعیت‌های بیرونی پورفیرین به ترتیب در میدان‌های بسیار قوی ($\delta < 0 \text{ ppm}$) و ضعیف ($\delta > 7 \text{ ppm}$) ظاهر می‌شود. پروتون دار شدن پورفیرین‌ها علاوه بر تأثیر بر طیف الکترونی این ترکیب‌ها، همراه با جابه‌جایی در موقعیت هیدروژن‌های گوناگون است که اطلاعات ارزشمندی در مورد تغییرات ساختاری در صورت‌بندی حلقه پورفیرین و گروه‌های موقعیت‌های مزوی آن به دست می‌دهد.

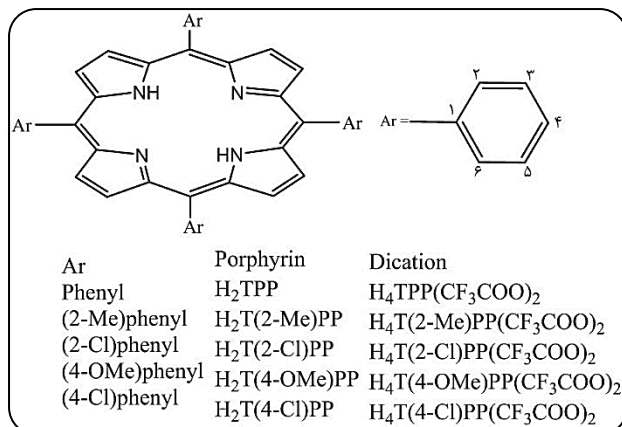
بیرونی پورفین نامیده می‌شود. با جانشین کردن گروه‌هایی مانند آلکیل و آریل در موقعیت‌های مزو و بتای این ترکیب، پورفیرین‌های گوناگونی تهیه می‌شوند.

به دلیل خصلت آروماتیک بالای حلقه پورفیرین، ساختار پورفیرین‌های آزاد در غیاب ازدحام فضایی در موقعیت‌های بیرونی مسطح است [۵]. ولی در صورت فراهم بودن شرایط، حلقه پورفیرین دچار انحراف‌های بیرون از صفحه‌ای گوناگون از مقدارهای ناچیز تا حدود ۵۰ درجه می‌شود. بررسی‌های نظری و تجربی نشان داده است که در پورفیرین‌های دارای انحراف‌های شدید از حالت مسطح، حداکثر ۵٪ کاهش در جریان حلقه آروماتیک صورت می‌گیرد [۶]. بررسی‌های بلورشناسی پرتو ایکس نشان می‌دهد که پورفیرین‌ها در حالت جامد دارای ساختارهای مسطح و نامسطح با صورت‌بندی‌های زینی شکل^۱، چین چینی^۲، گنبدی شکل^۳ و موجی شکل^۴ هستند [۷]. همچنین انحراف‌های بیرون از صفحه‌ای^۵ در حلقه پورفیرین همراه با تغییر زاویه دوجبه‌ی^۶ بین گروه‌های آریل موقعیت‌های مزو و صفحه میانگین پورفیرین است.

در ساختار پورفیرین‌ها دو اتم نیتروژن پیرولینی جفت الکترون ناپیوندی دارند ($pK_b \sim 9$) که به آسانی با اسیدهای قوی و ضعیف مانند تری فلئوئورواستیک اسید و فرمیک اسید پروتون دار می‌شوند. اگرچه آرونوف در هنگام بررسی سنجش^۷ دسته‌ای از شبه پورفیرین‌ها^۸ با پرکلریک اسید در حلال نیتروبنزن به روش طیف‌بینی UV-Vis، یک نوار جذبی نشان‌دهنده تشکیل حدواسط مونوپروتون دار را گزارش کرده است، ولی شاهدهی مبنی بر تشکیل این حدواسط در حلال‌های دارای قطبیت کم مانند کلروفرم و دی کلرومتان وجود ندارد [۸-۹]. در هنگام پروتون دار شدن پورفیرین‌ها، نخستین پروتون به یک مولکول به تقریب مسطح که جفت‌الکترون‌های ناپیوندی اتم‌های نیتروژن آن در مرکز حلقه قرار دارند افزوده می‌شود. به دلیل اندازه کوچک مرکز حلقه پورفیرین و وجود ممانعت فضایی زیاد در اطراف اتم‌های نیتروژن مرکزی، افزوده شدن پروتون نخست دشوارتر از پروتون دوم است؛ با اتصال نخستین پروتون، حلقه‌های پیرول به سمت بالا و پایین صفحه‌ی پورفیرین جهت‌گیری می‌کنند که حمله مولکول دوم اسید را آسان‌تر می‌کند و بنابراین ترکیب پایدار و قابل جداسازی در هنگام پروتون دار شدن بسیاری از پورفیرین‌های دارای گروه‌های آلکیل یا آریل در موقعیت‌های بیرونی حلقه پورفیرین،

- (۱) Saddle conformation
- (۲) Ruffle conformation
- (۳) Dome conformation
- (۴) Wave conformation
- (۵) Out of plane deformation

- (۶) Dihedral angle
- (۷) Titration
- (۸) Porphyrinoids
- (۹) Peripheral substituents



شکل ۱ - پورفیرین‌ها و دی‌کاتیون‌های به کار برده شده در این بررسی

همچنین با وجود داده‌های زیادی که در مورد ساختار حالت جامد دی‌کاتیون پورفیرین‌ها با به‌کارگیری بلورشناسی پرتو ایکس در دست است، اطلاعات چندانی در ارتباط با صورت‌بندی غالب حالت محلول این ترکیب‌ها و هم‌رده‌های پورفیرین‌های آزاد آنها وجود ندارد. ولبرگ یک زاویه دووجهی حدود ۴۰ درجه را برای مزو - تترا(فنیل)پورفیرین در محلول محاسبه کرده است که ۲۰ تا ۴۵ درجه کمتر از زاویه معادل در حالت جامد است [۱۹]. نتایج به دست آمده در پژوهش پیش رو نشان می‌دهد که به‌کارگیری همزمان داده‌های طیف‌های UV-vis و NMR اطلاعات ارزشمندی در مورد میزان نسبی زینی شکل شدن حلقه پورفیرین و هم‌صفحه‌گی گروه‌های آریل موقعیت‌های مزو با صفحه میانگین پورفیرین به دست می‌دهد. همچنین، این داده‌ها برای مقایسه میزان دخالت اثرهای الکترونی و اثرهای فضایی در تغییرات طیفی دیده شده به‌کار برده شد.

بخش تجربی

تهیه، خالص‌سازی و شناسایی پورفیرین‌های به‌کار برده شده

پورفیرین‌های گوناگون شامل مزو - تترا(فنیل)پورفیرین، H₂TPP، مزو - تترا(۴ - کلروفنیل)پورفیرین، H₂T(4-Cl)PP، مزو - تترا(۲ - کلروفنیل)پورفیرین، H₂T(2-Cl)PP، مزو - تترا(۲ - متیل فنیل)پورفیرین، H₂T(2-Me)PP و مزو - تترا(۴ - متوکسی فنیل)پورفیرین، H₂T(4-OMe)PP (شکل ۱) به روش آدلر و همکاران انجام شده است [۲۸]؛ برای تهیه H₂TPP، ۴۰ میلی‌مول (۲/۸ میلی‌لیتر) پیرول و ۴۰ میلی‌مول بنزالدهید (۷۰/۴ میلی‌لیتر) به ۱۵۰ میلی‌لیتر پروپیونیک اسید در حال بازروانی (دمای ۱۴۰ درجه‌ی سلسیوس)

همچنین در طیف ¹³C NMR این ترکیب‌ها نیز جابجایی همانندی صورت می‌گیرد که در ارتباط با تغییرات الکترونی و ساختاری ناشی از پروتون‌دار شدن حلقه پورفیرین است [۱۰، ۱۱، ۱۴، ۱۵].

در دهه‌های گذشته طیف‌های الکترونی و رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پورفیرین‌ها و دی‌کاتیون آنها توسط پژوهشگران بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است. هر چند این در پژوهش‌ها مشخص شد که تغییرهای ساختاری همراه با جابجایی‌های طیفی در هر دو نوع طیف‌بینی است، ولی تلاش چندانی برای بررسی ارتباط بین این جابجایی‌های طیفی و ساختار حالت محلول پورفیرین‌ها صورت نگرفته است. از سوی دیگر، پژوهش‌های انجام شده در این زمینه به بررسی طیف‌های الکترونی و ارتعاشی و مقایسه این داده‌های طیفی با ساختارهای بلورشناسی پورفیرین‌ها محدود شده است [۲۲-۱۷، ۶]. در بررسی‌های نظری و تجربی پیشین انجام شده در این گروه، تأثیر پروتون‌دار شدن حلقه پورفیرین بر طیف‌های الکترونی پورفیرین، مزو - تترا(آریل)پورفیرین‌ها و مزو - تترا(آریل)پورفیرین‌ها بررسی شد. همچنین طیف‌های ¹H NMR و ویژگی‌های الکتروشیمیایی دی‌اسیدهای انواع پورفیرین‌ها با اسیدهای ضعیف و قوی مطالعه شد [۲۴، ۲۳، ۱۶، ۱۵، ۸]. همچنین، دی‌کاتیون پورفیرین‌ها به عنوان کاتالیزور و فوتوکاتالیزور در واکنش‌های اکسایش ترکیب‌های آلی به‌کار برده شد [۲۶، ۲۵، ۳].

در این مطالعه، طیف‌های UV-Vis، ¹H NMR و ¹³C NMR دسته‌ای از پورفیرین‌های غنی از الکترون^۱ و پورفیرین‌های دارای کمبود الکترون^۲ (شکل ۱) برای به دست آوردن اطلاعات ساختاری مربوط به دی‌کاتیون این پورفیرین‌ها با CF₃COOH در حالت محلول به کار برده شده است. شایان ذکر است که در ساختار حالت جامد مزو - تترا(آریل)پورفیرین‌های آزاد، حلقه‌های آریل با زاویه حدود ۶۰ تا ۸۵ درجه نسبت به صفحه میانگین پورفیرین قرار گرفته‌اند که این مورد منجر به همپوشانی ضعیف بین سامانه‌های π گروه‌های آریل و هسته^۳ پورفیرین می‌شود [۱۷]. براین اساس، تفاوت اندکی بین طیف‌های الکترونی و طیف‌های NMR اکثر پورفیرین‌های فاقد گروه‌های حجیم در موقعیت‌های بیرونی دیده می‌شود [۲۷]. پروتون‌دار شدن پورفیرین‌ها منجر به کاهش زیاد در زاویه دووجهی بین گروه‌های موقعیت مزو و صفحه میانگین پورفیرین می‌شود و در نتیجه تفاوت‌های الکترونی استخلاف‌های آریل از نظر قدرت الکترون‌دهندگی به مرکز پورفیرین آشکار می‌شود [۲۳، ۲۱، ۱۷].

(۱) Electron-rich porphyrins

(۲) Electron-deficient porphyrins

(۳) Porphyrin core

نتیجه‌ها و بحث

بررسی طیف ^1H NMR پورفیرین‌های آزاد و دی‌اسیدهای آن‌ها با CF_3COOH

پورفیرین‌های به کار برده شده در حالت محلول در غیاب اسید به صورت مسطح هستند. به عبارت دیگر، در حالت محلول برهم‌کنش π زیاد بین گروه‌های آریل و اوربیتال‌های سامانه π پورفیرین (به ویژه اوربیتال a_{1u}) وجود ندارد. به طور معمول طیف ^1H NMR این ترکیب‌ها تفاوت چندانی با هم ندارند، در صورتی که تشکیل دی‌کاتیون منجر به تفاوت‌های زیاد در جابه‌جایی شیمیایی هیدروژن‌ها و کربن‌های معادل این ترکیبات می‌شود [۲۳، ۲۴، ۳]. داده‌های طیف ^1H NMR پورفیرین‌های آزاد و دی‌کاتیون آن‌ها با CF_3COOH در حلال CDCl_3 در جدول ۱ نمایش داده شده است. براساس داده‌های این جدول، تشکیل دی‌کاتیون منجر به جابه‌جایی سیگنال مربوط به H_β به میدان‌های قوی‌تر می‌شود. هیدروژن‌های NH و سایر هیدروژن‌های حلقه‌ی آروماتیک نیز به سمت میدان‌های ضعیف‌تر جابه‌جا می‌شوند. جابه‌جایی H_β به سمت میدان‌های قوی‌تر به کاهش جریان حلقه در نتیجه‌ی زینی‌شکل شدن پورفیرین‌ها در ساختارهای دی‌کاتیون‌ها ارتباط داده می‌شود. با توجه به این که در دی‌کاتیون‌ها پروتون‌ها روی اتم‌های نیتروژن پیرولینی قرار می‌گیرند و این اتم‌ها به‌طور مستقیم با اوربیتال‌های a_{2u} در ارتباط هستند، موقعیت‌های H_β تحت تأثیر اثرات الکترون‌کشندگی این دو پروتون فزونی قرار نمی‌گیرند. شایان ذکر است که در ساختار دی‌کاتیون‌ها نیتروژن‌های پیرولی از حالت sp^2 خالص بیرون می‌شوند و هیبریدی بین sp^2 و sp^3 دارند [۱۱] و بنابراین انتظار می‌رود که سامانه σ و π در ارتباط باشند. از سوی دیگر سامانه π اوربیتال‌های a_{2u} و a_{1u} به طور کامل متفاوت است به طوری که ارتباط چندانی بین اثرهای الکترونی ناشی از قرارگیری استخلاف‌ها روی نیتروژن‌های مرکزی و توزیع دانسیته‌ی الکترونی در موقعیت‌های β وجود ندارد، ولی برهم‌کنش σ نیز به دلیل فاصله‌ی زیاد بین پروتون‌ها و H_β ضعیف است.

بنابراین انتظار می‌رود که تغییر جابه‌جایی شیمیایی H_β به طور عمده ناشی از تغییرهای بیرون از صفحه‌ای پورفیرین (اعم از زینی‌شکل یا چین‌چینی شدن) باشد. جابه‌جایی قرمز نوار سورت در طیف UV-vis ترکیبات مورد بررسی این پیشنهاد را تأیید می‌کند؛ با توجه به این که جابه‌جایی قرمز بزرگ‌تر در نوار سورت دی‌کاتیون ارتباط مستقیمی با میزان تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای پورفیرین دارد، انتظار می‌رود

افزوده شده و به مدت ۳۰ دقیقه بازروانی مخلوط واکنش ادامه می‌یابد. پس از پایان واکنش و سرد شدن مخلوط واکنش در دمای محیط، بلورهای ارغوانی رنگ پورفیرین با صاف کردن این مخلوط و شستشوی رسوب با متانول و آب مقطر ولرم به دست می‌آید. فرآورده در معرض هوا خشک شد. به منظور خالص‌سازی بیش‌تر نمونه، کروماتوگرافی ستونی روی بستر سیلیکای خنثی با حلال شوینده‌ی دی‌کلرومتان به کار گرفته شد. برای تهیه سایر پورفیرین‌ها نیز به جای بنزالدهید، ۴۰ میلی‌مول از آلدئید مربوطه به کار گرفته شد؛ مقدار آلدئید مورد نیاز برای تهیه $\text{H}_2\text{T}(2\text{-Cl})\text{PP}$ ، $\text{H}_2\text{T}(4\text{-Cl})\text{PP}$ ، $\text{H}_2\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}$ و $\text{H}_2\text{T}(4\text{-OMe})\text{PP}$ به ترتیب ۵/۶ گرم، ۴- کلروبنزالدهید، ۵/۴ میلی‌لیتر ۲-کلروبنزالدهید، ۶/۴ میلی‌لیتر ۲- متیل‌بنزالدهید و ۹/۴ میلی‌لیتر ۴- متوکسی‌بنزالدهید است. داده‌های طیف‌های UV-Vis، ^1H NMR و ^{13}C NMR این ترکیب‌ها و دی‌کاتیون آن‌ها با تری‌فلوئورواستیک اسید در جدول‌های ۱ تا ۴ خلاصه شده است.

تهیه دی‌کاتیون پورفیرین‌ها

دی‌کاتیون پورفیرین‌ها با افزودن مقادیر فزونی تری‌فلوئورواستیک اسید (بالا تر از نسبت ۱ به ۲) به پورفیرین مورد نظر در حلال دی‌کلرومتان و خشک کردن آن در دمای محیط تهیه شد [۱۷، ۱۶، ۱۱، ۳]. این روش منجر به حذف اسید فزونی از نمونه به کار برده شده در تهیه طیف‌های NMR می‌شود. وجود مقادیر فزون اسید منجر به تغییرهایی در جابه‌جایی شیمیایی^۱ هیدروژن‌های حلقه پورفیرین می‌شود. شایان ذکر است که به کارگیری دماهای به نسبت بالا (تا حدود ۴۰ درجه سلسیوس) نیز برای خشک کردن دی‌کاتیون پورفیرین‌های دارای جای گزینی در موقعیت پارا باعث تخریب دی‌کاتیون نمی‌شود، ولی در مورد پورفیرین‌های دارای استخلاف در موقعیت اورتوی گروه‌های فنیل، تخریب جزئی دی‌کاتیون به پورفیرین آزاد گزارش شده است [۱۱، ۳].

دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه طیف‌سنج UV-Vis مدل Pharmacia Biotech
 Ultrospect 4000 برای تهیه طیف‌های الکترونی و دستگاه NMR مدل Bruker-400 MHz برای تهیه طیف‌های NMR به کار برده شد.

(۱) Chemical Shift

جدول ۱- داده‌های طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌های آزاد و دی‌کاتیون آن‌ها با CF_3COOH در CDCl_3

پورفیرین و دی‌کاتیون	N-H	H_β	H_o	H_m	H_p	H_{Me}
H_2TPP	-۲/۷۲	۸/۹۰	۸/۲۶-۸/۲۷	۷/۷۷-۷/۸۴	۷/۷۷-۷/۸۴	-
$\text{H}_4\text{TPP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	۰/۲۷	۸/۶۵	۸/۶۱-۸/۶۳	۷/۹۹-۸/۰۴	۷/۹۹-۸/۰۴	-
$\Delta\delta$	۲/۹۹	-۰/۲۵	۰/۳۶۵	۰/۲۰	۰/۲۰	-
$\text{H}_2\text{T}(4\text{-Cl})\text{PP}$	-۲/۸۳	۸/۸۷	۸/۱۷-۸/۱۵	۷/۷۹-۷/۷۷	-	-
$\text{H}_4\text{T}(4\text{-Cl})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	۰/۳۹	۸/۶۳	۸/۵۳-۸/۵۱	۸/۰۴-۸/۰۲	-	-
$\Delta\delta$	۳/۲۲	-۰/۲۴	۰/۳۶	۰/۲۵	-	-
$\text{H}_2\text{T}(4\text{-OMe})\text{PP}$	-۲/۷۲	۸/۸۹	۸-۸/۱۷	۷/۳۲-۷/۲۹	-	۴/۱۳
$\text{H}_4\text{T}(4\text{-OMe})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	۰/۴۲	۸/۵۲-۸/۵۶	۸/۵۲-۸/۵۶	۷/۵۷-۷/۵۵	-	۴/۱۹
$\Delta\delta$	۳/۱۵	-۰/۳۵	۰/۳۸	۰/۲۵	-	۰/۰۶
$\text{H}_2\text{T}(2\text{-Cl})\text{PP}$	-۲/۶۲	۸/۷۳	۸/۱۰-۸/۲۶	۷/۶۶-۸/۸۷	۷/۶۶-۸/۸۷	-
$\text{H}_4\text{T}(2\text{-Cl})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	-۱/۵۰	۸/۶۸	۸/۲۹	۷/۷۷-۷/۹۳	۷/۷۷-۷/۹۳	-
$\Delta\delta$	۱/۱۲	-۰/۰۵	۰/۱۰	۰/۰۸	۰/۰۸	-
$\text{H}_2\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}$	-۲/۵۹	۸/۷۰	۷/۹۹-۸/۱۱	۷/۵۴-۷/۷۴	۷/۵۴-۷/۷۴	۲/۰۱-۲/۱۱
$\text{H}_4\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	-۰/۹۵	۸/۶۸-۸/۶۵	۸/۱۸-۸/۲۱	۷/۷۲-۷/۸۹	۷/۷۲-۷/۸۹	۲/۲۰-۲/۲۸
$\Delta\delta$	۱/۶۳	-۰/۰۳	۰/۱۴	۰/۱۶	۰/۱۶	۰/۱۸

این مشاهده نیز تأیید می‌کند که میزان تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای حلقه‌ی پورفیرین گونه‌ی مزو - تترا (پارا - متوکسی فنیل) پورفیرین به مقدار زیادی بزرگ‌تر از همه‌ی پورفیرین‌های به کار برده شده است، به طوری که کاهش جریان حلقه در دی‌کاتیون این ترکیب به طور مناسبی توسط اثرات π -الکترون‌دهندگی گروه‌های فنیل موقعیت مزو جبران نشده است. در مورد هیدروژن‌های حلقه‌های فنیل موقعیت مزو نیز سه عامل

۱- کاهش جریان حلقه که باعث جابجایی سیگنال مربوط به هیدروژن‌ها به میدان‌های قوی‌تر می‌شود؛

۲- اثرهای الکترون‌کشندگی ناشی از پروتون‌دار شدن نیتروژن‌های مرکزی که باعث جابجایی سیگنال‌ها به میدان‌های ضعیف‌تر می‌شود؛

۳- افزایش هم‌صفحه‌گی گروه‌های موقعیت مزو و صفحه‌ی میانگین پورفیرین که باعث انتقال دانسیته‌ی الکترونی به حلقه‌ی پروتون‌دار شده از طریق تشکیل پیوند π می‌شود. با توجه به این که همه‌ی هیدروژن‌های حلقه‌های فنیل به میدان‌های ضعیف‌تر جابه‌جا شده‌اند، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که دو عامل اخیر تأثیر بیش‌تری از عامل اول داشته‌اند.

که دی‌کاتیون دارای جابجایی قرمز بزرگ‌تر در نوار سورت در طیف $^1\text{H NMR}$ نیز تغییر جابجایی شیمیایی بزرگ‌تری را برای H_β نشان دهد که بررسی داده‌های جدول ۲ این روند را نشان می‌دهد. بر اساس این جدول، پورفیرین‌های دارای گروه‌های متیل یا کلر در موقعیت اورتوی حلقه‌های فنیل که در طیف UV-Vis کم‌ترین جابجایی در موقعیت نوار سورت را نشان می‌دهند، در طیف $^1\text{H NMR}$ دارای کمترین میزان تغییر در جابه‌جایی شیمیایی H_β هستند. از سوی دیگر، پورفیرین‌های دارای گروه‌های الکترون‌دهنده OMe- در موقعیت پارای حلقه‌ی فنیل بیش‌ترین جابجایی قرمز در طول موج نوار سورت و همچنین بیش‌ترین جابه‌جایی به میدان قوی‌تر را برای سیگنال H_β نشان می‌دهد.

باید توجه کرد که در صورت ساختار به تقریب یکسان برای $[\text{H}_4\text{TPP}]^{2+}$ ، $[\text{H}_4\text{T}(4\text{-Cl})\text{PP}]^{2+}$ و $[\text{H}_4\text{T}(4\text{-OMe})\text{PP}]^{2+}$ که از موقعیت گروه‌های (موقعیت پارا) استنتاج می‌شود و همچنین با توجه خاصیت الکترون‌دهندگی بهتر گروه (4-OMe)Ph نسبت به Ph یا (4-Cl)Ph انتظار می‌رود که جابجایی کم‌تری در موقعیت H_β پورفیرین دارای گروه‌های (4-OMe)Ph نسبت به دو ترکیب دیگر دیده شود، در صورتی که این جابجایی به مراتب بزرگ‌تر از دو ترکیب دیگر است.

جدول ۲- داده‌های طیف UV-Vis پورفیرین‌های آزاد و دی‌کاتیون آن‌ها با CF_3COOH در CH_2Cl_2

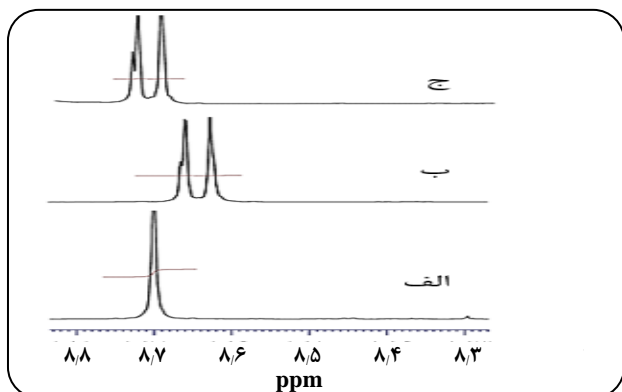
پورفیرین و دی‌کاتیون	Soret (λ_1 , nm)	Δv_1 (cm^{-1}) ^۱	$Q(0,0)(\lambda_2/\text{nm})$	Δv_1 (cm^{-1}) ^۱
H ₂ TPP	۴۱۷/۰		۶۴۶/۰	
H ₄ TPP(CF ₃ COO) ₂	۴۳۷/۰	-۱۰۹۷/۵	۶۵۲/۰	-۱۴۲/۴
H ₂ T(4-Cl)PP	۴۱۸/۰		۶۴۶/۰	
H ₄ T(4-Cl)PP(CF ₃ COO) ₂	۴۴۰/۰	-۱۱۹۶/۲	۶۵۴/۰	-۱۸۹/۳
H ₂ T(4-OMe)PP	۴۲۱/۰		۶۵۱/۰	
H ₄ T(4-OMe)PP(CF ₃ COO) ₂	۴۴۹/۰	-۱۴۸۱/۳	۶۸۵/۰	-۷۶۲/۴
H ₂ T(2-Cl)PP	۴۱۶/۰		۶۴۷/۰	
H ₄ T(2-Cl)PP(CF ₃ COO) ₂	۴۳۱/۰	-۸۳۶/۶	۶۳۰/۰	۴۱۷/۰
H ₂ T(2-Me)PP	۴۱۶/۰		۶۴۶/۰	
H ₄ T(2-Me)PP(CF ₃ COO) ₂	۴۳۳/۰	-۹۴۳/۷	۶۳۲/۰	۳۴۳/۰

^۱ میزان جابجایی در موقعیت نوار جذبی از رابطه Δv (cm^{-1}) = $(1/\lambda_2 - 1/\lambda_1)10^7$ به دست می‌آید.

جدول ۳- میزان کاهش جریان حلقه در دی‌کاتیون پورفیرین‌های مورد بررسی.

پورفیرین آزاد و دی‌کاتیون	H _β	کاهش جریان حلقه (%)
H ₂ TPP	۸/۹۰	
H ₄ TPP(CF ₃ COO) ₂	۸/۶۵	۲/۸۱
$\Delta\delta$	-۰/۲۵	
H ₂ T(4-Cl)PP	۸/۸۷	
H ₄ T(4-Cl)PP(CF ₃ COO) ₂	۸/۶۳	۲/۷۲
$\Delta\delta$	-۰/۲۴	
H ₂ T(4-OMe)PP	۸/۸۹	
H ₄ T(4-OMe)PP(CF ₃ COO) ₂	۸/۵۲-۸/۵۶	۳/۹۶
$\Delta\delta$	-۰/۳۵	
H ₂ T(2-Cl)PP	۸/۷۳	
H ₄ T(2-Cl)PP(CF ₃ COO) ₂	۸/۶۸	۰/۶۳
$\Delta\delta$	-۰/۰۵	
H ₂ T(2-Me)PP	۸/۷۰	
H ₄ T(2-Me)PP(CF ₃ COO) ₂	۸/۶۸-۸/۶۱	۰/۳۸
$\Delta\delta$	-۰/۰۳	

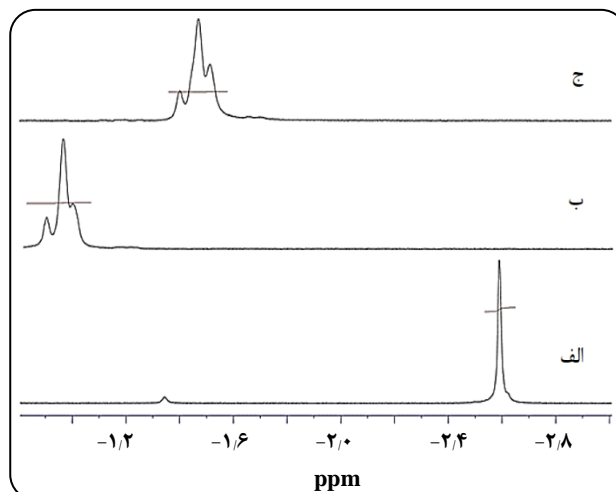
شایان ذکر است که براساس یافته‌های نظری و همچنین داده‌های مربوط به طیف‌های NMR پورفیرین‌های دارای تغییرشکل بیرون از صفحه‌ای بزرگ مثل مزو - تترا (ترشیو - بوتیل) پورفیرین یا بتا - اکتاتیل - مزو - تترافیل پورفیرین میزان کاهش جریان حلقه بیش‌تر از ۵٪ نیست [۶]. تکرار این محاسبه برای دی‌کاتیون‌های شکل ۱، تغییرهای کاهش‌ی جریان حلقه به میزان کم‌تر از ۵٪ را نشان می‌دهد (جدول ۳). کم‌تر بودن میزان کاهش جریان حلقه نسبت به مزو - تترا (ترشیو - بوتیل) پورفیرین به دو دلیل است: اول، تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای کم‌تر برای این ترکیب‌ها درمقایسه با مزو - تترا (ترشیو - بوتیل) پورفیرین؛ میزان تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای از نوع چین‌چینی برای این ترکیب حدود ۴۹° است درصورتیکه میزان زینی‌شکل‌شدن برای دی‌کاتیون‌ها درحدود ۳۰° است که برای پورفیرین‌های دارای گروه‌های Me یا C₁ در موقعیت اورتوی حلقه‌ی پورفیرین از این مقدار نیز کم‌تر خواهد بود [۱۳]؛ دوم، به‌دلیل الکترون‌دهندگی زیاد گروه‌های آریل به حلقه‌ی پورفیرین پروتون‌دار شده که باعث جبران بخشی از جریان حلقه کاهش یافته هسته پورفیرین می‌شود [۲۹].



شکل ۳- تأثیر غلظت CF_3COOH بر جابجایی شیمیایی پروتون‌های H_β ترکیب $\text{H}_2\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}$ (الف) با افزودن مقدار دو برابر اسید (ب) و مقدارهای خیلی فزونی اسید (ج).

این تعداد سیگنال می‌تواند ناشی از ایزومرهای گوناگون ترکیب $\text{H}_4\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ باشد. شایان ذکر است که در ساختار دی‌کاتیون، کاهش زاویه‌ی دووجهی گروه‌های آریل با صفحه‌ی میانگین پورفیرین منجر به اختلاف زیاد بین دی‌کاتیون ایزومرهای گوناگون $\text{H}_2\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}$ می‌شود.

باید توجه کرد که تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای پورفیرین‌ها در ساختار دی‌کاتیون‌ها ضرورتاً زینی شکل نیست، به‌عنوان نمونه در ساختار مزو - تترا (ترشیو - بوتیل)پورفیرین، ساختار مخلوطی از حالت‌های زینی شکل و چین‌چینی را دارد [۱۱]. همچنین در ساختار مزو - تترا (مزیل) پورفیرین نیز ساختار به طور کامل زینی شکل نیست [۱۳]. افزون بر این در ساختار دی‌کاتیون، پیرول‌های کناری یا پیرول‌های روبه‌رو ممکن است ساختار نامسطح را تشکیل دهند. ساختارهای متفاوت ممکن هم از نظر میزان کاهش جریان حلقه باهم متفاوتند و هم از نظر قدرت پیوند هیدروژنی بین هسته‌ی پورفیرین پروتون‌دار شده و آنیون روبروی استات، در نتیجه انواع NH را در طیف $^1\text{H NMR}$ نشان می‌دهند. در ناحیه‌ی هیدروژن‌های β نیز سه سیگنال با اختلاف جابجایی شیمیایی اندک دیده می‌شود که این مورد نیز با تنوع ایزومرها هم‌خوانی دارد [۳۰]. همچنین در حضور اسید خیلی فزونی سیگنال H_β به میدان‌های ضعیف‌تر جابجا شده است که علت آن تغییر در قدرت پیوند هیدروژنی به دلیل مشارکت آنیون روبروی استات در پیوند هیدروژنی با مولکول‌های اسید آزاد است. در ناحیه‌ی آروماتیک نیز دیده می‌شود که تعداد سیگنال‌ها در ناحیه‌ی هیدروژن‌های اورتو، متا و پارا زیاد است و در حضور اسید خیلی فزونی تغییر اصلی در ناحیه هیدروژن‌های اورتو صورت می‌گیرد (شکل ۴).



شکل ۲- تأثیر غلظت CF_3COOH بر جابجایی شیمیایی پروتون‌های NH ترکیب $\text{H}_2\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}$ (الف) با افزودن مقدار دو برابر اسید به پورفیرین (ب) و مقدارهای خیلی فزونی اسید (ج).

مقایسه میزان کاهش جریان حلقه $[\text{H}_4\text{T}(2\text{-Cl})\text{PP}]^{2+}$ و $[\text{H}_4\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}]^{2+}$ با سایر دی‌کاتیون‌ها نشان می‌دهد که این دو ترکیب کاهش جریان بسیار کمتری دارند. همچنین میزان این کاهش برای $[\text{H}_4\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}]^{2+}$ کم‌تر از $[\text{H}_4\text{T}(2\text{-Cl})\text{PP}]^{2+}$ است که این مشاهده به ظاهر ناشی از اثرهای π -دهندگی ضعیف گروه‌های متیل (از طریق فوق مزدوج شدن) در مقایسه با گروه‌های کلر است. شایان ذکر است که میزان جابجایی قرمز نوارهای سورت این دو ترکیب به هم نزدیک است که این یافته نشان‌دهنده تغییرهای بیرون از صفحه‌ای به تقریب یکسان حلقه پورفیرین این دو ترکیب است.

طیف‌های دی‌کاتیون $\text{H}_2\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}$ در شکل‌های ۲ تا ۴ نشان داده شده است. در شکل ۲ پروتون‌های NH همان‌گونه که انتظار می‌رفت در حضور اسید خیلی فزونی نسبت به NH دی‌کاتیون این پورفیرین (شکل ۲-ب) به میدان‌های قوی‌تر (شکل ۳-ج) جابجا شده است که این مورد به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی ثانویه بین اسیدهای آزاد و اسیدهای متصل به پورفیرین است [۱۱، ۱۲]. تشکیل چنین پیوندهایی با استفاده از ساختارهای به‌دست آمده از مطالعه‌های پراش پرتو X اثبات شده است [۱۱]. همچنین در بررسی سیگنال NH در حضور اسید فزونی یا خیلی فزونی سه سیگنال دیده می‌شود. با توجه به اینکه این طیف‌ها در دمای حدود 25° تهیه شده‌اند و در این دما سرعت تبادل هیدروژن‌های NH که در پیوند هیدروژنی با آنیون روبروی^۱ استات مشارکت دارند بسیار زیاد است،

(۱) Counter anion

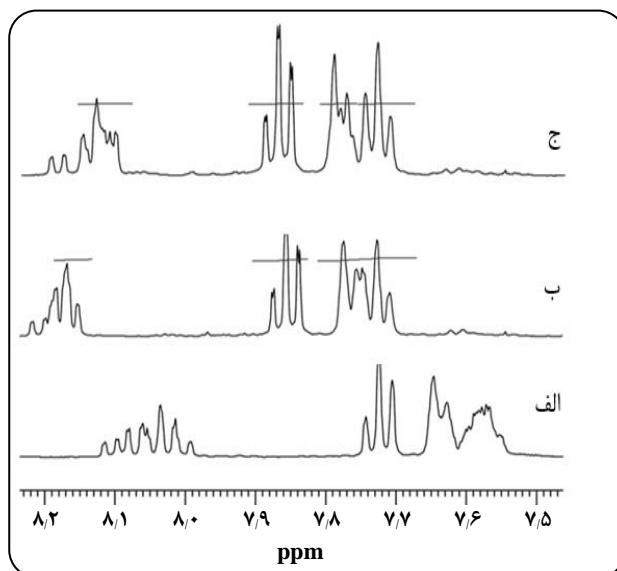
جدول ۴- داده‌های طیف ^{13}C NMR پورفیرین‌های آزاد و دی‌کاتیون آن‌ها با CF_3COOH در CDCl_3

پورفیرین	C_α	C_β	C_{meso}	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_{Me}
H_2TPP		۱۳۱/۵	۱۲۰/۱	۱۴۲/۲	۱۳۴/۶	۱۲۶/۷	۱۳۷/۷	۱۲۶/۷	۱۳۴/۶	
$\text{H}_4\text{TPP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	۱۴۵/۷	۱۲۸/۳	۱۲۲/۷	۱۳۹/۹	۱۳۸/۵	۱۲۸/۳	۱۳۰/۰	۱۲۸/۳	۱۳۸/۵	
$\Delta\delta$		-۳/۲	۲/۶	-۲/۳	۳/۹	۱/۵۸	۲/۳	۱/۶	۳/۹	
$\text{H}_2\text{T}(4\text{-Cl})\text{PP}$		۱۳۱/۶	۱۱۹/۰	۱۴۰/۳	۱۳۵/۵	۱۲۷/۰	۱۳۴/۴	۱۲۷/۰	۱۳۵/۵	
$\text{H}_4\text{T}(4\text{-Cl})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	۱۴۵/۶	۱۲۸/۳	۱۲۱/۷	۱۳۸/۱	۱۳۹/۲	۱۲۸/۸	۱۳۷/۵	۱۲۸/۸	۱۳۹/۲	
$\Delta\delta$		-۳/۳	۲/۷	-۲/۳	۳/۷	۱/۷	۳/۱	۱/۷	۳/۷	
$\text{H}_2\text{T}(4\text{-OMe})\text{PP}$		۱۳۱/۳	۱۱۹/۷	۱۳۴/۶	۱۳۵/۶	۱۱۲/۲	۱۵۹/۳	۱۱۲/۲	۱۳۵/۶	۵۵/۶
$\text{H}_4\text{T}(4\text{-OMe})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	۱۴۶/۱	۱۲۷/۷	۱۲۲/۰	۱۳۳/۴	۱۴۰/۰	۱۱۴/۰	۱۶۱/۴	۱۱۴/۰	۱۴۰/۰	۵۵/۸
$\Delta\delta$		-۳/۶	۲/۳	-۱/۲	۴/۴	۱/۸	۲/۱	۱/۸	۴/۴	۰/۲
$\text{H}_2\text{T}(2\text{-Cl})\text{PP}$		۱۲۹/۹	۱۱۶/۷	۱۴۰/۵	۱۳۷/۰	۱۲۹/۰	۱۲۹/۰	۱۲۵/۳	۱۳۵/۴	
$\text{H}_4\text{T}(2\text{-Cl})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	۱۴۶/۱	۱۳۱/۰	۱۱۷/۹	۱۷۳/۳	۱۳۷/۷	۱۲۹/۵	۱۲۹/۵	۱۲۵/۸	۱۳۶/۷	
$\Delta\delta$		۱/۱	۱/۲	-۳/۱	۰/۷	۰/۶	۰/۶	۰/۶	۱/۳	
$\text{H}_2\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}$		۱۲۹/۲	۱۱۸/۸	۱۳۹/۵	۱۴۱/۴	۱۲۸/۳	۱۲۸/۳	۱۲۴/۲	۱۳۳/۹	۲۱/۳
$\text{H}_4\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	۱۴۵/۵	۱۳۰/۵	۱۲۱/۴	۱۳۸/۳	۱۴۰/۸	۱۲۹/۰	۱۲۹/۰	۱۲۵/۳	۱۳۶/۶	۲۱/۸
$\Delta\delta$		۱/۳	۲/۶	-۱/۲	-۰/۶	۰/۷	۰/۷	۱/۱	۷/۷	۰/۵

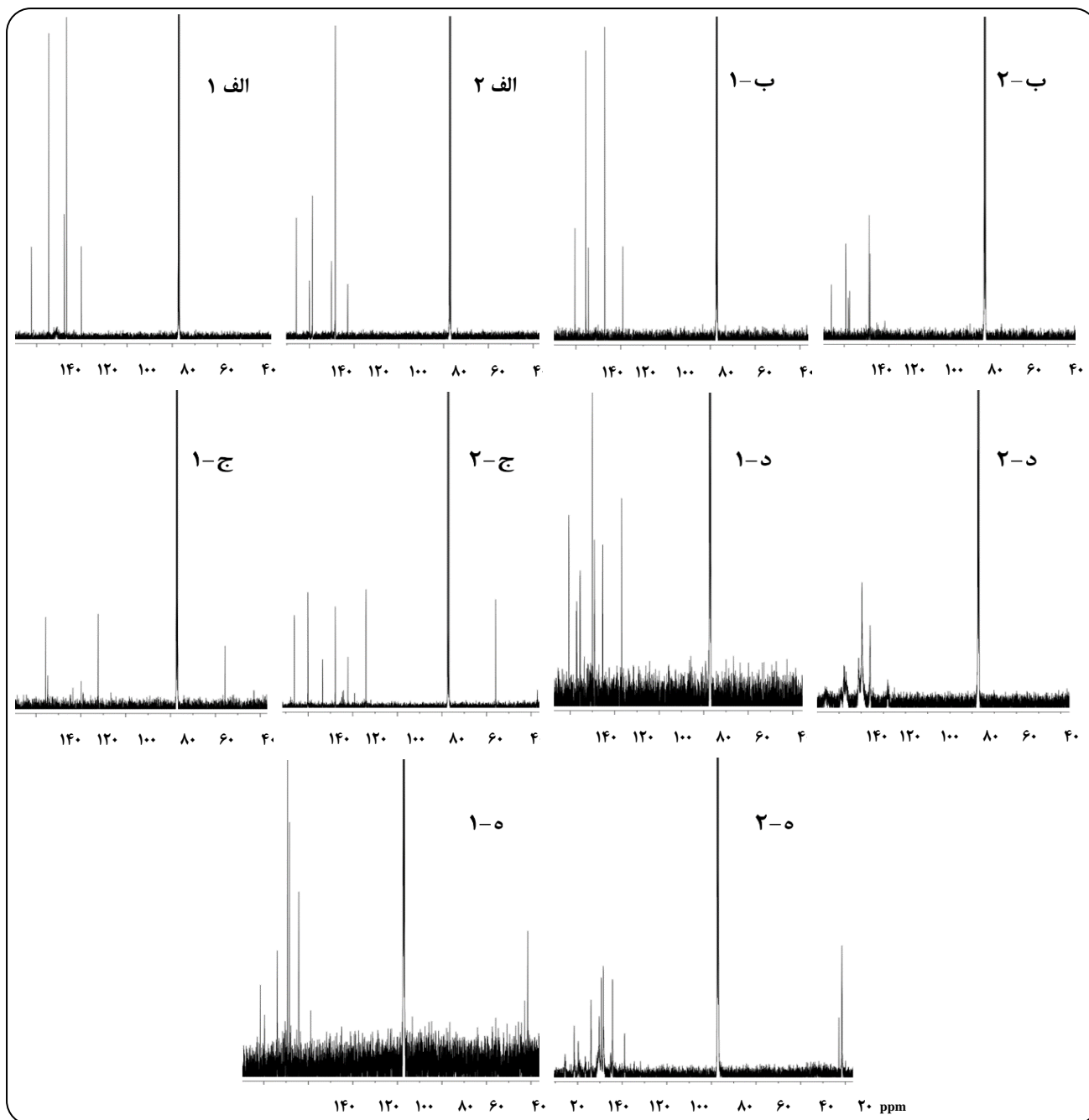
بررسی طیف ^{13}C NMR پورفیرین‌های آزاد و دی‌اسید

حساسیت جابجایی شیمیایی اتم‌های گوناگون در طیف NMR بیش‌تر از حساسیت هیدروژن‌های متصل به آن‌هاست؛ به‌عنوان نمونه اثرهای الکترون‌کشندگی گروه‌های گوناگون در طیف ^{13}C NMR بیش‌تر از طیف ^1H NMR است و همچنین تأثیر کاهش جریان حلقه‌ی پورفیرین در هنگام تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای روی اتم‌های کربن بیش‌تر از اتم‌های هیدروژن است [۲۵، ۲۳، ۱۶]. بنابراین در این بحث که هدف به‌دست آوردن الگوی توزیع دانسیته‌ی الکترونی روی اتم‌های گوناگون پورفیرین‌هاست، به‌کارگیری ^{13}C NMR مناسب‌تر از ^1H NMR است. داده‌های طیف‌های ^{13}C NMR پورفیرین‌های آزاد و دی‌کاتیون آن‌ها با CF_3COOH در حلال CDCl_3 (شکل ۵) در جدول ۴ خلاصه شده است.

جابجایی شیمیایی کربن‌های α ، β و مزو به‌طور معمول وابستگی زیادی به جریان حلقه‌ی پورفیرین دارد، در صورتی که کربن‌های حلقه‌ی آروماتیک که با مرکز حلقه‌ی پورفیرین فاصله زیادتری دارند



شکل ۴- تأثیر غلظت CF_3COOH بر جابجایی شیمیایی پروتون‌های ناحیه‌ی آروماتیک ترکیب $\text{H}_2\text{T}(2\text{-Me})\text{PP}$ (الف) با افزودن مقدار دو برابر اسید (ب) و مقدارهای خیلی فزونی اسید (ج).



شکل ۵- طیف‌های ^{13}C NMR حالت آزاد و دی‌کاتیون H_2TTPP (الف)، $\text{H}_2\text{T(4-Cl)PP}$ (ب)، $\text{H}_2\text{T(4-OMe)PP}$ (ج)، $\text{H}_2\text{T(2-Cl)PP}$ (د) و $\text{H}_2\text{T(4-OMe)PP}$ (ه) با تری‌فلئورواستیک اسید در CDCl_3 ؛ شماره ۱ طیف پورفیرین آزاد و شماره ۲ طیف دی‌کاتیون آن را نشان می‌دهد.

براساس داده‌های جدول ۴ تشکیل دی‌کاتیون همراه با جابجایی سیگنال مربوط به C_β گونه‌های H_2TTPP ، $\text{H}_2\text{T(4-Cl)PP}$ و $\text{H}_2\text{T(4-OMe)PP}$ به میدان قوی‌تر است در حالی که در مورد $\text{H}_2\text{T(2-Cl)PP}$ و $\text{H}_2\text{T(2-Me)PP}$ کربن‌های β به میدان‌های ضعیف‌تر جابجا شده‌اند. همچنان که گفته شد، جابجایی مربوط به H_β یا C_β به‌عنوان معیاری از میزان تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای پورفیرین در نظر گرفته می‌شود.

بیش‌تر تحت تأثیر اثرهای القایی الکترون‌کشندگی حلقه‌ی پورفیرین قرار می‌گیرند. معمولاً گروه‌های آروماتیک متصل به حلقه‌ی پورفیرین به‌عنوان دهنده‌ی الکترون به حلقه‌ی پورفیرین عمل می‌کنند [۱۷]. تشکیل دی‌کاتیون که همراه با انتقال چهار الکترون به دو مولکول پذیرنده‌ی اسید است باعث می‌شود که گروه‌های آروماتیک بیش‌تر از حالت پورفیرین آزاد خود، به مرکز هسته‌ی پورفیرین الکترون منتقل کنند.

نسبت به دو پورفیرین دیگر و همچنین پورفیرین‌های دارای ازدحام فضایی در موقعیت مزو، باید بیش‌ترین کاهش جریان حلقه را برای دی‌کاتیون این ترکیب ایجاد کند، درحالی‌که با توجه به داده‌های جدول ۴ میزان جابه‌جایی کربن مزو به میدان ضعیف‌تر برای $H_2T(4-OMe)PP$ کوچک‌تر از همه‌ی ترکیب‌های مورد استفاده به جز $H_2T(2-Cl)PP$ است. در واقع جابه‌جایی بزرگ‌تر سیگنال کربن مزو به میدان ضعیف‌تر برای $H_2T(4-OMe)PP$ با الکترون‌دهندگی زیاد این گونه به مولکول‌های اسید تا حدود زیادی جبران شده است به‌طوری‌که مجموع این دو عامل باعث جابه‌جایی کربن مزو به میدان ضعیف‌تر شده است. همچنین مقایسه‌ی میزان تغییر جابه‌جایی شیمیایی کربن‌های مزو در گونه‌ی $H_2T(2-Me)PP$ با سایر ترکیبات (به استثنای $H_2T(2-Cl)PP$) نشان می‌دهد که به ظاهر کربن مزوی این ترکیب همانند دی‌کاتیون پورفیرین‌های بدون ازدحام فضایی عمل کرده است. هرچند بر اساس داده‌های طیف‌های UV-Vis و نتیجه‌های بررسی‌های پراش پرتو ایکس برای دی‌کاتیون پورفیرین‌های دارای ازدحام فضایی در موقعیت اورتو مانند مزو-تترا (متیل)پورفیرین می‌توان با اطمینان گفت که میزان تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای و در نتیجه میزان کاهش جریان حلقه برای $H_2T(2-Me)PP$ و $H_2T(2-Cl)PP$ کم‌تر از سایر پورفیرین‌های جدول ۴ است، به نظر می‌رسد که مشاهده‌ی بالا به دلیل زاویه‌ی دووجهی بزرگ بین گروه‌های $(2-Me)Ph$ و $(2-Cl)Ph$ با صفحه‌ی میانگین پورفیرین باشد؛ کاهش هم‌پوشانی بین سامانه π گروه‌های آریل به‌عنوان دهنده‌ی الکترون و گروه‌های ۲-متیل‌فنیل و ۲-کلروفنیل سامانه π پورفیرین به‌عنوان پذیرنده‌ی الکترون باعث می‌شود که انتقال دانسیته‌ی الکترونی از نیتروژن‌ها به مولکول‌های پذیرنده به وسیله‌ی اثرهای الکترون‌دهندگی گروه‌های موقعیت مزو به‌خوبی جبران نشود و در نتیجه کربن مزوی $H_2T(2-Me)PP$ اثرهای القایی الکترون‌کشندگی گروه‌های پذیرنده را بیش‌تر از سایر ترکیب‌های جدول ۴ احساس کند. همچنین باید توجه کرد که گروه‌های متیل حتی در غیاب اثرهای فضایی تنها با برهم‌کنش ضعیف از نوع فوق مزدوج شدن قادر به هم‌پوشانی با سامانه π گروه‌های آریل و در نتیجه سامانه π پورفیرین هستند. در همین ارتباط دیده می‌شود که ترکیب $H_2T(2-Cl)PP$ کم‌ترین جابه‌جایی به میدان ضعیف را برای کربن مزو نشان می‌دهد که در این مشاهده نشان‌دهنده‌ی پوشیده شدن کربن‌های مزو در نتیجه‌ی اثرهای الکترون‌دهندگی π اتم‌های کلر موقعیت‌های اورتو به حلقه‌ی فنیل است. اتم‌های کلر در واکنش‌های جاننشینی الکتروفیلی حلقه‌ی بنزن نیز به‌عنوان هدایت‌کننده‌ی اورتو

در غیاب اثرات فضایی گروه‌های موقعیت مزو که در میزان تغییر شکل بیرون از صفحه‌ای حلقه‌ی پورفیرین و همچنین میزان هم‌صفحه شدن گروه‌های آروماتیک با صفحه‌ی میانگین پورفیرین تأثیرگذار است، مورد فوق می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. اوربیتال‌های شرکت کننده در تشکیل دی‌کاتیون زوج‌های هیبریدی sp^2 نیتروژن‌های پیروولینی می‌باشند، از سوی دیگر دانسیته‌ی اوربیتال a_{2u} روی کربن‌های مزو و نیتروژن‌ها متمرکز شده است، بنابراین به نظر می‌رسد که اثرهای الکترونی ناشی از قرارگیری دو پروتون در مرکز پورفیرین از طریق پیوند π تنها به کربن‌های مزو و گروه‌های آروماتیک متصل به این کربن منتقل شود؛ به عبارت دیگر کربن‌های α و β به‌طور مستقیم در اثرهای الکترونی ناشی از قرارگیری دو پروتون وارد نمی‌شوند ولی اثرات الکترون‌کشندگی از طریق پیوندهای σ می‌تواند کربن‌های α و β را نیز تحت تأثیر قرار دهد. شایان ذکر است که فاصله‌ی C_α و C_β از پروتون‌های قرار گرفته در مرکز پورفیرین به ترتیب دو و سه پیوند است. براین اساس جابه‌جایی‌های دیده شده برای C_β در سه گونه‌ی $H_2T(4-OMe)PP$ ، $H_2T(4-Cl)PP$ و $H_2T(4-OMe)PP$ نشان‌دهنده‌ی غالب بودن اثرهای مربوط به جریان حلقه است؛ به این معنی که میزان کاهش جریان حلقه به اندازه‌ی زیاد بوده است که اثرات الکترون‌کشندگی مولکول‌های پذیرنده نتوانسته است آن را جبران کند و در نتیجه تغییر جابه‌جایی شیمیایی به میدان‌های قوی‌تر مشاهده می‌شود. شایان ذکر است که در غیاب اثرهای القایی دو هیدروژن مولکول‌های اسید، میزان جابه‌جایی شیمیایی این سیگنال‌ها قاعداً بزرگ‌تر می‌شود. در دو ترکیب دیگر که ازدحام فضایی ناشی از گروه‌های اورتو باعث کاهش انعطاف‌پذیری حلقه‌ی پورفیرین و همچنین کاهش میزان هم‌صفحه‌ی حلقه‌ی آروماتیک با صفحه‌ی میانگین پورفیرین می‌شود، اثرات القایی الکترون‌کشندگی هیدروژن‌های اسید غالب خواهد بود.

کربن‌های موقعیت مزو پس از تشکیل دی‌کاتیون به میدان‌های ضعیف‌تر جابجا شده اند. با توجه به کاهش جریان حلقه که با مطالعه‌ی C_β مشخص می‌شود، انتظار می‌رفت که کربن‌های مزو نیز به میدان‌های قوی‌تر جابجا شوند. با توجه به این که موقعیت‌های مزو و نیتروژن‌های مرکزی از طریق اوربیتال a_{2u} با هم در ارتباط هستند، اثرهای الکترونی ناشی از قرارگیری مولکول‌های پذیرنده روی نیتروژن‌های مرکزی به‌راحتی به موقعیت‌های مزو منتقل می‌شود و باعث کاهش دانسیته‌ی الکترونی در این موقعیت‌ها می‌شود. در مقایسه‌ی سه پورفیرین $H_2T(4-OMe)PP$ ، $H_2T(4-Cl)PP$ و $H_2T(4-OMe)PP$ می‌توان گفت که انحراف بیرون از صفحه‌ای بیش‌تر $H_2T(4-OMe)PP$

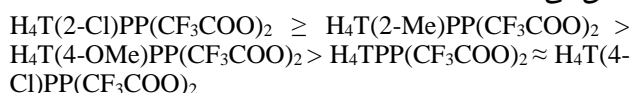
محاسباتی نشان داده است که علیرغم الکترون‌دهندگی بهتر گروه OMe- به بنزن در مقایسه با گروه SMe-، گروه SMe- در هنگام قرارگیری در موقعیت پارای H₂TPP الکترون‌دهندگی بهتری به حلقه پورفیرین داشته است [۲۳]. در پورفیرین‌های مورد مطالعه در این پژوهش، برای سایر کربن‌های حلقه‌ی آروماتیک به طور معمول جابه‌جایی به میدان‌های ضعیف‌تر دیده می‌شود که به الکترون‌دهندگی این گروه‌ها به حلقه‌ی پورفیرین تناسب دارد. به‌هرحال، مقایسه‌ی جابجایی‌های مربوط به C₂ تا C₆ در ترکیب H₂T(2-Cl)PP و H₂T(2-Me)PP با سه ترکیب دیگر میزان جابجایی به میدان ضعیف‌تر برای کربن‌های H₂T(2-Cl)PP و H₂T(2-Me)P به طور مشخص کم‌تر از سه ترکیب دیگر است که این یافته در توافق با میزان کم‌تر هم‌صفحه‌گی در این دو ترکیب است.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تغییرات طیفی همراه با پروتون‌دار شدن مزو - تترا(آریل)پورفیرین‌ها با تری فلئورواستیک اسید بررسی شد و نتیجه‌های زیر به‌دست آمد:

۱. پورفیرین‌های دارای استخلاف‌های الکترون‌دهنده بهتر در موقعیت‌های مزو، در هنگام تشکیل دی‌کاتیون، جابجایی‌های قرمز بزرگ‌تری در ناحیه سورت و Q طیف UV-vis نشان می‌دهند. جابه‌جایی بزرگ‌تر در ناحیه سورت با انحراف بیرون از صفحه‌های بزرگ‌تر در هسته پورفیرین که معمولاً به حالت زینی شکل است هماهنگی دارد. همچنین جابجایی بزرگ در ناحیه نوار Q هم‌صفحه‌گی بیش‌تر بین گروه‌های آریل موقعیت مزو و صفحه میانگین پورفیرین و الکترون‌دهندگی π بهتر این گروه‌ها به هسته پورفیرین تناسب دارد.

۲. پورفیرین‌هایی که در طیف UV-Vis آن‌ها جابه‌جایی‌های بزرگ‌تری در نوارهای جذبی دیده شده است، در طیف ¹H NMR نیز تغییرهای بزرگ‌تری در جابه‌جایی شیمیایی هیدروژن‌های بتا به سمت میدان‌های قوی‌تر نشان داده‌اند. همچنین در طیف ¹³C NMR این ترکیب‌ها روند همانندی برای موقعیت سیگنال کربن‌های بتا دیده شد. این نتیجه‌ها، ترتیب زیر را برای تغییرهای طیفی نشان می‌دهد:



و پارا عمل می‌کنند. تشکیل دی‌کاتیون و نیاز بیش‌تر به الکترون‌دهندگی گروه‌های آریل به هسته‌ی پورفیرین پروتون‌دار شده نسبت به پورفیرین آزاد باعث می‌شود که اتم‌های کلر این نقش را بهتر نشان دهند. از سوی دیگر، گروه‌های دهنده‌ی π هدایت‌کننده‌ی اورتو و پارا هستند و بنابراین موقعیت ۱ نسبت به موقعیت ۳ کمبود الکترون بیش‌تری احساس می‌کند و در نتیجه دانسیته‌ی الکترونی بیش‌تری توسط اتم‌های کلر در این موقعیت فراهم می‌شود. این مورد از سوی باعث جابجایی شدید سیگنال مربوط به C₁ در H₂T(2-Cl)PP به میدان قوی‌تر می‌شود و از سوی دیگر باعث پوشیده شدن زیاد کربن مزو این ترکیب نسبت به سایر دی‌کاتیون‌ها می‌شود. در مورد C₁ نیز که برای همه‌ی ترکیبات جابه‌جایی به میدان قوی‌تر دیده شده است به نظر می‌رسد که کاهش جریان حلقه و همچنین اثرهای الکترون‌دهندگی π گروه‌های قرارگرفته روی فنیل، در مجموع سبب پوشیده شدن C₁ می‌شوند. به عبارت دیگر، گروه‌های OMe- و Cl که هدایت‌کننده‌ی اورتو و پارا هستند، دانسیته‌ی الکترونی را در موقعیت پارای خود (C₁) افزایش داده‌اند. دانسیته‌ی الکترونی گروه OMe- به دلیل زاویه‌ی دووجهی به مراتب کوچک‌تر بین گروه‌های آنیسول و حلقه‌ی پورفیرین به مقدار بیش‌تری به مرکز پورفیرین منتقل شده است و در نتیجه میزان پوشیدگی C₁ در H₂T(4-OMe)PP کم است. در مورد H₂T(2-Cl)PP نیز انتقال نیافتن دانسیته‌ی الکترونی به مرکز پورفیرین باعث پوشیدگی شدید C₁ شده است. در مورد H₂T(2-Cl)PP نیز با وجود کاهش جریان حلقه به میزان کم به نظر می‌رسد که اثرهای الکترون‌دهندگی ضعیف گروه متیل به حلقه‌ی پورفیرین باعث پوشیدگی C₁ شده است. هرچند گروه متیل الکترون‌دهنده‌ی بهتری نسبت به کلر است، ولی انتقال دانسیته‌ی الکترونی به حلقه‌ی پورفیرین در H₂T(2-Cl)PP کارآمدتر از H₂T(2-Me)PP است و در نتیجه دانسیته‌ی الکترونی گروه متیل فنیل بهتر از ۲ - کلروفنیل به مرکز پورفیرین منتقل شده است. شایان ذکر است که الکترون‌دهی بهتر یک گروه به حلقه‌ی فنیل در مقایسه با گروه دیگر ضرورتاً به معنای انتقال بهتر دانسیته‌ی الکترونی به حلقه‌ی پورفیرین به وسیله‌ی الکترون‌دهنده‌تر نیست، چون در تشکیل پیوند π بین گروه‌های آروماتیک و حلقه‌ی پورفیرین افزون بر پارامتر هم‌پوشانی که به تقارن مربوط می‌شود، نزدیک بودن سطح انرژی اوربیتال‌های گروه آروماتیک و اوربیتال a_{2u} پورفیرین از اهمیت زیادی برخوردار است؛ نتیجه‌های بررسی‌های تجربی و

۱. در مقایسه دی کاتیون‌های $H_2T(4-Cl)PP$ و H_2TPP به نظر می‌رسد که خصوصیت π دهندگی اتم کلر منجر به دهندگی بهتر ۴-کلروفنیل نسبت به فنیل می‌شود، به طوری که نوار Q ترکیب $H_4T(4-Cl)PP(CF_3COO)_2$ نسبت به نوار معادل $H_4TPP(CF_3COO)_2$ به طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. در عین حال، وجود اتم سیکما الکترون کشنده کلر باعث جابجایی کمتر هیدروژن‌های بتای دی کاتیون پورفیرین کلردار در مقایسه با H_2TPP به واسطه اثرهای کشندگی این اتم الکترونگاتیو شده است.

قدردانی

نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را از دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان به دلیل حمایت مالی و عملی از این پژوهش ابراز می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۲۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳۱

۳. پورفیرین‌های دارای گروه‌های حجیم در موقعیت اورتو نسبت به حلقه پورفیرین، در طیف الکترونی خود کمینه‌ی جابجایی قرمز را در نوار سورت نشان داده‌اند ولی نوار Q آن‌ها جابجایی آبی بزرگی داشته است. در طیف 1H NMR این پورفیرین‌ها نیز کمینه‌ی جابجایی هیدروژن‌های بتا به میدان‌های قوی‌تر دیده شده است. از سوی دیگر، در طیف‌های ^{13}C NMR، سیگنال کربن‌های بتا به میدان‌های ضعیف‌تر جابجا شد که با کاهش مختصر میدان دیامغناطیسی حلقه پورفیرین در $H_4T(2-Cl)PP(CF_3COO)_2$ و $H_4T(2-Me)PP(CF_3COO)_2$ هم‌خوانی دارد.

۴. از داده‌های طیفی UV-Vis، ^{13}C NMR و 1H NMR دی کاتیون پورفیرین‌ها می‌توان برای به دست آوردن انعطاف‌پذیری نسبی هسته پورفیرین و تمایل نسبی گروه‌های آریل موقعیت‌های مزو برای هم‌صفحه شدن با صفحه میانگین پورفیرین استفاده کرد. در این ارتباط، ترتیب $OMe > (4-Cl)Ph > Ph > (2-Cl)Ph > (2-Me)Ph$ برای میزان نسبی کاهش زاویه دووجهی بین گروه‌های آریل و صفحه میانگین پورفیرین استنباط می‌شود.

مراجع

- [1] De Montellano P.R.O., "Cytochrome P450: Structure, Mechanism, and Biochemistry", Springer Science & Business Media (2005).
- [2] Mosinger J., Slavetinska L., Lang K., Coufal P., Kubat P., Cyclodextrin Carriers of Positively Charged Porphyrin Sensitizers, *Org. Biomol. Chem.*, **7**(18): 3797 (2009).
- [3] Zakavi S., Hoseini S., Mojarad, A.G., New Insights Into The Influence of Weak and Strong Acids on the Oxidative Stability and Photocatalytic Activity of Porphyrins, *New J. Chem.*, **41**(19):11053-11059 (2017).
- [۴]. رحمتی، محمدحسین؛ فرهادی، سعید؛ زبردستی، عابدین، فتوکربوکسیل زدایی گروهی از α -آریل کربوکسیلیک اسیدها با استفاده از کاتالیست منگنز(۲۶- دی کلروفنیل)پورفیرین کلرید ($Mn(TDCPP)Cl$) در حضور هیدروژن پراکسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳) ۳۰ تا ۸۵ (۱۳۹۰).
- [5] Somma M.S., Medforth C.J., Nelson N.Y., Olmstead M.M., Khoury R.G., Smith K.M., Evidence for Unusually Strong Intramolecular Hydrogen Bonding in Highly Nonplanar Porphyrins, *Chem. Commun.*, **1999** (13):1221-1222 (1999).
- [6] Medforth C.J., Muzzi C.M., Shea K.M., Smith K.M., Abraham R.J., Jia S., Shelnut J.A., NMR Studies of Nonplanar Porphyrins. Part 1. Axial Ligand Orientations in Highly Nonplanar Porphyrins, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1997**(4): 839-834 (1997).

- [7] Haddad R.E., Gazeau S., Pécaut J., Marchon J.C., Medforth C.J., Shelnut J.A., [Origin of the Red Shifts in the Optical Absorption Bands of Nonplanar Tetraalkylporphyrins](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **125**(5): 1253-1268 (2003).
- [8] Zakavi S., Ghloami Gharab N., [Interaction of Para-Substituted Meso-Tetraphenylporphyrins and Meso-Tetra\(n-propyl\)porphyrin with Weak and Strong Carboxylic Acids: a UV-Vis Spectroscopic Study](#), *Polyhedron*, **26**(12): 2425-2432 (2007).
- [9] Aronoff S., [Perchloric Acid Titrations of Porphyrins in Nitrobenzene](#), *J. Phys. Chem.*, **62**: 428-431 (1958).
- [10] Stone A., Fleischer E.B., [The Molecular and Crystal Structure of Porphyrin Diacids](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **90**(11): 2735-2748 (1968).
- [11] Senge M.O., [A conformational study of 5,10,15,20-tetraalkyl-22H⁺,24H⁺-porphyrindium Salts \(Dication Salts\)](#), *Z. Naturforsch.*, **55b**(3-4): 336-344 (2000).
- [12] Walter R.I., Ojadi E.C.A., Linschitzll H., [A Proton NMR Study of the Reactions with Acid of Meso-Tetraphenylporphyrins with Various Numbers of 4-\(dimethylamino\) Groups](#), *J. Phys. Chem.* **97**(50): 13308-13312 (1993).
- [13] Cheng B., Munro O.Q., Marques H.M., Scheidt W.R., [An Analysis of Porphyrin Molecular Flexibility Use of Porphyrin Diacids](#), *J. Am. Chem. Soc.* **119**(44): 10732-10742 (1997).
- [14] Gouterman M., [Spectra of porphyrins](#), *J. Mol. Spectrosc.* **6** 138-163 (1961).
- [15] Zakavi S., Najafi-Ragheb M., Rafiee M., [Electrochemical Study of the Dication of Porphyrins with Carboxylic Acids: Shift of the Absorption Bands Compared to That of the Redox Potentials](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **22** (1): 48-53 (2012).
- [16] Zakavi S., Omidyan R., Talebzadeh S., [The Influence of Protonation on the Structure and Spectral Properties of Porphine: UV-Vis, ¹H NMR and Ab Initio Studie](#), *RSC Adv.*, **6**(85): 82219-82226 (2016).
- [17] Meot-Ner M., Adler A.D., [Substituent Effects in Noncoplanar \$\pi\$ Systems. ms-Porphins](#), *J. Am. Chem. Soc.* **97**(18): 5107-5111 (1975).
- [18] Alden R.G., Crawford B.A., Doolen R., Ondrias M.R., Shelnut J.A., [Ruffling of Nickel\(II\) Octaethylporphyrin in Solution](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (6): 2070-2072 (1989).
- [19] Wolberg A., [On the Planarity and Resonance Effect of Tetraphenylporphyrin and Its Metallocomplexes](#), *J. Mol. Struct.*, **21**(1): 61-66 (1974).
- [20] Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Romeo A., Monsù Scolaro L., [Effects of Porphyrin Core Saddling, meso-Phenyl Twisting, and Counterions on the Optical Properties of meso-Tetraphenylporphyrin Diacids: The \[H₄TPP\]\(X\)₂ \(X = F, Cl, Br, I\) Series as a Case Study](#), *J. Phys. Chem. A*, **107** (51): 11468-11482 (2003).
- [21] Rosa A., Ricciardi G., Baerends E.J., Romeo A., [Synergism of Porphyrin-Core Saddling and Twisting of meso-Aryl Substituents](#), *J. Phys. Chem. A*, **110** (15): 5180-5190 (2006).

- [22] Gorski A., Starukhin A., Stavrov S., Gawinkowski S., Waluk J., [Resonance Raman Spectroscopy Study of Protonated Porphyrin](#), *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **173** (15): 350-355 (2017).
- [23] Zakavi S., Omidyan R., Ebrahimi L., Heidarizadi F., [Substitution Effects on the UV-Vis and ¹H NMR Spectra of the Dications of Meso and/or \$\beta\$ Substituted Porphyrins with Trifluoroacetic Acid: Electron-Deficient Porphyrins Compared to the Electronrich One](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **14**(11): 1827-1832 (2011).
- [24] Zakavi S., Najafi-Ragheb M., [Interaction of Meso-Tetraarylporphyrins with Formic Acid: A Variable Temperature ¹H NMR Study](#), *Inorg. Chem. Commun.*, **36** (1): 113-116 (2013).
- [25] Mojarrad A.G., Zakavi S., [Simple Low Cost Porphyrinic Photosensitizers for Large Scale Chemoselective Oxidation of Sulfides to Sulfoxides under Green Conditions: Targeted Protonation of Porphyrins](#), *Catal. Sci. Technol.*, **8**(3): 768-781 (2018).
- [26] Heydari-turkmani A., Zakavi S., Nikfarjam N., [Novel Metal Free Porphyrinic Photosensitizers Supported on Solvent-Induced Amberlyst-15 Nanoparticles with a Porous Structure](#), *New J. Chem.*, **41**(12): 5012-5020 (2017).
- [27] Mamardashvili N. Z., Golubchikov O. A., [Spectral Properties of Porphyrins and their Precursors and Derivatives](#), *Russ. Chem. Rev.*, **70** (7): 577-606 (2001).
- [28] Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., [A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphin](#), *J. Org. Chem.*, **32**(2): 476-476 (1967).
- [29] Mohajer D., Zakavi S., Rayati S., Zahedi M., Safari N., Khavasi H.R., Shahbazian S., [Unique 1:2 Adduct Formation of Meso-Tetraarylporphyrins And Mesotetraalkylporphyrins with BF₃: Aspectroscopic And Ab Initio Study](#), *New J. Chem.* **28**(12): 1600-1607(2004).
- [30] Smith K.M., Abraham R.J., Pearson H., [The NMR spectra of Porphyrins—19: ¹³C and Proton NMR Spectra of Metal-Free Porphyrins with the Type-IX Substituent Orientation, and of Their Zinc\(II\) Complexes](#), *Tetrahedron*, **38**(15): 2441-2449 (1982).