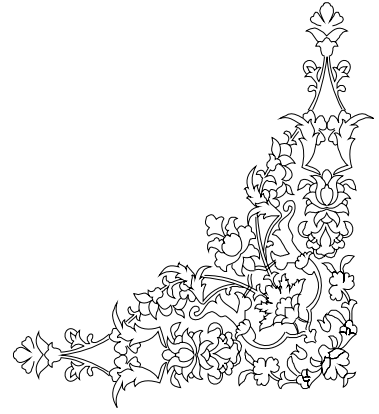
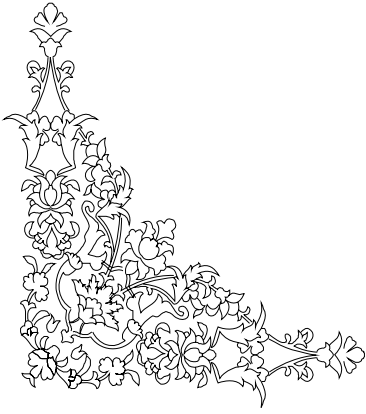


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





به نام خدا
دانشکده شیمی

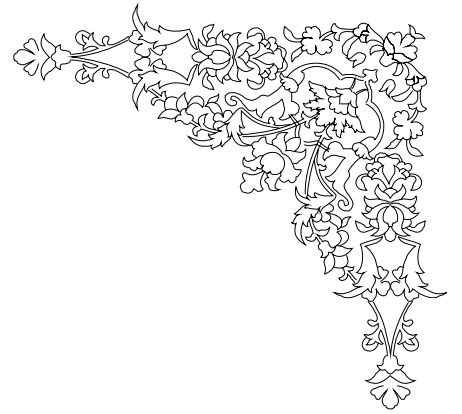
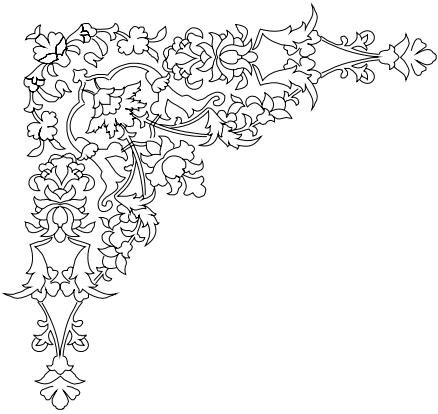
سنتز، شناسایی و کاربرد TCP و مطالعه واکنشهای آن با هتروپلی اسیدها

سید حامد رحمانپور

پایان نامه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی-شیمی معدنی

استاد راهنما:
جناب آقای دکتر رحمت الله رحیمی

دی ماه ۱۳۸۵



تقدیم به:

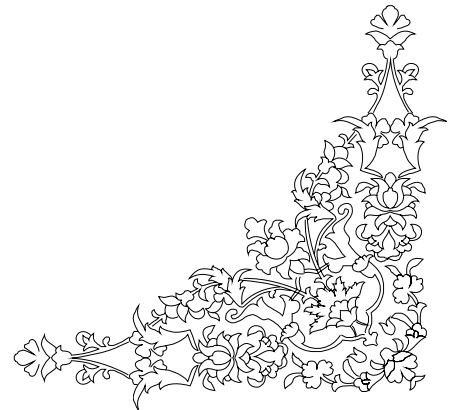
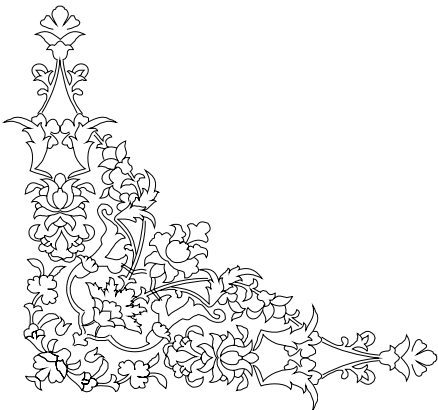
پدر و مادر عزیزم

که وجودشان مظهر عشق و پاکی و بخشنده‌گی است

و

همسر صبور و مهربانم

بهترین مشوق و پشتیبانم در این راه



چکیده

پورفیرین ها مولکول های زیستی مهمی هستند که حداقل در دو فرایند بسیار مهم حیاتی یعنی فتوسنتز و تنفس نقش کلیدی دارند، علاوه بر این، پورفیرین ها در مبدل های نوری، فعالیت های فتو کاتالیزوری، مواد حساس کننده به نور در تشخیص و درمان فتو دینامیک و همچنین در مصارف دارویی مانند داروی ضد ایدز، کاربرد بسیار دارند.

در این پروژه، برهمکنش TCPF با هتروپلی اسید $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ بررسی می شود. ابتدا ترکیب TCPF مستقیماً با ۲ ساعت رفلکس پروپیونیک اسید با پیرویل و ۴ کربوکسی بنزالدئید ۰/۲۴ مولار بدست آمد. هنگامیکه مخلوط واکنش سرد شد دانه های آمورف و بنفش رنگ TCPF روئیت شد. بازده این سنتز ۳۴/۵٪ و درصد خلوص آن ۹۵/۶٪ است. سپس هتروپلی اسید $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ سنتز شد.

در نهایت، ترکیبات سنتز شده توسط طیف سنجی 1H NMR، FT-IR، ^{13}C NMR، XRD، AFM(AC-DC)، SEM(SE-BSE)، EDX، CHN، UV-vis، TGA و pHمتری مورد شناسایی و بررسی قرار گرفتند.

برهمکنش TCPF با $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ ، با استفاده از تغییراتی که در طیف UV-vis، 1H NMR، ^{13}C NMR ترکیب صورت می گیرد، مورد بررسی قرار گرفت.

این بررسی ها نشان داد که، برهمکنش بین TCPF و $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ از نوع انباشتگی π - π است که بین π اکسیژن انتهایی هتروپلی و π کربن های بتای پیرولی برقرار می شود و نیز نسبت استوکیومتری TCPF و $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ در محصول به ترتیب، به صورت ۱ به ۴ بدست آمد.

منت خدای را عزوجل که طاعتش موجب قربت است و بشکر اندرش مزید نعمت

خدای را شاکرم که توفیق انجام و اتمام این تحقیق را به اینجانب عنایت فرمود، خداوند مهربان و بزرگواری که هرچه دارم از اوست. اکنون که این پژوهش به پایان رسیده وظیفه خود می‌دانم که از همه عزیزانی که به طریقی مرا در گذر از این مرحله یاری نمودند تشکر و قدردانی نمایم.

در ابتدا از استاد محترم **جناب آقای دکتر رحیمی** به دلیل مساعدت‌های فراوان و راهنمایی‌های پدرانیه در تمامی مراحل انجام این پروژه کمال تشکر را دارم. همچنین از سرکار خانم دکتر تجردی به دلیل کمک‌های فراوان و راهنمایی‌های دلسوزانه صمیمانه قدردانی می‌نمایم. همچنین از تمامی اساتید دانشکده شیمی دانشگاه علم و صنعت و کارکنان آن که در دانشگاه زحمت می‌کشند، تشکر می‌کنم.

بر دستان پرمهر پدر و مادر به پاس محبت‌هایشان بوسه می‌زنم و از همسر صبور و مهربانم که در تمامی مراحل انجام کار حمایت‌های ایشان را احساس کردم نهایت تشکر را دارم و سلامت و طول عمرشان را آرزومندم. می‌دانم که دعای خیر خانواده همیشه راهگشای مشکلاتم بوده است.

در پایان از تمامی همکلاسی‌ها و دوستان خوبم و تمام عزیزانی که در دانشگاه علم و صنعت به هر نحو اینجانب را در انجام این تحقیق یاری و مساعدت نمودند، تشکر نموده و از خداوند متعال برای همگان آرزوی موفقیت دارم.

سید حامد رحمانپور

دی ماه ۱۳۸۵

فصل اول : مقدمه ای بر پورفیرین ها	۱
۱-۱ ساختار پورفیرین	۲
۲-۱ شیمی پورفیرین	۵
۱-۲-۱ آروماتیسیته حلقه پورفیرین	۵
۱-۲-۲ توتومری در ماکرومولکول	۶
۱-۲-۳ یونیزاسیون پورفیرین ها	۷
۱-۲-۴ حلالیت پورفیرین ها	۸
۱-۲-۵ پایداری ترکیبات پورفیرین	۹
۱-۲-۶ پارامترهای واکنش پذیری الکترونی مکان های واکنش پورفیرین ها	۱۰
۳-۱ دسته بندی پورفیرین ها	۱۱
۱-۳-۱ پورفیرین های طبیعی	۱۱
۱-۳-۱-۱ تعیین پورفیرین در مواد زیستی	۱۲
۱-۳-۱-۲ تغلیظ پورفیرین از مواد زیستی	۱۴
۱-۳-۱-۳ پورفیرین های سنتزی	۱۴
۴-۱ دسته بندی پورفیرین ها	۱۶
۱-۴-۱ تهیه برخی از پورفیرین های طبیعی	۱۶
۱-۴-۱-۱ اوروپورفیرین ها	۱۶
۱-۴-۱-۲ کوپورفیرین ها	۱۶

- ۱۷ ۲-۴-۱ تهیه پورفیرین های سنتزی
- ۱۷ ۱-۲-۴-۱ روش آدلر- لونگو
- ۱۹ ۲-۲-۴-۱ روش لیندسی
- ۲۰ ۳-۲-۴-۱ سنتز پورفیرین ۲+۲
- ۲۲ ۴-۲-۴-۱ تهیه پورفیرین از پیرول های استخلاف شده
- ۲۲ ۵-۲-۴-۱ با پلیمر یزاسیون منو پیرول ها
- ۲۴ ۶-۲-۴-۱ دیگر روش ها
- ۲۴ ۳-۴-۱ سنتز حد واسط های دای پیرولی
- ۲۴ ۵-۱ نقش ترکیبات پورفیرین در سیستم های زیست شناختی
- ۲۶ ۱-۵-۱ شیمی ویتامین B₁₂
- ۲۷ ۲-۵-۱ متابولیسم هسته تتراپیرولی هم
- ۲۷ ۳-۵-۱ محیط مولکولی پورفیرین در سیستم میوگلوبین
- ۲۸ ۴-۵-۱ کلروفیل و دیگر رنگینه های ویژه جذب نور
- ۲۹ ۵-۵-۱ پورفیرین های طبیعی فاقد فلز
- ۲۹ ۶-۱ متالوپورفیرین ها
- ۳۱ ۷-۱ دیمریزاسیون در پورفیرین ها
- ۳۱ ۱-۷-۱ دیمریزاسیون از طریق اثر متقابل بین حلقه های پیرولی
- ۳۱ ۲-۷-۱ دیمریزاسیون از طریق برهمکنش بین فلزات مرکزی
- ۳۱ ۳-۷-۱ دیمریزاسیون از طریق اثر متقابل گروه های عاملی پورفیرین با فلز مرکزی پورفیرین
- ۳۲ ۴-۷-۱ دیمریزاسیون از طریق یک اتم پل دهنده بین دو واحد پورفیرین
- ۳۲ ۵-۷-۱ تعادل منومر- دimer
- ۳۳ ۸-۱ دیمریزاسیون در پورفیرین ها

۳۶	فصل دوم: مقدمه ای بر هتروپلی اسیدها
۳۷	۱-۲ مقدمه
۴۰	۲-۲ طبقه بندی ترکیبات هتروپلی آنیون
۴۱	۳-۲ ساختار ترکیبات هتروپلی کگینی
۴۱	۱-۳-۲ ساختار اولیه
۴۲	۲-۳-۲ ساختار ثانویه
۴۳	۳-۳-۲ ساختار سوم
۴۴	۴-۲ خواص عمومی ترکیبات هتروپلی کگینی
۴۷	۵-۲ ساختار ایزومری ترکیبات کگینی
۴۹	فصل سوم : مطالعات آزمایشگاهی
۵۰	۱-۳ مواد و دستگاه های مورد نیاز برای سنتز ترکیب TCPP
۵۰	۱-۱-۳ مواد مصرفی
۵۰	۲-۱-۳ دستگاه های اندازه گیری
۵۱	۲-۳ مقدار ماده مورد نیاز برای سنتز TCPP
۵۲	۳-۳ سنتز TCPP
۵۴	۱-۳-۳ بازده واکنش
۵۵	۲-۳-۳ مکانیسم واکنش
۵۶	۳-۳-۳ آنالیز عنصری TCPP

۵۷ TCPP	۴-۳-۳	محلول سازی ترکیب
۵۹ $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$	۴-۳	سنتز هتروپلی اسید
۵۹	۱-۴-۳	مشخصات مواد اولیه مورد استفاده
۵۹	۲-۴-۳	وسایل آزمایشگاهی و دستگاههای مورد استفاده
۶۰ $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].xH_2O$	۳-۴-۳	سنتز ترکیب
۶۰ $Na_{10}GeW_9O_{34}$	۴-۴-۳	سنتز ترکیب
۶۱ $Na_7HNb_6O_{19}$	۵-۴-۳	تهیه ایزوپلی آنیون
۶۳	۶-۴-۳	خالص سازی
۶۴	۷-۴-۳	شناسایی ترکیبات سنتز شده
۶۴	۸-۴-۳	اندازه گیری تعداد مولکول های آب
۶۵	۹-۴-۳	محاسبه تعداد مولکول های آب
۶۶	۱۰-۴-۳	pH متری
۶۶	۱۱-۴-۳	طیف سنجی UV
۶۷	۱۲-۴-۳	طیف سنجی IR
۶۷	۱۳-۴-۳	آنالیز عنصری
۶۸	۱۴-۴-۳	بررسی مورفولوژی
۶۸ $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$	۱۵-۴-۳	محلول سازی برای ترکیب
..... $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$	۵-۳	برهمکنش با TCPP
۷۰		
۷۱		فصل چهارم : بحث و نتیجه گیری

۷۲	۱-۴ بررسی طیف های TCPP
۷۲	۱-۱-۴ طیف جذبی UV-Visible
۷۵	۲-۱-۴ طیف جذب UV متالوپورفیرین ها
۷۶	۳-۱-۴ طیف UV دی کاتیون و دی آنیون
۷۷	۴-۱-۴ طیف UV منوکاتیون
۷۷	۵-۱-۴ طیف UV پورفیرینهای فلز دار
۷۸	۶-۱-۴ خصوصیات طیف زیر قرمز (IR) در پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها
۸۰	۷-۱-۴ طیف NMR ترکیب TCPP
۸۱	۸-۱-۴ طیف NMR
۸۲	۹-۱-۴ طیف ^{13}C NMR ترکیب TCPP
۸۳	۱۰-۱-۴ تجزیه عنصری ترکیب TCPP
۸۴	۱۱-۱-۴ میکروسکوپ الکترونی SEM و سیستم آنالیز EDX
۹۳	۱۲-۱-۴ آزمایش XRD
۹۴	۱۳-۱-۴ تصاویر میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی
۹۵	۱-۱۳-۱-۴ حالت استاتیکی
۹۷	۲-۱۳-۱-۴ آشکارسازی موقعیت کانتی لیور
۹۸	۳-۱۳-۱-۴ حالت ارتفاع ثابت
۹۹	۴-۱۳-۱-۴ حالت نیروی ثابت
۹۹	۵-۱۳-۱-۴ حالت دینامیک
۱۰۵	۲-۴ بررسی طیف های $\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}^{5-}$
	۳-۴ برهمکنش TCPP با $\text{H}_5[\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$

۱۲۶	۴-۴ کاربردهای TCPP
۱۲۹	۴-۴-۱ کاربرد پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها در سیستم های حیاتی
۱۳۰	۴-۴-۲ آمفی فیلی سیتی
۱۳۱	۴-۴-۳ سل کرازل
۱۳۳	۴-۴-۵ نتیجه گیری
۱۳۳	۴-۴-۶ پیشنهادات
۱۳۵	مراجع

جدول (۱-۱): وضعیت گروه های استخلافی پروتوپورفیرین IX	۱۲
جدول (۱-۲): هتروپلی آنیون های معروف	۳۸
جدول (۲-۲): اتم مرکزی در هتروپلی آنیون ها	۳۸
جدول (۱-۴): داده های تجزیه عنصری ترکیب TCPP	۸۴
جدول (۲-۴): موقعیت اشعه ایکس در طیف الکترومغناطیسی	۹۳
جدول (۳-۴): پتانسیل نیمه موج ایزومرهای α و β ترکیبات SiW_9 و GeW_9	۱۰۸
جدول (۴-۴): هتروپلی های حفره دار با فرمول XW_9^{n-} نوع A و B	۱۱۰

- شکل (۱-۱): ساختار پورفیرین به همراه سیستم نامگذاری کلاسیکی آن ۲
- شکل (۲-۱): نمایشی از الگوی پیوندی π در هسته اصلی مولکول پورفیرین ۳
- شکل (۳-۱): ساختار شیمیایی اصلی پورفیرین ها، کلرین ها و باکتربوکترین ها ۴
- شکل (۴-۱): شمایی از موقعیت های موجود در مولکول پورفیرین ۴
- شکل (۵-۱): شمای اسکلت پورفیرین مطابق با فرم گلوله بطوریکه دو اتم نیتروژن N-H ۵
- شکل (۶-۱): اثر آنیزوتروپی مغناطیسی گروه استخلافی فنیل در ترکیبات تترافنیل پورفیرین ۶
- شکل (۷-۱): سیستم دلوکالیزه $18-\pi$ الکترونی پورفیرین ۶
- شکل (۸-۱): توتمریزاسیون در پورفیرین از طریق جابجایی ۷
- شکل (۹-۱): ساختارهای کاتیونی، آنیونی و خنثی پورفیرین ۸
- شکل (۱۰-۱): موقعیت های α و β و پل های متینی مکان های واکنش پذیر پورفیرین ۱۰
- شکل (۱۱-۱): ساختمان پورفیرینوزن ۱۳
- شکل (۱۲-۱): پورفوبیلی نوژن یا PBG ۱۴
- شکل (۱۳-۱): ساختار شیمیایی برخی از پورفیرین های سنتزی و طبیعی ۱۵
- شکل (۱۴-۱): سنتز تترافنیل پورفیرین ۱۸
- شکل (۱۵-۱): سنتز پورفیرین های عامل دار شده با دو نوع استخلاف مختلف ۱۸
- شکل (۱۶-۱): تشکیل پورفیرین از پورفیرینوزن ۲۰
- شکل (۱۷-۱): سنتز پورفیرین $2+2$ ۲۱
- شکل (۱۸-۱): شرایط واکنش در تهیه از پیروول های استخلاف شده ۲۲
- شکل (۱۹-۱): پلیمریزاسیون منو پیروول ها ۲۳

- شکل (۱-۲۰): ترکیب مزوتترافیل پورفیرین ۲۳
- شکل (۱-۲۱): روش دوم سنتز پورفیرین ها با پلیمریزاسیون منوپیرول ها ۲۴
- شکل (۱-۲۲): مسیر ساده ای از شکل گیری هم، کبالامین، کلروفیل ۲۵
- شکل (۱-۲۳): ساختار ویتامین B₁₂ ۲۶
- شکل (۱-۲۴): محیط مولکولی پورفیرین در سیستم میوگلوبین ۲۷
- شکل (۱-۲۵): ساختار کلروفیل ۲۸
- شکل (۱-۲۶): ساختارهای مختلف پورفیرین ها ۳۰
- شکل (۱-۲۷): ساختار پورفیرین IX ۳۲
- شکل (۱-۲۸): تجمع های منظم پورفیرین ها ۳۴
- شکل (۲-۱): مهمترین ساختارهای هتروپلی آنیون ها ۳۹
- شکل (۲-۲): نمایش ساختار گلوله ای و فضایی یک ساختار کگینی ۴۲
- شکل (۲-۳): ساختار شماتیک سایت های پروتونی در $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ۴۳
- شکل (۲-۴): پنج ایزومر چرخشی در ساختار ترکیبات کگینی ۴۸
- شکل (۳-۱): واکنش موازنه شده سنتز TCPP ۵۱
- شکل (۳-۲): ساختار پروپیونیک اسید ۵۲
- شکل (۳-۳): ساختار ۴ کربوکسی بنزالدئید ۵۲
- شکل (۳-۴): ساختار پیرول ۵۳
- شکل (۳-۵): ساختار TCPP ۵۴
- شکل (۳-۶): واکنش تولید حدواسط کربنول ۵۵
- شکل (۳-۷): واکنش تولید محصول دو پیرولی ۵۵

- شکل (۳-۸): واکنش تشکیل پورفیرینوژن از دو محصول دوپیرولی ۵۵
- شکل (۳-۹): تشکیل پورفیرین از پورفیرینوژن ۵۶
- شکل (۳-۱۰): منحنی بیر-لامبرت محلول TCPP در متانول با غلظت های مختلف ۵۸
- شکل (۳-۱۱): نمودار دمای تنظیم کوره ۶۳
- شکل (۳-۱۲): نمودار تنظیم دمای کوره ۶۶
- شکل (۳-۱۳): منحنی بیر-لامبرت محلول $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ ۶۹
- شکل (۴-۱): نمایش اوربیتال مولکولی پورفیرین ۷۲
- شکل (۴-۲): طیف جذب مرئی پورفیرین هادرکلروفرم ۷۳
- شکل (۴-۳): طیف UV، ترکیب TCPP ۷۴
- شکل (۴-۴): اوربیتال های مولکولی HOMO (a_{2u}, a_{1u}) و LUMO (eg) پورفیرین ۷۴
- شکل (۴-۵): طیف جذبی مرئی ۷۷
- شکل (۴-۶): طیف جذب مرئی پورفیرین های فلزدار مربع مسطحی ۷۸
- شکل (۴-۷): طیف IR، ترکیب TCPP ۷۹
- شکل (۴-۸): طیف IR گروه های کربوکسیل در TCPP ۷۹
- شکل (۴-۹): طیف 1H NMR ترکیب TCPP در حلال متانول ۸۱
- شکل (۴-۱۰): طیف 1H NMR ترکیب TCPP در حلال متانول ۸۲
- شکل (۴-۱۱): طیف ^{13}C NMR ترکیب TCPP در حلال متانول ۸۳
- شکل (۴-۱۲): آنالیز عنصری EDX ترکیب TCPP ۸۹
- شکل (۴-۱۳): تصاویر SEM از نوع SE ترکیب TCPP ۹۱
- شکل (۴-۱۴): تصاویر SEM از نوع BSE ترکیب TCPP ۹۲
- شکل (۴-۱۵): طیف الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب TCPP ۹۴

- شکل (۴-۱۶): منحنی نیروی بین اتمی در برابر فاصله ۹۶
- شکل (۴-۱۷): شماتیک اجزاء اپتیکی تعیین موقعیت کانتی لیور ۹۷
- شکل (۴-۱۸): نمونه‌ای از یک کانتی لیور DC سیلیسی ۹۹
- شکل (۴-۱۹): تصویر AFM دینامیکی (AC-AFM)، ترکیب TCPP ۱۰۰
- شکل (۴-۲۰): تصویر AC ترکیب TCPP با نمودار تعیین اندازه ۱۰۱
- شکل (۴-۲۱): تصویر AFM دینامیکی (DC-AFM)، ترکیب TCPP ۱۰۲
- شکل (۴-۲۲): تصویر AFM دینامیکی (DC-AFM)، ترکیب TCPP ۱۰۳
- شکل (۴-۲۳): تصاویر AFM الف دینامیک (AC) ب - استاتیکی (DC) از سطح یک نمونه ۱۰۴
- شکل (۴-۲۴): ساختارهای ایزومری α و β مربوط به ترکیب $\text{GeW}_9\text{O}_{36}^{10-}$ ۱۰۶
- شکل (۴-۲۵): روش شماتیک جهت سنتز هتروپلی آنیونها با اندنای مخلوط ۱۰۷
- شکل (۴-۲۶): طیف IR ترکیب $\text{Na}_{10}\text{GeW}_9\text{O}_{34}$ ۱۱۰
- شکل (۴-۲۷): شکل فضایی یک ایزوپلی آنیون به فرمول $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ۱۱۲
- شکل (۴-۲۸): سه نوع اکسیژن (O_t)، (O_b) و (O_c) ترکیب ایزوپلی $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ۱۱۲
- شکل (۴-۲۹): طیف IR ترکیب ایزوپلی آنیون $\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$ ۱۱۴
- شکل (۴-۳۰): طیف IR ترکیب $\text{H}_5\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}$ ۱۱۸
- شکل (۴-۳۱): طیف UV ترکیب کگینی $\text{H}_5\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}$ ۱۱۹
- شکل (۴-۳۲): طیف ICP ترکیب کگینی $\text{H}_5\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}$ ۱۲۰
- شکل (۴-۳۳): طیف TGA ترکیب کگینی $\text{H}_5\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}$ ۱۲۰
- شکل (۴-۳۴): نمودار پتانسیومتری ترکیب کگینی $\text{H}_5\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}$ ۱۲۲
- شکل (۴-۳۵): SEM ترکیب کگینی $\text{H}_5\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}$ ۱۲۲
- شکل (۴-۳۶): برهمکنش TCPP با $\text{H}_5[\text{GeW}_{10}\text{MoNbO}_{40}].10\text{H}_2\text{O}$ ۱۲۳

شکل (۴-۳۷): شمایي از برهمکنش TCPP و $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ ۱۲۴

شکل (۴-۳۸): طيف 1H NMR برهمکنش TCPP و $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ ۱۲۵

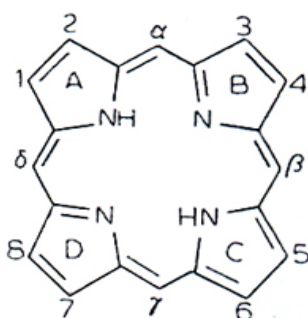
شکل (۴-۳۹): ^{13}C NMR برهمکنش TCPP و $H_5[GeW_{10}MoNbO_{40}].10H_2O$ ۱۲۵

شکل (۴-۴۰): سل کرازل ۱۳۲

شکل (۴-۴۱): دياگرام انرژی سل کرازل ۱۳۲

۱-۱) ساختار پورفیرین :

بلورهای پورفیرین ها ذرات فلورسانس کننده وبه شدت رنگی با رنگهای قرمز و بنفش تند هستند. پورفیرین ها هسته های ماکروسیکلی هستند، شامل چهارحلقه پیرولی که از موقعیت α پیرول از طریق پلهای متین^۱ (مزو) به یکدیگر اتصال یافته اند (شکل ۱-۱). این ساختار اولین بار در سال ۱۹۱۲ توسط کاستر^۲ پیشنهاد گردید و فیشر^۳ این ساختار را با استفاده از سنتز کامل پروتوهم در سال ۱۹۲۹ اثبات کرد [۱].

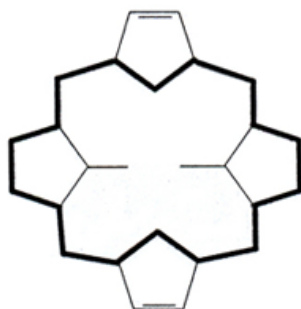


شکل ۱-۱: ساختار پورفیرین به همراه سیستم نامگذاری کلاسیکی آن

جاننشینی گروه های 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 β اشباع گردد، کلرین نامیده می شود، بطوریکه در آروماتیسیتة حلقه، با کاهش این پیوند دوگانه تغییری حاصل نمی گردد. اگر دو حلقه پیرول کاهیده شوند، تتراهیدروپوروفیرین حاصل می گردد و وقتی پورفیرین در یکی از موقعیت های مزوکاهیده شود، ترکیبات حاصل را مشتقات فلورین می نامند.

¹ Methine
² Kuster
³ Fischer

کلرین ها^۱ و باکتريوکلرین ها^۲ را نیز می توان از خانواده پورفیرین ها دانست. پورفیرینها لیگاندهای حلقوی چهار دانه بوده و از مجموع ۲۲ الکترون سیستم π 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 π مولکول پورفیرین است. عدم استقرار^۳ ۱۸ الکترون سیستم π بر روی اتم هایی است که با خط تیره مشخص شده اند.



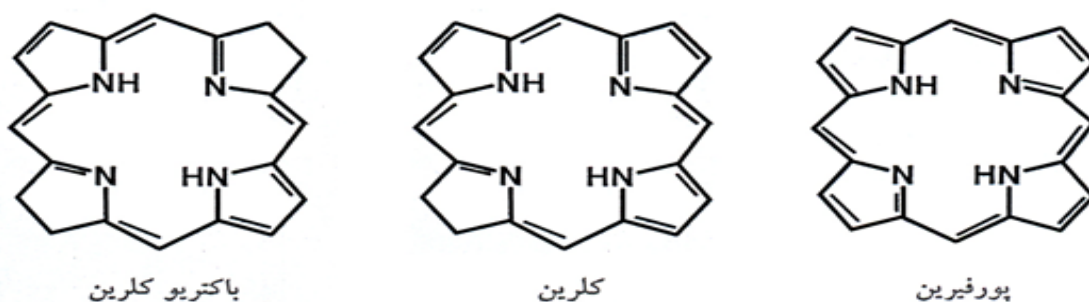
شکل ۱-۲: نمایشی از الگوی پیوندی π در هسته اصلی مولکول پورفیرین

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 پورفیرین نام دارد ترسیم شده است. با جایگزینی گروه های مختلف در موقعیتهای پیرولی و یا بین پیرولی (اتم کربن متین) از مولکول پورفیرین 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 دوگانه کمتر از پورفیرین ها دارند.

¹ Chlorin

² Bacteriochlorin

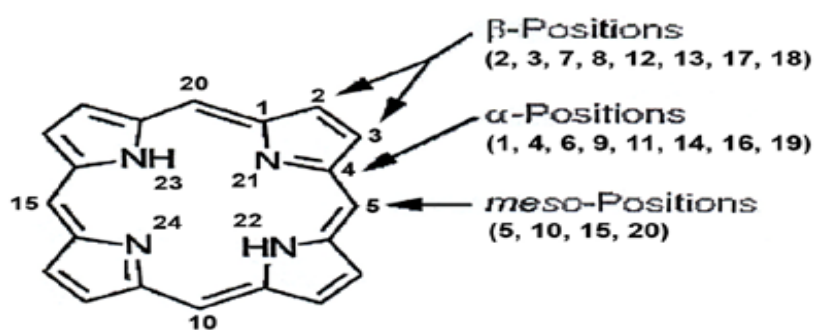
³ Delocalization



شکل ۱-۳: ساختار شیمیایی اصلی پورفیرین ها، کلرین ها و باکتريوکلرين ها

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

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 ۱-۴) دو موقعیت برای استخلاف شدن گروه های مختلف وجود دارد (الف) موقعیت پیرولی (β) (ب) موقعیت مزو.



شکل ۱-۴: شمایی از موقعیت های موجود در مولکول پورفیرین

با جایگزینی گروههای مختلف در موقعیتهای پیرولی یا مزو از مولکول پورفیرین به انواع مختلفی از مولکولهای پورفیرین می رسیم؛ با این تغییر، خواص فیزیکی - شیمیایی این ترکیبات نیز تغییر