



١٠٢٤٥٧



دانشگاه مازندران
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

عنوان :

مطالعه ترمودینامیکی و سینتیکی واکنش فلزدار شدن برخی پورفیرین‌های محلول در آب

استاد راهنما :

دکتر عباس اسلامی

استاد مشاور :

دکتر حمید گلچوبیان

نگارش :

نورالدین قازلی کر

شهریور ۱۳۸۶

۱۵۳۵۷

اطلاعات مذکور صحیح است
تایید استاد

باتقدیم ہزاران پاس حضور استاد ارجمند جناب آقای دکتر عباس اسلامی کہ فزون بر از ہمنمایی علمی بنده
در سیر انجام این پروژہ درس سخت کوشی از وی آموختم، ہمچنین از جناب آقای دکتر حمید گلچویان کہ علاوہ بر
مشاورہ علمی این پروژہ افتخار شاگردی وی را دارم و در این دورہ بسیار از وی آموختم کمال اثنان دارم۔
از آقایان دکتر سعید یگانگی و دکتر سید ناصر عزیز می کہ رحمت مطالعہ و داوری پایان نامہ بنده را بر عمدہ داشتند و ہمچنین
آقای دکتر رضا او جانی کہ بہ نمایندگی از تحصیلات تکمیلی دانشگاہ شیعی در جلسہ دفاع بنده حضور داشتند شکر می نمایم۔
در پایان لازم می دانم از کلیہ دوستانی کہ در طول این مدت با بنده، همکرمی نمودند و بہ افکار بنده بال پرواز
دادند قدر دانی نمایم۔

نورالدین قازلی کر۔ سپرور ۱۳۸۶ ش

تقديم

:

مقدم

فهرست مطالب

فصل اول : مباحث نظری و کلیات

صفحه	عنوان
۲	۱-۱) ساختار و خواص پورفیرین‌ها
۴	۲-۱-۱) خواص عمومی پورفیرین‌ها
۶	۳-۱-۱) خواص طیفی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها
۸	• طیف‌های عادی
۸	• طیف‌های نوع هیپسو
۹	• طیف‌های نوع هایپر
۱۰	۲-۱) خودانبوهش
۱۲	۳-۱) نامگذاری پورفیرین‌ها
۱۳	۴-۱) ترکیبات هم خانواده پورفیرین‌ها
۱۶	۵-۱) متالوپورفیرین‌ها و ساختار آنها
۱۸	۶-۱) برخی از کاربردهای متالوپورفیرین‌ها
۲۰	۷-۱) مکانیسم واکنش فلزدار شدن پورفیرین‌ها
۲۶	۸-۱) اهداف تحقیق
۲۷	۹-۱) محاسبات ترمودینامیکی بر اساس طیف‌های جذبی
۳۰	۱۰-۱) محاسبات سینتیکی بر اساس طیف‌های جذبی

فصل دوم : بخش تجربی

- ۳۴ (۱-۲) مواد مورد استفاده
- ۳۴ (۲-۲) دستگاه‌های مورد استفاده
- ۳۵ (۳-۲) تهیه و خالص‌سازی پورفیرین
- ۳۵ (۱-۳-۲) تهیه و خالص‌سازی THPyP(4)
- ۳۶ (۲-۳-۲) نتایج تجزیه عنصری
- ۳۶ (۴-۲) روش‌های آزمایشگاهی
- ۳۶ (۱-۴-۲) تهیه محلول‌های بافر
- ۳۶ (۱-۱-۴-۲) تهیه محلول بافر فسفات با $\text{pH} = 3$
- ۳۷ (۲-۱-۴-۲) تهیه محلول بافر استات با $\text{pH} = 4$
- ۳۷ (۳-۱-۴-۲) تهیه محلول بافر استات با $\text{pH} = 5$
- ۳۸ (۴-۱-۴-۲) تهیه محلول بافر MES با $\text{pH} = 6$
- ۳۸ (۵-۱-۴-۲) تهیه محلول بافر MES با $\text{pH} = 7$
- ۳۹ (۲-۴-۲) تعیین ثابت اسیدی THPyP(4)
- ۳۹ (۳-۴-۲) آزمایش بیر-لامبرت
- ۴۰ (۴-۴-۲) مطالعه ترمودینامیکی واکنش فلزدار شدن THPyP(4)
- ۴۰ (۱-۴-۴-۲) بررسی ترمودینامیکی واکنش تشکیل CuTHPyP(4)

- ۴۱ ZnTHPyP(4) تشکیل واکنش ترمودینامیکی و مطالعه ترمودینامیکی (۲-۴-۴-۲)
- ۴۲ THPyP(4) واکنش فلزدار شدن مطالعه سینتیکی (۵-۴-۲)
- ۴۲ CuTHPyP(4) تشکیل واکنش سینتیکی بررسی سینتیکی (۱-۵-۴-۲)
- ۴۳ ZnTHPyP(4) تشکیل واکنش سینتیکی بررسی سینتیکی (۲-۵-۴-۲)
- ۴۴ CdTHPyP(4) تشکیل واکنش سینتیکی بررسی سینتیکی (۳-۵-۴-۲)

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۴۵ (۱-۳) بهینه سازی شرایط آزمایش ها
- ۴۹ THPyP(4) تعیین ثابت اسیدی (۲-۳)
- ۵۴ (۳-۳) تعیین ضریب جذب مولی THPyP(4) در pH های مختلف
- ۵۶ (۴-۳) بررسی ترمودینامیکی واکنش فلزدار شدن THPyP(4)
- ۵۷ (۱-۴-۳) بررسی ترمودینامیکی واکنش تشکیل CuTHPyP(4)
- ۵۷ Cu²⁺ با THPyP(4) تعیین ثابت تعادل واکنش (۱-۱-۴-۳)
- ۶۳ CuTHPyP(4) تعیین مقادیر ΔH° ، ΔS° و ΔG° واکنش تشکیل (۲-۱-۴-۳)
- ۶۵ ZnTHPyP(4) تعیین پارامترهای ترمودینامیکی واکنش تشکیل (۲-۴-۳)
- ۷۰ (۵-۳) بررسی سینتیکی واکنش فلزدار شدن THPyP(4)
- ۷۱ (۱-۵-۳) بررسی سینتیکی واکنش تشکیل CuTHPyP(4)

۷۱ Cu^{2+} با $\text{THPyP}(4)$ واکنش ثابت سرعت تعیین (۱-۱-۵-۳)
۷۵ Cu^{2+} با $\text{THPyP}(4)$ واکنش تعیین انرژی فعالسازی (۲-۱-۵-۳)
۸۱ $\text{ZnTHPyP}(4)$ تشکیل واکنش سینتیکی (۲-۵-۳)
۸۶ $\text{CdTHPyP}(4)$ تشکیل واکنش سینتیکی (۳-۵-۳)
۹۲ نتیجه گیری (۶-۳)
۹۵ پیشنهادات برای آینده

منابع و مأخذ

۹۶ منابع و مأخذ
----	--------------------

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	شکل (۱-۱): ساختار پورفین
۳	شکل (۲-۱): الکترون‌های مزدوج در پورفیرین
۷	شکل (۳-۱): نوارهای جذبی Q و سورت (4)THPyP در بافر MES با $\text{pH} = 7$ و قدرت یونی ۰/۰۵ مولار و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد
۱۱	شکل (۴-۱): انبوهه‌های نوع H و J در پورفیرین‌ها
۱۳	شکل (۵-۱): ترتیب شماره‌گذاری اتمهای کربن پورفیرین طبق روش جدید
۱۴	شکل (۶-۱): ساختار مولکولی کلرین، باکتريوکلرین، کورفین و کورین
۱۴	شکل (۷-۱): ساختار مولکولی فلورین و پورفیرینوژن
۱۵	شکل (۸-۱): ساختار برخی از پورفیرین‌های اکسید شده
۱۶	شکل (۹-۱): ساختار مولکولی کارول، تترا دهیدرو کورین و ساپفیرین
۱۷	شکل (۱۰-۱): نیمرخ ساختار متالوپورفیرین در ساختارهای مسطح مربعی، هرم با قاعده مربع و هشت وجهی انحراف یافته
۱۹	شکل (۱۱-۱): ساختار مولکولی هموگلوبین، کلروفیل، ویتامین B ₁₂ و کوآنزیم F ₄₃₀
مکانیسم واکنش فلزدار شدن پورفیرین	
۲۱	شکل (۱۲-۱): شمای واکنش تشکیل کره کئوردیناسیون خارجی
۲۲	شکل (۱۳-۱): مرحله تشکیل اولین پیوند پورفیرین-فلز
۲۲	شکل (۱۴-۱): خارج شدن دومین مولکول آب از کره کئوردیناسیون اول فلز

- شکل (۱-۱۵): خارج شدن سومین مولکول آب از کره کئوردیناسیون اول فلز ۲۳
- شکل (۱-۱۶): مرحله تشکیل پیوند دوم پورفیرین- فلز ۲۳
- شکل (۱-۱۷): مرحله خارج شدن چهارمین مولکول آب از کره کئوردیناسیون اول فلز ۲۴
- شکل (۱-۱۸): اولین مرحله پروتون زدایی ۲۵
- شکل (۱-۱۹): دومین مرحله پروتون زدایی ۲۵
- شکل (۱-۲۰): مرحله خارج شدن پنجمین مولکول آب از کره کئوردیناسیون اول فلز ۲۶
- شکل (۱-۲۱): نقطه ایزوستیک در طیف جذبی مرئی- فرابنفش ۲۷
- شکل (۱-۲۲): منحنی تغییرات جذب محلول در لحظات اولیه واکنش در طول موج ماکزیمم گونه جاذب
محصول (B) ۳۱
- شکل (۱-۲۳): ساختار ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تراکیس (۴- N - هپتیل پیریدیل) پورفیرین ۳۴
- شکل (۳-۱): تغییرات طیف جذبی $\text{THPyP}(4)$ $10^{-6} \times 3/67$ مولار بر اثر افزایش تدریجی اسید
سولفوریک با گستره غلظتی ۰/۰۰۵ تا ۰/۱ مولار در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ۵۱
- شکل (۳-۲): منحنی $\frac{A_i}{[H_2P]_i}$ نسبت به $[H^+]_i$ در آزمایش تعیین ثابت اسیدی $\text{THPyP}(4)$ ۵۴
- شکل (۳-۳): طیف جذبی محلول‌های با غلظت‌های مختلف $\text{THPyP}(4)$ در بافر استات $\text{pH}=5$ و قدرت
یونی ۰/۰۵ مولار و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ۵۵
- شکل (۳-۴): منحنی کالیبراسیون به دست آمده برای آزمایش بیر - لامبرت $\text{THPyP}(4)$ در $\text{pH}=5$ ،
قدرت یونی ۰/۰۵ مولار و دمای 25°C در طول موج $520/6$ نانومتر ۵۶
- شکل (۳-۵): تغییرات طیفی ناشی از افزایش مقادیر مختلف Cu^{2+} (با گستره غلظتی $10^{-6} \times 1/96$ تا
 $10^{-5} \times 4/04$ مولار) به محلول $\text{THPyP}(4)$ (با گستره غلظتی $10^{-5} \times 5/06$ تا $10^{-5} \times 8/50$
مولار) به $\text{THPyP}(4)$ در محیط بافری با $\text{pH}=3$ قدرت یونی ۰/۵ مولار و دمای 18°C ۵۸

- شکل (۳-۶): کاهش میزان جذب در λ_{max} پورفیرین و افزایش میزان جذب در λ_{max}
- متالوپورفیرین بر اثر افزایش مقادیر مختلف Cu^{2+} به $\text{THPyP}(4)$ در $\text{pH} = 3$ و قدرت یونی $0/05$ مولار و دمای 18°C ۶۰
- شکل (۳-۷): منحنی β_i/α_i نسبت به $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ برای واکنش بین Cu^{2+} و $\text{THPyP}(4)$ در $\text{pH} = 3$ و قدرت یونی $0/05$ مولار و دمای 18 درجه سانتیگراد ۶۳
- شکل (۳-۸): منحنی $\ln K$ نسبت به $1/T$ برای واکنش $\text{THPyP}(4)$ با Cu^{2+} در محیط‌های بافری با قدرت یونی $0/05$ مولار ۶۵
- شکل (۳-۹): تغییرات طیفی ناشی از افزایش مداوم Zn^{2+} (با گستره غلظتی $10^{-6} \times 8/37$ تا $10^{-4} \times 1/53$ مولار) به محلول $\text{THPyP}(4)$ (با گستره غلظتی $10^{-5} \times 6/13$ تا $10^{-5} \times 9/57$ مولار) در بافر با $\text{pH} = 5$ و دمای 21 درجه سانتیگراد ۶۷
- شکل (۳-۱۰): تغییرات میزان جذب بر اثر افزایش پی در پی کاتیون Zn^{2+} به محلول $\text{THPyP}(4)$ در دمای 21°C و محیط بافری با $\text{pH} = 5$ و قدرت یونی $0/05$ مولار در λ_{max} پورفیرین و λ_{max} متالوپورفیرین ۶۸
- شکل (۳-۱۱): منحنی تغییرات β_i/α_i نسبت به $[\text{Zn}^{2+}]/[\text{H}^+]^2$ برای واکنش Zn^{2+} و $\text{THPyP}(4)$ در pH های مختلف و قدرت یونی $0/05$ مولار و دمای 21 درجه سانتیگراد ۷۰
- شکل (۳-۱۲): منحنی $\ln K$ نسبت به $1/T$ برای واکنش $\text{THPyP}(4)$ با Zn^{2+} در محیط بافری با قدرت یونی $0/05$ مولار ۷۱
- شکل (۳-۱۳): تغییرات جذب محلول $10^{-5} \times 6/88$ مولار $\text{THPyP}(4)$ بر اثر افزایش Cu^{2+} با غلظت اولیه $10^{-3} \times 5/53$ مولار در محیط بافری با $\text{pH} = 5$ و دمای 25 درجه سانتیگراد در طول موج $520/6$ نانومتر ۷۳

- شکل (۱۴-۳): منحنی سرعت بر حسب غلظت اولیه پورفیرین در غلظت $10^{-3} \times 1/58$ مولار از Cu^{2+} و محیط بافری با $pH = 5$ و قدرت یونی $0/05$ مولار و دمای 25 درجه سانتیگراد ۷۵
- شکل (۱۵-۳): منحنی مقادیر k_{obs} نسبت به $[Cu^{2+}]_0$ در دمای $25^\circ C$ و محیط بافری با $pH = 5$ و قدرت یونی $0/05$ مولار ۷۶
- شکل (۱۶-۳): تغییرات جذب محلول $10^{-5} \times 6/31$ مولار $THPyP(4)$ بر اثر افزایش Cu^{2+} با غلظت اولیه $10^{-3} \times 5/00$ مولار در محیط بافری با $pH = 5$ و دماهای 30 و 35 درجه سانتیگراد در طول موج $520/6$ نانومتر ۷۷
- شکل (۱۷-۳): منحنی‌های سرعت بر حسب غلظت اولیه پورفیرین در غلظت اولیه $10^{-3} \times 1/43$ مولار از Cu^{2+} در محیط بافری با $pH = 5$ و دماهای 30 و 35 درجه سانتیگراد ۷۸
- شکل (۱۸-۳): منحنی‌های مقادیر k_{obs} نسبت به $[Cu^{2+}]_0$ در دماهای $25^\circ C$ و $30^\circ C$ و محیط بافری با $pH = 5$ و قدرت یونی $0/05$ مولار ۷۹
- شکل (۱۹-۳): منحنی $\ln k$ نسبت به $1/T$ برای واکنش تشکیل $CuTHPyP(4)$ در محیط بافری با $pH = 5$ و قدرت یونی $0/05$ مولار ۸۱
- شکل (۲۰-۳): تغییرات جذب محلول $10^{-5} \times 5/05$ مولار $THPyP(4)$ بر اثر افزایش Zn^{2+} با غلظت اولیه $10^{-2} \times 6/67$ مولار در محیط بافری با $pH = 5$ و دماهای 25 ، 30 و 35 درجه سانتیگراد در طول موج $520/6$ نانومتر ۸۲
- شکل (۲۱-۳): منحنی‌های سرعت بر حسب غلظت اولیه پورفیرین در غلظت اولیه $10^{-2} \times 1/90$ مولار از Zn^{2+} در محیط بافری با $pH = 5$ و دماهای 25 ، 30 و 35 درجه سانتیگراد ۸۳
- شکل (۲۲-۳): منحنی مقادیر k_{obs} نسبت به $[Zn^{2+}]_0$ در دماهای $25^\circ C$ ، $30^\circ C$ و $35^\circ C$ در محیط بافری با $pH = 5$ و قدرت یونی $0/05$ مولار ۸۴

شکل (۳-۲۳): منحنی $\ln k$ نسبت به $1/T$ برای واکنش تشکیل $ZnTHPyP(4)$ در محیط بافری با

۸۵ $pH = 5$ و قدرت یونی 0.05 مولار

شکل (۳-۲۴): تغییرات جذب محلول $10^{-5} \times 6/97$ مولار $THPyP(4)$ بر اثر افزایش Cd^{2+} با غلظت

اولیه $3/64 \times 10^{-3}$ مولار در محیط بافری با $pH = 5$ و دماهای 25 ، 30 و 35 درجه

۸۶ سانتیگراد در طول موج 519 نانومتر

شکل (۳-۲۵): منحنی‌های سرعت بر حسب غلظت اولیه پورفیرین در غلظت اولیه $10^{-3} \times 1/90$ مولار

۸۷ از Cd^{2+} در محیط بافری با $pH = 5$ و دماهای 25 ، 30 و 35 درجه سانتیگراد

شکل (۳-۲۶): منحنی مقادیر k_{obs} نسبت به $[Cd^{2+}]_0$ در دماهای $25^\circ C$ ، $30^\circ C$ و $35^\circ C$ در محیط بافری

۸۸ با $pH = 5$ و قدرت یونی 0.05 مولار

شکل (۳-۲۷): منحنی $\ln k$ نسبت به $1/T$ برای واکنش تشکیل $CdTHPyP(4)$ در محیط بافری با

۸۹ $pH = 5$ و قدرت یونی 0.05 مولار

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۳۷	جدول (۱-۲): درصد تجربی و محاسباتی کربن و هیدروژن حاصل از تجزیه عنصری THPyP(4)
	جدول (۲-۲): گستره غلظتی محلول‌های THPyP(4) در pH های مختلف تهیه شده برای آزمایش
۴۰	بیر- لامبرت
	جدول (۳-۲): گستره غلظتی THPyP(4) و Cu^{2+} در محلول‌های تهیه شده برای مطالعه ترمودینامیکی
۴۱	واکنش بین آنها
	جدول (۴-۲): گستره غلظتی THPyP(4) و Zn^{2+} در محلول‌های تهیه شده برای مطالعه ترمودینامیکی
۴۲	واکنش بین آنها
	جدول (۵-۲): گستره غلظت اولیه THPyP(4) و Cu^{2+} در محیط واکنش برای بررسی سینتیکی واکنش
۴۳	بین آنها در دماهای مختلف
	جدول (۶-۲): گستره غلظت اولیه THPyP(4) و Zn^{2+} در محیط واکنش برای بررسی سینتیکی واکنش
۴۴	بین آنها در دماهای مختلف
	جدول (۷-۲): گستره غلظت اولیه THPyP(4) و Cd^{2+} در محیط واکنش برای بررسی سینتیکی واکنش
۴۵	بین آنها در دماهای مختلف
	جدول (۱-۳): حداکثر غلظت کاتیونهای Cu^{2+} ، Cd^{2+} و Zn^{2+} بدون محدودیت انحلال در pH های
۴۸	مورد مطالعه
	جدول (۲-۳): نتایج آزمایش بیر- لامبرت در دمای 25°C و در بافرهای مختلف با pH های متفاوت و
۵۷	قدرت یونی ۰/۰۵ مولار

- جدول (۳-۳): مقادیر ثابت تعادل واکنش با $\text{THPyP}(4)$ با Cu^{2+} در دمای ۱۸ درجه سانتیگراد و محیط‌های بافری با pH های مختلف و قدرت یونی ۰/۰۵ مولار..... ۶۳
- جدول (۴-۳): مقادیر ثابت تعادل واکنش با $\text{THPyP}(4)$ با Cu^{2+} در دماها و pH های مختلف در قدرت یونی ۰/۰۵ مولار..... ۶۴
- جدول (۵-۳): مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی واکنش با $\text{THPyP}(4)$ و Cu^{2+} در محیط بافری با قدرت یونی ۰/۰۵ مولار..... ۶۶
- جدول (۶-۳): مقادیر ثابت تعادل واکنش با $\text{THPyP}(4)$ با Zn^{2+} در دماها و pH های مختلف و قدرت یونی ۰/۰۵ مولار..... ۷۰
- جدول (۷-۳): مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی واکنش با $\text{THPyP}(4)$ و Zn^{2+} در محیط بافری با قدرت یونی ۰/۰۵ مولار..... ۷۱
- جدول (۸-۳): مقادیر k_{obs} به دست آمده در غلظت‌های مختلف Cu^{2+} برای واکنش تشکیل $\text{CuTHPyP}(4)$ در محیط بافری با $\text{pH} = 5$ و قدرت یونی ۰/۰۵ مولار و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد..... ۷۵
- جدول (۹-۳): مقادیر k_{obs} به دست آمده در غلظت‌های مختلف Cu^{2+} برای واکنش تشکیل $\text{CuTHPyP}(4)$ در محیط بافری با $\text{pH} = 5$ و قدرت یونی ۰/۰۵ مولار و دماهای ۳۰ و ۳۵ درجه سانتیگراد..... ۷۹
- جدول (۱۰-۳): مقادیر ثابت سرعت واکنش با $\text{THPyP}(4)$ با Cu^{2+} در محیط بافری با $\text{pH} = 5$ و قدرت یونی ۰/۰۵ مولار در دماهای ۲۵، ۳۰، و ۳۵ درجه سانتیگراد..... ۸۰

جدول (۳-۱۱): مقادیر k_{obs} به دست آمده در غلظت‌های مختلف Zn^{2+} برای واکنش

تشکیل $ZnTHPyP(4)$ در محیط بافری با $pH = 5$ و قدرت یونی $0/05$ مولار و دماهای

۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتیگراد ۸۴

جدول (۳-۱۲): مقادیر ثابت سرعت واکنش $THPyP(4)$ با Zn^{2+} در محیط بافر با $pH = 5$ و قدرت

یونی $0/05$ مولار در دماهای ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتیگراد ۸۵

جدول (۳-۱۳): مقادیر k_{obs} به دست آمده در غلظت‌های مختلف Cd^{2+} برای واکنش تشکیل

$CdTHPyP(4)$ در محیط بافری با $pH = 5$ و قدرت یونی $0/05$ مولار و دماهای ۲۵، ۳۰

و ۳۵ درجه سانتیگراد ۸۸

جدول (۳-۱۴): مقادیر ثابت سرعت واکنش $THPyP(4)$ با Cd^{2+} در محیط بافر با $pH = 5$ و قدرت

یونی $0/05$ مولار در دماهای ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سانتیگراد ۸۹

جدول (۳-۱۵): درصد گونه‌های پروتونه شده پورفیرین $THPyP(4)$ در pH های مورد مطالعه ۹۰

فصل اول

مباحث نظری

و

کلیات

قسمت عظیمی از دانش ما در مورد ساختار و شیمی پورفیرین‌ها، متالوپورفیرین‌ها و ترکیبات مشابه آنها در نیمه اول قرن بیستم حاصل شده است. بسیاری از این اطلاعات نتیجه فعالیت‌های تحقیقاتی دانشمندانی چون ویلستاتر^۱، استول^۲، فیشر^۳، اورث^۴، استرن^۵، لمبرگ^۶ و لگ^۷ می‌باشند. هانس فیشر با فعالسازی بخش‌های مختلف مدرسه مونیخ، به صورت کلاسیک و بدون استفاده از دستگاه‌های پیچیده و تکنیک‌های طیف‌سنجی به بررسی پورفیرین‌ها پرداخت.

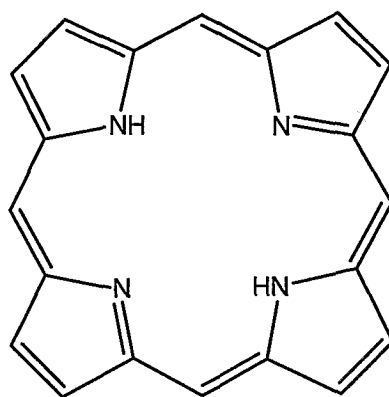
در سال ۱۹۶۴ کتاب "پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها" منتشر شد؛ فالک^۸، مؤلف این کتاب در این کتاب نسبتاً کوتاه راه‌های گسترش شیمی نوین پورفیرین را بیان کرد به‌طوری‌که این کتاب از جمله منابع کلیدی در این زمینه محسوب می‌شود. بعد از این کتاب در گزارش همایش آکادمی علوم

-
1. R. Willstatter
 2. A. Stoll
 3. H. Fischer
 4. H. Orth
 5. A. Stern
 6. R. Lemberg
 7. L. W. Legge
 8. J. E. Falk

نیویورک جنبه‌های فیزیکی زیادی از تحقیقات مربوط به پورفیرین‌ها منتشر شد [۱]. اخیراً نیز مقالات و کتابهای مختلفی در زمینه روشهای سنتز، خواص مختلف فیزیکی و شیمیایی و واکنشهای شیمیایی مختلف پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها به چاپ رسیده است [۱-۱۰].

(۱-۱) ساختار و خواص پورفیرین‌ها

ساختار مولکولی پورفیرین‌ها همانطور که در شکل (۱-۱) نشان داده شده است شامل چهار حلقه پیرول است که با پل‌های متینی به هم متصل شده‌اند [۱۱].

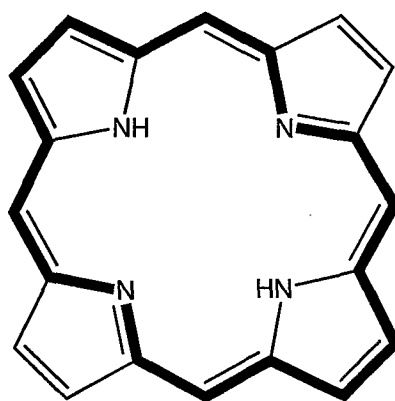


شکل (۱-۱): ساختار پورفیرین

این ساختار برای اولین بار در سال ۱۹۱۲ توسط کوستر^۱ ارائه شد. البته فیشر (پدر علم شیمی نوین پورفیرین) تا مدت زیادی با این ساختار پیشنهادی موافق نبود ولی نهایتاً در سال ۱۹۲۹ در مقاله‌ای با عنوان "روش سنتز پروتوهم" با شواهد مناسبی این ساختار را برای پورفیرین تایید کرد [۱].

1. Küster

"پورفین" ساده‌ترین عضو خانواده پورفیرین‌هاست و اعضای دیگر خانواده پورفیرین‌ها با جایگزینی استخلافهای مختلف در موقعیتهای پیرولی یا پل متینی آن حاصل می‌شوند. همانطور که در شکل (۱-۱) مشخص است یک حلقه پورفیرین دارای ۲۲ الکترون π است که ۱۸ تا از آنها با هم مزدوج^۱ می‌باشند. به همین دلیل پورفیرین‌ها از قاعده آروماتیکی $4n+2$ هوکل^۲ پیروی می‌کنند. در ابتدا کوستر اعتقاد داشت چنین حلقه بزرگی ناپایدار باشد ولی بعداً انرژی رزونانس این حلقه در حدود ۱۶۷۰ تا ۲۵۰۰ کیلوژول بر مول تخمین زده شد که این باعث پایداری زیاد پورفیرین‌ها می‌شود [۱۲]. عدم استقرار ۱۸ الکترون π در حلقه پورفیرینی همانطور که در شکل (۲-۱) نشان داده شده است بر روی اتمهایی است که با خط تیره نشان داده شده‌اند. این تصویر از ساختار رزونانسی مولکول پورفیرین با نتایج تجربی زیادی نظیر تعیین ساختار با استفاده از اشعه X مورد تایید قرار گرفته است [۱۳].



شکل (۲-۱): الکترون‌های مزدوج در پورفیرین

1. Conjugated
2. Hückel