

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

**اپوکسایش شبه حیاتی آلکن‌ها توسط سدیم پریدات کاتالیز شده به وسیله‌ی منگنز
تترافیل پورفیرین قرار گرفته بر روی SBA-15 پیوند شده با ایمیدازول و
تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌های آلی توسط نانو ذرات اکسیدهای مختلط
ZnO-Fe₂O₃**

استادان راهنما:

دکتر شهرام تنگستانی نژاد

دکتر مجید مقدم

استادان مشاور:

دکتر ولی‌اله میرخانی

دکتر ایرج محمدپور بلترک

پژوهشگر:

آرزو اربابان اصفهانی

مهرماه ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابدتکارات
و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

خانم آرزو اربابان اصفهانی

تحت عنوان

اپوکسایش شبه حیاتی آلکن‌ها توسط سدیم پیریدات کاتالیز شده به وسیله‌ی منگنز

تترافیل پورفیرین قرار گرفته بر روی SBA-15 پیوند شده با ایمیدازول و تخریب

فوتوکاتالیستی رنگ‌های آلی توسط نانو ذرات اکسیدهای مختلط $ZnO-Fe_2O_3$

در تاریخ ۹۱/۷/۲۴ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

امضاء

۱- استادان راهنمای پایان نامه: دکتر شهرام تنگستانی نژاد با مرتبه‌ی علمی استاد

امضاء

دکتر مجید مقدم با مرتبه‌ی علمی استاد

امضاء

۲- استادان مشاور پایان نامه: دکتر ولی آله میرخانی با مرتبه‌ی علمی استاد

امضاء

دکتر ایرج محمد پور با مرتبه‌ی علمی استاد

امضاء

۳- استاد داور داخل گروه: دکتر محمد حسین حبیبی با مرتبه‌ی علمی استاد

امضاء

۴- استاد داور خارج از گروه: دکتر حسین صلواتی با مرتبه‌ی علمی استادیار

امضای مدیر گروه

دکتر اسماعیل شمس سولاری

چکیده

در این تحقیق کاتالیست منگنز(III) تترافنیل پورفیرین کلراید $[Mn(TPP)Cl]$ ، بر روی نگهدارنده مزومتخلخل SBA-15 قرار گرفت و فعالیت کاتالیستی آن در اپوکسایش آلکن‌ها و هیدروکسیله کردن آلکن‌ها بررسی شد. نگهدارنده مورد استفاده از موقعیت محوری به کمپلکس منگنز (III) تترافنیل پورفیرین متصل شد. کاتالیست به وسیله روش‌های SEM، ICP، UV-Vis، TEM و BET شناسایی گردید. پس از تهیه و شناسایی کاتالیست ناهمگن $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ ، پیشرفت واکنش اپوکسایش آلکن‌های خطی و حلقوی متفاوت تحت شرایط به هم-زدن مغناطیسی و تحت تابش فراصوت مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، ابتدا شرایط واکنش مانند نوع اکسنده، حلال و مقدار کاتالیست بهینه شد و در نهایت سدیم پریدات به عنوان بهترین اکسنده و نسبت مساوی از آب و استونیتریل به عنوان بهترین حلال انتخاب گردید. این کاتالیست فعالیت بسیار بالایی را در اپوکسایش آلکن‌هایی نظیر سیکلواکتن، سیکلوهگزن، استایرن، ۱-اکتن و ۱-دودسن از خود نشان داد. در گام بعدی قابلیت بازیابی کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. که قابلیت بازیابی و استفاده‌ی مجدد بالایی از خود نشان داد. همچنین استفاده از امواج فراصوت زمان انجام واکنش‌ها را تا حد زیادی کاهش داد. در کار دوم، تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌های متیلن بلو و برلیانت گرین توسط نانو ذرات اکسیدهای مختلط $ZnO-Fe_2O_3$ بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش مقدار فوتوکاتالیست تا حد مشخصی بازده واکنش تخریب را افزایش می‌دهد، اما از آن به بعد باعث کاهش بازده واکنش می‌شود. همچنین حضور اکسیژن برای انجام واکنش لازم و ضروری است اما افزایش بیش از حد آن بازده واکنش را کاهش می‌دهد. اثر pH محیط در تمام واکنش‌ها بررسی شد که مقدار بهینه آن pH برابر ۹ بود. تأثیر دما بر روی واکنش تخریب بررسی شد و مشاهده گردید که بهترین دما برای انجام این واکنش‌ها، همان دمای اتاق است. بررسی‌های سینتیکی نشان داد که این واکنش‌ها از قانون سرعت درجه اول پیروی می‌کنند.

کلید واژه‌ها: منگنز(III) تترافنیل پورفیرین، اپوکسایش آلکن‌ها، سدیم پریدات، نگهدارنده‌های مزومتخلخل، SBA-15.

کاتالیست هتروژن، فوتوکاتالیست، $ZnO-Fe_2O_3$ ، متیلن بلو، برلیانت گرین، تخریب رنگ

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱-۱	مقدمه	۱
۲-۱	پورفیرین‌ها و شبه پورفیرین‌های طبیعی	۲
۱-۲-۱	ساختار مولکولی پورفیرین‌ها	۴
۲-۲-۱	انواع پورفیرین‌های سنتز شده	۶
۳-۱	سنتز پورفیرین‌ها	۷
۱-۳-۱	متالوپورفیرین‌ها	۸
۲-۳-۱	سنتز متالوپورفیرین‌ها	۹
۴-۱	اکسایش شبه حیاتی با استفاده از سیستم‌های P-450 مصنوعی	۱۲
۵-۱	کاتالیست‌های ناهمگن	۱۶
۶-۱	روش‌های تثبیت کاتالیست‌های همگن روی نگه‌دارنده‌ها	۱۷
۱-۶-۱	روش پیوندزنی کووالانسی	۱۷
۲-۶-۱	میان لایه‌سازی کاتالیست در لابه‌لای لایه‌ها	۱۹
۳-۶-۱	برهم‌کنش‌های یونی	۱۹
۱-۳-۶-۱	تثبیت مستقیم کاتالیست کاتیونی روی نگه‌دارنده	۱۹
۲-۳-۶-۱	واکنش لیگاند با نگه‌دارنده‌ی حاوی نمک فلز	۲۰
۷-۱	متالوپورفیرین‌های قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده‌ها	۲۱
۱-۷-۱	پلیمرهای آلی	۲۲
۲-۷-۱	رزین‌های تعویض یونی	۲۵
۳-۷-۱	زئولیت‌ها	۲۶
۴-۷-۱	سیلیکا	۲۷
۵-۷-۱	خاک‌رس	۲۸
۶-۷-۱	نانولوله‌های کربنی	۲۹
۷-۷-۱	مایعات یونی	۳۰
۸-۷-۱	نگه‌دارنده‌های مزومتخلخل	۳۱

۸-۱- تابش فراصوت	۳۴
۱-۸-۱- تاریخچه	۳۴
۲-۸-۱- ماهیت و طبقه‌بندی امواج صوتی	۳۵
۳-۸-۱- فراصوت	۳۵
۱-۳-۸-۱- حفره‌زایی	۳۶
۹-۱- فوتوشیمی	۳۷
۱-۹-۱- گاف انرژی و اصول پایه	۳۸
۲-۹-۱- نیمه هادی‌ها به عنوان فوتوکاتالیست ناهمگن	۳۸
۳-۹-۱- کاربردهای فتوکاتالیست‌ها	۳۹
۱۰-۱- هدف تحقیق	۴۰

فصل دوم: بخش تجربی

۱-۲- مواد و معرف‌های مورد استفاده	۴۱
۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده	۴۲
۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)	۴۲
۲-۲-۲- طیف‌سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)	۴۲
۳-۲-۲- طیف‌سنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis)	۴۲
۴-۲-۲- طیف‌سنج انعکاس نفوذی فرابنفش- مرئی (DR UV-Vis)	۴۲
۵-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۴۳
۶-۲-۲- دستگاه فراصوت	۴۳
۷-۲-۲- دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP)	۴۳
۸-۲-۲- pH متر	۴۳
۹-۲-۲- دستگاه سانتی‌فیوژ	۴۳
۱۰-۲-۲- دستگاه TOC	۴۳
۱۱-۲-۲- دستگاه تخلخل سنجی (BET)	۴۳
۱۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	۴۴
۳-۲- تهیه‌ی مواد اولیه و کاتالیست	۴۴

- ۲-۳-۱- سنتز و خالص سازی پورفیرین و متالوپورفیرین ۴۴
- ۲-۳-۱-۱- سنتز و خالص سازی مزو-تترافنیل پورفیرین (H_2TPP) ۴۴
- ۲-۳-۱-۲- سنتز و خالص سازی مزو-تترافنیل پورفیرین اتومنگنز (III) کلرید $[Mn(TPP)Cl]$ ۴۴
- ۲-۳-۲- سنتز نگهدارنده مزومتخلخل SBA-15 ۴۵
- ۲-۳-۳- اتصال ۳- کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان به SBA-15 ۴۵
- ۲-۳-۴- اتصال ایمیدازول به SBA-15 کلرو پروپیل ۴۵
- ۲-۳-۵- قراردادن کمپلکس $[Mn(TPP)Cl]$ بر روی SBA-15 پیوند شده با ایمیدازول ۴۶
- ۴-۲-۱- اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات، در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی و تحت تابش فراصوت ۴۶
- ۲-۴-۱- بررسی اثر اکسیژن دهنده های مختلف در اپوکسایش سیکلوآکتن در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ ۴۶
- ۲-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلوآکتن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ ۴۷
- ۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ در اپوکسایش سیکلوآکتن به وسیله سدیم پریدات ۴۷
- ۲-۴-۴- اپوکسایش آلکن ها و اکسایش آلکان ها به وسیله سدیم پریدات، در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی و تحت تابش فراصوت ۴۷
- ۲-۴-۴-۱- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ ۴۷
- ۲-۴-۴-۲- اپوکسایش سیکلو آکتن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ به عنوان مثالی از روش عمومی ۴۸
- ۲-۴-۴-۳- روش کار عمومی برای هیدروکسیله کردن آلکان ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ ۴۸
- ۲-۴-۴-۴- هیدروکسیله کردن اتیل بنزن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15$ به عنوان مثالی از روش عمومی ۴۸

۵-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 در اپوکسایش سیکلوآکتن به وسیله سدیم پریدات.....	۴۹
۶-۴-۲- اندازه گیری مقدار [Mn(TPP)Cl] وارد محلول شده از کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15.....	۴۹
۵-۲- تهیه مواد اولیه برای واکنش فوتوشیمیایی.....	۴۹
۱-۵-۲- سنتز فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe ₂ O ₃	۴۹
۲-۵-۲- تهیه محلول های رنگ مورد نیاز.....	۵۰
۳-۵-۲- اندازه گیری کمی غلظت رنگ.....	۵۰
۶-۲- بررسی عوامل موثر بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها توسط فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe ₂ O ₃	۵۰
۱-۶-۲- بررسی اثر نور فرابنفش- مرئی بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۰
۲-۶-۲- بررسی اثر فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe ₂ O ₃ بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۱
۳-۶-۲- بررسی اثر اکسیژن بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۱
۷-۲- بهینه کردن پارامترهای موثر بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۱
۱-۷-۲- بررسی اثر مدت زمان تابش نور بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۱
۲-۷-۲- بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۲
۳-۷-۲- بررسی اثر فشار اکسیژن مولکولی بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۲
۴-۷-۲- بررسی اثر دما بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۲
۵-۷-۲- بررسی اثر pH بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۳
۶-۷-۲- تعیین ثابت سرعت مرتبه اول واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۳
۷-۷-۲- تعیین مقدار کربن آلی موجود در رنگ پس از واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ها.....	۵۳

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳- مقدمه.....	۵۴
۲-۳- قرار دادن کاتالیست Mn(TPP)Cl روی SBA-15 پیوند شده به ایمیدازول.....	۵۵
۱-۲-۳- تهیه و شناسایی کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15.....	۵۶

۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیستی [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15	۶۱
۱-۳-۳- بررسی اثر نوع اکسیژن دهنده	۶۰
۲-۳-۳- بررسی اثر حلال	۶۲
۳-۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست	۶۲
۴-۳-۳- اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سدیم پیریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15	
تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۶۳
۵-۳-۳- بازیابی کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15	۶۶
۶-۳-۳- اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سدیم پیریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15	
تحت تابش فراصوت	۶۷
۷-۳-۳- هیدروکسیله کردن آلکان‌ها به وسیله سدیم پیریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15	
تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۶۹
۸-۳-۳- هیدروکسیله کردن آلکان‌ها به وسیله سدیم پیریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15	
تحت تابش فراصوت	۷۰
۴-۳- مقدمه بخش دوم	۷۲
۱-۴-۳- شناسایی فوتوکاتالیست	۷۲
۲-۴-۳- طیف جذبی و رسم منحنی استاندارد برای رنگ‌های مورد استفاده	۷۴
۳-۴-۳- بررسی اثر نور فرابنفش- مرئی بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۵
۴-۴-۳- بررسی اثر فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe ₂ O ₃ بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۶
۵-۴-۳- بررسی اثر اکسیژن بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۶
۶-۴-۳- بررسی اثر مدت زمان تابش نور بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۶
۷-۴-۳- بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۷
۸-۴-۳- بررسی اثر فشار اکسیژن مولکولی بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۷
۹-۴-۳- بررسی اثر دما بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۸
۱۰-۴-۳- بررسی اثر pH بر روی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۸
۱۱-۴-۳- تعیین ثابت سرعت مرتبه اول واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۷۹
۱۲-۴-۳- نتایج حاصل از TOC واکنش تخریب فوتوکاتالیستی رنگ‌ها	۸۰
۵-۳- جمع‌بندی نتایج حاصل از این تحقیق	۸۰
منابع و مأخذ	۸۲

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۱- ساختار پروتوپورفیرین IX و ساختار فروپروتوپورفیرین IX ۳
- شکل ۲-۱- ساختار اکسی هموگلوبین و داکسی هموگلوبین ۳
- شکل ۳-۱- ساختار ویتامین B₁₂ ۴
- شکل ۴-۱- ساختار پورفین ۴
- شکل ۵-۱- الگوی پیوند π در هسته مولکول پورفیرین ۵
- شکل ۶-۱- ساختار پورفیرین با موقعیت‌های پیرولی و مزو ۵
- شکل ۷-۱- ساختار پورفیرین: (a) باز آزاد، (b) مونواسید، (c) دی اسید ۶
- شکل ۸-۱- شمایی از سنتز ترکیب H₂TPP به روش آدلر ۷
- شکل ۹-۱- سنتز H₂TPP به روش لیندسی ۸
- شکل ۱۰-۱- ساختار ساده سازی شده متالوپورفیرین‌ها ۹
- شکل ۱۱-۱- دو روش فلزدارشدن پورفیرین‌ها ۱۰
- شکل ۱۲-۱- سری ایروینگ-ویلیامز ۱۱
- شکل ۱۳-۱- ساختار یک پورفیرین سبد مانند ۱۴
- شکل ۱۴-۱- پیوندزنی ترکیب آلی روی سطح اکسیدمعدنی ۱۸
- شکل ۱۵-۱- پیوندزنی کاتالیست همگن روی نگهدارنده اصلاح شده ۱۸
- شکل ۱۶-۱- واکنش کاتالیستی هیدروژن‌دار کردن α -Z- استالدئید کمپلکس کاتیونی Rh با لیگاند کایرال PNNP روی سطحی از خاک رس ۱۹
- شکل ۱۷-۱- تثبیت کمپلکس کاتیونی Rh از ۲ و ۳- بیس (O- دی فنیل فسفینو)- β -D- گلی کوپیرانوزاید روی سیلیکا ۲۰
- شکل ۱۸-۱- برهم‌کنش نگهدارنده با نمک فلزی و سپس با لیگاند ۲۰
- شکل ۱۹-۱- روش تهیه پورفیرین کبالت قرار گرفته بر روی یک تکیه‌گاه پلیمری ۲۲
- شکل ۲۰-۱- طرز قراردادن متالوپورفیرین‌های حامل گروه هیدروکسیل بر روی رزین مریفیلد ۲۳
- شکل ۲۱-۱- قرار دادن کمپلکس تتراپیریدیل پورفیرین بر روی نگهدارنده پلی استیرن کلرو متیله ۲۳
- شکل ۲۲-۱- روش تثبیت کمپلکس‌های منگنز پورفیرینی بر روی رزین مریفیلد و رزین آرگوزل ۲۴
- شکل ۲۳-۱- دو شیوه جذب متالوپورفیرین روی رزین تعویض یونی (سمت راست) طریقه رج‌بندی و (سمت چپ) طریقه طبقه‌ای ۲۶

- شکل ۱-۲۴- روش‌های وارد شدن سوبسترا به داخل جایگاه فعال زئولیت و ایجاد محصولات شکل‌گزين، مکان‌گزين و فضاگزين ۲۷
- شکل ۱-۲۵- ساختار خاک‌رس با حفره‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی ۲۸
- شکل ۱-۲۶- پورفیرین کاتیونی Mn(TMPyP) قرارگرفته درون حفره مونتموریلونیت ۲۹
- شکل ۱-۲۷- فتالوسیانین کبالت قرارگرفته درون حفره خاک‌رس ۲۹
- شکل ۱-۲۸- مکانیسم سنتز SBA-15 ۳۲
- شکل ۱-۲۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به SBA-15 ۳۳
- شکل ۱-۳۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به SBA-15 ۳۳
- شکل ۱-۳۱- تقسیم‌بندی امواج فراصوتی براساس بسامد ۳۵
- شکل ۱-۳۲- تصویری از پدیده رشد حفره و سپس انفجار ۳۷
- شکل ۱-۳۳- نوارظرفیت، نوارهدایت و گاف انرژی در یک نیمه هادی ۳۹
- شکل ۳-۱- طرز قرار گرفتن منگنز پورفیرین بر روی SBA-15 پیوند شده با ایمیدازول ۵۶
- شکل ۳-۲- طیف فرابنفش- مرئی H_2Tpp در حلال دی کلرو متان (الف) در ناحیه ۴۷۵-۳۵۰ nm (ب) در ناحیه ۴۷۵-۷۰۰ nm ۵۷
- شکل ۳-۳- طیف فرابنفش- مرئی Mn(TPP)Cl در حلال دی کلرو متان در ناحیه ۴۵۰-۷۰۰ nm ۵۷
- شکل ۳-۴- طیف DR UV-Vis، SBA-15 پیوندشده به ایمیدازول ۵۸
- شکل ۳-۵- طیف DR UV-Vis، کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 ۵۸
- شکل ۳-۶- تصویر SEM از SBA-15 پیوندشده به ایمیدازول ۵۹
- شکل ۳-۷- تصویر SEM از کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 ۵۹
- شکل ۳-۸- تصویر TEM از SBA-15 پیوندشده به ایمیدازول ۶۰
- شکل ۳-۹- تصویر TEM از کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 ۶۰
- شکل ۳-۱۰- اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 ۶۳
- شکل ۳-۱۱- طیف DR UV-Vis، بازیابی کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 ۶۷
- شکل ۳-۱۲- هیدروکسیله کردن آلکن‌ها به وسیله کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 ۶۹
- شکل ۳-۱۳- طیف XRD، مربوط به فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe₂O₃ ۷۲
- شکل ۳-۱۴- طیف DR UV-Vis، مربوط به فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe₂O₃ ۷۳
- شکل ۳-۱۵- تصویر SEM، مربوط به فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe₂O₃ ۷۴

شکل ۳-۱۶- منحنی استاندارد متیلن بلو.....	۷۵
شکل ۳-۱۷- منحنی استاندارد برلیانت گرین.....	۷۵
شکل ۳-۱۸- نمودار تعیین ثابت سرعت تخریب متیلن بلو.....	۷۹
شکل ۳-۱۹- نمودار تعیین ثابت سرعت تخریب برلیانت گرین.....	۷۹

فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

جدول ۱-۳- داده‌های مربوط به تخلخل سنجی (BET)	۶۰
جدول ۲-۳- بررسی اثر نوع اکسیژن‌دهنده‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۶۱
جدول ۳-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@ Im-SBA-15 تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۶۲
جدول ۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@ Im-SBA-15 تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۶۳
جدول ۵-۳- اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۶۵
جدول ۶-۳- بررسی بازیابی کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 و اندازه‌گیری مقدار مگنیز وارد شده به محلول در اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله سدیم پریدات	۶۶
جدول ۷-۳- اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 تحت شرایط تابش فراصوت	۶۸
جدول ۸-۳- هیدروکسیله کردن آلکن‌ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۷۰
جدول ۹-۳- هیدروکسیله کردن آلکن‌ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl]@Im-SBA-15 تحت شرایط تابش فراصوت	۷۱
جدول ۱۰-۳- بررسی اثر مدت زمان تابش نور بر روی تخریب متیلن بلو	۷۶
جدول ۱۱-۳- بررسی اثر مدت زمان تابش نور بر روی تخریب برلیانت گرین	۷۷
جدول ۱۲-۳- بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe ₂ O ₃ بر روی تخریب متیلن بلو	۷۷
جدول ۱۳-۳- بررسی اثر مقدار فوتوکاتالیست nano ZnO-Fe ₂ O ₃ بر روی تخریب برلیانت گرین	۷۷
جدول ۱۴-۳- بررسی اثر pH بر روی تخریب متیلن بلو	۷۸
جدول ۱۵-۳- بررسی اثر pH بر روی تخریب برلیانت گرین	۷۸
جدول ۱۶-۳- نتایج حاصل از TOC	۸۰

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه

سیتوکروم‌ها، دسته‌ای از آنزیم‌های هموپروتئینی با وزن مولکولی 5×10^4 تا 1×10^5 واحد جرم اتمی می‌باشند که محل فعال آن‌ها یک کمپلکس پورفیرین آهن است، که از مهمترین ترکیبات فلزدار در سیستم‌های زیستی به حساب می‌آیند [۱]. این ترکیبات در انتقال و ذخیره سازی اکسیژن، انتقال الکترون‌ها در زنجیره تنفسی، حذف هیدروژن پراکسیدها و در میتوکندری‌های سلول‌های بدن به عنوان حد واسط در تشکیل پیوندهای پر انرژی نقش به‌سزایی دارند [۲]. مهمترین نوع آنزیم‌های منواکسیژنه سیتوکروم P-۴۵۰ است (عبارت P-۴۵۰ به علت وجود یک نوار جذبی قوی در ناحیه ۴۵۰ nm در طیف فرابنفش - مرئی در کمپلکس با لیگاند کربن مونوکسید است که از ویژگی‌های این ترکیب می‌باشد). این آنزیم، طیف گسترده‌ای از واکنش‌ها را در محیط زنده کاتالیز می‌کند [۳]. سیتوکروم P-۴۵۰ دارای یک حفره آنزیمی است که به راحتی قادر است انواع سوبستراهای مختلف را شناسایی کرده و با انتخابگری زیاد، عمل اکسایش را انجام دهد. این آنزیم از منابع مختلفی نظیر کلیه، شش و کبد پستانداران و از حشرات، گیاهان و بعضی از موجودات ذره بینی استخراج و خالص سازی شده است [۱].

در این راستا از متالوپورفیرین‌ها به عنوان مدل آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ در کاتالیز کردن بسیاری از واکنش‌ها استفاده شده است. عملکرد متالوپورفیرین‌ها را می‌توان با تغییر ماهیت گروه‌های استخلافی آلی روی ساختار پورفیرین، تعویض فلز و حالت اکسایش آن تغییر داد [۴]. مطالعه فعالیت کمپلکس‌های متالوپورفیرین در

واکنش‌های انتقال اکسیژن و توصیف حد واسطها در طول مسیر این واکنش‌ها حائز اهمیت می‌باشد. همچنین این ترکیبات و ماکروسیکل‌های مربوط دارای گروه‌هایی پروستتیک و کوآنزیم‌هایی می‌باشند که به عنوان جایگاه فعال آنزیم در واکنش اکسایش-کاهش، واکنش‌های فتوشیمیایی و به عنوان انتقال دهنده‌های اکسیژن عمل می‌کنند [۵].

۱-۲- پورفیرین‌ها و شبه پورفیرین‌های طبیعی

پورفیرین‌ها لیگاندهای چهاردندانه تتراپیرولی هستند که از واکنش پیرول‌ها و آلدهیدها به دست می‌آیند. از مهمترین این ترکیبات در طبیعت می‌توان به کلروفیل‌ها^۱ و ویتامین B₁₂ اشاره کرد. کمپلکس‌های این ترکیبات با فلزات واسطه بخصوص سری اول نقش مهم و اساسی در سیستم‌های زیستی ایفا می‌کنند [۶]. آنزیم‌های هم^۲، پورفیرین‌هایی از آهن هستند که در طبیعت وجود دارند و نقش‌های زیادی را در سیستم‌های حیاتی از جمله ذخیره و انتقال اکسیژن (میوگلوبین^۳ و هموگلوبین^۴)، انتقال الکترون (سیتوکروم^۵ b و c) و فعال‌سازی O₂ (سیتوکروم P-450 و سیتوکروم اکسیداز) به عهده دارند [۷]. در این پروتئین‌ها یک جایگاه فعال وجود دارد که نقش کاتالیستی را ایفا می‌کند. «هم»، یک کمپلکس پورفیرینی از آهن است (اغلب پروتوپورفیرین IX^۶) که در آن آهن به فرم فرو (Fe (II)) می‌باشد و به آن فرو پروتوپورفیرین IX^۷ یا «فروهم» می‌گویند (شکل ۱-۱).

گروه پروستتیک^۸ هموگلوبین، فروپروتوپورفیرین IX است که موقعیت پنجم آن توسط ایمیدازول هیستیدین متصل به پروتئین گلوبین و موقعیت ششم آن نیز توسط اکسیژن مولکولی اشغال می‌گردد. فرم پنج کوئوردینه آن «دآکسی هموگلوبین»^۹ است و در این حالت آهن (II) پراسپین بوده و شعاع آن بزرگتر از حلقه پورفیرینی است و به طرف هیستیدین کشیده می‌شود. بنابراین خارج از حلقه پورفیرینی قرار می‌گیرد. ولی در فرم شش کوئوردینه آن که «آکسی هموگلوبین»^{۱۰} نام دارد آهن (II) کم اسپین می‌باشد و شعاع آن کوچکتر می‌شود و بنابراین داخل حفره پورفیرینی قرار می‌گیرد (شکل ۱-۲).

¹ Chlorophyll

² Heme

³ Myoglobin

⁴ Hemoglobin

⁵ Cytochrome

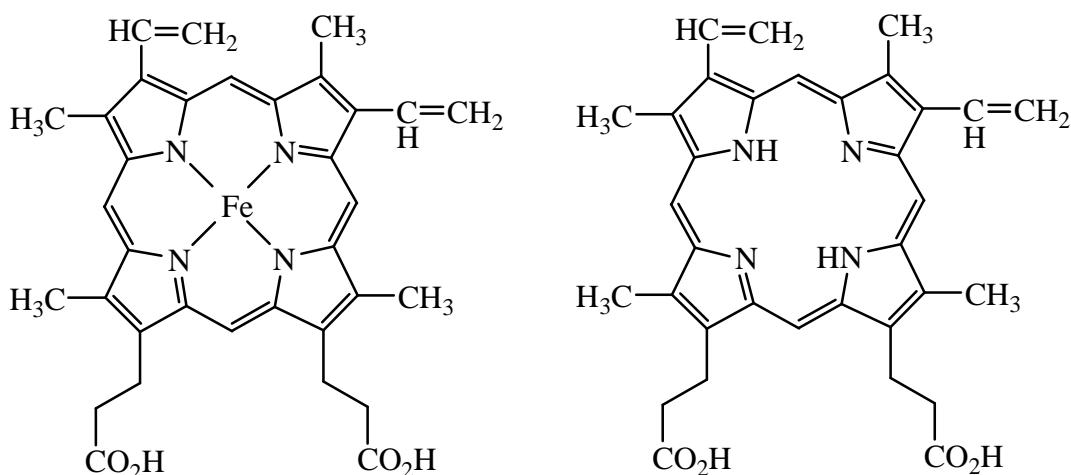
⁶ Protoporphyrin

⁷ Ferro protoporphyrin

⁸ Prosthetic

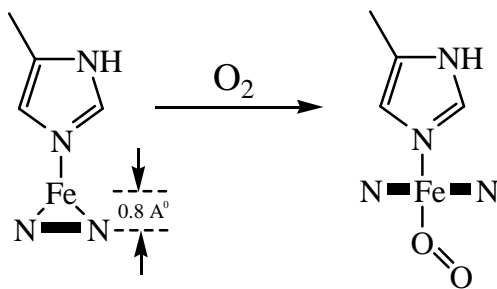
⁹ Deoxy hemoglobin

¹⁰ Oxyhemoglobin



شکل ۱-۱- ساختار پروتوپورفیرین IX و ساختار فروپروتوپورفیرین IX

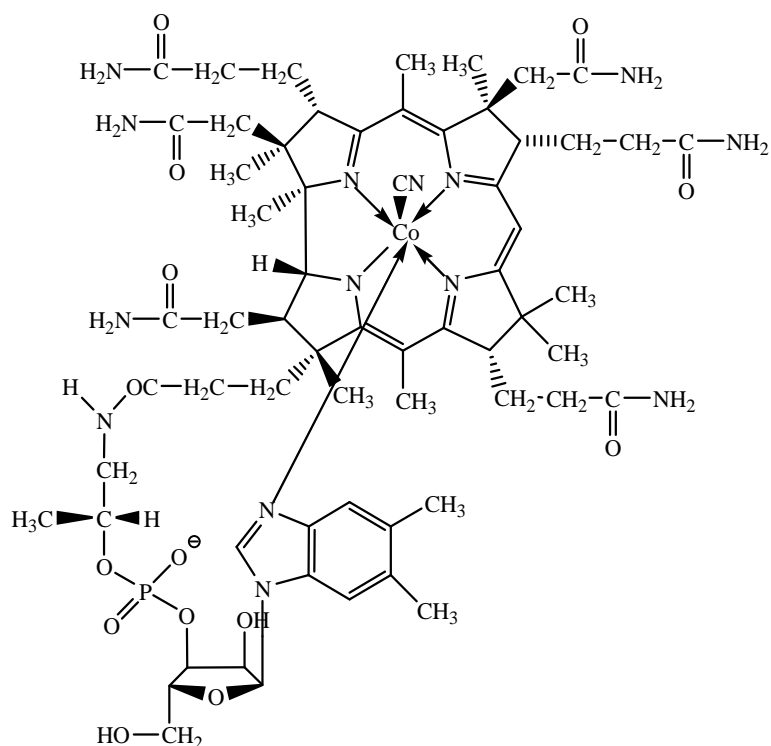
از جمله ترکیبات درشت حلقه‌ی وابسته می‌توان به کلروفیل‌ها که کیفیتی از منیزیم با کلرین است و ساختار شبه پورفیرینی دارد و نیز فتوفیتین‌ها^۱ که بدون فلزند و در فرایند فتوسنتز گیاهان و باکتری‌ها شرکت دارند، اشاره کرد. ویتامین B₁₂ (سیانوکوبالامین) کمپلکسی از یک حلقه کورین و کبالت می‌باشد (شکل ۱-۳). کورین یک حلقه پورفیرین تغییر شکل یافته است که یکی از پیوندهای آن بین دو حلقه پیرول حذف شده و در نتیجه اندازه حلقه کوچکتر می‌شود. موقعیت پنجم توسط ایمیدازول و موقعیت ششم توسط یون سیانید اشغال گردیده است [۸-۱۱].



شکل ۲-۱- ساختار اُکسی هموگلوبین و دِاُکسی هموگلوبین

در زمینه اکسایش‌هایی که توسط کمپلکس‌های فلزات واسطه کاتالیز می‌شوند، متالوپورفیرین‌های سنتزی از جایگاه ویژه‌ای برخوردار هستند. زیرا مشابه گروه‌های پروستتیک آنزیم‌های حاوی «هم» عمل می‌کنند و به طور انتخابی واکنش‌های اکسایش را با فلز آهن و لیگاند درشت حلقه پورفیرین کاتالیز می‌کنند [۱۲ و ۱۳].

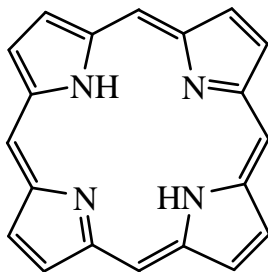
^۱ Pheophytin



شکل ۱-۳- ساختار ویتامین B₁₂

۱-۲-۱- ساختار مولکولی پورفیرین‌ها

پورفیرین‌ها یک سیستم درشت حلقه متشکل از چهار واحد پیرول بوده که توسط اتصالات جانبی متین^۱ به هم متصل هستند [۱۴]. ساختار مولکولی پورفیرین‌ها در سال ۱۹۱۲ به وسیله کوستر^۲ پیشنهاد شد [۱۵]. در آن زمان تصور می شد که چنین حلقه بزرگی ناپایدار است، اما فیشر^۳ در سال ۱۹۲۹ توانست با سنتز «پروتوهم»^۴ این ساختار مولکولی را برای پورفیرین تأیید کند [۱۶]. ساده ترین ساختار پورفیرین که فاقد استخلاف های جانبی می باشد و پورفین نامیده می شود، در شکل (۱-۴) نشان داده شده است.



شکل ۱-۴- ساختار پورفین

¹ Methine

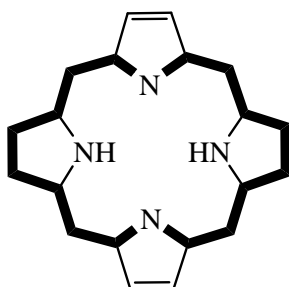
² Kuster

³ Fisher

⁴ Protoheme

پورفیرین‌ها، لیگاندهای حلقوی چهاردندانه ای با ۲۲ الکترون π بوده که ۱۸ الکترون آن در یک سیستم π مزدوج و غیر مستقیم شرکت می‌کنند پایداری این سیستم به علت آروماتیک بودن حلقه و وجود انرژی رزونانسی حاصل از رزونانس الکترون‌های π و رعایت قاعده هوکل ($4n+2$) می‌باشد [۱۷].

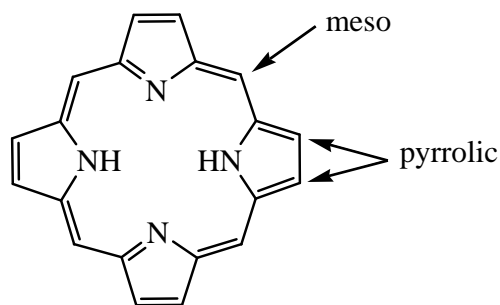
شکل (۵-۱) نشان دهنده الگوی پیوندی سیستم π مولکول پورفیرین می‌باشد و عدم استقرار ۱۸ الکترون سیستم π بر روی اتم‌هایی است که با خطوط تیره مشخص شده‌اند. خصلت آروماتیسیته ترکیبات پورفیرین به وسیله اندازه‌گیری گرمای سوختن و طیف بینی NMR آن‌ها تأیید شده و بررسی اشعه X نیز، مسطح بودن پورفیرین‌ها را نشان می‌دهد [۱۷]. امروزه داده‌های بلورشناسی ثابت کرده‌اند که مولکول پورفیرین به طور کامل سخت و انعطاف ناپذیر نیست، بلکه یک سیستم انعطاف پذیر با سد انرژی پایین برای انحرافات زاویه‌ای است و شکل هندسی آن به طور قابل توجهی تحت تأثیر بر هم کنش‌های بلوری بین مولکولی می‌باشد، به طوری که شکل هندسی در پورفین کاملاً مسطح و در تترافنیل پورفیرین کاملاً چین خورده می‌باشد [۱۸]. وجود دو ساختار بلوری متفاوت برای تترافنیل پورفیرین، در دو گروه فضایی متفاوت با دو صورتبندی مختلف برای حلقه پورفیرینی این مطلب را تأیید می‌کند [۱۹].



شکل ۵-۱- الگوی پیوند π در هسته مولکول پورفیرین

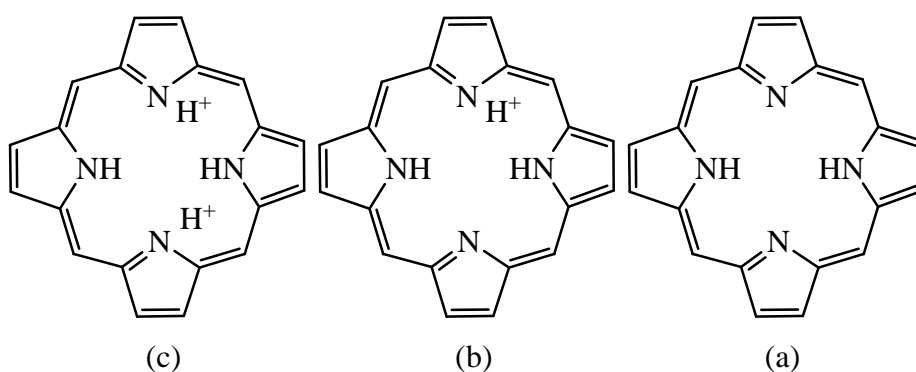
با توجه به ساختار لیگاند پورفیرین در شکل (۶-۱)، دو موقعیت برای استخلاف گروه‌های مختلف وجود دارد:

الف) موقعیت پیرولی (β) ب) موقعیت مزو (α)



شکل ۶-۱- ساختار پورفیرین با موقعیت‌های پیرولی و مزو

با جایگزینی گروه‌های مختلف در موقعیت‌های پیرولی یا مزو از مولکول پورفین به پورفیرین‌ها می‌رسیم. از طرفی ویژگی الکترونی استخلاف‌ها و الکترون‌کشندگی یا الکترون‌دهندگی سبب تغییر خواص پورفیرین‌ها می‌شود [۲۰]. ترکیبات پورفیرینی که دارای دو هیدروژن بر روی نیتروژن‌ها هستند، باز آزاد نامیده می‌شوند (شکل ۷-۱ a). افزایش یک پروتون، تشکیل منواسید یا مونوکاتیون (شکل ۷-۱ b) را می‌دهد و افزایش یک پروتون دیگر، تشکیل دی‌اسید یا دی‌کاتیون (شکل ۷-۱ c) را می‌دهد که در آن ترکیب دارای بار (+۲) است. پورفیرین‌ها می‌توانند با از دست دادن دو هیدروژن خود در حالت باز آزاد، به صورت دی‌آنیون درآیند، در فرم دی‌آنیون قادرند با یون‌های فلزی (+۲) و (+۳)، کمپلکس‌های متالوپورفیرین را تشکیل دهند.



شکل ۷-۱- ساختار پورفیرین: (a) باز آزاد، (b) منواسید، (c) دی‌اسید

۱-۲-۲- انواع پورفیرین‌های سنتز شده

به دلیل تنوع و گستردگی عملکرد پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها در سیستم‌های حیاتی، سنتز این ترکیبات بر پایه مدل‌های زیست‌شناختی، در صنعت داروسازی و کاتالیستی مورد توجه دانشمندان و محققان قرار گرفته است. در سال‌های اخیر اثرات دارویی این ترکیبات و مشتقات آن‌ها در تشخیص مراحل اولیه تومورهای سرطانی و درمان فوتودینامیکی سرطان‌ها، موجب شده تا سنتز آن‌ها به وسیله دانشمندان به طور جدی دنبال شود [۲۱ و ۲۲].

از مهمترین پورفیرین‌هایی که سنتز شده‌اند، می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود [۲۳ و ۲۴]:

(۱) ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا فنیل پورفیرین (H₂TPP)

(۲) ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترا مزیتیل پورفیرین (H₂TMP)

(۳) ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترانیزول پورفیرین (H₂TAP)

(۴) ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس (۲، ۶-دی کلروفیل) پورفیرین (H₂TDCPP)

(۵) ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تتراکیس (۲، ۶-دی متوکسی فنیل) پورفیرین (H₂TDMPP)