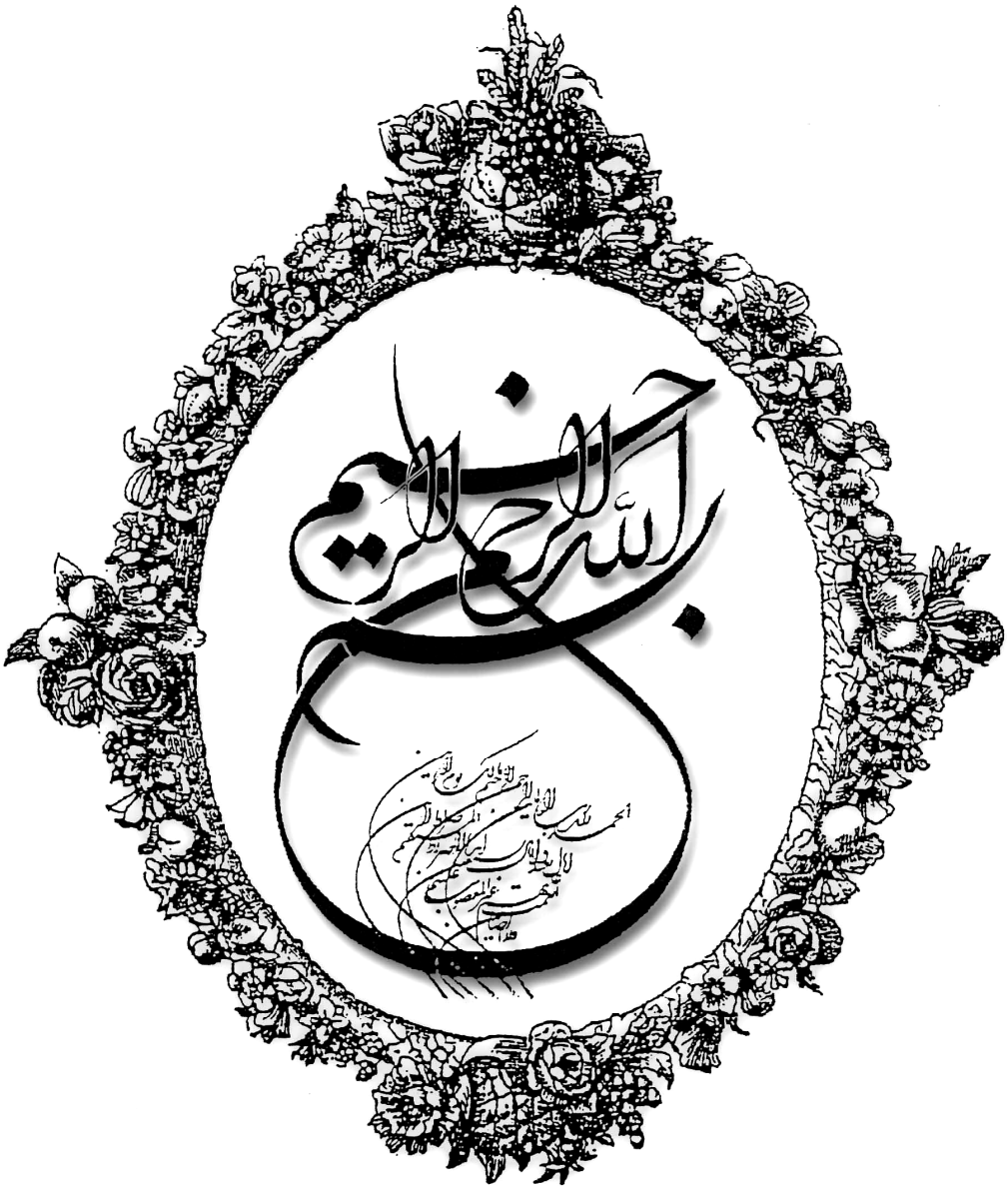

بسم الله الرحمن الرحیم

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

تهیه، شناسایی و بررسی خواص بیو نانوکامپوزیتهای پلی‌یورتان‌ایمید/ تیتانیوم دی‌اکسید و پلیمرهای جدید فعال‌نوری و زیست تخریب‌پذیر حاوی آمینواسید تیروسین و آلانین

رساله دکتری شیمی آلی- پلیمر

فرهنگ تیرگیر

استاد راهنما

پروفسور شادپور ملک‌پور

بهار1389

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

حمد خدایی را که درهای نیاز را جز به حضرتش بر ما گشود، حمدی که بر تمام ستایشها برتر گردد همانگونه که پروردگار ما بر تمام خلائق برتری دارد. خدایا بر محمد و آلش درود فرست و ایمان مرا به کاملترین مراتب ایمان برسان و نیتم را به بهترین نیتها و عملم را به بهترین اعمال ترفیع ده. بارالها مرا به کاری که فردا از آن مورد سوال قرار می‌دهی بگمار و روزگارم را در آنچه برای آنم آفریده‌ای، مصروف دار. از غیر خود بی نیازم ساز و روزیت را بر من بگستر و به نگاه کردن به حسرت در مال و منال، جاه و جلال توانگرانم دچار مکن، عزیزم گردان و گرفتار کبرم مساز و بر بندگی خود رامم کن و عبادتم را به سبب خودپسندی تباه منمای. خیر را برای مردم به دستم روان کن و کار نیکم را به منت نهادن، باطل مگردان و اخلاق عالیه را به من مرحمت فرما و مرا از تفاخر و مباهات نگاه دار. پروردگارا با نیرو و قدرت لایزالت آنچه را می‌طلبم به من عطا کن و به عزت خودت از آنچه در هراسم پناهم ده و مرا تندرستی در عبادت، آسایش در پارسایی، علم مقرون با عمل و بهره مندی از اعتدال و میانه روی روزی فرما.

بارالها مرا در میان مردم به درجه‌ای ترفیع مده مگر آنکه به همان اندازه پیش نفس خویشم پست گردانی و عزتی آشکار را برایم به وجود میار مگر آنکه به همان نسبت پیش نفس خویشم خوار سازی و مرا به نیکوترین راه وادار و مقرر فرما که به آیین تو بمیرم و زنده شوم.

فرازهایی از صحیفه سجادیه

حال آنکه به یاری پروردگار، موفق به اتمام این مقطع تحصیلی گشته‌ام، لازم می‌دانم از کسانی که مرا یاری نموده‌اند، یاد نمایم. ابتدا از استاد راهنمای فرهیخته و بزرگوارم جناب آقای پرفسور ملک‌پورکه با تجربیات ارزشمند و حمایت‌های بی‌دریغش در انجام این پروژه، مرا همراهی نموده‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی را دارم. از محضر استاد مشاور عزیزم جناب آقای پروفسور غیاثی به خاطر مشاوره و راهنمایی دلسوزانه‌اش در انجام هر چه بهتر شدن پایان نامه، سپاسگذارم. از جناب آقای پرفسور انصافی، دکتر جواهریان و دکتر نوری که زحمت مطالعه و داوری پایان‌نامه را بر عهده گرفتند، صمیمانه سپاسگزارم و نیز از کلیه اساتیدی که در این دوره از محضرشان کسب فیض نمودم، کمال تشکر و امتنان را دارم. از دوست بسیار خوبم جناب آقای دکتر سبزعلیان به خاطر فراهم نمودن بستری مناسب جهت بررسی و ارزیابی خواص زیست تخریب‌پذیری ترکیبات و همچنین بالا بردن کیفیت پایان‌نامه، بی‌نهایت سپاسگذارم. از ریاست محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای پرفسور نجفی که در دوران مسئولیتش همواره محیطی همراه با آرامش برای ما به ارمغان آوردند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از جناب آقای دکتر عبدالملکی به خاطر داوری داخلی پایان‌نامه در طی جلسات جامع پژوهشی ۱و ۲ صمیمانه سپاسگذارم. از جناب آقای دکتر غائب ریاست محترم دانشکده شیمی به خاطر فراهم نمودن شرایط کار با دستگاه التراسونیک، بی نهایت کمال تشکر و قدردانی را

دارم. از کلیه مسئولین، کادر هیات علمی و کارکنان زحمت‌کش دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان مخصوصاً آقایان الماسی و فرقانی سپاسگذارم. در پایان از لطف و کمکهای بی دریغ دوستان ارجمندم در آزمایشگاه تحقیقاتی پلیمر ازجمله: آقایان سید جمالی، دیناری، حاتمی، نظری، براتی، شاهنگی و نیز خانمها زراعت‌کیش، رفیعی، هاشمی، خانی، میرکریمی و سپهری، اسدی و سلطانیان صمیمانه سپاسگزارم. از خانم افسانه اقبال‌سعید به پاس زحمتهایشان صمیمانه سپاسگذارم. همچنین از دوستان بسیار خوبم در تمامی ورودیها مخصوصاً آقایان امیری، کریمی و علافچیان به پاس دوستی و محبتهای همیشگیشان کمال تشکر وامتنان را دارم. از دوست بسیار خوبم جناب آقای مهندس طاهری به خاطر انگیزه و راهنمایهای ارزنده‌اش جهت ادامه تحصیل در مقطع دکتری کمال تشکر و قدردانی را دارم. از آقایان اسماعیلی، اسکندری، استاد کورش اسدپور و همچنین عموی بزرگوارم، آقایان مهندس حیدر تیرگیر و حشمت تیرگیر به خاطر تمام دلگرمیشان و همچنین راهنمایی بی‌دریغشان در طول مراحل زندگی و تحصیلاتم بی نهایت سپاسگذارم.

در خاتمه خالصانه‌ترین سپاس و قدردانی را تقدیم همسر فداکار و مهربانم، پدر بزرگوارم، برادران و خواهران عزیزم که لحظه ای مرا در سختیها و تنگناهای زندگی تنها نگذاشتند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

تقدیم احترام

فرهنگ تیرگیر

۱۳۸۹

تقدیم به

پدر عزیز و روح پاک مادرم

همسر مهربانم

به پاس همه دلسوزیها و فداکاریهایش

خواهر و برادران خوبم به خاطر دوستی و دلگرمیشان

عنوان صفحه

فهرست مطالب ..... نه

چکیده ۱

فصل اول: مقدمه ۲

۱-۱- پلیمرها ۲

۱-۲- پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر ٤

۱-۲-۱- فاکتورهای مؤثر بر زیست تخریب‌پذیری ٦

۱-۲-۲- مراحل زیست تخریب‌پذیری ۷

۱-۲-۳- میکروارگانیسم‌های موثر در زیست تخریب‌پذیری ۷

۱-۲-۳-الف- آنزیم‌ها ۸

۱-۲-٤- انواع روشها و استانداردها برای زیست تخریب‌پذیری پلیمرها ۱۱

۱-۲-٤-الف- آزمایش استرام اصلاح‌شده ۱۱

۱-۲-٤-ب- آزمایش در بطریهای بسته ۱۱

۱-۲-٤-پ- آزمایش در محیط شیشه‌ای پتری ۱۱

۱-۲-٤- ت- روش اتاقک محیطی ۱۲

۱-۲-٤-ث- روش آزمون خاک ۱۲

۱-۲-۵- آنالیز و شناسایی محصولات تخریب‌شده ۱۳

۱-۳- پلی‌یورتانها ۱٤

۱-٤- پلی‌یورتانهای زیست تخریب‌پذیر و فعال بیولوژیکی ۱۵

۱-۵- دی‌ال‌های آروماتیک ۱۷

۱-۵-۱- بیس‌فنل A ۱۷

۱-۵-۲- کاربرد بیس‌فنل A ۱۸

۱-۵-۲-الف- پلی کربناتها ۱۸

۱-۵-۲-ب- رزین‌های اپوکسی ۱۹

۱-۵-۳- سمیت بیس‌فنل A ۲۰

۱-٦- آمینواسید تیروسین ۲۱

۱-٦-۱- انواع دی‌ال‌های مشتق شده از تیروسین..... ۲۲
۱-٦-۱- الف- دی‌ال‌های آروماتیک غیرسمی دی‌پپتیدی خطی مشتق‌شده از تیروسین..... ۲۳
۱-٦-۱- ب- دی‌ال آروماتیک غیرسمی دی‌پپتیدی حلقه‌ای مشتق‌شده از تیروسین ۲۵
۱-٦-۲- پلیمرهای سنتز شده از دی‌ال های آروماتیک مشتق شده از تیروسین ۲٦
۱-٦-۲-الف- پلی کربناتها مشتق‌شده از تیروسین ۲٦
۱-٦-۲-ب- پلی‌آریلاتهای سنتزشده از تیروسین ۲۸
۱-٦-۲-پ- پلی(دی‌تی‌آر– پلی‌اتیلن گلایکول- کربنات..... ۲۸
۱-٦-۲-ت- پلی‌فسفات و پلی‌فسفونات‌های مشتق‌شده از تیروسین ۲۹
۱-۷- پلی‌آمینواسیدها ۲۹
۱-۷-۱- انواع پلیمرهای ساخته‌شده از آمینواسیدها..... ۳۰
۱-۷-۱-الف- پلیمرهای سنتزشده با حضور آمینواسیدها در زنجیره جانبی..... ۳۰
۱-۷-۱-ب- کوپلیمرهای از مونومرهای آمینواسید با مونومرهای غیرآمینواسید..... ۳۰
۱-۷-۱-پ- کوپلیمرهای از قطعات مختلف آمینواسیدها..... ۳۰
۱-۷-۱-ت- شبه پلی‌آمینواسیدها ۳۰
۱-۸- ایزوسیانات‌ها ۳۰
۱-۸-۱- دی‌ایزوسیانات‌ها ۳۱
۱-۸-۱-الف- مهم‌ترین واکنش‌های ایزوسیانات‌ها ۳۳
۱-۹- مایعات یونی..... ۳٤
۱-۹-۱- مقدمه‌ای بر مایعات یونی..... ۳٤
۱-۹-۲- مزایای استفاده از مایعات یونی..... ۳٦
۱-۱۰- تابش ریزموج..... ۳٦
۱-۱۰-۱- پلیمرشدن به کمک تابش ریزموج..... ۳۷
۱-۱۰-۲- واکنش‌های پلیمرشدن تحت تابش ریزموج و در حضور مایعات یونی..... ۳۸
۱-۱۱- پایداری حرارتی در پلیمرها..... ۳۹
۱-۱۱-۱- آنالیز حرارتی پلیمرها..... ۳۹
۱-۱۲- تجزیه گرمایی پلی‌یورتانها..... ٤۰
۱-۱۲-۱- شیوه‌های متفاوت گزارش‌شده در مورد افزایش مقاومت گرمایی پلی‌یورتانها..... ٤۱

۱-۱۲-۱- الف- اصلاح ساختاری پلی‌یورتانهای بوسیله حلقه‌های هتروسیکل..... ٤١
۱-۱۲-۱-ب- پلی‌یورتان‌ایمید..... ٤٤
۱-۱۳- نانوکامپوزیتها..... ٤٧
۱-۱۳-۱- مقدمه (نانوتکنولوژی)..... ٤٧
۱-۱۳-۲- نانوکامپوزیت‌های پلیمری..... ٤٨
۱-١٤- نمونه‌های از دستگاهای مورد نیاز در فن‌آوری نانو..... ٤٩
۱-۱۵- راههای ورود نانوذرات به درون زنجیره پلیمری..... ٤٩
۱-۱۵-۱- مقدمه..... ٤٩
۱-۱۵-۲- روش تشکیل شبکه‌های همزمانی..... ٤٩
۱-۱۵-۲-الف- فرایند سل- ژل در حضور زنجیرهای پلیمری از پیش ساخته‌شده..... ٥١
۱-۱۵-۲-ب- پلیمرشدن همزمانی شبکه‌ای به روش سل- ژل..... ٥٢
۱-۱۵-۲-پ- تشکیل همزمانی شبکه‌های درهم‌نفوذکرده..... ٥٢
۱-۱۵-۲-ت- مونومر حاوی دو پیش‌ماده شبکه‌ای..... ٥٣
۱-۱۵-۳- ورود نانو ذرات از طریق اصلاح شیمیایی (کپسوله‌کردن) به بافت پلیمر..... ٥٤
۱-۱۵-۳-الف- اصلاح سطح نانو ذرات با گروه‌های قابل‌پلیمرشدن..... ٥٤
۱-۱۵-۳-ب- اصلاح سطح نانو ذرات به وسیله گروههای آغازگر واکنش پلیمرشدن رادیکالی..... ٥٥
۱-۱۵-۳-پ- رشد همزمانی از نانو ذرات معدنی در بافت پلیمر..... ٥٦
۱-۱۵-۳-ت- کپسوله کردن نانو ذرات و در نهایت پراکنندگی در بافت پلیمر..... ٥٦
۱-١٦- امواج فراصوت (التراسونیک)..... ٥٧
۱-۱۷- تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2)..... ٥٨
۱-۱۸- حوزه علم نانو در شیمی محیط‌زیست..... ٥٩
۱-۱۸-۱- رنگینه‌های آزو در محیط زیست و نقش فوتو کاتالیست‌های نیمه‌هادی..... ٥٩
۱-۱۸-۲- کاربردهای فتوکاتالیستی تیتانیم دی‌اکسید..... ٦٠
۱-۱۹- اهداف..... ٦٠
فصل دوم: بخش تجربی..... ٦٢
۲-۱- دستگاه‌های شناسایی..... ٦٢
۲-۲- تهیه و آماده‌سازی مواد شیمیایی اولیه..... ٦٦

۲-۲-۱- مواد شیمیایی ٦٦
۲-۲-۲- خالص‌سازی مواد و حلالها ٦٩
۲-۳- سنتز و شناسایی دی‌ال N,N – (پیروملیتویل)- بیس دی‌متیل‌استرتیروسین (۵)..... ۷۰
۲-۳-۱- سنتز ترکیب تیروسین متیل‌استر هیدروکلراید (۲)..... ۷۰
۲-۳-۱- الف- مشخصات طیفی ترکیب ۲..... ۷۰
۲-۳-۲- سنتز ترکیب متیل‌استرتیروسین (۳)..... ۷۱
۲-۳-۲-الف- مشخصات طیفی ترکیب ۳..... ۷۱
۲-۳-۳- سنتز ترکیب N,N – (پیروملیتویل)– بیس دی‌متیل‌استرتیروسین (۵)..... ۷۱
۲-۳-۳- الف- مشخصات طیفی دی‌ال آروماتیک (۵) ۷۲
۲-۴- بررسی خواص بیولوژیکی و زیست تخریب‌پذیری دی‌ال آروماتیک مشتق‌شده از تیروسین (۵) در مقایسه با دی‌ال تجاری بیس‌فنل A..... ۷۲
۲-۴-۱- روش ارزیابی سمیت در محیط کشت باکتری..... ۷۳
۲-۴-۲- روش ارزیابی سمیت در محیط کشت قارچ..... ۷۳
۲-۴-۳- ارزیابی زیست تخریب پذیری در خاک..... ۷۴
۲-۵- تهیه پلی‌یورتان‌ایمید (PUI) های فعال نوری بر پایه دی‌ال سنتزی ۵ با استفاده از روش ایزوسیانات..... ۷۴
۲-۵-۱- روش گرمادهی تدریجی..... ۷۴
۲-۵-۱- الف- تهیه PUI های (PUIvaI–PUIvdI) بر پایه دی‌ال ۵ با استفاده از دی‌ایزوسیانات‌های آروماتیک و آلیفاتیک ٦a–٦d به روش پلیمرشدن تراکمی مستقیم در حضور حلال N- متیل۲-- پیرولیدون (NMP) (روش I)..... ۷۴
۲-۵-۱-ب- تهیه PUI های (PUIvaII–PUIvdII) از طریق پلیمرشدن تراکمی محلول در محیط مایع یونی ترابوتیل‌آمونیوم‌برماید(TBAB) (روش II) ۷۵
۲-۵-۲- روش تابش ریزموج ۷۵
۲-۵-۲-الف- تهیه PUI های (PUIvaIII–PUIvdIII) تحت تابش ریزموج در حضور حلال N- متیل۲-- پیرولیدون (NMP) (روش III)..... ۷۵
۲-۵-۲-ب- تهیه PUI های (PUIvaIV–PUIvdIV) تحت تابش ریزموج در محیط مایع یونی ترابوتیل‌آمونیوم برماید(TBAB) (روش IV)..... ۷۶
۲-۵-۳- مشخصات طیفی PUIها ۷۶
۲-۶- بررسی خواص بیولوژیکی و زیست تخریب پذیری پلی‌یورتان‌ایمیدهای حاصل از دی‌ال آروماتیک سنتزی مشتق شده از تیروسین و دی‌ایزوسیاناتهای TDI، MDI، HDI ۷۷

۲-٦-۱- ارزیابی سمیت در محیط کشت قارچ ۷۷
۲-٦-۲- ارزیابی زیست تخریب‌پذیری در خاک ۷۷
۲-۷- سنتز و شناسایی شبه پلی‌آمینواسید(PAA) های فعال نوری جدید با استفاده از دی‌ال آروماتیک کایرال (۵) و دی اسیدهای فعال نوری مشتق‌شده از آمینواسیدهای مختلف، L - فنیل آلانین ('۸a)، L- لوسین ('۸b) ،L- متیونین ('۸c)، L-آلانین ('۸d) وL - والین('۸e)..... ۷۷
۲-۷-۱- تهیه مونومرهای دی‌اسید فعال نوری ('۹e-'۹a) مشتق شده از آمینواسیدهای L - فنیل‌آلانین ('۸a)، L- لوسین ('۸b) ،L- متیونین ('۸c)،L - آلانین ('۸d) وL - والین('۸e)..... ۷۷
۲-۷-۱-الف- مشخصات طیفی دی‌اسیدهای فعال نوری مشتق‌شده ازآمینواسیدهای مختلف..... ۷۸
۲-۷-۲- تهیه شبه PAAs های (PAA۱۰a'-PAA۱۰d') بر پایه دی‌ال آروماتیک مشتق‌شده از تیروسین (۵) با استفاده از دی‌اسیدهای فعال نوری ('۹e-'۹a) به روش پلیمرشدن تراکمی مستقیم تحت شرایط ویلزمایر..... ۷۹
۲-۸- تهیه شبه PAAs های بر پایه دی‌ال آروماتیک (۵) با استفاده از دی‌اسیدکلرید های فعال نوری مشتق‌شده از آمینواسیدهای مختلف، L- فنیل آلانین ('۸a)، L- لوسین ('۸b) ،L- متیونین ('۸c) ،L- آلانین ('۸d) وL- والین('۸e) تحت تابش ریزموج در حضور حلال ارتوکروزول..... ۷۹
۲-۸-۱- تهیه مونومرهای دی‌اسید فعال نوری مشتق‌شده از آمینواسیدهای مختلف..... ۷۹
۲-۸-۲- تهیه مونومرهای دی‌اسیدکلراید ('۱۱e-'۱۱a) فعال نوری مشتق‌شده از آمینواسیدهای مختلف..... ۷۹
۲-۸-۲-الف- مشخصات طیفی دی‌اسیدکلریدهای فعال نوری ('۱۱e-'۱۱a)..... ۸۰
۲-۸-۳- تهیه شبه PAAs های فعال نوری با استفاده از دی‌اسیدکلریدهای فعال نوری ('۱۱e-'۱۱a) و دی‌ال آروماتیک مشتق‌شده از تیروسین ۵ تحت تابش ریزموج در حضور ارتوکروزول..... ۸۰
۲-۸-۳-الف- مشخصات طیفی پلی شبه‌آمینواسیدهای سنتزی (PAA۱۲a'-PAA۱۲d')..... ۸۰
۲-۹- بررسی خواص بیولوژیکی و زیست تخریب‌پذیری دی‌اسیدهای مشتق‌شده از آمینواسیدهای مختلف و شبه پلی‌آمینواسیدهای سنتزشده از آنها..... ۸۱
۲-۹-۱- ارزیابی سمیت دی‌اسیدهای مشتق‌شده از آمینواسیدهای مختلف در محیط کشت قارچ ۸۱
۲-۹-۲- ارزیابی سمیت پلی‌آمینواسید (PAAs) در محیط کشت باکتری..... ۸۱
۲-۹-۳- ارزیابی سمیت پلی آمینو اسید (PAAs) در محیط کشت قارچ..... ۸۱
۲-۹-٤- ارزیابی زیست تخریب پذیری پلی‌آمینواسید (PAAs) در خاک..... ۸۲
۲-۱۰- سنتز و شناسایی پلی‌استرهای فعال نوری جدید مشتق‌شده از (۲S)-۵-[۴-(۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو]ایزوفتالیک اسید (۲۰) حاوی زنجیر جانبی کایرال و دی الهای مختلف ("۱۹h-"۱۹a)..... ۸۲
۲-۱۰-۱- تهیه مونومر (۲S)-۵-[۴-(۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو]ایزوفتالیک اسید (۲۰)..... ۸۲
۲-۱۰-۱-الف- تهیه (۲S) -۲- فتالیمیدیل پروپانوئیک اسید (۱٤)..... ۸۲
۲-۱۰-۱-ب- تهیه (۲S)- ۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل کلراید (۱۵)..... ۸۲

۲-۱۰-۱-پ- تهیه (2S)-۴-(۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل آمینو)بنزوئیک اسید (۱۷)..... ۸۳
۲-۱۰-۱-ت- تهیه (2S)-۴-(۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل آمینو)بنزوئیل کلراید (۱۸)..... ۸۳
۲-۱۰-۱-ث- تهیه (2S)-۵-[۴-(۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل آمینو)بنزوئیل آمینو]ایزو فتالیک اسید (۲۰)..... ۸٤
۲-۱۰-۲- سنتز پلی‌استرهای مختلف با دی ال‌های آروماتیک به روش ویلز- مایر..... ۸٤
۲-۱۰-۳- مشخصات طیفی پلی‌استرهای سنتزی ("PE۲۲a"- PE۲۲h")..... ۸۵
۲-۱۱- تهیه و شناسایی نانو بیوکامپوزیتهای پلی‌یورتان‌ایمید و تیتانیوم دی‌اکسید (PUI/TiO_2) تحت شرایط امواج فرا صوت..... ۸۷
۲-۱۱-۱- تهیه پلی پورتان ایمید (PUIvb)..... ۸۷
۲-۱۱-۲- تهیه نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید اصلاح‌شده با γ- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (کپسوله کردن) تحت شرایط امواج فراصوت..... ۸۷
۲-۱۱-۳- تهیه نانو بیوکامپوزیتهای پلی‌یورتان‌ایمید و تیتانیوم دی‌اکسید (PUI/TiO_2) تحت تابش دهی فرا صوت ۸۷
۲-۱۱-٤- تهیه فیلم‌های نازک از بیو نانوکامپوزیت‌های پلی‌ایمیدیورتان و تیتانیوم دی‌اکسید ، بروی ورقه میکا به منظور بررسی موروفولوژی سطح توسط دستگاه AFM..... ۸۸
۲-۱۲- بررسی فعالیت فتوکاتالیتیکی فیلم‌های نانوکامپوزیت پلی‌ایمیدیورتان و تیتانیوم دی‌اکسید..... ۸۸
۲-۱۲-۱- تهیه فیلم‌های چند لایه‌ای نازک از نانوکامپوزیت پلی‌ایمیدیورتان و تیتانیوم دی‌اکسید (۲۵٪)، بروی شیشه های میکروسکوپی به منظور بررسی خواص فتوکاتالیستی..... ۸۸
۲-۱۲-۲- تهیه محلول‌های از رنگینه متیل نارنجی..... ۸۸
۲-۱۲-۳- اندازه‌گیری‌های جذب نسبت به غلظت برای رنگینه متیل نارنجی..... ۸۸
۲-۱۲-٤-آزمایشات مربوط به بررسی اثر نور فرابنفش بر تجزیه رنگینه متیل نارنجی در حضور نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید تثبیت شده بر روی شیشه های میکروسکوپی..... ۸۹
۲-۱۳- تهیه الکترود سنسور غشایی از دی‌ال N,N'-(پیروملیتویل)- بیس‌دی‌متیل‌استرتیروسین (۵) برای اندازه‌گیری دارو فنازوپیریدین در نمونه‌های بیولوژیکی به روش پتانسومتری..... ۸۹
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری..... ۹۰

۳-۱- سنتز منومر N,N - (پیروملیتویل)- بیس‌دی‌متیل‌استر تیروسین (۵)..... ۹۰
۳-۱-۱- سنتز ترکیب متیل‌استر تیروسین‌هیدروکلراید (۲)..... ۹۰
۳-۱-۲- سنتز ترکیب متیل‌استر تیروسین (۳)..... ۹۲
۳-۱-۳- سنتز منومر N,N - (پیروملیتویل)- بیس‌دی‌متیل‌استر تیروسین (۵)..... ۹٤
۳-۲- بررسی خصوصیات دی‌ال سنتزی مشتق شده از تیروسین (۵) با دی‌ال آروماتیک تجاری بیس‌فنلA..... ۹۷
۳-۲-۱- بررسی و مقایسه حلالیت دی‌ال ۵ با بیس‌فنلA ۹۷
۳-۲-۲- بررسی و مقایسه خواص حرارتی دی‌ال سنتزی ۵ وبیس‌فنلA ۹۸
۳-۲-۳- بررسی خواص بیولوژیکی و زیست تخریب پذیری دی‌ال آروماتیک سنتزی ۵ و دی‌ال تجاری بیس‌فنلA ... ۹۸
۳-۲-۳-الف- روش ارزیابی سمیت در محیط کشت باکتری ۹۸
۳-۲-۳-ب- روش ارزیابی سمیت در محیط کشت قارچ..... ۹۹
۳-۲-۳-پ- ارزیابی زیست تخریب پذیری در خاک..... ۱۰۱
۳-۳- تهیه پلی‌یورتان‌ایمید (PUI)های فعال نوری بر پایه دی‌ال سنتزی ۵ با استفاده از روش ایزوسیانات ۱۰۳
۳-۳-۱-تهیه PUI های (PUIvaI-PUIvdI) بر پایه دی‌ال ۵ با استفاده از دی‌ایزوسیانات‌های آروماتیک و آلیفاتیک ٦a-٦d به روش پلیمرشدن تراکمی مستقیم در حضور حلال N- متیل۲-- پیرولیدون (NMP) (روش I)..... ۱۰۳
۳-۳-۲- تهیه PUI های (PUIvaII-PUIvdII) از طریق پلیمرشدن تراکمی محلول در محیط مایع یونی ترابوتیل‌آمونیوم برماید(TBAB) (روش II)..... ۱۰۵
۳-۳-۳- تهیه PUIهای (PUIvaIII-PUIvdIII) تحت تابش ریز موج در حضور حلال NMP (روشIII)..... ۱۰۷
۳-۳-٤- تهیه PUIهای (PUIvaIV-PUIvdIV) تحت تابش ریز موج در محیط مایع یونی TBAB (روش VI)..... ۱۰۸
۳-۳-۵-بررسی حلالیت PUIها..... ۱۰۹
۳-۳-٦- شناسایی PUIها..... ۱۰۹
۳-۳-۷- بررسی خواص حرارتی PUI ها..... ۱۱٤
۳-۳-۸- بررسی خواص بیولوژیکی و زیست تخریب‌پذیری پلی (PUI)های سنتزشده از دی‌ال غیر سمی ۵ با ایزوسیاناتهای مختلف ۱۱٦
۳-۳-۸- الف- ارزیابی بیولوژی در محیط کشت قارچ ۱۱٦
۳-۳-۸-ب- ارزیابی زیست تخریب پذیری در خاک..... ۱۱۷
۳-٤- سنتز و شناسایی شبه پلی آمینو اسید(PAA) های فعال نوری جدید با استفاده از دی‌ال آروماتیک کایرال (۵) و دی اسیدهای فعال نوری مشتق شده از آمینواسید های مختلف، L - فنیل آلانین ('۸a)، L- لوسین ('۸b) ،L- متیونین ('۸c)،L -آلانین ('۸d) وL - والین('۸e')..... ۱۱۸

۳-٤-۱- تهیه مونومر ۵ ..... ۱۱۸
۳-٤-۲-تهیه مونومرهای دی‌اسید فعال نوری ('۹e-'۹a) مشتق شده از آمینواسیدهای L -فنیل‌آلانین ('۸a)، L- لوسین ('۸b) ،L- متیونین ('۸c)،L -آلانین ('۸d) وL - والین('۸e)..... ۱۱۸
۳-٤-۳- تهیه شبه PAAs های ('PAA۱۰a-PAA۱۰d) بر پایه دی‌ال آروماتیک مشتق‌شده از تیروسین (۵) با استفاده از دی‌اسیدهای فعال نوری ('۹e-'۹a) به روش پلیمرشدن تراکمی مستقیم تحت شرایط ویلز مایر..... ۱۲۱
۳-٤-٤- تهیه شبه PAAs های فعال نوری با استفاده از دی‌اسیدکلریدهای فعال نوری('۱۱e-'۱۱a) و دی‌ال آروماتیک مشتق شده از تیروسین ۵ تحت تابش ریزموج در حضور ارتوکروزول..... ۱۲۵
۳-٤-٤- الف- تهیه مونومرهای دی‌اسیدفعال نوری مشتق شده از آمینواسیدهای مختلف..... ۱۲۵
۳-٤-٤-ب- تهیه مونومرهای دی‌اسیدکلراید ('۱۱e-'۱۱a) فعال نوری مشتق شده از آمینواسیدهای مختلف..... ۱۲۵
۳-٤-٤-ت- تهیه شبه PAAs های فعال نوری با استفاده از دی‌اسیدکلرید های فعال نوری ('۱۱e-'۱۱a) و دی‌ال آروماتیک مشتق شده از تیروسین ۵ تحت تابش ریز موج در حضور ارتوکروزول..... ۱۲۶
۳-٤-٤-ث- شناسایی ساختار شبه پلی‌آمینواسیدها s(PAA) ۱۲۸
۳-٤-۵- بررسی خواص حرارتی PAAs ها..... ۱۳۳
۳-٤-۵-الف- مقایسه خواص حرارتی PAAs های سنتزشده از دی‌ال آروماتیک مشتق‌شده از آمینواسید تیروسین(۵) با PAAsهای ساخته شده از دی‌ال‌های آروماتیک تجاری موجود با ساختار مونومر دی‌اسیدکلراید یکسان گزارش‌شده در کارهای قبلی..... ۱۳۵
۳-٤-٦- بررسی خواص انحلالی PAAsها..... ۱۳۶
۳-٤-۷- بررسی خواص بیولوژیکی و زیست تخریب پذیری دی‌اسیدهای مشتق شده از آمینواسیدهای مختلف و شبه پلی‌آمینواسیدهای سنتزشده از آنها..... ۱۳۷
۳-٤-۷- الف- بررسی خواص بیولوژیکی دی‌اسیدهای فعال نوری مشتق‌شده از آمینواسیدهای مختلف در محیط کشت قارچ..... ۱۳۷
۳-٤-۷-ب- بررسی خواص بیولوژیکی پلی‌آمینواسید PAA۹a در محیط کشت باکتری..... ۱۳۹
۳-٤-۷- پ- بررسی خواص بیولوژیکی پلی‌آمینواسید PAA۹a در محیط کشت قارچ..... ۱۳۹
۳-۵- سنتز و شناسایی پلی‌استرهای فعال نوری جدید مشتق‌شده از (۲S)-۵-[۴-(۲-فتالیمیدیل پروپانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو]ایزوفتالیک اسید (۲۰) حاوی زنجیر جانبی کایرال و دی‌ال‌های مختلف ("۱۹h-"۱۹a)..... ۱۴۱
۳-۵-۱- تهیه مونومر (۲S)-۵-[۴-(۲- فتالیمیدیل پروپانوئیل آمینو) بنزوئیل آمینو]ایزوفتالیک اسید (۲۰)..... ۱۴۱
۳-۵-۲- واکنش پلیمرشدن دی‌اسید (۲۰) به کمک دی‌ال‌های آروماتیک ("۲۱h-"۲۱a) در سیستم ویلز- مایر (TSCl/DMF/Py)..... ۱۴۲
۳-۵-۲-الف- مشخصات طیفی پلی‌استرهای سنتزی ("PE۲۲h - PE۲۲a)..... ۱۴۵
۳-۵-۳- خواص انحلالی s(PE)..... ۱۴۸
۳-۵-٤- ویژگیهای گرمایی s(PE)..... ۱۴۸

۳-٦- تهیه و شناسایی بیو نانوکامپوزیتهای پلی‌یورتان‌ایمید/ تیتانیوم دی‌اکسید (PUI/TiO_2) تحت شرایط امواج فراصوت (التراسونیک)..... ۱۵۰
۳-٦-۱- تهیه پلی یورتان‌ایمید (PUIvb)..... ۱۵۰
۳-٦-۲- تهیه نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید اصلاح‌شده با γ-آمینو پروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان (کپسوله کردن) تحت شرایط امواج فراصوت..... ۱۵۰
۳-٦-۳- تهیه بیو نانوکامپوزیتهای پلی‌یورتان‌ایمید/ تیتانیوم دی‌اکسید (PUI/TiO_2) تحت تابش دهی فراصوت با شدت بالا..... ۱۵۱
۳-٦-٤- شناسایی بیو نانوکامپوزیتهای پلی‌یورتان ایمید/ تیتانیوم دی‌اکسید (PUI/TiO_2)..... ۱۵۱
۳-٦-٤-الف- تفسیر طیف FTIR از نانو ذرات اصلاح شده و بیو نانوکامپوزیت ها..... ۱۵۱
۳-٦-٤-ب- بررسی طیف‌سنجی پراش پرتو- ایکس..... ۱۵٤
۳-٦-٤-پ- بررسی مشاهدات SEM، TEM از نانوکامپوزیت‌ها با درصدهای مختلف..... ۱۵۵
۳-٦-٤-ت-بررسی نتایج حاصل از میکروسکوپ روبشی نیروی اتمی (AFM)..... ۱۵۷
۳-٦-٤-ث- بررسی طیف مرئی-فرابنفش(UV-Vis) از نانوکامپوزیت‌ها..... ۱۵۸
۳-٦-٤-ج- بررسی خواص حرارتی بیو نانوکامپوزیتها..... ۱۵۹
۳-٦-٤-چ- بررسی نتایج آنالیزها و پیشنهاد مکانیسم تهیه بیو نانوکامپوزیتها تحت شرایط امواج فراصوت با شدت بالا ۱٦۱
۳-۷- بررسی خواص فتوکاتالیستی فیلم‌های چند لایه‌ای نازک از بیو نانوکامپوزیت (۲۵٪) PUI/TiO_2 بروی شیشه‌های میکروسکوپی..... ۱٦۲
۳-۷-۱- تهیه فیلم‌های چند لایه‌ای نازک از بیو نانوکامپوزیت پلی یورتان‌ایمید/ تیتانیوم دی‌اکسید (۲۵٪)، بروی شیشه های میکروسکوپی به منظور بررسی خواص فتوکاتالیستی..... ۱٦۲
۳-۷-۲-طیف جذبی رنگینه متیل‌نارنجی..... ۱٦۲
۳-۷-۳- رسم منحنی استاندارد جذب رنگینه متیل نارنجی..... ۱٦۳
۳-۷-٤- بررسی اثر نور فرابنفش بر تجزیه رنگینه متیل‌نارنجی در حضور فیلم‌های لایه نازک از بیو نانوکامپوزیت‌های تیتانیوم دی‌اکسید /پلی‌یورتان‌ایمید..... ۱٦٤
۳-۸- تهیه الکترود سنسور غشایی از دی‌ال *N*،*N*– (پیروملیتویل)- بیس‌دی‌متیل‌استرتیروسین (۵) برای اندازه‌گیری داروی فنازوپیریدین در نمونه‌های بیولوژیکی به روش پتانسومتری..... ۱٦۵
۳-۹-نتیجه‌گیری و جمع‌بندی کلی..... ۱٦٦

۱۰-۳-پیشنهادات و آینده‌نگری..... ۱۶۷
فهرست علائم اختصاری به کار رفته در متن پایان‌نامه..... ۱۶۸
مراجع..... ۱۷۱

چکیده

در طی این پروژه تحقیقاتی مشتقی از آمینواسید تیروسین به نام *N،N*- (پیروملیتویل)- بیس دی‌متیل‌استر تیروسین در طی سه مرحله ساخته شد. اجتماع سه خصوصیت ویژه شامل: پایداری حرارتی، حلالیت بالا و خواص غیرسمی، بیولوژیکی و زیست تخریب پذیری به سبب حضور آمینواسید تیروسین در اسکلت اصلی سبب می‌شود که این دی‌ال جایگزین بسیار مناسبی برای بیس‌فنل‌های تجاری سمی در ساخت انواع پلیمرهای بیولوژیکی و زیست تخریب‌پذیر باشد. از واکنش این دی‌ال آروماتیک فعال نوری و فعال بیولوژیکی مشتق شده از تیروسین با دی‌ایزوسیاناتها و دی‌اسیدهای کایرال مشتق شده از آمینواسیدهای مختلف، پلی‌یورتان ایمیدها و شبه پلی‌آمینواسیدهای با مقاومت حرارتی بالا با خواص زیست تخریب‌پذیری تهیه شدند. ساختار این ترکیب‌ها با استفاده از تکنیکهای FT-IR، ^{1}H-NMR، UV-Vis، چرخش نوری، آنالیز عنصری و آنالیزهای حرارتی TGA و DSC بررسی شدند. تمام خواص بیولوژیکی و زیست تخریب پذیری مونومر و پلیمرهای مشتق شده از آن توسط ارزیابی بیولوژیکی در محیط کشت قارچ، باکتری و خاک انجام شد. درپایان بیو نانوکامپوزیت‌های تیتانیوم دی‌اکسید و پلی‌یورتان‌ایمید مشتق شده از تیروسین به روش کپسوله کردن نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسیدبا معرف‌های فعال سطحی و پراکندگی در بافت پلیمر به منظور بهبود خواصی همچون مقاومت حرارتی بالا، خاصیت جذب UV-Vis و خواص فتوکاتالیزوری از پلیمرها تحت شرایط تابش‌دهی امواج فراصوت با شدت بالا کمک گرفته شد. بیو نانوکامپوزیتهای پلی‌یورتان‌ایمید و تیتانیوم دی‌اکسید توسط تکنیکهای SEM، TEM، XRD و AFM شناسایی شده و در نهایت این نانوکامپوزیت‌ها به عنوان بستری مناسب از تیتانیوم دی‌اکسید جهت تخریب‌آلایندهای رنگ دی‌آزو (متیل نارنجی) تحت تابش امواج ماورای بنفش مورد استفاده قرار گرفتند.

کلمات کلیدی:

دی‌ال آروماتیک غیرسمی، آمینو اسید تیروسین، پلیمرهای فعال‌بیولوژیکی و فعال نوری، بیو نانوکامپوزیت، تیتانیوم دی‌اکسید

فصل اول
مقدمه

۱-۱- پلیمرها

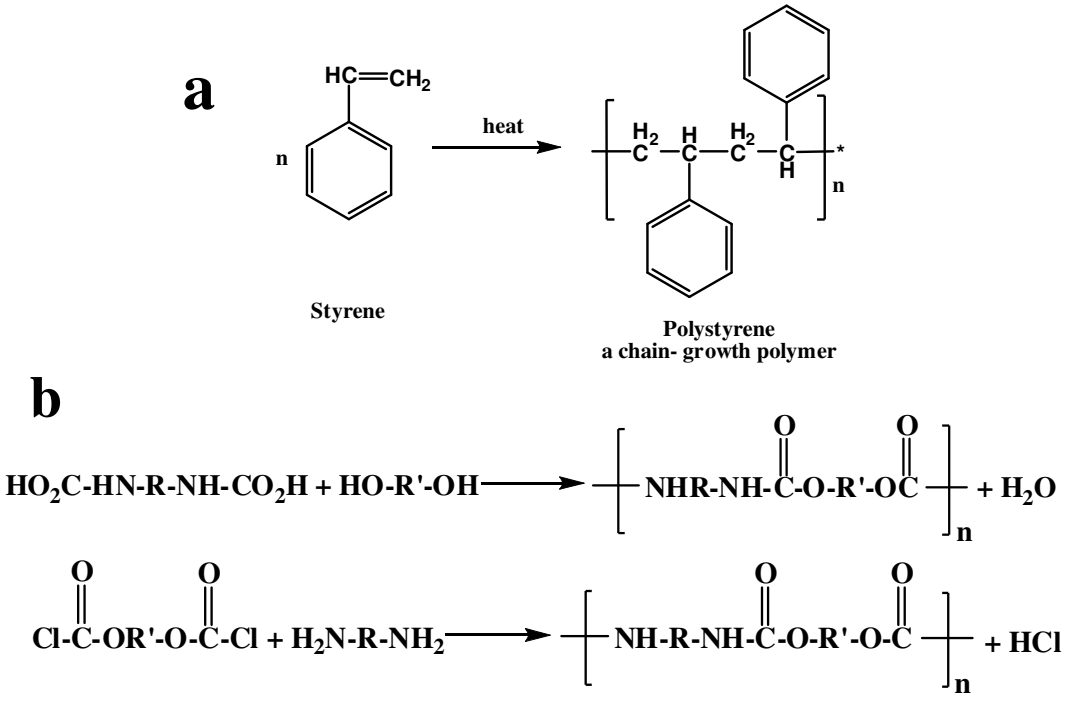
پلیمر یک مولکول بزرگ (ماکرومولکول) است که از اتصال یک سری واحدهای تکرارشونده که خود مولکولهای کوچکی به نام مونومر هستند، به وجود آمده است. فرآیند اتصال مونومرها به یکدیگر، پلیمرشدن نام دارد. بر خلاف مولکولهای کوچک آلی که بیشتر به علت ویژگیهای شیمیایی خود مورد توجه هستند، پلیمرها در اغلب موارد به علت داشتن ویژگیهای فیزیکی خود اهمیت داشته که موجب استفادهٔ آنها درجنبه‌های مختلف زندگی شده است.

طبقه‌بندی پلیمرها بر چند اساس صورت می‌گیرد. یک نوع از طبقه‌بندی، بر اساس منشأ پلیمر می‌باشد. بر این اساس، پلیمر یا طبیعی است مثل عسل، موم، پشم، لاستیک طبیعی و یا سنتزی است مانند نایلون[۱] و یا طبیعی تغییر شکل یافته است مانند سلولز نیترات ، سلولز استات و غیره. نوع دیگر طبقه‌بندی، براساس شکل پلیمر است، یعنی مونومرها در فرآیندی بنام پلیمرشدن با یکدیگر واکنش داده و پلیمرهایی با اشکال گوناگون تولید می‌کنند. بر اساس این اشکال می‌توان پلیمرها را به صورت خطی[۲]، شاخه‌دار[۳]، نردبانی[۴]، ستاره‌ای[۵]، شانه‌ای[۶] و سه‌بعدی (شبکه‌ای)

---

۱. Nylon
۲. Linear
۳. Branched
۴. Ladder
۵. Star
۶. Comb

تقسیم‌بندی کرد. پلیمرها، براساس نوع مونومرهای شرکت‌کننده در واکنش نیز به دو دسته تقسیم می‌شوند: هوموپلیمر[۱] و کوپلیمر[۲]. هوموپلیمرها، پلیمرهایی هستند که مونومرهای تشکیل دهنده‌ی آنها از یک نوعند. کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از بیش از یک نوع مونومر ساخته شده‌اند. در نوع دیگر طبقه‌بندی، پلیمرها براساس نوع واکنش پلیمرشدن تقسیم‌بندی می‌شوند. واکنش‌های پلیمری اولین بار در سال ۱۹۲۹ توسط کاروترز[۳] به دو دسته پلیمرشدن افزایشی[۴] و پلیمرشدن تراکمی[۵] تقسیم‌بندی شدند [۳-۱]. مبنای این تقسیم‌بندی اساساً ترکیب و ساختار پلیمر بود. سپس در سال ۱۹۵۰ این تقسیم‌بندی بر اساس مکانیسم واکنش پلیمرشدن توسط مارک[۶] اصلاح شده و به دو دسته پلیمرشدن زنجیره‌ای و مرحله‌ای تفکیک شد. پلیمرهای افزایشی (a)، حاصل واکنش‌هایی هستند که طی انجام آنها، هیچ جزئی از بدنه‌ی مولکول اولیه (مونومر) حذف نمی‌شود و واحد تکراری با ساختار مونومر یکی است، ولی در پلیمرهای تراکمی (b)، قسمتی از مولکول به صورت H_2O، HCl و .... حذف می‌شود و واحد تکراری با ساختار مونومر متفاوت می‌باشد (طرح ۱-۱).



طرح ۱-۱: نمونه‌هایی از واکنشهای پلیمرشدن زنجیره‌ای و پلیمرشدن مرحله‌ای [۲،۱]

۱. Homopolymer
۲. Copolymer
۳. Carothers
۴. Polyaddition.
۵. Polycondensation
۶. Mark

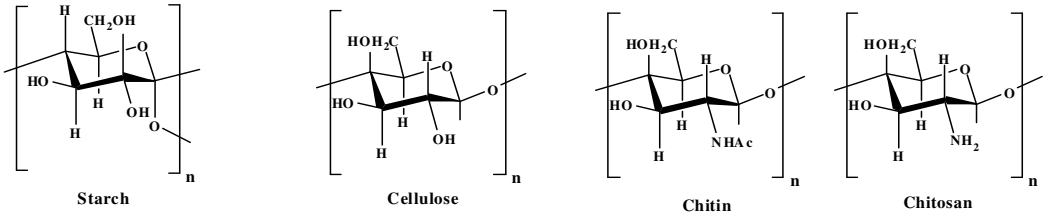
۱-۲- پلیمرهای زیست تخریب پذیر[۱]

امروزه تعریف تخریب‌پذیری کاملا″ شفاف نیست و بستگی به شرایط محیطی کاربرد پلیمرها به عنوان مثال در محیط بدن (پلیمرهای دارویی) و محیط طبیعی (پلیمرهای سنتزی) داشته، که ما در اینجا تخریب‌پذیری را در محیط طبیعی بیشتر توضیح خواهیم داد. بسیاری از تعاریف و فاکتورهای زیست تخریب‌پذیری بسته به نهاد استاندارد تعریف‌کننده که توسط آقای وان درزی[۲] دسته‌بندی شده، مورد پذیرش واقع شده است [٤]. امروزه پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر از جمله پلیمرهایی هستند که مورد توجه خاصی قرار گرفته‌اند [٦،٥]. تعداد زیادی از این پلیمرها اخیراً سنتز شده‌اند که بوسیله‌ی میکروارگانیسم‌ها و آنزیم‌ها تجزیه می‌شوند [٨،٧]. به طور کلی پلیمرهای زیست تخریب پذیر، به دو دسته تقسیم می‌شوند، طبیعی و سنتزی. نوع طبیعی، پلیمرهایی را شامل می‌شوند که معمولاً از واکنش‌های کاتالیز شده‌ی آنزیمی یا واکنش‌های رشد زنجیری مونومرهای فعال شده در داخل سلول‌ها، بوسیله‌ی فرآیندهای متابولیکی سنتز می‌شوند. از جمله این پلیمرها می‌توان پلی‌پپتیدها و پلی‌ساکاریدهایی مثل نشاسته، سلولز، کیتین و کیتوسان را نام برد که ساختار آنها در زیر نشان داده شده است (طرح ۱- ۲) [۱۰،۹]. بعضی از پلیمرها، دارای زنجیر قابل هیدرولیز شدن[۳] هستند و همین عامل آنها را برای زیست تخریب‌پذیری مساعد کرده است، که دراین میان به پلی (D- لاکتیک اسید) (PDLA) و پلی (بوتیلن سوکسینات) (PBS) که امروزه توجه تجاری ویژه‌ای را به خود معطوف ساخته‌اند، می‌توان اشاره کرد. PDLA به وسیله پلیمرشدن تراکمی لاکتیک‌اسید یا پلیمرشدن حلقه‌گشایی دیمر حلقوی لاکتید تولید می‌شود. این پلیمرها کاربردهای دارویی فوق العاده‌ای داشته و به عنوان یک پلیمر زیست تخریب پذیر برای تولید عصب در زمینه مهندسی بافت[٤] به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود [۱۱]. ساختار تعدادی از این پلیمرها در زیر نشان داده شده است (طرح ۱-۳). امروزه پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر سنتزی را می‌توان به سه گروه اصلی تقسیم‌بندی کرد:

۱) پلی‌استرها

۲) پلیمرهای حاوی گروه استری همراه با اتصالات هتروواتمی دیگر در زنجیره اصلی

۳) پلیمرهای حاوی هتروواتم‌هایی به جزء گروه استری در زنجیر اصلی



طرح ۱-۲: پلیمرهای زیست تخریب‌پذیر طبیعی (پلی ساکاریدها) [۹]

۱. Biodegradable Polymers
۲. Van der Zee
۳. Hydrolyzable Backbone
٤. Tissue Engineering