

۸۷۱۱۱۰۵۰

۸۷۱۱۷



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست های منگنز پورفیرین

ناهمگن تحت شرایط مختلف

استاداراهنما:

دکتر ولی‌اله میرخانی

دکتر شهرام تنگستانی نژاد

استادان مشاور:

دکتر مجید مقدم

دکتر ایرج محمدپور بلترک

پژوهشگر:

مهدی عراقی

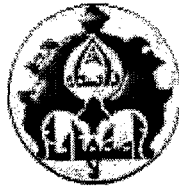
شهریور ۱۳۸۶

۱۰۸۰۶۰

امروز اطلاعات دراز علمی نژاد
شهریارک

۱۳۸۷ / ۹ / ۲۳

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری های 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 آقای مهدی عراقی
تحت عنوان

اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست های منگنز پورفیرین ناهمگن
تحت شرایط مختلف

در تاریخ ۱۳۸۶/۶/۲۰ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

- | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|-------|
| ۱- استاد راهنمای پایان نامه | دکتر ولی‌اله میرخانی | با مرتبه‌ی علمی دانشیار | امضاء |
| ۲- استاد راهنمای پایان نامه | دکتر شهرام تنگستانی نژاد | با مرتبه‌ی علمی دانشیار | امضاء |
| ۳- استاد مشاور پایان نامه | دکتر مجید مقدم | با مرتبه‌ی علمی دانشیار | امضاء |
| ۴- استاد مشاور پایان نامه | دکتر ایرج محمدپور بلترک | با مرتبه‌ی علمی استاد | امضاء |
| ۵- استاد داور داخل گروه | دکتر محمدحسین حبیبی | با مرتبه‌ی علمی استاد | امضاء |
| ۶- استاد داور خارج گروه | دکتر بهرام یداللهی | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |

امضای مدیر گروه

تقدیم به آنان که قداست عشق را
در گوهر زیبایی‌ها می‌بینند.

تقدیم به آنان که گوهر زیبایی را در
صدف علم می‌جویند.

تقدیم به آنان که صدف علم را در
دریای بیکران جاودانگی‌ها یافتند.

پروردگار مهربان را سپاس می‌گویم که در پناه الطاف خاصه اش توفیق آن را یافتم تا در راه خیر و برکت علم و دانش قدمی هر چند ناچیز بردارم.

دروود بیکران خود را نثار خانواده‌ام می‌کنم که مرا یاری کرده و هر چه دارم از وجود مقدسشان است. صمیمانه‌ترین سپاس و تشکر از خانواده عزیزم بویژه از **پدر و مادر** خوب و مهربانم که من همواره مدیون زحمات، راهنمایی‌ها و صبر و تحمل بی‌دریغشان هستم و با تشکر از **برادران و خواهر** عزیزم که با نهایت محبت و صمیمیت همواره حامی و پشتیبان من بوده‌اند.

باز و باز او را سپاس که آفرید و به تدبیر آفرید، او آفرید نعمتی بزرگ به نام معلم را و هر کس را به صلاح خویش از آن نعمت بهره داد.

از استاد مهربان، دلسوز و به تمام معنا بزرگ و توانای زندگی **جناب آقای دکتر ولی‌اله میرخانی** استاد راهنما، کمال تشکر و قدردانی را دارم. همانا که هزاران بار، یکتا هستی هستی‌بخش را شاکرم که مرا به لطف وجود این بزرگ، هستی داد.

سپاسگزار دیگر استاد راهنمای عزیزم **جناب آقای دکتر شهرام تنگستانی نژاد**، که به من چگونه اندیشیدن را آموخت و تعلم در راه علم را تجلی بخشید.

از زحمات بی‌شائبه **جناب آقای دکتر مجید مقدم**، استاد محترم مشاور چه به لحاظ کمک‌های بی‌دریغ علمی و چه به لحاظ اینکه مانند برادر بزرگتر حامی و پشتیبان من بودند نهایت سپاس و قدردانی را دارم.

از **جناب آقای دکتر ایوب محمدپور بلترک**، استاد محترم مشاور که مرا از راهنمای‌های ارزنده خویش بهره‌مند ساختند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد متخصص و صاحب‌نظر داخل گروه **جناب آقای دکتر محمدحسین حبیبی**، که افتخار شاگردی ایشان را نیز داشته‌ام تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از اساتید مدعو خارج گروه **جناب آقای دکتر بهرام یداللهی** که از دانشگاه زنجان بر بنده منت نهاده و مرا از راهنمایی‌های ارزشمند خویش بهره‌مند ساختند کمال تقدیر و تشکر را دارم.

از ناظر محترم تحصیلات تکمیلی دانشگاه **جناب آقای دکتر حاج محمودزاده** از گروه فیزیک، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از مدیریت محترم گروه شیمی **جناب آقای دکتر ولی‌اله میرخانی** که الگویی از اراده و پشتکار برای تمامی ما دانشجویان بوده و هستند و همچنین معاونت محترم گروه **جناب آقای دکتر اسماعیل شمس** کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از کلیه اساتید، کارمندان و کارکنان گروه شیمی نهایت تقدیر و سپاس را دارم

از دوست و برادر عزیزم جناب آقای دکتر کارگر که مرا در بهتر انجام دادن این پایان نامه یاری نمودند تشکر و قدردانی می نمایم.

از دوستان بزرگوارم جناب آقای دکتر کیا و جناب آقای دکتر صفار که همواره مرا یاری نمودند صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

از تمامی دانشجویان تحصیلات تکمیلی گره شیمی بویژه گرایش معدنی صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

مهدی عراقی

شهریور ۱۳۸۶

چکیده

متالوپورفیرین‌ها مدل‌های سنتزی از سینتوکروم P-450 هستند. سینتوکروم P-450 واکنش‌های مختلفی را در بدن کاتالیز می‌کند. متالوپورفیرین‌های سنتزی برای درک بهتر عملکرد آنزیم سینتوکروم P-450 بکار می‌روند. اما نظر به فعالیت بالای آنها در واکنش‌های شیمیایی، تلاش برای استفاده آنها در صنعت رو به افزایش است. اما این کاتالیست‌های گران‌قیمت در محیط واکنش تخریب می‌گردند. یک راه برای استفاده تجاری از آنها، قراردادن متالوپورفیرین‌ها بر روی نگهدارنده‌ها است.

سولفوکسیدها و سولفون‌ها در سنتز ترکیبات آلی به ویژه در فرآیندهای تشکیل پیوند کربن-کربن دارای کاربردهای وسیعی می‌باشند. همچنین آنها حدواسط سنتزی مفیدی برای ساخت انواع مولکول‌های مهم شیمیایی و بیولوژیکی هستند. اکسایش سولفیدها از روش‌های معمول و رضایت‌بخش برای تهیه سولفوکسیدها و سولفون‌ها بوده و انواع روش‌ها برای این منظور در دسترس می‌باشند. اما بعضی از این روش‌ها دارای عیب‌هایی مانند زمان طولانی واکنش، بازده پایین محصولات و واکنش‌های ناخواسته با دیگر گروه‌های عاملی هستند. بنابراین اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و سولفون‌ها تحت شرایط ملایم و با استفاده از کاتالیست‌های گزینش‌پذیر بسیار مورد توجه است. در این پایان‌نامه، اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پیریدات در حضور کاتالیست‌های منگنزپورفیرین تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت مورد بررسی قرار گرفتند. محصولات واکنش سولفوکسید و سولفون بودند که بعد از جدا سازی، شناسایی شدند.

در این تحقیق کاتالیست‌های منگنز (III) تترافنیل‌پورفیرین قرار گرفته بر روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ و منگنز (III) اکتا‌برمو تترافنیل‌پورفیرین قرار گرفته بر روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ سنتز و مورد استفاده قرار گرفتند.

در هر دو سیستم کاتالیستی، مخلوط ۱:۱ استونیتریل، استون، متانول، اتانول، کلروفرم، دی‌کلرومتان و کربن‌تتراکلرید با آب مورد استفاده قرار گرفت که بهترین حلال مخلوط ۱:۱ استونیتریل و آب می‌باشد. اکسیژن‌دهنده‌های مختلفی مانند سدیم‌پیریدات، اکسون، هیدروژن‌پراکسید، سدیم‌هیپوکلریت، ترشیری بوتیل‌هیدروپراکسید و تترابوتیل‌آمونوم‌پیریدات به کار برده شد. نتایج نشان داد که در هر دو سیستم کاتالیستی بهترین اکسیژن‌دهنده سدیم‌پیریدات می‌باشد.

در سیستم $[Mn(TPP)Cl-SiIm]/NaIO_4$ تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی در مورد سولفیدهای آلیفاتیک مانند دی‌آلیل سولفید و دی‌پروپیل سولفید بعد از مدت زمان ۳۰ دقیقه، راندمان‌ها ۱۰۰ درصد بدست آمدند. که سولفون تنها محصول مشاهده شده بود. در مورد سولفیدهای آروماتیک درصد تبدیل ۱۰۰-۹۰ درصد بدست آمد. در مورد این سولفیدها دو محصول مشاهده شد، که در اکثر موارد سولفوکسید با راندمان بالایی نسبت به سولفون محصول عمده بود. در این سیستم واکنش‌ها تحت تابش فراصوت در مدت زمان بین ۱۵-۵ دقیقه به طور کامل پیش رفتند و راندمان‌ها ۱۰۰ درصد مشاهده شدند. در مورد سولفیدهای آلیفاتیک بعد از مدت زمان ۵ دقیقه واکنش‌ها بطور کامل پیش رفتند و فقط تک محصول سولفون مشاهده شد. در اکسایش سولفیدهای آروماتیک دو محصول مشاهده شد که در اکثر موارد سولفوکسید محصول عمده بود.

در سیستم $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]/NaIO_4$ تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی، در مورد سولفیدهای خطی مانند دی‌آلیل سولفید و دی‌پروپیل سولفید بعد از مدت زمان ۴۵ دقیقه، راندمان‌ها ۱۰۰ درصد بدست آمدند. که سولفون تنها محصول مشاهده شده بود. در مورد سولفیدهای آروماتیک درصد تبدیل ۱۰۰-۸۳ درصد بدست آمد. در مورد این سولفیدها دو محصول مشاهده شد، که در اکثر موارد سولفوکسید با راندمان بالایی نسبت به سولفون محصول عمده بود. در این سیستم واکنش‌ها تحت تابش فراصوت در مدت زمان بین ۳۰-۶ دقیقه به طور کامل پیش رفتند و راندمان‌ها ۱۰۰ درصد مشاهده شدند. در مورد سولفیدهای آلیفاتیک بعد از مدت زمان ۶ دقیقه واکنش‌ها بطور کامل پیش رفتند و فقط

تک محصول سولفون مشاهده شد. در اکسایش سولفیدهای آروماتیک دو محصول مشاهده شد که در اکثر موارد سولفوکسید محصول عمده بود.

هر دو کاتالیست ذکر شده توانایی بالایی را در کاتالیز کردن اکسایش سولفیدها در دمای اتاق توسط سدیم پیریدات از خود نشان می‌دهند. در هر دو سیستم کاتالیستی تابش امواج فراصوت فعالیت سیستم کاتالیستی را افزایش می‌دهد و زمان‌های واکنش تا حد بسیار زیادی کاهش می‌یابد و همچنین میزان درصد تولید سولفوکسید در سیستم‌های تحت تابش امواج فراصوت نسبت به شرایط بهم‌زدن مغناطیسی افزایش می‌یابد. ضمن آنکه قرارگیری استخلاف‌های الکترون‌کشنده، پایداری کاتالیست‌ها را افزایش می‌دهد. اما فعالیت کاتالیستی کاهش می‌یابد که این عیب با به کار بردن سیستم، تحت تابش امواج فراصوت جبران می‌شود. در عین حال انتخاب‌پذیری برای تولید سولفوکسید افزایش می‌یابد. به طوری که بیشترین میزان درصد تولید سولفوکسید زمانی مشاهده شد که کاتالیست منگنز اکتابر موترافنیل پورفیرین قرار گرفته بر روی سیلیکاژل کلروپروپیل‌شده از طریق ایمیدازول $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ و تحت تابش امواج فراصوت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

کلید واژه:

متالوپورفیرین، سیتوکروم P-450، سولفید، سولفوکسید، سولفون.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و تئوری
۱	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- سیتوکروم P-450
۵	۳-۱- چرخه کاتالیستی سیتوکروم P-450
۷	۴-۱- پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها
۱۰	۵-۱- اکسایش شبه حیاتی با استفاده از سیستم‌های P-450 مصنوعی
۱۵	۶-۱- کاتالیست‌های ناهمگن
۱۵	۷-۱- متالوپورفیرین‌های قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده
۱۶	۱-۷-۱- پلیمرهای آلی
۲۳	۲-۷-۱- رزین‌های تعویض یونی
۲۴	۳-۷-۱- زئولیت‌ها
۲۹	۴-۷-۱- سیلیکا
۳۱	۵-۷-۱- خاک‌رس
۳۳	۸-۱- روش‌های تثبیت کاتالیست‌های همگن روی نگه‌دارنده‌ها
۳۳	۱-۸-۱- روش پیوندزنی کووالانسی
۳۵	۲-۸-۱- میان لایه‌سازی کاتالیست در لابه‌لای لایه‌ها
۳۵	۳-۸-۱- برهم‌کنش‌های یونی
۳۵	۱-۳-۸-۱- تثبیت مستقیم کاتالیست کاتیونی روی نگه‌دارنده
۳۶	۲-۳-۸-۱- واکنش لیگاند با نگه‌دارنده‌ی حاوی نمک فلز
۳۷	۹-۱- بررسی اثر لیگاند محوری روی کارایی سیستم‌های کاتالیستی متالوپورفیرینی
۳۹	۱۰-۱- تابش فراصوت
۳۹	۱-۱۰-۱- تاریخچه
۴۰	۲-۱۰-۱- دورنمای تحقیقاتی در سونوشیمی
۴۱	۳-۱۰-۱- ماهیت و طبقه‌بندی امواج صوتی

صفحه	عنوان
۴۲ ۴-۱۰-۱- فراسوت
۴۳ ۱-۴-۱۰-۱- حفره‌زایی
۴۵ ۲-۴-۱۰-۱- کاربردهای فراسوت
۴۶ ۳-۴-۱۰-۱- کاربردهای فراسوت در فرآیندهای شیمیایی
۴۹ ۱۱-۱- اکسایش سولفیدها
۵۶ ۱۲-۱- اکسایش سولفیدها و هیدروکربن‌ها (آلکن‌ها و آلکان‌ها) تحت تابش فراسوت
فصل دوم: بخش تجربی	
۵۹ ۱-۲- مواد و معرف‌های مورد استفاده
۶۰ ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۶۰ ۱-۲-۲- دستگاه تعیین نقطه‌ذوب (MP)
۶۰ ۲-۲-۲- طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته (NMR)
۶۰ ۳-۲-۲- طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis)
۶۱ ۴-۲-۲- طیف‌سنج زیرقرمز (IR)
۶۱ ۵-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)
۶۱ ۶-۲-۲- دستگاه اولتراسونیک (Ultrasonic)
۶۱ ۷-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۶۱ ۳-۲- جداسازی و شناسایی ترکیبات
۶۲ ۴-۲- تهیه مواد اولیه و کاتالیست‌ها
۶۲ ۱-۴-۲- سنتز و خالص‌سازی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها
۶۲ ۱-۱-۴-۲- سنتز و خالص‌سازی مزو-تترافنیل‌پورفیرین (H_2TPP)
۶۲ ۲-۱-۴-۲- سنتز و خالص‌سازی مزو-تترافنیل‌پورفیریناتوروی [$Zn(TPP)$]
۶۳ ۳-۱-۴-۲- سنتز و خالص‌سازی بتا-اکتابرمو ۵،۱۰،۱۵،۲۰-تترافنیل‌پورفیریناتوروی [$Zn(Br_8TPP)$]
۶۳ ۴-۱-۴-۲- سنتز و خالص‌سازی بتا-اکتابرمو ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰-تترافنیل‌پورفیریناتو منگنز(III) کلرید
۶۳ [$Mn(Br_8TPP)Cl$]
۶۳ ۵-۱-۴-۲- سنتز و خالص‌سازی مزو-تترافنیل‌پورفیریناتو منگنز(III) کلرید [$Mn(TPP)Cl$]

صفحه	عنوان
۶۴	۲-۴-۲- قرار دادن متالوپورفیرین‌ها بر روی نگه‌دارنده‌ها
۶۴	۲-۴-۲-۱- سنتز سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول (SiIm)
۶۴	۲-۴-۲-۲- قرار دادن کمپلکس مزو-تترافنیل‌پورفیریناتومنگنز(III) کلرید روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول [Mn(TPP)Cl-SiIm]
۶۵	۲-۴-۳- قرار دادن کمپلکس بتا-اکتابرمو ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تترافنیل‌پورفیریناتومنگنز(III) کلرید روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول [Mn(Br ₈ TPP)Cl-SiIm]
۶۵	۲-۴-۳- سنتز سولفیدهای آلی
۶۵	۲-۴-۳-۱- تهیه ۲-کلروبنزیل ۴-متیل‌فنیل سولفید
۶۵	۲-۴-۳-۲- تهیه ۴-نیتروبنزیل ۴-متیل‌فنیل سولفید
۶۶	۲-۴-۳-۳- تهیه بنزیل ۴-نیتروبنزیل سولفید
۶۶	۲-۴-۳-۴- تهیه بنزیل ۴-متیل‌بنزیل سولفید
۶۶	۲-۵- اکسایش سولفیدها توسط پورفیرین‌های منگنز قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده‌ها
۶۷	۲-۵-۱- اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl-SiIm] تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۶۷	۲-۵-۱-۱- روش کار عمومی برای اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl-SiIm] تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۶۷	۲-۵-۱-۱-۱- اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl-SiIm] تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۶۸	۲-۵-۱-۱-۲- اکسایش دی‌آلیل سولفید توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl-SiIm] تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۶۸	۲-۵-۱-۲- روش کار عمومی برای اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl-SiIm] تحت تابش امواج فراصوت
۶۹	۲-۵-۱-۲-۱- اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl-SiIm] تحت تابش امواج فراصوت
۶۹	۲-۵-۱-۲-۲- اکسایش دی‌آلیل سولفید توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست [Mn(TPP)Cl-SiIm] تحت تابش امواج فراصوت
۷۰	۲-۵-۱-۳- اندازه‌گیری مقدار منگنز تترافنیل‌پورفیرین قرار گرفته روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول توسط روش اسپکتروفوتومتری

۷۰	۲-۵-۱-۴- بررسی مقدار کاتالیست در اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۷۰	۲-۵-۱-۵- بررسی نوع حلال در اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۷۱	۲-۵-۱-۶- بررسی اثر اکسیژن دهنده های مختلف در اکسایش دی فنیل سولفید در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۷۱	۲-۵-۱-۷- بررسی بازیابی کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ در اکسایش دی فنیل سولفید تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۷۲	۲-۵-۱-۸- اندازه گیری مقدار $Mn(TPP)Cl$ وارد محلول شده از کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۷۲	۲-۵-۲- اکسایش سولفیدها توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۷۲	۲-۵-۲-۱- روش کار عمومی برای اکسایش سولفیدها در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۷۳	۲-۵-۱-۱- اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۷۳	۲-۵-۱-۲- اکسایش دی آلیل سولفید توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی
۷۴	۲-۵-۲-۲- روش کار عمومی برای اکسایش سولفیدها در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت تابش امواج فراصوت
۷۴	۲-۵-۲-۱- اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت تابش امواج فراصوت
۷۵	۲-۵-۲-۲- اکسایش دی آلیل سولفید توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت تابش امواج فراصوت
۷۵	۲-۵-۲-۳- اندازه گیری مقدار منگنز اکتا برموپورفیرین قرار گرفته روی سیلیکاژل کلرو پروپیل شده توسط روش های اسپکتروفتومتری و روش فعال سازی نوترونی
۷۵	۲-۵-۲-۴- بررسی مقدار کاتالیست در اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت ...
۷۶	۲-۵-۲-۵- بررسی نوع حلال در اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی

۷۶	۲-۵-۲-۶- بررسی اثر اکسیژن‌دهنده‌های مختلف در اکسایش دی‌فنیل‌سولفید در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی
۷۷	۲-۵-۲-۷- بررسی بازیابی کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ در اکسایش دی‌فنیل‌سولفید تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۷۷	۲-۵-۲-۸- اندازه‌گیری مقدار $Mn(Br_8TPP)Cl$ وارد محلول شده از کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	
۸۳	۳-۱- مقدمه
۸۴	۳-۲- قراردادن کاتالیست $Mn(TPP)Cl$ روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول
۸۵	۳-۳- اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۸۹	۳-۳-۱- اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی
۹۱	۳-۳-۲- اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ تحت تابش فراصوت
۹۴	۳-۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$
۹۵	۳-۳-۴- بررسی اثر نوع حلال در اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$
۹۶	۳-۳-۵- بررسی اثر اکسیژن‌دهنده‌های مختلف در اکسایش سولفیدها توسط کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$
۹۷	۳-۳-۶- بررسی بازیابی کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ در اکسایش دی‌فنیل‌سولفید توسط سدیم‌پریدات و اندازه‌گیری مقدار پورفیرین وارد محلول شده تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۹۸	۳-۴- قراردادن کاتالیست $Mn(Br_8TPP)Cl$ روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول
۱۰۲	۳-۵- اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۱۰۳	۳-۵-۱- اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی

۱۰۵ تابش امواج فراصوت	۲-۵-۳- اکسایش سولفیدها توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت
۱۰۸ $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$	۳-۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش سولفیدها توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست
۱۰۹ $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$	۳-۵-۴- بررسی اثر نوع حلال در اکسایش سولفیدها توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست
۱۱۰ $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$	۳-۵-۵- بررسی اثر اکسیژن دهنده‌های مختلف در اکسایش سولفیدها توسط کاتالیست
۱۱۱	۳-۵-۶- بررسی بازیابی کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ در اکسایش سولفیدها توسط سدیم پیریدات و اندازه‌گیری مقدار اکتابرموپورفیرین وارد محلول شده تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی و تحت تابش
۱۱۳	۳-۶- نتیجه‌گیری
۱۲۱	داده‌های فیزیکی و طیفی سولفوکسیدها
۱۲۲	داده‌های فیزیکی و طیفی سولفون‌ها
۱۲۴	منابع و مأخذ

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	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 B ₁₂
۴	شکل ۴-۱- اکسایش هیدروکربن‌های آروماتیک به آرن‌اکسیدها توسط سیتوکروم P-450
۵	شکل ۵-۱- انواع واکنش‌های سیتوکروم P-450
۶	شکل ۶-۱- چرخه کاتالستی سیتوکروم P-450
۷	شکل ۷-۱- مکانیسم پیشنهادی هامیلتون برای هیدروکسیله‌شدن آلکان‌ها توسط سیتوکروم P-450
۸	شکل ۸-۱- ساختار پورفیرین
۹	شکل ۹-۱- دو روش فلزدارشدن پورفیرین‌ها
۱۰	شکل ۱۰-۱- سری ابروینگ-ویلیامز
۱۲	شکل ۱۱-۱- ساختار یک پورفیرین سبدمانند
۱۷	شکل ۱۲-۱- روش تهیه پورفیرین کبالت قرارگرفته بر روی یک تکیه‌گاه پلیمری
۱۸	شکل ۱۳-۱- روش تثبیت پورفیرین‌های روتنیوم بر روی رزین مریفیلد
۱۸	شکل ۱۴-۱- طرز قراردادن متالوپورفیرین‌های حامل گروه هیدروکسیل بر روی رزین مریفیلد
۱۹	شکل ۱۵-۱- روش تهیه تکیه‌گاه‌های دارای گروه عاملی آمینی و قراردادن متالوپورفیرین‌ها بر روی آن
۲۰	شکل ۱۶-۱- سه روش مختلف برای قراردادن متالوپورفیرین‌ها بر روی مشتق آمینی پلی‌استیرن
۲۱	شکل ۱۷-۱- ساختار یک منگنزپورفیرین قرارگرفته بر روی نگه‌دارنده پلیمری
۲۲	شکل ۱۸-۱- روش تثبیت کمپلکس‌های منگنزپورفیرینی بر روی رزین مریفیلد و رزین ارگوژل
۲۵	شکل ۱۹-۱- طرز قراردادن متالوپورفیرین سولفون‌شده روی آمبرلیت IRA-900 (شکل بالا) و پلیمر پلی (۴-وینیل)پیریدین (شکل پایین)
۲۵	شکل ۲۰-۱- دو شیوه جذب متالوپورفیرین روی رزین تعویض یونی (سمت راست) طریقه رج‌بندی و (سمت چپ) طریقه طبقه‌ای
۲۷	شکل ۲۱-۱- ایجاد شبکه زئولیت‌ها از واحدهای اولیه Si ⁴⁺ و Al ³⁺
۲۷	شکل ۲۲- ۱- طرح واحدهای ساختاری ثانویه برای ساختمان غربال‌های مولکولی

۲۸	شکل ۱-۲۳- روشهای وارد شدن سوبسترا به داخل جایگاه فعال زئولیت و ایجاد محصولات شکل‌گزين، مکان‌گزين و فضاگزين
۳۰	شکل ۱-۲۴- نگاه‌دارنده‌های دوعاملی
۳۱	شکل ۱-۲۵- عامل‌دار کردن سطح سیلیکا با گروه‌های سولفوناتوفنیل و پروپیل‌ایمیدازول
۳۲	شکل ۱-۲۶- ساختار خاک‌رس با حفره‌های چهاروجهی و هشت‌وجهی
۳۲	شکل ۱-۲۷- پورفیرین کاتیونی Mn(TMPyP) قرار گرفته درون حفره مونتموریلونیت
۳۳	شکل ۱-۲۸- فتالوسیانین کبالت قرار گرفته درون حفره خاک‌رس
۳۴	شکل ۱-۲۹- پیوندزنی ترکیب‌آلی روی سطح اکسید معدنی
۳۴	شکل ۱-۳۰- پیوندزنی کاتالیست همگن روی نگاه‌دارنده‌ی اصلاح‌شده
۳۶	شکل ۱-۳۱- واکنش کاتالیستی هیدروژن‌دار کردن α -z- استالدئید کمپلکس کاتیونی Rh با لیگاند کایرال PNNP روی سطحی از خاک‌رس
۳۶	شکل ۱-۳۲- تثبیت کمپلکس کاتیونی Rh از ۲و۳-بیس(۰- دی‌فنیل فسفینو)- β -D- گلی‌کوپیرانوساید روی سیلیکا
۳۷	شکل ۱-۳۳- برهم‌کنش نگاه‌دارنده با نمک فلزی و سپس با لیگاند
۳۸	شکل ۱-۳۴- π -دهندگی ایمیدازول به مرکز آهن
۳۹	شکل ۱-۳۵- چرخه پیشنهادی برای اکسایش ترکیبات آلی توسط آب اکسیژنه و در حضور منگنزپورفیرین
۴۱	شکل ۱-۳۶- تقسیم‌بندی امواج فراصوتی براساس بسامد
۴۲	شکل ۱-۳۷- نمایش شماتیک صوت به صورت مجموعه‌ای از امواج تراکمی و ترقیقی
۴۴	شکل ۱-۳۸- تصویری از پدیده رشد حفره و سپس انفجار
۴۵	شکل ۱-۳۹- حفره‌زایی ناپایدار
۴۸	شکل ۱-۴۰- مکانیسم اکسایش سولفیدها در محیط آبی در اثر سونولیز
۴۸	شکل ۱-۴۱- تولید رادیکال در اثر امواج فراصوت
۵۰	شکل ۱-۴۲- اکسایش سولفیدها با استفاده از منیزیم مونوپروکسی‌فتالات تثبیت‌شده روی سیلیکاژل
۵۱	شکل ۱-۴۳- اکسایش آریل سولفیدها به سولفوکسیدها در حلال استونیتریل با سیستم هیدروژن‌پراکسید و ۲-۳ درصد مولی از کمپلکس [Mn(salen)]

۵۱	شکل ۱-۴۴- اکسایش متیل فنیل سولفید با کمپلکس باز- شیف اکسووانادیم ۲۹ (۵ درصد مولی) و CHP به عنوان اکسیدکننده
۵۲	شکل ۱-۴۵- کمپلکس های وانادیم (IV) ۳۰ و ۳۱، دارنده ی لیگاندهای دی سولفیدایمین هایی با تقارن C ₂ و اکسازونیل فنل ها
۵۲	شکل ۱-۴۶- کمپلکس اکسووانادیم (V) ۳۲ دارای یک مشتق آمینواسید سه دندان با شیف از نوع O-N-O به عنوان لیگاند
۵۳	شکل ۱-۴۷- فرمول کلی برخی از بازهای شیف به کار برده شده برای تولید سولفو کسیدهای
۵۴	شکل ۱-۴۸- مونومرهای DMAA و MBAA
۵۵	شکل ۱-۴۹- اکسایش فضاگزین ترکیب (۲) - (۲) پاراتولیل سولفانیل) - اتیل سولفانیل) - بنزوتیازول به سولفو کسید مربوطه
۵۵	شکل ۱-۵۰- اکسایش کارآمد سولفیدها در حضور سدیم پریدات، کاتالیز شده با کمپلکس های باز- شیف منگنز (III)
۵۷	شکل ۱-۵۱- مکانیسم اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها و سولفون ها با هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد در شرایط عاری از هالوژن و حلال آلی
۵۷	شکل ۱-۵۲- اکسایش گزینشی هیدروکربن ها با سدیم پریدات، تحت تابش فراصوت، در حضور کاتالیست [Mn(TPyP)]-CMP
۵۸	شکل ۱-۵۳- اکسایش سولفیدها به سولفون های مربوطه با هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد به عنوان اکسیدکننده
۷۸	شکل ۱-۲- (الف) طیف فرابنفش-مرئی H ₂ TPP در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۳۵۰ تا ۴۷۵ نانومتر
۷۸	شکل ۱-۲- (ب) طیف فرابنفش-مرئی H ₂ TPP در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۴۷۵ تا ۷۰۰ نانومتر
۷۹	شکل ۲-۲- (الف) طیف فرابنفش-مرئی Zn(TPP) در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۳۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر
۷۹	شکل ۲-۲- (ب) طیف فرابنفش-مرئی Zn(TPP) در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر .
۸۰	شکل ۲-۳- (الف) طیف فرابنفش-مرئی Zn(Br ₈ TPP) در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۳۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر
۸۰	شکل ۲-۳- (ب) طیف فرابنفش-مرئی Zn(Br ₈ TPP) در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر
۸۱	شکل ۲-۴- (الف) طیف فرابنفش-مرئی Mn(Br ₈ TPP)Cl در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۳۰۰ تا ۶۰۰ نانومتر

۸۰	شکل ۲-۴- (ب) طیف فرابنفش-مرئی $Mn(Br_8TPP)Cl$ در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۵۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر
۸۱
۸۲	شکل ۲-۵- طیف فرابنفش-مرئی ترکیب $Mn(TPP)Cl$ در حلال دی کلرومتان در ناحیه ۳۵۰ تا ۷۰۰ نانومتر
۸۳
۸۴	شکل ۳-۱- طرز قرار گرفتن منگنز پورفیرین بر روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول
۸۵
۸۶	شکل ۳-۲- طرح کلی اکسایش سولفیدها توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۸۷
۸۷	شکل ۳-۳- طیف IR سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول
۸۷
۸۸	شکل ۳-۴- طیف IR کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$
۸۸
۸۸	شکل ۳-۵- تصویر SEM سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول
۸۸
۸۸	شکل ۳-۶- تصویر SEM کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$
۸۸
۹۳	شکل ۳-۷- مقایسه اکسایش دی فنیل سولفید تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$
۹۳
۹۳	شکل ۳-۸- اثر شدت امواج فراصوت بر اکسایش دی فنیل سولفید در حضور کاتالیست $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$
۹۳
۹۸	شکل ۳-۹- طیف IR کاتالیست بازیابی شده $[Mn(TPP)Cl-SiIm]$
۹۸
۹۹	شکل ۳-۱۰- طرز قرار گرفتن منگنز اکتابر موپورفیرین بر روی سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول
۹۹
۱۰۰	شکل ۳-۱۱- طیف IR سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول
۱۰۰
۱۰۰	شکل ۳-۱۲- طیف IR کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$
۱۰۰
۱۰۱	شکل ۳-۱۳- تصویر SEM سیلیکاژل پیوند شده به ایمیدازول
۱۰۱
۱۰۱	شکل ۳-۱۴- تصویر SEM کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$
۱۰۱
۱۰۲	شکل ۳-۱۵- طرح کلی واکنش اکسایش سولفیدها توسط سدیم پیریدات در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$ تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت
۱۰۲
۱۰۲	شکل ۳-۱۶- مقایسه اکسایش دی فنیل سولفید تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$
۱۰۷
۱۰۷	شکل ۳-۱۷- اثر شدت امواج فراصوت بر اکسایش دی فنیل سولفید در حضور کاتالیست $[Mn(Br_8TPP)Cl-SiIm]$
۱۰۷

۱۱۲ شکل ۱۸-۳ طیف IR کاتالیست بازیابی شده [Mn(Br ₈ TPP)Cl-SiIm]
۱۱۲ شکل ۱۹-۳ شمای مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست منگنز پورفیرین
۱۱۴ شکل ۲۰-۳ طیف IR دی فنیل سولفوکسید
۱۱۴ شکل ۲۱-۳ طیف IR دی فنیل سولفون
۱۱۵ شکل ۲۲-۳ طیف IR ۲-کلرو بنزیل ۴-متیل فنیل سولفوکسید
۱۱۵ شکل ۲۳-۳ طیف IR ۲-کلرو بنزیل ۴-متیل فنیل سولفون
۱۱۶ شکل ۲۴-۳ طیف IR بنزیل ۴-متیل بنزیل سولفوکسید
۱۱۶ شکل ۲۵-۳ طیف IR بنزیل ۴-متیل بنزیل سولفون
۱۱۷ شکل ۲۶-۳ طیف IR دی بنزوتیوفن سولفوکسید
۱۱۷ شکل ۲۷-۳ طیف IR دی بنزوتیوفن سولفون
۱۱۸ شکل ۲۸-۳ طیف IR ۴-نیتروبنزیل ۴-متیل فنیل سولفوکسید
۱۱۸ شکل ۲۹-۳ طیف IR ۴-نیتروبنزیل ۴-متیل فنیل سولفون
۱۱۹ شکل ۳۰-۳ طیف IR بنزیل ۴-نیتروبنزیل سولفوکسید
۱۱۹ شکل ۳۱-۳ طیف IR بنزیل ۴-نیتروبنزیل سولفون
۱۲۰ شکل ۳۲-۳ طیف IR متیل فنیل سولفوکسید
۱۲۰ شکل ۳۳-۳ طیف IR متیل فنیل سولفون