

عَنْ مُحَمَّدٍ
عَلَى اللَّهِ

١٩٨٣

۸۷/۱/۱۷۷۱۸
۸۸/۱/۲۴



دانشگاه یاسوج
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته ی شیمی گرایش معدنی

**مطالعه اکسایش آلکن ها و اکسیم زدایی اکسیم ها با فنیل یدین دی
استات (PIDA) در حضور منگنز (III) مزو- تترا فنیل پورفیرین
استات (Mn(TPP)OAc)**

استاد راهنما:

دکتر غلامرضا کریمی پور

استاد مشاور:

دکتر مرتضی منتظر ظهوری

پژوهشگر:

فاطمه عزیزی

۱۳۸۸ / ۱ / ۲۱

شهریور ماه ۱۳۸۷

۱۰۹۸۳۱

صورت جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی خانم فاطمه عزیزی
تحت عنوان

**مطالعه اکسایش الکن ها و اکسیم زدایی اکسیم ها با فنیل یدین دی استات (PIDA) در
حضور منگنز (III) مزو-تترا فنیل پورفیرین استات (Mn(TPP)OAc)**

در تاریخ ۱۳۸۷/۶/۲۰ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

- | | | | |
|-----------------------------|------------------------|--------------------------|-------|
| ۱- استاد راهنمای پایان نامه | دکتر غلامرضا کریمی پور | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |
| ۲- استاد مشاور پایان نامه | دکتر مرتضی منتظر ظهوری | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |
| ۳- استاد داور داخل گروه | دکتر علی حسین کیانفر | با مرتبه‌ی علمی استادیار | امضاء |
| ۴- استاد داور خارج از گروه | دکتر مظفر اسدی | با مرتبه‌ی علمی استاد | امضاء |

امضای مدیر گروه

تقدیم به آنان که به رنج در جستجویند

تقدیر و تشکر:

سپاس خدای هستی آفرین که به ما هستی بخشید و عقل و خرد و اندیشه عطا فرمود و چراغ دانش را روشنی بخش دلهایمان قرار داد تا طبیعت زیبا را نظاره گر باشیم و بیندیشیم . سپاس و شکر ، خالق توانا را که انگیزه و توان پیمودن این مسیر را به من عنایت فرمود .

بر خود لازم می دانم از استاد فرزانه خودم دکتر غلامرضا کریمی پور که همواره در جهت رشد و شکوفایی و بالندگی استعداد های دانشجویان تلاش و فعالیت مضاعف می نمایند تقدیر و تشکر نموده و از خداوند سبحان ، بهروزی و سربلندی و طول عمر همراه با عزت برای ایشان و خانواده محترمشان مسئلت می نمایم .

چکیده

منگنز را غالباً در مرکز واکنش‌های آنزیمی همانند سوپر اکسید دیسموتاز، کاتالاز و فرایندهای پیچیده فوتو سیستم محرک اکسیژن، می‌توان یافت. برای دستیابی به مکانیسم عملکرد این آنزیم‌ها، انواع متنوعی از کمپلکس‌های منگنز مانند منگنز پورفیرین‌ها توسعه یافته‌اند که این کمپلکس‌ها گونه‌های فعال مانند سیتوکروم P-450 می‌باشند. منگنز پورفیرین‌ها و چندین متالوپورفیرین دیگر، بطور خاص سیستم‌های Fe و Cr، به طور گسترده به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن‌ها، هیدروکسیلاسیون آلکان‌ها، کربونیل‌زدایی اسیدهای کربوکسیلیک، آروماتیزه کردن ۴و۱ دی هیدروپیریدین‌ها و اکسایش سولفیدها به کار گرفته شده‌اند. در این واکنش‌ها، اکسیدان‌های متنوعی نظیر یدوسیل آرن‌ها، آلکیل‌هیدروپراکسیدها، پر اسیدها، پریدات‌ها، هیدروژن پراکسید و هیپوکلرید استفاده شده است.

در این مطالعه یک روش موثر برای اپوکسایش آلکن‌ها و اکسیم‌زدایی اکسیم‌ها بوسیله فنیل یدین دی استات (PIDA ; $\text{PhI}(\text{OAc})_2$) در حضور منگنز (III) مزو- تترا فنیل پورفیرین استات ($\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$) و ایمیدازول در دمای اتاق معرفی شده است. بر اساس مطالعه‌های انجام شده به کمک طیف سنجی الکترونی، یک گونه حد واسط منگنز اکسو ($\text{Mn}=\text{O}$) در این واکنش‌ها پیشنهاد شده است. اگر چه اثرهای فضایی واکنشگرهای بکار رفته (آلکن‌ها و اکسیم‌ها) در میزان فرآورده‌های تولیدی و زمان انجام واکنش‌ها بسیار حایز اهمیت است، شواهد بدست آمده نیز دلالت بر اهمیت اثرهای الکترونی دارد، به طوری که واکنشگرهای غنی از الکترون از واکنشگرهای با کمبود الکترون فعالیت بیشتری دارند. با توجه به نتایج بدست آمده و همچنین بر اساس طیف الکترونی مخلوط واکنش‌ها، یک سیکل کاتالیزوری برای اکسیم‌زدایی اکسیم‌ها پیشنهاد شده است که در آن بر همکنش اکسیم با گونه منگنز- اکسو پورفیرین منجر به تولید حد واسط ایمینیوم و سپس فرآورده‌های کربونیلی می‌شود.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه، تئوری و تاریخچه
۱	۱-۱- مقدمه.....
۳	۲-۱- متالوآنزیم ها.....
۵	۳-۱- سیتوکروم P-450.....
۹	۴-۱- پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها.....
۱۳	۱-۴-۱- روش تهیه پورفیرین.....
۱۴	۲-۴-۱- کاربرد پورفیرین ها و متالوپورفیرین ها.....
۱۴	۳-۴-۱- پورفیرین های آهن.....
۱۴	۱-۳-۴-۱- هموگلوبین و میوگلوبین.....
۱۶	۴-۴-۱- منگنز پورفیرین ها.....
۱۷	۵-۱- ترکیبات ید.....
۱۸	۱-۵-۱- دی استوکسی یدوینزن.....
۲۰	۶-۱- اپوکسایش آلکن ها.....
۲۵	۷-۱- اکسیم.....
۲۶	۱-۷-۱- تهیه اکسیم.....
۲۸	۲-۷-۱- کاربرد اکسیم.....
۲۹	۸-۱- اکسیم زدایی.....
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۴	۱-۲- مواد استفاده شده.....
۳۵	۲-۲- دستگاههای مورد استفاده.....
۳۵	۱-۲-۲- طیف سنج مادون قرمز (IR).....
۳۵	۲-۲-۲- طیف سنج فرابنفش - مرئی (UV-vis).....
۳۵	۳-۲-۲- دستگاه روماتوگرافی (GC).....
۳۵	۴-۲-۲- طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته (NMR).....

۳۵ ۵-۲-۲ اندازه گیری نقطه ذوب
۳۵ ۳-۲ جداسازی و شناسایی ترکیبات
۳۵ ۴-۲ تهیه مواد و کاتالیزورها
۳۵ ۱-۴-۲ سنتز وخالص سازی مزو - تترافنیل پورفیرین (H ₂ TPP)
۳۶ ۲-۴-۲ سنتز وخالص سازی مزو - تترافنیل پورفیرین منگنز (III) استات Mn(TPP)OAc
۳۷ ۳-۴-۲ سنتز وخالص سازی اکسیم
۳۷ ۵-۲ اکسیم زدایی از ۴- کلروبنز آلدو کسیم بوسیله فنیل یدین دی استات
۳۷ ۱-۵-۲ انتخاب حلال مناسب
۳۸ ۲-۵-۲ بهینه سازی مقدار اکسیدان
۳۸ ۳-۵-۲ اکسیم زدایی از ۴- کلروبنز آلدو کسیم بوسیله PIDA در حضور کاتالیزور Mn(TPP)OAc
۳۸ ۶-۲ روش عمومی اکسیم زدایی از اکسیم ها
۳۸ ۷-۲ جداسازی و شناسایی فرآورده واکنش های اکسیم زدایی
۳۹ ۸-۲ بهینه کردن شرایط واکنش اپوکسایش آلکن ها
۳۹ ۱-۸-۲ انتخاب حلال مناسب
۳۹ ۲-۸-۲ بهینه سازی مقدار اکسیدان PIDA
۳۹ ۳-۸-۲ اپوکسایش از استایرن بوسیله PIDA در حضور کاتالیزور Mn(TPP)OAc
۴۰ ۹-۲ روش عمومی اپوکسایش آلکن ها
۴۰ ۱۰-۲ جداسازی و شناسایی فرآورده واکنش های اپوکسایش

فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

۴۱ ۱-۱-۳ مقدمه
۴۲ ۲-۳ اکسیم زدایی اکسیم ها بوسیله فنیل یدین دی استات (PIDA) و در حضور کاتالیزور [Mn(TPP)OAc]
۴۳ ۱-۲-۳ بهینه سازی مقدار PIDA در واکنش های اکسیم زدایی
۴۳ ۲-۲-۳ اکسیم زدایی از ۴- کلروبنز آلدو کسیم بوسیله PIDA در حضور کاتالیزور [Mn(TPP)OAc]
۴۴ ۳-۳ اثر لیگاندهای محوری بر روی کارایی سیستم های کاتالیزوری متالوپورفیرین
۴۶ ۴-۳ اکسیم زدایی کاتالیزوری اکسیم ها بوسیله PIDA در حضور Mn(TPP)OAc
۵۰ ۵-۳ بررسی مکانیسم اکسیم زدایی
۵۲ ۶-۳ اکسایش آلکن ها بوسیله PIDA در حضور Mn(TPP)OAc و ایمیدازول
۵۲ ۱-۶-۳ انتخاب شرایط بهینه
۵۳ ۷-۳ اکسایش آلکن ها با سیستم PIDA/Mn(TPP)OAc/Im
۵۷ ۸-۳ بررسی مکانیسم اکسایش آلکن ها

۵۸.....	۹-۳- تفهیر طیف های IR و $^1\text{HNMR}$
۵۸.....	۱-۹-۳- طیف ارتعاشی ۴- نیتروبنزآلدوآسیم و فرآورده های اکسایشی.....
۵۹.....	۲-۹-۳- طیف $^1\text{HNMR}$ ترانس و سیس استیلبن اکسید.....
۵۹.....	۱۰-۳- نتیجه گیری.....
۶۰.....	۱۱-۳- طیف ها.....
۷۰.....	۱۲-۳- مراجع.....

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه
۱	شکل ۱-۱- مقایسه مسیر واکنش کاتالیزوری و غیر کاتالیزوری
۳	شکل ۲-۱- ساختار ویتامین B ₁₂
۴	شکل ۳-۱- ساختار کلروفیل (a)
۵	شکل ۴-۱- سیتوکروم P-450
۶	شکل ۵-۱- ساختار پورفین
۱۰	شکل ۶-۱- ساختار متالوپورفیرین‌ها
۱۱	شکل ۷-۱- طیف الکترونی عمومی برای لیگاندهای پورفیرینی
۱۲	شکل ۸-۱- پیکربندی مختلف لیگاندهای پورفیرینی
۱۲	شکل ۹-۱- پیکربندی فضایی ساختار Ruffle
۱۲	شکل ۱۰-۱- پیکربندی فضایی ساختار Saddle
۱۳	شکل ۱۱-۱- رنگدانه‌های فتالوسیانین
۱۴	شکل ۱۲-۱- ساختار هموگلوبین
۱۵	شکل ۱۳-۱- (a) محتملترین برهم کنش بین O ₂ در حالت پایه و هم-Fe(II) در حالت پراسپین (b) دیاگرام اوربیتال ملکولی اکسی هموگلوبین
۱۸	شکل ۱۴-۱- ساختار ترکیباتی از واکنشگرهای (Hypervalent Iodine)
۱۹	شکل ۱۵-۱- ساختار ترکیبات سنتزی از (PIDA)
۲۵	شکل ۱۶-۱- (الف) آلدو کسیم (ب) کتو کسیم
۲۵	شکل ۱۷-۱- انواع ایزومرهای هندسی در بنزآلدو کسیم
۲۶	شکل ۱۸-۱- هم خانواده‌های اکسیم‌ها
۲۷	شکل ۱۹-۱- انواع کی‌لیت در اکسیم‌ها
	فصل دوم: بخش تجربی
۳۶	شکل ۱-۲- طیف مرئی H ₂ TPP در حلال دی‌کلرومتان
۳۷	شکل ۲-۲- طیف مرئی کمپلکس Mn(TPP)OAc در حلال دی‌کلرومتان

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- شکل ۳-۱- تغییرات طیفی حاصل از اضافه کردن Im به Mn(TPP)OAc ۴۶
- شکل ۳-۲- پیوند هیدروژنی در ۲- هیدروکسی بنزالدوکسیم ۴۶
- شکل ۳-۳- حد واسطه منگنز اکسو پورفیرین (لیگاند محوری = L) ۵۰
- شکل ۳-۴- طیف مرئی تبدیل کامل Mn(TPP)OAc با $\text{Soret } \lambda \text{ max} = 479 \text{ nm}$) به یک گونه حدواس منگنز اکسو (Mn-oxo) با ظرفیت بالا و ($\lambda \text{ max} = 423 \text{ nm}$) در حضور PIDA و ایمیدازول در حلال دی کلرومتان با نسبتهای مولی کاتالیزور، ایمیدازول، واکنشگر، اکسیدان به صورت ۱:۱۰:۵۰:۶۰ ۵۱
- شکل ۳-۵- انواع مکانیسم اپوکسی شدن آلکنها در حضور اکسنده PIDA و کاتالیزور Mn(TPP)OAc ۵۸

فهرست واکنش‌ها

عنوان

صفحه

فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه

۲	واکنش ۱-۱- تهیه اسیداستیک در حضور کاتالیزور.....
۷	واکنش ۲-۱- واکنش اکسایش - کاهش سیتوکروم P-450.....
۷	واکنش ۳-۱- تبدیل ترکیبات آروماتیک به آرن اکسیدها توسط سیتوکروم P-450.....
۸	واکنش ۴-۱- چرخه کاتالیزوری P-450.....
۱۴	واکنش ۵-۱- روش معمول سنتز شیمیایی پورفیرین‌ها.....
۱۵	واکنش ۶-۱- پیوند مولکول‌های اکسیژن به هموگلوبین.....
۱۵	واکنش ۷-۱- پیوند مولکول‌های اکسیژن به میوگلوبین.....
۱۸	واکنش ۸-۱- سنتز (PIDA) از یدین بنزن.....
۱۸	واکنش ۹-۱- سنتز (PIDA) به روش آلکوک.....
۱۹	واکنش ۱۰-۱- اکسایش سولفیدها.....
۱۹	واکنش ۱۱-۱- اکسایش بنزن دیول.....
۱۹	واکنش ۱۲-۱- اکسایش الکیل بورونات توسط (PIDA).....
۲۰	واکنش ۱۳-۱- اپوکسایش آلکن‌ها.....
۲۰	واکنش ۱۴-۱- اپوکسایش در حضور پراسیدهای آلی.....
۲۰	واکنش ۱۵-۱- اپوکسایش در حضور پراسیدهای معدنی.....
۲۰	واکنش ۱۶-۱- اکسایش آلکن‌ها در حضور کمپلکس‌های فلزهای واسطه.....
۲۱	واکنش ۱۷-۱- اکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزور Mn(Salen).....
۲۲	واکنش ۱۸-۱- اکسایش انتخابی آلکن در حضور PhIO.....
۲۳	واکنش ۱۹-۱- اکسایش انتخابی استایرن در حضور PhIO.....
۲۴	واکنش ۲۰-۱- اکسایش انتخابی در حضور اکسنده‌هیپوکلریت سدیم.....
۲۴	واکنش ۲۱-۱- مکانیسم رادیکالی اکسایش آلکن در حضور کاتالیزور پورفیرین.....
۲۵	واکنش ۲۲-۱- بررسی واکنش تعادلی در اکسیم‌ها.....
۲۶	واکنش ۲۳-۱- تهیه اکسیم‌ها در حضور مشتق‌های آمونیاکی.....
۲۷	واکنش ۲۴-۱- تهیه اکسیم‌ها در حضور نیتريت و نیتريتو.....

- واکنش ۱-۲۵- تهیه $Ni(dmgH)_2$ ۲۸
- واکنش ۱-۲۶- اکسیم‌زدایی توسط پیریدینیوم کلروکرومات (PCC) ۲۹
- واکنش ۱-۲۷- اکسیم‌زدایی توسط او۳-دی کلرو-۵و۵-دی متیل هیدانتوئین (DCDMH) ۲۹
- واکنش ۱-۲۸- بررسی انتخاب‌پذیری یالای او۳-دی کلرو-۵و۵-دی متیل هیدانتوئین (DCDMH) ۳۰
- واکنش ۱-۲۹- اکسیم‌زدایی توسط نترات اوره ۳۰
- واکنش ۱-۳۰- مکانیسم اکسیم‌زدایی توسط دس‌مارتین‌پرا‌یودین (DMP) ۳۱
- واکنش ۱-۳۱- اکسیم‌زدایی توسط پرمنگنات پتاسیم و آلومینا ۳۱
- واکنش ۱-۳۲- بررسی انتخاب‌پذیری پرمنگنات پتاسیم و آلومینا ۳۱
- واکنش ۱-۳۳- اکسیم‌زدایی توسط او۲-۶-دی کربوکسیل پیریدینیوم کلروکرومات (2,6 DCPCC) ۳۲
- واکنش ۱-۳۴- اکسیم‌زدایی انتخابی او۲-۶-دی کربوکسیل پیریدینیوم کلروکرومات (2,6 DCPCC) ۳۲
- واکنش ۱-۳۵- اکسیم‌زدایی اکسیم‌ها با سدیم نیتريت در حضور تنگستات سولفوریک اسید ۳۳
- واکنش ۱-۳۶- اکسیم‌زدایی در حضور پتاسیم پرمنگنات و تنگستات سولفوریک اسید ۳۳

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- واکنش ۳-۱- واکنش اکسیم‌زدایی اکسیم‌ها ۴۲
- واکنش ۳-۲- واکنش اپوکسایش آلکن‌ها ۴۲
- واکنش ۳-۲- π دهندگی ایمیدازول به مرکز اتم فلزی ۴۵
- واکنش ۳-۳- نقش ایمیدازول در واکنش‌های اکسایشی کاتالیزوری توسط متالوپورفیرین‌ها ۴۵
- واکنش ۳-۴- فرآورده‌های حاصل از اکسیم‌زدایی ۴- نیتروبنزآلدوکسیم ۴۷
- واکنش ۳-۵- مکانیسم اکسیم‌زدایی ۵۱
- واکنش ۳-۶- ایجاد PhIO در حضور آب ۵۲
- واکنش ۳-۷- مسیرهای تشکیل اپوکسید از سیس استیلبن ۵۴
- واکنش ۳-۸- ایجاد حدواسط منگنزآگسو در حضور PIDA ۵۷

فهرست جدول‌ها

عنوان

صفحه

فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه

جدول ۱-۱- متالو آنزیم‌های مهم در فرایندهای زیستی.....	۴
جدول ۲-۱- انواع واکنش‌های کاتالیز شده توسط سیتوکروم P-450.....	۶
جدول ۳-۱- بررسی اکسایش آلکن‌ها توسط PhIO و PhI(OAc)_2 به عنوان اکسیدان و کاتالیزور Mn(TPFPP)Cl در حضور حلال CH_2Cl_2 و حلال مایع یونی $\text{bmim PF}_6/\text{CH}_2\text{Cl}_2$	۲۳

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

جدول ۱-۳- اکسیم‌زدایی ۴- کلروبنزآلدوکسیم بوسیله فیل‌یدین‌دی‌استات (PIDA) در حلال‌های مختلف.....	۴۳
جدول ۲-۳- اکسیم‌زدایی ۴- کلروبنزآلدوکسیم با نسبت‌های مولی مختلف از اکسیدان PIDA به اکسیم در دی‌کلرومتان.....	۴۳
جدول ۳-۳- اکسیم‌زدایی ۴- کلروبنزآلدوکسیم بوسیله اکسیدان PIDA در حضور کاتالیزور $[\text{Mn(TPP)OAc}]$ و ایمیدازول در دی‌کلرومتان.....	۴۴
جدول ۴-۳- اکسیم‌زدایی از اکسیم‌های مختلف بوسیله PIDA در حضور کاتالیزور Mn(TPP)OAc	۴۸
جدول ۵-۳- بررسی اثر حلال در اکسیداسیون استایرن بوسیله اکسیدان PIDA.....	۵۲
جدول ۶-۳- بهینه کردن مقدار اکسیدان PIDA در اکسیداسیون استایرن.....	۵۲
جدول ۷-۳- بهینه کردن مقدار کاتالیزور Mn(TPP)OAc در اکسیداسیون PIDA.....	۵۳
جدول ۸-۳- اکسایش آلکن‌های مختلف بوسیله PIDA در حضور کاتالیزور Mn(TPP)OAc و ایمیدازول در دمای اتاق.....	۵۴
جدول ۹-۳- اکسایش آلکن‌های مختلف بوسیله PIDA و در حضور کاتالیزور Mn(TPP)OAc ، ایمیدازول و آب در دمای اتاق.....	۵۶

طیف‌ها

عنوان

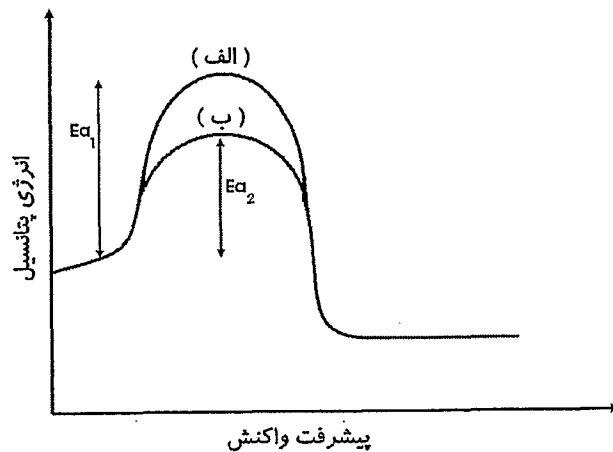
صفحه

۶۰	طیف ۱-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۳- نیتروبنزآلدو کسیم.....
۶۰	طیف ۲-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۳- نیتروبنزآلدهید.....
۶۱	طیف ۳-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۴- کلروبنزآلدو کسیم.....
۶۱	طیف ۴-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۴- کلروبنزآلدهید.....
۶۲	طیف ۵-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۴- نیتروبنزآلدو کسیم.....
۶۲	طیف ۶-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۴- نیتروبنزآلدهید.....
۶۳	طیف ۷-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۴- نیتروبنزآمید.....
۶۳	طیف ۸-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۲- کلروبنزآلدو کسیم.....
۶۴	طیف ۹-۳- طیف ارتعاشی (IR) ۲- کلروبنزآلدهید.....
۶۴	طیف ۱۰-۳- طیف رزونانس مغناطیس هسته (¹ HNMR) اکسایش سیس استیلین.....
۶۵	طیف ۱۱-۳- طیف رزونانس مغناطیس هسته (¹ HNMR) اکسایش ترانس استیلین.....
۶۵	طیف ۱۲-۳- کروماتوگرام سیکلو هگزن در حلال دی کلرومتان.....
۶۶	طیف ۱۳-۳- کروماتوگرام سیکلو هگزن اکسید در حلال دی کلرومتان.....
۶۶	طیف ۱۴-۳- کروماتوگرام اکسایش سیکلو هگزن و تبدیل آن به سیکلو هگزن اکسید.....
۶۷	طیف ۱۵-۳- کروماتوگرام استایرن در حلال دی کلرومتان.....
۶۷	طیف ۱۶-۳- کروماتوگرام استایرن اکسید در حلال دی کلرومتان.....
۶۸	طیف ۱۷-۳- کروماتوگرام اکسایش استایرن و تبدیل آن به استایرن اکسید.....
۶۸	طیف ۱۸-۳- کروماتوگرام α - متیل استایرن در حلال دی کلرومتان.....
۶۹	طیف ۱۹-۳- کروماتوگرام اکسایش α - متیل استایرن تبدیل آن به α - متیل استایرن اکسید.....
۶۹	طیف ۲۰-۳- کروماتوگرام PIDA.....

فصل اول: مقدمه، تئوری و تاریخچه

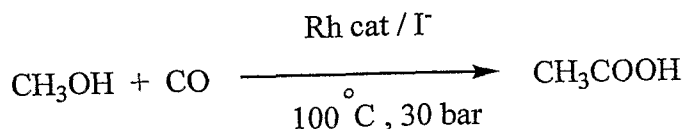
۱-۱- مقدمه

کاتالیزورها موادی هستند که بطور موثر در واکنش‌های شیمیایی شرکت می‌کنند، بدون اینکه تغییری در وضعیت تعادل ایجاد نمایند. این مواد سد انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش داده و سرعت رسیدن به تعادل را نسبت به وضعیتی که کاتالیزور وجود ندارد بیشتر می‌کنند (شکل ۱-۱). کاتالیزور باید از میان چندین مسیر ممکن برای انجام واکنش، یکی از مسیرها را انتخاب و مابقی را جلوگیری نماید. چنین گزینش‌پذیری برای فرایندهای صنعتی ضروری است.



شکل ۱-۱- مقایسه مسیر واکنش کاتالیزوری و غیرکاتالیزوری (الف) مسیر واکنش بدون کاتالیزور (ب) مسیر واکنش در حضور کاتالیزور

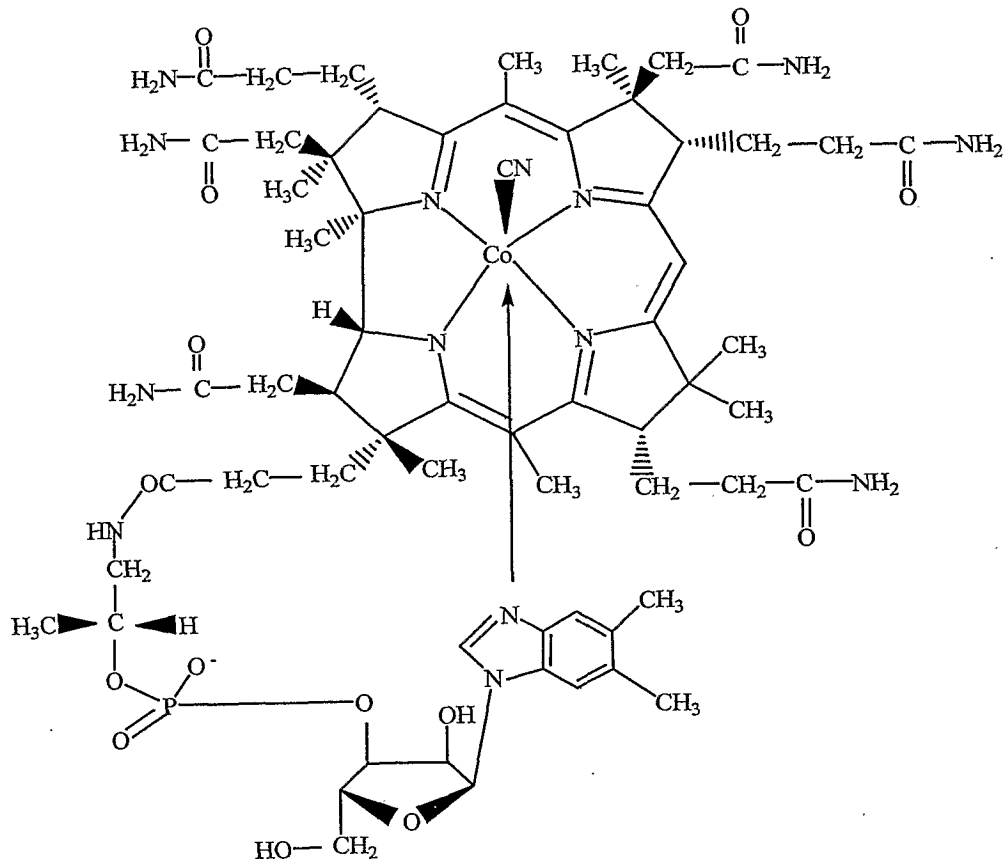
برای نمونه می‌توان به فرایند کاتالیزوری تهیه استیک اسید از متانول اشاره نمود. این فرایند فقط از طریق کاتالیزور $\text{RhI}_2(\text{CH}_3)(\text{CO})_2$ و طبق واکنش (۱-۱) با بازده ۹۹٪ صورت می‌گیرد [۱]. به طوری که در این روش سالیانه حدود 10^6 تن استیک اسید تهیه می‌گردد.



واکنش ۱-۱- تهیه اسیداستیک در حضور کاتالیزور

کاتالیزورها در سیستم‌های حیاتی نیز دخالت دارند، که به این گونه‌ها بیوکاتالیزور گویند. آنزیم‌ها از جمله بیوکاتالیزورهایی هستند که در واکنش‌های بیولوژیکی سلول‌های حیوانی و گیاهی مشارکت نموده و ساختارهای سلولی لازم برای رشد و نمو آن‌ها را فراهم می‌آورند. به عنوان نمونه یونانیان در تهیه شراب و مصریان قدیم در تهیه پنیر و نان از آنزیم‌ها استفاده می‌کردند.

از طرف دیگر فاکتورهای زیستی خاصی به نام کوآنزیم عملکرد کاتالیزورها را در بدن موجودات زنده تنظیم می‌کنند، که می‌توان به ATP و ویتامین‌های گروه B اشاره نمود. کوآنزیم B_{12} یک کمپلکس آلی فلزی کبالت - کورین^۱ است. کورین یک حلقه پورفیرین تغییر شکل یافته است که یکی از پیوندهای آن میان دو حلقه پیرول حذف شده است و در نتیجه اندازه حلقه کوچکتر می‌شود. موقعیت پنجم توسط ایمیدازول و موقعیت ششم توسط یون سیانید اشغال گردیده است. این ویتامین به عنوان عامل خون‌ساز در بدن عمل می‌کند. همچنین این کمپلکس به عنوان عامل تنظیم کننده عملکرد اعصاب و مغز شناخته شده است (شکل ۱-۲) [۲ و ۳].

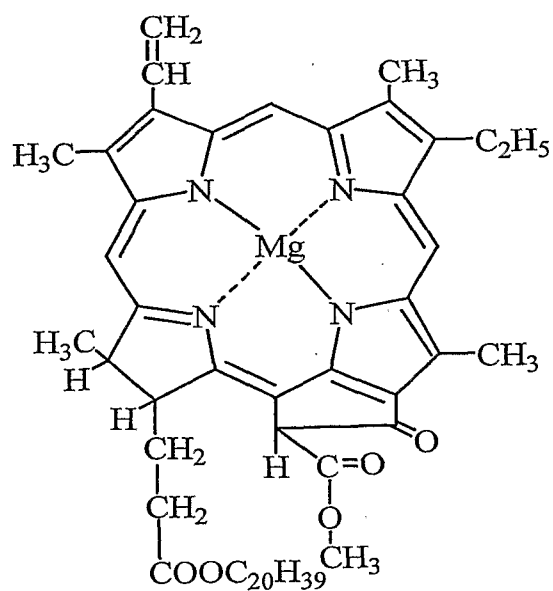


شکل ۱-۲- ساختار ویتامین B₁₂

۱-۲- متالوآنزیم‌ها

انجام بسیاری از واکنش‌های زیست شیمی به حضور یون‌های فلزی بستگی دارد که برای حیات انسان و گیاه ضروری هستند. این یون‌ها ممکن است نقش تسهیل‌کنندگی واکنش‌ها و یا بازدارندگی آن‌ها را به عهده داشته باشند. این نکته قابل توجه است که نقش کاتالیزوری آنزیم یا نقش بازدارندگی آن‌ها به شکل هندسی لیگاند و حالت الکترونی اتم مرکزی وابسته است.

یون مرکزی در کلروفیل که در جذب و تبدیل انرژی نورانی به شیمیایی (فتوسنتز) در سلول‌های گیاهی اهمیت فراوان دارد، منیزیم است که به عنوان نمونه‌ای از این قبیل یون‌ها می‌توان در نظر گرفت، به طوری که بدون کلروفیل اتمسفر خالی از اکسیژن خواهد بود. به عبارت دیگر بدون منیزیم جو زمین شبیه به حالت اولیه کره زمین بدون گیاه و فقط دارای هیدروژن، متان و کربن دی‌اکسید بود. ساختار این متالوآنزیم در شکل (۱-۳) آمده است. در جدول (۱-۱) نیز تعدادی از آنزیم‌های مهم زیستی همراه با فلزات مربوطه آورده شده است [۴ و ۵].



شکل ۱-۳ ساختار کلروفیل (a)

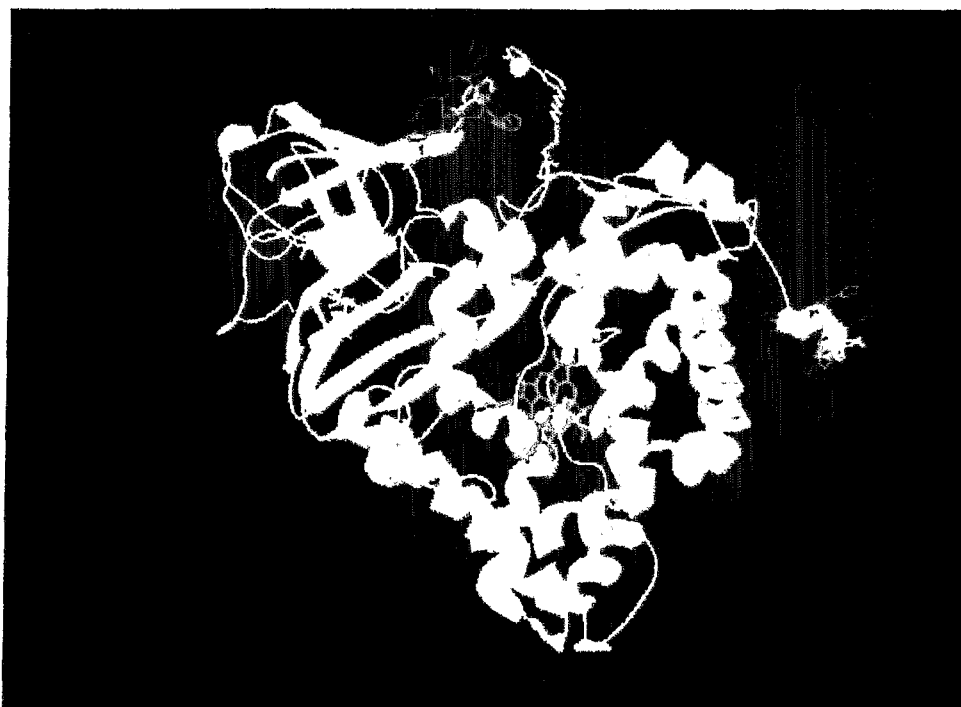
جدول ۱-۱- متالوآنزیم‌های مهم در فرایندهای زیستی

مثال‌هایی از آنزیم‌های مربوطه	یون
سیتوکروم اکسیداز	مس
کاتالاز	
سیتوکروم (هم)	
نیتروژناز	آهن (II) و آهن (III)
هیدروژناز	
هگزوکیناز	منیزیم
گلوکز ۶- فسفاتاز	
آرجیناز	منگنز
کاهش نیترات	مولیبدن
اوره	نیکل
گلوکاتایون پراکسیداز	سلنیم
پلیمریزاسیون DNA	روی
هیدروژن زدایی الکل	
آنهیدراز کربونیک	

- با توجه به یون فلزی، متالوآنزیم‌ها نقش‌های متفاوتی می‌توانند داشته باشند [۶]. به عنوان نمونه:
- (۱) متالوآنزیم‌های با یون‌های فلزی Fe^{2+} و Fe^{3+} در فرایندهای اکسایش و کاهش به کار گرفته می‌شوند.
 - (۲) متالوآنزیم‌های با Zn^{2+} به عنوان اسید لوئیس شناخته شده‌اند.
 - (۳) در محیط‌های با pH حدود ۷ اغلب کاتالیزورهای اسید و باز شامل یون فلزی روی (Zn^{2+}) است.
 - (۴) در واکنشهایی که رادیکال آزاد به همراه دارند، یون کبالت (Co^{2+}) در حالت کم اسپین دیده می‌شود.
 - (۵) واکنشهایی که در آن H_2 و CH_4 به کار می‌روند، نیاز به آهن یا نیکل مشاهده شده است.

۱-۳- سیتوکروم P-450

سیتوکروم P-450 به دسته‌ای از آنزیم‌ها اطلاق می‌شود که در آن‌ها مرکز فلزی اتم آهن است. سیتوکروم P-450 از آنزیم‌های مونو اکسیژناز^۱ است که در انواع گونه‌های حیوانی، گیاهی و حتی باکتری‌ها یافت می‌شود. یک نمونه از انواع سیتوکروم P-450 در شکل (۱-۴) آمده است [۷]. همچنین در جدول (۱-۲) عملکرد سیتوکروم P-450 بعنوان کاتالیزور در انواع واکنش‌های شیمیایی، بیوشیمیایی و دارویی بطور خلاصه ارائه شده است [۸].



شکل ۱-۴- سیتوکروم P-450