

(4)

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شهرت

دانشکده علوم

پایان نامه دکترای شیمی

(گرایش معدنی)

عنوان:

۱- سنتز متالوفتالوسیانینها با استفاده از امواج میکروویو

۲- سینتیک و مکانیسم اپو اکسیداسیون بوسیله آهن فتالوسیانین

۳- اثر استخلاف روی واکنش هیدروکسیلاسیون آروماتیکها
کاتالیز شده با آهن پرفیرین

نگارش: فرزاد بهادران

۱۳۸۶ / ۸ / ۲۸

استاد راهنما: آقای دکتر ناصر صفری

۱۳۸۶ / ۸ / ۲۸

استاد مشاور: آقای دکتر احمد شعبانی

تیرماه ۱۳۸۱

کتابخانه دانشگاه تهران

۷۹۸۰۰

با تشکر از معاونت پژوهشی و دانشکده علوم
دانشگاه شهید بهشتی
بخاطر حمایت‌های مالی از این رساله

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که به من نعمت آموختن عطا فرمود

اینک که در پرتو عنایت خداوند سبحان توانسته‌ام یکی دیگر از مراحل تحصیلی خود را پشت سر بگذارم بسر خود لازم می‌دانم از کسانی که در این راه همراه هم قدم و یاور من بوده‌اند قدردانی نمایم. بعد از نگاههای پر مهر مادر و دست‌های گرم پدر که همیشه همراه من بودند از استاد راهنمای گرامی جناب آقای دکتر ناصر صفری که نه تنها به عنوان استاد بلکه به عنوان یک دوست و برادر در تمام دوران تحصیل همراه و هم‌کلام من بودند و شاید درسهای اخلاقی و اجتماعی که من از ایشان آموختم کمتر از آموخته‌های علمی‌ام نباشد، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم. از جناب آقای دکتر احمد شعبانی که به عنوان استاد مشاور از راهنمائیها و مساعدتهای ایشان بهره می‌بردم تشکر و قدردانی می‌کنم.

همچنین مراتب تشکر و سپاسگذاری خود را از پروفسور A. B. P. Lever که به مدت ۹ ماه حضور خود در دانشگاه یورک کانادا از امکانات و تجربیاتشان بهره برده‌ام اعلام می‌دارم.

از اساتید محترم جناب آقایان دکتر امیرنصر، دکتر مهاجر، دکتر پورامینی و دکتر سیدسجادی که به عنوان ممتحن زحمت داوری و حضور در جلسه دفاعیه و بازخوانی پایان‌نامه را بر عهده داشته‌اند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.

کاملاً مشخص است که رسیدن به این مرحله کار یک فرد نبوده بلکه حاصل زحمات کلیه معلمان و اساتیدی است که توانسته‌ام طی هر دوره تحصیلی از محضر ایشان بهره ببرم بنابراین از کلیه آنها مخصوصاً اساتید دانشگاهیم در دانشگاه صنعتی اصفهان و دانشگاه شهید بهشتی تشکر و قدرانی می‌کنم.

از همکاری پرسنل محترم دانشکده علوم، گروه شیمی، فیزیک، مرکز تحقیقات شیمی و تحصیلات تکمیلی دانشگاه شهید بهشتی که تمام دوران تحصیل کمال همکاری را داشته‌اند بسیار سپاسگذارم.

با تشکر از کلیه دوستان خویم جناب آقای دکتر جدیدی، دکتر مهرداد، دکتر ناطقی، دکتر صرافی، دکتر سراجی، دکتر نیک پور، دکتر صفایی، ایوب بازگیر، عبدالرضا امیر احمدی، داریوش غلام زاده، رسول نصیری، حمید محمدیان، حمید رضا خواصی، علیرضا کریمی، محمد باقر تیموری، رضا غیائی، محمد رضا حسین زاده، عباسعلی صمدی و خانمها شریفی و جماعت و بسیاری از دوستان که در اینجا مجال نام آنها نیست و شاید بدون حضور آنها و لطف و صفایی که در محیط دروان تحصیلی ایجاد کردند تحمل این دوران بسیار سخت می‌گشت.

فرزاد بهادران

تیر ماه ۱۳۸۱

تقدیم به عزیزانم

پدر، مادر و برادرم

و تقدیم به روح پاک برادرم

با توجه به اهمیت فتالوسیانینها در زمینه‌های مختلف، روش جدیدی جهت سنتز متالوفتالوسیانینهای Cu, Pd و Pt, Ru, Co, Ni, Fe, Mn, و همچنین مشتقات نیترو و سولفور آنها با استفاده از تابش امواج میکروویو در شرایط خشک و رفلاکس (با یک آون میکروویو اصلاح شده) گزارش شده است.

آهن فتالوسیانین به عنوان کاتالیست اپواکسیداسیون آلکن‌ها با آیدوزیل بنزن مورد بررسی قرار گرفته است. در یک سینتیک رقابتی ثابت‌های سرعت نسبی برای آلکن‌ها در مقایسه با دی‌فنیل بوتادی‌ان در یک واکنش درجه اول محاسبه شده است. خطی بودن نمودارهای لگاریتم سرعت نسبی در مقابل پتانسیل یونیزاسیون (IP) و پتانسیل اکسیداسیون ($E_{1/2}$) به عنوان دلیلی بر تولید رادیکال کاتیون آلکن بیان شده است. در این بررسی با توجه به مشاهدات، دی‌کاتیون فتالوسیانین آهن (III) اکسید به عنوان گونه فعال برای این واکنشها معرفی شده است. همه نتایج شباهت کامل آهن فتالوسیانین و آهن پرفیرین را در اپواکسیداسیون نشان داده و آهن فتالوسیانین به عنوان مدل آنزیم سیتوکرم P-450 معرفی شده است.

تراکیس ۶،۲-دی‌کلروفنیل پرفیرین و متاکلروپربنزوئیک اسید جهت هیدروکسیلاسیون ترکیبات آروماتیک بکار رفته است. سرعت نسبی اکسایش این ترکیبات نسبت به دی‌فنیل بوتادی‌ان به عنوان سوسترای شاهد در یک روش سینتیکی جدید مرتبه صفر محاسبه شد است و رسم نمودار هامت برای لگاریتم سرعت‌های نسبی، نشان میدهد که واکنش به احتمال زیاد از یک مکانیسم رادیکالی تبعیت می‌کند.

فهرست

<u>صفحه</u>	<u>فهرست مطالب</u>
ج	فهرست شکلها
ر	فهرست جداول
ز	فهرست مخففها

بخش تئوری

۱- فتالوسیانینها

۱	۱-۱ تاریخچه
۳	۲-۱ خواص فیزیکی و خصوصیات طیفی فتالوسیانینها
۹	۳-۱ روشهای سنتز و مکانیسم
۱۲	۴-۱ روشهای خالص سازی
۱۲	۵-۱ کاربرد

۲- سیتوکرم P-۴۵۰ و مدل‌های آن

۱۴	۱-۲ سیتوکرم ها
۱۵	۲-۲ سیتوکرم P-۴۵۰
۱۷	۳-۲ چرخه کاتالیزوری آنزیم سیتوکرم P-۴۵۰

۱۹ ۴-۲ پرفیرینها

۲۰ ۵-۲ اهمیت مدل سازی آنزیم

۳- میکروویو

۲۲ ۱-۳ تاریخچه میکروویو

۲۳ ۲-۳ محدوده امواج میکروویو

۲۳ ۳-۳ مکانیسم انتقال حرارت توسط امواج میکروویو

۲۴ ۴-۳ محیط مناسب برای واکنشهای شیمیایی

۲۴ ۵-۳ آونهای میکروویو

۴- مکانیسم و انرژی آزاد خطی

۲۷ ۱-۴ مکانیسم

۲۸ ۲-۴ روابط انرژی آزاد خطی

بخش تجربی

۱- سنتز فتالوسیانینها با استفاده از امواج میکروویو

۳۱ ۱-۱ مقدمه

۳۲ ۲-۱ مواد و دستگاههای مورد نیاز

۳۲ ۳-۱ روش کار

۳۲ ۱-۳-۱ سنتز پالادیم (و پلاتین) فتالوسیانین به روش خشک

۳۳ ۲-۳-۱ سنتز روتنیم فتالوسیانین به روش خشک

۳۳	۳-۳-۱ سنتز متالوفتالوسیانینها با فتالونیتریل به روش خشک ...
۳۳	۴-۳-۱ سنتز متالوتتراسولفوفتالوسیانینها به روش خشک
۳۴	۵-۳-۱ سنتز متالوتتراسولفوفتالوسیانینها به روش رفلاکس
۳۵	۶-۳-۱ سنتز متالوتترانیتروفتالوسیانینها به روش خشک
۳۵	۷-۳-۱ سنتز متالوتترانیتروفتالوسیانینها به روش رفلاکس
۳۶	۴-۱ نتایج و بحث

۲- مکانیسم اپواکسیداسیون بوسیله فتالوسیانین آهن

۴۴	۱-۲ مقدمه
۴۵	۲-۲ مواد و دستگاههای مورد نیاز
۴۶	۳-۲ روش کار
۴۶	۱-۳-۲ اپواکسیداسیون بوسیله MPC (سری اول عناصر واسطه) ...
۴۶	۱-۳-۲ ثابت سرعت واکنش
۴۸	۲-۳-۲ واکنش اکسیداسیون رقابتی با آلکن ها
۴۹	۳-۳-۲ واکنش اکسیداسیون رقابتی بازهای نیتروژن دار
۴۹	۴-۲ نتایج و بحث

۳- اثر استخلاف روی واکنش هیدروکسیلاسیون آروماتیکها

۶۴	۱-۳ مقدمه
۶۵	۲-۳ مواد و دستگاههای مورد نیاز
۶۶	۳-۳ دستور کار عمومی
۶۶	۱-۳-۳ سینتیک رقابتی

۶۶ ۲-۳-۳ بررسی محصولات
۶۷ ۴-۳ نتایج و بحث
۷۸ نتیجه گیری
۷۹ آینده نگری
	ضمائم
۸۰ ض-۱ طیفها
۱۲۲ ض-۲ فعالیتهای پژوهشی (مقالات چاپ شده)
۱۲۳ منابع
۱۲۸ چکیده انگلیسی

فهرست شکلها

صفحه

- شکل ۱-۱ حلقه پرفین و فتالوسیانین (تترا بنزوتترا آزا پرفین). ۲
- شکل ۲-۱ طیف جذبی UV/Vis (انعکاسی با نور پلاریزه) پلی مرفهای CuPc. ۵
- شکل ۳-۱ آرایش صفحات در پلی مرفهای α و β CuPc. ۵
- شکل ۴-۱ طیف جذبی UV/Vis کمپلکس $MnPc(im)_2$ در کلروفرم. ۶
- شکل ۵-۱ ترازهای انرژی پرفیرین و فتالوسیانین. ۷
- شکل ۶-۱ طیف مادون قرمز پلی مرف α فتالوسیانینهای $Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Mg, H_2$. ۹
- شکل ۷-۱ روشهای مختلف سنتز فتالوسیانینها. ۱۰
- شکل ۸-۱ مکانیزم پیشنهاد شده در سنتز فتالوسیانینها. ۱۱
- شکل ۱-۲ حفره آنزیم و انتخاب پذیری آن برای سوسترها. ۱۵
- شکل ۲-۲ ساختمان پروتوپورفیرین IX آهن (III) کلرید. ۱۶
- شکل ۳-۲ چرخه کاتالیستی سیتوکرم P-450. ۱۸
- شکل ۴-۲ ساختمان چند نوع پرفیرین متداول. ۲۰
- شکل ۱-۳ اجزاء یک میکروویو خانگی و ساختمان مگنترون. ۲۵
- شکل ۲-۳ برش مقطع دستگاه میکروویو طراحی شده برای مطالعه واکنشها در شرایط رفلکس. ۲۶
- شکل ۱-۲ (a) نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان مصرف DPBD با غلظت اولیه $M \times 10^{-5} \times 5/2$ بوسیله آیدوزیل بنزن ($M \times 10^{-4} \times 5/6$) و کاتالیست $M FePc \times 10^{-5} \times 1/1$ همراه با (b) نمودار لگاریتم جذب بر حسب زمان. ۴۷
- شکل ۲-۲ نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان مصرف DPBD با غلظت اولیه $M \times 10^{-5} \times 5/6$ بوسیله آیدوزیل بنزن ($M \times 10^{-4} \times 5/6$) و کاتالیست $M FePc \times 10^{-5} \times 1/1$ در حضور غلظتهای متفاوت ترانس استیلین $C_1=0/0$, $C_3=1/0 \times 10^{-3} M$, $C_4=1 \times 10^{-3} M$, $C_3=5 \times 10^{-4} M$, $C_2=2/0 \times 10^{-4}$. ۴۸

- شکل ۲-۳ نمودار ارتباط لگاریتم سرعت نسبی اپواکسیداسیون در مقابل پتانسیل یونیزاسیون آلکن (IP). ۵۷
- شکل ۲-۴ نمودار ارتباط لگاریتم سرعت نسبی اپواکسیداسیون در مقابل پتانسیل اکسیداسیون آلکن ($E_{1/2}$). ۵۷
- شکل ۲-۵ حدواسط احتمالی برای فتالوسیانینها. ۵۸
- شکل ۲-۶ حدواسطهای پیشنهاد شده برای اپوکسیداسیون توسط پرفیرینها. ۵۹
- شکل ۲-۷ طیف جذبی (UV/Vis)، فتالوسیانین آهن $3 \times 10^{-6} M$ (همراه با ایمیدازول $1/4 \times 10^{-4} M$) (۲) 200 ۶۲
ثانیه بعد از اضافه کردن آیدوزیل بنزن ($3/4 \times 10^{-4} M$) (۳) ده دقیقه بعد از اضافه کردن 5×10^{-3} گرم سدیم دی تیونات.
- شکل ۲-۸ حدواسط پیشنهاد شده توسط پدرسون. ۶۳
- شکل ۳-۱ نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان مصرف DPBD با غلظت اولیه $3/5 \times 10^{-6} M$ بوسیله MCPBA ۶۷
 $4/58 \times 10^{-4} M$ و کاتالیست $TDCPPFe^{III}Cl$ $6/36 \times 10^{-6} M$ در حضور غلظت‌های متفاوت انیزول به ترتیب $a=0/0$ ، $b=1/8 \times 10^{-3} M$ ، $c=5/4 \times 10^{-3} M$ ، $d=1/1 \times 10^{-2} M$ (۱۵ ثانیه اول بیرون یابی شده است).
- شکل ۳-۲ نمودار ارتباط $\log k_{rel}$ و مقادیر σ . ۷۳
- شکل ۳-۳ نمودار ارتباط $\log k_{rel}$ و مقادیر σ^+ . ۷۴
- شکل ۳-۴ مکانیسمهای پیشنهاد شده در هیدروکسیلاسیون آروماتیکها توسط آنزیم سیتوکرم P-450. ۷۵
- شکل ۳-۵ مکانیسم پیشنهادی در اکسایش آروماتیکها ۷۷
- شکل ض-۱ طیف جذبی (UV/Vis) پالادیم فتالوسیانین در اسید سولفوریک. ۸۱
- شکل ض-۲ طیف مادون قرمز (IR) فتالوسیانین پالادیم در KBr. ۸۲
- شکل ض-۳ طیف جرمی پالادیم فتالوسیانین. ۸۳
- شکل ض-۴ طیف جذبی (UV/Vis) پلاتین فتالوسیانین در اسید سولفوریک. ۸۴
- شکل ض-۵ طیف مادون قرمز (IR) فتالوسیانین پلاتین در KBr. ۸۵
- شکل ض-۶ طیف جرمی پلاتین فتالوسیانین. ۸۶
- شکل ض-۷ طیف جذبی (UV/Vis) بیس پیریدین روتنیم فتالوسیانین در کلروفرم. ۸۷

- ۸۸ شکل ض-۸ طیف مادون قرمز (IR) بیس پیریدین روتنیم فتالوسیانین در KBr.
- ۸۹ شکل ض-۹ طیف جرمی بیس پیریدین روتنیم فتالوسیانین.
- ۹۰ شکل ض-۱۰ طیف جذبی (UV/Vis) تتراسولفوفتالوسیانین مس در DMF.
- ۹۱ شکل ض-۱۱ طیف مادون قرمز (IR) تتراسولفوفتالوسیانین مس در KBr.
- ۹۲ شکل ض-۱۲ طیف جذبی (UV/Vis) تتراسولفوفتالوسیانین نیکل در DMF.
- ۹۳ شکل ض-۱۳ طیف مادون قرمز (IR) تتراسولفوفتالوسیانین نیکل در KBr.
- ۹۴ شکل ض-۱۴ طیف جذبی (UV/Vis) تتراسولفوفتالوسیانین کبالت در DMF.
- ۹۵ شکل ض-۱۵ طیف مادون قرمز (IR) تتراسولفوفتالوسیانین کبالت در KBr.
- ۹۶ شکل ض-۱۶ طیف جذبی (UV/Vis) تتراسولفوفتالوسیانین پالادیم در DMF.
- ۹۷ شکل ض-۱۷ طیف مادون قرمز (IR) تتراسولفوفتالوسیانین پالادیم در KBr.
- ۹۸ شکل ض-۱۸ طیف جذبی (UV/Vis) تتراسولفوفتالوسیانین پلاتین در DMF.
- ۹۹ شکل ض-۱۹ طیف مادون قرمز (IR) تتراسولفوفتالوسیانین پلاتین در KBr.
- ۱۰۰ شکل ض-۲۰ طیف جذبی (UV/Vis) تترانیتروفتالوسیانین کبالت در DMF.
- ۱۰۱ شکل ض-۲۱ طیف مادون قرمز (IR) تترانیتروفتالوسیانین کبالت در KBr.
- ۱۰۲ شکل ض-۲۲ طیف جذبی (UV/Vis) تترانیتروفتالوسیانین نیکل در DMF.
- ۱۰۳ شکل ض-۲۳ طیف مادون قرمز (IR) تترانیتروفتالوسیانین نیکل در KBr.
- ۱۰۴ شکل ض-۲۴ طیف جذبی (UV/Vis) تترانیتروفتالوسیانین مس در DMF.
- ۱۰۵ شکل ض-۲۵ طیف مادون قرمز (IR) تترانیتروفتالوسیانین مس در KBr.
- ۱۰۶ شکل ض-۲۶ طیف جذبی (UV/Vis) تترانیتروفتالوسیانین منگنز در DMF.
- ۱۰۷ شکل ض-۲۷ طیف مادون قرمز (IR) تترانیتروفتالوسیانین منگنز در KBr.
- ۱۰۸ شکل ض-۲۸ طیف جذبی (UV/Vis) تترانیتروفتالوسیانین آهن در DMF.
- ۱۰۹ شکل ض-۲۹ طیف مادون قرمز (IR) تترانیتروفتالوسیانین آهن در KBr.
- ۱۱۰ شکل ض-۳۰ طیف جذبی (UV/Vis) تترانیتروفتالوسیانین پالادیم در DMF.

- ۱۱۱ شکل ض-۳۱ طیف مادون قرمز (IR) تترانیتروفتالوسیانین پالادیم در KBr.
- ۱۱۲ شکل ض-۳۲ طیف جذبی UV/Vis آیدوزیل بتزن ($3 \times 10^{-6} M$)، DPBD ($5 \times 10^{-6} M$) و فتالوسیانین آهن ($1/1 \times 10^{-6} M$).
- ۱۱۳ شکل ض-۳۳ نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان مصرف DPBD با غلظت اولیه $5 \times 10^{-6} M$ بوسیله آیدوزیل بتزن ($5/6 \times 10^{-4} M$) و کاتالیست FePc ($1/1 \times 10^{-6} M$) در حضور غلظتهای متفاوت استیرن $C_1 = 0/0$ ، $C_2 = 3/5 \times 10^{-4} M$ ، $C_3 = 7 \times 10^{-4} M$ ، $C_4 = 14 \times 10^{-4} M$ ، $C_5 = 21 \times 10^{-4} M$ ، $C_6 = 28 \times 10^{-4} M$.
- ۱۱۴ شکل ض-۳۴ نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان مصرف DPBD با غلظت اولیه $5 \times 10^{-6} M$ بوسیله آیدوزیل بتزن ($5/6 \times 10^{-4} M$) و کاتالیست FePc ($1/1 \times 10^{-6} M$) در حضور غلظتهای متفاوت سیکلو هگزن $C_1 = 0/0$ ، $C_2 = 7/9 \times 10^{-4} M$ ، $C_3 = 5/8 \times 10^{-4} M$ ، $C_4 = 33/7 \times 10^{-4} M$ ، $C_5 = 41/6 \times 10^{-4} M$.
- ۱۱۵ شکل ض-۳۵ نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان مصرف DPBD با غلظت اولیه $5/6 \times 10^{-6} M$ بوسیله آیدوزیل بتزن ($5/6 \times 10^{-4} M$) و کاتالیست FePc ($1/1 \times 10^{-6} M$) در حضور غلظتهای متفاوت سیکلو اکتن $C_1 = 0/0$ ، $C_2 = 8 \times 10^{-4} M$ ، $C_3 = 16 \times 10^{-4} M$ ، $C_4 = 24 \times 10^{-4} M$.
- ۱۱۶ شکل ض-۳۶ نمودار تغییرات جذب بر حسب زمان مصرف DPBD با غلظت اولیه $7/4 \times 10^{-6} M$ بوسیله آیدوزیل بتزن ($5/6 \times 10^{-4} M$) و کاتالیست FePc ($1/1 \times 10^{-6} M$) در حضور غلظتهای متفاوت ۱-هگزن $C_1 = 0/0$ ، $C_2 = 3/2 \times 10^{-3} M$ ، $C_3 = 7/4 \times 10^{-3} M$ ، $C_4 = 9/6 \times 10^{-3} M$ ، $C_5 = 12/8 \times 10^{-3} M$.
- ۱۱۷ شکل ض-۳۷ کر ماتوگرام مخلوط واکنش کاتالیست ($1 \times 10^{-6} M$) سیکلواکتن $1 M$ و پیریدین به ترتیب صفر، ۱۰، ۵ و یا ۱۰۰ برابر غلظت کاتالیست، ۵ ساعت پس از اضافه کردن ۷۶ میلی گرم آیدوزیل بتزن.
- ۱۱۸ شکل ض-۳۸ کر ماتوگرام مخلوط واکنش کاتالیست ($1 \times 10^{-6} M$) سیکلواکتن $1 M$ و ایمیدازول به ترتیب ۵، ۱۰، ۵ و یا ۱۰۰ برابر غلظت کاتالیست، ۵ ساعت پس از اضافه کردن ۷۶ میلی گرم آیدوزیل بتزن.
- ۱۱۹ شکل ض-۳۹ کر ماتوگرام مخلوط واکنش کاتالیست ($1 \times 10^{-6} M$) سیکلواکتن $1 M$ و پیریدین به ترتیب ۵، ۱۰، ۵ و یا ۱۰۰ برابر غلظت کاتالیست، ۵ ساعت پس از اضافه کردن ۷۶ میلی گرم آیدوزیل بتزن.

- ۱۲۰ شکل ض-۴۰- کرمتوگرام مخلوط واکنش کاتالیست ($1 \times 10^{-9} M$) سیکلواکتن $1 M$ و کولیدین به ترتیب $10,5$ و یا 100 برابر غلظت کاتالیست، 5 ساعت پس از اضافه کردن 76 میلی گرم آیدوزیل بنزن.
- ۱۲۱ شکل ض-۴۱- نمودار کالیبراسیون غلظت سیکلواکتن در مقابل پاسخ آشکارساز GC.

فهرست جداول

صفحه

- جدول ۱-۱ فرکانس خطوط جذبی طیف مادون قرمز پلیمرهای α و β فتالوسیانینهای Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Mg و H_2 . ۹
- جدول ۱-۱ بازده و زمان واکنش سنتز متالوفتالوسیانینها به روش میکروویو (خشک) در مقایسه با روش کلاسیک. ۳۹
- جدول ۱-۲ بازده و زمان واکنش سنتز متالوفتالوسیانینها به روش میکروویو (رفلاکس) در مقایسه با روش کلاسیک. ۴۰
- جدول ۳-۱ نتایج حاصل از آنالیز عنصری متالوفتالوسیانینهای سنتزی در مقایسه با مقادیر محاسبه شده. ۴۱
- جدول ۴-۱ باندهای مهم IR متالوفتالوسیانینهای سنتزی به روش میکروویو. ۴۲
- جدول ۵-۱ باندهای جذبی UV/Vis متالوفتالوسیانینهای سنتزی بوسیله میکروویو. ۴۳
- جدول ۶-۱ داده های طیف جرمی فتالوسیانینهای پالادیم، پلاتین و روتنیم. ۴۳
- جدول ۱-۲ بازده اپواکسیداسیون سیکلواکتن و سیکلو هگزن (۱M) بوسیله آیدوزیل بنزن کاتالیز شده با متالوفتالوسیانینهای سری اول واسطه ($1 \times 10^{-9} M$). ۵۲
- جدول ۲-۲ ثابت های سرعت نسبی اپواکسیداسیون الفینهای مختلف کاتالیز شده با فتالوسیانین آهن در مقایسه با تتراکیس (۶،۲ دی کلروفنیل) پرفیرین آهن (III) کلرید. ۵۶
- جدول ۳-۲ بازده اپواکسیداسیون سیکلواکتن در حضور بازهای نیتروژن دار کاتالیز شده بوسیله فتالوسیانین آهن به غلظت $1/8 \times 10^{-3} M$. ۶۱
- جدول ۱-۳ ثابتهای سرعت نسبی اکسیداسیون ترکیبات آروماتیک مختلف با MCPBA و کاتالیست $TDCPPFe^{III}Cl$. ۶۷
- جدول ۲-۳ محصولات اکسایش ترکیبات آروماتیک بوسیله MCPBA کاتالیز شده با $F_{20}TPPFe^{III}Cl$. ۷۶

فهرست مخففها

MPc	متالوفتالوسیانین	Cat	کاتالیست
OEP	اکتاتیل پرفیرین	Cyt	سیتوکرم
Ox	اکسید کننده	DPBD	۱، ۴، دی فنیل بوتادیان
Pc	فتالوسیانین	E _{1/2}	پتانسیل استاندارد نیم پیل
Pc ²⁻	فتالوسیانین دی آنیون	esr	رزونانس اسپین الکترون
Ph	فنیل	GC	کروماتوگرافی گازی
S _a	سویسترات آ	Hm	پرفیرین آهن کلرید
S _a O	محصول اکسیدی سویسترات آ	Hm=O	حد واسط پرفیرین آهن اکسو
S _b	سویسترات ب	HOMO	بالترین ارییتال مولکولی پر
S _b O	محصول اکسیدی سویسترات ب	I	حدواسط فتالوسیانین آهن اکسو
TCD	آشکارساز هدایت حرارتی	im	ایمیدازول
TDCPP	تتراکیس دی کلروفنیل پرفیرین	IP	پتانسیل یونیزاسیون
TNPc	تترانیتروفتالوسیانین	IR	زیر قرمز
TPFPP	تتراکیس پنتافلوئوروفنیل پرفیرین	k _{rel}	ثابت سرعت نسبی
TPP	تترافنیل پرفیرین	M ²⁺	کاتیون فلزی عناصر واسطه
TSPc	تتراسولفوفتالوسیانین	MCPBA	متاکلروپربنزیوئیک اسید
UV/Vis	فرا بنفش و مرئی	min	دقیقه

بِسْمِ

تَوَوْرِي

فصل اول

فتالوسیانینها

۱-۱ تاریخچه

اولین گزارش از مشاهده فتالوسیانینها (PC) مربوط به ۱۹۰۷ می باشد که تکرناک^۱ و براون^۲ در شرکت گاز متروپولیتن^۳ در مراحل تهیه ارتوسیانو بنزآمید از فتالیمید و اسید استیک یک ماده سیاه نامحلول بدست آوردند [۱] بطور مشابه در ۱۹۲۷ وان در واید^۴ و ددسباخ^۵ در دانشگاه فرایبورگ^۶ از واکنش ارتودی برموبزن و سیانید مس در پیریدین ماده آبی رنگی با پایداری استثنایی و بازده ۲۳٪ بدست آوردند [۲]. اما اتفاقاتی که باعث کشف ساختار PCها گشت از ۱۹۲۸ شروع شد. در واحد گرنج موث^۷ شرکت رنگ اسکاتلند^۸ که فتالیمید را از انیدرید فتالیک تهیه میکردند به دلیل ترک برداشتن ظروف شیشه ای راکتور و واکنش مواد فوق بالا لوله استیل خارجی (پوشش ظروف شیشه ای) یک ماده آبی-سبز تولید شده بود. پس از ادغام شرکت رنگ اسکاتلند در صنایع شیمیایی ایمپریال^۹، این کمپانی تصمیم به تعیین ساختار ماده رنگی جدید گرفت و نمونه را برای پرفسور جوسنی^{۱۰} به کالج سلطنتی لندن ارسال کرد و ایشان نیز برای تحقیق آن را به یک دانشجوی جدید به نام لینستید^{۱۱} سپرد.

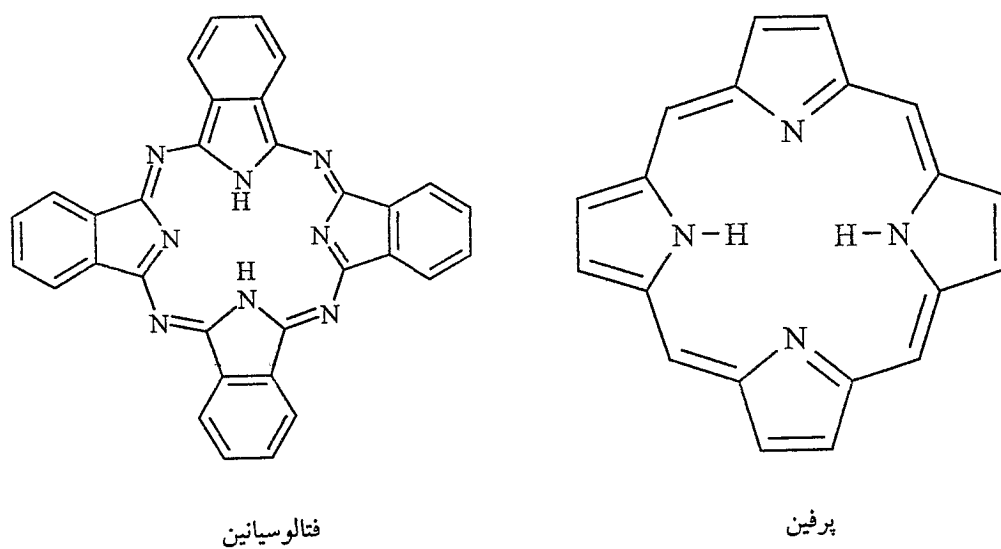
1) Tcherniac
2) Braun
3) Metropolitan Gas Co.

4) Vonder Weid
5) De Diesbach
6) Fribourg

7) Grangemouth
8) Scottish Dyes Co.
9) Imperial Chemical Industry

10) Jocely, F. T.
11) Linstead, P.

حاصل همکاری لینستید و شرکت ایمپریال بر روی PCها منجر به چاپ ۶ مقاله در مجله انجمن شیمی انگلستان شد که ساختار و بعضی از مشتقات PCها در آنها شرح داده شده است [۳]. از لحاظ ساختاری ساختمان فتالوسیانینها به پرفیرینها که در طبیعت یافت می‌شود بسیار نزدیک است (شکل ۱-۱). یک سیستم حلقوی از چهار واحد ایزوایندولین که توسط اتمهای نیتروژن بهم وصل شده اند ساختار PCها را تشکیل میدهند و در مقایسه با پرفیرینها اتمهای چهار کربن مزو پرفیرین با نیتروژن جایگزین شده است و در حقیقت بعضی مواقع در نامگذاری PCها را تترابنزوتتراآزاپرفین مینامند. مشابه پرفیرینها بر اساس تئوری هوکل، لینستید پیش بینی کرد که



شکل ۱-۱ حلقه پرفین و فتالوسیانین (تترابنزوتتراآزاپرفین).

PCها نیز به دلیل آرایش مسطح و ۱۸ الکترونیشان باید آروماتیک باشند. همچنین لینستید نام فتالوسیانین را روی این ترکیبات گذاشت. پیشوند فتال^۱ از ریشه یونانی نفتا^۲ به معنی روغن صخره برای تاکید روی منبع ماده اولیه این ترکیبات یعنی مشتقات اسید فتالیک انتخاب شد و سیانین^۳ به معنی آبی از یونانی گرفته شده است.

1) Phthal

2) Naphtha

3) Cyanine