



دانشکده علوم – گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیزگری منگنز پورفیرین های ناهمگن

وحیده آقاپور

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

استاد مشاور:

معصومه قربانلو

این یادگار سال های تحصیل را تقدیم می کنم به :

پدرم

بهترین معلم استقامت که رسم زندگانیم آموخت....

مادرم

به روح بلندش، عظمت قلبش، بینش برتر و نابخش...

و به خواهران و برادرم

که وجودشان گواهیست بر مهربانی خداوند

تقدیر و تشکر

سپاس ایزد منان را که در پرتو الطاف بی پایانش هر گامی ممکن گردید و همه هستی و هر آنچه اسباب بالیدن است از اوست.

لازم است از استاد راهنمای بزرگووارم جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد قدردانی نمایم که هرگز زحمات بی شائبه ایشان را در راستای تعلیم خود فراموش نخواهم کرد که با منش متین، نظر بلند و رفتار پرمهرشان اسوه ای راستین از معنویت استاد می باشند.

از سر کار خانم معصومه قربانلو که افتخار مشاوره با ایشان را داشتم و مرا با راهنمایی‌های ارزنده خود یاری نمودند نهایت سپاس گذاری را می نمایم.

همچنین از اساتید محترم جناب آقای دکتر مرندی و جناب آقای دکتر نوشیران زاده که زحمت مطالعه پایان نامه و داوری آن را تقبل نمودند تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر ابراهیمی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع اینجانب حضور داشتند تشکر می نمایم.

همچنین از کلیه عزیزانی که ثانیه ای در این سفر همراه و یار و یاور من بودند نهایت تشکر را دارم.

چکیده

سیستم کاتالیستی پورفیرین - Mn^{III} تحت شرایط ملایم در حضور سدیم بی کربنات و آب اکسیژنه به عنوان اکسیدکننده برای اکسایش اولفین‌ها به کار برده شد. سیستم $Mn(TPP)OAc/Imidazole/NaHCO_3$ به خوبی اکسایش اولفین‌ها را در حضور آب اکسیژنه کاتالیست می‌کند.

اولفین‌های حلقوی با بازده و گزینش‌پذیری بالا به محصول تبدیل شدند. بازده و گزینش‌پذیری به دست آمده خیلی بهتر از زمانی است که سدیم بی کربنات نباشد. در حضور مقدار زیادی از سوبسترا با استفاده از سیستم $Mn(TPP)OAc/Imidazole/NaHCO_3/H_2O_2$ بعد از ۲ ساعت عدد ترنور ۴۲۸۶ به دست آمد. انجام فرآیند اکسیداسیون با چنین سیستم کاتالیستی هم آسان و ارزان است و هم آب اکسیژنه که به عنوان اکسیدکننده در این جا به کار برده شد نسبت به اکسنددهای دیگر و پراکسی‌اسیدها غیر سمی می‌باشد. همچنین این سیستم می‌تواند اکسیداسیون اولفین‌ها را در شرایط ملایم و pH خنثی انجام دهد. فاکتورهای مختلف مثل حلال، دمای واکنش، نسبت استوکیومتری $Imidazole/NaHCO_3/H_2O_2$ ، اکسیداسیون موثر اولفین‌ها، روش تاکوچی برای به دست آوردن شرایط بهینه به کار برده شد تا از این طریق درصد شرکت (P) هر یک از فاکتورها تعیین شود. بدین ترتیب متوجه شدیم که حلال بیشترین تاثیر را در فرآیند اکسیداسیون دارد (۳۰/۰۵۱) و بعد از آن ایمیدازول در مرتبه دوم قرار دارد (۲۲/۲۸۶).

برای پایدار کردن کاتالیست $Mn(TPP)OAc$ در محیط اکسیداسیون از SiO_2 عامل دار شده و ZnO استفاده شد. پایداری $Mn(TPP)OAc$ در حضور هر دو بستر افزایش پیدا کرد ولی $Mn(TPP)OAc/ZnO$ پایداری بیشتری را نشان داد. ترتیب فعالیت کاتالیستی در اکسیداسیون سیکلواکتن در حضور $NaHCO_3/H_2O_2/CH_3CN$ بدین ترتیب می‌باشد: $Mn(TPP)OAc/Imidazole > Mn(TPP)OAc/ZnO > Mn(TPP)OAc/SiO_2 > Mn(TPP)OAc$.

کلمات کلیدی: منگنز پورفیرین؛ اکسایش اولفین؛ آب اکسیژنه؛ سدیم بی کربنات؛ تاکوچی؛ تثبیت کردن

فهرست مطالب

فصل اول - مقدمه	
۲	۱-۱ اهمیت اپوکسایش
۲	۱-۲ کاتالیست
۳	۳-۱ کاتالیست‌های همگن
۳	۴-۱ کاتالیست‌های ناهمگن
۴	۵-۱ پورفیرین
۶	۶-۱ طیف الکترونی پورفیرین‌ها
۷	۷-۱ بررسی نظری طیف الکترونی پورفیرین‌ها
۹	۸-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌ها
۱۱	۹-۱ طیف IR پورفیرین‌ها
۱۲	۱۰-۱ طیف الکترونی متالوپورفیرین‌ها
۱۳	۱۱-۱ طیف IR متالوپورفیرین‌ها
۱۵	۱۲-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ متالوپورفیرین‌ها
۱۶	۱۳-۱ عوامل موثر بر فعالیت کاتالیستی متالوپورفیرین‌ها
۱۷	۱۴-۱ اثر ایمیدازول در اپوکسایش کاتالیستی به وسیله متالوپورفیرین‌ها
۱۸	۱۵-۱ نقش سایر بازهای نیتروژن دار
۲۰	۱۶-۱ اثر فلز مرکزی بر روی عملکرد کاتالیستی متالوپورفیرین‌ها
۲۰	۱۷-۱ اثر نوع اکسنده بر عملکرد کاتالیستی متالوپورفیرین‌ها
۲۱	۱۸-۱ اثر حلال بر روی عملکرد کاتالیستی متالوپورفیرین‌ها
۲۱	۱۹-۱ سیستم کاتالیستی پورفیرین - Mn
۲۴	۲۰-۱ خواص فیزیکی و شیمیایی سیلیکاژل
۲۶	۲۱-۱ تثبیت کاتالیست بر روی بستر جامد
۲۷	۲۲-۱ مثال هایی از سیستم‌های کاتالیستی همگن و ناهمگن
۳۰	۲۳-۱ اهداف پایان نامه
فصل دوم - بخش تجربی	
۳۲	۱-۲ لوازم و دستگاه‌ها

۳۲	۲-۲ مواد شیمیایی
۳۳	۳-۲ روش تهیه، خالص سازی و شناسایی پورفیرین و متالوپورفیرین مورد استفاده
۳۳	۳-۲-۱ سنتز مزو - تترا فنیل پورفیرین (H ₂ TPP)
۳۳	۳-۲-۲ تهیه مزو - تترا فنیل پورفیریناتو منگنز (III) استات Mn(TPP)OAc
۳۴	۴-۲ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی
۳۵	۵-۲ روش کلی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیست Mn(TPP)OAc
۳۵	۶-۲ روش کلی اپوکسایش اولفین های مختلف با کاتالیست Mn(TPP)OAc
۳۶	۷-۲ واکنش های کنترل
۳۶	۸-۲ بهینه کردن شرایط واکنش
۳۶	۸-۲-۱ به کار بردن نسبت های مولی مختلف (تغییرات پیوسته)
۳۶	۸-۲-۲ آزمایش تا کوچی
۳۷	۹-۲ بررسی طیف الکترونی سیستم Mn(TPP)OAc/H ₂ O ₂ همگن
۳۸	۱۰-۲ عامل دار کردن SiO ₂
۳۹	۱۱-۲ تثبیت Mn(TPP)OAc بر روی SiO ₂ -Imidazole
۳۹	۱۲-۲ اپوکسایش اولفین ها با کاتالیست ناهمگن SiO ₂ -Imidazole-Mn(TPP)OAc
۳۹	۱۳-۲ اپوکسایش سیکلواکتن با Mn(TPP)OAc در حضور ZnO
۴۰	۱۴-۲ زمان بازداری اولفین ها در GC
	فصل سوم - بحث و نتیجه گیری
۴۴	۱-۳ شناسایی مزو - تترا فنیل پورفیرین (H ₂ TPP)
۴۶	۲-۳ شناسایی مزو - تترا فنیل پورفیریناتو منگنز (III) استات Mn(TPP)OAc
۴۸	۳-۳ مطالعه فعالیت کاتالیستی Mn(TPP)OAc در حضور H ₂ O ₂
۴۸	۴-۳ نتایج حاصل از واکنش های کنترل
۵۰	۵-۳ نتایج حاصل از بهینه کردن شرایط واکنش
۵۰	۶-۳ نتایج حاصل از نسبت های مولی مختلف پارامترها
۵۱	۷-۳ بررسی اثر لیگاند محوری
۵۳	۸-۳ بررسی اثر فعال کننده
۵۴	۹-۳ بررسی اثر حلال
۵۶	۱۰-۳ بررسی تاثیر غلظت آب اکسیژنه
۵۸	۱۱-۳ بهینه سازی به روش تا کوچی

۶۴	۱۲-۳ نتایج حاصل از اکسایش اولفین‌ها در حضور کاتالیست Mn(TPP)OAc
۶۸	۱۳-۳ شاهد برای تشکیل حدواسط فعال
۷۲	۱۴-۳ شناسایی SiO _۲ عامل‌دار شده با ایمیدازول
۷۶	۱۵-۳ شناسایی کاتالیست ناهمگن SiO _۲ -Imidazole-Mn(TPP)OAc
۷۹	۱۶-۳ نتایج حاصل از اکسایش اولفین‌ها در حضور کاتالیست ناهمگن SiO _۲ -Imidazole-Mn(TPP)OAc
۸۱	۱۷-۳ اکسایش سیکلواکتن در حضور Mn(TPP)OAc تثبیت شده روی ZnO
۸۳	۱۸-۳ نتیجه‌گیری
۸۴	منابع و مراجع

فهرست جدول ها	
۳۴	جدول ۱-۲ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد استفاده
۴۰	جدول ۲-۲ زمان‌های بازدای (t_R) مواد اولیه و محصول واکنش اپوکسایش اولفین‌ها
۴۹	جدول ۱-۳ نتایج واکنش‌های کنترل در اکسایش سیکلواکتن با H_2O_2
۵۱	جدول ۲-۳ بررسی نسبت‌های مولی مختلف کاتالیست / ایمیدازول در واکنش اپوکسایش
۵۳	جدول ۳-۳ بررسی نسبت‌های مولی مختلف آب اکسیژنه / سدیم بی کربنات در واکنش اپوکسایش
۵۵	جدول ۴-۳ بررسی حلال‌های مختلف در واکنش اپوکسایش
۵۶	جدول ۵-۳ بررسی نسبت‌های مولی مختلف سیکلواکتن / آب اکسیژنه در واکنش اپوکسایش
۵۸	جدول ۶-۳ پارامترها و سطوح که در آزمایش تاکوچی مورد استفاده قرار گرفتند
۶۱	جدول ۷-۳ نتایج حاصل از اکسایش سیکلواکتن با استفاده از آرایه مستقل L_{16} و نسبت نويز/ سیگنال
۶۲	جدول ۸-۳ میانگین نسبت نويز/ سیگنال در اکسایش سیکلواکتن با استفاده از روش تاکوچی
۶۲	جدول ۹-۳ واریانس داده‌ها
۶۵	جدول ۱۰-۳ نتایج اکسایش اولفین‌های مختلف در حضور کاتالیست $Mn(TPP)OAc$
۸۰	جدول ۱۱-۳ نتایج اکسایش اولفین‌های مختلف در حضور کاتالیست ناهمگن $SiO_2-Imidazole-Mn(TPP)OAc$
۸۳	جدول ۱۲-۳ نتایج اکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست تثبیت شده روی ZnO

Abstract

A Mn^{III}-porphyrin-based catalytic system was explored for olefin epoxidations under mild reaction conditions using sodium bicarbonate-hydrogen peroxide as an oxidant. The Mn(TPP)OAc/imidazol/NaHCO₃ system efficiently catalyzed the epoxidation of olefins with H₂O₂. Cyclic olefins were transformed in excellent yield (80-100%) and selectivity (87-100%), the obtained selectivity and yields being much better than those observed in the absence of bicarbonate. In the presence of an excess of substrate, the turnover number 4286 was obtained with the Mn(TPP)OAc/Im/NaHCO₃/H₂O₂ system after 2 h. The bicarbonate-activated oxidation system is a simple, inexpensive, and relatively nontoxic alternative to other oxidants and peroxyacids, and it can be used in a variety of oxidations where a mild, neutral pH oxidant is required.

Due to the various factors, such as solvent, reaction temperature, stoichiometric ratio of imidazole/NaHCO₃/H₂O₂, influencing the oxidation of olefins, the Taguchi method of system optimization was used to determine the percent of contribution (%P) of each factor. It was found that the solvent had the most influence on the oxidation (30.051%) and the imidazole amount stood in second place (22.286%).

In order to stabilize the catalyst Mn(TPP)OAc in the oxidation medium, it was supported on functionalized silica and ZnO. Stability of Mn(TPP)OAc was increased by both support and Mn(TPP)OAc/ZnO showed the highest stability. The order of catalytic activity in oxidation of cycloocten by NaHCO₃/H₂O₂/CH₃CN was Mn(TPP)OAc/imidazole > Mn(TPP)OAc/ZnO > Mn(TPP)OAc/SiO₂ > Mn(TPP)OAc.

Keywords: Manganese porphyrin; Olefin oxidation; Hydrogen peroxide; Sodium bicarbonate; Taguchi; Supported

فصل اول

مقدمه

فصل دوم

بخش تجربی

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

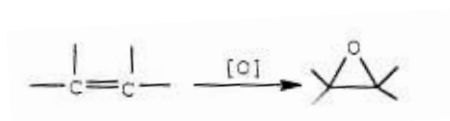
پیوست

منابع و مراجع

۱-۱ اهمیت اپوکسایش

اپوکسیدها واسطه‌های سنتزی مفیدی هستند، که به طور فضاگزين^۱ و جهت گزين^۲ به ترکیبات شامل اکسیژن تبدیل می‌شوند. به همین علت اپوکسایش اولفین‌ها یکی از مهمترین واکنش‌ها در تهیه مواد شیمیایی است [۱].

واکنش اپوکسایش را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



اپوکسیدها نه تنها در محصولات طبیعی فعال بیولوژیکی یافت می‌شوند، بلکه واسطه‌هایی هستند که واکنش‌های هسته‌دوستی و بازشدن حلقه را انجام می‌دهند [۲]. به عنوان مثال، کاربرد اپوکسیدها عبارتند از: تهیه آمین‌ها، تهیه اولفین‌ها، واکنش‌های جانشینی نوکلئوفیلی، واکنش با آلدهیدها، تهیه الکل‌ها، تهیه هالوهیدرین‌ها، تهیه هیدروکسی مرکاپتان‌ها، تهیه اپی سولفیدها، تهیه هیدروکسی سولفونیک اسیدها، شکستن، هیدرولیز اپوکسیدها، واکنش اپوکسیدها با یون آزید، واکنش اپوکسیدها با واکنش‌گرهای آلی فلزی، احیاء اپوکسیدها. اپوکسیدها از واکنش اولفین با پراسیدها، اکسیژن مولکولی، دی‌اکسیران‌ها، PhIO ، IO_4^- ، ClO^- ، H_2O_2 و... در حضور کاتالیست‌های مختلف به دست می‌آیند.

۲-۱ کاتالیست

کاتالیست‌ها ترکیباتی هستند که ضمن هدایت و تسریع یک واکنش قابل انجام، در پایان واکنش، بدون مصرف باقی می‌مانند. این ترکیبات انرژی فعال‌سازی واکنش را کاهش می‌دهند

^۱ - stereoselectivity

^۲ - regioselectivity

و بر روی ثابت تعادل ترمودینامیکی واکنش‌ها تأثیری ندارند. از جمله فاکتورهای مؤثر برای انتخاب یک ترکیب به عنوان کاتالیست، میزان کارایی در افزایش سرعت واکنش موردنظر و گزینش‌پذیری آن می‌باشد. اهمیت فوق‌العاده کاتالیست‌ها در شیمی و تأثیری که آن‌ها بر تولید اقتصادی مواد شیمیایی دیگر می‌گذارند باعث گردیده تا بخش عمده‌ای از تحقیقات در زمینه شیمی معطوف به تهیه کاتالیست‌های جدید بشود.

۳-۱ کاتالیست‌های همگن

به آن دسته از کاتالیست‌ها که در محیط واکنش حل می‌شوند و یک فاز تشکیل می‌دهند کاتالیست‌های همگن می‌گویند. تقریباً همه فرآیندهای کاتالیستی همگن در فاز مایع و در دما و فشار ملایم (150°C , $<20\text{ atm}$) صورت می‌گیرند. تخریب تدریجی ظرف واکنش به‌وسیله محلول کاتالیستی و سختی و گران‌بودن فرآیند جداسازی، از جمله معایب کاتالیست‌های همگن می‌باشد [۳].

۴-۱ کاتالیست‌های ناهمگن

زمانی که کاتالیست‌ها در فازی متفاوت از محیط واکنش عمل نمایند، از آن‌ها به‌عنوان کاتالیست‌های ناهمگن نام برده می‌شود. برخی از مزایای کاتالیست‌های ناهمگن عبارتند از [۳]:

- ۱- افزایش پایداری (طول عمر) کاتالیست،
- ۲- سهولت جداسازی محصول‌های واکنش،
- ۳- سهولت در بازیابی کاتالیست و استفاده مجدد از آن.

اما از معایب کاتالیست ناهمگن می‌توان به بالا رفتن زمان واکنش و همچنین پایین آمدن گزینش‌پذیری واکنش اشاره کرد.

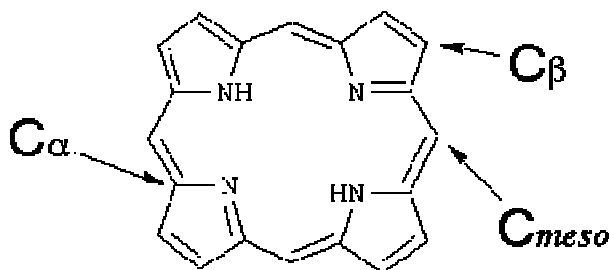
اهمیت کاتالیست به حدی است که علی‌رغم تحقیقات گسترده‌ای که در این زمینه صورت گرفته، ولی تیم‌های تحقیقاتی متعددی در این زمینه در حال پژوهش هستند تا خصوصیات کاتالیستی ترکیبات مختلف را در واکنش‌های شیمیایی مختلف مورد بررسی قرار دهند. پورفیرین‌های فلزی از جمله ترکیباتی هستند که به‌علت خصوصیات جالب و منحصر به فردشان اهمیت کاتالیستی خاصی داشته و ناهمگن کردن آن‌ها مورد توجه بسیاری از شیمی‌دانان می‌باشد.

۵-۱ پورفیرین

پورفیرین‌ها یک دسته از ماکرومولکول‌های تترا پیرولی هستند که دارای چهار واحد پیرول اند و به‌وسیله پل‌های متین^۱ به هم متصل شده‌اند [۴]. جزئیات ساختاری پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها توسط پراش پرتو X^۲ تعیین شده و این اطلاعات نقش مهمی در فهم شیمی و خواص فیزیکی مولکول پورفیرین دارند. ساختار مولکولی پورفیرین در سال ۱۹۱۲ توسط کاستر^۳ پیشنهاد شد [۵]. با سنتز کامل پروتوهیم توسط فیشر^۴ در سال ۱۹۲۹، این ساختار مولکولی برای پورفیرین ثابت شد [۶].

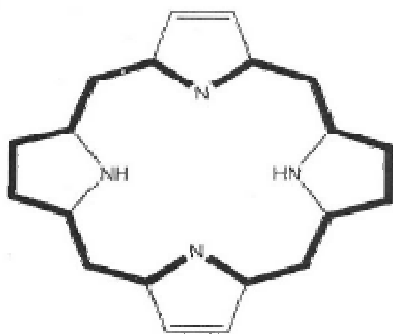
ساختار ساده‌ترین پورفیرین که پورفین نامیده می‌شود همراه با اسامی موقعیت‌های مختلف آن در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

^۱ - methene
^۲ - X-ray diffraction
^۳ - Kuster
^۴ - Fisher



شکل ۱-۱ ساختار پورفیرین و موقعیت‌های مختلف آن

پورفیرین‌ها لیگاندهای حلقوی چهار دندانه با ۲۲ الکترون π هستند که ۱۸ الکترون آن‌ها در یک سیستم π مزدوج و غیرمستقر شرکت می‌کنند. پورفیرین‌ها به علت آروماتیک بودن حلقه و انرژی رزونانسی زیاد ناشی از نامستقر بودن الکترون‌های π و تبعیت از قاعده هوکل ($4n+2$) پایدار هستند [۷]. شکل ۲-۱ الگوی پیوندی سیستم π مولکول پورفیرین را نشان می‌دهد که عدم استقرار ۱۸ الکترونی در سیستم π با خط پررنگ مشخص شده است.

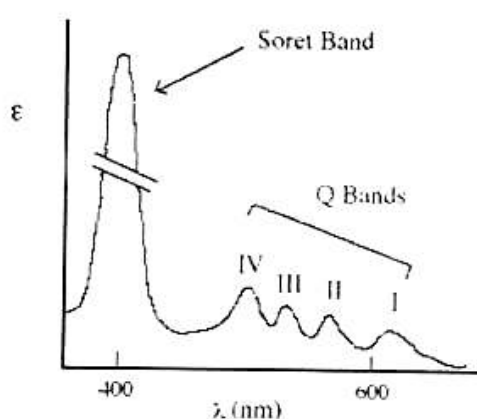


شکل ۲-۱ الگوی پیوندی سیستم π مولکول پورفیرین

۶-۱ طیف الکترونی پورفیرین‌ها

طیف جذب الکترونی پورفیرین‌ها که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است شامل چهار نوار جذبی با شدت نسبتاً کم در ناحیه مرئی و یک نوار خیلی شدید در ناحیه فرابنفش است که به ترتیب

$Q_I(\pi \leftarrow \pi)$ ، $Q_{II}(\pi \leftarrow \pi)$ ، $Q_{III}(\pi \leftarrow \pi)$ ، $Q_{IV}(\pi \leftarrow \pi)$ و سورت^۱ نامیده می‌شوند [۸].



شکل ۱-۳ طیف جذب الکترونی پورفیرین‌ها

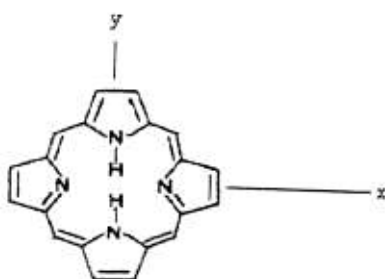
نوارهای I و III مربوط به انتقال‌های الکترونی غیر مجاز هستند، در حالی که نوارهای II و IV مربوط به انتقال الکترونی به حالت‌های برانگیخته ارتعاشی هستند. شدت نسبی نوارهای جذبی در طیف پورفیرین‌ها به ساختار آن‌ها وابسته می‌باشد. طیف جذب الکترونی پورفیرین‌ها وابسته به دو عامل الکترونی و آرایش فضایی است و نه تنها موقعیت و شدت نوارهای جذبی بلکه تعداد آن‌ها نیز قابل تغییر است. افزایش خصلت آروماتیک پورفیرین و افزایش سختی^۲ آن منجر به ناپدید شدن کامل نوارهای انتقال الکترونی می‌گردد [۹].

^۱ - soret

^۲ - rigidity

۷-۱ بررسی نظری طیف الکترونی پورفیرین‌ها

براساس مطالعات نظری سیمپسون^۱ [۹]، پلات^۲ [۱۰] و گوترمن^۳ [۱۱، ۱۲] طیف UV-Vis پورفیرین‌ها ناشی از جهش‌های الکترونی، $\pi \rightarrow \pi^*$ ، از بالاترین اوربیتال‌های مولکولی اشغال شده (HOMO) به پائین‌ترین اوربیتال‌های مولکولی اشغال نشده (LUMO) که منجر به دو انتقال قطبیده در جهت‌های X و Y می‌شود، حاصل می‌گردد (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱ اسکلت پورفیرین

در پورفیرین آزاد دو هیدروژن مرکزی تقارن را از D_{2h} به D_{2h} کاهش می‌دهند. این موضوع که کاهش تقارن باعث افزایش همترازی^۴ نوارهای Q می‌شود اما نوار سورت را تحت تأثیر قرار نمی‌دهد، به این صورت توجیه شده است که، یک پورفیرین با هیدروژن‌های مرکزی تمایل دارد که به یک پلی‌ان ۱۸ عضوی شباهت داشته باشد [۱۱، ۱۲]. پورفیرین‌ها در حلال‌های خنثی چهار نوار در ناحیه مرئی دارند، علاوه بر این نوار سورت در حدود ۴۰۰ nm ظاهر می‌شود. همه نوارهای ناحیه مرئی (Q) به یک روش مشابه از جهش‌های الکترونی بین اوربیتال‌های a_{1u} و اوربیتال‌های نوع e_g ایجاد می‌شوند (شکل ۵-۱). در همه موارد این نوارها همراه با جابه‌جایی

^۱- simpson^۲- platt^۳- Gouterman^۴- degeneracy