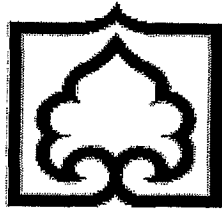


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٧٨٩٤



دانشگاه زنجان

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

(MSc)

اکسایش هیدروکربن ها و سولفیدهای آلی با تترا بوتیل آمونیوم
اکسون در حضور β -تترا برم-مزو-تترا کیس (۴-متوکسی
فنیل) پورفیرینا تو منگنز (III) استات

حسین ولی نژاد

استاد راهنما: دکتر سعید رعیتی

استاد مشاور: دکتر حمید رضا خواصی

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه زنجان

۱۳۸۷ / ۱۹ / ۲۳

شهریور ۱۳۸۷

۱۰۷۵۹۶

اللهم لك الحمد حمد الشاكرين لك على مصابهم...

تقديم به:

اشرف اوصياء مولاي متقيان علي (عليه السلام)

تقدیر و تشکر

- ❖ از زحمات و راهنمایی‌های استاد گرامی آقای دکتر سعید رعیتی در طول انجام پروژه سپاسگزارم
- ❖ از دکتر حمیدرضا خواصی متشکرم.
- ❖ از زحمات دکتر سعید زکوی کمال تشکر را دارم.
- ❖ از زحمات دکتر حسن حسینی منفرد تشکر می‌نمایم.
- ❖ از دوست عزیزم آقای حسین کلانتری که پا به پای حقیر در انجام این پروژه بودند و آقایان قائمی، نوروزی، فرزانه، ذولقدر، فتحی، زمانی و خانم‌ها عباسی، محمدی، اوصانلو، حائری، غفوری نیا، دیانی، حیدریپور، صدیقیان ممنونم.



دانشگاه زنجان

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۱۹۹۹۱

تاریخ: ۲۰/۶/۸۷

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای حسین ولی نژاد گرایش شیمی معدنی

تحت عنوان : اکسایش هیدروکربن ها و سولفیدهای آلی با تترابوتیل آمونیوم اکسون در حضور β -تتراپرمومزو-تتراکیس- (پارامتوکسی فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) استات

در تاریخ ۸۷/۶/۲۰ با حضور هیأت محترم دوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه عالی) امتیاز: (دفاع مجدد) (مردود)

۱- عالی (۲۰-۱۸)

۲- بسیار خوب (۱۷/۹۹-۱۶)

۳- خوب (۱۵/۹۹-۱۴)

۴- قابل قبول (۱۳/۹۹-۱۲)

امضاء

رتبه علمی

نام و نام خانوادگی

عضو هیأت داوران

استادیار

دکتر سعید رعیتی

۱- استاد راهنما

استادیار

دکتر حمیدرضا خواصی

۲- استاد مشاور

دانشیار

دکتر حسن حسینی منفرد

۳- استاد ممتحن داخلی

استادیار

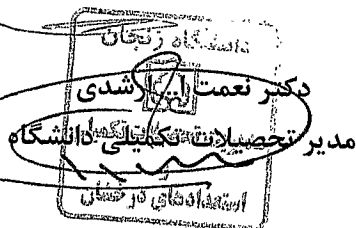
دکتر سعید زکوی

۴- استاد ممتحن خارجی

استادیار

دکتر محمد ابراهیمی

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی



دکتر محمد علی اسم خانی
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی
دانشکده علوم
۸۷/۶/۲۰

صفحه	فهرست مطالب
V.....	چکیده
❖ فصل اول : مقدمه	
۱.....	۱-۱ پورفیرین.....
۲.....	۲-۱ خواص اساسی پورفیرین ها.....
۳.....	۳-۱ پورفیرین های طبیعی.....
۵.....	۴-۱ نامگذاری پورفیرین ها.....
۶.....	۵-۱ خواص اساسی پورفیرین ها.....
۶.....	۱-۵-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین ها.....
۸.....	۲-۵-۱ طیف الکترونی پورفیرین ها.....
۹.....	۶-۱ تفسیر طیف الکترونی پورفیرین ها.....
۱۰.....	۷-۱ پورفیرین های غیرمسطح.....
۱۱.....	۱-۷-۱ ساختار زین اسبی پورفیرین.....
۱۲.....	۲-۷-۱ ساختار چین چین پورفیرین.....
۱۲.....	۳-۷-۱ ساختار موجی پورفیرین.....
۱۳.....	۴-۷-۱ ساختار گنبدی پورفیرین.....
۱۳.....	۸-۱ عوامل مؤثر در ایجاد پورفیرین های غیرمسطح.....
۱۴.....	۹-۱ حلالیت پورفیرین ها.....
۱۴.....	۱۰-۱ اثر حلال بر روی عملکرد کاتالیزوری پورفیرین ها.....
۱۴.....	۱۱-۱ اسیتوکروم P-۴۵۰.....
۱۵.....	۱۲-۱ چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰.....

- ۱۳-۱ تهیه پورفیرین‌ها ۱۷
- ۱-۱۳-۱ روش رتمند ۱۷
- ۲-۱۳-۱ روش آدلر ۱۷
- ۳-۱۳-۱ روش لیندسی ۱۷
- ۱۴-۱ تهیه متالوپورفیرین‌ها ۱۸
- ۱۵-۱ کاربرد متالوپورفیرین‌ها به عنوان کاتالیزور ۱۸
- ۱۶-۱ برموپورفیرین‌ها ۱۹
- ۱۷-۱ خواص برموپورفیرین‌ها ۱۹
- ۱۸-۱ تهیه برموپورفیرین‌ها ۲۰
- ۱۹-۱ اهمیت واکنش‌های اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی ۲۰
- ۲۰-۱ مکانیسم واکنش‌های آلی ۲۱
- ۲۱-۱ اثر لیگاندهای آنیونی ۲۲
- ۲۲-۱ واکنش اپوکسایش اولفین‌ها در حضور پورفیرین‌های منگنز ۲۲
- ۲۳-۱ عوامل مؤثر بر فعالیت کاتالیزوری متالوپورفیرین‌ها ۲۳

❖ فصل دوم : بخش تجربی

- ۱-۲ مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده ۲۴
- ۱-۱-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده ۲۴
- ۲-۱-۲ دستگاه‌های مورد استفاده برای آنالیز ۲۴
- ۲-۲ تهیه مزو-تتراکس(۴-متوکسی فنیل)پورفیرین $H_2T(4-OCH_3P)P$ ۲۵
- ۳-۲ نوبلور کردن N-برموسوکسینیمید (NBS) ۲۷
- ۴-۲ تهیه β -تترابرموزو-تتراکس(۴-متوکسی فنیل)پورفیرین ۲۸

- ۵-۲ تهیه β -تتراپرم-مزو-تتراکیس (۴-متوکسی فنیل) پورفیریناتومنگنز (III) استات ۳۱
- ۶-۲ تهیه TBAO ۳۲
- ۷-۲ روش کلی اکسایش آلکان، آلکن، سولفید ۳۳
- ۸-۲ تهیه X $MnT(4-OCH_3P)PBr_4$ ($X = F, Cl, Br, N_3, IO_3, SCN$) ۳۳
- ۹-۲ شرایط دستگاه کروماتوگراف گازی ۳۷
- ۱۰-۲ تعاریف ۳۷
- ۱-۱۰-۲ استاندارد داخلی ۳۷
- ۲-۱۰-۲ تبدیل ۳۸
- ۳-۱۰-۲ بازده ۳۸
- ۴-۱۰-۲ ترناور ۳۹
- ۵-۱۰-۲ انتخابگری ۳۹
- ۱۱-۲ اکسایش آلکنها ۳۹
- ۱۲-۲ اکسایش آلکانها ۴۱
- ۱۳-۲ اکسایش سولفیدها ۴۲

❖ فصل سوم : بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ بهینه سازی اکسایش سولفیدها ۴۳
- ۱-۱-۳ بهینه سازی حلال برای اکسایش سولفیدها ۴۳
- ۲-۱-۳ بهینه سازی مقدار ایمیدازول ۴۴
- ۳-۱-۳ بهینه سازی باز محوری ۴۵
- ۴-۱-۳ بهینه سازی مقدار TBAO ۴۷
- ۲-۳ اکسایش کاتالیزوری سولفیدها ۴۸

۴۹.....	۳-۳ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش سولفیدها.....
۵۱.....	۴-۳ بهینه سازی حلال.....
۵۲.....	۵-۳ بهینه سازی مقدار کاتالیزور.....
۵۲.....	۶-۳ بهینه سازی زمان و مقدار باز محوری.....
۵۳.....	۷-۳ بهینه سازی مقدار اکسنده.....
۵۴.....	۸-۳ تبدیل در سیکلواکتن با بازهای محوری مختلف.....
۵۶.....	۹-۳ اکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن با تغییر آنیون.....
۵۷.....	۱۰-۳ اکسایش کاتالیزوری آلکنها.....
۵۹.....	۱۱-۳ مکانیسم اکسایش آلکنها.....
۶۲.....	۱۲-۳ اکسایش آلکانها.....
۶۳.....	۱۳-۳ بررسی طیف UV-Vis $H_2T(4-OCH_3P)PBr_4$
۶۴.....	۱۴-۳ نتیجه گیری.....

❖ فهرست منابع

۶۵.....	منابع.....
---------	------------

چکیده

پورفیرین β -تترابرمو-مزو-تتراکیس(۴-متوکسی فنیل)پورفیرین ($H_2T(4-OCH_3P)PBr_4$) تهیه و با طیف‌بینی‌های UV-Vis و 1H NMR مورد شناسایی قرار گرفت. در طیف الکترونی آن جابجایی‌های قرمز بزرگ برای نوارهای سورت و Q(O,O) مشاهده می‌شود که می‌تواند به دلیل اثرات الکترون-کشندگی اتم‌های برم باشد. اکسایش سیکلواکتن، سیکلوهگزن، متیل‌سیکلوهگزن، ایندن، نوربورن، سیس و ترانس-استیلین در حضور مقادیر کاتالیزوری β -تترابرمو-مزو-تتراکیس(۴-متوکسی فنیل)-پورفیریناتو منگنز(III) استات ($MnT(4-OCH_3P)PBr_4OAc$) با تترا بوتیل آمونیوم اکسون (TBAO) محصول اپوکسید را تولید می‌کند. همچنین اکسایش آلکان‌ها منجر به تولید الکل یا کتون مربوطه می‌شود. همچنین این کاتالیزور قادر است که سولفید را با TBAO به طور انتخابی به سولفون اکسید نماید. فعالیت کاتالیزوری $MnT(4-OCH_3P)PBr_4OAc$ به فعالیت کمک کاتالیزوری بازهای محوری نیتروژن‌دار بستگی دارد. بهترین بازهای محوری دهنده‌های نیتروژن‌دار با توانایی دهندگی σ و π به فلز مرکزی می‌باشند. علاوه بر بازهای محوری شرایط دیگر آزمایش مانند نوع حلال، نوع لیگاند آنیونی، مقدار اکسیدکننده و مقدار باز محوری بهینه شده‌اند.

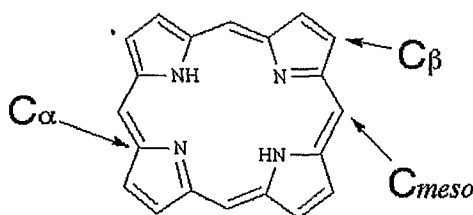
واژگان کلیدی : β -تترابرمو-مزو-تتراکیس(۴-متوکسی فنیل)پورفیرین، اکسایش، کاتالیزور-آلکن، آلکان، سولفید، سولفون.

فصل اول



۱-۱ پورفیرین

کلمه پورفیرین از پورفیورا^۱ به معنای ارغوانی‌رنگ گرفته شده است، یعنی مشخصه ابتدایی یک پورفیرین رنگ بنفش آن است. پورفیرین‌ها ترکیباتی هستند که از کنار هم قرار گرفتن پیرول و آلدئید به نسبت مولی ۱:۱ بوجود می‌آیند و ساختار مولکولی آنها در شکل ۱-۱ ارائه شده است [۱].

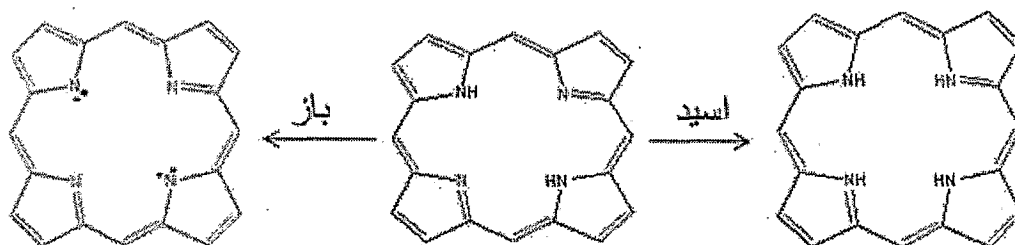


شکل ۱-۱ ساختار پورفیرین

در این مولکول، سه نوع کربن وجود دارد که به ترتیب، کربن‌هایی که حلقه‌های پیرول را به هم متصل می‌کند، کربن مزو و کربن‌های خود حلقه پیرول، آن را که متصل به نیتروژن است کربن آلفا و بعدی را کربن بتا می‌نامند. اگر به کربن مزو، هیدروژن متصل باشد، ماکروسیکل حاصل پورفین نامیده می‌شود و اگر فنیل باشد پورفیرین گویند [۲].

پورفیرین‌ها هم خصلت اسیدی و هم خصلت بازی از خود نشان می‌دهند بطوریکه در حضور بازهای قوی نظیر آلکوکسیدها، هیدروژن‌های داخل حلقه‌ی متصل به نیتروژن‌های پیرول، جدا شده و پورفیرین شکل دی‌انیون بخود می‌گیرد. همچنین در محیط‌های اسیدی زوج‌الکترون‌های نیتروژن‌های پیرول توسط اسیدهایی مثل تری‌فلوئورواستیک اسید، پروتون‌دار می‌شوند.

^۱ porphura

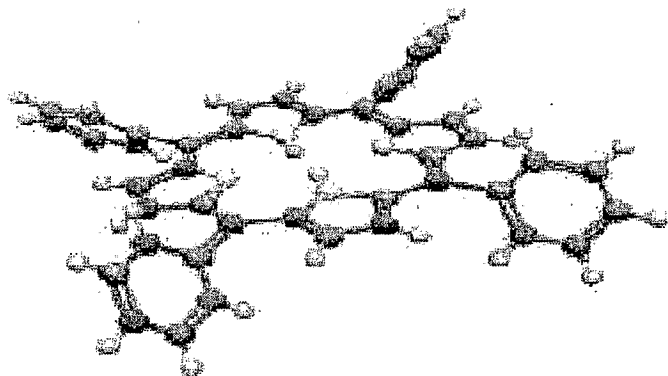


شکل ۱-۲ خصلت اسیدی و بازی پورفیرین‌ها

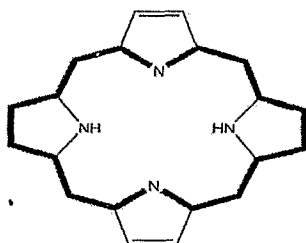
۱-۲ خواص اساسی پورفیرین‌ها

پورفیرین مایکروسیکلی است که در آن ۲۲ الکترون π وجود دارد و انتظار می‌رود که یک سیستم آروماتیک بوده و از قاعده $4n+2$ هوکل^۱ پیروی نماید [۳]. در واقع نیز چنین است با این تفاوت که تنها ۱۸ الکترون π در سیستم آروماتیک، شرکت می‌کنند و دو باند دوگانه خارج از سیستم آروماتیک قرار می‌گیرند. در عین حال هیدروژن‌ها یک حالت توتومری داشته و دقیقاً نمی‌شود پیش‌بینی کرد که کدامیک از الکترون‌ها خارج از سیستم آروماتیکی هستند. مشخصه یک سیستم آروماتیک مسطح بودن آن است که داده‌های کریستالوگرافی مسطح بودن پورفیرین را تایید می‌نماید و در پورفیرین، حلقه‌های فنیل ۶۰ تا ۸۰ درجه نسبت به صفحه قرار گرفته و فنیل‌ها در رزونانس شرکت نمی‌کنند [۴].

^۱ Hukel



شکل ۳-۱ ساختار فضایی مولکول پورفیرین

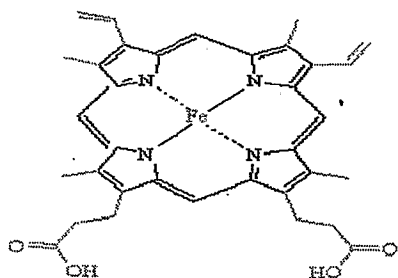
شکل ۴-۱ الگوی پیوند π در هسته مولکول پورفیرین

۳-۱ پورفیرین‌های طبیعی

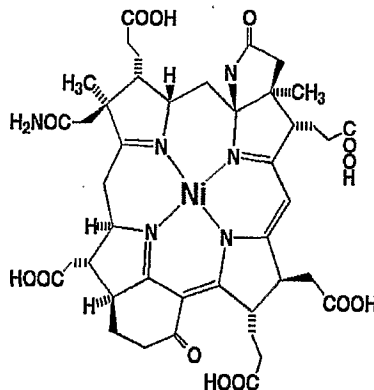
از ویژگی‌های بارز پورفیرین‌ها تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی است. نمونه‌هایی از این کمپلکس‌ها عبارتند از پورفیرین‌های آهن مثل هم^۱ که در هموگلوبین وجود دارد، پورفیرین‌های منگنز که در کلروفیل وجود دارد و رنگدانه فتوسنتزی گیاهان بشمار می‌رود. ویتامین B_{۱۲}، یکی دیگر از متالو-پورفیرین‌های طبیعی است که در مواردی دارای پیوندهای فلز-کربن نیز بوده و از دسته‌ی ترکیبات آلی فلزی نیز محسوب می‌شود. فلز مرکزی در ویتامین B_{۱۲}، کبالت می‌باشد [۵]. مولکول هم، به شکل شبکه

^۱ heme

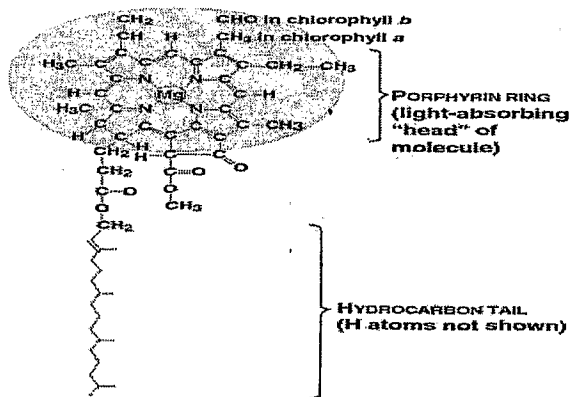
مسطحی از پیوندهای مزدوج بوده و رنگ آن قرمز تیره است. میوگلوبین و هموگلوبین حاوی هم هستند.



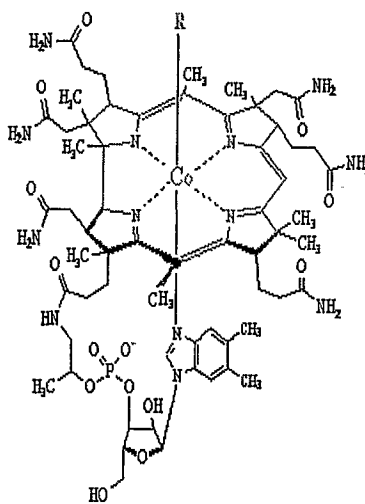
Heme



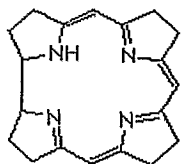
corphin



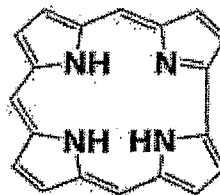
Chlorophyll



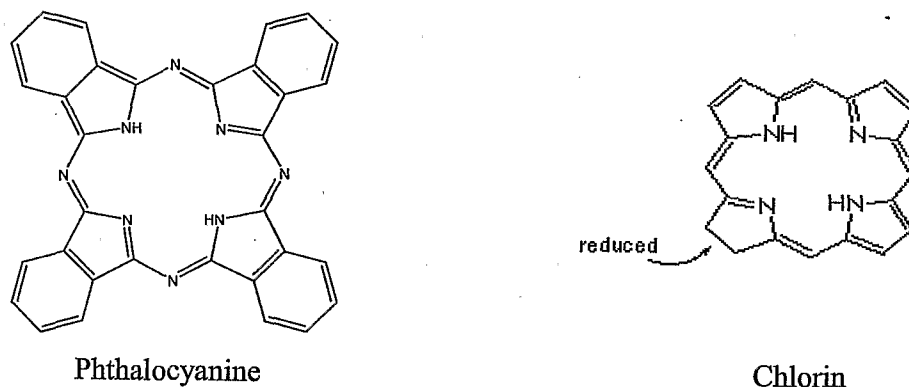
vitamin B₁₂



corrole



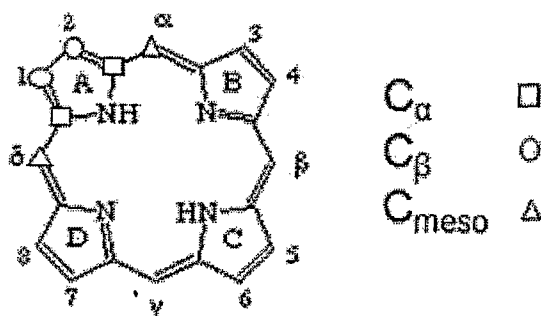
corrin



شکل ۱-۵ اشکال مختلف از پورفیرین‌ها

۴-۱ نامگذاری پورفیرین‌ها

اولین بار هانس فیشر^۱ اقدام به نامگذاری این ترکیبات کرد. روش نامگذاری او در شکل ۱-۶ آمده است.

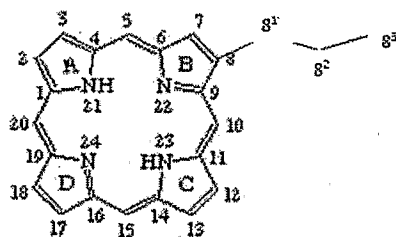


شکل ۱-۶ روش نامگذاری فیشر

اما امروزه بر طبق قواعد آیوپاک^۲ نامگذاری می‌شود. در این روش تمام اتم‌ها نامگذاری می‌شوند و تمام بیست کربن پورفیرین با شروع شماره‌گذاری از کربن α حلقه پیرولی A به سمت کربن‌های β به آنها شماره‌های ۱ تا ۲۰ تعلق می‌گیرد بعد به نیتروژن‌های A تا D به ترتیب شماره‌های ۲۱ تا ۲۴ تخصیص می‌یابد و چنانچه بر روی پورفیرین شاخه جانبی وجود داشته باشد آن شاخه نیز نامگذاری خواهد شد.

^۱ Hans Fischer

^۲ IUPAC



شکل ۱-۷ روش نامگذاری آیوپاک و شماره گذاری شاخه جانبی

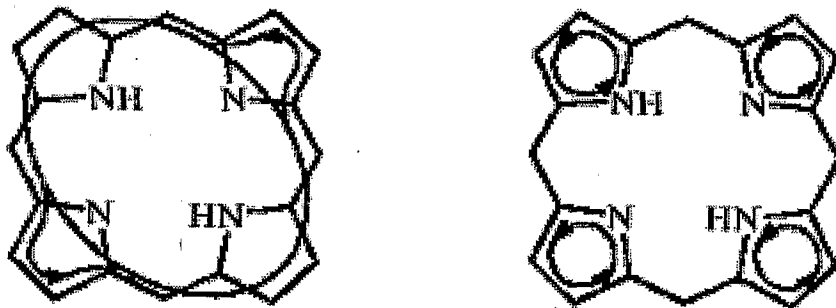
۵-۱-۵ خواص طیفی پورفیرین‌ها

الف) طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌ها ب) طیف الکترونی پورفیرین‌ها^۱

۱-۵-۱-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ پورفیرین‌ها

پورفیرین دو میدان مغناطیسی دارد: (۱) میدان مغناطیسی کلی حلقه پورفیرین (۲) میدان مغناطیسی

حلقه‌های پیرول



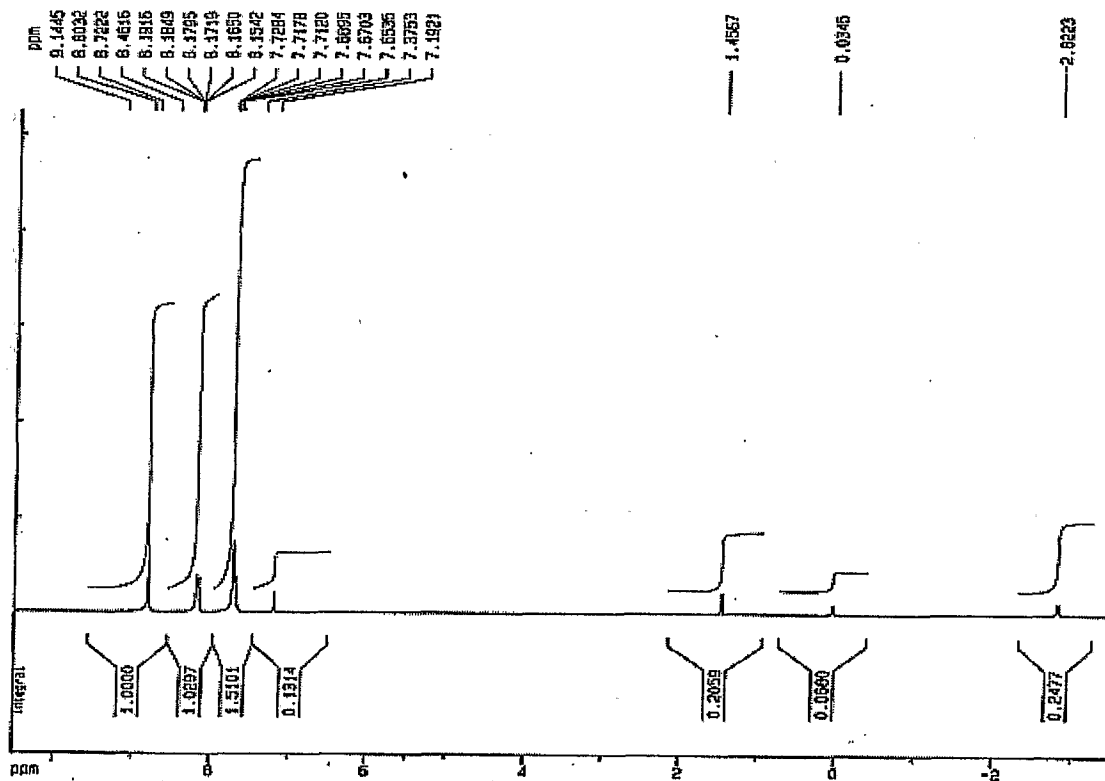
شکل ۱-۸ میدان‌های مغناطیسی حلقه پورفیرین

هنگامی که پورفیرین در میدان مغناطیسی خارجی قرار می‌گیرد چرخش الکترون‌های π در پورفیرین ایجاد میدانی می‌کند که در مرکز حلقه، مخالف میدان مغناطیسی بیرونی بوده و در بیرون حلقه، در

^۱ UV-Visible

جهت میدان مغناطیسی بیرونی است و این امر باعث می‌شود تا هیدروژن‌ها در میدان‌های قوی و پایین تر از تترامتیل‌سیلان^۱ دیده شوند. هیدروژن‌های بیرون حلقه که عبارتند از هیدروژن‌های β -پیرول و هیدروژن‌های حلقه فنیل در تترافنیل‌پورفیرین، در میدان‌های ضعیف دیده می‌شوند. در این بین هیدروژن‌های β -پیرول چون دقیقاً اطراف حلقه هستند در میدان‌های ضعیف‌تر از هیدروژن‌های حلقه-های فنیل دیده می‌شوند.

در طیف $^1\text{H NMR}$ به علت اینکه هیدروژن‌های β -پیرول، همگی یکسان هستند یک تک پیک^۲ مشاهده می‌شود، هیدروژن‌های اورتو توسط هیدروژن‌های متا به یک دوتایی^۳ شکافته شده و هیدروژن‌های متا و پارا چون توسط هیدروژن‌های اورتو شکافته می‌شوند، بصورت یک چند تایی دیده می‌شوند.



شکل ۹-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ تترافنیل‌پورفیرین

^۱ TMS

^۲ singlet

^۳ doublet

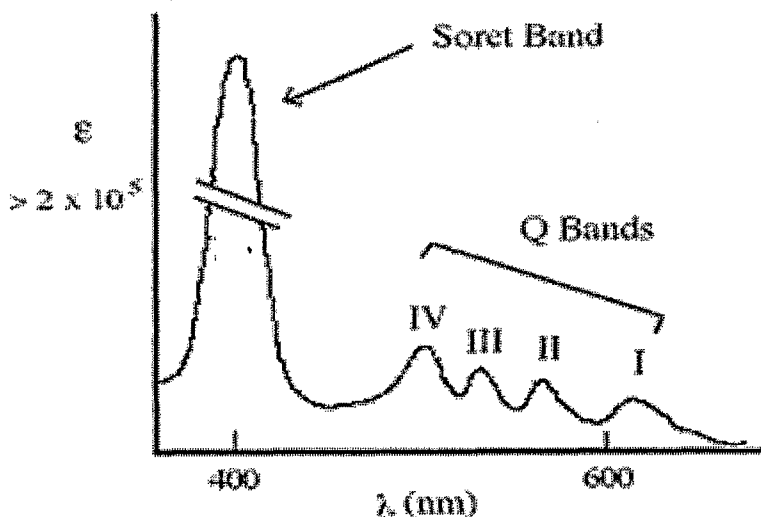
۱-۵-۲ طیف الکترونی پورفیرین‌ها

طیف الکترونی تمام پورفیرین‌ها دارای الگوی مشترکی است که عبارتند از:

۱- یک پیک خیلی شدید با ϵ خیلی زیاد به نام نوار سورت^۱

۲- چهار پیک کوچک به نام نوارهای Q^۲

الگوی کلی طیف الکترونی تمام پورفیرین‌ها که فلزدار نیستند بصورت گفته شده می‌باشد، حال اگر پورفیرین دارای استخلاف گردد، این نوارها کمی جابجا شده و اندازه نوارهای Q کمی بزرگ یا کوچک می‌شوند.



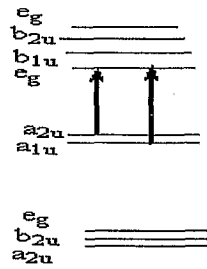
شکل ۱-۱۰ طیف الکترونی پورفیرین

۱-۶ تفسیر طیف الکترونی پورفیرین‌ها

طبق الگوی تراز طیفی پورفیرین، اوربیتال‌های a_{1u} و a_{2u} بالاترین اوربیتال‌های مولکولی پر شده (-) بوده و اوربیتال e_g پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی (LUMO) می‌باشد. انتقال $a_{1u} \rightarrow e_g$ که شدت بیشتری دارد، مسئول ایجاد نوار سورت و انتقال $a_{2u} \rightarrow e_g$ مربوط به نوار Q می‌باشد.

^۱ Soret band

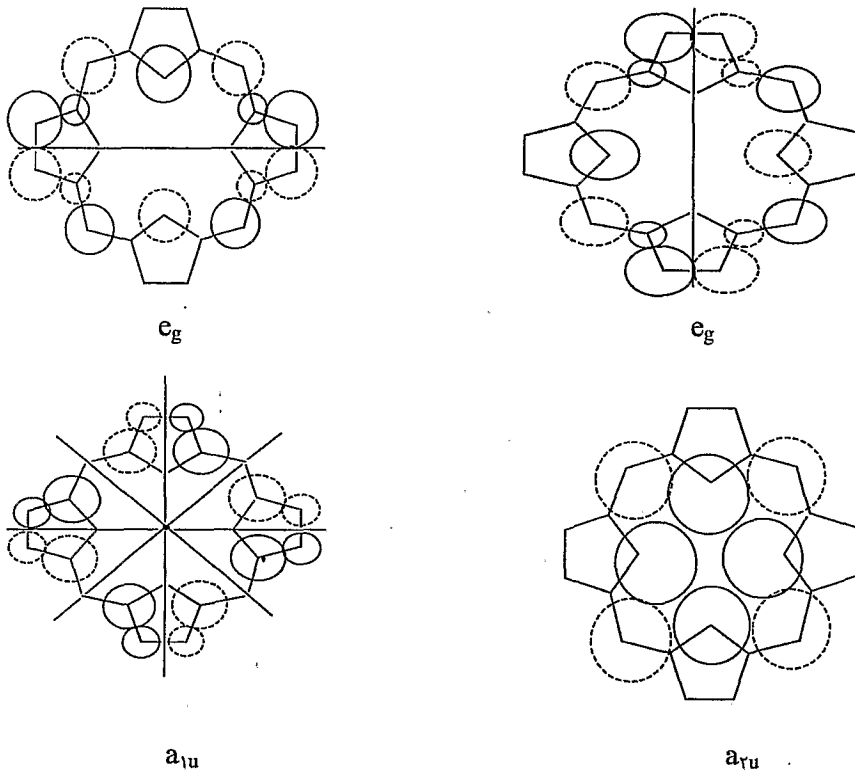
^۲ Q bands



شکل ۱۱-۱ ترازهای انرژی و جهش‌های الکترونی معمول مولکول پورفیرین

شکل‌های هر یک از ترازهای طیفی پورفیرین بر طبق مدل اوربیتال مولکولی گوترمن^۱ در شکل ۱۲-۱

آمده است.



شکل ۱۲-۱ مدل چهار اوربیتال مولکولی گوترمن

^۱ Gouterman