

## کاربرد پورفیرینهای فلزی آهن(III) و منگنز(III) در اپوکسی دار کردن سریع آلکنها

سید صدیف الله شیروان\* و سارا حیدری دزفولی

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، ایران.

دریافت: خرداد 1389 : پذیرش: دی 1389

**چکیده:** ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵ - تترا فنیل پورفیرین آهن(III) کلراید (Fe-TPPCL) و ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵ - تترا فنیل پورفیرین منگنز(III) کلراید (Mn-TPPCL) به عنوان کاتالیزور برای اپوکسی دار کردن سریع آلکنها در دمای اتاق به کار برده شدند. این کاتالیزورها در اپوکسی دار کردن آلکنها، انتخاب گری و بازده بالایی از خود نشان دادند.

**کلمات کلیدی:** اپوکسی دار کردن؛ کاتالیست؛ پورفیرین؛ انتخابگری؛ آلکن.

### مقدمه

بالای آنزیم ها می توان با استفاده از مدل ها، واکنش هایی را که آنزیم ها کاتالیست می کنند با هزینه های کمتری طراحی کرد. اما پورفیرین ها نمی توانند اکسیژن مولکولی را که ارزان ترین اکسید کننده است را به خوبی آنزیم ها به کار ببرند، زیرا که سامانه آنزیمی به صورت یک قیف، الکترون را از کاهنده های بیولوژیکی به طرف سوبسترا هدایت می کند.

### بخش تجربی

کلیه محلول ها و مواد مورد استفاده از شرکت های Merck و Fluka تهیه شدند. به منظور خالص سازی آلکن ها از ستون آلومینا استفاده شد. پورفیرین های آهن و منگنز براساس مقالات علمی موجود سنتز و خالص سازی شدند. کلیه واکنش ها در دمای اتاق و در لوله آزمایش درب دار انجام شدند. جهت دقت در برداشتن واکنشگر واکنش ها، از آن ها محلول استاندارد تهیه شد.

متالو پورفیرین ها، مدل های شبیه سازی شده ای از آنزیم سیتوکرم P-450 با خواص کاتالیستی مشابه با این آنزیم میباشند. این کمپلکس ها به ترکیب های آلی-فلزی تعلق دارند. اکسایش ترکیبات آلکن و تبدیل آن ها به ترکیب های اکسیژندار یک فرایند شیمیایی صنعتی مهم است. کمپلکس های پورفیرینی آهن و منگنز همانند آنزیم سیتوکرم به عنوان کاتالیست در انتقال اکسیژن به آلکن ها و آلکان ها مورد استفاده قرار می گیرند. به تقریب تمام واکنش هایی که به وسیله آنزیم کاتالیست می شوند می توانند در شرایط قابل کنترل، به وسیله پورفیرین های فلزی نیز کاتالیست شوند. مطالعه فعالیت های کمپلکس های فلزی از دو جهت دارای اهمیت است، اول اینکه جداسازی آنزیم ها از سامانه بیولوژیکی مشکل است و دیگر اینکه با توجه به هزینه

گرفت. بررسی های انجام شده نشان دادند که اپوکسی دارشدن کاتالیستی آلکن ها در حلال بنزن و دمای محیط در شرایطی که محدود کننده واکنش اکسیدکننده باشد، بازده های بالا و انتخاب گری بالا از خود نشان می دهند. نتیجه های به دست آمده از واکنش ها برای چند آلکن در جدول های 1 و 2 .

تغییرات در بازده های به دست آمده به ساختار آلکن بستگی دارد. در مورد سیکلواکتن با توجه به بزرگ بودن حلقه، فشار زاویه ای ایجاد شده نسبت به سیکلوهگزن کمتر است و این باعث پایداری بیشتر حلقه اپوکسید ایجاد شده در سیکلواکتن می شود. اکسایش کاتالیستی آلکن های سیس استیلین و ترانس استیلین در این سیستم نیز مورد بررسی قرار گرفتند. با بررسی هایی که در فراورده های این دو ترکیب با توجه به دستگاه های شناسایی موجود انجام شد، تک فراورده بودن واکنشها تایید گردید. یعنی اینکه ترانس استیلین فقط فراورده ترانس اپوکسید را ایجاد کرد و سیس استیلین نیز تنها فراورده سیس اپوکسید ایجاد کرد. در مطالعات مربوط به پورفیرین های آهن و منگنز مشخص TPP از پورفیرین هایی که دارای گروه های

کشنده الکترون هستند استفاده شود، بازده و تعداد چرخه های (TON) کاتالیست افزایش می یابد. دلیل این امر این است که کاتالیست هایی که دارای گروه های کشنده الکترون هستند، در رقابت با آلکن کمتر دچار اکسایش تخریبی می شوند، از این رو کاتالیست های پورفیرینی فلئوئورداری مانند  $Fe(F_{20}TPPCl)$  به جای اتم های هیدروژن روی فنیل های پورفیرین استخلاف شده اند. این ترکیب ها کاتالیزورهایی با بهره بالا و چرخه های 100000 ایجاد کرده اند، هر چند سنتز این ترکیب های

به مراتب مشکل تر و گران تر از TPP

چرخه های بیشتر کاتالیست های هالوژن دار این هزینه را جبران می کند. در جدول 3 اپوکسی دار شدن چند آلکن با کاتالیست های متداول که از برخی منابع علمی گردآوری شده اند نشان

تجزیه و شناسایی فراورده ها به وسیله؛ دستگاه کروماتوگرافی (GC) Varian 3800-Cp Capillary و دستگاه کروماتوگرافی CB 5 Column CP-Sil 25 و مایع با کارایی بالا (HPLC) Knuver Knuver 80 packed with Eurospher C18

جهت شناسایی واکنشگرها و فراورده های به دست آمده از آن ها، محلول استاندارد هر کدام تهیه و جداگانه به دستگاه تجزیه تزریق شد. با بررسی کروماتوگرام به دست آمده، زمان بازداری ( $t_R$ ) ترکیب مورد نظر مشخص شد. در مرحله بعد از هر واکنش، مخلوطی از تمام اجزاء (واکنشگرها و فراورده های احتمالی) تهیه GC مورد نظر تزریق شد. سپس کروماتوگرام به دست آمده به عنوان شاهد، جهت شناسایی اجزاء واکنش مورد

به هر واکنش 8 دقیقه زمان داده شد تا کامل شود. سپس مقدار معینی از واکنش مورد نظر با مقدار معینی از استاندارد داخلی (n-دکان) مخلوط و 2 میکرولیتر از آن به دستگاه GC تزریق شد. با استفاده از سطح زیرپیک فراورده مورد نظر و همچنین سطح زیر پیک و غلظت استاندارد داخلی، غلظت فراورده مورد نظر جهت

#### روش عمومی انجام واکنش ها


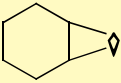

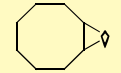
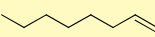
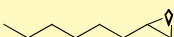
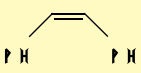
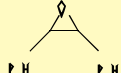

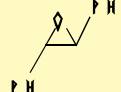

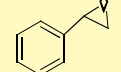
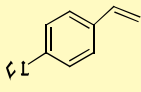
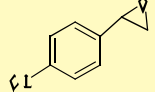
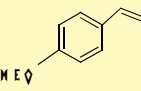
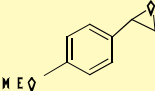

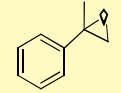

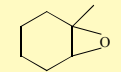
2 میلی لیتر حلال به لوله آزمایش افزوده شده و در مرحله 4-10 mol آلکن و 7-10 mol کاتالیست به لوله آزمایش افزوده شدند و این مخلوط به مدت 1 دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی به طور کامل هم زده شد. در مرحله آخر 5-10 mol اکسیدکننده متاکلروپرنزوئیک اسید افزوده شد.

#### نتیجه ها و بحث

اپوکسی دار شدن کاتالیستی آلکن ها با کاتالیست های  $MnTPPCl$  و  $FeTPPCl$  در حضور عامل اکسیدکننده متاکلروپرنزوئیک اسید در حلال بنزن و تولوئن مورد بررسی قرار

کاربرد پورفیرینهای فلزی آهن ...

1 نتایج حاصل از اپوکسی دار کردن چند آلکن با اکسیدکننده متاکروپروپنژوئیک اسید (m-CPBA) در حضور کاتالیزور <sup>+</sup>FeTPPCL

ردیف	آلکن	(%) تغییرات	اپوکسی	(%)	(%)	(دقیقه) زمان
1		80 <sup>a</sup> 78 <sup>b</sup>		62 <sup>a</sup> 59 <sup>b</sup>	77.5 <sup>a</sup> 78 <sup>b</sup>	8
2		95 <sup>a</sup> 91 <sup>b</sup>		95 <sup>a</sup> 91 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
3		94 <sup>a</sup> 94 <sup>b</sup>		94 <sup>a</sup> 94 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
4		80 <sup>a</sup> 78 <sup>b</sup>		80 <sup>a</sup> 78 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
5		80 <sup>a</sup> 76 <sup>b</sup>		80 <sup>a</sup> 74 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 97 <sup>b</sup>	8
6		82 <sup>a</sup> 81 <sup>b</sup>		82 <sup>a</sup> 81 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
7		80 <sup>a</sup> 75 <sup>b</sup>		80 <sup>a</sup> 75 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
8		76 <sup>a</sup> 75 <sup>b</sup>		76 <sup>a</sup> 75 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
9		80 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>		71 <sup>a</sup> 70 <sup>b</sup>	88.75 <sup>a</sup> 87.5 <sup>b</sup>	8
10		74 <sup>a</sup> 72 <sup>b</sup>		74 <sup>a</sup> 72 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8


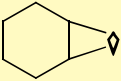

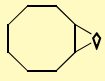
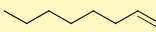
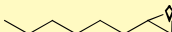
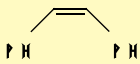
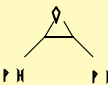

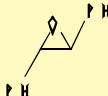
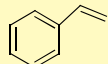
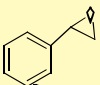
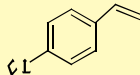
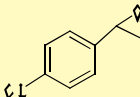
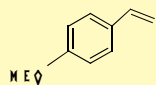
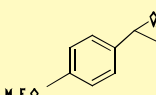

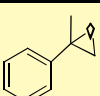

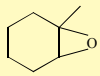
\*نسبت مولی کاتالیست/اکسیدکننده/آلکن به ترتیب 1000:100:1

a

b حلال متیل بنزن

c جهت شناسایی فرآورده ها از دستگاه HPLC

2 نتایج حاصل از اپوکسی دار کردن چند آلکن با اکسیدکننده ماکروپرینتزوئیک اسید (m-CPBA) در حضور کاتالیست MnTPPCL\*

ردیف	آلکن	(%) تغییرات	اپوکسی	(%)	(%)	زمان (دقیقه)
1		80 <sup>a</sup> 78 <sup>b</sup>		62 <sup>a</sup> 59 <sup>b</sup>	77.5 <sup>a</sup> 78 <sup>b</sup>	8
2		95 <sup>a</sup> 91 <sup>b</sup>		95 <sup>a</sup> 91 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
3		95 <sup>a</sup> 94 <sup>b</sup>		95 <sup>a</sup> 94 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
4		81 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>		81 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
5		80 <sup>a</sup> 77 <sup>b</sup>		80 <sup>a</sup> 76 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 98.5 <sup>b</sup>	8
6		82 <sup>a</sup> 81 <sup>b</sup>		82 <sup>a</sup> 81 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
7		83 <sup>a</sup> 83 <sup>b</sup>		83 <sup>a</sup> 83 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
8		80 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>		80 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>	100 <sup>a</sup> 100 <sup>b</sup>	8
9		80 <sup>a</sup> 80 <sup>b</sup>		71 <sup>a</sup> 70 <sup>b</sup>	88.75 <sup>a</sup> 87.5 <sup>b</sup>	8
10		76 <sup>a</sup> 75 <sup>b</sup>		70 <sup>a</sup> 70 <sup>b</sup>	92 <sup>a</sup> 93 <sup>b</sup>	8






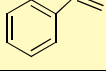
\*نسبت مولی کاتالیست/اکسیدکننده/آلکن به ترتیب 1000:100:1

a

b حلال متیل بنزن

c جهت شناسایی محصولات از دستگاه HPLC

3 اپوکسی دار چند ترکیب آلکن را با کاتالیزورهای متداول از برخی منابع علمی

ردیف	آلکن	اکسیدکننده	کاتالیست	(%)	
1		n-Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>	MnTPPBr <sub>2</sub> OAC	24	[21]
2		n-Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>	MnTPPBr <sub>2</sub> OAC	62	[22]
3		n-Bu <sub>4</sub> NHSO <sub>4</sub>	MnTPPBr <sub>2</sub> OAC	42	[23]
4		IB	FeTPPCL	55	[24]
5		m-CPBA	FeTPPCL	40	[24]
6		NaClO	(salen)MnIII	80	[25]

### مراجع

- [1] Nappa. M. J.; Tolman. C. A.; Inorg. Chem.; 24, 4711; 1985.
- [2] Nam. W.; Y, M.; Goh, Y.; Lee. J.; Lim. M. H.; Kim. C.; Inorg. Chem.; 38, 3238; 1999.
- [3] Zhang. X. B.; Guo. C. C.; Mol. Cat. A: Chem.; 154, 31; 2000.
- [4] More. K. T.; Horvath. I. T.; Therein. M. J.; Inorg. Chem.; 39, 3125; 2000.
- [5] Grinstaff. M. N.; Hill. M G.; Lbinger. J. A.; Science.; 264, 1311; 1994.
- [6] Ven Rooy. A.; Orji. E. N.; Kamer. D. C. J.; Organometallics.; 14, 34; 1995.
- [7] Ven Rooy. A.; de Bruijn. J. N. H.; J. Organic. Chem.; 307, 69; 1996.
- [8] Haber. J.; Pamin. K.; Mol. J. Catal. A: Chem.;

مقایسه این جدول با جدول های 1 و 2 نشان می دهد که: 1- زمان واکنش در شرایط جدید به نحو مطلوبی کوتاه شده است، واکنش های مربوطه در این پژوهش طی 8 دقیقه کامل می شود، در صورتی که زمان واکنش پورفیرین های سری اول عناصر واسطه به ویژه آهن و منگنز بین 1 تا 24 در صد تبدیل واکنشگرها بالا رفته و در عمل در بیشتر موارد اهمیت فراوانی بویژه از دید صنعتی است). 2- انتخاب گری واکنش ها بالا است. 3- در مورد ترانس استیلین اپوکسی دار شدن به وسیله کاتالیست های فلزی عناصر سری اول عمدتاً کند یا نا چیز است، اما در این سامانه ترانس استیلین با راندمان بالا و انتخاب گری کامل تبدیل به اپوکسید متناظرش شد. چنانچه در آینده بتوان با این کاتالیست به انجام واکنش در مقیاس بالا دست یافت می توان پیش بینی کرد که به سرعت این کاتالیست کاربرد صنعتی خواهد یافت.

- [24] Majid, Moghadam.; Shahram Tangestani.; Journal of Molecular Catalysis, A:Chemical.; 302, 67-75; 2009.
- [25] Francesco, P, Ballistren.; Tetrahedron. Lett.; 64, 10239-10243; 2008.
- [26] Francesco. P.; Tomaselli. A.; Tetrahedron.; 64, 10239-10243; 2008.
- [27] Dabbavvala. A.; Hari. M.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.;302, 97-106;2009.
- [28] Direk. E.; Jacobs. A.; Catalysis Today.; 57, 105-114; 2000.
- [29] Jacobs. A.; Georgiana. S.; Applied Catalysis.; 371, 43-53; 2009.
- [30] Yang. X.; Zhou. L.; Young, Chen.; Chen, Chen.; Catalysis Communication.; 11, 171-174; 2009.
- [31] Safari. N.; Bohaderan. F.; J. Mol.Cat A: Chem.; 171, 115; 2001.
- [32] Fabricee, Diehl.; Jagues, Barbier Jr.; Daniel, Duprez.; Applied Catalysis B: Environmental.; 95, 217-227; 2010.
- [33] Chaitanya.; S, Sampara, Edvard.; J, Bissett.; Dennis, Assanis.; Chemical Engineering Science.; 36, 5179-5192;2008.
- [34] Dabbawala. A. A.; Parmar. D. U.; J. Mol. Cat A: Chem.; 282, 99; 2008.
- [35] Jian, Jiang.; Kun, Ma.; Yunfeng, Zheng.; Shunli Cai.; Roong, Li.; Applied Clay Science.; 45, 117-122; 2009.
- [36] Siham, Ouidri.; Chantal, Guillrd.; Valeri, Caps.; Hussien, khalaf.; Applied Clay Science.; 48, 431-437; 2010.
- 224, 153;2004.
- [9] Malloti. N.; Mlinari. A.; Amadelli. R.; Chem. Rev.; 102, 3811; 2003.
- [10] Meunier. B.; Biomimtic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complex & Imprical Press, London; 2000.
- [11] Ortizde Montellano. P. R.; Cytochorome P-450, Structure, Mechanism and Biochemistry, Plenum Press, New York; 1995.
- [12] Dolphin. D.; Traylor. T. G.; Xie. L. Y.; Chem. Rev.;30, 251; 1997.
- [13] Dirk. E. Devos, Pieer.; A, Jacobs.; Catalysis. Today.; 57, 105-114; 2000.
- [14] Palermo. A. ; Husain. A.; Catal. Lett.; 69, 173; 2000.
- [15] Hu. M.; Xu. Y.; Xiong. Z.; Chem. Lett.; 33, 1092; 2004.
- [16] Mohajer. D.; Rezayifard. A.; Tetrahedron. Lett.; 113,1881; 2002.
- [17] Fujii, Coord. H.; Chem. Rev.; 226, 51;2002.
- [18] Mertz. J.; Scheider. O.; Inorg, Chem.; 19, 1665; 2000.
- [19] Nappa. M. J.; Tolman. C. A.; Inorg, Chem.; 24, 4711; 1985.
- [20] Assis. M. D.; Lindsay, Smith. J. R.; J. Chem. Soc.; 2, 2221; 1998.
- [21] Rayati.; Zakavi. S.; Catalysis. Communica-tions.; 10, 221; 2009. 221.
- [22] David. R. L.; Handbook of Chemistry and Physics; CRC Press,New York;1999-2000, page 8-46.
- [23] Nakayam. N.; Tuschiya.; Ogava. Sh.; Jurnal of molecular Catalysis A: Chemical.; 227, 61-71; 2007.

## **Application of metalloporphyrin (Fe, Mn) in epoxidation of alkenes in short time**

Sayed S. A. Shirvan and S. Haydari Dezfuli

Department of Chemistry, Islamic Azad University, Omidyee Branch, Iran

Received: June 2010, Revised: October 2010, Accepted: January 2011

**Abstract:** FeTPPCL [5, 10, 15, 20-tetra phenyl porphyrin iron (III) chloride] and MnTPPCL [5, 10, 15, 20-tetra phenyl porphyrin Manganese (III) chloride] are using for oxidation of alkenes in short times at room temperature. Fe and Mn- porphyrines rae an efficient catalyst for selective oxidation af alkenes.

**Keywords:** Epoxidation; Catalyst; Porphyrin; Selectivity; Alkene.