

**Fast Oxidation of Styrene by Oxygen Molecule
with Metal Porphyrin Mn(TPP)OAc Supported
on Alumina or Silica in the Presence of Electron
Transfer Agents in Various Solvents**

Tabatabaeian^{*}, K., Zanjanchi, M.A., Ebrahimi, A. and Yazdani, N.

*Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Guilan, P.O.Box 1914,
Rasht, Iran.*

Keywords: *Tetraphenyl porphyrin, γ -Alumina, Silica, Tetra-n-butyl ammonium borohydride, Catalyst, Styrene.*

Abstract: The protons on a silica or alumina surface can be replaced by manganese(III) porphyrin cations, Mn(TPP⁺). Manganese(III) porphyrin supported on silica and alumina can activate dioxygen in the presence of additional NaBH₄ or [NBu₄][BH₄] as an electron source and styrene, affording 1-phenyl ethanol and acetophenone in a 4:1 ratio. When oxidation was applied in a mixture of benzene/ethanol, Mn(TPP⁺) heterogeneous catalyst was desorbed from silica and alumina surface. The oxidation of styrene has also been studied in two phases systems H₂O/CH₂Cl₂ in the presence of NaBH₄ and tetra-n-butyl ammonium bromide as a phase transfer catalyst. Manganese(III) porphyrin remained stable and major product was 1-phenyl ethanol, when dichloromethane used in the presence of catalyst supported on alumina, the only product was 1-phenyl ethanol.

پژوهشی

اکسایش سریع استایرن به وسیله اکسیژن مولکولی با کاتالیزور Mn(TPP)OAc تثبیت شده بر سطوح آلومینا و سیلیکا در حضور عامل انتقال الکترون در حلالهای متفاوت

خلیل طباطبائی* - محمد علی زنجانچی - علیرضا ابراهیمی - نیلوفر یزدانی

بخش شیمی دانشگاه گیلان - صندوق پستی ۱۹۱۴ رشت - ایران

چکیده: پروتونهای روی سطح سیلیکا و یا آلومینا می‌توانند به وسیله کاتیونهای پورفیرین منگنز (III) $\text{Mn(TPP}^+\text{)}$ جایگزین شوند. پورفیرین منگنز (III) تثبیت شده بر سیلیکا و آلومینا می‌توانند اکسیژن مولکولی را در حضور مقدار اضافی NaBH_4 و $[\text{NBu}_4][\text{BH}_4]$ به عنوان منبع الکترون و ماده اولیه و استایرن فعال کنند، که منجر به سنتز محصولات ۱- فنیل اتانول و استوفنون به نسبت ۱:۴ گردد. هنگامی که فرایند اکسایش در مخلوط بنزن و اتانول انجام گیرد کاتالیزور ناهمگن $\text{Mn(TPP}^+\text{)}$ از بستر سیلیکا و آلومینا جدا می‌شود. همچنین اکسایش استایرن در سیستم دو فاز $\text{H}_2\text{O/CH}_2\text{Cl}_2$ در حضور NaBH_4 و تترا- n - بوتیل آمونیوم برمید به عنوان کاتالیزور انتقال فاز مورد مطالعه قرار گرفت. پورفیرین منگنز (III) پایداری خود را حفظ کرد و محصول غالب ۱- فنیل اتانول بوده است. وقتی دی کلرو متان در حضور کاتالیزور تثبیت شده بر روی آلومینا بکار برده شد، تنها محصول به دست آمده ۱- فنیل اتانول بوده است.

واژه‌های کلیدی: تترافنیل پورفیرین، γ - آلومینا، سیلیکا، تترا- n - بوتیل آمونیوم بوروهیدرید، کاتالیزور، استایرن.

مقدمه

همانطور که همارا شدن مولکولها موجب اغلب فعالیتهای شیمیایی آنها می شود، جذب سطحی مولکولها نیز موجب فعال شدن آنها خواهد شد، اما هر چند که برای انجام عمل کاتالیز ناهمگن جذب سطحی ضروری است ولی این جذب نباید آن قدر زیاد باشد که مراکز کاتالیتیکی را مسدود نماید. زیرا اگر کمپلکس کاملاً پایداری با کاتالیست تشکیل شود، عملاً همین کمپلکس محصول واکنش خواهد بود و از واکنش اصلی جلوگیری می کند.

۷- آلومینا و سیلیکا هر دو مواد نیمه پایداری هستند که در بیشتر موارد از آنها به عنوان کاتالیستهای چند فازی استفاده می شود. بنا به تعریف، این کاتالیستها مرکب از یک ماده با سطح رویه بزرگ هستند که به عنوان پایه برای تثبیت کاتالیست فعال عمل می کند [۱]. معلوم شده است که روی سطح سیلیکا، یونهای فلزی جانشین پروتونهای گروههای سیلانول می شوند [۲]. تاناکا و همکارانش پروتونهای گروههای سیلانول روی سطح سیلیکا را با کاتیون منگنز III تترافنیل پورفیرین MnTPP^+ جایگزین کردند و آن را به عنوان کاتالیست ناهمگن برای واکنشهای اکسیژناسیون به کار برده اند [۳]. در این کار پژوهشی سعی بر این است که سازوکار مشابهی را برای تثبیت کمپلکس متالوپورفیرین بر سطح ۷- آلومینا تعمیم دهیم.

اگرچه در مقالات موجود در مورد امکان انجام این واکنشها بر روی ۷- آلومینا هم سخن به میان آورده شده است، اما عملاً تثبیت بر روی ۷- آلومینا و انجام واکنشهای اکسایش در حضور چنین کمپلکسهای تثبیت شده ای به روش طیف سنجی مورد مطالعه قرار نگرفته و نیز تعداد چنین مقالاتی بسیار محدود است [۴]. در این راستا، فعالیت کاتالیتیکی تترافنیل پورفیرین منگنز III تثبیت شده روی ۷- آلومینا به وسیله اکسیدانهائی نظیر هوا یا اکسیژن خالص (با عامل انتقال الکترون سدیم بوروهیدرید در حلالهای دی کلرومتان و مخلوط بنزن و اتانول ۱:۱) به همراه عامل انتقال الکترون ترا - n بوتیل آمونیم بوروهیدرید در حلال دی کلرومتان برای اکسایش استایرن مورد بررسی قرار گرفته است.

روش کار

مواد مورد استفاده از محصولات مرک بودند و برای انجام کروماتوگرافی ستونی از سیلیکاژل (Art, ۷۷۳۰) و آلومینا (Art, ۱۰۹۰) استفاده شد. طیف DRS محصولات با طیف سنج UV-۲۱۰۰ شیمادزو انجام گرفت و برای تعیین درصد محصولات از دستگاه GC (Buck Scientific) مدل ۹۱۰ استفاده شد که دارای آشکارساز FID و ستون کاپیلاری MXT-۵ با طول ۱۵ متر و قطر ۰/۵۳ میلی متر است. از گاز ازت به عنوان گاز حامل استفاده شد و تمام نمونه‌ها به صورت مایع و مستقیماً به دستگاه GC تزریق شده‌اند.

تثبیت کاتالیزور Mn(TPP)OAc بر سطح سیلیکا و آلومینا

نخست با گرم کردن ۱/۵ گرم سیلیکا، یا ۲/۵۵ گرم آلومینا به مدت ۱۰ ساعت، دمای آن را به 140°C رساندیم و سپس این ماده را به 5×10^{-3} گرم کمپلکس متالوپورفیرین Mn(TPP)OAc سنتز شده که به روش آدلر (Adler) [۵] در ۳ ml دی کلرومتان حل شده بود اضافه کردیم که پس از یک ساعت عمل تثبیت به طور کامل انجام گرفت [۶].

واکنش اول: اکسیدان O_2 ، حلال بنزن - اتانول و عامل انتقال الکترون NaBH_4

پس از حل ۰/۸ میلی مول استایرن در حلال ۱:۱ بنزن و اتانول (هر کدام ۲/۵ cc) به محلول حاصل مقدار ۰/۳۲ میلی مول NaBH_4 اضافه کردیم. آن گاه با افزودن این ترکیب به کاتالیزور تثبیت شده در مرحله نخست آن را در حضور اکسیژن هوا و دمای محیط به مدت ۱۰ ساعت در تاریکی هم زدیم و سپس به روش کروماتوگرافی GLC آنالیز آن صورت گرفت.

واکنش دوم: اکسیدان O_2 ، حلال دی کلرومتان و عامل انتقال الکترون NaBH_4 در حضور کاتالیزور

انتقال فاز تتران-بوتیل - آمونیم برمید

با افزودن ۳ ml دی کلرومتان به کاتالیزور تثبیت شده در مرحله قبل و سپس با افزایش ۰/۸ میلی مول استایرن به ترکیب بالا محلول مورد نظر آماده شد. آن گاه در ظرف

دیگری ۰/۳۲ میلی مول NaBH_4 را در ۳ ml آب حل کرده و به آن ۰/۳۲ میلی مول کاتالیزور انتقال فاز تترابوتیل آمونیم برمید اضافه کردیم. آن گاه با افزودن محتویات این ظرف به مخلوط اولیه، ضمن دمیدن O_2 خالص به آن و هم زدن ترکیب به دست آمده به مدت ۵ ساعت، در نهایت به روش کروماتوگرافی GLC، آنالیز آن انجام شد.

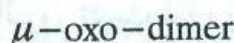
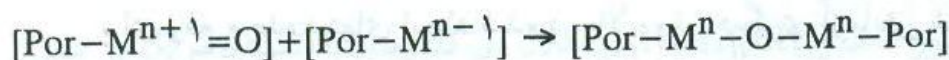
واکنش سوم: اکسیدان O_2 ، حلال دی کلرومتان و عامل انتقال الکترون $[\text{NBu}_4][\text{BH}_4]$ ۰/۸ میلی مول استایرن را در ۵ ml دی کلرومتان حل کرده و به محلول مقدار ۰/۳۲ میلی مول $[\text{NBu}_4][\text{BH}_4]$ اضافه کردیم. آن گاه با افزودن مخلوط حاصل به کاتالیزور تثبیت شده در مرحله قبل و هم زدن آن به مدت سه ساعت در دمای اتاق واکنش کامل شد، و سپس به روش کروماتوگرافی GLC آنالیز آن صورت گرفت.

بحث و برداشت

اکسایش ترکیبات آلی به وسیله اکسیژن مولکولی که منجر به وارد شدن یک اتم اکسیژن به درون بستر شود، روش مفید و مقرون به صرفه ای است.

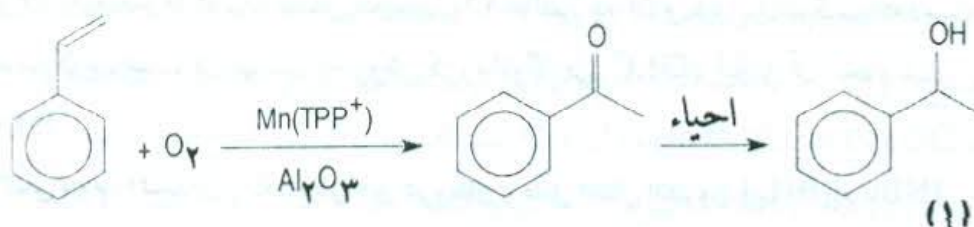
سه جزء اصلی در واکنش بالا یعنی $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ تثبیت شده روی سیلیکا و آلومینا، NaBH_4 یا $[\text{NBu}_4][\text{BH}_4]$ و O_2 دقیقاً با سه جزء اصلی در اکسیژن دهی با سیتوکروم P-450 یعنی پروتئین Fe-NADH و O_2 مشابه است [۷].

در این آزمایش، استایرن روی سیلیکا یا آلومینا در حضور O_2 مولکولی به وسیله کاتالیزور $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ تثبیت شده اکسید می شود. کاتالیزور $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ در محیطهای همگن، $\mu\text{-oxo-dimer}$ تولید می کند که باعث پایین آمدن پتانسیل کاتالیزور می شود. حال آنکه تثبیت بدون تولید $\mu\text{-oxo-dimer}$ در اثر ممانعت فضایی، توانایی کاتالیتیکی را از طریق کاهش سرعت تخریب اکسایشی افزایش می دهد [۸]. این نشان می دهد که تثبیت کننده های صلب معدنی می توانند در ممانعت از غیر فعال شدن کاتالیزور با دیمریزاسیون پورفیرین های کم شاخه همچون (TPP = تترا فنیل پورفیرین) مؤثر واقع شوند [۹].



کاربرد این سیستم NaBH_4 یا $[\text{NBu}_4][\text{BH}_4]$ ، $\text{Mn}(\text{TPP})\text{OAc}$ تثبیت شده و

O_۲ مولکولی) تبدیل گزینش پذیر اولفین های مختلف را به کتون که در محیط به الکل احیا می شوند، مجاز می سازد. (واکنش ۱)

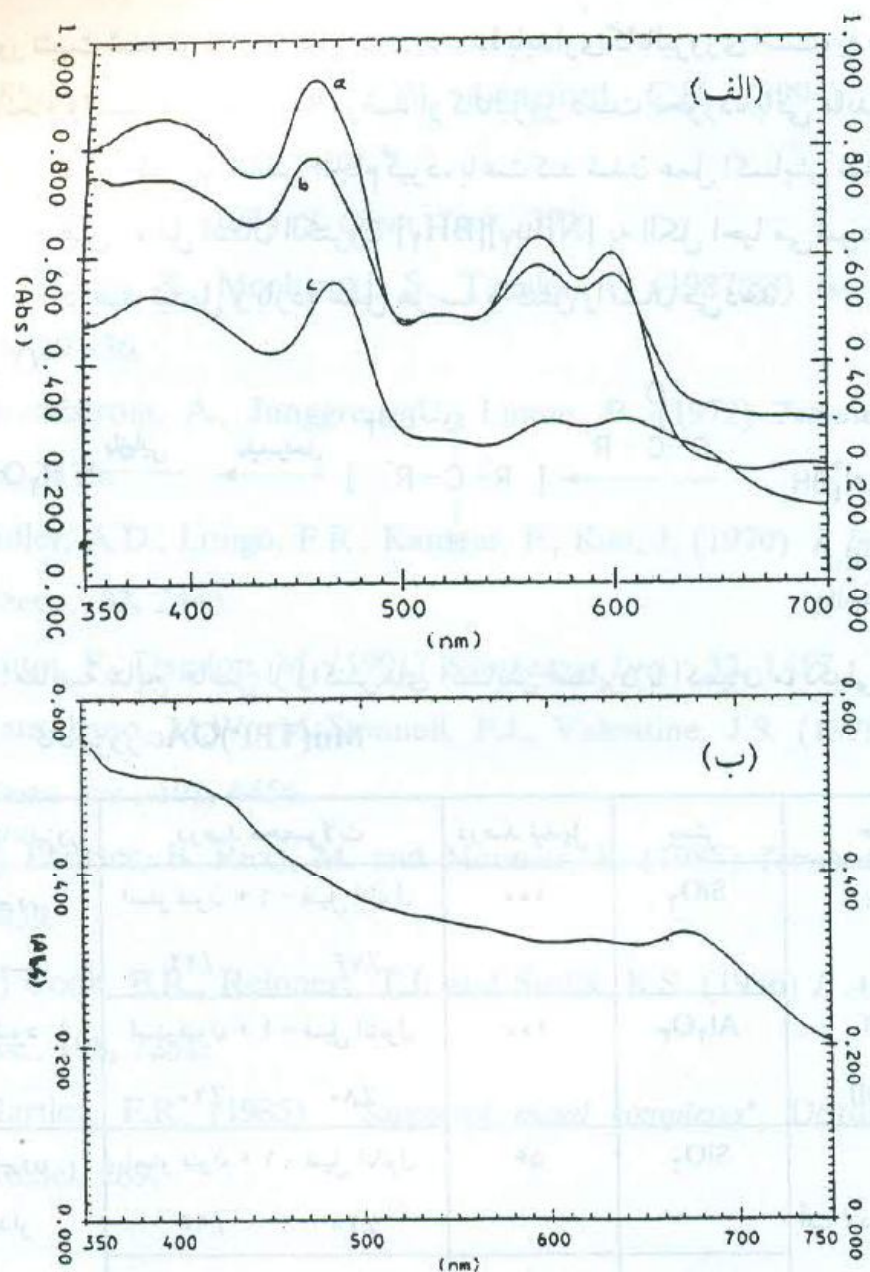


در آزمایش اول کمپلکس تثبیت شده Mn(TPP)OAc در حضور NaBH_۴ و O_۲ مولکولی استایرن را به استوفنون و ۱- فنیل اتانول به نسبت ۴:۱ تبدیل می کند. محدودیت این روش، جدا شدن کاتالیزور تثبیت شده از روی بستر آلومینا یا سیلیکا در حین انجام واکنش است. دنبال کردن طیف UV محلول واکنش در جریان پیشرفت این موضوع را تأیید می کند. همچنین مقایسه طیف DRS کاتالیزور تثبیت شده اولیه با طیف DRS کاتالیزور بعد از انجام واکنش شاهد دیگری بر این ادعاست (شکل ۱). اما نکته جالب در این میان این است که بیشتر NaBH_۴ مصرف شده که به مقدار اضافی به کاربرده شده بود، بدون تغییر پس از اکسیژن دهی بازیافت شد.

در روش دوم کاتالیزور تثبیت شده بر بستر ثابت در حضور NaBH_۴ در حلال دو فازی آب - دی کلرومتان، و کاتالیزور انتقال فاز تترابوتیل آمونیم برمید - در حضور اکسیژن خالص - مدت ۵ ساعت هم زده شد. واکنش در دو فاز آبی و آلی انجام گرفت که فاز آلی شامل کاتالیزور متالوپورفیرین، اولفین و بخش آلی کاتالیزور انتقال فاز و تترابوتیل آمونیم برمید در حلال دی کلرومتان بوده است. فاز آبی شامل نمک سدیم بوروهیدرید حل شده در آب و قسمت آبی کاتالیزور انتقال فاز می باشد.

برتری این روش نسبت به روش اول این است که در این روش پایداری کاتالیزور تثبیت شده روی بستر آلومینا و یا سیلیکا زیاد است و طیف DRS کاتالیزور تثبیت شده اولیه نسبت به کاتالیزور پس از واکنش این مطلب را به خوبی نشان می دهد.

برای رفع محدودیتهای ایجاد شده در بالا روش دیگری آزمایش شد که در آن درصد تبدیل، بازده محصولات، و نیز پایداری کاتالیزور تثبیت شده بر بستر سیلیکا و یا آلومینا زیاد است. در این آزمایش کاتالیزور Mn(TPP⁺) تثبیت شده بر بسترهای

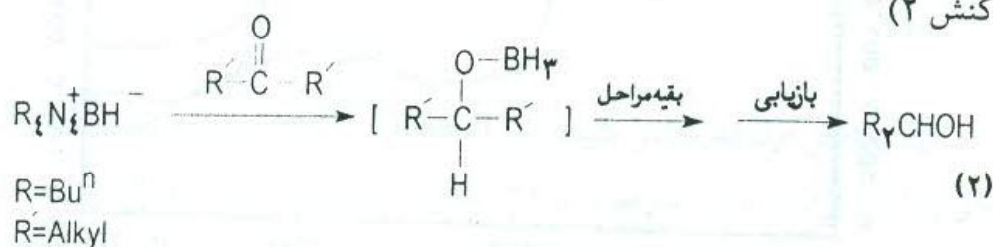


شکل ۱ الف) طیف DRS کمپلکس $Mn(TPP)OAc$ تثبیت شده روی آلومینا (a) قبل از اکسایش (b) بعد از واکنش در حضور حلال دی کلرومتان (c) بعد از واکنش در حضور حلال دو فاز آب / دی کلرومتان ب) طیف DRS کمپلکس $Mn(TPP)OAc$ تثبیت شده روی آلومینا بعد از انجام واکنش در حلال بنزن - اتانول

مذکور در حضور نمک $[NBu_4][BH_4]$ در حلال دی کلرومتان با اکسیژن مولکولی عمل اکسایش را در ۳ ساعت انجام می دهد. طیف UV محلول واکنش در حین پیشرفت نشان دهنده پایداری کاتالیزور روی سطح سیلیکا و آلومیناست. همچنین طیف DRS

کاتالیزور تثبیت شده در پایان واکنش نشان دهنده پایداری کاتالیزوری است، به طوری که بعد از انجام واکنش در حدود ۹۰ درصد از کاتالیزور دست نخورده باقی ماند. اگر این واکنش در حضور اکسیژن خالص انجام گیرد، باعث کند شدن عمل اکسایش شده و کتون حاصل در حضور عامل انتقال الکترون $[NBu_4][BH_4]$ به الکل احیا می شود (واکنش ۲). جدول ۱ درصد تبدیل و بازده عمل هر سه واکنش را نشان می دهد.

(واکنش ۲)



جدول ۱: مقایسه نتایج حاصل از واکنش های اکسایش استایرن با اکسیژن مولکولی به وسیله

کاتالیزور $Mn(TPP)OAc$

حلال	بستر	درصد تبدیل	درصد محصولات	پایداری کاتالیزور
بنزن + الکل (اتانول)	SiO_2	۱۰۰	استوفنون + ۱ - فنیل اتانول ٪۲۴ ٪۷۶	کاتالیزور تخریب می شود
	Al_2O_3	۱۰۰	استوفنون + ۱ - فنیل اتانول ٪۲۰ ٪۸۰	
آب / دی کلرومتان	SiO_2	۵۶	استوفنون + ۱ - فنیل اتانول ٪۱۶ ٪۴۰	کاتالیزور پایدار
	Al_2O_3	۶۰	استوفنون + ۱ - فنیل اتانول ٪۱۵ ٪۴۵	باقی می ماند
دی کلرومتان	SiO_2	۱۰۰	استوفنون + ۱ - فنیل اتانول ٪۵ ٪۹۵	کاتالیزور پایدار
	Al_2O_3	۱۰۰	۱ - فنیل اتانول ٪۱۰۰	باقی می ماند

مراجع

1. Shriver, D.F., Atkins, P.W., Langford, C.H. (1994) "*Inorganic Chemistry*" second edition.
2. Burwell, R.L. (1974) *J. Chem. Tech.*, 371.
3. Fukuzumi, S., Mochizuki, S., Tanaka, T. (1987/88) *Isr. J. Chem.* **28**, 29–36.
4. Brandstrom, A., Junggren, U., Lamm, B. (1972) *Tetrahedron lett*, **31**, 3173.
5. Adler, A.D., Longo, F.R., Kampas, F., Kim, J. (1970) *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443.
6. Pautet, F., Daudon, M. (1991) *Tetrahedron Lett.* , **32**, 1457.
7. Pantoliano, M.W., McDonnell, P.J., Valentine, J.S. (1979) *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6456.
8. a) Poorter, B. Ricci, M. and Meunier, B. (1985) *Tetrahedron Lett.*, 4459.
b) Cook, B.R., Reinnert, T.J. and Suslik, K.S. (1986) *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7281.
9. Hartley, F.R. (1985) "*Supported metal complexes*", Dordreent D. Reidel, 289.