

گزارش پایانی طرح پژوهشی

عنوان طرح: سنتز و شناسایی کمپلکس شیف باز مولیبدن قرار گرفته بر روی پلیمر
پلی استایرن و بررسی خواص کاتالیزوری آن در اپواکسایش الکنها

مجری طرح:

بهرام بهرامیان

دانشکده شیمی

دانشگاه صنعتی شاهرود

تابستان ۱۳۸۶

"این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شده است و تاریخ های تصویب و خاتمه آن به

ترتیب ۱۳۸۵/۳/۲۷ و ۱۳۸۶/۶/۲۵ می باشد"

چکیده:

بازهای شیف نقش کلیدی در توسعه شیمی کئوردیناسیون دارند. ترکیبات باز شیف در علم شیمی کاربردهای متفاوت و متنوعی دارند. یکی از مهم‌ترین و بیشترین کاربردهای این ترکیبات مانند پورفیرین‌ها که فرایند انتقال اکسیژن را با الگو برداری از آنزیم سیتوکروم P-450 انجام می‌دهند، به راحتی این کار را انجام داده و می‌توانند هیدروکربن‌های ساده را عامل‌دار کرده و واکنش‌های مختلف آن‌ها را هدایت کنند. اخیراً تحقیقات وسیعی پیرامون نقش کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف به منظور تقلید نمودن از نقش آنزیمی آن‌ها و همچنین درک بیشتر واکنش‌های شبه حیاتی آنزیم‌های سیتوکروم P-450 صورت گرفته است. اکثر این تحقیقات مربوط به اپوکسایش اولفین‌ها و هیدروکسیل دارکردن آلکان‌ها می‌باشد.

موضوع این تحقیق به تهیه‌ی سیستم کاتالیزوری باز شیف مولیبدن متصل به پلی استایرن و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن اختصاص دارد. بر این اساس ابتدا مولیبدن باز شیف از طریق پیوند کووالانسی به پلی استایرن متصل گردید و توسط تکنیک‌های اسپکتروسکوپی مورد شناسایی قرار گرفت. این سیستم در اپوکسایش آلکن‌ها به عنوان کاتالیزور به کار گرفته شد. در این بررسی اثرات حلال و نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن مورد ارزیابی قرار گرفت که در حضور این کاتالیزور مناسب‌ترین حلال، تتراکلریدکربن و مناسب‌ترین اکسنده ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) بدست آمد. اپوکسایش سایر الکن‌ها با این کاتالیزور در حضور اکسنده TBHP و حلال تتراکلرید کربن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاکی از فعالیت بالای این کاتالیزور در اپوکسایش الکن‌هاست. نتایج حاصل از واکنش کاتالیزور بازیابی شده حاکی از حفظ کارایی این کاتالیزور برای استفاده مجدد در واکنش‌های متوالی و متعدد است. همچنین، این کاتالیزور در طول واکنش از سطح پلیمر جدا نمی‌شود.

فهرست مطالب:

۱	فصل اول: مقدمه و تئوری طرح پژوهشی
۱	۱-۱- اکسیداسیون ترکیبات آلی با استفاده از کمپلکس های باز شیف
۷	۲-۱- واکنش های کاتالیزوری بازهای شیف
۱۲	۳-۱- کمپلکس های شیف باز- فلز قرار گرفته بر روی نگهدارنده ها
	I-۴- مروری بر سیستم های کاتالیزوری مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) قرار گرفته بر روی نگهدارنده ها در
۱۴	اپوکسایش الکن ها
۱۶	۵-۱- سنتز اپوکسیدها (اکسیران ها)
۱۹	فصل دوم: بخش تجربی
۱۹	۲-۱- مواد و معرفهای مورد استفاده
۲۰	۲-۲- دستگاه های مورد استفاده
۲۰	۲-۲-۱- دستگاه طیف سنج روزنانس مغناطیسی هسته NMR
۲۰	۲-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)
۲۰	۲-۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز (IR)
۲۰	۲-۲-۴- طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis)
۲۰	۲-۲-۵- دستگاه SEM
۲۱	۲-۳- تهیه مواد اولیه: لیگاند شیف باز و کاتالیست
۲۱	۲-۳-۱- تهیه لیگاند N_3N - بیس (سالیسیلیدن) دی اتیلن تری آمین ($H_2saldien$)
۲۱	۲-۳-۲- واکنش لیگاند N_3N - بیس (سالیسیلیدن) دی اتیلن تری آمین با پلی استایرن
۲۲	۲-۳-۳- سنتز کاتالیست $[MoO_2(saldien)]-PS$
۲۲	۲-۴- تهیه اکسیژن دهنده ها
۲۲	۲-۴-۱- تهیه اوره - هیدروژن پراکسید
۲۳	۲-۴-۲- سنتز تترابوتیل آمونیوم پریدات (Bu_4NIO_4)
	۲-۵- اپوکسایش الکن ها توسط ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور $[MoO_2(saldien)]-PS$
۲۳	قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن
۲۳	۲-۵-۱- اثر حلال
	۲-۵-۲- بررسی اثر اکسیژن دهنده های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست
۲۴	$[MoO_2(saldien)]-PS$ قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن
۲۴	۲-۵-۳- مقدار کاتالیست
۲۴	۲-۵-۴- بررسی بازیابی کاتالیست $[MoO_2(saldien)]-PS$ در اپوکسایش سیکلواکتن
	۲-۵-۵- روش کار عمومی برای اپوکسایش الکن ها در حضور کاتالیست $[MoO_2(saldien)]-PS$
۲۵	قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن
	۲-۵-۶- اپوکسایش سیس و ترانس- استیلین توسط $tert-BuOOH$ در حضور کاتالیست
۲۵	$[MoO_2(saldien)]-PS$ قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن

۳۳	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری-----
	۳-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیست $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ قرار داده شده بر روی نگهدارنده ی
۳۵	پلی استایرن $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ PS-----
۳۶	۳-۱-۱- اثر حلال-----
۳۷	۳-۱-۲- اثر اکسیدانت-----
۳۹	۳-۱-۳- اثر مقدار کاتالیست-----
۳۹	۳-۱-۴- بررسی بازیابی کاتالیست $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ -PS دراپوکسایش-----
۴۱	۳-۱-۵- اپوکسایش الکن ها توسط tert-BuOOH در حضور کاتالیست $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ -PS --
۴۲	نتیجه گیری:-----
۴۳	منابع:-----

فصل اول: مقدمه و تئوری طرح پژوهشی

۱-۱- اکسیداسیون ترکیبات آلی با استفاده از کمپلکس های باز شیف

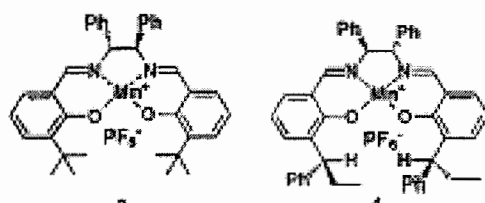
کمپلکس های باز شیف منگنز واکنش های اکسیداسیون هیدروکربن ها را با دهنده های تک اکسیژنی کاتالیز می کنند [۱-۷]. کوچی^۱ و همکارانش اکسیداسیون هیدروکربن ها با PhIO (یدوسیل بنزن) کاتالیز شده توسط کمپلکس های باز شیف را توسعه دادند. کمپلکس های سالن با کبالت و نیکل در اکسیداسیون به کار رفتند که کمپلکس های نیکل در اکسیداسیون با NaOCl کاملاً غیر فعالند [۶].

اپوکسیداسیون آلکن ها با اکسیژن مولکولی توسط کمپلکس های باز شیف نیکل کاتالیز می شوند [۸]. کمپلکس های باز شیف منگنز اپوکسیداسیون آلکن ها را در حضور ایمیدازول یا پیریدین با آلکیل هیدروپراکسیدها را کاتالیز می کنند [۹]. در سال ۱۹۹۰ جاکوبسن^۲ و همکارانش

1 - Kochi

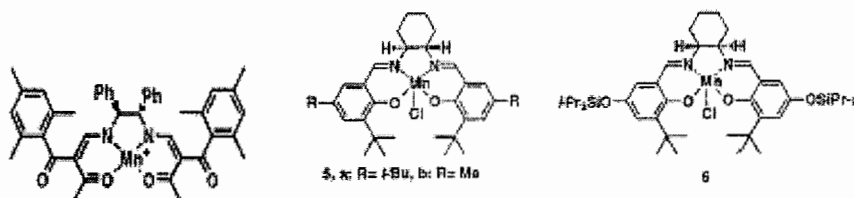
2 - Jacobsen

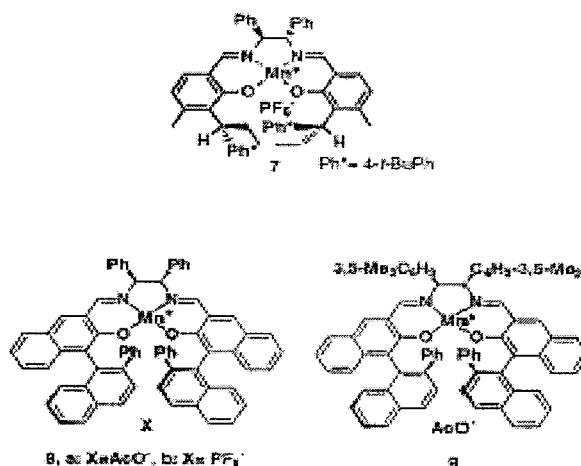
کمپلکس های $Mn(Salen)$ فعال نوری را سنتز کردند [۱۰] که روی C_1 و C_2 گروه های حجیم و یا روی C_3 و C_3' استخلاف های فعال نوری قرار دارد (شکل ۱-۱) و از این کمپلکس ها در اپوکسیداسیون فعال نوری با انتخابگری بالا استفاده شد.



شکل ۱-۱- کمپلکس های اولیه سنتز شده به وسیله گروه جاکوبسن

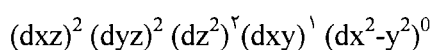
با اصلاح کاتالیزورهای $Mn(Salen)$ انتخابگری بیشتری به دست آمده است (شکل ۱-۲). کاتالیزورهای مورد نظر در کنار یک اکسید کننده نهایی مثل یدوسیل بنزن، سدیم هیپو کلریت آبی، هیدروژن پراکسید، بیس تری متیل سیلیل پراکسید و مولکول اکسیژن پراکسید میتوانند بازده های بالایی را ایجاد کنند. اگرچه بعضی اکسیدکننده ها به یک افزودنی مناسب احتیاج دارند. در مورد هیدروژن پراکسید یا بیس تری متیل سیلیل پراکسید، وجود N -آلکیل ایمیدازول ضروری است [۱۱-۱۵].



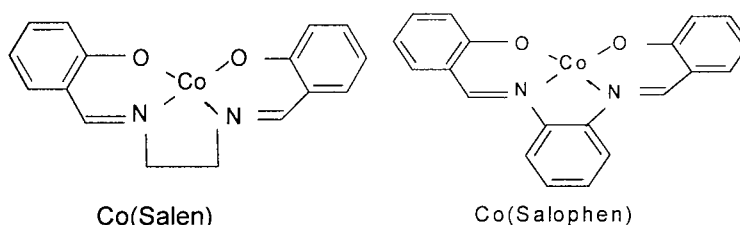


شکل ۱-۲- تعدادی کاتالیزورهای باز شیف اصلاح شده

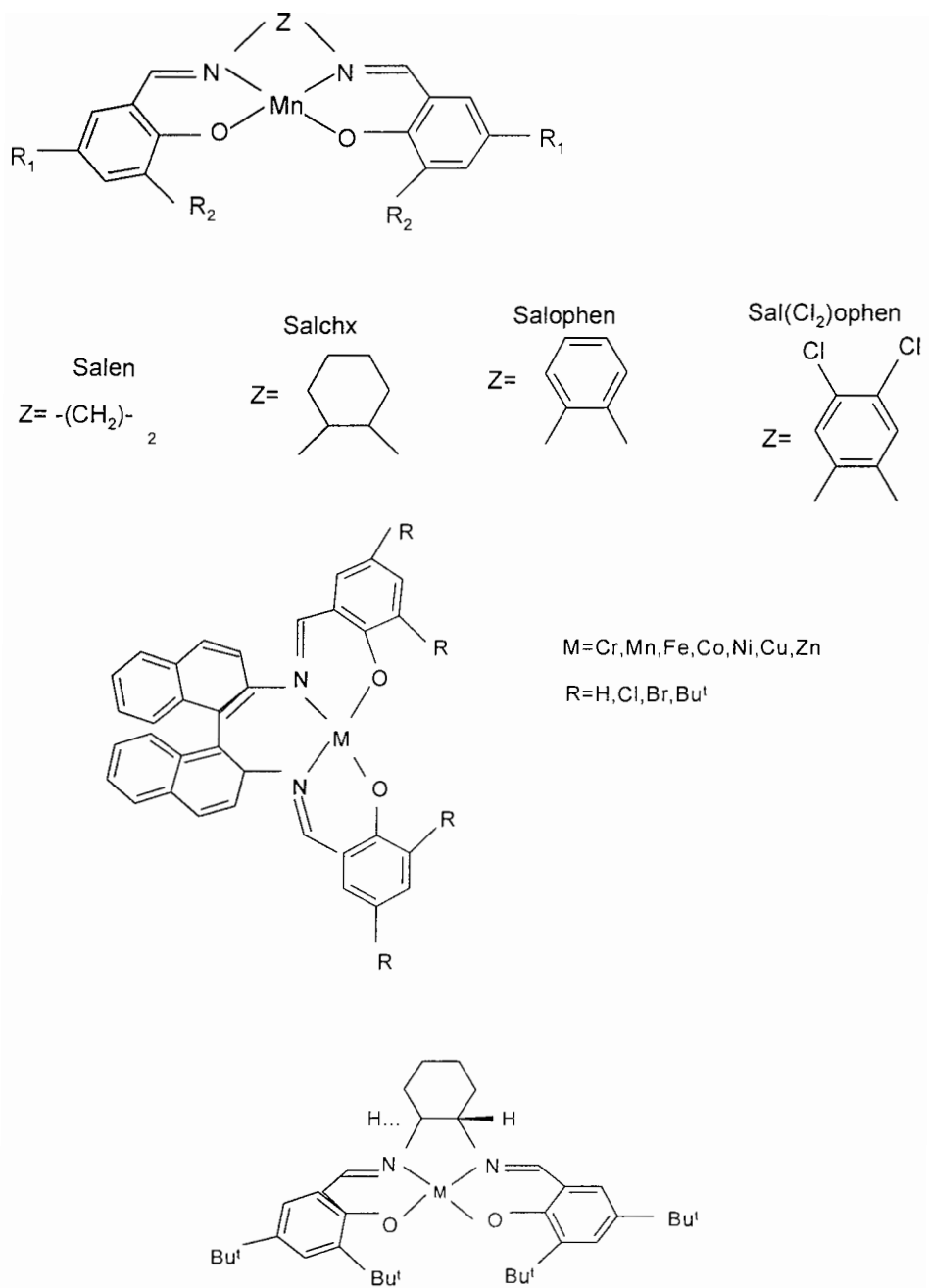
تسوماکی^۱ و همکارانش موفق به سنتز بازهای شیف کبالت شدند [۱۶]. در بین این کمپلکس ها بهترین آنها [N,N- بیس(سالیسیل آلدهید)- اتیلن دی ایمینو کبالت(II)] بود که Co(Salen) نامیده می شود. این کمپلکس کم اسپین و مربع مسطح می باشد. در کمپلکس [Co(Salen)] L ، یک مولکول حلال مثل پیریدین یا دی متیل سولفوکسید و مشتقات آنها می باشد. آرایش کمپلکس Co(Salen) در حلال های مختلف بدین صورت است:



وقتی از حلال های دهنده قوی مثل پیریدین و DMSO استفاده شود آنها به عنوان لیگاند در موقعیت محوری قرار می گیرند. در شکل (۱-۳) دو نمونه از کمپلکس کبالت با لیگاندهای سالن و سالوفن را مشاهده می کنید.



شکل ۱-۳- کمپلکس های Co(Salen), Co(Salophen)



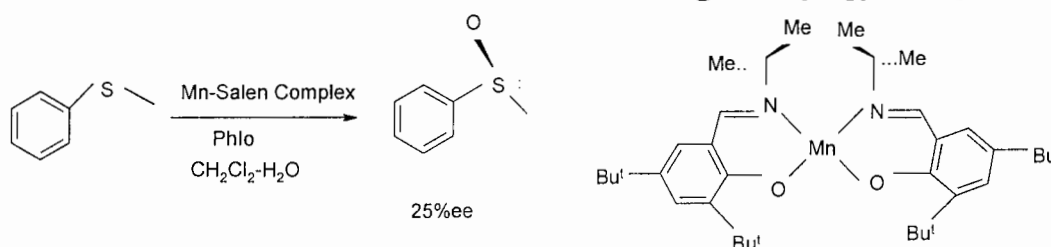
شکل ۱-۵-الف) نمودار ساختاری کمپلکسهای باز شیف

ب) باز های شیف سنتز شده

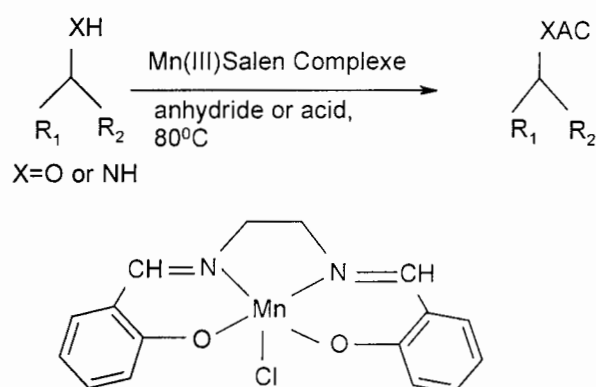
واکنش پراکسید با کمپلکس Mn(III)-Salen یک جزء پراکسی $[R-O-O-M^{II}]$ می دهد که نمی تواند اکسیژن را منتقل کند. شکسته شدن هترولیتیک پیوند O-O یک جزء اکسو منگنز می دهد که این جزء اکسو می تواند نقش انتقال اکسیژن را ایفا کند. حضور باز محوری (مثل ایمیدازول) باعث پایداری کمپلکس می گردد. موکیاما^۱ و همکارانش از اکسیژن مولکولی و پیوالالدهید در اکسیداسیون ترکیبات آلی با بازهای شیف استفاده کردند. در این سیستم پیشنهاد شده که اکسیژن مولکولی و کمپلکس Mn-Salen در حضور یک آلدهید، جزء پراکسی باز شیف $[RCO_2-O-Mn^{III}]$ با فعالیت بالا را تولید می کنند، که می تواند مستقیماً اولفین ها را به اپوکسید تبدیل کند. به هر حال واکنش در حضور یک لیگاند محوری مانند ایمیدازول از طریق تشکیل جزء اکسو پیش می رود [۱۸ و ۱۹]. کمپلکس های- دی کیتوایمیناتو منگنز (III) با ساختاری شبیه Mn(III)-Salen در اکسیداسیون الفین ها با اکسیژن مولکولی و یک آلدهید به کار برده شده اند [۲۰]. اخیراً یک کاتالیزور باز شیف را روی پلیمرهای مختلف قرار داده اند و در واکنش های مختلف از آن استفاده کرده اند که فعالیت کاتالیزوری در این سیستم ها نسبت به Mn-Salen کاهش یافته است که احتمالاً تحت تاثیر قرار گرفتن ساختمان لیگاند در اثر پیوند با پلیمر باعث این کاهش فعالیت شده است [۲۱].

۲-۱- واکنش های کاتالیزوری بازهای شیف

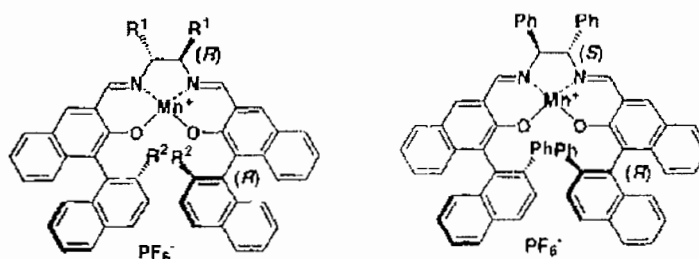
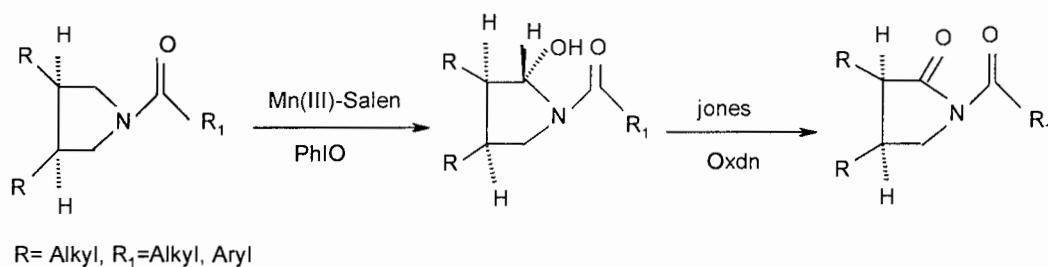
کاتسوک^۱ و همکارانش دریافتند که کمپلکس های باز شیف منگنز سیستم مناسبی برای اکسیداسیون نامتقارن سولفیدها می باشند [۲۲].



همچنین برای آسیلاسیون الکل ها چوداری^۱ و همکارانش گزارش کردند که Mn-Salen کمپلکس کاراً و مناسبی برای آسیلاسیون الکلها (نوع اول، نوع دوم، نوع سوم، بنزیلیک، و آلیلیک)، فنلها و آمینها با استفاده از استیک اسید یا استیک انیدرید می باشد [۲۳].



کاتسوکي^۲ و همکارانش اکسیداسیون انانتیوگزین پیوند C-H - نسبت به اتم نیتروژن را با استفاده از Mn-Salen انجام دادند [۲۴].



1- Choudary

2 - Katsuki

a: $R^1 = -(CH_2)_4-$, $R^2 = Ph$

b: $R^1 = R^2 = Ph$

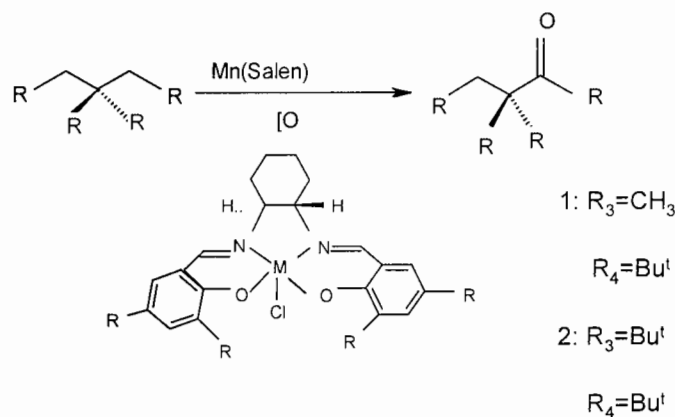
c: $R^1 = 3,5-(Me)_2C_6H_3-$, $R^2 = Ph$

d: $R^1 = Ph$, $R^2 = 4-(TBDPS)C_6H_4-$

ولپ^۱ باز شدن انانتیو گزینی حلقه اپوکسیدهای مزوکیرال را بررسی کرد [۲۵]. همچنین جاکوبسن و همکارانش کمپلکس های Cr(Salen) را به عنوان کاتالیزور در حلقه گشایی انانتیو گزینی با استفاده از Me_3SiN_3 به کار بردند [۲۶].

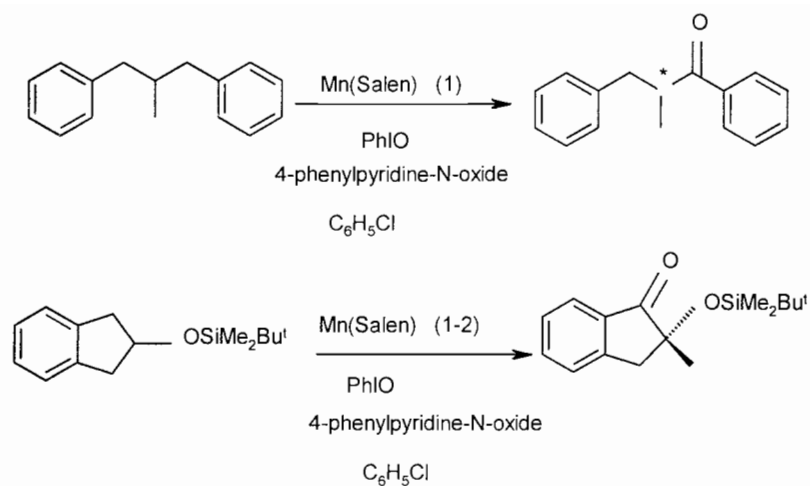


اخیراً کاتسوکى هیدروکسیل دار کردن متقارن آلکیل بنزن ها و اترهای حلقوی را برای اکسیداسیون آلکنها به الکلها با استفاده از کمپلکسهای Mn-Salen گزارش کرده است . در سال ۱۹۹۸ موراهاشی^۲ و همکارانش گزارش کردند که کمپلکس سالن منگنز کایرال اکسیداسیون نامتقارن آلکان ها با یدوسیل بنزن که کتون فعال نوری می دهد را کاتالیز می کند (بیش از ۱۰٪ ee) [۲۷]

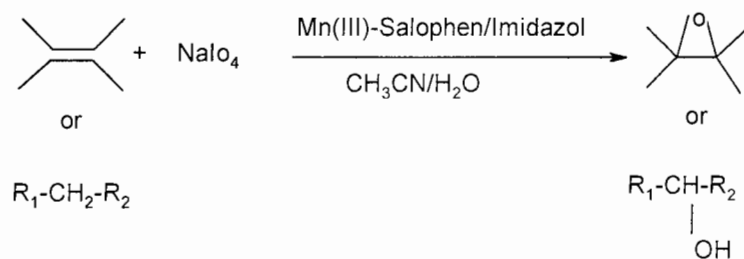


1- A.F.Volp Jr

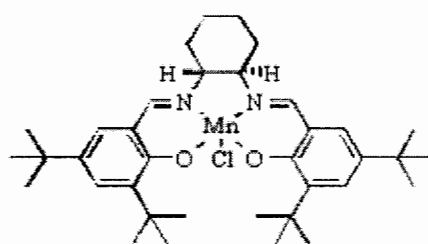
2- Murahashi



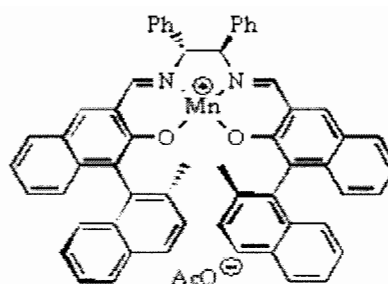
تنگستانی نژاد و همکارانش در حضور کاتالیزور Mn^{III} -Salophen آلکنها را اپوکسیددار کرده و آلکان ها را هیدروکسیل دار کردند [۲۸].



همچنین جاکوبسن و کاتسوکي^۱ اپوکسیداسیون متقارن الفینها را با استفاده از Mn-Salen گزارش کردند (بازده ۸۰٪ و ۹۰٪).



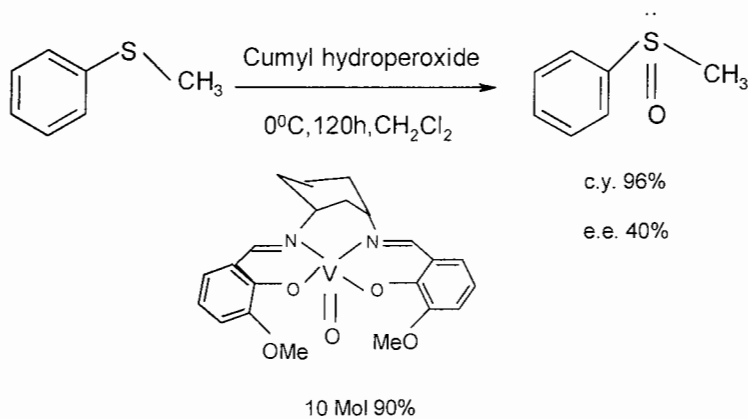
Jacobsen's Catalyst



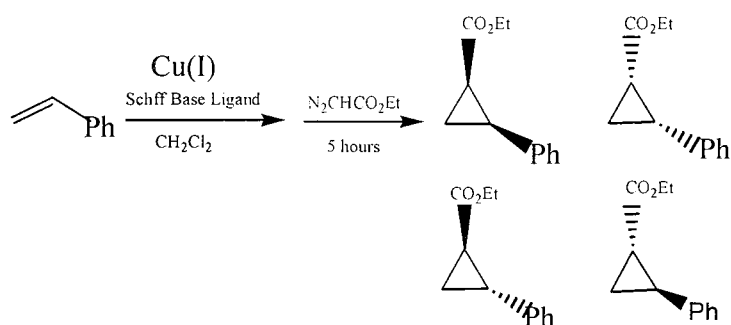
Katsuki's Catalyst

Figure 2

کمپلکس های وانادیم توانایی دارند به صورت انتخابی سولفیدها را به سولفوکسید مربوطه اکسید کنند [۲۹]. فوجیتا^۱ کمپلکس باز شیف اکسو وانادیم (V) چهاردندانه را برای سولفیدکردن نامتقارن استفاده کرد. وقتی متیل فنیل سولفید به عنوان ماده اولیه باشد با شرایط زیر بازده ۹۶٪ و ۴۰٪ ee می باشد.



سیکلوپروپان دار کردن نامتقارن آلکنها با استفاده از کمپلکس های باز شیف فلزات واسطه توسط براون انجام شد [۳۰].



۱-۳- کمپلکس های باز شیف- فلز قرار گرفته بر روی نگهدارنده ها

کاتالیزورهای های همگن در مقایسه با کاتالیزورهای ناهمگن معمولاً دارای فعالیت و انانتیوگزینی بالاتری برای واکنش های کاتالیزوری می باشند. به هر حال، خالص سازی محصول و جداسازی کاتالیزور برای سیستم های کاتالیزوری همگن مشکل است. سیستم های کاتالیزوری ناهمگن دارای یک سری مزایای ذاتی هستند، از جمله:

- ۱- توزیع بهتر جایگاه های فعال می تواند منجر به واکنش پذیری گردد.
- ۲- محدودیت های اعمال شده توسط حفره ها و خواص ویژه جذب بر روی سطوح سبب افزایش گزینش پذیری می شود.
- ۳- شرایط آسان تر کار کردن با سیستم های ناهمگن
- ۴- قابلیت جداسازی کاتالیزورهای ناهمگن از مخلوط واکنش و کمتر آلوده شدن محصول توسط گونه های موجود در معرف سبب می شود که سازگاری آنها با محیط زیست بیشتر باشد.
- ۵- قابلیت استفاده مجدد در مورد بعضی از کاتالیزورهای ناهمگن که منجر به افزایش طول عمر کاتالیزور می گردد.
- ۶- امکان انجام واکنش ها در شرایط بدون حلال و واکنش های پیوسته [۳۱]

انواع نگه دارنده ها

ماده ای که به عنوان نگه دارنده به کار می رود می تواند یک ترکیب آلی یا معدنی باشد. برخی از پلیمرهای آلی از قبیل پلی استیرن، پلی انیلین و غیره و اکسیدهای معدنی مانند سیلیکا، آلومینا و زئولیت ها می توانند به عنوان نگه دارنده استفاده شوند.

معرف ها و گونه های فعال در کاتالیزورهای ناهمگن همچنین بر روی سطوح برخی از ترکیبات معدنی مانند سیلیکا، آلومینا، زیرکونیا، زئولیت ها، خاکهای رس، زغال فعال و غیره میتوانند قرار بگیرند.

نگهدارنده های آلی

ویژگی های مهم یک نگهدارنده پلیمری عبارتند از: ۱- خواص مکانیکی خوب از قبیل مقاومت در برابر سایش و پایداری حرارتی مناسب ۲- سهولت دستیابی به حفرات و محل های مناسب پلیمر جهت الحاق کاتالیزورها ۳- حلالیت کم در محیط واکنش.

پایداری مکانیکی و حرارتی عموماً به ماهیت ذاتی یعنی به پیوندهای درونی زنجیرهای پلیمری و بسته است و تا حدودی نیز به میزان اتصالات عرضی و تشکیل شبکه مربوط می باشد. در پلیمرها دستیابی به محل های فعال کاتالیزوری براحتی امکان پذیر است و کاتالیزور قرار گرفته بر روی نگهدارنده پلیمری را می توان ترکیبی از دو قسمت دانست: قسمت انحلال پذیر که حاوی محل های کاتالیزوری است و قسمت نامحلول که در واقع بخش پلیمری نگهدارنده است که نسبت به واکنشگرها بی اثر است. این بی اثر بودن متضمن حداقل محدودیت فضایی در برابر انتقال واکنشگرها و محصولات در نزدیکی محل های فعال می باشد. با وجود این، نفوذ آزاد و یکسان همه اجزاء همواره مطلوب نیست و معمولاً اثرات نفوذ بویژه در مورد واکنشگرهای کوچک تر جهت افزایش انتخاب گری مؤثرتر است.

در یک پلیمر پدیده نفوذ به ماهیت ساختار حفرات بستگی دارد که معمولاً بر اساس میزان تورم شبکه پلیمری تعیین می شود و این نیز تحت تاثیر میزان اتصالات عرضی، ماهیت واکنشگرها و حلال مورد استفاده در واکنش قرار دارد. به عنوان مثال، هنگامی که حلال های به کار رفته با کاتالیزور قرار گرفته بر روی پلی استایرن، قطبی تر از بنزن باشد، دو فرایند رخ می دهد: ۱- اندازه حفرات به دلیل کاهش میزان تورم رزین کاهش می یابد ۲) گرادیان قطبیت بین توده حلال و محیط موضعی به وجود می آید.

اولی باعث کاهش نفوذ واکنشگرهای کوچک تر می شود و دومی به طور انتخابی سرعت نفوذ واکنشگرهای غیرقطبی را افزایش می دهد. برای مثال در هیدروژناسیون سیکلوهگزن توسط یک کاتالیزور هیدروژناسیونی قرارگرفته بر روی پلی استایرن با تغییر حلال از بنزن به مخلوط ۱:۱ بنزن - اتانول سرعت هیدروژناسیون حدود ۲/۴ برابر افزایش می یابد.

ماهیت بی اثر بودن نگهدارنده مستلزم رقابت بین نگهدارنده، حلال و سوپستراست که بر اساس خواصی نظیر ماهیت آب دوستی (هیدروفیلی) یا آب گریزی (هیدروفوبی) رزین ویا برهمکنش های الکترو استاتیکی و دوقطبی تعیین می شود. مولفه های سیستم پلیمری نمی توانند مستقلاً انتخاب شوند زیرا انتخاب حلال معمولاً به واسطه ماهیت کمپلکس فلزی محدود می شود به ویژه در مواردی که حلال های خاصی برای پایدار ماندن کمپلکس و نیز تشکیل فرم فعال کمپلکس فلزی لازم است .

میزان اتصالات عرضی نیز برماهیت کاتالیزور اثر گذار است. اگر چه در بسیاری از موارد پلیمرهایی با ۱ تا ۲٪ اتصال عرضی مورد استفاده قرار می گیرد، اما برخی، رزین هایی با ۲۰ تا ۶۰٪ اتصال عرضی را نیز مورد استفاده قرار داده اند. در مواردی که محل های فعال تمایل به دیمرشدن دارند که معمولاً با از بین رفتن یا کاهش فعالیت کاتالیزور همراه است، افزایش سختی پلیمر مانع برهمکنش بین محل های فعال مجاور می شود و لذا فعالیت کاتالیزوزی با استفاده از پلیمر با در صد اتصال عرضی بالا افزایش می یابد.

از میان پلیمرهای آلی پلی استایرن یکی از معروف ترین آن هاست که در تکنیک قراردادن کاتالیزورها بر بستر پلیمری، مورد استفاده قرار می گیرد. این به دلیل ارزان بودن ، سهولت دستیابی ، قدرت مکانیکی مناسب ، بی اثر بودن شیمیایی و سهولت عامل دارکردن آن می باشد. این پلیمر از کوپلیمریزاسیون منومرهای فعالی از قبیل کلرومتیل استایرن یا برومومتیل استایرن به دست می آید [۳۱].

۱-۴- مروری بر سیستم‌های کاتالیزوری مولیبدن(VI) و تنگستن(VI) قرار گرفته بر روی نگهدارنده‌ها در اپوکسایش الکن‌ها

اگن^۱ و لانسفورد^۲ در سال ۱۹۸۰ با استفاده از روش تعویض جامد-جامد یک زئولیت پایدار را با MoOCl_4 مخلوط کرده و در دمای 400°C حرارت دادند و زئولیت‌های MoCoHY , MoHY را بدست آوردند. در این تحقیق آن‌ها با استفاده از روش EPR اجزاء مولیبدن (V) را شناسایی کردند. پس از انجام واکنش کاتالیزوری اپوکسایش سیکلوهگزن، آن‌ها دریافتند که اجزاء مولیبدن (V) به اجزاء مولیبدن (VI) تبدیل شده است در صورتی که حالت اکسایش اجزاء کبالت (II) تغییر نکرده است. بررسی ساختار این زئولیت‌ها توسط X-ray نشان داد که در اثرواکنش تعویض جامد-جامد، بلوری شدن در زئولیت‌های حاصل پائین‌تر از حالت اولیه آن‌هاست [۳۲].

اخیراً کورما^۳ و همکارانش یک سری از کمپکس‌های دی‌اکسومولیبدن حاوی لیگاند کایرال 4R-2S- هیدروکسی‌پرولین که حاوی گروه $\text{Si}(\text{OEt})_3$ - است را بر روی زئولیت USY قراردادند. کاتالیزورهای ناهمگن بدست آمده و همچنین کمپکس‌های دی‌اکسومولیبدن در اپوکسایش آلیل الکلهای فعال بودند و در فعالیت کاتالیزورهای ناهمگن بدست آمده کاهش قابل ملاحظه‌ای نسبت به کمپکس‌های دی‌اکسو دیده نمی‌شود [۳۳].

سوپزاک و زیولکوسکی^۴ کمپکس‌هایی از مولیبدن با لیگاندهای اتیلن گلیکول، اسید لاکتیک و آمیگدالیک اسید $\text{Na}_2[\text{MoO}_4(\text{OX}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ را با رزین‌های تعویض آنیونی Castel-A-500P, Dowex 1x8 و WofatitAD-41 واکنش داده و پس از قرارگرفتن این کمپکس‌ها بر روی رزین‌ها آن‌ها را در اپوکسایش الکن‌ها مورد استفاده قرار دادند. نتایج حاصل از این تحقیق نیز فعالیت مناسب این رزین‌ها را در اپوکسایش الکن‌ها نشان می‌دهد [۳۴].

1- Eugene

2 -Lansford

3 - Corma

4- Zolczak and Ziolkowski

اخيراً پیکومال^۱ و همکارانش سیلیکای مزوپورس [Mo]-MCM-41 را از طریق MoO_3 محلول آبی هیدرون پراکسید و تترا اتیل اورتوسیلیکات تهیه کردند آن‌ها این کاتالیزور که حاوی اجزاء Mo(VI) است را برای اپوکسایش لیمون مورد استفاده قرار دادند که در دمای 20°C با توجه به میزان مولیبدن موجود در بستر سیلیکا بازده $50\text{--}85\%$ را با انتخابگری بالای 95% برای اپوکسایش آن گزارش دادند[۳۵].

آرنولد^۲ و همکارانش (در سال ۲۰۰۱) متالوسیلیکاتهای مختلفی را با استفاده از روش سل-ژل تهیه کردند که از میان آن‌ها متالوسیلیکاتهایی که از نمکهای مولیبدن تهیه شده اند، بالاترین بازده را با انتخابگری بالا در اپوکسایش الکن‌ها نشان داده است[۳۶].

اخيراً شیمورا^۳ و همکارانش سیستم MoO_3/MgO را در حضور تری‌ایزوپروپیل بورات و ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید برای اپوکسایش آلیل استات‌ها بکار برده‌اند. محلهای اسیدی اکسید مولیبدن (MoO_3) باعث واکنش باز شدن حلقه اپوکسید می‌شود اما در سیستم MoO_3/MgO این عمل اتفاق نمی‌افتد. حضور بورات باعث تسریع واکنش می‌شود[۳۷].

تمپستی^۴ و همکارانش با استفاده از پلیمرهای حاوی بورونیک اسید و واکنش شکل ۱-۱۶ جزء مولیبدن (VI) را بر روی آن‌ها قرار دادند و این اجزاء را در حضور ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید و اتیل بنزن هیدروپراکسید برای اپوکسایش سیکلوهگزن مورد استفاده قرار دادند. فعالیت کاتالیزوری و انتخابگری این کاتالیزورهای ناهمگن پلیمری در مقایسه با کمپلکس‌های مشابه آن (شکل ۱-۱۷) قابل ملاحظه است[۳۸].

استامنوا^۵ و همکارانش پلی‌اتیلن‌اکسید (حاوی اتصال عرضی) که با پلی (اکریلیک اسید)، پلی(۴-وینیل پیریدین) و پلی‌وینیل الکل در هم نفوذ کرده‌اند یا بهم متصل هستند را بعنوان نگهدارنده برای

1- Piguemal

2 - Arnold

3 - Shimura

4 - Tempesti

5 - Stamenova

اجزاء مولیبدن (VI) بکار بردند. کاتالیزورهای ناهمگن حاصل در حضور ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید در اپوکسایش استایرن مورد استفاده قرار گرفتند که فعالیت مناسبی را گزارش دادند[۳۹].

۱-۵- سنتز اپوکسیدها (اکسیر آن‌ها)

روند تاریخی

اپوکسیدها به ویژه اتیلن و پروپیلن اکسید از جمله مواد کلیدی در تهیه‌ی مواد شیمیایی گوناگونی از قبیل گلیکول‌ها ، گلیکول اترها ، الکانوآمینها و ... و پلیمرهایی نظیر پلی‌استرها ، پلی‌اورتان‌ها و .. می‌باشند. ساده ترین اپوکسید ، اتیلن اکسید ، از اکسایش فاز بخار اتیلن با هوا یا اکسیژن بر روی کاتالیزور نقره که به طور ناهمگن بر روی نگهدارنده قرار گرفته تهیه می‌شود[۴۰]. متأسفانه این روش در اکسایش پروپیلن قابل انجام نبود زیرا به دلیل واکنش رقابتی اکسایش کربن آللیک میزان تشکیل پروپیلن اپوکسید پائین بود. تولید کنندگان اولیه مسیر کلرو هیدرین را برای تولید پروپیلن اکسید به کار می‌بردند. با وجود این، این مسیر امروزه به دلایل زیست محیطی تحت فشار فزاینده‌ای است. روشی که به طور وسیع در مقیاس آزمایشگاهی جهت تهیه اپوکسیدها مورد استفاده قرار می‌گیرد واکنش یک پراسید آلی با الکن می‌باشد. اما گران بودن و مشکل نگهداری پر اسیدها در مقیاس زیاد مانع از استفاده‌ی آن‌ها برای سنتز تجاری پروپیلن اکسید می‌شود.

دی هیدروکسیل دار کردن کاتالیزوری- فلزی الکن‌ها به گلیکول های مربوطه ، اولین بار توسط میلان^۱ در سال‌های ۱۹۳۰ گزارش شد[۴۱]. واکنشگر میلان شامل H_2O_2 ترشری - بوتانولی در ترکیب با برخی اکسیدهای فلزی نظیر V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 , OsO_4 بود. مطالعات بعدی در بسیاری از موارد حدواسط‌های اپوکسید را نشان می‌داد که حتی در برخی موارد تحت شرایط بازی یا خنثی می‌توانند به عنوان محصول اصلی باشند. اولین گزارش درمورد اپوکسایش کاتالیزور شده‌ی فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها توسط هاوکینز^۲ گزارش شد که در آن با به کار بردن کیومن هیدروپراکسید

1- Milas

2 - Hawkins

همراه با V_2O_5 در اپوکسایش سیکلو هگزن، راندمان ۳۰٪ از سیکلو هگزن اپوکسید به دست آمد [۴۲]. بعداً بریل^۱ استفاده از ترشری-بوتیل هیدروپراکسید در حضور مقادیر کاتالیزوری از استیل استونات‌های فلزی مولیبدن، وانادیم و کرم (محلول در هیدروکربن‌ها) را توصیف نمود [۴۳]. تقریباً در همان زمان هالکون^۲ و اتلنتیک ریچفیلد^۳ مستقلاً فرایندی را برای تولید اپوکسیدها با استفاده از آلکیل هیدروپراکسید در حضور کاتالیزورهای همگنی از مولیبدن، وانادیم، تنگستن، تیتانیوم، زیرکونیم و فلزات دیگر توسعه دادند. [۴۴ و ۴۵]. کاتالیزورهای مولیبدن بالاترین سرعت و انتخابگری را نشان می‌دادند. بعداً هالکون و آرکو با استفاده از این تکنولوژی مشترکاً اقدام به تاسیس شرکت اکسیران جهت تولید تجاری پروپیلن اپوکسید کردند. این فرایند عموماً به فرایند هالکن یا آرکو یا به طور ساده به فرایند اکسیران معروف است. از طرف دیگر شل کاتالیزور ناهمگن $Ti(IV)/SiO_2$ را جهت واکنش فوق در مقیاس صنعتی توسعه داد [۴۶]. مزیت عمده این کاتالیزور این بود که برای تولید مجدد بستر- ثابت^۴ طی دفعات متوالی می‌توانست مورد استفاده قرار گیرد. در حال حاضر فرایند اکسیران حدود ۴۵٪ از تولید ۳ میلیون تن پروپیلن اپوکسید تولید شده در کل جهان رابه خود اختصاص داده است.

هدف از اجرای طرح:

در طول دو دهه گذشته مدلسازی از سیتوکروم P-450 با کمپلکسهای باز شیف وبا استفاده از انواع مختلف اکسیژن‌دهنده‌ها مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود دو ایراد اصلی مانع از کاربرد عملی کاتالیزورهای باز شیف در سنتز می‌شوند. اول، ناپایداری باز شیف‌ها در مقابل دیمر شدن و دوم مشکلات در بازیابی کاتالیزورهای برای به کار بردن در واکنش‌های بیشتر. مشکل اول را با به کار بردن متالو باز شیف‌ها با ممانعت بیشتر که مانع از نزدیک شدن مولکولهای کاتالیزور می‌شود می‌توان کاهش داد. اما بازیابی کاتالیزورها همچنان به عنوان یک مشکل باقی می‌ماند. یک راه برای غلبه بر هر دو مشکل در مدلسازی از سیتوکروم P-450، استفاده از کاتالیزورهای متالو باز شیف قرار گرفته بر روی

1 - Brill

2 - Halcon

3 - Atlantic richfield

نگهدارنده‌ها می‌باشد. بسته‌شدن محل کاتالیزورها روی جامدات از دimer شدن جلوگیری می‌کند و نیز کاتالیزورهایی را فراهم می‌کند که فعالیت و گزینش‌پذیری منحصر به فردی خواهند داشت.

فصل دوم : بخش تجربی

۲-۱- مواد و معرفهای مورد استفاده

الکن ها، از شرکت های Merck و Fluka، پلی استیرن کلرومتیله از شرکت Merck تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. معرف ها و مواد دیگر با خلوص بالا یا درجه خلوص تجزیه ای از شرکت های Fluka، Merck و Aldrich تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

سیلیکاژل از نوع ۶۰ با دانه بندی $70-230\ \mu$ برای کروماتوگرافی ستونی و سیلیکاژل HP254 از شرکت Merck تهیه و جهت کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) استفاده گردید. محصولات حاصل توسط این دو روش جداسازی و خالص سازی شدند.

مواد مورد استفاده دیگر عبارتند از: سیکلواکتن (C_8H_{14})، سیکلوهگزن (C_6H_{10})، استایرن (C_8H_8)، α -متیل استایرن (C_9H_{10})، ترانس-استیلبن ($C_{14}H_{12}$)، سیس-استیلبن ($C_{14}H_{12}$)، (+)-R-لیمونن ($C_{10}H_{16}$)، ایندن (C_9H_8)، ۱-هیپتن (C_7H_{14})، دودکان ($C_{12}H_{24}$)، سدیم پیریدات ($NaIO_4$)، آب

اکسیژنه (H_2O_2)، سالیسیل آلدئید ($C_7H_6O_2$)، دی اتیلن تری آمین، استونیتریل (CH_3CN)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، کلروفرم ($CHCl_3$)، کرین تتراکلرید (CCl_4)، دی اتیل اتر ($(C_2H_5)_2O$)، متانول (CH_4O)، اتانول ((C_2H_6O))، استون (C_2H_6O)، ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید، اوره، سولفات منیزیم، α -پینن.

۲-۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

۲-۲-۱- دستگاه طیف سنج روزنانس مغناطیسی هسته NMR

طیف های پروتون NMR توسط دستگاه ۳۰۰ مگاهرتز مدل Avance از شرکت بروکر ثبت شدند. کلروفرم دوتره ($CDCl_3$) به عنوان حلال و تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)

محصولات به وسیله مقایسه زمان بارداری آنها با نمونه های خالص، شناسایی و مقدار آنها تعیین شد. آزمایشات GC، دستگاه کروماتوگراف گازی مدل 16-A ساخت شرکت Shimadzu با دتکتور FID و ستون Silicon DC-200 انجام شدند. نتایج حاصل با استفاده از یک کروماتوپک 4A ثبت و انتگرال گیری شدند.

۲-۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز (IR)

کلیه طیف های IR توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز از شرکت شیمادزو مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسیم برومید (KBr) خشک گرفته شدند.

۲-۲-۴- طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis)

کلیه طیف های فرابنفش _ مرئی توسط دستگاه UV-Vis، شیمادزو مدل ۱۶۰ ثبت شدند.

۲-۲-۵- دستگاه SEM

دستگاه SEM مورد استفاده ساخت شرکت فیلیپس مدل XL 30 است.

۲-۳-تهیه مواد اولیه: لیگاند شیف باز و کاتالیزور

۲-۳-۱-تهیه لیگاند N,N- بیس (سالیسیلیدن) دی اتیلن تری آمین (H₂saldien)

لیگاند طبق روش ذکر شده در مرجع [47] تهیه شد. در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری مقدار ۱۲/۲ گرم (۰/۱ مول) سالیسیل آلدهید در ۷۵ میلی لیتر متانول قطره قطره محلول حاوی دی اتیلن تری آمین ۵/۱۵ گرم (۰/۰۵ مول) در ۲۵ میلی لیتر از متانول اضافه میشود سپس مخلوط واکنش به مدت یکساعت رفلاکس گردید. بعد از کاهش حجم محلول به ۵۰ میلی لیتر اضافی حلال تحت جریان هوا تبخیر شد. در نهایت مایع ویسکوز زرد رنگ حاصل شده در شرایط خلأ خشک گردید. طیف UV/vis در شکل ۱-۲ آورده شده است.

IR(KBr): 3450, 2950, 2885, 1635, 1583, 1460, 1280, 1215, 1145, 1045, 845, 750 cm⁻¹

UV-Vis, $\lambda_{\max}(\text{nm})$: 402, 316, 285, 254, 216

۲-۳-۲-واکنش لیگاند N,N- بیس (سالیسیلیدن) دی اتیلن تری آمین با پلی استایرن

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۵ گرم از پلی استایرن کلرومتیله در ۵۰ میلی لیتر دی اکسان اضافه شد، سپس مقدار ۲ گرم از لیگاند N,N- بیس (سالیسیلیدن) دی اتیلن تری آمین (H₂saldien) اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت دو روز رفلاکس شد. پس از آن محتوی بالن را دکانته کرده و ابتدا چند بار با دی اکسان سپس چندین بار با متانول شستشوداده می شود و جهت خشک کردن به مدت دو ساعت در آون ۱۰۰⁰C قرار داده می شود. طیف IR در شکل ۳-۲ آورده شده است. مقدار نیتروژن بر اساس آنالیز عنصری برابر ۳/۱۹٪ بدست آمده است.

IR(KBr): 3425, 3025, 2915, 1634, 1586, 1477, 1452, 1426, 1349, 1280, 1210, 1150, 1070, 1050, 985, 905, 865, 845, 750, 697, 563, 490 cm⁻¹

۳-۳-۲ سنتز کاتالیست [MoO₂(saldien)]-PS

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتر مقدار ۲ گرم از لیگاند N,N - بیس (سالیسیلیدن) دی اتیلن تری آمین متصل به پلی استایرن (تهیه شده از روش ۲-۳-۲) با ۰/۵ گرم از کمپلکس [MoO₂(acac)₂] در ۵۰ میلی لیتر از اتانول به مدت ۴۸ ساعت رفلکس می شود. سپس مخلوط تا دمای اتاق سرد و صاف می گردد. رسوبات حاصل چندین بار با اتانول شستشو داده می شود تا محلول زیرصافی شفاف گردد. سپس، تحت خلأ خشک می گردد. طیف های IR و SEM به ترتیب در شکل های ۲-۴ و ۲-۵ آورده شده است. پس از سنتز، میزان مولیبدن شیف باز پیوند شده روی پلیمر براساس مقدارمولیبدن توسط تکنیک فعال سازی نوترونی تعیین نمودیم که میزان آن ۴/۲۱ درصد بود.

IR(KBr): 3420, 3100, 2920, 1628, 1578, 1477, 1451, 1383, 1280, 1148, 1114, 1070, 1050, 985, 938, 905, 865, 845, 750, 697, 563, 541, 493 cm⁻¹

۲-۴ - تهیه اکسیژن دهنده ها

۲-۴-۱- تهیه اوره - هیدروژن پراکسید

۶۵ گرم (۰/۸ مول) اوره در ۱۰۰ میلی لیتر محلول هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد وزنی- حجمی (۰/۸۸ مول) با گرم کردن در حمام آب ۴۰ درجه سانتی گراد حل گردید. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵-۱۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس، بلور های سفیدرنگ اوره- هیدروژن پراکسید را صاف کرده و به مدت یک شب در هوا خشک گردید. سپس، بلور ها در یک دسیکاتور تحت خلأ بر روی پنتا اکسید فسفر به مدت ۲۴ ساعت کاملاً خشک گردید و در یخچال نگهداری شد. ۳۴ گرم محصول خشک با خلوص ۹۸/۵ درصد به دست آمد.

۲-۴-۲- سنتز تترا بوتیل آمونیوم پریدات (Bu_4NIO_4)

برای تهیه تترا بوتیل آمونیوم پریدات از روش سانتانیلو^۱ استفاده شد. به این ترتیب که مقدار ۴/۲۶ گرم (۰/۰۲ مول) سدیم پریدات در حداقل آب مقطر حل و به محلول حاوی ۶/۴۴ گرم (۰/۰۲ مول) تترا بوتیل آمونیوم برمید اضافه گردید. پس از ایجاد رسوب سفید رنگ مخلوط حدود ۱۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی به هم زده شد و سپس توسط قیف بوقنر صاف و تحت خلأ داخل دسیکاتور به مدت ۳ ساعت خشک گردید که راندمان عمل ۹۸ درصد بود.

۲-۵-۵- اپوکسایش الکن ها توسط تشری-بوتیل هیدروژن

پراکسید در حضور PS-[MoO₂(saldien)] قرار گرفته بر روی پلیمر پلی

استایرن

۲-۵-۱- اثر حلال

برای بررسی اثر حلال هفت واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتان انجام شد؛ بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۵۰ میلی لیتری، ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتان، ۲۲۵ میلی گرم (۰/۰۴۴ میلی مول) از کاتالیزور ، ۵ میلی لیتر حلال (استون نیتریل، استون، متانول، اتانول، دی کلرومتان، کلروفرم، تترا کلرید کربن)، با هم مخلوط شد. سپس، ۱/۵ میلی مول TBHP به هر کدام از واکنش ها اضافه گردید مخلوط های فوق توسط همزن مغناطیسی در شرایط رفلکس در مدت زمان یکسان به هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۱-۳ آورده شده است.

^۱. Santanalo

۲-۵-۲ - بررسی اثر اکسیژن دهنده های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن در

حضور کاتالیزور PS-[MoO₂(saldien)] قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن

به منظور بررسی اثر اکسیژن دهنده ها در شش بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مقدار ۵ میلی لیتر از حلال تتراکلریدکربن ، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، و ۲۲۵ میلی گرم (۰/۰۴۴ میلی مول) از کاتالیزور PS-[MoO₂(saldien)] قرار گرفته بر روی پلی استایرن مخلوط شدند و ۱ میلی مول از هر یک از اکسیژن دهنده های هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات، اوره- پراکسید، TBHP، سدیم هیپوکلریت و اکسون (به همراه بافر) به مخلوط اضافه شدند و در شرایط رفلکس به هم زده شد. پیشرفت واکنش در تمام موارد توسط کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲ آورده شده است.

۲-۵-۳ - مقدار کاتالیزور

۵ میلی لیتر از حلال تتراکلریدکربن ، ۰/۵ میلی مول از سیکلواکتن و ۱/۵ میلی مول از اکسیدانت TBHP با مقادیر متفاوتی از کاتالیزور PS-[MoO₂(saldien)] رفلکس شد و پیشرفت واکنش توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ آورده شده است.

۲-۵-۴ - بررسی بازیابی کاتالیزور PS-[MoO₂(saldien)] در اپوکسایش سیکلواکتن

بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۵-۵ انجام شد و پس از هر بار واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور، محتوای هر واکنش را صاف کرده و ابتدا ۳ بار با محلول استونیتریل و سپس با دی کلرومتان شستشو داده شد و در آن ۸۵ °C خشک کرده و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۴ آورده شده است.

۲-۵-۵- روش کار عمومی برای اپوکسایش الکن ها در حضور کاتالیزور

PS-[MoO₂(saldien)] قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول از آلکن، ۵ میلی لیتر تتراکلرید کربن، ۲۲۵ میلی گرم (۰/۰۴۴ میلی مول) از کاتالیزور PS-[MoO₂(saldien)] با هم مخلوط شد. سپس (۱/۵ میلی مول) اکسیژن دهنده TBHP به مخلوط فوق اضافه گردید و توسط همزن مغناطیسی در شرایط رفلکس به هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط GC دنبال شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۵ آمده است. پس از انجام واکنش مخلوط فوق صاف، مواد اولیه باقیمانده و محصول سه بار و هر بار توسط ۵ میلی لیتر دی کلرومتان استخراج و حلال توسط تبخیر کننده دوار تبخیر گردید. محصولات توسط صفحات کروماتوگرافی PTLC (سیلیکاژل) جداسازی و توسط GC شناسایی شدند.

۲-۵-۶- اپوکسایش سیس و ترانس- استیلبن توسط *tert*-BuOOH در حضور کاتالیزور

PS-[MoO₂(saldien)] قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن

روش کار بدین ترتیب است که ۹۰ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) از الکن های فوق، ۵ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۲۲۵ میلی گرم (۰/۰۴۴ میلی مول) از کاتالیزور PS-[MoO₂(saldien)] با هم مخلوط شدند. سپس (۱/۵ میلی مول) اکسیژن دهنده TBHP به مخلوط فوق اضافه گردید و توسط همزن مغناطیسی در شرایط رفلکس به هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط GC دنبال شد. پس از انجام واکنش مخلوط فوق صاف، مواد اولیه باقیمانده و محصول سه بار و هر بار توسط ۵ میلی لیتر دی کلرومتان استخراج و حلال توسط تبخیر کننده دوار تبخیر گردید. و از مخلوط واکنش طیف NMR گرفته شد. از روی طیف NMR حاصل بازده واکنش ها محاسبه گردید (شکل های ۲-۶ و ۲-۷). این بازده ها در جدول ۳-۵ آمده است.

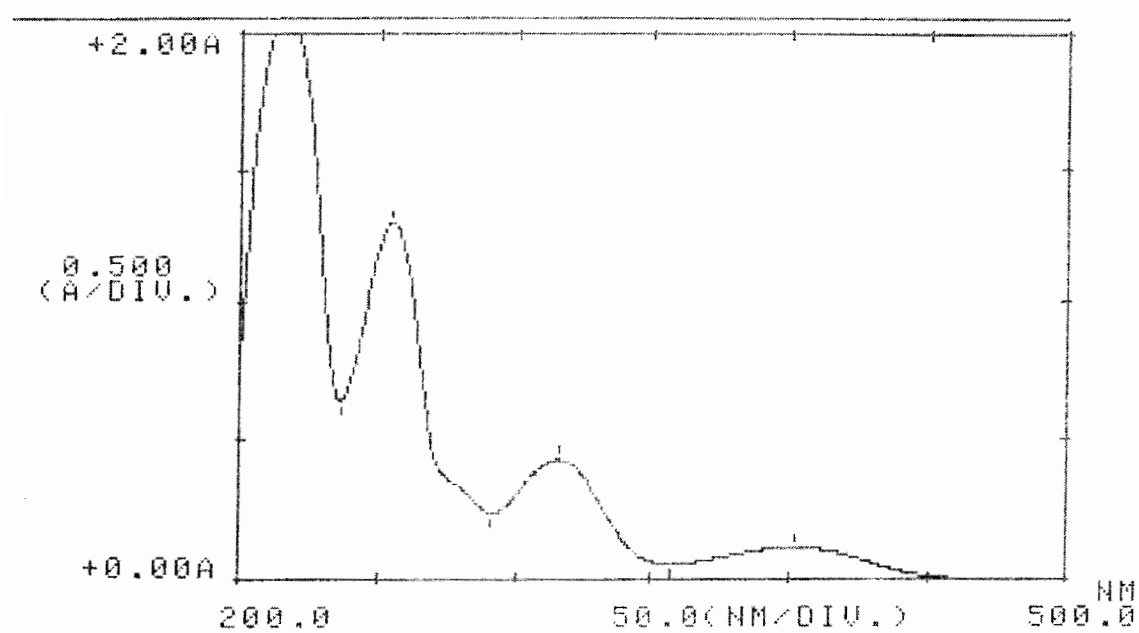
$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$, δ (ppm):

3.74 (s, 2H), 6.99 (s, 2H)

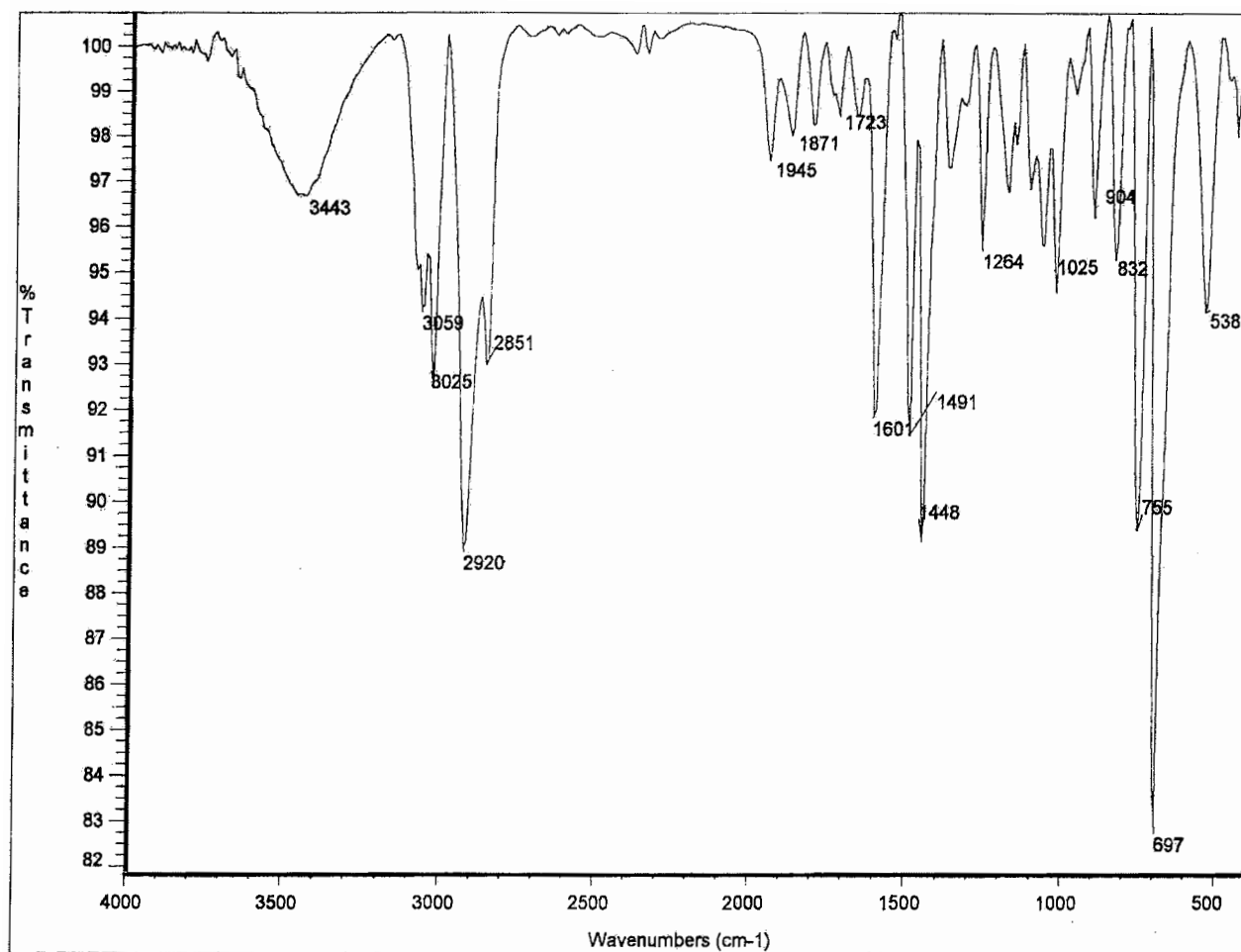
مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین

3.75 (s, 2H), 4.24(s, 2H), 6.47(s, 2H)

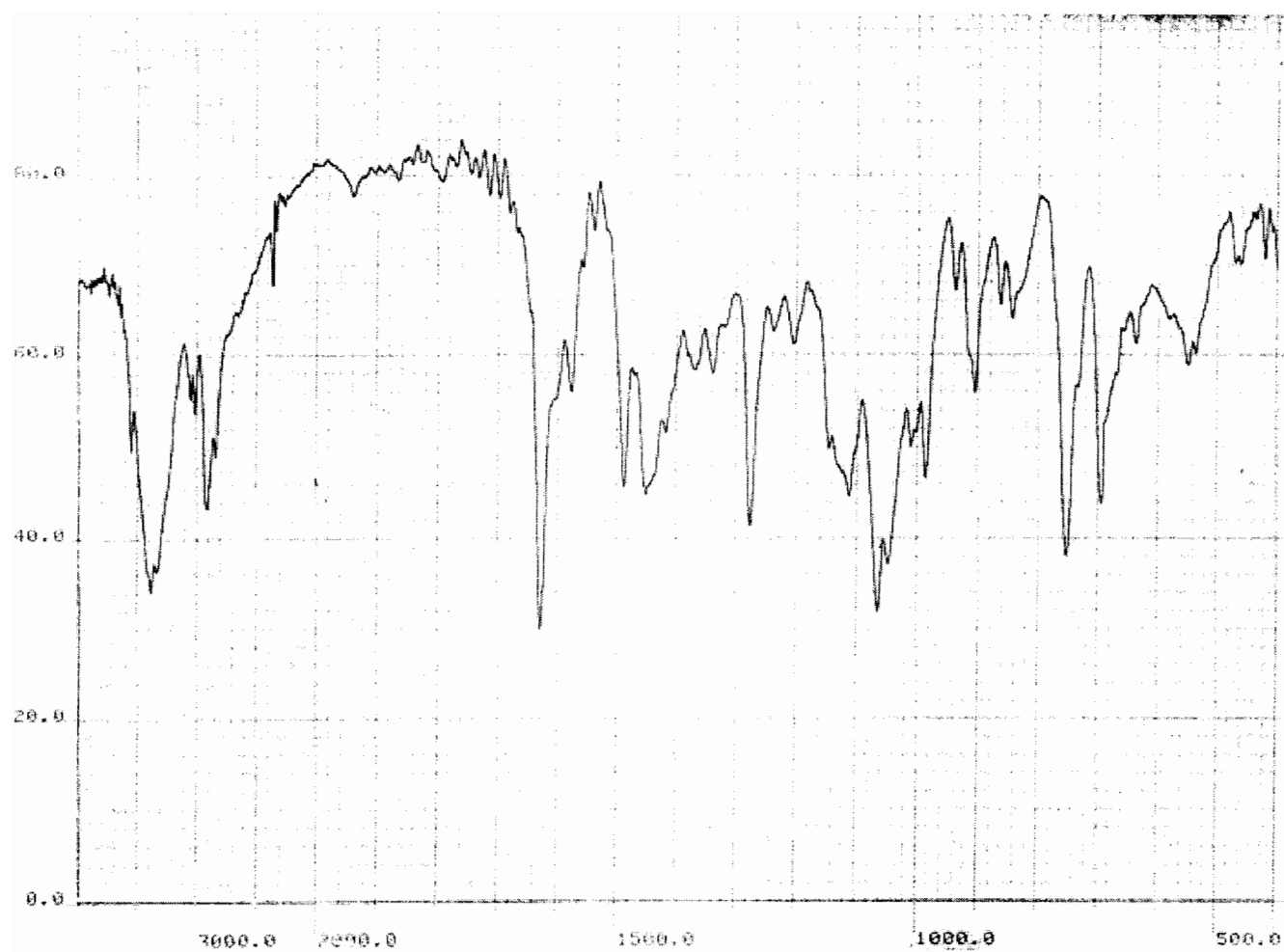
مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلین



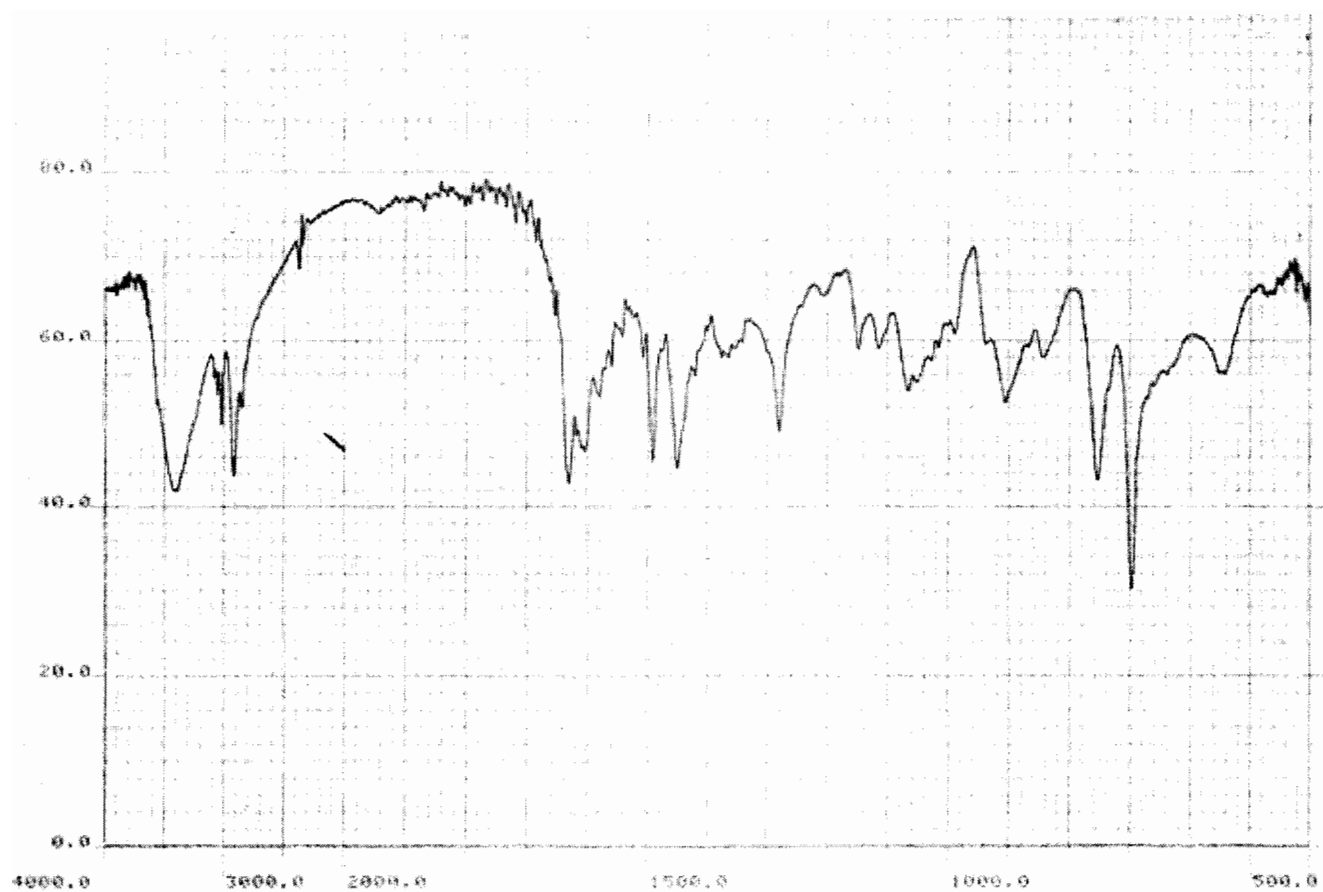
شکل ۱-۲- طیف UV-Vis لیگاند $\text{H}_2(\text{saldien})$



شکل ۲-۲- طیف FT-IR- پلی استایرن کلرومتیله شده



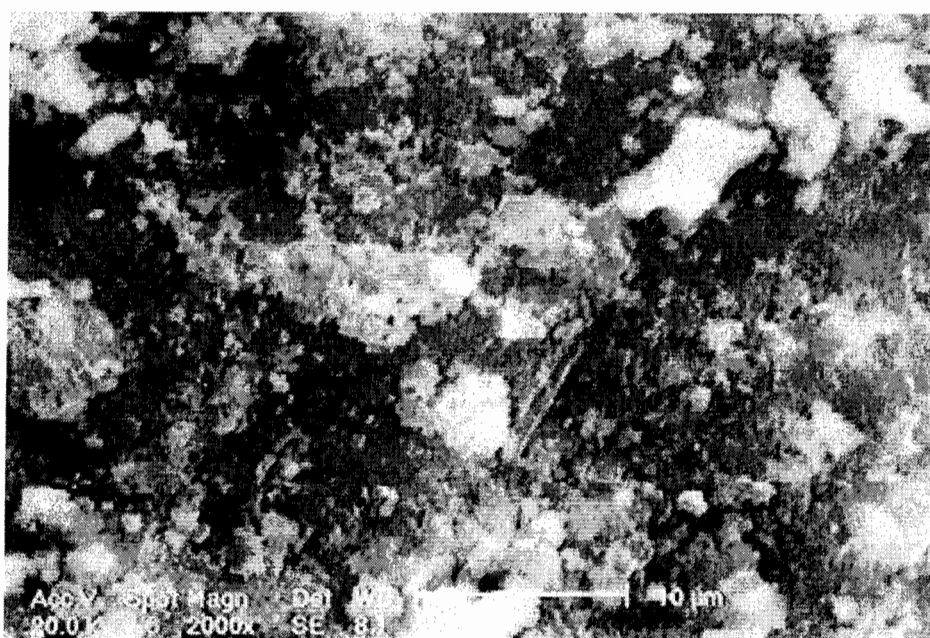
شکل ۲-۳- طیف IR- لیگاند $H_2saldien$ متصل به پلی استایرن



شکل ۲-۴- طیف IR- کانالیزور $\text{MoO}_2(\text{saldien})$ متصل به پلی استایرن

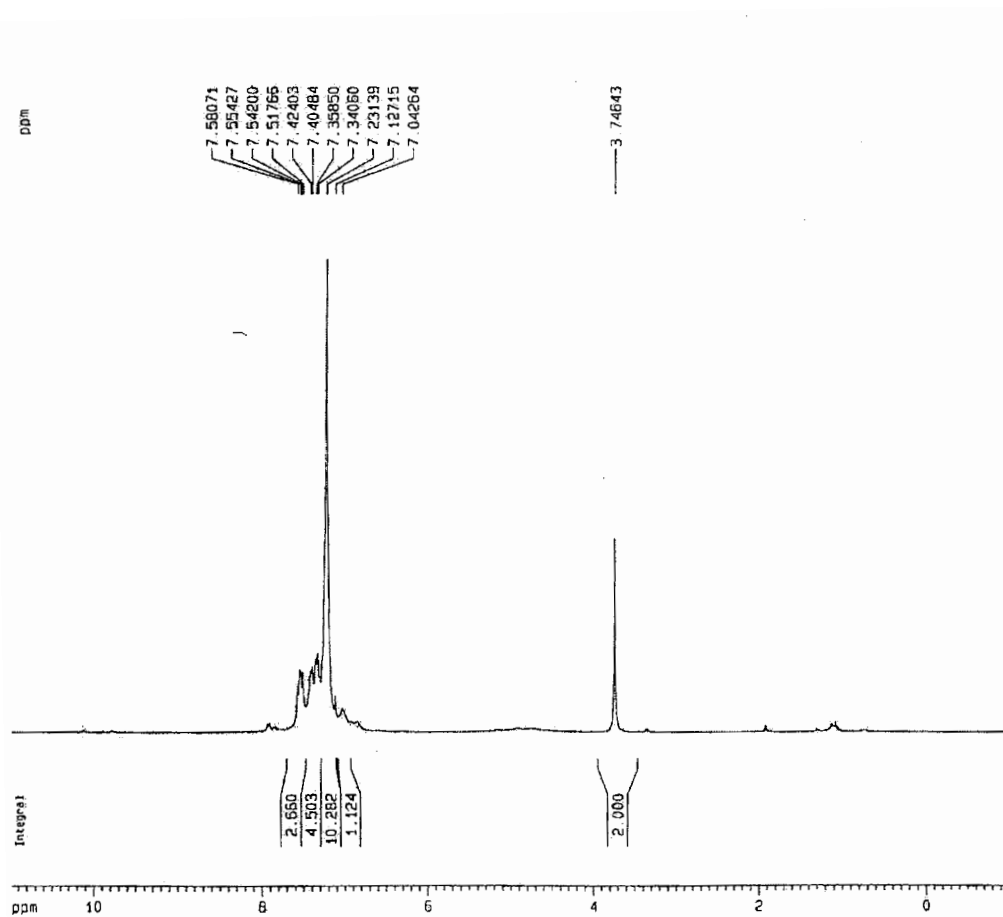


(a)

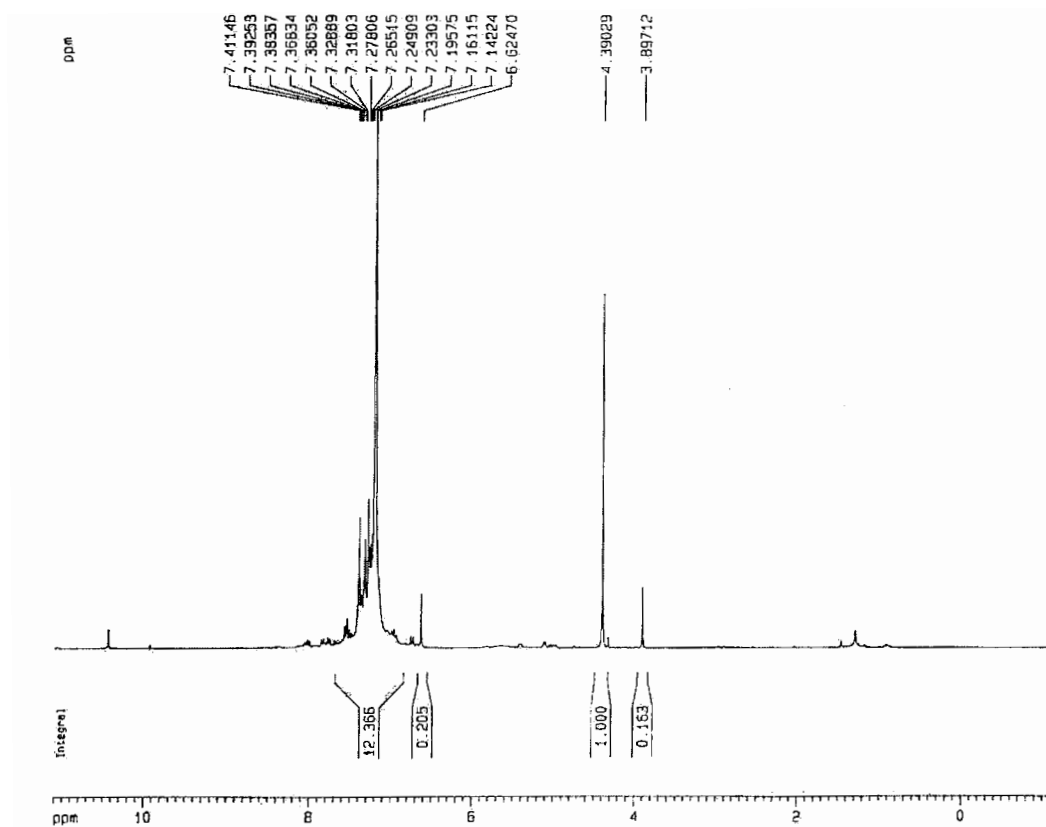


(b)

شکل ۲-۵- تصویر SEM (a) پلی استایرن کلرومتیله (b) کاتالیزور MoO_2 (saldien) متصل به پلی استایرن



شکل ۲-۶- طیف $^1\text{H-NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط $\text{MoO}_2(\text{saldien})$ متصل به پلی استایرن



شکل ۲-۷- طیف $^1\text{H-NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلین کاتالیز شده توسط $\text{MoO}_2(\text{saldien})$ متصل به پلی استایرن

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

بازهای شیف در اکسیداسیون ترکیبات مختلف شبیه به سیتوکروم P-450 عمل می کنند. به همین دلیل این زمینه تحقیقاتی در سال های اخیر توسعه فراوانی داشته است. در دهه گذشته تعدادی سیستم های شبه حیاتی با کارایی بالا برای اپوکسیداسیون آلکن ها و هیدروکسیله کردن آلکان ها طراحی شده است که از پورفیرین های منگنز و آهن به عنوان کاتالیزور و اکسیژن دهنده های مختلف مانند IO_4^- , ROOH , H_2O_2 , ClO^- , PhIO استفاده می کنند. کارایی بسیار بالای بعضی از این سیستم ها باعث شده که در زمینه اکسیداسیون ترکیبات آلی کاربرد فراوانی داشته باشند. اخیراً کمپلکس های فلزات واسطه تک هسته ای و دوهسته ای با لیگاندهای غیرپورفیرینی سنتز شده که به عنوان کاتالیزور به کار می روند.

استفاده از کمپلکس های باز شیف مانند کمپلکس های فلزی با لیگاندهای مختلف به عنوان کاتالیزور در واکنشهای اکسیداسیون هیدروکربن ها با اکسیژن دهنده های مختلف بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. کوچی¹ و همکارانش اپوکسیداسیون آلکن ها با اکسید کننده یدوسیل بنزن در حضور کاتالیزورهای باز شیف مولیبدن را توسعه داده اند. کمپلکس باز شیف کروم می تواند

1- Kochi

آلکن ها را با یدوسیل بنزن اپوکسیده کند. این کمپلکس ها اکسیداسیون آلکن ها و سولفیدها با PhIO را نیز کاتالیز می کنند. کمپلکس های باز شیف نیکل و کبالت نیز برای کاتالیز کردن واکنش های اپوکسیداسیون آلکن ها به کار می روند. اگرچه پورفیرین های نیکل در واکنش های اپوکسیداسیون آلکن ها با اکسید کننده NaOCl کاملاً غیر فعال می باشند ولی کمپلکس های باز شیف نیکل به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند. کمپلکس های باز شیف نیکل در واکنش کلردار کردن آلکان ها در محلول بازی با استفاده از سدیم هیپوکلریت راندمان از ۱۰ تا ۳۳ درصد دارند. کمپلکس های باز شیف نیکل واکنش اپوکسیداسیون آلکن ها با اکسیژن و آلدئیدها را کاتالیز می کنند. اپوکسیداسیون آلکن ها با آلکیل هیدروپراکسیدها در حضور کمپلکس باز شیف مولیبدن و ایمیدازول یا پیریدین کاتالیز می شود.

کمپلکس های شیف باز با لیگاندهای سالن و سالوفن به عنوان کاتالیزور و معرف در واکنش های زیادی از جمله اپوکسایش آلکن ها، اکسایش آمین ها، دکربوکسیله کردن کربوکسیلیک اسیدها، واکنش های دیلز آلدو، به عنوان پروب های DNA، و مدل هایی برای آنزیم سوپراکسید دیسموتاز به کارگرفته شده اند. تهیه آسان و قیمت پایین مواد اولیه آنها و همچنین فعالیت بالای آنها سبب شده است تا این دسته از کمپلکس ها بسیار مورد توجه قرار گیرند.

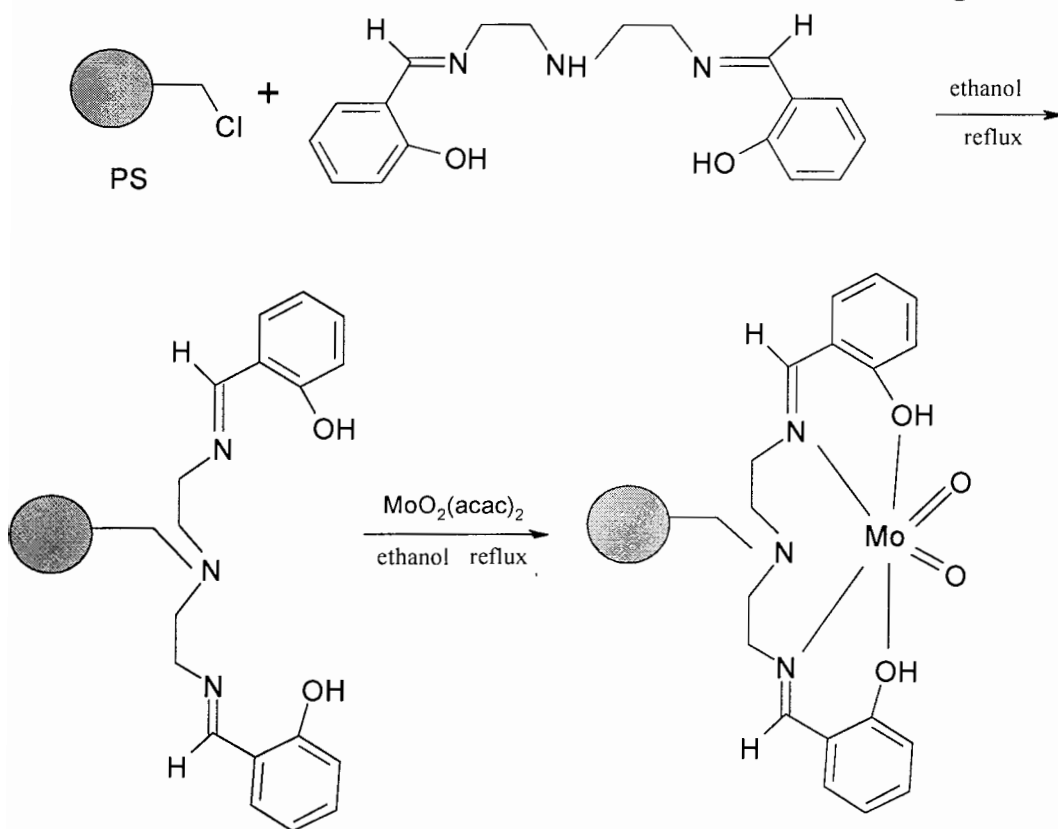
سیستم کاتالیزوری باز شیف $[\text{Mn}(\text{salophen})]$ با اکسید کننده سدیم پیریدات توسط تنگستانی نژاد و همکارانش جهت اپوکسیداسیون ترکیبات آلکن و هیدروکسیله کردن آلکان ها طراحی شده است [۷۰].

سیستم کاتالیزوری متالوپورفیرین ها با اکسید کننده سدیم پیریدات نیز توسط همین گروه جهت اکسیداسیون آلکان ها، آلکن ها، آمین ها، الکل ها و هیدرازین ها طراحی شده است، اما سیستم های کاتالیزوری باز شیف مولیبدن متصل به پلی استایرن گزارش نشده است، لذا ما سیستم باز شیف $\text{MoO}_2(\text{saldien})$ در حضور، ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید را جهت اکسیداسیون الکنها طراحی کردیم و عوامل مؤثر برای این سیستم را مورد بررسی قرار دادیم.

۱-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ قرارداده

شده بر روی نگهدارنده‌ی پلی استایرن $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ PS

قراردادن کمپلکس $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ روی نگهدارنده پلی استایرن که روش تهیه آن از پلی استایرن کلرومتیله شده و لیگاند باز شیف در بخش ۲-۳ شرح داده شد، به عنوان تکیه گاه مناسب عمل می کند و از طریق تشکیل پیوند کوآلانسی به کمپلکس متصل می گردد. طرز قرار گرفتن بر روی نگهدارنده در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.

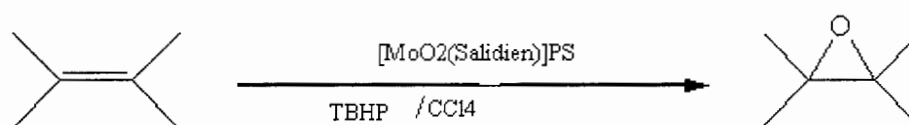


شکل ۱-۳- کاتالیزور $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ -PS

به منظور تأیید اتصال مولیبدن شیف باز بر روی پلیمر طیف IR آن در نواحی $400-4000 \text{ cm}^{-1}$ ثبت شد. پیک مربوط به C-Cl به گروههای CH_2Cl پلیمر در ناحیه 1264 cm^{-1} ظاهری گردد و بعد از اتصال لیگاند و کمپلکس این پیک حذف می گردد و همچنین پیک در نواحی 1628 cm^{-1} به پیوند

ایمینی (C=N) در طیف IR کمپلکس قرار گرفته بر روی پلیمر مشاهده می شود که این پیک در طیف IR پلیمر ظاهر نمی گردد. بعد از کئوردینه شدن فلز پیکهای در نواحی $2700\text{--}2550\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای ئیدروژنی گروه فنلی و نیتروژن آزو متین لیگاند حذف می گردد (شکل های ۲-۳ و ۲-۴) و این شواهد بیانگر اتصال کمپلکس بر روی پلیمر است. تصاویر SEM پلیمر استایرن و کمپلکس قرار گرفته بر روی آن در شکل ۲-۵ نشان می دهد که وجود ناهمواری سطح در کمپلکس قرار گرفته بر روی پلیمر در مقایسه با پلی استایرن افزایش یافته است که حاکی از اتصال کمپلکس آزاد به پلیمر می باشد. بر اساس آنالیز عنصری مقدار نیتروژن برابر 3.19% (0.75% میلی مول بر گرم) بدست آمده است، که نشان میدهد تنها ۵۴ درصد از کل اتمهای کلر پلیمر توسط اتمهای آمین لیگاند استخلاف شده است، همچنین میزان مولیبدن شیف باز پیوند شده روی پلیمر بر اساس مقدار مولیبدن توسط تکنیک فعال سازی نوترونی تعیین نمودیم که میزان آن 4.21% درصد بود. به طور کلی این شواهد نشان می دهد که کمپلکس باز شیف بر روی پلیمر قرار گرفته است.

در بررسی واکنشهای اپوکسایش الکنها توسط کاتالیزور $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]\text{-PS}$ سیکلواکتن بعنوان الکن مبنا انتخاب شد و اثرات عواملی نظیر حلال، اکسیدانت، مقدار کاتالیزور و مقدار اکسیدانت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در زیر بررسی می شوند:



طرح کلی واکنش اپوکسایش الکنها در حضور کاتالیزور $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]\text{-PS}$

۳-۱-۱- اثر حلال

نتایج جدول ۳-۱ نشان‌دهنده‌ی این است که واکنش اپوکسایش PS-[MoO₂(saldien)] در حضور TBHP در حلال‌های استونیتریل، استون، متانول، اتانول، دی‌کلرومتان پیشرفتی ندارد در صورتیکه در حلال‌های کلروفرم و تتراکلریدکربن با بازده مناسبی پیش می‌رود. مناسبترین حلال در این واکنش‌ها حلال تتراکلریدکربن است که بالاترین راندمان اپوکسایش را نشان می‌دهد.

جدول ۳-۱- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیدانت TBHP تحت شرایط رفلکس

در حلال‌های مختلف^a

ردیف	حلال	راندمان بعد از ۳ ساعت
۱	استونیتریل	۱۵
۲	استن	۱۲
۳	متانول	۱۰
۴	اتانول	۹
۵	دی‌کلرومتان	۲۵
۶	کلروفرم	۶۱
۷	تتراکلریدکربن	۹۸

(a) بازده‌ها توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است.

۳-۱-۲- اثر اکسیدانت

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PS-[MoO₂(saldien)] بدون اکسیژن دهنده و در حضور اکسیژن دهنده های مختلف طبق روش شرح ارائه شده در قسمت ۲-۵-۲ بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۲-۳ آورده شده است. نتایج حاصل نشان می دهد که بدون حضور اکسیژن دهنده واکنش هیچ پیشرفتی ندارد. در حضور اکسیدان های مختلف بازده های بین ۱۶ تا ۹۸ حاصل می شود. بنابراین، با توجه به بازده بالا و فعال تر بودن *tert*-BuOOH، این اکسیژن دهنده برای انجام واکنش اپوکسایش الکن ها انتخاب شد. البته این واکنش ها در حضور Oxone، NaIO₄ و H₂O₂ در حلال تتراکلریدکربن (به همراه انتقال فاز تترا بوتیل فسفو نیوم برمید) نیز مورد بررسی قرار گرفت که بازده بسیار پائینی را نشان داد.

جدول ۲-۳- نتایج حاصل از اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیژن دهنده های مختلف

و کاتالیزور PS-[MoO₂(saldien)]^a

اکسیژن دهنده	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت
NaIO ₄	CH ₃ CN/H ₂ O	۸
Oxone (KHSO ₅)	CH ₃ CN/H ₂ O	۲۶
H ₂ O ₂	CH ₃ CN	۳۲
H ₂ O ₂ /urea	CH ₃ CN	۲۵
NaOCl	CH ₃ CN	۲۱
<i>tert</i> -BuOOH	CCl ₄	۹۸
Bu ₄ NIO ₄	CH ₃ CN	۷

(a) بازده ها توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است.

۳-۱-۳ اثر مقدار کاتالیزور

نتایج جدول ۳-۳ نشان می دهد که با افزایش میزان کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوری افزایش می یابد که در بررسی اپوکسایش الکن ها مقدار ۱۲۵ میلی گرم از کاتالیزور [MoO₂(saldien)]-PS تحت شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت.

جدول ۳-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور [MoO₂(saldien)]-PS^a

مقدار کاتالیزور (گرم)	راندمان % ^a
۰	۰
۰/۰۸	۲۵
۰/۱۲۵	۴۶
۰/۱۵۰	۷۹
۰/۲۲۵	۹۸
۰/۲۵۰	۹۸

a : راندمان ها توسط GLC تعیین گردید.

۳-۱-۴ بررسی بازیابی کاتالیزور [MoO₂(saldien)]-PS در اپوکسایش

سیکلواکتن توسط *tert*-BuOOH و اندازه گیری مقدار مولیبدن وارد محلول شده

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور [MoO₂(saldien)]-PS و اندازه گیری مقدار مولیبدن وارد محلول شده در بخش ۵-۵-۲ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۴ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می شود که این کاتالیزور حتی پس از ۴ بار استفاده متوالی هنوز خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ می نماید و این امر نشان دهنده آن است که هیچ مقدار مولیبدن وارد محلول نمی گردد و بنابراین نتیجه می گردد که اتصال کمپلکس مولیبدن به پلیمر فوق العاده قوی و محکم است و پایداری این کاتالیزور را نشان می دهد.

جدول ۳-۴- نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ -PS [قرار گرفته بر روی پلیمر پلی

استایرن و اندازه گیری مقدار مولیبدن وارد محلول شده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط tert-BuOOH

شماره واکنش	زمان (ساعت)	بازده $\%^a$	مقدار مولیبدن وارد محلول شده $\%^b$
۱	۳	۹۸	۰/۷
۲	۳	۹۴	۰/۵
۳	۳	۹۰	۰
۴	۳	۸۸	۰

a : راندمان ها توسط GLC تعیین گردید.

b : مقدار مولیبدن وارد محلول شده توسط جذب اتمی اندازه گیری شد.

۳-۱-۵- اپوکسایش الکن ها توسط tert-BuOOH در حضور کاتالیزور

$[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ -PS



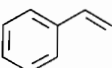
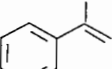
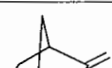
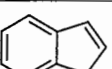
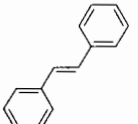
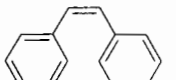
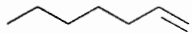
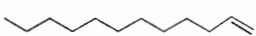
در این سیستم، از اکسیژن دهنده tert-BuOOH و کاتالیزور $[\text{MoO}_2(\text{saldien})]$ -PS قرار گرفته بر روی پلیمر استایرن طبق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۵-۶ استفاده گردید و نتایج حاصل از آن در جدول ۳-۵ آمده است.


بررسی نتایج این جدول نشان می دهد که این کاتالیزور در اپوکسایش الکن ها بویژه الکن های حلقوی فعالیت مناسبی دارد. در مقایسه با سیستم، های که در این گروه در زمینه ی اپوکسایش الکن ها با سیستم، های پورفیرینی توسط تنگستانی نژاد و همکارانش انجام شده، این کاتالیزور در اپوکسایش الکن ها به مدت زمان کمتری نیاز دارد [۴۸]. در این سیستم، سیکلواکتن ۹۸ درصد و سیکلو هگزن ۹۱ به اپوکسید مربوطه تبدیل می شوند. ترانس- استیلبن با بازده ۹۱ درصد تنها محصول ترانس- استیلبن اپوکسید تولید می کند. سیس استیلبن با درصد تبدیل ۸۵ درصد، ۷۲ درصد سیس- استیلبن اپوکسید و ۱۳ درصد ترانس استیلبن اپوکسید تولید می کند. مزیت دیگر این کاتالیزور فعالیت خوب آن در تبدیل الکن های خطی مانند ۱- هپتن و ۲- دودکن به اپوکسید است. این کاتالیزور همچنین باعث اپوکسایش α - پینن با درصد تبدیل ۹۲ می گردد. علاوه بر آن پایداری کمپلکس نسبت

به کاتالیزور هموژن آن بیشتر است. پایداری این کاتالیزور با به کار بردن متوالی آن در سیستم اپوکسایش سیکلواکتن بررسی گردید که به عنوان کاتالیزور پایدار در شرایط رفلاکس می تواند به کار گرفته شود، ضمن آن که جداسازی کاتالیزور از محیط واکنش به آسانی انجام می گیرد.

جدول ۳-۵- نتایج حاصل از اپوکسایش الکن ها توسط *tert* -BuOOH و کاتالیزور [MoO₂(saldien)]-PS

قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^(a)	درصد اپوکسید ^(a)	زمان (ساعت)
۱		۹۸	۹۸	۳
۲		۹۷	۹۱	۳
۳		۹۳	۸۹	۳
۴		۹۹	۸۵	۳
۵		۹۴	۹۴	۳
۶		۸۹	۸۹	۳
۷		۹۱	۹۱ (<i>trans</i> -Epoxide) ^b	۳/۵
۸		۸۵	۷۲ (<i>cis</i> -Epoxide) ^b ۱۳ (<i>trans</i> -Epoxide) ^b	۳/۵
۹		۸۳	۸۳	۴
۱۰		۶۱	۶۱	۴

۱۲		۹۲	۸۸	۳
----	---	----	----	---

(a) بازده ها بر اساس آلکن اولیه است.

(b) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن و کروماتوگرافی گازی.

نتیجه گیری :

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور باز شیف مولیبدن قرارداد شده بر روی پلی استایرن در اپوکسایش الکن ها را می توان بصورت زیر خلاصه کرد:

۱- مناسبترین حلال برای اپوکسایش الکن ها در حضور کاتالیزور باز شیف مولیبدن قرارداد شده بر روی پلی استایرن، حلال تتراکلریدکربن است.

۲- مناسبترین اکسیژن دهنده برای اپوکسایش الکن ها در کاتالیزور باز شیف مولیبدن قرارداد شده بر روی پلی استایرن، اکسیدانت ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید است.

۳- از ویژه گیهای بسیار خوب کاتالیزور باز شیف مولیبدن قرارداد شده بر روی پلی استایرن که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت. قابلیت بازیابی و استفاده ی مجدد بسیار بالای آن هاست.

۴ - کارآیی کاتالیزور باز شیف مولیبدن قرارداد شده بر روی پلی استایرن برای اکسیداسیون الکن ها بالا می باشد.

- 1) Wolform, M. L.; Mcfadden, G. H.; Chaney, A. *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 1079.
- 2) Schneck, G. H.; Santiago, M. *Anal. Chem.*, **1967**, 39, 1795.
- 3) Mckillop, A.; Young, D. W.; Rudolf, P. H.; Edwards, M. *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 3773.
- 4) Olah, G. A.; Wang, Q.; Xing-Ya, L.; Surya Prakash, G. K. *Synthesis*, **1993**, 207.
- 5) Tamura, R.; Kamimura, A.; Ono, N. *Synthesis*, **1991**, 423.
- 6) Suda, K.; Umehara, T.; Hino, F. *Chem. Pharm. Bull.*, **1990**, 38, 839.
- 7) Suda, K.; Sashima, M.; Izutsu, M.; Hino, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 949.
- 8) Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5897.
- 9) Takanami, T.; Hirabe, R.; Ueno, M.; Hino, F.; Suda, K. *Chem. Lett.*, **1996**, 1031.
- 10) Jacobsen, E. N.; Kakiuchi, F.; Konsler, R. G.; Larrow, J. F.; Tolunga, M. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 773.
- 11) Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2296.
- 12) Pietikainen, P. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 941.
- 13) Yamada, T.; Imagawa, K.; Nagata, T.; Mukiyama, T. *Chem. Lett.*, **1992**, 2231.
- 14) Palucki, M.; Pospisil, P. Y.; Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9333.
- 15) Palucki, M.; McCormick, G. J.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 5457.
- 16) Tsumaki, T. *Bull. Chem. Rev.* **1992**, 119, 89.
- 17) Bhowon, M. G.; Lee Kam Wah, H.; Narain, R. *Tetrahedron*, **1998**, 18, 341.
- 18) De, B. B.; Lohray, B. B.; Siraram, S.; Dhal, P. K. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, 6, 2105.
- 19) Imagawa, K.; Nagata, T.; Yamada, T.; Mukaiyama, T. *Chem Lett.*, **1994**, 527.
- 20) Mukaiyama, T.; Yamada, T.; Nagata, T.; Imagawa, K. *Chem. Lett.*, **1993**, 327.
- 21) Pietikainen, P. *Tetrahedron Lett.*, 1994, 941; Irie, R.; Hosoya, N.; Katsuki, T. *Syn Lett*, **1994**, 955.
- 22) Hashihagata, T.; Ito, Y.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 53, 9541.
- 23) Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Bharathi, B.; Reddy, Ch.; Reddy, V. *Journal of Molecular Catalysis A*, **2001**, 168, 69.
- 24) Punniyamurthy, T.; Miyafuji, A.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 8295.
- 25) Hagemeyer, A.; Jandeleit, B.; Liu, Y.; Poojary, D. M.; Turner, H. W.; Volpe Jr, A. F.; Weinberg, W. H. *Applied Catalysis A*, **2001**, 221, 23.
- 26) Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5897.
- 27) Komiya, N.; Noji, S.; Murahashi, S. I. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7921.
- 28) Habibi, M. H.; Tangestaninejad, SH.; Mirkhani, V. *Asian Chemistry Letters*, **1998**, 2, 107.

- 29) Bedioui, F. *Coordination Chemistry Rev.*, **1995**, 144, 39.
- 30) Browne, J. A.; Cooper, G. M.; Hoke, W. A.; Hooper, H. B.; Jamie Im, G-Y.; Renton, P. J.; Vosseller, J. T.; Yemini, B.; Zimmer, J.P.; France, M. B. *Journal of Science*, Winter **1999**.
- 31) Dikerson, T. J; Resad, N. N; Janda, K. D. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3325.
- 32) Eugene Dei, P. S; Lansford, J. H. *J. Catal.* **1980**, 64, 173.
- 33] Corma, A; Fuetter, A; Iglesias, M; Sanchez, F, *J. Mol. Catal A: Chem* **1996**, 107, 225.
- 34) Soczak, J; Ziolkowski, J. J. *J. Mol. Catal.* **1997**, 3, 165.
- 35) Piguemal, J. Y; Manoli, J. M; Beaunier, P; Hsuque, A. E; Tugne, P;legrand, A. P; Pregeault, J. M. *Microporous & Mesoporous Mat.* **1999**, 29, 291.
- 36) Arnold, U; cruz, R. S; Madelli, D; Schuchardt, U. *J. Mol. Catal A: Chem.* **2001**, 165, 149.
- 37) Shimura, K; Kanai, H; Utani, K. *Appl. Catal A: general* **2005**, 283, 117.
- 38). Tempesti, E; Giuffre, L; Renzo, F. D; Mazzachia, C; Modica, G; *J. Mol. Catal.* **1988**, 45, 255.
- 39). Stamenova, R. T; Tsvetanova, C. B; Vassilev, K. G; Tanielyan, S. K; Ivanov, S. K. J. *Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 807.
- 40) Kilty, P. A; Sachtler, W. M. H. *Catal. Rev.*, **1974**, 10, 1.
- 41) Milas, N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 2342.
- 42) Hawkins, E. G. E. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2169.
- 43) Brill, W. f. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 141.
- 44) Halcon (Kollar. J), US 3 350 422, US 3 351 635 (**1967**)
- 45) ARCO (Sheng, M. N; Zajacek, J. G). GB 1 136 923 (**1968**)
- 46) Shell Oil (Wulff, H. B) GB 1 249 079 (**1971**)
- 47) Coleman, W. M; Boggess, R.K; Taylor, L.T; *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 700.
- 48) Moghadam, M.; Tangestaninejad, S.; Habibi, M. H.; Mirkhani, V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 217, 9.