





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس منگنز باز شیف با لیگاند دهنده (N,O) تثبیت
شده بر روی پلی استایرن در اپوکسایش آلکن ها

دانشجو:

مرتضی استیری

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور:

دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

زمستان

۱۳۸۹



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

مرتضی استیری

رشته شیمی معدنی

تحت عنوان

بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس منگنز (بالیگاند دهنده N و O) باز شیف فرار گرفته شده بر روی

پلی استیرن در اپوکسایش الکن ها

در تاریخ ۱۳۸۹/۹/۳۰ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش

شیمی معدنی مورد ارزیابی و با درجه عالی... مورد پذیرش قرار گرفت.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
استاد راهنمای اول	بهرام بهرامیان	استاد یار	
استاد راهنمای دوم	--	--	
استاد مشاور	مهدی میرزایی	استاد یار	
نماینده شورای تحصیلات تکمیلی	زهرا کلانتر	استاد یار	
استاد ممتحن	اسماعیل سلیمانی	استاد یار	
استاد ممتحن	محمد باخره	دانشیار	

تقدیم

به مادر فداکارم، اسطوره عشق و تندیس عطوفت، کسی که تمام سال های زندگی را مدیون دستان پرمهر و زحمتکش او هستم. ایشان دنیای گذشت، فداکاری، محبت و ایثار هستند. هیچگاه نتوانستم و نخواهم توانست جبران گوشه ای از فداکاری و محبت این فرشته زمینی را بنمایم. هر چه دارم از دعای خیر اوست.

به پدرم، که درس زندگی و استقامت را از همت والایی او آموختم. هر چه دارم و هستم حاصل زحمات و تحمل های اوست.

به برادرانم، همراهان لحظات تلخ و شیرین زندگی ام، که همواره پشتیبان و حامی من هستند. و همه آنانی که با عشق و محبت مرا همراه و یاور بودند.

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خدای را که به من سعادت گذر از مرحله دیگری از دوران آموختن و توفیق کسب دانش و معرفت را عطا فرمود.

این دفتر بهانه ای است برای ارج نهادن به زحمات و بزرگواری های عزیزی که در این دوران راهنما و یاورم بودند. آنانی که دست یاری مرا صمیمانه در دستان پرمهر خود فشردند.

از خانواده عزیزم که امکان تحصیل را برایم فراهم نمودند و در این امر مهم از هر گونه حمایت معنوی و مادی دریغ نوزیدند، بی نهایت سپاسگزارم.

وظیفه خود می دانم از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان، که در تمام مراحل با صبر و حوصله و فروتنی وصف ناپذیر، دانش و تجربیات ارزنده خود را خالصانه در اختیارم قرار داده و با دقت و نکته سنجی فراوان در مراحل تکمیل و نوشتن این پایان نامه یاریم کردند، صمیمانه قدردانی نمایم. از خداوند متعال برای ایشان و خانواده محترمشان سلامتی، موفقیت و سربلندی آرزومندم.

از جناب آقای دکتر مهدی میرزایی، استاد محترم مشاور، که با دقت فراوان این پایان نامه را مطالعه کرده و نکات ارزشمندی را متذکر شدند، تشکر فراوان دارم. ایشان در طول این دو سال همواره با محبت ها، راهنمایی ها و ارائه نقطه نظرات سازنده شان مرا مورد لطف خود قرار می دادند.

از اساتید ارجمندم، جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی و جناب آقای دکتر محمد باخرد که زحمت مطالعه و قضاوت این پایان نامه را به عهده گرفتند، سپاسگزارم.

از همکاری صمیمانه و بی شائبه کارشناسان محترم آزمایشگاه، جناب آقای مهندس وحید کلی، سرکار خانم برنجی و مرحوم قربانیان، جهت پشتیبانی مواد و وسایل مورد نیاز و راهنمایی هایشان قدردانی می نمایم.

همچنین از کلیه اساتیدی که افتخار شاگردی در محضرشان را داشتیم، و سایر اعضای محترم گروه شیمی به خصوص سرکار خانم جعفری تشکر می کنم.

از تمامی دوستان و همکلاسی های خوبم به خصوص جناب آقای صالحی، و خانم ها انصاری، خسروی و فغانی که خالق بهترین، لطیف ترین و ماندگارترین خاطرات من بودند بسیار سپاسگزارم.

در نهایت از تمام کسانی که به هر نحو زحمتی بر دوش آنها نهادم قدردانی می کنم و از خداوند متعال سلامتی و موفقیت آنها را در تمام مراحل زندگی خواستارم.

بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس منگنز باز شیف با لیگاند دهنده (N,O) تثبیت شده بر روی

پلی استایرن در اپوکسایش آلکن ها

چکیده

بازهای شیف نقش کلیدی در توسعه شیمی کئوردیناسیون دارند. یکی از مهم ترین و بیشترین کاربردهای این ترکیبات این است که مانند پورفیرین ها فرآیند انتقال اکسیژن را با الگو برداری از آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ به راحتی انجام داده و می توانند هیدروکربن های ساده را عامل دار کرده و واکنش های مختلف آنها را هدایت کنند. در چند سال گذشته تحقیقات وسیعی پیرامون نقش کاتالیزوری کمپلکس های بازشیف به منظور الگوبرداری از نقش آنزیمی آنها و همچنین درک بیشتر واکنش های شبه حیاتی آنزیم های سیتوکروم P-۴۵۰ صورت گرفته است. بیشتر این تحقیقات مربوط به اپوکسایش اولفین ها و هیدروکسیله کردن آلکان ها می باشد. اپوکسیدها حدواسط های سنتزی پرکاربردی هستند که به راحتی توسط واکنش های حلقه گشایی به طیف وسیعی از ترکیبات مفید در داروسازی، کشاورزی و صنعت تبدیل می شوند .

واکنش اپوکسایش معمولاً توسط یک اکسنده و از طریق انتقال مستقیم اکسیژن به آلکن انجام می شود. اما این واکنش ها به تنهایی اغلب به آرامی انجام شده و راندمان های پایینی دارند. کمپلکس های بازشیف فلزات واسطه می توانند برای کاتالیز کردن این تبدیلات مورد استفاده قرار گیرند.

در این پایان نامه با استفاده از لیگاند بازشیف ۵ دندانه $(dha)_2dien$ ، $[N_3O_2]$ ، دو سیستم کاتالیزوری جدید برای اپوکسایش آلکن ها ارائه شده است. ابتدا با استفاده از سیستم کاتالیزوری باز شیف منگنز (III) هموزن و اکسیژن دهنده سدیم پریدات اپوکسایش برخی آلکن ها بررسی شد. در این سیستم، سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد و عواملی مانند حلال، اکسیژن دهنده و مقادیر آنها بهینه شد.

سپس از طریق اتصال کووالانسی لیگاند به پلی استایرن کلرومتیله به عنوان تکیه گاه، کاتالیزور هتروژن باز شیف منگنز (III) حاصل شد. این کمپلکس توسط تکنیک های اسپکتروسکوپی موردشناسایی

قرار گرفت. پارامتر هایی نظیر حلال و اکسیژن دهنده برای سیکلواکتن بهینه شد و در اپوکسایش سایر آلکن ها مورد استفاده قرار گرفت.

این کاتالیزور هتروژن جدید دارای فعالیت کاتالیتیکی و راندمان بالاتری نسبت به نمونه هموزن می باشد و جداسازی و بازیابی آن از مخلوط واکنش به راحتی صورت می گیرد. به علاوه آزمایشات بازیابی نشان داد که دفعات متعدد بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری قابل استفاده است.

کلمات کلیدی: بازشیف، سالن، پورفیرین، سیتوکروم P-۴۵۰، پلی استایرن، اپوکسایش آلکن، سدیم پریدات

مقالات مستخرج از پایان نامه

Highly efficient epoxidation of alkenes in the presence of sodium periodate using a novel heterogeneous manganese catalyst

(دوازدهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه گیلان، تابستان ۱۳۸۹)

Catalytic activity of Mn(III) Schiff base complex containing N,O donor of 3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)-dione

(دوازدهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه گیلان، تابستان ۱۳۸۹)

فهرست مطالب

صفحه

عنوان
فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۱-۱-۱- مقدمه
- ۲-۱- آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰
- ۱-۲-۱- چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰
- ۲-۲-۱- مکانیسم هیدروکسیله شدن آلکان و اپوکسایش آلکن با استفاده از ترکیبات مدل سیتوکروم P-۴۵۰
- ۳-۱- اکسایش شبه حیاتی توسط سیستم های P-۴۵۰ مصنوعی
- ۴-۱- بازهای شیف
- ۱-۴-۱- مراحل مختلف کمپلکس کردن بازهای شیف
- ۲-۴-۱- فعالیت های کاتالیزوری کمپلکس های باز شیف فلزات واسطه
- ۱-۲-۴-۱- واکنش اپوکسایش آلکن ها
- ۲-۲-۴-۱- واکنش حلقه گشایی اپوکسیدها
- ۳-۲-۴-۱- آمیداسیون و آزیردیناسیون هیدروکربن ها
- ۴-۲-۴-۱- سیکلو پروپان دار کردن
- ۵-۲-۴-۱- هیدروکسیل دار کردن
- ۶-۲-۴-۱- تری متیل سیلیل سیان دار کردن آلدهیدها
- ۷-۲-۴-۱- اکسایش سولفیدها
- ۸-۲-۴-۱- افزایش هیدروژن سیانید به ایمین ها
- ۹-۲-۴-۱- اکسایش کتون سیلیل انول اتر
- ۳-۴-۱- کمپلکس های باز شیف تثبیت شده روی پلیمر در واکنش های اپوکسایش
- ۱-۳-۴-۱- اپوکسایش سیکلو هگزن
- ۲-۳-۴-۱- اپوکسایش سیکلو اکتن
- ۳-۳-۴-۱- اپوکسایش استایرن
- ۴-۳-۴-۱- اپوکسایش استیلین
- ۵-۱- اپوکسایش با استفاده از منگنز - کروم(سالن)
- ۱-۵-۱- تاریخچه
- ۲-۵-۱- طرح کلی مکانیسم
- ۳-۵-۱- بررسی مکانیسم اپوکسایش با استفاده از منگنز(سالن)
- ۱-۳-۵-۱- ساختار کاتالیزور
- ۲-۳-۵-۱- مسیر نزدیکی آلکن به کاتالیزور فعال
- ۳-۳-۵-۱- انتقال اکسیژن از اکسو منگنز به پیوند دوگانه اولفین
- ۶-۱- بررسی اثر لیگاند محوری روی کارآرایی سیستم های کاتالیزوری پورفیرینی
- ۷-۱- کمپلکس های فلز- سالن قرار گرفته بر روی نگهدارنده ها
- ۸-۱- انواع نگهدارنده ها
- ۱-۸-۱- نگهدارنده های آلی
- ۱-۱-۸-۱- روش های تثبیت کووالانسی کمپلکس های هموزن روی پلیمرها
- ۱-۱-۸-۱- اتصال کمپلکس های سالن کایرال به پلیمرها با روش SPS

- ۴۵-.....-Co-PT اتصال کمپلکس های سالن کایرال به پلیمرها باروش
- ۴۸-.....-۲-۸-۱- نگهدارنده های معدنی
- ۴۸-.....-۱-۲-۸-۱- سیلیکا
- ۵۰-.....-۲-۲-۸-۱- زئولیت
- ۵۲-.....-۳-۲-۸-۱- روش های تثبیت کمپلکس های هموزن روی جامدات معدنی
- ۵۲-.....-۱-۳-۲-۸-۱- کپسولی کردن
- ۵۳-.....-۲-۳-۲-۸-۱- تثبیت توسط برهم کنش الکترواستاتیکی
- ۵۵-.....-۳-۳-۲-۸-۱- تثبیت توسط پیوند کووالانسی لیگاند سالن به نگه دارنده
- ۵۸-.....-۹- کاربرد های اپوکسیدها

فصل دوم: بخش تجربی

- ۶۰-.....-۲- بررسی اپوکسایش آلکن ها توسط سیستم کاتالیزوری بازشیف منگنز هموزن و هتروژن
- ۶۰-.....-۱-۲- مواد و معرف های مورد استفاده
- ۶۱-.....-۲-۲- دستگاه های مورد استفاده
- ۶۳-.....-۳-۲- تهیه مواد اولیه: لیگاند شیف باز و کاتالیزور هموزن و هتروژن
- ۶۳-.....-۱-۳-۲- تهیه لیگاند (dha)₂dien
- ۶۳-.....-۲-۳-۲- سنتز کاتالیزور هموزن [Mn(dha)₂dien]OAC
- ۶۴-.....-۳-۳-۲- واکنش لیگاند (dha)₂dien با پلی استایرن
- ۶۴-.....-۴-۳-۲- سنتز کاتالیزور هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC
- ۶۵-.....-۴-۲- سیستم کاتالیزوری هموزن بازشیف [Mn(dha)₂dien]OAC در اپوکسایش آلکن ها
- ۶۵-.....-۱-۴-۲- انتخاب حلال مناسب
- ۶۶-.....-۲-۴-۲- انتخاب اکسنده مناسب
- ۶۶-.....-۳-۴-۲- بررسی مقدار کاتالیزور
- ۶۷-.....-۴-۴-۲- بررسی مقدار اکسنده
- ۶۷-.....-۵-۴-۲- بررسی اثر زمان
- ۶۷-.....-۶-۴-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور هموزن
- ۶۸-.....-۷-۴-۲- اپوکسایش ترانس استیلین توسط سدیم پریدات در حضور [Mn(dha)₂dien]OAC
- ۶۹-.....-۵-۲- اپوکسایش آلکن ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیزور هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC
- ۶۹-.....-۱-۵-۲- انتخاب حلال مناسب
- ۶۹-.....-۲-۵-۲- انتخاب اکسنده مناسب
- ۷۰-.....-۳-۵-۲- بررسی مقدار کاتالیزور
- ۷۰-.....-۴-۵-۲- بررسی مقدار اکسنده
- ۷۰-.....-۵-۵-۲- بررسی اثر زمان
- ۷۱-.....-۶-۵-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC
- ۷۱-.....-۷-۵-۲- اپوکسایش ترانس استیلین توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیزور هتروژن

۷۲-۸-۵-۲- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در اپوکسایش سیکلواکتن

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۸۵	۳- بررسی نتایج
۸۷	۳-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتا لیزور هموژن $[Mn(dha)_2dien]OAC$
۹۰	۳-۱-۱- اثر حلال
۹۲	۳-۱-۲- اثر اکسنده
۹۳	۳-۱-۳- اثر مقدار کاتالیزور
۹۴	۳-۱-۴- اثر مقدار اکسنده
۹۶	۳-۱-۵- اثر زمان
۹۷	۳-۱-۶- اپوکسایش آلکن ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیزور هموژن
۹۹	۳-۱-۷- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از سدیم پریدات به آلکن
۱۰۰	۳-۱-۸- نتیجه گیری
۱۰۲	۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتا لیزور هتروژن $PS-[Mn(dha)_2dien]OAC$
۱۰۴	۳-۲-۱- اثر حلال
۱۰۶	۳-۲-۲- اثر اکسنده
۱۰۸	۳-۲-۳- اثر مقدار کاتالیزور
۱۰۹	۳-۲-۴- اثر مقدار اکسنده
۱۱۱	۳-۲-۵- اثر زمان
۱۱۲	۳-۲-۶- اپوکسایش آلکن ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیزور هتروژن
۱۱۵	۳-۲-۷- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن تثبیت شده بر روی پلی استایرن در اپوکسایش سیکلواکتن
۱۱۶	۳-۲-۸- نتیجه گیری
۱۱۸	۳-۳- آینده نگری
۱۱۹	منابع

فهرست جداول

فصل اول

۱-۱- کاربردهای اپوکسیدها ۵۹

فصل سوم

- ۳-۱- نتایج بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکواکتن با کاتالیزور $[Mn(dha)_2dien]OAC$ ۹۱
- ۳-۲- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموژن ۹۳
- ۳-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموژن ۹۴
- ۳-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده $NaIO_4$ در اپوکسایش سیکلواکتن توسط $[Mn(dha)_2dien]OAC$ ۹۵
- ۳-۵- بررسی اثر زمان در فعالیت کاتالیزوری کمپلکس $[Mn(dha)_2dien]OAC$ ۹۶
- ۳-۶- نتایج اپوکسایش آلکن ها توسط $NaIO_4$ در حضور کاتالیزور هموژن ۹۸
- ۳-۷- شرایط بهینه در اپوکسایش سیکواکتن با کاتالیزور $[Mn(dha)_2dien]OAC$ ۱۰۱
- ۳-۸- نتایج بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکواکتن توسط کاتالیزور هتروژن $PS-[Mn(dha)_2dien]OAC$ ۱۰۵
- ۳-۹- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور $PS-[Mn(dha)_2dien]OAC$ ۱۰۷
- ۳-۱۰- ارزیابی مقدار کاتالیزور در فعالیت کاتالیزوری کمپلکس هتروژن ۱۰۸
- ۳-۱۱- نتایج تغییر مقدار اکسنده سدیم پریدات در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هتروژن ۱۱۰
- ۳-۱۲- بررسی زمان واکنش در بازدهی سیکلواکتن اپوکسید در حضور کاتالیزور هتروژن ۱۱۱
- ۳-۱۳- نتایج اپوکسایش آلکن ها توسط $NaIO_4$ در حضور کاتالیزور هتروژن $PS-[Mn(dha)_2dien]OAC$ ۱۱۴
- ۳-۱۴- نتایج بررسی بازیابی کاتالیزور $PS-[Mn(dha)_2dien]OAC$ ۱۱۶
- ۳-۱۵- شرایط بهینه در اپوکسایش سیکواکتن با کاتالیزور هتروژن ۱۱۷

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

فصل اول

- ۱-۱- اکسایش استامینوفن به کینون ایمین ۲
- ۲-۱- ساختار سیتوکروم P-۴۵۰ ۳
- ۳-۱- اکسایش شبه حیاتی توسط سیتوکروم P-۴۵۰ ۴
- ۴-۱- چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰ ۵
- ۵-۱- مکانیسم اکسیژن - بازپیوندی (رادیکالی) ۶
- ۶-۱- مکانیسم های همزمان و رادیکالی برای هیدروکسیله شدن آلکان ها ۷
- ۷-۱- حدواسط های پیشنهادی برای انتقال اتم اکسیژن در متالوپورفیرین ها ۷
- ۸-۱- تشکیل حدواسط متالوسیکیلک ۸
- ۹-۱- کربن های بی تقارن در پورفیرین و سالن ۱۰
- ۱۰-۱- برخی از بازشیف ها ۱۱
- ۱۱-۱- تهیه لیگاند سالن ۱۱
- ۱۲-۱- تهیه کمپلکس های بازشیف ۱۲
- ۱۳-۱- اپوکسایش انانتیوگزین آلکن با کاتالیزور جاکوبسن ۱۴
- ۱۴-۱- اپوکسایش بی تقارن (E) - β - متیل استایرن ۱۵
- ۱۵-۱- حلقه گشایی بی تقارن سیکلوهگزا- ۴,۱ دی ان مونو اپوکسید ۱۵
- ۱۶-۱- حلقه گشایی R - پروپیلن اکسید توسط کمپلکس کبالت (II) سالن ۱۶
- ۱۷-۱- آزیریدیناسیون ۱- سیکلوهگزنیل اکسی تری متیل سیلان با کمپلکس های روتنیم - سالن ۱۶
- ۱۸-۱- سیکلوپروپان دار کردن استایرن ۱۷
- ۱۹-۱- هیدروکسیل دار کردن استایرن ۱۷
- ۲۰-۱- تری متیل سیلیل سیان دار کردن انانتیوگزین بنزآلدهید ۱۸
- ۲۱-۱- اکسایش متیل فنیل سولفید توسط کمپلکس تیتانیوم (سالن) ۱۹
- ۲۲-۱- افزایش هیدروژن سیانید به بنزآلدیمین ۱۹
- ۲۳-۱- اکسایش کتون سیلیل انول اترها ۲۰
- ۲۴-۱- کمپلکس منگنز (III) سالوفن ساپورت شده روی پلی استایرن ۲۱
- ۲۵-۱- اپوکسایش سیکلوهگزن با کمپلکس های شیف باز هیدرازین ۲۱
- ۲۶-۱- اپوکسایش سیس- سیکلواکتن با کاتالیزور بازشیف کربونیل مولیبدن قرار گرفته روی پلیمر ۲۲
- ۲۷-۱- اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیست منگنز (III) سالوفن ساپورت شده روی پلی استایرن ۲۲
- ۲۸-۱- کمپلکس شیف باز وانادیم قرار گرفته روی پلی استایرن ۲۳
- ۲۹-۱- کمپلکس بازشیف آهن تثبیت شده روی پلیمر ۲۳
- ۳۰-۱- کاتالیزور منگنز (سالن) ۲۴
- ۳۱-۱- اپوکسایش آلکن ها توسط کمپلکس های کروم (سالن) کوچی ۲۴
- ۳۲-۱- اکسوکروم (V) ۲۵
- ۳۳-۱- سیکل کاتالیزوری اکسیژن- بازپیوندی برای کروم ۲۵
- ۳۴-۱- حدواسط های پیشنهادی کوچی برای انتقال اکسیژن از اکسوکروم به آلکن ۲۵
- ۳۵-۱- سیکل کاتالیزوری پیشنهادی توسط کوچی برای اپوکسایش آلکن توسط منگنز (سالن) ۲۶

- ۳۶-۱- حدواسط رادیکالی پیشنهادی کوچی - - - - - ۲۶
- ۳۷-۱- کمپلکس جاکوبسن - - - - - ۲۷
- ۳۸-۱- کمپلکس کاتسوکي - - - - - ۲۷
- ۳۹-۱- مکانیسم کلی اپوکسایش آلکن توسط فلز(سالن) - - - - - ۲۸
- ۴۰-۱- ساختارهای غیرمسطح منگنز(سالن) - - - - - ۲۹
- ۴۱-۱- ساختار غیرمسطح پلکانی اکسوکروم - - - - - ۳۰
- ۴۲-۱- کنفورماسیونهای کمپلکس اکسوفلز(سالن) - - - - - ۳۰
- ۴۳-۱- مسیرهای ممکن نزدیکی از پهلو به اکسومنگنز(سالن) - - - - - ۳۱
- ۴۴-۱- مسیرهای پیشنهادی جاکوبسن برای نزدیکی آلکن به پیوند اکسو منگنز - - - - - ۳۲
- ۴۵-۱- مسیر پیشنهادی کاتسوکي برای نزدیکی آلکن به پیوند اکسو منگنز - - - - - ۳۳
- ۴۶-۱- مسیر پیشنهادی هوک برای نزدیکی آلکن به پیوند اکسو منگنز - - - - - ۳۳
- ۴۷-۱- مکانیسم های احتمالی انتقال اکسیژن - - - - - ۳۴
- ۴۸-۱- مکانیسم اپوکسایش آلکن های مزدوج از طریق حدواسط رادیکالی - - - - - ۳۵
- ۴۹-۱- کمپلکس منگنز(سالن) دارای لیگاند N-اکسید رکا ب دار - - - - - ۳۶
- ۵۰-۱- π دهندگی ایمیدازول به مرکز آهن - - - - - ۳۹
- ۵۱-۱- روش های تثبیت کمپلکس های سالن کایرال روی پلیمرها توسط اتصال کووالانسی از طریق لیگاند - - - - - ۴۳
- ۵۲-۱- تثبیت کمپلکس سالن کایرال روی پلیمر از طریق قسمت دی آمین توسط گلو تار امید - - - - - ۴۴
- ۵۳-۱- اتصال کمپلکس به پلیمر از طریق یک پیوند کئوردیناسیون محوری - - - - - ۴۵
- ۵۴-۱- تهیه کاتالیزور سالن کایرال پلیمری با استفاده از روش Co-PT و مونومر EGDMA - - - - - ۴۶
- ۵۵-۱- تهیه کاتالیزورهای سالن هتروژن پلیمری با تکنیک Co-PT و مونومرهای استایرن و DVB - - - - - ۴۷
- ۵۶-۱- ساختارها و قسمت های اتصال دهنده در کاتالیزورهای پلی- سالن تهیه شده با تکنیک Co-PT - - - - - ۴۷
- ۵۷-۱- سیلیکا - - - - - ۴۸
- ۵۸-۱- عامل دار کردن سطح جامدات معدنی - - - - - ۵۰
- ۵۹-۱- به دام افتادن کاتالیزور در محفظه زئولیت - - - - - ۵۱
- ۶۰-۱- تهیه کمپلکس سالن کایرال محصور شده درون زئولیت به روش SIB - - - - - ۵۳
- ۶۱-۱- تثبیت توسط جاذبه الکترواستاتیکی بین منگنز مثبت و آلومینیوم شبکه - - - - - ۵۳
- ۶۲-۱- تثبیت کمپلکس های سالن کایرال در خاک رس با فرایند تبادل کاتیونی - - - - - ۵۴
- ۶۳-۱- تثبیت کمپلکس سالن روی سطح MCM توسط پیوند کووالانسی با روش مرحله به مرحله - - - - - ۵۶
- ۶۴-۱- سه روش تثبیت کمپلکس سالن روی سطح MCM توسط پیوند کووالانسی - - - - - ۵۶
- ۶۵-۱- تثبیت کمپلکس های سالن روی نگه دارنده های معدنی از طریق کئوردیناسیون به فلز - - - - - ۵۷

فصل دوم

- ۱-۲- طیف IR لیگاند $(dha)_2 deien$ - - - - - ۷۳
- ۲-۲- طیف UV-VIS لیگاند $(dha)_2 dien$ - - - - - ۷۴

- ۷۵-۳-۲ طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند $(\text{dha})_2\text{dien}$ -----
- ۷۶-۴-۲ طیف IR کمپلکس هموژن $[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----
- ۷۷-۵-۲ طیف UV-VIS کمپلکس هموژن $[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----
- ۷۸-۶-۲ طیف IR پلی استایرن کلرومتیله -----
- ۷۹-۷-۲ طیف IR کمپلکس هتروژن $\text{PS}-[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----
- ۸۰-۸-۲ تصاویر SEM -----
- ۸۱-۹-۲ آنالیز حرارتی کمپلکس هتروژن $\text{PS}-[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----
- ۸۲-۱۰-۲ طیف $^1\text{HNMR}$ ترانس استیلبن -----
- ۸۳-۱۱-۲ طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلبن کاتالیز شده توسط $[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----
- ۸۴-۱۲-۲ طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلبن کاتالیز شده توسط کمپلکس هتروژن -----

فصل سوم

- ۸۷-۱-۳ تهیه لیگاند $(\text{dha})_2\text{dien}$ -----
- ۸۷-۲-۳ تهیه کمپلکس هموژن $[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----
- ۹۱-۳-۳ بررسی اثر نوع حلال در کاتالیزور هموژن -----
- ۹۲-۴-۳ نتایج حاصل از بررسی نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموژن -----
- ۹۳-۵-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----
- ۹۵-۶-۳ نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموژن -----
- ۹۶-۷-۳ تاثیر زمان در بازدهی اپوکسید در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموژن -----
- ۹۹-۸-۳ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از سدیم پریدات به آلکن -----
- ۱۰۲-۹-۳ تهیه کاتالیزور هتروژن $\text{PS}-[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ قرار گرفته روی پلی استایرن -----
- ۱۰۶-۱۰-۳ تاثیر حلال -----
- ۱۰۷-۱۱-۳ بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $\text{PS}-[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----
- ۱۰۹-۱۲-۳ نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات -----
- ۱۱۰-۱۳-۳ نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هتروژن -----
- ۱۱۲-۱۴-۳ بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن -----
- ۱۱۵-۱۵-۳ نتایج ارزیابی پایداری کاتالیزور هتروژن $\text{PS}-[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ -----

فصل اول

مقدمه و تئوری

در طبیعت آنزیم های زیادی وجود دارند که می توانند واکنش های اکسایش را سرعت دهند [۱]. تعدادی از این واکنش ها توسط آنزیم های حاوی منگنز یا آهن انجام می گیرند. این آنزیم ها به طور وسیعی با مدل سازی کمپلکس های مختلف به منظور گردآوری اطلاعاتی در مورد ماهیت و فعالیت مراکز فعال آنها و مکانیسم واکنش آنها مطالعه شده اند. بر این اساس آنزیم های حاوی منگنز یا آهن و مدل های کمپلکسی آنها در انواع واکنش های اکسایش مورد ارزیابی قرار گرفته اند. [۲-۴]

در بررسی اکسایش هایی که با کمپلکس های فلزات واسطه کاتالیز می شوند، متالوپورفیرین^۱ های سنتری و کمپلکس های بازشیف^۲ جایگاه ویژه ای دارند، زیرا مشابه گروه های پروستتیک^۳ آنزیم های حاوی هم^۴ عمل می کنند و به طور انتخابی، واکنش های اکسایش با کاتالیزور دارای فلز آهن و لیگاند ماکروسیکل پورفیرین و یا دارای فلز منگنز و لیگاندهای بازشیف کاتالیز می شوند. [۵]

تهیه کاتالیزورهای موثر برای اکسایش انتخابی مولکولهای آلی تحت شرایط ملایم هنوز هم از زمینه های مهم تحقیقاتی است. همچنین اپوکسایش^۵ کاتالیزوری آلکن ها به وسیله فلزات واسطه زمینه ای است که در دو دهه گذشته توسعه زیادی داشته است. کمپلکس های فلزی باز شیف به عنوان یک مدل برای موقعیت فعال آنزیم سیتوکروم^۶ P-۴۵۰ که نقش مشترکی با متالوپورفیرین ها دارند، در چند سال گذشته مورد توجه قرار گرفته اند.

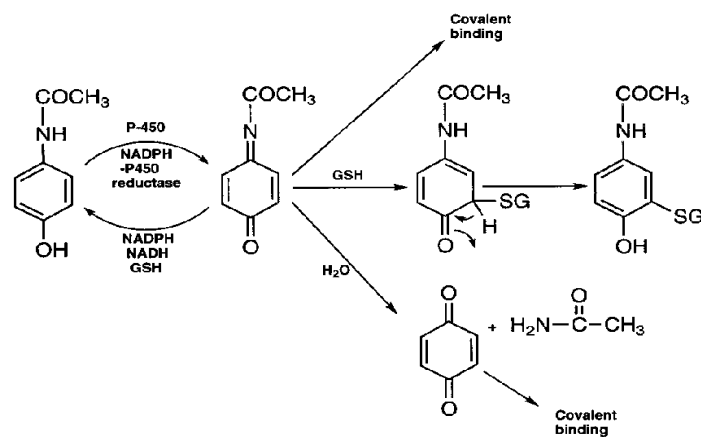
1- Metaloporphyrin
2- Schiff base
3- Prostetic
4- Heme
5- Epoxidation
6- Cytochrome

۲-۱- آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰

سیتوکروم P-۴۵۰ عنوان خانواده ای از آنزیم های دارای موقعیت فعال پورفیرین آهن است که ورود یک اتم اکسیژن را از اکسیژن مولکولی به انواع سوبستراهای^۱ آلی کاتالیز می کند. [۶] مهمترین نماینده این دسته از واکنش ها، کاتالیز هیدروکسیله شدن^۲ سوبسترا از طریق شکست غیر یکنواخت احیایی پیوند O-O می باشد. واکنش اکسایش به صورت زیر است: [۷,۸]



سیتوکروم P-۴۵۰ در گیاهان، جانوران و باکتریها وجود دارد و در مسیرهای متابولیک متعددی شرکت می کند. در بدن انسان انواع سیتوکروم P-۴۵۰، هیدروکسیله شدن داروها، پیش سازهای استروئیدی، آفت کش ها و سایر مواد خارجی را کاتالیز می کنند. [۹,۱۰] (شکل ۱-۱)



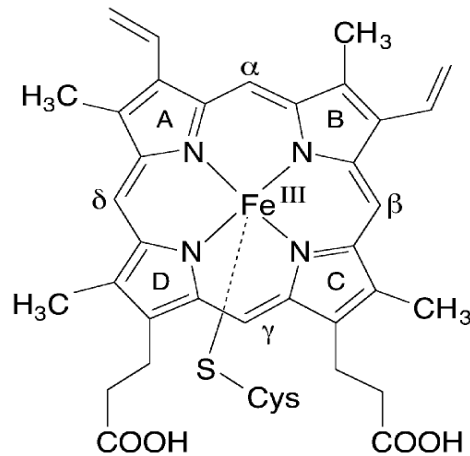
(شکل ۱-۱): اکسایش استامینوفن به کینون ایمین

در واقع نقش سیتوکروم P-۴۵۰ سم زادی در بدن است که با هیدروکسیله کردن ترکیبات آلی و افزایش حلالیت آنها در آب، دفع آنها را از طریق ادرار میسر می سازد. عنوان P-۴۵۰ از موقعیت نوار جذب مشخصه پورفیرین در ناحیه مرئی و فرا بنفش نزدیک، که به نوار سورت^۳ موسوم است و در کمپلکس های کربونیل این مولکول ها به طرف قرمز جا به جا می شود، انتخاب شده است.

1- Substrate
2- Hydroxylation
3- Soret

مرکز فعال سیتوکروم ها یک گروه هم^۱ است که شامل یک حلقه پورفیرین کی لیت شده به یک اتم آهن است. در واقع گروه پروستتیک^۲، آهن (III) پروتوپورفیرین^۳ IX است که آهن به طور کووالانسی به اتم گوگرد سیستئین^۴ مجاور (RS) متصل شده است و این به عنوان یک لیگاند محوری می باشد.

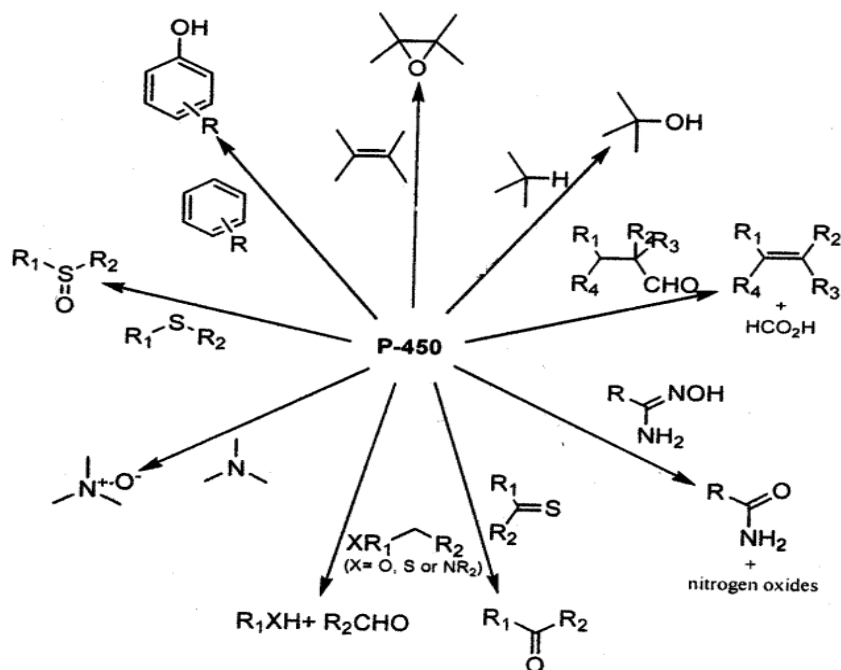
[۱۱]



(شکل ۱-۲): ساختار سیتوکروم P-۴۵۰

انواع واکنش هایی که سیتوکروم P-۴۵۰ کاتالیز می کند در شکل (۱-۳) نشان داده شده اند. این واکنش ها شامل هیدروکسیله کردن ترکیبات آلیفاتیک و حلقه های آروماتیک، اپوکسایش اولفین ها، اکسایش آمین ها به آمین اکسیدها، اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها و آلکیل زدایی آمینها و اترها می باشد [۱۲، ۱۳]. علاوه بر اینها یکسری واکنشهای غیررایج تر مانند شکستن استر، شکستن آلدهید، هیدروژن زدایی، اکسایش تک الکترونی، تشکیل حلقه و غیره امکان پذیر می باشد. [۱۴]

-
- 1- Heme
 - 2- Prostetic
 - 3- Protoporphyrin
 - 4- Cysteine



(شکل ۱-۳): اکسایش شبه حیاتی توسط سیتوکروم P-۴۵۰

۱-۲-۱- چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰

بیشتر آنزیم های سیتوکروم P-۴۵۰ دارای یک چرخه کاتالیزوری ۷ مرحله ای به شرح زیر می باشند. [۱۱] (شکل ۱-۴)

(۱) در حالت پایه دو فرم از سیتوکروم P-۴۵۰ در حال تعادلند: یک کمپلکس شش کئوردینه از آهن (III) کم اسپین که دارای دو لیگاند محوری شامل تیولات^۱ سیستئین و گروه هیدروکسیل سرین^۲ می باشد و یک کمپلکس پنج کئوردینه از آهن (III) پراسپین که تنها لیگاند محوری آن تیولات سیستئین است. با اتصال سوبسترا نزدیک مرکز آهن (اما نه دقیقاً کئوردینه به آن) و تغییر آرایش پروتئین، تعادل به سمت تشکیل کمپلکس پنج کئوردینه پراسپین پیش می رود. این منجر به تغییر در خواص طیفی آنزیم با یک افزایش جذب در ۳۹۰ نانومتر و یک کاهش در ۴۲۰ نانومتر می گردد.

(۲) با یک احیای تک الکترونی، بوسیله الکترونی که از NADPH و از طریق یک زنجیره انتقال

1- Thiolate
2- Cerin

الکترون (ردوکتازها)^۱ می آید، فری سیتوکروم، Fe (III)، به فروسیتوکروم، Fe (II)، تبدیل می شود.

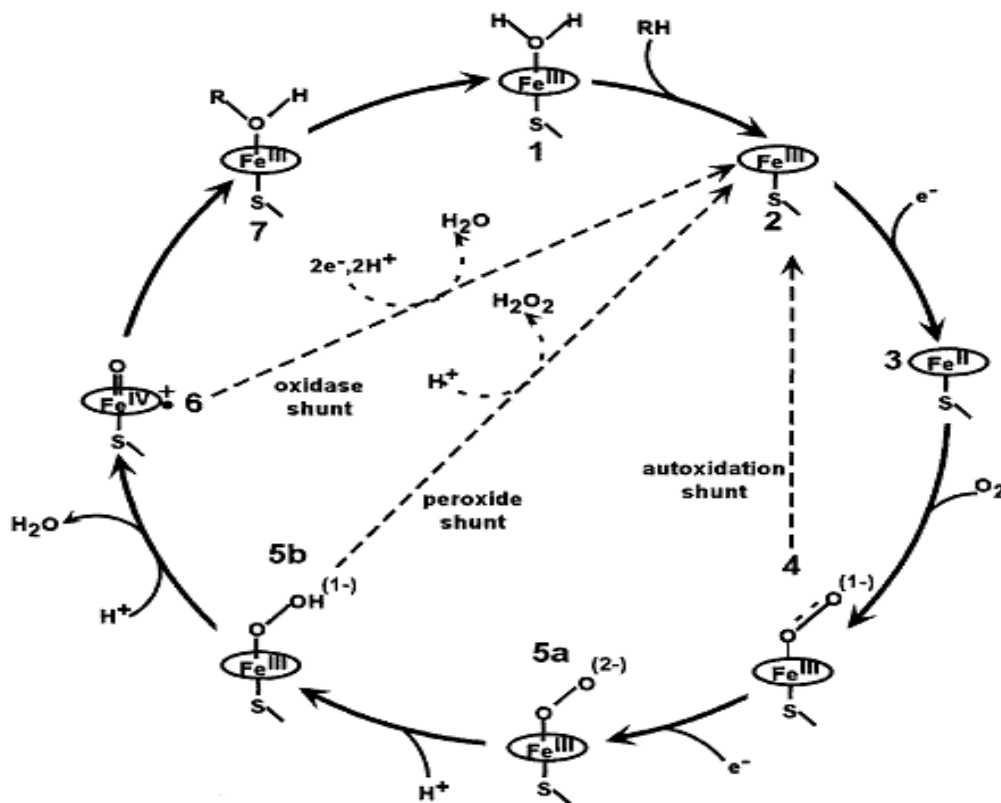
۳) کمپلکس شدن با دی اکسیژن (O₂) انجام شده و سوپر اکسوفری سیتوکروم تشکیل می شود.

۴) احیای تک الکترونی سوپراکسو فری سیتوکروم انجام گرفته و پراکسو فری سیتوکروم تشکیل می شود.

۵) پراکسو فری سیتوکروم پروتون دار شده و هیدروپراکسو فری سیتوکروم تشکیل می شود. پروتون دار کردن مجدد آن منجر به شکستن غیریکنواخت پیوند O-O، خروج آب و تشکیل حدواسط متالوکسن^۲ آهن (V)، [O=Fe(V)]، می گردد.

۶) انتقال اکسیژن از متالوکسن به پیوند C-H با سیستم π انجام می شود.

۷) در مرحله آخر محصول از آنزیم جدا شده و لیگاند ششم دوباره متصل می گردد و چرخه تکرار می شود.



(شکل ۱-۴): چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰ [۱۵]

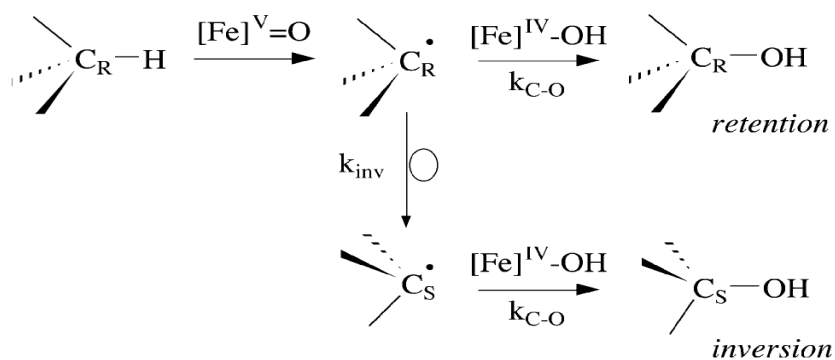
1- Reductase
2- Metaloxene

اضافه شدن اتم اکسیژن می تواند از هیدروپراکسیدها، پراسیدها، یدوسیل بنزن، آمین اکسیدها، سدیم هیپوکلریت و سدیم پریدات به آهن (III) صورت گیرد. بنابراین متالوکسن مستقیماً با این اکسیژن دهنده ها بدست می آید و چرخه کاتالیزوری بزرگ به یک چرخه کوچک تبدیل می شود.

۱-۲-۲- مکانیسم هیدروکسیله شدن آلکان و اپوکسایش آلکن با استفاده از ترکیبات

مدل سیتوکروم P-۴۵۰

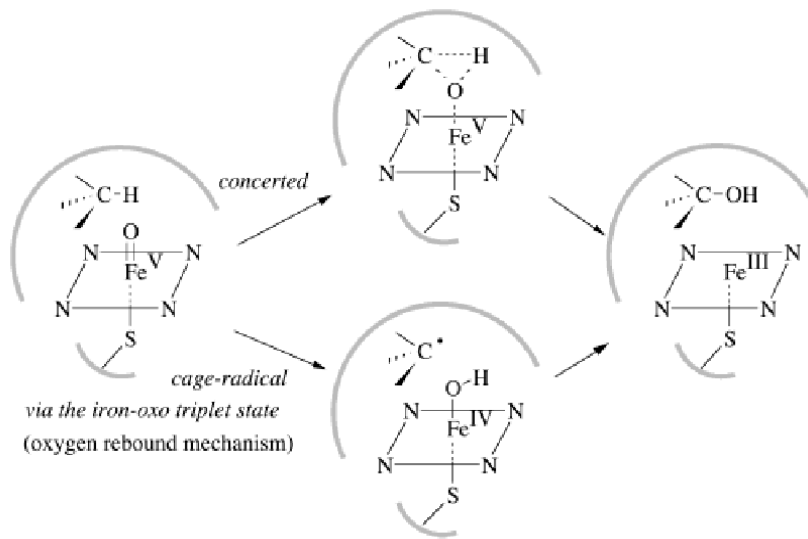
برای نخستین بار گروز^۱ در سال ۱۹۷۰ مکانیسم معروف اکسیژن - بازپیوندی^۲ را که یک مسیر رادیکالی بود، برای هیدروکسیله شدن آلکان ها توسط ترکیبات مدل سیتوکروم P-۴۵۰ ارائه داد. [۱۵] (شکل ۱-۵)



(شکل ۱-۵): مکانیسم اکسیژن-بازپیوندی (رادیکالی)

علاوه بر مسیر رادیکالی، مکانیسم انتقال مستقیم (همزمان)^۳ هم برای هیدروکسیله شدن آلکان ها پیشنهاد شده است. [۱۱] (شکل ۱-۶)

1- Groves
2- Oxegen-Rebound
3- Concerted



(شکل ۱-۶): مکانیسم های همزمان و رادیکالی برای هیدروکسیله شدن آلکانها

انتقال اکسیژن از گونه های متالوپورفیرین به آلکن از طریق حدواسط های مختلفی پیشنهاد شده

است که شامل: (شکل ۱-۷)

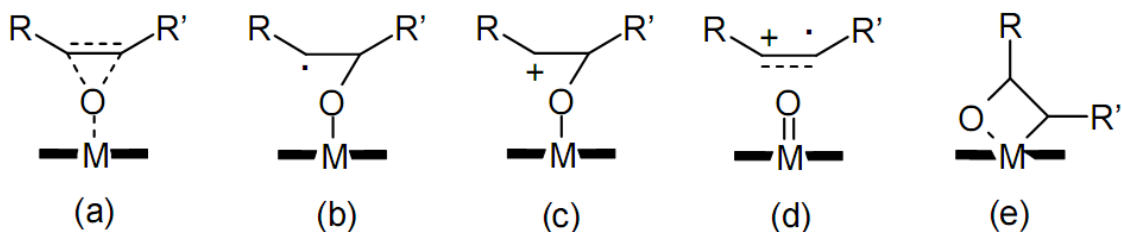
(a) انتقال مستقیم (واکنش همزمان)

(b) چند مرحله ای از طریق یک کربن رادیکالی

(c) چند مرحله ای از طریق یک کربوکاتیون

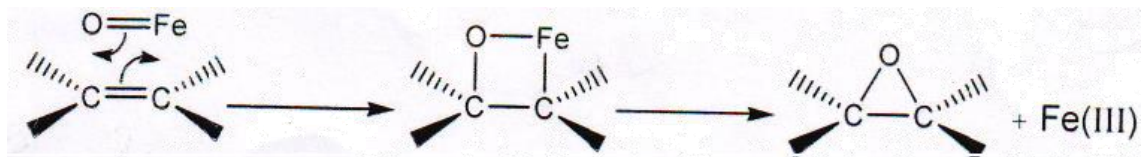
(d) چند مرحله ای از طریق یک کاتیون π - رادیکال

(e) واکنش افزایش حلقوی که منجر به یک متالوکستان^۱ می شود



(شکل ۱-۷): حدواسط های پیشنهادی برای انتقال اتم اکسیژن در متالوپورفیرین ها

برای اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها توسط سیتوکروم P-۴۵۰ مکانیسمی توسط شارپلس^۱ ارائه گردید که بیانگر تشکیل یک حلقه از طریق افزایش [۲+۲] بود و یک اپوکسایش فضا ویژه را نشان داد. [۱۶] (شکل ۸-۱)



(شکل ۸-۱): تشکیل حدواسط متالوسیکلیک

1- Sharpless

۱-۳- اکسایش شبه حیاتی^۱ توسط سیستم های P-۴۵۰ مصنوعی

اولین بار ایده سیستم های P-۴۵۰ مصنوعی به وسیله اولریخ^۲ و همکارانش ارائه شد که از یدوسیل بنزن به عنوان معرف انتقال دهنده اکسیژن به سیتوکروم P-۴۵۰ استفاده نمودند. [۱۷]

مدل مصنوعی سیستم های P-۴۵۰ با کارایی بالا باید دارای ۳ ویژگی زیر باشند:

(۱) فعالیت کاتالیزوری خوب

(۲) پایداری مناسب کاتالیزور در محیط اکسایش

(۳) انتخابگری بالا برای واکنش های اکسایش (سیستم فضا گزین و فضا ویژه باشد)

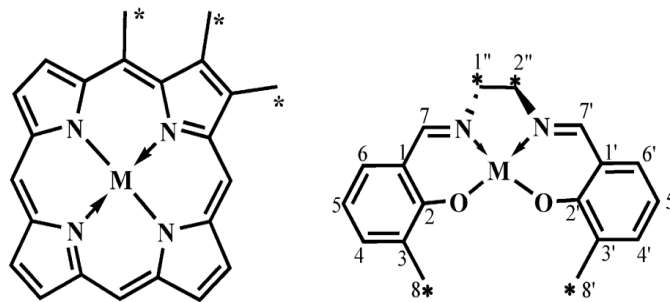
کاتالیزوری که ویژگی های فوق را داشته باشد یک کاتالیزور فوق حیاتی است. [۱۸]

هر پورفیرین آهن (III) ساده بدون پروتئین هم می تواند مدلی از سیتوکروم P-۴۵۰ برای واکنش های اکسایش مختلف باشد. از طرفی کمپلکس های فلزی باز شیف ها (به ویژه کمپلکس های سالن^۳) هم به عنوان یک مدل برای مرکز فعال سیتوکروم P-۴۵۰ سنتز شده اند. این کمپلکس ها نقش مشترکی با متالوپورفیرین ها دارند و نقش مشترک آنها در ساختار الکترونی و فعالیت کاتالیزوری آنهاست. کمپلکس های مختلفی مانند منگنز (سالن)، کروم (سالن) و نیکل (سالن) سنتز شده و در اپوکسایش اولفین های ساده استفاده شده اند. [۱۹,۲۰]

برخلاف کمپلکسهای پورفیرین، کمپلکس های سالن می توانند حاوی کربن های استرئوژنیک^۴ نزدیک به مرکز فلزی در کربن های "C1", "C2" و "C8", "C8" باشند [۲۱] (شکل ۱-۹). چون این مراکز استرئوژنیک نزدیک به مرکز فلزی قرار دارند، بنابراین القاء بی تقارن^۵ بیشتری با استفاده از کمپلکس های سالن فعال نوری مورد انتظار است. همچنین سنتز آسان لیگاندهای سالن از تعدادی دی آمین های کایرال در دسترس سبب شده است که در یک محدوده زمانی کوتاه امکان بررسی تعداد زیادی

1- Biomimetic
2- Ulrich
3- Salen
4- Stereogenic
5- Asymmetric induction

لیگاند برای بهینه کردن خصوصیات الکترونی و فضایی کاتالیزور فراهم شود. در حالیکه برای ساخت کمپلکس های پورفیرین کایرال مراحل طولانی تری داریم.



(شکل ۱-۹): کربنهای بی تقارن در پورفیرین و سالن [۲۲]

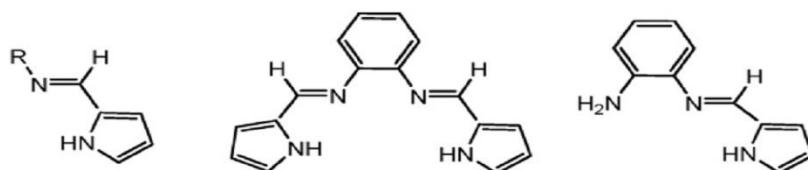
*: کربن استرئوژنیک

برای اهداف صنعتی، کاتالیزورهای منگنز - سالن ترجیح داده می شوند، زیرا منگنز یک فلز نسبتاً غیر سمی است و کمپلکس های منگنز به دلیل واکنش های جانبی کمتر، از کمپلکس های آهن برای اپوکسایش گزینش پذیر اولفین ها مناسب ترند.

۱-۴- بازهای شیف

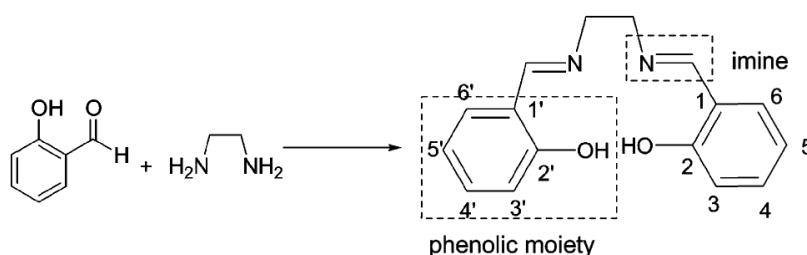
هوگوشیف^۱ در سال ۱۸۶۴ از تراکم بین یک آلدهید و یک آمین، ترکیبی را شناسایی کرد که به آن باز شیف می گویند [۲۳]. به طور کلی بازهای شیف لیگاندهایی هستند که از تراکم آلدهیدها و آمین های نوع اول بوجود می آیند. (شکل ۱-۱۰)

البته کتون ها هم با سهولت کمتری نسبت به آلدهیدها، قادر به تشکیل باز شیف ها می باشند.



(شکل ۱-۱۰): برخی از باز شیف ها

لیگاندهای باز شیف از طریق نیتروژن ایمین و یک گروه دیگر که معمولاً به آلدهید متصل است به یون های فلزی کئوردینه می شوند. در واقع باز شیف ها قادر به پایدار کردن فلزات گوناگون در حالات اکسایش مختلف و کنترل عملکرد فلزات در طیف وسیعی از تبدیل های کاتالیزوری می باشند. [۲۴] تراکم سالیسیل آلدهیدها یا مشتقات آنها با ۱ و ۲- دی آمینها منجر به تشکیل طبقه فوق العاده مهمی از لیگاندهای باز شیف ۴ دندانه با نام کلی سالن می شود. [۲۵] (شکل ۱-۱۱)



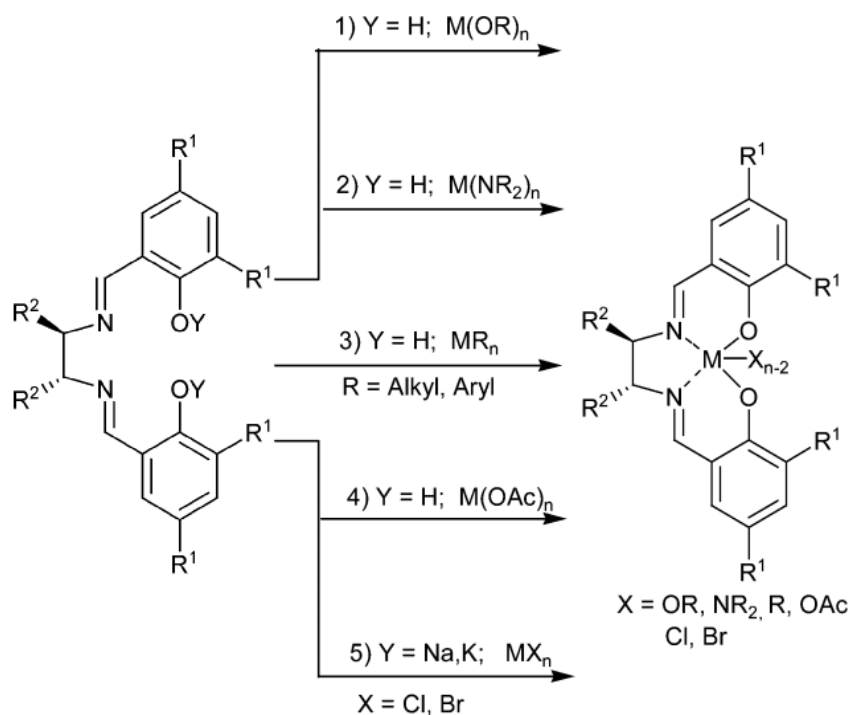
(شکل ۱-۱۱): تهیه لیگاند سالن

اگرچه اصطلاح سالن در ابتدا فقط برای توصیف های بازهای شیف ۴ دندانه مشتق شده از اتیلن دی آمین به کار می رفت، اما به طور کلی در مراجع اصطلاح سالن برای لیگاندهای باز شیف ۴ دندانه [O, N, N, O] به کار می رود.

1- Hugo schiff

۱-۴-۱- مراحل مختلف کمپلکس کردن بازهای شیف

به طور کلی ۵ روش برای تهیه کمپلکس های فلزی باز شیف وجود دارد. (شکل ۱-۱۲)



(شکل ۱-۱۲): تهیه کمپلکس های باز شیف

روش اول: این روش شامل استفاده از آلکوکسیدهای فلزی، $M(OR)_n$ ، است. برای فلزات واسطه ابتدای جدول ($M = Ti, Zr$)، مشتقات آلکوکسید به طور تجاری در دسترس است. در حالیکه استفاده از دیگر مشتقات آلکوکسید، خصوصاً مشتقاتی از لانتانیدها که شدیداً به رطوبت حساسند، مشکل ساز است.

روش دوم: آمیدهای فلزی، $M(NMe_2)_4$ ($M = Ti, Zr$)، پیش ماده های مناسبی برای تهیه کمپلکس های فلزی باز شیف از عناصر واسطه ابتدای جدول می باشند. واکنش با حذف پروتون اسیدی فنلی از باز شیف، همزمان با تشکیل گونه فرار $NHMe_2$ اتفاق می افتد. واکنش $Ti(NMe_2)_4$ یا $Zr(NMe_2)_4$ با سالن، یک کمپلکس فلزی باز شیف دارای دو گروه بیس آمیدو می دهد.

روش سوم: در این روش کمپلکس فلزی باز شیف با استفاده از کمپلکس های آلکیل فلزی به عنوان پیش ماده تهیه می شود. آلکیل های فلزی مختلف از فلزات گروه اصلی، $(AlMe_3, GaMe_3, InMe_3)$ ، به طور تجاری در دسترسند و می توانند برای تهیه کمپلکس های باز شیف از طریق یک واکنش تبادلی مستقیم استفاده شوند.

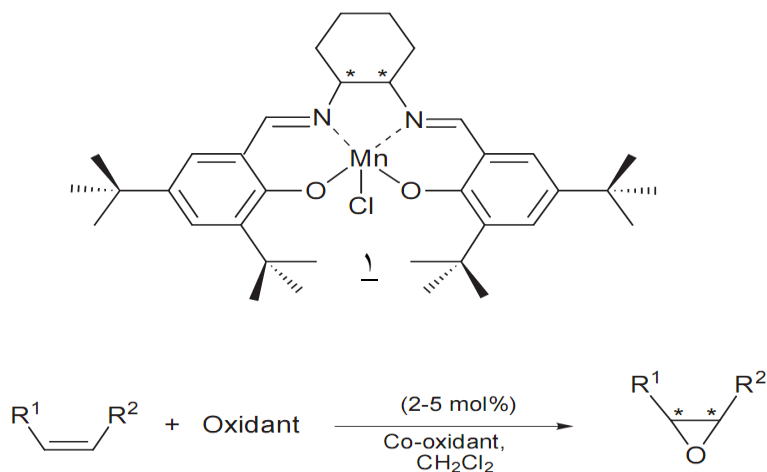
روش چهارم: بسیاری از کمپلکس های فلزی از واکنش باز شیف با استات فلزی، معمولاً با گرمایش شیف باز در حضور نمک فلز تحت شرایط رفلاکس بدست می آیند. شیف بازهای نیکل، مس، کبالت، و منگنز توسط استات های فلزی متناظر، $M(OAc)_2$ ، $(M=Ni, Co, Cu, Mn)$ ، تهیه می شوند.

روش پنجم: به جای استفاده از استات، یک تبادل مستقیم با هالیدهای فلزی هم امکانپذیر است. در واقع بازهای شیف فلزات واسطه ابتدای جدول، گاهی توسط واکنش مستقیم با $TiCl_4$ یا $ZrCl_4$ تهیه می شوند. این روش شامل پروتون زدایی از بازشیف توسط هیدریدهای سدیم و پتاسیم (NaH ، KH) و سپس واکنش متوالی آن با هالیدهای فلزی می باشد.

۱-۴-۲- فعالیت های کاتالیزوری کمپلکس های باز شیف فلزات واسطه

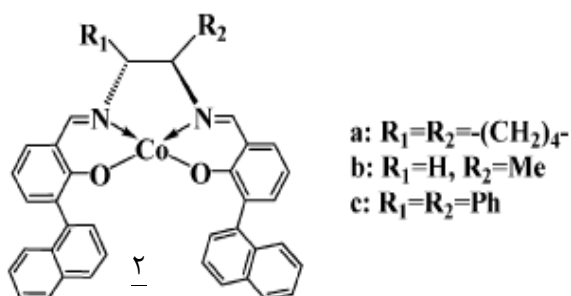
۱-۴-۲-۱- واکنش اپوکسایش آلکن ها

در سال ۱۹۹۰ جا کوبسن^۱ و همکارانش کمپلکس بازشیف منگنز (III) کایرال ۱ راسنتز کردند و از آن برای اپوکسایش انانتیوگزین اولفین های غیر عاملی استفاده کردند. [۲۷] (شکل ۱-۱۳) اپوکسایش انانتیوگزین اولفین های ساده توسط کاتالیزور جاکوبسن، بازدهی های بیشتر از ۹۷٪ و فزونی انانتیومری بالای ۹۸٪ ایجاد کرد.



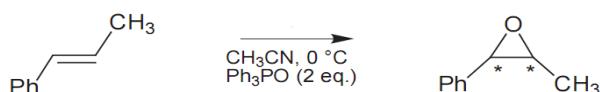
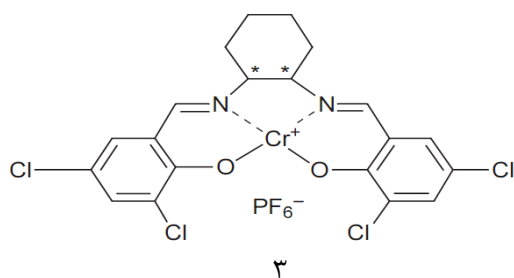
شکل ۱-۱۳): اپوکسایش انانتیوگزین آلکن با کاتالیزور جاکوبسن

در سال ۱۹۹۷، کورشی^۱ برای اولین بار اپوکسایش بی تقارن اولفین های غیر عاملی با کمپلکس های کبالت (سالن) کایرال ۲ را با پیریدن N - اکسید و بدون آن گزارش کرد [۲۸]. برای اپوکسایش کاتالیزوری ترانس - ۳ - نون، انانتیوگزینی بالای ۵۵٪ و راندمان ۹۰٪ با این کاتالیزور به دست آمد.



گیل هنی^۲ گزارش کرده که کمپلکس کروم (سالن) ۳، اپوکسایش بی تقارن ترانس اولفینهای غیر عاملی را با فزونی انانتیومری بالاتری نسبت به ایزومرهای سیس کاتالیز می کند. [۲۹] (شکل ۱-۱۴)

1- Kureshy
2- Gilheany



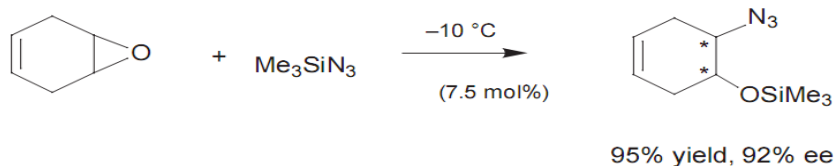
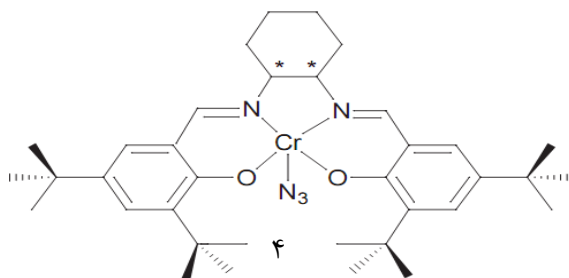
(شکل ۱-۱۴): اپوکسایش بی تقارن (E)- β -متیل استایرن (ee ۸۳٪)

۱-۴-۲-۲- واکنش حلقه گشایی اپوکسیدها

جاکوبسن حلقه گشایی سیکلوهگزا-۱،۴-دی ان مونو اپوکسید در شرایط بدون حلال در حضور

۷/۵ mol% از کاتالیزور ۴ و آزیدو تری متیل سیلانولات برای ایجاد آزیدو سیلیل اتر را با فزونی

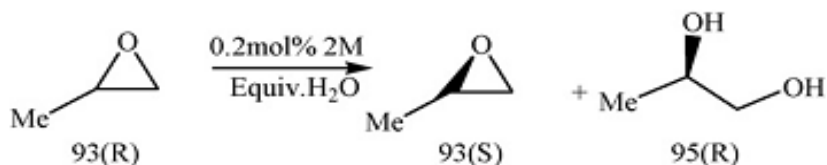
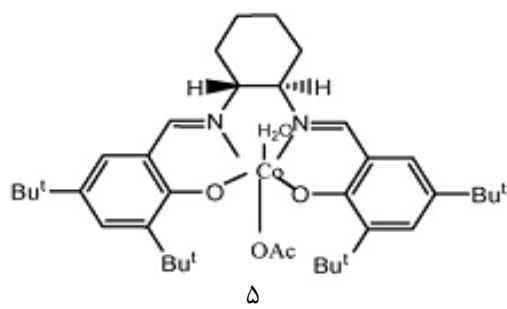
انانتیومری ۹۲٪ انجام داد. [۳۰] (شکل ۱-۱۵)



(شکل ۱-۱۵): حلقه گشایی بی تقارن سیکلوهگزا-۱،۴-دی ان مونو اپوکسید

واکنش حلقه گشایی R - پروپیلن اکسید برای تشکیل S- پروپیلن اکسید و دی ال انتهایی

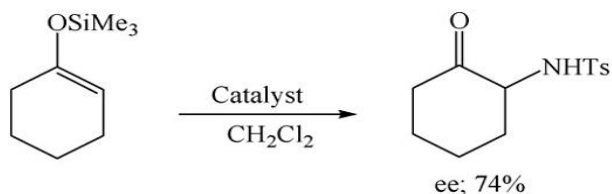
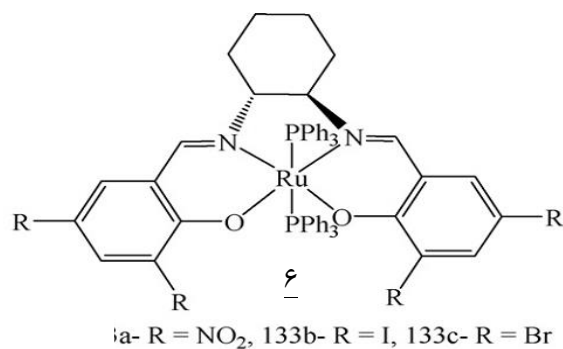
توسط کمپلکس کبالت (II) سالن ۵ کاتالیز می شود. [۳۱] (شکل ۱-۱۶)



(شکل-۱۶): حلقه گشایی R - پروپیلن اکسید توسط کمپلکس کبالت (II) سالن

۱-۴-۲-۳- آمیداسیون و آزیریدیناسیون هیدروکربن ها

آمیداسیون و آزیریدیناسیون هیدروکربن ها یک راه مفید برای تشکیل آزیریدین ها، آمیدها و آمین ها می باشد. کمپلکس های روتنیم (II) سالن ۶، در کاتالیز آمیداسیون سیلیل انول اترها و آزیریدیناسیون آلکن ها بسیار مؤثرند. [۳۲] (شکل ۱-۱۷)

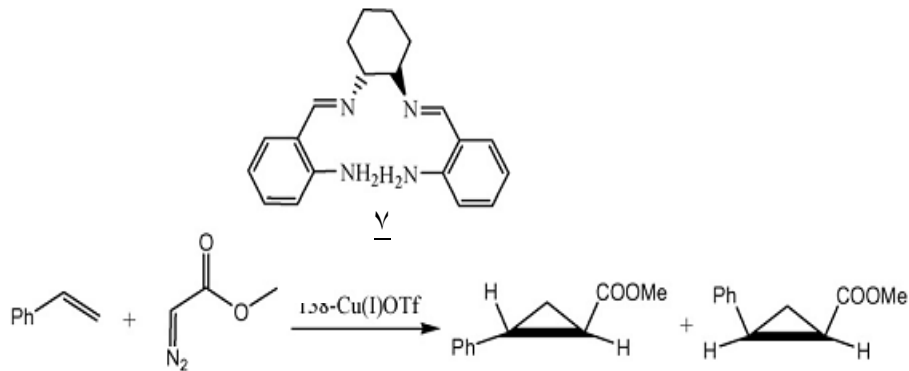


(شکل ۱-۱۷): آزیریدیناسیون ۱-سیکلوهگزانیل اکسی تری متیل سیلان با کمپلکس های روتنیم - سالن

آزیریدیناسیون ایندن در حضور این کمپلکس ۸۳٪ فزونی انانتیومری داشت و آمیداسیون ۱-سیکلوهگزانیل اکسی تری متیل سیلان، ۹۷٪ فزونی انانتیومری داشت.

۴-۲-۴-۱- سیکلوپروپان دار کردن

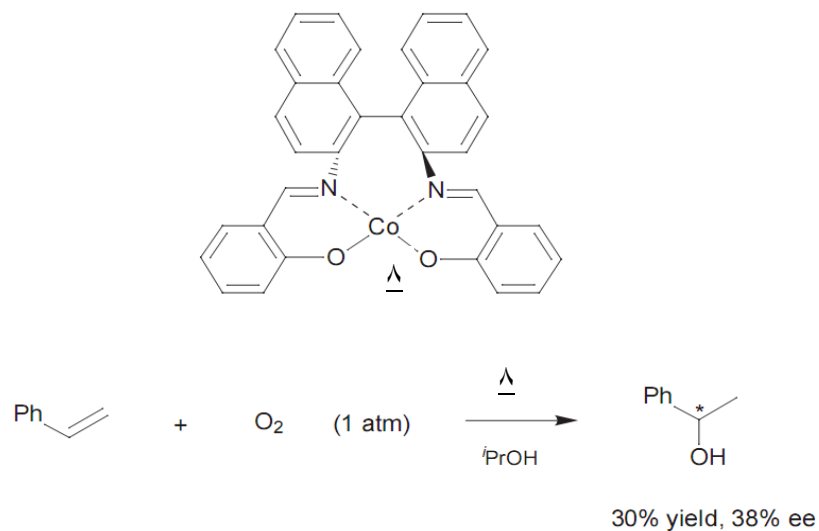
کمپلکس بازشیف مس (I) ۷، در سیکلوپروپان دار کردن استایرن با متیل دی آزو استات دارای فعالیت کاتالیزوری می باشد. [۳۳] (شکل ۱۸-۱)



(شکل ۱۸-۱): سیکلوپروپان دار کردن استایرن

۵-۲-۴-۱- هیدروکسیل دار کردن

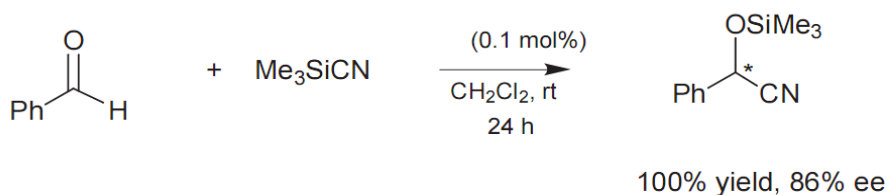
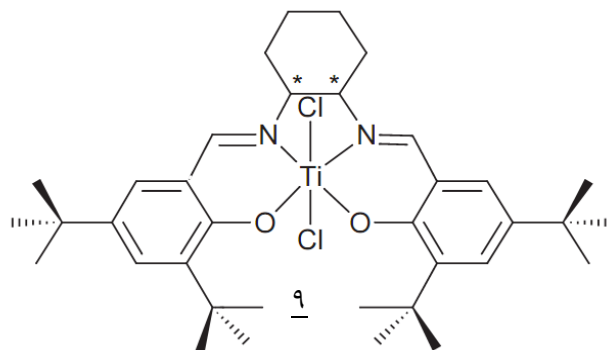
نیشیناگا^۱ هیدروکسیل دار کردن استایرن را با کمپلکس کبالت (II) سالن فعال نوری ۸، برای تولید ۱- فنیل- اتانول با بازدهی پایین ۳۰٪ و فزونی انانتیومری ۳۸٪ گزارش کرد. [۳۴] (شکل ۱۹-۱)



(شکل ۱۹-۱): هیدروکسیل دار کردن استایرن

۱-۴-۲-۶- تری متیل سیلیل سیان دار کردن آلدهیدها

نورث^۱ و همکارانش با استفاده از کاتالیست تیتانیوم (سالن) فعال نوری ۹، تری متیل سیلیل سیان دار کردن بنزآلدهید در دی کلرومتان و در دمای اتاق برای تولید (S)-۲-فنیل-۲-تری متیل سیلیلوکسی استونیتریل با ۸۶ درصد انانتیوگزینی را گزارش کردند. [۳۵] (شکل ۱-۲۰)

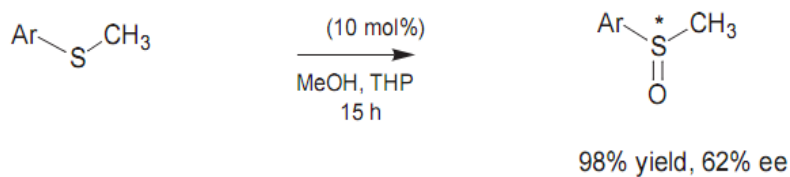
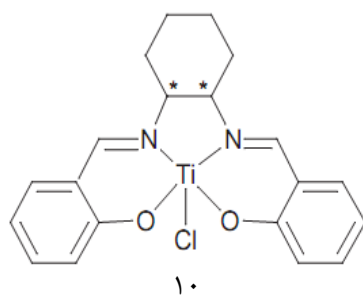


(شکل ۱-۲۰): تری متیل سیلیل سیان دار کردن انانتیوگزین بنزآلدهید

۱-۴-۲-۷- اکسایش سولفیدها

ناکاجیما^۲ و همکارانش گزارش کردند که کمپلکس تیتانیوم (سالن) کایرال ۱۰، اکسایش متیل فنیل سولفید به سولفوکسید را با بازدهی خوب ۹۸٪ و فزونی انانتیومری ۶۲٪ با اکسندۀ تری فنیل متیل هیدروپراکسید و در دمای صفر درجه سانتیگراد کاتالیز می کند. [۳۶] (شکل ۱-۲۱)

1- North
2- Nakajima

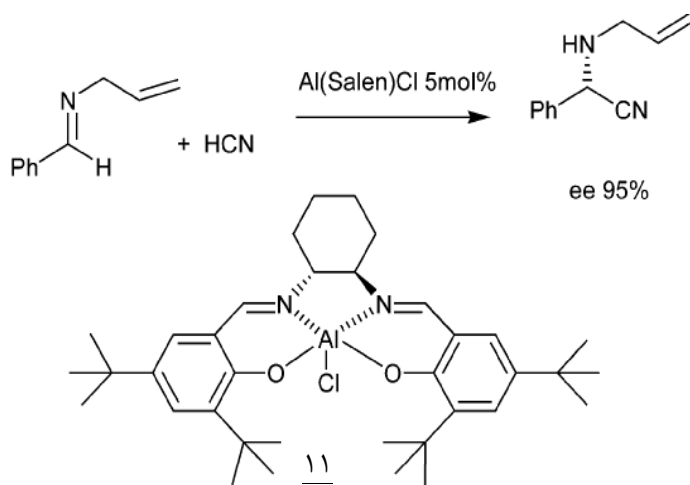


(شکل ۱-۲۱): اکسایش متیل فنیل سولفید توسط کمپلکس تیتانیوم (سالن)

۱-۴-۲-۸- افزایش هیدروژن سیانید به ایمین ها

جاکوبسن و همکارانش برای اولین بار واکنش انانتیوگزین افزایش هیدروژن سیانید به ایمین ها را توسط آلومینیوم (سالن) گزارش کردند. واکنش *N*-بنزآلدیمین در ۱۵ ساعت و دمای -70°C در حضور مقادیر کاتالیتیکی از کمپلکس ۱۱ در HCN با بازدهی ۹۱٪ و انانتیوگزینی ۹۵٪ انجام شد.

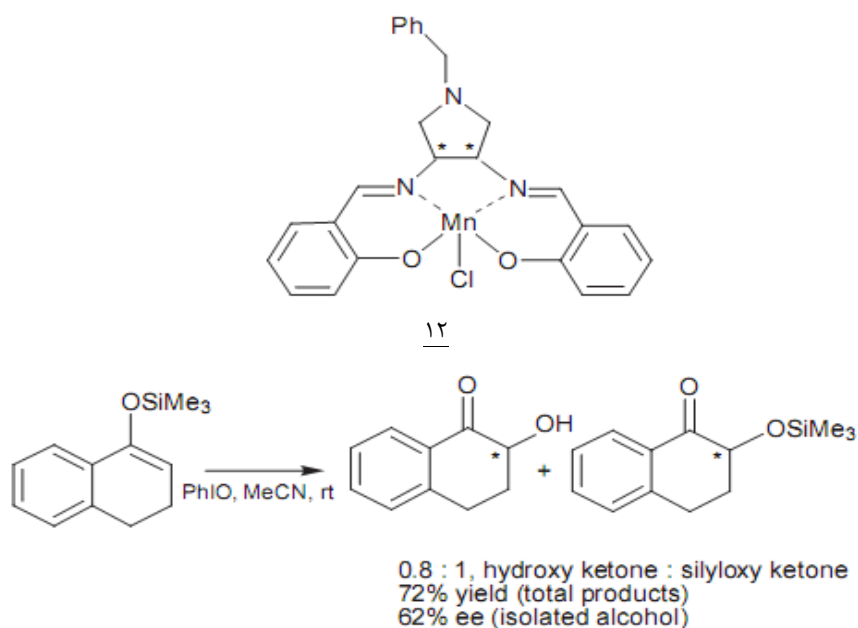
[۳۷](شکل ۱-۲۲)



(شکل ۱-۲۲): افزایش هیدروژن سیانید به بنزآلدیمین

۱-۴-۲-۹- اکسایش کتون سیلیل انول اتر

تورنون گزارش کرده که کمپلکس منگنز (سالن) ۱۲ اکسایش برخی کتون سیلیل انول اترها را با اکسنده یدوسیل بنزن دراستونیتریل و در دمای اتاق کاتالیز کرده و آلفا - هیدروکسی کتون ها را با انانتیوگزینی ۶۲٪ ایجاد می کند. [۳۸] (شکل ۱-۲۳)



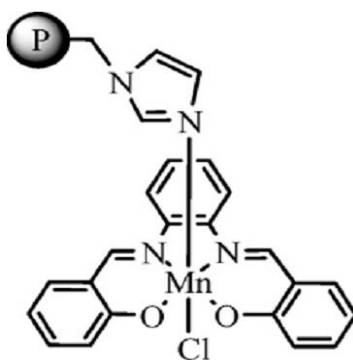
(شکل ۱-۲۳): اکسایش کتون سیلیل انول اترها

علاوه بر موارد گفته شده از کمپلکس های بازشیف فلزات واسطه می توان برای کاتالیز کردن واکنش های تراکم آلدولی، دیلز-آلدر، کربونیل دار کردن، کاهش کتون ها، اکسایش، تجزیه هیدروژن پراکسید، پلیمریزاسیون و غیره استفاده کرد. [۳۹-۴۱]

۱-۴-۳- کمپلکس های بازشیف قرار گرفته روی پلیمر درواکنشهای اپوکسایش

۱-۴-۳-۱- اپوکسایش سیکلوهگزن

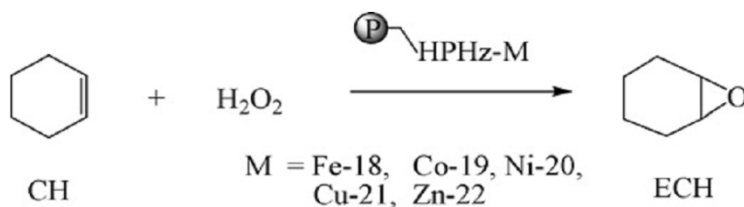
کمپلکس منگنز (III) سالوفن ساپورت شده روی پلی استایرن ۱۳ که توسط بهرامیان وهمکارانش سنتز گردید، سیکلوهگزن را در حضور سدیم پریدات اکسید کرد و گزینش پذیری و بازدهی اپوکسی سیکلوهگزن در شرایط هتروژن بیشتر بود. [۴۲] (شکل ۱-۲۴)



۱۳

(شکل ۱-۲۴): کمپلکس منگنز (III) سالوفن ساپورت شده روی پلی استایرن

فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های فلزی باز شیف هیدرازین، قرار گرفته روی پلیمر، با مطالعه اپوکسایش سیکلوهگزن در حضور اکسنده آب اکسیژنه بررسی شد و باز هم کمپلکس های فلزی تثبیت شده نتایج بهتری را در برداشتند. [۴۳] (شکل ۱-۲۵)

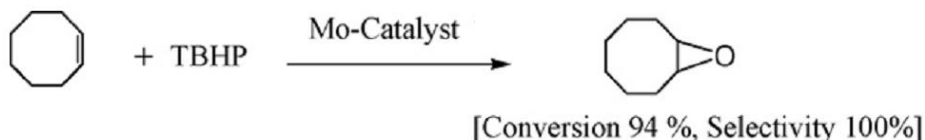
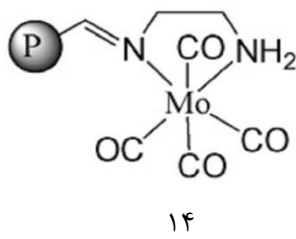


(شکل ۱-۲۵): اپوکسایش سیکلوهگزن با کمپلکس های شیف باز هیدرازین

۱-۴-۳-۲- اپوکسایش سیکلواکتن

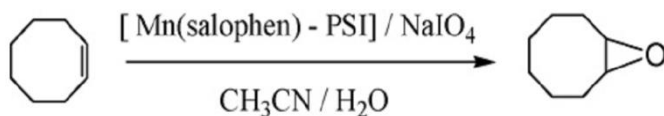
فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های بازشیف منگنز در شرایط هموژن معمولاً با زمان کاهش می یابد و دلیل آن اکسایش لیگاند یا تشکیل کمپلکس پل دار اکسو و پراکسوی دیمری می باشد. اتصال کمپلکس منگنز (III) سالن روی نگه دارنده پلیمری سبب کاهش امکان دیمریزاسیون و تشکیل اکسومنگنز (IV) دیمری می گردد.

فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزور بازشیف کربونیل مولیبدن تثبیت شده روی پلیمر ۱۴ هم در اپوکسایش سیس- سیکلواکتن با اکسنده ترشری بوتیل هیدروپراکسید در حضور حلال های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج خوبی را به همراه داشت. [۴۴] (شکل ۱-۲۶)



(شکل ۱-۲۶): اپوکسایش سیس- سیکلواکتن با کاتالیزور بازشیف کربونیل مولیبدن قرار گرفته روی پلیمر

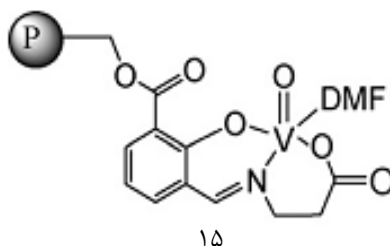
کاتالیست منگنز (III) سالوفن قرار گرفته روی پلی استایرن ۱۳، [Mn(salopen)Cl-PSI]، فعالیت کاتالیزوری بالایی در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور سدیم پریدات در دمای اتاق نشان داد. [۴۴] (شکل ۱-۲۷)



(شکل ۱-۲۷): اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیست منگنز (III) سالوفن ساپورت شده روی پلی استایرن

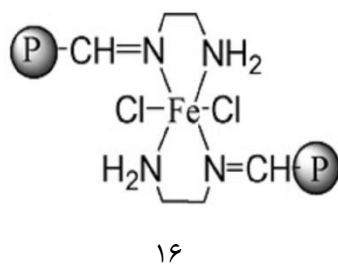
۱-۴-۳-۳- اپوکسایش استایرن

کمپلکس باز شیف وانادیم تثبیت شده روی پلی استایرن ۱۵، به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش استایرن در حضور هیدروژن پراکسید مورد استفاده قرار گرفت و اپوکسیداسیون استایرن را تا ۷۲٪ افزایش داد. [۴۵] (شکل ۱-۲۸)



(شکل ۱-۲۸): کمپلکس شیف باز وانادیم قرار گرفته روی پلی استایرن

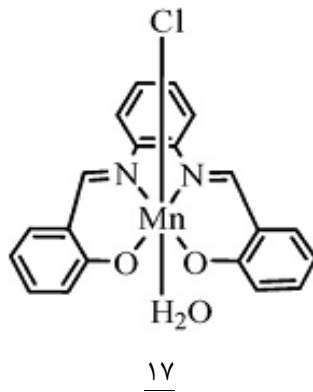
کمپلکس باز شیف آهن (III) ۱۶ هم در اپوکسایش استایرن در حضور اکسنده ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید در دمای محیط استفاده شد. [۴۶] (شکل ۱-۲۹)



(شکل ۱-۲۹): کمپلکس باز شیف آهن تثبیت شده روی پلیمر

۱-۴-۳-۴- اپوکسایش استیلبن

از کمپلکس منگنز - پلی استایرن متصل به امید ازول ۱۳ و کمپلکس منگنز - پلی استایرن ۱۷، به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش استیلبن در دمای اتاق و در مخلوط استونیتریل/ آب استفاده شد. کاتالیزور ۱۷ اپوکسایش ترانس - استیلبن را در یک مسیر فضا ویژه انجام می دهد ولی در اپوکسایش سیس - استیلبن مقداری شیمی فضایی از دست می رود و به ترتیب ۳۶ درصد سیس و ۴۹ درصد ترانس استیلبن اکسید می دهد. [۴۷،۴۲] (شکل ۱-۳۰)



(شکل ۱-۳۰): کاتالیزور منگنز (سالن)

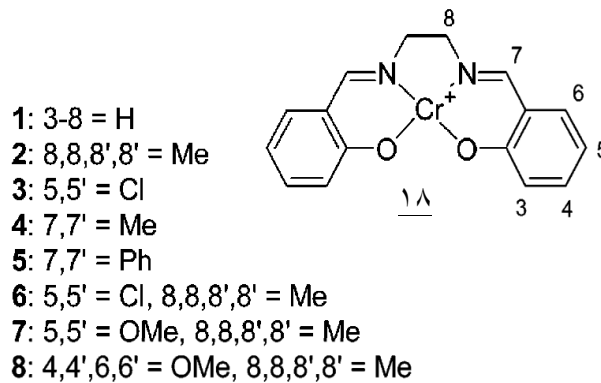
کاتالیزور بازشیف کربونیل مولیبدن ۱۴ هم در اپوکسایش استیلین بسیار واکنش پذیر است. [۴۸]

۱-۵-۵- اپوکسایش با استفاده از منگنز-کروم (سالن)

۱-۵-۱- تاریخچه

در سال ۱۹۸۰ کوچی^۱ و همکارانش کمپلکس های کروم (سالن) ۱۸ را در اپوکسایش آلکن های

غیر عاملی با استفاده از اکسنده یدوسیل بنزن گزارش کردند. [۴۹] (شکل ۱-۳۱)

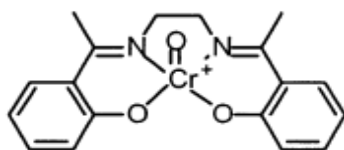
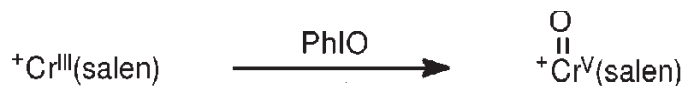


^a The counterion was either PF_6^- or TfO^- .

(شکل ۱-۳۱): اپوکسایش آلکن ها توسط کمپلکس های کروم (سالن) کوچی

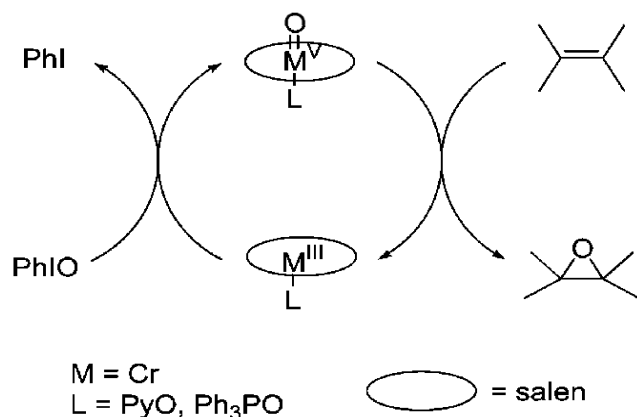
آنها نشان دادند که گونه اپوکسید کننده فعال یک گونه اکسوکروم (V) است، که این کمپلکس های

اکسوکروم توسط IR و ESR شناسایی شدند. (شکل ۱-۳۲)



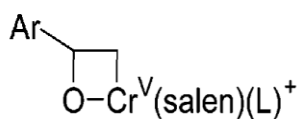
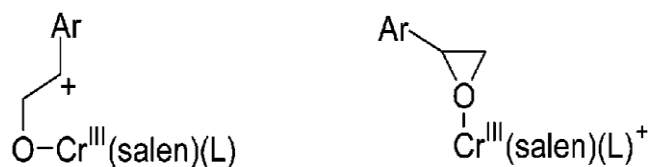
(شکل ۱-۳۲): اکسوکروم (V)

بر مبنای آزمایشات، کوچی یک مکانیسم اکسیژن - بازیوندی مانند آنچه که توسط گروز برای اکسایش های کاتالیز شده توسط فلز (پورفیرین) پیشنهاد شده بود ارائه نمود. مکانیسم انتقال اکسیژن به صورت حمله الکتروفیلی کمپلکس اکسوکروم به پیوند دو گانه آلکن صورت می گرفت. (شکل ۱-۳۳)



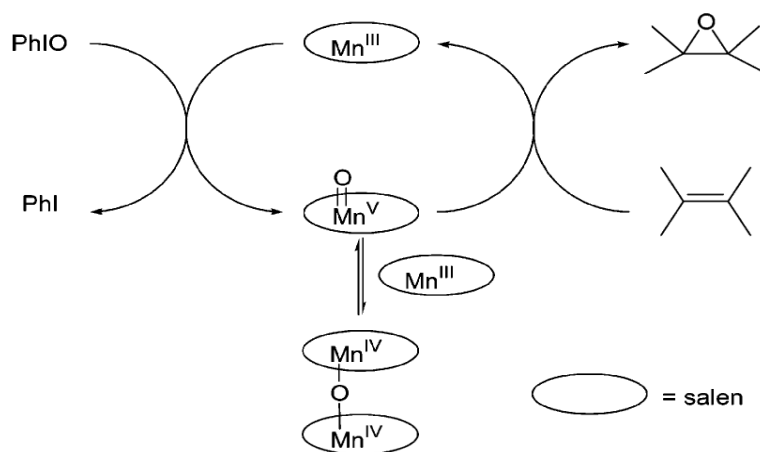
(شکل ۱-۳۳): سیکل کاتالیزوری اکسیژن - بازیوندی برای کروم

کوچی حد واسطه های زیر را برای انتقال اکسیژن از اکسوکروم به آلکن پیشنهاد نمود. (شکل ۱-۳۴)



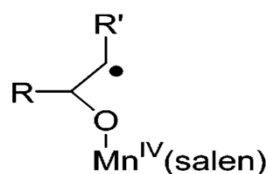
(شکل ۱-۳۴): حد واسطه های پیشنهادی کوچی برای انتقال اکسیژن از اکسوکروم به آلکن

در سال ۱۹۸۶ کوچی گزارش کرد که کمپلکس های منگنز (سالن) مستعد اپوکسید کردن آلکن های مختلف با اکسنده یدوسیل بنزن با بازدهی های بسیار بالا می باشند [۵۰]. در اینجا هم گونه های اکسومنگنز (V) به عنون اکسنده های فعال پیشنهاد شد، اگر چه شناسایی فیزیکی آنها به دلیل واکنش پذیری بالای آنها امکانپذیر نبود. وجود چنین گونه هایی اخیراً توسط اسپکترومتری جرمی ثابت شده است. البته یک گونه ناپایدار هم تشخیص داده شد، اما چون با سرعتی کمتر از سرعت کلی اپوکسایش ناپدید شد، آنرا به عنون اکسیدانت فعال رد کردند. اینگونه دایمر μ -اکسومنگنز (IV) بود. (شکل ۱-۳۵)



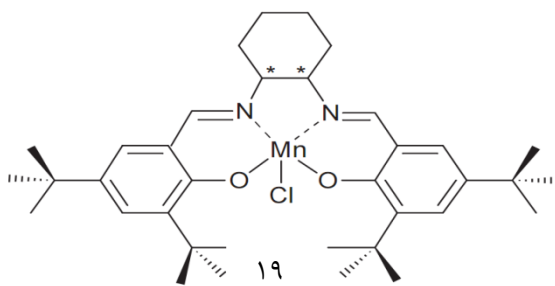
(شکل ۱-۳۵): سیکل کاتالیزوری پیشنهادی توسط کوچی برای اپوکسایش آلکن توسط منگنز(سالن)

بنابراین سیکل کاتالیزوری منگنز (سالن) هم شبیه کروم (سالن) بایک مکانیزم اکسیژن-بازپیوندی بود. حد واسط رادیکالی زیر به عنون دلیلی برای واکنش پذیری مشاهده شده توسط کوچی فرض شد که از Z-آلکن ها، ترانس اپوکسیدها را تولید کرد. (شکل ۱-۳۶)



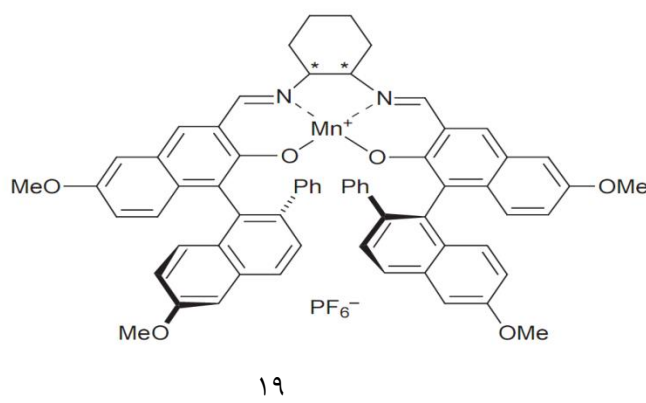
(شکل ۱-۳۶): حدواسط رادیکالی پیشنهادی کوچی

در سال ۱۹۹۰، جاکوبسن کمپلکس منگنز (III) سالن کایرال ۱۹ را سنتز کرد. [۵۱] (شکل ۱-۳۷)



(شکل ۱-۳۷): کمپلکس جاکوبسن

اپوکسایش بی تقارن آلکن های غیر عاملی با استفاده از این کاتالیزور بازدهی های بالای ۹۷ درصد و فزونی انانتیومری ۹۸ درصد بسته به نوع سوبسترا ایجاد کرد. منبع اکسیژن هم می تواند یک محلول آبی سدیم هیپوکلریت یا یک پراسید آلی مثل متاکلو پربنزوئیک اسید باشد. اندکی بعد از جاکوبسن، کاتسوکي^۱ و همکارانش نوع دیگری از کمپلکس های منگنز (سالن) را برای اپوکسایش آلکن های غیر عاملی با استفاده از اکسیدانت های یدوسیل آرن ها ($ArIO$) گزارش کردند. [۵۲] (شکل ۱-۳۸)

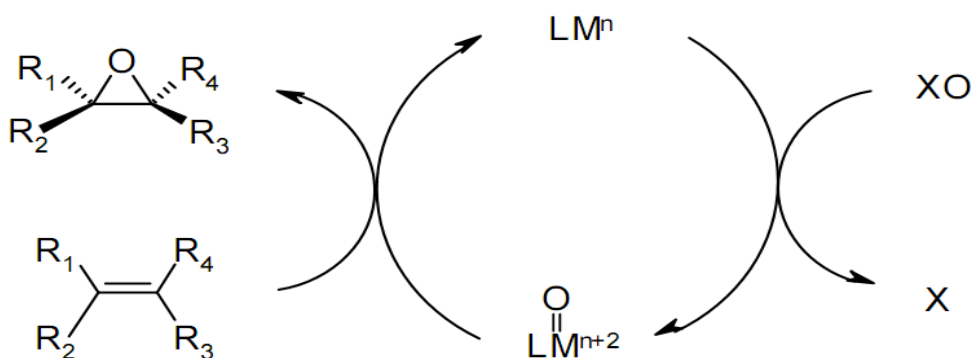


(شکل ۱-۳۸): کمپلکس کاتسوکي

از این رو اپوکسایش بی تقارن کاتالیز شده توسط منگنز (سالن) که به اپوکسایش جاکوبسن – کاتسوکي هم معروف است از سال ۱۹۹۳ به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفت.

۱-۵-۲- طرح کلی مکانیسم

متالوپورفیرین ها و متالوسالن ها دارای ویژگی های مشترکی در رابطه با ساختار الکترونی و فعالیت کاتالیزوریشان می باشند. اپوکسایش آلکن ها با این کمپلکس ها، به طور کلی از طریق گونه های اکسو فلزی شبیه به اکسواهن (V) شرکت کننده در اکسایش انجام شده توسط سیتوکروم P-۴۵۰ می باشد. (شکل ۱-۳۹)



(شکل ۱-۳۹): مکانیسم کلی اپوکسایش آلکن توسط فلز(سالن)

انتقال اکسو از فلزات به آلکن ها سبب کاهش دو الکترونی کمپلکس فلزی می شود، بنابراین فقط فلزاتی مانند آهن (III)، منگنز (III)، کروم (III) و روتنیوم (III) که قادر به تغییر حالات اکسایش می باشند، در این کاتالیز انتقال اکسیژن مؤثرند.

۱-۵-۳- بررسی مکانیسم اپوکسایش با استفاده از منگنز (سالن)

بدین منظور لازم است که ساختار کاتالیزور، مسیر رسیدن آلکن به کاتالیزور و ماهیت حد واسط ها مشخص شود.

۱-۵-۳-۱- ساختار کاتالیزور

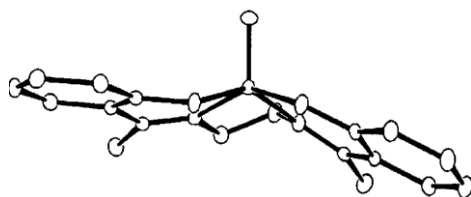
کمپلکس های فلز واسطه - سالن معمولاً در حالات اکسایشی پایین (۲،۳) و در حالات ۴ و ۵ کئوردینه دارای یک آرایش مسطح از لیگاند سالن می باشند. براساس مطالعات کریستا لوگرافی، برخی کمپلکس های منگنز (III) سالن هم داری آرایش مربع مسطح می باشند. در برخی مراجع آرایش چتری (A) و غیرمسطح پلکانی (B) هم گزارش شده است. [۵۳،۵۴] (شکل ۱-۴۰)



(شکل ۱-۴۰): ساختارهای غیرمسطح منگنز (سالن)

امروزه گونه اکسو منگنز (V) به عنوان عامل اصلی انتقال اکسیژن به آلکن پذیرفته شده است. از سویی ساختارهای اکسو منگنز (V) کاملاً مشخص نیست و ممکن است تا حدودی با کمپلکس های منگنز (III) فرق کند [۵۵،۵۶]. همچنین ساختار کاتالیزور فعال روی مسیر نزدیک شدن سوپسترا نیز تاثیر می گذارد.

کوچی دریافت که در کاتالیزورهای کروم (سالن) به محض انتقال اتم اکسیژن به کروم، اتم کروم حدود ۵/۰ آنگستروم بالاتر از صفحه نیتروژن و اکسیژن لیگاند سالن قرار می گیرد و یک آرایش هرم مربعی می دهد که لیگاند اکسیژن در رأس قرار می گیرد. این برخلاف کمپلکس های کروم (سالن) است که در آنها اتم کروم حدود ۱/۰ آنگستروم پایین تر از صفحه اتم های نیتروژن و سالن قرار می گیرد. [۵۷] (شکل ۱-۴۱)



(شکل ۱-۴۱): ساختار غیرمسطح پلکانی اکسوکروم

به طور کلی ۴ کنفورماسیون غیر مسطح برای کمپلکس اکسو فلز پیشنهاد شده است. [۵۸] (شکل ۱-۴۲)

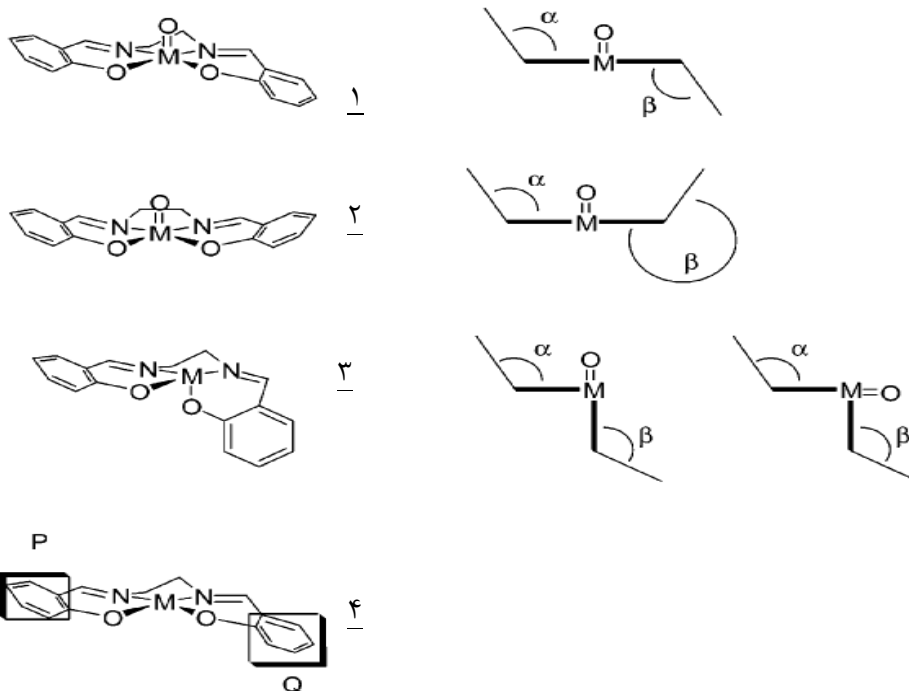
(۱) پله ای^۱

(۲) کاسه مانند یا چتری^۲

(۳) خمیده^۳

(۴) پیچ خورده^۴ (وجودزاویه دووجهی بین حلقه های آروماتیک فنلی)

جاکوبسن و کاتسوکمی هم آرایش مربع مسطح^۵ را برای کمپلکسهای اکسو منگنز در نظر گرفتند.

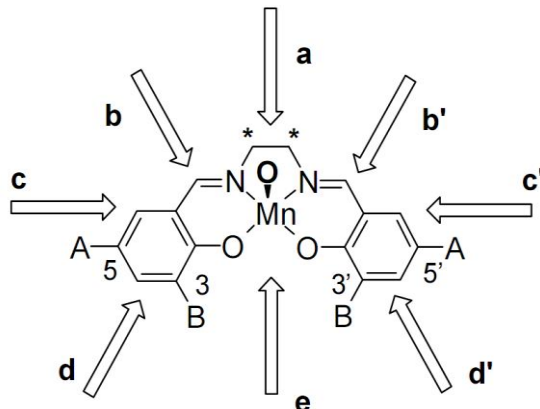


(شکل ۱-۴۲): کنفورماسیونهای کمپلکس اکسو فلز (سالن)

- 1- Stepped
- 2- Bowl-shaped or umbrella
- 3- Bent
- 4- Twisted
- 5- Planar

۱-۵-۳-۲- مسیر نزدیکی آلکن به کاتالیست فعال

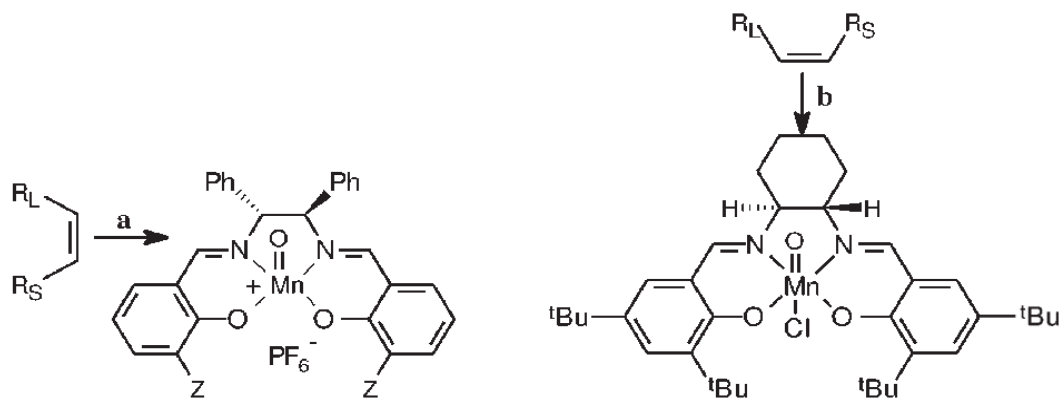
شکل (۱-۴۳) مسیره‌های ممکن نزدیکی سیس-آلکن به گونه اکسو منگنز را نشان می‌دهد. [۲۷]



(شکل ۱-۴۳): مسیره‌های ممکن نزدیکی از پهلوی به اکسو منگنز (سالن)

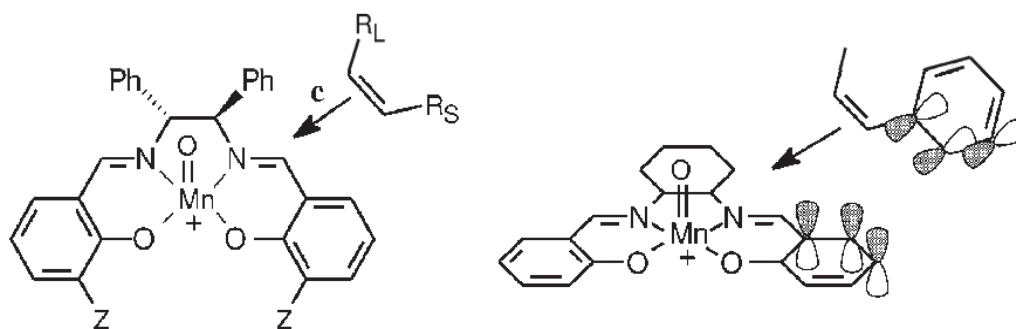
اثرات فضایی و الکترونی استخلاف‌های روی جزء آلدئید و پل دی آمین فعالیت کاتالیزورهای منگنز سالن را تحت تأثیر قرار می‌دهند. همواره حضور استخلاف‌های حجیم روی پل دی آمین فعالیت کاتالیتیکی کمپلکس را صرف نظر از نوع اکسیدانت افزایش می‌دهند. کاتالیست‌های بدون استخلاف در موقعیت‌های (C3, C3') انانتیوگزینی بسیار پایینی را نشان می‌دهند، به این دلیل که اولفین می‌تواند به آسانی و با کمترین ممانعت فضایی مراکز استرئوژنیک، به مرکز فلزی نزدیک شود (مسیره‌های d, e در شکل ۱-۴۳). از سویی اتصال استخلاف‌های حجیم در موقعیت‌های (C3, C3') گزینش‌پذیری را توسط هدایت نزدیکی اولفین به مجاورت پل دی آمین بهبود می‌بخشند (مسیره‌های a, b در شکل ۱-۴۳). همچنین استخلاف‌های حجیم در موقعیت‌های (C5, C5') گزینش‌پذیری را با مسدود کردن مسیر c بهبود می‌بخشند [۵۳, ۵۹]. اما به طور کلی بهینه‌سازی الکترونی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های منگنز (سالن) توسط استخلاف‌های قرار گرفته در موقعیت‌های ۵, ۳ جزء آلدئید به منبع اکسیژن دهنده بستگی دارد.

جاکوبسن و همکارانش از مدل نزدیکی از پهلو^۱ و هندسه سالن مسطح برای توضیح موفقیت آمیز شیمی فضایی مشاهده شده در مورد کاتالیزورهای مشتق شده از ۲,۱-دی آمینوسیکلوهگزان و ۲,۱-دی فنیل اتیلن استفاده کردند [۵۹] (شکل ۱-۴۴). جاکوبسن پیشنهاد کرد برای کاتالیزورهای مشتق شده از ۲,۱-دی فنیل اتیلن نزدیکی اولفین از مسیر a بر بالای حلقه آروماتیک مناسب است. درحالیکه برای کاتالیزورهای مشتق شده از ۲,۱-دی آمینو سیلکوهگزان به دلیل حضور گروه های ترشید بوتیل در موقعیت های (C5,C5') مسیر b پیشنهاد می شود. مسیرهای پیشنهادی a , b , شیمی فضایی مشاهده شده در اپوکسایش را با ممانعت های فضایی بین استخلاف های روی لیگاند سالن و استخلاف های آلکن توضیح می دهند. در عین حال تفسیر برخی از نتایج فقط براساس فعل و انفعالات فضایی مشکل است. مثلاً Z-β-متیل استایرن انانتیوگزینی خوبی را نشان می دهد، ولی Z-۲-سیکلو هگزیل-۱-پروپن انانتیوگزینی متوسطی را دارد، اگر چه گروه سیکلوهگزیل از نظر فضایی حجیم تر از گروه فنیل و دارای ممانعت فضایی بیشتری است.



(شکل ۱-۴۴): مسیرهای پیشنهادی جاکوبسن برای نزدیکی آلکن به پیوند اکسو منگنز

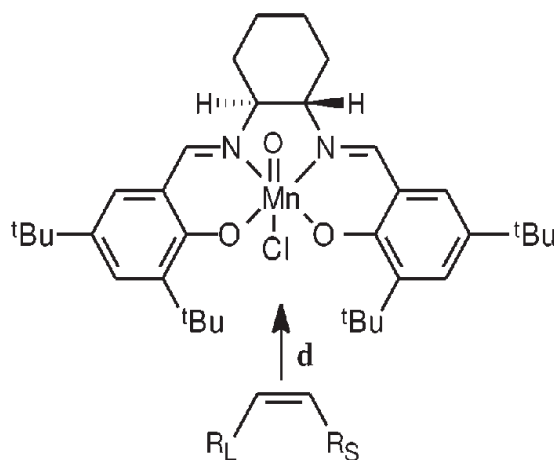
این مشاهدات سبب شد که کاتسوکوی و همکارانش مسیر c، یعنی نزدیکی آلکن به پیوند نیتروژن- منگنز محوری را مطرح کنند [۶۰] (شکل ۱-۴۵). همچنین آنها استدلال کردند که نزدیکی از مسیر b نمی تواند انانتیوگزینی بالای مشاهده شده با سیس- آلکن ها را توضیح دهد. [۶۱]



(شکل ۱-۴۵): مسیر پیشنهادی کاتسوکمی برای نزدیکی آلکن به پیوند اکسو منگنز

کاتسوکمی نشان داد که چگونه روش پیشنهادیش، انانتیوگزینی را با استفاده از دافعه $\pi - \pi$ و بر هم کنش های فضایی بین حلقه بنزن لیگاند سالن و استخلاف روی آلکن توضیح می دهد. طرف سالیسیل آلدهید غنی از الکترون های π و طرف اتیلن دی آمین فاقد الکترون های π است. بر هم کنش دافعه بین الکترون های π حلقه بنزن لیگاند سالن و استخلاف روی آلکن نقش مهمی را در القای بی تقارن ایفا می کند. اگر استخلاف های روی آلکن دارای ممانعت فضایی بالا و غنی از الکترون های π باشند، انانتیوگزینی بالایی بدست می آید. [۶۲]

هوک^۱ و همکارانش پیشنهاد کردند که برای کمپلکس های با سالن پیچ خورده، آلکن می تواند از مسیر d به مرکز فلزی حمله کند. [۶۲] (شکل ۱-۴۶)



(شکل ۱-۴۶): مسیر پیشنهادی هوک برای نزدیکی آلکن به پیوند اکسو منگنز

۱-۵-۳-۳- انتقال اکسیژن از اکسو منگنز (V) به پیوند دو گانه اولفین

در مورد اپوکسایش بی تقارن کاتالیز شده توسط منگنز (III) - سالن، سه مکانیسم برای انتقال

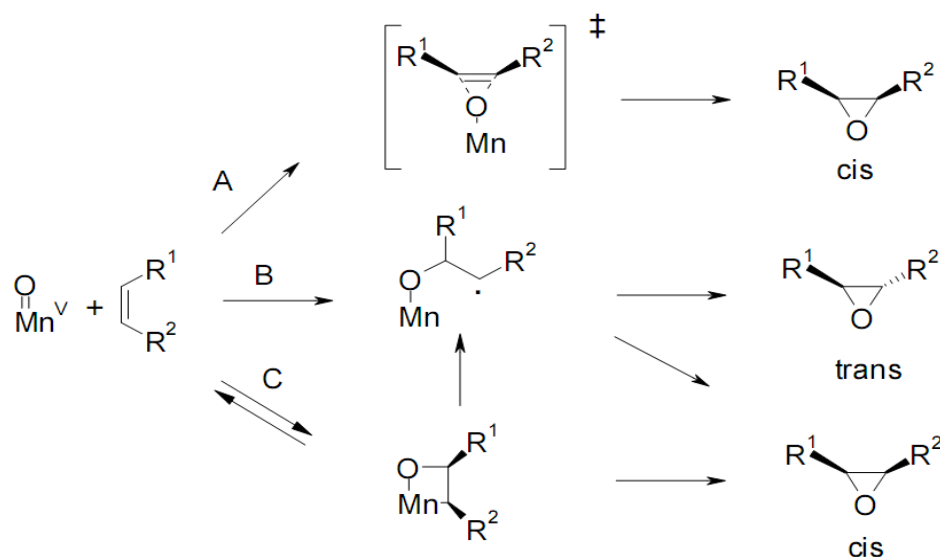
اکسیژن پیشنهاد می شود. (شکل ۱-۴۷)

(۱) مسیر همزمان یا انتقال مستقیم (A)

(۲) مسیری که از طریق یک حد واسطه رادیکالی پیش می رود (B)

(۳) مسیری که شامل تشکیل یک منگنوکستان^۱ است (C)

مسیرهای مرحله ای (رایکال ها و متالوکستان ها) و همزمان (تک مرحله ای) بستگی زیادی به نوع سوستر دارد.



(شکل ۱-۴۷): مکانیسم های احتمالی انتقال اکسیژن

(۱) مسیر همزمان

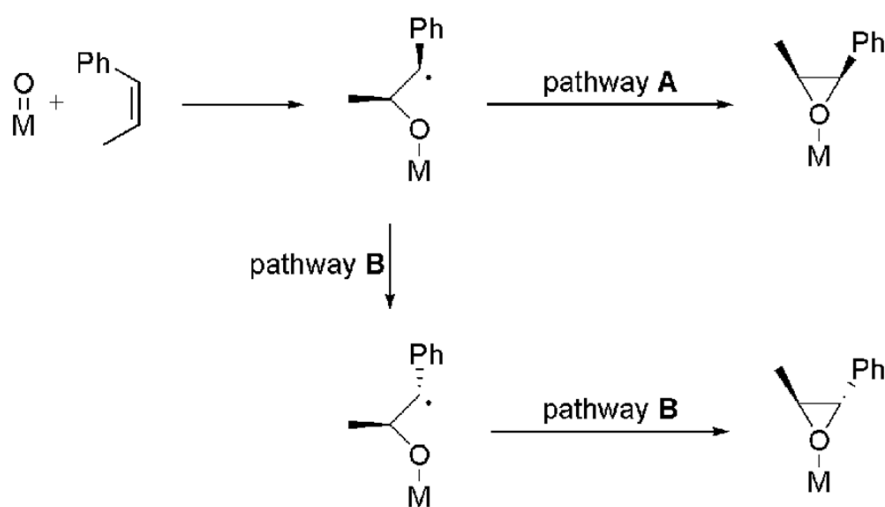
سیس آلکن های با استخلاف آلکیل در اپوکسایش کاتالیز شده توسط منگنز (سالن) فقط سیس

اپوکسیدهای متناظر را تولید می کنند. در واقع با آلکن های غیر مزدوج حد واسطه های رادیکالی

پایداری کمی خواهند داشت؛ بنابراین اپوکسایش از مسیر همزمان پیش می رود. [۲۲]

۲) حد واسط های رادیکالی

اپوکسایش سیس آلکن های مزدوج دیاستروگزین نیست و مخلوطی از سیس و ترانس اپوکسیدها را ایجاد می کند. این فقدان فضا ویژگی توسط جاکوبسن با فرض مسیر B از طریق یک حد واسط رادیکالی که اجازه چرخش به پیوند C-C را برای ایجاد سیس و ترانس اپوکسیدها می دهد، توضیح داده شد [۶۴](شکل ۱-۴۸)



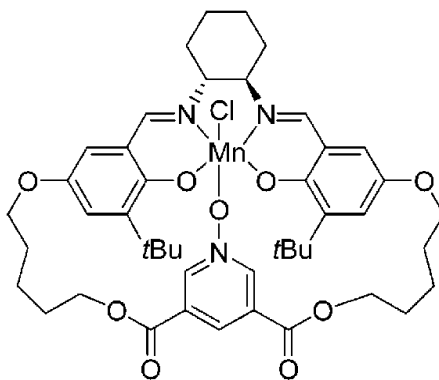
(شکل ۱-۴۸): مکانیسم اپوکسایش آلکن های مزدوج از طریق حدواسط رادیکالی

۳) حدواسط های متالوکستان

در سال ۱۹۹۰، نوربی^۱ پیشنهاد کرد که انتقال اکسیژن می تواند از طریق تشکیل برگشت پذیر یک متالوکستان همراه با تشکیل برگشت ناپذیر یک حدواسط رادیکالی انجام شود [۶۵]. اکستان دو مسیر مختلف را برای رسیدن به اپوکسید دنبال می کند. (۱) یا نوآرایی مستقیم به سیس - اپوکسید، (۲) یا شکستن جورکافت^۲ پیوند کربن - منگنز و تشکیل یک رادیکال پایدار و چرخش بعدی حول پیوند کربن - کربن و تبدیل شدن به ترانس اپوکسید.

1- Norrby
2- Homolytic

اما جاکوبسن به وجود متالوکستان ها به عنوان حد واسط های ممکن اعتراض کرد، و دلیل آن ۷ کئورینه شدن منگنز هنگام تشکیل حدواسط ، در استفاده از منگنز دارای لیگاند N - اکسید رکاب داری^۱ بود که به طور محوری کئوردینه شده بود. [۶۶](شکل ۱-۴۹)



(شکل ۱-۴۹)

۱-۶- بررسی اثر لیگاند محوری روی کارایی سیستم های کاتالیستی

متالوپورفیرینی

در سیستم های بیولوژیکی نظیر سیتوکروم ها، کاتالازها^۱ و پراکسیدها وجود یک لیگاند محوری که موقعیت پنجم کئوردیناسیون اتم فلز را اشغال کند، جهت فعالیت این ترکیبات ضروری است. لیگاند محوری در سیتوکروم P-۴۵۰: تیولات سیستین، در کاتالازها: هیدروکسیل تیروسین^۲ و در پراکسیدازها^۳: ایمیدازول هیستیدین^۴ است [۶۷]. بنابراین نقش لیگاند محوری در سیستم های کاتالیستی شبه حیاتی نیز حائز اهمیت است.

منسوی^۵ و همکارانش مشاهده نمودند که واکنش های اکسایش توسط PhCMe_2OOH و CumOOH در مجاورت کاتالیست های پورفیرینی آهن و منگنز در حضور ایمیدازول بهتر انجام می گیرد. آن ها پیشنهاد کردند که ایمیدازول موجب شکسته شدن هترولیتیکی پیوند O-O در اکسیژن دهنده های فوق می گردد. اما در غیاب ایمیدازول پیوند به صورت همولیتیک شکسته می شود. اگر پیوند O-O در R-OOH به صورت هترولیتیک شکسته شود، متالوکسنی تشکیل می شود که توانایی اپوکسایش و هیدروکسیله کردن ترکیبات مختلف را داراست. اما اگر پیوند فقط به صورت همولیتیک شکسته شود، رادیکال RO ایجاد شده قادر به اپوکسایش آلکن ها نمی باشد. [۶۸]

میونیر^۶ و همکارانش نشان دادند که سرعت واکنش، فضاگزینی، و انتخابگری شیمیایی اپوکسایش اولفین های ساده توسط سدیم هیپوکلریت در حضور پیریدین به عنوان لیگاند محوری بیشتر می گردد. در غیاب پیریدین، محصول عمده اپوکسایش سیس- استیلین، ترانس- استیلین اپوکسید می باشد (ترانس: سیس برابر ۶۵:۳۶). اگر به سیستم فوق مقدار جزئی (۳ درصد نسبت به اولفین) پیریدین اضافه شود نسبت ایزومری تغییر می کند و سیس- اپوکسید محصول عمده می شود

1- Catalases
2- Thyrosine
3- Peroxidase
4- Hystidine
5- Mansuy
6- Meunier

(ترانس: سیس برابر ۳۰:۷۰). با افزایش غلظت پیریدین مقدار سیس-اپوکسید تا ۹۴ درصد نیز می رسد [۶۹]. نقش پیریدین تاثیر گذاری روی مرحله انتقال اکسیژن از حد واسط متالوکسن به اولفین است و در واقع در تبدیل ایزومرهای سیس و ترانس اولفین به همدیگر اثری ندارد. شایان ذکر است که ۴- متیل پیریدین و پیریدین انتخابگری بیشتری از ۴- سیانو پیریدین نشان می دهند. این لیگاندهای محوری به دلیل اتصال مستقیم پیریدین به کمپلکس منگنز پورفیرین در طول چرخه واکنش موجب افزایش سرعت واکنش شده و تغییر قابل ملاحظه ای در فضا گزینی آن ایجاد می کنند. [۷۰]

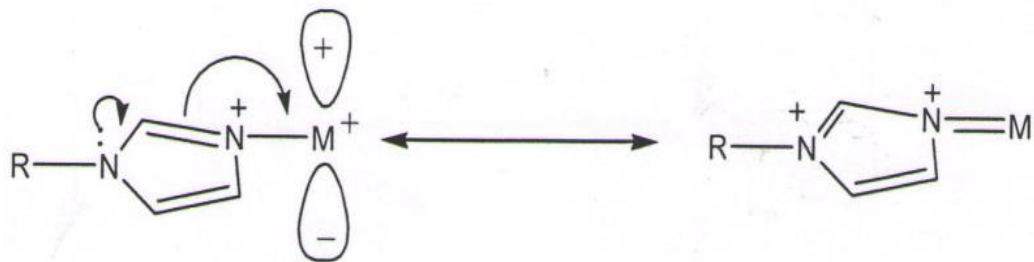
اثر لیگاند محوری را بر اساس ثابت های تشکیل مرحله ای K_1 و K_2 مربوط به تشکیل کمپلکس بین متالوپورفیرین و لیگاند محوری می توان توضیح داد. بدین ترتیب که از ثابت های تشکیل مرحله ای برای اضافه شدن پیریدین به کمپلکس های منگنز مشخص می شود که فقط یک پیریدین به کمپلکس متصل می گردد. اما در مورد کمپلکس های پورفیرینی آهن، دو لیگاند پیریدین به پورفیرین متصل می شود. بنابراین موقعیت های محوری کمپلکس های آهن برای اضافه شدن اتم اکسیژن مربوط به اکسیژن دهنده مسدود می شود. [۷۱-۷۳]

قرار گرفتن استخلاف های حجیم روی یکی از موقعیت های محوری موجب می شود که موقعیت ششم توسط باز محوری اشغال نگردد و اتم اکسیژن دهنده به این موقعیت متصل شده و متالوکسن تشکیل می شود. این مسئله را ناروتا^۱ و مارویاما^۲ با استفاده از کاتالیت بی نفتیل پورفیرین آهن در حضور یدوسیل بنزن برای اپوکسایش اولفین ها نشان دادند [۷۴]. با استفاده از اکسیژن دهنده سدیم هیپوکلریت تنها پورفیرین های آهنی که در موقعیت های مختلف آنها گروههای حجیم قرار دارد فعالیت بالایی در اپوکسایش استایرن یا سیکلو هگزن نشان می دهند.

لیگاندهای محوری می توانند با فلز مرکزی متالوپورفیرین دارای بر هم کنش π باشند. شکل (۱-۵) π دهندهگی ایمیدازول را به مرکز آهن نشان می دهد. افزایش دهندهگی π باعث پایداری

1- Naruta
2- Maruyama

مولکول اکسیژن متصل به فلز مرکزی (Fe-O-O) می گردد [۷۶،۷۵]. باسولو^۱ و همکارانش اثردهندگی بازهای محوری را بررسی نمودند، و پیشنهاد کردند که هر چه خصلت π دهندگی لیگاند محوری بیشتر باشد حدواسط پایدارتر می گردد.



(شکل ۱-۵۰): π دهندگی ایمیدازول به مرکز آهن

۱-۷- کمپلکس های فلز- سالن قرار گرفته بر روی نگهدارنده ها

کاتالیزورهای همگن معمولاً دارای فعالیت و انانتیوگزینی بالایی برای واکنش های کاتالیزوری می باشند. اما سیستم های کاتالیزوری ناهمگن دارای یکسری مزایای عمده هستند که عبارتند از:

- ۱- توزیع بهتر جایگاههای فعال که منجر به واکنش پذیری می گردد.
- ۲- محدودیت های اعمال شده توسط حفره ها و خواص ویژه جذب بر روی سطح 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 که سبب سازگاری بیشتر آنها با محیط زیست می گردد.
- ۵- قابلیت استفاده مجدد در مورد بعضی از کاتالیزورهای ناهمگن که منجر به افزایش طول عمر کاتالیزور می گردد.
- ۶- جلوگیری از تشکیل گونه های دیمری μ - اکسو که یک گونه غیر فعال است. [۸۰-۷۷]

۱-۸- انواع نگهدارنده ها

ماده ای که به عنوان نگهدارنده به کار می رود می تواند یک ترکیب آلی یا معدنی باشد. برخی از پلیمرهای آلی از قبیل پلی استایرن، پلی آنیلین و غیره واکسیدهای معدنی مانند سیلیکا، آلومینا، زئولیت ها و همچنین خاک های رس می توانند به عنوان نگه دارنده استفاده شوند.

۱-۸-۱- نگهدارنده های آلی

استفاده از پلیمرهای آلی به عنوان نگه دارنده به دلیل میکرومحیط^۱ بوجود آمده برای واکنشگرها در بافت پلیمری دارای مزایای زیادی مانند: کم ترین حلالیت در محیط واکنش، سهولت دستیابی به حفرات و محل های مناسب پلیمر جهت اتصال کاتالیست ها و خواص مکانیکی نسبتاً خوب می باشند. همچنین فاکتورهای هندسی، شکل، بافت و کنفورماسیون پلیمر ممکن است منجر به افزایش گزینش پذیری در واکنش های کاتالیزوری، بهبود پایداری کاتالیزور و افزایش احتمال جهت گزینی به دلیل ممانعت های فضایی گردد.

در مقایسه با نگه دارنده های معدنی، استفاده از پلیمرهای عاملی شده، با محدودیتهایی رو به رو می باشد:

(۱) مساحت سطح پلیمرهای آلی در مقایسه با نگه دارنده های معدنی کم است.

(۲) فرسودگی مکانیکی و عدم پایداری شیمیایی از مسائل مهمی هستند که استفاده از پلیمرهای آلی را محدود می کند.

(۳) امکان واکنش های جانبی با پلیمر در طول واکنش وجود دارد.

(۴) تهیه پلیمرهای عاملی شده ممکن است به سنتر آلی خاصی نیاز داشته باشد.

انتخاب نگه دارنده پلیمری به نوع واکنش های انجام شده بستگی دارد. پلیمرهایی که به عنوان نگه دارنده استفاده می شوند شامل: پلی استایرن، پلی وینیل الکل، پلی متاکریلات، پلی اتیلن گلیکول، پلی اتیلن ایمین، پلی وینیل کلرید و غیره می باشند. فراوانترین نگهدارنده های پلیمری، پلیمرهای مبتنی بر پلی استایرن (PS) می باشند. پلی استایرن دارای مزایای زیادی مانند: مقاومت مکانیکی بالا مثل مقاومت در برابر سایش و پایداری حرارتی، بی اثر بودن از نظر شیمیایی، غیرسمی بودن، نامحلول و قابل بازیافت بودن، در دسترس بودن، تهیه ارزان، سهولت دستیابی به حفرات و محل های مناسب جهت اتصال کاتالیزور، سهولت عامل دار شدن حلقه آروماتیک و کنترل آسان نوع و

1- Microenvironment

درجه اتصالات عرضی می باشد. همچنین این پلیمرها با حلال های آلی سازگارند، بطوریکه گروه های عاملی به آسانی برای حلال ها و واکنشگرها در دسترسند. [۸۱]

روش های تثبیت کاتالیزور روی پلیمرهای آلی می تواند شامل موارد زیر باشد:

(۱) به دام انداختن کاتالیزور^۱ در شبکه پلیمری

(۲) جاذبه الکترواستاتیکی بین کاتالیزور و پلیمر

(۳) پیوند کووالانسی کاتالیزور و پلیمر

(۴) جذب سطحی کاتالیزور روی پلیمر از طریق بر هم کنش های دو قطبی ضعیف یا پیوند هیدروژنی از آنجا که در پیوند کووالانسی و الکترواستاتیکی شستشوی کاتالیت از سطح نگه دارنده نا چیز و کاتالیت های فعال و پایداری تشکیل می شود، استفاده از این دو روش گسترده تر است.

۸-۱-۱-۱- روش های تثبیت کووالانسی کمپلکس های هموزن روی پلیمرها

کمپلکس های فلزی از طریق کئوردیناسیون محوری فلز به نگه دارنده عامل دار شده و یا پیوند کووالانسی لیگاند به نگه دارنده بر روی نگه دارنده های آلی یا معدنی عامل دار شده تثبیت می شوند. تثبیت شدن از طریق محوری دارای مزایایی از جمله روش سنتز آسانتر و بهینه سازی پیکربندی یا آرایش فضایی کمپلکس ها می باشد. کمپلکس های سالن کایرال تثبیت شده روی پلیمرهای عاملی شده را بسته به اینکه پلیمر در طی فرآیند و یا قبل از آن تولید شود، می توان به دو دسته طبقه بندی کرد. [۸۲]

۸-۱-۱-۱-۱- اتصال کووالانسی کمپلکس های سالن کایرال به پلیمرها به روش (SPS)^۲

روش سنتز فاز جامد (SPS) با پلیمر از قبل تهیه شده شروع و تا اتصال کووالانسی کمپلکس بوسیله یک واکنش مستقیم با کمپلکس محلول استخلاف دار شده و یا از طریق تولید مرحله ای اجزاء

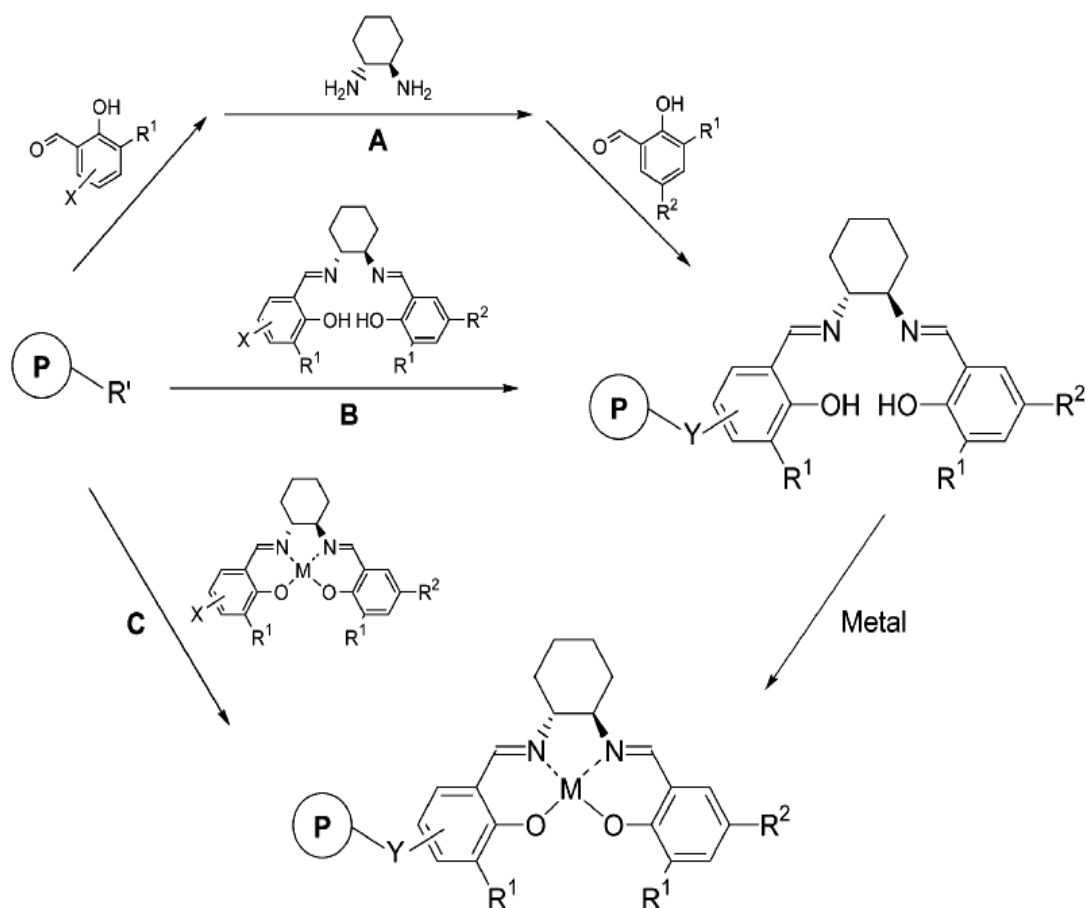
1- Entrapment
2- Solid- phase synthesis

پیش می رود. در این روش بایستی نگه دارنده قبل از اتصال به کمپلکس سالن عاملی شود. طیف وسیعی از پلیمرهای عاملی با گروههای عاملی مختلف شامل کلرومتیلن، هیدروکسیل، آمینو، تیول یا حلقه های پیریدین وجود دارد. سه روش متفاوت برای تثبیت کمپلکس های سالن کایرال به روش SPS روی پلیمرها گزارش شده است. (شکل ۱-۵۱)

(A) سنتز مرحله به مرحله لیگاند متصل به پلیمر عامل دار شده و کئوردینه شدن آن به فلز و تشکیل کمپلکس

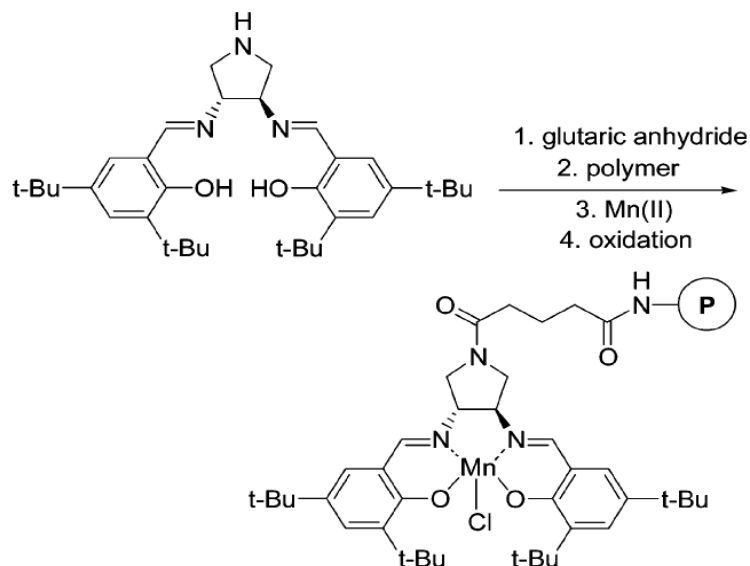
(B) سنتز لیگاند، اتصال آن به پلیمر عامل دار شده و سپس تشکیل کمپلکس

(C) سنتز کمپلکس و تثبیت کووالانسی آن روی پلیمر



(شکل ۱-۵۱): روش های تثبیت کمپلکس های سالن کایرال روی پلیمرها توسط اتصال کووالانسی از طریق لیگاند

نوعی از تثبیت کووالانسی کمپلکس های سالن روی پلیمرها توسط سونگ^۱ گزارش شد. او سالن را از قسمت دی آمین لیگاند به پلیمر متصل کرد. سونگ لیگاند سالن را با گلوئاریک انیدرید که به عنوان یک اتصال دهنده بین کمپلکس سالن و پلیمر عمل می کرد، واکنش داد. لیگاند سالن مشتق سازی شده با گلوئار آمید روی رزین های اکسازولین تثبیت شد و سپس با منگنز تشکیل کمپلکس داد تا یک کاتالیزور هتروژن ایجاد گردد [۸۳] (شکل ۱-۵۲). این پلیمر حاوی منگنز برای اپوکسایش آلکن هایی مانند ۲،۲-دی متیل کرومن، ۵-سیانو-۲،۲-دی متیل کرومن و ۱-فنیل سیکلوهگزن بسیار فعال و پایدار بود (بدون هیچ شتتوویی)، و انانتیوگزینی های مشابه نمونه هموزن داشت.

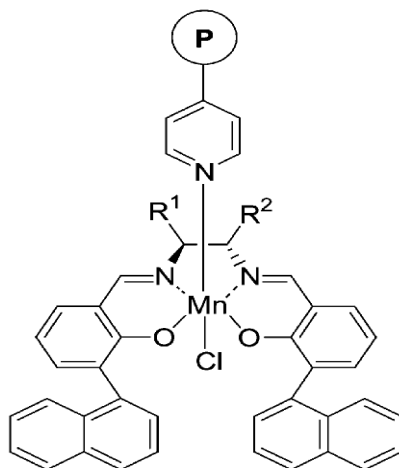


(شکل ۱-۵۲): تثبیت کمپلکس سالن کایرال روی پلیمر از طریق قسمت دی آمین توسط گلوئار آمید

کورشی^۲ از کوپلیمرهای سه جزئی متشکل از کو مونومرهای استایرن، ۴-وینیل پیریدین و دی وینیل بنزن برای تثبیت کمپلکس های منگنز - سالن استفاده کرد. اتصال کمپلکس به پلیمر از طریق یک پیوند کئوردیناسیون محوری بین منگنز و مولکول های پیریدین اسکلت پلیمری صورت گرفت [۸۴] (شکل ۱-۵۳).

1- Song
2- Kureshy

این کاتالیزورها انانتیوگزینی های متوسطی را برای اپوکسایش بی تقارن چند مشتق استایرن نشان دادند. کاتالیزورها برای ۹ مرتبه در واکنش استفاده شدند و هیچگونه کاهش فعالیت و راندمان مشاهده نشد.



(شکل ۱-۵۳): اتصال کمپلکس به پلیمر از طریق یک پیوند کئور دیناسیون محوری

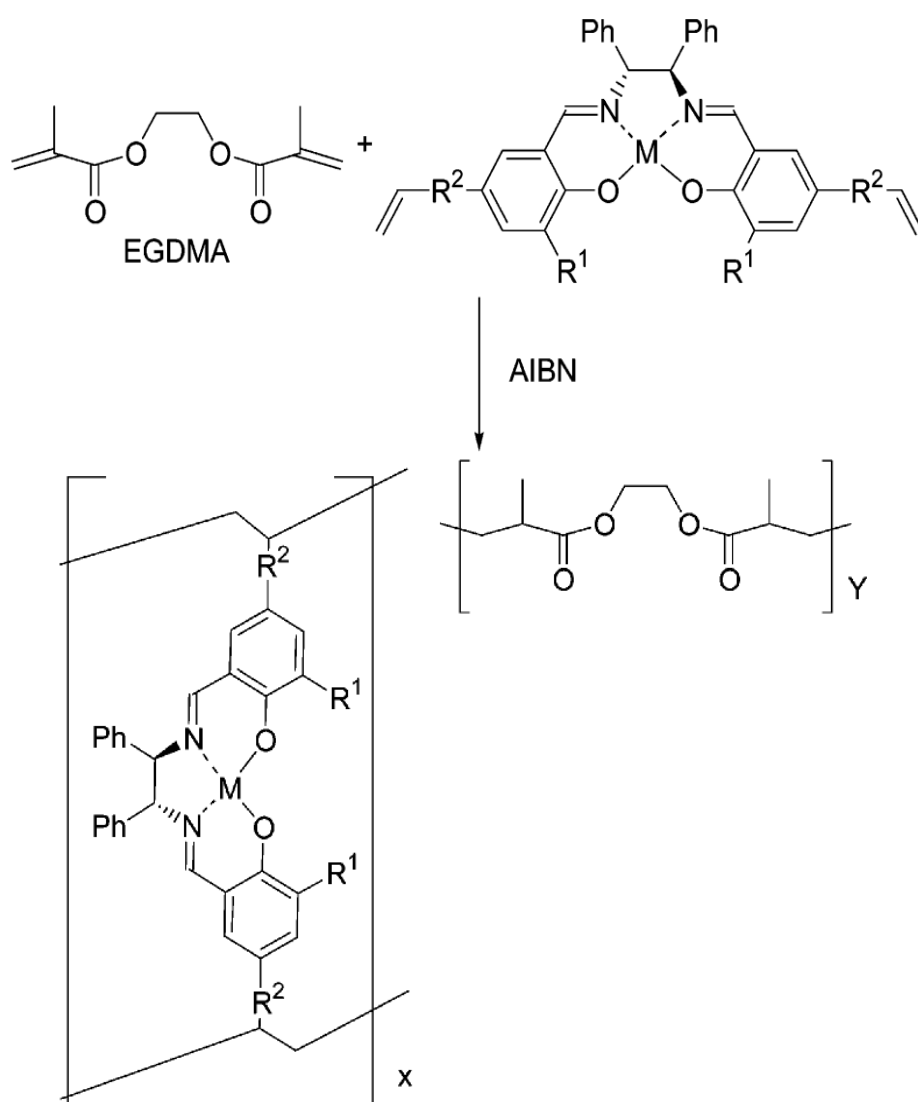
۱-۸-۱-۱-۲- کمپلکس های سالن کایرال متصل به پلیمرهای تشکیل شده در محل توسط

روش کوپلیمریزاسیون^۱ (Co-PT)

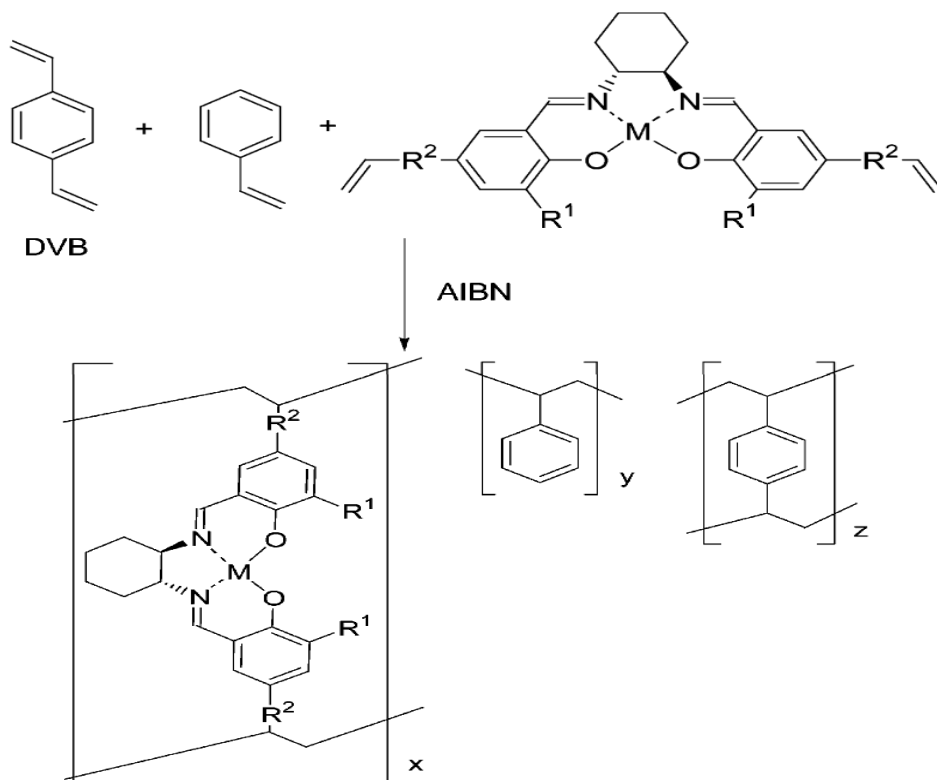
روش دوم تشکیل پلیمر نامحلول دارای کمپلکس های فعال از طریق تکنیک کوپلیمریزاسیون (Co-PT) می باشد. فرق این روش باروش قبل این است که در روش SPS پلیمر از قبل تهیه شده ولی در روش Co-PT پلیمر در حین واکنش تولید می شود. روش Co-PT مبتنی بر سنتز مشتقات کمپلکس سالن با گروههای وینیل انتهایی مستعد کوپلیمریزه شدن با مونومرهای وینیلی دیگر مانند اتیلن گلیکول دی متیل اکریلات^۲ (شکل ۱-۵۴) یا استایرن و دی وینیل بنزن^۳ (شکل ۱-۵۵) در یک مکانیسم زنجیری رادیکالی با آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل)^۴ یا بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر رادیکالی می باشد. [۸۵،۸۶]

1- Copolymerization technique
2- Ethylen glycoldimethylacrylate
3- Divinylbenzene
4- Azobis(isobutyronitrile)

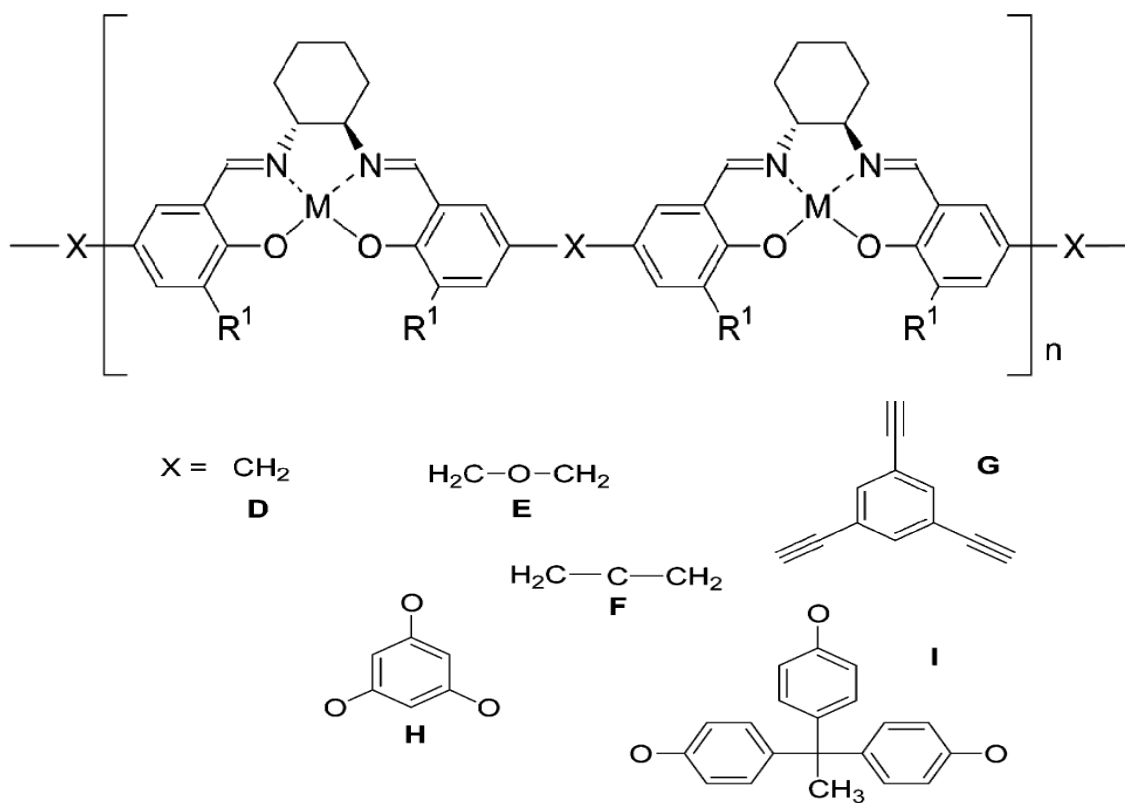
اخيراً نوع دیگری از این روش تحقق یافته است که در آن هیچ مونومری غیر از کمپلکس سالن استفاده نمی شود [۸۷] (شکل ۱-۵۶). سنتز کاتالیزورهای سالن پلیمری متصل از طریق رابطهایی غیر از مونومرهای وینیلی یکی از پیشرفت های اخیر در سنتز کاتالیزورهای هتروژن است. استفاده از رابط های غیروینیلی، آزادی و خلاقیت بیشتری را در مراحل سنتزی فراهم می کند و سبب تنوع ساختاری بالای کاتالیزورها می شود. واحدهای رابط عمدتاً مشتقات فنیل هستند.



(شکل ۱-۵۴): تهیه کاتالیزور سالن کایرال پلیمری با استفاده از روش Co-PT و مونومر EGDMA



(شکل ۱-۵۵): تهیه کاتالیزورهای سالن هتروژن پلیمری با تکنیک Co-PT و مونومرهای استایرن و DVB



(شکل ۱-۵۶): ساختارها و قسمت های اتصال دهنده در کاتالیزورهای پلی-سالن تهیه شده با تکنیک Co-PT

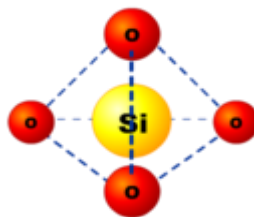
از مزایای روش Co-PT داشتن یک کمپلکس خالص قبل از تشکیل اسکلت پلیمری می باشد. در این روش تمام مراحل سنتزی که برای تهیه و آماده سازی کمپلکس سالن مناسب مورد نیازند، با ترکیبات محلول و در فاز هموزن انجام می شوند. این سبب خالص سازی و شناسایی موثرتر و راحت تر آنها در فاز محلول می گردد.

۲-۸-۲- نگهدارنده های معدنی

استفاده از جامدات معدنی دارای مزایایی نسبت به سایر نگه دارنده ها می باشد. پایداری شیمیایی و گرمایی جامدات معدنی آنها را با محدوده وسیعی از واکنشگرها و شرایط آزمایشگاهی سازگار می کند. همچنین مقاومت مکانیکی جامدات معدنی سبب سائیدگی کمتر این ذرات در اثر حرکت و تکان خوردن در یک راکتور شیمیایی می گردد. یکی از مشکلات عمده در طراحی یک فرآیند صنعتی، احتمال کاهش سایر ذرات هنگام استفاده از دانه های پلیمری به عنوان نگه دارنده است، ولی وقتی که از جامدات معدنی استفاده می کنیم این مشکلات کمتر بوجود می آید. از مهمترین نگه دارنده های معدنی می توان به سیلیکا و زئولیت اشاره کرد. [۸۸]

۱-۲-۸-۱- سیلیکا

ترکیب شیمیایی سیلیکون دی اکسید که به عنوان سیلیکا شناخته می شود، اکسیدی از سیلیکون با فرمول شیمیایی SiO_2 است. در اکثر سیلیکات ها اتم سیلیسیم دارای کئوردیناسیون ۴ وجهی است (شکل ۱-۵۷).

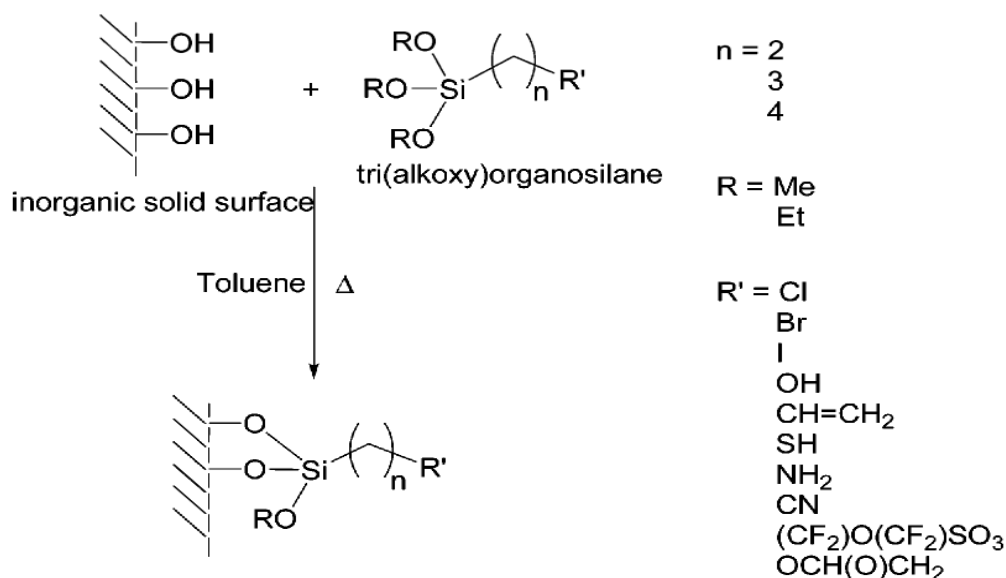


(شکل ۱-۵۷)

نگه دارنده های سیلیکا در مقایسه با پلیمرها پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالایی دارند. به علاوه سیلیکا می تواند مساحت سطح بالا در حدود $600 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه خلل و فرج در محدوده مواد میکرو متخلخل^۱ تا مزو متخلخل^۲ داشته باشد ($5-500 \text{ A}^\circ$).

اتصال کووالانسی کاتالیزور به سطوح سیلیکای معدنی که یکی از بهترین روش های تثبیت است برای اولین بار در اواخر ۱۹۷۰ مورد مطالعه قرار گرفت [۸۹]. سطح سیلیکا دارای دو دسته از گروه های عاملی شامل سیلوکسان (Si-O-Si) و سیلانول (Si-OH) است. بنابراین اصلاح سیلیکاژل می تواند از طریق واکنش یک مولکول مشخص بر روی سیلوکسان یا سیلانول صورت گیرد. یک روش برای عامل دار کردن سطح، واکنش گروه های هیدروکسیل سطح با واکنشگرهای اورگانوسیلان مانند تری آلوکوسی سیلان ها می باشد. این اورگانوسیلان ها معمولاً دارای سه گروه ترک کننده متصل به اتم سیلیسیم (گروه های تری آلوکوسی) و یک زنجیره آلکیل خطی یا حلقه آروماتیک دارای یک گروه عاملی انتهایی می باشند. در واقع سیلیکای سیلیل دار شده یک ماده هیبریدی است که در آن یک گروه عاملی آلی به صورت کووالانسی به سطح این جامد معدنی متصل شده است که از این گروه های آلی برای پیوندزنی^۳ لیگاند یا فلز به سطح سیلیکا از طریق یک تراکم ساده استفاده می شود. [۸۲] (شکل ۱-۵۸)

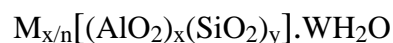
1- Microporous
2- Mesoporous
3- Grafting



(شکل ۱-۵۸): عامل دار کردن سطح جامدات معدنی

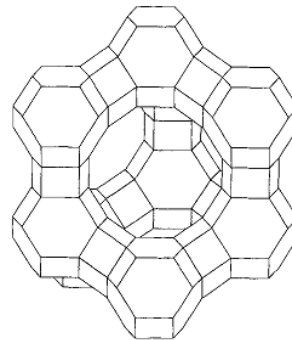
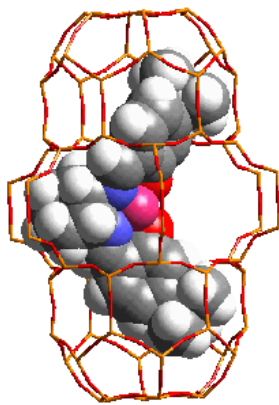
۱-۸-۲-۲- زئولیت^۱

مواد معدنی جامد میکرو متخلخل به دو دسته آلومینو سیلیکات و آلومینو فسفات تقسیم می شوند. زئولیت ها از مواد معدنی آلومینو سیلیکاتی میکرو متخلخل می باشند که دارای شبکه های سه بعدی از چهار وجهی های $[\text{SiO}_4]^{-4}$ هستند و هر چهار اتم اکسیژن موجود در رئوس هر چهار وجهی بوسیله چهار وجهی های مجاور مشترک می باشند. اگر هر چهار وجهی موجود در شبکه حاوی یک اتم سیلسیم به عنوان کاتیون مرکزی باشد، ساختار از نظر الکتریکی خنثی خواهد بود. اما در ساختار زئولیت ها، بعضی از اتم های سیلسیم چهار ظرفیتی با اتم آلومینیوم سه ظرفیتی جایگزین شده و باعث ایجاد کمبود بار مثبت در شبکه ساختاری می گردند. این کمبود بار با حضور کاتیون های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی مثل $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ و غیره جبران می شود. این یون های مثبت نسبتاً به طور آزادانه نگه داشته شده و می تواند به آسانی در تماس با محلول باشند. فرمول سلول واحد زئولیت ها را می توان به صورت زیر بیان کرد:



1- Zeolite

در این فرمول M می تواند هر کاتیون قلیایی و قلیایی خاکی با ظرفیت n باشد. W تعداد مولکول های آب است و X, Y اعداد کوچکی هستند که مجموع آنها نمایانگر تعداد ۴ وجهی ها در سلول واحد است. قرارگرفتن فیزیکی کمپلکس های فلزی درون فضاهای متخلخل دارای مزایایی نسبت به اتصال یونی یا کووالانسی به یک نگهدارنده می باشد. کمپلکس فلزی می تواند به آسانی در محدوده حفره داخلی ژئولیت حرکت کند، ولی به دلیل کوچک بودن منافذ نمی تواند از آن خارج شود. ژئولیت ها به دلیل داشتن حفره و کانال در ساختار کریستالی به عنوان نگهدارنده های کاتالیزوری استفاده می شوند. [۹۱،۹۰] (شکل ۱-۵۹)



(شکل ۱-۵۹): به دام افتادن کاتالیزور در محفظه ژئولیت

از مزایای ژئولیت ها عبارتند از:

- ۱- سطح داخلی زیاد و ظرفیت جذب بالا
 - ۲- اندازه متغیر ابعاد حفره ها و کانال ها در دامنه وسیع (13\AA - 4\AA)
 - ۳- گزینش پذیر بودن نسبت به شکل و اندازه به دلیل خصلت مولکولارسیو^۱ و ساختار متخلخل آن
 - ۴- پایداری حرارتی بالا
- ولی ژئولیت ها دارای محدودیت هایی از قبیل مسدود شدن منافذ و کانال های عبوری، قرار گرفتن کاتالیزور روی سطح ژئولیت و استخراج مواد باقیمانده درون کانال ها و حفره ها می باشند.

1- Molecule sieve

۱-۸-۲-۳- روش های تثبیت کمپلکس های هموزن روی جامدات معدنی

کمپلکس های فلز - سالن تثبیت شده رو/ درون نگه دارنده های معدنی، بسته به بر هم کنش بین کمپلکس و نگه دارنده به سه دسته عمده تقسیم بندی می شوند:

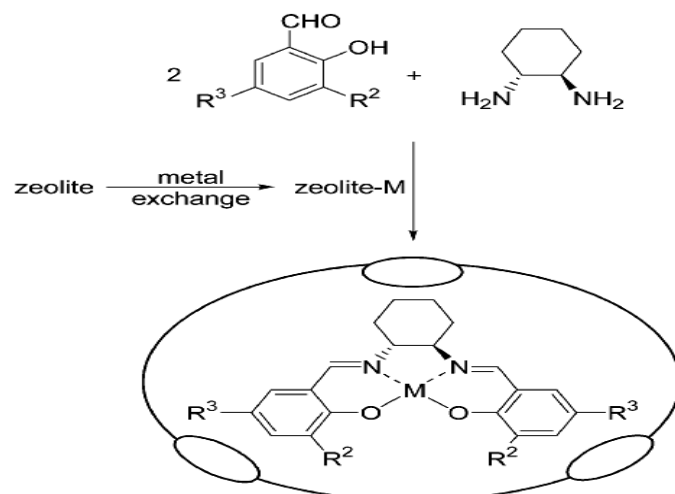
۱-۸-۲-۳-۱- کیسولی کردن^۱

کیسولی کردن درون قفس های زئولیت ها با حفرات بزرگ ۳ بعدی با استفاده از روشی که معمولاً سنتز^۲ (SIB) نامیده می شود صورت می گیرد. در این روش کمپلکس های سالن به روش مکانیکی تثبیت می شوند. روش (SIB) به روشی برای تثبیت کمپلکس های هموزن اشاره دارد که در آن بر هم کنش میزبان - مهمان شیمیایی نیست (نه کووالانسی و نه یونی) بلکه فیزیکی است. [۹۲] ساختارهای محکم زئولیت ها دارای قفس ها و حفراتی است که از طریق پنجره های کوچکتر به هم متصلند [۹۳]. کمپلکس می تواند درون حفره زئولیت قرار گیرد، اما بزرگتر از آن است که بتواند از طریق پنجره های کوچکتر به خارج از حفره راه پیدا کند.

محصور کردن کمپلکس های سالن درون حفره یک زئولیت با تبادل جزئی فلز با کاتیون های متعادل کننده بار (Na^+ , K^+ , ...) که درون ریز روزنه ها قرار دارند آغاز می شود. بعد از این مرحله برای سنتز کمپلکس از لیگاند و فلز، سالیسیل آلدهید و دی آمین کایرال به جامد معدنی اضافه می شوند. (شکل ۱-۶۰)

یکی از مزایای کمپلکس فلز - سالن محصور شده در زئولیت این است که میزبان زئولیتی سبب گزینش پذیری برای سیستم کاتالیزوری می شود. یعنی زئولیت تنها به سببتریت های دارای سایز مشخص اجازه نفوذ درون کریستالی و رسیدن به کاتالیست و واکنش با آنرا می دهد..

1- Encapsulation
2- Ship in bottle

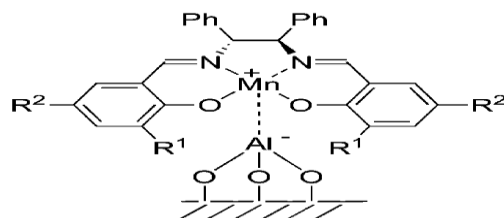


(شکل ۱-۶۰): تهیه کمپلکس سالن کایرال محصور شده درون زئولیت به روش SIB

۱-۸-۲-۳-۲- تثبیت توسط برهم کنش الکترواستاتیکی

این روش شامل تثبیت کمپلکس روی سطح خارجی جامدات معدنی غیر متخلخل یا درون جامدات متخلخل با ابعاد خارجی بزرگتر از زئولیت است. در این روش، تثبیت کمپلکس سالن کایرال روی نگه دارنده از طریق برهم کنش الکترواستاتیکی بین سطح جامد معدنی و یک کمپلکس هموزن با بار الکتریکی صورت می گیرد. بار الکتریکی می تواند روی فلز یا لیگاند قرار بگیرد.

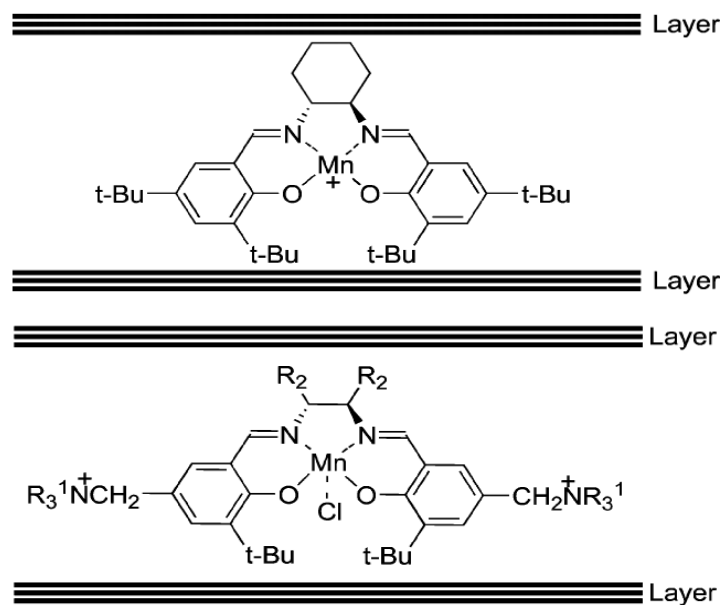
کیم^۱ از Al-MCM-41 به عنوان نگه دارنده برای کمپلکس منگنز-سالن کایرال استفاده کرد. [۹۴] (شکل ۱-۶۱). او پیشنهاد کرد که بار منفی $(AlO_4)^{-5}$ تراهدرال با کمپلکس منگنز (سالن) مثبت برهم کنش الکترواستاتیکی دارد. این کاتالیزور هتروژن فعالیت مناسبی را برای اپوکسایش بی تقارن استایرن و α - متیل استایرن نشان داد.



(شکل ۱-۶۱): تثبیت توسط جاذبه الکترواستاتیکی بین منگنز مثبت و آلومینیوم شبکه

خاک های رس آلومینو سیلیکات های لایه ای هستند که صفحات آنها متشکل از ۲ لایه ۲ بعدی از SiO_4 تتراهدرال می باشند که یک لایه میانی از AlO_6 اکتاهدرال را در بین خود دارند [۹۵،۹۶]. لایه های آلومینوسیلیکاتی بسته به ساختار شیمیایی و محتوای آلومینیوم خاک رس دارای بار منفی می باشند. کاتیون های خنثی کننده مورد نیاز (معمولاً سدیم و پتانسیم) در فضاهای درونی قرار گرفته اند و با یون های آلی یا معدنی دیگر مبادله می شوند.

به دلیل ساختار لایه ای و توانایی تبادل کاتیون، خاک های رس می توانند برای تثبیت کمپلکس های سالن با بار مثبت که توسط تبادل یون در بین لایه ها قرار می گیرند، استفاده شوند. معمولاً تثبیت درون فضای بین لایه ای این جامدات از طریق بر هم کنش های کولمبی بین لایه های منفی و کمپلکس های سالن مثبت حاصل می شود. بنابراین این تثبیت از طریق یک فرایند تبادل یون ساده با کمپلکس های کاتیونی صورت می گیرد که بار مثبت روی فلز یا روی لیگاند عامل دار شده، قرار دارد. [۹۵] (شکل ۱-۶۲)



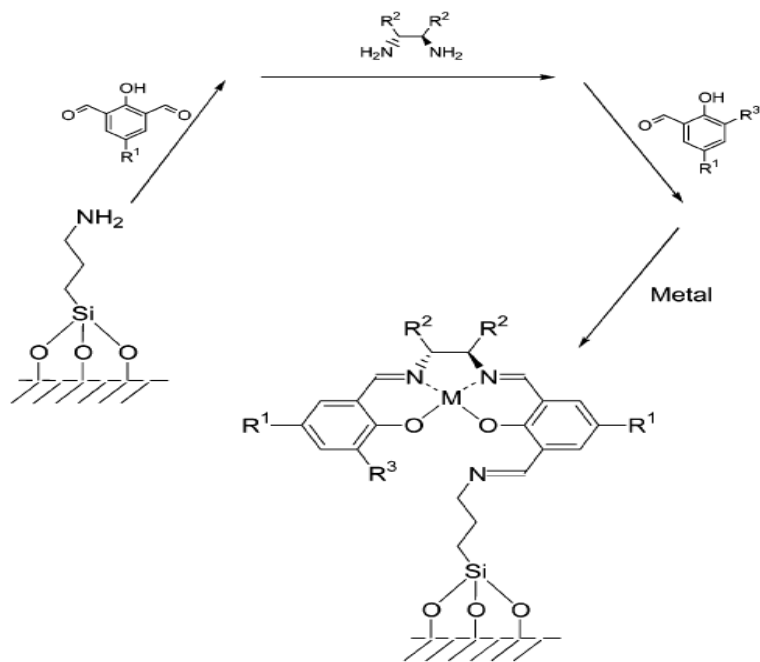
(شکل ۱-۶۲): تثبیت کمپلکس های سالن کایرال در خاک رس با فرایند تبادل کاتیونی

۱-۸-۲-۳-۳- تثبیت توسط پیوند کووالانسی لیگاند سالن به نگه دارنده

این روش توسط واکنش گروه های عاملی که یکی در جامد و دیگری در سالن قرار گرفته اند انجام می شود. انواع گوناگونی از گروه های عاملی وجود دارند که می توانند به سطح جامدات معدنی متصل شوند. این گروه های عاملی انتهایی با کمپلکس های سالن کایرال عاملی شده از طریق لیگاند واکنش می دهند، بطوریکه یک پیوند کووالانسی جدید که جامد و کمپلکس را به هم متصل می کند، شکل می گیرد. همان طور که در شکل (۱-۶۳ و ۱-۶۴) دیده می شود، روش های مختلفی برای تثبیت کووالانسی کمپلکس های سالن روی سطح جامدات معدنی وجود دارد، که مانند تثبیت کووالانسی روی پلیمرها می باشد.

- ۱) تشکیل مرحله به مرحله کمپلکس توسط اتصال کووالانسی یکی از اجزاء به سطح جامد معدنی و سنتز فاز جامد متوالی شامل تراکم اجزاء دیگر کمپلکس سالن (شکل ۱-۶۳، ۱a-۶۴)
- ۲) تثبیت لیگاند روی سطح جامد معدنی و سپس کمپلکس شدن آن (شکل ۱b-۶۴)
- ۳) تثبیت تک مرحله ای کمپلکس روی سطح جامد معدنی توسط پیوند کووالانسی از طریق لیگاند (شکل ۱c-۶۴)

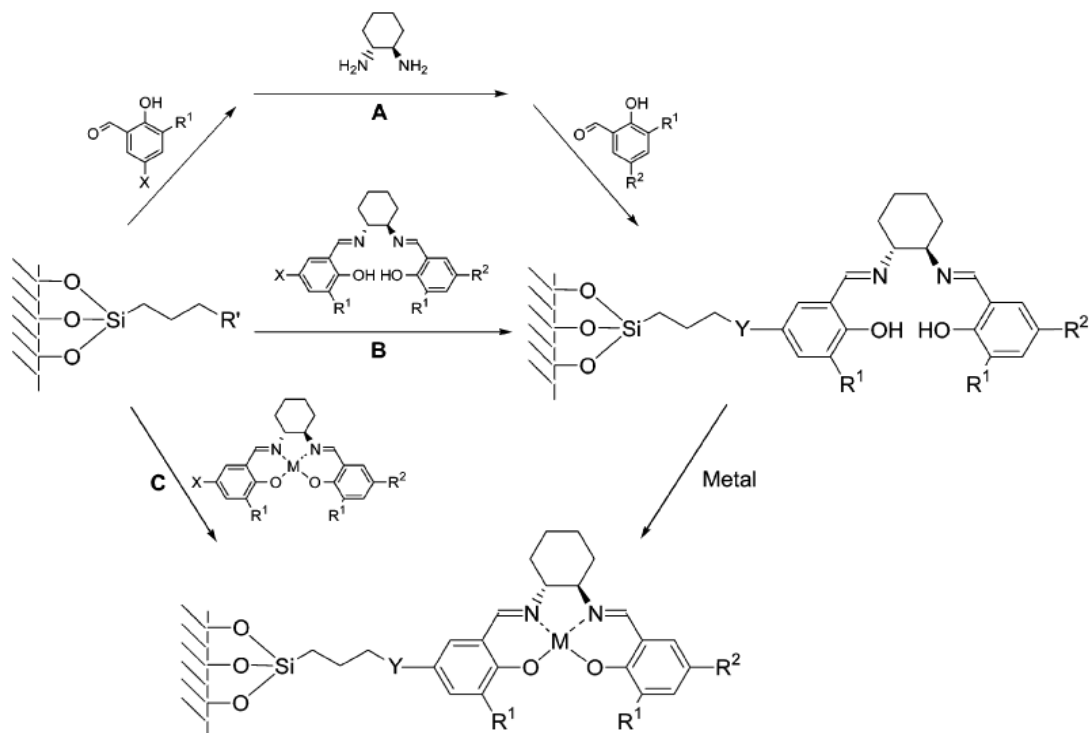
روش اتصال مرحله به مرحله شامل سنتز فاز جامد لیگاند سالن و سپس سنتز کمپلکس توسط واکنش های پی در پی با سالیسیل آلدهید و دی آمین برای سنتز لیگاند و نهایتاً تشکیل کمپلکس روی یک نگه دارنده معدنی عاملی شده مناسب می باشد. یک مثال از این روش توسط کیم گزارش شد که در شکل (۱-۶۳) نشان داده شده است. در اینجا کمپلکس از طریق کربن موقعیت اورتوی فنل به صورت کووالانسی به سطح جامد متصل شده است [۹۴]. در این کاتالیزور MCM سیلیسی اصلاح شده با گروههای آمینوپروپیل به عنوان نگه دارنده استفاده شد.



(شکل ۱-۶۳): تثبیت کمپلکس سالن روی سطح MCM توسط پیوند کووالانسی با روش مرحله به مرحله

تثبیت کووالانسی کمپلکس های سالن کایرال از طریق موقعیت پارای بخش فنلی لیگاند هم در شکل

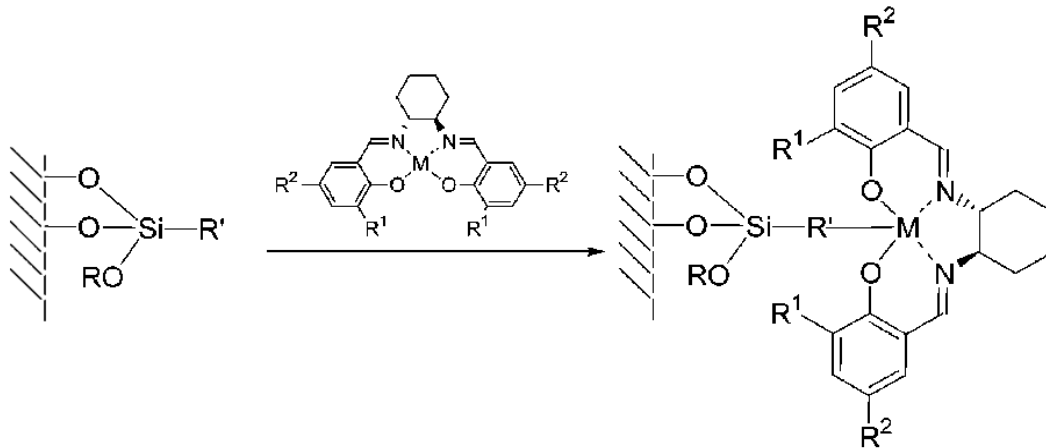
(۱-۶۴) نشان داده شده است. [۹۷-۹۹]



(شکل ۱-۶۴): سه روش تثبیت کمپلکس سالن روی سطح MCM توسط پیوند کووالانسی

روش دیگر بر تثبیت کمپلکس روی سطح جامد معدنی کئوردیناسیون فلز به یک نگه دارنده عامل دار

شده می باشد. این روش نیازی به عامل دار کردن لیگاند ندارد. (شکل ۱-۶۵)



(شکل ۱-۶۵): تثبیت کمپلکس های سالن روی نگه دارنده های معدنی از طریق کوردیناسیون به فلز

۱-۹- کاربردهای اپوکسیدها

عمده ترین مواد شیمیایی تولید شده توسط اپوکسایش، اتیلن اکسید و پروپیلن اکسید می باشند [۱۰۰]. اتیلن اکسید (EO) یک ماده شیمیایی مهم است که به طور عمده برای تولید اتیلن گلیکول و عوامل فعال مثل آلکیل فنل اتوکسیلات های غیر یونی و الکل اتوکسیلات های دترجنت به کار می رود. اتیلن اکسید به طور گسترده در مواردی مانند شستن، خشک کردن، الکترونیک، دارو سازی، حشره کش ها، پارچه ها، ساخت کاغذ، اتومبیل ها و بازیابی و تصفیه روغن کاربرد دارد.

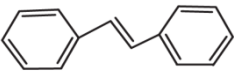

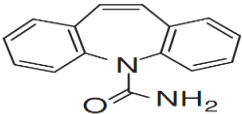
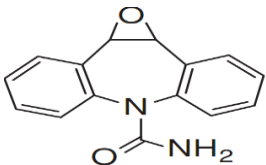
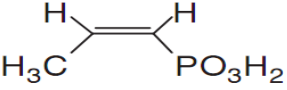
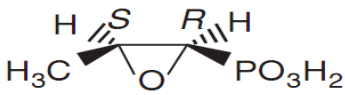
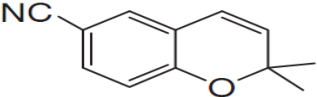
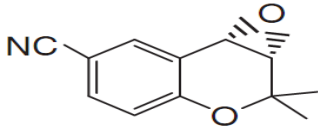
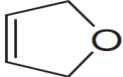
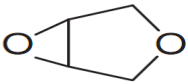
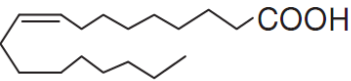
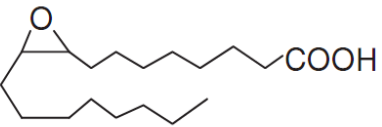


پروپیلن اکسید (PO) در تولید پلی اورتان پلی ال ها (٪ ۶۵ - ۶۰)، پروپیلن گلیکول ها (۲۰- ٪ ۲۵)، گلیکول اترها (٪ ۵-۳)، دی و تری پروپیلن گلیکول ها (٪ ۵-۳) و دیگر ترکیبات شیمیایی گوناگون که شامل پلی آلکیلن گلیکول ها، آلیل الکل و ایزوپروپیل آمین ها می باشد، کاربرد دارد [۱۰۱-۱۰۲]. پلی اورتان پلی ال ها در تولید کف های پلی اورتان استفاده می شود.

پروپیلن گلیکول ها برای ساخت رزین های پلی استر غیر اشباع برای منسوجات و صنایع ساختمانی به کار می رود. همچنین پروپیلن گلیکول ها در داروسازی، وسایل آرایشی، حلال ها، صنایع غذایی، نرم کننده ها، سیال های هیدرولیک و ضد یخ ها کاربرد دارند. پروپیلن اکسید در استرلیزه کردن مواد غذایی به عنوان یک ضد آفت بکار می رود.

اپوکسیدها، کاربردهای دارویی فراوانی دارند [۱۰۳]. به عنوان مثال ترانس- استیلبن اکسید خواص شبه استروژن دارد و آنزیم های متابولیز کننده دارو را در کبد موش تحریک می کند. حد واسط ۳, ۴- اپوکسی تتراهیدروفوران به عنوان یک جزء کلیدی برای تولید داروهای ضد ایدز به کار می رود. [۱۰۴] (جدول ۱-۱)

به طور خلاصه، اپوکسیدها هم به عنوان محصولات نهایی، و هم به عنوان حد واسط کاربردهای فراوانی در پزشکی، داروسازی، مواد غذایی، ساخت لوازم آرایشی و بهداشتی و کشاورزی دارند.

(جدول ۱،۱): کاربردهای دارویی اپوکسیدها

اولفین	اپوکسید	محصول (کاربرد)
 <i>trans</i> -Stilbene		هورمون مصنوعی، محرك آنزيم
 Carbamazepine		ضد تشنج
 <i>cis</i> -1-Propenyl-phosphonic acid		آنتی بیوتیک) Fosfomycin
 6-Cyano-2,2-dimethylbenzopyran		عامل ضد فشارخون
 2,5-dihydrofuran		عامل ضد ايدز
 <i>cis</i> -9-Octadecenoic acid (oleic acid)		ترکیبات ضدقارچ، ترکیبات ضد کف
 α -Pinene		عطرها، داروها، مشتقات غذایی

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن ها توسط سیستم کاتالیزوری شیف باز منگنز

هموزن وهتروژن

همانطور که در فصل اول به آن اشاره شد، بازهای شیف فلزات واسطه ترکیبات مدل خوبی برای آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ می باشند. بر این اساس ابتدا کمپلکس های هموزن بازشیف منگنز و متصل به پلی استایرن از طریق پیوند کووالانسی سنتز شده و به وسیله روش های طیف بینی شناسایی شدند. سپس این کمپلکس ها به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن ها به کار گرفته شدند. همچنین در این راستا اثر حلال، اکسنده و مقادیر آنها در واکنش اپوکسایش مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

۲-۱- مواد و معرف های مورد استفاده

آلکن ها از شرکت های مرک^۱ و فلوکا^۲ و پلی استایرن کلرومتیله از شرکت مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. معرفها و مواد دیگر با خلوص بالا از شرکتهای فلوکا، مرک و آلدریچ^۳ تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

مواد مورد استفاده دیگر عبارتند از: سیکلواکتن (C₈H₁₄) ، سیکلوهگزن (C₆H₁₀) ، ترانس استیلبن

(C₁₄H₁₂) ، ۱- اکتن (C₈H₁₆) ، آلفا- متیل استایرن (C₉H₁₀) ، سدیم پریدات (NaIO₄) ، آب اکسیژنه

(H₂O₂) ، ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید (C₄H₁₀O₂) ، استونیتریل (CH₃CN) ، دی کلرومتان (

CH₂Cl₂) کلروفرم (CHCl₃) ، استون (C₃H₆O) ، متانول (CH₃O) ، اتانول (C₂H₆O) ، دهیدرواستیک

اسید^۴ (C₈H₈O₄) ، دی اتیلن تری آمین (C₄H₁₃N₃) ، منگنز (II) استات [Mn(CH₃COO)₂.4H₂O] ،

1- Merck

2- Fluka

3- Aldrich

4- 3- Acetyl- 3,4- dihydro- 6- Methyl- 2H- Pyran- 2,4- dione

پتاسیم کربنات (K_2CO_3) ، پتاسیم هیدروکسید (KOH) ، پلی استایرن کلرومتیله (۲٪ اتصال
 عرضی دی وینیل بنزن و ۴٪ کلر)

۲-۲- دستگاههای مورد استفاده

۱- دستگاه کروماتوگراف گازی^۱

محصولات به وسیله مقایسه زمان بازداری آنها با نمونه های خالص شناسایی و مقدارشان تعیین
 گردید. آزمایشات GC بادستگاه کروماتوگراف گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله ای^۲ و
 ستون SE-30 انجام شدند.

(جدول ۲-۱): مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی

N ₂	گاز حامل
2bar	فشار N ₂
150 ml/min	سرعت O ₂
30 ml/min	سرعت H ₂
FID	نوع دتکتور
SE-30	نوع ستون
60-180 °C	دما برحسب نوع آلکن

1- Gas chromatography(GC)
 2-FID

۲- طیف سنج مادون قرمز و فرابنفش - مرئی

کلیه طیف های IR توسط دستگاه مادون قرمز شرکت شیمادزو^۱ مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شدند. برای ثبت طیف های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه شیمادزو مدل UV-160 و سل کوارتز استفاده شد.

۳- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲

دستگاه SEM مورد استفاده ساخت شرکت فیلیپس^۳ مدل XL۳۰ است.

۴- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته (NMR)

طیف های ¹HNMR توسط دستگاه ۳۰۰ مگا هرتز مدل آوانس^۴ از شرکت بروکر ثبت شدند. کلروفرم دوتره (CDCl₃) به عنوان حلال و تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد.

1- Shimadzo
2- Scanning electron micrograph (SEM)
3- Philips XL30
4- Bruker- ultrashield- Avance III

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

۳-۲-۱- تهیه لیگاند N',N-۳- آزاپنتان-۵۱- دی ایل بیس [۳- (۱- ایمینواتیل)-۶- متیل-

۲H-پیران-۴،۲- (۳H)- دی ان.]، (H₃apa)، (dha)₂dien

لیگاند طبق روش گفته شده در مرجع [۱۰۵] تهیه شد. در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۲/۵۲

گرم (۱۵ میلی مول) د هیدرو استیک اسید در ۵۰ میلی لیتر متانول حل شد. محلول کمی گرم شد، سپس

۰/۷۷ گرم (۷/۵ میلی مول) دی اتیلن تری آمین قطره قطره به محلول اضافه شد. محلول زرد رنگ حاصل

به مدت یکساعت و نیم در دمای ۸۰°C رفلاکس شد و سپس حلال آن زیر هود در جریان هوا تبخیر

گردید. رسوب سفید مایل به زرد تشکیل شده درون کاغذ صافی ریخته شد و با ۱ تا ۲ میلی لیتر دی اتیل

اتر و متانول شسته و در هوا خشک گردید. رسوب سفید باقیمانده در حلال های کلروفرم و دی کلرومتان

محلول، در متانول به طور جزئی محلول و در دی متیل فرمالدهید، دی اکسان و تترا کلرید کربن نامحلول

است. نقطه ذوب لیگاند مورد نظر ۱۴۰°C است. طیف IR ترکیب در شکل ۲-۱، طیف UV-VIS در شکل

۲-۲ و طیف NMR آن در شکل ۳-۲ آورده شده است. داده های طیفی با مرجع [۱۰۵] مطابقت دارد.

IR(KBr): ۳۵۰۰-۳۳۰۰, ۳۰۰۰ - ۲۸۰۰, ۱۶۹۵, ۱۶۶۰, ۱۶۰۰, ۱۵۷۰ cm⁻¹

UV(CHCl₃), λ_{max}, nm(ε, Lmol⁻¹ cm⁻¹): ۲۶۰ (۳۸۰۰), ۳۲۰ (۳۴۰۰)

¹HNMR(CDCl₃): δ(ppm) ۱۴(۱H,OH), ۵/۶(۱H,CH), ۳/۶(۲H,CH₂), ۳(۲H,CH₂),

۲/۶(۳H,CH₃), ۲(۳H,CH₃), ۱/۳(۱H,NH)

۳-۳-۲- سنتز کاتالیزور هموزن [Mn(dha)₂dien]OAC

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۲/۳۵ گرم (۵/۸۳ میلی مول) از لیگاند سنتز شده به روش

۳-۲-۱ در ۵۰ میلی لیتر متانول حل شد. محلول کمی گرم شده، سپس ۱/۴۵ گرم (۵/۹۵ میلی مول)

منگنز (II) استات، $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ، به همراه مقدار کمی پتاسیم هیدروکسید به آن اضافه شد. محلول خرمایی رنگ حاصل به مدت سه ساعت در دمای $80^\circ C$ رفلاکس شد. سپس حلال زیر هود تبخیر گشته و رسوبی با رنگ نارنجی مایل به قهوه ای حاصل شد. رسوب با متانول و دی اتیل اتر شستشو داده شد و در جریان هوا خشک گردید. نقطه ذوب کمپلکس $255^\circ C$ می باشد. طیف IR کمپلکس حاصل در شکل ۲-۴ و طیف UV-VIS آن در شکل ۲-۵ آمده است.

IR(KBr): $3400, 3000-2800, 1690, 1655, 1600, 1570, 580, 520, 470-400 \text{ cm}^{-1}$

UV($CHCl_3$), λ_{max} , nm(ϵ , $Lmol^{-1} \text{ cm}^{-1}$): $380 (340), 420 (100)$

۲-۳-۳- واکنش لیگاند $(dha)_2 dien$ با پلی استایرن

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۳ گرم از پلی استایرن کلرومتیله به ۳۰ میلی لیتر متانول اضافه شد. سپس مقدار $1/63$ گرم ($4/04$ میلی مول) از لیگاند $(dha)_2 dien$ درون بالن ریخته شد و مقدار $0/213$ گرم ($1/54$ میلی مول) کربنات پتاسیم به آن اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای $80^\circ C$ رفلاکس گردید. سپس مخلوط واکنش با کاغذ صافی صاف شده و پس از چندین بار شستشو با متانول، تحت جریان هوا خشک گردید.

۲-۳-۴- سنتز کاتالیزور هتروژن $PS - [Mn(dha)_2 dien]OAc$

مقدار ۲ گرم از لیگاند $(dha)_2 dien$ تثبیت شده روی پلی استایرن تهیه شده به روش ۲-۳-۳ در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد و مقدار ۳۰ میلی لیتر متانول به آن اضافه گردید. پس از کمی گرم کردن، ۱ گرم ($4/08$ میلی مول) منگنز (II) استات، $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ، به همراه مقداری KOH به آن اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۱۰ ساعت رفلاکس گردید. به محض افزودن استات منگنز رنگ

مخلوط واکنش از قهوه ای روشن به قهوه ای تیره تبدیل شد که این نشانه تشکیل کمپلکس از سوی لیگاند تثبیت شده بر پلی استایرن است. مخلوط صاف شد و رزین حاصله چندین بار با متانول شستشو داده شد تا محلول زیر صافی شفاف گردد. سپس رسوب حاصل در هوا خشک گردید. طیف IR پلی استایرن کلرومتیله در شکل ۲-۶، طیف IR کمپلکس در شکل ۲-۷، تصویر SEM در شکل ۲-۸، منحنی^۱ DTA و TG^۲ در شکل ۲-۹ آمده است.

۲-۴- سیستم کاتالیزوری هموزن بازشیف [Mn(dha)₂dien]OAC در اپوکسایش

آلکن ها

۲-۴-۱- بررسی اثر و انتخاب حلال مناسب در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم

پریادات در حضور کاتالیزور هموزن [Mn(dha)₂dien]OAC

برای بررسی اثر حلال شش واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۱۱۰ میلی گرم (۱ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵۰ میلی گرم (۰/۲۹۸ میلی مول) کاتالیزور هموزن، ۳ میلی لیتر حلال (استونیتریل، استون، متانول، اتانول، کلروفرم، دی کلرومتان) با هم مخلوط شد. سپس ۲۵۰ میلی گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریادات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب به هر کدام از واکنش ها اضافه گردید. مخلوط های فوق توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۲ ساعت هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شده و نتایج آنها در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۳ آورده شده است.

1- Thermogravimetric analysis
2- Differential Thermal analysis

۲-۴-۲- بررسی اثر و انتخاب اکسنده مناسب در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور

کاتالیزور هموژن $[Mn(dha)_2dien]OAC$

برای بررسی اثر اکسنده، ۳ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. در هر بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۱۱۰ میلی گرم (۱ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵۰ میلی گرم (۰/۲۹۸ میلی مول) کاتالیزور هموژن و ۳ میلی لیتر استونیتریل با هم مخلوط شد. سپس ۲۵۰ میلی گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب، ۱/۲ میلی مول هیدروژن پر اکسید (۱۳۵ میلی گرم) و ۱/۲ میلی مول ترشری- بوتیل هیدروپراکسید (۱۰۹ میلی گرم) به سه بالن اضافه گردید و به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق و فشار اتمسفر توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۴ آورده شده است.

۲-۴-۳- بررسی مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور

کاتالیزور هموژن $[Mn(dha)_2dien]OAC$

در این قسمت ۵ آزمایش طراحی شد. آزمایش اول در غیاب کاتالیزور انجام شد و در آزمایش های بعدی ۱ میلی مول سیکلواکتن، ۳ میلی لیتر استونیتریل و مقادیر متفاوتی از کاتالیزور با هم مخلوط شد. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب به هر کدام از واکنش ها اضافه گردید. مخلوط های فوق توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۲ ساعت هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۵ آورده شده است.

۲-۴-۴- بررسی مقدار اکسنده

در ۶ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مقادیر ۱ میلی مول سیلکواکتن، ۰/۲۹۸ میلی مول کاتالیزور هموزن و ۳ میلی لیتر استونیتریل با هم مخلوط شد. سپس مقادیر متفاوتی از سدیم پریدات حل شده در آب به هر کدام اضافه شد. مخلوط ها توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۲ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۶ آورده شده است.

۲-۴-۵- بررسی اثر زمان

به ۴ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مقادیر ۱ میلی مول سیلکواکتن، ۰/۲۹۸ میلی مول کاتالیزور هموزن و ۳ میلی لیتر استونیتریل اضافه گردید. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب به هر کدام اضافه شد و مخلوط ها توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت های متفاوت هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۷ آورده شده است.

۲-۴-۶- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور هموزن

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری ۱ میلی مول از آلکن، ۰/۲۹۸ میلی مول کاتالیزور هموزن و ۳ میلی لیتر استونیتریل اضافه شد. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب به مخلوط واکنش اضافه گردید و توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۲ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۶ آورده شده است.

۲-۴-۷- اپوکسایش ترانس استیلبن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیزور هموژن

روش کار بدین ترتیب است که ۱۸۰ میلی گرم (۱ میلی مول) از ترانس- استیلبن، ۴ میلی لیتر استونیتریل و ۱۵۰ میلی گرم (۰/۲۹۸ میلی مول) از کاتالیزور هموژن $[Mn(dha)_2dien]OAC$ با هم مخلوط شدند. سپس ۲۵۰ میلی گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریدات حل شده در ۲ میلی لیتر آب به مخلوط فوق اضافه گردید و توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۲/۵ ساعت هم زده شد. سپس مخلوط فوق صاف، مواد اولیه باقیمانده و محصول (محلول زیر صافی) توسط ۱۵ میلی لیتر دی کلرومتان (سه بار و هر بار ۵ میلی لیتر) استخراج گردید. بعد محلول زیر هود گذاشته شد تا حلال تبخیر گردد و از مخلوط واکنش طیف HNMR گرفته شد. از روی طیف HNMR حاصل بازده واکنش ها محاسبه گردید.

1H NMR($CDCl_3$), δ (ppm)

ترانس استیلبن	۶/۹۹ (S , ۲H)
ترانس استیلبن و محصول	۳/۷۴ (S , ۲H), ۶/۹۹ (S , ۲H)

۲-۵- اپوکسایش آلکن ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیزور هتروژن تثبیت

شده بر روی پلی استایرن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

۲-۵-۱- انتخاب حلال مناسب

برای بررسی اثر و انتخاب حلال مناسب شش واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری ۲۰۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن، ۱۱۰ میلی گرم (۱ میلی مول) سیکلواکتن، ۳ میلی لیتر (استونیتریل، اتانول، متانول، دی کلرومتان، کلروفرم، استون) با هم مخلوط شد. سپس ۲۵۰ میلی گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب به هر کدام از واکنش ها اضافه شد. مخلوط های فوق توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر مدت زمان ۲ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شده و نتایج آنها در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۰ آورده شده است.

۲-۵-۲- انتخاب اکسنده مناسب در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور هتروژن

تثبیت شده بر روی پلی استایرن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

به منظور بررسی اثر اکسنده، در سه بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مقدار ۳ میلی لیتر حلال استونیتریل، ۱۱۰ میلی گرم (۱ میلی مول) سیکلواکتن و ۲۰۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن با هم مخلوط شد. سپس ۲۵۰ میلی گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب، ۱/۲ میلی مول هیدروژن پراکسید (۱۳۵ میلی گرم) و ۱/۲ میلی مول ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید (۱۰۹ میلی گرم) به سه بالن اضافه گردید و مدت ۲ ساعت در دمای اتاق و فشار اتمسفر توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۱ آمده است.

۲-۵-۳- مقدار کاتالیزور

۵ آزمایش طراحی شد. آزمایش اول در غیاب کاتالیزور انجام شد. در آزمایش های بعدی ۱ میلی مول سیکلواکتن، ۳ میلی لیتر استونیتریل و مقادیر متفاوتی از کاتالیست با هم مخلوط شد. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب به هر کدام از واکنش ها اضافه گردید و مخلوط های فوق توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۲ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۲ آمده است.

۲-۵-۴- بررسی مقدار بهینه اکسنده

در ۵ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۱ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر استونیتریل با هم مخلوط شد. سپس مقادیر متفاوتی از سدیم پریدات حل شده در آب به هر کدام اضافه شد. مخلوط ها توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۲ ساعت هم زده شد و پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۳ آورده شده است.

۲-۵-۵- اثر زمان

به ۴ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مقادیر ۱ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر استونیتریل اضافه شد. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب به هر کدام اضافه شد و مخلوط ها توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر در زمان های متفاوت هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۱۴ آورده شده است.

۲-۵-۶- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور هتروژن تثبیت

شده بر روی پلی استایرن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۱ میلی مول از آلکن، ۲۰۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر استونیتریل با هم مخلوط شد. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در ۱/۵ میلی لیتر آب به مخلوط واکنش اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۲ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۳ آورده شده است.

۲-۵-۷- اپوکسایش ترانس استیلبن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیزور هتروژن

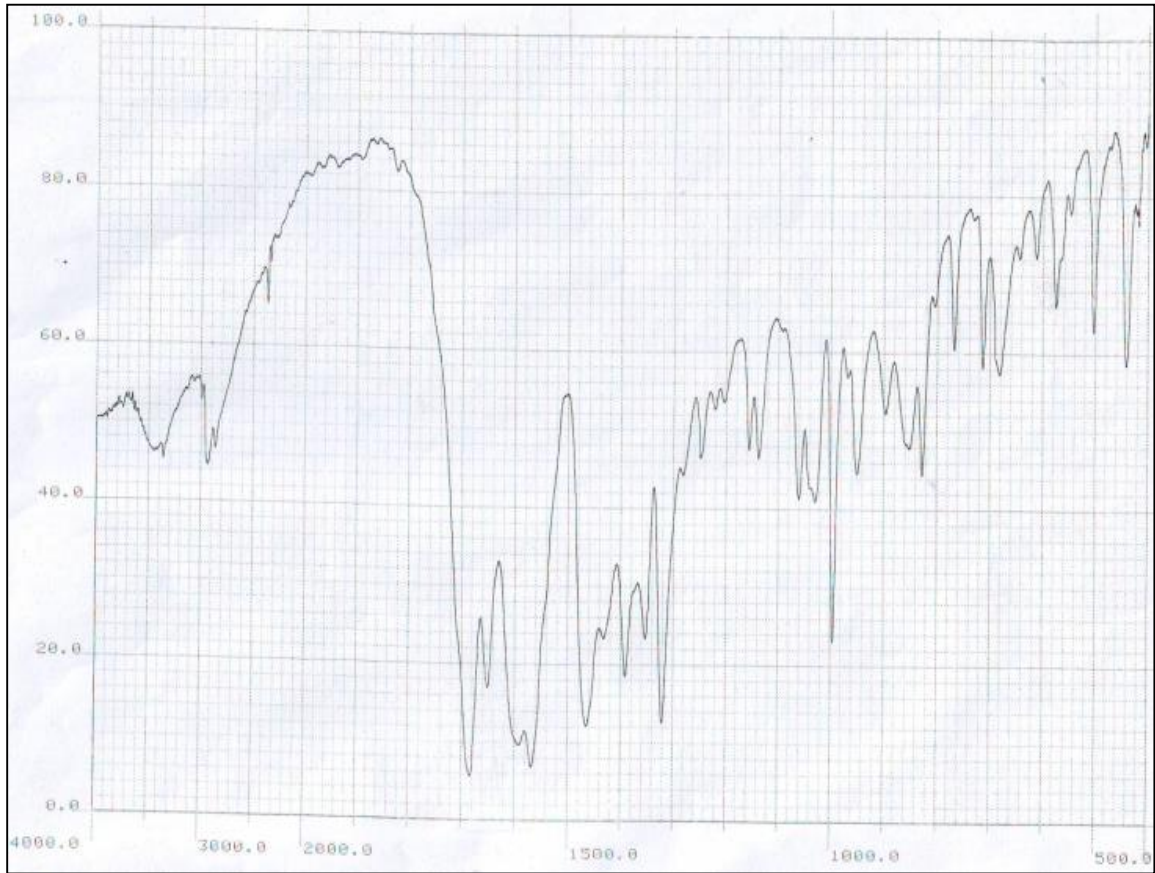
روش کار بدین ترتیب است که ۱۸۰ میلی گرم (۱ میلی مول) از ترانس- استیلبن، ۴ میلی مول استونیتریل و ۲۰۰ میلی گرم از کاتالیزور PS-[Mn(dha)₂dien]OAC با هم مخلوط شد. سپس ۲۵۰ میلی گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریدات حل شده در ۲ میلی لیتر آب به مخلوط فوق اضافه گردید و توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر مدت ۲/۵ ساعت هم زده شد. پس از آن مخلوط فوق صاف، مواد اولیه باقیمانده و محصول (محلول زیر صافی) توسط ۱۵ میلی لیتر دی کلرومتان (سه بار و هر بار ۵ میلی لیتر) استخراج گردید. بعد محلول زیر هود گذاشته شد تا حلال تبخیر گردد و از مخلوط واکنش طیف NMR گرفته شد. از روی طیف NMR حاصل بازده واکنش ها محاسبه گردید.

¹H NMR(CDCl₃), δ (ppm)

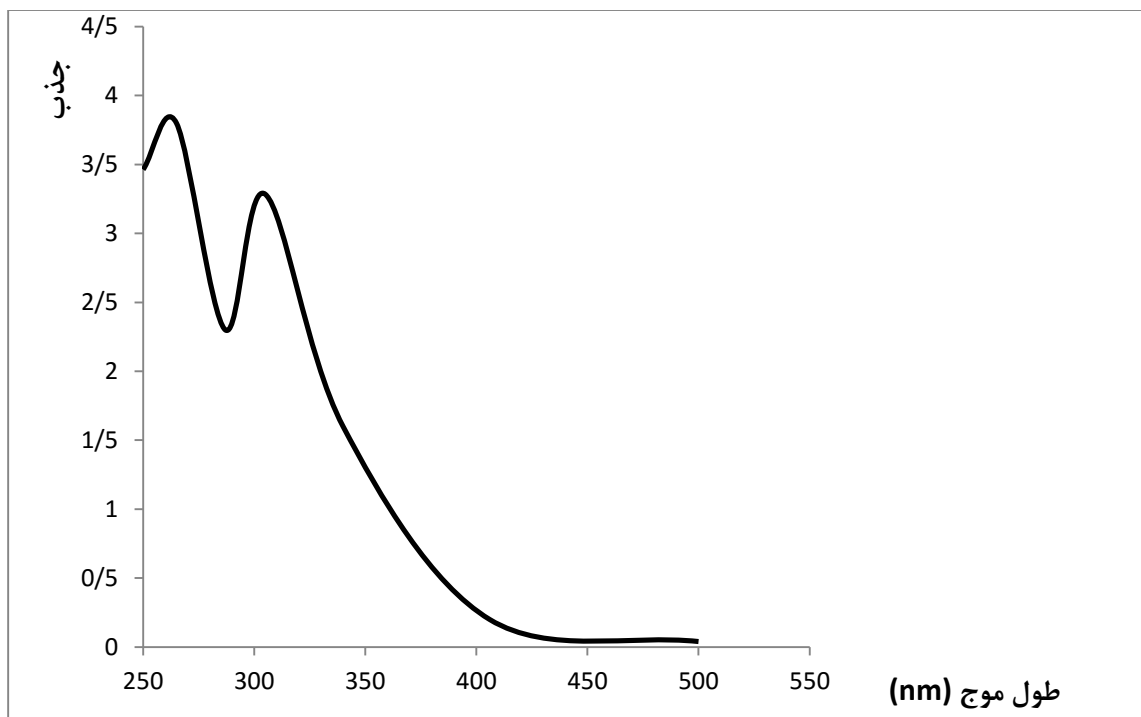
ترانس استیلبن	۶/۹۹ (S , ۲H)
ترانس استیلبن و محصول	۳/۹۳ (S , ۲H)

۲-۵-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در اپوکسایش سیکلواکتن

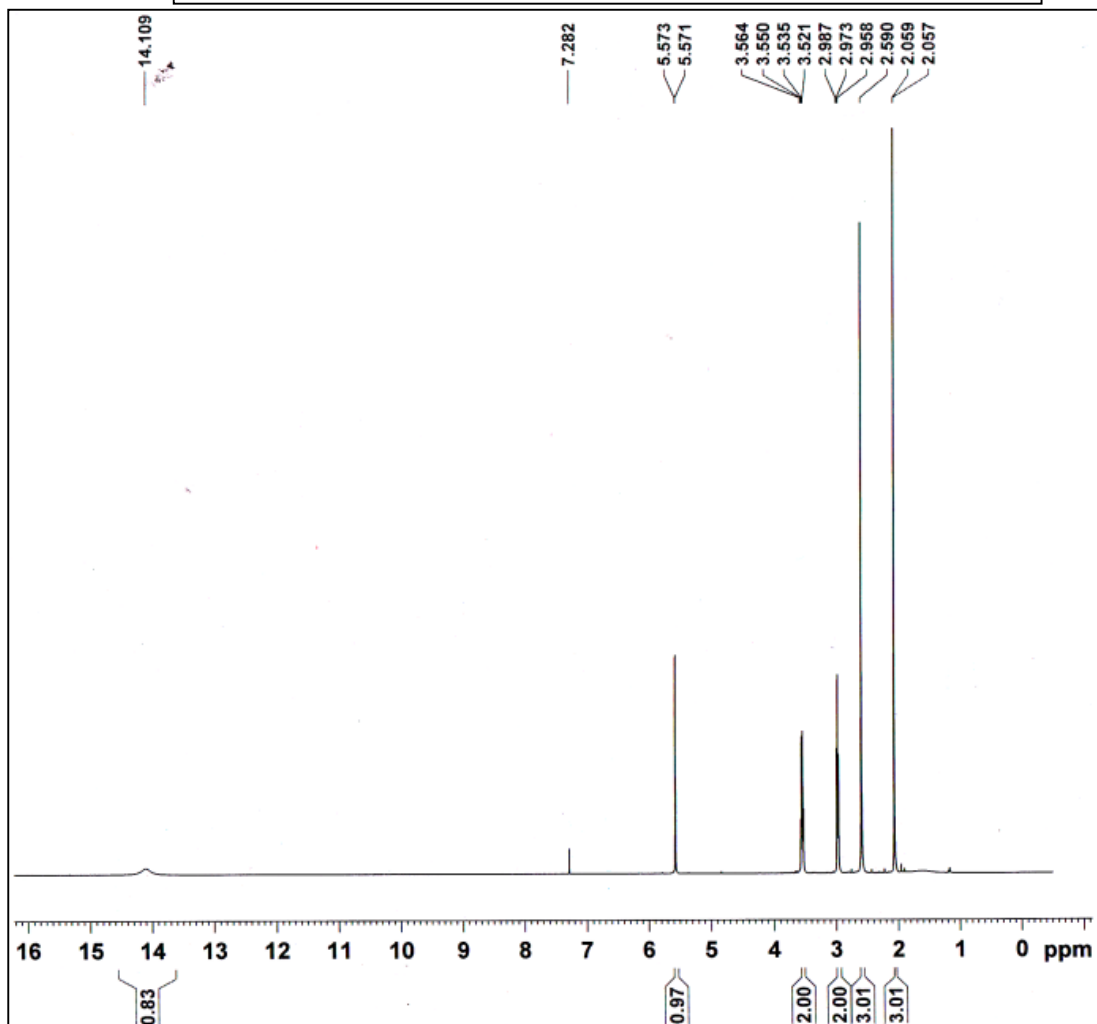
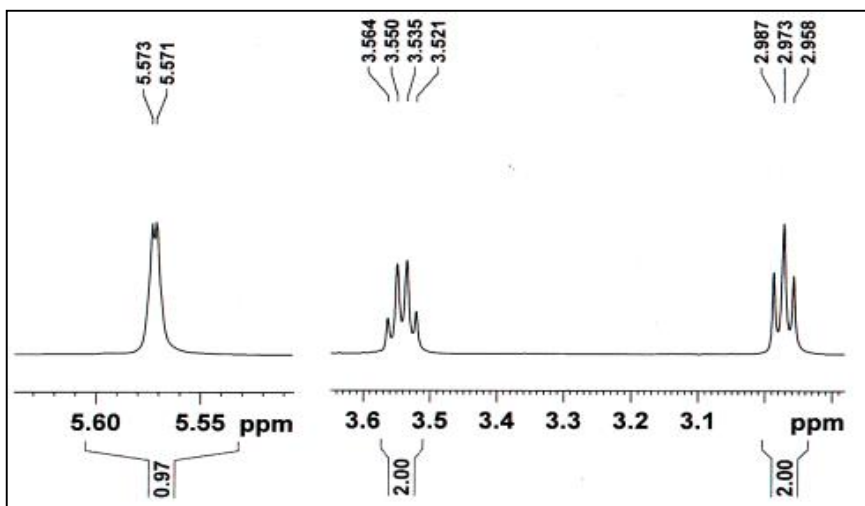
بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۴-۶ انجام شد و پس از هر بار واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور، محتوای هر واکنش صاف شده و چندین بار با متانول شستشو داده شد و در آون در دمای 85°C خشک شده و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۱۵ آورده شده است.



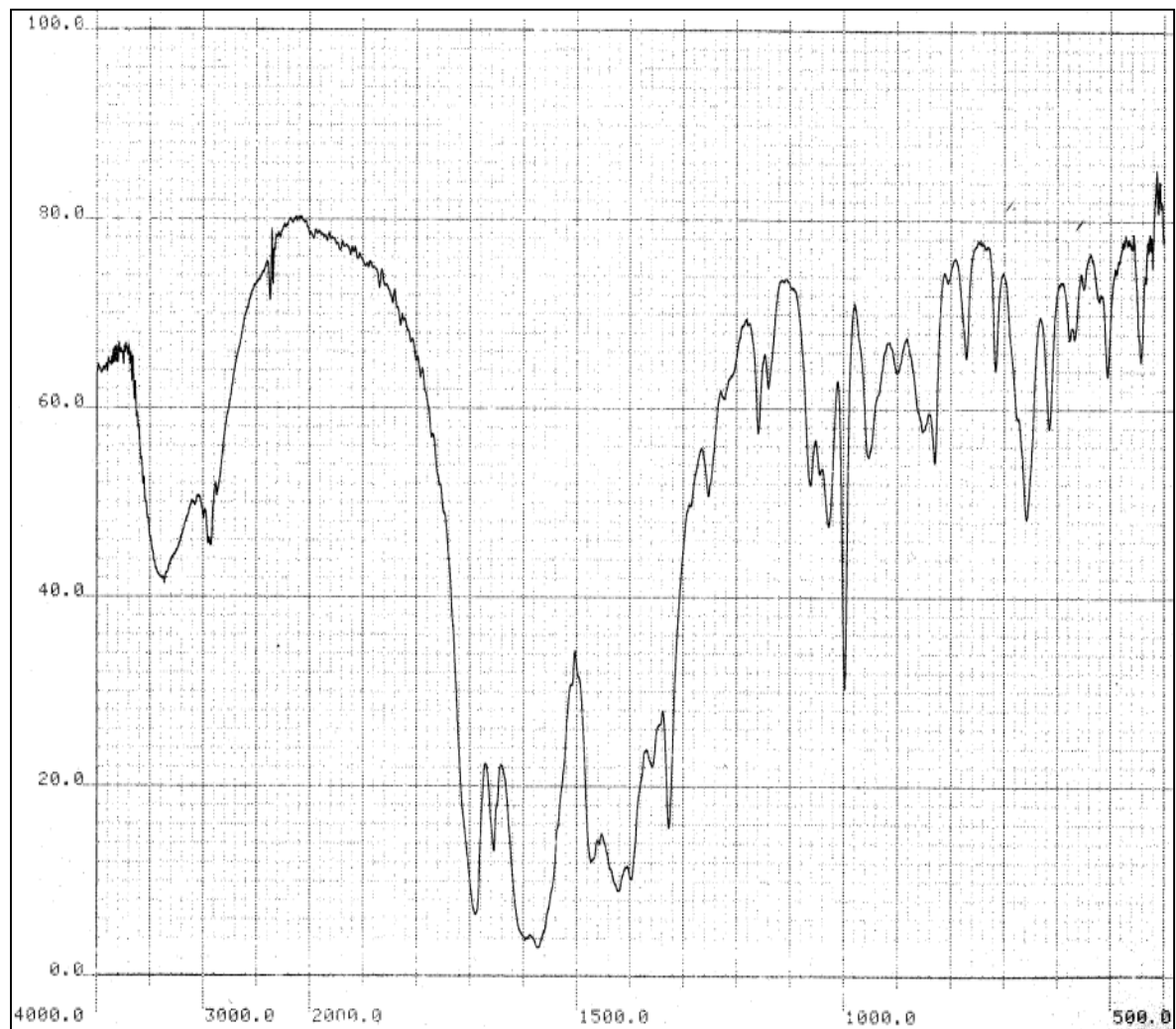
(شکل ۲-۱): طیف IR لیگاند $(dha)_2 deien$



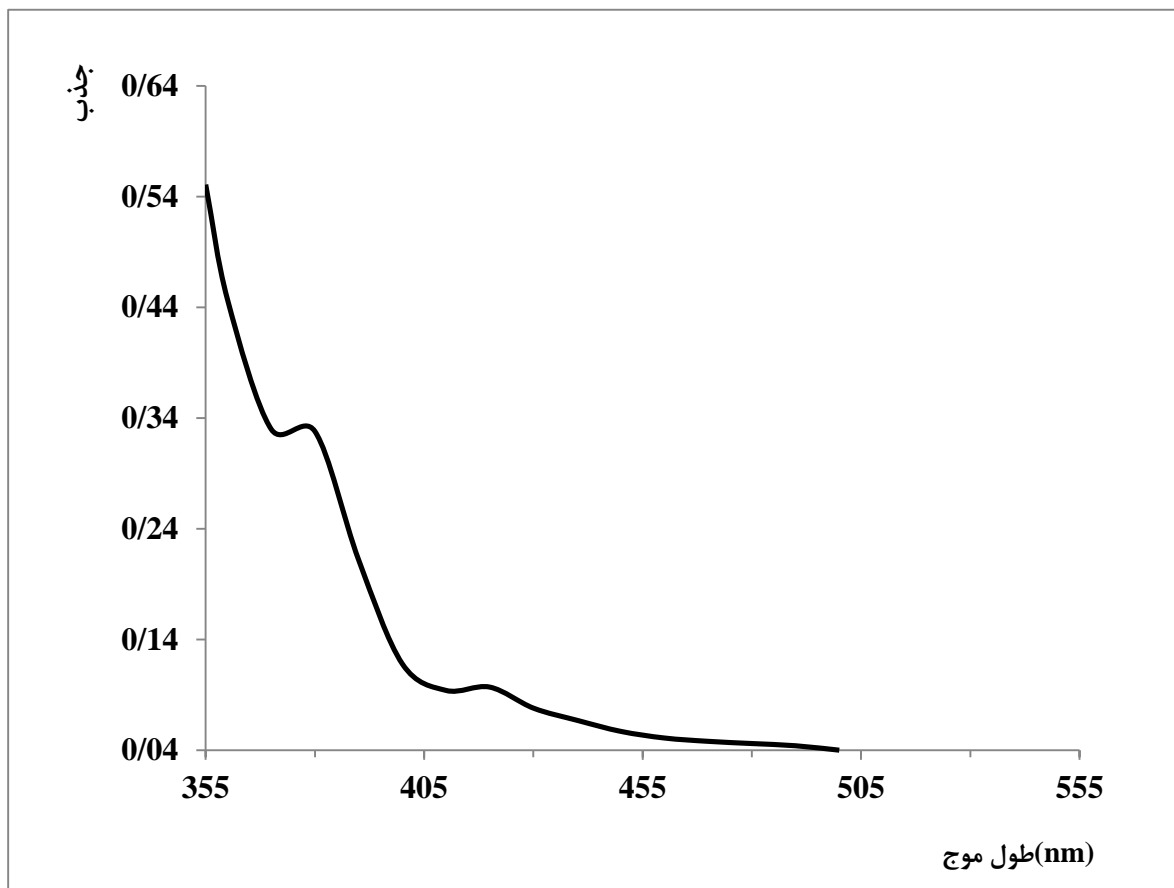
(شکل ۲-۲): طیف UV-VIS لیگاند $(dha)_2 deien$



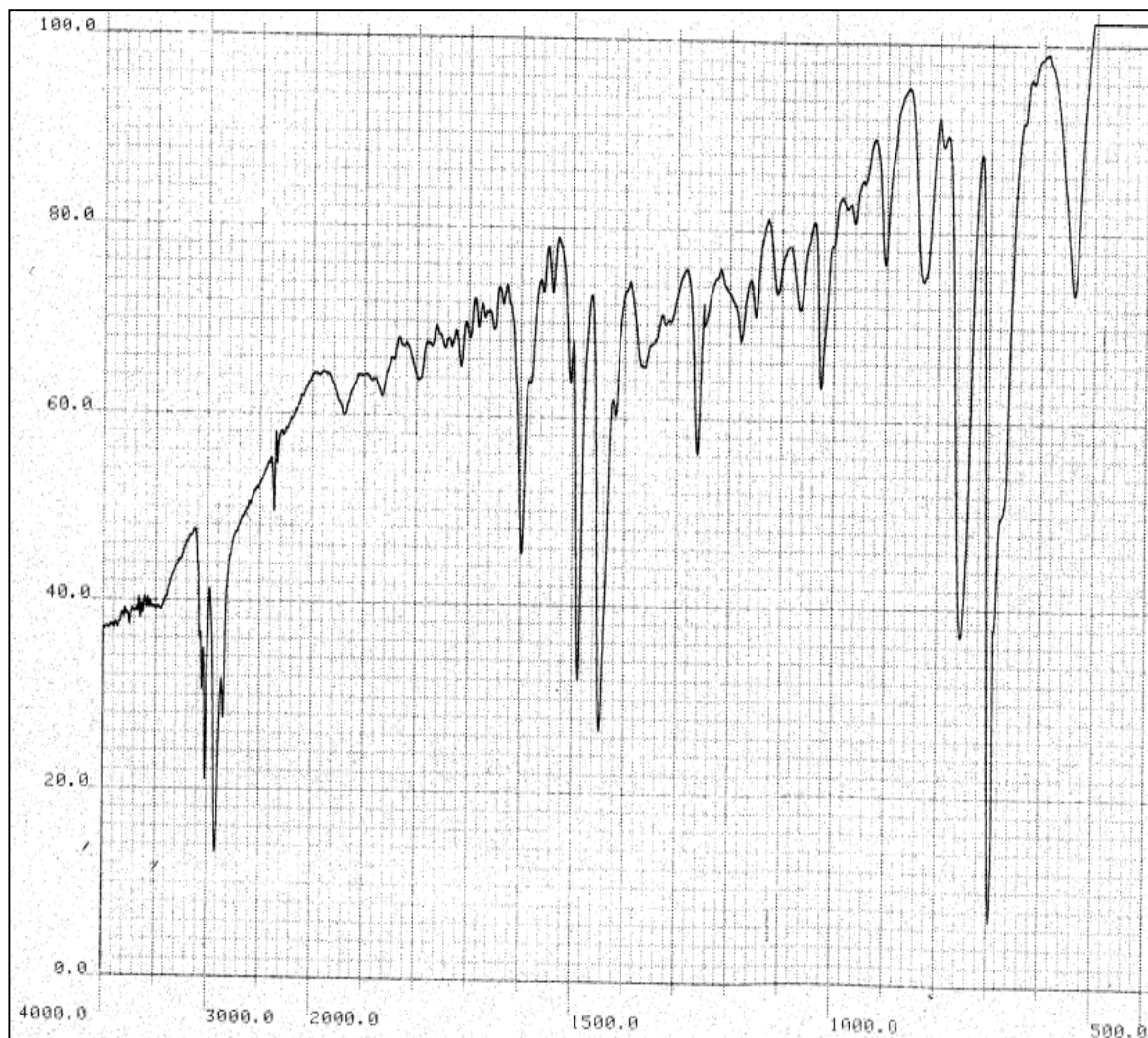
(شکل ۲-۳): طیف ^1H NMR لیگاند $(\text{dha})_2$



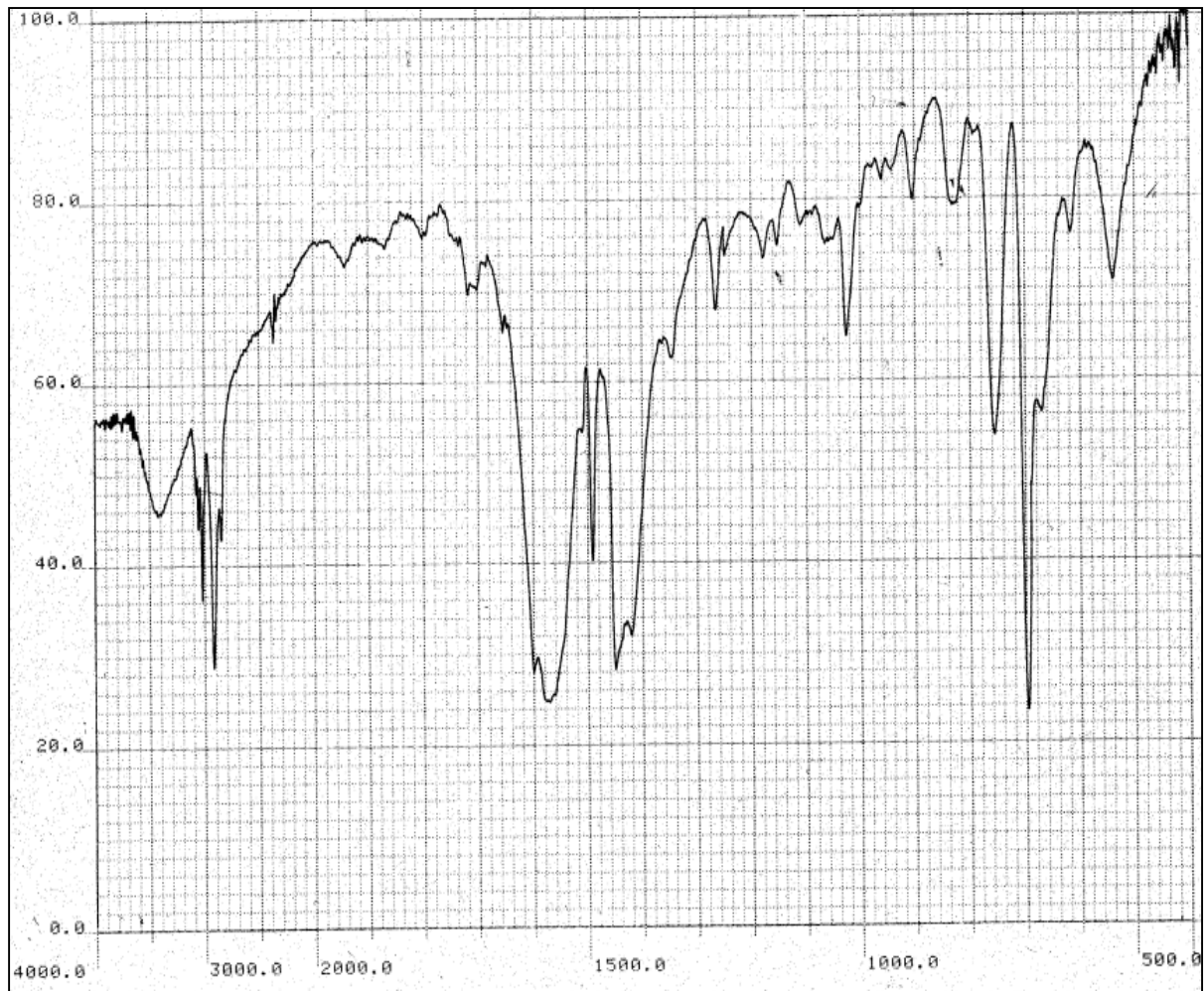
(شکل ۲-۴): طیف IR کمپلکس هموزن [Mn(dha)₂dien]OAC



(شكل ٢-٥): طيف UV-VIS كميپلكس هموزن $[Mn(dha)_2dien]OAC$

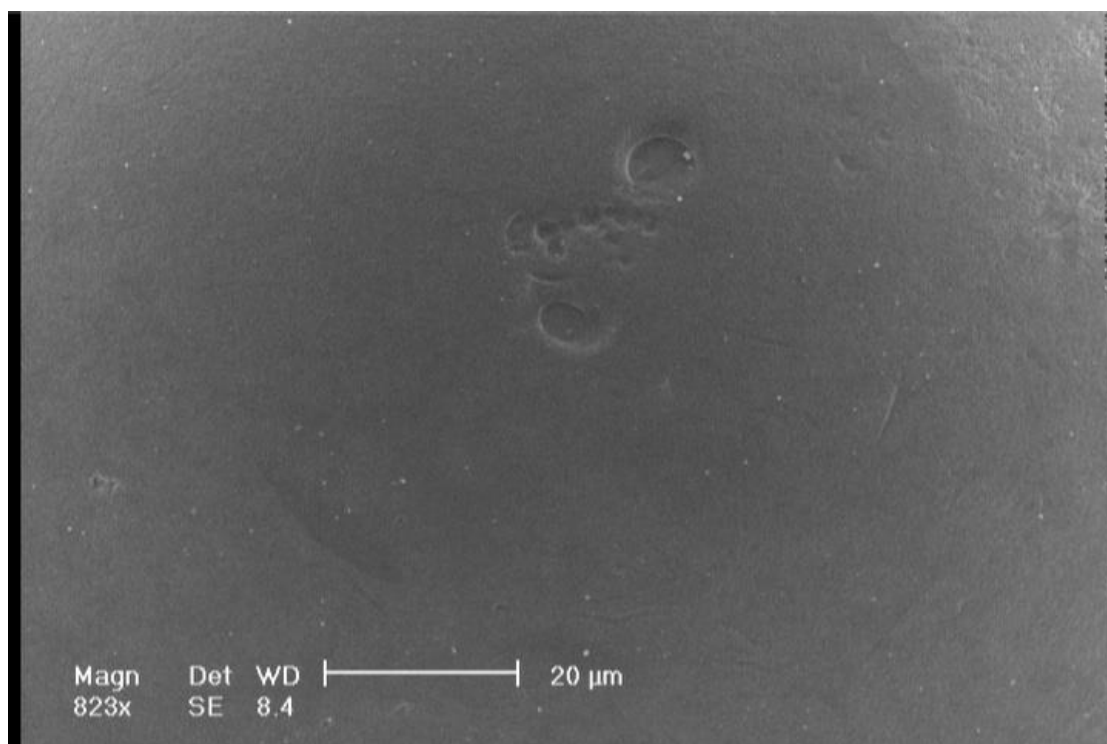


(شکل ۲-۶): طیف IR پلی استایرن کلرومتیله

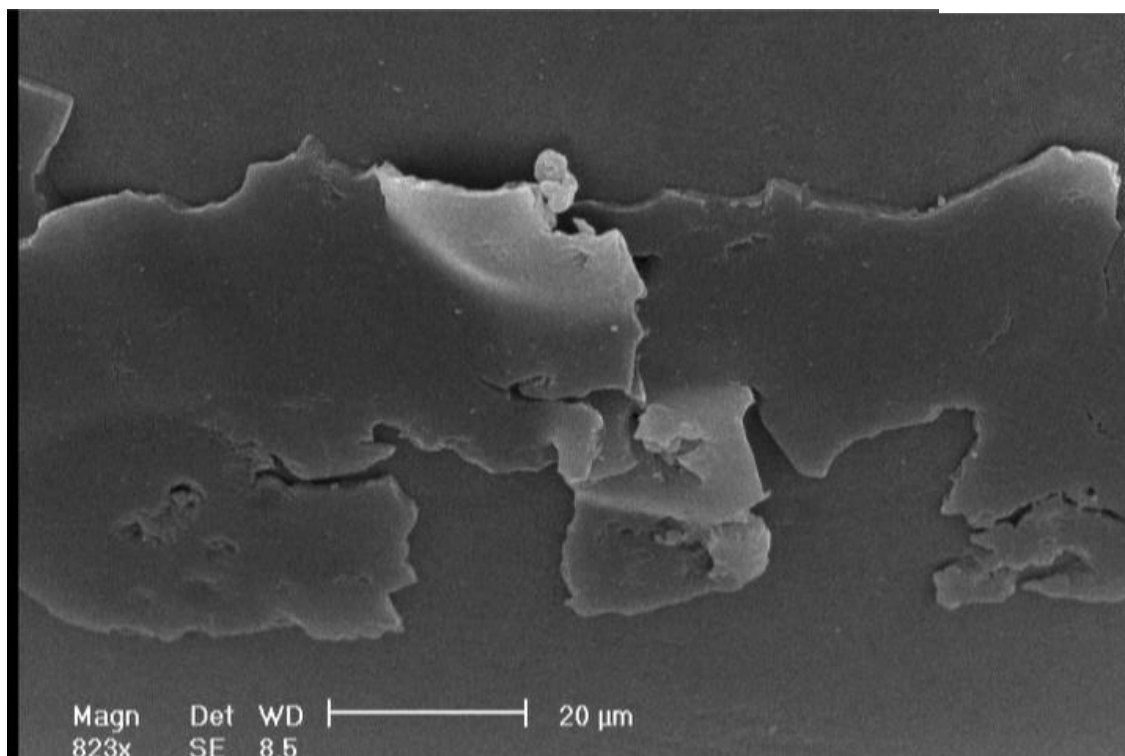


(شکل ۲-۷): طیف IR کمپلکس هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

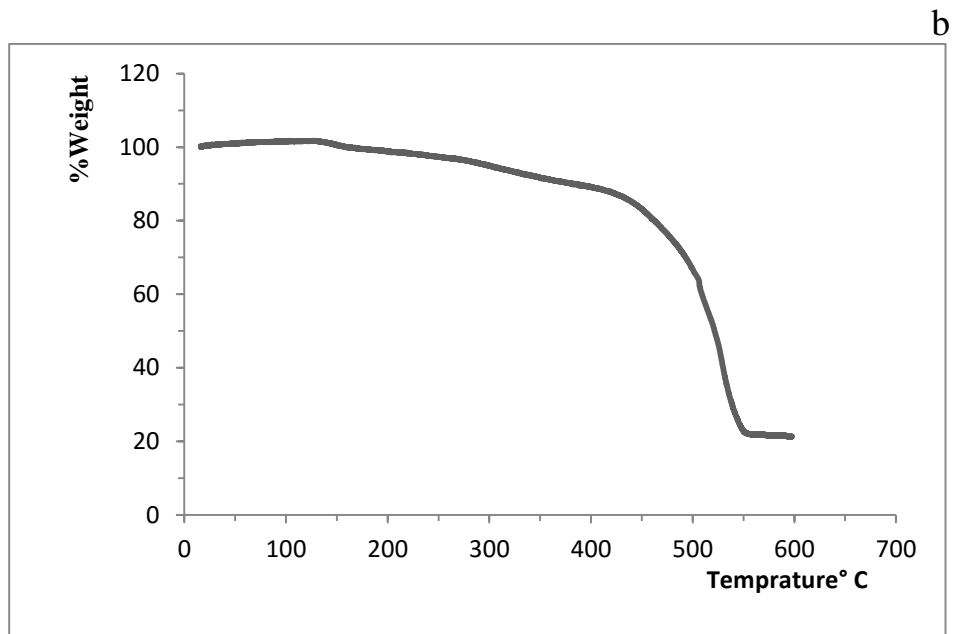
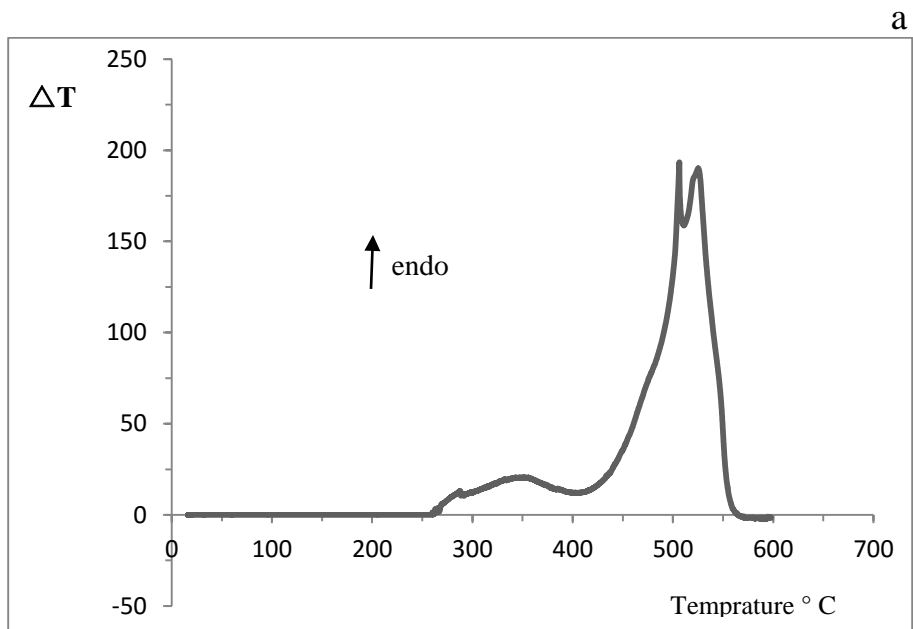
a



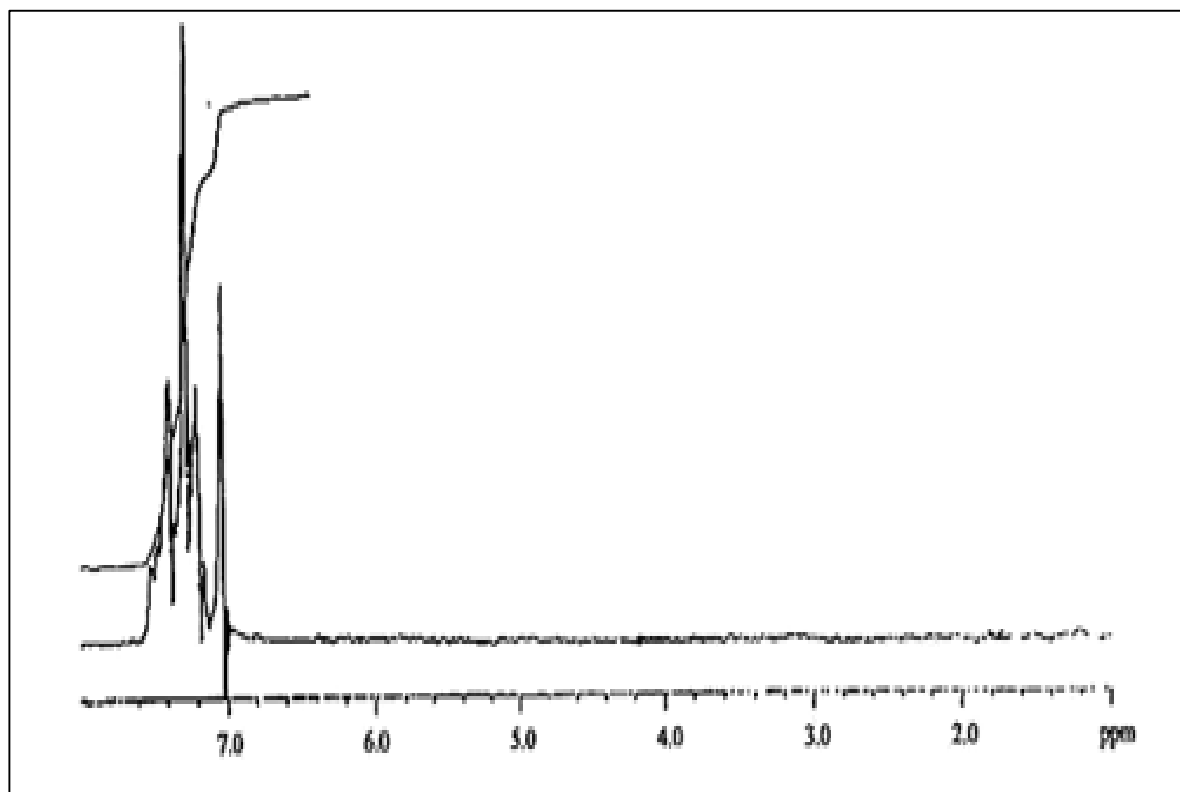
b



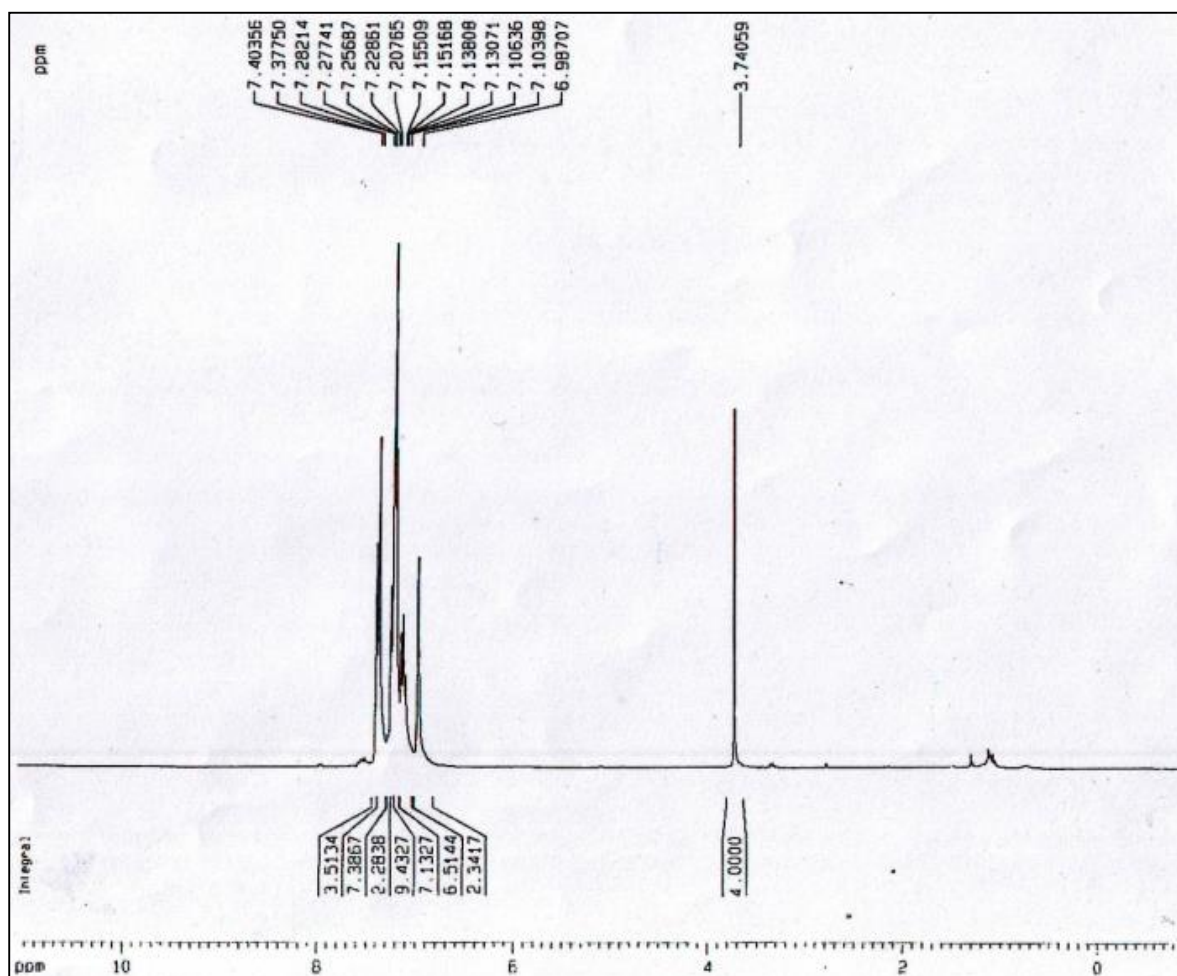
(شکل ۲-۸): تصویر SEM (a) پلی استایرن کلرومتیله (b) کاتالیزور PS-[Mn(dha)₂dien]OAC متصل به پلی استایرن



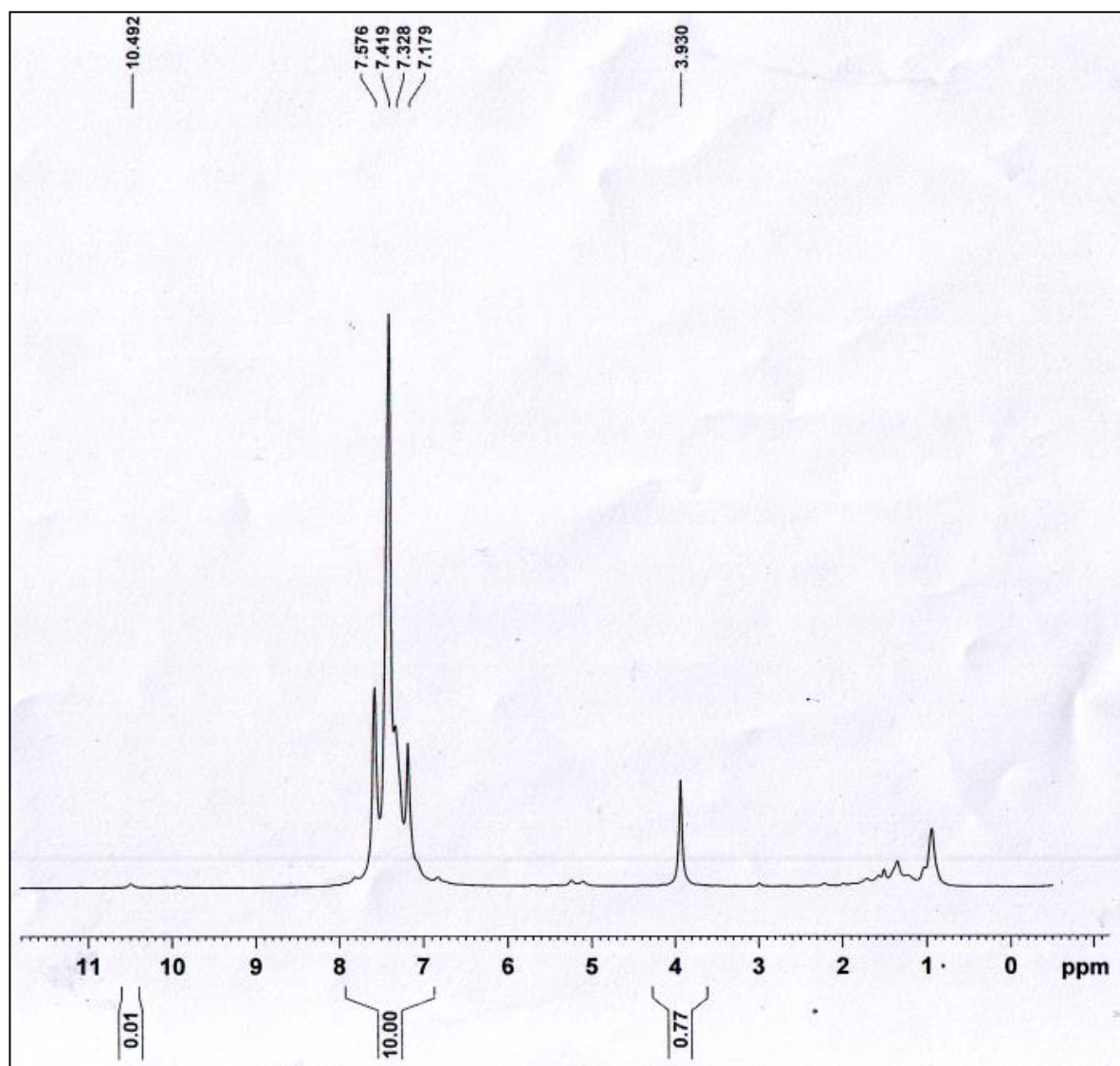
(شکل ۹-۲): آنالیز حرارتی کمپلکس هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC (a : منحنی DTA (b : منحنی TG



(شکل ۲-۱۰): طیف ^1H NMR ترانس استیلبن



(شکل ۲-۱۱): طیف ^1H NMR مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط $[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAc}$



(شکل ۲-۱۲): طیف ^1H NMR مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

در دو دهه گذشته تعدادی از سیستم های شبه حیاتی با کارایی بالا برای اپوکسایش آلکن ها و هیدروکسیله کردن آلکان ها طراحی شده اند که کمپلکس های باز شیف منگنز (III) و پورفیرین به طور گسترده ای به عنوان مدل هایی برای سیتوکروم P-۴۵۰ استفاده می شوند. کارایی بسیار بالای برخی از این سیستم ها باعث شده که در زمینه اکسایش ترکیبات آلی کاربرد فراوانی داشته باشند. اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها یک روش قدرتمند در تولید اپوکسیدها می باشد. اپوکسایش آلکن ها یک تبدیل مهم در سنتز آلی است. از میان روش های کاتالیزوری مختلف، اپوکسایش توسط کمپلکس های منگنز (سالن) که بوسیله جاکوبسن و کاتسوکوی در دهه ۱۹۹۰ گسترش یافت یکی از مطمئن ترین روش هاست. [۵۱] ، [۵۲]

تلاش های زیادی جهت تثبیت کاتالیزورهای هموزن صورت گرفته است. تهیه کاتالیزورهای تثبیت شده روی پلیمر برای استفاده در واکنش های اپوکسایش و ارزیابی فعالیت کاتالیزوریشان برای سال ها مورد توجه بوده است. هدف های اصلی چنین تحقیقاتی، جداسازی آسان کاتالیزور، استفاده مجدد از کاتالیزور، افزایش پایداری آن و سهولت تخلیص محصول هستند.

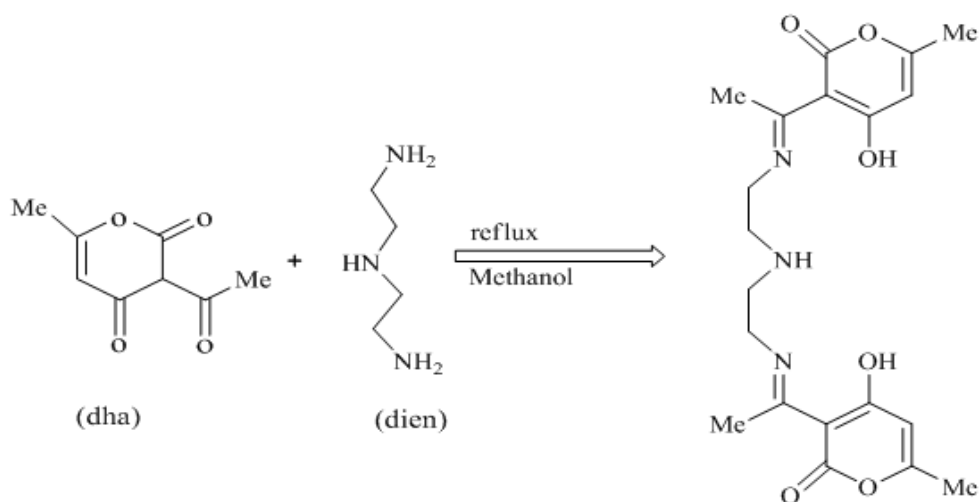
کمپلکس های باز شیف با لیگاند های سالن و سالوفن به عنوان کاتالیزور و معرف در واکنش های زیادی از جمله اپوکسایش آلکن ها، اکسایش آمین ها، دکربوکسیله کردن کربوکسیلیک اسیدها، واکنش های دیلز آلدو و مدل هایی برای آنزیم سوپراکسید دیسموتاز^۱ به کار گرفته شده اند. تهیه آسان، قیمت پایین مواد اولیه و همچنین فعالیت بالای آنها سبب شده است تا این دسته از کمپلکس ها بسیار مورد توجه قرار گیرند.

1- Superoxide dismutase

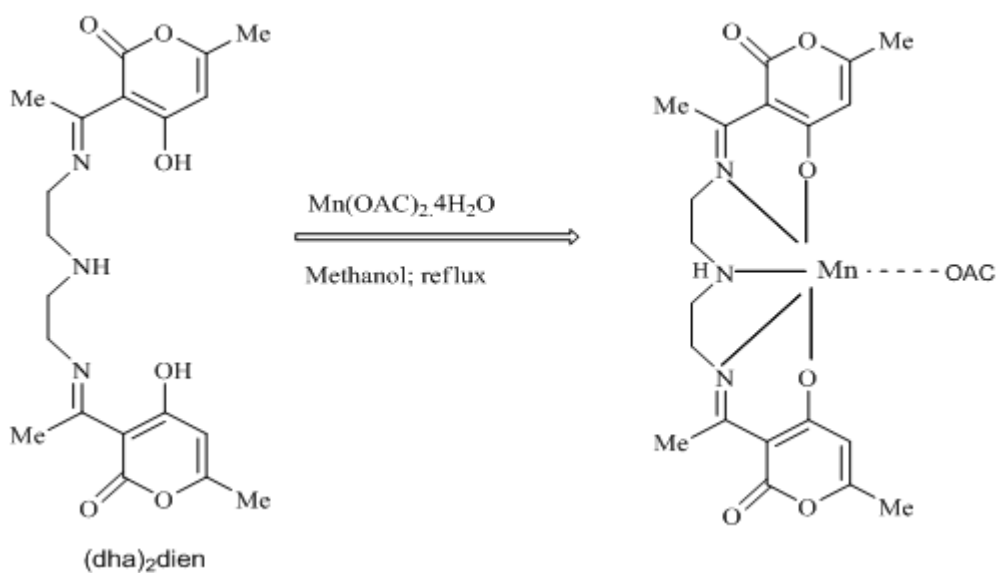
با توجه به اهمیت سیستم های کاتالیزوری هتروژن در اکسایش ترکیبات آلی به دلیل قابلیت بازیابی و امکان استفاده مجدد، سهولت در روش کار و جداسازی، سیستم منگنز (شیف باز) هموزن سنتز شده را از طریق پیوند کووالانسی به پلی استایرن متصل کرده و خواص کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکن ها مورد بررسی قرار دادیم.

۱-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هموزن $[Mn(dha)_2dien]OAc$

روش تهیه این کمپلکس هموزن از لیگاند $(dha)_2dien$ در بخش ۲-۳-۲ توضیح داده شد. شماتیک تهیه لیگاند و تشکیل کمپلکس هموزن در شکل ۱-۳ و ۲-۳ نشان داده شده است.



(شکل ۱-۳): تهیه لیگاند $(dha)_2dien$



(شکل ۲-۳): تهیه کمپلکس هموزن $[Mn(dha)_2dien]OAc$

شواهد تشکیل کمپلکس هموزن:

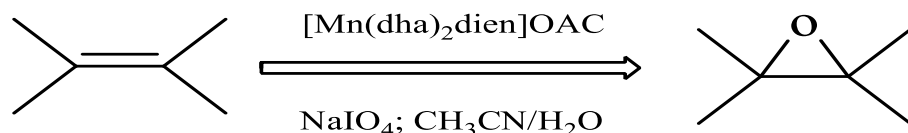
لیگاند $(dha)_2dien$ از تراکم بین دی اتیلن تری آمین و د هیدرواستیک اسید در حلال متانول تهیه شد و سپس ساختار آن توسط تکنیک های اسپکتروسکوپی IR، 1H NMR و UV/VIS مورد تأیید قرار گرفت.

در طیف 1H NMR لیگاند، پیک پهن در ناحیه ۱۴ ppm مربوط به هیدروژن های متصل به اکسیژن (OH) می باشد که به دلیل پیوند هیدروژنی درون مولکولی با نیتروژن های پیوند ایمینی به سمت میدان های ضعیفتر جا به جا شده است. پیک دوتایی در ناحیه ۵/۵ ppm مربوط به هیدروژن های حلقه است که تحت تأثیر پروتون های گروه متیل مجاور می بایست به یک چهارتایی با شدت های (۱:۳:۳:۱) شکافته شود، ولی به دلیل ثابت کوپلاژ پایین، این شکافتگی به طور کامل مشاهده نمی شود. پیک چهارتایی در ناحیه ۳/۵ ppm مربوط به پروتون های گروه متیلن (CH_2) متصل به NH می باشد که تحت تأثیر پروتون های گروه متیلن مجاور و هیدروژن متصل به نیتروژن می بایست به یک شش تایی شکافته شود، اما به دلیل ثابت کوپلاژ پایین این شکافتگی ها به طور کامل مشاهده نمی گردد. پیک در ناحیه ۲/۹ ppm نشاندهنده پروتون های گروه متیلن متصل به نیتروژن ایمینی است، که تحت تأثیر گروه CH_2 مجاور به یک سه تایی با شدت (۱:۲:۱) شکافته می شود. پیک در ناحیه ۲/۵ ppm مربوط به پروتون های گروه متیل متصل به گروه آزومتین ($C=N$) می باشد که تحت تأثیر الکترون کشندگی پیوند دوگانه و نیتروژن قرار گرفته است. پیک در ناحیه ۲ ppm هم متعلق به پروتون های گروه متیل حلقه است. پیک بسیار ضعیف در ۱/۲ ppm مربوط به هیدروژن متصل به نیتروژن (NH) است، که تحت تأثیر هیدروژن های گروه متیلن مجاور (CH_2) و نیتروژن شکافته می شود، اما این شکافتگی به دلیل پهن شدن تحت تأثیر گشتاور ۴ قطبی نیتروژن و شدت بسیار پایین آن مشاهده نمی شود. با توجه به طیف NMR لیگاند و مقایسه آن با مرجع [۱۰۵] همخوانی خوبی وجود دارد. (شکل ۲-۳)

کمپلکس هموزن مورد نظر از واکنش بین لیگاند مربوط و نمک منگنز استات (II) چهار آبه در حلال متانول به دست آمد و سپس توسط اسپکتروسکوپی IR و الکترونی مورد شناسایی قرار گرفت.

در طیف IR لیگاند، ارتعاش کششی پیوند ایمینی (C=N) در 1660 cm^{-1} ظاهر می شود که پس از تشکیل کمپلکس هموزن، جابه جایی بسیار اندک آن به سمت اعداد موجی کمتر به دلیل مخلوط شدن ارتعاش کششی پیوند ایمینی با نوارهای مربوط به پیوند گروه کربونیل (C=O) و نوارهای مربوط به پیوند دوگانه (C=C) قابل مشاهده نیست [106]. در طیف IR کمپلکس، ارتعاش کششی گروه کربونیل در ناحیه 1690 cm^{-1} ظاهر شده است. ارتعاشات ناحیه $1600-1480 \text{ cm}^{-1}$ را می توان ارتعاش کششی پیوند دوگانه C=C حلقه نسبت داد. ارتعاش کششی گروه OH دارای پیوند هیدروژنی در لیگاند به صورت یک نوار پهن در ناحیه 3450 cm^{-1} مشاهده می شود که پس از اتصال فلز و تشکیل کمپلکس بایستی حذف گردد، اما به دلیل وجود آب در کمپلکس هموزن این نوار در طیف IR کمپلکس در ناحیه 3400 cm^{-1} همچنان قابل مشاهده است. نوار تیز و بسیار ضعیف در لیگاند و در کمپلکس در ناحیه 3350 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه NH آمینی می باشد. ارتعاش کششی پیوند منگنز - اکسیژن در ناحیه $520, 580 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می گردد که دلیلی بر کئوردیناسیون اتم اکسیژن به فلز مرکزی می باشد [107]. همچنین ارتعاش کششی پیوند منگنز - نیتروژن در ناحیه 420 cm^{-1} مشاهده می شود که نشاندهنده کئوردیناسیون اتم نیتروژن به منگنز است [108] (شکل ۲-۴). طیف UV-VIS لیگاند و کمپلکس هموزن در محدوده $200-500 \text{ nm}$ بررسی شد. در طیف UV-VIS لیگاند انتقالات در نواحی $250-350 \text{ nm}$ مربوط به انتقالات درون لیگاندی است که با توجه به شدت بالای آنها به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ نسبت داده می شوند. در کمپلکس هموزن دو نوار در محدوده 420 nm و 380 دیده می شود که با توجه به ضرایب خاموشی پایین آنها مربوط به انتقالات $d \rightarrow d$ در منگنز (III) می باشند. با توجه به نتایج طیف UV-VIS و IR، کمپلکس هموزن منگنز (III) تشکیل شده است. [107] (شکل ۲-۵ و ۲-۵)

در بررسی واکنش های اپوکسایش آلکن ها توسط کاتالیزور $[Mn(dha)_2dien]OAC$ سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد (زیرا در اپوکسایش سیکلواکتن محصولات جانبی مشاهده نمی گردند) و عوامل مختلفی مانند حلال، اکسنده، مقدار کاتالیزور، مقدار اکسنده و زمان مورد ارزیابی قرار گرفتند، که نتایج حاصل در زیر بررسی می شوند.



طرح کلی واکنش اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور $[Mn(dha)_2dien]OAC$

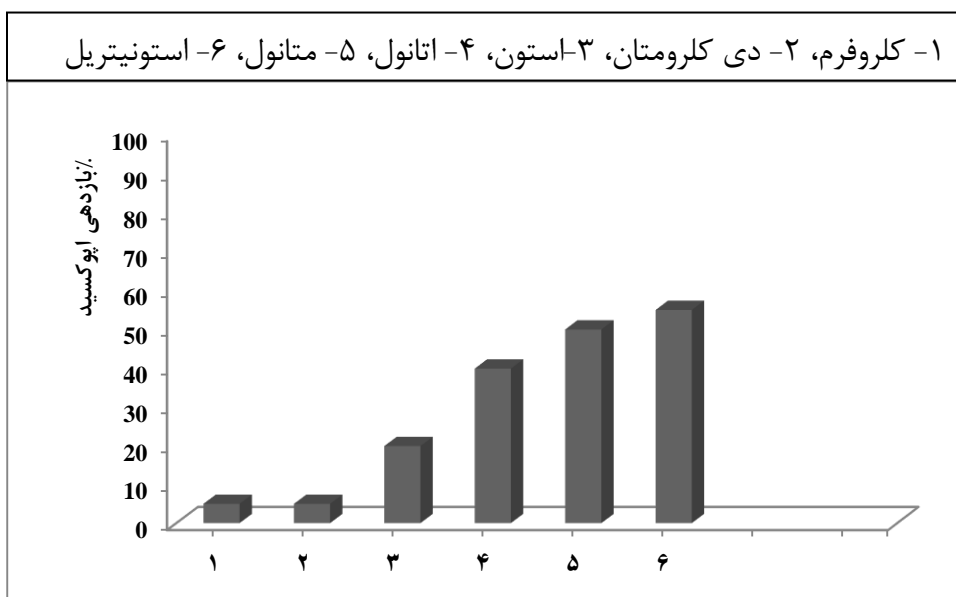
۳-۱-۱- اثر حلال

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $[Mn(dha)_2dien]OAC$ در حضور حلال های مختلف طبق روش ارائه شده در قسمت ۲-۴-۱ بررسی شد. نتایج جدول ۳-۱ و شکل ۳-۳ نشاندهنده این است که واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور هموژن و اکسنده $NaIO_4$ باحلال های کلروفرم، دی کلرومتان و استون پیشرفتی ندارد. در صورتیکه در حلال های استونیتریل، متانول و اتانول با بازده مناسبی پیش می رود. مناسب ترین حلال در این واکنش حلال استونیتریل است که بالاترین راندمان اپوکسایش را نشان می دهد، زیرا از قطبیت بالایی برخوردار است. همچنین با آب تشکیل یک فاز را داده و سدیم پریدات و سیکلواکتن در این حلال به راحتی حل می گردند. در اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها به وسیله کمپلکس های منگنز (III) سالن و سدیم پریدات که توسط دکتر بهرامیان و همکارانش صورت گرفت و سایر سیستم های کاتالیزوری مشابه، بالاترین بازدهی با حلال استونیتریل / آب و پایین ترین بازدهی با حلال تتراکلرید کربن / آب حاصل شد، که تأیید کننده نتیجه ذکر شده است. [۱۰۹]

(جدول ۳-۱): نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور $[Mn(dha)_2dien]OAC$

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	کلروفرم	۵
۲	دی کلرومتان	۵
۳	استون	۲۰
۴	اتانول	۴۰
۵	متانول	۵۰
۶	استونیتریل	۵۵

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است

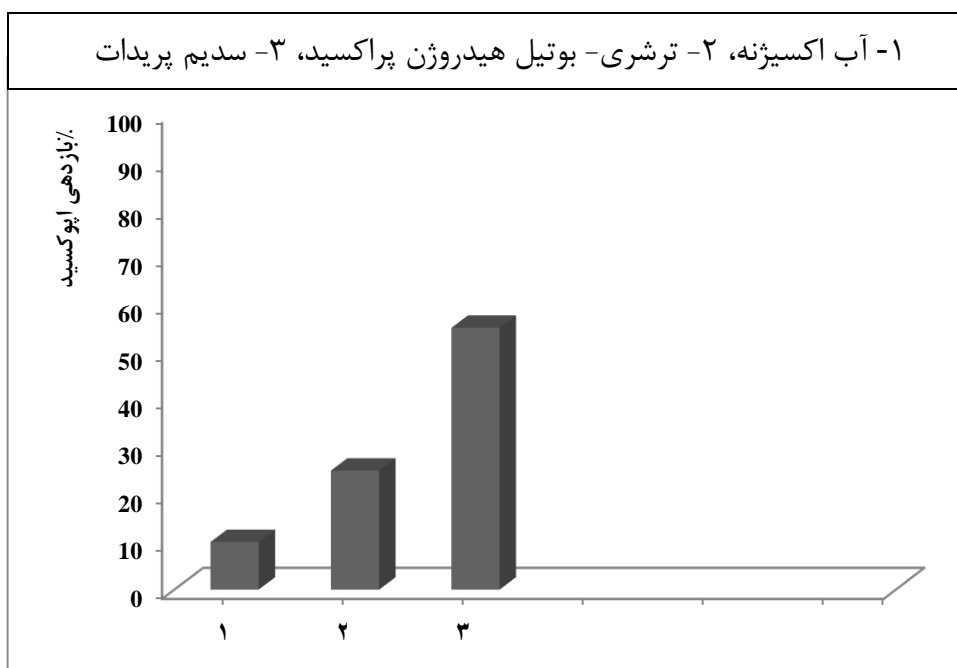


(شکل ۳-۳): بررسی اثر نوع حلال در کاتالیزور هموزن؛ شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۰/۲۹۸ میلی مول، سدیم

پریدات: ۱/۲ میلی مول، حلال: ۳ میلی لیتر، زمان: ۲ ساعت

۳-۱-۲- اثر اکسنده

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور هموژن با اکسنده های مختلف طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۴-۲ ارزیابی شد. نتایج در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۴ آورده شده است. در حضور اکسنده های مختلف بازدهی های بین ۱۰ تا ۵۵ درصد حاصل شد، و از آنجا که بالاترین بازده مربوط به NaIO_4 بود، این اکسنده برای انجام واکنش اپوکسایش آلکن ها انتخاب شد. دلایل انتخاب سدیم پریدات عبارتند از: دارای تبدیل اکسایشی خوبی است، در غیاب کاتالیزور بی اثر است، به خوبی در سیستم حلال آب/ استونیتریل حل می شود. با توجه به نتایج به دست آمده در مرجع [۱۱۰] آب اکسیژنه و ۲- ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید تنها در حضور لیگاندهای محوری از قبیل ایمیدازول و پیریدین درصد اپوکسایش را افزایش می دهند. مکانسیم مربوط در این مرجع آمده است.



(شکل ۳-۴): نتایج حاصل از بررسی نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموژن

شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۰/۲۹۸ میلی مول، اکسیژن دهنده: ۱/۲ میلی مول، استونیتریل/ آب:

۳: ۱/۵ میلی لیتر، زمان: ۲ ساعت

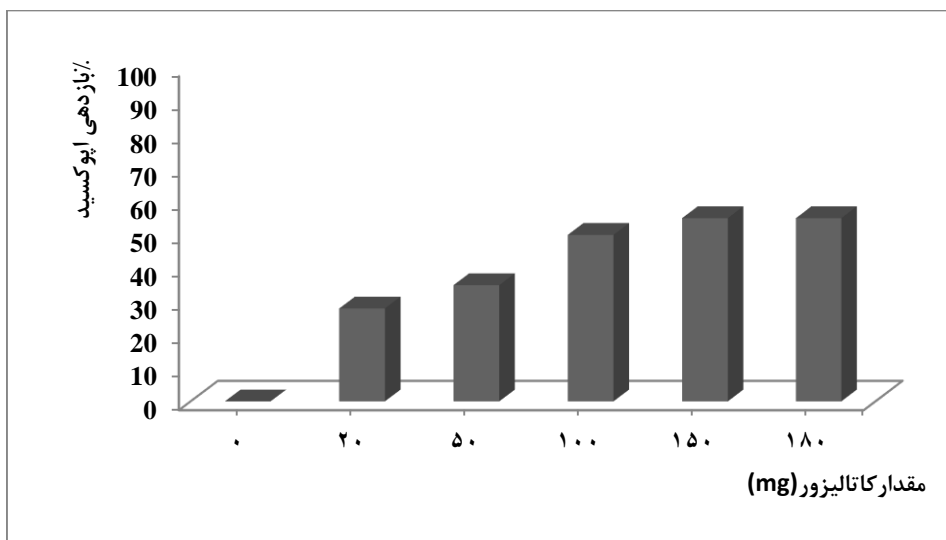
(جدول ۳-۲): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموزن

ردیف	اکسیدانت	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	H ₂ O ₂	۱۰
۲	t-BuOOH	۲۵
۳	NaIO ₄	۵۵

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است

۳-۱-۳- اثر مقدار کاتالیزور

واکنش طبق روش ارائه شده در قسمت ۲-۴-۳ بدون کاتالیزور و با مقادیر متفاوت از آن انجام شد. نتایج حاصل شده در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۵ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که بدون کاتالیزور واکنش هیچ پیشرفتی ندارد و با افزایش میزان کاتالیزور بازدهی اپوکسید افزایش می یابد. بهینه ترین مقدار کاتالیزور هموزن ۱۵۰ میلی گرم است.



(شکل ۳-۵): بررسی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور [Mn(dha)₂dien]OAC

شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، سدیم پریدات: ۱/۲ میلی مول، استونیتریل/ آب: ۳: ۱/۵ میلی لیتر، زمان: ۲ ساعت

(جدول ۳-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموژن

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۲۰	۲۸
۳	۵۰	۳۵
۴	۱۰۰	۵۰
۵	۱۵۰	۵۵
۶	۱۸۰	۵۵

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است

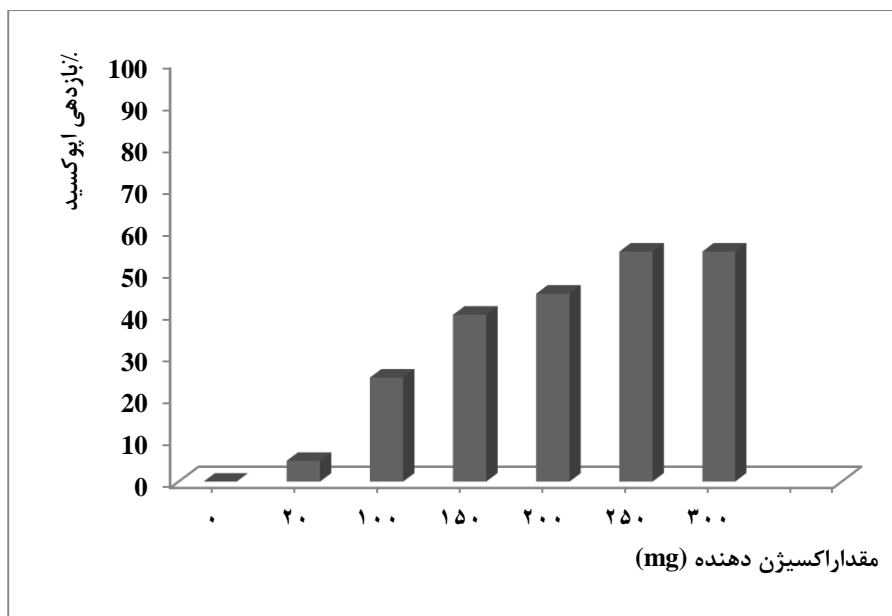
۳-۱-۴- اثر مقدار اکسنده

پس از انتخاب NaIO_4 به عنوان اکسنده برتر، مقدار آن بهینه شد. واکنش ها طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۴-۴ انجام شد. بدون اکسنده بازدهی صفر بدست آمد و با افزایش اکسنده سدیم پریدات فعالیت کاتالیزوری افزایش یافت تا اینکه با ۲۵۰ میلی گرم از سدیم پریدات بالاترین بازدهی بدست آمد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۶ آورده شده است. در مطالعات انجام شده در مرجع [۱۰۹] برای اپوکسایش اولفین ها به وسیله کمپلکس های منگنز (III) سالن و اکسیژن دهنده سدیم پریدات، نسبت مولی اکسنده به سیکلواکتن ۱:۲ می باشد، اما در اینجا نسبت مولی سدیم پریدات به سیکلواکتن ۱:۱/۲ است که نشاندهنده استفاده مقادیر کمتری از اکسنده می باشد.

(جدول ۳-۴): بررسی اثر مقدار اکسنده NaIO_4 در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط کاتالیزور هموزن

ردیف	مقدار اکسیدانت (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۲۰	۵
۳	۱۰۰	۲۵
۴	۱۵۰	۴۰
۵	۲۰۰	۴۵
۶	۲۵۰	۵۵
۷	۳۰۰	۵۵

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلو اکتن است



(شکل ۳-۶): نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط کاتالیزور هموزن

شرایط: سیکلو اکتن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۰/۲۹۸ میلی مول، استونیتریل / آب: ۳: ۱/۵ میلی لیتر، زمان: ۲

ساعت، دمای اتاق و فشار اتمسفر

۳-۱-۵- اثر زمان

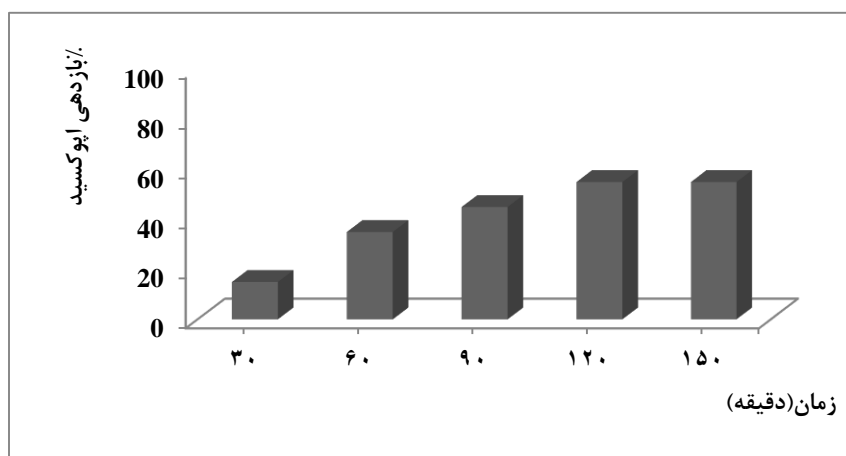
طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۴-۵ اثر زمان بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۷

آورده شده است. بهترین زمان انجام واکنش ۲ ساعت است.

(جدول ۳-۵): بررسی اثر زمان در فعالیت کاتالیزوری کمپلکس $[Mn(dha)_2dien]OAC$ در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	زمان (دقیقه)	درصد اپوکسید ^a
۱	۳۰	۱۵
۲	۶۰	۳۵
۳	۹۰	۴۵
۴	۱۲۰	۵۵
۵	۱۵۰	۵۵

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است



(شکل ۳-۷): تأثیر زمان در بازدهی اپوکسید در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموزن

شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۰/۲۹۸ میلی مول، سدیم پریدات: ۱/۲ میلی مول، استونیتریل / آب: ۳: ۱/۵ میلی لیتر، دمای اتاق و فشار اتمسفر

۳-۱-۶- اپوکسایش آلکن ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیزور هموژن

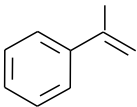
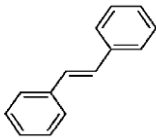
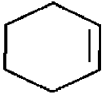
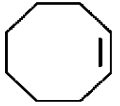
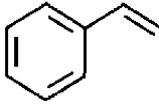

در این سیستم از اکسنده NaIO_4 و کاتالیزور هموژن $[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۶ استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۶ آورده شده است. کلیه واکنش ها با یک اکی والان آلکن و ۱/۲ اکی والان سدیم پریدات انجام شد. در این سیستم، سیکلواکتن ۵۵ درصد محصول اپوکسید، استایرن ۴۲ درصد محصول اپوکسید و ۸ درصد بنزآلدئید به عنوان محصول فرعی، و α - متیل استایرن ۵۵ درصد اپوکسید و ۱۰ درصد استوفنون را به عنوان محصول جانبی تولید می کند. همچنین سیکلوهگزن ۵۵ درصد اپوکسید و ۵ درصد محصول جانبی سیکلوهگزنون را ایجاد می کند.

برای محاسبه بازدهی اپوکسید در ترانس استیلین از طیف $^1\text{HNMR}$ استفاده شد، زیرا ترانس استیلین نقطه جوش بالایی (306°C) دارد و از ستون کروماتوگراف گازی عبور نمی کند. در طیف $^1\text{HNMR}$ ترانس استیلین پیک در ناحیه ۷ ppm مربوط به هیدروژن های پیوند دوگانه (هیدروژن های وینیلی) و پیک های بین ۸-۷ ppm مربوط به هیدروژن های حلقه است (شکل ۲-۱۰). در طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط $[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ ، علاوه بر پیک های مربوط به ترانس استیلین پیک جدیدی در ناحیه ۳/۷۵ ppm ظاهر می گردد که متعلق به ترانس استیلین اپوکسید می باشد. از مقایسه مساحت سطح زیر پیک هیدروژن های وینیلی ترانس استیلین در ناحیه ۷ ppm و هیدروژن های مربوط به ترانس استیلین اپوکسید در ناحیه ۳/۷۵ ppm درصد بازدهی اپوکسید محاسبه می گردد (شکل ۲-۱۱). ترانس استیلین با بازدهی ۶۳ درصد تنها محصول ترانس استیلین اپوکسید را تولید می کند که این نشاندهنده انتخابگری و فضاویژگی بالای این سیستم است.

در پایان واکنش ۱- اکتن فقط ۲۵ درصد به اپوکسید تبدیل شد. بنابراین در این سیستم کاتالیزوری مانند سایر سیستم های کاتالیزوری مشابه، آلکن های حلقوی و غیر خطی فعالیت مناسب تری نسبت به

آلکن های خطی از خود نشان می دهند. [۱۰۹، ۱۱۱]

(جدول ۳-۶): نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن ها توسط NaIO_4 و کاتالیزور هموژن $[\text{Mn}(\text{dha})_2 \text{ dien}]^a$

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^b	درصد اپوکسید ^b	زمان (ساعت)
۱		۶۵	۵۵ ^c	۲
۲		۶۳	۶۳ (ترانس اپوکسید ^d)	۲/۵ ^e
۳		۶۰	۵۵ ^f	۲
۴		۵۵	۵۵	۲
۵		۵۰	۴۲ ^g	۲
۶		۲۵	۲۵	۲

(a) شرایط واکنش: آلکن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۰/۲۹۸ میلی مول، سدیم پیریدات: ۱/۲ میلی مول، استونیتریل / آب: ۳:

۱/۵ میلی لیتر، دمای اتاق و فشار اتمسفر

(b) بازده ها بر اساس آلکن اولیه است.

(c) ۱۰ درصد محصول جانبی استوفنون تولید شد.

(d) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

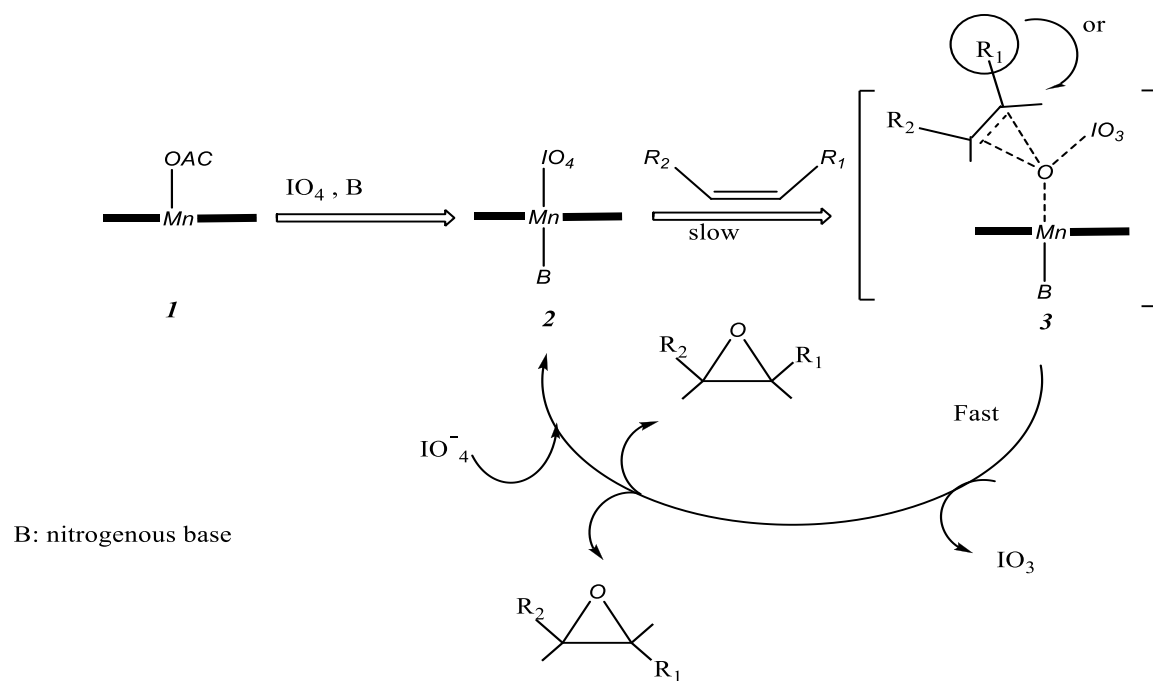
(e) نتیجه به دست آمده از TLC

(f) ۵ درصد محصول جانبی سیکلوهگزانون تولید شد.

(g) ۸ درصد محصول جانبی بنزالدهید تولید شد.

۳-۱-۷- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از سدیم پریدات به آلکن

چرخه کاتالیزوری پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن ها توسط کمپلکس های منگنز پورفیرین و سدیم پریدات با لیگاند دهنده ایمیدازول در حلال دی کلرومتان به صورت زیر می باشد [۱۱۲]، که با توجه به نتایج مشابه به دست آمده این مکانیسم برای انتقال اکسیژن به آلکن توسط کمپلکس هموزن سنتز شده پیشنهاد می گردد.



(شکل ۳-۸)

برای تشکیل اکسنده فعال، استات جای خود را به IO_4^- می دهد و در نتیجه کمپلکس ۶ کئوردینه $\text{Mn}(\text{por})/\text{ImH}/\text{IO}_4^-$ تشکیل می شود. پس از آن با نزدیک شدن آلکن به کاتالیزور، حد واسط ۳ از طریق انتقال الکترون از اوربیتال π آلکن به σ^* پیوند $\text{O}-\text{IO}_3^-$ و همچنین انتقال الکترون از جفت تنهای اکسیژن متصل به فلز به اوربیتال π^* آلکن تشکیل می گردد. هر دوی این فعل و انفعالات منجر به کاهش درجه پیوند $\text{C}=\text{C}$ ، تسهیل چرخش آزاد حول این پیوند و ایزومریزاسیون سیس به ترانس می شود. سپس

اپوکسید تشکیل می گردد. البته افزودن آب به سیستم سبب تشکیل حدواسط $O=Mn(V)$ می شود. توانایی تشکیل پیوند هیدروژنی قوی آب با پریدات کئوردینه شده و حلال پوشی مؤثر آن، سبب می شود آنیون IO_3^- تفکیک شده و اکسو منگنز (V) تشکیل شود. در حالیکه حلال دی کلرومتان فاقد این توانایی است و در نتیجه پریدات کئوردینه شده دست نخورده باقی می ماند.

۳-۱-۸- نتیجه گیری:

۱- مناسبترین حلال برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور شیف باز منگنز هموزن، حلال استونیتریل است.

۲- مناسبترین اکسنده برای اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزور هموزن، اکسنده سدیم پریدات است.

۳- بهینه ترین مقدار برای کاتالیزور ۱۵۰ میلی گرم، بهینه ترین مقدار اکسیژن دهنده ۲۵۰ میلی گرم و مدت زمان واکنش ۲ ساعت است.

۴- یکی از مزیت های این سیستم نسبت به سایر سیستم های کاتالیزوری مشابه در اپوکسایش آلکن ها، عدم نیاز به افزودن باز محوری می باشد، زیرا در اینجا لیگاند محوری همان نیتروژن آمینی است که از موقعیت پنجم به فلز مرکزی کئوردینه شده است. [۶۸،۷۰،۷۵،۱۰۹]

۵- از دیگر مزیت های سیستم کاتالیزوری هموزن سنتز شده انجام کلیه واکنش های اپوکسایش در دمای اتاق و فشار اتمسفر می باشد.

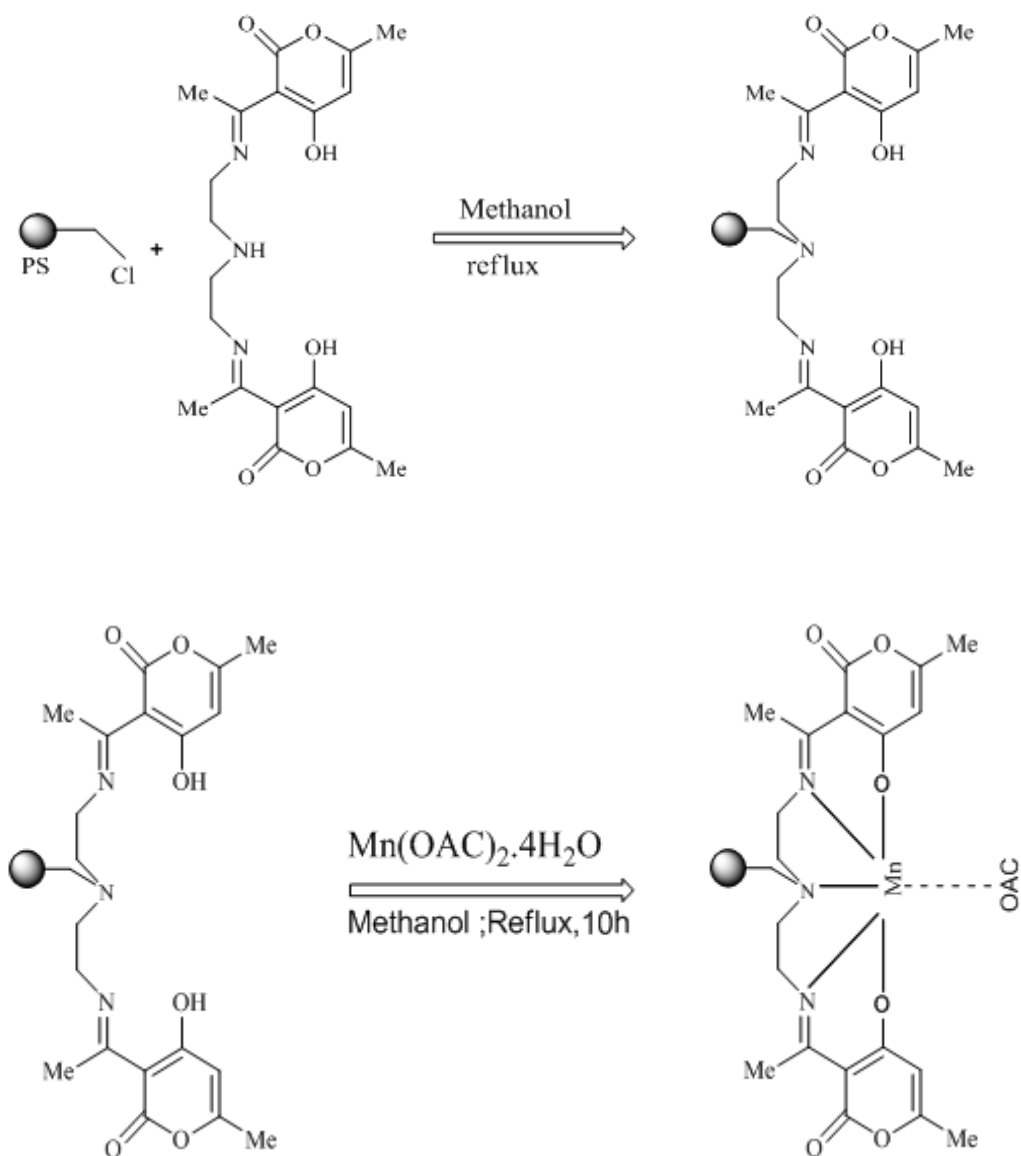
(جدول ۳-۷): شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هموزن $[Mn(dha)_2 dien]OAC$

حلال	CH_3CN/H_2O
اکسیدانت	$NaIO_4$
مقدار کاتالیزور	۱۵۰ mg
مقدار اکسنده	۲۵۰ mg
زمان	۱۲۰'

۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

اتصال لیگاند شیف باز به پلی استایرن کلرو متیله و سپس تشکیل کمپلکس در بخش ۲-۳-۳ و ۲-۳-۴

توضیح داده شده است. (شکل ۳-۹)



(شکل ۳-۹): تهیه کاتالیزور هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC قرار گرفته روی پلی استایرن

پلی استایرن به عنوان تکیه گاه مناسب عمل کرده و از طریق تشکیل پیوند کووالانسی به لیگاند متصل می گردد.

شواهد تشکیل کمپلکس هتروژن

پلی استایرن از طریق گروه CH_2 به نیتروژن لیگاند متصل می گردد. به منظور تأیید اتصال منگنز شیف باز روی پلیمر، طیف IR لیگاند، پلی استایرن کلرومتیله و کمپلکس هتروژن در نواحی 4000 cm^{-1} - 400 بررسی شد. پیک مربوط به C-Cl گروههای CH_2Cl پلی استایرن کلرومتیله در ناحیه 1264 cm^{-1} ظاهری گردد که بعد از اتصال نیتروژن لیگاند به پلیمر و حذف تعدادی از کلرها این پیک ضعیف می گردد [۱۱۳]. در طیف IR کمپلکس قرار گرفته روی پلیمر، نوار بسیار ضعیف در ناحیه حدود 1650 cm^{-1} مربوط به پیوند ایمینی $\text{C}=\text{N}$ است که ظاهر شدن این نوار بر روی پلیمر تأییدی بر اتصال کمپلکس به پلیمر است. نوار مربوط به پیوند N-H در لیگاند در ناحیه 3350 cm^{-1} ظاهر می شود که این نوار در طیف IR کمپلکس متصل به پلی استایرن مشاهده نمی گردد. (شکل ۲-۶ و ۲-۷)

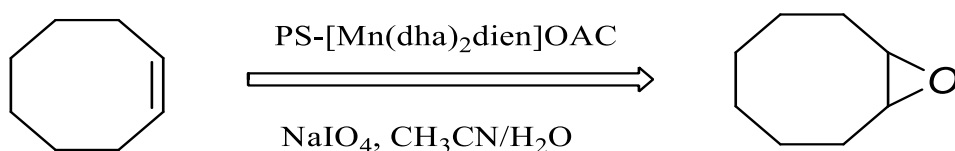
از آنجا که بارگیری پایین اجازه اثبات قطعی اتصال کمپلکس به پلیمر از طریق IR را نمی دهد، از شواهد دیگری به منظور تأیید تثبیت کمپلکس روی پلی استایرن استفاده شد.

تصاویر SEM پلی استایرن کلرومتیله و کمپلکس قرار گرفته بر روی آن در شکل ۲-۸ نشان می دهد که وجود ناهمواری سطح در کمپلکس قرار گرفته روی پلیمر در مقایسه با پلی استایرن افزایش یافته که این حاکی از اتصال کمپلکس آزاد به پلیمر است.

به منظور بررسی پایداری حرارتی از آنالیز حرارتی DTA-TG استفاده شد. در شکل ۲-۹، نمودار آنالیز حرارتی نمونه تا 600°C نشان داده شده است. همانطور که در نمودار TG (شکل ۲-۹b) مشاهده می شود، نمونه تا 250°C پایدار است و سپس تا 400°C افت وزنی معادل ۱۲ درصد مشاهده می شود که با نوار گرماگیری در نمودار DTA (شکل ۲-۹a) در 350°C همراه است و احتمالاً به دلیل تفکیک

گروه های متیل و استات از کمپلکس می باشد. پدیده گرمایی بعدی که افت وزنی معادل ۶۵ درصد در نمودار TG دارد و با دو نوار گرماگیر مجزا در حدود ۵۰۰ و ۵۲۵°C در نمودار DTA همراه است، احتمالاً به تجزیه پیوند کووالانسی اتصال لیگاند به پلی استایرن و سپس تجزیه پلیمر مربوط می باشد. بر اساس آنالیز عنصری مقدار نیتروژن برابر ۴/۱۵٪ (۲/۹۶ mmol/g) بدست آمد که نشان می دهد ۸۸ درصد از کل اتم های کلر پلیمر توسط اتم های آمین لیگاند استخلاف شده است. همچنین میزان شیف باز منگنز پیوند شده روی پلیمر بر اساس مقدار منگنز توسط تکنیک ICP تعیین شد که میزان آن ۲/۸۵٪ (۰/۵۲ mmol/g) بود. بدین ترتیب این شواهد نشان می دهد که کمپلکس باز شیف بر روی پلیمر قرار گرفته است.

به منظور بررسی و مطالعه واکنش های اپوکسایش آلکن ها توسط کاتالیزور هتروژن تثبیت شده روی پلی استایرن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد و عوامل مختلف مانند حلال، اکسنده و مقادیر آنها روی آن بهینه شد و برای سایر آلکن ها استفاده گردید.



طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن توسط NaIO₄ در حضور کاتالیزور هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

۳-۲-۱- اثر حلال

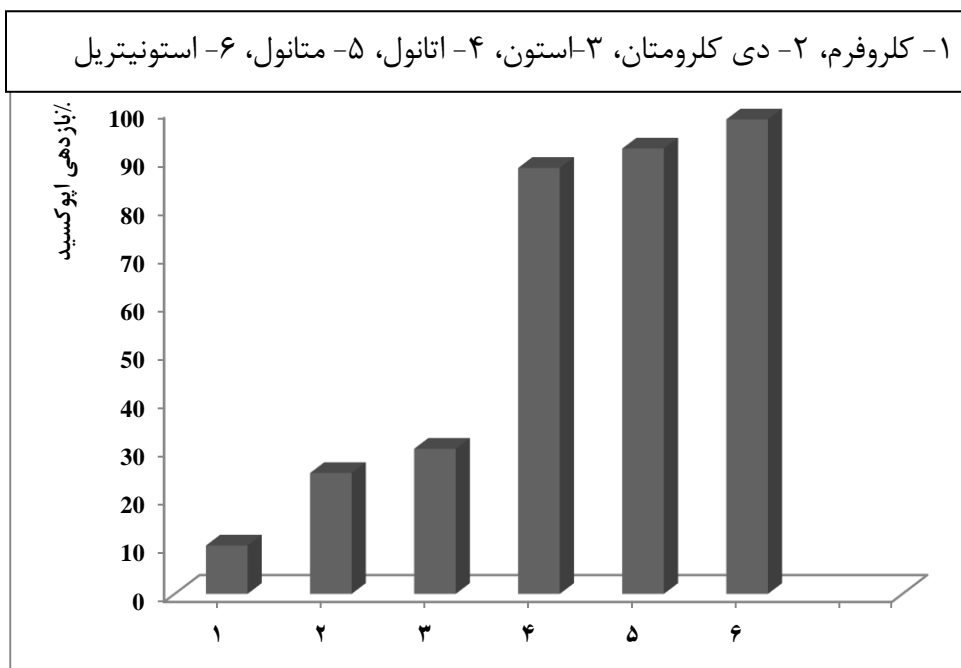
طبق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۱ واکنش ها انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال های مختلف در بررسی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن قرار گرفته روی پلی استایرن در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۰ آورده شده است. حلال های کلروفرم، دی کلرو متان و استون نتایج ضعیفی را نشان می

دهند، ولی حلال های اتانول، متانول و استونیتریل مقادیر بهتری دارند. مناسب ترین حلال، حلال قطبی استونیتریل است که کاتالیزور به خوبی در آن حل می شود و با آب که برای حل کردن سدیم پریدات به کار می رود یک سیستم تک فازی تشکیل داده و بالاترین بازدهی اپوکسایش با آن حاصل می گردد. در اپوکسایش آلکن ها به وسیله کمپلکس منگنز(سالوفن)، $Mn(salophen)Cl$ ، متصل به پلی استایرن از طریق لیگاند محوری ۴,۱- فنیل دی آمین که توسط میرخانی و همکارانش انجام شد و سایر سیستم های کاتالیزوری هتروژن مشابه، بالاترین بازدهی اپوکسایش با حلال های قطبی تر و به ویژه سیستم حلال استونیتریل/ آب و اکسنده سدیم پریدات حاصل شد که تأیید کننده نتیجه به دست آمده است. [۱۱۴]

(جدول ۳-۸): نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن توسط $PS-[Mn(dha)_2dien]OAC$

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	کلروفرم	۱۰
۲	دی کلرومتان	۲۵
۳	استون	۳۰
۴	اتانول	۸۸
۵	متانول	۹۲
۶	استونیتریل	۹۸

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است
 شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۲۰۰ میلی گرم، سدیم پریدات: ۱/۲ میلی مول، حلال: ۳ میلی لیتر، زمان: ۲ ساعت، دمای اتاق و فشار اتمسفر

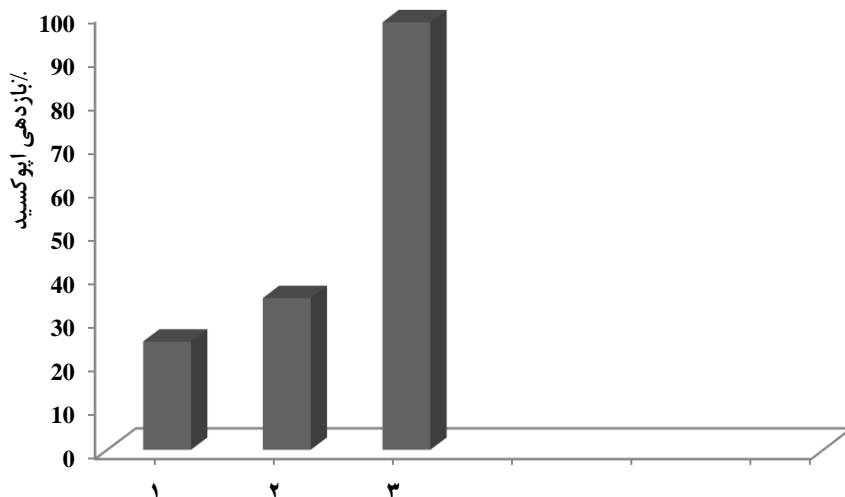


(شکل ۳-۱۰): تاثیر حلال

۳-۲-۲- اثر اکسنده

طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۵-۲، سه واکنش به طور همزمان انجام شد. نتایج در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۱ نشان می دهد که با اکسنده های H_2O_2 و $tert-BuOOH$ راندمان ها پایین است [۱۱۰]. مناسب ترین اکسنده، $NaIO_4$ است که بالاترین درصد اپوکسید (۹۸ درصد) با آن بدست آمد. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسیژن دهنده برتر برای سایر واکنش ها انتخاب گردید.

۱- آب اکسیژنه، ۲- ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید، ۳- سدیم پریدات



(شکل ۳-۱۱): بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PS-[Mn(dha)₂dien]OAC شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۲۰۰ میلی گرم، اکسنده: ۱/۲ میلی مول، استونیتریل / آب: ۳: ۱/۵ میلی لیتر، زمان واکنش: ۲ ساعت، دمای اتاق و فشار اتمسفر

(جدول ۳-۹): اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

ردیف	اکسیدانت	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	H ₂ O ₂	۲۰
۲	t-BuOOH	۳۵
۳	NaIO ₄	۹۸

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است

۳-۲-۳- اثر مقدار کاتالیزور

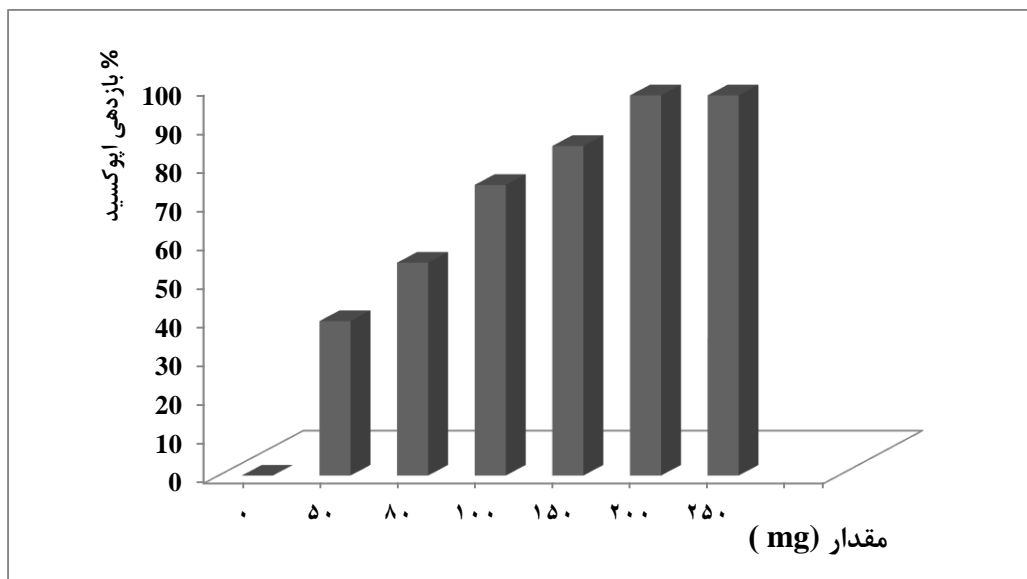
نتایج جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۲ نشان می دهد که با افزایش میزان کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن افزایش می یابد و ۲۰۰ میلی گرم بهینه ترین مقدار کاتالیزور هتروژن است. واکنش بدون حضور کاتالیزور هیچ پیشرفتی ندارد. در اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها توسط سدیم پریدات و کمپلکس منگنز(III) سالوفن، [Mn(salophen)Cl]، تثبیت شده روی نانو لوله های کربنی چند دیواره^۱ بازدهی سیکلواکتن اپوکسید پس از ۲/۵ ساعت با مقدار کاتالیزور ۳۰۰ mg برابر ۹۸ درصد بود. که این نشاندهنده استفاده از مقادیر کمتر کاتالیزور هتروژن سنتز شده و فعالیت بالاتر آن نسبت به کار قبلی می باشد. [۱۱۵]

(جدول ۳-۱۰): ارزیابی اثر مقدار کاتالیزور در فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزور هتروژن

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۵۰	۴۰
۳	۸۰	۵۵
۴	۱۰۰	۷۵
۵	۱۵۰	۸۵
۶	۲۰۰	۹۸
۷	۲۵۰	۹۸

a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است

1- Multi-wall carbon nanotubes (MWCNTS)



(شکل ۳-۱۲): نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکواکتن توسط سدیم پریدات
 شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، سدیم پریدات: ۱/۲ میلی مول، استونیتریل / آب: ۳/۵:۱ میلی لیتر، زمان واکنش: ۲ ساعت،
 دمای اتاق و فشار اتمسفر

۳-۲-۴- اثر مقدار اکسنده

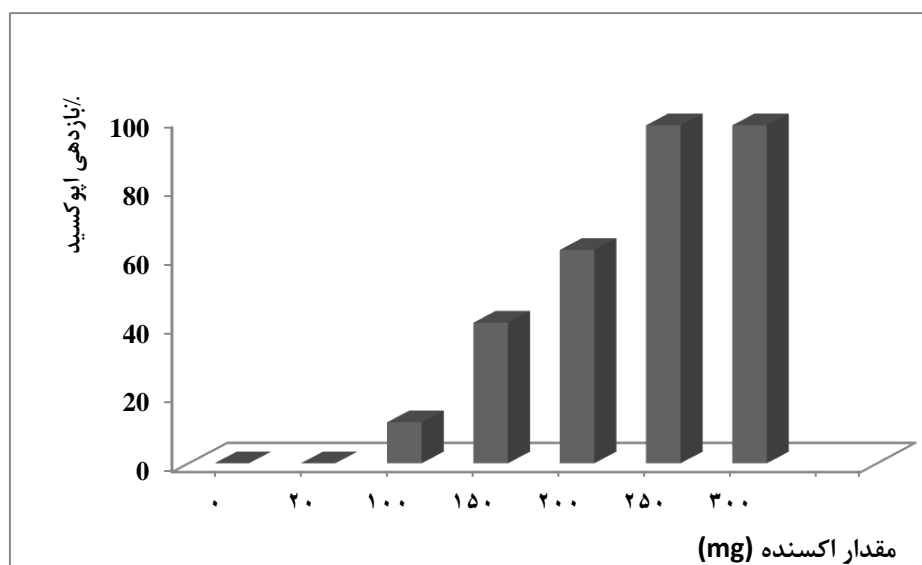
طبق روش کار توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۴، واکنش ها انجام شد که نتایج آن در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۳ آورده شده است. بدون اکسنده بازدهی سیکلواکتن صفر است. در اپوکسایش گزینش پذیر آلکن ها توسط سدیم پریدات و کمپلکس منگنز (III) سالن تثبیت شده روی رزین های تبادل یون ماکرومتخلخل و یا تثبیت شده درون مونت موریلونیت^۱ (نوعی خاک رس)، نسبت مولی آلکن به سدیم پریدات ۱:۲ می باشد. اما در اینجا نسبت مولی آلکن به اکسنده سدیم پریدات ۱:۱/۲ است، که نشاندهنده استفاده از مقادیر کمتری از سدیم پریدات نسبت به کارهای قبلی می باشد. [۱۱۶، ۱۱۷]

1- Montmorillonite

(جدول ۳-۱۱): نتایج تغییر مقدار اکسنده سدیم پریدات در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هتروژن

ردیف	مقدار اکسیدانت (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۲۰	۰
۳	۱۰۰	۱۲
۴	۱۵۰	۴۱
۵	۲۰۰	۶۲
۶	۲۵۰	۹۸
۷	۳۰۰	۹۸

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است



(شکل ۳-۱۳): نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط PS-[Mn(dha)₂dien]OAC شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، مقدار کاتالیزور: ۲۰۰ میلی گرم، استونیتریل / آب: ۳/۱/۵ میلی لیتر، زمان: ۲ ساعت،

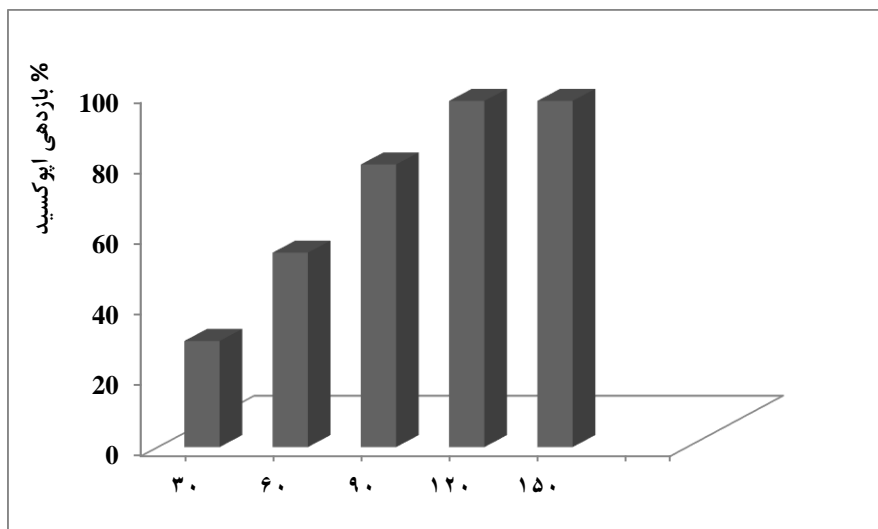
۳-۲-۵- اثر زمان

همان طور که در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۱۴ مشخص است، بهترین زمان انجام واکنش در اینجا ۲ ساعت است، ولی در اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله سدیم پریدات توسط کمپلکس منگنز(III) سالوفن تثبیت شده درون زئولیت نوع Y، در مدت ۱۰ ساعت بازدهی ۹۷ درصد حاصل شد [۱۱۸]. همچنین کمپلکس منگنز(III) سالن تثبیت شده درون مونت موریلونیت، اپوکسایش سیکلواکتن را با بازدهی ۹۵ درصد در زمان ۴ ساعت، توسط سدیم پریدات انجام داد. [۱۱۷]

(جدول ۳-۱۲): بررسی زمان واکنش در بازدهی سیکلواکتن اپوکسید در حضور کاتالیزور هتروژن

ردیف	زمان (دقیقه)	درصد اپوکسید ^a
۱	۳۰	۳۰
۲	۶۰	۵۵
۳	۹۰	۸۰
۴	۱۲۰	۹۸
۵	۱۵۰	۹۸

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است
شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، سدیم پریدات: ۱/۲ میلی مول، مقدار کاتالیزور: ۲۰۰ میلی گرم، استونیتریل / آب: ۳: ۱/۵ میلی لیتر، دمای اتاق و فشار اتمسفر



(شکل ۳-۱۴): بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن

۳-۲-۶- اپوکسایش آلکن ها توسط NaIO_4 توسط کاتالیزور $\text{PS-}[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$

در این سیستم از اکسنده سدیم پیریدات و کاتالیزور هتروژن قرار گرفته روی پلی استایرن، طبق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۴-۶ استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۱۳ آمده است. کلیه واکنش ها با یک اکی والان آلکن و $1/2$ اکی والان سدیم پیریدات انجام شد. سیکلواکتن ۹۸ درصد محصول اپوکسید، استایرن ۸۲ درصد محصول اپوکسید و ۸ درصد بنزآلدهید به عنوان محصول فرعی، و α - متیل استایرن ۹۰ درصد اپوکسید و ۵ درصد استوفنون را به عنوان محصول جانبی تولید می کند. همچنین سیکلوهگزن ۹۰ درصد اپوکسید و ۵ درصد محصول جانبی سیکلوهگزنون را ایجاد می کند.

برای محاسبه بازدهی اپوکسید در ترانس استیلین مجدداً از طیف $^1\text{HNMR}$ استفاده شد و با طیف $^1\text{HNMR}$ ترانس استیلین مقایسه گردید (شکل ۲-۱۲). در طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط $\text{PS-}[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ ، پیک در ناحیه ۷ ppm که مربوط به هیدروژن های پیوند دوگانه (هیدروژن های وینیلی) در ترانس استیلین است، تقریباً حذف شده و پیک

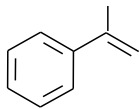
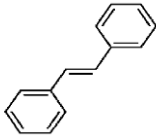
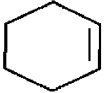
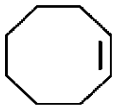
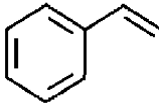

جدیدی در ناحیه ppm ۳/۷۵ ظاهر می گردد که متعلق به ترانس استیلین اپوکسید می باشد. بنابراین بازدهی ترانس استیلین اپوکسید را می توان حدود ۹۸ درصد تخمین زد، که این به انتخابگری، فعالیت بالا و فضاویژگی بالای سیستم هتروژن سنتز شده اشاره دارد.

به منظور بررسی آلکن های خطی، ۱- اکتن فقط ۴۵ درصد به اپوکسید مربوطه تبدیل شد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده، در سیستم کاتالیزوری هتروژن سنتز شده مانند سایر سیستم های کاتالیزوری هتروژن و هموزن مشابه، آلکن های غیرخطی و حلقوی فعالیت مناسب تری را نسبت به آلکن های خطی نشان می دهند و بازدهی اپوکسید در آنها بیشتر است. [۱۱۴، ۱۱۶، ۱۱۷، ۱۱۸، ۱۱۹]

همچنین این سیستم کاتالیزوری پایداری مناسب و قابل توجهی در دمای اتاق و فشار اتمسفر از خود

نشان می دهد و جداسازی کاتالیزور از محیط واکنش بسیار آسان و راحت انجام می گیرد.

(جدول ۳-۱۳): نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن ها توسط NaIO_4 و کاتالیزور هتروژن $\text{PS}[\text{Mn}(\text{dha})_2\text{dien}]\text{OAC}$ ^a

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^b	درصد اپوکسید ^b	زمان (ساعت)
۱		۹۵	۹۰ ^c	۲
۲		۹۸	۹۸ (ترانس اپوکسید ^d)	۲/۵ ^e
۳		۹۵	۹۰ ^f	۲
۴		۹۸	۹۸	۲
۵		۹۰	۸۲ ^g	۲
۶		۴۵	۴۵	۲

(a) شرایط واکنش: آلکن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۲۰۰ میلی گرم، سدیم پریدات: ۱/۲ میلی مول، استونیتریل / آب: ۳: ۱/۵

میلی لیتر، دمای اتاق و فشار اتمسفر

(b) بازده بر اساس آلکن اولیه است.

(c) ۵ درصد محصول جانبی استوفنون تولید شد.

(d) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

(e) نتیجه به دست آمده از TLC

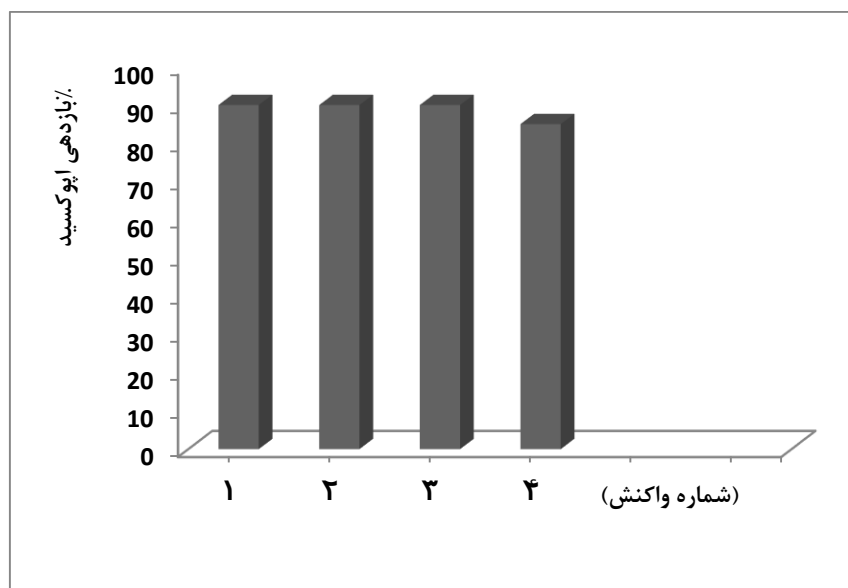
(f) ۵ درصد محصول جانبی سیکلوهگزانون تولید شد.

(g) ۸ درصد محصول جانبی بنزالدهید تولید شد.

۷-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن تثبیت شده روی پلی استایرن در اپوکسایش

سیکلواکتن توسط سدیم پریدات

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در بخش ۷-۴-۲ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۱۴-۳ و شکل ۱۵-۳ 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 کند، که این نشان دهنده این است که اتصال کمپلکس منگنز به پلیمر فوق العاده قوی و محکم است و پایداری کاتالیزور بسیار بالاست.



(شکل ۳-۱۵): نتایج ارزیابی پایداری کاتالیزور هتروژن PS-[Mn(dha)₂dien]OAC

شرایط: سیکلواکتن: ۱ میلی مول، کاتالیزور: ۲۰۰ میلی گرم، سدیم پریدات: ۱/۲ میلی مول، استونیتریل / آب: ۳:۱/۵ میلی لیتر، زمان واکنش: ۲ ساعت، دمای اتاق و فشار اتمسفر

(جدول ۳-۱۴): نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور PS-[Mn(dha)₂dien]OAC قرار گرفته روی پلی استایرن

بازده % ^a	زمان (ساعت)	ردیف
۹۰	۲	۱
۹۰	۲	۲
۹۰	۲	۳
۸۵	۲	۴

(a) بازده توسط GLC تعیین گردید

۳-۲-۸- نتیجه گیری:

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس بازشیف منگنز قرار داده شده روی پلی استایرن

در اپوکسایش آلکن ها را می توان به صورت زیر خلاصه کرد.

۱- مناسبترین حلال برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور هتروژن استونیتریل است.

۲- مناسب ترین اکسنده در حضور این کاتالیزور، سدیم پریدات است.

۳- با توجه به اینکه کاتالیزور هموزن پس از یکبار استفاده تخریب می گردد و به گونه های دیمری μ -

اکسو منگنز که یک گونه غیر فعال است، تبدیل می شود، بنابراین پایداری و فعالیت کاتالیزور هتروژن

برای انواع آلکن ها در مقایسه با کاتالیزور هموزن بیشتر بوده و تا ۴ بار بدون از دست دادن فعالیت و

بازدهی مورد استفاده مجدد قرار گرفت. تثبیت کاتالیزور هموزن روی پلی استایرن، سبب کاهش غلظت

موضعی کمپلکس در محلول و مانع تشکیل گونه های دیمری و پلیمری غیر فعال شده و سبب افزایش

فعالیت می گردد.

۴- جداسازی و بازیابی کاتالیزور از محیط واکنش به آسانی و با یک عمل فیلتراسیون ساده صورت گرفت.

۵- در مقایسه با سیستم های کاتالیزوری پورفیرین ها، اکسیداسیون آلکن ها در زمان کوتاهتری توسط

سیستم هتروژن طراحی شده انجام می گیرد. [۱۱۱]

۶- از دیگر مزیت های سیستم کاتالیزوری هتروژن سنتز شده انجام کلیه واکنش های اپوکسایش در دمای

اتاق و فشار اتمسفر می باشد.

جدول (۳-۱۵): شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور PS-[Mn(dha)₂dien]OAc

حلال	CH ₃ CN/H ₂ O
اکسیدانت	NaIO ₄
مقدار کاتالیزور	۲۰۰ mg
مقدار اکسنده	۲۵۰ mg
زمان	۱۲۰'

۳-۳- آینده نگری

از کمپلکس های باز شیف هموزن و هتروژن سنتز شده علاوه بر اپوکسایش اولفین ها، می توان در هیدروکسیل دار کردن آلکان ها، حلقه گشایی اپوکسیدها، اکسایش آمین ها و سولفیدها، واکنش های دیلز آلدز، شبیه سازی آنزیم سوپراکسید دیسموتاز، کاتالیز شکستن DNA و غیره استفاده کرد [۲۴، ۱۲۰]. همچنین می توان از سایر نگه دارنده ها مانند MCM 41، سیلیکا، ژئولیت و خاک های رس برای تثبیت کمپلکس هموزن استفاده نمود و فعالیت کاتالیزوری آن را در واکنش های اپوکسایش مورد بررسی قرار داد. [۱۱۹-۱۱۴]

- [1]- S.J.Lippard, J.M.Beg. (1994) *"In Principles of Bioinorganic Chemistry"* University Science Books: Mill Valley, California, U.S.A.
- [2]- G.Roelfes, M.Lubben, R.Hage, B.L.Feringa. (2000) "Catalytic Oxidation with a Non-Heme Iron Complex That Generates a Low-Spin Fe^{III} OOH Intermediate" *Chem.Eur.J.*, 6, pp 2152-2159.
- [3]- R.H.Fish, R.H.Fong, J.B.Vincent, G.J.Christou. (1998) "carbon- hydrogen activation chemistry" *J.Chem. Comm.*, 22, pp 1504-1506.
- [4]- R.Hage, J.E.Iburg, J.Kerschner, J.Kock, S.W.Hrusell. (1994) "Efficient manganese catalysts for low-temperature bleaching" *Nature.*, 369, pp 637-639.
- [5]- T.L.Poulous, B.C.Finzel, I.C.Gunsalus. (1985) "The 2,6-A crystal structure of pseudomonas putida cytochrome p-450" *J.Biol.Chem.*, 260, pp 16122-16130.
- [6]- D.Ostovic, T.C.Bruce. (1992) "Mechanism of alkene epoxidation by iron, chromium, and manganese higher valent oxo-metalloporphyrins" *Acc.Chem.Res.*, 25, pp 314-320.
- [7]- R.W.Hay.(1984) *"Bioinorganic Chemistry"* Ellis Harwood Limited, London.
- [8]- J.E.Huheey. (1993) *"Inorganic Chemistry Principle of Structure and Reactivity"* Harpercollins College Publishers, Fourth Edition, Chapter 19, p 889.
- [9]- L.Chen, D.J.Waxman.(1995) "Intratumoral activation and enhanced chemotherapeutic effect of oxazaphosphorins following cytochrome p-450 gene transfer" *Cancer. Res.*, 55, pp 581-589.
- [10]- PR.de.Ortiz, M.A.Correia. (1983) " suicidal destruction of cytochrome p-450 during oxidative drug metabolism " *Ann.Rev.Pharmacol.* ,23, pp 481-503.
- [11]- B.Meunier, S.de.Visser, S.Shaik.(2004) "Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P-450 Enzymes" *Chem.Rev.*, 104, pp 3947-3980.
- [12]- J.H.Dawson, K.S.Eble.(1986) "Cytochrome P-450: Heme iron coordination structure and mechanisms of action" *Adv. Inorg. Bioinorg.Mech.*, 4, pp 10 .
- [13]- M.J.Coon.(1983) "cytochrome p-450: a multifaceted catalyst" *Trans.N.Y.Acadd. Sci.*, 41, pp 8-41.

- [14]- F.P.Guengerich.(2001) "Common and Uncommon Cytochrome P-450 Reactions Related to Metabolism and Chemical Toxicity" *Chem.Res.Toxicol.*, 14, pp 612-650.
- [15]- R.M.R.Malone.(2007) "*Bioinorganic chemistry*" 2nd ed, John Wiley& Sons,Inc., Canada, pp 343-382.
- [16]- K.B.Sharpless, A.Y.Tranishi, J.E.Backuall.(1977) "chromyl chloride oxidations of olefins. Possible role of organometallic intermediate in the oxidations of olefins by transitions metal species" *J.Am.Chem.Soc.*,99, pp 3120-3128.
- [17]- Bertini, Gray, Lippard, Valentine.(1994) "*Bioinorganic chemistry*" University Science Books, Mill Valley, pp 284
- [18]- D.Mansuy, P.B.Battioni.(1986) "Metalloporphyrins as biological and chemical catalysts" *Soc.Chem.Bleg.*, 95, p 959
- [19]- E.G.Samsel, K.Srinivasan, J.K.Kochi (1985) "Mechanism of the chromium-catalysed epoxidation of olefins" *J.Am.Chem.Soc.*, 107, pp 7606-7617
- [20]- L.E.Martinez, J.Leighton, D.H.Carsten, E.N.Jacobsen.(1995)"Highly Enantioselective Ring Opening of Epoxides Catalyzed by (salen)Cr(III) Complexes" *J.Am.Chem.Soc.*, 117, pp 5897-5898 .
- [21]- T.Katsuki.(1995) "Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen) manganese(III) complexes as catalysts" *Coord.Chem.Rev.*, 140, pp 189-214.
- [22]-E.N.Jacobsen.(1993) "*Catalytic Asymmetric Synthesis* " Ojima,I.Ed.; VCH:Weinheim, chapter 4.2
- [23]- H.Schiff. (1864), *Ann.Suppl.*, 3, p 343
- [24]- K.C.Gupta, A.K.Sutar (2008) "catalytic activities of schiff base transition metal complexes" *Coord.Chem.Rev.*, 252, pp 1420-1450.
- [25]- P.Pietikainen (2001) "*Mn-salen catalyzed asymmetric epoxidation* " University of Helsinki, Finland, pp 3-33
- [26]- P.G.Cozzi (2004) "Metal-salen schiff base complexes in catalysis" *Chem.Soc.Rev.*, 33, pp 410-421
- [27]- E.N.Jacobsen.(1995) "*in comprehensive organometallic chemistry II*", Eds.E.W.Abel, F.G.A.Stone and E.Willinson, Pergamon, New York, Vol .12, P 1097.
- [28]- R.I.Kureshy, N.H.Khan, S.H.R.Abdi, P.Iyer. (1997) "Synthesis , physicochemical studies and aerobic enantioselective epoxidation of non-functionalized olefins catalyzed by new Co(III) chiral salen complexes" *J.Mol.Catal, A :Chem.*, 121, pp 25-31

- [29]- C.Bousquet, D.C.Gilheany.(1995) "Chromium catalysed asymmetric alkene epoxidation" *Tetrahedron Lett.*, 36, pp 7739-7742
- [30]- M.H.Wu, E.N.Jacobsen (1997) "An efficient formal synthesis of balanol via the asymmetric epoxide ring opening reactor" *Tetrahedron Lett.*, 38, pp 1693-1696
- [31]- M.Tokunaga, J.F.Larrow, F.Kaliuchi, E.N.Jacobson. (1977), *Science.*, 277, p 936
- [32]- J.L.Liang, X.O.Yu, C.M.Che. (2002) "Metalloporphyrin- Mediated Asymmetric Nitrogen- Atom Transfer to Hydrocarbons" *Chem.Commun.*, 124, pp 1563-1572
- [33]- M.H.Fonseca, E.Eibler, M.Zabel.(2003) "Synthesis, structure and catalytic activity of new chiral nitrogen- containing ligands" *Inorg. Chem.Acta.*, 352, pp 136-142
- [34]- A.Nishinaga, H.Yamato, T.Abe, K.Maruyama, T.Matsuura.(1998) "Asymmetric induction in oxygenation of styrene catalyzed by cobalt schiff base complex" *Tetrahedron.Lett.*, 29, pp 6309-6312.
- [35]- V.I.Tararov, D.E.Hibbs, M.North.(1998) "First structurally defined catalyst for the asymmetric addition of trimethylsilylcyanide to benzaldehyde" *Chem.Commun.*, pp 387
- [36]- C.Sasaki, K.Nakajima, M.Kojima, J.Fujita.(1999) "Preparation and Characterization of Optically Active Quadridentate Schiff Base-Titanium(IV) Complexes and The Catalytic Properties of These Complexes on Asymmetric Oxidation of Methyl Phenyl Sulfide With Organic Hydroperoxides" *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 64, pp 1318-1324.
- [37]- M.S.Sigman, E.N.Jacobsen.(1998) "Enantioselective Addition of Hydrogen Cyanide to Imines Catalyzed by a Chiral(salen) Al(III) Complex" *J.Am.Chem.Soc.*, 120, pp 5315-5316.
- [38]- D.R.Reddy, E.R.Thornton (1999) "A very mild, catalytic and versatile procedure for A-oxidation of ketone silyl enol ethers using (salen) manganese(III) complexes" *J.Chem.Soc, Chem.Commun.*, pp172-173.
- [39]- Y.Nakayama, H.Bando, Y.Sonobe, T.Fujita.(2004) "Olefin polymerization behavior bis (phenoxy-imine) Zr,Ti and V complexes with MgCl₂-based cocatalyst" *J.Mol.Catal.A:Chem.*, 213, pp 141-150.
- [40]- T.Langer, G.Helmchen.(1996) "Highly effect new catalysts for enantioselective transfer hydrogenation of ketones" *Tetrahedron Lett.* , 37, pp 1381-1384
- [41]- G.Musie, M.Wei, B.Subramaniam, D.H.Busch.(2001) "Catalytic oxidations in carbon dioxide-based reaction media, including novel CO₂- expanded phases" *Coord.Chem.Rev.*, 789, pp 219-221.
- [42]- V.Mirkhani, M.Moghadam, S.Tangestaninejad, B.Bahramian.(2006) "Poly-styrene-bound imidazole as a heterogeneous axial ligand for Mn(salophen)Cl and its use as

biomimetic alkene epoxidation and hydrogenation catalyst with sodium periodate" *Appl.Catal.A: Gen.*, 311, pp 43-50.

[43]- K.C.Gupta, A.K.Sutar. (2008) "Polymer supported catalysts for oxidation of phenol and cyclohexene using hydrogen peroxide as oxidant" *J.Mol.Catal.A.Chem.*, 280, pp 173-185.

[44]- G.Grivani, S.Tangestaninejad, A.Halili.(2007) "A readily prepared, highly reusable and active polymer-supported molybdenum carbonyl schiff base complex as epoxidation catalyst" *Inorg.Chem.Commun.*, 10, pp 914-917.

[45]- R.Ando, T.Yagy, M.Maeda.(2004) "Characterization of oxovanadium(IV) – schiff base complexes and those bound on resin, and their use in sulfide oxidation" *Inorg.Chem.Acta.*, 357, pp 2237-2244.

[46]- R.Antoy, G.L.Tembe, M.Revindranathan, R.N.Ram.(2001) "Synthesis and catalytic of Fe(III) anchored to a polystyrene- schiff base support" *J.Mol .Catal .A: Chem.*, 171, pp 159-168.

[47]- B.Cornils, W.A.Herman.(2002) "*Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds* "., Vol.1, second ed, Wiley , Weinheim. P 413.

[48]- J.Brinksma, M.T.Rispens, B.L.Feringe.(2002) "New manganese catalysts for alcohol oxidation" *Inorg.Chim.Acta.*, 337, pp 75-82.

[49]- T.S.Sidall, N.Miyaura, J.C.Huffman, J.K.Kochi.(1983) "Isolation and molecular structure of unusual oxochromium(V) cations for the catalytic epoxidation of alkenes" *J.Chem.Soc, Chem.Commun.*, 1185.

[50]- K.Srinivasa, P.Michand, J.K.Kochi.(1986) "Epoxidation of olefins with cationic (salen) manganese(III) complexes" *J.Am.Chem.Soc.*, 108, pp 2309-2320.

[51]- W.Zhang, J.L.Loebach, S.R.Wilson, E.N.Jacobsen.(1990) "Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes" *J.Am.Chem.Soc.*, 112, pp 2801-2803.

[52]- R.Irie, K.Noda, Y.Ito, N.Matsumoto, T.Katsuki.(1990) "Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins" *Tetrahedron .Lett* ., 31, pp 7345-7348.

[53]- P.J.Pospisi, D.H.Carsten, E.N.Jacobsen.(1996) "X-Ray structure studies of highly enantioselective Mn(salen) epoxidation catalysts" *Chem.Eur.J.*, 298, PP 974-980.

[54]- T.Katsuki.(2003) "Some recent advances in metallosalen chemistry" *Synlett.*, 281.

[55]- T.Katsuki.(2002) "Chiral metallosalen complexes" *Adv.Synth.Catal.*, 344, pp 131-147

- [56]- H.Jacobsen, L.Cavallo.(2001) "A possible mechanism for enantioselectivity in the chiral epoxidation of olefins with [Mn(salen)] catalysts" *Chem.Eur.J.*, 7, PP 800-807.
- [57]- P.Caggon, A.T.Mcphail, F.E.Mabbs, A.Richards.(1970) "Preparation , magnetic, and electronic spectral properties of some chromium(III)-N,N'-ethylene bis(salicylidene iminato) complexes" *J.Chem.Soc.*, pp 3296-3303.
- [58]- E.M.McGarrigle, D.G.Gilheany.(2005) "Chromium and manganese-salen promoted epoxidation of alkenes" *Chem.Rev.*, 105, pp 1564-1599.
- [59]- E.N.Jacobsen, W.Zhang, A.R.Muci.(1991) "Highlyenantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane" *J.Am.Chem.Soc.*, 113, pp 7063-7064.
- [60]- N.Hosoya, A.Hatayama, K.Yanai, H.Fujita, T.Katsuki.(1993) "Asymmetric Epoxidation With Optically Active (Salen) Manganese(III) Complexes" *Synlett .*, pp 641-645.
- [61]- T.Hamada, T.Fukuda, H.Imanish, T.Katsuki.(1996) "Mechanism of one oxygen atom transfer from oxo(salen) manganese(V) complex to olefins" *Tetrahedron.*, 52, pp 515-530.
- [62]- T.Katsuki.(1996) "Mn-salen catalyst, competitor of enzymes, for asymmetric epoxidation" *J.Mol.Catal.A.Chem.*, 113, pp 87-107.
- [63]- K.N.Houk, N.C.Demello, K.Condroski, J.Fennen, T.Kasuga.(1996) *"In Electronic Conference on Heterocyclic Chemistry(ECHET96)"* Rzepa, H.S.; Snyder, J.P.; Leach,C.,Eds.;The Royal Society of chemistry: London .
- [64]- W.Zhang, N.H.Lee, E.N.Jacobsen. (1994) "Nonstereospecific mechanism in asymmetric addition of alkenes result in enantiodifferentiation after the first irreversible step" *J.Am.Chem.Soc.*, 116, pp 425-426.
- [65]- P.O.Norrby, C.Linde, B.Akermark.(1995) "On the Chirality Transfer in the Epoxidation on Alkenes Catalyzed by Mn(Salen) Complexes" *J.Am.Chem.Soc.*,117, pp11035-11036.
- [66]- E.N.Jacobsen, W.Zhang, M.L.Guler.(1991) "Electronic tuning of asymmetric catalysts" *J.Am.Chem.Soc.*, 113, pp 6703-6704.
- [67]- I.Fita, M.G.Rossmann.(1986) "Comparison of beef liver and penicillium vitale catalases" *J.Mol.Biol.*, 188, pp 63-72
- [68]- D.Mansuy, J.F.Bartoli, M.Momenteau.(1982) "Alkane hydroxylation catalyzed by metalloporohyrins" *Tetrahedron.Lett.*, 23, pp 2781-2784

- [69]- B.Meunier, E.Guilment, M.E.de Carvalho, R.Piobalance.(1984) "Sodium hypochlorite: a convenient oxygen source for olefin epoxidation catalyzed by (porphyrinato) manganese complexes" *J.Am.Chem.Soc.*, 106, pp 6668-6676.
- [70]- M.Fontecave, D.Mansuy.(1984) "Monooxygenase-Like oxidations of olefins and alkenes catalyzed by manganese porphyrins" *Tetrahedron.*, 40, pp 4297-4311.
- [71]- J.Everse, K.E.Everse, M.B.Qrishan.(1991) "*Peroxiases in Chemistry and Biology*" CRC Press, Boca Raton, Vol.1 and 2.
- [72]- J.E.Frew, P.Jones.(1984) "Structure and functional properties of peroxidase and catalases" *Adv.Inorg.Bioinorg.Mech.*, 3, 175.
- [73]- A.J.Castellino, T.C.Bruice.(1988) "Intermediate in the epoxidation of alkenes by cytochrome p- 450 models.1.cis stilbene as a mechanistic probe" *J.Am.Chem.Soc.*, 110, pp 158-162
- [74]- Y.aruta, K.Maruyama.(1987) "Cytochrome p- 450 modelling oxygenation of olefins within the sapce- restricated cavity imidazole" *Tetrahedron.Lett.*, 28, pp 4553-4556.
- [75]- D.Mansuy, P.Battioni.(1988) "Monooxygenase-like oxidation of hydrocarbons by hydrogen poroxide catalysed by manganes porphyrins and imidazole" *J.Am.Chem.Soc.*, 110, pp 8462-8470.
- [76]- S.J.Cole, G.C.Curthoys, E.A.Magnusson.(1970) "Ligand binding by metalloporphyrins.I.Thermodynamic functions of porphyriniron (II)-Pyridin complexes" *J.Am.Chem.Soc.*, 92, pp 2991-2996.
- [77]- T.J.Dikerson, N.N.Reed, K.D.Janda.(2002) "Soluble Polymers as Scaffolds for Recoverable Catalysts and Reagents" *Chem.Rev.*, 102, pp 3325-3344.
- [78]- N.E.Leadbeater, M.Marco.(2002) "Preparation of Polymer-Supported Ligands and Metal Complexes for Use in Catalysis" *Chem.Rev.*, 102, pp 3217-3274.
- [79]- D.C.Bailey, S.H.Langer.(1981) "Immobilized Transition-Metal Carbonyls and Related Catalysts" *Chem.Rev.*, 81, pp 109-148.
- [80]- J.S.Raflet, J.H.Clark.(2000) "Recent advances in the partial oxidation of organic molecule using heterogeneous catalysis" *Catal.Today.*, 57, pp 33-44.
- [81]- C.A.McNamara, M.J.Dioxan, M.Bradley.(2002) "Recoverable Catalysts and Reagents Using Recycle Polystyrene- Based Supports" *Chem.Rev.*, 102, pp 3275-3300.
- [82]- C.Baleizao, H.Garcia.(2006) "Chiral Salen Complexes" *Chem.Rev.*, 106, pp 3987-4043.

- [83]- C.E.Song, E.J.Roh, B.M.Yu, D.Y.Chi, K.J.Lee.(2000) "Heterogeneous asymmetric epoxidation of alkenes catalyzed by a polymer-bound (pyrrolidine salen) manganese(III) complex" *Chem.Commun.*, pp 615-616.
- [84]- R.I.Kureshy, N.H.Khan, S.H.R.Abdi, P.Iyer.(1997) "Synthesis of catalytically active polymer-bound Mn(III)-salen complexes for enantioselective epoxidation of styrene derivatives" *Funct.Polym.*, 34, pp 153-160.
- [85]- B.B.De, B.B.Lohray, S.Sivaram, P.K.Dhal.(1995) "Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed polymer-bound optically active Mn(III) salen complex" *Tetrahedron:Asymmetry.*, 6, pp 2105-2108.
- [86]- F.Minutolo, D.Pini, P.Salvadori. (1996) "Polymer-bound chiral(salen) Mn(III) complex as heterogeneous catalyst in rapid and clean enantioselective epoxidation of unfunctionalised olefins " *Tetrahedron.Lett.*, 37, pp 3375-3378.
- [87]- X.Yao, H.Chen, W.Lu, G.Pan, Z.Zheng, X.Hu.(2000) "Enantioselective epoxidation of olefins catalysed by two novel chiral poly-salen Mn(III) complexes" *Tetrahedron.Lett.*, 41, pp 10267-10271.
- [88]- Q.H.Xia, H.Q.Ge, C.P.Ye, Z.M.Liu and K.X.Su.(2004) "Advances in Homogeneous and Hetrogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation" *Chem.Rev.*, 105, pp 1603-1662.
- [89]- J.P.Collman, J.A.Belmont, J.I.Brauman.(1983) "A silica-supported rhodium hydroformation catalyst" *J.Am.Chem.Soc.*, 105, pp 7288-7294
- [90]- C.Schuster, W.F.Holderich.(2000) "Modification of faujasite to generate novel hosts for "ship-in-a-bottle" complexes" *Catal.Lett.*, 60, pp 193-207.
- [91]- C.Heinrichs, W.F.holderich.(1998) "Novel zeolitic hosts for "ship-in-a-bottle" catalysts" *Catal.Lett.*, 58, pp 75-80.
- [92]- N.Herron.(1986) "A cobalt oxygen carrier in zeolite Y.A molecular "ship in a bottle"" *Inorg.Chem.*, 25, pp 4714-4717 .
- [93]- D.J.Cardin.(2002) "Encapsulated conducting polymers" *J.Adv.Mater.*, 14, pp 553-563
- [94]- G.J.Kim, J.Shin.(1999) "Application of new unsymmetrical chiral Mn(III),Co(II,III) and Ti(IV) salen complexes in enantioselective catalytic reactions" *Catal.Lett.*, 63, pp 83-90.
- [95]- J.M.Fraile, J.L.Garcia, J.Massam. J.A.Mayoral.(1998) "Clay-supported non-chiral and chiral Mn(salen) complexes as catalysts for olefin epoxidation" *J.Mol.Catal.A:Chem.*, 136, pp 47-57.
- [96]- R.I.Kureshy, N.U.H.Khan, S.H.R.Abdi.(2004) "Dicationic chiral Mn(III) salen complex exchanged in the interlayers of montmorillonite clay" *J.Catal.*, 221 pp 234-240.

- [97]- D.W.Park, S.D.Choi, S.J.Choi, G.J.Kim.(2002) "Asymmetric Epoxidation of Styrene on the Heterogenized Chiral Salen Complexes Prepared from Organo-Functionalized Mesoporous Materials" *Catal.Lett.*, 78, pp 145-151.
- [98]- A.Heckel, D.Seebach.(2002) "Enantioselective Heterogeneous Epoxidation and Hetero-Diels-Alder Reaction with Mn-and Cr-Salen Complexes Immobilized on Silicagel by Radical Grafting" *Helv.Chim.Acta.*, 85, pp 913-926.
- [99]- D.Pini, A.Mandoli, S.Orlandi, P.Salvadori.(1999) "First complex of a silicagel supported optically active Mn(III)-salen complex as a heterogeneous asymmetric catalyst in the epoxidation of olefins" *Tetrahedron: Asymmetry.*, 10, pp 3883-3886.
- [100]- G.Sienel, R.Rieth, K.T.Row Bottom.(2003) "*Epoxides*" , in: Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed., Verlag Chemie, Weinheim., p 269.
- [101]- D.L.Trent.(2001) "*Propylene Oxide*" , in:Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, on-line edition, John Wiley and Sons, New York.
- [102]- [http:// www.chemexpo.com](http://www.chemexpo.com)
- [103]- J.Bernadou, B.Meunier.(2004) "Biomimetic chemical catalysis in the oxidation activation of drugs" *Adv.Synth.Catal.*, 346, 171.
- [104]- R.A.Johnson, K.B.Sharpless.(1993) "*Catalytic asymmetric epoxidation of allylic alcohols*" Ojima(Ed), Catalytic Asymmetric Synthesis, VCH,New York, Chapter 6A, pp 231-280.
- [105]- S.Lu, S.J.Rettig, C.Orvig.(1991) "Synthesis and Characterization of a Pentadentate Schiff Base N₃O₂ Ligand and Its Neutral Technetium(V) Complex" *Inorg.Chem.*, 30, pp 4915-4919.
- [106]- A.R.Silva, C.Freire, B.de Castro.(2004) "Modulation of the catalytic activity of manganese(III) salen complexes in the epoxidation of styrene" *New.J.Chem.*, 28, pp 253-260.
- [107]- A.Chaudhary, N.Bansal, A.Gajraj, R.V.Singh(2003) "Antifertility, antibacterial, antifungal and percent disease incidence aspects of macrocyclic complexes of manganese(II)" *Journal of Inorganic Biochemistry.*, 96, pp 393-400.
- [108]- D.Xiong, Z.Fu, S.Zhong, X.Jiang, D.Yin.(2006) "Novel homogeneous Salen Mn(III) catalysts synthesized from dialdehyde or diketone o-aminophenol for catalyzing epoxidation of alkenes" *Catalysis Letters.*
- [109]- B.Bahramian, V.Mirkhani, S.Tangestaninejad, M.Moghadam.(2006) "Catalytic epoxidation of olefins and hydroxylation of alkenes with sodium periodate by water-soluble manganese (III) salen" *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical.*, 244, pp 139-145.

[110]- P.R.Cooke, J.R.L.Smith.(1994) "Alkene epoxidation catalysed by iron(III) and manganese(III) tetraarylporphyrins coordinatively bound to polymer and silica supports" *J.CHEM.SOC.PERKIN TRANS. 1*.

[111]- E.Brulé, Y.R.de Miguel.(2002) "Supported manganese porphyrin catalysts as P450 enzyme mimics for alkene epoxidation" *Tetrahedron Letters.*, 43, pp 8555-8558

[112]- D.Mohajer, G.karimipor, M.bagherzadeh.(2004) "Reactivity studies of biomimetic catalytic epoxidation of alkenes with tetrabutylammonium periodate in presence of various manganese porphyrins and nitrogen donors: significant axial ligand π – bonding effects" *New.J.Chem.*, 28, pp 740-747.

[113]- V.B.Valodkar, G.L.Tembe, M.Ravindranathan, R.N.Ram, H.S.Ram.(2004) "Catalytic oxidation by polymer-supported copper(II)-L-valine complexes" *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical.*, 208, pp 21-32.

[114]- V.Mirkhani, M.Moghadam, S.Tangestaninejad, B.Bahramian.(2006) "Polystyrene-bound 1,4-phenyldiamine as a heterogeneous axial ligand for Mn(salophen)Cl and its use as biomimetic alkene epoxidation and alkene hydroxylation catalyst with sodium periodate" *Polyhedron.*, 25, pp 2904-2914.

[115]- S.Tangestaninejad, M.Moghadam, V.Mirkhani, I.M.Baltork, M.S.Saedi.(2010) "Efficient epoxidation of alkenes with sodium periodate catalyzed by reusable manganese(III) salophen supported on multi-wall carbon nanotubes" *Applied catalysis A:General.*, pp 1-36.

[116]- B.Bahramian, V.Mirkhani, M.Moghadam, S.Tangestaninejad.(2006) "Selective alkene epoxidation and alkane hydroxylation with sodium periodate catalyzed by cationic Mn(III)-salen supported on Dowex MSC1" *Applied catalysis A:General.*, 301, pp 169-175.

[117]- B.Bahramian, V.Mirkhani, M.Moghadam, S.Tangestaninejad.(2006) "Manganese(III) salen immobilized on montmorillonite as mimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate" *Catalysis Communication.*, 7, pp 289-296.

[118]- V.Mirkhani, M.Moghadam, S.Tangestaninejad, B.Bahramian, A.Shalamzari.(2007) "Host (nanocavity of zeolite-Y)-guest (manganese(III) salophen complex) nanocomposite materials" *Applied catalysis A:General.*, 321, pp 49-57.

[119]- V.Mirkhani, M.Moghadam, S.Tangestaninejad, B.Bahramian.(2006) "Polystyrene-bound imidazole as a heterogeneous axial ligand for Mn(salophen)Cl and its use as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate" *Applied catalysis A:General.*, 311, pp 43-50.

[120]- B.Meunier. (1992) "Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage" *Chem.Rev.*, 92, pp 1411-1456.

Catalysis in epoxidation of alkenes by manganese schiff base complex with N,O donor ligand supported in polystyrene

Abstract

Schiff bases have an important contribution in coordination development. One of the most important and most applications of them, like porphyrins, is the oxygen transfer process, easily patterning cytochrome P-450 enzyme, and they can also functionize normal hydrocarbons and conduct their various reactions.

Recently, broad researches have been done around catalytic role of Schiff base complexes in order to mimic their enzymic role, and for a better understanding of the biomimetic reactions of cytochrome P-450 enzymes. Most of these researches are related to olefins epoxidation and alkane hydroxylation. Epoxides are useful synthetic intermediates that change to a large scope of useful compounds in pharmacy, agriculture, and industry simply by ring-opening reactions.

Epoxidation reactions are usually carried out by an oxygen-donor through the straight transfer of oxygen to alkenes. However, these reactions are so slow and have low efficiency. Schiff base transition metal complexes can be used to catalyze these transformations.

In the present thesis, two new catalytic systems have been presented for alkene epoxidation using the five-coordinate Schiff base ligand $(dha)_2dien$ $[N_3O_2]$. At first, epoxidation of some alkenes was studied using the homogeneous Schiff base catalytic system manganese(III) Schiff base and sodium periodate oxidant. In this system, cyclooctene was chosen as basis alkene, and some parameters like solvent, oxygen-donor, and their values were optimized. Then, through covalent binding of the ligand to the chloromethylated polystyrene as support, heterogeneous catalyst manganese(III) schiff base was produced. The complex was characterized by spectroscopic techniques. Parameters such as solvent oxidant for cyclooctene were optimized and used in other alkene epoxidations. The new heterogeneous catalyst has catalytic activity and higher yield than the homogeneous one, and also its extraction and recovery from reaction mixture is easily carried out. In addition, recovery experiments showed that repeated times without any loss in catalytic activity are usable.

Keywords: Schiff base, Salen, Porphyrin, Cytochrome P-450, Polystyrene, Alkene epoxidation, Sodium periodate



Shahrood University of technology

Faculty of chemistry

**Catalysis in epoxidation of alkenes by manganese Schiff base
complex with N,O donor ligand supported in polystyrene**

By:

M.Estiri

Supervisor:

DrB.Bahramian

Advisor:

DrM.Mirzaee

December 2010

