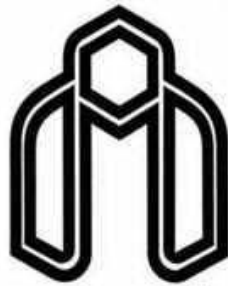


الله  
الرحمن الرحيم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گرایش شیمی: معدنی

## اکسایش شبه حیاتی ترکیبات آلی با استفاده از کمپلکس

### باز شیف منگنز قرار گرفته بر روی پلی استایرن

دانشجو: لقا انصاری

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل سلیمانی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

دی ۱۳۸۹

## یا غایه آمال العارفین

من غریبم و ذکر تو غریب، من با ذکر تو الف گرفته‌ام زیرا که غریب با غریب الف  
گیرد....

خدایا از اینکه می‌بینم بزرگی چون تو همواره مرا زیر نظر دارد و فراموشم نمی-  
کند سخت به خود می‌بالم.

خدایا از اینکه مهربان عزیزتری چون تو از رگ گردن به من نزدیک‌تر است به خود  
افتخار می‌کنم.

خدایا با اینکه ناسپاسی نموده‌ام اما با این همه می‌دانم که تو هنوز مواظبم هستی زیرا  
این حدیث قدسی‌ات همواره در ذهنم طنین می‌افکند:

"اگر آنان که از من روی برتافتند می‌دانستند که چقدر مشتاق دیدارشان هستم هر

آینه از شوق جان می‌سپردند."

خدایا از اینکه در این بیکران دنیای تنهایی رهایم نکردی از تو سپاسگذارم.

خدایا

هزار عیب و دو نقص در وجود من است      تو با نگاه محبت مرا تماشا کن

## تقدیم به پدر و مادر مهربانم

دو فرشته ای که خدایم از میان تعداد بسیار زیاد فرشتگان خود برایم به زمین فرستاد تا راه رسیدن به او را به من بیاموزند. در طول زندگی همواره نگاهشان آرامم می‌کرد، صدایشان درد و رنجم را می‌زدود و قلبشان می‌فهمید مرا. به هر کجا که برسم مدیون زحمات و حمایت‌های بی‌دریغشان هستم و از آنها تا ابد ممنونم که چنین پدر و مادری برایم بودند.

## تشکر و قدر دانی

سپاس به پیشگاه حضرت دوست که هر چه هست از اوست.

خدای بزرگ را شاکرم که در پرتو لطف و عنایت بی‌کرانش نوشتن این مجموعه میسر شد. در اینجا بر خودم لازم می‌دانم از زحمات کلیه عزیزانی که در تهیه و تکمیل این اثر یاری‌ام کردند قدر دانی کنم.

از خانواده عزیزم که امکان علم آموختن را از کودکان تا به امروز فراهم کردند و همواره در تمام مراحل زندگی حامی و پشتیبانم بودند صمیمانه تشکر می‌کنم. از تمامی معلمانم در تمام دوران‌های تحصیلم که بی‌وقفه در تعلیم من کوشیدند کمال تشکر را دارم.

از استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که همواره در طول پروژه با صبر و حوصله راهنمایی بودند و در این راستا از هیچ کمکی مضایقه نکردند بی‌نهایت سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که در امر مشاوره پایان‌نامه کمک‌هایشان را از من دریغ نکردند تشکر می‌کنم.

از جناب آقای دکتر مهدی میرزایی و جناب آقای دکتر علی کیوانلو که زحمت مطالعه و داوری پروژه را متقبل شدند سپاسگزارم.

از جناب آقای مهندس وحید کلی، مرحوم جناب آقای حسین قربانی، سرکار خانم جعفری و سرکار خانم برنجی که کمال همکاری را با اینجانب داشتند قدر دانی می‌نمایم.

در نهایت از تمامی دوستان عزیزم و هم‌کلاس‌های بزرگووارم که صفا و صمیمیت را به من آموختند و همواره با کمک‌های بی‌شائبه‌شان مرا مورد لطف قرار می‌دادند نهایت تشکر را دارم.

## اکسایش شبه حیاتی ترکیبات آلی با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز قرار گرفته بر روی پلی استایرن

### چکیده

اپوکسایش یک واکنش مهم در بدن موجودات زنده است. به عنوان مثال این فرایند می‌تواند در متابولیسم داروها، استروئیدها و مواد سرطان‌زا مؤثر باشد. سیتوکروم P-450 آنزیمی بیولوژیکی است که داروها را اکسید می‌کند و آنها را به شکل‌های فعال‌تر تبدیل می‌کند. با استفاده از برخی کمپلکس‌ها، فعالیت کاتالیزوری این سیستم‌های بیولوژیکی شبیه‌سازی می‌شود. در این پایان‌نامه، اپوکسایش شبه حیاتی الکن‌ها با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز ارائه شده است. کمپلکس مورد استفاده در این واکنش‌های اپوکسایش  $[Mn(NAPdien)(OAC)]$  است که برای افزایش پایداری، بازیابی و استفاده‌ی مجدد، بر روی پلی استایرن کلرو متیله شده تثبیت شد. کمپلکس از طریق یک پیوند کوالانسی به پلیمر متصل می‌شود. کاتالیست حاصله،  $[Mn(NAPdien)(OAC)]-PS$ ، نیز در اپوکسایش الکن‌ها مورد استفاده قرار گرفت که فعالیت و گزینش‌پذیری بالاتری را نسبت به هم‌ارز هموزن خود نشان داد. تأثیر پارامترهایی نظیر حلال، اکسنده، زمان، مقدار کاتالیزور و مقدار اکسنده بر روی هر دو سیستم کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای هر یک تعیین گردید. کاتالیست هتروژن چندین مرتبه بدون کاهش قابل توجهی در فعالیت کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت. هر دو سیستم کاتالیزوری در دمای اتاق مورد استفاده قرار گرفتند. برای شناسایی کاتالیزور هموزن از طیف‌سنجی‌های IR و UV-Vis و برای شناسایی کاتالیست هتروژن از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز حرارتی (TG و DTA)، آنالیز عنصری و طیف‌سنجی IR استفاده شد.

کلمات کلیدی: سیتوکروم P-450، اپوکسایش شبه حیاتی، پلی استایرن کلرو متیله شده،

[Mn(NAPdien)(OAC)]-PS

## مقالات مستخرج از پایان نامه

**Biomimetic oxidation of organic compounds using novel homogeneous pentadentate Schiff base Mn(III)**

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

**[Mn(NAPdien)(OAC)] supported on modified polystyrene as a selective heterogeneous catalyst for oxidation of olefins**

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

## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه و تئوری

مقدمه	۱-۱
۲.....	
P-۴۵۰	۲-۱
سیتوکروم	
۴.....	
۱-۲-۱- چرخه‌ی کاتالیتیکی. سیتوکروم P-۴۵۰	
۶.....	
شیف	۳-۱
بازهای	
۹.....	
۱-۳-۱- مراحل مختلف کمپلکس کردن بازهای شیف	
۹.....	
۴-۱- فعالیتهای کاتالیزوری کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه	۴-۱
۱۲.....	
۱-۴-۱- واکنش تراکم آلدولی	
۱۲.....	
۲-۴-۱- واکنش دیلز-آلدر	
۱۳.....	
۳-۴-۱- واکنش اپوکسایش	
۱۴.....	
۴-۴-۱- واکنش پلیمریزاسیون	
۱۹.....	
۵-۴-۱- واکنش باز کردن حلقه‌ی اپوکسیدها	
۲۱.....	
۶-۴-۱- واکنش سیلیل سیان دار کردن آلدهیدها	
۲۲.....	
۵-۱- کمپلکس‌های Mn(III)salen به عنوان کاتالیست‌های اپوکسایش	۵-۱
۲۳.....	



Mn(salen)	از	استفاده	با	اپوکسایش	مکانیزم	بررسی	۶-۱
							۲۵.....
نگهدارنده‌ها	روی	بر	گرفته	قرار	سالن	فلز- کمپلکس‌های	۷-۱
							۳۲.....
نگهدارنده‌ها	انواع						۸-۱
							۳۳.....
معدنی	نگهدارنده‌های						۱-۸-۱
							۳۳.....
زنولیت	درون		شدن		کپسولی		۱-۱-۸-۱
							۳۴.....
الکتروستاتیکی		برهم‌کنش		بوسیله‌ی		تثبیت	۲-۱-۸-۱
							۳۶.....
فلز	محوری	با	فلز	کتوردیناسیون	پیوند	یک	۳-۱-۸-۱
							۳۹.....
نگهدارنده	به	سالن		کوالانسی	پیوند	بوسیله‌ی	۴-۱-۸-۱
							۴۰.....
آلی	نگهدارنده‌های						۲-۸-۱
							۴۳.....
SPS	روش	به	شده	تهیه	پلیمرهای	متصل	۱-۲-۸-۱
							۴۶.....
						متصل	۲-۲-۸-۱
سوسپانسیون				CO-PT	از	استفاده	
							۵۰.....
اپوکسیدها	کاربرد						۹-۱
							۵۲.....

### فصل دوم: بخش تجربی

استفاده	مورد	معرف‌های	و	مواد			۱-۲
							۶۱.....
استفاده		مورد		دستگاه‌های			۲-۲
							۶۱.....
(GC)	گازی		کروماتوگراف		دستگاه		۱-۲-۲
							۶۱.....
(IR)	قرمز		مادن	سنج	طیف		۲-۲-۲
							۶۲.....
(UV-Vis)	مرئی	-	بنفش	فرا	سنج	طیف	۳-۲-۲
							۶۲.....

SEM

دستگاه

-۴-۲-۲

۶۲.....

H<sup>1</sup>-NMR

دستگاه

-۵-۲-۲

۶۲.....

تهیه‌ی مواد اولیه :	لیگاند شیف باز و کاتالیزور هموژن و هتروژن	۳-۲
۶۲.....		
تهیه‌ی لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین (NAPdien)		۱-۳-۲
۶۲.....		
سنتر	کمپلکس	هموژن
۶۳.....		۲-۳-۲
واکنش	لیگاند	با پلی استایرن
۶۳.....		۳-۳-۲
سنتر	کاتالیست	هتروژن
۶۴.....		۴-۳-۲
سیستم کاتالیزوری هموژن بازشیف [Mn(NAPdien)OAC]، در اپوکسایش الکن‌ها		۴-۲
۶۴.....		
بررسی اثر و انتخاب حلال مناسب در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هموژن [Mn(NAPdien)OAC]		۱-۴-۲
۶۴.....		
بررسی اثر و انتخاب اکسیدانت مناسب در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست [Mn(NAPdien)OAC]		۲-۴-۲
۶۵.....		
بررسی مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(NAPdien)OAC]		۳-۴-۲
هموژن		
۶۵.....		
بررسی مقدار اکسیدانت در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(NAPdien)OAC]		۴-۴-۲
هموژن		
۶۵.....		
بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Mn(NAPdien)OAC]		۵-۴-۲
هموژن		
۶۶.....		
روش کار عمومی برای اپوکسایش الکن‌ها در حضور کاتالیست هموژن [Mn(NAPdien)OAC]		۶-۴-۲
۶۶.....		
اپوکسایش ترانس-استیلین توسط کاتالیست هموژن [Mn(NAPdien)OAC]		۷-۴-۲
۶۶.....		
سیستم کاتالیزوری هتروژن [Mn(NAPdien)OAC]-PS، در اپوکسایش الکن‌ها		۵-۲
۶۷.....		
انتخاب	حلال	مناسب
۶۷.....		۱-۵-۲
انتخاب	اکسیدانت	مناسب
۶۷.....		۲-۵-۲

کاتالیزور	بهبودی	مقدار	بررسی	۳-۵-۲
				۶۸.....
اکسیدانت	بهبودی	مقدار	بررسی	۴-۵-۲
				۶۸.....
زمان	اثر		بررسی	۵-۵-۲
				۶۸.....
[Mn(NAPdien)OAC]-PS روش کار عمومی برای اپوکسایش الکنها در حضور کاتالیست هتروژن				
				۶۹.....
اکتن			بررسی بازیابی کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS در اپوکسایش سیکلو اکتن	۷-۵-۲
				۶۹.....
[Mn(NAPdien)OAC]-PS اپوکسایش ترانس- استیلین توسط کاتالیست هتروژن				
				۶۹.....

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

[Mn(OAC)(NAPdien)]	کمپلکس	کاتالیزوری	فعالیت	بررسی	۱-۳
					۸۱.....
حلال		اثر			۱-۱-۳
					۸۳.....
اکسیدانت		اثر			۲-۱-۳
					۸۴.....
کاتالیزور	مقدار	اثر			۳-۱-۳
					۸۵.....
دهنده	اکسیژن	اثر	بررسی		۴-۱-۳
					۸۷.....
زمان	اثر		بررسی		۵-۱-۳
					۸۸.....
[Mn(NAPdien)OAC] در حضور کاتالیزور $\text{NaIO}_4$ توسط الکنها					
					۸۹.....
۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC] قرار داده شده بر روی نگهدارنده پلی استایرن					
					۹۱.....
حلال		اثر			۱-۲-۳
					۹۳.....
اکسیدانت		اثر			۲-۲-۳
					۹۵.....

کاتالیزور	مقدار	اثر	-۳-۲-۳
	۹۶.....		
دهنده	اکسیژن	اثر	بررسی
	۹۷.....		-۴-۲-۳
			-۵-۲-۳ بررسی اثر زمان
	۹۸.....		
NaIO <sub>4</sub>	در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط	[Mn(NAPdien)OAC] -PS	کاتالیزور
			۹۹.....
		-۷-۲-۳ اپوکسایش الکنها توسط NaIO <sub>4</sub> در حضور کاتالیزور -PS	
		[Mn(NAPdien)OAC]	۹۹.....
گیری	نتیجه		-۳-۳
	۱۰۲.....		
آینده‌نگری			-۴-۳
	۱۰۴.....		
			مراجع
			.....
			۱۰۵
			چکیده

## فهرست جداول

### فصل اول

اپوکسایش	واکنش‌های	و	رزین‌ها: کاتالیست‌ها	اپوکسی	۱-۱-
..... ۵۷					
آنها	نهایی	و	محصولات	اپوکسیدها	۱-۲-
..... ۵۸					

### فصل سوم

..... ۸۳					
[Mn(NAPdien)OAC]	کاتالیزور	و	نتایج حاصل از اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیژن دهنده‌های مختلف، حلال متانول	۳-۲-	۳-۱- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیدانت $\text{NaIO}_4$ و کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ تحت شرایط رفلکس در حلال‌های مختلف
..... ۸۵					
[Mn(NAPdien)OAC]	کاتالیزور	و	در	حضور	۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ در اپوکسایش سیکلواکتن در حلال متانول
..... ۸۶					
[Mn(NAPdien)OAC]	کاتالیزور	و	در	حلال	۳-۴- بررسی اثر مقدار اکسیژن دهنده $\text{NaIO}_4$ در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ در حلال متانول
..... ۸۷					
[Mn(NAPdien)OAC]	کاتالیزور	و	در	حضور	۳-۵- بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن در متانول توسط کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ و در حضور $\text{NaIO}_4$
..... ۸۸					
[Mn(NAPdien)OAC]	کاتالیزور	و	در	حضور	۳-۶- نتایج حاصل از اپوکسایش الکن‌ها در متانول و در حضور کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ و اکسنده $\text{NaIO}_4$ ..... ۹۰
..... ۹۰					
[Mn(NAPdien)OAC]	کاتالیزور	و	در	حضور	۳-۷- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیدانت $\text{NaIO}_4$ تحت شرایط رفلکس در حلال‌های مختلف
..... ۹۴					
[Mn(NAPdien)OAC]-PS	کاتالیزور	و	در	حضور	۳-۸- نتایج حاصل از اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیژن دهنده‌های مختلف و کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ در حلال متانول
..... ۹۵					
[Mn(NAPdien)OAC]-PS	کاتالیزور	و	در	حضور	۳-۹- بررسی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ در حلال متانول
..... ۹۶					
[Mn(NAPdien)OAC]-PS	کاتالیزور	و	در	حضور	۳-۱۰- بررسی اثر مقدار اکسیژن دهنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ در حلال متانول
..... ۹۷					
[Mn(NAPdien)OAC]-PS	کاتالیزور	و	در	حضور	۳-۱۱- بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ در حلال متانول

و در حضور  $\text{NaIO}_4$

۹۸.....

۱۲-۳- نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ -PS قرار گرفته بر روی پلیمر پلی استایرن توسط  $\text{NaIO}_4$

۱۰۰.....

۱۳-۳- نتایج حاصل از اپوکسایش الکنها در متانول توسط  $\text{NaIO}_4$  و در حضور کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ -PS

۱۰۱...

۱۴-۳- نتایج حاصل از بهینه کردن پارامترهای مختلف در اپوکسایش الکنها در حلال متانول و در حضور  $\text{NaIO}_4$  و کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$

۱۰۲.....

۱۵-۳- نتایج حاصل از بهینه کردن پارامترهای مختلف در اپوکسایش الکنها در حلال متانول و در حضور  $\text{NaIO}_4$  و کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ -PS

۱۰۳.....

## فهرست اشکال

### فصل اول

شکل ۱-۱- پورفیرین (راست) و متالوپورفیرین (چپ) ۳.....

شکل ۲-۱- کربنهای آسیمتری در پورفیرین و سالن ۴.....

شکل ۳-۱- تولید آرن اکسیدها به وسیله سیتوکروم ۴۵۰ P- ۵.....

شکل ۴-۱- جایگاه فعال سیتوکروم ۴۵۰ P- ۶.....

شکل ۵-۱- ساختار پیوند هیدروژنی هیستیدین انتهایی برای هموگلوبین (چپ) و یک ترکیب مدل از هم (راست) ۶.....

شکل ۶-۱- کئوردینه شدن اکسیژن به آهن هم ۷.....

شکل ۷-۱- نمایش شماتیکی حدواسطهای مختلف تولید شده در طی چرخه کاتالیزوری سیتوکروم ۴۵۰ P- ۸.....

شکل ۸-۱- مکانیسم افزایش حلقوی پیشنهاد شده توسط شارپلس در اپوکسایش الکنها توسط سیتوکروم ۴۵۰ P- ۸.....

شکل ۹-۱- لیگاندهای سالن و کمپلکسهای  $\text{M}(\text{salen})$  مختلف ۹.....

- شکل ۱-۱۰-۱- تهیه‌ی کمپلکس‌های باز شیف  
 ۱۲.....
- شکل ۱-۱۱-۱- واکنش تراکم آلدولی با آلدئیدهای مختلف  
 ۱۳.....
- شکل ۱-۱۲-۱- سنتز کمپلکس‌های منگنز (III) با استفاده از شیف بازهای مربوطه  
 ۱۴.....
- شکل ۱-۱۳-۱- اپوکسایش ایندن با استفاده از کمپلکس‌های منگنز (III)  
 ۱۴.....
- شکل ۱-۱۴-۱- اپوکسایش اولفین‌های مزدوج با استفاده از کمپلکس‌های منگنز (III)  
 ۱۵.....
- شکل ۱-۱۵-۱- اکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیست شیف باز منگنز (III) ساپورت شده با پلیمر  
 ۱۵.....
- شکل ۱-۱۶-۱- سنتز کمپلکس‌های شیف باز Ru(III) (۲۴-۲۷) ساپورت شده با پلی (استایرن-دی وینیل بنزن)  
 ۱۶.....
- شکل ۱-۱۷-۱- سنتز کمپلکس‌های شیف باز Mn(II) (۲۸ و ۲۹) ساپورت شده با پلی (استایرن-دی وینیل بنزن)  
 ۱۷.....
- شکل ۱-۱۸-۱- اپوکسایش الکن‌ها بوسیله‌ی کمپلکس‌های فلزی شیف باز بی‌نفتیل  
 ۱۹.....
- شکل ۱-۱۹-۱- کمپلکس‌های ۲ و ۶- بیس (ایمینو)پیریدیل آهن (II) و کبالت (II) تثبیت شده بر روی سیلیکا  
 ۲۰.....
- شکل ۱-۲۰-۱- سنتز کمپلکس‌های کبالت (II) و آهن (III)  
 ۲۱.....
- شکل ۱-۲۱-۱- باز کردن حلقه‌ی اپوکسیدها با استفاده از کمپلکس‌های کبالت (II)  
 ۲۲.....
- شکل ۱-۲۲-۱- واکنش سیلیل سیاندار کردن  
 ۲۳.....
- شکل ۱-۲۳-۱- ساختار کلی کمپلکس‌های پورفیرین کایرال (چپ) و سالن کایرال (راست)  
 ۲۳.....
- شکل ۱-۲۴-۱- سیکل کاتالیزوری پیشنهاد شده توسط کوچی و همکارانش برای اپوکسایش کاتالیز شده‌ی الکن‌ها  
 به وسیله‌ی کمپلکس‌های Mn(salen)  
 ۲۶.....
- شکل ۱-۲۵-۱- مسیرهای نزدیکی side-on محتمل به حدواسط اکسو-منگنز-سالن  
 ۲۷.....
- شکل ۱-۲۶-۱- کمپلکس Mn(salen) دارای لیگاند N-اکسید رکاب دار  
 ۳۱.....
- شکل ۱-۲۷-۱- مکانیسم‌های محتمل برای انتقال اکسیژن: A همزمان، B از طریق رادیکال و C از طریق منگاناکستان  
 ۳۲.....



- شکل ۱-۲۸- مدل مولکولی از ارتباط مکانیکی مس فتالات درون قفس‌های زئولیت Y  
 ۳۴.....
- شکل ۱-۲۹- تهیه‌ی کمپلکس فلز-سالن کایرال کپسولی شده درون زئولیت بوسیله‌ی روش SIB  
 ۳۵.....
- شکل ۱-۳۰- مسیر سنتزی برای تهیه‌ی یک کمپلکس وانادیل-سالن یون-دوست  
 ۳۷.....
- شکل ۱-۳۱- روش‌های تثبیت کمپلکس‌های فلز-سالن بر روی خاک رس از طریق فرایند تبادل کاتیونی  
 ۳۸.....
- شکل ۱-۳۲- تثبیت یک کمپلکس کروم(III)-سالن روی سطح اصلاح شده با آمینوپروپیل یک ساپورت معدنی از طریق کئوردیناسیون محوری گروه آمینو با فلز کاتیونی  
 ۳۹.....
- شکل ۱-۳۳- عاملی شدن سطح جامدات معدنی  
 ۴۰.....
- شکل ۱-۳۴- تثبیت کمپلکس‌های سالن بوسیله‌ی پیوند کوالانسی از طریق فنل موقعیت اورتو با استفاده از سنتز مرحله به مرحله فاز جامد  
 ۴۱.....
- شکل ۱-۳۵- روش‌های تثبیت کوالانسی کمپلکس‌های سالن کایرال روی ساپورت‌های معدنی از طریق لیگاند موقعیت پارا  
 ۴۱.....
- شکل ۱-۳۶- اتصال کوالانسی کروم-سالن کایرال دارای دو بخش فنلی متفاوت به سیلیکای عاملی شده توسط گروه آمینو  
 ۴۲.....
- شکل ۱-۳۷- تثبیت کمپلکس‌های سالن کایرال روی پلیمر بوسیله‌ی اتصال کوالانسی از طریق لیگاند  
 ۴۴.....
- شکل ۱-۳۸- تهیه‌ی کاتالیست‌های سالن کایرال پلیمری با استفاده از روش CO-PT و EGDMA به عنوان کومونومر  
 ۴۵.....
- شکل ۱-۳۹- تهیه‌ی کاتالیست‌های سالن هتروژن پلیمری با استفاده از روش CO-PT و استایرن و DVB به عنوان مونومر  
 ۴۵.....
- شکل ۱-۴۰- ساختار و واحدهای رابط کاتالیست‌های پلی-سالن که با روش CO-PT بدست آمده‌اند  
 ۴۶.....
- شکل ۱-۴۱- سنتز کمپلکس منگنز-سالن کایرال متصل به پلیمر PS  
 ۴۸.....
- شکل ۱-۴۲- کمپلکس‌های منگنز-سالن مشتق شده از O- نفتیل سالیسیل آلدهید متصل به پلیمر حاوی پیریدین از طریق یک پیوند کئوردیناسیونی با فلز  
 ۴۹.....

شکل ۱-۴۳- کمپلکس‌های سالن کایرال ماکروسیکلی که به عنوان کاتالیست‌های هموزن عمل می‌کنند و می‌توانند بعد از رسوب‌گذاری مجدداً استفاده شوند

۵۲.....

## فصل دوم

شکل ۲-۱- طیف IR لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین

۷۱.....

شکل ۲-۲- طیف UV-Vis لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین

۷۱.....

شکل ۲-۳- طیف IR کمپلکس Mn(NAPdien)OAC

۷۲.....

شکل ۲-۴- طیف UV-Vis کمپلکس Mn(NAPdien)OAC

۷۲.....

شکل ۲-۵- طیف IR پلی استایرن

۷۳.....

شکل ۲-۶- تصویر SEM پلی

استایرن..... ۷۴.....

شکل ۲-۷- تصویر SEM لیگاند متصل به پلی

استایرن..... ۷۴.....

شکل ۲-۸- طیف IR کمپلکس PS -

[Mn(NAPdien)OAC]..... ۷۵.....

شکل ۲-۹- نمودار TG کمپلکس-[Mn(NAPdien)OAC]

PS..... ۷۶.....

شکل ۲-۱۰- نمودار DTA کمپلکس-[Mn(NAPdien)OAC]

PS..... ۷۶.....

شکل ۲-۱۱- طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترانس

استیلین..... ۷۷.....

شکل ۲-۱۲- طیف  $^1\text{H-NMR}$  مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط کاتالیست هموزن

[Mn(NAPdien)OAC]

۷۷.....

شکل ۲-۱۳- طیف  $^1\text{H-NMR}$  مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط کاتالیست هتروژن

[Mn(NAPdien)OAC]-

PS..... ۷۸.....

## فصل سوم

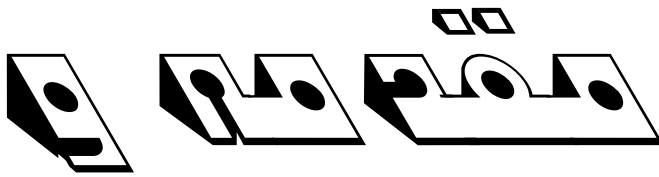
شکل ۳-۱- تهیه‌ی کاتالیزور [Mn(OAC)(NAPdien)]

۸۱.....

شکل ۳-۲- طرح کلی اپوکسایش الکن‌ها توسط کاتالیزور [Mn(OAC)(NAPdien)]

۸۲.....

شکل ۳-۳- بررسی اثر حلال بر راندمان اپوکسایش	۸۴
شکل ۴-۳- بررسی اثر اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش	۸۵
شکل ۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر راندمان اپوکسایش	۸۶
شکل ۶-۳- بررسی اثر مقدار اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش	۸۷
شکل ۷-۳- بررسی اثر زمان بر راندمان اپوکسایش	۸۸
شکل ۸-۳- مراحل تهیه کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS	۹۱
شکل ۹-۳- طرح کلی واکنش اپوکسایش الکن‌ها در حضور کاتالیزور [Mn(OAC)(NAPdien)]-PS	۹۳
شکل ۱۰-۳- بررسی اثر حلال بر راندمان اپوکسایش	۹۴
شکل ۱۱-۳- بررسی اثر اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش	۹۵
شکل ۱۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر راندمان اپوکسایش	۹۶
شکل ۱۳-۳- بررسی مقدار اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش	۹۷
شکل ۱۴-۳- بررسی اثر زمان بر راندمان اپوکسایش	۹۸



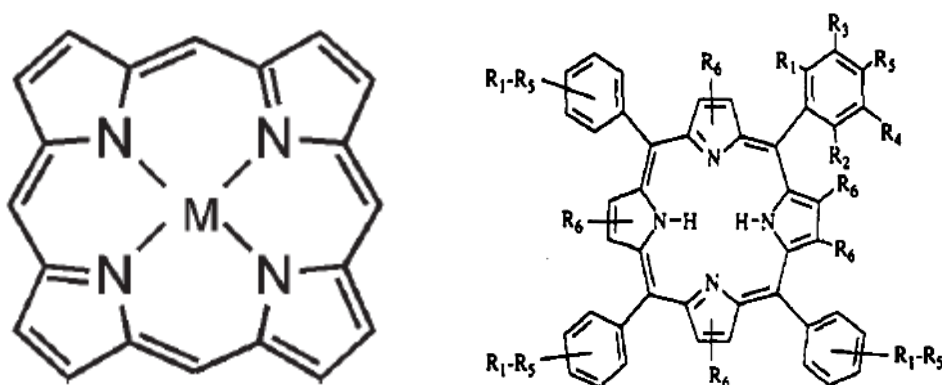
یکی از وظایف آنزیم‌های بیولوژیکی انجام اپوکسایش<sup>۱</sup> است. مثلاً MMO<sup>۲</sup> یک کاتالیزور گزینش-پذیر و مؤثر برای اپوکسایش اولفین‌های انتهایی کوچک مانند اتیلن، پروپیلن، و ۱- بوتن می‌باشد. اکسیداسیون‌های شبه حیاتی اکسیداسیون‌هایی هستند که توسط کمپلکس‌های با وزن مولکولی نسبتاً کم که در آنها فعالیت کاتالیزوری سیستم‌های بیولوژیکی شبیه سازی می‌شود، صورت می‌گیرند، یعنی در آنها از فعالیت کاتالیزوری سیستم‌های بیولوژیکی تقلید می‌شود. به عنوان مثال پورفیرین<sup>۳</sup>ها که در هسته‌های آنزیم‌های اکسایشی مختلفی مانند سیتوکروم P-۴۵۰<sup>۴</sup>، کاتالازها و پراکسیدازها یافت می‌شوند، به عنوان کاتالیزورهای مدل استفاده می‌شوند. پورفیرین‌ها ماکروسیکل‌های هتروسیکلیکی هستند که از ۴ جزء پیرول مانند که توسط اتم‌های کربن  $\alpha$  و از طریق پل‌های متیل (=CH-) متصل می‌شوند، تشکیل شده که یک ساختار مسطح دارند (شکل ۱-۱). این ماکروسیکل‌ها به شدت مزدوج هستند، در نتیجه به شدت رنگی هستند، از این رو نام پورفیرین آنها از کلمه‌ی یونانی به معنی ارغوانی گرفته شده است.

ماکروسیکل‌ها توانایی کئوردینه شدن به یون‌های فلزی فعال کاتالیزوری مانند آهن، منگنز و کروم را در یک فضای مرکزی مسطح تشکیل شده توسط واحدهای پیرول دارند. یون‌های فلزی توسط چهار اتم نیتروژن واحدهای پیرول نگه داشته می‌شوند، اما دارای توانایی کئوردینه شدن به سایر گونه‌ها در بالا و زیر سطح ماکروسیکل را نیز دارند.

اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون، سنتز بسیاری از حدواسط‌ها، مواد شیمیایی و مواد دارویی دارد. تنوع کاتالیست‌ها در این زمینه زیاد است و شامل کاتالیزورهای بیولوژیکی، هموزن و هتروژن می‌باشند. در ده سال اخیر پیشرفت‌های زیادی در زمینه‌ی اپوکسایش کاتالیزوری حاصل شده است و با ساخت کاتالیزورهای جدید رو به گسترش است [۱].

---

1.Epoxidation  
2. Methane monooxygenase  
3.Porphyrin  
4.Cytochrome p-450

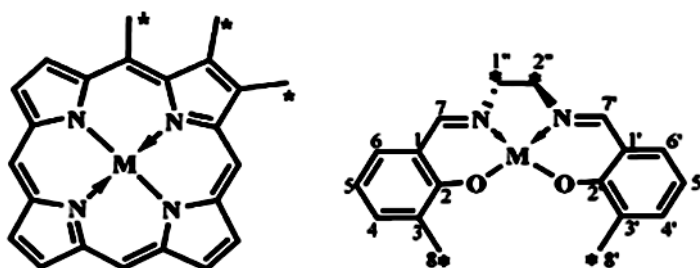


شکل ۱-۱- پورفیرین (راست) و متالوپورفیرین (چپ)

اپوکسایش الکن‌ها یک تبدیل مهم در سنتز آلی است [۲]. اپوکسایش نامتقارن الکن‌های غیر عاملی، تولید اپوکسیدهای خالص انانتیومری می‌کند. اپوکسیدهای حاصله حدواسط‌های مهمی در تهیه‌ی محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات می‌باشند [۳]. نخستین گزارش استفاده از کمپلکس‌های متالوپورفیرین (شکل ۱-۱) به عنوان کاتالیست‌هایی برای اپوکسایش توسط گروس<sup>۵</sup> در سال ۱۹۷۹ بود [۴]. او گزارش کرد که یک کمپلکس پورفیرین آهن III، قادر به کاتالیز کردن انتقال اکسیژن از یدوسیل بنزن به هیدروکربن‌های اشباع و غیر اشباع است [۵]. پیشرفت بیشتر در این زمینه توسط میونیر<sup>۶</sup> صورت گرفت. میونیر اپوکسایش الکن‌های ساده را با کمپلکس‌های منگنز پورفیرین به عنوان کاتالیست گزارش کرد [۶].

مشکل در ساخت یک کاتالیست پورفیرین مؤثر، به ساختار مسطح II مزدوج آن نسبت داده می‌شود که اجازه‌ی حضور کربن‌های استرئوژنیک<sup>۷</sup> در حلقه پورفیرین را نمی‌دهد. بر خلاف کمپلکس پورفیرین، کمپلکس سالن<sup>۸</sup> می‌تواند حاوی کربن‌های استرئوژنیک "C<sub>1</sub>"، "C<sub>2</sub>"، C<sub>8</sub> و C<sub>8</sub>' باشد (شکل ۱-۲). چون این کربن‌های استرئوژنیک نزدیک به مرکز فلزی قرار دارند، بنابراین القاء بی تقارنی بیشتری، با استفاده از کمپلکس‌های سالن فعال نوری به عنوان کاتالیست مورد انتظار است.

5. Groves  
6. Meunier  
7. Stereogenic  
8. Salen



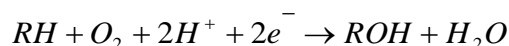
شکل ۱-۲- کربن‌های اسیمتری در پورفیرین و سالن

مراحل بسیار طولانی در ساخت پورفیرین کایرال، کاربرد وسیع پورفیرین‌های کایرال را به عنوان کاتالیست محدود کرده است. برای اهداف صنعتی، کاتالیست‌های Mn-سالن ترجیح داده می‌شوند، زیرا خود منگنز یک فلز نسبتاً غیر سمی است و کمپلکس‌های منگنز، به دلیل واکنش‌های جانبی کمتر، برای اپوکسایش گزینش‌پذیر اولفین‌ها از کمپلکس‌های آهن مناسب‌تر می‌باشند. پس از گزارشات اولیه در مورد اپوکسایش نامتقارن آلکن‌های غیر عاملی توسط Mn-salen، زمینه‌ی واکنش‌های نامتقارن صورت گرفته توسط فلز-سالن به سرعت توسعه یافت. اگر چه اپوکسایش نامتقارن کاتالیز شده توسط Mn-salen یک زمینه‌ی نسبتاً رشد یافته است، اما هنوز به عنوان یک موضوع تحقیقاتی مهم به شمار می‌رود. در دو دهه‌ی اخیر استفاده از کمپلکس‌های باز-شیف فلزات واسطه‌ی کایرال به عنوان کاتالیست‌هایی برای اپوکسایش توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۳].

## ۱-۲- سیتوکروم P-۴۵۰

سیتوکروم P-۴۵۰ گروه بزرگی از خانواده‌ی آنزیم‌هاست. وظیفه‌ی اغلب آنزیم‌های سیتوکروم P-۴۵۰ اکسایش سوپستراه‌های آلی می‌باشد.

رایج‌ترین واکنشی که این آنزیم کاتالیز می‌کند، واکنش مونواکسیژناز است که شامل جایگیری یک اتم اکسیژن در سوپسترای آلی (RH) می‌باشد و اتم اکسیژن دیگر به آب کاهیده می‌شود.

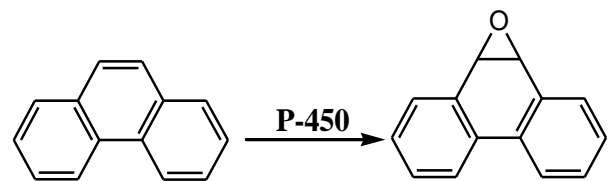


این واکنش در شرایط بدون کاتالیزور به دماهای بالایی نیاز دارد، ولی واکنش آنزیماتیک به طور فضاگزین و فضا ویژه‌ای تحت دما و فشار فیزیولوژیکی پیش می‌رود.

سایر واکنش‌هایی که توسط سیتوکروم P-۴۵۰ کاتالیز می‌شوند شامل اپوکسایش اولفین‌ها، هیدروکسیله کردن ترکیبات آلی، اکسایش آمین‌ها و سولفیدها، و غیره می‌باشند.

سیتوکروم P-۴۵۰ نقش‌های عمده‌ای در سیستم‌های بیولوژیکی دارد. این آنزیم سبب متابولیسم و فعالسازی زیستی داروها می‌شود. انواع متعددی از این نوع آنزیم‌ها در بدن انسان وجود دارند. به عنوان مثال این آنزیم در کبد سبب هیدروکسیله کردن ترکیبات آلی و دفع مواد سمی از بدن با افزایش حلالیت آنها در آب می‌گردد.

در عین حال، تأثیر سیتوکروم P-۴۵۰ بر برخی از سوبستراها باعث تولید حدواسط‌های بسیار فعال می‌شود که بعداً می‌توانند سایر اجزای سلولی را بکشند. هیدروکربن‌های آروماتیک چند حلقه‌ای در سیستم بدن به وسیله سیتوکروم P-۴۵۰ به آرن اکسیدها تبدیل می‌شوند، که همین باعث سرطان‌زایی می‌گردد.



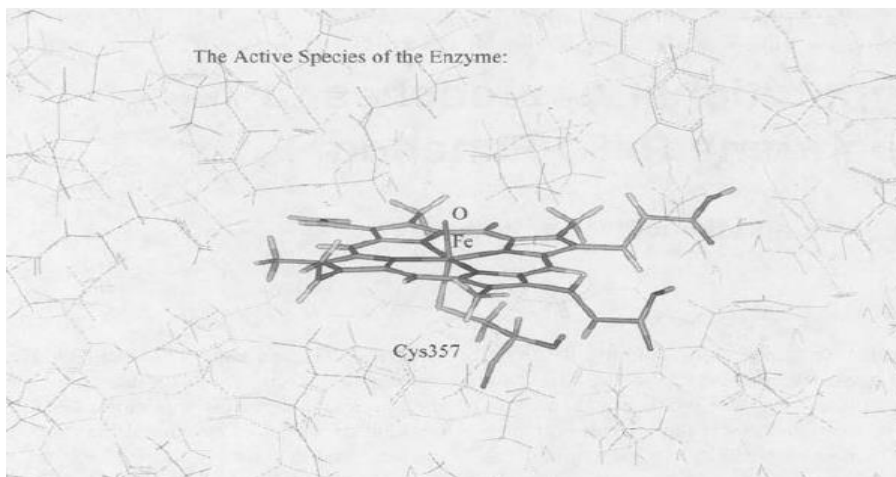
شکل ۱-۳- تولید آرن اکسیدها به وسیله سیتوکروم P-۴۵۰

موقعیت فعال سیتوکروم P-۴۵۰ دارای یک هم آهن است که آهن از طریق یک لیگاند تیولات مربوط به سیستمین به پروتئین P-۴۵۰ متصل شده است. هر چند چندین سیتوکروم با وزن مولکولی مختلف وجود دارند، اما جایگاه فعال همه‌ی آنها یک گروه هم است و وجود اختلاف در تکیه‌گاه اصلی این گروه از مونواکسیژنازهاست که سبب تنوع عملکرد آنها می‌شود.

حدواسط در واکنش‌های اکسایشی که اکسیژن را به سوبسترا منتقل می‌کند، متالوکسن آهن (V)

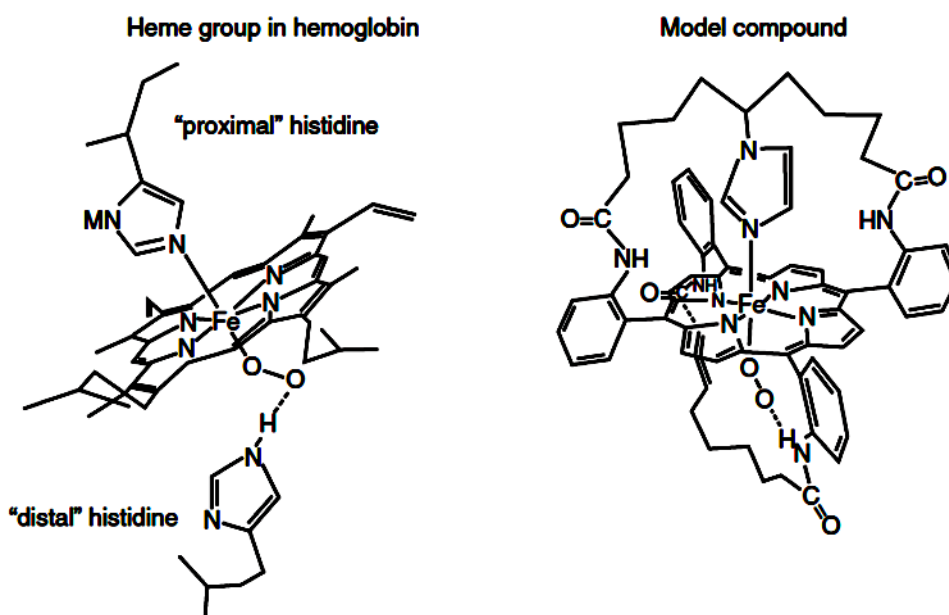
است [۷].





شکل ۱-۴- جایگاه فعال سیتوکروم P-۴۵۰

تفاوت حاملین اکسیژن (هموگلوبین و میوگلوبین) و فعال کنندگان اکسیژن (سیتوکروم P-۴۵۰) مربوط به اختلاف اساسی بین گروه پروستتیک آنها است. در سیتوکروم P-۴۵۰ لیگاند محوری گوگرد سیستئین است ولی در هموگلوبین ایمیدازول هیستیدین است.



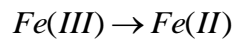
شکل ۱-۵- ساختار پیوند هیدروژنی هیستیدین انتهایی برای هموگلوبین (چپ) و یک ترکیب مدل از هم (راست)

## ۱-۲-۱- چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰

چرخه کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰ در شکل ۱-۷ نشان داده شده است.

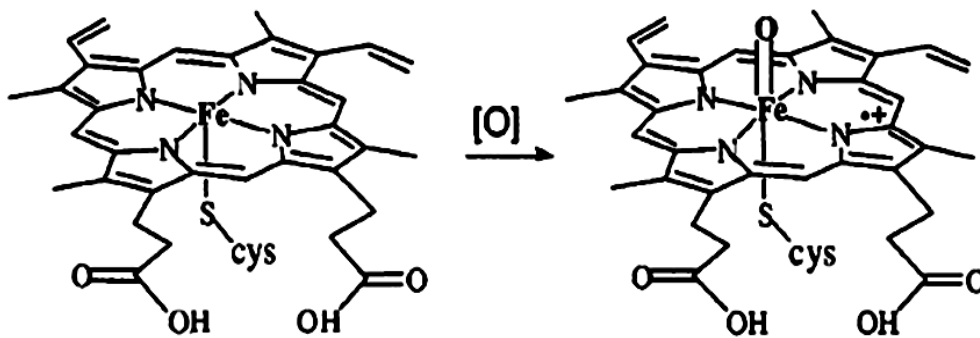
۱) سوپسترا در نزدیکی گروه هم به مرکز فعال آنزیم متصل می‌شود. اتصال سوپسترا کنفورماسیون مرکز فعال را تغییر می‌دهد و اغلب سبب جابه‌جایی مولکول آب کئوردینه شده به اتم آهن می‌شود.

۲) یک احیای تک الکترونی، فری سیتوکروم را به فروسیتوکروم تبدیل می‌کند.



۳) اکسیژن مولکولی به موقعیت محوری آهن هم کئوردینه می‌شود (شکل ۱-۶).

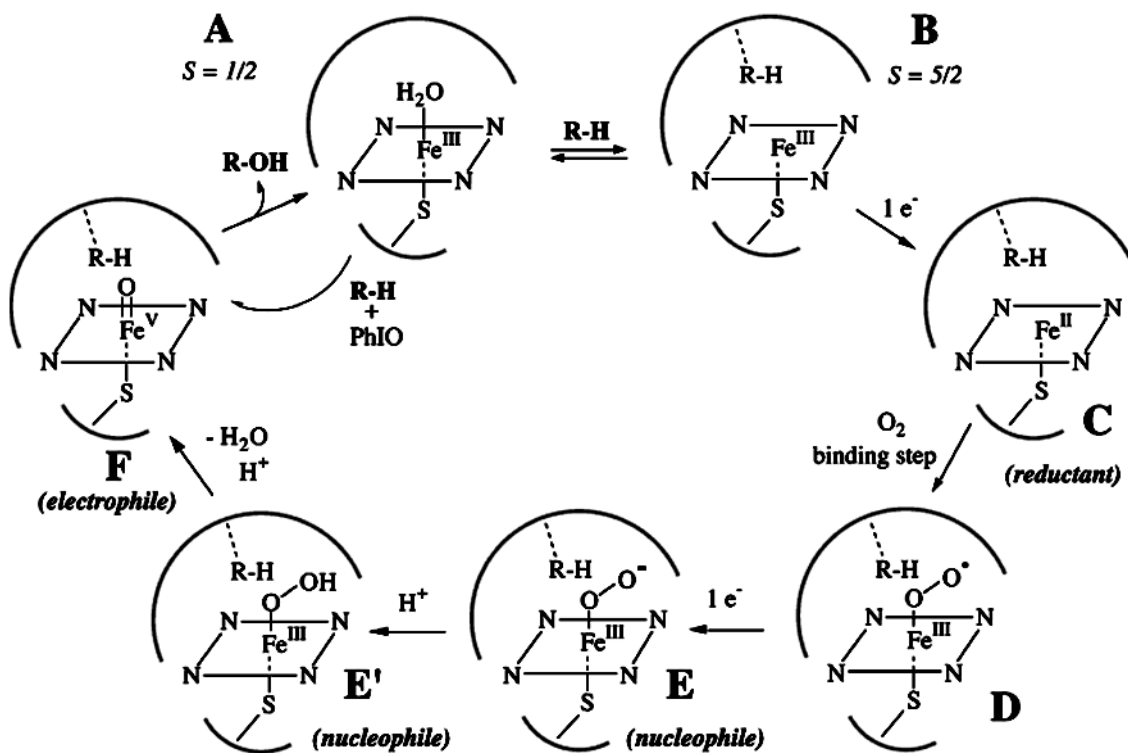
۴) توسط الکترون دیگری که از  $NADPH^+$  منتقل می‌شود، کاهش دی اکسیژن به گروه پراکسوی دارای بار منفی صورت می‌گیرد. این یک حد واسط با عمر کوتاه می‌باشد.



شکل ۱-۶- کئوردینه شدن اکسیژن به آهن هم

۵) پراکسوی تشکیل شده در مرحله ۴ سریعاً دوبار پروتون دار می‌شود و سبب آزادسازی یک مولکول آب می‌گردد و یک گونه‌ی اکسوانهن (V) با ظرفیت بالا تشکیل می‌شود.

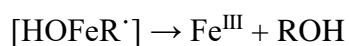
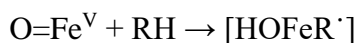
۶) انتقال اکسیژن از متالوکسن به سوپسترا انجام می‌گیرد و پس از اینکه محصول از مکان فعال آزاد شد، آنزیم به حالت اولیه‌اش بر می‌گردد و مولکول آب دوباره موقعیت محوری آهن را اشغال می‌کند.



شکل ۱-۷- نمایش شماتیکی حدواسط‌های مختلف تولید شده در طی چرخه‌ی کاتالیزوری سیتوکروم P-۴۵۰

هامیلتون مکانیسم رادیکالی را برای هیدروکسیله شدن آلکان توسط سیتوکروم P-۴۵۰ پیشنهاد

داد.



شارپلس هم واکنش افزایش حلقوی که منجر به یک متالاکستان می‌شود را برای اپوکسایش

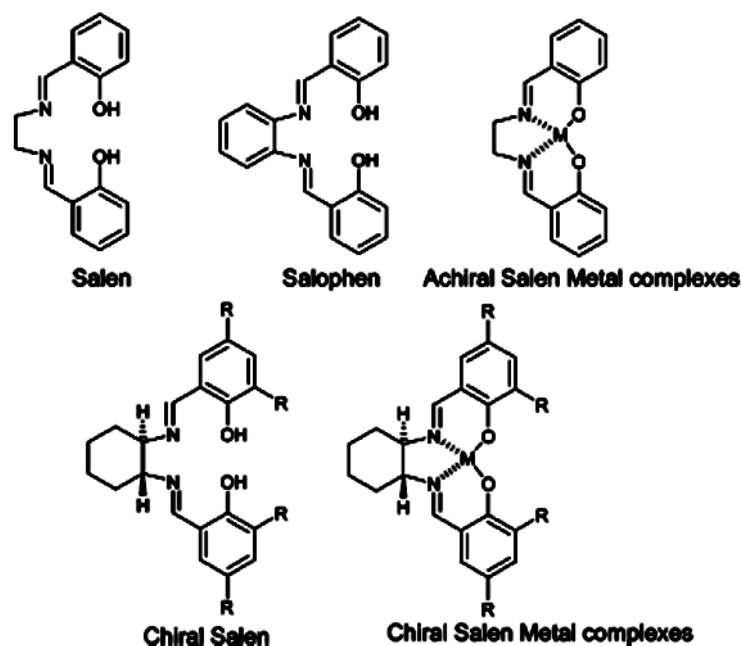
آلکن‌ها توسط سیتوکروم P-۴۵۰ پیشنهاد کرد (شکل ۱-۸) [۸].



شکل ۱-۸- مکانیسم افزایش حلقوی پیشنهاد شده توسط شارپلس در اپوکسایش آلکن‌ها توسط سیتوکروم P-۴۵۰

### ۱-۳- بازهای شیف

در سال ۱۸۶۴ هوگوشیف<sup>۱۰</sup> گزارش کرد که از تراکم یک آلدهید و یک آمین، باز شیف تهیه می‌شود. وقتی دو اکی والان سالیسیل آلدهید با یک دی آمین ترکیب شوند، یک باز شیف تهیه می‌شود. سالیسیل آلدهیدهای استخلافی را می‌توان با وارد کردن گروه فرمیل به مشتقات فنل طی یک واکنش ساده بدست آورد. از جمله مهم‌ترین بازهای شیف لیگاندهای سالن هستند. لیگاندهای سالن با چهار موقعیت کئوردیناسیونی و دو موقعیت محوری، بسیار شبیه پورفیرین‌ها هستند، اما خیلی راحت‌تر از آنها قابل سنتز می‌باشند. اگر چه عبارت «سالن» در ابتدا فقط برای توصیف بازهای شیف چهاردندانه مشتق شده از اتیلن دی آمین استفاده می‌شد، اما در مراجع برای توصیف لیگاندهای بیس - باز شیف چهار دندانه [O,N,N,O] نیز از عبارت «سالن» استفاده می‌شود (شکل ۱-۹).



شکل ۱-۹- لیگاندهای سالن و کمپلکس‌های M(salen) مختلف

### ۱-۳-۱- مراحل مختلف کمپلکس کردن بازهای شیف

پنج مسیر سنتزی مختلف برای تهیه‌ی کمپلکس‌های فلزی باز شیف وجود دارد (شکل ۱-۱۰).

روش اول استفاده از الکوکسیدهای فلزی ( $M(OR)_n$ ) است. برای فلزات واسطه‌ی ابتدای جدول ( $M=Ti,Zr$ )، مشتقات الکوکسیدی بطور تجاری در دسترس هستند، در حالیکه استفاده از دیگر مشتقات الکوکسیدی مشکل‌تر است، مخصوصاً در مورد مشتقات لانتانیدها که شدیداً به رطوبت حساس هستند. واکنش یک باز شیف با یک الکوکسید فلزی یک واکنش تعادلی است، بنابراین شناسایی گونه‌های تولید شده گاهی مشکل است. کمپلکس‌های مختلف در غلظت‌های مختلف می‌توانند به عنوان یک عامل در ثابت تعادل ظاهر شوند. به‌هرحال، وارد کردن گروه‌های حجیم در باز-های شیف، می‌تواند تعادل را به سمت تشکیل گونه‌ای واحد جابجا کند.

الکوکسیدهای فلزی به هیدرولیز حساس هستند و حضور مقادیر جزئی آب منجر به تشکیل گونه‌های  $\mu$ -اکسو می‌شود. تشکیل گونه‌های  $\mu$ -اکسو می‌تواند سبب ایجاد مشکلاتی در نتایج واکنش‌های کاتالیتیکی شود.

روش دوم استفاده از آمیدهای فلزی  $M(NMe_2)_4$  ( $M=Ti,Zr$ ) است. آمیدهای فلزی هم پیش ماده‌های مناسبی برای تهیه‌ی کمپلکس‌های فلزی باز شیف فلزات واسطه‌ی ابتدای جدول تناوبی می‌باشند. واکنش از طریق حذف پروتون اسیدی فنل باز شیف، هم زمان با تشکیل گونه‌ی فرار  $NHMe_2$  صورت می‌گیرد. واکنش  $Ti(NMe_2)_4$  یا  $Zr(NMe_2)_4$  با سالن، کمپلکس فلزی شیف باز را که حامل دو گروه بیس آمیدو است تولید می‌کند. واکنش کمپلکس سالن بیس آمیدو با  $Me_3SiCl$ ، بیس آمیدو را به کمپلکس بیس کلرید تبدیل می‌کند.

روش سوم استفاده از الکیل‌های فلزی است. الکیل‌های فلزی مختلف از فلزات گروه اصلی ( $InMe_3, GaMe_3, AlMe_3$ ) بطور تجاری در دسترس هستند و می‌توانند در تهیه‌ی بازهای شیف از طریق یک واکنش مبادله‌ی مستقیم، مورد استفاده قرار بگیرند. از این روش برای سنتز شیف بازهای آهن، منگنز، وانادیم و مس از ترکیب  $M(Mesityl)_n$  ( $Mesityl = 2,4,6\text{-}C_6H_2Me_3$ ) تری متیل بنزن و ( $M=Fe,Mn,V,Cu$ ) استفاده می‌شود.

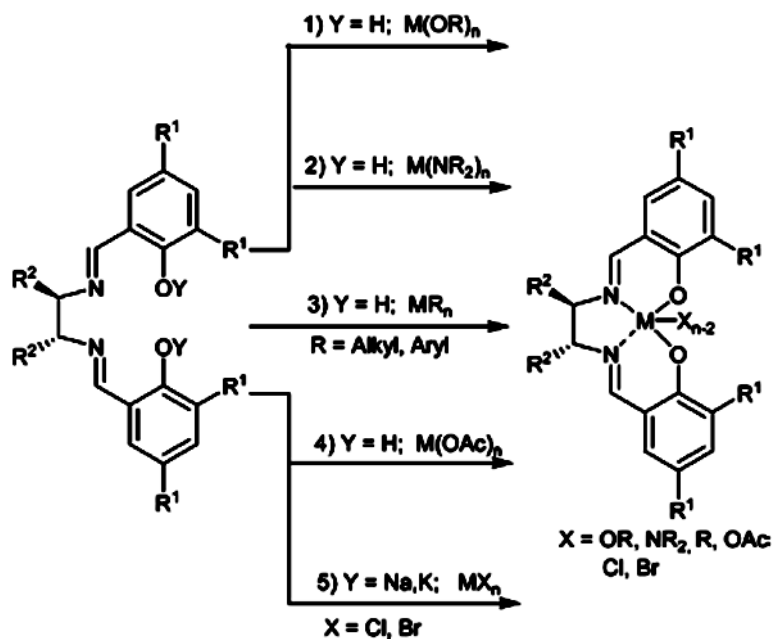
این ترکیبات از واکنش هالیدهای فلزی با معرف گرینیارد مزیتیل بدست می‌آیند. این واکنش تنها یک محصول فرعی  $3$  و  $6$  - تری متیل بنزن (مزیتیلن) را تولید می‌کند. اگر چه سنتز پیش ماده-های پیچیده‌ی فلزی مزیتیل به دلیل حساس بودن آنها مشکل است، اما استفاده از آنها می‌تواند از تشکیل کمپلکس‌های دو هسته‌ای و ناخالصی‌های دیگر جلوگیری کند.

بسیاری از کمپلکس‌های فلزی باز شیف بواسطه‌ی برهم‌کنش باز شیف و استات فلزی، با حرارت دادن باز شیف در حضور نمک فلزی تحت شرایط رفلاکس بدست می‌آیند. مثلاً بازهای شیف مس، کبالت و نیکل با استفاده از استات فلزی متناظر  $M(OAc)_2$  ،  $(M=Co, Ni, Cu)$  تهیه می‌شوند.

روش پنجم یک روش کاملاً مؤثر در بدست آوردن کمپلکس‌های فلزی سالن می‌باشد. این روش شامل یک واکنش دو مرحله‌ای است: ابتدا پروتون‌زدایی از شیف باز و سپس واکنش با هالیدهای فلزی. پروتون‌زدایی هیدروژن اسیدی فنلی می‌تواند با استفاده از بازهای لیتیم ( $BuLi, MeLi$ ) صورت بگیرد. به هر حال چون الکیل‌های لیتیم می‌توانند به گروه ایمینی باز شیف حمله کنند، بهتر است در مرحله‌ی پروتون‌زدایی از  $KH$  و  $NaH$  استفاده شود. پروتون‌زدایی معمولاً در دمای اتاق سریع است. اما حرارت دادن مخلوط واکنش تحت شرایط رفلاکس سبب تجزیه‌ی ترکیب نمی‌شود. اگر پتاسیم یا سدیم سالن بدست آمده در حلال واکنش انحلال‌پذیر باشند، باید از مقادیر اضافی  $NaH$  و  $KH$  استفاده کرد. THF حلالی است که معمولاً برای این نوع سنتز استفاده می‌شود و سدیم یا پتاسیم هیدرید اضافی می‌توانند توسط صاف کردن حذف شوند. این مسیر یک روش عمومی برای تهیه‌ی باز-های شیف است و برای انجام سنتز در مقیاس بزرگ از این روش استفاده می‌شود.

به‌هرحال این روش سنتزی در مراحل خالص‌سازی و جداسازی کمپلکس فلزی باز شیف مشکلاتی را ایجاد می‌کند. واکنش  $Na_2(salen)$  یا  $K_2(salen)$  با هالیدهای فلزی، نمک‌های سدیم یا پتاسیم را به عنوان محصول جانبی تولید می‌کند. عموماً تشکیل کمپلکس‌های فلزی سالن از طریق مسیر پنجم، در حلال THF انجام می‌شود و هالیدهای سدیم یا پتاسیم نامحلول که به عنوان محصولات فرعی تولید می‌شوند بوسیله‌ی صاف کردن حذف می‌شوند. چون اکسیژن‌های  $M(salen)$

مراکز باز لوئیس هستند، باعث کئوردینه شدن هالیدهای سدیم یا پتاسیم می‌شوند که مشکلات زیادی را در خالص‌سازی کمپلکس‌های فلزی باز شیف ایجاد می‌کنند بطوریکه کارایی کاتالیزوری کمپلکس‌های فلزی باز شیف را تغییر می‌دهند [۹].



شکل ۱-۱-۱۰- تهیهی کمپلکس‌های باز شیف

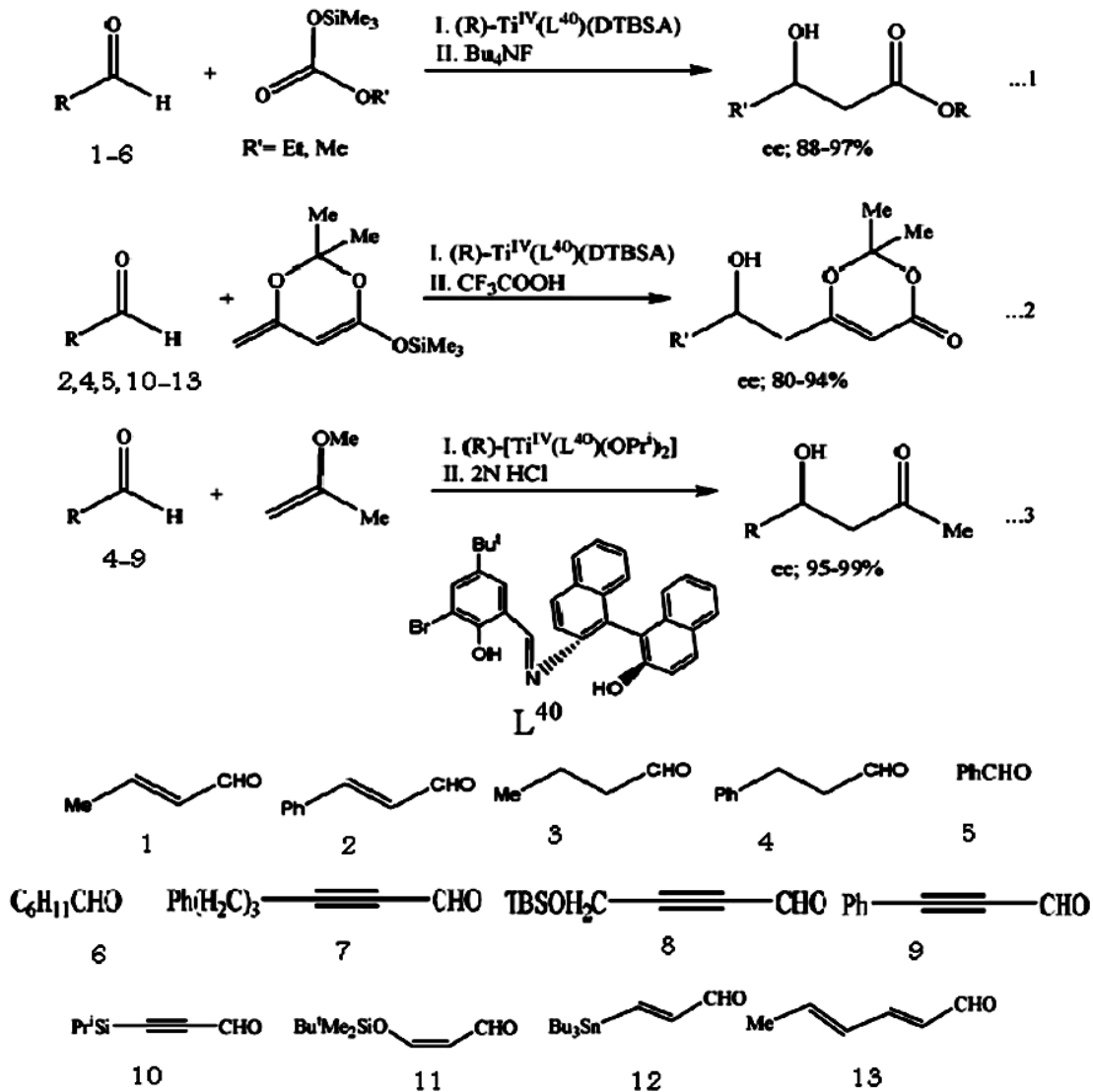
#### ۴-۱- فعالیت‌های کاتالیزوری کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه

بسیاری از کمپلکس‌های شیف باز یون‌های فلزی فعالیت کاتالیزوری بالایی در واکنش‌های مختلف و در دماهای بالا ( $100^\circ C$ ) و در حضور رطوبت از خود نشان می‌دهند [۱۰].

#### ۴-۱-۱- واکنش تراکم آلدولی

تراکم آلدولی بین کتون‌ها و آلدهیدها یک راه ساده برای تشکیل پیوند C-C می‌باشد. کمپلکس‌های شیف باز بی‌نفیتیل تیتانیوم (IV) دارای فعالیت کاتالیزوری در تراکم آلدولی انانتیوگزین دی‌انولات با طیفی از آلدهیدهای ۱-۶ و ۱۰-۱۳ می‌باشند که دارای انانتیوگزینی ۸۸-۹۷ درصد هستند (واکنش‌های ۲۱ در شکل ۱-۱-۱۱) [۱۱ و ۱۲]. همچنین این کمپلکس‌ها در واکنش

افزایش آلدولی بین  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{OMe})\text{Me}$  و آلدهیدهای ۹-۴ کاربرد دارند، که دارای انانتیوگزینی ۹۹- درصد می‌باشند (واکنش ۳ در شکل ۱-۱۱).



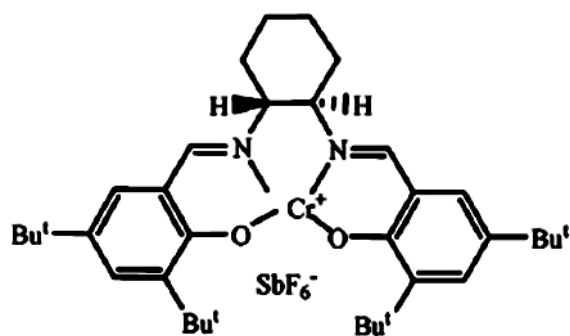
شکل ۱-۱۱- واکنش تراکم آلدولی با آلدهیدهای مختلف [۱۱ و ۱۲]

### ۱-۴-۲- واکنش دیلز-آلدر

خانواده‌ای از کمپلکس‌های شیف باز کروم III (۱۴) به عنوان کاتالیست در واکنش‌های دیلز-آلدر

بکار می‌روند [۱۳].



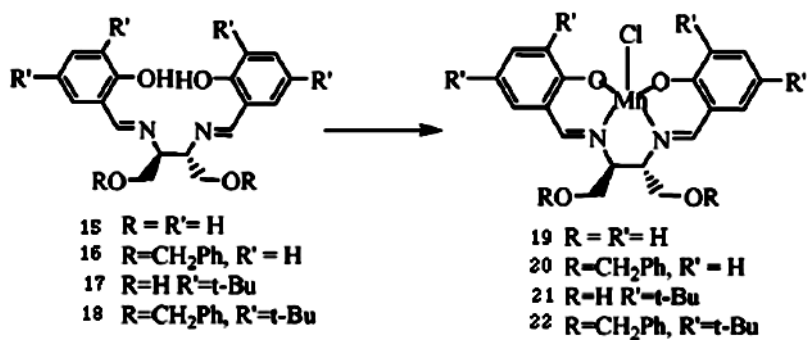


14

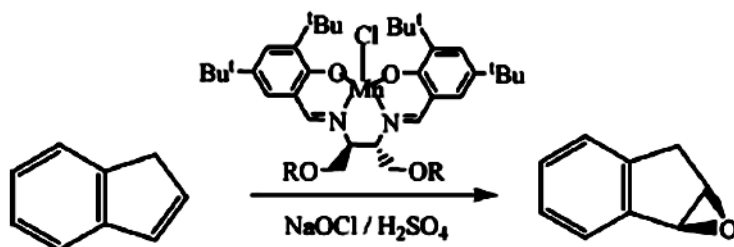
### ۱-۴-۳ - واکنش اپوکسایش

کمپلکس‌های منگنز (III) (۱۹-۲۲) (شکل ۱-۱۲) از لیگاندهای شیف باز ۱۵-۱۸، کاتالیست‌های

کایرالی هستند که در اپوکسایش بی‌تقارن ایندن بکار می‌روند (شکل ۱-۱۳) [۱۴].



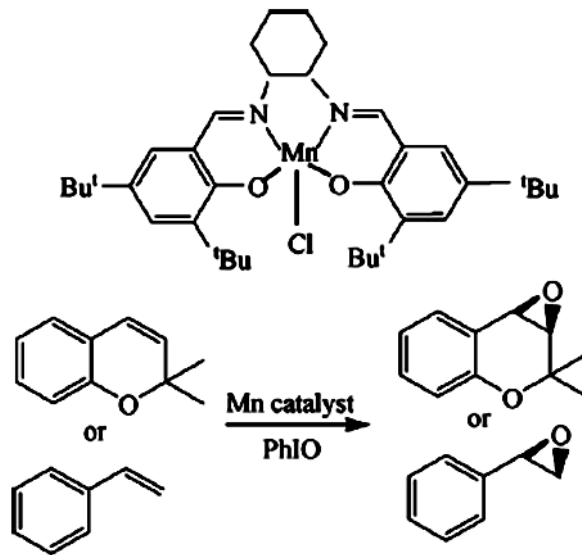
شکل ۱-۱۲ - سنتز کمپلکس‌های منگنز (III) با استفاده از شیف بازهای مربوطه



شکل ۱-۱۳ - اپوکسایش ایندن با استفاده از کمپلکس‌های منگنز (III)

کمپلکس‌های سالن منگنز (III) اپوکسایش بی‌تقارن اولفین‌های مزدوج را کاتالیز می‌کنند (شکل

۱-۱۴).



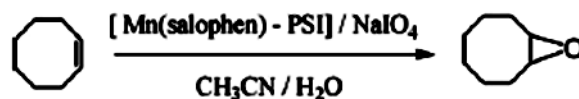
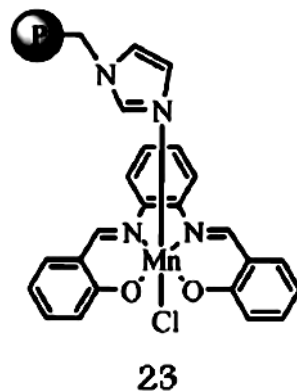
شکل ۱-۱۴- اپوکسایش اولفین‌های مزدوج با استفاده از کمپلکس‌های منگنز (III)

اپوکسایش انانتیوگزین استیرن، ایندن و ۲ و ۲-دی‌متیل-۶-نیتروکرومن توسط کمپلکس‌های

سالن منگنز (III) کایرال دو کاتیونی انجام شده است [۱۵].

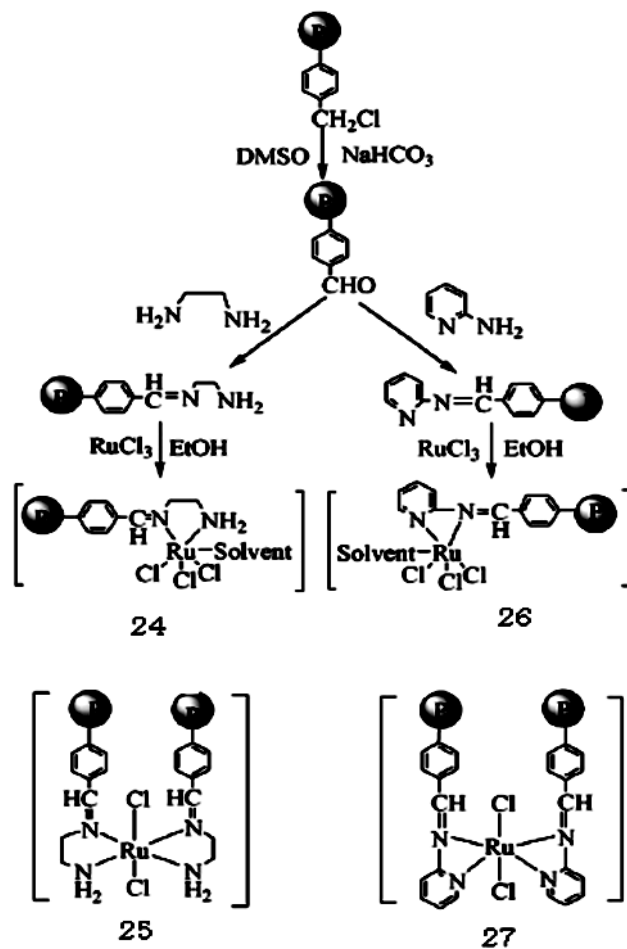
کاتالیست تثبیت شده روی پلیمر (۲۳)،  $[Mn(salophen)Cl-PSI]$ ، فعالیت بالایی در اپوکسایش

سیلکواکتن در حضور اکسیدانت سدیم پریدات در دمای اتاق نشان می‌دهد (شکل ۱-۱۵) [۱۶].



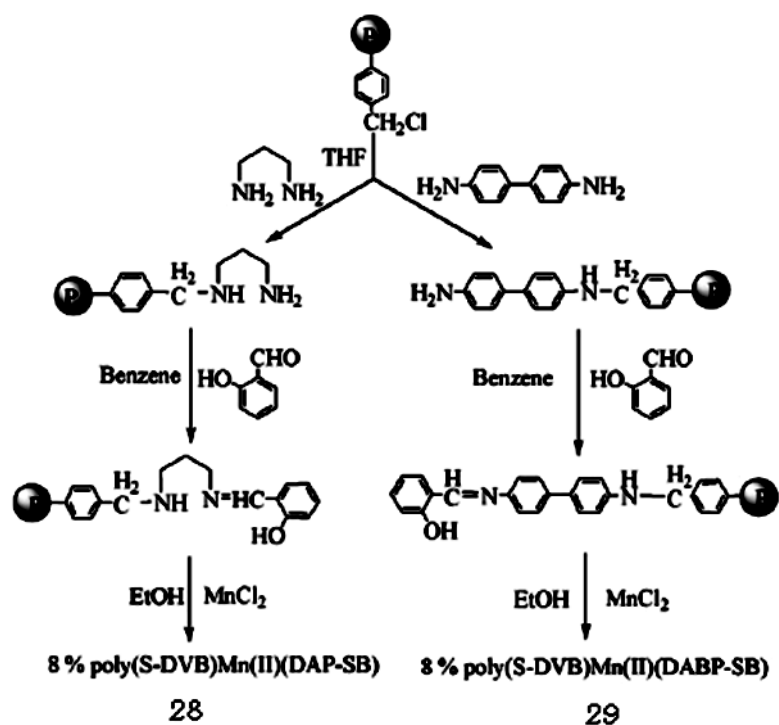
شکل ۱-۱۵- اکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیست شیف باز منگنز (III) ساپورت شده با پلیمر

اپوکسایش سیس-سیکلوکتن در حضور کاتالیست‌های Ru ۲۷-۲۴ در دمای محیط و در  $50^{\circ}\text{C}$  بطور انتخابی در حضور اکسیدانت THBP، سیکلوکتن اکسید را تولید کرد (شکل ۱-۱۶) [۱۷]. بازدهی در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  بیشتر از  $26^{\circ}\text{C}$  بود و کاتالیست‌های ۲۶ و ۲۷ بازدهی‌های بالاتری داشتند.



شکل ۱-۱۶- سنتز کمپلکس‌های شیف باز Ru(III) (۲۴-۲۷) ساپورت شده با پلی (استیرن-دی وینیل بنزن) [۱۷].

کمپلکس‌های Mn(II)-۲۸ و Mn(II)-۲۹ در اپوکسایش اولفین‌های غنی از الکترون مثل نوربورنن و سیس-سیکلوکتن، فعالیت کاتالیزوری نشان می‌دهند (شکل ۱-۱۷) [۱۸].



شکل ۱-۱۷- سنتز کمپلکس‌های شیف باز Mn(II) (۲۸ و ۲۹) ساپورت شده با پلی (استیرن- دی وینیل بنزن) [۱۸]

کمپلکس‌های سالن منگنز (II) با نگه‌دارنده‌های محلول و نامحلول هم به عنوان کاتالیست‌های مؤثری در اپوکسایش بی‌تقارن استفاده شدند.

پلی (اتیلن گلیکول) و پلی استیرن بدون اتصال عرضی به عنوان نگه‌دارنده‌های محلول و رزین-های جانداژل<sup>۱۱</sup> و مریفیلد<sup>۱۲</sup> به عنوان نگه‌دارنده‌های نامحلول قابل استفاده هستند. نگه‌دارنده‌های محلول از طریق رسوبگیری با حلال‌های مناسب قابل بازیافت هستند، در حالیکه کاتالیست‌های نامحلول به آسانی از مخلوط واکنش قابل جداسازی می‌باشند. این کاتالیست‌ها در اپوکسایش استیرن، سیس -  $\beta$  متیل استیرن و دی هیدرونتالان مورد استفاده قرار گرفتند [۱۹].

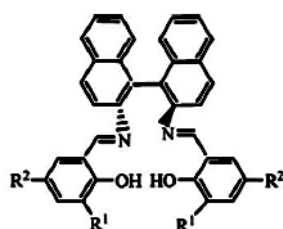
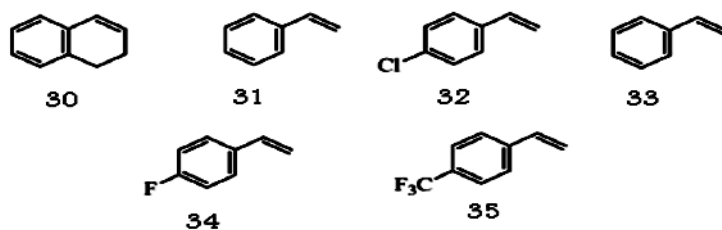
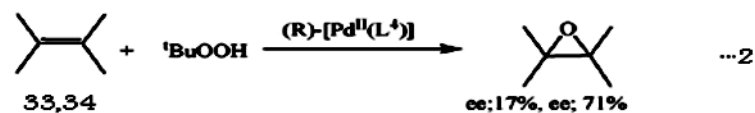
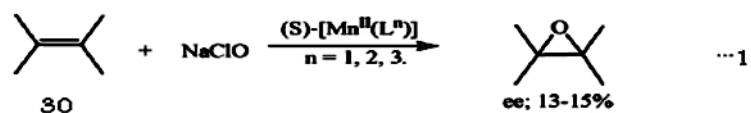
کمپلکس‌های فلزی شیف باز بی نفتیل کایرال برای نخستین بار در اپوکسایش الکن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند [۲۰-۲۴].

11.Jand Jel  
12.Merrifield

کمپلکس‌های منگنز II از شیف باز بی‌نفتیل، ۱ و ۲- دی‌هیدرونفتیلن (۳۰) را در حضور سدیم هیپوکلریت با انانتیوگزینی ۱۵-۱۳ درصد اپوکسید کرد (واکنش ۱ در شکل ۱-۱۸) [۲۴].

کمپلکس‌های Pd(II) از شیف باز بی‌نفتیل هم در اپوکسایش الکن‌ها دارای فعالیت کاتالیزوری می‌باشند [۱۰]. اپوکسایش استیرن (۳۳) و ۴-فلوئورو استیرن (۳۴) با t-BuOOH در حضور کمپلکس‌های Pd(II) اپوکسیدهایی با انانتیوگزینی ۷۱-۱۷ درصد تولید می‌کند (واکنش ۲ در شکل ۱-۱۸).

کمپلکس‌های شیف باز بی‌نفتیل کایرال کروم (III) بر روی MCM-41، الکن‌ها را در حضور PhIO اپوکسید کرد و اپوکسیدهایی با انانتیوگزینی ۷۳-۴۲ درصد تولید می‌کند (واکنش ۳ در شکل ۱-۱۸).



L1 = (R1 = R2 = H)  
 L2 = (R1 = R2 = F)  
 L3 = (R1 = R2 = Cl)  
 L4 = (R1 = R2 = Br)

شکل ۱-۸-۱- اپوکسایش الکنها بوسیله‌ی کمپلکس‌های فلزی شیف باز بی‌نفییل

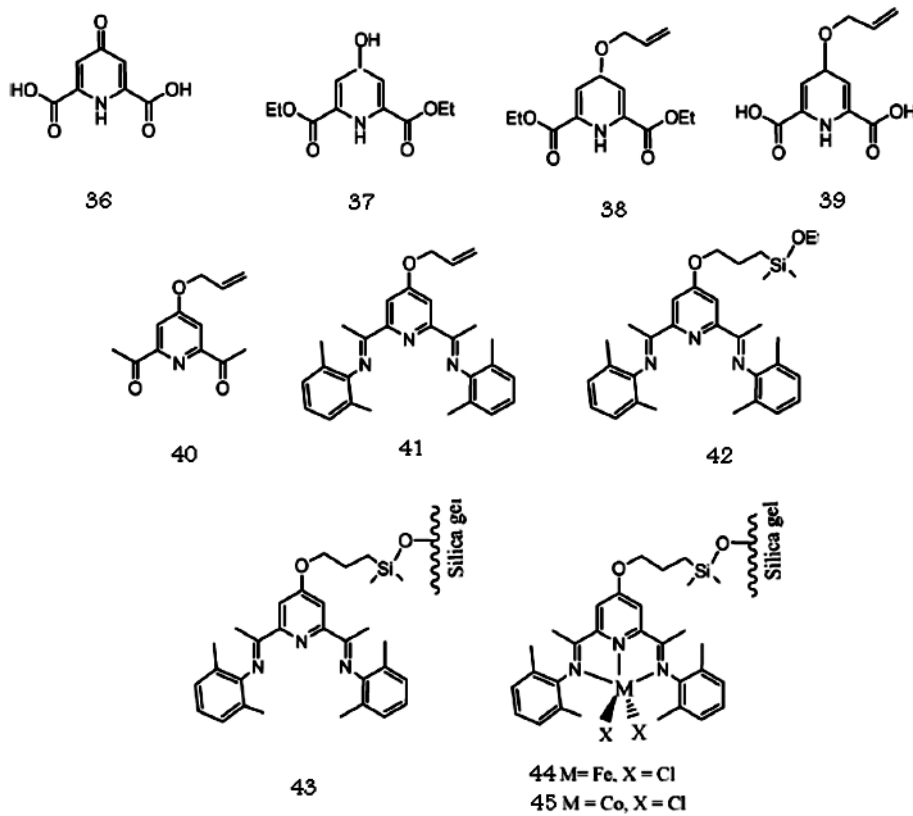
#### ۱-۴-۴- واکنش پلیمریزاسیون

کمپلکس‌های پیریدیل بیس (ایمید) ۳۶-۴۵ (شکل ۱-۱۹) از Fe(II) و Co(II) فعالیت بالایی را

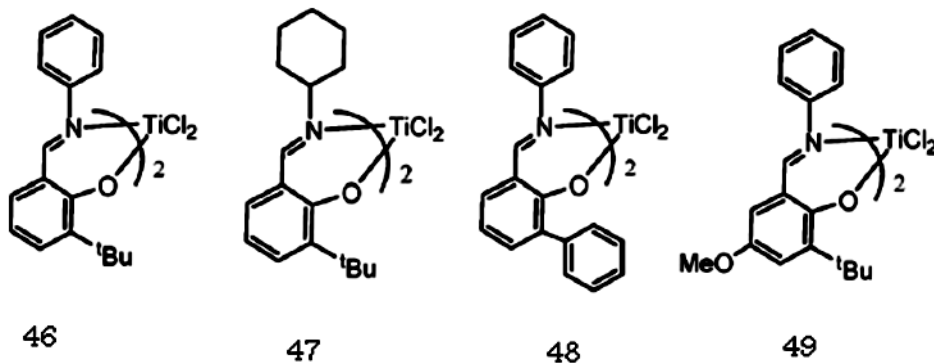
در پلیمریزاسیون اتیلن نشان می‌دهند.

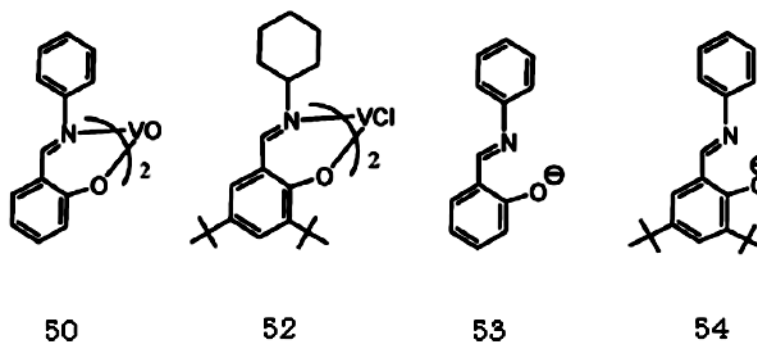
کمپلکس‌های تیتانیوم ۴۶-۴۹ هم برای تولید پلی‌اتیلن بکار می‌روند.

کمپلکس‌های وانادیم ۵۴-۵۰ هم در دماهای بالا برای پلیمریزاسیون اولفین‌ها فعالیت کاتالیزوری دارند [۲۵].

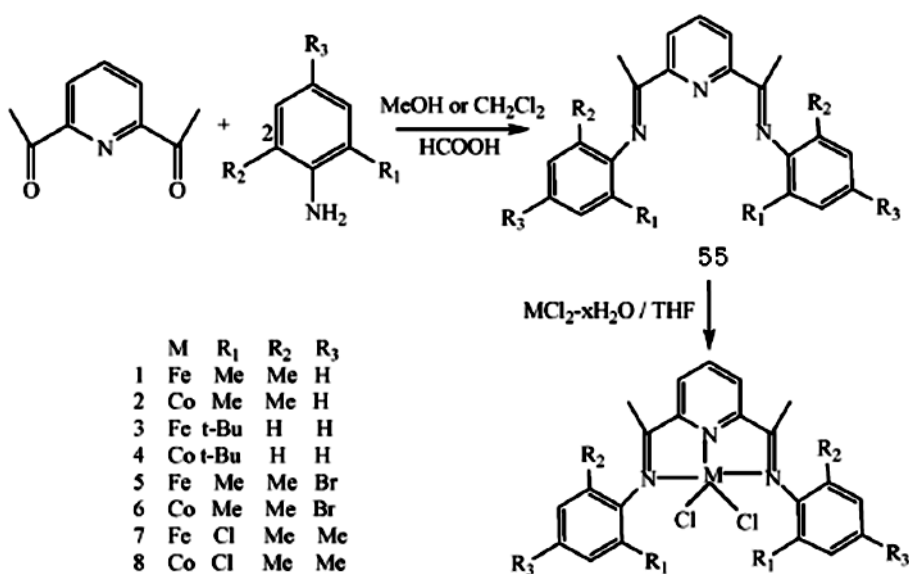


شکل ۱-۱۹- کمپلکس‌های ۲و۶- بیس (ایمینو)پیریدیل آهن (II) و کبالت (II) تثبیت شده بر روی سیلیکا





کمپلکس‌های کبالت (II) و آهن (II) از لیگاندهای پیریدین بیس (ایمین) ۵۵ هم دارای فعالیت قابل توجهی در پلیمریزاسیون اتیلن می‌باشند (شکل ۲۰-۱) [۲۶].



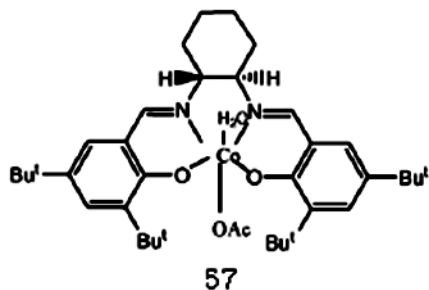
شکل ۲۰-۱- سنتز کمپلکس‌های کبالت (II) و آهن (III) [۲۶]

#### ۱-۴-۵- واکنش بازکردن حلقه‌ی اپوکسیدها

واکنش بازکردن حلقه‌ی پروپیلن اکسید ۵۶R برای تشکیل ۵۶S و دی‌ال انتهایی ۵۸ توسط کمپلکس‌های کبالت (II) ۵۷ کاتالیز می‌شود (شکل ۲۱-۱) [۲۷]. کمپلکس‌های سالن کبالت (II) در بازکردن نوکلئوفیلی بی‌تقارن حلقه‌ی اپوکسیدهای مزو در حضور بنزوئیک اسید دارای آنانتیوگزینی ۹۳ درصد بودند [۲۸].



باز کردن حلقه‌ی سیکلوهگزا - ۴و۱- دی ان مونو اپوکسید توسط کمپلکس‌های سالن کروم (III) با انانتیوگزینی ۹۳-۹۵ درصد انجام گرفت [۲۹].

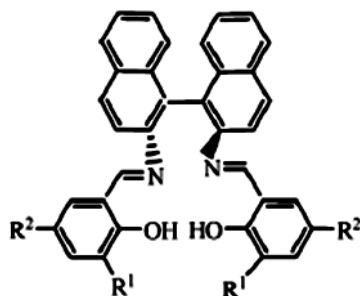
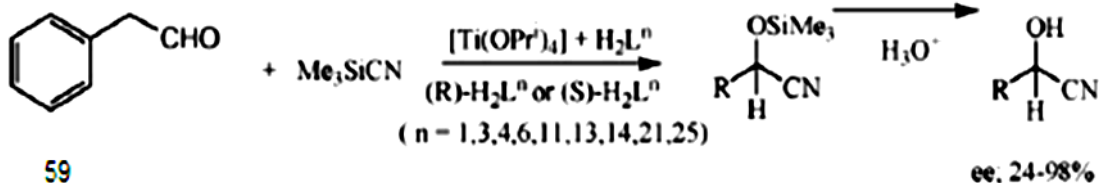


شکل ۱-۲۱- باز کردن حلقه‌ی اپوکسیدها با استفاده از کمپلکس‌های کبالت (II) [۲۷]

#### ۱-۴-۶- واکنش سیلیل سیان دار کردن آلدئیدها

کمپلکس‌های شیف باز کایرال تیتانیوم (IV) برای سیلیل سیاندار کردن بی‌تقارن آلدئیدها استفاده می‌شوند [۱۰].

کمپلکس‌های تیتانیوم (IV) از شیف باز کایرال بی‌نفتیل به عنوان کاتالیست در تری متیل سیلیل سیاندار کردن بنزآلدئید استفاده شدند که سیانوهیدرین را با بازدهی ۲۴-۹۸ درصد و انانتیوگزینی ۲۴-۹۸ درصد با واکنش با اسید ایجاد کردند (شکل ۱-۲۲) [۳۰-۳۲].

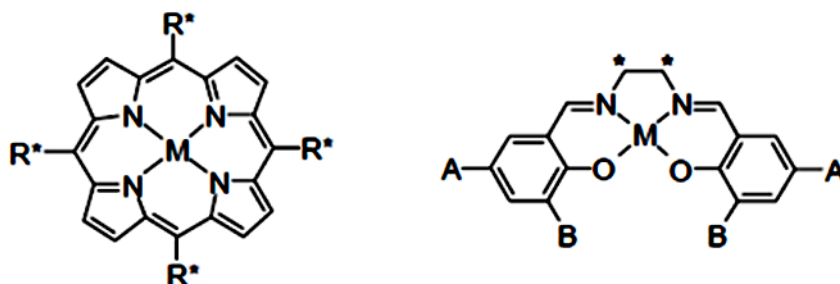


- L1 = (R1 = R2 = H)
- L3 = (R1 = R2 = Cl)
- L4 = (R1 = R2 = Br)
- L6 = (R1 = R2 = But)
- L11 = (R1 = H, R2 = NO<sub>2</sub>)
- L13 = (R1 = Et, R2 = H)
- L14 = (R1 = But, R2 = H)
- L21 = (R1 = But, R2 = Cl)
- L25 = (R1 = Cl, R2 = But)

شکل ۱-۲۲- واکنش سیلیل سیلیل سیاندار کردن [۳۰-۳۲]

### ۵-۱- کمپلکس‌های Mn(III)salen به عنوان کاتالیست‌های اپوکسایش

موفق‌ترین روش برای رسیدن به گزینش‌پذیری بالا در اپوکسایش بی‌تقارن الکن‌های غیر عاملی، استفاده از یک روش شبه حیاتی می‌باشد که شامل استفاده از کمپلکس‌های پورفیرین و سالن کایرال فلزات واسطه به عنوان کاتالیست می‌باشد (شکل ۱-۲۳).



شکل ۱-۲۳- ساختار کلی کمپلکس‌های پورفیرین کایرال (چپ) و سالن کایرال (راست)

کاتالیست‌های اپوکسایشی متالوپورفیرین در ابتدا به عنوان مدلی برای واکنش‌پذیری آنزیم‌های دارای متالوپورفیرین مانند سیتوکروم P-۴۵۰ استفاده شدند [۳۳].

اولین گزارشات استفاده از کمپلکس‌های پورفیرین به عنوان کاتالیست‌هایی برای اپوکسایش در سال ۱۹۷۹ و اولین مثال از اپوکسایش کاتالیتیکی بی‌تقارن، با متالوپورفیرین‌های فعال نوری در سال ۱۹۸۳ گزارش شدند [۳۴ و ۳۵]. بعدها گروه‌های متعددی استفاده از متالوپورفیرین‌های کایرال را به عنوان کاتالیست‌هایی برای اپوکسایش بی‌تقارن الفین‌های غیر عاملی گزارش کردند. اغلب مطالعات با متالوپورفیرین‌های با مراکز فلزی Mn(III) و Fe(III) انجام می‌شود که دلیل آن عمدتاً به رابطه‌ی بین این کاتالیست‌ها با متالوپورفیرین‌های متناظر بیولوژیکی مربوط می‌شود.

شباهت بین اپوکسایش مبتنی بر متالوپورفیرین‌ها و متالوسالن‌ها در سال ۱۹۸۰ طی مطالعات دقیق سینتیکی و ساختاری کوچی<sup>۱۳</sup> مشخص شد. بر خلاف متالوپورفیرین‌ها، کمپلکس‌های سالن دارای دو اتم کربن استرئوژنیک نزدیک به مرکز فلزی می‌باشند (\* در شکل ۱-۲۳) که این سبب کنترل استرئوشیمیایی بهتر در مرحله‌ی اپوکسایش در مقایسه با لیگاندهای پورفیرین کایرال می‌شود. در ابتدا مطالعات کوچی نشان داد که کمپلکس‌های سالن - کروم کاتیونی قادر به اپوکسید کردن الکن‌ها در حضور اکسنده‌ی یدوسیل بنزن می‌باشند.

بعدها کوچی گزارش کرد که کمپلکس‌های Mn(III)salen هم مستعد اپوکسید کردن الکن‌های مختلف حتی با بازدهی‌های بالاتر می‌باشند [۳۶-۳۹].

پیشرفت واقعی در اپوکسایش بی‌تقارن الکن‌های غیر عاملی توسط فلزات واسطه، در سال ۱۹۹۰ صورت گرفت. در این سال دو گروه تحقیقاتی جاکوبسن<sup>۱۴</sup> و کاتسوک<sup>۱۵</sup> بطور مستقل استفاده از کمپلکس‌های Mn(III)salen فعال نوری را به عنوان کاتالیست‌های اپوکسایشی گزارش کردند [۳۹ و

---

13.Kochi  
14.Jacobsen  
15.Katsuki

[۴۰]. پس از آن ثابت شد که کاتالیست‌های مبتنی بر سالن دارای بازدهی بالایی در اپوکسایش انانتیوگزین اولفین‌های غیر عاملی مختلف می‌باشند.

اپوکسایش بی‌تقارن کاتالیز شده توسط Mn-salen که به اپوکسایش کاتسوکسی- جاکوبسن هم معروف است، از سال ۱۹۹۳ بطور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفت.

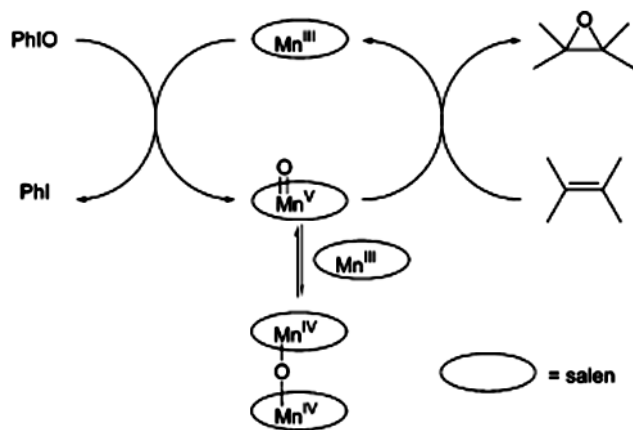
اپوکسایش الکن‌ها با متالوپورفیرین‌ها و متالوسالن‌ها بطور کلی از طریق گونه‌های اکسوفلزی شبیه حدواسط‌های اکسواهن (v) در اکسایش انجام شده توسط سیتوکروم P-۴۵۰ می‌باشد [۴۶-۴۱].

#### ۱-۶- بررسی مکانیزم اپوکسایش با استفاده از Mn(salen)

کوچی و همکارانش در ادامه‌ی کارشان روی اپوکسیداسیون کاتالیز شده توسط Cr(salen)، گزارش کردند که کمپلکس‌های Mn(salen) هم اپوکسایش الکن‌ها را با PhIO به عنوان اکسنده‌ی انتهایی، کاتالیز می‌کنند [۳۸]. آنها مشخص کردند که واکنش نسبت به کمپلکس‌های Cr(salen) سریعتر است و دامنه سوبستراهای بیشتری را در بر می‌گیرد.

آنها قادر به تشخیص گونه‌های مسئول برای اپوکسایش الکن‌ها نبودند. یک گونه‌ی ناپایدار تشخیص داده شد اما این گونه با سرعت کمتری از سرعت کلی اپوکسایش ناپدید می‌شد.

به منظور توضیح این موضوع و سایر داده‌های آزمایشگاهی، آنها گونه‌ی  $O=Mn^V(salen)^+$  را به عنوان حدواسط واکنش‌پذیر پیشنهاد کردند. این گونه مسئول اپوکسایش است. گونه‌ی  $\mu\text{-oxo-Mn}^{IV}(salen)$  نیز به عنوان گونه‌ی قابل تشخیص و غیر فعال پیشنهاد شد (شکل ۱-۲۴).



شکل ۱-۲۴- سیکل کاتالیزوری پیشنهاد شده توسط کوچی و همکارانش برای اپوکسایش کاتالیز شده‌ی الکن‌ها به وسیله‌ی کمپلکس‌های  $Mn(salen)$  [۴۷].

سیکل کاتالیزوری شبیه آنچه برای کمپلکس‌های  $Cr(salen)$  پیشنهاد شد می‌باشد. در اینجا ۳

سؤال مکانیزمی عمده وجود دارد که بایستی روشن شود:

(۱) ساختار کمپلکس اکسو- منگنز (v)

(۲) مسیر نزدیکی الکن

(۳) مکانیزم انتقال اکسیژن از اکسومنگنز (v) به پیوند دوگانه اولفین

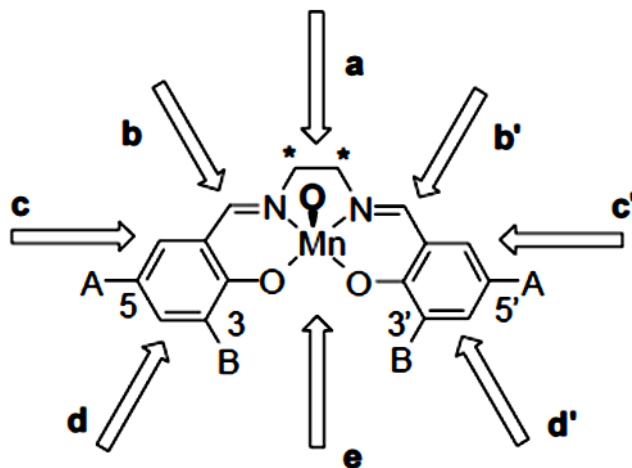
ساختار بسیاری از کمپلکس‌های  $Mn(III)-salen$  کایرال تعیین شده توسط آنالیز x-ray به صورت کنفورماسیون تقریباً مسطح بوده است [۴۱]. درعین حال کاتسوک‌ی اخیراً نشان داد که کمپلکس‌های  $Mn(III)-salen$  معینی دارای یک ساختار غیر مسطح پلکانی کم عمق می‌باشند [۴۴] و [۴۸]. از سوی دیگر ساختار گونه‌های اکسومنگنز (v) کاملاً شناخته شده نیست و ممکن است تا اندازه-ای با کمپلکس‌های  $Mn(III)$  فرق کند. در واقع برخی گروه‌های تحقیقاتی ساختارهای غیر مسطح را برای کاتالیست فعال پیشنهاد دادند در حالیکه برخی دیگر یک مدل مسطح را پیشنهاد دادند [۴۶]. اخیراً یورگنسن<sup>۱۶</sup> یک کمپلکس  $nitride-Mn(v)-salen$  که مشابه گونه‌های اکسو منگنز (v) بود را از

کمپلکس منگنز (III) ۶۱ سنتز کرد و آن را با پراش اشعه‌ی X شناسایی کرد. هیچ گونه انحراف شدیدی از ساختار مسطح مشاهده نشد [۴۱].

مهم‌ترین فاکتورها در اپوکسایش بی‌تقارن الکن‌های غیر عاملی، مسیر و جهت نزدیکی الکن به اکسنده‌ی فعال است. بنابراین رسیدن به انانتیوگزینی بالا علاوه بر حضور قسمت دی‌ایمین نامتقارن به خواص الکترونی و فضایی استخلاف‌ها در کمپلکس سالن بستگی دارد [۴۱ و ۴۴].

ژاکوبسن مشاهده کرد که اتصال استخلاف‌های tert-butyl در موقعیت‌های  $C_3, C'_3$  لیگاند سالیسیلیدن برای رسیدن به انانتیوگزینی بالا ضروری است (شکل ۱-۲۵ را برای نامگذاری در کمپلکس‌های سالن ببینید) [۳۹ و ۴۹].

ژاکوبسن این یافته‌ها را به مدل نزدیکی side-on که قبلاً برای واکنش‌های اپوکسایش کاتالیز شده توسط متالوپورفیرین‌ها پیشنهاد شده بود، نسبت داد. شکل (۱-۲۵) مسیرهای ممکن نزدیکی سپس-الکن را به گونه‌ی اکسو-منگنز-سالن نشان می‌دهد [۴۱].



شکل ۱-۲۵- مسیرهای نزدیکی side-on محتمل به حدواسط اکسو-منگنز-سالن. لیگاند اکسو به خارج از صفحه جهت‌گیری کرده است [۴۱].

اثر استخلاف در موقعیت‌های  $C_3, C'_3$  با مقایسه‌ی کاتالیست‌های ۶۰ و ۶۱ مشخص می‌شود. کاتالیست بدون استخلاف ۶۰، انانتیوگزینی بسیار پایینی را نشان می‌دهد. احتمالاً به دلیل اینکه

اولفین می‌تواند به آسانی از دوردست با کمترین ممانعت فضایی مراکز استرئوژنیک به مرکز فلزی نزدیک شود (مسیرهای d و e در شکل ۱-۲۵).

از طرفی اتصال استخلاف‌های حجیم در موقعیت‌های  $C_3, C'_3$  (کاتالیست ۶۱)، به مقدار زیادی گزینش‌پذیری را توسط هدایت اولفین به مجاورت پل دی ایمین نامتقارن، بهبود می‌بخشد (مسیر a و b). حضور گروه‌های بزرگتر از tert-butyl در موقعیت‌های  $C_3, C'_3$  (کاتالیست‌های ۶۳ و ۷۱) فقط دارای اثرات مثبت یا منفی جزئی روی گزینش‌پذیری اپوکسایش است [۴۹].

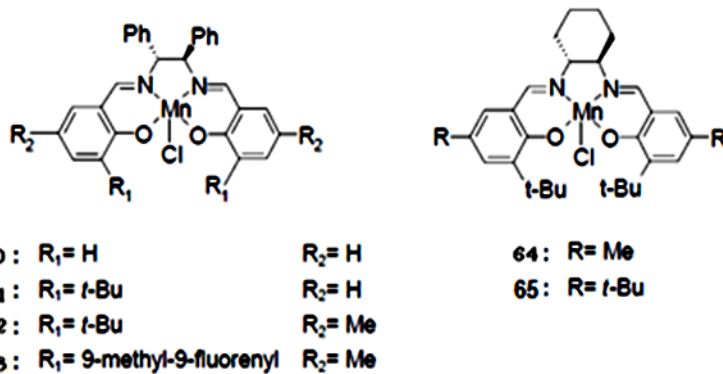
کاتالیست‌های دارای استخلاف‌های حجیم تری‌الکیل سیلیل در موقعیت‌های  $C_3, C'_3$  (کاتالیست ۷۵)، انانتیوگزینی به مراتب کمتری را در مقایسه با کاتالیست ۶۱ (با گروه‌های t-Bu در موقعیت‌های  $C_3, C'_3$ ) نشان می‌دهد که این احتمالاً به دلیل طول پیوند C-Si بلندتر در مقایسه با طول پیوند C-C می‌باشد [۴۲].

هم‌زمان با کار گروه ژاکوبسن، کاتسوکای هم یک سری از کمپلکس‌های Mn(III)salen (۶۶-۷۰) را با چهار مرکز استرئوژنیک، دو تا در پل دی ایمین و دو تا در موقعیت‌های  $C_8, C'_8$  گزارش کرد [۳۷-۴۱]. کنفورماسیون استخلاف‌های کایرال متصل به موقعیت‌های  $C_8, C'_8$  تأثیر قابل ملاحظه‌ای روی القاء بی‌تقارنی دارد. برای مثال افزایش سایز گروه‌ها در موقعیت‌های  $C_8, C'_8$  (4-tert-butylphenyl در ۶۸ در مقایسه با ۶۷) بازدهی کاتالیست را بهبود بخشید. بطور کلی، این کاتالیست‌ها در اپوکسایش سیس-الکن‌ها به اندازه‌ی کاتالیست‌های ژاکوبسن بازدهی نداشتند. از طرفی کاتالیست‌های نوع کاتسوکای مانند ۶۹ انانتیوگزینی بالاتری در اپوکسایش ترانس-الکن‌ها نشان دادند [۵۰ و ۵۱].

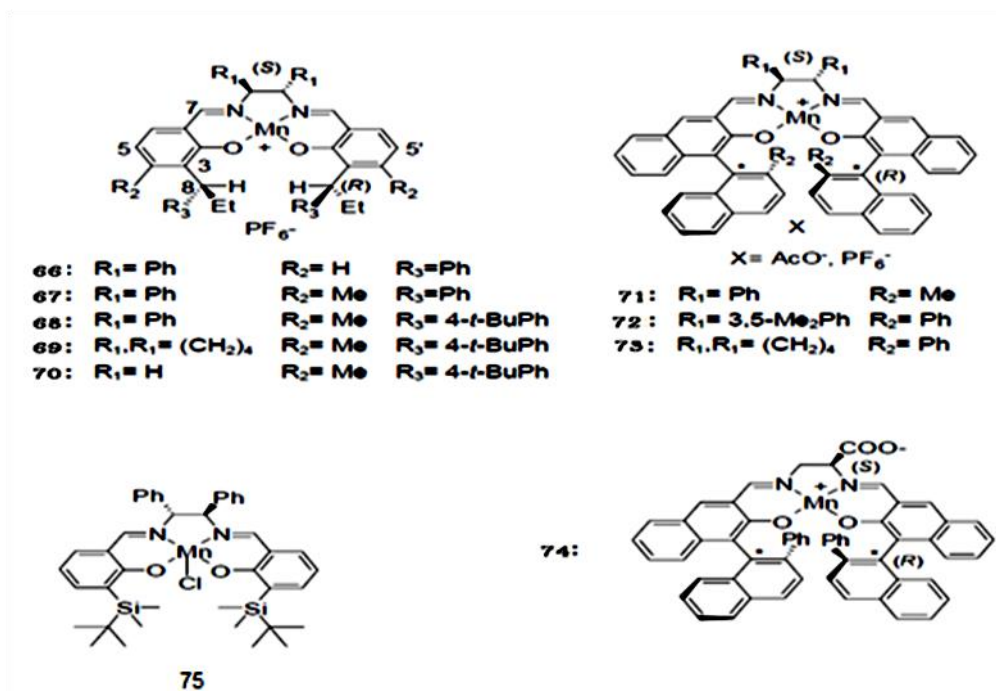
کاتسوکای بیان کرد که القاء بی‌تقارنی سیس-الکن‌ها ترجیحاً توسط کایرال‌یته‌ی پل دی ایمین کنترل می‌شود و القاء بی‌تقارنی ترانس-الکن‌ها توسط کایرال‌یته‌ی موقعیت‌های  $C_8, C'_8$  کنترل می‌شود (کاتالیست ۷۰). همچنین کاتسوکای کمپلکس‌های Mn-salen دارای کایرال‌یته‌ی محوری در موقعیت‌های  $C_3, C'_3$  را سنتز کرد (۷۴-۷۱) که سبب بهبود انانتیوگزینی شد [۵۲ و ۵۳].

حضور و خواص استخلاف‌ها در موقعیت‌های  $C_5, C'_5$  لیگاند سالیسیلید نیز مهم است، اگر چه بطور کلی اهمیت و تأثیر کمی روی انانتیوگزینی اپوکسایش دارد [۴۱].

بطور کلی، دهنده‌های الکترون یا استخلاف‌های حجیم، گزینش‌پذیری را با مسدود کردن مسیر C بهبود می‌بخشند. برای مثال کاتالیست ۶۵ با استخلاف‌های *tret-butyl* در موقعیت‌های  $C_5, C'_5$ ، انانتیو گزینی بالاتری از کمپلکس دارای ممانعت کمتر ۶۴ (با گروه‌های متیل در موقعیت‌های  $C_5, C'_5$ ) ایجاد می‌کند [۵۴]. با این حال افزایش بیشتر اندازه‌ی استخلاف‌های  $C_5, C'_5$  بطور کلی فقط تأثیر کمی روی گزینش‌پذیری دارد [۵۵ و ۵۶]. ساختار قسمت دی‌امین هم در القاء بی‌تقارنی (ee) در واکنش‌های اپوکسایش تأثیر دارد و اثرات مختلف مشاهده شده به نوع کاتالیست بستگی دارد. ژاکوبسن کشف کرد که افزایش توده‌ی فضایی روی قسمت دی‌امین (مانند ترانس -۱ و -۲ دی‌مزیتیلن دی‌امین در برابر ترانس -۱ و -۲ دی‌فنیل اتیلن دی‌امین) سبب کاهش واکنش‌پذیری و انانتیوگزینی ضعیف‌تر می‌شود [۴۱ و ۵۷]. در عین حال کاتسوک‌ی مشاهده کرد که کاتالیست ۷۲ با قسمت اتیلن دی‌امین حجیم، کاتالیست فوق‌العاده مؤثری بود [۵۳].







بحث برانگیزترین موضوع، بحث انتقال اکسیژن از اکسومنگنز V، به پیوند دوگانه‌ی اولفین است. در مورد اپوکسایش بی‌تقارن کاتالیز شده توسط Mn(III)-salen، سه مکانیسم مختلف برای انتقال اکسیژن پیشنهاد می‌شود (شکل ۱-۲۷):

(۱) مسیر همزمان (A)

(۲) مسیر (B) که از طریق یک حدواسط رادیکالی پیش می‌رود.

(۳) مسیر (C) که شامل یک manganeseoxetane است.

سیس-الکن‌های با استخلاف الکیل در اپوکسایش کاتالیز شده توسط Mn(III)-salen فقط سیس-اپوکسیدهای متناظر را تولید می‌کنند. بنابراین پیشنهاد می‌شود که اپوکسایش از مسیر A پیش می‌رود [۴۱ و ۵۷]. اپوکسایش سیس‌الکن‌های مزدوج، مخلوطی از ترانس و سیس اپوکسیدها را تولید می‌کند، که مقدار ترانس اپوکسید به شدت به ماهیت سوپسترا وابسته است. این فقدان فضا-ویژگی توسط ژاکوبسن با فرض مسیر B توضیح داده شد. حدواسط رادیکالی اجازه‌ی چرخش حول پیوند C-C را برای ایجاد سیس و ترانس اپوکسیدها می‌دهد. نسبت سیس/ترانس اپوکسیدها از سیس

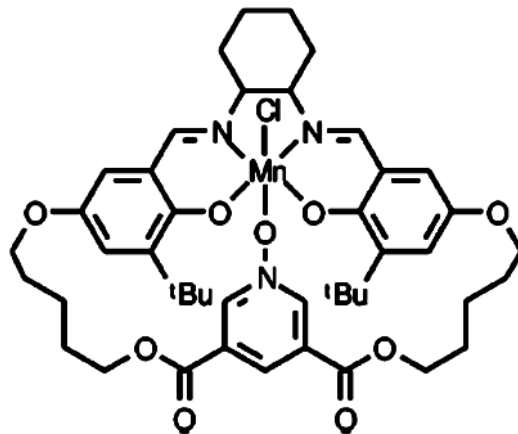
الکنها به پایداری گونه‌های رادیکالی بستگی دارد. همچنین کاتسوکمی یک مکانیزم رادیکالی در گزارش‌های اولیه‌اش در ارتباط با اپوکسایش الکن‌های مزدوج پیشنهاد کرد [۴۰ و ۵۸].

در عین حال، نوربی<sup>۱۷</sup> در سال ۱۹۹۰ مسیر مکانیزمی C را پیشنهاد کرد. وی پیشنهاد کرد که انتقال اکسیژن می‌تواند از طریق تشکیل برگشت‌پذیر یک متالاکستان همراه با تشکیل برگشت‌ناپذیر یک حدواسط رادیکالی انجام شود. متالاکستان دو مسیر مختلف را برای رسیدن به اپوکسید دنبال می‌کند:

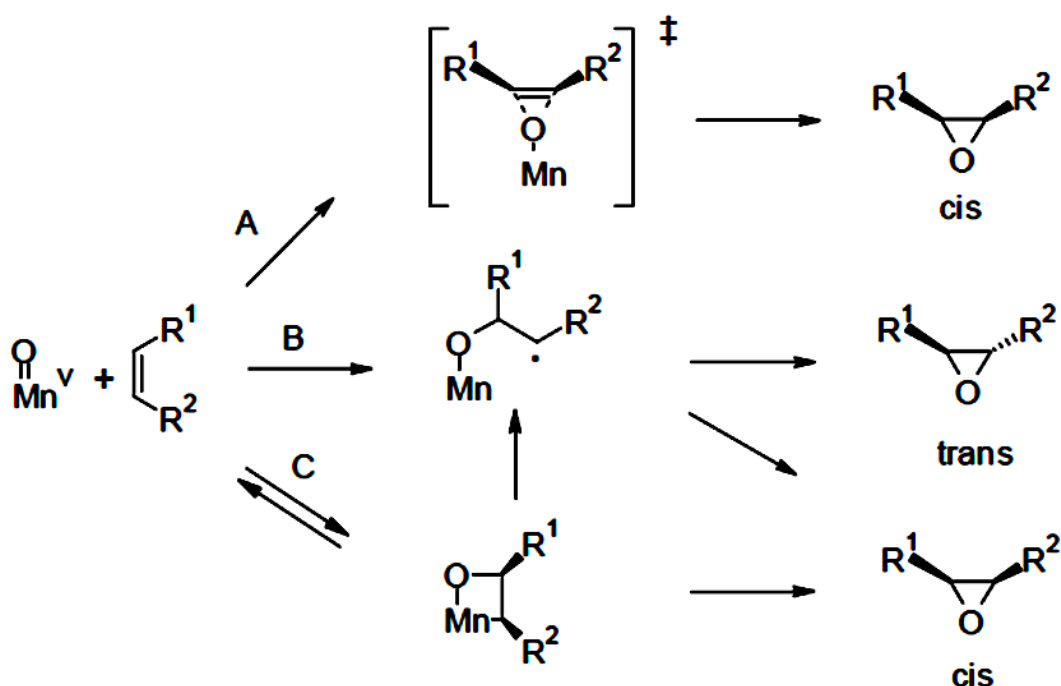
(۱) نوآرایی مستقیم به سیس اپوکسید،

(۲) شکست جورکافت پیوند C-Mn و تشکیل یک رادیکال پایدار و چرخش بعدی حول پیوند C-C و تبدیل شدن به ترانس اپوکسید.

اما ژاکوبسن به وجود متالاکستان‌ها به عنوان حدواسط‌های ممکن اعتراض کرد که دلیل آن ۷ کئوردینه شدن Mn هنگام تشکیل حدواسط در استفاده از Mn دارای لیگاند N-اکسید رکاب داری بود که بطور محوری کئوردینه شده بود (شکل ۱-۲۶) [۴۱].



شکل ۱-۲۶- کمپلکس Mn(salen) دارای لیگاند N-اکسید رکاب دار



شکل ۱-۲۷- مکانیسم‌های محتمل برای انتقال اکسیژن: A همزمان، B از طریق رادیکال و C از طریق منگاناکستان

### ۱-۷- کمپلکس‌های فلز- سالن قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده‌ها

سنتز شیمیایی به میزان زیادی توسط کاتالیز کردن و بازیابی کاتالیست آسان شده است. تاکنون تکنیک‌های کاتالیزوری که منجر به تولید محصولات مطلوب شیمیایی طی فرایندهای گزینش‌پذیر و در مقیاس وسیع شده‌اند، هنوز بطور گسترده‌ای توسط کاتالیست‌های هموزن انجام می‌شود [۵۹ و ۶۰]. در واکنش‌هایی که از کاتالیزور هموزن استفاده می‌شود، تفکیک مخلوط واکنش از کاتالیست بعد از پایان واکنش باید بر اساس صاف کردن، استخراج و کریستالی کردن گزینش‌پذیر انجام شود. سیستم‌های قابل بازیافت دارای فاز هموزن، نسبت به کاتالیست‌های هتروژن مزایای متعددی دارند از جمله: (۱) سنتز آنها هزینه کمتری دارد زیرا در آنها سالن، به عاملی کردن خاصی احتیاج ندارد، (۲) سرعت واکنش آنها بالاتر است و (۳) سینتیک ساده‌تری دارند زیرا هیچ انتقال جرم بین سطحی اتفاق نمی‌افتد. اما یکی از موانع اصلی کاتالیزورهای هموزن، نیاز به جدا کردن کاتالیست‌های بسیار گران از مخلوط واکنش در پایان فرایند است. بنابراین یک هدف کلی در کاتالیز کردن تبدیل کاتالیست‌های هموزن موفق به سیستم‌های کاتالیزوری قابل بازیافت است که می‌توان به راحتی آنها را از مخلوط

واکنش جدا کرد و بدون از دست دادن فعالیت و گزینش پذیری بالای کاتالیزور اولیه، برای چندین مرتبه استفاده می‌شود. همچنین اگر غیر فعال شدن اتفاق بیفتد یک فعال‌سازی مجدد برای بدست آوردن فعالیت اولیه می‌تواند انجام شود مانند فلز دار کردن مجدد برای یون‌های فلزی که از کاتالیزور خارج می‌شوند. مزیت دیگر این سیستم‌ها، سهولت کار کردن با مواد سمی یا بدبو می‌باشد. همچنین هتروژنی کردن، امکان استفاده از غلظت‌های بالای واکنشگرها را برای هدایت واکنش‌ها به سمت کامل شدن فراهم می‌کند و نیز محصولات جانبی و مقادیر اضافی واکنشگرها به آسانی با فیلتراسیون حذف می‌شوند. مزایای دیگری نظیر پایداری بهبود یافته‌ی کاتالیست در ماتریکس پلیمری، افزایش گزینش پذیری، افزایش جهت‌گزینی به دلیل ممانعت فضایی و فعالیت بالای برخی کاتالیست‌های کایرال تثبیت شده، همگی گزارش شده‌اند [۶۴-۶۱].

#### **۸-۱- انواع نگهدارنده‌ها**

ماده‌ای که به عنوان نگهدارنده بکار می‌رود می‌تواند یک ترکیب آلی یا معدنی باشد. برخی از پلیمرهای آلی از قبیل پلی‌استیرن، پلی‌انیلین، پلی‌نوربورن و غیره و نیز اکسیدهای معدنی مانند سیلیکا، آلومینا و زئولیت‌ها می‌توانند به عنوان نگهدارنده استفاده شوند.

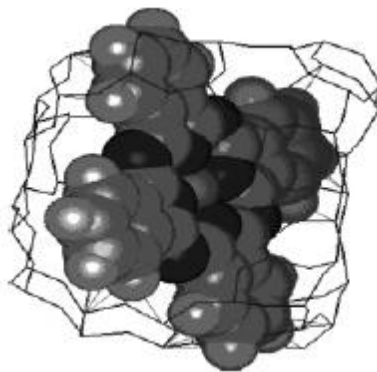
#### **۸-۱-۱- نگهدارنده‌های معدنی**

جامدات معدنی بطور گسترده‌ای به عنوان نگهدارنده استفاده می‌شوند. استفاده از جامدات معدنی، نسبت به انواع دیگر نگهدارنده‌ها مزایای بیشتری دارد. پایداری گرمایی و شیمیایی نگهدارنده‌های معدنی، آنها را با شرایط آزمایشگاهی مختلف و تعداد زیادی از واکنشگرها سازگار می‌سازد. همچنین مقاومت مکانیکی جامدات، این ذرات معدنی را از سایش در برابر حرکت و تکان‌های شدید و نیز حمله‌ی حلال در طی استفاده در یک راکتور شیمیایی حفظ می‌کند. کمپلکس‌های فلز- سالن تثبیت شده بوسیله‌ی نگهدارنده‌های معدنی بسته به نوع برهم‌کنش نگه‌دارنده و کمپلکس به سه گروه عمده دسته‌بندی می‌شوند: ۱- کپسولی شدن درون زئولیت با حفرات

بزرگ با روش «کشتی در بتری»<sup>۱۸</sup> یا SIB، ۲- تثبیت توسط برهم‌کنش‌های دو قطبی ضعیف یا بر-هم‌کنش‌های کولمبی قوی و ۳- اتصال از طریق پیوند کوالانسی سالن و نگه‌دارنده که این روش نیازمند عاملی کردن کمپلکس است.

#### ۱-۱-۸-۱- کپسولی شدن درون زئولیت

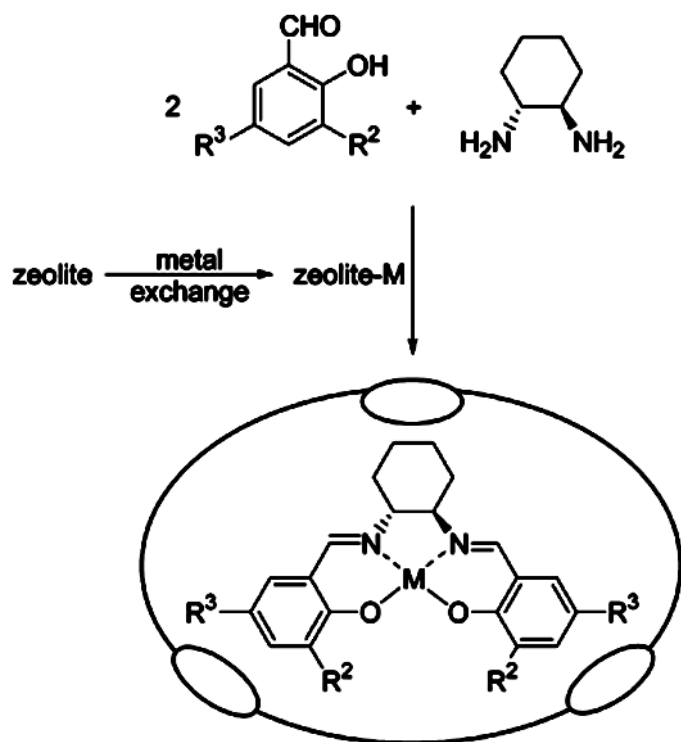
در روش SIB برهم‌کنش میزبان- مهمان شیمیایی نیست (نه کوالانسی و نه یونی) بلکه فیزیکی است. این شرایط می‌تواند در زئولیت‌ها اتفاق بیفتد. زئولیت‌ها، آلومینا سیلیکات‌های دارای ساختار کریستالی هستند که بوسیله‌ی کانال‌های خالی و حفرات با قطر کاملاً منظم که ریزروزنه نامیده می‌شوند مشخص می‌شوند. در مورد زئولیت‌های دارای حفرات بزرگ، که از طریق پنجره‌های کوچکتر بهم متصلند، شرایطی می‌تواند بوجود آید که در آن یک مهمان درون حفره‌ی زئولیت جاسازی شود اما این مهمان بزرگتر از آن است که بتواند از طریق پنجره‌های کوچکتر به خارج از حفره نفوذ کند. بنابراین کمپلکس درون حفره‌ی زئولیت باقی می‌ماند (شکل ۱-۲۸).



شکل ۱-۲۸- مدل مولکولی از ارتباط مکانیکی مس فتالات درون قفس‌های زئولیت Y

کپسولی شدن کمپلکس‌های سالن درون زئولیت با تبادل یونی جزئی فلز و کاتیون‌های خنثی-کننده‌ی بار (مانند  $\text{Na}^+$  در faujasite) که درون ریزروزنه‌ها قرار دارند، شروع می‌شود. سپس سالیسیل‌آلدهید و دی‌آمین کایرال اضافه می‌شوند تا کمپلکس تشکیل شود (شکل ۱-۲۹). در این روش گزینش‌پذیری افزایش می‌یابد زیرا تنها آن دسته از مولکول‌هایی که از نظر اندازه قادر به نفوذ

درون حفرات زئولیت هستند می توانند به کاتالیست برسند و واکنش دهند. از طرف دیگر در این روش شبکه‌ی زئولیت از طریق ممانعت فضایی در برابر حمله به کمپلکس، از آن محافظت کرده و بنابراین پایداری کمپلکس افزایش می‌یابد.



شکل ۱-۲۹- تهیه‌ی کمپلکس فلز- سالن کایرال کپسولی شده درون زئولیت بوسیله‌ی روش SIB

کورما<sup>۱۹</sup> و گارسیا<sup>۲۰</sup> کمپلکسی از salen-Mn(III) را درون زئولیت Y کپسولی کردند و آن را به عنوان کاتالیست هتروژن در اپوکسایش نامتقارن الکن‌ها بکار بردند که آنانتیوگزینی پایین‌تری نسبت به کاتالیست هموزن بدست آمد که به حضور یون‌های Mn<sup>2+</sup> کمپلکس نشده در زئولیت نسبت داده شد. بنابراین تبدیل یک کاتالیست سالن کایرال هموزن به هتروژن از طریق کپسولی کردن بوسیله‌ی زئولیت منجر به کاهش آنانتیوگزینی می‌شود.

19.Corma  
20.Garcia

هولدریچ<sup>۲۱</sup> و همکارانش این مشکل را با اصلاح زئولیت حل کردند. آنها چند مزوپور<sup>۲۲</sup> در ذرات زئولیت از طریق آسیب رساندن جزئی و کنترل شده به شبکه‌ی زئولیت، ایجاد کردند. این مزوپورها، کمپلکس‌های سالن کایرال با استخلافات استرئوژنی به اندازه‌ی کافی بزرگ را در خود جای می‌دهند که سبب القاء نامتقارنی می‌شوند. کمپلکس‌های کبالت و منگنز سالن درون این مواد جدید کپسولی شدند و برای اپوکسایش نامتقارن اولفین‌ها به کار رفتند که نسبت به سیستم هموزن سرعت‌های واکنش و انانتیوگزینی بالاتری را بدون کاهش در شیمی‌گزینی نشان دادند.

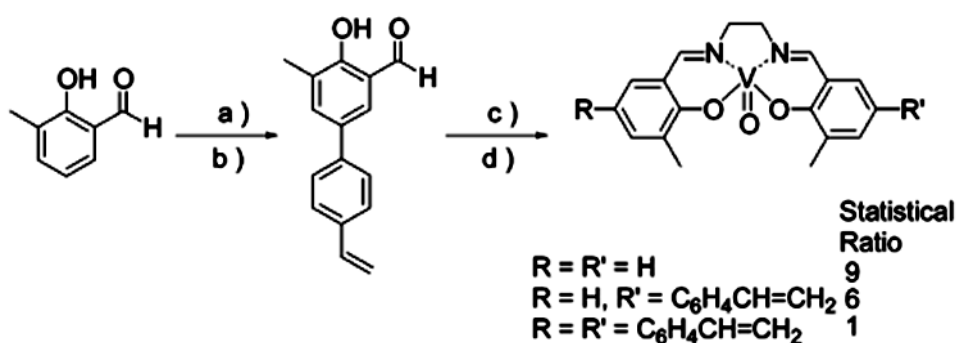
#### ۱-۸-۱-۲- تثبیت بوسیله‌ی برهم‌کنش الکتروستاتیکی

به منظور غلبه بر مقادیر متوسط انانتیوگزینی که عموماً با استفاده از روش SIB برای تثبیت کمپلکس سالن کایرال در زئولیت‌ها بدست می‌آیند، روشی که توسعه یافته است، تثبیت کمپلکس‌ها روی سطح خارجی جامدات غیر متخلخل معدنی یا درون جامدات متخلخل با حفرات بزرگتر از زئولیت می‌باشد. در این روش کمپلکس سالن کایرال از طریق برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین سطح جامد معدنی و کمپلکس هموزن باردار الکتریکی اصلاح نشده و یا بطور مناسبی عاملی شده، روی نگه‌دارنده تثبیت می‌شود (شکل ۱-۳۰). یک کمپلکس هموزن به سادگی با نگه‌دارنده بهم زده می‌شود و پیوند الکتروستاتیک اتفاق می‌افتد. کاسلیک<sup>۲۳</sup> و همکارانش یک کمپلکس منگنز سالن را در خلل و فرج یک Al-MCM-41 متخلخل تثبیت کردند. پیشنهاد شد که تثبیت، از برهم‌کنش قوی بین حلقه‌های آروماتیک کمپلکس و گروه‌های سیلانول سطح داخلی دیواره‌های مزوپور ناشی می‌شود. اما در نظریه‌ی دیگری به نظر می‌رسد که برهم‌کنش به احتمال زیاد بین گروه‌های سیلانول سطح و یون منگنز اتفاق می‌افتد. به‌رحال این کمپلکس برای اپوکسایش نامتقارن ۱ و ۲- دی‌هیدرونفتالن استفاده شد که فعالیت کاتالیزوری بالایی را نشان داد و انانتیوگزینی شبیه کمپلکس هموزن بود.

---

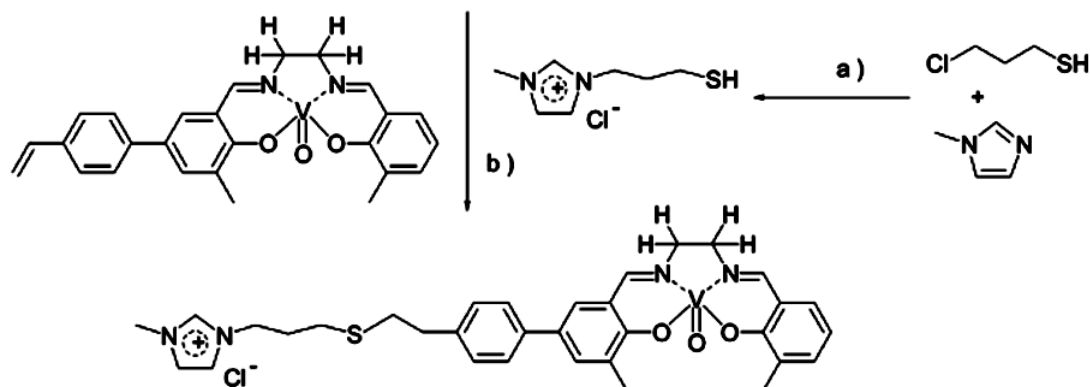
21. Holderich  
22. Mesopore  
23. Kosslick

ژاکوب<sup>۲۴</sup> یک کاتالیست هتروژن را با استفاده از سیلیکا به عنوان نگه‌دارنده و کمپلکس کروم-سالن کایرال به عنوان کاتالیست تهیه کرد. این کمپلکس بوسیله‌ی صاف کردن بعد از هر آزمایش بازیابی شد و توانست برای واکنش بازکردن نامتقارن حلقه‌ی ۱و۲-اپوکسی هگزان بیش از ده مرتبه با شستشویی کمتر از ۲ درصد مورد استفاده قرار بگیرد.



a) Br<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0° C, 1 h; b) 4-vinylphenylboronic acid, [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], 2 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, 70° C, 3 h; c) 3-methylsalicylaldehyde, 1,2-ethanediamine, EtOH, reflux, 1 h; d) VOAcac, MeOH, r.t., overnight

(۱) تهیه‌ی کمپلکس سالن نامتقارن با استخلاف استیریل



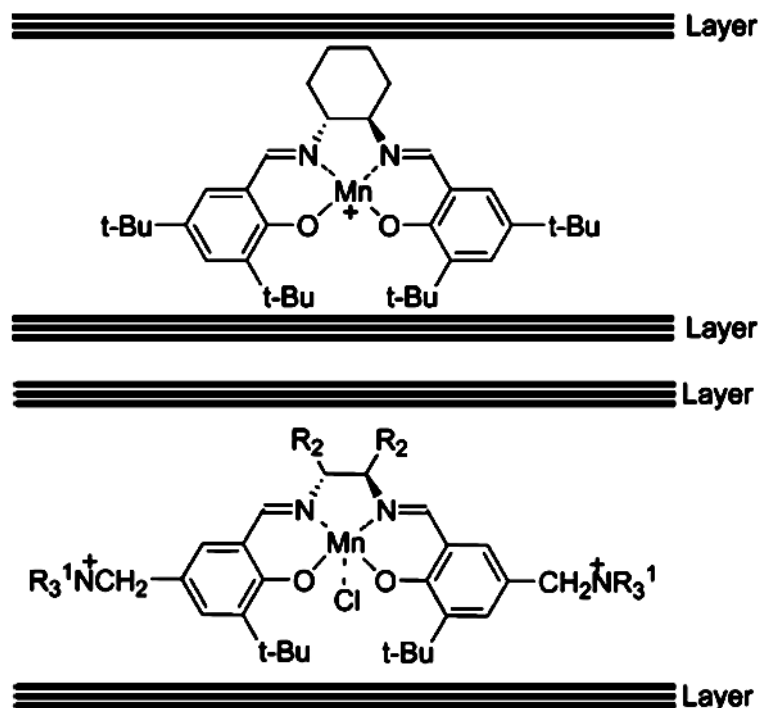
a) 80° C, 96 h; b) AIBN, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN (degassed), 70° C, 20 h.

(۲) اتصال ایمیدازول

شکل ۱-۳۰- مسیر سنتزی برای تهیه‌ی یک کمپلکس وانادیل-سالن یون دوست



خاک رس از جمله جامدات معدنی دیگری است که برای تثبیت استفاده می‌شود. خاک‌های رس، آلومینا سیلیکات‌های لایه‌ای هستند که صفحات آنها متشکل از دو لایه‌ی دو بعدی نامتناهی از  $\text{SiO}_4$  تتراهدرال است که یک لایه‌ی میانی از  $\text{AlO}_6$  اکتاهدرال را در بین خود دارند. لایه‌های آلومینا-سیلیکات بسته به ترکیب شیمیایی خود و آلومینیوم موجود در خاک، بار منفی دارند که کاتیون‌های خنثی کننده در فضاهای درونی قرار گرفته‌اند. مانند زئولیت‌ها کاتیون‌های موازنه کننده‌ی بار می‌توانند با یون‌های دیگر مبادله شوند. به دلیل ساختار لایه‌ای و توانایی تبادل یونی، خاک‌های رس می‌توانند برای تثبیت کمپلکس‌های سالن با بار مثبت از طریق تبادل یون استفاده شوند. معمولاً تثبیت درون فضای بین لایه‌ای این جامدات از طریق برهم‌کنش‌های کولمبی بین لایه‌های منفی و کمپلکس‌های سالن مثبت حاصل می‌شود (شکل ۱-۳۱).

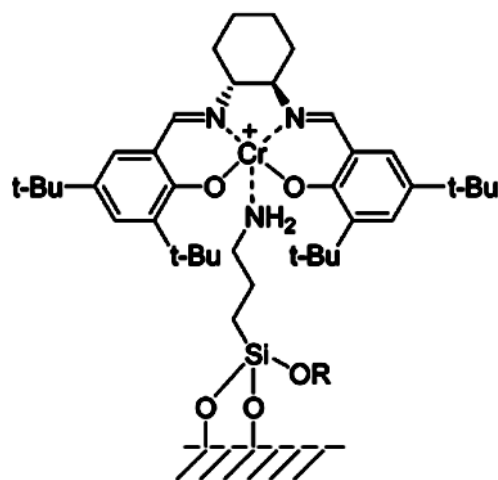


شکل ۱-۳۱- روش‌های تثبیت کمپلکس‌های فلز- سالن بر روی خاک رس از طریق فرایند تبادل کاتیونی (بار مثبت می‌تواند مربوط به فلز یا لیگاند باشد)

### ۱-۸-۱-۳- تثبیت بوسیله‌ی تشکیل یک پیوند کئوردیناسیون محوری با فلز

سطح جامدات معدنی می‌تواند به راحتی توسط یک گروه عاملی آلی، عاملی شود که این فرایند برهم‌کنش جامد را با کمپلکس‌های سالن افزایش می‌دهد. مثالی از این ماده‌ی هیبریدی، سیلیکای سیلیل‌دار شده است که در آن یک گروه عاملی آلی (سیلیل) به صورت کوالانسی به سطح یک جامد معدنی (سیلیکا) متصل شده است. این گروه عاملی آلی می‌تواند با کمپلکس‌های سالن در مرحله‌ی تثبیت برهم‌کنش قوی داشته باشد.

کمپلکس‌های منگنز- سالن روی دو نگه‌دارنده‌ی SBA-15 و MCM-41 با کئوردیناسیون محوری فلز- سالن به گروه آمینوی یک عامل سیلیل‌دارکننده که به سطح جامد متصل است با روش نشان داده شده در شکل ۱-۳۲ تثبیت شدند. کاتالیست‌های هتروژن انانتیوگزین، برای اپوکسایش مشتقات استیرن و الکن‌های حجیم‌تر (ایندن، ۲و۱- دی‌هیدرونیفتالن و ۲و۲- دی‌متیل کرومن) مورد استفاده قرار گرفتند. هر دو کاتالیست انانتیوگزینی بالایی را در مقایسه با کاتالیست هموزن نشان دادند. هیچ شستشویی مشاهده نشد و آزمایشات بازیابی، نتایج بسیار خوبی را در قابلیت استفاده‌ی مجدد، با فعال ماندن کاتالیست برای چندین سیکل نشان دادند.



شکل ۱-۳۲- تثبیت یک کمپلکس کروم(III)- سالن روی سطح اصلاح شده با آمینوپروپیل یک نگه‌دارنده‌ی معدنی از طریق کئوردیناسیون محوری گروه آمینو با فلز کاتیونی

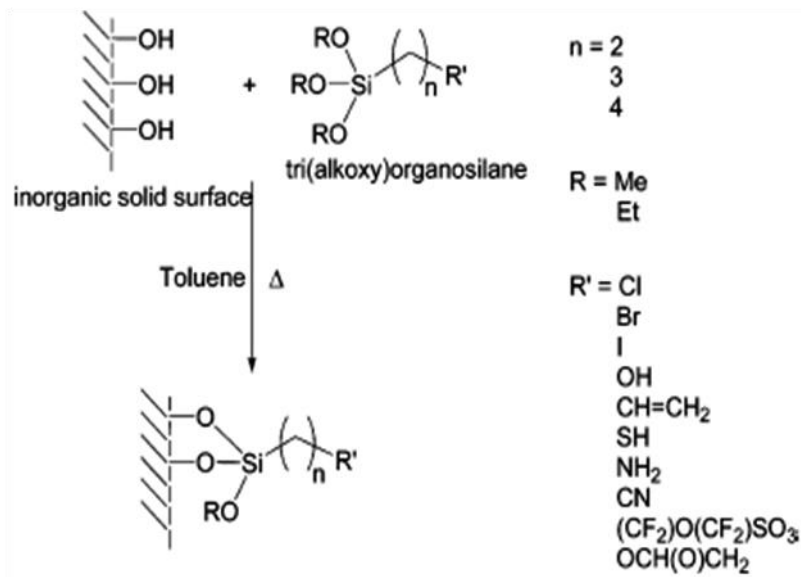
### ۱-۸-۱-۴- تثبیت بوسیله پیوند کوالانسی سالن به نگه‌دارنده

همانطور که در شکل ۱-۳۳ آمده است انواع مختلفی از گروه‌های عاملی وجود دارند که می‌توانند به سطح جامدات معدنی متصل شوند. این گروه‌های عاملی انتهایی می‌توانند با کمپلکس‌های سالن کایرالی که به طور مناسبی عاملی شده‌اند، از طریق لیگاند واکنش دهند بطوریکه یک پیوند کوالانسی جدید که جامد و کمپلکس را بهم متصل می‌کند شکل می‌گیرد. این روش قویترین و مطمئن‌ترین روش تثبیت کمپلکس روی نگه‌دارنده است اما معایب مهمی دارد مانند نیاز به سنتز آلی گسترده و فرایند اتصال بسیار دقیق. چندین احتمال برای تثبیت کوالانسی کمپلکس‌های سالن وجود دارد:

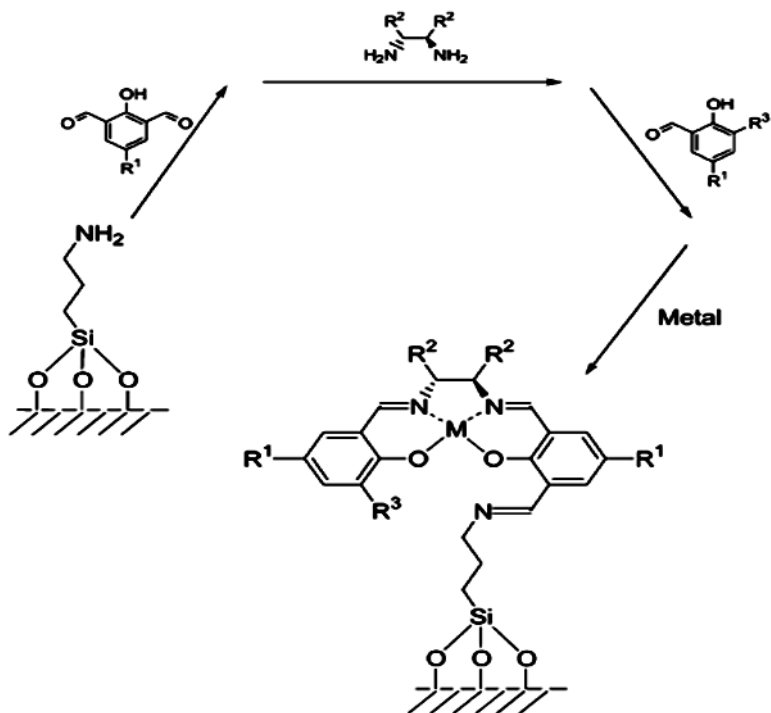
(۱) تجمع مرحله به مرحله لیگاند و سپس تشکیل کمپلکس روی جامد بوسیله اتصال کوالانسی اولیه یکی از اجزاء و سنتز حالت جامد متوالی که شامل تراکم دیگر اجزاء کمپلکس سالن است (شکل ۱-۳۴ و ۱-۳۵A)؛

(۲) تثبیت لیگاند به نگه‌دارنده و سپس کمپلکس شدن (شکل ۱-۳۵B)؛

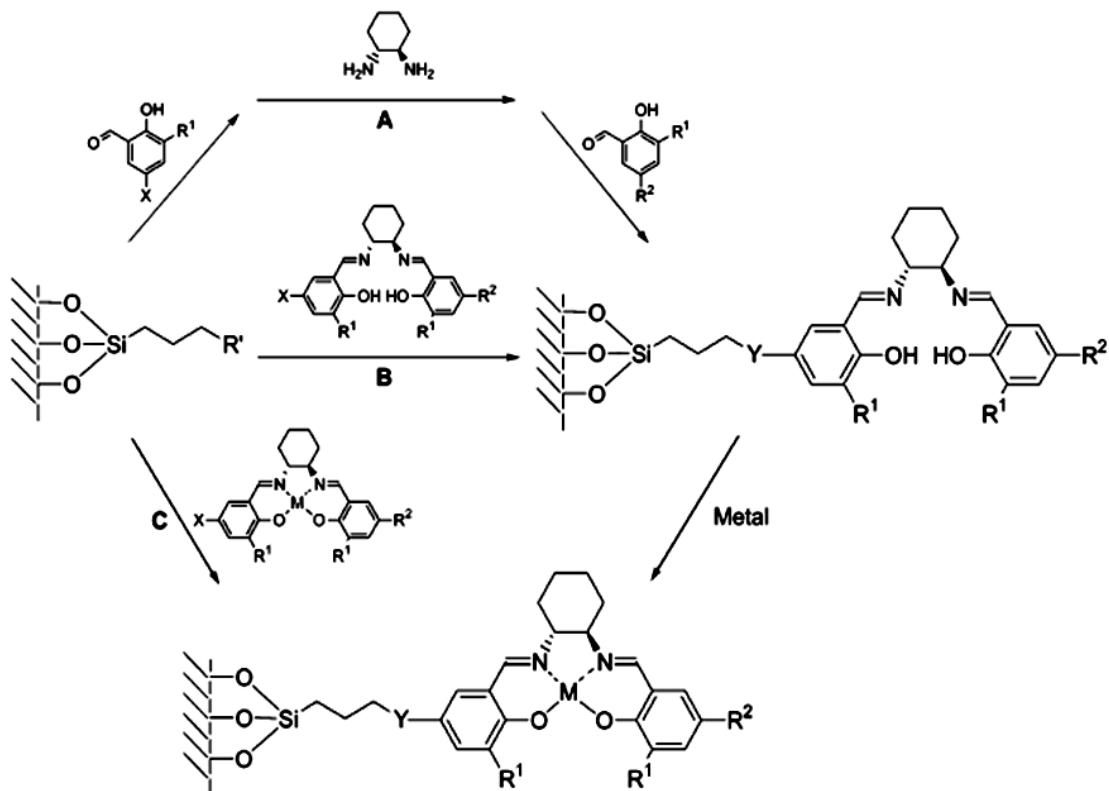
(۳) تثبیت یک مرحله‌ای کمپلکس توسط پیوند کوالانسی از طریق لیگاند (شکل ۱-۳۵C).



شکل ۱-۳۳- عاملی شدن سطح جامدات معدنی



شکل ۱-۳۴- تثبیت کمپلکس‌های سالن بوسیله‌ی پیوند کوالانسی از طریق موقعیت اورتوی فنل با استفاده از سنتز مرحله به مرحله فاز جامد



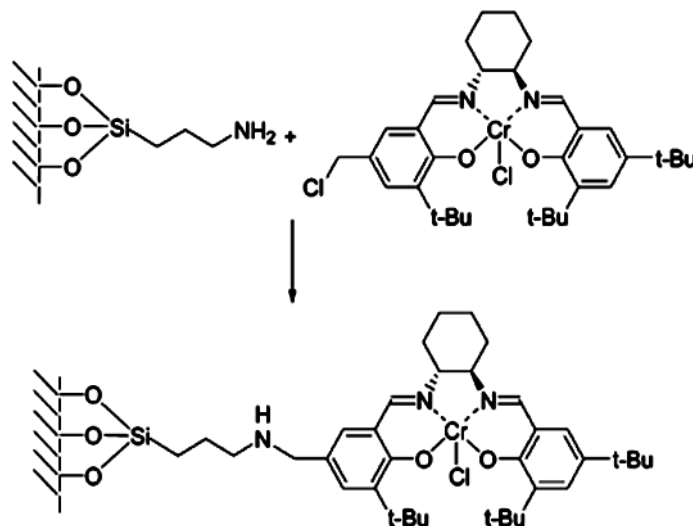
شکل ۱-۳۵- روش‌های تثبیت کوالانسی کمپلکس‌های سالن کایرال روی نگه‌دارنده‌های معدنی از طریق موقعیت پارای لیگاند

لیو<sup>۲۵</sup> تثبیت یک کمپلکس Mn(III)salen را روی MCM-48 بوسیله‌ی روش (۱) (شکل ۱-۳۴) گزارش کرد. کاتالیست هتروژن برای اپوکسایش نامتقارن استیرن و  $\alpha$ -متیل استیرن بکار رفت. انانتیوگزینی‌های بدست آمده بیشتر از فاز هموزن بودند. آزمایشات بازیابی قابلیت استفاده مجدد خوب کاتالیست‌ها را با هیچ کاهش‌ی در انانتیوگزینی بعد از سه سیکل نشان دادند.

مزیت روش (۲) در تنوع آن برای تهیه‌ی کمپلکس‌های مختلفی است که از لیگاند سالن تثبیت شده‌ی مشابهی آغاز می‌شوند و فلزات مختلفی می‌توانند وارد شوند.

مزیت روش (۳) کم شدن واکنش‌های فاز جامد است که این خلوص کمپلکس‌های کایرال را افزایش می‌دهد.

کورشی<sup>۲۶</sup> روش نشان داده شده در شکل ۱-۳۶ را برای تثبیت کوالانسی یک کمپلکس منگنز-سالن کایرال روی SBA-15 و MCM-41 مزوپر استفاده کرد. کاتالیست‌های هتروژن برای اپوکسایش نامتقارن الکن‌ها (مشتقات استیرن، ایندن، ۱ و ۲-دی هیدروکسی‌نفتالن، و مشتقات ۲ و ۲-دی‌متیل-کرومن) آزمایش شدند که انانتیوگزینی‌های خیلی بالا (مشابه فاز هموزن) و قابلیت استفاده‌ی مجدد قابل توجهی (چهار سیکل) را نشان دادند.



شکل ۱-۳۶- اتصال کوالانسی کروم-سالن کایرال دارای دو بخش فنلی متفاوت به سیلیکای عاملی شده توسط گروه آمینو

25.Liu

26.Kureshy

## ۱-۸-۲-نگهدارنده‌های آلی

استفاده از پلیمرهای آلی به عنوان نگهدارنده روشی دیگر برای هتروژن دار کردن کاتالیست‌های هموزن است. استفاده از چنین پلیمرهایی چند مزیت مهم دارد:

- (۱) واکنش به آسانی انجام می‌شود و روش جداسازی آسان تر می‌گردد.
- (۲) به دلیل استفاده از نگهدارنده‌ی جامد نامحلول، تخلیص محصول ساده می‌گردد.
- (۳) واکنشگرهای تثبیت شده روی پلیمر بعد از استفاده بازیابی می‌شوند.
- (۴) واکنشگرهای تثبیت شده روی پلیمر موادی نامحلول، غیرفرار و بی‌بو می‌باشند. بنابراین واکنش‌های شامل تیول‌ها و ترکیبات سلینوم که شامل بخارات سمی و بوی نامطبوع می‌باشند می‌توانند به راحتی با واکنشگرهای مبتنی بر پلیمر انجام گیرند.
- (۵) بسیاری از واکنش‌ها تحت شرایط ملایم، بدون آلودگی، به سرعت و با بازدهی‌های بالا انجام می‌شوند.

نگهدارنده‌های پلیمری مورد استفاده باید دارای خواص زیر باشند:

- (۱) نگهدارنده بایستی در حلال‌های رایج نامحلول باشد.
  - (۲) پلیمر بایستی مستعد عاملی شدن باشد و گروه عاملی بایستی بطور یکنواخت در پلیمر توزیع شود. هم‌چنین روش تجزیه‌ای مناسبی برای تعیین عاملی شدن باید در دسترس باشد.
  - (۳) کار کردن با پلیمر آسان باشد و نباید در طول فرایند سنتزی دچار شکست مکانیکی شود.
  - (۴) تا حد ممکن، پلیمر قابل بازیابی باشد.
- در دهه‌ی اخیر از پلی استیرن (PS) به دلیل خواص منحصر به فرد آن که شامل مقاومت مکانیکی بالا، بی اثر بودن از نظر شیمیایی، در دسترس بودن، تهیه‌ی ارزان و عاملی شدن است به عنوان نگهدارنده‌ی کاتالیست‌های کایرال استفاده می‌شود.
- دسته‌بندی روش‌ها برای کمپلکس‌های سالن کایرال تثبیت شده روی پلیمرهای عاملی شده، بسته به اینکه آیا پلیمر در طی فرایند تولید می‌شود یا خیر، به دو روش متفاوت صورت می‌گیرد:

(۱) استفاده از روش سنتز فاز جامد (SPS) که با یک پلیمر از قبل عاملی شده شروع می‌شود و

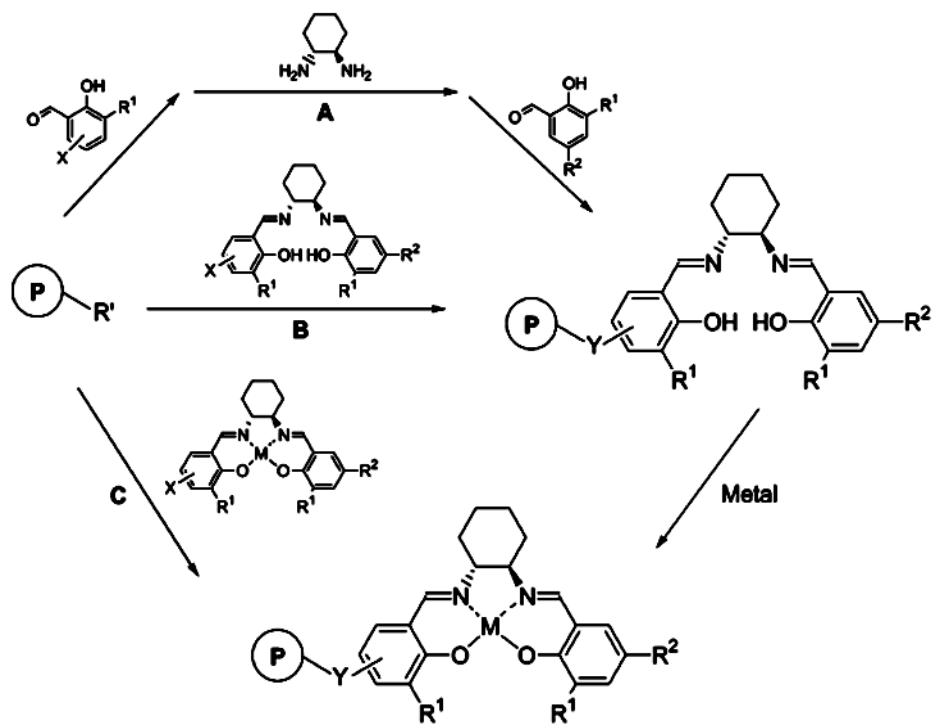
تا اتصال کمپلکس پیش می‌رود (شکل ۳۷-۱)؛

(۲) تشکیل پلیمر نامحلول حاوی کمپلکس فعال از طریق تکنیک سوسپانسیون/

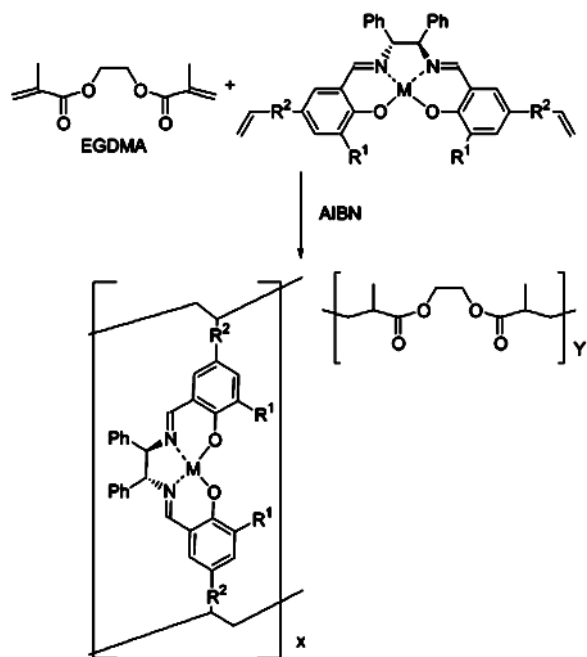
کوپلیمریزاسیون<sup>۲۷</sup> (co-pt) که کاتالیست هتروژن از طریق کوپلیمریزاسیون مشتقات استایرل

کمپلکس با مونومرهای استایرل (شکل ۳۸-۱ و ۳۹-۱) یا بوسیله‌ی پلیمریزاسیون خود به خود

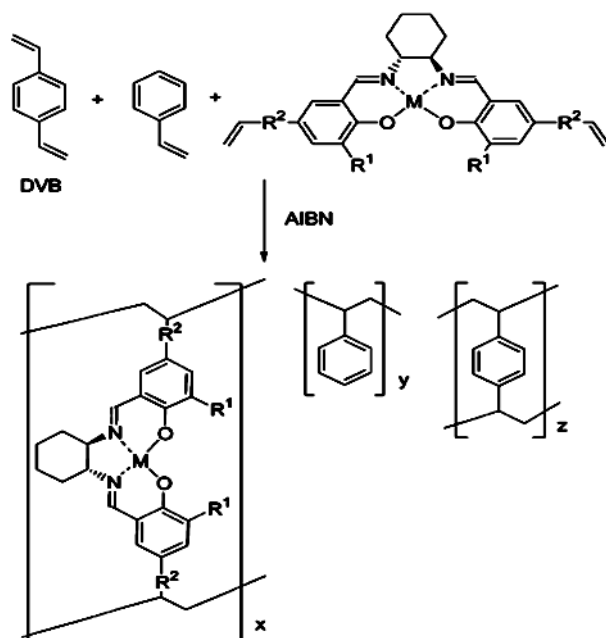
مشتقات کمپلکس سالن-استیریل تهیه می‌شود (شکل ۴۰-۱).



شکل ۳۷-۱- تثبیت کمپلکس‌های سالن کایرال روی پلیمر بوسیله‌ی اتصال کوالانسی از طریق لیگاند

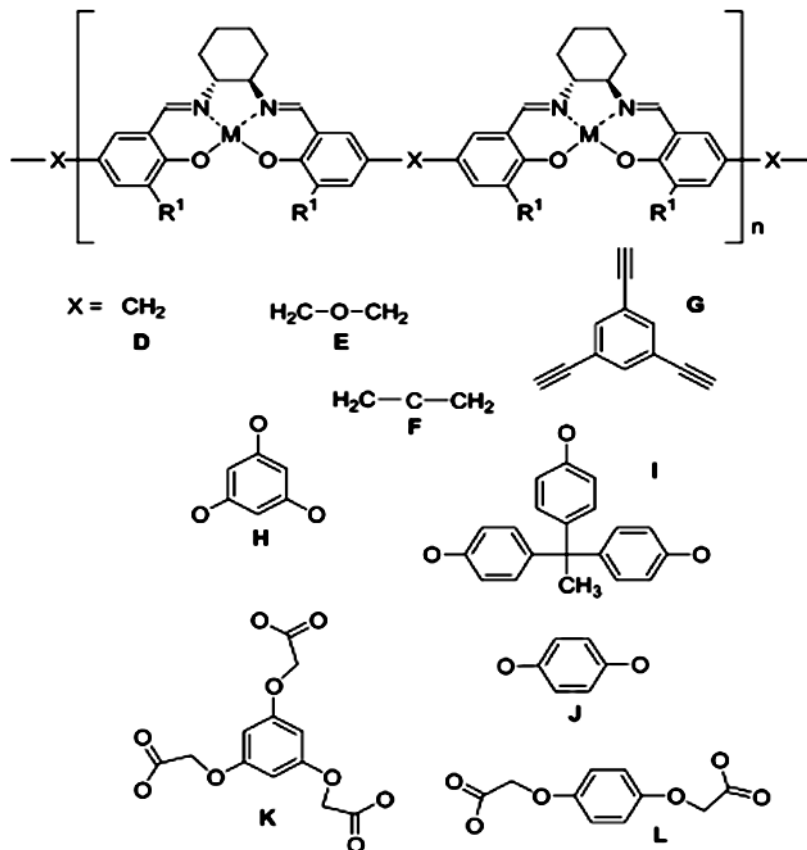


شکل ۱-۳۸- تهیه‌ی کاتالیست‌های سالن کایرال پلیمری با استفاده از روش CO-PT و EGDMA به عنوان کومونومر



شکل ۱-۳۹- تهیه‌ی کاتالیست‌های سالن هتروژن پلیمری با استفاده از روش CO-PT و استیرن و DVB به عنوان مونومر





شکل ۱-۴۰- ساختار و واحدهای رابط کاتالیست‌های پلی-سالن که با روش CO-PT بدست آمده‌اند.

### ۱-۸-۲-۱- کمپلکس‌های سالن کایرال متصل به پلیمرهای تهیه شده به روش SPS

مشابه نگاه‌دارنده‌های معدنی بحث شده در بخش ۱-۸-۱-۴، در روش SPS نگاه‌دارنده باید قبل از اتصال کمپلکس سالن عاملی شود. سه روش متفاوت برای تثبیت کمپلکس‌های سالن کایرال از طریق SPS روی پلیمرها گزارش شده‌اند که در شکل ۱-۳۷ نشان داده شده‌اند. روش اول استفاده‌ی گسترده از واکنش‌ها در فاز جامد است و حاوی سنتز مرحله به مرحله‌ی کمپلکس از طریق تراکم/افزایش متوالی ترکیبات آلی است که با پلیمر عاملی شده آغاز می‌شود. در این روش امکان بدست آوردن کمپلکس‌های سالن با دو بخش فنلی متفاوت، از طریق وارد کردن دو سالیسیل آلدهید متفاوت وجود

دارد (شکل A ۱-۳۷). روش دوم تثبیت یک لیگاند از پیش تهیه شده است که تا فلزدار شدن لیگاند متصل به پلیمر پیش می‌رود (شکل B ۱-۳۷). در روش سوم کمپلکس در طی یک مرحله از طریق اتصال کوالانسی به اسکلت پلیمری، تثبیت می‌شود (شکل C ۱-۳۷). روش سوم بیشترین صرفه جویی را در واکنش‌های فاز جامد نشان می‌دهد که منجر به کاتالیست جامد با خصوصیات بهتر و خلوص بیشتر می‌شود.

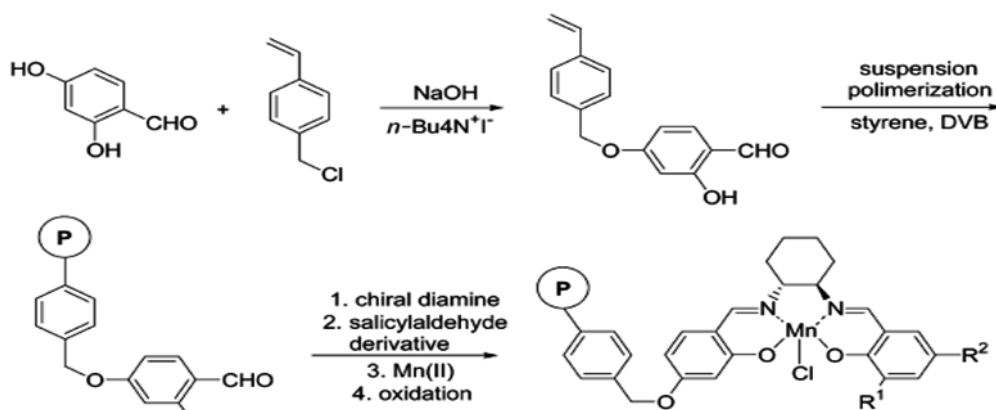
رزین یکی از بیشترین پلیمرهای استفاده شده به منظور تثبیت کاتالیست‌های هموزن است. در مورد کمپلکس‌های سالن کایرال، لایبینیز<sup>۲۸</sup> کمپلکسی از کروم سالن و کمپلکسی از منگنز سالن کایرال را روی رزین مریفیلد تثبیت کرد و کاتالیست منگنز سالن هتروژن بدست آمده را برای اپوکسایش نامتقارن الکن‌ها (مشتقات استیرن و نفتالین) و کاتالیست کروم سالن هتروژن را برای باز کردن حلقه‌ی اپوکسید (اکسید هگزن، پروپیلن، و سیلکو هگزن) تست کرد. کاتالیست‌های هتروژن ذکر شده از طریق روش (A ۱-۳۷) تهیه شده بودند. هر دو کاتالیست سرعت‌های واکنش پایین‌تری از هموزن متناظر خود نشان دادند و القاء نامتقارنی کمپلکس‌های متصل به پلیمر برای تولید محصول کم تا متوسط بود. آزمایشات بازیابی برای هر دو کاتالیست با نتایج مختلفی انجام شدند. در حالیکه کاتالیست منگنز بدست آمده در دومین سیکل غیر فعال شد، کاتالیست کروم- سالن متصل به پلیمر در چهار سیکل متوالی توانست بدون کاهش فعالیت مورد استفاده قرار بگیرد.

برخی از دانشمندان برای تثبیت کمپلکس‌های سالن ترجیح می‌دهند که یک کوپلیمریزاسیون انجام دهند تا بطور همزمان تشکیل پلیمر و اتصال کمپلکس صورت بگیرد. شرینگتون<sup>۲۹</sup> و همکارانش با استفاده از روش مرحله به مرحله نوع جدیدی از کاتالیست منگنز سالن کایرال پلیمری را با استفاده از یک کومونومر استیرن که دارای یک مشتق سالیسیل آلدهید است را توسعه دادند. سنتز از کلرو- متیل استیرن که قبلاً بوسیله‌ی واکنش با ۴- هیدروکسی سالیسیل آلدهید عاملی شده بود شروع می‌-

---

28.Labinis  
29.Sherrington

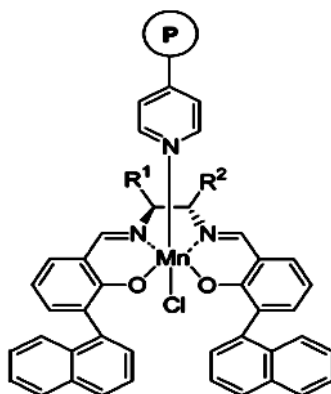
شود. سالیسیل آلدهید حاصله به عنوان کومونومر همراه با استیرن و DVB به عنوان اتصال دهنده‌ی عرضی برای بدست آوردن یک PS با اتصال عرضی که دارای واحدهای سالیسیل آلدهید معلق است استفاده شد. این پلیمر برای سنتز یک کمپلکس منگنز- سالن کایرال بوسیله‌ی واکنش‌های فاز جامد متوالی استفاده شد (شکل ۱-۴۱). انانتیومری‌های بدست آمده برای اپوکسایش نامتقارن ایندن و ۳و۴- دی هیدرونیفتالن توسط این کاتالیست در مقایسه با نتایج فاز هموزن پایین‌تر بودند.



شکل ۱-۴۱- سنتز کمپلکس منگنز- سالن کایرال متصل به پلیمر PS

جاندا و همکارانش با استفاده از روش B ۱-۳۷ یک لیگاند سالن بدست آمده با گروه‌های کربوکسیلیک را روی چند پلیمر مانند رزین‌های مریفیلد و جانداژل تثبیت کردند. جانداژل کوپلیمری تشکیل شده از پلیمریزاسیون استیرن، هیدروکسی متیل استیرن و استیرن اترهاست. گروه‌های استر تشکیل شده بوسیله‌ی واکنش کربوکسیلیک اسید لیگاند و گروه‌های هیدروکسیل پلیمر باعث اتصال لیگاند سالن به اسکلت پلیمری می‌شوند، سپس منگنز به لیگاند اضافه شد و کمپلکس حاصله به عنوان کاتالیست برای اپوکسایش نامتقارن الکن‌ها (استیرن، سیس- $\beta$ - متیل استیرن و دی- هیدرونیفتالن)، با سرعت‌های واکنش و نامتقارنی مشابه هموزن متناظر خود استفاده شد. جدا شدن فلز از بافت پلیمر مشاهده نگردید و در آزمایشات بازیابی، کاتالیست پلیمری غیر فعال شدن را در سیکل سوم نشان داد.

کورشی از کوپلیمر سه جزئی PVPD متشکل از کومونومرهای استیرن، ۴- وینیل پیریدین و دی وینیل بنزن برای تثبیت کوالانسی کمپلکس‌های منگنز- سالن مشتق شده از *O*- نفتیل سالیسیل آلدهید با دی آمین‌های کایرال متفاوت (دی فنیل اتیلن دی آمین، سیکلو هگزان دی آمین، دی آمینو پروپان) استفاده کرد. اتصال کمپلکس‌ها به پلیمر از طریق یک پیوند کئوردیناسیون محوری بین منگنز و مولکول‌های پیریدین اسکلت پلیمری صورت گرفت (شکل ۱-۴۲). کاتالیزورها آنانتیوگزینی- های متوسطی را برای اپوکسایش نامتقارن چند مشتق استیرن نشان دادند. کاتالیزورهای PVPD مجدداً برای نه مرتبه بدون کاهش فعالیت و جدا شدن فلز استفاده شدند.



شکل ۱-۴۲- کمپلکس‌های منگنز- سالن مشتق شده از *O*- نفتیل سالیسیل آلدهید متصل به پلیمر حاوی پیریدین از طریق یک پیوند کئوردیناسیونی با فلز

اخیراً لی<sup>۳۰</sup> و همکارانش یک کمپلکس منگنز- سالن کایرال با دی آمین‌ها (دی فنیل اتیلن دی آمین و سیکلو هگزان دی آمین) را از طریق یک پیوند کئوردیناسیون محوری بین فلز و یک رزین پلی استیرنی بدست آمده با گروه‌های فنوکسی یا فنیل سولفونیک، تثبیت کردند. کاتالیست‌ها برای اپوکسایش آنانتیوگزین مشتقات استیرن بکار گرفته شدند که آنانتیوگزینی‌ها مشابه هموزن متناظر بودند ولی سرعت‌ها پایین‌تر بودند. کاتالیست‌ها مجدداً برای دو آزمایش با حفظ فعالیت و بدون شستشو استفاده شدند.

30.Li

## ۱-۸-۲-۲- کمپلکس‌های سالن کایرال متصل به پلیمرهای تشکیل شده در محل با استفاده از CO-PT

### سوپانسیون

روش CO-PT بر اساس سنتز مشتقات کمپلکس سالن با گروه‌های وینیل انتهایی مستعد کوپلیمریزاسیون با دیگر مونومرهای وینیلی مانند EGDMA (شکل ۱-۳۸) یا استیرن و DVB (شکل ۱-۳۹)، در یک مکانیسم زنجیر رادیکالی با استفاده از AIBN<sup>۳۱</sup> یا بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر رادیکالی است. تفاوت عمده بین روش‌های CO-PT و SPS در این است که در روش SPS پلیمر از قبل تهیه شده بود در حالیکه در CO-PT، واکنش با یک مونومر وینیل سالن اتفاق می‌افتد که نهایتاً پلیمر را تشکیل می‌دهد.

دال<sup>۳۲</sup> و همکارانش از روش CO-PT برای پلیمری کردن یک کمپلکس سالن کایرال وینیلی استفاده کردند تا یک پلیمر نامحلول را تشکیل دهند. یک کمپلکس منگنز-سالن با دو گروه وینیل جانبی در ترکیب با EGDMA به عنوان مونومر اتصال دهنده‌ی عرضی، کوپلیمریزه شد تا یک کمپلکس فلز کایرال پلیمری نامحلول بدست آید (شکل ۱-۳۸)، که برای اپوکسایش نامتقارن الکن‌ها (استیرن و مشتقات نفتالن) فعال است. سیستم هموزن انانتیوگزینی‌های بالاتری را در مقایسه با سیستم پلیمری هتروژن ارائه می‌دهد. این تفاوت در توانایی القاء نامتقارنی کمپلکس پلیمری ممکن است به دلایل فضایی و یا اثرات میکرومحیطی خاص وابسته به ساختار ماکرومولکولی باشد.

استیرن و DVB دو تا از پر کاربردترین کومونومرها در روش CO-PT هستند (شکل ۱-۳۹). با این دو مونومر، مثال‌هایی از روش CO-PT برای تهیه‌ی کمپلکس‌های منگنز سالن کایرال تثبیت شده در زنجیرهای پلیمری وجود دارد.

31. Azobis(isobutyronitrile)

32. Dhal

ابتدا سالوادوری<sup>۳۳</sup> و اخیراً سی‌بیج<sup>۳۴</sup> یک پلی (استیرن-کو-دی وینیل بنزن) را با یک کمپلکس منگنز سالن متصل به اسکلت توسعه دادند. این پلیمر در اپوکسایش نامتقارن مشتقات استیرن استفاده شد. انانتیومری‌های بدست آمده کمتر از هم ارز هموزن بودند. در هر دو مورد کاتالیست‌ها توانستند چندین مرتبه (به ترتیب ۵ و ۱۰ مرتبه در کارهای سالوادوری و سی‌بیج) با حفظ فعالیت اولیه بازیابی شوند.

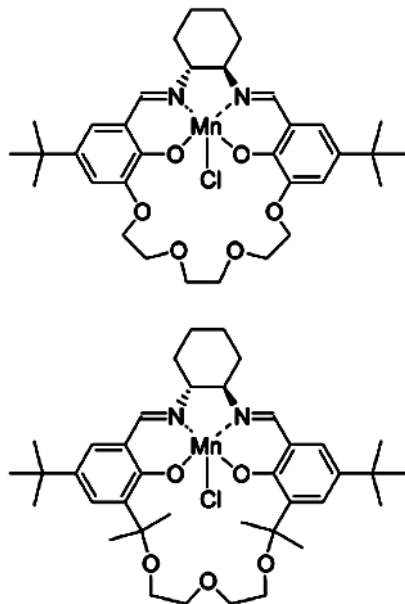
سنتز کاتالیست‌های سالن- پلیمر متصل از طریق رابط‌هایی غیر از مونومرهای وینیلی، یکی از پیشرفت‌های اخیر در سنتز کاتالیست‌های سالن هتروژن است. استفاده از رابط‌های غیر وینیلی، آزادی و خلاقیت بیشتری را در مراحل سنتز فراهم می‌کند که می‌تواند ساده‌تر از روش‌های توضیح داده شده در انواع کاتالیست‌های هتروژن متصل به پلیمر باشد. به علاوه استفاده از کمپلکس‌های سالن غیر وینیلی منجر به تنوع ساختاری بالایی می‌شود. واحدهای رابط استفاده شده تا اینجا (x در شکل ۱-۴۰) عمدتاً مشتقات فنیل هستند. کاتالیست‌های پلی- منگنز- سالن که دارای متیلن یا متیلن- اکسی- متیلن (E,D=X در شکل ۱-۴۰) به عنوان قسمت‌های رابط هستند، بوسیله‌ی ژنگ<sup>۳۵</sup> توسعه یافتند. کاتالیست‌ها برای اپوکسایش نامتقارن مشتقات استیرن و کرومن تست شدند، که انانتیوگزینی- های عالی داشتند و توانستند با نتایج و درصد انانتیومری مشابهی، بازیابی شوند. کاتالیست‌ها بوسیله‌ی رسوب‌گذاری با هگزان و سپس جداسازی بوسیله‌ی صاف کردن بازیابی شدند.

در روش بازیابی بوسیله‌ی رسوب‌گذاری، کمپلکس بعد از رسوب‌گذاری با استفاده از یک حلال که کمپلکس در آن بسیار کم محلول می‌باشد بازیابی می‌شود. همرت<sup>۳۶</sup> و همکارانش کمپلکس‌های منگنز(III)- سالن ماکروسیکل را با پل‌های پلی‌تری‌ایلفاتیک (شکل ۱-۴۳) سنتز کردند و کاتالیست- های حاصله در اپوکسایش نامتقارن اولفین‌های cis دو استخلافی استفاده شدند. بعد از انجام واکنش

---

33.Salvadori  
34. Seabach  
35.Zheng  
36.Hemmert

در شرایط هموزن و تنشینی با هگزان، کمپلکس‌ها توانستند با حفظ فعالیت‌های اولیه مجدداً دو مرتبه استفاده شوند [۶۳].



شکل ۱-۴۳- کمپلکس‌های سالن کایرال ماکروسیکلی که به عنوان کاتالیست‌های هموزن عمل می‌کنند و می‌توانند بعد از رسوب‌گذاری مجدداً استفاده شوند.

### ۱-۹- کاربرد اپوکسیدها

اپوکسیدها حدواسط‌هایی با کارایی بالا در شیمی آلی هستند. اپوکسیدهای خالص نوری با دو مرکز استرنوژنیک مجاور حدواسط‌های مفیدی برای تهیه ترکیبات فعال دارویی و بیولوژیکی می‌باشند. نخستین تلاش‌ها برای تهیه اپوکسیدهای فعال نوری در سال ۱۹۶۵ گزارش شد و پس از آن توجه زیادی برای اپوکسایش بی‌تقارن اولفین‌ها صورت گرفت.

عمده‌ترین مواد شیمیایی تولید شده توسط اپوکسایش، اتیلن اکسید و پروپیلن اکسید هستند. اپوکسی بوتن هم یک حد واسط مهم است اما در مقیاس وسیع تولید نمی‌شود.

اتیلن اکسید (EO) یک ماده شیمیایی مهم است که بطور عمده برای تولید اتیلن گلیکول (EG) و عوامل فعال سطح مثل الکیل فنل اتوکسیلات‌های غیر یونی بکار می‌رود. EO بطور گسترده‌ای

در مواردی مانند شستن / خشک کردن، الکترونیک، داروسازی، حشره‌کش‌ها، پارچه‌ها، ساخت کاغذ، اتومبیل‌ها، بازیابی و تصفیه‌ی روغن کاربرد دارد.

پروپیلن اکسید (PO) در تولید پلی اورتان پلی ال‌ها (۶۶-۶۰ درصد)، پروپیلن گلیکول‌ها (۲۵-۲۰ درصد)، گلیکول‌اترها (۵-۳ درصد)، دی و تری پروپیلن گلیکول‌ها (۵-۳ درصد) و دیگر ترکیبات شیمیایی از جمله پلی‌الکیلن گلیکول‌ها، آلایل‌الکل‌ها و ایزوپروپیل آمین‌ها، کاربرد دارد. پروپیلن گلیکول‌ها برای ساخت رزین‌های پلی‌استر غیر اشباع برای منسوجات و صنایع ساختمانی به کار می‌روند. پروپیلن گلیکول‌ها در داروها، وسایل آرایشی، حلال‌ها، صنایع غذایی، نرم‌کننده‌ها، سیال‌های هیدرولیک و انتقال گرما و ضد یخ‌ها کاربرد دارند. PO در استریلیزه کردن مواد غذایی به عنوان یک ضد آفت به کار می‌رود.

اپوکسیداسیون بوتادی‌ان برای تولید اپوکسی بوتن توسط تنسی ایسمن<sup>۳۷</sup> بین سال‌های ۱۹۷۷ و ۲۰۰۴ صورت گرفت. اپوکسی بوتن یک حدواسط همه‌کاره است که می‌توان از آن برای تولید طیف وسیعی از ترکیبات گوناگون مثل اپوکسی بوتان، ۴و۱ بوتان دی‌ال‌ها، ۲و۱ بوتان دی‌ال‌ها، ۳و۲ دی‌هیدروفوران، ۵و۲ دی‌هیدروفوران، تتراهیدروفوران، N-متیل پیرولیدن، مشتقات سیکلو پروپیل کربوکسی آلدهید (CPCA)، وینیل اتیلن کربنات و ۳و۴ دی‌هیدروکسی-۱-بوتن استفاده کرد. بسیاری از ترکیبات اپوکسیدی دیگر تولید شده در مقیاس کوچکتر برای کاربردهای مهم و ویژه وجود دارند. اینها شامل ترکیبات آلیفاتیک، آروماتیک و ... می‌باشند.

اپوکسیدهای اولفین درونی و انتهایی مثل ۱-هگزن اپوکسید، ۱-اکتن اپوکسید، ۲-دکن اپوکسید و ... به عنوان پایدار کننده برای هالوزن هیدروکربن‌ها، به عنوان رقیق کننده‌های واکنش‌پذیر (مثلاً برای رزین‌های اپوکسی)، به عنوان اصلاح کننده‌های رزین، یا به عنوان مواد پوشش دهنده بکار می‌روند.



اپوکسیدهای انتهایی هم‌چنین برای تبدیل به هیدروکسی اثرها بوسیله‌ی حلقه گشایی اپوکسید به الکل‌ها مفیدند. این هیدروکسی اثرها اجزای مهمی در کرم‌ها، لوسیون‌ها و پمادها برای استفاده در کاربردهای دارویی و آرایشی می‌باشند و به عنوان پایه‌ی حل‌کننده‌ی روغن عمل می‌کنند که بسیاری از جامدهای محلول در چربی در آنها حل می‌شوند. این محصولات با ارزش هستند زیرا غیر چسبناکند و سازگاری خوبی با پوست دارند که سبب نرمی و لطافت پوست می‌گردند.

ایزوآمیلن اکسید (۲-متیل - ۲-بوتن اکسید) به عنوان یک پایدار کننده برای هیدروکربن‌های کلردار مثل ۱و۱و۱-تری کلرو اتان و تری کلرو اتیلن به کار می‌روند. این کلرو هیدروکربن‌ها در شستشوی فلز (آلیاژهای فلزی سبک) به کار می‌روند.

سیکلوهگزن اکسید به عنوان یک مونومر در پلیمریزاسیون و صنعت پوشش کاربرد دارد. سیکلوهگزن در سنتز مولکول‌های آلیسیکلیک مورد استفاده در آفت‌کش‌ها، داروها، عطرها و مواد رنگی و به عنوان یک مونومر در پلیمریزاسیون با CO<sub>2</sub> برای ایجاد پلی‌کربنات‌های آلیفاتیک مفید است.

استیرن اکسید به صورت صنعتی به عنوان یک رقیق‌کننده‌ی واکنش‌پذیر برای رزین‌های اپوکسی استفاده می‌شود، و نیز به عنوان یک جزء سازنده‌ی بسیار مفید برای سنتز ترکیبات آلی کایرال و غیر کایرال استفاده می‌شود. به عنوان مثال، می‌تواند برای تهیه‌ی آزیریدین‌های کایرال با حفظ کنفیگوراسیون، تولید محصولات حاصل از باز کردن حلقه‌ی کایرال با الکل‌ها و آمین‌ها استفاده شود.

اپوکسی رزین‌ها (آریل گلیسیدیل اثرها) به طور موفقیت‌آمیزی در مقیاس وسیع تولید می‌شوند و بطور گسترده‌ای در کاربردهای مختلف تجاری و صنعتی استفاده می‌شوند. اپوکسی رزین‌ها توسط واکنش‌های افزایشی اپی کلروهیدرین‌ها و یا توسط اپوکسیداسیون الیل اثرها یا استرها ساخته می‌شوند (جدول ۱-۱).

اپوکسیدهای فراوانی کاربردهای دارویی دارند. اپوکسید ترانس استیلین خواص شبه استروژن دارد و آنزیم‌های متابولیز کننده‌ی دارو را در کبد موش و موش صحرائی تحریک می‌کند.

Carbamazepine (CBZ), 5H-dibenzepine-5-carboxamide، یک داروی ضد صرع است که در تکنیک‌های کلینیکی به عنوان یک درمان اولیه برای حملات ناگهانی استفاده می‌شود. اپوکسید این ضد تشنج، carbamazepine 10,11-epoxide (CBZ-EP) که از نظر دارویی فعال است توسط یک کاتالیست Mn(salen) ژاکوبسن- کاتسوکمی تثبیت شده و یک Mn(porphyrin) سنتز می‌شود.

انواع زیادی از اپوکسیدها با خواص دارویی و پزشکی توسط ژاکوبسن و همکارانش معرفی شده‌اند که عبارتند از: fumagillin (آنتی بیوتیکی که از ابتدا علیه عفونت های گاوی قارچی Nosema استفاده شد)، Ovalicin (عامل ایمنی بازدارنده‌ی قوی)، Coriolin (عامل آنتی تومور با سمیت پایین)، disparlure (فرمون جنسی کرم ابریشم)، triptolide (عامل ایمنی بازدارنده‌ی قوی)، periplanone (آفت‌کش)، Neocarzinostatin chromophore (پروتئین آنتی تومور)، trapoxins (بازدارنده‌های خاص برای histone deacetylases)، ephothilones (داروهای ضد سرطان که از تقسیم سلولی جلوگیری می‌کنند) و FR901464 (عامل آنتی تومور).

اپوکسیداسیون سابستریت‌های ترپن‌دار در صنعت عطر مورد توجه است. limonene یک مونوترپن وافر است که از روغن مرکبات استخراج می‌شود و می‌تواند اپوکسید شود تا عطرها و افزودنی‌های خوراکی را تولید کند. ترپن  $\alpha$ -pinene وقتی به اپوکسید تبدیل شود، می‌تواند در سنتز تک مرحله‌ای  $\alpha$ -campholenic alcohol نچرانول، که به سبب بوی توت مانند و شیرینی کاملاً شناخته شده‌اش بطور گسترده‌ای در صنعت غذا و عطرسازی استفاده می‌شود، بکار رود.

اپوکسیدهای اسیدهای چرب کاربردهای بیشماری دارند. این اپوکسیدها ممکن است برای تولید پلی‌ال‌های با ویسکوزیته‌ی بالا برای تهیه‌ی گریس استفاده شوند. اپوکسیدهای اسیدهای چرب از خانواده‌ی C18 به عنوان ترکیب‌های دفاعی در گیاهان آلوده استفاده می‌شوند (مثلاً برای مقابله با

حمله‌ی قارچی). اپوکسیدهای اسیدهای چرب برای تولید ترکیبات پوششی توسط واکنش با اورتان‌ها و الکل‌ها نیز استفاده می‌شوند.

ایل اپوکسیدها، مانند ۱ و ۲- اپوکسی-۳- متیل-۳- بوتانول حدوسط‌های آلی مفیدی برای تولید  $\alpha$ - هیدروکسی‌کتون‌ها هستند.  $\alpha$ - هیدروکسی‌کتون‌ها برای سنتز محصولات طبیعی مختلفی مانند قندهای مرکب فعال بیولوژیکی و  $\beta$ - هیدروکسی-  $\alpha$ - آمینوآسیدها استفاده می‌شوند.


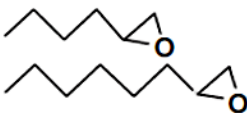
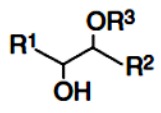



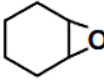
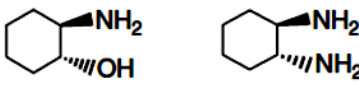
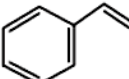
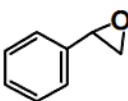
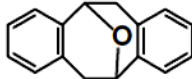



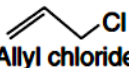
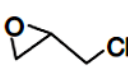
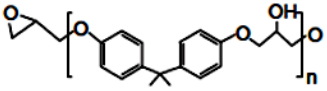
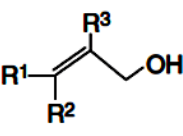
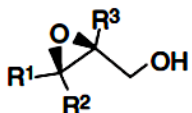
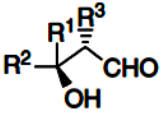

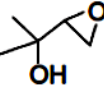
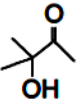
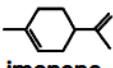
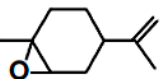


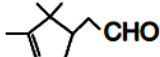
بطور خلاصه، اپوکسیدها نه تنها به عنوان محصولات نهایی، بلکه به عنوان حدواسط نیز تهیه می‌شوند زیرا آنها اجزاء سازنده‌ی با ارزشی در شیمی آلی سنتزی به شمار می‌روند (جدول ۱-۲). چون اپوکسیدها سابستریتهای واکنش‌پذیری هستند، می‌توانند توسط واکنش با اسیدها و بازها دستخوش تغییرات گوناگونی شوند و واکنش‌پذیری آنها برای تولید انواع مختلفی از محصولات بکار گرفته شود.

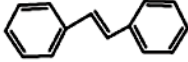
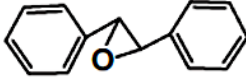
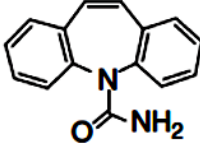
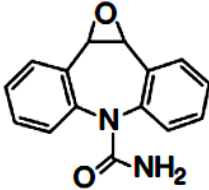
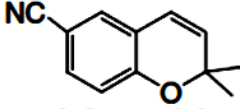
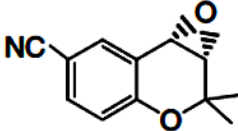


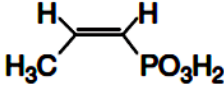
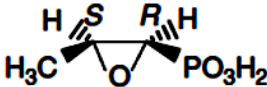
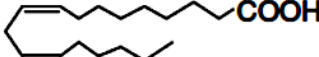
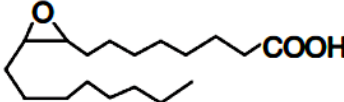
[۸].

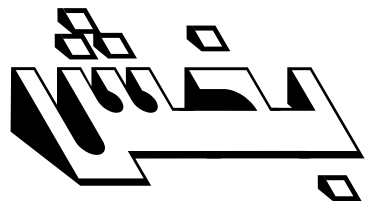
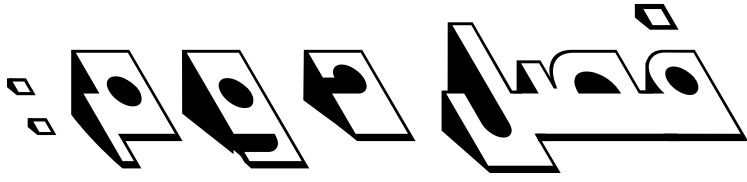
Reactant	Catalyst and conditions
	<p>Mo(CO)<sub>6</sub>/TBHP; 65 °C, 1 atm, 8 h, Cl<sub>2</sub>CH-CHCl<sub>2</sub> solvent; conv. 92% TBHP; select. 98%</p>
	<p>Mo(CO)<sub>6</sub>/TBHP; 65 °C, 1 atm, 16 h, Cl<sub>2</sub>CH- CHCl<sub>2</sub> solvent; conv. 81% TBHP; select. 58% diepoxide; select. 36% monoepoxide</p>

R<sub>1</sub> = isopropyl, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = methyl  
Aryl glycidyl ether

R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = methyl, Z = isopropylidene  
Diaryl glycidyl ether

Olefin starting materials	Epoxides	Product
 1-Hexene, 1-Octene		 Hydroxyethers
 2-Methyl-2-butene		Stabilizer for chlorinated solvents
 Cyclohexene		 $\beta$ -Aminoalcohols, $\beta$ -Diamines
		 2,3,6,7-Dibenzo-9-oxabicyclo[3,3,1]nona-2,6-diene
 Norbornene		 Nortricyclanol
 Allyl chloride		 Epoxy resin (with bisphenol A)
 Allyl alcohols		 Propionates
 2-Methyl-3-buten-2-ol		 $\alpha$ -Hydroxyketones
 Limonene		Fragrances, perfumes, and food additives
 $\alpha$ -Pinene		 Fragrances, pharmaceuticals

Olefin starting materials	Epoxides	Product
 <i>trans</i> -Stilbene		Enzyme inducer, artificial hormone
 Carbamazepine		Anticonvulsant
 6-Cyano-2,2-dimethylbenzopyran		Levcromakalim precursor (antihypertensive agent)
 2,5-dihydrofuran		Nefinavir precursor (HIV-protease inhibitor)
 <i>cis</i> -1-Propenyl-phosphonic acid		Fosfomicin (antibiotic)
 <i>cis</i> -9-Octadecenoic acid (oleic acid)		High-temperature greases, defoaming compounds, antifungal compounds



## ۲-۱- مواد و معرف‌های مورد استفاده

الکنها از شرکت Fluka و Merck، پلی استیرن کلرو متیله از شرکت Merck تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. معرف‌ها و مواد دیگر با خلوص بالا یا درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های Aldrich و Merck، Fluka تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. مواد مورد استفاده‌ی دیگر عبارتند از: سیلوکاتن ( $C_8H_{14}$ )، استیرن ( $C_8H_8$ )، سیکلوهگزن ( $C_6H_{10}$ )،  $\alpha$ -متیل استیرن ( $C_9H_{10}$ )، ترانس-استیلین ( $C_{14}H_{12}$ )، ۱-لاکتین ( $C_8H_{16}$ )، سدیم پریدات ( $NaIO_4$ )، آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ )، ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، استونیتریل ( $CH_3CN$ )، دی کلرومتان ( $CH_2Cl_2$ )، کلروفرم ( $CHCl_3$ )، استون ( $C_3H_6O$ )، اتانول ( $C_2H_6O$ )، متانول ( $CH_4O$ )، ۲-هیدروکسی نفتالدهید (naph) ( $C_{11}O_2H_8$ )، دی اتلین تری آمین ( $C_4N_3H_{13}$ )، پتاسیم کربنات ( $K_2CO_3$ )، منگنز (III) استات ( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ )، پلی استیرن کلرو متیله (۲ درصد اتصال عرضی دی وینیل بنزن و ۴ درصد کلر).

## ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

### ۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)

محصولات به وسیله‌ی مقایسه زمان بازداری آنها با نمونه‌های خالص، شناسایی شدند و مقدار آنها تعیین شد. آزمایشات GC با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل A-16 ساخت شرکت میکرو پارس و با دتکتور FID و ستون SE-30 انجام شدند.

گاز حامل	فشار گاز $N_2$	سرعت جریان گاز $O_2$	سرعت جریان گاز $H_2$	نوع دتکتور	نوع ستون	دما (بر حسب نوع الکن)
$N_2$	۲ Bar	۱۵۰ ml/min	۳۰ ml/min	FID	SE-30	$60-180\ ^\circ C$



### ۲-۲-۲- طیف سنج مادون قرمز (IR)

کلیه‌ی طیف‌های IR توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز از شرکت شیمادزو مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک، گرفته شدند.

### ۲-۲-۳- طیف سنج فرا بنفش - مرئی (UV-Vis)

کلیه‌ی طیف‌های فرا بنفش - مرئی توسط دستگاه UV - Vis، شیمادزو مدل ۱۶۰ ثبت شدند.

### ۲-۲-۴- دستگاه SEM

دستگاه SEM مورد استفاده ساخت شرکت فیلیپس<sup>۳۸</sup> مدل XL-30 است .

### ۲-۲-۵- دستگاه H<sup>1</sup>-NMR

طیف‌های H<sup>1</sup>-NMR توسط دستگاه ۳۰۰ مگا هرتز مدل Avance از شرکت بروکر، ثبت شدند. کلروفرم دوتره (CDCl<sub>3</sub>) به عنوان حلال و تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی مورد استفاده قرار گرفتند.

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

#### ۲-۳-۱- تهیه‌ی لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین (NAPdien)

مقدار ۲/۵۸ گرم (۱۵ میلی مول) ۲- هیدروکسی نفتالدهید در ۵۰ میلی لیتر اتانول در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری حل شد. بعد از کمی حرارت دادن، ۰/۷۷ گرم (۷/۵ میلی مول) دی اتیلن تری آمین قطره قطره به محلول اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت سه ساعت رفلکس شد سپس زیر هود و تحت جریان هوا حلال تبخیر گردید. رسوب زرد- قهوه‌ای تشکیل شده جهت خشک شدن به مدت نیم ساعت در آن C ۸۵<sup>0</sup> قرار داده شد [۶۵ و ۶۶].

نقطه ذوب لیگاند:  $145^{\circ}C$

طیف IR در شکل ۱-۲ و طیف UV-Vis در شکل ۲-۲ آورده شده است.

IR(KBr): ۳۴۳۰، ۳۲۷۵، ۳۱۱۰، ۲۹۲۰، ۱۶۳۰، ۱۵۳۷، ۱۴۸۶، ۱۴۳۷، ۱۳۹۸، ۱۳۴۵،

$832$  و  $748\text{ cm}^{-1}$

UV-Vis,  $\lambda_{\text{max}}$  (nm) : ۴۲۰، ۴۰۰، ۳۱۰، ۲۸۵

### ۲-۳-۲- سنتز کمپلکس هموزن

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۱/۴۶ گرم (۳/۵ میلی مول) از لیگاند سنتز شده به روش ۲-۲ در ۱-۳ در ۴۰ میلی لیتر اتانول حل شد. محلول کمی گرم شده، سپس ۰/۹۸ گرم (۴ میلی مول) منگنز (III) استات ( $\text{Mn(OAC)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) به آن اضافه شد. محلول قهوه‌ای رنگ به مدت سه ساعت رفلاکس گردید. سپس محلول زیر هود گذاشته شد تا حلال تبخیر شده و رسوبی قهوه‌ای رنگ حاصل گردد. طیف IR در شکل ۲-۳ و طیف UV-Vis در شکل ۲-۴ آمده است.

IR(KBr): ۳۴۳۰، ۳۱۱۰، ۲۹۲۰، ۱۶۲۰، ۱۵۶۰، ۱۵۴۰، ۱۵۱۰، ۱۴۱۵، ۱۳۶۰، ۱۳۴۰، ۵۷۰،

$530$ ،  $500\text{ cm}^{-1}$

UV-Vis: ۵۷۰، ۵۲۵nm

### ۲-۳-۳- واکنش لیگاند با پلی استیرن

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۳ گرم از پلی استیرن کلرومتیله به ۴۰ میلی لیتر دی‌اکسان اضافه شد، سپس مقدار ۱/۲ گرم از لیگاند NAPdien (تهیه شده در بخش ۲-۳-۱) اضافه گردید. مقدار ۰/۲ گرم (۱/۴۵ میلی مول) از کربنات پتاسیم به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. پس از آن محتویات بالن صاف شده و در جریان هوا خشک گردید.

طیف IR پلی استیرن و تصویر SEM مربوط به پلی استیرن به ترتیب در شکل‌های ۲-۵ و ۲-۶ آمده است.

### ۲-۳-۴- سنتز کاتالیست هتروژن

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۲ گرم از لیگاند NAPdien متصل به پلی استیرن (تهیه شده از روش ۲-۳-۳) با ۱ گرم (۴/۰۸ میلی مول) منگنز (III) استات ( $(\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ) در ۵۰ میلی لیتر متانول به مدت ۶ ساعت رفلکس شد. سپس مخلوط صاف گردید. رسوب حاصل چندین بار با متانول شستشو داده شد تا محلول زیر صافی شفاف گردد. سپس رسوب در جریان هوا خشک گردید. تصویر SEM، طیف IR و نمودارهای TG و DTA مربوط به کمپلکس هتروژن به ترتیب در شکل‌های ۲-۷، ۲-۸، ۲-۹ و ۲-۱۰ آورده شده است.

### ۲-۴- سیستم کاتالیزوری هموزن بازشیف $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAc}]$ ، در اپوکسایش الکن‌ها

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

#### کاتالیست هموزن $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAc}]$

برای بررسی اثر حلال، شش واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۶۶ میلی گرم (۰/۶ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۱۲ گرم (۰/۲۲۸ میلی مول) از کاتالیست هموزن، ۳ میلی لیتر حلال (استونیتریل، متانول، کلروفرم، استون، دی-کلرومتان، اتانول) با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۲۵۶ گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریدات حل شده در ۱ میلی لیتر آب به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گردید.

مخلوط‌های فوق توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق در مدت زمان ۱ ساعت به هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱ آورده شده است.

## ۲-۴-۲- بررسی اثر و انتخاب اکسیدانت مناسب در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیست

### [Mn(NAPdien)OAC]

برای بررسی اثر اکسیدانت، ۳ واکنش موازی و مشابه برای سیکلو اکتن انجام شد. در هر بالن ته-گرد ۲۵ میلی لیتری، ۶۶ میلی گرم (۰/۶ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۱۲ گرم (۰/۲۲۸ میلی مول) از کاتالیزور و ۳ میلی لیتر متانول با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۲۵۶ گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریدات حل شده در ۱ میلی لیتر آب، ۱/۲ میلی مول هیدروژن پراکسید و ۱/۲ میلی مول ترشری-بوتیل هیدروپراکسید به ۳ بالن اضافه شدند و به مدت یک ساعت تحت دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲ آورده شده است.

## ۲-۴-۳- بررسی مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست

### [Mn(NAPdien)OAC] هموزن

در این قسمت هفت آزمایش طرحی شد. آزمایش اول در غیاب کاتالیست انجام شد و در سیستم‌های بعدی مقادیر متفاوتی از کاتالیست اضافه شد. سپس به همهی سیستم‌ها ۰/۶ میلی مول سیکلواکتن، ۳ میلی لیتر متانول، ۰/۲۵۶ گرم سدیم پریدات حل شده در ۱ میلی لیتر آب اضافه گردید. مخلوط‌های فوق توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت یک ساعت به هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ آورده شده است.

## ۲-۴-۴- بررسی مقدار اکسیدانت در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست

### [Mn(NAPdien)OAC] هموزن

در ۶ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، مقادیر ۰/۶ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۲ گرم کاتالیزور و ۳ میلی لیتر متانول به همراه مقادیر متفاوتی از سدیم پریدات حل شده در آب با هم مخلوط شدند.

مخلوط‌ها توسط همزن مغناطیسی تحت دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت یک ساعت هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۴ آورده شده است.

#### **۲-۴-۵- بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هموزن**

[Mn(NAPdien)OAC]

به ۵ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۰/۶ میلی مول سیکلو اکتن، ۰/۲ گرم از کاتالیزور و ۳ میلی-لیتر متانول اضافه شد. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در ۱ میلی لیتر آب به هر کدام از بالن‌ها اضافه شد. مخلوط‌ها توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر در مدت زمان‌های متفاوت هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۵ آورده شده است.

#### **۲-۴-۶- روش کار عمومی برای اپوکسایش الکن‌ها در حضور کاتالیست هموزن**

[Mn(NAPdien)OAC]

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۰/۶ میلی مول از الکن، ۰/۲ گرم کاتالیست هموزن و ۳ میلی لیتر متانول اضافه شد. سپس ۰/۲۵۶ گرم سدیم پریدات حل شده در ۱ میلی لیتر آب به مخلوط اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۶ آورده شده است.

#### **۲-۴-۷- اپوکسایش ترانس- استیلین توسط کاتالیست هموزن [Mn(NAPdien)OAC]**

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، یک میلی مول ترانس استیلین، ۰/۲ گرم کاتالیست هموزن و ۳ میلی لیتر متانول اضافه شد. سپس ۰/۲۵۶ گرم سدیم پریدات حل شده در آب به بالن اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت دو ساعت هم زده شد. سپس مخلوط را صاف کرده و محلول زیر صافی جهت استخراج به قیف جداکننده (دکانتور) منتقل شد. عمل استخراج توسط دی‌کلرومتان انجام شد. فاز آلی را که حاوی ماده‌ی اولیه و محصول است جدا کرده و آن را زیر هود گذاشته تا

حلال آن تبخیر شود و رسوب بدست آید. پیشرفت واکنش توسط NMR دنبال شد که نتیجه‌ی آن در جدول ۳-۶ آورده شده است. طیف‌های  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به ترانس استیلین و مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین توسط کاتالیست هموزن  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$  به ترتیب در شکل‌های ۲-۱۱ و ۲-۱۲ آورده شده است.

## ۲-۵-۵- سیستم کاتالیزوری هتروژن $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ -PS، در اپوکسایش الکن‌ها

### ۲-۵-۱- انتخاب حلال مناسب

برای بررسی اثر حلال و انتخاب حلال مناسب شش واکنش موازی و مشابه برای سیکلو اکتان انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری ۲۰۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن، ۰/۶ میلی مول سیکلو اکتان، ۳ میلی لیتر (استونیتریل، متانول، اتانول، استن، کلروفرم، دی کلرومتان) با هم مخلوط شدند.

سپس ۰/۲۵۶ گرم (۱/۲ میلی مول) سدیم پریدات حل شده در ۱ میلی لیتر آب به هر کدام از واکنش‌ها اضافه شد. مخلوط‌های فوق توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر در مدت زمان ۳ ساعت هم زده شدند، پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۷ آورده شده است.

### ۲-۵-۲- انتخاب اکسیدانت مناسب

به منظور بررسی اثر اکسیژن دهنده‌ها در ۳ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مقدار ۳ میلی لیتر حلال متانول، ۶۶ میلی گرم (۰/۶ میلی مول) سیکلو اکتان، ۲۰۰ میلی گرم کاتالیست با هم مخلوط شدند، سپس ۰/۲۵۶ گرم سدیم پریدات حل شده در یک میلی لیتر آب، ۱/۲ میلی مول هیدروژن-پراکسید و ترشری بوتیل هیدروپراکسید (۱/۲ میلی مول) به سه بالن اضافه شدند و به مدت ۳ ساعت

در دمای اتاق و فشار اتمسفر توسط همزن مغناطیسی هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۸ آورده شده است.

### **۲-۵-۳- بررسی مقدار بهینه کاتالیزور**

۶ آزمایش طراحی شد. آزمایش اول در غیاب کاتالیزور انجام شد. در بقیه سیستم‌ها مقادیر متفاوتی از کاتالیست اضافه شد. در همه سیستم‌ها ۰/۶ میلی مول سیکلو اکتن، ۳ میلی لیتر متانول اضافه شد. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در یک میلی لیتر آب به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گردید و مخلوط‌های فوق توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۳ ساعت هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۹ آورده شده است.

### **۲-۵-۴- بررسی مقدار بهینه اکسیدانت**

در ۶ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۰/۶ میلی مول سیکلو اکتن، ۰/۲ گرم کاتالیزور و ۳ میلی لیتر متانول با هم مخلوط شدند. سپس مقادیر متفاوتی از سدیم پریدات حل شده در آب به هر کدام اضافه شد. مخلوط‌ها توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۳ ساعت هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ آمده است.

### **۲-۵-۵- بررسی اثر زمان**

به ۴ بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری مقادیر ۰/۶ میلی مول سیکلو اکتن، ۲۰۰ میلی گرم کاتالیزور و ۳ میلی لیتر متانول اضافه شد. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در آب به هر کدام اضافه شد و مخلوط‌ها توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر در مدت زمان‌های مختلف هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۱ آورده شده است.

## ۲-۵-۶- روش کار عمومی برای اپوکسایش الکنها در حضور کاتالیست هتروژن

### [Mn(NAPdien)OAC]-PS

در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، ۰/۶ میلی مول از الکن، ۲۰۰ میلی گرم از کاتالیزور و ۳ میلی لیتر متانول با هم مخلوط شدند. سپس ۱/۲ میلی مول سدیم پریدات حل شده در ۱ میلی لیتر آب به مخلوط اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۳ ساعت، هم زده شد. پیشرفت واکنش توسط GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۳ آمده است.

## ۲-۵-۷- بررسی بازیابی کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS در اپوکسایش سیکلواکتن

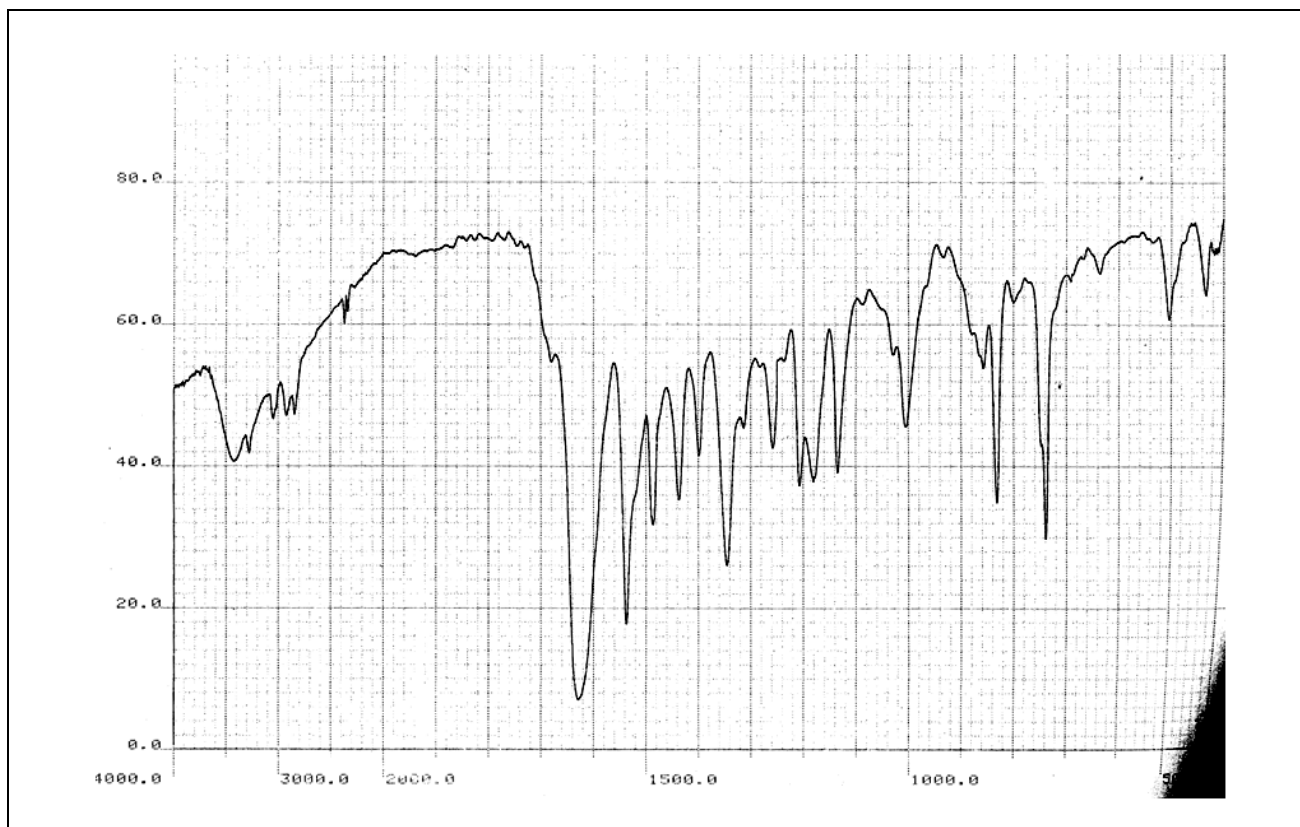
بازیابی و استفاده‌ی مجدد کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۵-۶ انجام شد و پس از هر بار واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور، محتویات هر واکنش صاف شده و کاتالیزور چندین بار با متانول شستشو داده شد و در آن در دمای ۸۵°C خشک شد و مجدداً برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج پیشرفت واکنش‌ها توسط GC دنبال شد. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۱۲ آورده شده است.

## ۲-۵-۸- اپوکسایش ترانس- استیلین توسط کاتالیست هتروژن [Mn(NAPdien)OAC]-PS

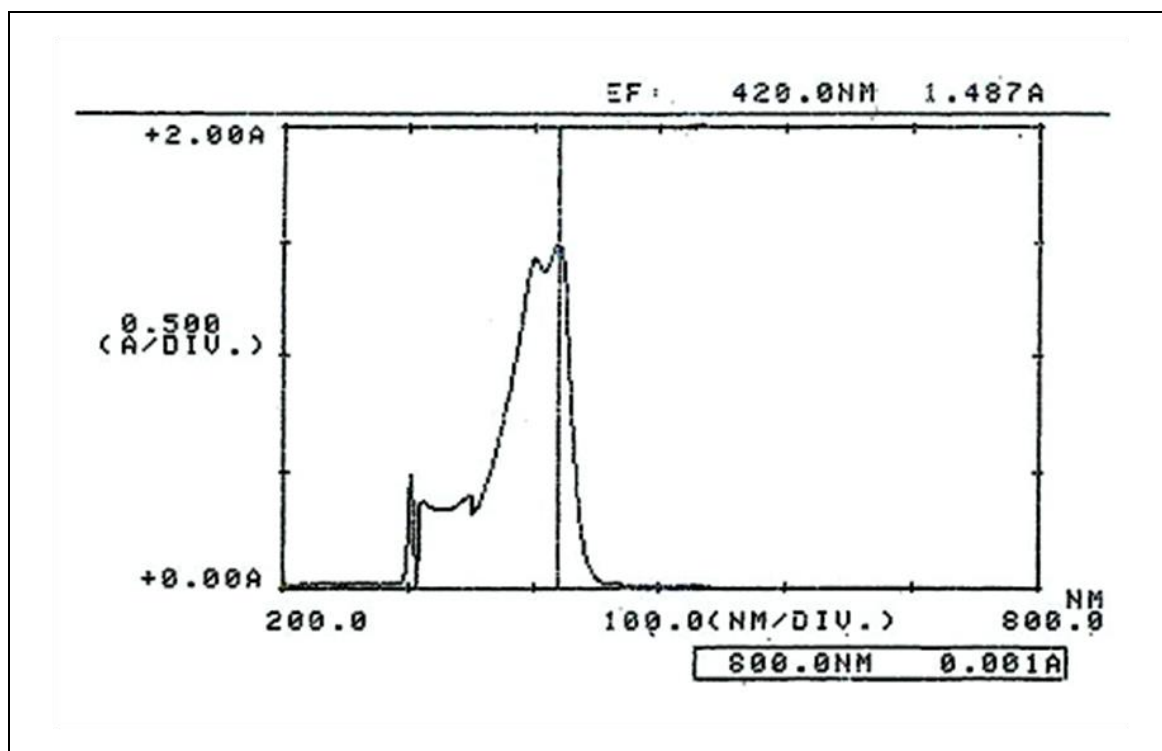
در یک بالن ته گرد ۲۵ میلی لیتری، یک میلی مول ترانس استیلین، ۰/۲ گرم کاتالیست هتروژن و ۳ میلی لیتر متانول اضافه شد. ۰/۲۵۶ گرم سدیم پریدات حل شده در آب نیز به بالن اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت سه ساعت و نیم هم زده شد. سپس مخلوط حاصل صاف شده و محلول زیر صافی جهت استخراج به قیف جداکننده (دکانتور) منتقل شد. دی کلرو متان به قیف اضافه شد تا مخلوطی دو فازی تشکیل شود. فاز آلی که حاوی ماده اولیه و محصول است جدا گردید و زیر هود گذاشته شد تا حلال آن تبخیر شود و رسوب بدست آید. پیشرفت این واکنش توسط NMR دنبال شد که نتیجه‌ی آن در جدول ۳-۱۳ آورده شده است. طیف  $^1\text{H-NMR}$  مخلوط واکنش



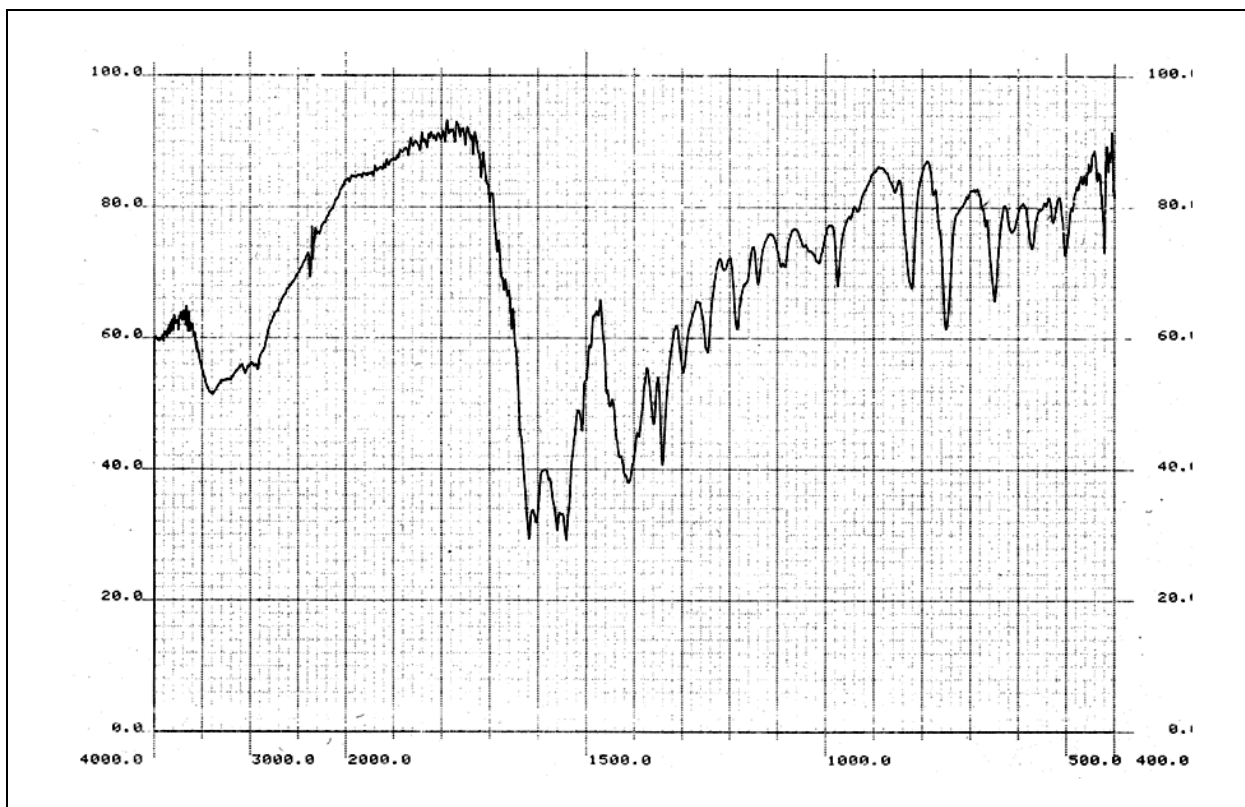
اپوکسایش ترانس استیلین توسط کاتالیست هتروژن  $[Mn(NAPdien)OAC]-PS$  در شکل ۲-۱۳ آورده شده است.



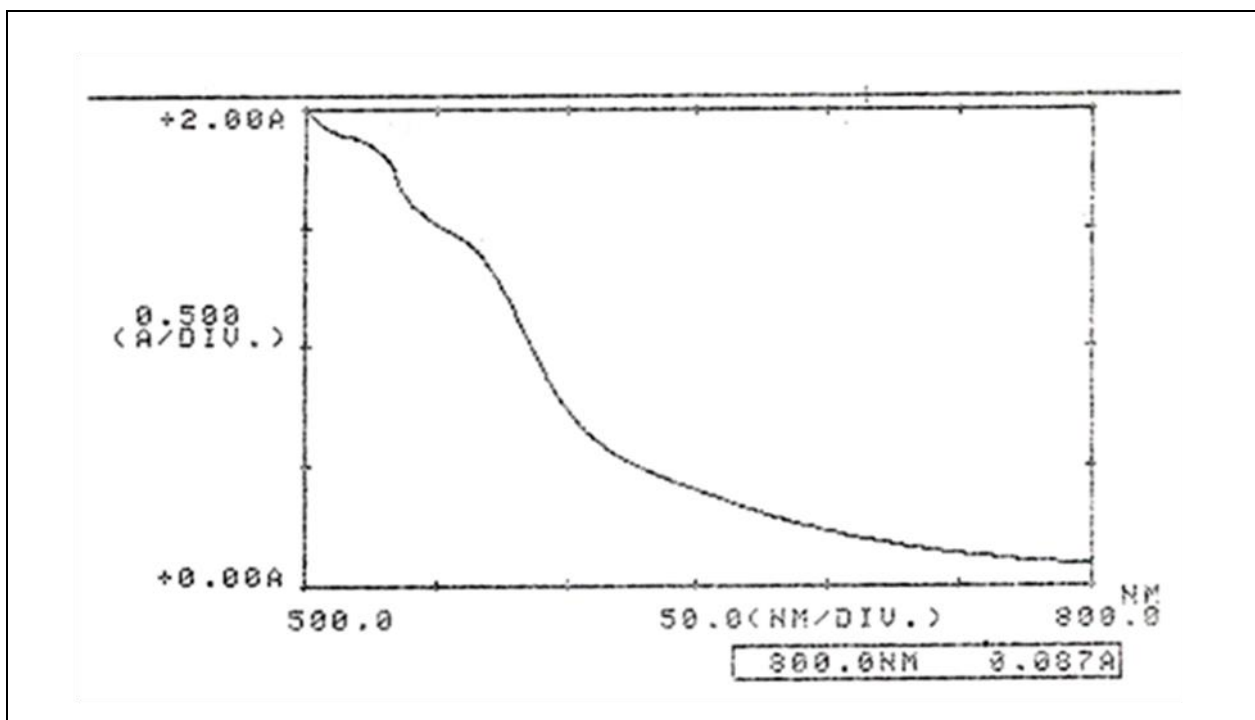
شکل ۱-۲- طیف IR لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین



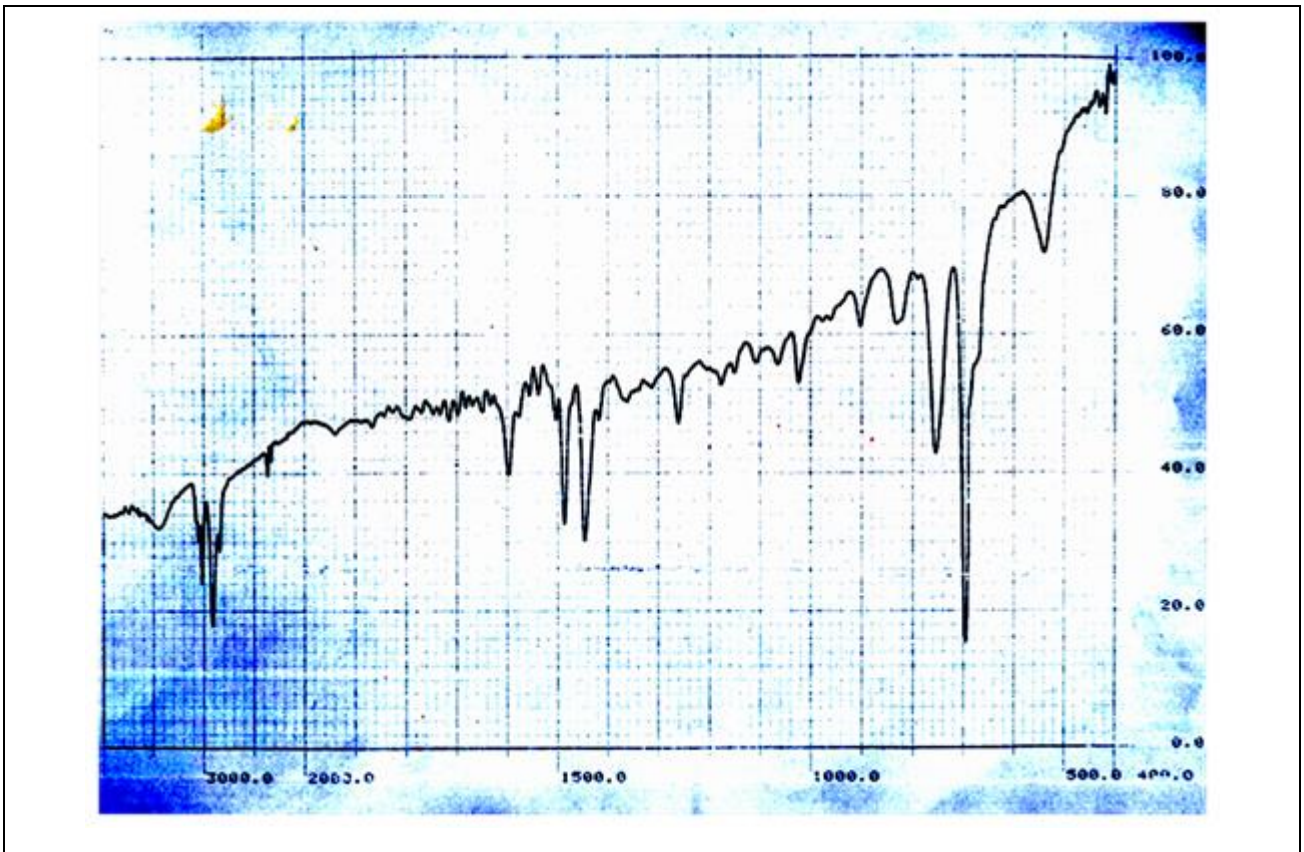
شکل ۲-۲- طیف UV-Vis لیگاند N,N- بیس (نفتیلیدن ایمینو) دی اتیلن تری آمین



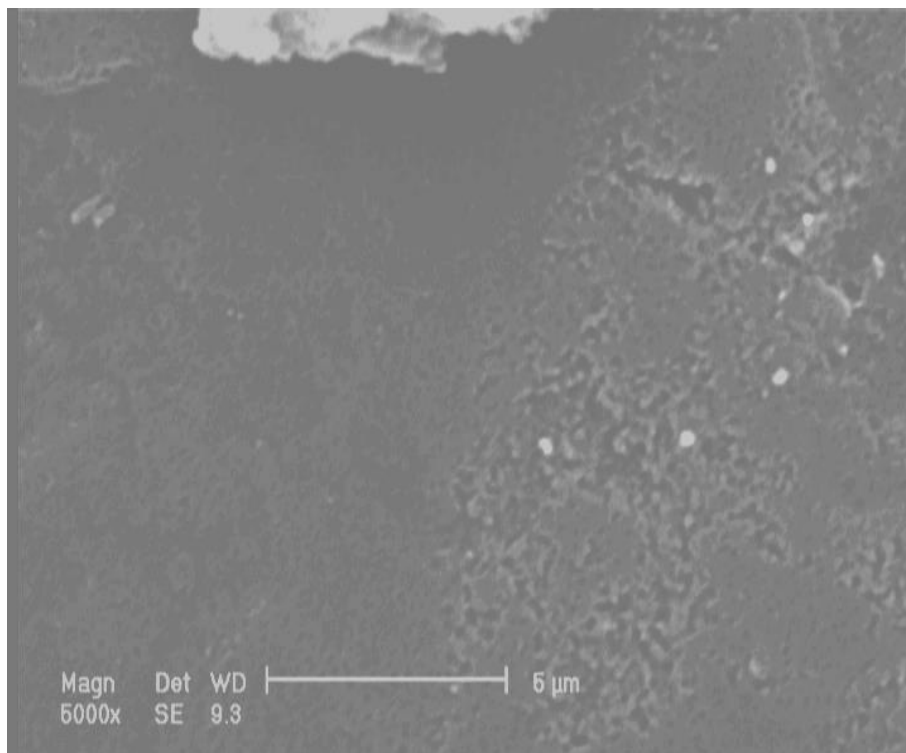
شکل ۲-۳- طیف IR کمپلکس Mn(NAPdien)OAC



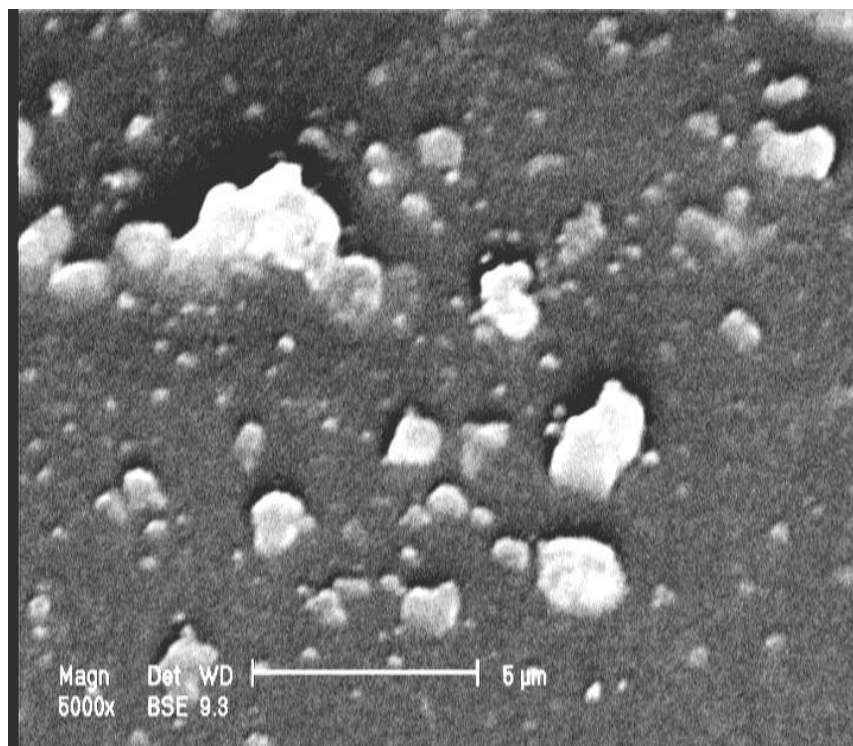
شکل ۲-۴- طیف UV-Vis کمپلکس Mn(NAPdien)OAC



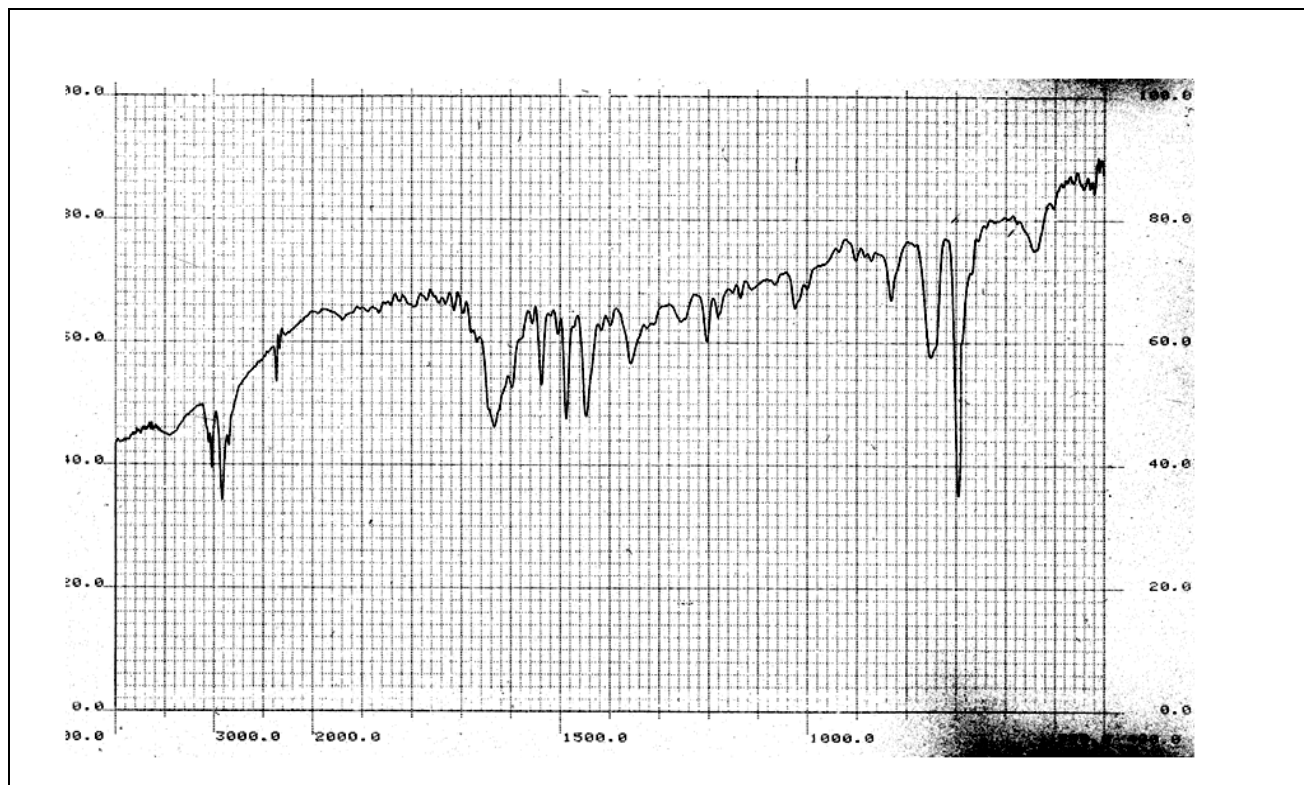
شکل ۲-۵- طیف IR پلی استیرن



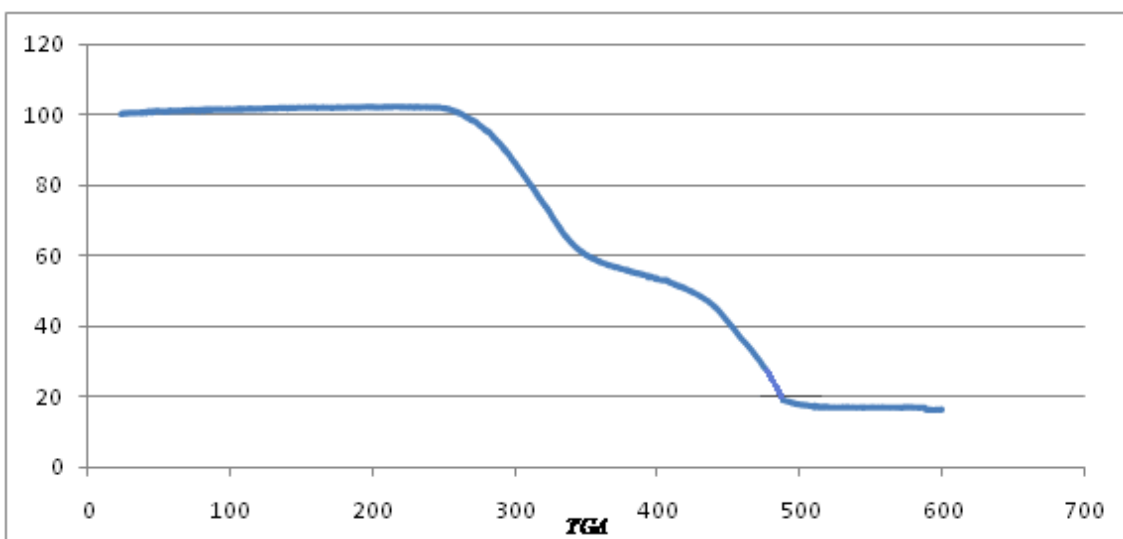
شکل ۲-۶- تصویر SEM پلی استیرن



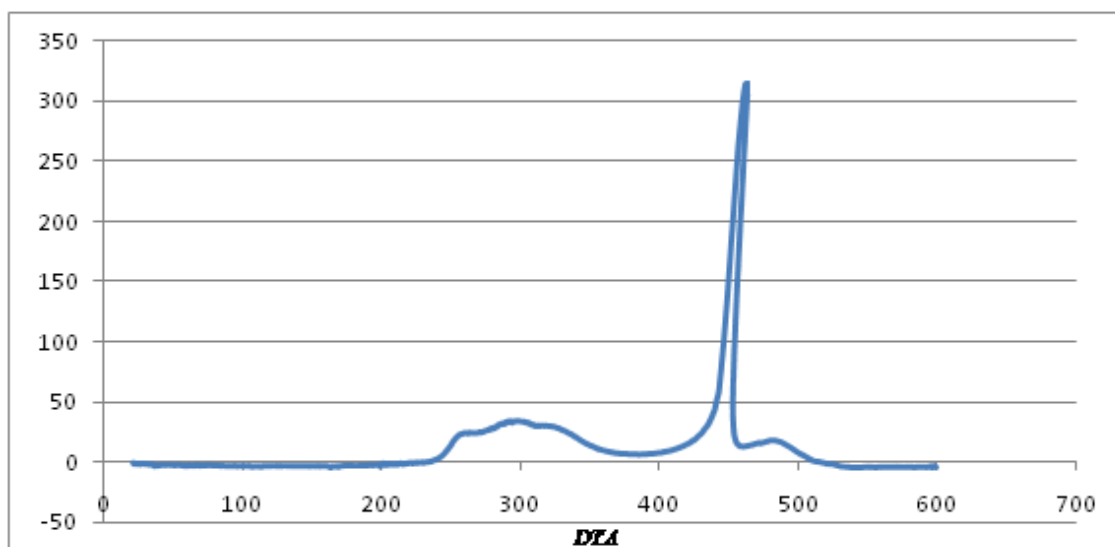
شکل ۲-۷- تصویر SEM لیگاند متصل به پلی استیرن



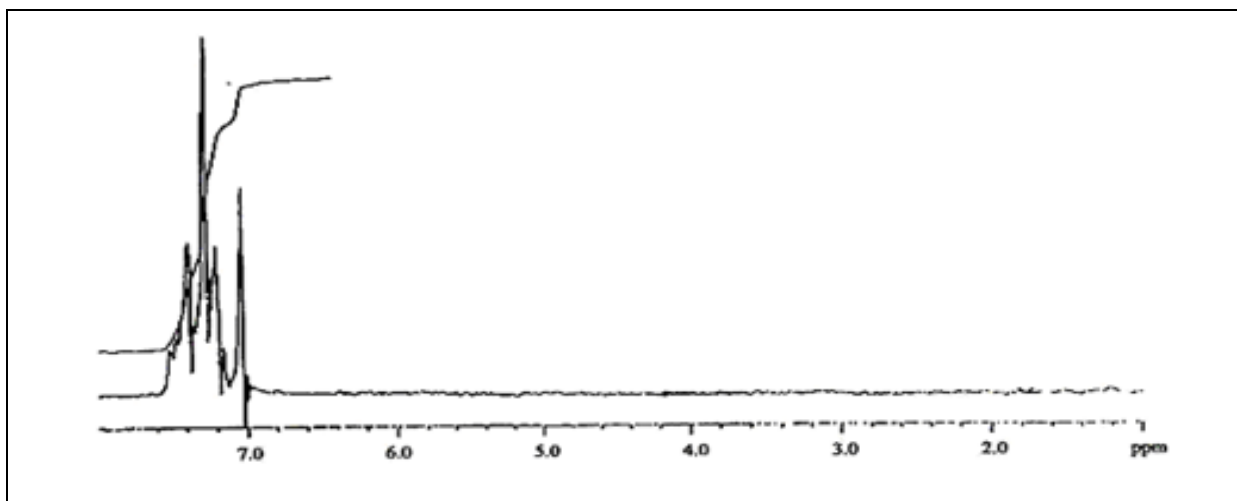
شکل ۲-۸- طیف IR کمپلکس [Mn(NAPdien)OAC]-PS



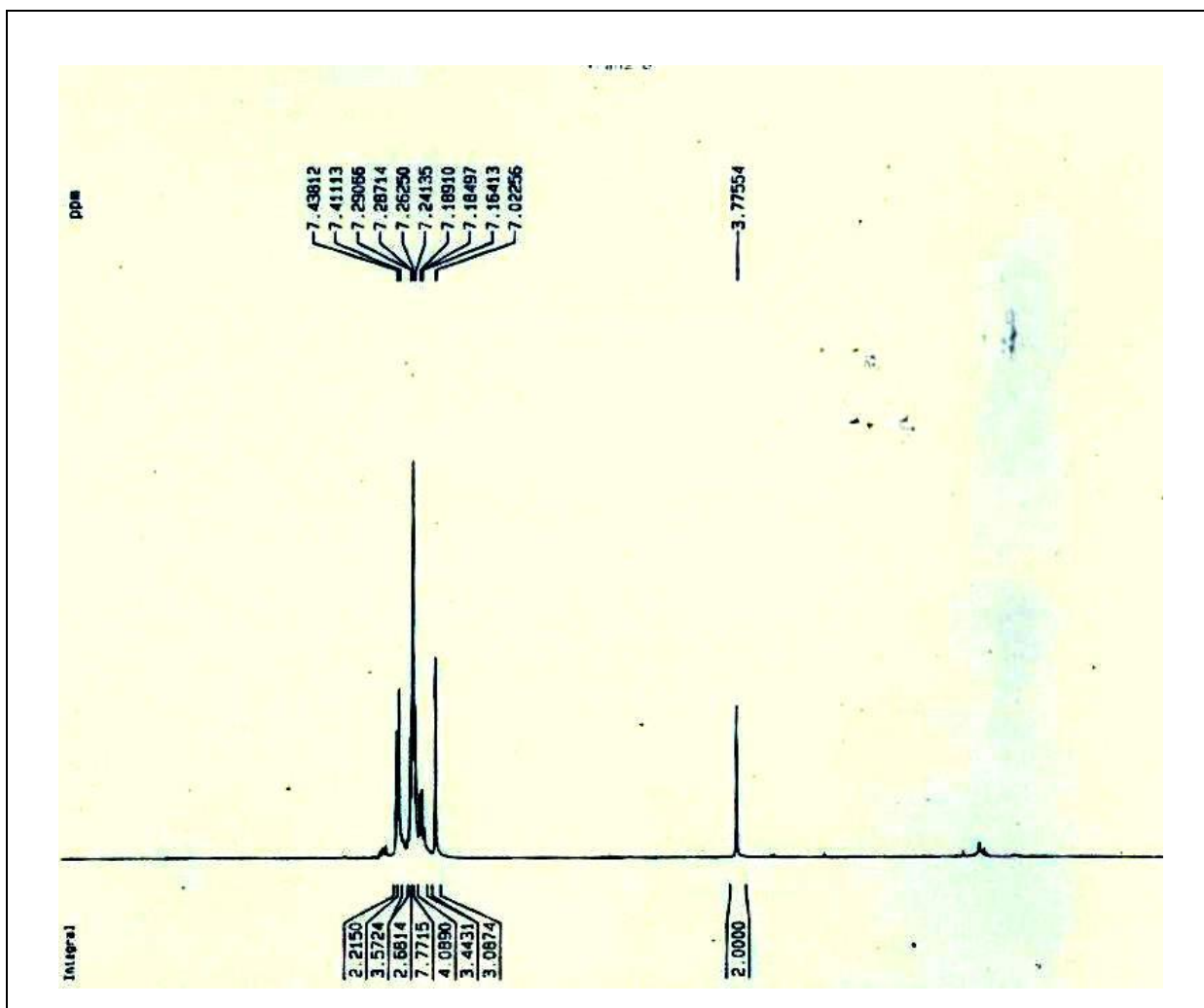
شکل ۹-۲- نمودار TG کمپلکس [Mn(NAPdien)OAC]-PS



شکل ۱۰-۲- نمودار DTA کمپلکس [Mn(NAPdien)OAC]-PS

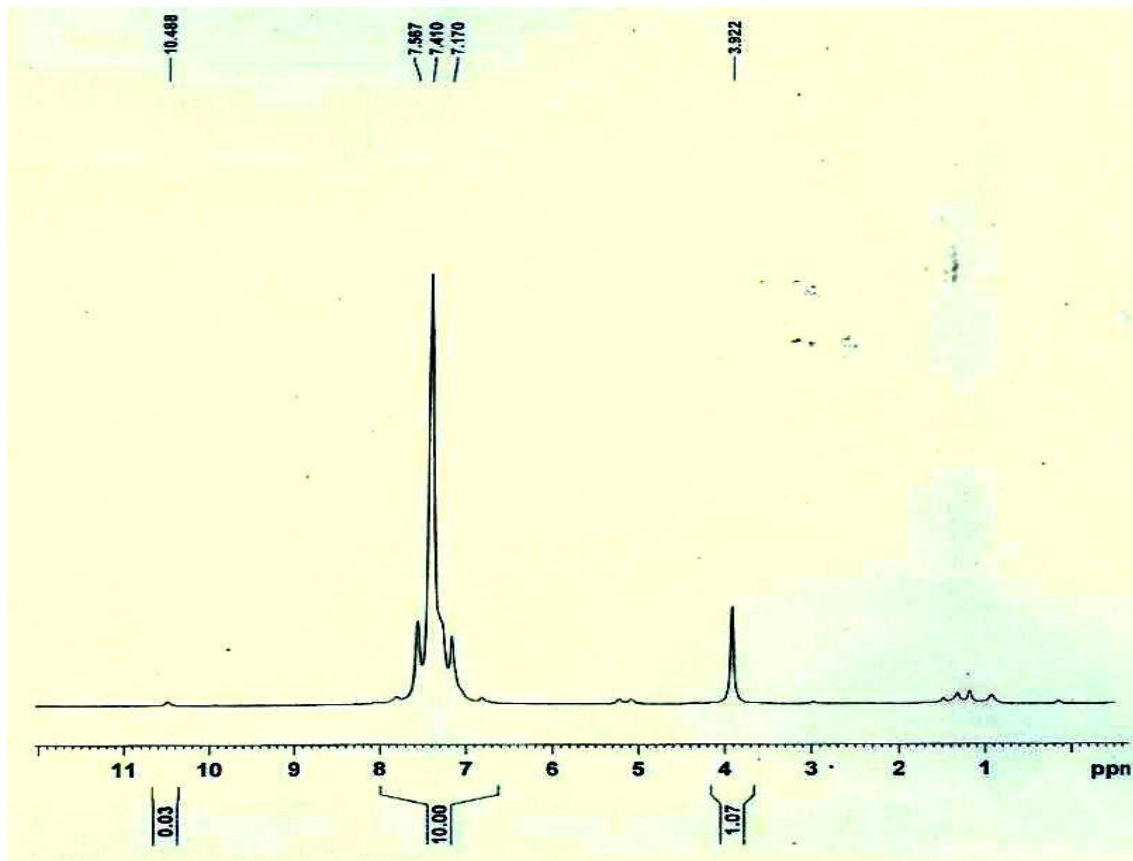


شکل ۱۱-۲- طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترانس استیلبن

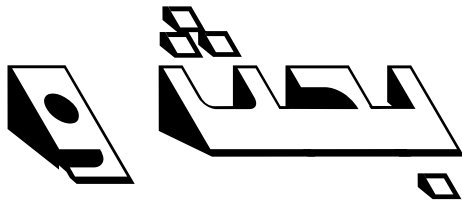
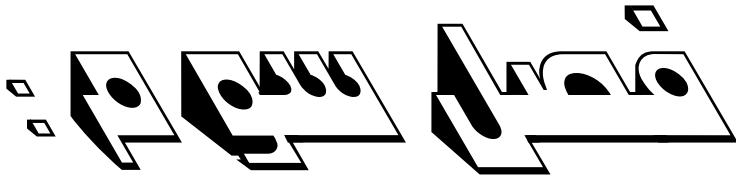


شکل ۱۲-۲- طیف  $^1\text{H-NMR}$  مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلبن کاتالیز شده توسط کاتالیست هموزن  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$





شکل ۲-۱۳ - طیف  $^1\text{H-NMR}$  مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط کاتالیست هتروژن  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]\text{-PS}$



آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰ برای اکسید کردن طیف وسیعی از ترکیبات آلی، از آلکن‌های با طول زنجیر متوسط مانند n-هپتان و n-اکتان گرفته تا ترکیبات پلی آروماتیک و استروئیدی و مولکول‌های بسیار بزرگ مانند تری‌ترین‌ها و سیکلو‌سپورین. تعدادی از سیستم‌های شبه حیاتی برای تقلید از عملکرد آنزیم‌های سیتوکروم P-۴۵۰ توسعه یافته‌اند [۶۷].

کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه به عنوان کاتالیست‌های همگن قدرتمند برای اکسیداسیون ترکیبات آلی شناخته شده‌اند و اکسیژن دهنده‌های مختلفی مانند  $\text{NaIO}_4$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$ ،  $\text{KHSO}_5$ ،  $\text{PhIO}$  و  $\text{NaClO}$  در این واکنش‌ها استفاده شده‌اند [۶۸ و ۶۹]. کمپلکس‌های شیف باز به آسانی سنتز می‌شوند و تقریباً با همه‌ی یون‌های فلزی تشکیل کمپلکس می‌دهند. فعالیت این کمپلکس‌ها با نوع لیگاند، نوع یون فلزی و مکان‌های کئوردیناسیون تغییر می‌کند. کمپلکس‌های شیف باز کایرال در واکنش‌های مختلف مانند اکسایش، هیدروکسیل دار کردن، تراکم آلدولی و اپوکسایش گزینش‌پذیرند. این کمپلکس‌ها در تبدیلات آلی از خود فضاگزینی نشان می‌دهند، از این رو سنتز کمپلکس‌های کایرال یک زمینه‌ی تحقیقاتی مهم در شیمی کئوردیناسیون است. تهیه‌ی آسان و قیمت پایین مواد اولیه‌ی این کمپلکس‌های بازشیف و همچنین فعالیت بالای آنها سبب شده تا این دسته از کمپلکس‌ها بسیار مورد توجه قرار گیرند.

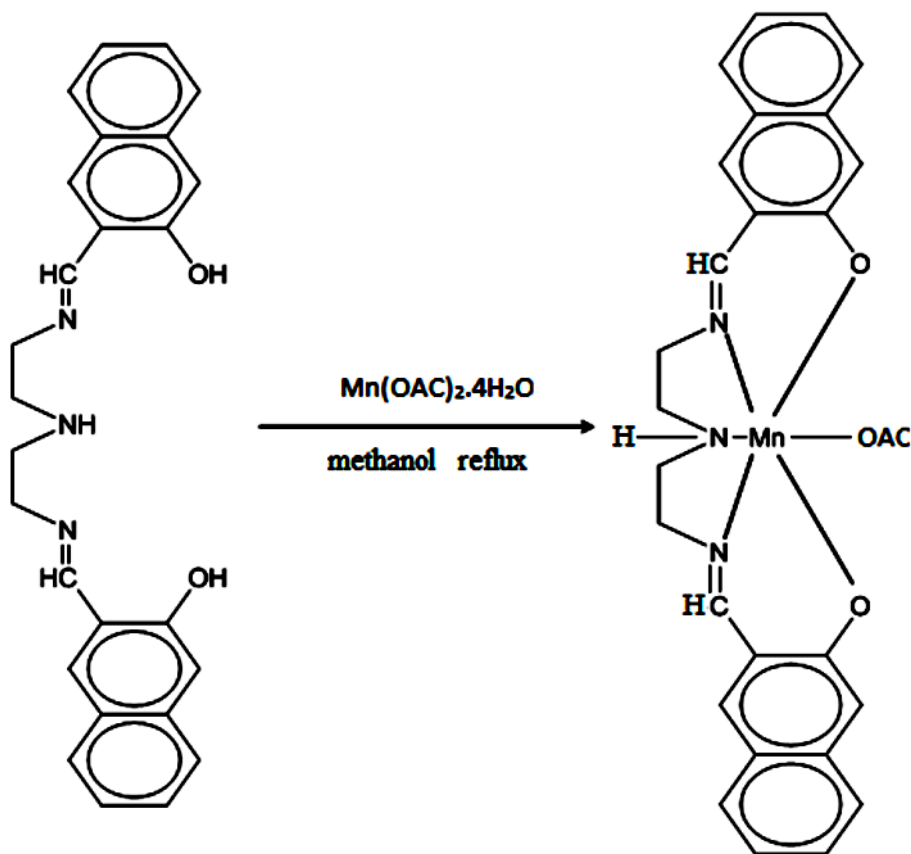
فعالیت کاتالیزوری کاتالیست‌های هموزن به دلیل تشکیل گونه‌های دیمری  $\mu$ -اکسو کاهش می‌یابد [۷۰]. یک روش برای غلبه بر این مشکل تثبیت آنها روی نگاه‌دارنده‌های جامد است. در مقایسه با سیستم‌های هموزن، سیستم‌های هتروژن متناظر مزایای زیادی دارند، از جمله بازیابی و جداسازی آسان کاتالیست از محیط واکنش، پایداری بیشتر گونه‌های کاتالیزوری و محافظت از کاتالیست در برابر تخریب.

کمپلکس‌های باز شیف روی نگاه‌دارنده‌های مختلفی تثبیت شده‌اند و فعالیت کاتالیزوری‌شان در سنتزهای آلی بررسی شده است [۷۱-۸۳]. در اینجا سیستم باز شیف هموزن  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$  برای اپوکسایش آلکن‌ها بکار گرفته شد و عوامل مؤثر بر این واکنش‌ها بررسی

شدند. سپس این کمپلکس با تثبیت بر روی پلی استیرن به کمپلکس هتروژن تبدیل شد. کاتالیست هتروژن بدست آمده،  $[Mn(OAC)(NAPdien)]-PS$ ، نیز در اپوکسایش همان الکن‌ها استفاده شد و مقایسه‌ای بین نتایج این دو کاتالیست انجام شد.

### ۳-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس $[Mn(OAC)(NAPdien)]$

تهیه‌ی کمپلکس شیف باز  $[Mn(OAC)(NAPdien)]$  با استفاده از لیگاند NAPdien و استات منگنز در بخش ۲-۳-۲ شرح داده شد. روش تهیه‌ی این کمپلکس در شکل زیر نشان داده شده است.

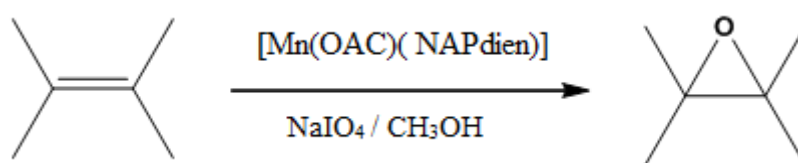


شکل ۳-۱- تهیه‌ی کاتالیزور  $[Mn(OAC)(NAPdien)]$

به منظور تأیید کئوردینه شدن فلز، طیف IR لیگاند و کمپلکس هموزن در ناحیه  $4000\text{ cm}^{-1}$ - $400$  ثبت شد. نوار در ناحیه  $1630\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند ایمنی ( $\text{C}=\text{N}$ ) است که با تشکیل کمپلکس این نوار تقریباً  $10\text{ cm}^{-1}$  به سمت فرکانسهای پایین تر جابجا می شود و در ناحیه  $1620\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می گردد، که این بیانگر اتصال فلز به لیگاند است [۹۴]. همچنین ظاهر شدن نوار در ناحیه  $1560\text{ cm}^{-1}$  را می توان به یون استات نسبت داد [۹۶]. ارتعاشات در ناحیه  $1600\text{ cm}^{-1}$ - $1400$  را می توان به ارتعاش کششی پیوند دوگانه  $\text{C}=\text{C}$  حلقه نسبت داد. ارتعاش کششی پیوند منگنز-اکسیژن در ناحیه  $570\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می گردد، همچنین ارتعاش کششی پیوند منگنز-نیتروژن نیز در ناحیه  $420\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می گردد که این شواهد نیز بیانگر اتصال فلز به لیگاند است (شکل-های ۱-۲ و ۳-۲) [۹۷].

شاهد دیگر برای تأیید کئوردینه شدن فلز، طیف UV-Vis است. در مورد لیگاند انتقالات در نواحی  $420\text{ nm}$  و  $400$  مربوط به انتقالات درون لیگاندی است که با توجه به شدت بالای آنها به انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  نسبت داده می شوند. در مورد کمپلکس دو نوار در نواحی  $570\text{ nm}$  و  $525$  ظاهر می شوند که با توجه به ضرایب جذب پایین آنها مربوط به انتقالات  $d \rightarrow d$  می باشند (شکل های ۲-۲ و ۲-۲). (۴)

در بررسی واکنش های اپوکسایش الکن ها توسط کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{OAc})(\text{NAPdien})]$ ، سیکلو-اکتن بعنوان الکن مبنا انتخاب شد و اثرات عواملی نظیر حلال، اکسیدانت، زمان، مقدار کاتالیزور و مقدار اکسیدانت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در زیر بررسی می شوند.



شکل ۳-۲- طرح کلی اپوکسایش الکن ها توسط کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{OAc})(\text{NAPdien})]$

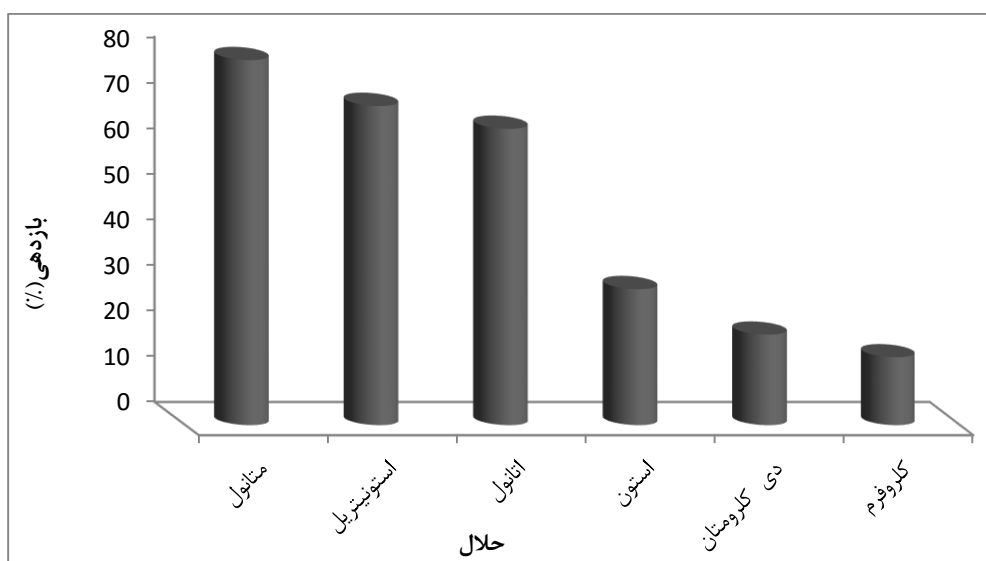
### ۳-۱-۱- اثر حلال

نتایج جدول ۳-۱ نشان‌دهنده‌ی این است که واکنش اپوکسایش [Mn(NAPdien)OAC] در حضور  $\text{NaIO}_4$  در حلال‌های استون، کلروفرم، دی کلرومتان پیشرفتی ندارد در صورتیکه در حلال‌های متانول، اتانول و استونیتریل، با بازده مناسبی پیش می‌رود. مناسب‌ترین حلال در این واکنش‌ها حلال متانول است که بالاترین راندمان اپوکسایش را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که در حلال‌های قطبی، حلالیت سدیم پیریدات، کاتالیزور و الکن مربوطه افزایش می‌یابد و بنابراین افزایش در راندمان مشاهده می‌گردد. هم‌چنین در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه این نتایج تکرار شده است که تأیید کننده‌ی نتایج ذکر شده است [۸۴ و ۸۶ و ۹۰].

جدول ۳-۱- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیدانت  $\text{NaIO}_4$  و کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC] تحت شرایط رفلکس در حلال‌های مختلف

بازدهی بعد از یک ساعت <sup>a</sup>	حلال	ردیف
۸۰	متانول	۱
۷۰	استونیتریل	۲
۶۵	اتانول	۳
۳۰	استون	۴
۲۰	دی کلرومتان	۵
۱۵	کلروفرم	۶

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



شکل ۳-۳- بررسی اثر حلال بر راندمان اپوکسایش  
شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیست (۰/۱۲ گرم)، سدیم پریدات (۱/۲ میلی مول)، زمان (یک ساعت)

### ۳-۱-۲- اثر اکسیدانت

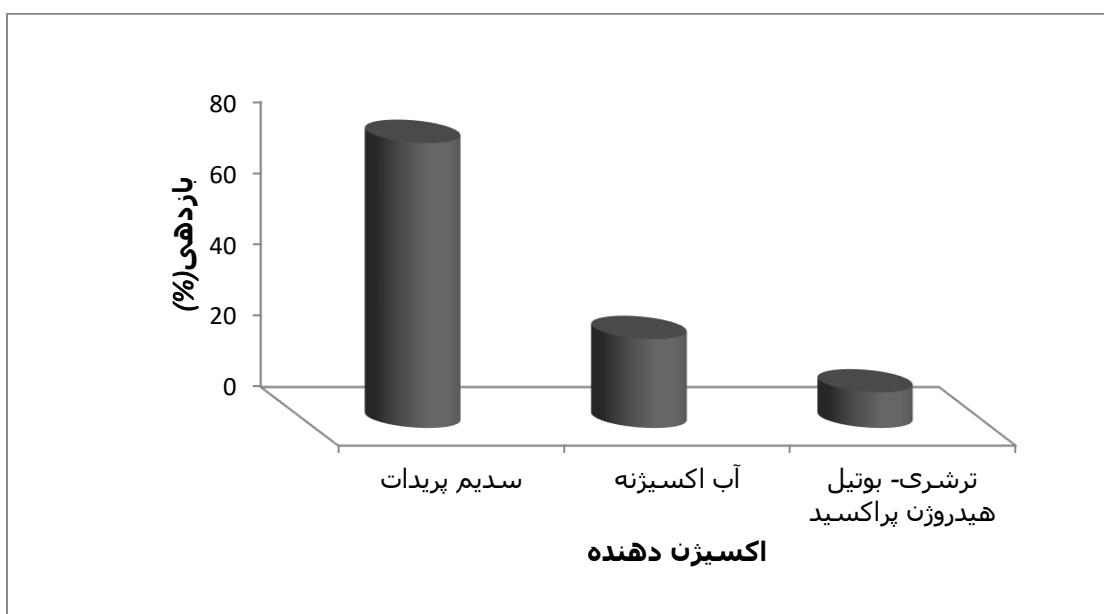
واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور  $[Mn(NAPdien)OAC]$  بدون اکسیژن-دهنده و در حضور اکسیژن دهنده‌های مختلف طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۴-۲ بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۲-۳ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بدون حضور اکسیژن دهنده واکنش هیچ پیشرفتی ندارد. بر اساس نتایج سدیم پریدات به عنوان اکسیدانت برتر انتخاب شد. در مراجع نیز نتایج مشابهی بدست آمده است [۹۰ و ۸۶ و ۸۴].

جدول ۳-۲- نتایج حاصل از اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور اکسیژن دهنده‌های مختلف،

حلال متانول و کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]

ردیف	اکسیژن دهنده	بازدهی بعد از یک ساعت <sup>a</sup>
۱	NaIO <sub>4</sub>	۸۰
۲	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۲۵
۳	<i>tert</i> -BuOOH	۱۰

(a) بازده‌ها توسط GLC و بر اساس سیکلو اکتن است.



شکل ۳-۴- بررسی اثر اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش

شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیست (۰/۱۲ گرم)، اکسنده (۱/۲ میلی مول)، زمان (یک ساعت)

### ۳-۱-۳- اثر مقدار کاتالیزور

نتایج جدول ۳-۳ نشان می‌دهد که با افزایش میزان کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوری افزایش می‌-

یابد. با توجه به نتایج بدست آمده در اپوکسایش الکن‌ها، مقدار ۲۰۰ میلی گرم از کاتالیزور

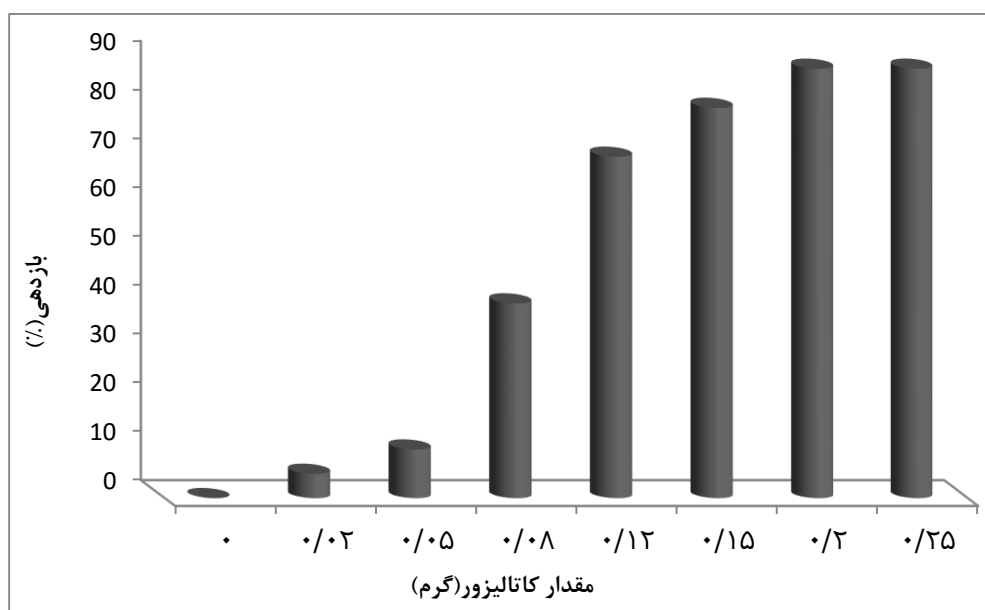
[Mn(NAPdien)OAC] به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



جدول ۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC] در اپوکسایش سیکلواکتن در حلال متانول و در حضور NaIO<sub>4</sub>

ردیف	مقدار کاتالیزور (گرم)	بازدهی بعد از یک ساعت <sup>a</sup>
۱	۰	۰
۲	۰/۰۲	۵
۳	۰/۰۵	۱۰
۴	۰/۰۸	۴۰
۵	۰/۱۲	۸۰
۶	۰/۱۵	۸۵
۷	۰/۲۰	۸۸
۸	۰/۲۵	۸۸

(a) راندمان‌ها توسط GLC تعیین گردید.



شکل ۳-۵- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر راندمان اپوکسایش

شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، سدیم پیریدات (۱/۲ میلی مول)، زمان (یک ساعت)

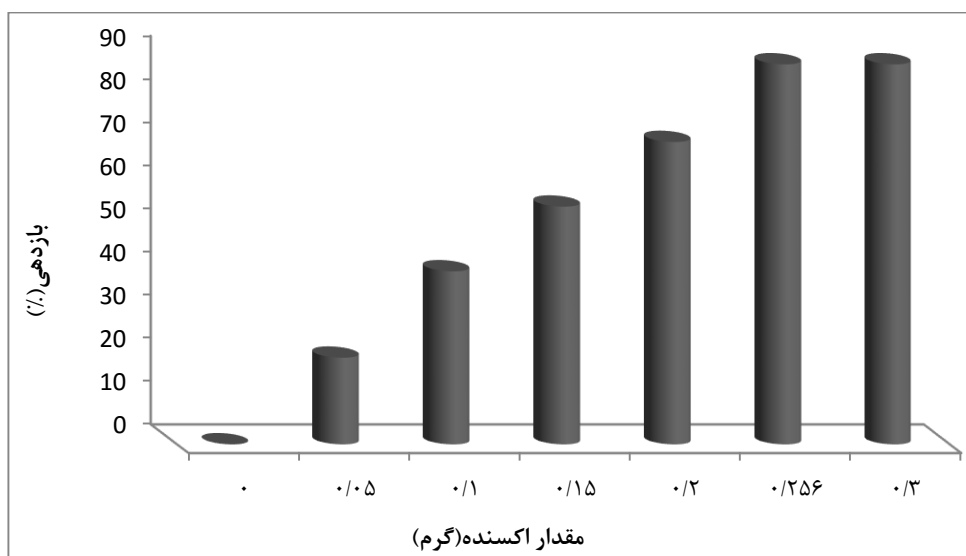
### ۳-۱-۴- بررسی اثر اکسیژن دهنده

نتایج جدول ۳-۴ نشان می‌دهد که با افزایش میزان اکسیژن دهنده، راندمان اپوکسایش افزایش می‌یابد. بنابراین با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار ۲۵۶ میلی گرم از اکسیژن دهنده به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در این کار نیز مقدار اکسنده مشابه سایر کارهای انجام شده در این زمینه دو برابر آلکن می‌باشد [۸۴ و ۸۶ و ۹۰].

جدول ۳-۴- بررسی اثر مقدار اکسیژن دهنده  $\text{NaIO}_4$  در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$  در حلال متانول

ردیف	مقدار اکسیژن دهنده (گرم)	بازدهی بعد از یک ساعت <sup>a</sup>
۱	۰	۰
۲	۰/۰۵	۲۰
۳	۰/۱۰	۴۰
۴	۰/۱۵	۵۵
۵	۰/۲۰	۷۰
۶	۰/۲۵۶	۸۸
۷	۰/۳۰	۸۸

(a) راندمان‌ها توسط GLC تعیین گردید.



شکل ۳-۶- بررسی اثر مقدار اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش  
شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیست (۰/۲ گرم)، زمان (یک ساعت)

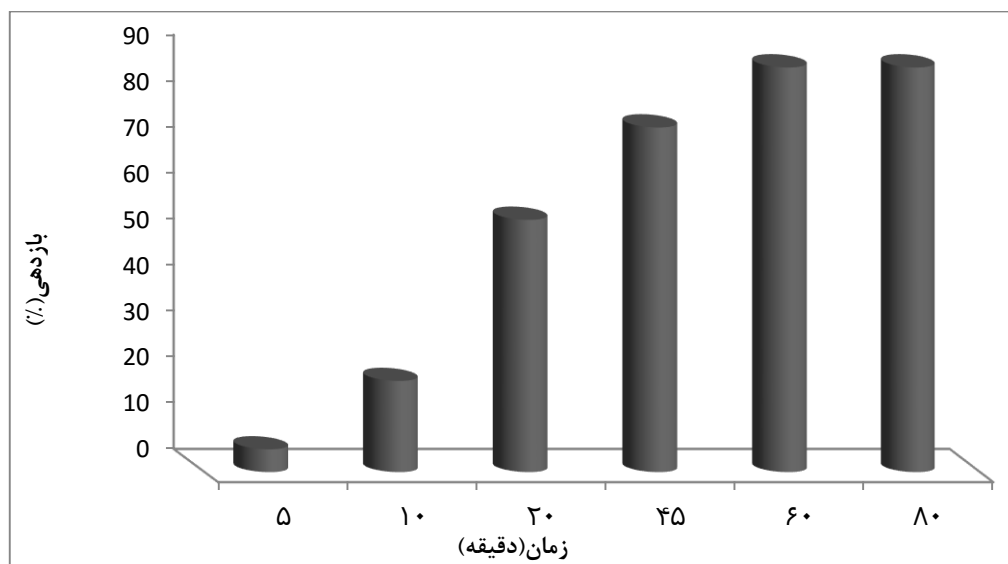
### ۳-۱-۵- بررسی اثر زمان

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور  $[Mn(NAPdien)OAC]$  و حلال متانول در زمان‌های مختلف بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۵ آورده شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد زمان یک ساعت مناسب‌ترین زمان می‌باشد.

جدول ۳-۵- بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن در متانول توسط کاتالیزور  $[Mn(NAPdien)OAC]$  و در حضور  $NaIO_4$

ردیف	زمان (دقیقه)	بازدهی <sup>a</sup>
۱	۵	۵
۲	۱۰	۲۰
۳	۲۰	۵۵
۴	۴۵	۷۵
۵	۶۰	۸۸
۶	۸۰	۸۸

(a) راندمان‌ها توسط GLC تعیین گردید.



شکل ۳-۷- بررسی اثر زمان بر راندمان اپوکسایش  
شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیزور (۰/۲ گرم)، اکسنده (۱/۲ میلی مول)

### ۳-۱-۶- اپوکسایش الکن‌ها توسط $\text{NaIO}_4$ در حضور کاتالیزور $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$

در این آزمایش‌ها، از اکسیژن دهنده  $\text{NaIO}_4$  و کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$  استفاده گردید و نتایج حاصل از آن در جدول ۳-۶ آمده است. کلیه واکنش‌ها با یک اکی والان سدیم پریدات و ۰/۵ اکی والان الکن انجام گردید. تشکیل محصول اپوکسید بین ۲۰ تا ۹۰ درصد است. در این سیستم الکن‌های غیر خطی فعالیت خوبی از خود نشان می‌دهند. از آنجا که نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از تحقیقات انجام شده توسط بهرامیان و هم‌کارانش هم‌خوانی دارد بنابراین سیستم کاتالیزوری تهیه شده نیز در مورد الکن‌های غیر خطی فعالیت خوبی را نشان می‌دهد [۸۴ و ۱۶].


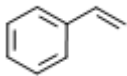
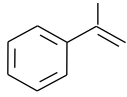


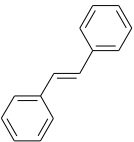
استیرن در این سیستم، ۵۰ درصد محصول اپوکسید و ۸ درصد بنزآلدئید را به عنوان محصول فرعی تولید می‌کند.  $\alpha$  متیل استیرن نیز ۵۵ درصد اپوکسید و ۹ درصد استوفنون را به عنوان محصول فرعی تولید می‌کند. در این سیستم ترانس-استیلین با بازده ۴۰ درصد تنها محصول ترانس-استیلین اپوکسید تولید می‌کند که این نشان‌دهنده انتخاب‌گری و فضاویژگی بالای سیستم است.

برای محاسبه بازدهی اپوکسید در مورد ترانس استیلین از طیف  $^1\text{HNMR}$  استفاده شد، زیرا ترانس استیلین نقطه جوش بالایی دارد ( $306^\circ\text{C}$ ) و از ستون کروماتوگراف گازی عبور نمی‌کند. در طیف  $^1\text{HNMR}$  ترانس استیلین نوار در ناحیه ۷ ppm مربوط به هیدروژن‌های پیوند دوگانه و نوارهای در ناحیه ۷-۸ ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه هستند (شکل ۲-۱۱). در طیف  $^1\text{HNMR}$  مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین توسط کاتالیزور هموزن، علاوه بر نوارهای مربوط به ترانس استیلین، نوار جدیدی در ناحیه ۳/۷۷ ppm ظاهر می‌گردد که مربوط به ترانس استیلین اپوکسید می‌باشد. از مقایسه مساحت سطح زیر نوار هیدروژن‌های وینیلی ترانس استیلین و هیدروژن‌های مربوط به ترانس استیلین اپوکسید، بازدهی اپوکسید محاسبه می‌گردد (شکل ۲-۱۲).

یکی از مزیت‌های دیگر این سیستم این است که در تبدیل الکن به اپوکسید در سیستم‌های قبلی، نیاز به اضافه کردن باز محوری است [۹۱]، در صورتیکه در این سیستم کاتالیزوری نیاز به اضافه کردن باز محوری نیست، زیرا محل پنجم توسط اتم N از لیگاند کئوردینه می‌گردد. مزیت دیگر این

سیستم این است که کلیه واکنش‌ها در دمای اتاق و فشار یک اتمسفر انجام می‌گردند و زمان انجام واکنش کوتاه است.

جدول ۳-۶- نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها در متانول و در حضور کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAc] و اکسندهی  $\text{NaIO}_4$

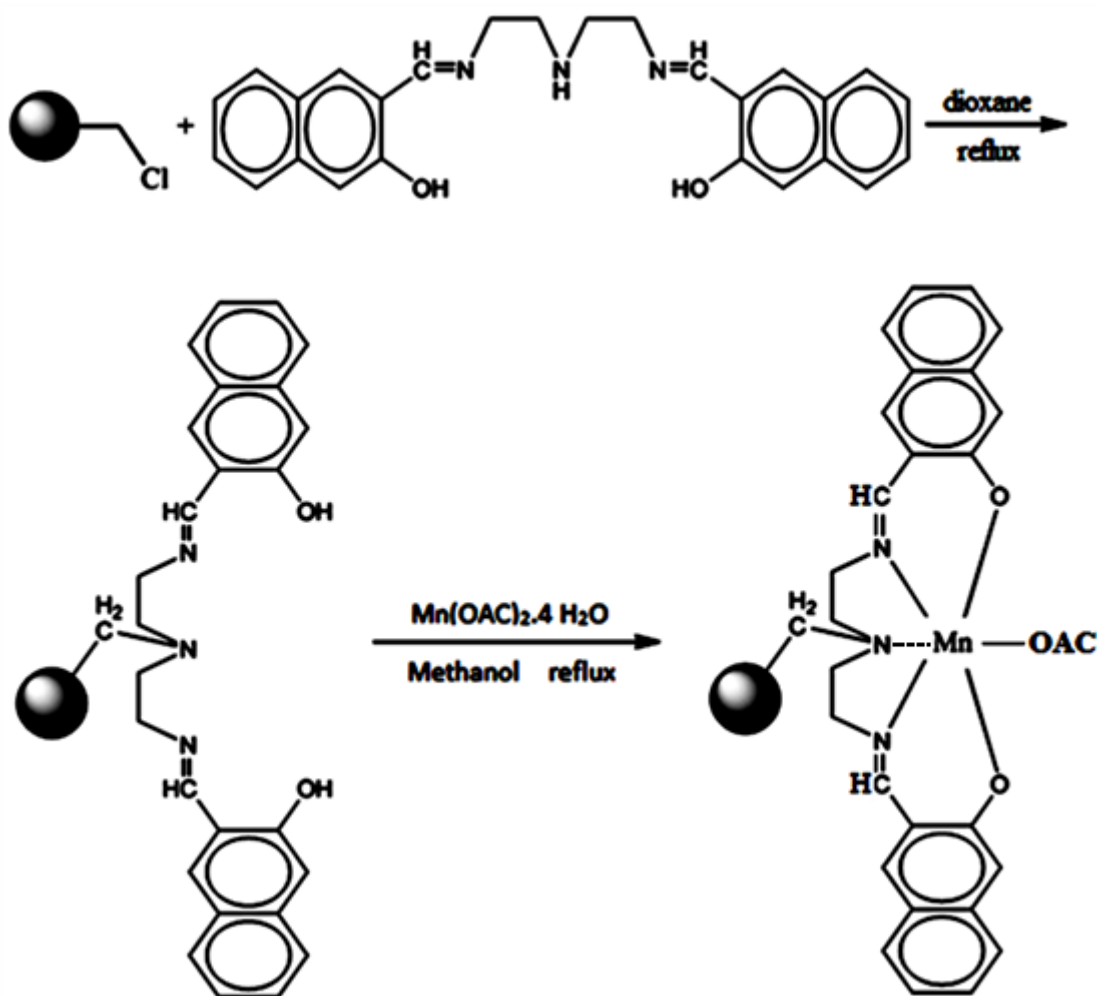
ردیف	آلکن	درصد تبدیل <sup>a</sup>	درصد اپوکسید <sup>a</sup>	زمان (ساعت)
۱		۸۸	۸۸	۱
۲		۵۸	<sup>b</sup> ۵۰	۱
۳		۶۲	<sup>c</sup> ۵۵	۱
۴		۵۵	<sup>d</sup> ۴۵	۱
۵		۲۰	۲۰	۱
۶		۴۰	۴۰ ( <i>trans</i> -Epoxide) <sup>e</sup>	<sup>f</sup> ۲

- (a) راندمان‌ها توسط GLC تعیین گردید و بازده‌ها بر اساس آلکن اولیه است.  
 (b) محصول جانبی بنزآلدهید به مقدار ۸ درصد تولید می‌شود.  
 (c) محصول جانبی استوفنون به مقدار ۷ درصد تولید می‌شود.  
 (d) محصول جانبی سیکلوهگزانون به مقدار ۱۰ درصد تولید می‌شود.  
 (e) نتایج از طیف سنجی رزنانس مغناطیس هسته‌ی هیدروژن به دست آمده است.  
 (f) نتیجه‌ی بدست آمده از TLC

### ۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور $[Mn(NAPdien)OAC]$ قرار داده شده بر روی

#### نگهدارنده پلی استیرن $[Mn(NAPdien)OAC]$ -PS

قرار دادن کمپلکس  $[Mn(NAPdien)(OAC)]$  روی نگهدارنده پلی استیرن با استفاده از پلی-استیرن کلرومتیله شده و لیگاند باز شیف در بخش ۲-۳-۴ شرح داده شد. پلی استیرن به عنوان تکیه‌گاه مناسب عمل می‌کند و از طریق تشکیل پیوند کووالانسی به کمپلکس متصل می‌گردد. طرز قرار گرفتن بر روی نگهدارنده در شکل ۳-۸ نشان داده شده است.



شکل ۳-۸- مراحل تهیه‌ی کاتالیزور  $[Mn(NAPdien)OAC]$ -PS

به منظور تأیید اتصال لیگاند NAPdien بر روی پلیمر، طیف IR پلی استیرن و کاتالیزور هتروژن در ناحیه  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  ثبت شد. نوار مربوط به C-Cl گروه  $\text{CH}_2\text{Cl}$  پلیمر در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۲۶۴ ظاهر می‌گردد و بعد از اتصال لیگاند به پلیمر شدت نوار ضعیف‌تر می‌شود [۱۶]. همچنین نوار مربوط به N-H لیگاند که در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۳۰ ظاهر می‌گردد در طیف کاتالیزور هتروژن حذف می‌شود. با مقایسه طیف IR پلی استیرن و کاتالیزور هتروژن مشخص می‌شود بعد از کئوردینه شدن لیگاند به پلی استیرن، نوار مربوط به پیوند ایمینی ( $\text{-C=N}$ ) در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۳۰ ظاهر می‌گردد که دلیل اتصال لیگاند به پلی استیرن است (شکل‌های ۲-۵ و ۲-۸) [۱۷].

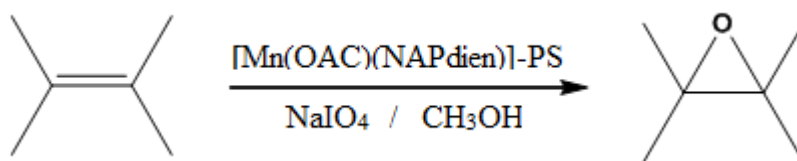
تصاویر SEM پلی استیرن و کمپلکس هتروژن در شکل‌های ۲-۶ و ۲-۷ نشان می‌دهند که وجود ناهمواری سطح در کمپلکس هتروژن در مقایسه با پلی استیرن افزایش یافته است که حاکی از اتصال کمپلکس به پلیمر می‌باشد.

بر اساس آنالیز عنصری مقدار نیتروژن برابر  $3/89\%$  ( $2/78$  میلی مول بر گرم) بدست آمده است، که نشان می‌دهد ۸۲ درصد از کل اتم‌های کلر پلیمر توسط اتم‌های آمین لیگاند استخلاف شده‌اند. همچنین میزان منگنز شیف باز پیوند شده روی پلیمر بر اساس مقدار منگنز توسط تکنیک ICP تعیین شد که میزان آن  $2/78$  درصد ( $0/51$  میلی مول بر گرم) بود.

در شکل ۲-۹ و ۲-۱۰ نمودار آنالیز حرارتی نمونه تا  $600^\circ\text{C}$  نشان داده شده است. همانطور که در نمودار TG (شکل ۲-۹) مشاهده می‌شود نمونه تا  $250^\circ\text{C}$  پایدار است و در محدوده  $350^\circ\text{C}$ - $250^\circ\text{C}$  افت وزنی تقریباً معادل ۴۱ درصد مشاهده می‌شود که با نوارهایی گرماگیر در  $350^\circ\text{C}$  و  $290^\circ\text{C}$  و  $260^\circ\text{C}$  در نمودار DTA (شکل ۲-۱۰) همراه است که احتمالاً به تجزیه لیگاند مربوط می‌شود. پدیده‌ی گرمایی بعدی در محدوده  $500^\circ\text{C}$ - $350^\circ\text{C}$  که افت وزنی معادل ۴۰ درصد در نمودار TG دارد، با نوارهای گرماگیری در حدود  $450^\circ\text{C}$  و  $480^\circ\text{C}$  در نمودار DTA همراه است که احتمالاً به تجزیه پیوند کووالانسی بین لیگاند و پلی استیرن و سپس تجزیه پلیمر مربوط می‌باشد [۱۷]. به هر

صورت، کاتالیزور تا  $250^{\circ}\text{C}$  پایدار است که بسیار بالاتر از دمای انجام واکنش‌های مورد نظر این تحقیق (دمای اتاق) است. این شواهد در کل نشان می‌دهد که کمپلکس باز شیف بر روی پلی‌استیرن قرار گرفته است. ضمناً این سیستم کاتالیزوری با فلز پالادیم توسط باخرد و همکارانش برای واکنش‌های سوناگاشیرا استفاده شده است [۹۲] و لیگاند ذکر شده با پلی‌استیرن نیز به عنوان یک سیستم جاذب توسط عرب و همکارانش در تعیین مقدار فلز کادمیم استفاده گردیده است [۹۳].

در بررسی واکنش‌های اپوکسایش الکن‌ها توسط کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{OAC})(\text{NAPdien})]\text{-PS}$ ، سیکلواکتن بعنوان الکن مبنا انتخاب شد زیرا محصولات جانبی در اپوکسایش سیکلواکتن مشاهده نمی‌شود. تأثیر پارامترهایی نظیر حلال، اکسیدانت، زمان، مقدار کاتالیزور و مقدار اکسیدانت مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاصل در زیر بررسی می‌شوند.



شکل ۳-۹- طرح کلی واکنش اپوکسایش الکن‌ها در حضور کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{OAC})(\text{NAPdien})]\text{-PS}$

### ۳-۲-۱- اثر حلال

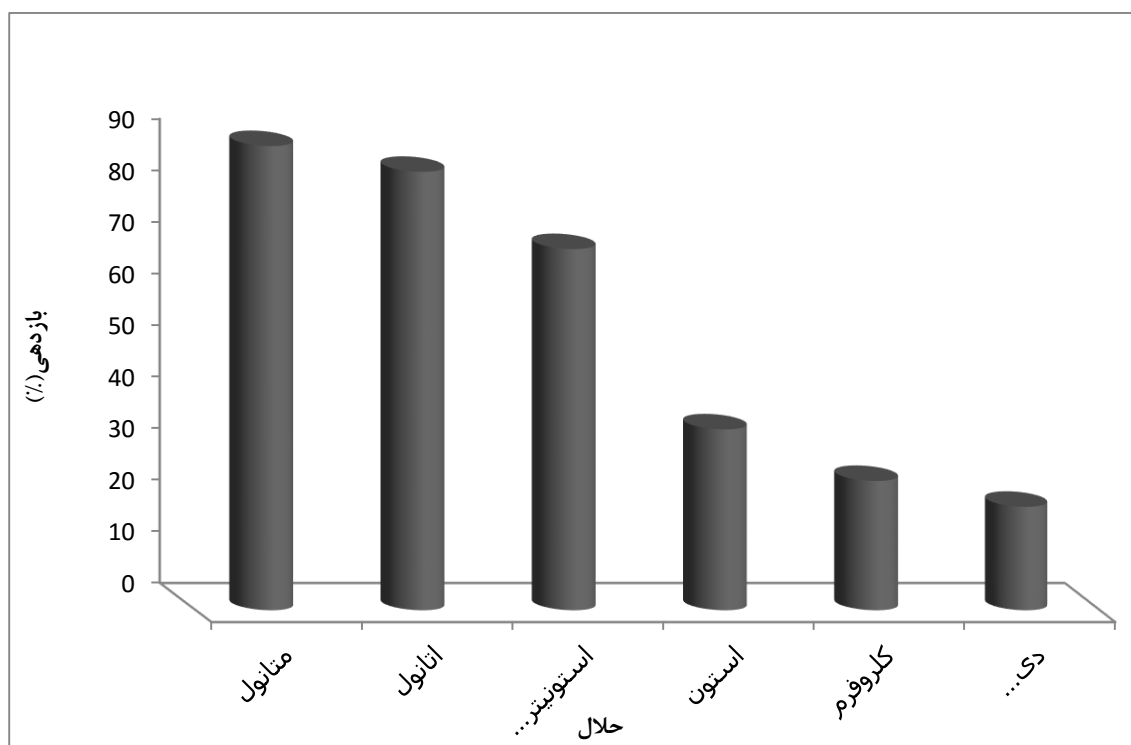
نتایج جدول ۳-۷ نشان‌دهنده‌ی این است که واکنش اپوکسایش  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]\text{-PS}$  در حضور  $\text{NaIO}_4$  مشابه کاتالیزور هموژن در حلال‌های استون، کلروفرم و دی‌کلرومتان پیشرفتی ندارد و در حلال‌های متانول، اتانول و استونیتریل با بازده مناسبی پیش می‌رود. مناسب‌ترین حلال در این واکنش‌ها حلال متانول است که بالاترین راندمان اپوکسایش را نشان می‌دهد، زیرا متانول با آب تشکیل یک فاز را داده و سدیم پریدات و سیکلواکتن در این حلال به راحتی حل می‌شوند. در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه نیز این نتایج تکرار شده است که تأیید کننده‌ی نتایج ذکر شده است [۸۵-۸۹].



جدول ۳-۷- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیدانت  $\text{NaIO}_4$  و کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$ -PS تحت شرایط رفلکس

ردیف	حلال	بازدهی بعد از سه ساعت <sup>a</sup>
۱	متانول	۹۰
۲	اتانول	۸۵
۳	استونیتربیل	۷۰
۴	استون	۳۵
۵	کلروفرم	۲۵
۶	دی کلرومتان	۲۰

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



شکل ۳-۱۰- بررسی اثر حلال بر راندمان اپوکسایش

شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیست (۰/۲ گرم)، سدیم پیریدات (۱/۲ میلی مول)، زمان (سه ساعت)

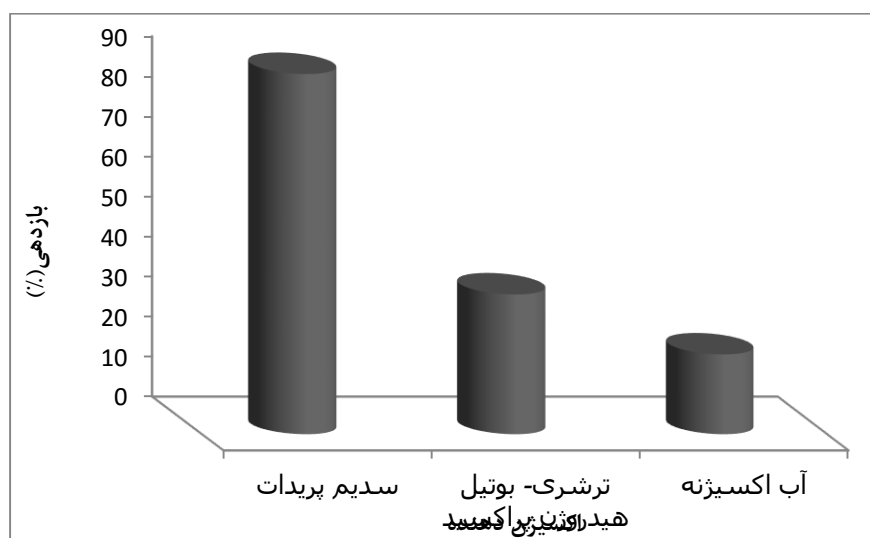
### ۳-۲-۲- اثر اکسیدانت

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS بدون اکسیژن-دهنده و در حضور اکسیژن دهنده‌های مختلف بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۸ آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که بدون حضور اکسیژن دهنده واکنش هیچ پیشرفتی ندارد. در اینجا نیز مانند سیستم هموزن با توجه به بازده بالا و فعال تر بودن  $\text{NaIO}_4$ ، این اکسیژن دهنده برای انجام واکنش اپوکسایش الکن‌ها انتخاب شد [۸۹ و ۸۷ و ۸۶ و ۱۶].

جدول ۳-۸- نتایج حاصل از اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسیژن دهنده‌های مختلف و کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS در حلال متانول

ردیف	اکسیژن دهنده	بازدهی بعد از سه ساعت <sup>a</sup>
۱	$\text{NaIO}_4$	۹۰
۲	$\text{H}_2\text{O}_2$	۲۰
۳	<i>tert</i> -BuOOH	۳۵

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



شکل ۳-۱۱- بررسی اثر اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش

شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیست (۰/۲ گرم)، زمان (سه ساعت)

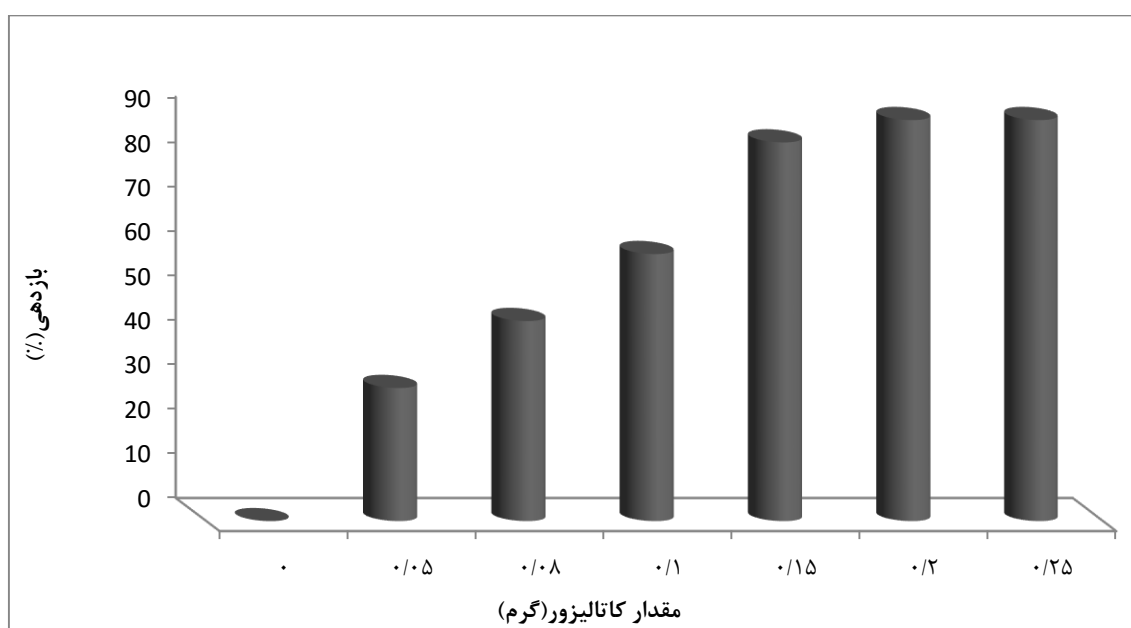
### ۳-۲-۳- اثر مقدار کاتالیزور

نتایج جدول ۳-۹ نشان می‌دهد که با افزایش میزان کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوری افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج بدست آمده در اپوکسایش الکن‌ها، مقدار ۲۰۰ میلی گرم از کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. این مقدار نسبت به سایر کارهای مشابه کمتر می‌باشد که از مزایای این سیستم است [۸۹].

جدول ۳-۹- بررسی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS در متانول و در حضور  $\text{NaIO}_4$

ردیف	مقدار کاتالیزور (گرم)	بازدهی بعد از سه ساعت <sup>a</sup>
۱	۰	۰
۲	۰/۰۵	۳۰
۳	۰/۰۸	۴۵
۴	۰/۱	۶۰
۵	۰/۱۵	۸۵
۶	۰/۲	۹۰
۷	۰/۲۵	۹۰

(a) راندمان‌ها توسط GLC تعیین گردید.



شکل ۳-۱۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر راندمان اپوکسایش

شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، سدیم پیریدات (۱/۲ میلی مول)، زمان (سه ساعت)

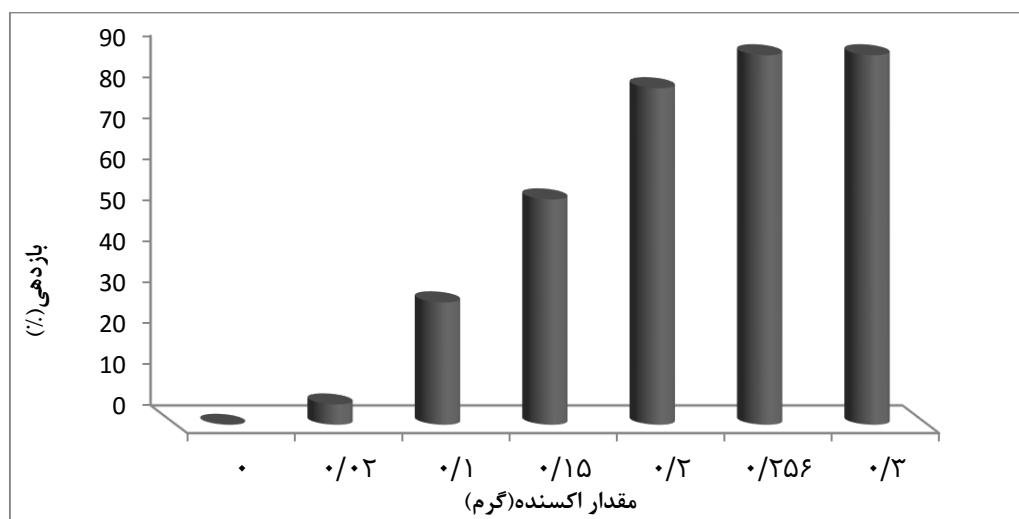
### ۳-۲-۴- بررسی اثر اکسیژن دهنده

اثر مقادیر مختلف اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش میزان اکسیژن دهنده، راندمان اپوکسایش افزایش می‌یابد. بنابراین مقدار ۲۵۶ میلی گرم از اکسیژن دهنده به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. در این کار نیز نسبت مولاری اکسنده و آلکن به ترتیب ۱:۲ می‌باشد [۸۶ و ۸۷ و ۸۸ و ۸۹].

جدول ۳-۱۰- بررسی اثر مقدار اکسیژن دهنده در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS در حلال متانول و در حضور  $\text{NaIO}_4$

ردیف	مقدار اکسیژن دهنده (گرم)	بازدهی بعد از سه ساعت <sup>a</sup>
۱	۰	۰
۲	۰/۰۵	۵
۳	۰/۱۰	۳۰
۴	۰/۱۵	۵۵
۵	۰/۲۰	۸۲
۶	۰/۲۵۶	۹۰
۷	۰/۳	۹۰

(a) راندمان‌ها توسط GLC تعیین گردید.



شکل ۳-۱۳- بررسی مقدار اکسیژن دهنده بر راندمان اپوکسایش  
شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیز (۰/۲ گرم)، زمان (سه ساعت)

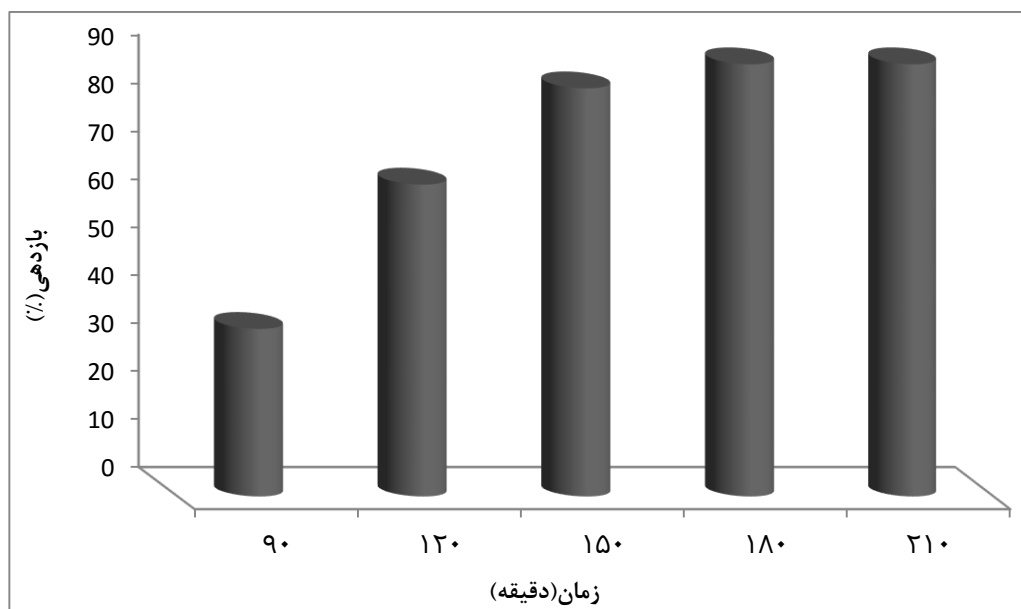
### ۳-۲-۵- بررسی اثر زمان

زمان‌های چرخش متفاوت در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور [Mn(NAPdien)OAC]-PS و حلال متانول بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۱ آورده شده است. این نتایج نشان می‌دهند زمان سه ساعت مناسب‌ترین زمان می‌باشد که این زمان نسبت به برخی کارهای مشابه کمتر می‌باشد [۹۴ و ۹۵].

جدول ۳-۱۱- بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS در حلال متانول و در حضور  $\text{NaIO}_4$

ردیف	زمان (دقیقه)	بازدهی <sup>a</sup>
۱	۹۰	۳۵
۲	۱۲۰	۶۵
۳	۱۵۰	۸۵
۴	۱۸۰	۹۰
۵	۲۱۰	۹۰

(a) راندمان‌ها توسط GLC تعیین گردید.



شکل ۳-۱۴- بررسی اثر زمان بر راندمان اپوکسایش

شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیست (۰/۲ گرم)، سدیم پیریدات (۱/۲ میلی مول)

### ۳-۲-۶- بررسی بازیابی کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط



استفاده‌ی مجدد از کاتالیزور هتروژن، از نقطه نظر سنتزی و اقتصادی اهمیت ویژه‌ای دارد. بر خلاف کاتالیست هموزن، [Mn(NAPdien)OAC]، که برای یک مرتبه هم نمی‌تواند بازیابی شود، کاتالیست تثبیت شده بر روی پلیمر می‌تواند صاف شود و برای چندین مرتبه بدون کاهش قابل ملاحظه‌ای در فعالیت مجدد مورد استفاده قرار بگیرد.

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS در بخش ۲-۵-۷ شرح داده شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۳-۱۲ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می‌شود که این کاتالیزور حتی پس از ۳ بار استفاده‌ی متوالی هنوز خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ می‌نماید و با توجه به کارهای مشابه می‌توان گفت این امر نشان دهنده‌ی آن است که هیچ مقدار منگنزی وارد محلول نمی‌گردد و اتصال کمپلکس منگنز به پلیمر فوق العاده قوی و محکم است که پایداری این کاتالیزور را نشان می‌دهد [۸۹].

### ۳-۲-۷- اپوکسایش الکن‌ها توسط $\text{NaIO}_4$ در حضور کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS

در این سری از واکنش‌ها، از اکسیژن دهنده‌ی  $\text{NaIO}_4$  و کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS قرار گرفته بر روی پلی استایرن ([Mn(NAPdien)OAC]-PS) استفاده گردید که نتایج حاصل از آن در جدول ۳-۱۳ آمده است.

بررسی نتایج این جدول نشان می‌دهد که این کاتالیزور در اپوکسایش الکن‌ها به ویژه الکن‌های حلقوی فعالیت مناسبی دارد که نتایج بدست آمده از کارهای مشابه، تأیید کننده‌ی این موضوع است [۸۴ و ۹۵]. تشکیل محصول اپوکسید بین ۴۵ تا ۹۵ درصد است. در این سیستم سیکلو اکتن ۹۰ درصد و سیکلو هگزن ۸۰ درصد به اپوکسید مربوطه تبدیل می‌شوند. ترانس-استیلبن نیز با بازده ۹۵ درصد تنها محصول ترانس- اپوکسید را می‌دهد. برای محاسبه بازدهی اپوکسید در مورد ترانس

استیلبن مجدداً از طیف  $^1\text{HNMR}$  استفاده شد. در طیف  $^1\text{HNMR}$  مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلبن توسط کاتالیزور هتروژن، نوار در ناحیه ۷ ppm که مربوط به هیدروژن‌های پیوند دوگانه است تقریباً حذف شده و نوار جدیدی در ناحیه ۳/۹۲ ppm ظاهر می‌گردد که مربوط به ترانس استیلبن اپوکسید می‌باشد، بنابراین بازدهی ترانس استیلبن اپوکسید تقریباً ۹۵ درصد است (شکل ۲-۱۳). پایداری کمپلکس هتروژن نسبت به کاتالیزور هموژن بیشتر است. پایداری این کاتالیزور با به کار بردن متوالی آن در سیستم اپوکسایش سیکلو اکتن بررسی گردید که به عنوان کاتالیزور پایدار در شرایط دما و فشار اتاق می‌تواند به کار گرفته شود، ضمن آنکه جداسازی کاتالیزور از محیط واکنش به آسانی انجام می‌گیرد.


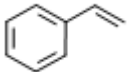
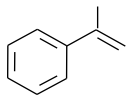


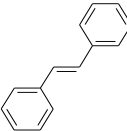
جدول ۳-۱۲- نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور [Mn(NAPdien)OAC]-PS توسط  $\text{NaIO}_4$

ردیف	بازده (%) <sup>a</sup>	زمان (ساعت)
۱	۹۰	۳
۲	۹۰	۳
۳	۸۵	۳

(a) راندمان‌ها توسط GLC و بر اساس سیکلو اکتن تعیین گردید.

شرایط واکنش: سیکلواکتن (۰/۶ میلی مول)، حلال (۳ میلی لیتر)، کاتالیست (۰/۲ گرم)، سدیم پریدات (۱/۲ میلی مول)، زمان (سه ساعت)

جدول ۳-۱۳- نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها در متانول توسط  $\text{NaIO}_4$  و در حضور کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]\text{-PS}$

ردیف	آلکن	درصد تبدیل <sup>a</sup>	درصد اپوکسید <sup>a</sup>	زمان (ساعت)
۱		۹۰	۹۰	۳
۲		۸۰	<sup>b</sup> ۷۰	۳
۳		۹۰	<sup>c</sup> ۸۳	۳
۴		۹۰	<sup>d</sup> ۸۰	۳
۵		۴۵	۴۵	۳
۶		۹۵	۹۵ ( <i>trans</i> -Epoxide) <sup>e</sup>	<sup>f</sup> ۳/۵

(a) راندمان‌ها توسط GLC تعیین گردید و بازده‌ها بر اساس آلکن اولیه است.

(b) محصول جانبی بنزآلدهید به مقدار ۱۰ درصد تولید می‌شود.

(c) محصول جانبی استوفنون به مقدار ۷ درصد تولید می‌شود.

(d) محصول جانبی سیکلوهگزنون به مقدار ۱۰ درصد تولید می‌شود.

(e) نتایج از طیف سنجی رزنانس مغناطیس هسته‌ی هیدروژن به دست آمده است.

(f) نتیجه‌ی بدست آمده از TLC



### ۳-۳- نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس هموژن باز شیف منگنز در اپوکسایش الکنها را می توان بصورت زیر خلاصه کرد:

۱- مناسب ترین حلال برای اپوکسایش الکنها در حضور سیستم کاتالیزوری باز شیف منگنز مزبور، حلال متانول است.

۲- مناسب ترین اکسیژن دهنده برای اپوکسایش الکنها در حضور سیستم کاتالیزوری باز شیف منگنز مزبور، اکسیدانت سدیم پریدات است.

۳- مناسب ترین زمان برای اپوکسایش الکنها توسط سیستم کاتالیزوری باز شیف منگنز مزبور، زمان یک ساعت می باشد (به استثنای ترانس- استیلبن که مناسب ترین زمان برای انجام واکنش ۲ ساعت می باشد).

۴- کارایی کاتالیزور باز شیف منگنز مورد استفاده، برای اکسیداسیون الکنها بالا می باشد.

جدول ۳-۱۴- نتایج حاصل از بهینه کردن پارامترهای مختلف در اپوکسایش الکنها در حلال متانول و در حضور  $\text{NaIO}_4$  و کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]$

زمان (ساعت)	مقدار اکسنده (گرم)	مقدار کاتالیزور (گرم)	اکسنده	حلال
۱	۰/۲۵۶	۰/۲	$\text{NaIO}_4$	آب / متانول

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور باز شیف منگنز قرار داده شده بر روی پلی-استیرن در اپوکسایش الکنها را نیز می‌توان بصورت زیر خلاصه کرد:

۱- مناسب‌ترین حلال برای اپوکسایش الکنها در حضور کاتالیزور باز شیف منگنز قرار داده شده بر روی پلی‌استیرن، حلال متانول است.

۲- مناسب‌ترین اکسیژن دهنده برای اپوکسایش الکنها در حضور کاتالیزور باز شیف منگنز قرار داده شده بر روی پلی‌استیرن، اکسیدانت سدیم پریدات است.

۳- مناسب‌ترین زمان برای اپوکسایش الکنها توسط کاتالیزور باز شیف منگنز قرار داده شده بر روی پلی‌استیرن سه ساعت می‌باشد (به استثنای ترانس- استیلبن که مناسب‌ترین زمان برای انجام واکنش ۳/۵ ساعت می‌باشد).

۴ - کارایی کاتالیزور باز شیف منگنز قرار داده شده بر روی پلی‌استیرن برای اکسیداسیون الکنها بالا می‌باشد.

۵ - از ویژگی‌های بسیار خوب کاتالیزور باز شیف منگنز قرار داده شده بر روی پلی‌استیرن که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفت، پایداری، قابلیت بازیابی و استفاده‌ی مجدد بسیار بالای آن است. پایداری این کاتالیست نسبت به هم‌ارز هموزن خود بیشتر است و تا چندین مرتبه بدون کاهش قابل توجهی در فعالیت می‌تواند مجدد مورد استفاده قرار بگیرد. کاتالیزور هموزن بعد از یک مرتبه استفاده، تخریب می‌گردد. تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد کاتالیزور تثبیت نشده، به گونه‌های غیر فعال  $\mu$ -OXO تبدیل می‌شود که این گونه‌ها فعالیت کاتالیتیکی ندارند [ ۳۸ و ۴۷].

جدول ۳-۱۵- نتایج حاصل از بهینه کردن پارامترهای مختلف در اپوکسایش الکنها در حلال متانول و در حضور

$\text{NaIO}_4$  و کاتالیزور  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})\text{OAC}]\text{-PS}$

حلال	اکسنده	مقدار کاتالیزور (گرم)	مقدار اکسنده (گرم)	زمان (ساعت)
آب / متانول	$\text{NaIO}_4$	۰/۲	۰/۲۵۶	۳

### ۳-۴- آینده‌نگری

اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون، سنتز بسیاری از حدواسط‌ها، مواد شیمیایی و مواد دارویی دارد [۱].

اپوکسایش نامتقارن الکن‌های غیر عاملی، تولید اپوکسیدهای خالص انانتیومری می‌کند. اپوکسیدهای حاصله حدواسط‌های مهمی در تهیه‌ی محدوده‌ی وسیعی از ترکیبات آلی می‌باشند [۳]. علاوه بر این می‌توان کاتالیزور مورد استفاده در این کار را بر روی نگه‌دارنده‌های دیگر تثبیت کرد و خواص کاتالیزوری آنها را بررسی کرد [۹۴].

1. S. Ted Oyama. (2008), "**MECHANISMS IN HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS EPOXIDATION CATALYSIS**", First edition, pp 25
2. Catherine A. McNamara, Mark J. Dixon, and Mark Bradley. (2002) "Recoverable Catalysts and Reagents Using Recyclable Polystyrene-Based Supports" **Chem. Rev.** 102, pp 3275-3300
3. Q.-H. Xia , H.-Q. Ge, C.-P. Ye, Z.-M. Liu, and K.-X. Su. (2005) "Advances in Homogeneous and Heterogeneous Catalytic Asymmetric Epoxidation" **Chem. Rev.** 105, pp 1603-1662
4. K. S. Ravikumar, Francis Barbier, Jean-Pierre Bégué, Danièle Bonnet-Delpon. (1998) "Manganese (III) acetate dihydrate catalyzed aerobic epoxidation of unfunctionalized olefins in fluorinated solvents" **Tetrahedron**, 54, pp 7457-7464
5. Eric N. Jacobsen, Fumitoshi Kakiuchi, Reed G. Konsler, Jay F. Larrow, Makoto Tokunaga. (1997) ". Enantioselective catalytic ring opening of epoxides with carboxylic acids" **Tetrahedron Lett.**, 38, pp 773-776
6. Günter Helmchen. (1999) "Enantioselective palladium-catalyzed allylic substitutions with asymmetric chiral ligands" **Organometallic Chemistry**, 576, pp 203-214
7. I. Ortiz de Montellano, Paul R. (2004), "**Cytochrome P450 : structure, mechanism, and biochemistry**", Third edition, Plenum Publishers, pp 2
8. Bernard Meunier, Samuel P. de Visser, and Sason Shaik. (2004) " Mechanism of Oxidation Reactions Catalyzed by Cytochrome P450 Enzymes" **Chem. Rev.** 104, pp 3947-3980
9. Pier Giorgio Cozzi. (2004) " Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical Aspects" **Chem. Soc. Rev.** 33, PP 410–421
10. K.C. Gupta, Alekha Kumar Sutar. (2008) " Catalytic activities of Schiff base transition metal complexes" **Coord. Chem. Rev.**, 252 , pp 1420–1450
11. Robert A. Singer, Erick M. Carreira. (1995) " . Catalytic, Enantioselective Dienolate Additions to Aldehydes: Preparation of Optically Active Acetoacetate Aldol Adducts" **J. Am. Chem. Soc.**, 117, pp 12360-12361
12. Yuntae Kim, Robert A. Singer, Erick M. Carreira. (1998) " Total Synthesis of Macrolactin A with Versatile Catalytic, Enantioselective Dienolate Aldol Addition Reactions" **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 37, pp 1261–1263

13. Norito Takenaka, Yong Huang, Viresh H. Rawal. (2002) "The first catalytic enantioselective Diels–Alder reactions of 1,2-dihydropyridine: efficient syntheses of optically active 2-azabicyclo[2.2.2]octanes with chiral BINAM derived Cr(III) salen complexes" **Tetrahedron**, 58, pp 8299-8305
14. Alexander Star, Israel Goldberg and Benzion Fuchs. (2001) " Diazadioxadecalin and salen podands and macrocycles within dynamic combinatorial virtual libraries: structure, prototropy, complexation and enantioselective catalysis" **Journal of Organometallic Chemistry**, 630, pp 67-77
15. Debabrata Chatterjee, Sanghamitra Mukherjee and Anannya Mitra. (2000) " Epoxidation of olefins with sodium hypochloride catalysed by new Nickel(II)–Schiff base complexes" **J. Mol. Catal. A. Chem.**, 154, pp 5-8
16. Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Shahram Tangestaninejad and Bahram 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" **Appl. Catal. A: Gen.** 311, pp 43-50
17. R. Antony, G. L. Tembe, M. Ravindranathan and R. N. Ram. (1998) " Polymer supported Ru(III) complexes, synthesis and catalytic activity" **Polymer**, 39, pp 4327-4333
18. S. A. Patel, S. Sinha, A. N. Mishra, B. V. Kamath and R. N. Ram. (2003) " Olefin epoxidation catalysed by Mn(II) Schiff base complex in heterogenised–homogeneous systems" **J. Mol. Catal. A. Chem.**, 192, pp 53-61
19. Thomas S. Reger and Kim D. Janda. (2000) ". Polymer-Supported (Salen)Mn Catalysts for Asymmetric Epoxidation: A Comparison between Soluble and Insoluble Matrices" **J. Am. Chem. Soc.** 122, pp 6929–6934
20. Chi-Ming Che, Jie-Sheng Huang. (2003) ". Metal complexes of chiral binaphthyl Schiff-base ligands and their application in stereoselective organic transformations" **Coordination Chemistry Reviews**, 242, pp 97-113
21. Xiang-Ge Zhou, Xiao-Qi Yu, Jie-Sheng Huang, Shou-Gui Li, Lian-Sheng Li and Chi-Ming Che. ( 1999) Asymmetric epoxidation of alkenes catalysed by chromium binaphthyl Schiff base complex supported on MCM-41" **Catal. Commun.** 18, pp 1789.
22. Ming-Chuan Cheng, Michael Chi-Wang Chan, Shie-Ming Peng, Kung-Kai Cheung and Chi-Ming Che. (1997) " Chiral manganese and iron complexes of binaphthyl Schiff bases: syntheses, crystal structures and asymmetric epoxidation of alkenes" **J. Chem. Soc. Dalton Trans. Inorg. Chem.** 19 , pp 3479
23. Chun-Wah Ho, Wing-Chi Cheng, Ming-Chuan Cheng, Shie-Ming Peng, Kin-Fai Cheng and Chi-Ming Che. (1996) " Preparation and reactivities of chiral manganese(III) and copper(II) complexes of binaphthyl Schiff bases" **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 4, pp 405-414

24. Katia Bernardo, Simon Leppard, Anne Robert, Gérard Commenges, Françoise Dahan, and Bernard Meunier. (1996) " Synthesis and Characterization of New Chiral Schiff Base Complexes with Diiminobinaphthyl or Diiminocyclohexyl Moieties as Potential Enantioselective Epoxidation Catalysts" *Inorg. Chem.*, 35 (2), pp 387–396
25. Yasushi Nakayama , Hideki Bando , Yoshiho Sonobe and Terunori Fujita. (2004) "Olefin polymerization behavior of bis(phenoxy-imine) Zr, Ti, and V complexes with MgCl<sub>2</sub>-based cocatalysts" *J. Mol. Catal. A. Chem.* 213, pp 141-150
26. **Rachid Souane, François Isel, Frédéric Peruch, and Pierre J. Lutz.** (2002) " Pyridine bis(imine) cobalt or iron complexes for ethylene and 1-hexene (co)polymerization" *Comp. Rend. Chim.* 5, pp 43-48
27. Makoto Tokunaga, Jay F. Larrow, Fumitoshi Kakiuchi, Eric N. Jacobsen. (1997) " Asymmetric Catalysis with Water: Efficient Kinetic Resolution of Terminal Epoxides by Means of Catalytic Hydrolysis" *Science.* 277, pp. 936 – 938
28. Eric N. Jacobsen\*, Fumitoshi Kakiuchi, Reed G. Konsler, Jay F. Larrow and Makoto Tokunaga. (1997) " Enantioselective catalytic ring opening of epoxides with carboxylic acids" *Tetrahedron Lett.* 38, pp 773-776
29. Michael H. Wu and Eric N. Jacobsen. (1997) " An efficient formal synthesis of balanol via the asymmetric epoxide ring opening reaction" *Tetrahedron Lett.*, 38, pp 1693-1696
30. Xiang-Ge Zhou, Jie-Sheng Huang, Po-Hung Ko, Kung-Kai Cheung and Chi-Ming Che. (1999) " Titanium and ruthenium binaphthyl Schiff base complexes as catalysts for asymmetric trimethylsilylcyanation of aldehydes" *J. Chem. Soc. Dalton Trans. Inorg. Chem.* 18, pp 3303
31. Yuri Belokon, Margarita Moscalenko, Nicolai Ikonnikov, Lidia Yashkina, Dmitri Antonov, Evgeni Vorontsov and Valeria Rozenberg. (1997) " Asymmetric trimethylsilylcyanation of benzaldehyde catalyzed by (salen)Ti(IV) complexes derived from (R)- and/or (S)-4-hydroxy-5-formyl[2.2]paracyclophane and diamines" *Tetrahedron: Asymm.* , 8, pp 3245-3250
32. Jiang Y; Zhou X.; Hu W.; Wu L.; Mi A. (1995) " Asymmetric Synthesis XXII: Asymmetric Catalytic Trimethylsilylcyanation of Benzaldehyde by Novel Ti(IV)-Chiral Schiff Base Complexes" *Source: Tetrahedron: Asymm.*, 6, pp 405-408(4)
33. **Peter W. White.** (1990) " Mechanistic studies and selective catalysis with cytochrome P-450 model systems" *Bioorganic Chemistry*, 18 , pp 440-456
34. John T. Groves, Thomas E. Nemo, Richard S. Myers. (1979) " Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodobenzene" *J. Am. Chem. Soc.* 101 (4), pp 1032–1033
35. John T. Groves, Richard S. Myers. (1983) " Catalytic asymmetric epoxidations with chiral iron porphyrins" *J. Am. Chem. Soc.* 105 (18), pp 5791–5796

36. Sidall, T.L.; Miyaura, N.; Huffman, J.C.; Kochi, J.K. (1983) " Isolation and molecular structure of unusual oxochromium (V) cations for the catalytic epoxidation of alkenes" **Journal of the Chemical Society. Chemical communications**, 21, pp. 1185-1186
37. E. G. Samsel, K. Srinivasan, Jay K. Kochi. (1985) " Mechanism of the chromium-catalyzed epoxidation of olefins. Role of oxochromium(V) cations" **J. Am. Chem. Soc.**, 107 (25), pp 7606–7617
38. K. Srinivasan, P. Michaud, Jay K. Kochi. (1986) " Epoxidation of olefins with cationic (salen)manganese(III) complexes. The modulation of catalytic activity by substituents" **J. Am. Chem. Soc.** 108 (9), pp 2309–2320
39. Wei Zhang, Jennifer L. Loebach, Scott R. Wilson, Eric N. Jacobsen. (1990) " Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes" **J. Am. Chem. Soc.** 112 (7), pp 2801–2803
40. Ryo Irie, Keiko Noda, Yoshio Ito, Naohide Matsumoto and Tsutomu Katsuki. (1990) " Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins" **Tetrahedron Lett.** 31, pp 7345-7348
41. P. Pietikäinen. (2001) "Mn-salen catalyzed asymmetric epoxidation: search for new oxidation systems" Faculty of Science, University of Helsinki
42. Tsutomu Katsuki. (1995) " Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts" **Coord. Chem. Rev.** 140, PP 189-214
43. **Tsutomu Katsuki. (1996)** " Mn-salen catalyst, competitor of enzymes, for asymmetric epoxidation" **J. Mol. Catal. A: Chem.** 113, pp 87-107
44. Yoshio N. Ito and Tsutomu Katsuki. (1999) "Asymmetric Catalysis of New Generation Chiral Metallosalen Complexes" **Bull. Chem. Soc. Jpn.** 72, 4 pp.603-619
45. Priv.-Doz. Dr. Torsten Linker. (1997) " The Jacobsen–Katsuki Epoxidation and Its Controversial Mechanism" **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 36, pp 2060–2062
46. Cormac T. Dalton, Kenneth M. Ryan, Valerie M. Wall, Claudine Bousquet and Declan G. Gilheany. (1998) " Recent progress towards the understanding of metal–salen catalysed asymmetric alkene epoxidation" **Top. Catal.**, 5, pp 75
47. Eoghan M. McGarrigle and Declan G. Gilheany. (2004) "Chromium- and Manganese-salen Promoted Epoxidation of Alkenes" **Chem. Rev.**, 105, pp 1563-1601
48. Ryo Irie, Takashi Hashihayata, Tsutomu Katsuki, Munetaka Akita and Yoshihiko Moro-oka. (1998) " X-Ray Structures of Chiral(Salen)manganese(III) Complexes: Proof of Pliability of the Salen Ligand" **Chemistry Letters**, 27, pp1041

49. Wei Zhang, Eric N. Jacobsen. (1991) " Asymmetric olefin epoxidation with sodium hypochlorite catalyzed by easily prepared chiral manganese(III) salen complexes" **J. Org. Chem.**, 56 (7), pp 2296–2298
50. Hosoya, N.; Katsuki. (1993) " Construction of new optically active (salen)manganese(III) complexes and their application to asymmetric epoxidation of styrene derivatives" **synlett**, pp 261-263
51. Naoki Hosoya\*, Akira Hatayama, Koichi Yanai, Hiroyuki Fujii, Ryo Irie, Tsutomu Katsuki. (1993) " Asymmetric Epoxidation with Optically Active (Salen)manganese(III) Complexes: From Which Direction Does the Olefin Approach the Metal-Oxo Bond?" **synlett**, pp 641-645
52. Hidehiko Sasaki\*, Ryo Irie, Tsutomu Katsuki. (1993) " Catalytic Asymmetric Epoxidation with (Salen)manganese(III) Complex Bearing Binaphthyl Groups of Axial Chirality" **synlett**, pp 300-302
53. Naoki Hosoya<sup>1</sup>, Akira Hatayama<sup>1</sup>, Ryo Irie, Hidehiko Sasaki and Tsutomu Katsuki. (1994) " Rational design of Mn-Salen epoxidation catalysts: Preliminary results" **Tetrahedron**, 50, pp 4311-4322
54. Eric N. Jacobsen, Wei Zhang, Alexander R. Muci, James R. Ecker, Li Deng. (1991) " Highly enantioselective epoxidation catalysts derived from 1,2-diaminocyclohexane" **J. Am. Chem. Soc.**, 113 (18), pp 7063–7064
55. Ryo Irie, Takashi Hashihayata, Tsutomu Katsuki, Munetaka Akita and Yoshihiko Moro-oka. (1996) " X-Ray Structures of Chiral(Salen)manganese(III) Complexes: Proof of Pliability of the Salen Ligand" **Chem. Eur. J.** 2, pp 974
56. Sukbok Chang, Richard M. Heid and Eric N. Jacobsen. (1994) " Enantioselective epoxidation of cyclic 1,3-dienes catalyzed by a sterically and electronically optimized (salen)Mn complex" **Tetrahedron Lett.**, 35, pp 669-672
57. Hong Fu, Gary C. Look, Wei Zhang, Eric N. Jacobsen, Chi Huey Wong. (1991) " Mechanistic study of a synthetically useful monooxygenase model using the hypersensitive probe trans-2-phenyl-1-vinylcyclopropane" **J. Org. Chem.**, 56 (23), pp 6497–6500
58. Ryo Irie, Keiko Noda, Yoshio Ito and Tsutomu Katsuki. (1991) " Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins using chiral (salen)manganese(III) complexes" **Tetrahedron Lett.**, 32, pp 1055-1058
59. Tetsuya Hamada<sup>a</sup>, Tsutomu Fukuda<sup>a</sup>, Hirotoshi Imanishi<sup>a</sup> and Tsutomu Katsuki. (1996) " Mechanism of one oxygen atom transfer from oxo (salen) manganese(V) complex to olefins" **Tetrahedron**, 52, pp 515-530
60. Luigi Cavallo Dr., Heiko Jacobsen Dr. (2000) " Radical Intermediates in the Jacobsen–Katsuki Epoxidation" **Angewandte Chemie International Edition**, 39, pp 589–592



61. José M. Fraile, José A. Mayoral and Ana J. Royo, Rosa V. Salvador, Belén Altava, Santiago V. Luis and María I. Burguete. (1996) "Supported chiral amino alcohols and diols functionalized with aluminium and titanium as catalysts of Diels-Alder reaction" **Tetrahedron**, 52, pp 9853-9862
62. Barry M. Trost, Robert W. Warner. (1982) "Macrocyclization via an isomerization reaction at high concentrations promoted by palladium templates" **J. Am. Chem. Soc.**, 104 (22), pp 6112-6114
63. Carlos Baleizão and Hermenegildo Garcia. (2006) "Chiral Salen Complexes: An Overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and Heterogeneous Catalysts" **Chem. Rev.**, 106, pp 3987-4043
64. Hong-Bin Yu, Xiao-Fan Zheng, Zhi-Ming Lin, Qiao-Sheng Hu, Wei-Sheng Huang, and Lin Pu. (1999) "Asymmetric Epoxidation of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Ketones Catalyzed by Chiral Polybinaphthyl Zinc Complexes: Greatly Enhanced Enantioselectivity by a Cooperation of the Catalytic Sites in a Polymer Chain" **J. Org. Chem.**, 64 (22), pp 8149-8155
65. W. M. Colman, R. K. Boggess, J. W. Hoghes, L. T. Taylor. (1981) "Electrochemical studies of manganese (II) complexes containing pentadentate ligands" **Inorg. Chem.**, 20, pp 700-706
66. T. Benabdollah, A. H. Al-taiar, H. Reffas. (2004) "Spectrophotometric studies of the behavior of multidentate schiff base ligands with copper (II) in methanol solution" **S. Afr. J. Chem.**, 57, pp 33-36
67. Martinus C. Feiters, Alan E. Rowan and Roeland J. M. Nolte. (2000) "From simple to supramolecular cytochrome P450 mimics" **Chem. Soc. Rev.**, 29, pp 375-384
68. Michael Palucki, Gregory J. McCormick and Eric N. Jacobsen. (1995) "Low temperature asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by (salen)Mn(III) complexes" **Tetrahedron Lett.**, 36, pp 5457-5460
69. Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam and Maryam Moghbel. (2004) "Rapid and efficient oxidative decarboxylation of carboxylic acids with sodium periodate catalyzed by manganese (III) Schiff base complexes" **Bioorg. Med. Chem.**, 12, pp 903-906
70. Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam and Maryam Moghbel. (2004) "Cytochrome P-450 dependent monooxygenases model system: rapid and efficient oxidation of primary aromatic amines to azo derivatives with sodium periodate catalyzed by manganese(III) Schiff base complexes" **Bioorg. Med. Chem.**, 12, pp 4673-4677
71. James P. Collman, Virgil J. Lee, Cynthia J. Kellen-Yuen, Xumu Zhang, James A. Ibers, John I. Brauman. (1995) "Threitol-Strapped Manganese Porphyrins as Enantioselective Epoxidation Catalysts of Unfunctionalized Olefins" **J. Am. Chem. Soc.**, 117 (2), pp 692-703

72. J. M. Fraile, J. I. García, J. Massam and 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
73. M. R. Maurya, S. J. J. Titinchi, S. Chand and I. M. Mishra. (2002) " Zeolite-encapsulated Cr(III), Fe(III), Ni(II), Zn(II) and Bi(III) salen complexes as catalysts for the decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and oxidation of phenol" **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 180, pp 201-209
74. Alexander Heckel, Dieter Seebach. (2002) " Enantioselective Heterogeneous Epoxidation and Hetero-Diels-Alder Reaction with Mn- and Cr-salen Complexes Immobilized on Silica Gel by Radical Grafting" **Helv. Chim. Acta** 85, pp 913–926
75. D. Allen Annis and Eric N. Jacobsen. (1999) " Polymer-Supported Chiral Co(Salen) Complexes: Synthetic Applications and Mechanistic Investigations in the Hydrolytic Kinetic Resolution of Terminal Epoxides" **J. Am. Chem. Soc.**, 121 (17), pp 4147–4154
76. S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li. (2002) " Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by Mn (salen)/MCM-41 synthesized with a new anchoring method" **Chem. Commun.** pp 2696–2697
77. Boyapati Manoranjan Choudary, Mannepalli Lakshmi Kantam, Balagam Bharathi, Pentlavally Sreekanth and Francois Figueras. (2000) " Epoxidations of olefins catalysed by new Mn(II) salen immobilized mesoporous materials" **J. Mol. Catal. A: Chem.**, 159, pp 417–421
78. Carlos Baleizão, Bárbara Gigante, Hermenegildo Garcia and Avelino Corma. (2003) " Chiral vanadyl Schiff base complex anchored on silicas as solid enantioselective catalysts for formation of cyanohydrins: optimization of the asymmetric induction by support modification" **J. Catal.**, 215, pp 199–207
79. De B.B.; Lohray B.B.; Sivaram S.; Dhal P.K. (1995) " Enantioselective Epoxidation of Olefins Catalyzed by Polymer-Bound Optically Active Mn(III)-Salen Complex" **Tetrahedron: Asymm.**, 6, pp 2105–2108
80. Filippo Minutolo, Dario Pini, Antonella Petri and Piero Salvadori. (1996) " Heterogeneous asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by polymer-bound (salen)manganese complexes" **Tetrahedron: Asymm.**, 7, pp 2293–2302
81. L. Canali, D. C. Sherrington and H. Deleuze. (1999) " Synthesis of resins with pendently-bound chiral manganese–salen complexes and use as heterogeneous asymmetric alkene epoxidation catalysts" **React. Funct. Polym.**, 40, pp 155–168
82. Thomas S. Reger and Kim D. Janda. (2000) " Polymer-Supported (Salen)Mn Catalysts for Asymmetric Epoxidation: A Comparison between Soluble and Insoluble Matrices" **J. Am. Chem. Soc.**, 122, pp 6929–6934

83. R. I. Kureshy, N. H. Khan, S. H. R. Abdi and P. Iyer. (1997) " Synthesis of catalytically active polymer-bound Mn(III) salen complexes for enantioselective epoxidation of styrene derivatives" **React. Funct. Polym.**, 34, pp 153–160
84. Bahram Bahramian, Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam. (2006) "Catalytic epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes with sodium periodate by water-soluble manganese(III)salen" **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 244, pp 139–145
85. Robin Antonya, G.L. Tembea, M. Ravindranathana, R.N. Ram. (2000) "Synthesis and catalytic property of poly(styrene-co-divinylbenzene) supported ruthenium(III)-2-aminopyridyl complexes" **European Polymer Journal**, 36, pp 1579-1589
86. Bahram Bahramian, Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Amir H. Amin. (2006) "Water-soluble manganese(III) salen complex as a mild and selective catalyst for oxidation of alcohols" **Applied Catalysis A: General**, 315, pp 52–57
87. Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Shahram Tangestaninejad, Bahram Bahramian. (2006) "Polystyrene-bound 1,4-phenylenediamine as a heterogeneous axial ligand for Mn(salophen)Cl and its use as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate" **Polyhedron**, 25, pp 2904–2914
88. Bahram Bahramian, Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Shahram 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
89. Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam, Valiollah Mirkhani, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Mohammad Saleh Saeedi. (2008) " Efficient epoxidation of alkenes with sodium periodate catalyzed by reusable manganese(III) salophen supported on multi-wall carbon nanotubes" **Applied Catalysis A: General**, doi:10.1016/j.apcata.2010.04.013
90. V. Mirkhania\*, M. Moghadama, S. Tangestaninejada and B. Bahramian. (2008) "Effect of Bulky Substitution on Catalytic Activity of a Manganese Salen Complex Used in Biomimetic Alkene Epoxidation and Alkane Hydroxylation with Sodium Periodate" **J. Iran. Chem. Soc.**, 5, No. 3, pp. 375-383
91. Bahramian. B, Mirkhani.V, Tangestaninejad. S, Moghadam. M. (2006) "Catalytic epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes with sodium periodate by water-soluble manganese (III) salen" **J. Molecular Catal. A: Chem.**, 244, pp 139-145
92. Bakherad. M, Amin. A, Keivanloo. A, Bahramian. B. (2010) "Copper- and phosphine- free sonogashira coupling reactions of aryl iodides catalyzed by an N,N- bis (naphthalideneimino) diethylene triamine- functionalized polystyrene resin supported Pd (II) complex under aerobic conditions" **Tetrahedron Lett.**, 51, pp 5653-5656

93. Chamjangali. A. M, Talebzadeh. F. S, Bahramian. B, (2010) "Application of chloro methylated polystyrene functionalized with N,N- bis (naphthalideneimino) diethylene triamine in an on-line preconcentration system for the determination of cadmium by FAAS" **J. Hazard. Mater.**, 174, pp 843–850.
94. Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Shahram Tangestaninejad, Bahram Bahramian, Akbar Mallekpoor-Shalamzari. (2007) "Host (nanocavity of zeolite-Y)– guest (manganese(III) salophen complex) nanocomposite materials: An efficient catalyst for biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation with sodium periodate" **Applied Catalysis A: General** 321, pp 49–57
95. Bahram Bahramian, Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Shahram Tangestaninejad. (2006) " Manganese (III) salen immobilized on montmorillonite as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate" **Catalysis Communications**, 7, pp 289–296
96. V.B. Valodkar, G.L. Tembe, M. Ravindranathan, R.N. Ram, H.S. Rama. (2004) "Catalytic oxidation by polymer- supported copper (II)- L- valine complexes" **J. Molecular catal. A: Chem.**, 208, pp 21-32
97. Donglu Xiong, Zaihui Fu, Sheng Zhong, Xiangfen Jiang, Dulin Yin. "Novel homogeneous Salen Mn(III) catalysts synthesized from dialdehyde or diketene with *o*-aminophenol for catalyzing epoxidation of alkenes" **Catalysis Letters**.

## **Biomimetic oxidation of organic compounds by manganese Schiff base complex supported on polystyrene**

### **Abstract**

Biological enzymes such as cytochrome P-450 are well known to carry out epoxidation. Biomimetic oxidations refer to oxidations carried out by relatively low molecular weight complexes which mimic biological systems in their catalytic efficiency.

Biomimetic epoxidation of alkenes is a transformation of significant importance in organic synthesis. The resultant epoxides are valuable templates in the construction of a wide range of compounds via regio- and stereocontrolled nucleophilic ring opening reactions. Transition metal complexes have therefore been used to catalyze the olefin epoxidations, and some of these have been immobilized up on a range of PS-based supports.

In the present work, epoxidation of alkenes catalyzed by  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})(\text{OAc})]$ . Then this complex immobilized upon chloro methylated poly(styrene), for increase the stability, recovery and reuse. The complex anchored to the polymer via a covalent bond.

The heterogeneous complex,  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})(\text{OAc})]$ -PS, also used in alkene epoxidation that presented higher activity and selectivity when compared with the homogeneous counterpart. Both catalysts were used with  $\text{NaIO}_4$  as an oxygen donor at room temperature.

This heterogeneous catalyst was highly reusable in the oxidation reactions and reused several times without significant loss of their catalytic activity.

The homogeneous catalyst was characterized by IR and UV-Vis spectroscopy and the heterogenized catalyst was characterized by elemental and thermal analysis, IR and UV-Vis spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM).

**Keywords:** Epoxidation, Cytochrome P-450, Biomimetic epoxidation, chloro methylated poly(styrene),  $[\text{Mn}(\text{NAPdien})(\text{OAc})]$ -PS.



Shahrood University of technology

Faculty of chemistry

**Biomimetic oxidation of organic compounds by  
manganese shiff base complex supportd on  
polystyrene**

By: L. Ansari

Supervisor: Dr B.Bahramian

Advisor: Dr E.Solimani

December 2010