

کاربرد پلیمرهای عامل دار در شیمی و سنتز ترکیبات آلی

Application of Functionalized Polymers in Chemistry and Organic Synthesis

شادپور ملک پور اسطلکی، داریوش حاجی حیدری

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

چکیده

از آن زمان که معلوم شد پلیمرهای عامل دار به عنوان گونه‌های آلی می‌توانند شبیه واکنشگرهای آلی عمل کنند و در فرایندهای شیمیایی رفتاری همانند گونه‌های کوچک آلی نشان دهند، کاربردهای زیادی در سنتز ترکیبات آلی و سایر زمینه‌های شیمی پیدا کردند. در این مقاله کاربرد پلیمرهای عامل دار به عنوان واکنشگر شیمیایی، کاتالیزور و بستری برای جداسازی و سنتز ترکیبات آلی و همچنین مزایا و معایب مهم استفاده از پلیمرهای عامل دار نسبت به گونه‌های مرسوم با وزن مولکولی کم مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: پلیمر عامل دار، واکنشگر پلیمری، کاتالیزور، جداسازی، سنتز آلی

Key Words: functionalized polymer, polymeric reagent, catalyst, separation, organic synthesis

بحث

مقدمه

مهمترین مزایای استفاده از پلیمرهای عامل دار در مقایسه با گونه‌های مرسوم با وزن مولکولی کم شامل موارد زیر است:

- در هر مرحله از واکنش به سادگی می‌توان محصول را از محصولات فرعی جداسازی کرد. رزین پلیمری دارای پیوند عرضی نیز با صاف کردن ساده و بدون استفاده از تکنیکهای پیچیده کروماتوگرافی قابل جداسازی است. در مورد پلیمرهای خطی می‌توان از تکنیکهایی مانند رسوب دادن، ته نشینی و فراصاف کردن (ultrafiltration) استفاده کرد.

از اواسط سالهای ۱۹۶۰ درشت مولکولها به عنوان گونه‌هایی شناخته شده‌اند که می‌توانند شبیه واکنشگرهای آلی عمل کنند و در شرایط مناسب در تبدیلات شیمیایی رفتاری همانند گونه‌های کوچک آلی نشان دهند. مریفلد در سال ۱۹۶۳ با معرفی "تکنیک فاز جامد" سنتز پیتیدها، استفاده از پلیمرها را به عنوان مولکولهای آلی فعال در سنتز ترکیبات آلی آغاز کرد [۱]. از آن سال به بعد پلیمرهای عامل دار کاربردهای گسترده‌ای در سنتز ترکیبات آلی و زمینه‌های شیمیایی مرتبط با آن پیدا کردند.

اینکه بسترهای پلیمری مورد استفاده در واکنشهای شیمیایی بتوانند موثر واقع شوند باید خصوصیات زیر را دارا باشند:

۱- حامل پلیمری باید در حلالهای معمولی کاملاً نامحلول باشد تا ضمن جلوگیری از هدر رفتن پلیمر، کارکردن با آن و همچنین خالص سازی آن آسان باشد. برای این کار از پلیمرهای دارای پیوند عرضی هم به صورت سخت (غیر قابل تورم) و هم انعطاف پذیر (قابل تورم) استفاده می‌شود.

۲- باید عامل دار شدن به میزان زیاد انجام گیرد و همچنین گروههای عاملی به صورت یکنواخت در پلیمر توزیع شوند.

۳- واکنش مورد نظر باید به طور مستقیم با واکنشگر انجام گیرد، یعنی از واکنشهای جانبی و ایجاد گروههای عاملی نامطلوب جلوگیری به عمل آید.

۴- پلیمر عامل دار باید با حلالها و واکنشگرهای مورد استفاده سازگاری داشته باشد. گاهی با پیوند زدن گروههای عاملی فعال به پیکره پلیمر از طریق گروههای فاصله گذار این سازگاری ایجاد می‌شود. این کار را می‌توان با وارد کردن حلالی دارای ماهیت یکسان با حامل نیز انجام داد.

۵- پلیمر عامل دار از نظر مکانیکی و گرمایی باید پایدار باشد. این پایداری معمولاً بستگی به ماهیت پلیمر و میزان پیوند عرضی آن دارد.

۶- محصول جانبی پلیمری باید پس از استفاده به روش ساده‌ای قابل بازیابی باشد.

۷- پیکره حامل پلیمری باید نسبت به واکنشگرهایی اثر باشد و از نظر فضایی مانع برای واکنشگر و محصول در نزدیکی مراکز فعال نداشته باشند.

۸- از نظر شکل فیزیکی، دانه‌های کروی کوچک و دارای پیوند عرضی اغلب برتری دارد.

۹- نفوذ به درون پلیمر به ماهیت و ساختار روزه‌های پلیمر بستگی دارد که معمولاً به وسیله میزان تورم شبکه پلیمری تعیین می‌شود و به مقدار پیوند عرضی و ماهیت جزء مورد عمل و حلال مورد استفاده در واکنش بستگی دارد [۲].

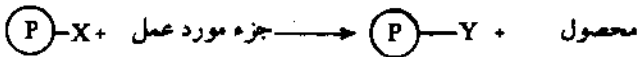
به طور کلی کاربرد پلیمرهای عامل دار را در شیمی و در سنتز ترکیبات آلی می‌توان به چهار دسته اصلی تقسیم کرد:

- واکنشگرهای پلیمری،
- کاتالیزورهای پلیمری،
- جداسازی یا پلیمرهای عامل دار،
- سنتز ترکیبات آلی روی حاملهای پلیمری.

واکنشگرهای پلیمری

واکنشگر پلیمری شامل یک پایه پلیمری و گروه فعالی است که قابلیت

انجام واکنش شیمیایی را دارد و روی پایه پلیمری متصل است. گروه عاملی فعال متصل به پایه پلیمری در ضمن واکنش به مصرف می‌رسد و روی جزء مورد عمل به مقدار استوکیومتری جهت انجام واکنش شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد:

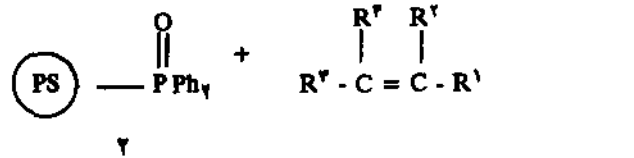
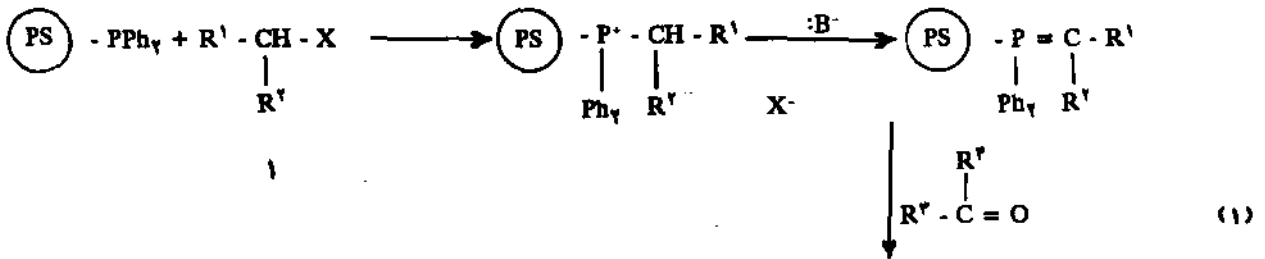


که P پلیمر و X و Y به ترتیب گروه متصل به پلیمر قبل و بعد از واکنش می‌باشد.

گروههای فعال را می‌توان روی حامل پلیمری از طریق جذب سطحی فیزیکی یا پیوند شیمیایی متصل کرد. پس از پایان واکنش محصول جانبی روی پلیمر نامحلول باقی می‌ماند که با صاف کردن ساده قابل جداسازی است. در بعضی موارد نیز می‌توان واکنشگر پلیمری را بازیابی کرد. واکنشگرهای پلیمری به چند دسته تقسیم می‌شوند که عبارت‌اند از: واکنشگرهای پلیمری فسفین، نمک سولفونیوم، هالوژن‌دار کننده، متراکم کننده، اکسایشی کاهشی، گروههای محافظت کننده (protecting group) پلیمری، واکنشگرهای پلیمری اسیل و آلکیل دار کننده و هسته دوستهای متصل به پایه پلیمری.

واکنشگرهای پلیمری فسفین: علی‌رغم کاربرد گسترده واکنش ویتینگ (Wittig) در سنتز اولفینها یکی از معایب این روش، مشکلاتی است که در جداسازی محصول اصلی از محصول جانبی، یعنی تری فنیل فسفین، وجود دارد. از سوی دیگر، واکنشگر فسفین گران قیمت است. ولی، هنگامی که از واکنشگر پلیمری فسفین (۱) استفاده می‌شود (معادله ۱) محصول جانبی به علت نامحلول بودن پس از واکنش، در حالی که به پلیمر متصل است، به راحتی از محصول مورد نظر جدا می‌شود. به علاوه محصولات آلکن نیز غالباً با درصد خلوص و بازده بالا به دست می‌آیند. محصول جانبی پلیمری فسفین اکسید (۲) را نیز به راحتی می‌توان بازیابی کرد (معادله ۲) و در واکنشهای ویتینگ بعدی مورد استفاده قرار داد [۳].

واکنشگرهای پلیمری نمک سولفونیوم: تیول و تیواترها به دلیل ارزانی و همچنین واکنش پذیری بالا، که اغلب شرایط واکنش سلاهمتری را می‌طلبد، واکنشگرهای سنتزی بسیار مفیدی می‌باشند. ولی، از معایب این واکنشگرها بوی بد و مضر مشتقات سولفید و تیول و همچنین مشکل بودن جداسازی محصولات جانبی از مخلوط واکنش است که همین مشکلات در بعضی موارد مزایای استفاده از این گونه معرفها را تحت الشعاع قرار می‌دهد. واکنشگر پلیمری سولفیدی را می‌توان جهت غلبه بر این مشکلات به کار برد. در بعضی موارد این واکنشگرها در اثر شستن

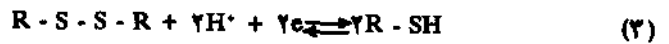


اضافی و محصول و همچنین بازیابی واکنشگر است. در بعضی موارد واکنش پذیری پلیمرهای هالوزن دار کننده کمتر از واکنشگرهای مرسوم است. ولی، معلوم شده است که کوپلیمر دارای پیوند عرضی ۳- وینیل پیریدین با استیرین ترکیبات پیچیده‌ای با هالوزنها می‌دهد و کمپلکسهای برم دار آن قادرند برم را به صورت فضا ویژه به آلکنها و مولکولهای آروماتیک دارای استخلاف آلکیل وارد کنند. در معادله ۴ برم دار شدن زنجیر جانبی دی متیل بنزن با ترکیب پیچیده برم دار پلی (استیرین - کو ۳- وینیل پیریدین) (۳) در کربن تتراکلرید با عمل رفلاکس نشان داده شده است [۶].

واکنشگرهای پلیمری متراکم کننده: انواع مختلفی از واکنشگرهای پلیمری ساخته شده‌اند که در واکنشهای اکسایش به ویژه اکسایش الکلها بسیار حساس و همچنین تبدیل اسیدهای کربوکسیلیک به انیدریدهایشان مورد استفاده قرار می‌گیرند.

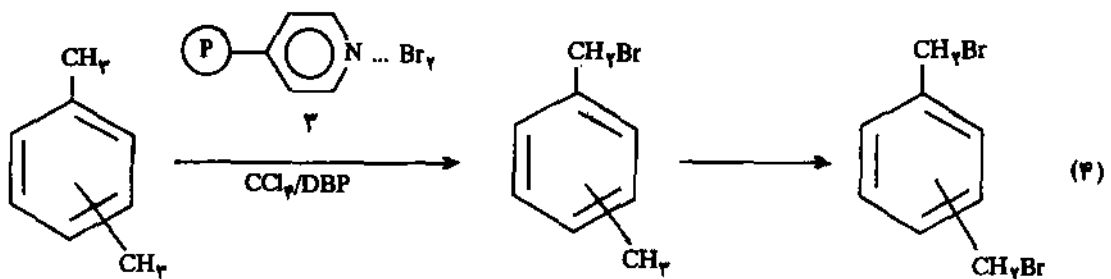
پلی استیرین متصل به تری فنیل آرسین اکسید (۴) از برم دار کردن پلی استیرین و سپس آرسین دار کردن و در مرحله آخر اکسایش توسط هیدروژن پروکسید (شکل ۱) به دست می‌آید [۷].

بازیابی می‌شوند و دوباره مورد استفاده قرار می‌گیرند. سیستمهای نامحلول پلیمری تیول - دی سولفید به طور موفقیت آمیزی در فرایندهای اکسایش و کاهش (معادله ۳) مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۴].



این نوع واکنشگرهای پلیمری در اپوکسید کردن الیهدها به کار برده شده و همچنین اکسایش الکلها نوع اول و دوم و کونها با استفاده از واکنشگر پلیمری تیوآیزول دی کلرید با بازده بالا انجام گرفته است [۵].

واکنشگرهای پلیمری هالوزن دار کننده: از این واکنشگرها در هالوزن دار کردن ترکیبات اولفینی و آلیلی استفاده می‌شود. موفقیت این پلیمرهای عامل دار نامحلول به علت تلفیقی از چند مزیت شامل تغییر در ویژگی و واکنش پذیری گروه عاملی، آسانی جداسازی واکنشگر



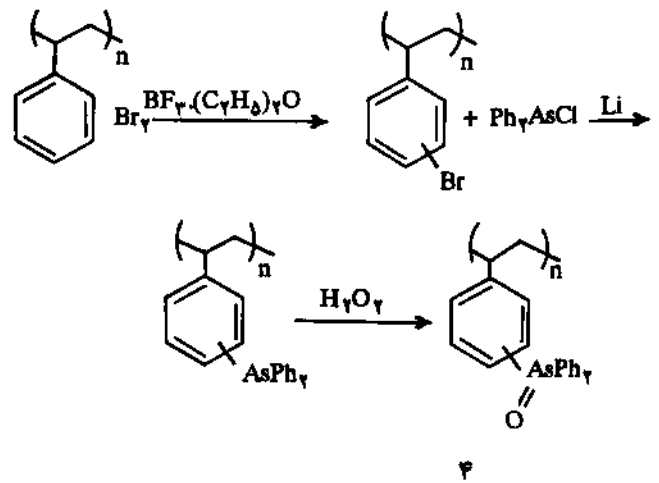
DBP = دی بنزوتیل پروکسید

بازگردانی می‌شود [۸]. در این روش مواد اکسند شیمیایی مصرف ندارد و در نتیجه هیچ محصول آلوده کننده کاهنده‌ای تولید نمی‌شود. پلی (۴-وینیل پیریدین) هیدروبرومید ماده اولیه خوبی برای ساخت واکنشگر پلیمری است. به علاوه، در این روش جداسازی آسان است و امکان بازیابی و استفاده مجدد از واکنشگر پلیمری وجود دارد.

گروههای پلیمری محافظ: به طور کلی، گروههایی که به طور گزینشی بتوانند تنها با یک عامل از ترکیب دو عاملی کاملاً متقارن واکنش دهند وجود ندارد. ولی، پلیمرهای عامل دار نامطلوب به طور موفقیت آمیزی به عنوان گروههایی که تنها یک عامل را می‌پوشانند مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همین امر باعث شده است که بتوان به سهولت از ترکیبات دو عاملی متقارن در سنتز ترکیبات آلی استفاده کرد. در این نوع واکنش مقدار بسیار اضافی از جزء مورد عمل دو عاملی متقارن مورد استفاده قرار می‌گیرد تا اطمینان حاصل شود که فقط یکی از گروههای عاملی با گروه محافظ متصل به پایه پلیمری واکنش می‌دهد. برای مثال، پلیمری که دارای گروه عاملی دیپول (۵) است به عنوان عاملی که فقط یک گروه عاملی دی آلدئیدهای متقارن را می‌پوشاند به کار می‌رود و از این طریق با واکنش روی گروه آلدئید آزاد و سپس جدا کردن آن از پیکره پلیمری توسط اسید، بنز آلدئیدهای استخلاف شده متعددی را می‌توان تهیه کرد [۹]. مراحل واکنش در شکل ۳ نشان داده شده است.

واکنشگرهای پلیمری آسیل و آلکیل دار کننده: انواع پلیمرهای عامل دار در سنتز ترکیبات آلی جهت آسیل و آلکیل دار کردن اجزای مورد عمل مختلف از جمله آمینها، اسیدهای کربوکسیلیک و الکلها به کار می‌رود. پلیمر متصل به ۴- هیدروکسی - ۳- نیتروبنزوفنون (۶) به عنوان یک واکنشگر آسیل دار کننده موثر گزارش شده است [۱۰]. واکنشهای مربوط در شکل ۴ نشان داده شده است.

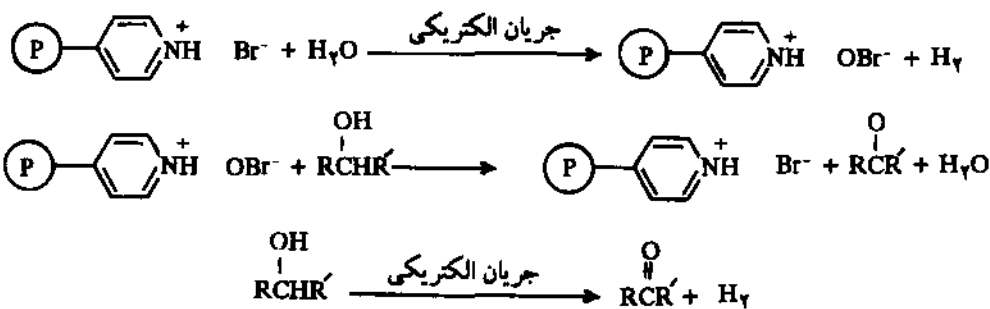
ابتدا واکنش آسیل دار کردن فریدل کرافتس روی پلی استیرن انجام می‌گیرد. اثر الکترون کشندگی کربونیل به همراه گروه نیترو، گروه



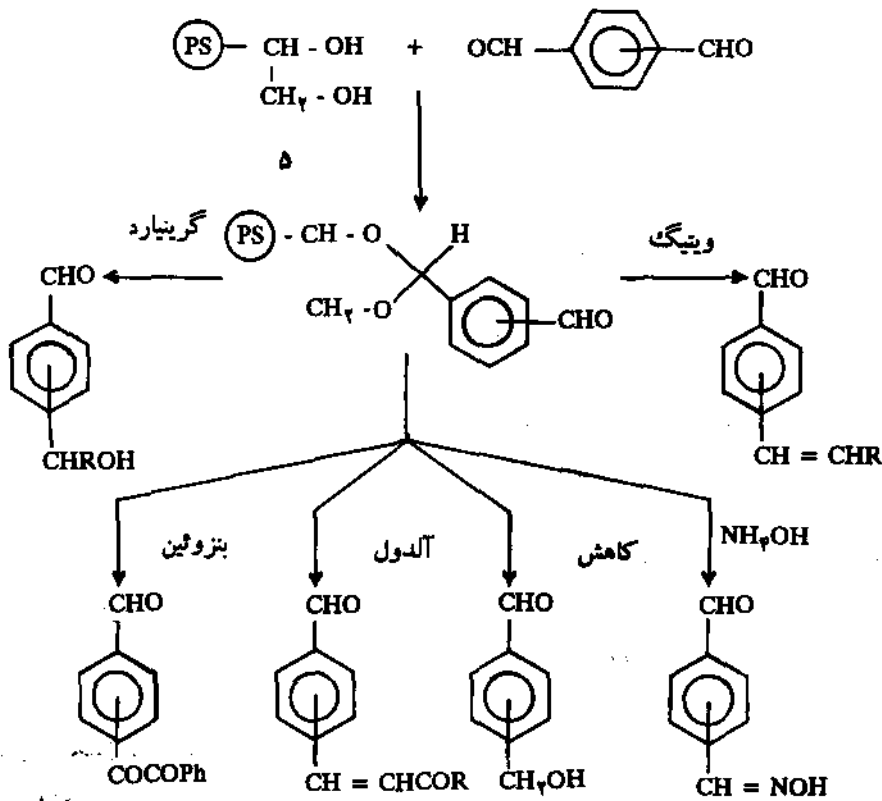
شکل ۱- مراحل سنتز واکنشگر تری فنیل آرسین اکسید متصل به پایه پلی استیرن

این ترکیب کاتالیزور نامطلوب بسیار موثری برای تبدیل آریل ایزوسیاناتها به دی آریل کربودی ایمیدها با راندمان بالاست. کربودی ایمیدها همچنین در تکنولوژی پلی یورتان هم به عنوان عاملهایی که نقطه ذوب موندی ایزوسیانات را پایین می‌آورند و هم برای جلوگیری از فرسودگی و هیدرولیز محصول پلیمری به کار می‌روند.

واکنشگرهای پلیمری اکسایش - کاهش: روشهای مفید زیادی برای فرایندهای اکسایش گزارش شده است، ولی از معایب اصلی آنها مشکلاتی است که در تهیه واکنشگرها و کار با مخلوط واکنش وجود دارد. استفاده از سیستمهای پلیمری اکسایش - کاهش این مشکلات را کاهش می‌دهد. برای مثال، اکسایش الکلها به وسیله واکنشگر پلیمری را می‌توان نام برد (شکل ۲) که از طریق الکتروشیمیایی تولید و در واکنش



شکل ۲- مراحل اکسایش الکل با استفاده از واکنشگر پلیمری که از طریق الکتروشیمیایی تولید می‌شود



شکل ۳ - مراحل سنتز بنزآلدہیدہای استخلاف شده از طریق پوشاندن یک عامل دی آلدہید متقارن توسط دیول پلیمری و واکنش روی عامل آزاد آلدہید

محدود می‌سازد با وجود این، پلیمرهای دارای آنیون تتراکربونیل هیدریدوفرات بدون ایجاد چنین مشکلاتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۱]

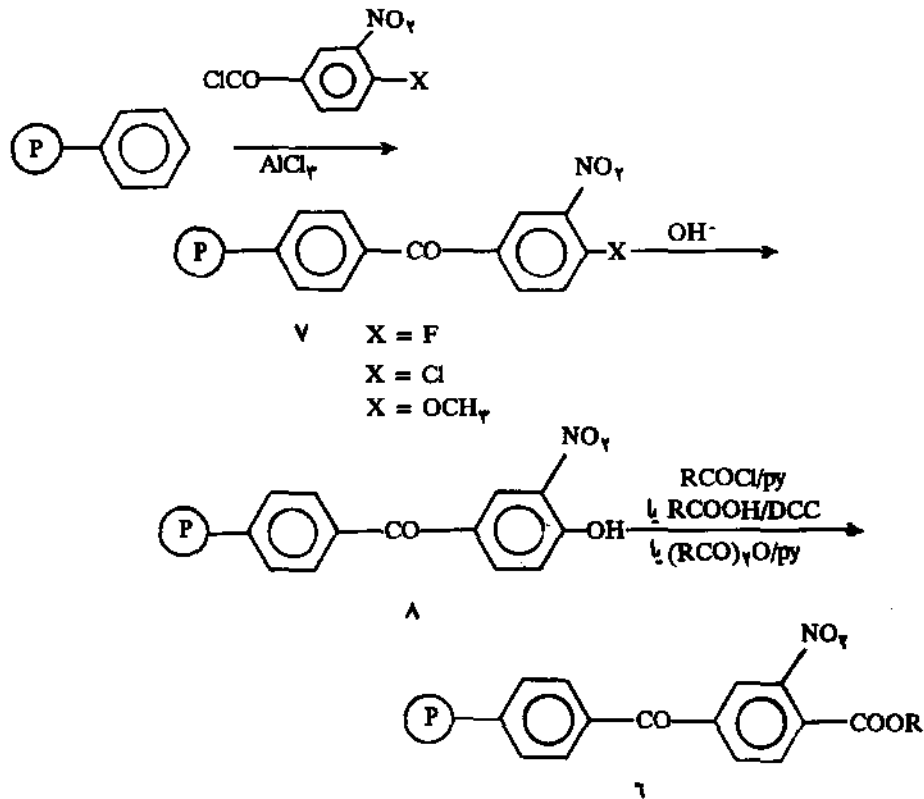
کاتالیزورهای پلیمری

کاتالیزورهای پلیمری گونه‌های کاتالیزوری هستند که روی پیکره ماکرومولکول متصل می‌شوند و در واکنشها به مقادیر کاتالیزوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. اغلب، کاتالیزورهای پلیمری را می‌توان بدون اینکه فعالیتشان را از دست بدهند چندین بار مصرف کرد. همچنین، در بعضی موارد اتصال کاتالیزور به پایه پلیمری می‌تواند پایداری و گزینش پذیری آن را افزایش دهد. تعداد زیادی از کاتالیزورهای مختلف با همین روش ساخته شده‌اند که عبارت‌اند از: کاتالیزورهای تبادل یونی، اسید لوویس و سوپر اسیدها، حساس کننده به نور، انتقال فاز، فلزات واسطه، سیستمهای آبکافنده و کربوکسیل زدایی (decarboxylating) پلیمری، آتریمهای تثبیت شده، شناساگرهای pH و آغازگرهای پلیمری.

کاتالیزورهای رزین تبادل یونی: رزینهای تبادل یونی به شکل اسید و باز نخستین نمونه‌های پلیمری سنتزی می‌باشند. در دسترس بودن تجارتی این

استخلاف شده در موقعیت پارای مولکول (V) را جهت جانشینی توسط هسته دوستها فعال می‌کند، بنابراین هنگامی که X برابر با اتم فلورور باشد مولکول به راحتی آبکافت (hydrolysis)، آمینوکافت (aminolysis) و تیولیز (thiolysis) می‌شود. در اثر آبکافت بازی مولکول (V)، ۴- هیدروکسی - ۳- نیتروبنزوفنون پلیمری (۸) به دست می‌آید. آن گاه، استر فعال (۶) می‌تواند در اثر واکنش پلیمر (۸) با اسید کلریدها یا انیدریدها و پیریدین به دست آید و به عنوان واکنشگر آسیل دار کننده موثری مورد استفاده قرار گیرد. این واکنشگر پلیمری در سنتز پپتیدها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

هسته دوستهای متصل به پایه پلیمری: یکی از کاربردهای پلیمرهای عامل دار استفاده از رزینهای تبادل آنیونی به عنوان کاتالیزور بازی در بسیاری از واکنشهای سنتز آلی از جمله آبکافت و تراکم است. استفاده از یونهای هالید به عنوان عامل هسته دوست از جمله کاربردهای دیگر این نوع پلیمرهاست. آلدہیدها را می‌توان از آلکیل هالیدها در حضور آنیونهای تتراکربونیل هیدریدوفرات با راندمان بالا به دست آورد. ولی، خشک کردن واکنشگر و جداسازی محصولات جانبی آهن دار از ترکیبات آلی مشکل است که به کارگیری این روش را در محلول



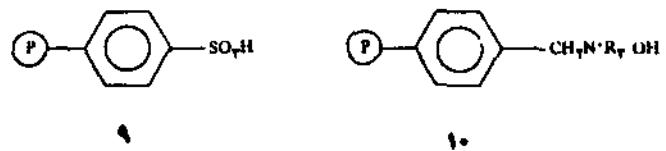
شکل ۴ - مراحل سنتز استرهای فعال به عنوان واکنشگرهای آسیل دار کردن پلیمری

ورزین به دست می آیند. غالباً رزین مصرفی پلی استیرین است که به دلیل ماهیت آنگریزی خود اسید لوویس حساس به آب را در برابر آبکافت توسط رطوبت هوا محافظت می کند. به علاوه، حضور پلیمر اثر قوی کاتالیزور اسید لوویس را ملایم می کند و بازده محصول مورد نظر را افزایش می دهد. آغشته سازی رزین پلی استیرین با آلومینیم کلرید توسط یک حلال مناسب باعث می شود که پس از جداسازی حلال، کمپلکسی از پلیمر نامحلول و اسید لوویس بی آب به دست آید [۱۳] که از آن به عنوان یک کاتالیزور ملایم جهت سنتز برخی از ترکیبات آلی می توان استفاده کرد.

با وارد کردن یک اسید لوویس در رزینی که قبلاً با گروههای اسیدی قوی پروتون دار شده است می توان گروههای اسیدی جدید با قدرت پروتون دهی بسیار زیاد به دست آورد که قدرت اسیدی آنها نزدیک به سوپر اسیدها باشد. برای مثال، سوپر اسیدهای پلیمری از واکنش AlCl_3 با رزینهای تبادل یونی سولفونیک اسیدی به دست می آیند. این گونه رزینها قادرند که پارافینها را نیز پروتون دار کنند.

کاتالیزورهای پلیمری حساس کننده به نور: کارهای زیادی جهت اتصال رنگها به حاملهای پلیمری انجام گرفته است تا بتوان از مواد حاصل به عنوان شناساگر در واکنشهای اکسایش - کاهش استفاده کرد. این شناساگرها در واکنشهای زیست شیمیایی تغییر رنگ مشخص نشان

دهند. رزینها از سیستمهای اسیدی قوی بر مبنای پلی استیرین سولفو دار (sulphonated) (۹) گرفته تا سیستمهای بازی قوی شامل نمکهای هیدروکسیل متصل به یونهای آمونیوم (۱۰) موجب آسانی انجام بسیاری از واکنشها شده اند [۱۲].



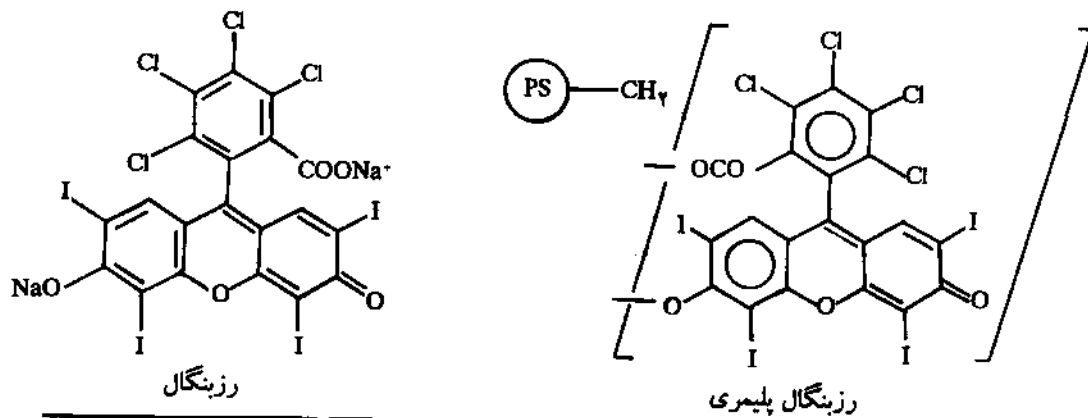
به طور کلی، تمام واکنشهای سنتز ترکیبات آلی که به وسیله اسید و بازهای همگن کاتالیز می شوند را می توان با استفاده از کاتالیزورهای پلیمری مناسب انجام داد. برخی از واکنشهای آلی که به وسیله رزینهای تبادل یونی کاتالیز می شوند عبارتند از: تشکیل استال و کتال، آلکیل دار شدن، تراکم، سیانو اتیل دار شدن، آنگریزی، اپوکسید شدن، استری شدن، اتری شدن، آبدار شدن، آبکافت، حلقه زایی، ایزومری و پلیمر شدن. همچنین رزینهای تبادل یونی آنیونی به عنوان کاتالیزورهای انتقال فاز مورد استفاده قرار می گیرند.

کاتالیزورهای پلیمری اسید لوویس و سوپر اسید: کاتالیزورهای پلیمری اسید لوویس از آغشته سازی رزین پلی استیرین یا برهم کنش گروه عاملی

(dioxetanes) که در اثر گرما شکسته شده و به محصولات کربونیل دار تبدیل می‌شوند. در شکل ۵ محصولات و راندمان سه واکنش نور اکسایش که با رز بنگال پلیمری انجام گرفته نشان داده شده است [۱۵]. سیستمهای پلیمری برای آبکافت و کربوکسیل زدایی: پلیمرهای سنتزی متعددی با ساختار آنزیمها تهیه شده‌اند که جهت تسریع واکنشهای نوع آنزیمی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از آنجا که اتصال ایمیدازولی هیتیدین در مراکز فعال بعضی از آنزیمهای هیدرولیز کننده وجود دارد، پلیمرهای سنتزی زیادی که دارای ایمیدازول و گروههای آویزان دیگرند نیز ساخته شده‌اند و جهت کاتالیز کردن آبکافت استرها و آمیدها مورد استفاده قرار می‌گیرند. برای نمونه، براساس پلی - ۴ - وینیل پیریدین و ۲ - (۲ - کلرواتیل) پیریدین کاتالیزور پلیمری (۱۱) سنتز شده و خصوصیات و فعالیت آن در آبکافت پارا-نیتروفنیل استات مورد بررسی قرار گرفته است [۱۶].

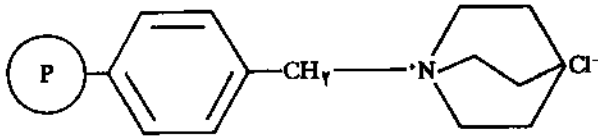
پلی صابون ها (polysoaps) به دلیل خصلت میسل مانند و پلی الکترولیتی، ترکیباتی فعال با اتصالات قطبی و بار دارند. این ترکیبات در فعال کردن بسیاری از واکنشگرهای آنیونی تاثیر می‌گذارند و به طور

می‌دهند یا به عنوان اجزای مورد عمل دهنده - گیرنده (donor-acceptor) عمل می‌کنند. از آنجا که در کاربردهای مختلف زیست شناختی و صنعتی خصوصیات متنوعی مورد نیاز است، رنگهای پلیمری نیز ساخته شده‌اند. برای مثال، ابتدا یک رنگساز نامحلول در آب را به یک هوموپلیمر آمینی از طریق بخشی از گروههای آمینی پیوند می‌دهند. آن گاه، باقیمانده را به گروههای محلول در آب مانند سولفوناتها تبدیل می‌کنند. این امر باعث می‌شود که رنگ پلیمری در آب انحلال پذیر شود. این رنگهای پلیمری به عنوان رنگهای غذایی غیر سمی، که جذب بدن نمی‌شوند، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۴]. رز بنگال (Rose Bengal) متصل به پلیمر پلی استیرن کلرومتیل دار سنتز شده است و به عنوان حساس کننده در تولید اکسیژن یکتایی (singlet) جهت نور اکسایش اولفینها به کار می‌رود. اکسیژن مولکولی یکتایی سه نوع واکنش روی آلکنها انجام می‌دهد که از این قرارند: افزایش حلقه‌زایی ۱ و ۴ با دی انهای مزدوج جهت تهیه پروکسیدهای حلقه‌ای، واکنش از نوع ان (EnC) برای تشکیل هیدروپروکسیدهای آلیلی و افزایش حلقه‌زایی ۱ و ۲ جهت تولید ۱ و ۲ - دی آگزتانهای



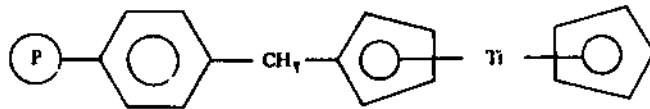
| راندمان (%) | محصول | پذیرنده اکسیژن یکتایی |
|-------------|-------|-----------------------|
| ۹۵ | | |
| ۶۹ | | |
| ۸۲ | | |

شکل ۵ - محصولات و راندمان به دست آمده از واکنش نور اکسایش با رز بنگال پلیمری



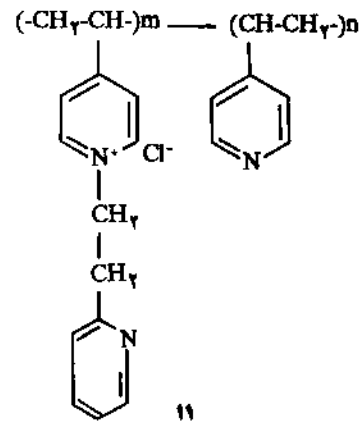
۱۲

عناصر واسطه از طریق اتصال واکنشگرها به موضع کوئوردیناسیون خالی کمپلکس فلزی و انتقال بعدی آن به محصول انجام می‌گیرد که از این طریق کاتالیزور اولیه دوباره تولید می‌شود. کمپلکسهای فلزی متعددی به عنوان کاتالیزورهای همگن موثر وجود دارند که استفاده از آنها شرایط ملایم‌تر از نظر دما و فشار را فراهم می‌آورد ولی این کمپلکسها به خاطر گران قیمت بودن و مشکل بازیابی آنها بندرت در سنتزهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. کاتالیزورهای عناصر واسطه با پایه پلیمری اهمیت و کاربرد زیادی در فرایندهای صنعتی دارد. برای مثال، کمپلکسهای محلول تیتانوسن (titanocene) به دلیل دایمر شدن فعالیت کاتالیزوری ضعیفی در واکنشهای هیدروژن دار کردن دارند. اتصال تیتانوسن به لیگاند پلیمری دارای پیوند عرضی باعث به وجود آمدن کاتالیزوری (۱۳) می‌شود که فعالیتش به مراتب بیشتر است، زیرا ماتریسهای سخت، این گونه‌های فعال را از یکدیگر جدا نگه می‌دارند و از دایمر شدن آنها جلوگیری می‌کنند. استفاده از کاتالیزورهای فلزی با پایه پلیمری در بسیاری از مراجع گزارش شده است [۱۹].



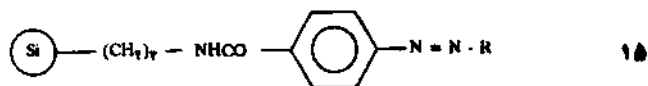
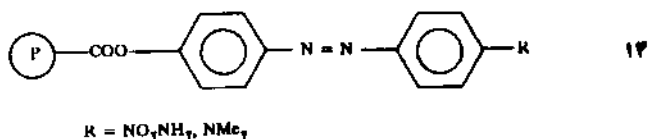
۱۳

آنزیمهای تثبیت شده: آنزیمها گونه‌های پلیمری طبیعی شناخته شده‌ای هستند که تبدیلات زیست شیمیایی را کاتالیز می‌کنند. ترکیباتی را که تهیه آنها با استفاده از مواد شیمیایی خالص دشوار است می‌توان به سادگی و به صورت تجارتي با استفاده از آنزیمها به دست آورد. استخراج و خالص سازی آنزیمها اغلب فرایندهای پیچیده و پرهزینه‌ای هستند. از سوی دیگر، اغلب این کاتالیزورها پس از مصرف فعالیت کاتالیزوری خود را از دست می‌دهند و استفاده دوباره از آنها دشوار است. با افزایش اطلاعات در زمینه ساختار و شیوه عمل آنزیمهای طبیعی، تلاشهایی جهت ساخت کاتالیزورهای پلیمری سنتزی انجام گرفته است تا ترکیباتی با فعالیت و ویژگی عمل آنزیمهای طبیعی به دست آید. همچنین کوششهایی جهت ساخت آنزیمهای تثبیت شده به عنوان کاتالیزورهای نیمه صنعتی از راه ترکیب آنزیم با حامل پلیمری انجام گرفته است. تثبیت آنزیمها به چند روش انجام می‌گیرد. روش جذب فیزیکی آنزیم روی ماتریس پلیمر بدون پیوند کووالانسی، با استفاده از پیوند الکتروستاتیک



۱۱

موثر واکنشهایی را کاتالیز می‌کنند که به قطبیت محیطشان حساس‌اند. واکنش کربوکسیل زدایی اسیدهای کربوکسیلیک نیز یک واکنش تک مولکولی است و ثابت سرعت آن بستگی زیادی به حلال دارد. پلی صابونهایی که اساس آنها را آمینهای پلیمری نوع چهارم دارای زنجیر بلند آلکیل هالید تشکیل می‌دهند نیز گزارش شده‌اند که به طور موثر سرعت واکنشهای کربوکسیل زدایی را افزایش می‌دهند [۱۷]. کاتالیزورهای پلیمری انتقال فاز: واکنش بین دو واکنشگر در فازهای جداگانه مانند دو مایع امتزاج ناپذیر یا یک فاز مایع و یک فاز جامد عموماً بسیار کند است. گاهی همزدن سریع واکنش را سرعت می‌بخشد. در بعضی موارد نیز حلالهایی مانند الکلها، استون یا تراهیدروفوران و دیوکسان که هم خاصیت چربی دوستی و هم آبدوستی دارند را می‌توان جهت تسریع این واکنشها به کار برد. از آنجا که نمکها در این حلالها کم محلول می‌باشند، بنابراین از حلالهای بی پروتون (aprotic) دو قطبی که کاتیون را بیشتر حلال پوش می‌کنند، مانند دی متیل سولفوکسید (DMSO)، دی متیل فرامید (DMF) و هگزامیل فسفرآمید (HMPA)، استفاده می‌شود. ولی، این حلالها غالباً گران هستند و خالص سازی و خشک کردن آنها مشکل است. به علاوه، جداسازی آنها از محصول کامل انجام نمی‌گیرد و بازیابی آنها نیز دشوار است. کاتالیزور انتقال فاز راه حل مناسبی جهت غلبه بر این مشکلات است و در این گونه واکنشها مورد استفاده قرار می‌گیرد. به طور کلی، موادی که با آنیونها جفت یون یا با کاتیون یک نمک، کمپلکس تشکیل می‌دهند می‌توانند به عنوان کاتالیزور انتقال فاز عمل کنند. عموماً، آنها مولکولهای باردار مانند نمکهای سولفونیوم و آمونیوم نوع چهارم (۱۲) یا گونه‌های بی بار مانند اترهای تاجی (crown) یا حجره مانند (cryptand) می‌باشند. کارهای زیادی در زمینه استفاده از پلیمرهای عامل دار به عنوان کاتالیزورهای انتقال فاز انجام گرفته است [۱۸]. کاتالیزورهای عناصر واسطه با پایه پلیمری: فعالیت کاتالیزور کمپلکس



(R = بروموکرزول ارغوانی، بنفش بلوری، قرمز متیل، بروموکرزول سبز یا فنول فتالین)

مزیت دارند:

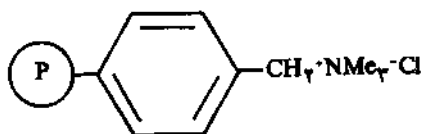
- این شناساگرها را می توان بازیابی کرد و برای مدت طولانی مورد استفاده قرار داد.

- این مواد تحت تاثیر حمله میکروبی قرار نمی گیرند.

- این شناساگرها نامحلول اند و از این رو سیستمهای مورد آزمایش را آلوده نمی سازند.

- در تعیین مقادیر pH بافرهای ضعیف یا محلولهای غیر بافری دقیقتر عمل می کنند.

آغازگرهای پلیمری: بسیاری از آغازگرهای پلیمری تهیه شده و جهت آغاز کردن پلیمر شدن مونومرهای وینیلی مورد استفاده قرار گرفته اند. اگر چه، احتمالاً یکی از مزایای اصلی پلیمرهای عامل دار یعنی سادگی جداسازی بعد از واکنش در این مورد وجود ندارد، زیرا در اثر بالا رفتن وزن مولکولی محصول پلیمری نامحلول می شود. انواع مختلف آغازگرها از جمله آنیونی، کاتیونی (۱۶)، آزو یا آغازگرهای نوری می باشند [۲۲].



جداسازی توسط پلیمرهای عامل دار

در یک مخلوط پیچیده، پلیمرهای عامل دار می توانند با پیوند گزینشی به یک یا چند گونه موجبات جداسازی آنها را فراهم آورند. این پیوند مانند کروماتوگرافی تبادل یونی می تواند یونی باشد یا از طریق نیروهای الکتروستاتیک به وسیله پلیمرهای خنثی مانند اترهای تاجی یا حجره مانند یا کوئوردیناسیون انجام گیرد. همچنین می توان بین گونه هایی که قرار است جدا شوند و گروههای عاملی پلیمر پیوند شیمیایی برقرار

یا سایر پیوندهای غیر کووالانسی، از جمله روشهای قدیمی تثبیت آنزیم است. ولی از معایب آن برگشت پذیر بودن پیوند بین آنزیم و حامل است که می تواند به واکنش آنزیم در زمانی که باید تاثیر کند بیانجامد. روش دیگر به دام انداختن فیزیکی آنزیم در میان پلیمر است. در این روش آنزیم در شبکه پلیمری که دارای پیوند عرضی زیادی است محصور می شود. تثبیت آنزیمها به وسیله پیوند شیمیایی کووالانسی بین آنزیم و ماتریس پلیمر فعال از طریق گروه دیگری بجز مراکز فعال آنزیم متداولترین روش است.

از آنجا که در به کارگیری آنزیمهای صنعتی محلول به عنوان کاتالیزورهای صنعتی مشکلات متعددی از لحاظ پایداری، بازیابی و استفاده در فرایندهای ناپیوسته وجود دارد، بنابراین مصرف آنزیمهای تثبیت شده به عنوان کاتالیزورهای پایدار و قابل بازیابی در کاربردهای صنعتی اهمیت خود را نشان داده اند [۲۰]. کاربرد آنزیمهای تثبیت شده در مقیاس صنعتی شامل موارد زیر است:

۱- در صنایع لبنیات سازی کاربرد آنزیمهای تثبیت شده در بهبود خواص شیر به سه دسته اصلی تقسیم می شود. در کاربرد اول رنین (rennin) تثبیت شده در لخته کردن شیر جهت تهیه پنیر مورد استفاده قرار می گیرد. کاربرد دوم در آب پنیری است که به عنوان ضایعات در تهیه پنیر به وجود می آید و حاوی پروتئین و مقادیر زیادی لاکتوز است. در این مورد لاکتاز تثبیت شده را جهت گرفتن لاکتوز از آب پنیر مصرف می کنند. کاربرد سوم افزایش پایداری شیر بدون تغییر طعم آن، برای مثال، با استفاده از تریپسین (trypsin) تثبیت شده است.

۲- ایزومری کردن گلوکز به فروکتوز: استفاده از گلوکزایزومراز تثبیت شده جهت تولید تجارتهای شیرابه فروکتوز از گلوکزی که به دست آمده از نشاسته ذرت یا هر نشاسته موجود و ارزان دیگر یکی از موفقترین فرایندهای صنایع غذایی است.

۳- هیدرولیز نشاسته به گلوکز: احتیاج روز افزون به شیرابه گلوکز باعث شده است که آمیلوگلوکوسیداز تثبیت شده جهت تولید صنعتی شیرابه گلوکز از نشاسته مورد استفاده قرار گیرد.

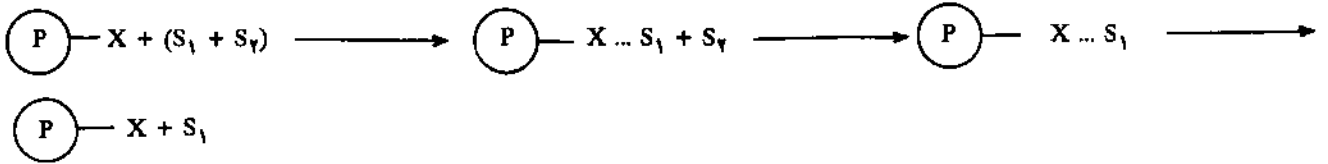
۴- تفکیک DL- آمینواسیدها: سنتز شیمیایی آمینواسیدها منجر به تولید مخلوط راسمیک می شود، ولی شکل L تنها ایزومر مورد نیاز در مصارف پزشکی و غذایی در مقیاس صنعتی است. آنزیمهای تثبیت شده برای جداسازی انانتیومرهای انواع آمینواسیدها در مقیاس صنعتی به کار می روند.

۵- پکتیناز تثبیت شده جهت زلال کردن آب میوه مصرف می شود. شناساگرهای pH پلیمری: شناساگرهای pH که با پیوند کووالانسی به پلیمرها متصل می شوند (ترکیبات ۱۴ و ۱۵) به عنوان شناساگرهای اسید و باز پایدار گزارش شده اند [۲۱].

شناساگرهای pH پلیمری نسبت به شناساگرهای محلول چند

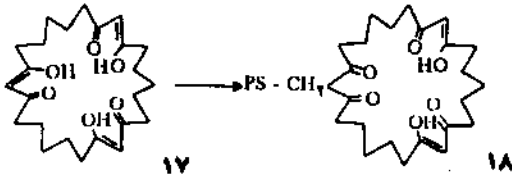
هگزاگون درشت حلقه‌ای (۱۷) است که میزان بسیار خوبی برای یون UO_2^{2+} می‌باشد. در اثر واکنش این ترکیب با پلی استیرن کلرومتیل دار در دی متیل فرامید و در حضور پتاسیم کربنات خشک پلیمر (۱۸)

کرد پس از اینکه توسط گروه عاملی پلیمر گونه‌های مورد نظر از سایر اجزای مخلوط جدا شدند می‌توان به روشهای ساده، مانند تغییر pH، آنها را از پلیمر جدا کرد:



حاصل می‌شود که به طور موفقیت آمیزی برای استخراج مستقیم یون اورانیل از آب دریا مورد استفاده قرار گرفته است [۲۳].

که S_1 و S_2 اجزای مخلوط‌اند.



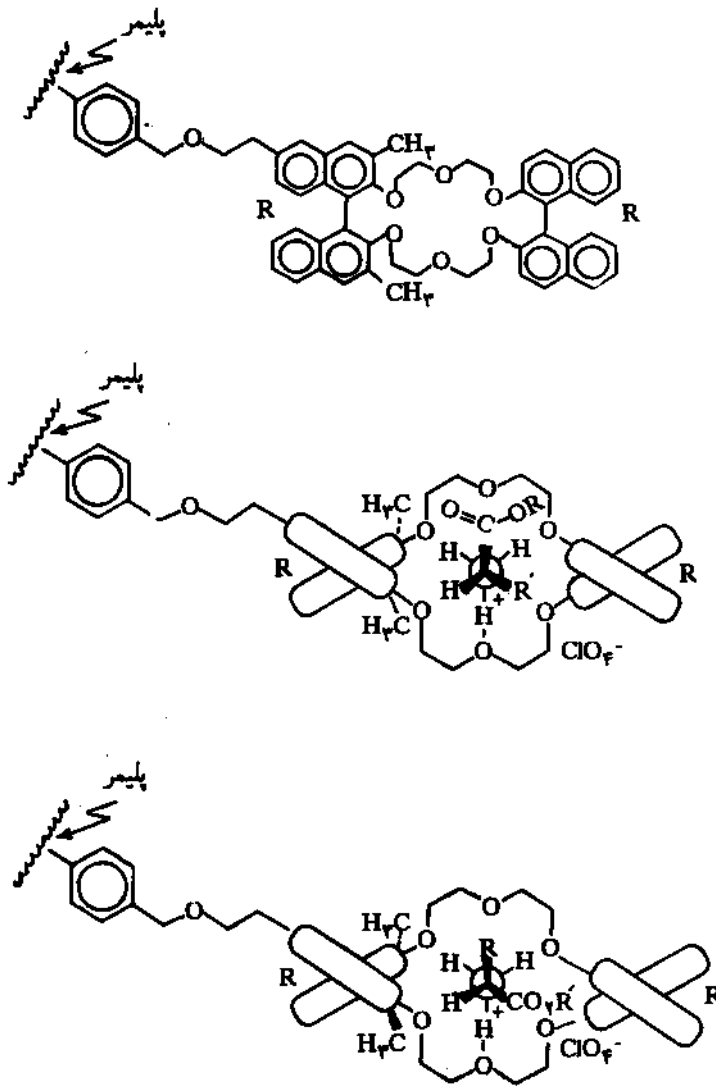
جداسازی مخلوطهای راسمیک: علاوه بر روشهای مرسوم که برای جداسازی مخلوطهای راسمیک به کار می‌رود، پیشرفتهایی نیز در زمینه جداسازی با استفاده از روشهای کروماتوگرافی و به کارگیری پلیمرهای سنتزی یا طبیعی به عنوان فاز جامد صورت گرفته است. به طور کلی، جداسازی از راه کروماتوگرافی به دو روش انجام می‌گیرد. روش اول توسط کروماتوگرافی گازی یا تبادل یونی شامل جداسازی دیاستریومرهایی است که از واکنش با ترکیبات کایرال روی فازهای ثابت غیرفعال به دست می‌آیند. کروماتوگرافی گازی روش مناسبی برای جداسازی دیاستریومرهای فرار و همچنین تعیین درصد خلوص نوری می‌باشد، ولی کروماتوگرافی تبادل یونی می‌تواند باعث راسمیک شدن اتانتیومرها شود. در روش دوم جداسازی مستقیم با استفاده از یک مایع شوینده (eluent) کایرال یا فاز ثابت کایرال انجام می‌گیرد. جداسازی مخلوط راسمیک با استفاده از کروماتوگرافی مایع روی انواع زیادی از فازهای ثابت بی تقارن انجام گرفته است [۲۴]. به طور کلی، جداسازی مخلوطهای راسمیک را می‌توان به چهار نوع یعنی استفاده از پلیمرهای فعال نوری، جداسازی تبادل لیگاند، استفاده از حفره‌های بی تقارن و استفاده از کمپلکسهای انتقال بار کایرال پلیمری تقسیم کرد که به ترتیب مورد بحث قرار می‌گیرند.

به طور کلی پلیمر عامل دار باید تحت شرایط جداسازی، پیوندهای پایداری با گونه‌های مورد نظر ایجاد کند. به علاوه، با پیکره پلیمری تداخل نداشته باشد. همچنین پیوندی که برقرار می‌کند باید برگشت پذیر باشد. مواد پلیمری به طور گسترده به عنوان فاز ثابت در کروماتوگرافی ستونی مورد استفاده قرار می‌گیرند و معلوم شده است که در جداسازی گازها و مایعات هر دو مفیدند. حاملهای پلیمری در جداسازی یونهای فلزی و مخلوطهای راسمیک کاربرد زیادی دارند. جداسازی یون فلزی: پلیمرهای کی لیت ساز به خاطر مزیتی که نسبت به رزینهای تبادل یونی دارند و همچنین گزینش پذیری بیشتر در اتصال به یونهای فلزی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. پلیمرهایی که دارای گروههای کوئوردینانس دهنده می‌باشند نیز برای جداسازی گزینشی یونهای فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این گزینش پذیری با عدد کوئوردیناسیون و شکل هندسی یونها ارتباط دارد. به طور کلی، ضریب گزینش پذیری پلیمر کی لیت ساز برای یک جداسازی بستگی به عوامل زیر دارد:

- ماهیت و نوع یونها
- ماهیت و ساختار گروه کی لیت ساز
- ساختار مولکولی اطراف گروه کی لیت ساز
- میزان پیوند عرضی (پیوند عرضی زیاد جذب سطحی یون فلز و پایداری کمپلکس فلزی به دست آمده را کاهش می‌دهد).
- حلال
- دمای جداسازی

کاربرد پلیمرهای فعال نوری: در سالهای اخیر پیشرفتهایی در زمینه استفاده از مواد پلیمری فعال نوری جهت جداسازی ایزومرهای نوری انجام گرفته است. پلیمرهای قطبی و کایرال مختلفی سنتز شده‌اند که جداسازی بسیاری از راسمیکها را در مایع شوینده ناقطبی انجام می‌دهند. این کار از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی بین اتانتیومرها و یک فاز ثابت کایرال و ایجاد دیاستریومرهای موقت انجام می‌گیرد. از آنجا که دو دیاستریومر پایداری یکسانی ندارند، اتانتیومری که ضعیفتر جذب

علاوه بر پلیمرهای کی لیت ساز، پلیمرهای متصل به اترهای درشت حلقه‌ای (macrocyclic) نیز با یونهای فلزی کمپلکس تشکیل می‌دهند. اخیراً به جای تبادلگنرهای یونی مرسوم سه نوع اترهای پلیمری یعنی اترهای تاجی و حجره مانند و پوداندها (podands) به عنوان دسته جدیدی از لیگاندهای خشی به کار گرفته شده‌اند. امروزه جهت استفاده از اورانیوم موجود در آب دریا، که غلظت آن فوق العاده کم (۲/۲ قسمت در 10^9) ولی مقدار کل آن بسیار زیاد (تن $10^9 \times 4/5 - 4$) می‌باشد، کوششهای زیادی انجام گرفته است. از آن جمله سنتز



شکل ۶- اثر تاجی متصل به بستر پلی استیرن و دو کمپلکس دیاستریومری که از آن با انانتیومرها به وجود می آید

فضای کوئوردیناسیون کمپلکس یون فلزی انجام می گیرد. کمپلکس تولید شده از نظر سینتیکی باید تغییر پذیر (labile) باشد و بتواند به راحتی تجزیه و در ضمن کروماتوگرافی به دفعات تشکیل شود. در اثر اختلاف سرتهای تشکیل و تجزیه دو کمپلکس دیاستریومری (یعنی توانایی گسسته شدن و تشکیل دوباره) و پایداری ترمودینامیکی آنها (یعنی انانتیومرگزینی هنگام تشکیل) دو انانتیومر در اثر شستشو با سرتهای متفاوتی از کمپلکسهای فاز ساکن خارج شده و بدین ترتیب از یکدیگر جدا می شوند. میزان شویش انانتیومرها بستگی به ماهیت آنها و لیگاند متصل به پایه پلیمری و همچنین قدرت پیوند لیگاند و فلز دارد. این روش بیشتر برای جداسازی آمینواسیدها و مشتقات آنها مورد

شده سریعتر از دیگری از ستون عبور می کند و بدین ترتیب جداسازی صورت می گیرد.

جداسازی تبادلی لیگاند: یکی دیگر از روشهای جداسازی کروماتوگرافی تبادلی لیگاند است و روی فازهای ساکنی انجام می گیرد که می توانند کمپلکسهای بی تقارن تشکیل دهند. اساس این نوع کروماتوگرافی ایجاد پیوند کووالانسی بین لیگاند فعال نوری و پیکره پلیمری نامحلول است. این پلیمر با یون فلزی که قادر به انجام تبادلی درونی کاتیون مانند مس (II) یا نیکل (II) است کمپلکس تشکیل می دهد. برهم کنش بین فاز ساکن کمپلکس شده و انانتیومرهایی که می خواهند جدا شوند در ضمن تشکیل پیوندهای کوئوردیناسی درون

استفاده قرار می‌گیرد [۲۵].

سنتز پلی پیتیدها: به طور کلی، در سنتز پلی پیتیدها آمینواسیدهای مشخصی توسط یک پیوند آمید یا پیتید به یکدیگر جفت می‌شوند. ولی مسئله اصلی این است که هر آمینو اسید هم گروه آمینو و هم گروه کربوکسیل دارد و اگر از واکنش یک گروه در شرایط سنتز پیتید جلوگیری نشود محصولات مختلفی به دست می‌آید. برای پیشگیری از این مسئله عوامل پوشاننده مورد استفاده قرار می‌گیرند تا مانع از واکنش گروه مورد نظر شوند. معمولاً برای انجام این کار از پلیمرهای عامل دار استفاده می‌شود. سنتز پیتیدها در محلول شامل سه مرحله است: نخست جفت شدن دو آمینو اسید، دوم آزاد شدن گروه آمینو اسید پوشیده شده و در مرحله سوم جفت شدن بعدی انجام می‌گیرد. ولی، روی بستر پلیمری انجام دو مرحله اضافی دیگر لازم است. یک مرحله جفت شدن آمینو اسید اولیه بر بستر پلیمری و پس از سنتز پیتید مرحله دیگر برداشتن پلیمر از بستر پلیمری است [۲۸]. مراحل واکنش در شکل ۷ نشان داده شده است.

سنتز بی تقارن: در سنتز آلی ترکیبات فعال نوری معمولاً مخلوطهای راسمیک، یعنی دیانانتیومر به نسبت مساوی، به دست می‌آیند. ولی در سنتز بی تقارن یکی از انانتیومرها محصول غالب یا تنها محصول است. در بسیاری از واکنشها برای تبدیل جزء مورد عمل پروکایرال (prochiral) به انانتیومر مورد نظر از پلیمرهای فعال استفاده می‌شود. در روش سنتزی تقارن یک ترکیب همگن فعال نوری بر بستر پلیمری متصل می‌شود و سپس یا سنتز روی بستر انجام می‌شود یا پلیمر فعال نوری به عنوان یک واکنشگر یا کاتالیزور پلیمری بی تقارن مورد استفاده قرار می‌گیرد.

برای مثال، اکسازولین کایرال (۱۹) پس از تبدیل شدن به نمک با پلیمر کلرومتیل دار واکنش می‌دهد و از این طریق روی بستر پلی استیرین دارای پیوند عرضی متصل می‌شود. سپس پلیمر عامل دار (۲۰) به دست آمده با ۱- بوتیل لیتیم واکنش می‌دهد و پس از آلکیل دار شدن به اکسازولین پلیمری (۲۱) تبدیل می‌شود.

در پایان اکسازولین پلیمری در محیط کاتالیزوری اسیدی اتانولکافت می‌شود و (S) - (+) - اتیل - ۲ - متیل - ۳ - فنیل پروپانوآت (۲۲) را به وجود می‌آورد [۲۹]. واکنشهای مربوط در شکل ۸ نشان داده شده‌اند.

واکنش حلقه زایی: در واکنشهای مرسوم دو واکنش در حال رقابت می‌باشند که منجر به حلقه زایی بین مولکولی یا درون مولکولی می‌شوند. بنابراین، در روش سنتز مرسوم که در محلول انجام می‌گیرد

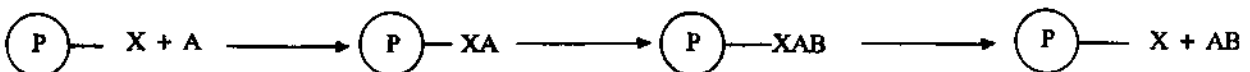
حفره‌های بی تقارن: اثرهای تاجی فعال نوری که با پیوندهای کووالانسی به پایه پلیمری متصل می‌باشند برای جداسازی کروماتوگرافی انانتیومرهای نمکهای آمین نوع اول مانند نمکهای آلفا - آمینواسیدها و استرهایشان مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این نوع جداسازی تفاوتی که مولکول میزان نسبت به جفت انانتیومرها قائل می‌شود بستگی به کمپلکسهای دیاستریومری موقتی دارد که از طریق پیوندهای هیدروژنی در حفره بی تقارن اثر تاجی نگه داشته می‌شوند. در آنجا هر یک از مهمانها پایداری متفاوتی دارند و بنابراین از این طریق جداسازی کروماتوگرافی آنها از یکدیگر انجام می‌گیرد. در شکل ۶ اثر تاجی متصل به بستر پلی استیرین و دو کمپلکس دیاستریومری که از اتصال این گونه انانتیومرها به اثر تاجی تشکیل می‌شوند نشان داده شده است [۲۶]. کاربرد کمپلکسهای انتقال بار کایرال پلیمری: جداسازی مخلوطهای راسمیک آرتهای کایرال، مانند هلیسنا (helicenes) که گروههای عاملی مشخص در خود ندارند، به وسیله پذیرنده‌های انتقال بار فعال نوری که با پیوندهای کووالانسی به پایه پلیمری متصل شده‌اند صورت می‌گیرد. پایداری متفاوت کمپلکسهای انتقال بار دیاستریومری تشکیل شده جداسازی کروماتوگرافی این گونه آرتهای راسمیک و همچنین جداسازی مخلوط هلیسنا را ممکن ساخته است [۲۷].

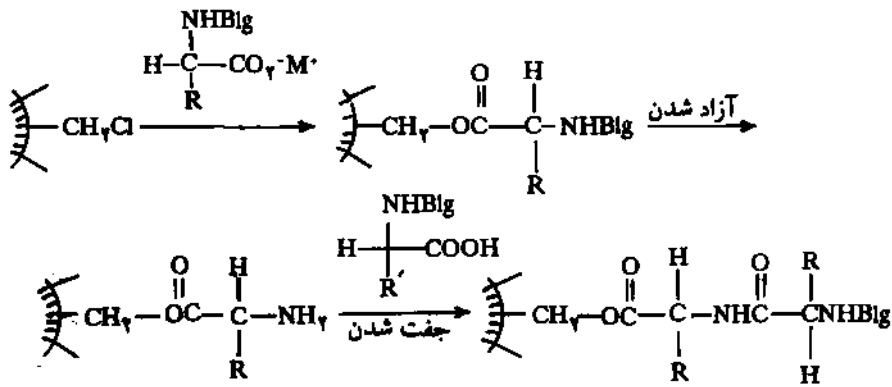
پلیمرهای عامل دار همچنین در جداسازی مولکولهای گازی مانند CO، O₂ یا اولفینها و در خالص سازی حلالها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

سنتز ترکیبات آلی روی حاملهای پلیمری

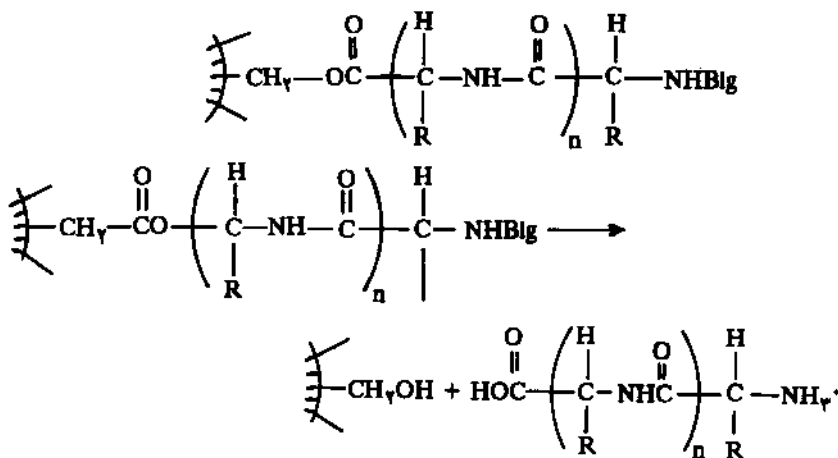
پلیمرهای فعال را می‌توان به عنوان بستر برای سنتز مولکولهای بزرگ به کار برد. در این نوع سنتز پلیمر فعال برای پوشاندن گزینشی یک گروه عاملی مشخص در ترکیبات چند عاملی به کار می‌رود. در این گونه فرایندها معمولاً از طریق گروه عاملی، جزء مورد عمل به پلیمر متصل می‌شود و در مرحله بعد واکنش شیمیایی مورد نظر روی آن انجام می‌گیرد. در این روش محصول نهایی که پس از کامل شدن واکنش به پلیمر متصل می‌باشد در یک مرحله دیگر جدا می‌شود.

مولکولهای پلیمری فعال در زمینه‌های متعددی از جمله تکنیک فاز جامد برای تهیه پلی پیتیدها، اولیگونوکلو تیدها و اولیگوساکاریدها، سنتز بی تقارن، حلقه‌ای شدن و در شناسایی و جداسازی واسطه‌های فعال در واکنشهای شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند.





این مراحل تکرار می شود تا طول مورد نظر زنجیر پلی پپتید به دست آید.



شکل ۷- سنتز پلی پپتید روی بستر پلیمری

انتخاب کرد. برای مثال، می توان واکنش حلقه زایی را با استفاده از واکنشگر فسفین متصل به بستر پلیمری انجام داد. حمله هسته دوستی درون مولکولی به وسیله آنیون کربوکسیلات منجر به تشکیل فسفین اکسید و آزاد شدن لاکتون (۲۳) از بستر پلیمری طبق معادله ۵ می شود [۳۰].

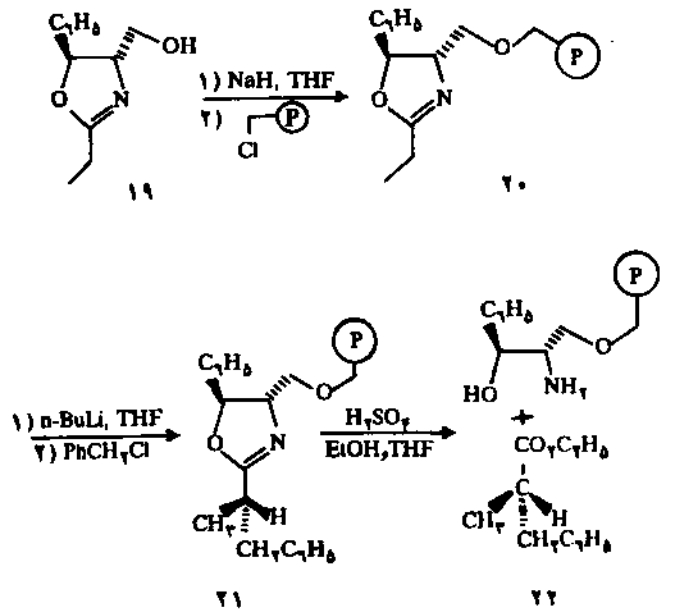
شناسایی و جداسازی واسطه های فعال: استفاده از پلیمرهای عامل دار جهت شناسایی واسطه های فعال از جمله کاربردهای دیگر این پلیمرهاست. در یک آزمایش سه فازي پیش ماده تولید کننده واسطه فعال به فاز جامد پلیمری متصل می شود و در حضور فاز جامد دومی که دارای عامل به دام انداز (trapping agent) است، به وسیله محلولی از یک واکنشگر مناسب آزاد می شود.

با شناسایی محصول وجود واسطه اثبات می شود. برای مثال، رزین کلروسولفون دار (۲۴) در اثر واکنش با ۵- آمینو - ارتو -

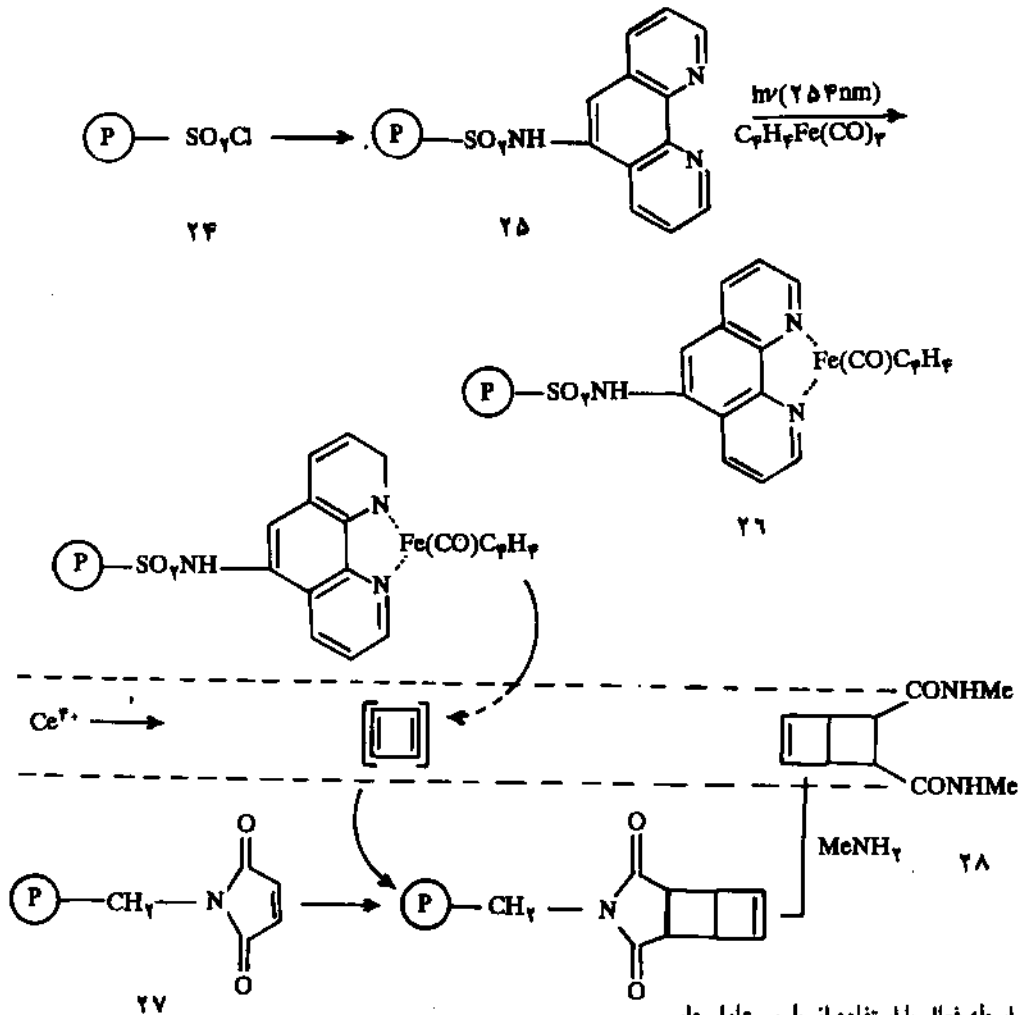
لازم است که سرعت های نسبی دو واکنش کنترل شوند تا حلقه زایی مورد نظر انجام گیرد. برای انجام واکنش های حلقه زایی درون مولکولی معمولاً دقت زیاد مطلوب است تا واکنش های درون مولکولی را نسبت به واکنش های بین مولکولی افزایش دهد. ولی، این کار میزان واکنش های جانبی غیر مطلوب را افزایش می دهد که راندمان را کم می کند و جداسازی محصول را نیز مشکل می سازد. حلقه زایی با استفاده از بستر پلیمری جهت جایگزینی تکنیک دقت زیاد به کار می رود. در این روش مولکول هایی را که قرار است حلقه تشکیل دهند به پیکره بستر پلیمری متصل می کنند. در این صورت فاصله بین آنها زیاد می شود و از انجام واکنش های بین مولکولی ممانعت به عمل می آید. به طور کلی، واکنش های درون مولکولی را می توان با استفاده از پلیمری انجام داد که میزان گروه عاملی آن کم، پیوند عرضی آن زیاد و دارای بارهای یونی است. همچنین باید شرایط واکنش و حلال تورم زا (swelling) را مناسب

فانترولین به لیگاند (۲۵) تبدیل می‌شود. سپس در اثر تاباندن پرتو به محلول اتانولی $C_6H_5Fe(CO)_3$ که لیگاند (۲۵) در آن به صورت تعلیق وجود دارد پیش ماده سیکلو بوتادی ان (۲۶) به دست می‌آید. در یک آزمایش سه فازی، تعلیقی از پیش ماده پلیمری (۲۶) و پلیمر به دام انداز (۲۷) در مقادیر اضافی با یون سریک (ceric) یا پیریدین-N-اکسید، اکسید می‌شود. سپس، رزینها جداسازی شده و در اثر واکنش با متیل آمین مخلوط N و N' - دی متیل مالیمیدو (۲۸) را تولید می‌کنند. محصول (۲۸) توسط تبلور جزء به جزء یا کروماتوگرافی لایه نازک جداسازی می‌شود. در این واکنش سیکلو بوتادی ان تولیدی هاری از آهن است که دلیلی بر ایجاد واسطه فعال سیکلو بوتادی ان می‌باشد [۳۱]. واکنشهای مربوطه در شکل ۹ نشان داده شده است.

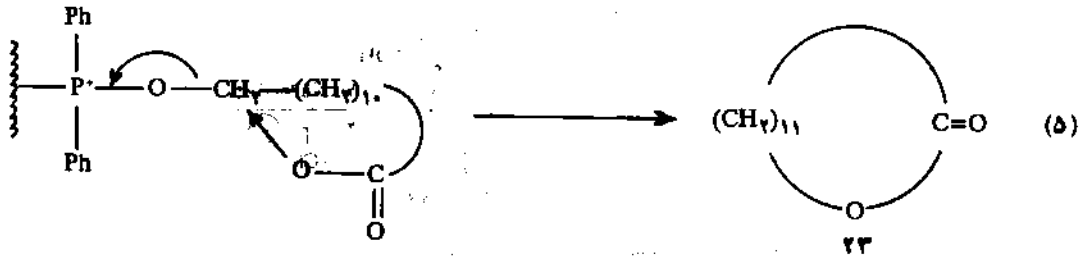
پلیمرهای عامل دار دیگری نیز سنتز شده‌اند که هنوز کاربردی برای آنها مشخص نشده ولی می‌توانند به عنوان تبادلگر یونی و برای جداسازی ترکیبات انانتیومری مورد استفاده قرار بگیرند [۳۲-۳۳]. همچنین برخی از این پلیمرها را می‌توان به عنوان محلولهای الکترولیت به کار برد [۳۴].



شکل ۸ - مراحل سنتزی تقارن روی بستر پلیمری



شکل ۹ - مراحل به دام اندازی واسطه فعال با استفاده از پلیمر عامل دار



نتیجہ گیری

با توجه به مزایای پلیمرهای عامل دار نسبت به گونه‌های مرسوم با وزن مولکولی کم و همچنین امکان سنتز انواع آنها، این مواد به عنوان واکنشگر، کاتالیزور، بستری برای جداسازی و سنتز ترکیبات آلی مورد استفاده وسیع قرار گرفته‌اند. به علاوه، پلیمرهای عامل دار کاربردهای داریوش و صنعتی متعددی دارند.

مراجع

17 Sub D., Scarpa I.S. and Klotz I.M., *J.Am.Chem.Soc.*, **98**, 7060, 1976.
 18 Funkunishi K., Czech B. and Regen S.L., *J.Org.Chem.*, **46**, 1218, 1981.
 19 Robinson A.L., *Science*, **194**, 1261, 1976.
 20 Olson A.C. and Cooney C.L. (eds), *Immobilized Enzymes in food and microbial Processes*, Plenum press, New york, 1973.
 21 Harper, G.B., *Anal.Chem.*, **47**, 349, 1975.
 22 Ouchi T., Izumi, T., Inaba M. and Imoto M., *J.Polym.Sci. Polym.Chem.Ed.*, **21**, 2101, 1983.
 23 Tabushi I., Kobuke Y. and Nishiya T., *Nature*, **280**, 665, 1979.
 24 Krull I.S., *Adv.Chromatogr.*, **16**, 175, 1978.
 25 Blaschke G., *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **19**, 13, 1980.
 26 Dotsevi G., Sogah Y. and Cram D.J., *J.Am.Chem.Soc.*, **98**, 3038, 1976.
 27 Mikes F., Boshart G. and Gil-AV E., *J.Chromatogr.*, **149**, 455, 1978.
 28 Neckers D.C., *J.Chem.Edu.*, **52**, 695, 1975.
 29 Colwell A.A., Duckwall L.R., Brooks R. and Mcmanus S.P., *J.Org.Chem.*, **46**, 3097, 1981.
 30 Amos R.A., Emblidge R.W. and Havens N., *J.Org.Chem.*, **48**, 3598, 1983.
 31 Rebek J. and Gvina F., *J.Am.Chem.Soc.*, **96**, 7112, 1974.
 ۳۲ شادپور ملک پور اسٹلکی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال چهارم، شماره سوم صفحه ۱۸۱، (۱۳۷۰).
 33 Mallakpour S.E. and Butler, G.B., *J.Polym.Sci.Polym. Sci. Polym.Chem.Ed.*, **27**, 125, 1989.
 34 Mallakpour S.E. and Butler G.B., *J.Polym.Sci.Polym.Chem. Ed.*, **25**, 2781, 1987.

1 Merrifield R.B., *J.Am.Chem.Soc.*, **85**, 2149, 1963.
 2 Akelah A. and Sherrington D.C., *Chem.Rev.*, **81**, 557, 1981.
 3 Bernard M. and Ford W.T., *J.Org.Chem.*, **48**, 326, 1983.
 4 Lindsey A.S., *Rev.Macromol.Chem.*, **4**, 1, 1970.
 5 Crosby G.A., Weinschenker N.M. and UK H.S., *J.Am.Chem. Soc.*, **97**, 2232, 1975.
 6 Sket B. and Zupan M., *J.Org.Chem.*, **51**, 929, 1985.
 7 Smith C.P. and Temme G.H.J., *J.Org.Chem.*, **48**, 4681, 1983.
 8 Yoshida J., Hashimoto J. and Kawabata N., *J.Org.Chem.*, **47**, 3575, 1982.
 9 Lenzhoff C.C.A.C.C., *Chem.Res.*, **11**, 327, 1978.
 10 Cohen B.J., Hafeli H.K. and Patchornik A., *J.Org.Chem.*, **49**, 922, 1984.
 11 Cainelli G., manescalchi F. and Ronchi A.U., *J.Org.Chem.*, **43**, 1598, 1979.
 12 Scott L.T. and Naples J.O., *Synthesis*, 209, 1973.
 13 Blossey E.O., Turner L.M. and Neckers D.C., *J.Org.Chem.*, **40**, 959, 1975.
 14 Furia T., *Food Technol.*, **31** (5), 34, 1977.
 15 Blossey E.C., Neckers D.C., Thayer A.L. and Schaap A.P., *J.Am.Chem.Soc.*, **95**, 5820, 1975.
 16 Kirsh Y.E., Kabanov V.A. and Kargin V.A., *Polym.Sci. USSR*, **10**, 407, 1968.