

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم

بخش شیمی

پایان نامه تحصیلی برای دریافت درجه کارشناسی ارشد رشته شیمی

گرایش معدنی

---

کاربرد چند کمپلکس از فلزات واسطه-بازشیف به عنوان کاتالیزور

در واکنش های آلی

---

اساتید راهنما :

دکتر سید جمیل الدین فاطمی

دکتر حجت الله خباززاده

مؤلف :

فرشته ایران نژاد پاریزی

شهریورماه ۱۳۹۰



## تقدیم به:

اندیشه های عاشقی که مشتاقانه دشت های علوم و فنون را درنوردیدند و دانش خود را با نگارش معلومات و مکشوفات برای متاخرین به یادگار نهاده اند.

## تشکر و قدردانی:

سپاس بی حد سزاوار خالقی است که با کیمیای خود خاک را گرانبهارترین عنصر طبیعت ساخت و آزمایشگاه دنیایش را کوره آلام نمود تا ناخالصی های وجود خاکی را از او جدا ساخته و نابترین و ارزشمندترین پدیده را به ارجعی الی ربک فرا خواند.

تشکر و سپاس فراوان از اساتید محترم جناب آقای دکتر فاطمی و جناب آقای دکتر خباززاده که طی انجام این تحقیق، و تنظیم و نگارش آن، از راهنمایی های مدبرانه ایشان بهره های فراوان بردم و در طول مدت تحصیل همیشه دلسوزانه مشاور من بوده اند.

باتشکر از جناب آقای دکتر خسروان و سرکار خانم دکتر شیخ شعاعی که زحمت داوری تحقیق بر عهده ایشان بوده ات.

از پدر و مادر عزیزم که اولین معلمان من بوده اند کمال تشکر را دارم .

تقدیر و تشکر فراوان از همسر مهربان و دلسوزم حمید و دختر عزیزم فریماه که صبورانه مرا در طی مسیر و مراحل گوناگون زندگی تشویق کرده و همراهم بوده اند .

در پایان از تمامی کسانی که صمیمانه مرا یاری داده اند متشکرم و از خداوند متعال بهروزی و نیک فرجامی همه ایشان را خواهانم.

## چکیده

کمپلکس های فلزات با بازهای شیف نقش اساسی در واکنش های کاتالیزوری همگن بازی می کنند و فعالیت این دسته از کمپلکس ها با توجه به نوع لیگاند و محل های اتصال سایر اتم ها و یون های فلزی تغییر می کند. در این تحقیق، فعالیت کاتالیزوری چند کمپلکس از فلزات واسطه با باز شیف از جمله:  $\text{Cu}_2\text{-salen}$ ،  $\text{Fe-salen-Cl}$  و  $\text{Ni(dmgH)}_2$  در بعضی از واکنش های آلی بررسی شده است.

کمپلکس  $\text{Cu}_2\text{-salen}$  در واکنش تهیه بیس (ایندولیل) آلکانها، کمپلکس  $\text{Fe-salen-Cl}$  و  $\text{Ni(dmgH)}_2$  در واکنش تهیه ۲، ۴، ۵- تری ایمیدازولها استفاده شدند. نتایج حاصل نشان می دهد که این کمپلکس ها کاتالیزورهای مؤثری در انجام این واکنشها، در شرایط بدون حلال و باراندمان های بالا، می باشند. سرانجام  $\text{Fe-salen-Cl}$  به عنوان کاتالیزور برای واکنش آسیلاسیون آلدهیدها استفاده شد. آلدهیدهای آروماتیک مختلفی به راحتی با استفاده از ۵ مول درصد از این کمپلکس به عنوان کاتالیزور، بدون حلال و در دمای اتاق، به آسیلال متناظر خود تبدیل می شوند.

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل ۱/ کمپلکسهای بازشیف	
مقدمه.....	۲
۱ + لیگاندهای بازشیف.....	۳
۱-۱- استرلیگاندهای بازشیف.....	۳
۱ + ۴ ساختار، خصوصیات و کاربردهای لیگاندهای بازشیف.....	۴
۱-۲- کمپلکس های بازشیف.....	۸
۱-۲-۱ سنتز کمپلکس های بازشیف.....	۸
۱-۲-۲ ساختار کمپلکس های بازشیف.....	۱۲
۱-۲-۳ کاربرد کمپلکس های فلزات واسطه بازشیف.....	۱۶
۱-۳-۲-۱ کمپلکس های فلز-بازشیف به عنوان مواد الکترو لومینسنت.....	۱۷
۱-۳-۲-۲-۱ کمپلکس های فلز-بازشیف در دستگاه نوری غیر خطی.....	۱۸
۱-۳-۲-۳-۱ کمپلکس های فلز-بازشیف حس گرهای الکتروشیمیایی.....	۱۸
۱-۳-۲-۴-۱ کمپلکس های فلز-بازشیف در شیمی دارویی.....	۱۹
۱-۳-۲-۵-۱ کمپلکس های فلزات واسطه بازشیف در کاتالیزورها.....	۲۱
الف- واکنش های اکسیداسیون.....	۲۱
ب- اپوکسیداسیون.....	۲۶

- ج- واکنش های پلیمریزاسیون..... ۳۱
- د- واکنش های هیدروژناسیون..... ۳۲
- پ- واکنش های متفرقه..... ۳۵

۴-۲-۱ خلاصه ای درباره چند ترکیب آلی

- ۳۸ ..... ۱-۴-۲-۱ تهیه بیس (ایندولیل) آلکانها
- ۳۹ ..... ۲-۴-۲-۱ تهیه ایمیدازول ها
- ۴۰ ..... ۳-۴-۲-۱ آسیلاسیون آلدئیدها

فصل ۲/بخش تجربی

- ۴۳ ..... ۱-۲ مواد دستگاه های استفاده شده

۲-۲ تهیه بیس (ایندولیل) آلکانها در حضور Cu(I)-Salen

- ۴۳ ..... ۱-۲-۲ تهیه لیگاند سالن
- ۴۳ ..... ۲-۲-۲ تهیه کمپلکس Cu(I)-salen
- ۴۴ ..... ۳-۲-۲ واکنش تهیه بیس ایندولیل آلکانها
- ۴۵ ..... ۴-۲-۲ داده های طیفی چند محصول به دست آمده

۳-۲ تهیه ایمیدازول ها در حضور کمپلکس Fe-salen-Cl

- ۴۶ ..... ۱-۳-۲ تهیه کمپلکس Fe-salen-Cl
- ۴۶ ..... ۲-۳-۲ تهیه ایمیدازولها

۴-۲ تهیه ایمیدازول ها در حضور کمپلکس Ni(dmgh)<sub>2</sub>

- ۴۷ ..... ۱-۴-۲ تهیه کمپلکس Ni(dmgh)<sub>2</sub>

- ۴۸ ..... ۲-۴-۲ تهیه ایمیدازولها
- ۴۹ ..... ۳-۴-۲ اطلاعات مربوط به طیف IR محصولات
- ۴۹..... ۵-۲ تهیه اوادی استات هادر حضور Fe-salen-Cl
- ۵۰ ..... ۱-۵-۲ داده های مربوط به طیف IR محصولات

### فصل ۳/ نتایج و تفسیر

- ۱-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری  $Cu_2$ -salen در واکنش تهیه بیس (ایندولیل) آلکانها
- ۵۳ ..... ۱-۱-۳ بهینه سازی شرایط واکنش
- ۵۵ ..... ۲-۱-۳ تفسیر نتایج طیفی
- ۵۶ ..... ۳-۱-۳ بحث و نتیجه گیری
- ۵۷..... ۲-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری Fe-salen-Cl در واکنش تهیه ایمیدازول ها
- ۵۸..... ۱-۲-۳ اطلاعات طیفی محصولات محصولات به دست آمده
- ۵۹..... ۳-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری  $Ni(dmgh)_2$  در واکنش تهیه ایمیدازول ها
- ۶۰ ..... ۱-۳-۳ مقایسه فعالیت کمپلکس Fe-salen-Cl و  $Ni(dmgh)_2$
- ۶۱ ..... ۴-۳ تهیه اوادی استات هادر حضور کمپلکس Fe-salen-Cl
- ۶۲ ..... ۱-۴-۳ نتایج طیفی محصولات واکنش تهیه دی استات ها
- ۶۳ ..... ۲-۴-۳ بحث و نتیجه گیری
- ۶۴... اطلاعات تکمیلی طیف ها
- ۹۱ ..... مراجع



# فصل ۱

کمپلکس های فلز - بازشیف

## مقدمه

بازهای شیف نقش مهمی در توسعه شیمی کئوردیناسیون بازی کرده اند. کمپلکس های باز شیف-فلز به علت جذابیت خصوصیات شیمیایی و فیزیکی و همچنین کاربرد وسیع در محدوده های علمی، مورد بررسی قرار گرفته اند.

بازهای شیف که به افتخار هوگو شیف<sup>۱</sup> (۱۸۳۴-۱۹۱۵) نامگذاری شده اند، دهنده های الکترونی متوسط با یک خاصیت الکترونی منظم و اثرات فضایی چند منظوره می باشند.

کمپلکس های فلزی باز شیف هنوز هم به طور گسترده، اما بایک مفهوم تغییر یافته و روشن، به عنوان کاتالیزور استفاده می شوند. کمپلکس ها روی یک تکیه گاه جامد (از قبیل آلومینا، سیلیکا یا پلی استیرن) ثابت می شوند.

تعداد مطالعاتی که از بازهای شیف برای ساختن ساختارهای نانوی متفاوت استفاده شده است نیز افزایش یافته اند.

اصطلاح باز شیف برای ترکیباتی به کار می رود که دارای فرمول عمومی  $RR'C = NR$  می باشند. R یک گروه آریل، R' یک اتم هیدروژن و R'' هم یک گروه آلکیلی یا آریلی می باشد. به طور معمول ترکیباتی که در آن ها، R یک گروه آلکیلی یا آریلی و R' هم یک گروه آلکیلی یا آریلی باشد به عنوان بازهای شیف به شمار می آیند.

از آنجایی که ترکیبات اولیه می توانند حاوی استخلاف های گوناگون در قسمت آریلی باشند، طبقه بندی بازهای شیف بسیار متنوع و متفاوت است. بیشتر بازهای شیف به طور مشترک حاوی اتم های دهنده NO یا  $N_2O_2$  هستند اما اکسیژن می تواند به وسیله اتم های سولفور یا سلنیوم جایگزین گردد. (۱)

---

<sup>۱</sup> Hugo Schiff

## ۱-۱ لیگاندهای بازشیف:

### ۱-۱-۱ سنتز لیگاندهای بازشیف:

چندین واکنش برای تهیه بازهای شیف وجود دارد. معمول ترین آنها واکنش تراکمی آمین و آلدهید یا کتون کاتالیز شده با اسید، تحت شرایط رفلاکس می باشد. اولین مرحله در این واکنش حمله اتم نیتروژن هسته دوست<sup>۱</sup> گروه آمین به کربن گروه کربونیل است. که منجر به تشکیل کاربینول آمین، حد واسط ناپایدار، می گردد. واکنش می تواند در جهت تشکیل مواد اولیه پیش رود. در صورتی که گروه هیدروکسیل حذف شود و یک پیوند  $C=N$  تشکیل گردد می تواند یک ایمین حاصل شود.

بسیاری از عوامل مثل pH محلول و اثرات فضایی و الکترونی ترکیبات کربونیل و آمین روی این واکنش تراکمی مؤثرند. آمین در شرایط اسیدی پروتون دار شده و بنابراین نمی تواند عملکرد مناسبی به عنوان یک هسته دوست داشته باشد و واکنش پیش نمی رود. علاوه بر این در خیلی از واکنش های پایه از آنجایی که پروتون کافی برای کاتالیز کردن حذف گروه هیدروکسیل کاربینول آمین در دسترس نیست، واکنش کند می باشد.

به طور معمول، آلدهیدها سریعتر از کتون ها در واکنش تراکمی بازشیف شرکت می کنند زیرا مرکز واکنش آلدهیدها از نظر فضایی نسبت به کتون ها ازدحام فضایی کمتری دارد. به علاوه کربن های اضافی کتون ها دهنده الکترون می باشند و بنابراین کتونها در مقایسه با آلدهیدها الکترون دوست<sup>۲</sup> ضعیف تری هستند.<sup>(۱)</sup>

خالص سازی بازهای شیف از طریق کروماتوگرافی روی سیلیکاژل توصیه نمی شود زیرا باعث هیدرولیز آن می گردد.

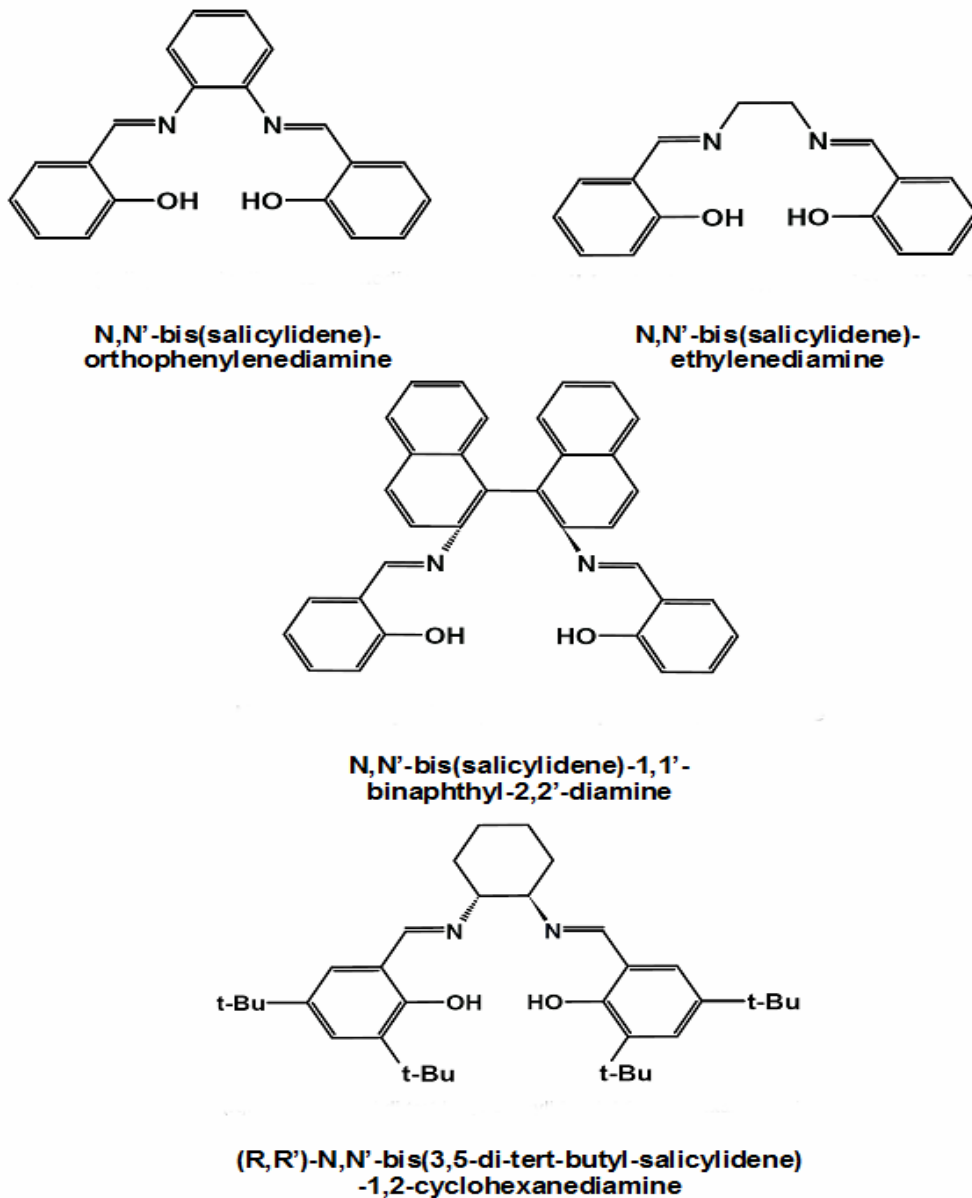
زمانی که آلدهید از مشتقات سالیسیل آلدهید و آمین از مشتقات دی آمین باشد تراکم آنها، ترکیبات جالب بازشیف  $N_2O_2$  را تولید می کند (شکل ۱). لیگاندهای معروف به سالن<sup>۳</sup> که

<sup>۱</sup>-Nucleophile

<sup>۲</sup>-Electrophile

<sup>۳</sup>-Salen

خیلی شبیه پورفیرین ها هستند، بر خلاف بقیه، به راحتی تهیه می شوند. اگرچه عبارت سالن در ابتدا تنها برای توصیف بازهای شیف چهار دندانه مشتق شده از سالیسیل آلدهید و اتیلن دی آمین استفاده می شد، عبارت گونه- سالن<sup>۱</sup> امروزه برای توصیف طبقه ای از لیگاندهای باز شیف چهار دندانه (O,N,N,O) استفاده می شود. (۲)



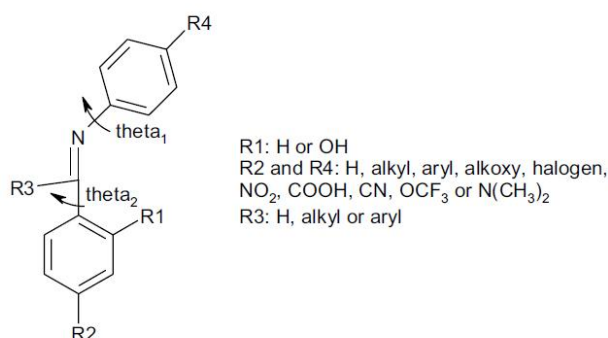
شکل ۱: ترکیبات باز شیف  $N_2O_2$

<sup>۱</sup> Salen-type

## ۱-۱-۲ ساختار، خصوصیات و کاربردیگاندهای بازشیف:

در کریستال های مولکولی، نیروهای برد کوتاه و اندروالس، نیروهای دافعه و پیوندهای هیدروژنی (اگر اتم های دهنده و یا پذیرنده مناسب در مولکول حضور داشته باشند) تعیین کننده فرم مولکولی هستند. پیوند هیدروژنی به مقدار زیادی ساختار مولکولی را تحت تاثیر قرار می دهد و قویترین برهم کنش (جاذبه) است. به طور کلی مولکول طوری چیده می شود که بیشترین تعداد پیوند هیدروژنی حاصل گردد. (۱)

بازشیف های آلی N-آریل ساختمان غیر صفحه ای را ترجیح می دهند که می تواند به وسیله اثرات فضایی و الکترونی توضیح داده شود. (شکل ۲)

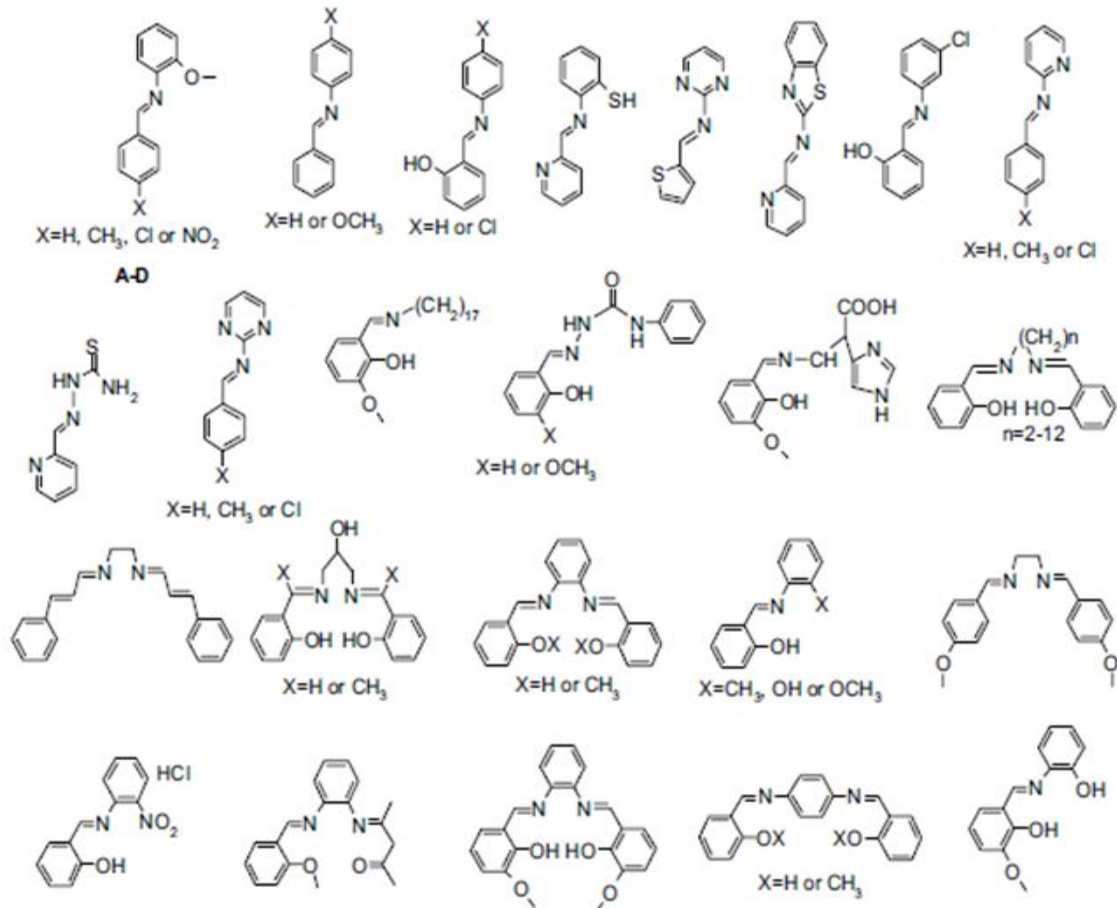


شکل ۲: ساختار غیر صفحه ای N-آریل

جابجا کردن یک گروه هیدروکسی در موقعیت ارتو باز شیف اثر کوچکی روی ساختمان مولکول دارد.

یکی از کاربردهای جالب بازهای شیف استفاده از آن ها به عنوان یک بازدارنده موثر در خوردگی می باشد که بر اساس قدرتشان در تشکیل فوری یک لایه روی سطوح حاصل می شود.

به عنوان مثال ترکیبات نشان داده شده در شکل ۳ در محلول های اسیدی یا بازی به منظور محافظت از خوردگی برای Al و Cu و استیل ضد زنگ استفاده می شوند. (۱)



شکل ۳: لیگاندهای بازشیف که به عنوان محافظ خوردگی استفاده می شوند

تعداد زیادی از بازدارنده های تجاری شامل آلدهیدها و یا آمین ها می باشند. اما به علت حضور پیوند  $C=N$ ، باز شیف ها در بسیاری از موارد عملکرد بهتری دارند.

یک برهم کنش مناسب بین بازدارنده و سطح فلز یک جذب شیمیایی است. مولکول بازدارنده باید حاوی مراکز باشد که توانایی تشکیل پیوند با سطح فلز را از طریق انتقال الکترون داشته

باشد. در این قبیل موارد، فلز به عنوان یک الکترون دوست، بازدارنده به عنوان یک باز لوئیس عمل می کند. مراکز هسته دوستی از قبیل اتم های اکسیژن و نیتروژن ترکیبات محافظ، جفت الکترونهاي آزادی دارند که برای به اشتراک گذاشتن در دسترس اند و همراه با اتم های حلقه های بنزنی محل های جذب چندگانه ای را برای بازدارنده ایجاد می کنند و لایه پایداری را تشکیل می دهند.

اخیرا باز شیف های A-D که در شکل ۳ دیده می شوند به عنوان بازدارنده های خوردگی برای Al در محلول های اسیدی هیدروکلرید مطالعه شده اند. همه آن ها بازدارنده های فوق العاده ای بودند اما فعالیت آن ها شدیداً به استخلاف ها در قسمت N- آریل بستگی دارد (A بهترین بازدارنده بود).

تعداد زیادی از لیگاندهای باز شیف مختلف به علت انتخابی عمل کردن<sup>۱</sup>، حساسیت و پایداری فوق العاده برای گونه های یون های فلزی از قبیل Ag(II)، AL(III)، Co (II)، Cu (II)، Gd(III)، Hg(II)، Ni(II)، Pb(II)، Y(III)، Zn(II) به عنوان حامل های کاتیونی در سنسورهای پتانسیومتری استفاده شده اند.

الکترودهای یون گزین<sup>۲</sup> (ISEs) (به دلیل اینکه یک آنالیز سریع و دقیق را نتیجه می دهند) به طور گسترده برای اندازه گیری یون های فلزی در محلول استفاده می شوند.

این الکترودها به دلیل استفاده آسان و قیمت ارزان می توانند برای تعداد زیادی از نمونه ها استفاده شوند و معمولاً نیازی به آماده سازی قبلی نمونه نیست.

به عنوان مثال سنسورهای یونی در جداسازی هایی مربوط به مصارف زیست محیطی، کشاورزی، صنعتی و پزشکی مورد نیاز می باشند.

بازهای شیف به آسانی کمپلکس های پایداری را با بیشتر یون های فلزات واسطه تشکیل می دهند و در مراحل اکسیداسیون مختلف آن ها را پایدار می کنند. (۱)

---

<sup>۱</sup>-Selectivity

<sup>۲</sup>-Ion Selective Electrodes

## ۲-۱ کمپلکس های بازشیف:

### ۱-۲-۱ سنتز کمپلکس های بازشیف:

کمپلکس های فلزی از بازهای شیف به طور معمول از ترکیب نمک فلزی با لیگاند باز شیف تحت شرایط محیطی مناسب تهیه می گردند. برای بعضی از فعالیت های کاتالیزوری، کمپلکس های فلزی باز شیف در محیط واکنش تهیه می شوند. کوزی<sup>۱</sup> ۵ روش سنتزی را ارائه کرده است که برای تهیه کمپلکس های فلزی باز شیف استفاده می شوند و در شکل ۴ نمایش داده شده اند.

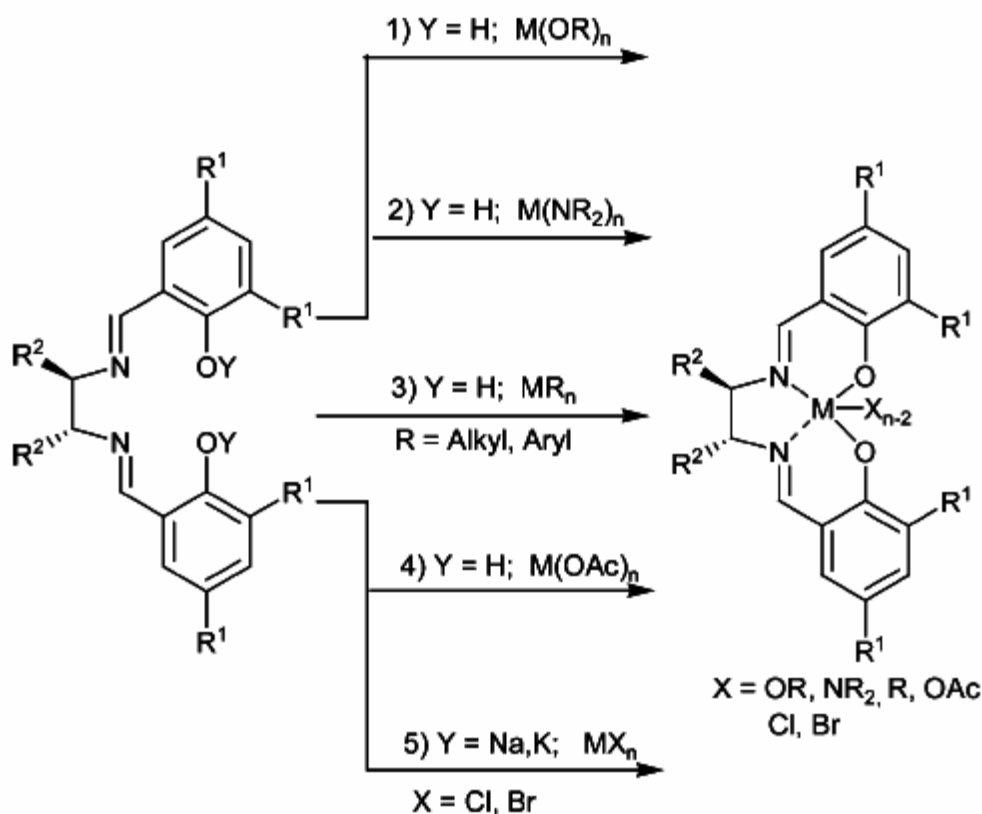
در روش ۱ که شامل استفاده از آلکوکسیدهای فلزی  $M(OR)_n$  می باشد، آلکوکسیدهای بیشتر فلزات واسطه به صورت تجاری در دسترس اند و استفاده از آن ها آسان است. استفاده از سایر مشتقات آلکوکسیدها به ویژه در مواردی مثل مشتقات لانتانیدها که حساسیت بالایی نسبت به رطوبت دارند ساده نیست.

آمیدهای فلزی  $M(NMe_2)_4$  هم می توانند استفاده شوند (روش ۲). در این روش واکنش از طریق حذف پروتون اسیدی فنولیک بازهای شیف در حین تشکیل  $NHMe_2$  انجام می شود. سایر روش های سنتز کمپلکس بازشیف شامل ترکیب آلکیل فلزی با بازشیف (روش ۳) یا ترکیب بازشیف با استات فلز مناسب تحت شرایط رفلاکس می باشد (روش ۴). روش ۵ نشان می دهد که یک واکنش دو مرحله ای شامل: ۱- پروتون زدایی از باز شیف و به دنبال آن ۲- واکنش با هالیدهای فلزی، نتیجه خیلی خوبی رادر به دست آوردن کمپلکس فلز-سالن به همراه دارد.

---

<sup>۱</sup> - Cozzi



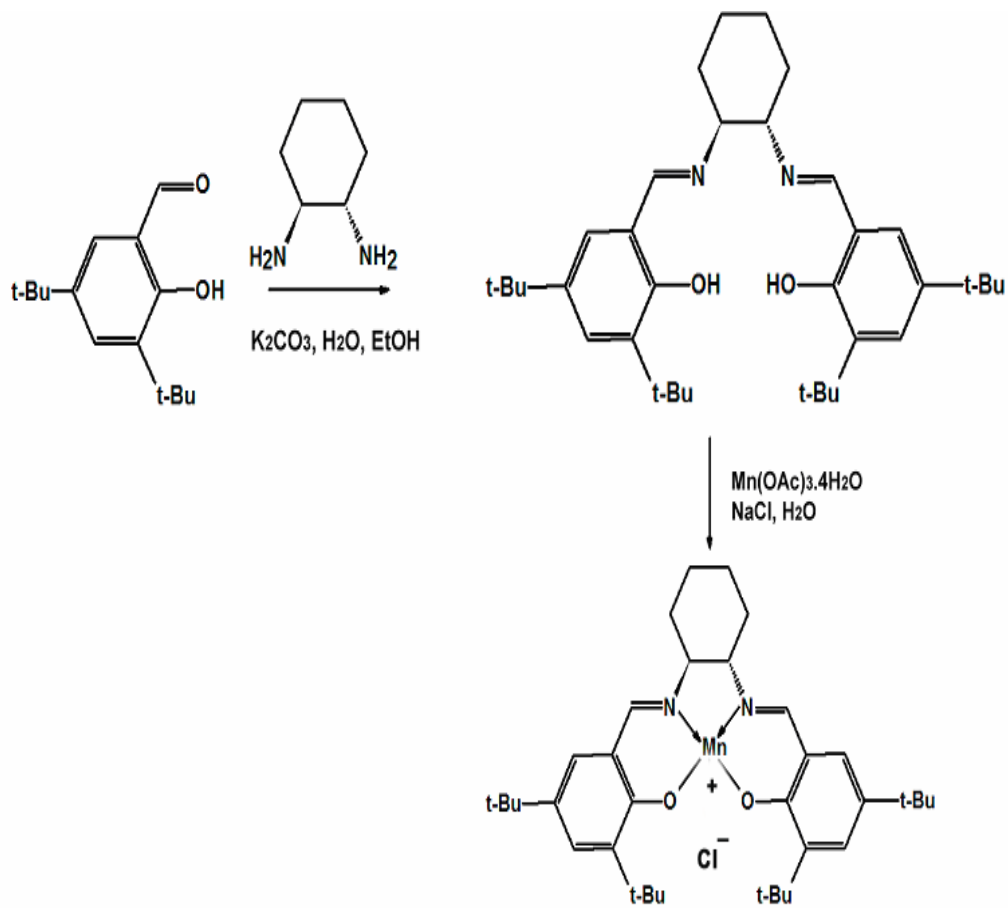


شکل ۴: تهیه کمپلکس های باز شیف

پروتون زدایی هیدروژن اسیدی فنولیک می تواند با استفاده از NaH و یا KH همراه با حلال انجام شود. مقدار اضافی هیدریدهای سدیم و پتاسیم با صافی جدا می شوند. مرحله پروتون زدایی معمولاً سریع و در دمای اتاق صورت می گیرد و حرارت دادن مخلوط واکنش در عمل رفلاکس باعث تجزیه نمی شود. (۳)

سنتز کمپلکس باز شیف معروف: N و N' - بیس (۳ و ۵ - دی - ترشیو بوتیل سالیسیل آلدئید) ۱ و ۲ - سیکلو هگزان دی آمینو منگنز ( III ) کلراید در شکل ( ۵ ) آمده است. این کمپلکس منگنز به عنوان کاتالیست جاکوبسن<sup>۱</sup> معروف است. (۲)

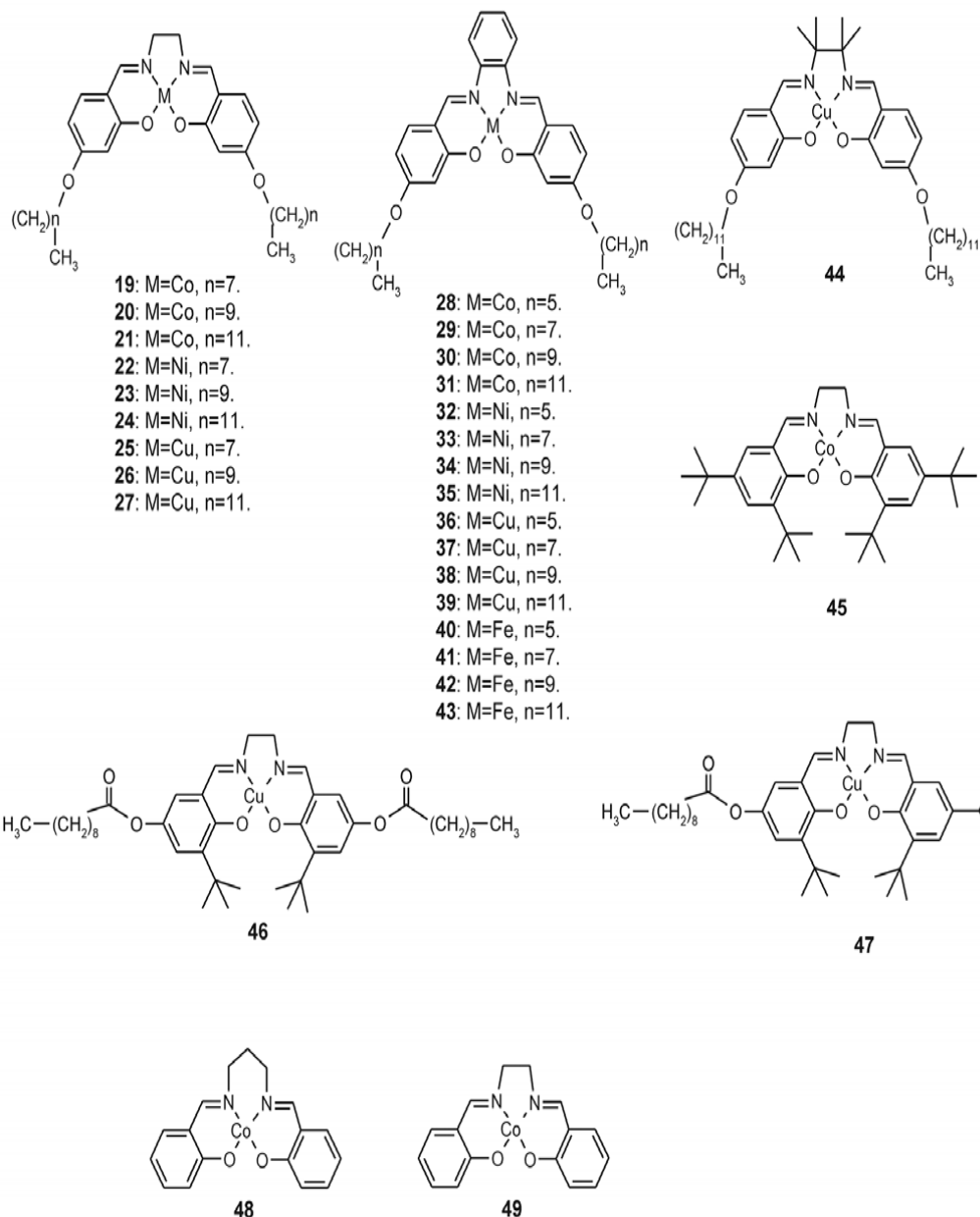
<sup>۱</sup> - Jacobsen



شکل ۵: سنتز کاتالیست جاکوبسن

کمپلکس های  $Co(II)$  و  $Cu(II)$  و  $Ni(II)$  و  $Mn(II)$  با سالن که در شکل (۶) آورده شده اند توسط یک واکنش مستقیم بین استات فلز و لیگاند اولیه تهیه شدند. (۱)

حلال ها طوری انتخاب شدند که لیگاند اولیه و استات فلزی کاملا محلول باشند. اما کمپلکس به صورت رسوب جدا شود. همه کمپلکس های فلزی ساخته شده به وسیله شستشو با حلال مناسب و در صورت نیاز به وسیله تبلور مجدد خالص سازی شدند.



شکل ۶: کمپلکس های سنتز شده فلز - سالن و فلز سالوفن

کمپلکس نیکل و مس، ترکیب های ۲۷-۲۲، ۳۹-۳۲، ۴۶ و ۴۷ (شکل ۶) در فشار جو و دمای اتاق ساخته شدند. کمپلکس Cu، ترکیب ۴۴، مشابه با سایر کمپلکس های مس ساخته شد، اما به علت حلالیت بالا، جدا کردن آن مشکل بود. سرانجام کمپلکس به شکل پودر با بازده کمی توسط تبخیر ملایم حلال به دست آمد. علاوه بر کمپلکس های ذکر شده در بالا، سنتز کمپلکس های Zn(salen) با زنجیرهای جانبی آلکیلی بلند، از لیگاند اولیه و استات روی، انجام شده است. به هر حال محصولات به مقدار زیادی در حلال های معمول نامحلول بوده اند. (۳)

جداسازی Zn-salen با استفاده از پیریدین انجام می شود. بدون پیریدین کمپلکس به شکل پلیمری جدا می شود که در آن اتم اکسیژن باز شیف، Zn را به مولکول سالن دیگری متصل می کند<sup>(۳)</sup>.

## ۱-۲-۲ ساختار کمپلکس های بازشیف:

تنها تعداد کمی از کمپلکس های بازشیف حاوی زنجیرهای بلند آلکیلی، C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>، در قسمت سالیسیلیدین قبل از این شناسایی شده اند. به علاوه کمپلکس های فلزی نوع سالوفن حاوی زنجیرهای بلند به دست نیامده اند. تنها کمپلکس آهن با گروه های اتوکسی در قسمت سالیسیلیدین شناسایی شده است.

به دست آوردن کریستال های ساده کمپلکس های سالوفن حاوی زنجیرهای آلکیلی بلند، سخت تر از کریستال های کمپلکس های سالن می باشد.

به علت اینکه پل بین قسمت ایمین فرم سیس را اطراف فلز مرکزی ایجاد می کند، کمپلکس های فلزی سالن و سالوفن تمایل به شکل هندسی مربع مسطح دارند. هر چند در بعضی از موارد انحراف هندسی کمی در جهت تشکیل چهار وجهی نیز وجود دارد.

زمانی که کمپلکس فلزی شکل هندسی مربع مسطح را دارد، یون فلزی در صفحه ای که توسط اتم های دهنده N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تشکیل داده اند، قرار دارد و موقعیت های محوری برای اتصال به حلال یا سایر مولکول ها آزادند.

کمپلکس های فلز - سالن می توانند به فرم های چتری<sup>۱</sup>، پله ای<sup>۲</sup>، صفحه ای<sup>۳</sup> وجود داشته باشند. (شکل ۷). به علت چرخش حلقه های شش ضلعی و فلز مرکزی امکان انحراف از صفحه های ایجاد شده توسط اتم های دهنده N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> وجود دارد. (۱)

---

<sup>۱</sup> - Umbrella  
<sup>۲</sup> - Stepped  
<sup>۳</sup> - Planer