



روش‌های سنتز آلی

دکتر طیبه پرتوی

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاوردهای انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام(ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جویای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار

۱	فصل اول. احیا
۱	هدف کلی
۱	هدف‌های یادگیری
۲	مقدمه
۴	۱-۱ هیدروکربن‌ها
۴	۱-۱-۱ الکان‌ها
۵	۲-۱-۱ الکن‌ها
۱۳	۳-۱-۱ الکن‌های مزدوج
۱۷	۴-۱-۱ الکین‌ها
۱۹	۵-۱-۱ حلقه‌های آروماتیک
۲۴	۲-۱ هیدروژنولیز
۲۴	۱-۲-۱ سیستم‌های بنزیلی
۲۶	۲-۲-۱ سیستم‌های آلیلی
۲۷	۳-۲-۱ سیستم‌های آلکیل
۳۱	۴-۲-۱ سیستم‌های آروماتیک
۳۲	۳-۱ آلدئیدها و کتون‌ها
۳۲	۱-۳-۱ تبدیل به هیدروکربن‌ها
۳۶	۲-۳-۱ تبدیل به الکل‌ها
۴۵	۴-۱ اپوکسیدها
۴۵	۱-۴-۱ لیتیوم آلومینیوم هیدرید

۴۶	۱-۴-۲ هیدروبواردار شدن
۴۶	۱-۵ اسیدها و مشتقات آنها
۴۷	۱-۵-۱ احیا به الکل یا آمین
۵۱	۱-۵-۲ احیا به آلدهیدها
۵۷	۱-۶ سیستم‌های نیتروژن دار
۵۷	۱-۶-۱ ترکیب‌های نیترو
۶۰	۱-۶-۲ ایمین‌ها
۶۲	۱-۶-۳ اکسیم‌ها
۶۳	۱-۶-۴ ترکیب‌های نیتروزو
۶۴	۱-۶-۵ ترکیب‌های آزو
۶۴	۱-۷ سیستم‌های گوگرد دار
۶۵	۱-۷-۱ دی‌سولفیدها
۶۵	۱-۷-۲ سولفونیل کلریدها
۶۷	پاسخ خودآزمایی‌های فصل اول
۷۱	پرسش‌های فصل اول
۷۵	فصل دوم. اکسایش
۷۵	هدف کلی
۷۵	هدف‌های یادگیری
۷۶	مقدمه
۷۷	۲-۱ هیدروکربن‌ها
۷۷	۲-۱-۱ پیوندهای دوگانه آلکنی
۹۰	۲-۱-۲ حلقه‌های آروماتیک
۹۵	۲-۱-۳ گروه‌های C-H اشباع شده
۱۰۵	۲-۲ سیستم‌های اکسیژن دار
۱۰۵	۲-۲-۱ الکل‌های نوع اول
۱۱۱	۲-۲-۲ الکل‌های نوع دوم
۱۱۳	۲-۲-۳ آلایل الکل‌ها
۱۱۴	۲-۲-۴ الکل‌های بنزیلی
۱۱۶	۲-۲-۵ دیول‌ها
۱۱۹	۲-۲-۶ آلدهیدها
۱۲۱	۲-۲-۷ کتون‌ها
۱۲۳	۲-۲-۸ α -کتول‌ها
۱۲۳	۲-۲-۹ ترکیب‌های α -دی‌کربونیل
۱۲۳	۲-۲-۱۰ اسیدها: کربوکسیل زدایی اکسایشی

۱۲۴	۳-۲ سنتز ترکیب‌های نیتروژن‌دار
۱۲۴	۱-۳-۲ آمین‌های نوع اول
۱۲۶	۲-۳-۲ آمین‌های نوع دوم
۱۲۶	۳-۳-۲ آمین‌های نوع سوم
۱۲۷	۴-۳-۲ هیدرازین‌ها
۱۲۸	۵-۳-۲ هیدراوزون‌ها
۱۲۹	۴-۲ سیستم‌های گوگرددار
۱۲۹	۱-۴-۲ تیول‌ها
۱۳۰	۲-۴-۲ سولفیدها
۱۳۱	۵-۲ ترکیب‌های فسفردار
۱۳۱	۶-۲ سیستم‌های یددار
۱۳۲	۷-۲ جفت‌شدن اکسایشی
۱۳۲	۱-۷-۲ جفت‌شدن کربانیونی
۱۳۴	پاسخ خودآزمایی‌های فصل دوم
۱۳۶	پرسش‌های فصل دوم

۱۴۱	فصل سوم. تشکیل پیوندهای کربن-کربن کاتالیزشده با اسید
۱۴۱	هدف کلی
۱۴۱	هدف‌های یادگیری
۱۴۲	مقدمه
۱۴۳	۱-۳ خودتراکمی الکن‌ها
۱۴۵	۲-۳ واکنش‌های فریدل-کرافتس
۱۴۵	۱-۲-۳ الکیل‌دارشدن
۱۴۶	۲-۲-۳ اسیل‌دارشدن
۱۴۸	۳-۳ واکنش پرینس
۱۴۹	۴-۳ واکنش‌های آلدئیدها و کتون‌ها
۱۴۹	۱-۴-۳ خودتراکمی
۱۵۲	۲-۴-۴ واکنش‌های تقاطعی
۱۵۳	۳-۴-۴ واکنش‌های بین کتون‌ها و اسیدکلریدها یا انیدریدها
۱۵۴	۴-۴-۳ واکنش‌های ۲-متیل پیریدین و ترکیب‌های مشابه
۱۵۵	۵-۳ واکنش مانیک
۱۵۶	۱-۵-۳ مکانیسم
۱۵۶	۲-۵-۳ شرایط ساختاری لازم در واکنش‌دهنده‌ها
۱۵۸	۳-۵-۳ نمک‌های ایمونیوم ازپیش‌تهیه‌شده
۱۵۹	۴-۵-۳ کاربرد بازهای مانیک به‌عنوان ترکیب‌های واسطه در سنتز
۱۶۴	پاسخ خودآزمایی‌های فصل سوم
۱۶۵	پرسش‌های فصل سوم

۱۶۹	فصل چهارم. تشکیل پیوندهای کربن-کربن کاتالیزشده با باز
۱۶۹	هدف کلی
۱۶۹	هدف‌های یادگیری
۱۷۰	مقدمه
۱۷۴	۱-۴ واکنش انولات‌ها با آلدهیدها و کتون‌ها
۱۷۴	۱-۱-۴ واکنش آلدول
۱۸۶	۲-۱-۴ واکنش کلایزن
۱۸۶	۳-۱-۴ واکنش رفورماتسکی
۱۸۷	۴-۱-۴ واکنش پرکین
۱۹۰	۵-۱-۴ تراکم استوب
۱۹۱	۶-۱-۴ واکنش دارزن
۱۹۲	۷-۱-۴ واکنش‌های دیگر از نوع آلدول
۱۹۵	۸-۱-۴ واکنش نووناژل
۱۹۸	۲-۴ واکنش انولات‌ها با استرها
۱۹۸	۱-۲-۴ تراکم کلایزن
۲۰۱	۲-۲-۴ واکنش دیکمن
۲۰۲	۳-۲-۴ واکنش تورپ
۲۰۲	۴-۲-۴ واکنش‌های استرها با کتون‌ها
۲۰۶	۵-۲-۴ انامین‌ها
۲۰۷	۳-۴ الکیل‌دارشدن انولات‌ها
۲۰۹	۱-۳-۴ الکیل‌دارشدن ترکیب‌های تک‌عاملی
۲۱۲	۲-۳-۴ الکیل‌دارشدن ترکیب‌های دوعاملی
۲۱۸	۴-۴ افزایش انولات‌ها به آلکن‌های فعال‌شده
۲۲۰	۵-۴ واکنش‌های آلکین‌ها
۲۲۱	۱-۵-۴ واکنش با آلکیل‌هالیدها
۲۲۲	۲-۵-۴ واکنش با گروه‌های کربونیل
۲۲۳	۶-۴ واکنش با سیانید
۲۲۳	۱-۶-۴ واکنش با آلکیل‌هالیدها و سولفونات‌ها
۲۲۴	۲-۶-۴ واکنش با ترکیب‌های کربونیل
۲۲۹	پاسخ خودآزمایی‌های فصل چهارم
۲۳۲	پرسش‌های فصل چهارم
۲۳۵	فصل پنجم. تشکیل پیوندهای کربن-نیتروژن
۲۳۵	هدف کلی
۲۳۵	هدف‌های یادگیری
۲۳۵	مقدمه
۲۳۶	۱-۵ نیتروژن هسته‌دوست

۲۳۹	۲-۵ نیتروژن الکترون دوست
۲۳۹	۳-۵ واکنش استخلافی نیتروژن هسته دوست با کربن اشباع شده
۲۳۹	۱-۳-۵ واکنش های آمونیاک و آمین ها
۲۴۵	۲-۳-۵ واکنش های دیگر هسته دوست های نیتروژن دار
۲۴۷	۴-۵ افزایش نیتروژن هسته دوست به کربن اشباع نشده
۲۴۷	۱-۴-۵ واکنش با آلدهیدها و کتون ها
۲۵۵	۲-۴-۵ واکنش با انواع دیگری از کربن های اشباع نشده
۲۵۹	۵-۵ واکنش استخلافی هسته دوستی نیتروژن با کربن اشباع نشده
۲۶۰	۱-۵-۵ واکنش آمونیاک و آمین ها
۲۶۳	۲-۵-۵ واکنش های دیگر هسته دوست های نیتروژن دار
۲۶۵	۶-۵ واکنش های الکترون دوستی نیتروژن
۲۶۵	۱-۶-۵ نیتروژن دار کردن
۲۶۹	۲-۶-۵ نیتروژن دار کردن
۲۷۰	۳-۶-۵ تشکیل ایمین ها
۲۷۰	۷-۵-α آمینو اسیدها، پپتیدها، و پروتئین ها
۲۷۲	۱-۷-۵ سنتز α-آمینو اسیدها
۲۷۸	۲-۷-۵ سنتز پپتیدها
۲۹۲	پاسخ خودآزمایی های فصل پنجم
۲۹۴	پرسش های فصل پنجم

۲۹۷	فصل ششم. تشکیل پیوندهای کربن-کربن با استفاده از واکنشگرهای آلی فلزی
۲۹۷	هدف کلی
۲۹۷	هدف های یادگیری
۲۹۸	مقدمه
۲۹۹	۱-۶ روش تهیه
۳۰۰	۲-۶ ساختار و واکنش پذیری
۳۰۱	۳-۶ ترکیب های آلی منیزیم (واکنشگرهای گرینارد)
۳۰۱	۱-۳-۶ روش تهیه
۳۰۳	۲-۳-۶ واکنش پذیری
۳۰۶	۳-۳-۶ تشکیل پیوندهای کربن-کربن
۳۱۴	۴-۳-۶ واکنش با عناصر غیر از کربن
۳۱۵	۴-۶ ترکیب های آلی سدیم
۳۱۶	۵-۶ ترکیب های آلی لیتیم
۳۱۶	۱-۵-۶ روش تهیه
۳۱۷	۲-۵-۶ واکنش ها

۳۲۰	۶-۶ ترکیب‌های آلی مس
۳۲۰	۶-۶-۱ روش تهیه
۳۲۱	۶-۶-۲ واکنش‌ها
۳۲۴	۶-۷ ترکیب‌های آلی کادمیوم
۳۲۵	۶-۸ ترکیب‌های آلی جیوه
۳۲۶	۶-۹ ترکیب‌های آلی روی
۳۲۷	پاسخ خودآزمایی‌های فصل ششم
۳۲۹	پرسش‌های فصل ششم

۳۳۱	فصل هفتم. برخی واکنش‌های استخلافی آروماتیکی الکترون‌دوستی
۳۳۱	هدف کلی
۳۳۱	هدف‌های یادگیری
۳۳۲	مقدمه
۳۳۵	۷-۱ هیدروکربن‌های آروماتیک دو یا چندحلقه‌ای
۳۳۷	۷-۲ ترکیب‌های هتروآروماتیک
۳۳۷	۷-۲-۱ حلقه‌های پنج‌عضوی
۳۳۹	۷-۲-۲ حلقه‌های شش‌عضوی
۳۴۱	۷-۳ تشکیل پیوندهای کربن-کربن
۳۴۴	۷-۳-۱ تشکیل حلقه
۳۴۶	۷-۳-۲ اسیل‌دارشدن هوش
۳۴۷	۷-۳-۳ واکنش مانیک
۳۴۸	۷-۴ نیترودارشدن برخی از ترکیب‌های هتروآروماتیک
۳۴۹	۷-۵ نیتروزودارشدن
۳۵۱	۷-۶ تشکیل پیوند کربن-گوگرد
۳۵۱	۷-۷ هالوژن‌دارشدن برخی هتروسیکل‌ها
۳۵۲	۷-۸ هیدروکسیل‌دارشدن
۳۵۳	۷-۹ فلزدارشدن
۳۵۴	پاسخ خودآزمایی‌های فصل هفتم
۳۵۵	پرسش‌های فصل هفتم

۳۵۷	فصل هشتم. برخی واکنش‌های استخلافی آروماتیکی هسته‌دوستی
۳۵۷	هدف کلی
۳۵۷	هدف‌های یادگیری
۳۵۸	مقدمه
۳۵۹	۸-۱ استخلاف در ترکیب‌های هتروآروماتیک

۳۶۰	۲-۸ جابه‌جایی یون هیدرید
۳۶۱	۳-۸ جابه‌جایی آنیون‌های دیگر
۳۶۱	۱-۳-۸ هالیدها
۳۶۳	۲-۳-۸ واکنش‌های کاتالیزشده با مس
۳۶۴	۳-۳-۸ اکسی‌انیون‌ها
۳۶۵	۴-۳-۸ آنیون‌های نیتروژن
۳۶۷	۴-۸ استخلاف از طریق بنزاین
۳۶۷	۱-۴-۸ تشکیل بنزاین‌ها
۳۶۸	۲-۴-۸ واکنش‌های بنزاین‌ها
۳۷۰	۵-۸ واکنش $SRN1$
۳۷۱	۶-۸ واکنش بوچرر
۳۷۲	۷-۸ تشکیل یون‌های دیاوزونیوم
۳۷۳	۸-۸ واکنش‌های یون‌های دیاوزونیوم
۳۷۳	۱-۸-۸ واکنش‌های هسته‌دوست‌ها در نیتروژن
۳۷۴	۲-۸-۸ واکنش $SN1$
۳۷۴	۳-۸-۸ احیاهای یک‌الکترونی
۳۷۵	۹-۸ برخی واکنش‌هایی که در آن‌ها نیتروژن حذف می‌شود
۳۷۵	۱-۹-۸ جایگزینی با یون هیدروکسید
۳۷۵	۲-۹-۸ جایگزینی با هالوژن‌ها
۳۷۶	۳-۹-۸ جایگزینی با سیانو
۳۷۶	۴-۹-۸ جایگزینی با نیترو
۳۷۶	۵-۹-۸ جایگزینی با هیدروژن
۳۷۷	۶-۹-۸ جایگزینی با کربن آلیفاتیک
۳۷۸	۷-۹-۸ جایگزینی با کربن آروماتیک
۳۸۰	۱۰-۸ واکنش‌هایی که در آن نیتروژن باقی می‌ماند
۳۸۰	۱-۱۰-۸ واکنش‌های جفت‌شدن
۳۸۲	۱۱-۸ ارزش سنتزی جفت‌شدن دیازو
۳۸۲	۱-۱۱-۸ سنتز مواد رنگ‌رزی
۳۸۴	۲-۱۱-۸ سنتز آمین‌ها
۳۸۴	پاسخ خودآزمایی‌های فصل هشتم
۳۸۶	پرسش‌های فصل هشتم

پیشگفتار

شیمی آلی سهم عمده و برجسته‌ای در توسعه علوم دارد و هرساله کاربردهای جدیدی از ترکیب‌های آلی در پزشکی، کشاورزی و فناوری‌های نو نظیر الکترونیک نوری و فوق‌هادی‌ها مطرح می‌شود که سنتز هزاران ترکیب جدید یا جداسازی و استخراج از منابع طبیعی را می‌طلبد.

هدف این کتاب ارائه اصولی است که آگاهی‌های لازم برای فرایندهای سنتزی آلی و طراحی ساختن ترکیب‌های آلی را فراهم کند. این اصول و مفاهیم برای تشکیل انواع پیوندها، گروه‌ها و ترکیب‌ها کاربرد دارد. برای مثال، چگونه می‌توان از مولکول‌های کوچک با تشکیل پیوندهای کربن-کربن، مولکول‌های بزرگ‌تر را تهیه کرد؛ یا یک گروه عاملی را به گروه عاملی دیگری تبدیل کرد.

این کتاب به حول و قوه الهی و توجهات حضرت ولی عصر (عج) بر اساس برنامه مصوب شورای عالی برنامه‌ریزی برای درس روش‌های سنتز آلی تدوین شده است. در آماده‌کردن این کتاب، از منابع پیشرفته سنتز به‌ویژه کتاب نورمن (منبع درسی معرفی شده توسط شورای عالی برنامه‌ریزی برای کارشناسی ارشد رشته‌های شیمی آلی و فیتوشیمی) استفاده شده است.

کتاب در هشت فصل تنظیم شده که در ابتدای هر فصل، هدف کلی و هدف‌های یادگیری به‌صورت فهرستی از مفاهیم اساسی و بنیادی مطرح شده در آن فصل ارائه شده است؛ لذا چنانچه بعد از مطالعه هر فصل، هدف‌های یادگیری آن فصل برای دانشجو

مفهوم و محقق شده باشد، به یادگیری جامعی دست یافته است. همچنین، هر فصل شامل خودآزمایی‌های متناسب با مطالب و مفاهیم است که پاسخ آن‌ها در انتهای فصل مربوطه آمده است.

در پایان، تشکر و قدردانی خود را از استاد ارجمند جناب آقای دکتر میرشکرایی برای ویرایش دقیق کتاب اعلام می‌دارم. همچنین، پیشاپیش از تمام کسانی که با پیشنهاد، راهنمایی و انتقادهای سازنده خود، اینجانب را در راستای بهبود کیفیت کتاب یاری دهند، تشکر می‌نمایم. لذا خواهشمندم پیشنهادهای و انتقادهای خود را به نشانی الکترونیکی اینجانب (partovi@pnu.ac.ir) ارسال فرمایید تا در نشرهای آینده لحاظ‌شده و مورد استفاده قرار گیرد.

طیبه پرتوی

۱۳۹۵

فصل اول

احیا

هدف کلی

هدف کلی در این فصل آشنایی با روش‌های احیا شامل هیدروژناسیون، استفاده از هیدریدهای فلزی و احیاهای قابل انجام با واکنشگرهای انتقال الکترون است.

هدف‌های یادگیری

پس از پایان این فصل، دانشجو باید بتواند موارد زیر را به‌طور کامل توضیح دهد:

۱. آشنایی با فرایندهای احیا
۲. هیدروژناسیون کاتالیزوری آلکن‌ها
۳. هیدروژن‌دارشدن انتقالی با استفاده از عامل دهنده هیدروژن
۴. گزینندگی و شیمی فضایی در هیدروژناسیون کاتالیزوری
۵. هیدروژناسیون کاتالیزوری همگن
۶. احیا با ارگانوبران‌ها
۷. احیای الکن‌های مزدوج و پلی‌ان‌ها و کربونیل‌های α ، β - اشباع‌نشده با عوامل انتقال الکترون
۸. احیا به روش انتقال هیدرید
۹. احیای حلقه‌های آروماتیک با استفاده از روش‌های هیدروژناسیون کاتالیزوری و انتقال الکترون
۱۰. هیدروژنولیز سیستم‌های بنزیلی

۲ روش‌های سنتز آلی

۱۱. احیای سیستم‌های آلیلی و بنزیلی
۱۲. احیای الکل‌ها، استال‌ها، کتال‌ها و آمین‌های نوع اول
۱۳. احیای هالیدهای آلیفاتیک و آروماتیک
۱۴. احیای آلدهیدها و کتون‌ها
۱۵. استفاده از سیستم‌های انتقال هیدرید غیر از واکنشگرهای هیدرید فلزی در احیای کتون‌ها
۱۶. واکنشگرهای احیای اپوکسیدها
۱۷. احیای اسیدها و مشتقات آن‌ها
۱۸. احیای سیستم‌های نیتروژن‌دار
۱۹. احیای نیتروآروماتیک‌ها
۲۰. احیای ایمین‌ها به آمین‌ها
۲۱. احیای اکسیم‌ها
۲۲. احیای ترکیب‌های C-نیتروزو و N-نیتروزو
۲۳. احیای ترکیب‌های آزو
۲۴. احیای سیستم‌های گوگردار نظیر دی‌سولفیدها و سولفونیل کلریدها

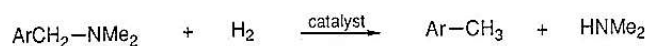
مقدمه

فرایندهای احیا به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱. حذف اکسیژن
 ۲. افزایش هیدروژن
 ۳. به‌دست‌آوردن الکترون
- افزایش هیدروژن نیز به دو قسمت تقسیم می‌شود، هیدروژناسیون که افزایش هیدروژن به سیستم اشباع‌نشده است، برای مثال:



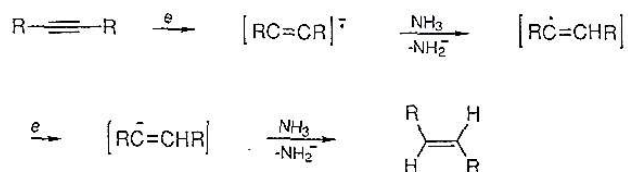
هیدروژنولیز که افزایش هیدروژن همراه با شکستن پیوند است، مانند



۳ احیا

سه طریقه اصلی برای احیا عبارت است از:

۱. **افزایش الکترون‌ها و متعاقب آن گرفتن پروتون:** مانند احیای الکن‌ها که با سدیم در آمونیاک مایع انجام می‌شود.



یا از طریق جفت‌شدن، مانند احیای کتون به پیناکول:



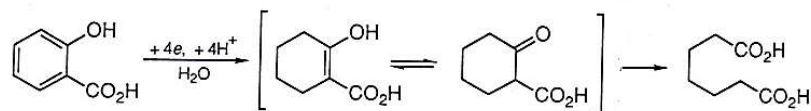
۲. **انتقال یون هیدرید:** مانند احیای گروه کربونیل به وسیله آلومینیوم هیدرید:



انتقال ممکن است به صورت درون‌مولکولی نیز انجام شود نظیر احیای مروین-پوندورف و اورلی

۳. **افزایش کاتالیزشده هیدروژن مولکولی:** مانند کاهش الکن‌ها در حضور فلزات

واکنش‌های دیگر، نظیر شکستن پیوندهای C-C در فرایندهای احیا متداول نیست، اما در بعضی موارد سودمند است. برای مثال پی‌ملیک اسید (پنتان‌دیوئیک اسید) را از رفلاکس سالیسیلیک اسید با سدیم در ایزوآمیل الکل (۳-متیل-۱-بوتانول) به مدت ۸ ساعت با بازده ۴۵ درصد می‌توان تهیه کرد؛ واکنش از طریق واسطه β-کتو اسید و با مکانیسم معکوس کلایزن انجام می‌شود.



از سال ۱۹۵۰، پیشرفت‌های زیادی در روش‌های احیا صورت گرفته است که با

توجه به نوع پیوندی که احیا می‌شود و نیز گزینندگی فرایند روش مناسب انتخاب می‌شود. روش‌های قدیمی شامل انتقال الکترون است. نظیر سدیم و الکل، و روی و استیک اسید که فلز به‌عنوان دهنده الکترون و ترکیب هیدروکسیلی به‌عنوان دهنده پروتون عمل می‌کند. امروزه سیستم‌های فلز-آمونیاک و فلز-آمین نیز در احیاها به‌کار می‌رود. عوامل انتقال هیدرید نظیر فرمیک اسید (احیای لوکارت)، با استفاده از هیدریدهای کمپلکس که بعضی از آن‌ها گزینش‌پذیری قابل‌توجهی دارند، تکمیل شده‌اند. روش‌های کاتالیزوری نیز با تولید و به‌کارگیری کاتالیزورهای فعال‌تر پیشرفت کرده است.

سیستم‌های آنزیمی هنوز اهمیت کمتری دارند، اما با توجه به گسترش روش‌های جداسازی و تخلیص آنزیم‌ها در آینده کاربرد گسترده‌تری خواهند یافت. مزیت ویژه آن‌ها در این است که بسیاری از آنزیم‌ها (که خودشان فعال نوری هستند)، انانتیوگزین هستند و در نتیجه، با این روش‌ها، می‌توان از واکنشگرهای غیرفعال نوری، ترکیب‌های فعال نوری به‌دست آورد. برای مثال هیدروکسی استون با استفاده از مخمر ردوکتاز در 32°C در مدت سه روز به R- پروپیلن گلیکول با بازده ۵۰٪ تبدیل می‌شود.



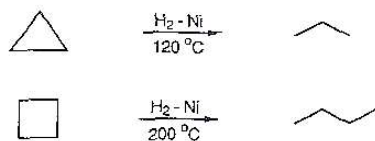
این فصل بر اساس نوع گروه‌هایی که احیا می‌شوند تنظیم شده است. هر دسته اصلی واکنشگر احیاکننده با توجه به بیشترین کاربرد آن توضیح داده شده است.

۱-۱ هیدروکربن‌ها

۱-۱-۱ الکان‌ها

الکان‌ها فقط با شکستن پیوند کربن-کربن احیا می‌شوند. معمولاً واکنشگرهای احیاکننده خیلی قوی لازم نیست. درحالی‌که واکنشگرهای اکسیدکننده که برای شکستن زنجیرهای الیفاتیکی و تبدیل آن‌ها به کربن دیوکسید استفاده می‌شوند، باید از قوی‌ترین واکنشگرها باشند. اما در یک مورد احیا را می‌توان با کاتالیزور انجام داد، آن هم احیای ترکیب‌های حلقوی تحت فشار است که در آن‌ها، بر اثر گسستن پیوند C-C فشار

حلقه‌ای حذف می‌شود.



ماهیت احیای کاتالیزوری در بخش بعدی شرح داده خواهد شد.

۱-۱-۲ الکن‌ها

۱. **هیدروژناسیون کاتالیزوری:** تقریباً تمام الکن‌ها را با استفاده از هیدروژن و کاتالیزور فلزی می‌توان با بازده بالا به هیدروکربن اشباع‌شده تبدیل کرد. فعال‌ترین کاتالیزورها از پلاتین و پالادیوم تهیه می‌شوند.

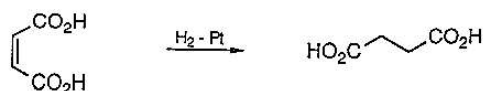
الف) پالادیوم: یک حالت فعال پالادیوم به صورت پالادیوم کلرید است که مشابه کاتالیزور آدامز^۱ است. اما در روش رایج‌تر، پالادیوم کلرید به صورت سوسپانسیون با ذغال یا حامل دیگر احیا می‌شود و به صورت ذرات بسیار ریز روی سطح جامد رسوب می‌کند.

ب) کاتالیزور آدامز: کلروپلاتینیک اسید با سدیم نیترات ذوب‌شده، اکسید پلاتین ($\text{P}(\text{O})_2$) می‌دهد که می‌توان آن را نگهداری کرد. در وقت لزوم با هیدروژن ترکیب شده به صورت ذرات بسیار ریز به حالت تعلیق فلزی در می‌آید. این واکنشگر معمولاً در آزمایشگاه کاربرد دارد و واکنش در حلال‌هایی نظیر استیک اسید، اتیل استات و اتانول انجام می‌شود. معمولاً حدود ۰/۲ گرم اکسید پلاتین، برای هر ۱۰ گرم ماده اولیه به کار می‌رود.

یک کاتالیزور فعال ویژه از احیای اکسید پلاتین در هنگام آزمایش با سدیم بوروهیدرید در حضور کربن به دست می‌آید. سپس هیدروژن مولکولی مورد نیاز برای هیدروژناسیون از افزایش اسید به بوروهیدرید به مقدار زیادی به دست می‌آید.

احیای کاتالیزوری اغلب پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ در دمای کمتر از 100°C در فشار اتمسفری یا کمی بیشتر انجام‌پذیر است. برای مثال، مالئیک اسید در اثر هیدروژن‌دارشدن با پلاتین در دمای 20°C و فشار یک اتمسفر در ۳۰ دقیقه با بازده

۹۸٪ احیا می‌شود.



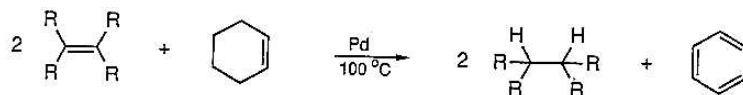
ج) نیکل رنه: فعالیت این کاتالیزور از پلاتین و پالادیوم اندکی کمتر است. برای تهیه آن آلیاژ نیکل-آلومینیوم را با هیدروکسید سدیم واکنش می‌دهند.



با شستن آلومینات سدیم نیکل به صورت سوسپانسیون سیاه اشباع از هیدروژن باقی می‌ماند که وقتی خشک است آتش‌زاست. رایج‌ترین دما برای کاهش الکن‌ها با نیکل رنه 100°C و فشار بیش از ۳ اتمسفر است چون آلیاژ نیکل رنه نسبتاً ارزان است، معمولاً به مقدار زیاد (۲ گرم برای ۱۰ گرم) به کار می‌برند. این موضوع به خصوص برای ترکیب‌های گوگرددار اهمیت دارد.

د) کرومیت مس: در روش‌های ابتدایی که توسط ساباتیو و سندرزن^۱ توسعه یافتند، با به کارگیری فلزاتی نظیر آهن، کبالت، نیکل و مس در دمای حدود 300°C انجام می‌شده است. این روش‌ها با به کارگیری فشار زیاد (بیش از ۳۰۰ اتمسفر فشار هیدروژن) و کاتالیزورهای فعال‌تر انجام شده‌اند. بهترین آن‌ها کاتالیزور ادکینز یا همان کرومیت مس است که از نیترات مس و سدیم دی‌کرومات تهیه می‌شود و فرمول آن $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$ است. این کاتالیزور از پلاتین و پالادیوم خیلی ارزان‌تر است و بنابراین توسط صنایع بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

ه) هیدروژن‌دار شدن انتقالی: هیدروژن توسط یک عامل دهنده مانند سیکلوهگزن یا هیدرازین تولید می‌شود:

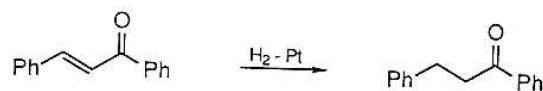


نیروی پیش‌برنده در مورد سیکلوهگزن انرژی پایداری حلقه بنزن است که تشکیل

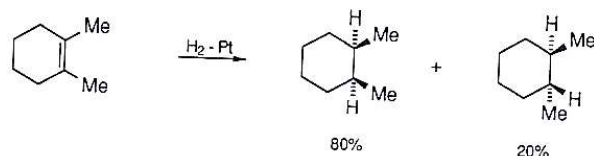
۷ احیا

می‌شود. عامل پیش‌برنده در مورد هیدرازین، تشکیل پیوند قوی در مولکول N_2 است. امتیاز این روش این است که به وسایل خاصی برای جابه‌جایی و اندازه‌گیری گاز هیدروژن نیاز نیست.

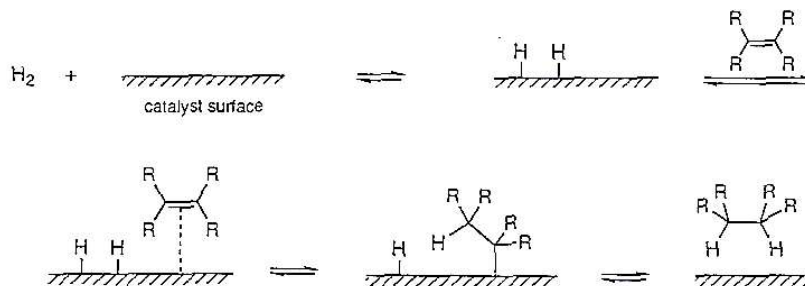
گزینندگی: پیوند $C \equiv C$ آسان‌تر از پیوند $C=C$ احیا می‌شود، اما گروه‌های دیگر غیراشباع به‌استثنای گروه‌های نیترو و اسیدکلریدها با سهولت کمتری احیا می‌شوند. هیدروژناسیون کاتالیزوری می‌تواند به‌عنوان احیای انتخابی $C=C$ در حضور حلقه آروماتیک و گروه کربونیل مزدوج یا غیرمزدوج مورد استفاده قرار گیرد. برای مثال، بنزالیدن‌استوفنون با پلاتین در $20^\circ C$ با بازده ۹۰٪ احیا می‌شود.



شیمی فضایی: احیا بسیار فضاگزین است و عمدتاً الکن سیس می‌دهد، اما با پالادیوم محصول عمده ترانس است.



این مطلب با شکل ساده‌ارائه‌شده در زیر قابل فهم است.



در سیستم‌های حلقوی سخت، جهت افزایش از سویی است که ممانعت فضایی کمتری دارد. برای مثال، در احیای بعضی از اکتالین‌ها که شکل آن‌ها در زیر نشان داده شده است (مانند کلاسترون، $X=OH$)، عمدتاً اتصال حلقه‌ای ترانس می‌دهند، زیرا گروه