

واکنش‌های اکسایش

و

کاهش در شیمی آلی

تألیف

دکتر حسین رحمانی

عضو هیأت علمی سازمان پژوهش‌های

علمی و صنعتی ایران

دکتر افسانه زنوزی

عضو هیأت علمی دانشگاه تهران



شماره مسلسل ۹۴۵۳

شماره انتشار ۳۹۲۱

انتشارات دانشگاه تهران

سرشناسه : زنوزی، افسانه، ۱۳۴۰-
 عنوان و نام پدیدآور : واکنشگرهای اکسایش و کاهش در شیمی آلی / تألیف افسانه زنوزی، حسین رحمانی.
 مشخصات نشر : تهران: دانشگاه تهران، مؤسسه انتشارات، ۱۳۹۶.
 مشخصات ظاهری : ۲۴۴ ص: مصور، نمودار.
 فروست : انتشارات دانشگاه تهران؛ شماره انتشار ۳۹۲۱.
 شابک : 978-964-03-7133-6
 وضعیت فهرست‌نویسی : فیپا
 یادداشت : کتابنامه.
 موضوع : ترکیب‌های آلی -- سنتز
 موضوع : شیمی -- آزمون‌ها و واکنشگرها
 موضوع : مکانیسم‌های واکنش آلی
 موضوع : شیمی آلی -- آزمایش‌ها
 شناسه افزوده : رحمانی، حسین، ۱۳۳۹-
 شناسه افزوده : دانشگاه تهران. مؤسسه انتشارات
 رده‌بندی کنگره : QD ۲۶۲/۹و۲ ۱۳۹۷
 رده‌بندی دیویی : ۵۴۷/۲
 شماره کتابشناسی ملی : ۵۰۷۴۷۴۶

این کتاب مشمول قانون حمایت از حقوق مؤلفان و مصنفان است. تکثیر کتاب به هر روش اعم از فتوکپی، ریسوگرافی، تهیه فایل‌های pdf، لوح فشرده، بازنویسی در وبلاگ‌ها، سایت‌ها، مجله‌ها و کتاب، بدون اجازه کتبی ناشر مجاز نیست و موجب پیگرد قانونی می‌شود و تمامی حقوق برای ناشر محفوظ است.

عنوان: واکنشگرهای اکسایش و کاهش در شیمی آلی
 تألیف: دکتر افسانه زنوزی- دکتر حسین رحمانی

ISBN:978-964-03-7133-6



9

789640 371336

نوبت چاپ: اول

تاریخ انتشار: ۱۳۹۷

شمارگان: ۲۰۰ نسخه

ناشر: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران

چاپ و صحافی: مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران

«مسئولیت صحت مطالب کتاب با مؤلفان است»

بها: ۱۸۰۰۰۰ ریال

خیابان کارگر شمالی - خیابان شهید فرشی مقدم - مؤسسه انتشارات دانشگاه تهران

پست الکترونیک: press@ut.ac.ir - تارنما: http://press.ut.ac.ir

پخش و فروش: تلفکس ۸۸۳۳۸۷۱۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

فهرست مطالب

خ	پیشگفتار
د	سخنی با دانشجویان
۱	فصل اول
۱	اهمیت واکنش‌های اکسایش و کاهش
۱-۱	مقدمه
۱-۱-۱	گسست متقارن (همولیتیک) پیوند
۲-۱-۱	گسست نامتقارن (هترولیتیک) پیوند
۳-۱-۱	هسته‌دوست‌ها و الکترون‌دوست‌ها
۴-۱-۱	مشخص کردن حالت‌های اکسایش
۲-۱	واکنش‌های اکسایش و کاهش در اطراف ما
۱-۲-۱	فرایندهای اکسایش-کاهش در آب‌های طبیعی
۲-۲-۱	میانجی‌ها و کاتالیزورها
۳-۲-۱	نقش ویتامین‌ها در اکسایش و کاهش
۲۴	منابع
۲۵	فصل دوم
۲۵	اکسایش
۱-۲	مقدمه
۱-۲-۲	کسیدکننده‌های حاوی منگنز (VII)
۱-۲-۲	پتاسیم پرمنگنات
۲-۲-۲	منگنز دی‌اکسید
۳-۲	اکسیدکننده‌های دارای کروم (VI)
۱-۳-۲	اکسایش الکل‌ها/ فنول‌ها
۲-۳-۲	اکسایش آلکان‌ها

ث □ واکنشگرهای اکسایش و کاهش در شیمی آلی

۴۹ اکسایش آلکن‌ها.....	۳-۳-۲
۵۰ اکسایش زنجیرهای جانبی و حلقه‌های آروماتیک.....	۴-۳-۲
۵۵ اکسایش با پراسیدها.....	۴-۲
۵۶ اکسایش آلکن‌ها.....	۱-۴-۲
۶۲ اکسایش کتون‌ها.....	۲-۴-۲
۶۴ اکسایش ترکیبات هتروسیکل نیتروژن‌دار.....	۳-۴-۲
۶۵ اکسیدکننده‌های دیگر.....	۵-۲
۶۵ اکسیژن.....	۱-۵-۲
۶۹ اکسایش فتوشیمیایی به وسیله اکسیژن یکتایی (سینگلت).....	۲-۵-۲
۷۲ ازن.....	۳-۵-۲
۷۴ هیدروژن پراکسید.....	۴-۵-۲
۷۷ بوتیل هیدروپراکسید.....	۴-۵-۲
۸۱ آلومینیوم تری- ایزوپروپوکسید و آلومینیوم تری- <i>t</i> - بوتوکسید.....	۶-۵-۲
۸۲ سرب تترا استات.....	۷-۵-۲
۸۴ سلنیوم دی‌اکسید.....	۸-۵-۲
۸۵ آسمیوم تتراکسید.....	۹-۵-۲
۸۶ پریدیک اسید.....	۱۰-۵-۲
۸۷ پتاسیم پرسولفات.....	۱۱-۵-۲
۹۰ نیتریک اسید.....	۱۲-۵-۲
۹۱ دی متیل سولفو کسید.....	۱۳-۵-۲
۹۹ نقره کربنات.....	۱۴-۵-۲
۱۰۲ نقره (I) اکسید.....	۱۵-۵-۲
۱۰۳ نقره (II) اکسید.....	۱۶-۵-۲
۱۰۳ بیسموت اکسید.....	۱۷-۵-۲
۱۰۴ هم‌جوشی با قلیا.....	۱۸-۵-۲
۱۰۵ هالوژن‌ها - سدیم هیدروکسید.....	۱۹-۵-۲
۱۰۷ ید-پیریدین.....	۲۰-۵-۲
۱۰۸ ید و نقره کربوکسیلات‌ها.....	۲۱-۵-۲
۱۱۱ <i>N</i> - برومو سوکسینیمید.....	۲۲-۵-۲

فهرست □ ج

۱۱۲	۲-۵-۲۳- روتنیوم تتراکسید.....
۱۱۲	۲-۵-۲۴- تالیوم نیترات.....
۱۱۹	۲-۵-۲۵- اکسایش برای آروماتیک شدن ترکیبات حلقوی.....
۱۲۳	۲-۵-۲۶- جیوه اکسید.....
۱۲۳	۲-۵-۲۷- پتاسیم برومات.....
۱۲۵	۲-۶- اکسایش‌های آنزیمی یا میکروبی (بیو-اکسایش‌ها).....
۱۳۲	منابع.....

فصل سوم..... ۱۳۷

۱۳۷	کاهش.....
۱۳۷	۳-۱- مقدمه.....
۱۳۸	۳-۲- الف- هیدروژن‌دار کردن ناهمگن (هتروژن).....
۱۴۰	۳-۲-۱- کاهش آلکن‌ها.....
۱۴۲	۳-۲-۲- کاهش آلکین‌ها.....
۱۴۳	۳-۲-۳- کاهش ترکیبات آروماتیک.....
۱۴۷	۳-۲-۴- کاهش آلدئیدها و کتون‌ها.....
۱۴۷	۳-۲-۵- کاهش نیتریل‌ها، اکسیم‌ها و ترکیبات نیترو.....
۱۴۹	۳-۲-۶- هیدروژنولیز.....
۱۵۱	۳-۲-ب- هیدروژن‌دار کردن همگن (هموژن).....
۱۵۴	۳-۳- کاهش با هیدریدهای فلزی.....
۱۵۵	۳-۱- لیتیم آلومینیوم هیدرید.....
۱۵۸	۳-۲- سدیم بوروهیدرید.....
۱۵۹	۳-۳- سدیم سیانو بورو هیدرید.....
۱۶۱	۳-۴- دی بوران.....
۱۶۲	۳-۴- کاهش با فلزات حل شده.....
۱۶۲	۳-۴-۱- سدیم-الکل.....
۱۶۵	۳-۴-۲- سدیم-آمونیاک مایع.....
۱۶۶	۳-۴-۳- منیزیم.....
۱۶۷	۳-۴-۴- روی- هیدروکلریک اسید.....

ح □ واکنش‌های اکسایش و کاهش در شیمی آلی

۱۶۷	۳-۵- کاهش با سایر واکنش‌گرهای کاهش‌دهنده
۱۶۷	۳-۵-۱- هیدرازین
۱۶۸	۳-۵-۲- دی-ایمید
۱۷۱	۳-۵-۳- فرمیک اسید
۱۷۲	۳-۵-۴- سیلان‌ها
۱۷۳	۳-۵-۵- قلع کلرید
۱۷۵	۳-۵-۶- قلع-هیدروکلریک اسید
۱۷۶	۳-۵-۷- روی-استیک اسید
۱۷۶	۳-۵-۸- روی-سدیم هیدروکسید
۱۷۷	۳-۵-۹- سدیم متابی‌سولفیت
۱۷۸	۳-۵-۱۰- سدیم دی‌تیونیت
۱۷۸	۳-۵-۱۱- منیزیم-الکل
۱۷۸	۳-۵-۱۲- سدیم هیدروژن سولفید
۱۷۹	۳-۵-۱۳- قلع هیدریدها، تری بوتیل قلع هیدرید
۱۸۰	۳-۵-۱۴- آلومینیوم قرمز، سدیم بیس (۲-متوکسی اتوکسی) آلومینیوم هیدرید
۱۸۲	۳-۵-۱۵- رونگالیت، سدیم هیدروکسی متان سولفینات
۱۸۲	۳-۵-۱۶- سوپر هیدرید، لیتیم تری‌اتیل بورو هیدرید
۱۸۳	۳-۵-۱۷- زیرکونوسن کلرید هیدرید، واکنشگر شوارتز
۱۸۴	۳-۵-۱۸- تترا متیل دی‌سیلوکسان
۱۸۷	۳-۵-۱۹- وازیسین
۱۸۷	۳-۵-۲۰- نیترو بنزن سولفونیل هیدرازید
۱۸۸	۳-۶- کاهش نوری
۱۹۰	۳-۷- کاهش میکروبی یا آنزیمی (بیو-کاهش‌ها)
۱۹۴	منابع

۱۹۷ پیوست‌ها

۱۹۷ جدول‌های همبستگی اکسایش

۲۱۳ جدول‌های هم بستگی کاهش

۲۲۳ نمایه

پیشگفتار

کتاب پیش‌رو با عنوان "واکنش‌های اکسایش و کاهش در شیمی‌آلی" به بررسی انواع واکنش‌های اکسایش و کاهش، عملکرد و ساز و کار تأثیر آن‌ها در واکنش‌های شیمی‌آلی می‌پردازد. تجربه سال‌ها تدریس روش‌های سنتز در شیمی‌آلی نشان داده است که در اغلب کتاب‌های شیمی‌آلی دارای مباحث اکسایش و کاهش، طبقه‌بندی فصل‌ها بر اساس تغییرات گروه‌های عاملی است. به عبارت دیگر در این گونه کتاب‌ها چگونگی اکسایش یا کاهش گروه‌های عاملی به عنوان مبنای تقسیم‌بندی مطالب در نظر قرار گرفته شده‌اند، برای مثال چگونگی اکسایش الکل‌ها به آلدئیدها یا شیوه‌های احیای آلدئیدها به الکل‌ها بخش‌های زیر مجموعه الکل‌ها یا آلدئیدها هستند.

در این کتاب طبقه‌بندی مطالب بر اساس نوع واکنش‌گرها و چگونگی عملکرد آن‌ها در فرایندهای اکسایش و کاهش است. تلاش شده است تا مثال‌های ساده‌ای انتخاب شوند. تا جایی که ممکن بوده از ذکر واکنش‌های ترکیبات پیچیده اجتناب شده تا دنبال کردن فرایندهای اصلی مورد نظر با سهولت بیشتری انجام شود. تلاش ما بر استفاده بیشینه از واژه‌ها و اصطلاحات فارسی به جای معادل‌های انگلیسی آن‌ها بوده است. با این حال تصمیم‌گیری در تمام موارد آسان نبوده است. برای مثال به جای واژه "معرف" به عنوان معادل کلمه reagent، عبارت "واکنشگر" به کار برده شده است. هر چند که این عبارت هم‌معنی واژه reactant نیز هست. در انتشارات و گفتگوهای علمی، در بسیاری از موارد، کلمه "معرف" به جای شناساگر و معادل با indicator مورد استفاده قرار می‌گیرد.

واکنش‌گرهای اکسایش و کاهش در نظر گرفته شده در این کتاب، مجموعه‌ای از عوامل اکسید کننده (اکسنده) و احیا کننده (کاهنده)، کاتالیزورها و مواد آلی قابل اکسایش یا کاهش هستند. برخی از این عوامل مثل کاتالیزورهای ناهمگن، در جریان واکنش، دچار تغییرات شیمیایی هم می‌شوند؛ با این حال در انتقال‌های الکترونی و انجام واکنش‌های شیمیایی نقش‌های اساسی و گاهی اصلی را دارند. بنابراین واکنش‌گرند!

این کتاب به منزله کتاب همراه برای دانشجویان شیمی‌آلی مفید است و می‌تواند برای انتخاب واکنش‌گرهای لازم راهنمایی‌های مؤثری در اختیار قرار دهد.

نویسندگان از پیشنهادهای ارزشمند دو تن از همکاران، که نسخه قبل از چاپ را ملاحظه نموده‌اند، بهره‌مند شده‌اند. خوانندگان محترم با ارائه نظرات اصلاحی ما را رهین منت خود می‌نمایند.

سخنی با دانشجویان

مطالب این کتاب به زبان ساده و به صورت خلاصه نوشته شده است. از بین مثال‌های موجود در مراجع، آن‌هایی انتخاب شده‌اند که دارای ساختار شیمیایی ساده‌تری هستند و امکان دنبال کردن ساز و کار واکنش‌گرها بر روی آن‌ها ساده‌تر است. به منظور نشان دادن اهمیت و گستردگی واکنش‌های اکسایش و کاهش، در فصل اول در مورد جایگاه این واکنش‌ها در بین واکنش‌های آلی بحث شده است و سپس نگاهی گذرا بر واکنش‌های عمومی اکسایش و کاهش داشته‌ایم که در زندگی روزمره با آن‌ها سروکار داریم. واکنش‌های اکسایش و کاهش بیوشیمیایی به طور مختصر بررسی و فرایندهای اکسایش - کاهش یا ردوکس در آب‌های طبیعی مرور شده‌اند تا بر اهمیت و تأثیر این واکنش‌ها در طبیعت و محیط اطراف تأکید شود و انگیزه بیشتری برای مطالعه فصل‌های بعدی ایجاد کند.

در فصل‌های دوم و سوم به‌طور اختصاصی به واکنش‌های آلی پرداخته شده و طبقه‌بندی عناوین بخش‌ها بر مبنای واکنشگرهای اکسایش و کاهش و عملکرد آن‌هاست. در بخش‌های انتهایی این دو فصل به بررسی اجمالی آثار کاتالیزوری آنزیم‌ها در فرایندهای اکسایش و کاهش در واکنش‌های آلی پرداخته شده است. هدف مؤلفان از گنجاندن این بخش‌ها جلب توجه خوانندگان به استفاده گسترده آنزیم‌ها در واکنش‌های آلی است. این مطالب تکمیل‌کننده مباحث اکسایش و کاهش آنزیمی مذکور در فصل اول است.

جدول‌های مفصلی در پیوست‌ها آورده شده‌اند که در آن‌ها واکنشگرها، مواد اولیه و محصولات واکنش‌های اکسایش و کاهش قابل مطالعه در این کتاب درج شده‌اند. این جدول‌ها، نوعی فهرست تصویری برای کتاب محسوب می‌شوند.

تبدیل یافته‌ها و مطالب علمی به فناوری و ایجاد ثروت با به‌کارگیری دانش، به‌ویژه استفاده خوانندگان از واکنش‌های شیمیایی مطرح شده در این کتاب برای سنتز و تولید مواد مورد نیاز جامعه و انجام فرایندهای مفید، آرزوی نویسندگان است.

به امید موفقیت دانشجویان سخت‌کوش