

واکنش های کوپل کربن-کربن

کاتالیز شده توسط پالادیم

تألیف:

دکتر محمد جوشعانی، دکتر عزت رفیعی

(اعضای هیأت علمی دانشگاه رازی)

دکتر شیرین ندری

انتشارات دانشگاه رازی

۱۳۹۴



سرشناسه	جوشقانی، محمد، ۱۳۴۵-
عنوان	واکنش‌های کوپل کرین- کرین کاتالیز شده توسط پالادیم / تألیف محمد جوشقانی، عزت رفیعی، شیرین ندری
مشخصات نشر	کرمانشاه، دانشگاه رازی، ۱۳۹۴
مشخصات ظاهری	ح، ۱۶۸ ص: مصور، جدول.
فروست	دانشگاه رازی؛ ۲۸۰؛ شیمی؛ ۱۳.
شابک	۹۷۸-۶۰۰-۵۴۵۸-۴۰-۴
یادداشت	عنوان به انگلیسی: Palladium Catalyzed C-C Coupling Reactions
یادداشت	کتابنامه
یادداشت	نماینه
موضوع	کاتالیزورهای پالادیم
موضوع	واکنش‌های جفت‌شده
شناسه افزوده	رفیعی، عزت، ۱۳۵۰-
شناسه افزوده	ندری، شیرین، ۱۳۶۳-
شناسه افزوده	دانشگاه رازی
رده بندی کنگره	۱۳۹۴ / ج ۹ و ۲ / QD۵۰۵
رده بندی دبویی	۵۴۱/۳۹۵

۲۸۰

انتشارات دانشگاه رازی

عنوان کتاب: واکنش‌های کوپل کرین- کرین کاتالیز شده توسط پالادیم
Palladium Catalyzed C-C Coupling Reactions

تألیف: دکتر محمد جوشقانی، دکتر عزت رفیعی، دکتر شیرین ندری.

Razi University Press

ناشر: دانشگاه رازی

© 2015/1394

تاریخ و نوبت چاپ: ۱۳۹۴-اول

شمارگان: ۵۰۰

Price: 140000 Rials

قیمت: ۱۴۰۰۰ تومان

ISBN: 978-600-5458-40-4

شابک: ۹۷۸-۶۰۰-۵۴۵۸-۴۰-۴

Printed in Iran

قطع: وزیری

چاپ: زلال کوثر

مراکز پخش: تهران: مرکز نشر دانشگاهی ۸۸۵۵۶۱۶۸ - کتابیوان ۱۵ - ۶۶۵۶۶۵۱۰ - دانشیران ۶۶۴۱۶۱۷۶

Tehran: Ketabiran: 021 66366510-5

Daneshiran: 021 66416176

کرمانشاه: انتشارات دانشگاه رازی - تلفن: ۰۸۳-۳۴۲۸۰۸۰۲

Kermanshah: 083- 34280802

Email: publication@razi.ac.ir

مسئولیت درستی مطالب به عهده نویسندگان می‌باشد.

(حق چاپ برای ناشر محفوظ است)

پیش گفتار

اعطای جایزه نوبل سال ۲۰۱۰ به آقایان پرفسور ریچارد ف. هک^۱ (دانشگاه دلاوار^۲، آمریکا)، پرفسور ای-ایچی نگیشی^۳ (دانشگاه پوردو^۴، آمریکا) و پرفسور آکیرا سوزوکی^۵ (دانشگاه هوکایدو^۶، ژاپن) به دلیل تحقیقات ارزنده در زمینه واکنش‌های کوپل کربن-کربن با استفاده از کاتالیست‌های پالادیم برای جامعه شیمی ایران به‌خصوص شیمیدانان آلی فلزی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بود. این جایزه سومین جایزه نوبل در ده سال اخیر است که در زمینه کاربرد کاتالیست‌های فلزات گروه پلاتین در سنتز ترکیبات آلی اهدا شده است. پیش از این دکتر ویلیام س. نولز^۷ (کمپانی مونرانتو^۸، آمریکا)، پرفسور ریوجی نویوری^۹ (دانشگاه نوگویا^{۱۰}، ژاپن) و پرفسور ک. بری شارپلس^{۱۱} (موسسه تحقیقات اسکریپس^{۱۲}، آمریکا) در سال ۲۰۰۱ به دلیل توسعه سنتزهای نامتقارن با استفاده از کاتالیست‌های رودیم، روتنیم و اسمیم و دکتر ایوس چاوین^{۱۳} (موسسه تحقیقات نفت، فرانسه)، پرفسور رابرت ج. گرویز^{۱۴} (دانشگاه فناوری کالیفورنیا^{۱۵}، آمریکا) و پرفسور ریچارد ر. شروک^{۱۶} (دانشگاه فناوری ماساچوست^{۱۷}، آمریکا) در سال ۲۰۰۵ به دلیل فعالیت‌های ارزشمند در زمینه توسعه واکنش‌های متاتزیس الفین‌ها با استفاده

¹ Richard F. Heck

² Delaware

³ Ei-ichi Negishi

⁴ Purdue

⁵ Akira Suzuki

⁶ Hokkaido

⁷ William S. Knowles

⁸ Monsanto

⁹ Ryoji Noyori

¹⁰ Nogyo

¹¹ K. Barry Sharpless

¹² Scripps

¹³ Yves Chauvin

¹⁴ Robert H. Grubbs

¹⁵ Caltech

¹⁶ Richard R. Schrock

¹⁷ MIT

از کاتالیست‌های مولیبدن و روتنیم این جایزه را از آن خود نموده بودند. این امر نه تنها اهمیت آموزش و پژوهش در این زمینه را نشان می‌داد بلکه با توجه به تعدد مقالات ارزنده متخصصان ایرانی نشانگر روشنی از این واقعیت بود که شیمی در ایران راه خود را یافته است و همراه با جدیدترین و به‌روزترین پژوهش‌های جهانی گام برمی‌دارد.

یکی از اهداف برگزاری سال جهانی شیمی، چاپ کتب موضوعی با محوریت شناساندن اهمیت شیمی به جامعه است. در راستای تحقق این هدف، این کتاب به مرور تحقیقات انجام یافته در زمینه واکنش‌های کوپل-کربن می‌پردازد. فصل اول به معرفی ویژگی‌های عمومی پالادیم پرداخته و در فصل دوم ویژگی‌های کلی فسفین‌ها بررسی می‌شود. در فصل سوم ویژگی‌های عمومی واکنش‌های کوپل و مراحل بنیادی این واکنش‌ها بررسی می‌گردد و جزییات اختصاصی هر یک از این واکنش‌ها در فصول بعدی خواهد آمد.

در تدوین این کتاب، زحمات گروه تحقیقاتی شیمی معدنی دانشگاه رازی کرمانشاه به ویژه سرکار خانم دکتر شیرین ندری و آقای احسان آزادی شایان تقدیر است. راهنمایی‌ها و اظهارنظرهای سازنده پروفسور جانو از مرکز تحقیقات کاتالیست لورهایم در دانشگاه لیورپول و نیز آقایان پروفسور فیروز آبادی و پروفسور ایرانبور از دانشگاه شیراز شایان سپاس فراوان است.

دکتر محمد جوشقانی

دانشکده شیمی دانشگاه رازی

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	پیش گفتار
ز	فهرست علائم اختصاری
۱	۱- شیمی پالادیم
۱	۱-۱- تاریخچه
۴	۱-۲- ویژگی های زیست محیطی پالادیم
۵	۱-۳- ترکیبات پالادیم مورد استفاده در واکنش های کاتالیستی
۷	۲- شیمی فسفین
۷	۱-۲- شیمی فسفین
۸	۱-۱-۲- ویژگی های الکترونی فسفین
۱۵	۱-۲-۲- ویژگی های فضایی فسفین
۲۱	۲-۲- کاربرد فسفین در واکنش های کوپل کربن-کربن
۲۴	۲-۳- سنتز فسفین ها
۲۹	۳- تاریخچه واکنش های کوپل
۲۹	۱-۳- واکنش های کوپل کربن-کربن
۳۵	۲-۳- مراحل چرخه های کاتالیستی کوپل کربن-کربن

۳۵	۳-۲-۱- افزایش-اکسایشی
۳۸	۳-۲-۱-۱- مکانیزم واکنش افزایش-اکسایشی
۴۹	۳-۲-۲- حذف-کاهشی
۵۲	۳-۲-۳- جایگیری مهاجرتی
۵۵	۳-۲-۳-۱- شیمی فضایی واکنش جایگیری مهاجرتی
۵۹	۳-۲-۳-۲- جایگیری مهاجرتی الفین‌ها
۶۱	۳-۲-۴- انتقال هیدروژن‌ها
۶۲	۳-۲-۵- تعویض فلز
۶۵	۳-۲-۵- کاهش انتهایی
۶۷	۳-۳- مکانیزم واکنش‌های کوپل متقاطع
۷۱	۴- واکنش کوپل سوزوکی-میانورا
۷۱	۴-۱- تاریخچه
۷۴	۴-۲- شرایط عمومی واکنش کوپل سوزوکی
۷۴	۴-۳- چرخه کاتالستی
۷۶	۴-۴- مطالعه مکانیزمی واکنش سوزوکی
۷۸	۴-۵- نقش بورونیک اسیدها در کوپل سوزوکی
۸۰	۴-۶- اثر باز، حلال و افزودنی‌ها در واکنش کوپل سوزوکی
۸۳	۴-۷- سینتیک واکنش کوپل سوزوکی
۸۳	۴-۸- پیشرفت‌های اخیر در واکنش کوپل سوزوکی

۹۵	۵- واکنش کوپل هک-میزوروکی
۹۵	۵-۱- تاریخچه
۹۷	۵-۲- شرایط عمومی واکنش کوپل هک
۹۷	۵-۳- مکانیزم واکنش
۹۸	۵-۳-۱- مکانیزم $Pd(0)/Pd(II)$
۱۰۱	۵-۳-۱-۱- مطالعه مکانیزمی واکنش هک
۱۱۳	۵-۳-۲- مکانیزم $Pd(II)/Pd(IV)$
۱۱۶	۵-۴- کاربرد نمک‌های تتراآلکیل آمونیم در کوپل هک
۱۱۸	۵-۵- پیشرفت‌های اخیر در واکنش کوپل هک
۱۲۲	۶- واکنش کوپل اولمان
۱۲۲	۶-۱- تاریخچه
۱۲۳	۶-۲- مکانیزم واکنش اولمان
۱۲۳	۶-۲-۱- مکانیزم‌های $Pd(0)/Pd(II)$
۱۲۵	۶-۲-۲- مکانیزم‌های $Pd(0)/Pd(II)$
۱۳۲	۶-۳- اثرات استخلاف
۱۳۳	۶-۴- اثر باز، حلال و افزودنی‌ها
۱۳۹	۷- واکنش کوپل نگیشی
۱۳۹	۷-۱- مقدمه
۱۴۰	۷-۲- مکانیزم واکنش
۱۴۳	۷-۳- پیشرفت‌های اخیر در واکنش نگیشی

۱۴۹	۸- سایر واکنش های کوپل
۱۴۹	۸-۱- واکنش کوپل کوزوکی-میجیتا-استایل
۱۵۰	۸-۲- واکنش کوپل سونوگاشیرا
۱۵۳	۸-۳- واکنش کوپل متقاطع ترکیبات آلی منیزیم و لیتیم
۱۵۴	۸-۴- واکنش کوپل هی یاما
۱۵۶	۸-۵- واکنش کوپل متقاطع ترکیبات آلی آلومینیم و زیرکونیم
۱۵۹	مراجع
۱۶۳	نمایه