

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران  
پژوهشکده آلی و مواد طبیعی

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

مطالعه واکنش تراکم آلدولی در آب

استاد راهنما

دکتر محمد سعید عبایی

استاد مشاور

دکتر محمد مجید مجتهدی

نگارش

سودابه فرقانی

بهمن ماه ۱۳۸۷

تقدیم به پدر و مادرم

فروغ، امیر و سیاوش

و همسر عزیزم

خالصانه‌ترین سپاس‌ها را نسبت به جناب آقای دکتر سعید عبائی، استاد محترم  
راهنمایم که عهده‌دار نظارت و راهنمایی این پایان‌نامه بوده‌اند را دارم.

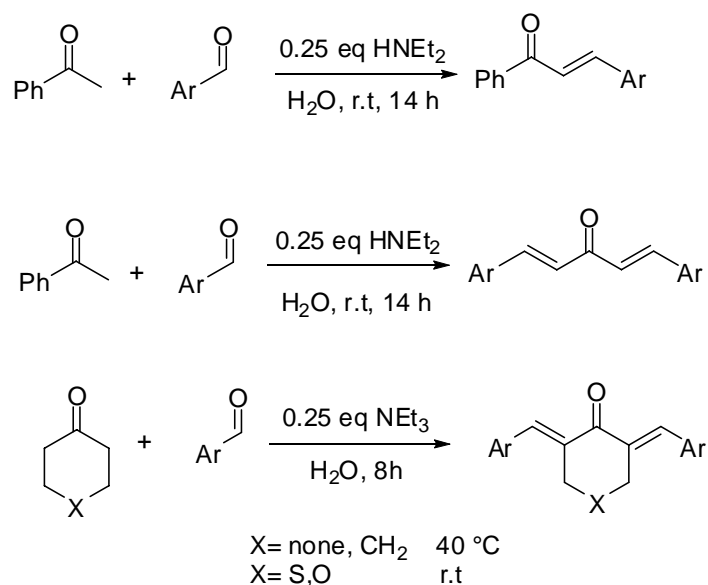
هم‌چنین از جناب آقای دکتر محمد مجتهدی و مهندس روح‌الله شریفی که در توفیق  
انجام این پژوهش از نظارت ایشان بهره‌مند شده‌ام، سپاسگزارم.

و در پایان وظیفه خود می‌دانم از دوستان عزیزم در آزمایشگاه شیمی آلی کاربردی،  
سرکار خانم سمیه نویدی‌پور و جناب آقای علی‌اکبری قدردانی و تشکر کنم.  
بی‌شک لطف این دوستان کمک شایانی به بنده برای انجام این پروژه بوده است.

## چکیده

آب مهم‌ترین و فراوان‌ترین ماده شناخته شده در طبیعت می‌باشد. تا همین اواخر استفاده از آب به عنوان حلال در واکنش‌های سنتزی آلی چندان متداول نبود چرا که بسیاری از واکنش‌گرها و معرف‌ها در آب نامحلولند و تعداد زیادی از این ترکیبات در آب فعالیت خود را از دست می‌دهند. با این وجود امروزه استفاده از آب به دلیل صرفه اقتصادی، تمایل به ایجاد شرایط ملایم در واکنش‌های آلی و ضرورت توجه به حفاظت محیط زیست، بسیار مورد توجه شیمی‌دانان سنتزی قرار گرفته است. صرف نظر از مزیت‌های یاد شده، آب حلال بی‌نظیری برای برخی از واکنش‌های آلی می‌باشد. تاثیر مثبت آب بر روی افزایش انتخاب پذیری، بازده و سرعت واکنش‌های آلی موجب شده است که حجم قابل توجهی از تحقیقات و مطالعات شیمی آلی در این زمینه متمرکز شود.

واکنش‌های آلدول یکی از مهم‌ترین روش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن می‌باشند. تراکم میان کتون‌های فعال چون سیکلوهگزانون و استوفنون با آلدئیدهای آروماتیک به شکل سنتی در شرایط اسیدی و بازی و در محیط آبی با بازده بالا انجام می‌شود. در این پروژه در ادامه مطالعات قبلی بر روی واکنش تراکم آلدولی و به منظور بهینه سازی شرایط این واکنش و ارائه روش‌های سنتزی دوست‌دار محیط زیست، از آمین‌های ارزانی هم‌چون دی‌اتیل‌آمین و تری‌اتیل‌آمین جهت انجام واکنش تراکم آلدولی در حلال آب بهره گرفته شده است.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	<b>فصل اول: تشکیل پیوند کربن- کربن در آب</b> .....
۱-۱	۱-۱ آب
۲-۱-۱	۲-۱-۱ واکنش‌های شیمیایی در آب
۳-۱-۱	۳-۱-۱ محلول‌های کلوئیدی
۱-۳-۱-۱	۱-۳-۱-۱ سوسپانسیون‌ها
۲-۳-۱-۱	۲-۳-۱-۱ امولسیون‌ها
۳-۳-۱-۱	۳-۳-۱-۱ امولسی‌فایرها
۴-۳-۱-۱	۴-۳-۱-۱ کاربرد مواد فعال سطحی در واکنش‌های محیط آبی
۴-۱-۱	۴-۱-۱ کاتالیست‌های انتقال فاز
۴-۱-۱	۴-۱-۱ اثرات آب‌گریزی
۱-۴-۱-۱	۱-۴-۱-۱ اثر رانش نمک
۲-۴-۱-۱	۲-۴-۱-۱ اثر ربایش نمک
۲-۱	۲-۱ واکنش تراکم آلدولی
۱-۲-۱	۱-۲-۱ مکانیسم
۲-۲-۱	۲-۲-۱ انول
۳-۲-۱	۳-۲-۱ انولات
۴-۲-۱	۴-۲-۱ واکنش تراکم آلدولی در آب
۳۱	<b>فصل دوم: تاثیر پیوند هیدروژنی آب بر روی واکنش تراکم آلدول</b> .....
۱-۲	۱-۲ واکنش آلدول کاتالیز شده توسط آمین‌ها
۱-۱-۲	۱-۱-۲ بررسی تاثیر قدرت بازی آمین
۲-۱-۲	۲-۱-۲ بررسی تاثیر پدیده‌های ربایش و رانش نمک
۳-۱-۲	۳-۱-۲ بررسی تاثیر حلال‌های پروتیک و غیر پروتیک
۴-۱-۲	۴-۱-۲ بررسی تاثیر نسبت مقدار آمین به حجم آب
۲-۲	۲-۲ کاربرد اسیدهای لوئیس در تشکیل پیوند کربن- کربن در آب
۱-۲-۲	۱-۲-۲ برهم کنش اسید- باز لوئیس در آب
۲-۲-۲	۲-۲-۲ تئوری اسید و باز سخت و نرم

۴۴ ..... ۳-۲-۲ تاثیر کاتالستی لیتیم بر کرات بر روی واکنش تراکم آلدولی در آب.

۴۵ ..... فصل سوم: تجربی

۴۵ ..... ۱-۳ مراحل خشک کردن حلالها و معرفها.

۴۵ ..... ۱-۱-۳ تری اتیل آمین - دی اتیل آمین

۴۵ ..... ۲-۱-۳ متانول

۴۶ ..... ۳-۱-۳ اتر

۴۶ ..... ۲-۳ تهیه واکنش گرها

۴۶ ..... ۱-۲-۳ تهیه ۵،۱- دی کربومتوکسی-۳- تیوپنتان

۴۷ ..... ۲-۲-۳ تهیه ۳- کربومتوکسی تتراهیدروتیوپیران-۴- آن

۴۷ ..... ۳-۲-۳ تهیه تتراهیدروتیوپیران-۴- آن

۴۸ ..... ۳-۳ تهیه بیس آریل متیلیدن ها

۴۸ ..... ۱-۳-۳ روش عمومی جهت تهیه بیس آریل متیلیدن سیکلو هگزانون ها

۵۰ ..... ۲-۳-۳ روش عمومی جهت تهیه بیس آریل متیلیدن سیکلو پنتانون ها

۵۱ ..... ۳-۳-۳ روش عمومی جهت تهیه بیس آریل متیلیدن تیوپیران ها

۵۴ ..... ۴-۳-۳ روش عمومی جهت تهیه بیس آریل متیلیدن پیرانون ها

۵۷ ..... ۴-۳ روش عمومی جهت تهیه دی بنزلیدن استون ها

۵۸ ..... ۵-۳ روش عمومی جهت تهیه چالکون ها

۶۱ ..... منابع

۶۴ ..... پیوست

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	شکل (۱-۱): نوآرایی کلایزن .....
۳	شکل (۲-۱): واکنش میان کونادری سیکلان و دی‌اتیل آزودی کربوکیلات .....
۶	شکل (۳-۱): واکنش موکایی یاما در آب .....
۶	شکل (۴-۱): استفاده از کاتالیست سیلوکسی پرولین در آب .....
۷	شکل (۵-۱): افزایش آلدول در آب با استفاده از کاتالیست‌های ترکیبی .....
۹	شکل (۶-۱): ماده فعال سطحی .....
۱۰	شکل (۷-۱): واکنش آلکین و آسیل هالید در حضور ماده فعال سطحی .....
۱۰	شکل (۸-۱): واکنش پویسون-کاند .....
۱۰	شکل (۹-۱): واکنش هنری در آب .....
۱۱	شکل (۱۰-۱): واکنش مانیک در حضور کاتالیست‌های ترکیبی .....
۱۱	شکل (۱۱-۱): واکنش مانیک در حضور مواد فعال سطحی و اسید برونشتد .....
۱۳	شکل (۱۲-۱): واکنش دیلز-آلدر جهت‌گزین .....
۱۳	شکل (۱۳-۱): نحوه جهت‌گیری دی‌ان و دی‌ان‌دوست .....
۱۴	شکل (۱۴-۱): واکنش آلیلاسیون در حضور کاتالیست انتقال فاز .....
۱۴	شکل (۱۵-۱): کالیکس-کاتالیست انتقال فاز .....
۱۵	شکل (۱۶-۱): واکنش جفت شدن احیایی .....
۱۵	شکل (۱۷-۱): واکنش آلیلاسیون در حضور کاتالیست انتقال فاز کایرال .....
۱۶	شکل (۱۸-۱): واکنش دیلز-آلدر در حضور سیکلودکسترین .....
۱۷	شکل (۱۹-۱): اثر حلال در واکنش دیلز-آلدر سیکلوپنتادی‌ان و آکریلونیتریل .....
۱۸	شکل (۲۰-۱): اثر افزایش نمک بر سرعت واکنش دیلز-آلدر .....
۱۹	شکل (۲۱-۱): تاثیر ترمودینامیکی نمک‌های حجیم بر حلالیت هیدروکربن‌ها .....
۲۰	شکل (۲۲-۱): واکنش تراکم بنزوئین .....
۲۱	شکل (۲۳-۱): گاما و بتا سیکلودکسترین .....
۲۱	شکل (۲۴-۱): واکنش هیدروفرمیلاسیون در حضور سیکلودکسترین .....
۲۲	شکل (۲۵-۱): واکنش دیلز-آلدر درون مولکولی .....
۲۲	شکل (۲۶-۱): واکنش دیمراسیون نوری کومارین .....
۲۳	شکل (۲۷-۱): افزایش و تراکم آلدول .....



- شکل (۱-۲۸): واکنش آلدول ..... ۲۳
- شکل (۱-۲۹): آنولاسیون رابینسون ..... ۲۴
- شکل (۱-۳۰): مکانیسم واکنش آنولاسیون رابینسون ..... ۲۴
- شکل (۱-۳۱): واکنش آلدول کاتالیز شده توسط باز ..... ۲۵
- شکل (۱-۳۲): واکنش آلدول کاتالیز شده توسط اسید ..... ۲۵
- شکل (۱-۳۳): توتومری کتو-انول ..... ۲۶
- شکل (۱-۳۴): توتومری در ۱،۳-دی کتون ها ..... ۲۷
- شکل (۱-۳۵): تعادل انول-انولات ..... ۲۷
- شکل (۱-۳۶): توتومری انول-کتو در اسید آسکوربیک ..... ۲۸
- شکل (۱-۳۷): تهیه چالکون ها و فلاون ها در آب ..... ۲۹
- شکل (۱-۳۸): تهیه بیس آریل متیلیدن ها در آب ..... ۳۰
- شکل (۱-۳۹): تراکم آلدول ایزوفورون و بنزالدئید در آب ..... ۳۰
- شکل (۲-۱): تنوع کاتالیزگر در واکنش های آلدول ..... ۳۲
- شکل (۲-۲): مکانیسم انامین در واکنش آلدول ..... ۳۲
- شکل (۲-۳): مکانیسم انولات در حضور آمین های نوع سوم ..... ۳۳
- شکل (۲-۴): تاثیر پیوند هیدروژنی در واکنش آلدول ..... ۳۳
- شکل (۲-۵): مکانیسم اسیدهای لوئیس در سنتزهای آلی ..... ۳۹
- شکل (۳-۱): تهیه ۱،۵-دی کربومتوکسی-۳-تیوپنتان ..... ۴۶
- شکل (۳-۲): تهیه ۳-کربومتوکسی تتراهیدروتیوپیران-۴-آن ..... ۴۷
- شکل (۳-۳): تهیه تتراهیدروتیوپیران-۴-آن ..... ۴۸
- شکل (۳-۴): تهیه بیس آریل متیلیدن سیکلو هگزانون ها ..... ۴۸
- شکل (۳-۵): تهیه بیس آریل متیلیدن سیکلو پنتانون ها ..... ۵۰
- شکل (۳-۶): تهیه بیس آریل متیلیدن تیوپیران ها ..... ۵۲
- شکل (۳-۷): تهیه بیس آریل متیلیدن پیرانون ها ..... ۵۴
- شکل (۳-۸): تهیه دی بنزیلیدن استون ها ..... ۵۷
- شکل (۳-۹): تهیه چالکون ها ..... ۵۸

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۲): بررسی تاثیر قدرت بازی آمین بر واکنش تراکم تتراهیدروتیوپیران-۴-آن و بنزالدئید.....	۳۴
جدول (۲-۲): بررسی تاثیر نمک در واکنش تراکم سیکلوهگزانون و بنزالدئید.....	۳۵
جدول (۳-۲): بررسی تاثیر حلال‌های پروتیک و غیر پروتیک در واکنش سیکلوهگزانون و بنزالدئید.....	۳۶
جدول (۴-۲): بررسی تاثیر نسبت مقدار آمین به حجم آب در واکنش سیکلوهگزانون و بنزالدئید.....	۳۷
جدول (۵-۲): مقایسه میزان سختی کاتیون‌ها در آب.....	۴۰
جدول (۶-۲): مقایسه توانایی دهندگی جفت الکترون آزاد در حلال‌ها.....	۴۱
جدول (۷-۲): مقایسه توانایی گیرندگی جفت الکترون آزاد در حلال‌ها.....	۴۲
جدول (۸-۲): مقایسه سختی حلال‌ها.....	۴۳
جدول (۹-۲): بررسی مقادیر کاتالیکی لیتیم پرکلرات در واکنش سیکلوهگزانون و آب.....	۴۴
جدول (۱-۳): نتایج مربوط به واکنش تراکم سیکلوهگزانون و مشتقات بنزالدئید.....	۴۹
جدول (۲-۳): نتایج مربوط به واکنش تراکم سیکلوهگزانون و مشتقات بنزالدئید.....	۵۱
جدول (۳-۳): نتایج مربوط به واکنش تراکم تتراهیدروتیوپیران-۴-آن و مشتقات بنزالدئید.....	۵۲
جدول (۴-۳): نتایج مربوط به واکنش تراکم تتراهیدروتیوپیران-۴-آن و مشتقات بنزالدئید.....	۵۵
جدول (۵-۳): نتایج مربوط به واکنش تراکم استون و مشتقات بنزالدئید.....	۵۷
جدول (۶-۳): نتایج مربوط به واکنش تراکم استوفنون و مشتقات بنزالدئید.....	۵۹

# فصل اول

## تشکیل پیوند کربن - کربن در آب

### ۱-۱ آب

آب یکی از مهم‌ترین مواد شناخته شده در طبیعت می‌باشد. این اهمیت آن چنان فراگیر است که نه تنها علم، بلکه تاریخ و تمدن بشریت را تحت شعاع قرار داده است. این آب که حیات بشر منوط به وجود آن است، دارای بیوگرافی می‌باشد. صدها رساله و دانش‌نامه در رابطه با ویژگی‌های منحصر به فرد آن به نگارش درآمده است [۱]. امروزه در مقایسه با تحقیقات متمرکز شده بر روی کشف و سنتز مواد پیچیده جدید، مطالعه بر روی آب چه در مقیاس مولکولی و چه در ابعاد محیط زیستی آن، حجم قابل توجه‌ای از پژوهش‌های علمی را معطوف خود ساخته است. از آنجایی که وسعت مطالعات در زمینه آب بسیاری از شاخه‌های علوم را در برمی‌گیرد، کشف حقایق جدید در یک زمینه خاص، دانشمندان را در موضوعات دیگر علمی شگفت زده خواهد کرد [۲].

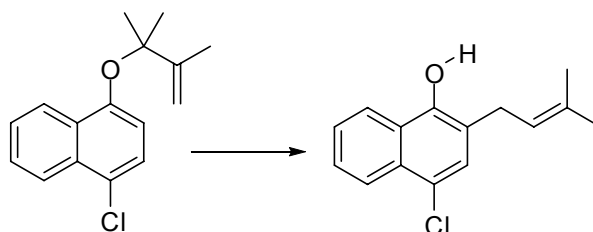
آب، محیط‌های آبی و مواد آبیکی، مایعات و جامدات غیر عادی هستند. برای مثال آب به حالت مایع در مقایسه با بسیاری از حلال‌های موجود، نه تنها به عنوان محیط میزبان برای واکنش‌های شیمیایی عمل می‌کند،

بلکه در بسیاری از موارد در برهم کنش میان واکنش گرهای دخالت تعیین کننده دارد. پاسخ به این پرسش بنیادی که چگونه ساختار ساده‌ای هم‌چون مولکول آب، می‌تواند به سنتز ساختارهای پیچیده جهت‌دهی و کمک کند، ذهن محققان را به شدت مجذوب خود ساخته است [۳].

### ۲-۱-۱ واکنش‌های شیمیایی در آب

امروزه استفاده از آب به دلیل صرفه اقتصادی، تمایل به ایجاد شرایط ملایم در واکنش‌های آلی و ضرورت توجه به حفاظت محیط زیست، بسیار مورد توجه شیمی‌دانان سنتزی قرار گرفته است. تعداد زیادی از سنتزهای آلی در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که یکی از موارد جالب توجه، انجام واکنش‌های پرسیکلی در آب با بازده و سرعت بالا می‌باشد. برای مثال در دو واکنش دیلز-آلدر و نوآرایی کلایزن، با وجود آن‌که واکنش‌گرها آب‌گریز هستند، سرعت واکنش در حلال آب به میزان قابل توجهی در مقایسه با حلال‌های آلی و یا در شرایط بدون حلال افزایش پیدا می‌کند [۴].

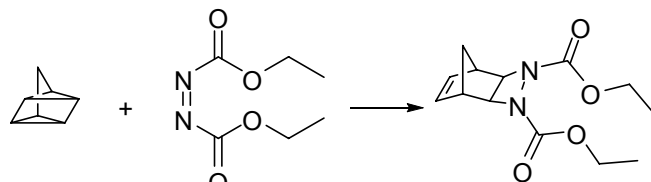
این افزایش سرعت را در واکنش نوآرایی کلایزن<sup>۱</sup> به وضوح می‌توان مشاهده کرد. بازده این واکنش در حلال تولوئن، در حدود ۱۶٪ و در شرایط خشک ۷۳٪ است. در صورتی که استفاده از آب، واکنش را در ۱۲۰ ساعت کامل می‌کند (شکل ۱-۱) [۵].



شکل ۱-۱: نوآرایی کلایزن

<sup>۱</sup>. Claisen rearrangement.

در واکنش‌های حلقوی شدن<sup>۱</sup> نیز افزایش فعالیت در حضور آب مشهود است. واکنش میان کوئادری سیکلان<sup>۲</sup> و دی اتیل آزودی کربوکسیلات<sup>۳</sup> در آب و در دمای اتاق، با بازده ۸۲٪ در مدت زمان ۱۰ دقیقه کامل می شود. در صورتی که حداقل زمان مورد نیاز جهت کامل شدن این واکنش در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق، ۴۸ ساعت و در حلال تولوئن، ۲۴ ساعت است (شکل ۱-۲) [۶].



شکل ۱-۲: واکنش میان کوئادری سیکلان و دی اتیل آزودی کربوکسیلات

در این واکنش، با افزایش واکنش گرما به آب، سوسپانسیون آبی تشکیل می شود که در اثر هم زدن شدید مخلوط واکنش و در نتیجه افزایش سطح تماس بین دو فاز آلی و آبی، واکنش به شکل چشم گیری تسریع می گردد. این افزایش سرعت، به مقدار آب بستگی ندارد. از طرف دیگر اگر از آب سنگین به عنوان حلال استفاده شود، سرعت واکنش به مقدار قابل توجهی کاهش پیدا می کند. پیوند هیدروژنی، کمک حلال به پایداری بارهای الکتریکی، اثرات دو قطبی و همچنین حل شدن مواد واکنش دهنده در آب (هر چند جزئی) از دلایل فرضی این پدیده هستند. محصول این واکنش، جامد بوده و به آسانی به روش فیلتراسیون از محیط واکنش خارج می شود. در صورتی که مواد واکنش گر مایع غیر قطبی باشند، فاز شفاف را تشکیل می دهند که می توان این فاز را در خاتمه با استخراج «مایع- مایع» از محیط واکنش خارج کرد [۷]. اگرچه هنوز دلیل افزایش سرعت در این واکنش‌ها، به روشنی برای شیمی دانان مشخص نیست، اما پیش فرض‌های اولیه‌ای وجود دارند که تا اندازه ای در اکثر تحقیقات انجام شده در این زمینه مورد تأیید قرار گرفته‌اند. برای

<sup>۱</sup>. Cycloaddition Reaction; <sup>۲</sup>. Quadricyclane; <sup>۳</sup>. DEAD

مثال این احتمال که چنین واکنش‌هایی قادر باشند بدون نیاز به حلالیت کامل واکنش‌گرها در محیط واکنش و از طریق همان حداقل حلالیت با سرعت بالا انجام شوند، به طور قطع رد نمی‌شود. و هم‌چنین توجه به این واقعیت که در سوسپانسیون‌های آبی تجمع نقطه ای واکنش‌گرهای آب‌گریز موجب بالا رفتن امکان برهم‌کنش میان مولکول‌ها شده، در نتیجه سرعت واکنش افزایش پیدا می‌کند [۸].

برسلو<sup>۱</sup> برای توضیح نتایج برخی از واکنش‌های دیلز-آلدر در آب از اثرات آب‌گریزی واکنش‌گرها استفاده و علت ایندو بودن محصولات را توجیه کرد [۷]. از طرف دیگر بررسی‌های ترمودینامیکی در واکنش‌های افزایش حلقه نشان داده است که آب در برخی از موارد به ناپایداری حالت پایه واکنش‌گرها نسبت به حالت واسطه کمک می‌کند [۸، ۹]. هم‌چنین اثر پیوندهای هیدروژنی در واکنش‌های دیلز-آلدر چه از نظر عملی و چه تئوری، به طور کامل بررسی شده است [۱۰]. نکته مهم، ضرورت توجه به برهم‌کنش‌های میان فاز آبی و فاز آلی در سطح تماس دو فاز است. علاوه بر اثراتی که توضیح داده شد، کشش سطحی در مرز بین دو فاز نیز به تجمع نقطه ای واکنش‌گرها کمک می‌کند [۱۱].

واکنش‌هایی از این نوع مورد توجه شیمی سبز هستند چراکه به مقدار قابل توجهی از حجم مصرفی حلال‌های آلی می‌کاهند. در این واکنش‌ها، محصولات جامد معمولاً در همان ظرف واکنش، رسوب کرده و به آسانی جدا می‌شوند. حلال آب، بازده و خلوص محصولات را افزایش داده و در نتیجه به صرفه اقتصادی می‌باشد [۱۲]. اما مشکل بزرگ انجام واکنش‌های آلی در آب، این قانون مقدس است: « مواد برهم‌کنشی با یک‌دیگر انجام نمی‌دهند، مگر آن که حل شوند. »<sup>۲</sup> به همین علت برای بسیاری از واکنش‌هایی که در آب انجام می‌شوند، استفاده از کمک حلال‌های آلی<sup>۳</sup> و یا بهینه‌سازی شرایط واکنش غیر قابل اجتناب

<sup>۱</sup>. R. Breslow ; <sup>۲</sup>. "Corpora non agunt nisi soluta" (Substances do not interact unless dissolved); <sup>۳</sup>. Cosolvents

است. با این وجود برخی از واکنش‌های آلی هم چون واکنش نوآرایی کلایزن از قانون یاد شده تخطی می‌کنند. این واکنش‌ها در شرایطی که هیچ یک از واکنش‌گرها در آب حل نمی‌شوند، با بازده و سرعت بالا انجام می‌شوند. حتی در صورت عدم افزایش سرعت واکنش، حلال آب نسبت به حلال‌های آلی به علت مزایای جداسازی آسان محصولات و شرایط ملایم محیط واکنش ارجحیت دارد [۱۳].

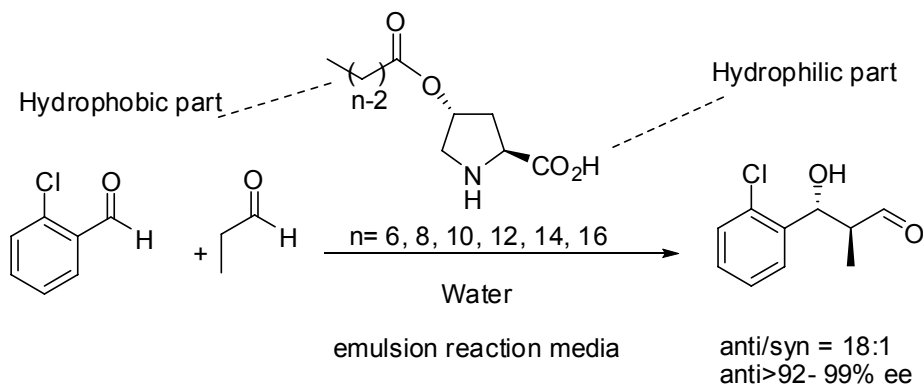
همان‌طور که در بالا گفته شد، آب در مقایسه با حلال‌هایی که به طور معمول در واکنش‌های آلی به کار می‌روند، دارای ویژگی‌های منحصر به فردی می‌باشد. واکنش‌هایی که در آب انجام می‌شوند، بر اساس میزان حلالیت واکنش‌گرها، در دو دسته مورد بررسی قرار می‌گیرند. واکنش‌های «در آب»<sup>۱</sup> که واکنش‌گرها در آب حل می‌شوند و واکنش‌های «روی آب»<sup>۲</sup> که مواد اولیه در آب نامحلول هستند. وجه اشتراک هر دو محیط، افزایش سرعت واکنش نسبت به حلال‌های آلی و همچنین در شرایط بدون حلال می‌باشد [۱۴]. اما برای دسته دیگری از واکنش‌ها از جمله واکنش افزایش آلدول، استفاده از آب تغییری در سرعت ایجاد نکرده، بلکه به بهبود شیمی‌گزینی، دیاسترو و انانتیوگزینی<sup>۳</sup> واکنش کمک می‌کند. برای این دسته از واکنش‌ها اصطلاح «در حضور آب»<sup>۴</sup> و یا «فاز آلی اشباع»<sup>۵</sup> به کار می‌رود [۱۵، ۱۶].

در طبیعت واکنش افزایش آلدول، توسط آنزیم‌ها و پادتن‌ها در محیط آبی و در شرایط پیرامونی آب‌گریز انجام می‌شود. در آزمایشگاه نیز نمونه‌های بسیاری از واکنش افزایش آلدول، در حضور آب گزارش شده است. برای مثال، واکنش موکایی‌یاما با استفاده از کاتالیست‌های اسید لوئیس کایرال، در آب و با حضور مواد فعال سطحی با فزونی انانتیومری<sup>۶</sup> بالا انجام می‌گیرد (شکل ۱-۳) [۱۷].

<sup>۱</sup>. In water ; <sup>۲</sup>. On water; <sup>۳</sup>. Chemo-, Diastereo-, Enantioselectivity; <sup>۴</sup>. In the presence of water; <sup>۵</sup>. Concentrated organic phase; <sup>۶</sup>. Enantiomeric Excess







شکل ۱-۵: افزایش آلدول در آب با استفاده از کاتالیست‌های ترکیبی

هر دو واکنش بالا در حضور مقدار زیادی آب (واکنش اول در یک محیط دو فازی و واکنش دوم در محلول امولسیون) با دیاستروگزینی و انانتیوگزینی بسیار خوب انجام گرفته اند. بنابراین نمی‌توان در مورد آنها اصطلاح «فاز آلی اشباع» را به کار برد. به نظر می‌رسد واژه آبکی<sup>۱</sup> نیز چندان مناسب نباشد، چرا که این واکنش‌ها در محیط آبی انجام شده اند و متفاوت از محیط‌های ترکیبی از حلال‌های آلی و آب هستند [۲۰].

### ۱-۱-۳ محلول‌های کلوئیدی

#### ۱-۱-۳-۱ سوسپانسیون‌ها

سوسپانسیون یک مخلوط همگن جامد در مایع است که اندازه ذرات کلوئیدی آن بیشتر از یک میکرومتر می‌باشد. این ذرات را می‌توان با میکروسکوپ مشاهده کرد. سوسپانسیون‌ها در واقع زیرمجموعه‌ای از محلول‌های کلوئیدی محسوب می‌شوند که در حالت عادی ناپایدار بود و در صورت نگهداری در حالت سکون پس از مدتی ذرات جامد آن ته‌نشین می‌شوند. پراکندگی ذرات در آن‌ها به صورت پراکندگی یونی

و مولکولی در محلول‌های حقیقی نبوده، بلکه به شکل مجموعه‌های مولکولی به نام میسل<sup>۱</sup> می‌باشد که به راحتی از حلال قابل تشخیص هستند. همانند ذرات شن و ماسه و یا قطرات روغن زیتون در آب [۲۱].

#### ۱-۱-۳-۲ امولسیون‌ها

امولسیون‌ها نیز دسته‌ای از محلول‌های کلوئیدی هستند که در آنها ذرات یک مایع در مایعی دیگر معلق است. ذرات روغن در آب مثالی از محلول امولسیون آبی می‌باشد. امولسیون‌ها نیز هم‌چون سوسپانسیون‌ها از دو فاز پراکنده و پیوسته تشکیل شده اند که پایداری کمی دارند. پایداری این سیستم‌ها را می‌توان توسط عوامل فعال سطحی<sup>۲</sup> افزایش داد [۲۲].

#### ۱-۱-۳-۳ امولسی‌فایرها

زمانی که دو مایع غیرقابل امتزاج با یکدیگر مخلوط می‌شوند، در اثر کشش سطحی سه حالت زیر اتفاق می‌افتد:

۱. خامه‌ای شدن<sup>۳</sup> (جدا شدن دو فاز بر اساس اختلاف در چگالی)

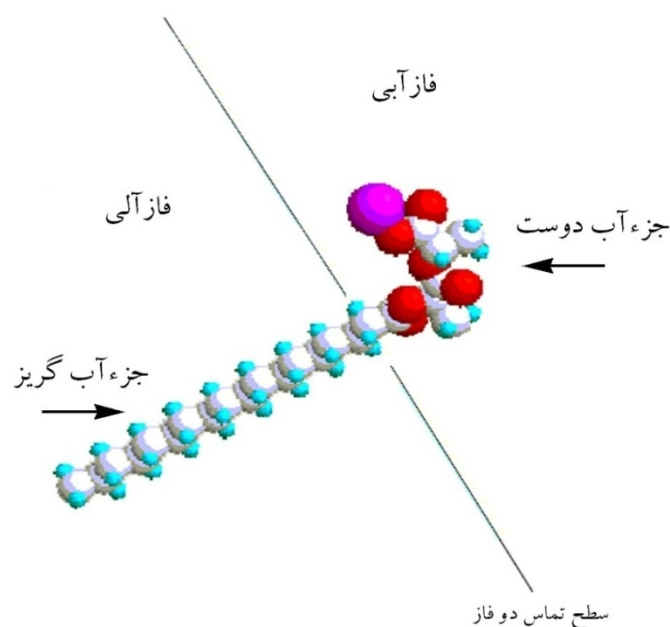
۲. منعقد شدن<sup>۴</sup> (خوشه‌ای شدن قطرات فاز پراکنده)

۳. به هم چسبیدگی<sup>۵</sup> (چسبیدن قطرات و تخریب لایه بین دو فاز)

مواد فعال سطحی در میان دو فاز مایع قرار گرفته و میزان به‌هم‌چسبیدگی را کاهش می‌دهند. این ترکیبات می‌توانند کف‌ها و سوسپانسیون‌ها را نیز پایدار کنند. مهم‌ترین ویژگی ساختمانی مواد فعال سطحی،

<sup>۱</sup> . Micelle; <sup>۲</sup> . Emulsifire or Surfactant; <sup>۳</sup> . Creaming; <sup>۴</sup> . Flocculation; <sup>۵</sup> . Coalescence

دوخصلتي بودن آن‌ها مي‌باشد. به اين معني كه اين تركيبات داراي هر دو جزء آب دوست و آب گريز در ساختمان خود هستند. قسمت آب گريز و يا چربي دوست كه از يك زنجيره بزرگ هيدروكربني تشكيل شده است جذب محيط‌هاي آلي مي‌شود. قسمت آب دوست يك ماده فعال سطحي قطبي بوده و مي‌تواند آنيون، كاتيون و يا خنثي باشد. زماني كه ماده فعال سطحي به امولسيون آبي افزوده مي‌شود، قسمت آب دوست به فاز پيوسته (آب) و قسمت آب گريز به فاز پراكنده، نزديك مي‌شوند. در اين حالت انرژي آزاد ترموديناميكي سيستم، به حداقل مقدار خود مي‌رسد و امولسيون پايدار مي‌گردد (شكل ۱-۶).



شكل ۱-۶: ماده فعال سطحي

#### ۱-۱-۳-۴ کاربرد مواد فعال سطحي در واكنش‌هاي محيط آبي

يك روش معمول براي بالابردن حلاليت هيدروكربن‌هاي واكنش‌گر در آب در واكنش‌هاي سنتزي آلي، استفاده از مواد فعال سطحي مي‌باشد. براي مثال در واكنش ميان آسيل كلريدها و آلکين‌هاي انتهائي، استفاده كاتاليتيكي از سدیم لوریل سولفات بازده واكنش را تا ۱۰ برابر افزايش مي‌دهد. در صورت حذف ماده فعال سطحي سرعت واكنش از ۹۸٪ به ۹٪ کاهش پيدا مي‌كند (شكل ۱-۷) [۲۳].