

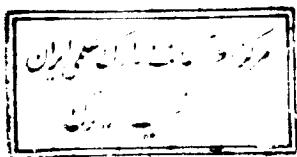
بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِيْمِ

۳۲۷۹۲

۱۰ ۱۱ ۱۲۸۰



دانشگاه صنعتی اصفهان



دانشکده شیمی

تهیه سولفونامیدها در حالت جامد

و

کاهش ترکیبات آلی با معرف جدید بنزیل تری فنیل فسفین ترا
هیدروبورات

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

علی رضا نجفی چره‌می‌نی

استاد راهنما

دکتر عبدالرضا حاجی پور

۱۰/۱۱/۷۸

اسفند ۱۳۷۸

۳۲۷۹۲



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی آقای علیرضا نجفی چرمهینی
تحت عنوان

تهیه سولفونامیدها در حالت جامد و کاهش ترکیب‌های آلی با معرف جدید بنزیل تری
فنیل فسفونیم ترا هیدرو بورات

توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهائی قرار گرفت.

در تاریخ

دکتر عبدالرضا حاجی پور

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر شادپور ملک پور

۲- استاد مشاور پایان نامه

دکتر عبدالحسین دباغ

۳- استاد داور

دکتر ایرج محمد پور

۴- استاد داور

دکتر غلامعباس پارسافر

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

«نیاش»

ای خدا از تو در خواست ای ایار تایی که تا روز لقای تو باقی بماند می‌کنم، و بر آن تا زنده ام مرا باقی دارو و بر آن تیرانزوی بر آنایام در قیامت مبعوث کن، و دم را از ریا و خود نایاب شک و ظاهر سازی در دینت بیزار کن علم خالص برای تو باشد. ای خدا مرا بصیرتی در دنیا خود و فراموشی در حکم خود و فهم هوشیدر علم کتاب خویش عطا فرما و کلین از رحمت بخش و مدام و رعی بخش که مانع از هرجه عصیان توست شود و به نور معرفت رو سفیدم کرو رغسم را به آنجه نزد توست قرار ده و مرا به راه رضای خود و برآین رسالت صلی الله علیه و آله - بیاران.

دعای ابو حمزه ثعالی

تشکو و قدر دانی

حمد و ستایش مخصوص پروردگار جهانیان است که اول اوست و آخر اوست و هم ظاهر و باطن اوست آفریدگار هستی اوست همه از اویند و بازگشت نیز به سوی اوست و در یک کلام همه اوست. و اما بعدسلام و صلوات خداوند بر همه رسولان واولیائش و مخصوصاً بر خاتم آنان و افضل آنان و خاندان گرامیش باد. صاحبان امر، که خداوند اطاعت از آنان را بر ما واجب گردانید و دوستی خود را دوستی آنان قرار داد و همه امورات ما و بلکه جهان را به ایشان سپرد، پس هر موفقیتی و حتی هر امری از امور به خواست ایشان است. بنابر این سپاس گزاری واقعی تنها آنها و در زمان غیت آخرین ایشان حضرت ولی عصر - که خداوند در ظهرش تعجیل کناد - را شایسته است، هر چند که زبان من و بلکه همه جهانیان از مدح ایشان قاصر است. اکنون که به فضل پروردگار این دوره به پایان رسیده است لازم است که نخست از پدر و مادر عزیزم به خاطر زحمتهای زیاد و دعای خیر و تشویقهای موثرشان نهایت تشکر را بنمایم. از معلم خوبیم آقای دکتر حاجی پور به خاطر راهنماییها و کمک ایشان هم در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد هم در کلیه مراحل پایان نامه کمال سپاس را دارم. از آقای دکتر ملک پور به خاطر راهنماییها ارزنده در تنظیم نهایی پایان نامه تشکر می نمایم. از همه اساتید دانشکده شیمی مخصوصاً اساتید گروه آلی که در این چند سال از خرمن دانش آنها خوش چینی کردم قدردانی می کنم. از همه کارکنان دانشکده نیز کمال تشکر را می نمایم.

علیرضا بخفی

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات ،
ابتكارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

به روان بی کران

روح الله خمینی

و الهه فرزندانش

آشائمه در هنگامه نبرد رشته تعلقات درس و بحث و مدرسه را بریدند و عقال
تمثیلات دنیا را از پای حقیقت علم برگر فتند.

فهرست مطالعه

<u>عنوان</u>	<u>صفحه</u>
فهرست مطالعه	شش
فصل اول: مقدمه	
۱	واکنشهای حالت جامد.....
۲	واکنشهای اکسایش.....
۲	اکسایش بروش بایر ویلیگر.....
۲	واکنش اکسایش الکلها.....
۳	واکنشهای جفت شدن مشتقات استیلنی و مشتقات فنولها.....
۳	واکنشهای کاهش.....
۳	واکنش افزایش مایکل.....
۴	تهیه اکسیمها در حالت جامد.....
۴	نوآرایی بیکمن.....
۵	واکنش سولفاتیازول و انیدرید اسیدها در حالت جامد.....
۵	سولفونامیدها.....
۶	تهیه سولفونامیدها بروش هیتزبرگ.....
۷	تهیه سولفونامیدها با استفاده از پتا کلرید فسفر.....
۷	تهیه سولفونامیدهای نوع دوم با استفاده از بتزن سولفونامید.....
۸	تهیه سولفونامیدها از طریق واکنشهای فاز جامد.....
۹	۸-۴-الف تهیه سولفونامیدها با استفاده از نگهدارنده کربامات.....
۹	۸-۴-ب تهیه سولفونامیدها با استفاده از نگهدارنده AMEBA.....
۱۰	۸-۴-ج تهیه سولفونامیدها با استفاده از نگهدارنده Rink amid resin.....
۱۱	۲-احیای ترکیبات آلی با معرفهای هیدریدی.....
۱۱	۱-۲-جایگزینی یک یا بیشتر از یونهای هیدرید با استخلافات دیگر.....
۱۳	۲-تغیر همزمان کاتیون و تعدادی از یونهای هیدرید.....
۱۰	۳-بورو هیدریدهای فلز لیگاند.....
۱۶	۴-سیستم های بورو هیدرید مرکب.....
۱۶	۵-۲ تشکیل بورید و آلمینید.....
۱۸	۶-بورو هیدریدهای نمکهای آمونیم نوع چهارم.....
۱۹	۷-۲ پلیمرهای ثبت شده بوسیله بورو هیدریدها.....
۲۰	۸-۲ بورو هیدریدهای روی و زیر کونیم.....

فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۲ تهیه سولفونامیدها در حالت جامد.....

۲۶.....	۱-۲-۲ محدودیتها
۲۸.....	جدول (۱-۲)
۲۹.....	جدول (۲-۲)
۳۰.....	۲-۲ احیای ترکیبات آلی با معرف بتزیل تری فنیل فسفونیم ترا هیدروبورات (BTPPTB)
۳۰.....	۲-۲-۲ خصوصیات معرف
۳۰.....	۲-۲-۲-۲ چگونگی عمل معرفهای کاهنده هیدربیدی
۳۲.....	۳-۲ کاهش ترکیبات کربونیلی با معرف BTPPTB
۳۴.....	جدول (۲-۳)
۳۵.....	جدول (۲-۴)
۳۶.....	۲-۴ آمینه شدن کاهشی با معرف BTPPTB
۳۷.....	جدول (۲-۵)
۳۸.....	نتیجه گیری

فصل سوم : بخش تجربی

۳۹.....	۱-۳ اطلاعات عمومی
	۲-۳ تهیه سولفونامیدها
۴۰.....	۱-۲-۳ تهیه N-متیل پارا تولوئن سولفونامید
۴۰.....	۲-۲-۳ تهیه N-اتیل پارا تولوئن سولفونامید
۴۱.....	۳-۲-۳ تهیه N-بنتیل پارا تولوئن سولفونامید
۴۱.....	۴-۲-۳ تهیه پیپریدین پارا تولوئن سولفونامید
۴۱.....	۵-۲-۳ تهیه N-(n-پروپیل)بتن سولفونامید
۴۲.....	۶-۲-۳ تهیه N-(n-بوتیل)بتن سولفونامید
۴۲.....	۷-۲-۳ تهیه مورفولین بتن سولفونامید
۴۲.....	۸-۲-۳ تهیه N-ایزو پنتیل بتن سولفونامید
	۳-۳ کاهش آلدیدها و کتونها به الکلها
۴۳.....	۱-۳-۳ تهیه معرف
۴۳.....	۱-۳-۳-۱ الف تهیه نمک بتزیل تری فسفونیم کلرید
۴۳.....	۱-۳-۳-۱ ب تهیه معرف بتزیل تری فنیل فسفونیم ترا هیدروبورات
۴۴.....	۳-۳-۳ تهیه فنیل متیل کاربینول
۴۴.....	۴-۳-۳ تهیه فنیل ۵،۴،۳ تری متوكسی بتزیل الکل
۴۵.....	۵-۳-۳ تهیه متیل (۳-پیریدیل کاربینول)
۴۵.....	۶-۳-۳ تهیه فنیل (۲-پیریدیل کاربینول)
۴۵.....	۷-۳-۳ تهیه متیل (۳،۴ دی متوكسی) فنیل کاربینول
۴۶.....	۸-۳-۳ تهیه ۲-هیدرولکسی ۵-بروموبنتزیل الکل
۴۶.....	۴-۳ آمینه شدن کاهشی

۴۶.....	۳-۴-۱ تهیه دی بنتزیل آمین.....
۴۷.....	۳-۴-۲ تهیه N-بوتیل N-۴،۳ دی متوكسی بنتزیل آمین.....
۴۷.....	۳-۴-۳ تهیه N-بنتزیل N-۴،۳ دی متوكسی بنتزیل آمین.....
۴۸.....	۳-۴-۴ تهیه N-بوتیل N-۴،۳ دی متوكسی بنتزیل آمین.....

فصل چهارم: طیفهای IR و NMR

۴۹.....	طیف (IR(KBr)-متیل پارا تولوئن سولفونامید.....
۵۰.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-متیل پارا تولوئن سولفونامید.....
۵۱.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-متیل پارا تولوئن سولفونامید(دوتریم دار شده).....
۵۲.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب N-اتیل پارا تولوئن سولفونامید.....
۵۳.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-اتیل پارا تولوئن سولفونامید.....
۵۴.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب N-بنتزیل پارا تولوئن سولفونامید.....
۵۵.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-بنتزیل پارا تولوئن سولفونامید.....
۵۶.....	طیف (IR(KBr)-پیریدین بنتز سولفونامید.....
۵۷.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-پیریدین بنتز سولفونامید.....
۵۸.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب N-(n-پروپیل) بنتز سولفونامید.....
۵۹.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-(n-پروپیل) بنتز سولفونامید.....
۶۰.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب N-(n-بوتیل) بنتز سولفونامید.....
۶۱.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-(n-بوتیل) بنتز سولفونامید.....
۶۲.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب N-مورفولین بنتز سولفونامید.....
۶۳.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-مورفولین بنتز سولفونامید.....
۶۴.....	طیف (IR(KBr)-ایزو پنتیل بنتز سولفونامید.....
۶۵.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب N-ایزو پنتیل بنتز سولفونامید.....
۶۶.....	طیف (IR(KBr)-مورفولین بنتز سولفونامید در حالت جامد.....
۶۷.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب بنتھیدرول.....
۶۸.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب فنیل متیل کاربینول.....
۶۹.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب فنیل متیل کاربینول.....
۷۰.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب فنیل متیل کاربینول کل.....
۷۱.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب ۵،۴،۳ تری متوكسی بنتزیل الكل.....
۷۲.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب متیل (۳-پیریدیل) کاربینول.....
۷۳.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب متیل (۳-پیریدیل) کاربینول.....
۷۴.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب فنیل (۲-پیریدیل) کاربینول.....
۷۵.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب فنیل (۲-پیریدیل) کاربینول.....
۷۶.....	طیف (IR(KBr)-ترکیب ۴،۳ دی متوكسی بنتزیل الكل.....
۷۷.....	طیف $^1\text{H-NMR}$ -ترکیب ۴،۳ دی متوكسی بنتزیل الكل.....

طیف $^1\text{H-NMR}$	ترکیب ۲-هیدروکسی-۵-برومو بنزیل الکل	78
طیف IR(KBr)	ترکیب دی بنزیل آمین	79
طیف $^1\text{H-NMR}$	ترکیب دی بنزیل آمین	80
طیف IR(KBr)	ترکیب N-بوتیل-۳،۴دی متوكسی بنزیل آمین	81
طیف $^1\text{H-NMR}$	ترکیب N-بوتیل-۳،۴دی متوكسی بنزیل آمین	82
طیف IR(KBr)	ترکیب N-بنزیل-۳،۴دی متوكسی بنزیل آمین	83
طیف $^1\text{H-NMR}$	ترکیب N-بنزیل-۳،۴دی متوكسی بنزیل آمین	84
طیف $^1\text{H-NMR}$	ترکیب N-پروپیل-۳،۴دی متوكسی بنزیل آمین	85
	مراجع	86

چکیده:

این پروژه از دو قسمت مجزا تشکیل شده است. بخش نخست آن مربوط به تهیه سولفونامیدها در فاز جامد (شرایط عاری از حلال) است. به تازگی تهیه ترکیبات آلی از طریق واکنشهای حالت جامد مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است. دلایل این رویکرد شامل سرعت بالاتر، گرینش پذیری بهتر، بازده بالاتر و بخصوص مسایل محیط زیستی و مسایل ایمنی است. از طرفی سولفونامیدها ترکیبی هستند که بعضی از آنها خاصیت داروئی دارند بنابراین ساختن آنها در حالت جامد جالب است. در این بخش یک روش ساده برای تهیه سولفونامیدها ارائه شده است. مزایای روش شامل سرعت بالا سادگی خالص سازی و جداسازی بازده خوب و عدم استفاده از حلال می باشد. محصولات به کمک روشهای طیف سنجی مادون قرمز و رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن و همچنین نقاط ذوب آنها شناسایی شده اند. در بخش دوم این پروژه یک معرف کاهنده جدید به نام بتزیل تری فنیل فسفونیم ترا هیدروبورات معرفی شده است. سدیم بوروهیدرید یکی از پر کاربردترین معرفهای کاهنده است که در گستره وسیعی در واکنشهای کاهش به کار رفته است. بر روی سدیم بوروهیدرید تا کنون اصلاحات زیادی انجام شده است که منجر به تغییر خواص آن گردیده است. این اصلاحات شامل افزایش یا کاهش قدرت احیا کنندگی و همچنین حل پذیری آن در حلالهای غیر پرتوئی و غیر قطبی میباشد. در این پروژه آبیون نمک بتزیل تری فنیل فسفونیم کلرید با ترا هیدروبورات تعویض شده است که منجر به افزایش قدرت کاهنده گی و همچنین حل شدن این ترکیب در حلالهای غیر پرتوئی نظیر دی کلرو متان و کلروفرم شده است. در یک قسمت گروهی از ترکیبات کربونیل دار شامل آلدیدها و کتونها به الکلهای متناظر تبدیل شده اند. در بخش دیگر با روش آمیناسیون کاهشی ستز تعدادی از آمینهای مورد بررسی قرار گرفته است. تمام ترمحصول ها با روش های طیف سنجی و نقاط ذوب مورد شناسایی قرار گرفته اند.

فصل اول

مقدمه :

تاکنون واکنشهای شیمی آلی در حلال مورد بررسی قرار گرفته اند. شاید یک علت آن این گفته حکیم بزرگ یونانی ارسطو، کسی که تا مدت‌ها افکار او از نظر فلسفی بر جهان گستردۀ بود، باشد: که هیچ واکنشی بدون حضور حلال انجام نمی‌شود! در آن زمان مشخص نشده بود که بعضی از واکنشها در غیاب حلال انجام می‌شوند. به عنوان مثال تعدادی از واکنشهای زیستی مانند فرایند هضم غذا و کنشهای سلولی بیشتر واکنشهای حالت جامد هستند نه واکنشهایی که در حلال انجام می‌شوند^[۱]. اخیراً مشخص شده است که بعضی از واکنشهای شیمی آلی در فاز جامد با بهره بهتر و گزینش پذیری بالاتری نسبت به محلول انجام می‌شوند. واکنشهای حالت جامد دارای مزایای دیگری نیز می‌باشند از جمله سرعت بالاتر و عدم استفاده از حلال که مورد آخر علاوه بر صرفه اقتصادی آن مسائل زیست محیطی نیز که به تازگی مورد توجه واقع شده است نیز رعایت می‌گردد. روش کلی انجام واکنشهای حالت جامد به این صورت است که: واکنشگرها به طور کامل پودرشده و به خوبی با هم مخلوط می‌گردند. این مخلوط در صورت لزوم برای مدتی به حال خود گذاشته می‌شود. انجام واکنشهای حالت جامد بواسیله عواملی مانند حرارت دادن، سائیدن، تکان دادن، تابش امواج فرا صوت^۲ و تابش ریز موجه اتسریع می‌گردد^[۲-۱۲]. بررسیها نشان میدهد هرچه اندازه ذرات

1-no coopora nici fluida

2-ultra sound irradiation

ریزتر باشد سرعت انجام واکنش بیشتر است. به عنوان مثال در اکسایش بایر ویلیگر^۱ مشتقات بتزووفنون با متا کلرو پر بتزوئیک اسید در حالت جامد هنگامی که قطر ذرات از $100\text{ }\mu\text{m}$ به $50\text{ }\mu\text{m}$ کاهش پیدا میکند، سرعت واکنش $10\times$ برابر میگردد [۱]. از آنجائی که شیمی واکنشهای جامد دارای سابقه زیادی نمی باشد، جنبه های نظری و بحث پیرامون مکانیسم آنها کار آسانی نیست. با این وجود انواع مختلفی از واکنشهای شیمی آلی در حالت جامد مورد بررسی قرار گرفته اند و نتایج آنها منتشر گردیده است که تعدادی از آنها ذکر میگردد.

۱-۱ واکنشهای اکسایش

۱-۱-۱ اکسایش بروش بایر ویلیگر

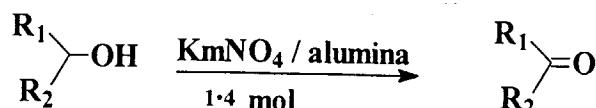
بعضی از واکنشهای بایر ویلیگر کتونها با متاکلرو پر بتزوئیک اسید در حالت جامد با سرعت بیشتری انجام می گردند که نتایج تعدادی از آنها در اینجا ذکر میگردد.

کتون	زمان(دقیقه)	محصول	% بازده(حالت جامد)	% بازده (کلروفرم)
	۳۰		۹۵	۹۴
	۵ روز		۶۴	۵۰
PhCOCH ₂ Ph	۲۴ ساعت	PhCO ₂ CH ₂ Ph	۹۷	۴۶
PhCOPh	۲۴ ساعت	PhCO ₂ Ph	۸۵	۱۳

۱-۱-۲ واکنش اکسایش الکلها

در واکنشهای آلی واکنشهای اکسایش خانواده بزرگی را تشکیل میدهند. اکسایش الکلها با معرف پرمنگنات تثیت شده بر روی آلمینا در حالت جامد منجر به نتایج با گزینش پذیری بالا و بازده خوب شده است. همچنین سادگی خالص سازی و سرعت بالای انجام واکنش در دمای اتاق از دیگر مزایای این روش

می باشد. واکنش در دمای اتاق و تنها تا یک مرحله پیش می رود. این روش دارای گزینش پذیری خوبی است والکلهاي نوع اول را به طور كامل در حضور الکلهاي نوع دوم اکسید می نماید [۱۲].

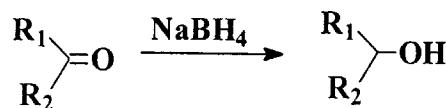


۳-۱-۱ واکنشهای جفت شدن استیلنی و مشتقات فنولها

مشتقات استیلنی تحت واکنش گلاسر^۱ عمل جفت شدن انجام میدهند. این واکنش معمولاً در آب انجام میشود [۱]. این واکنشها می توانند در حالت جامدبا بهره بهتر انجام شوند. به عنوان مثال هنگامی که مخلوطی از ذرات پودر شده فنیل استیلید مس (I) یک آبه در دمای اتاق به مدت ۳ ساعت نگه داشته شود دی فنیل استیلن به عنوان محصول با بازده ۶۰٪ پدید می آید. واکنش مهم دیگر جفت شدن مشتقات فنولی است به عنوان مثال موقعی که مخلوطی از ۲-نفتول و کلرید آهن ۶ آبه در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲ ساعت نگه داشته شود محصول بی نفتول با بازده خوب بدست می آید [۱۳].

۴-۱-۱ واکنشهای کاهش

از واکنشهای مهم دیگر که در حالت جامد گزارش شده است واکنش کاهش ترکیب های کربونیل به الکلها در حالت جامد است [۱۴]. این واکنش همچنین با اضافه کردن مولکولهای فعال نوری به عنوان میزان^۲ می توانند به صورت فضا ویژه باعث کاهش گروه کربونیل و تشکیل الکلهاي فعال نوری گردند [۱۵].



واکنش احیا ترکیب های کربونیل دار بوسیله معرف سدیم بورو هیدرید ثبت شده بر روی آلومینا به تازگی توسط امواج ریز موج گزارش شده است [۱۶].

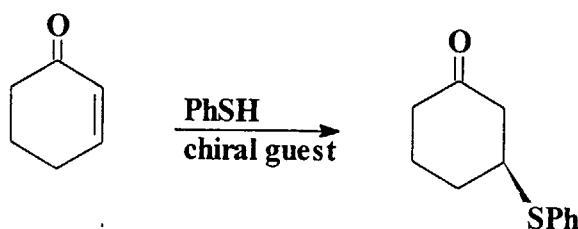
۱-۱-۵ واکنش افزایش هایکل^۳

واکنش افزایش مشتقات تیول به سیکلو هگزونون به همراه مولکولهای فعال نوری میزان به صورت فضا ویژه انجام شده است [۱۷].

1- glaser

2- guest

1- Michael reaction



۶-۱-۱ تهیه اکسیمها در حالت جامد

اکسیمها ترکیب‌های مهمی در شیمی آلی می‌باشند. این ترکیب‌ها علاوه بر اینکه حد واسط برای تهیه نیتریل اکسیدها [۱۸] نیترونها [۱۹] و تعدادی از ترکیب‌های آلی هستند، به عنوان یک ترکیب موثر در شناسائی و خالص سازی ترکیب‌های کربونیل دار به کار می‌رود. روش‌های معمول در تهیه اکسیمها مستلزم مخلوط کردن ترکیب کربونیل دار با ۲ اکی والان هیدروکسیل آمین هیدروکلرید در شرایط بازی و با کنترل pH می‌باشد. نتایج نشان میدهد که تهیه اکسیمها در حالت جامد از سرعت بالاتر و همینطور جداسازی و خالص سازی آسانتری برخوردار است. همچنین واکنش بالا میرود [۲۰].

۶-۱-۲ نوآرائی بیکمن^۱

اکسیمها تحت تاثیر بعضی معرفها نوآرائی بیکمن را انجام میدهند. هنگامی که یک اکسیم بافسفر پنتا کلرید ترکیب می‌شود تحت نوآرائی به یک آمید تبدیل می‌گردد. دیگر معرفهایی که این نوآرائی را انجام می‌دهند عبارتند از: اسید سولفوریک، اسید فرمیک، تیونیل کلرید و سیلیکاژل. بررسیها نشان می‌دهد که در فاز جامد مخلوط کردن آلومینیوم کلرید با اکسیمها در دمای ۴۰-۸۰ منجر به نوآرائی بیکمن می‌گردد. از آنجایی که در طی انجام واکنش گاز HCl آزاد می‌گردد احتمال دارد که واکنش از طریق یک حد واسط ارگانو آلومینیوم پیش رود [۲۱].

