

سرگذشت یک پیوند، سرنوشت یک سازوکار

مهدیه سالار کیا

اشاره

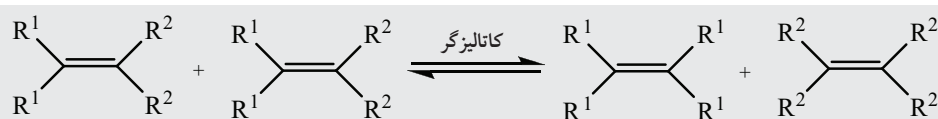
دریای ترکیب‌های آلی چنان بیکران است که پژوهش‌های پرمایه‌ی شیمی‌دان‌ها، تنها کسر کوچکی از این مواد پرتنوع را در اختیار بشر قرار داده است. اما همین شمار اندک، حضوری پررنگ و برجسته در زندگی ما داشته است چنان‌که بدون مواد دارویی و موادی که اکنون در عرصه‌ی کشاورزی در دسترس هستند، ادامه‌ی زندگی برای ما ممکن نبود. در همین حال بالا گرفتن نیازها و خواسته‌های روبه‌رشد بشر، هم‌چنان هموارسازی راه، برای یافتن روش‌های سنتزی گزینش‌پذیر و بهره‌برداري از آن‌ها را در تهیه‌ی مواد مطلوب در پی داشته است. در میان روش‌های تهیه‌ی ترکیب‌های آلی مورد نیاز، ایجاد پیوند C-C جایگاهی بی‌مانند برخوردار بوده است. با نگاهی به قرن گذشته و فهرست برندگان جایزه‌ی نوبل شیمی، سرگذشت جالب پیوند C-C است که توجه ما را به خود جلب می‌کند. در خلال این مدت، ۵ جایزه‌ی نوبل در شیمی به روش‌های سنتز در شیمی آلی اختصاص یافته است که در همه‌ی آن‌ها ساختار و شیمی پیوند C-C به گونه‌ای مطرح بوده است و این واقعیت، توانمندی طبیعت سنتز آلی را یادآور می‌شود.

اعطای جایزه‌ی سال ۱۹۱۲ به گرینیارد^۱، تأکیدی بر اهمیت واکنشگری است که این شیمی‌دان برای تشکیل پیوند C-C در سازماندهی چارچوب مولکولی از آن بهره گرفت در حالی که، ساباتیئر^۲ نیز به‌خاطر استفاده از فلزها به‌عنوان کاتالیزگر در واکنش هیدروژن‌دار کردن ترکیب‌های سیر نشده او را همراهی می‌کرد.

در سال ۱۹۵۰، واکنش دیلز-آلدِر مورد توجه قرار می‌گیرد که در ساده‌ترین شکل آن، پیوندهای دوگانه‌ی C-C پیوندهای جدیدی را تشکیل می‌دهند؛ دو پیوند دوگانه و یک پیوند ساده که یک حلقه‌ی ۶ عضوی را سازمان داده‌اند. جایزه‌ی سال ۱۹۷۹ به براون و ویتیگ^۳ تعلق می‌گیرد که به‌ترتیب هیدروبودار کردن پیوندهای C-C سیر نشده و تشکیل آن را مورد بررسی قرار داده بودند. در سال ۲۰۰۱ هم بار دیگر شیمی این پیوند در مرکز توجه است و از یک‌سو، نولز و نویوری^۴ به‌خاطر بررسی واکنش کاهش پیوند دوگانه، شایسته‌ی دریافت این جایزه شناخته می‌شوند و از سوی دیگر شارپلس^۵ که روی اکسایش این پیوندها کار کرده است. و سرانجام در سال ۲۰۰۵ این جایزه به‌خاطر توسعه‌ی روش متاتز^۶ یا جانشینی دوگانه در شکستن پیوندهای دوگانه‌ی C-C و تشکیل کاتالیتیکی آن به چائوین^۷، گرابس و شراک^۸ تعلق می‌گیرد.

کلید واژه‌ها: واکنش‌های جانشینی دوگانه، جایزه‌ی نوبل، متاتز، شیمی کوئوردیناسیون

۵ جایزه‌ی نوبل در شیمی به روش‌های سنتز در شیمی آلی اختصاص یافته است که در همه‌ی آن‌ها ساختار و شیمی پیوند C-C به گونه‌ای مطرح بوده است و این واقعیت، توانمندی طبیعت سنتز آلی را یادآور می‌شود



و همه‌جانبه با واکنش متاتز، موفق به ارایه‌ی یک سازوکار مناسب و مورد پذیرش برای این واکنش شد و آن را در کنار کارهای ارزنده‌ی دیگرش، در پرونده‌ی پژوهش‌های خود ثبت کرد.

این دانشمند، ایوس چائووین بود که در سال ۱۹۳۰ در مرز میان بلژیک و فرانسه در خانواده‌ای کشاورز به دنیا آمد. دوران تحصیل او با نخستین

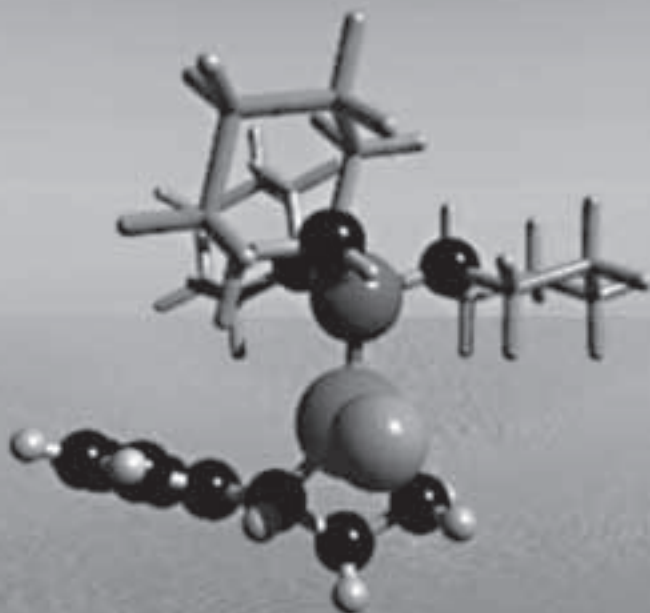
در واکنش $AB+CD \rightarrow AC+BD$ جزء B

با جزء C جابه‌جا شده است. نمودار زیر نیز، واکنش متاتز یک اولفین را نشان می‌دهد که در نتیجه‌ی تغییر جایگاه یک کاربن یا آلکیلیدن در دو اولفین اولیه، دو اولفین جدید تشکیل می‌شود.

شاید در نگاه نخست، آن‌چه در واکنش متاتز روی می‌دهد چندان شگفت‌انگیز نباشد اما در عمل، صحنه‌ی پژوهش‌های کنونی و توسعه‌ی کاتالیزگرهای گوناگون، نمایشگر نقش‌آفرینی گسترده‌ی این واکنش‌هاست چنان‌که امروزه پژوهشگران به کمک کاتالیزگرهای مناسب، موفق به چهره‌پردازی این واکنش و معرفی آن به‌عنوان ابزاری قدرتمند در روش‌های سنتز آلی شده‌اند.

با این حال باید از تشخیص سازوکار واقعی این واکنش به‌عنوان واقعه‌ای دیرهنگام یاد کرد چرا که، در جریان بسپارش اتیلن در سال ۱۹۵۰، توسط زیگلر^۹ کارایی این واکنش در صنعت کشف شد. پس از آن در شرکت دوپون^{۱۰} در تهیه‌ی بسپاری که از نوربورن^{۱۱} به‌دست می‌آمد از واکنش متاتز بهره گرفته شد. گزارش دیگری تبدیل پروپن در حضور مخلوطی از تری ایزوبوتیل آلومینیم و مولیبدن اکسید به اتیلن و بوتن را با کمک همین واکنش نشان می‌داد. در سال ۱۹۶۶، ناتا^{۱۲} به کمک WCl_6 و $Al(Et)_3Cl$ موفق شد از برخی سیکلوآلکن‌ها بسپار تهیه کند. سال بعد، کالدرون^{۱۳} این واکنش را برای بسپارش سیکلو آلکن‌های دیگر تعمیم داد و او بود که نام این واکنش را متاتز نهاد.

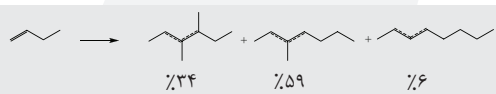
مجموعه‌ی این نتایج توجه عمومی پژوهشگران را در عرصه‌ی شیمی آلی و شیمی آلی فلزی به توانایی این واکنش جلب کرد. اما سازوکار این واکنش هم‌چنان به‌صورت یک راز باقی مانده بود. تا آن‌که در سال ۱۹۷۱، دانشمندی با دیدگاه‌های درخشان در تهیه و توسعه‌ی کاتالیزگرهای گوناگون، به سبب ارتباط پیوسته



جنگ جهانی هم‌زمان شد و او برای رفتن به مدرسه‌ای در خاک فرانسه، هر روز باید از مناطق مرزی و در معرض خطر بمباران، می‌گذشت. چائووین از زمان جنگ به‌عنوان دورانی سازنده در شکل‌گیری روحیات خود و سازگاری با دشواری‌ها یاد می‌کند. او در کمال صداقت اقرار می‌کند که در دانشکده‌ی شیمی، دانشجوی ممتازی نبوده است و به‌طور شائسی شیمی را برای ادامه‌ی تحصیل انتخاب کرده است اما این واقعه را ناگووار می‌داند



که در تولید پلاستیک‌ها با بهره‌گیری از واکنش اوکسو سودمند است. گفتنی است که در تهیه‌ی پلاستیک‌های PVC، ایزوبوتن‌ها به‌عنوان ماده‌ی اولیه کاربرد دارند.



کاربرد فرایند دی‌مرسول در تهیه‌ی PVC

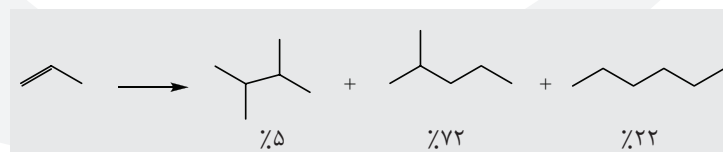
توسعه‌ی کاتالیزگر بر پایه‌ی تیتانیم کار دیگر چانووین در قلمرو فرایندهای کاتالیستی بوده است. در حضور این کاتالیزگرهای دی‌مر شدن اتیلن و تولید ۱-بوتن انجام می‌گیرد. ۱-بوتن به‌عنوان مونومر در تولید پلی‌اتیلن استفاده می‌شود. این فرایند به آلفابوتول معروف است. هم‌چنین چانووین درخلال کار با باتری‌ها به فکر استفاده از الکترولیت‌های غیرآبی افتاد. به نظر می‌رسید که این الکترولیت‌ها بتوانند نقش حلال‌های کاتالیستی را بازی کنند. چنین حلال‌هایی به خاطر برخورداری از فشار بخار کم و انحلال‌ناپذیری در هیدروکربن‌ها شرایط مناسبی را برای کاتالیزگرهای دوفازی فراهم می‌کردند. چنین بود که مخلوطی از AlCl_3 و آلکیل‌ایمیدازولیوم کلرید، برای تهیه‌ی حلالی که نقطه‌ی ذوب بسیار پایینی داشت به‌کار گرفته شد و به‌عنوان نخستین حلال برای کاتالیزگر بر پایه‌ی نیکل معرفی شد. این، همان کاتالیزگر دی‌مرسول است و در واکنش‌های دی‌مر کردن نقشی مؤثر و تعیین‌کننده دارد.

چنان‌که می‌گوید: «هرکس می‌تواند با تمام وجود و احساسات خود، با هر کاری که در حال انجام آن است درگیر شود. در عوض افسوس می‌خورم که شرایط ویژه و انجام خدمت سربازی فرصت کسب مدرک دکترا را از من گرفت.» او سرسختانه بر این باور است که برای انتخاب هر چیز، فرد باید مشاوره‌ی شایسته داشته باشد وگرنه، انتخاب رشته‌ی تحصیلی و مسیر زندگی زمانی که تجربه‌ی کافی نباشد، کار آسانی نیست.

حاصل کارهای چانووین در عرصه‌ی شیمی کوئوردیناسیون توسعه‌ی دو فرایند کاتالیستی بوده است. یکی از آن‌ها بر پایه‌ی کاتالیزگر نیکل است که در دو فرایند صنعتی به نام دی‌مرسول^{۱۴} کاربرد دارد. یکی از این فرایندها دی‌مر کردن پروپیلن به ایزوهگزن‌هاست که در بالا بردن عدد اوکتان بنزین نقش یک افزودنی را بازی



می‌کند. اجرای این فرایند در حضور کاتالیزگر چانووین، نخستین کاربرد کاتالیزگرهای همگون در پالایشگاه‌ها به‌شما رمی‌رود.



کاربرد فرایند دی‌مرسول برای افزایش عدد اوکتان بنزین

نسخه‌ی دیگر فرایند دی‌مرسول، دی‌مر کردن نرمال بوتن‌ها به ایزوبوتن‌ها را دربرمی‌گیرد

ایزوتوپی ثابت کرده بود که در این واکنش، گروه آلکیلیدن است که جابه‌جا می‌شود.

در پی این بررسی‌ها بود که چائوین در سال ۱۹۷۱ سازوکار متاثر را به این ترتیب گزارش کرد.

در این سازوکار یک متیلن فلزی، به‌عنوان کاتالیزگر، در برابر دو آلکن که از پیوند دوگانه در آغاز زنجیره‌ی خود برخوردارند، عمل می‌کند. به این ترتیب، گره سازوکار این واکنش به دست این پژوهشگر گشوده شد و در سال ۲۰۰۵ ایوس چائوین همراه با رابرت گرابس و ریچارد شرک موفق به دریافت جایزه‌ی نوبل شناخته شد؛ به‌خاطر کار روی واکنشی که اثرهایی عمیق بر بررسی‌های علمی، توسعه‌ی داروهای جدید و مواد مؤثر زیست‌شیمیایی، بسپارها و سنتزهای صنعتی داشت.

بنابر نتایج، در یک سامانه‌ی دو فازی، حجم مواد واکنش‌دهنده ۱۰ بار کمتر از یک سامانه‌ی همگون است. از دیدگاه ایمنی، مطلوب آن است که در محیطی هم‌چون پالایشگاه، از مواد در حجم کم استفاده شود. بنابراین استفاده از سامانه‌های دوفازی و در نتیجه، کاتالیزگر دی‌مرسول از دید اقتصادی و تأمین ایمنی بیش‌تر، بر روش‌های دیگر برتری دارد.

سازوکار چائوین

چائوین در تلاش برای درک سازوکار واکنش متاثر به گزارش‌های پژوهشگران پیش از خود مراجعه کرده بود. در این زمینه همیشه این سؤال وجود داشت که کدام گروه نقش جزء جابه‌جا شونده را به‌عهده دارد؛ آلکیل یا آلکیلیدن؟ کالدرون به کمک آزمایش‌های نشان‌دار کردن

مخلوطی از AlCl_3 و آلکیل ایمیدازولیوم کلرید، برای تهیه‌ی حلالی که نقطه‌ی ذوب بسیار پایینی داشت به‌کار گرفته شد و به‌عنوان نخستین حلال برای کاتالیزگر بر پایه‌ی نیکل معرفی شد. این، همان کاتالیزگر دی‌مرسول است و در واکنش‌های دی‌مر کردن نقشی مؤثر و تعیین‌کننده دارد

1. Grignard, V.
2. Sabatier, P.
3. Brown, H. C. & Wittig, G.
4. Knowles, W. S. & Noyori, R.
5. Sharpless, K. B.
6. metathesis
7. Chauvin, Y.
8. Grubbs, R. H. & Schrock, R. R.
9. Ziegler
10. Du Pont
11. norbornene
12. Natta, G.
13. Caldron, N.
14. Dimersol

1. nobelprize.org/ nobel-prizes/ chemistry/ laureates/ 2005/ chauvin-auto bio.html
2. The Royal Swedish Academy of Science , Information Department, 30 Nov., 2005.

