



بررسی پیشرفت‌های اخیر در ارجاع مرکبات اروماتیک با استفاده از میتود ارجاع برچ

پوهنمل محمد طاهر امین‌زی^۱، نامزد پوهنیار عبدالکریم ژوند^۲

^{۱,۲} دپارتمنت کیمیاى عضوی، پوهنځی کیمیا، پوهنتون کابل، کابل، افغانستان

ایمیل: mt.aminzai@gmail.com

چکیده

مشتقات ۱،۴-سایکلوهگزاداین کاربردهای متعددی در کیمیاى صنعتی و مواد مصنوعی عضوی دارا می‌باشند. با وجود آن‌که استخراج این هایدروکاربن‌های حلقوی مهم بی‌نهایت پیچیده و دشوار است، با آن‌هم می‌توان آن‌ها را با استفاده از ارجاع بنزین و سایر مرکبات اروماتیک توسط میتود ارجاع برچ به آسانی بدست آورد. میتود ارجاع برچ از سودیم یا لیتیم به‌عنوان یک عامل ارجاع‌کننده در موجودیت امونیاى مایع و یک الکل ساده؛ مانند میتانول، ایتانول ویا بیوتانول برای تبدیل مرکبات اروماتیک به ۱،۴-سایکلوهگزاداین استفاده می‌کند. در جریان سال‌های گذشته، نسخه‌های اصلاح‌شده مختلفی از ارجاع برچ؛ مانند ارجاع برچ بدون امونیا، فوتوکیمیاوی بدون فلز، بدون محلل، توسط الکترودها و غیره ایجاد شده‌اند. در این مقاله مروری، مقایسه انتخاب‌پذیری کیمیاوی، انتخاب‌پذیری موقعیتی، شرایط تعامل، فیصدی محصول و رویکردهای قابل قبول و سازگار با محیط زیست این تخنیک‌ها خلاصه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: ارجاع برچ؛ استخراج؛ کیمیاى صنعتی؛ مرکبات اروماتیک؛ ۱،۴-سایکلوهگزاداین

Investigation of Recent Advances in the Reduction of Aromatic Compounds Using the Birch Reduction Method

Mohammad Tahir Aminzai¹, Abdul Karim Zhwand²

^{1,2}Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Kabul University, Kabul, Afghanistan

Email: mt.aminzai@gmail.com

Abstract

Derivatives of 1,4-cyclohexadiene are widely used in industrial chemistry and the synthesis of organic materials. However, extracting these essential cyclic hydrocarbons is often complex and challenging. An efficient alternative involves the reduction of benzene and other aromatic compounds via the Birch reduction method. This process employs sodium or lithium as reducing agents in liquid ammonia, with an alcohol such as methanol, ethanol, or butanol, to convert aromatic compounds into 1,4-cyclohexadiene. Over time, various modifications to the Birch reduction, including ammonia-free, metal-free photochemical, solvent-free, and electrode-mediated approaches, have been developed. This review compares these techniques regarding chemo-selectivity, regioselectivity, reaction conditions, efficiency, and environmentally sustainable practices.

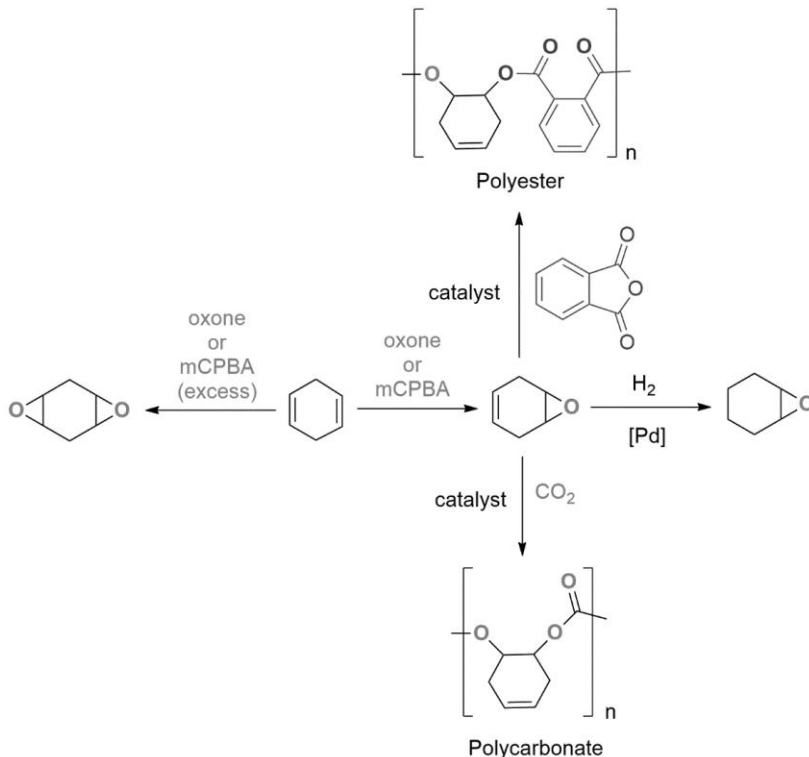
Keywords: Aromatic Compounds; Birch Reduction; Extraction; 1,4-Cyclohexadiene; Industrial Chemistry

ارجاع: امین‌زی، م. و ژوند، ع. (۲۰۲۴). بررسی پیشرفت‌های اخیر در ارجاع مرکبات اروماتیک با استفاده از میتود ارجاع برچ. مجله علمی- تحقيقي علوم طبیعی پوهنتون کابل، ۷(۳)، ۶۱-۴۳.

<https://doi.org/10.62810/jns.v7i3.29>

مقدمه

مشتقات سایکلوهگزاداین کاربردهای متعددی در صنعت و طبابت دارند (Baschieri et al., 2019; Tobal et al., 2021). آن‌ها ممکن است به‌عنوان منابع پروتون در انواع پروسه‌های ارجاعی و همچنین برای تهیه پولی کاربونیته‌ها، پولی ایسترها و لایه‌های نازک کاملاً غیرسمی، قابل بیودیگرید و خیلی ارزان استفاده شوند (Winkler et al., 2015). همچنین می‌توان از آن‌ها برای سنتز مرکبات مهم صنعتی مانند پولی ایسترها، پولی کاربونیته‌ها و اپوکسایدها استفاده کرد (شکل ۱).



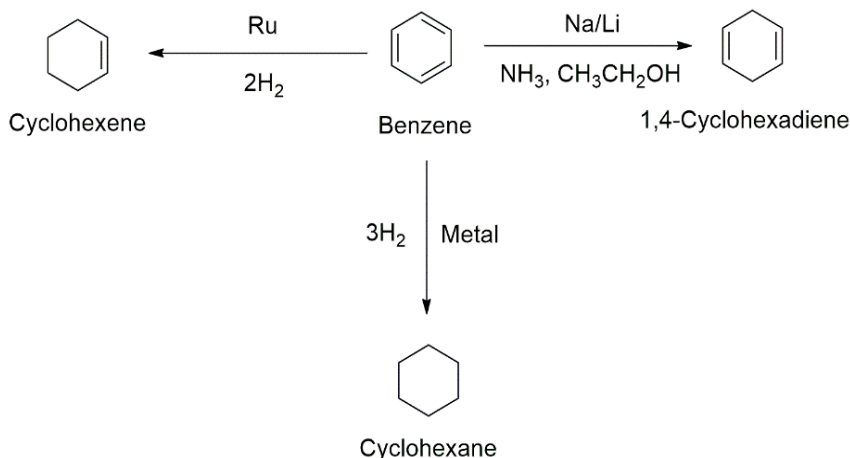
شکل ۱: کاربرد صنعتی سایکلوهگزاداین

استخراج، جداسازی و خالص‌سازی مشتقات مختلف سایکلوهگزاداین از منابع طبیعی خیلی دشوار و زمان‌گیر می‌باشد؛ اما مشتقات سایکلوهگزاداین را می‌توان به‌بسیار آسانی توسط ارجاع قسمی مشتقات بنزین و سایر مرکبات اروماتیک بدست آورد (Na et al., 2009). ارجاع قسمی بنزین (BZ) و مرکبات اروماتیک (ARC) جایگاه مهمی در شیمیای عضوی مصنوعی و شیمیای صنعتی دارا می‌باشد. این روش بار اول توسط برج در سال ۱۹۴۴ میلادی پیشنهاد گردید (Gao et al., 2023; Nemirovich et al., 2024). مرکبات اروماتیک در طبیعت بسیار فراوان بوده و بعد از کاربوهایدریت دومین کلاس فراوان از مرکبات عضوی در طبیعت هستند (Boll et al., 2002). منابع اصلی مرکبات

اروماتیک (بنزین، تلوین، زایلین، نفتالین وغیره)، زغال سنگ و نفت می‌باشد (Franck & Stadelhofer, 2012; Jin et al., 2023). از جمله نفت خام که در ترکیب خود بیش از ۳۰٪ مشتقات اروماتیک را دارا می‌باشد (Mortier, 2015). سایکلوهگزادین بدست آمده از ارجاع بنزین و مشتقات آن بیشتر در تولید پولی کاربونیته‌ها (PC) (Diallo et al., 2015; Hosseini Nejad et al., 2012)، پولی ایسترها (PE) (de la Cruz-Martínez et al., 2023)، فیلم‌ها (Ahmad et al., 2014; Yamashita et al., 2001)، و سایر مواد اولیه مهم صنعتی استفاده می‌شود (Winkler et al., 2015). با وجود توسعه آن بیش از ۸۰ سال پیش، ارجاع کلاسیک برچ هنوز هم رایج‌ترین روش موجود برای استحصال مشتقات مختلف سایکلوهگزادین می‌باشد. در حالی که، استفاده از امونیا مایع، فلزات سمی، انتخاب کیمیاوی ضعیف، و روش‌های عملی خسته‌کننده و خیلی سخت از معایب آشکار این تعامل کلاسیک به‌شمار می‌روند. برای حل این مشکلات، در سال ۱۹۸۴ بنکسر (Benkeser) با استفاده از فلز سویدیم و یا کلسیم در الکایل امین‌هایی با وزن مالیکولی کم به عوض امونیا مایع استفاده کرد (Benkeser & Belmonte, 1984). سپس در تحقیقات جداگانه‌یی مانند کستانزی (Costanzo) با استفاده از فلز سویدیم در سیلیکا ژل (Costanzo et al., 2009)، کرزیگ (Kerzig) با استفاده از کتلت‌های فوتوریدوکس (Kerzig et al., 2019)، شی (Shi) با استفاده از ارجاع الکتروشیمی (Shi et al., 2021)، لی (Lei) با استفاده از الکتروود بدون امونیا (Lei et al., 2018)، آساکو (Asako) با استفاده از پراکندگی سویدیم و ۱،۳-دای میتایل-۲-ایمیدازولیدینون (Asako et al., 2022)، و جدیداً در سال ۲۰۲۴ نوع دیگر از اشکال انکشاف یافته و اصلاح شده ارجاع برچ با استفاده از توده‌های سویدیم و گلوکوز توسط کوندو (Kondo) مورد استفاده قرار گرفت (Kondo et al., 2024). کاربرد، مزایا، نواقص، محدودیت‌ها و شرایط تعامل چندین میتود ارجاع برای مشتقات بنزین و سایر مرکبات اروماتیک در این مقاله مروری مورد بحث قرار گرفته‌اند.

اولین ایده ارجاع مرکبات اروماتیک از هایدروجنیشن کتلتی بنزین و مشتقات آن به‌وجود آمد. در این روش با استفاده از گاز هایدروجن (H_2)، یک کتلت مناسب (فلز مانند پلاتین یا نیکل) و شرایط خاص تعامل (فشار و حرارت بلند) مرکبات ارومات به‌صورت کامل ارجاع می‌گردد (شکل ۲) (Ali, 2007; Jorschick et al., 2021). اولین تعامل هایدروجنیشن کتلتی کامل اروماتیک توسط ساباتیر و سندرنیس در سال ۱۹۰۱ گزارش شد، که در نتیجه آن بعداً ساباتیر جایزه نوبل را در سال ۱۹۱۲ دریافت کرد (Che, 2013). در هایدروجنیشن کتلتی مرکبات اروماتیک می‌توان از سیستم‌های کتلتی یک فلز، دو فلز و یا هم مخلوط چندین فلز استفاده کرد؛ مانند فلز پلاتین، نیکل، پلادیوم، ایریدیم،

رودیوم، پلادیم-رودیوم، پلاتین-پلادیوم و غیره. قابل ذکر است که با استفاده از هایدروجنیشن انتخابی می‌توان بنزین و سایر مشتقات بنزین را به سایکلوهگزان به صورت جزئی ارجاع کرد که از نظر فنی این یک تعامل دشوار و از نظر اقتصادی مهم است که بیش از یک قرن است که شناخته شده است (شکل ۲) (Chen et al., 2019). این روش یک مسیر صنعتی جدید برای استحصال سایکلوهگزانول، یک پیش‌ساز اساسی برای تولید نایلون‌ها، ارائه می‌دهد و از دیدگاه صنعتی آن را به یک روش بسیار ارزشمند تبدیل می‌کند (Cao et al., 2018; Ghosh et al., 2014). بیشتر تحقیقات تا به امروز با استفاده از کاتالست فلزی مبتنی بر روتنیوم انجام شده است و ثابت شده است که مؤثرترین کاتالست برای هایدروجنیشن انتخابی مرکبات اروماتیک است (Hronec et al., 1996; Kluson & Cerveny, 1995). اما در مقابل ارجاع قسمی مشتقات بنزین به ۱،۴-سایکلوهگزادین را می‌توان با استفاده از ارجاع برچ انجام داد (Birch, 1996). در این میتود بنزین توسط مخلوط از فلزات القلی (Li، Na و K)، امونیا مایع و یک الکل ارجاع می‌گردد. این تعامل را برچ (A. J. Birch) کیمیدان استرالیایی در سال ۱۹۴۴- میلادی انجام داد و به همین دلیل بنام او مسمی گردیده است (Birch, 1944). تعامل عمومی ارجاع برچ در شکل زیر توضیح شده است (شکل ۲).



شکل ۲: هایدروجنیشن کامل، هایدروجنیشن انتخابی و تعامل کیمیای ارجاع برچ

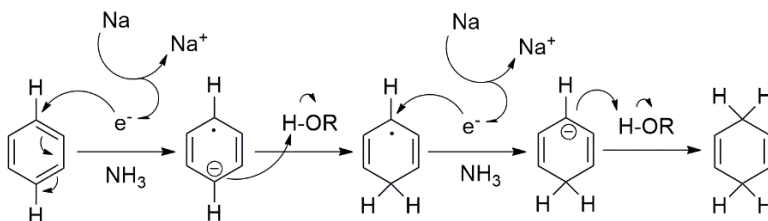
روش تحقیق

در این مقاله مروری، با استفاده از ادبیات علمی و منابع داده‌های علمی مانند Google Scholar، Web of Science و Research gate، مقالات مربوطه با توجه به اصطلاح کلیدی ارجاع برچ "Birch reduction" از سال ۱۹۴۴ تا ۲۰۲۴ به طور دقیق انتخاب شد.

یافته‌ها

میتود کلاسیک ارجاع برچ

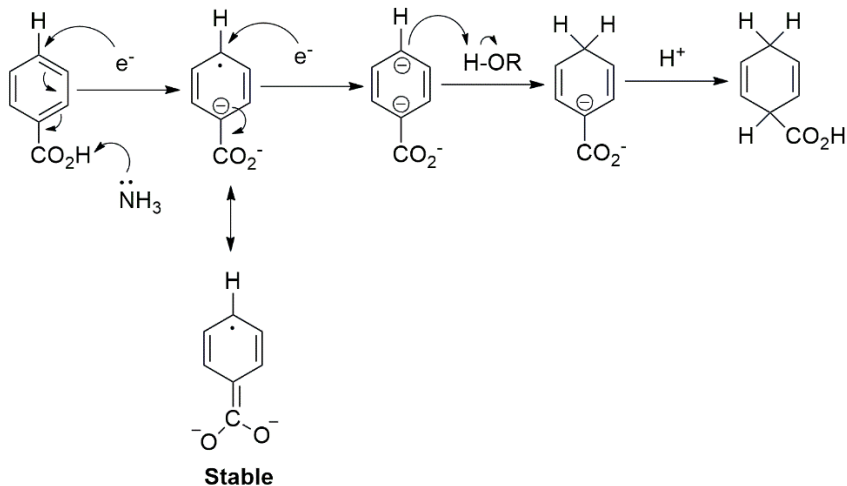
روش ارجاع برچ یک تعامل عضوی است که برای تبدیل مرکبات اروماتیک و هیترواروماتیک به ۱،۴ سایکلوهگزاداین مربوطه استفاده می‌شود. این روش توسط ووستر و گودفرای در سال ۱۹۳۷ کشف شد؛ اما پیشرفت عمده حاصل تلاش‌های برچ در سال ۱۹۴۴ بود و از آن زمان این میتود نام او را به خود اختصاص داد (Akhrem, 2012; Hook & Mander, 1986). ارجاع برچ با استفاده از سودیم یا لیتیم در امونای مایع به عنوان یک عامل ارجاع‌کننده در موجودیت یک الکل به‌عنوان منبع پروتون برای تبدیل مرکبات اروماتیک به مشتقات ۱،۴-سایکلوهگزاداین صورت می‌گیرد. این میتود اگرچه بار اول توسط محلول سودیم در امونیا (محلول آبی‌رنگ) ممکن است به‌عنوان دونا ر الکترون‌های حل شده در نظر گرفته شود (Zimmerman, 2012). در این میتود الکل به‌عنوان منبع پروتون عمل می‌کند. در ابتدا بنزین یک الکترون را از محلول می‌پذیرد تا یک بنزین رادیکال انیون را تشکیل دهد، سپس توسط الکل پروتونیشن شده در نتیجه رادیکال ساخته می‌شود. پذیرش الکترون دوم از محلول یک کاربوانیون جدید تولید می‌کند که بعداً از پروتونیشن مرکب ۱،۴-cyclohexadiene ساخته می‌شود (شکل ۳).



شکل ۳: میخانیک ارجاع بنزین توسط میتود برچ

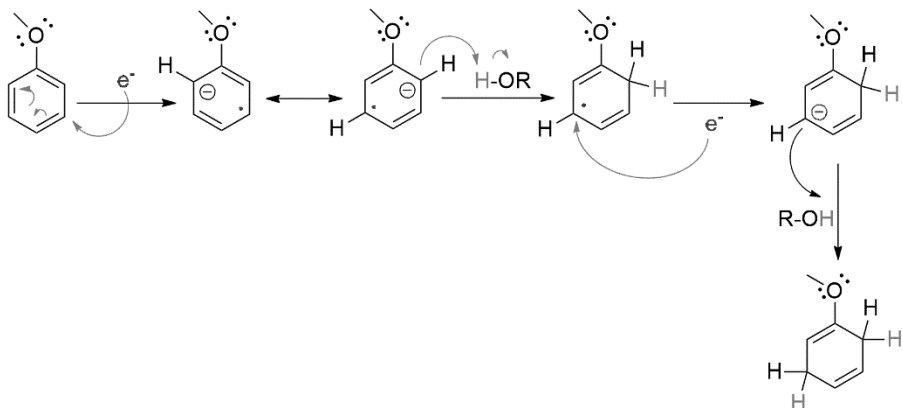
بنزین‌های تعویض شده نیز تحت این شرایط ارجاع می‌گردند. به‌طور کلی، موجودیت معاوضه‌های الکترون‌گیرنده بالای بنزین سرعت تعامل ارجاع را شدت می‌بخشد و در مقابل موجودیت معاوضه‌های الکترون‌دهنده سرعت ارجاع تعامل را کندتر می‌سازد. موجودیت یک معاوضه بالای مرکبات اروماتیک می‌تواند منجر به دو محصول ایزومیر شود (Rabideau, 1989). به‌طور کلی، گروه‌های الکترون‌گیرنده منجر به محصول الایلیک (allylic) و گروه‌های الکترون‌دهنده، منجر به محصول وینایلیک (vinylic) می‌شوند. انتخاب‌پذیری فوق به پایداری محصول بین البینی کاربوانیون رادیکال ارتباط می‌گیرد (Zimmerman, 2012). گروه‌های الکترون‌گیرنده مانند -CHO، CO₂H-، NO₂ و غیره، کثافت الکترونی حلقه را کاهش داده؛ ولی در مقابل می‌تواند با دیلوکلازیشن الکترون‌ها، چارج منفی حلقه را تثبیت نماید. لهذا پروتونیشن بنزین که دارای معاوضه‌های الکترون‌گیرنده باشد،

بالای کاربن دارنده معاوضه الکترون گیرنده و موقعیت پارا آن صورت می‌گیرد (شکل ۴)
(Zimmerman, 2012).



شکل ۴: میخانیکیت ارجاع برج بنزین حاوی گروه الکترون گیرنده

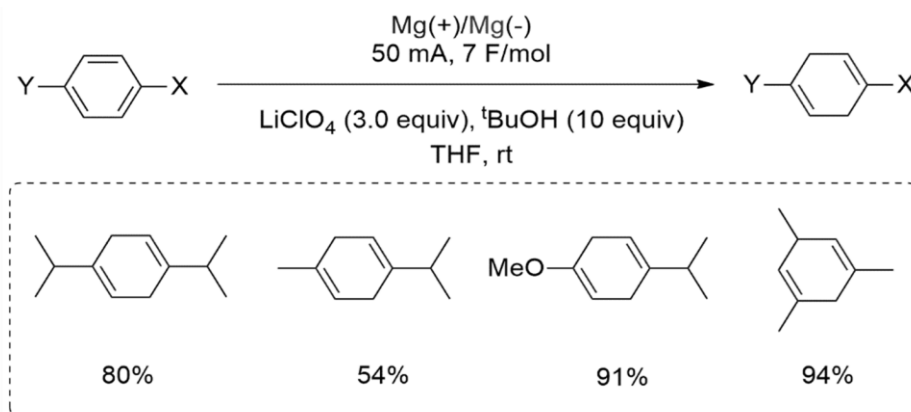
گروه‌های الکترون دهنده؛ مانند OH، R، OR، NR₂ و غیره، الکترون‌ها را به حلقه داده و از این رو کثافت الکترونی حلقه زیاد می‌گردد، در حالی که موقعیت‌های ارتو و پارا نسبت به بقیه موقعیت‌های غنی‌تر الکترون هستند (Rabideau, 1989). بنابراین، این کاربن‌ها یک نوع اثر الکترواستاتیکی را نسبت به الکترون آزاد شده توسط فلزات در مایع نشان می‌دهند و آن الکترون‌ها را دفع می‌کنند. با توجه به این اثرات، الکترون‌های حل شده توسط کاربن میتا به معاوضه الکترون دهنده جذب می‌شوند (شکل ۵) (Zimmerman, 2012).



شکل ۵: میخانیکیت ارجاع برج بنزین حاوی گروه الکترون دهنده

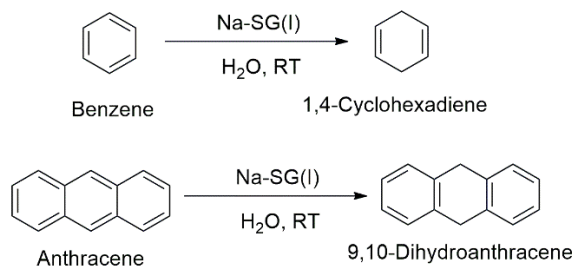
روش‌های اصلاح شده اخیر ارجاع برچ

در سال ۲۰۰۳، ایشیفون و همکارانش ارجاع الکتریکی مؤثر مرکبات اروماتیک حاوی معاوضه‌های الکترون‌دهنده را به سایکلوهگزادین مربوطه آن گزارش داده اند (Ishifune et al., 2003). این روش با استفاده از الکترودهای مگنیزیم در موجودیت محلل تتراهایدروفوران (THF) در درجه حرارت اتاق با استفاده از LiClO_4 به‌عنوان یک الکترولیت حمایت‌کننده و یک الکل؛ مانند t-BuOH به‌عنوان پروتون‌دهنده انجام می‌گردد (شکل ۶).



شکل ۶: ارجاع الکتروکیمیای مرکبات اروماتیک با استفاده از الکترودهای مگنیزیم

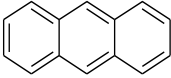
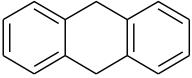
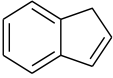
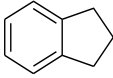
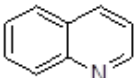
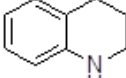
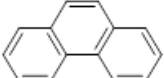
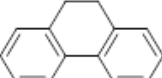
سپس در سال ۲۰۰۹، اولین روش ارجاع برچ بدون امونیا با استفاده از فلزات القلی در ژل سلیکا (Na-SG) به‌عنوان عامل ارجاع‌کننده توسط کستانزی معرفی گردید (Costanzo et al., 2009). تعامل عمومی و شرایط تعامل آن در شکل ۷ توضیح شده است.



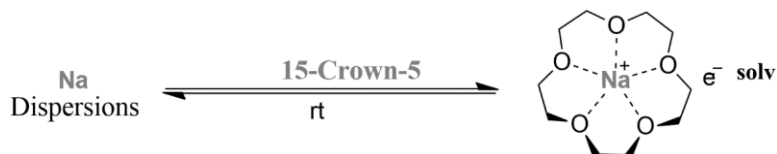
شکل ۷: ارجاع مرکبات اروماتیک توسط Na-SG(I)

این پروسه ارجاعی در عدم موجودیت امونیای مایع که خواص زهری دارد انجام می‌شود؛ اما این تخنیک بیشتر برای ارجاع مرکبات اروماتیک چندحلقه‌یی که دارای دو و یا چند حلقه بنزین هستند، مورد استفاده قرار می‌گیرد (جدول ۱).

جدول ۱: ارجاع مرکبات مختلف اروماتیک با استفاده از سیستم ارجاعی Na-SG(I)

شماره	مواد اولیه	محصول	فیصدی محصول
۱			۹۷%
۲			۱۰۰%
۳			۷۴%
۴			۹۵%

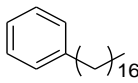
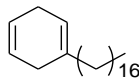
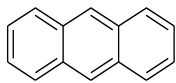
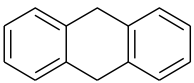
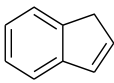
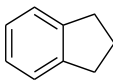
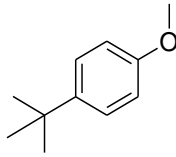
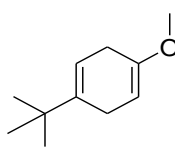
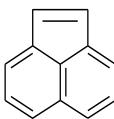
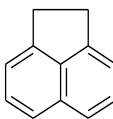
ارجاع برج مبتنی بر الکتراید بدون امونیا در سال ۲۰۱۸ ارائه شد و تا حدی بنزین و مشتقات اروماتیک را با انتخاب کیمیاوی و انتخاب منطقه‌یی خوب ارجاع نمود (Lei et al., 2018). روش بدون امونیا مبتنی بر تولید نمک الکترایدی است که در نتیجه حل شدن سودیم در ۱۵-کراون-۵ و ساخت کامپلکس با آن تولید می‌گردد (شکل ۸). در این پروسه هم‌چنین از یک دونا ر پروتون مانند ایزوپروپانول نیز استفاده می‌شود.



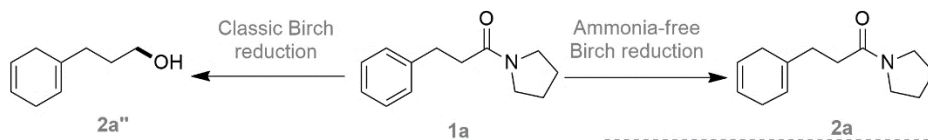
شکل ۸: ساخت کامپلکس سودیم با ۱۵-کراون-۵

این روش ارجاع از طریق عین میخانیکیت ارجاع برج صورت می‌گیرد با تفاوت این‌که الکترون‌های آزاد شده توسط نمک الکترایدی اتفاق می‌افتد (جدول ۲).

جدول ۲: ارجاع مرکبات مختلف با استفاده از سیستم Na/15-crown-5/iPrOH

شماره	مواد اولیه	محصول	فیصدی محصول
۱			۹۴٪
۲			۹۸٪
۳			۶۵٪
۴			۸۲٪
۵			۹۸٪

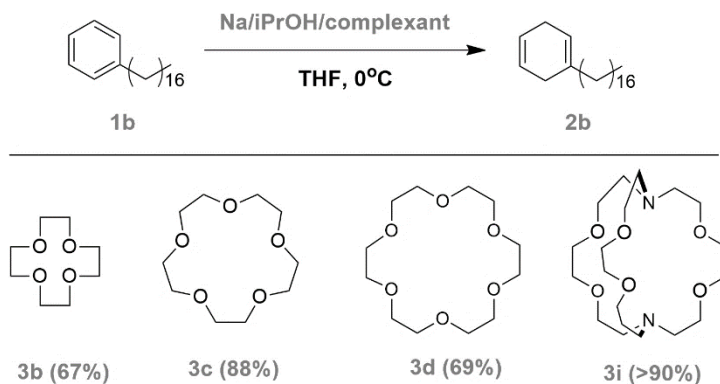
همان طوری که با ارجاع مالیکول 1a، که شامل یک حلقه فینایل و یک گروپ القلی امید است، توسط سیستم Na/15-crown-5/iPrOH در درجه حرارت صفر درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است (Lei et al., 2018). توسط این روش حلقه بنزین مالیکول 1a به‌طور انتخابی به محصول 2a با فیصدی محصول ۶۸ فیصد بدون این‌که زنجیر جانبی (گروپ امید) در معرض ارجاع قرار گیرد، ارجاع می‌گردد. در حالی‌که در صورت ارجاع نمودن این مرکب توسط میتود کلاسیک برچ هر دو گروپ مالیکول 1a ارجاع می‌گردد (شکل ۹).



شکل ۹: مقایسه روش ارجاع برچ کلاسیک با روش بدون امونیا

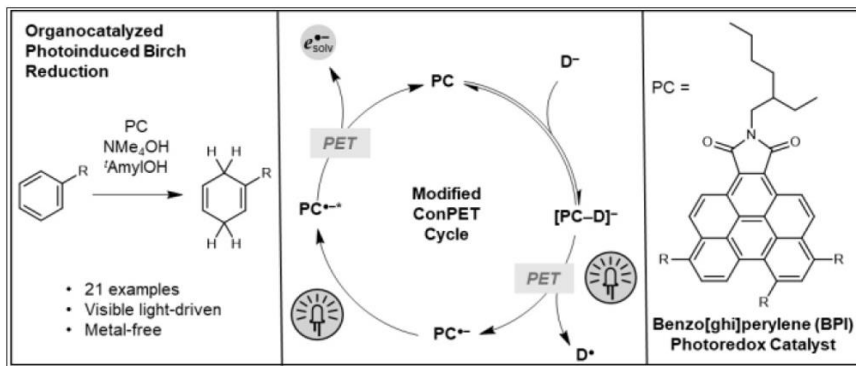
کامپلکس‌کننده‌های مختلف (کراون ایتر) برای تولید کمپلکس‌های پایدار و مقاوم برای کتیون Na مورد استفاده قرار گرفتند و بنابراین، نمک الکترویدی آن ممکن است برای ارجاع مشتقات بنزین

مورد استفاده قرار گیرد (Lei et al., 2018). پایدارترین کراون ایترها برای کتیون سدیم در شکل (شکل ۱۰) نشان داده شده است.



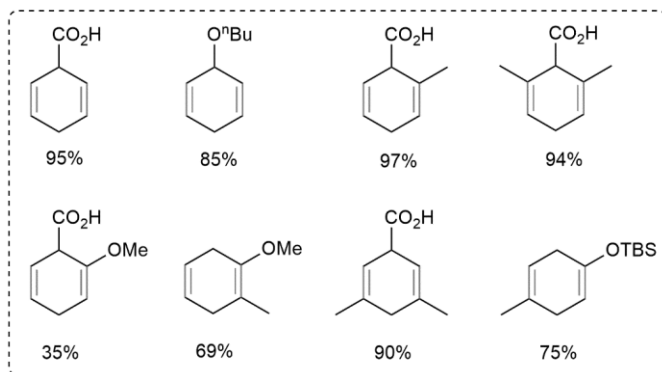
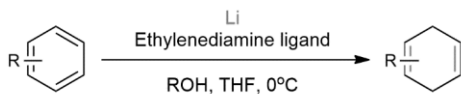
شکل ۱۰: مثال‌هایی از کراون ایترها برای فلز سدیم

در سال ۲۰۲۰، کولی و همکارانش ارجاع برج ناشی از نور مرئی را گزارش کرد که از الکترون‌های حل شده برای تبدیل مشتقات بنزین غیر فعال به سایکلوهاگزاادین در درجه حرارت اتاق استفاده می‌کند (Cole et al., 2020). در این مطالعه، آن‌ها از Benzo[ghi]perylene یعنی (BPIs) به عنوان کتلست فوتوریدوکس (PC)، هایدروکساید و یا فلوراید به عنوان دهنده الکترون، الکل به عنوان منبع پروتون، و LEDهای معمولی (۴۰۵ نانومتر) به عنوان منبع نور مرئی استفاده کردند (شکل ۱۱).



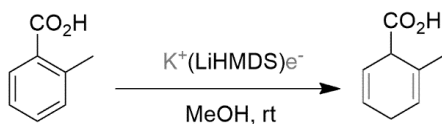
شکل ۱۱: میخانیکیت ارجاع برج با روش فوتوریدوکس (۸)

در سال ۲۰۲۱ باروز و همکارانش ارجاع قابل مقیاس برج را برای مرکبات اروماتیک با استفاده از لیتیم و ایتلین دای امین به عنوان لیگند در تیتراهایدروفوران و الکل در درجه حرارت اتاق گزارش داد (شکل ۱۲) (Burrows et al., 2021). این روش می‌تواند مشتقات غنی الکترون π و فقیر الکترون π بنزین را ارجاع نماید. این میتود یک روش خیلی ساده، سریع و هم چنان سازگار با محیط زیست می‌باشد.



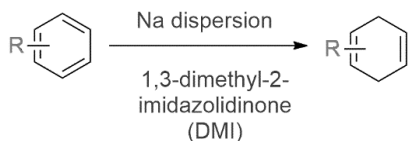
شکل ۱۲: ارجاع برچ با استفاده از لیتیم و ایتالین دای‌امین در THF

سپس، در سال ۲۰۲۲، دیویسون و همکارانش روش ارجاع برچ مبتنی بر الکتراید با استفاده از $\text{K}^+(\text{LiHMDS})\text{e}^-$ گزارش نمودند (شکل ۱۳) (Davison et al., 2023). این روش بدون محلول، مرکبات اروماتیک و هیترواروماتیک حاوی گروپ‌های الکترون‌گیرنده و الکترون‌دهنده را با فیصدی محصول خوب ارجاع می‌نماید.



شکل ۱۳: ارجاع برچ با استفاده از الکتراید $\text{K}^+(\text{LiHMDS})\text{e}^-$ در درجه حرارت اتاق

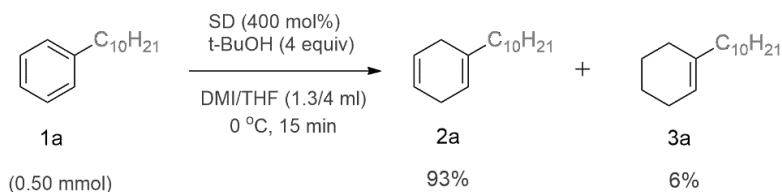
در سال ۲۰۲۲، آساکو و همکاران، ارجاع اصلاح شده برچ مرکبات اروماتیک به خصوص مشتقات بنزین را با استفاده از پراکندگی سدیم و دای میتایل-۲-ایمیدازولیدینون (DMI) در شرایط ملایم توسعه دادند (شکل ۱۴) (Asako et al., 2022).



شکل ۱۴: ارجاع مشتقات بنزین با استفاده از پراکندگی سدیم و DMI

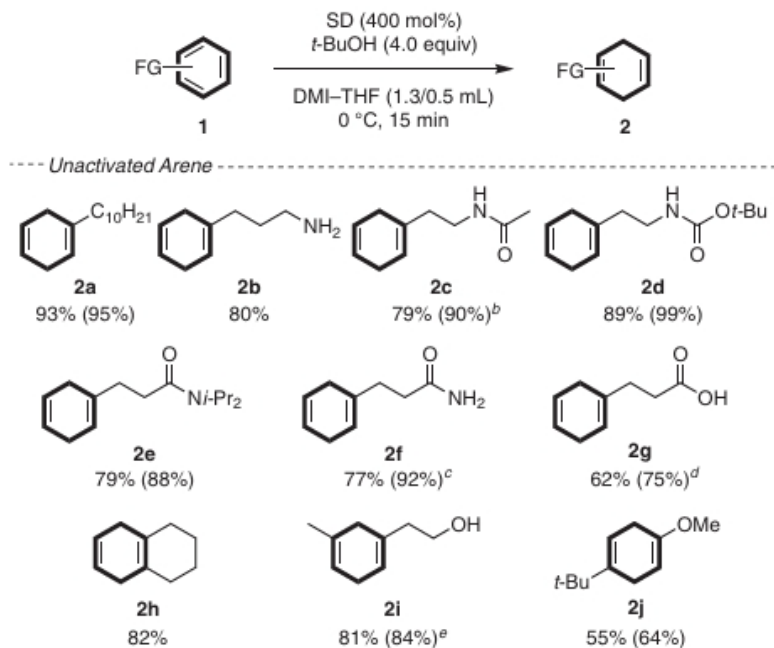
این مطالعه گزارش می‌دهد که ۱،۳-دای میتایل-۲-ایمیدازولیدینون که بیشتر به‌عنوان محلول عضوی استفاده می‌شود و یک مرکب ارزان قیمت و از نظر محیط زیست خیلی مناسب است، پراکندگی سدیم (SD) را قادر می‌سازد تا انواع مرکبات اروماتیک، مرکبات هیترواروماتیک و مشتقات بنزین را به ۱،۴-سایکلو‌هگزاداین‌های مربوطه ارجاع دهد. عملکرد خوب، انتخاب‌پذیری و تحمل گروپ‌های مختلف مانند اتر، الکل، امین، اماید و کاربوکسیلیک اسید را دارا می‌باشد. برای درک بهتر این روش،

دیکایل بنزین (1a) به عنوان مدل اصلی این تعامل انتخاب شد؛ زیرا دیکایل بنزین یک مرکب کم‌تر فعال کیمیاوی برای ارجاع برچ در نظر گرفته می‌شود. در حضور پراکندگی سدیم (اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر از ۱۰ میکرومتر) در روغن پارافین (۴۰۰ mol %) و ترشری بیوتانول (۴ equiv) به‌عنوان دهنده پروتون، در مخلوط DMI و THF (برای افزایش انحلالیت و جلوگیری از انجماد DMI) در درجه حرارت صفر درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه، مواد اولیه (1a) به محصول مورد نظر (2a) با فیصدی محصول ۹۳ درصد ارجاع می‌گردد، شرایط تعامل دیکایل بنزین در شکل زیر توضیح داده شده است (شکل ۱۵).

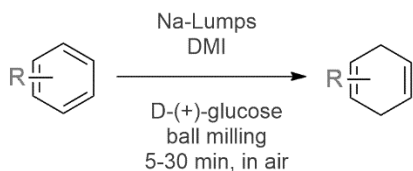


شکل ۱۵: تعامل ارجاع برچ دیکایل بنزین با استفاده از پراکندگی سدیم و DMI

بنابراین، با در دست داشتن این شرایط، ارجاع برچ مرکبات مختلف اروماتیک مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۱۶). الکایل بنزین‌های غنی از الکترون به‌عنوان بسترهای کم‌تر فعال کیمیاوی برای ارجاع برچ در نظر گرفته می‌شوند (De et al., 2021)؛ اما تحت این شرایط تعامل با فیصدی محصول بالا ارجاع می‌گردند. الکایل بنزین‌های حاوی گروه آمین آزاد و آمین محافظت شده (a1, b1, d1)، گروه الکولی (i1) گروه آمیدی (c1, e1)، از جمله امید تعویض نشده (f1)، و کاربوکسیلیک اسید (g1) به‌طور انتخابی در حلقه اروماتیک با فیصدی محصول خوب ارجاع یافتند.



شکل ۱۶: ارجاع برج مرکبات اروماتیک حاوی گروپ‌های مختلف با استفاده از پراکندگی سودیم و DMI (Asako et al., 2022) در سال ۲۰۲۴، کوندو و همکاران، میتود جدید ارجاع برج بسیار کارآمد و بدون استفاده از آمونیای مایع و فلز سودیم را گزارش کردند، که این میتود از توده‌های سودیم ارزان و آسان برای کنترل استفاده کردند (Kondo et al., 2024). نوآوری این میتود بر استفاده از (+)-D-گلوکوز به عنوان منبع پروتون است که مخلوط تعامل را در حالت توده جامد می‌کند و کارایی فعال شدن توده‌های سودیم را از طریق پروسه آسیاب گلوله‌یی افزایش می‌دهد. تحت این شرایط توسعه یافته، مجموعه متنوع از مرکبات اروماتیک و هیترواروماتیک به‌طور انتخابی ارجاع یافت تا مشتقات ۱،۴-سایکلوهگزاداین مربوطه را در فیصدی محصول بالا در مدت ۳۰ دقیقه تولید کند. قابل ذکر است، تمام عملیات سنتیزی را می‌توان بدون گازهای بی‌اثر یا نیاز به محلول‌های عضوی خشک یا حجیم انجام داد.



شکل ۱۷: ارجاع مرکبات مختلف اروماتیک با استفاده از ارجاع برج مبتنی بر توده سودیم و استفاده از تخنیک آسیاب گلوله‌یی

کاربردهای صنعتی

ارجاع مرکبات اروماتیک مواد اولیه جدیدی را با کاربردهای صنعتی تولید می‌کند. اکسیدیشن کنترل‌شده جزئی این مرکبات به هایدروکاربن‌های غیرمشبوع می‌تواند پیش‌سازهای عضوی ارزشمندتری در شیمیای صنعتی و پتروشیمی به دست آورد (Shiraishi et al., 2012). به‌طور مثال، در نتیجه اکسیدیشن انتخابی سایکلوهگزان به سایکلوهگزانول (به‌عنوان یک محلل عضوی، مواد بین‌البینی و ماده خام برای سنتز نایلون) (Hong et al., 2018)، سایکلوهگزانول (به‌عنوان محلل عضوی و ماده خام برای استحصال پولیمیرها، ریزین‌ها و نانوکامپوزیت‌ها) (Henríquez et al., 2019)، سایکلوهگزان (به‌عنوان مرکب بین‌البینی جهت استحصال دوا و سایر مرکبات فعال بیولوژیکی) (O'Connor & Schmidt, 2001)، و ۵-هگزائل (مورد استفاده در صنعت طعم‌دهنده) (Kiritsakis, 1998). به‌طور مشابه مرکبات سایکلوهگزان‌داین به دست آمده از طریق ارجاع جزئی مرکبات اروماتیک در انواع کاربردهای صنعتی و دارویی استفاده شده است. سایکلوهگزان‌داین را می‌توان برای ساختن پلی‌کاربونیت‌ها، پلی‌ایسترها و لایه‌های نازک کاملاً زیست‌تخریب‌پذیر، غیر سمی و کم‌هزینه استفاده کرد (Winkler et al., 2015).

نتایج

از سال ۲۰۰۳، روش‌های اصلاح شده برای ارجاع برج استفاده شده است. در مقایسه با ارجاع سنتی برج، این میتود‌های اخیراً کشف شده چندین مزیت دارند:

۱. استفاده از پراکنده‌گی سودیم به جای سودیم عنصری مضر.
۲. تعویض امونای مایع زهری با لیگندها یا کامپلکس‌های مانند دای ایتایل امین، ایترا حلقوی و سیلیکا ژل.
۳. شرایط تعامل بهتر، مانند استفاده از ارجاع الکتروشیمی یا فوتوکاتالستی و درجه حرارت اتاق به جای درجه حرارت بسیار پایین (۳۳- درجه سانتیگراد).

بحث

اگرچه ارجاع کلاسیک برج از سال ۱۹۴۶ در صنایع به کار گرفته شده است؛ اما دارای معایبی زیاد است. از جمله استفاده از مواد شیمیایی خطرناک؛ مانند سودیم، لیتیم و پتاشیم، و همچنین امونای مایع و شرایط سخت تعامل آن، که شامل درجه حرارت پایین است. بنابراین، بسیاری از نسخه‌های پیشرفته و اصلاح‌شده‌ی ارجاع برج به منظور بهینه‌سازی شرایط تعامل و سازگاری بیشتر با محیط زیست ایجاد شده‌اند. استفاده از ذرات سودیم به جای عنصر سودیم خطرناک و همچنین استفاده از لیگندها یا فوتوکاتالست‌ها از مزایای این شکل اصلاح شده ارجاع برج است.

نتیجه‌گیری

ارجاع مرکبات اروماتیک توسط میتود برچ یک روش خیلی مؤثر برای تهیه مشتقات مختلف ۱،۴ سایکلوهگزاداین بوده که بیش از ۸۰ سال است که در صنایع مختلف چون صنعت دواسازی، صنعت عطرسازی، صنعت رنگ‌سازی، آماده‌سازی معرف‌ها و سنتیز عضوی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این میتود با استفاده از فلزات القلی (لیتیم، سدیم و یا پتاشیم) در موجودیت امونای مایع و یک الکول ساده؛ مانند میتانول، ایتانول و یا بیوتانول به‌عنوان پروتون‌دهنده صورت می‌گیرد. این تعامل در درجه حرارت خیلی پایین به درجه حرارت منفی ۷۸ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر است. در حالی‌که، استفاده از امونای مایع، فلزات سمی، انتخاب کیمیاوی ضعیف، و روش‌های عملی خسته‌کننده و خیلی سخت از معایب آشکار این تعامل کلاسیک می‌باشند. برای حل این مشکلات، دانشمندان همواره در تلاش توسعه روش‌های مناسب با محیط زیست، آسان، ارزان و هم‌چنان مؤثر جهت ارجاع مرکبات اروماتیک به سایکلوهگزاداین می‌باشند. در طول این سال‌ها، روش‌های متعدد اصلاح شده برچ؛ مانند ارجاع برچ الکتروکیمیاوی، ارجاع برچ با استفاده از الکتراید، ارجاع برچ با استفاده از فوتوکاتالست‌ها، ارجاع برچ با استفاده از پراکندگی سدیم و دای میتایل-۲-ایمیدازولیدین و غیره پیشنهاد گردیده‌اند. بیشتر این تعاملات سازگار با محیط زیست بوده و هم‌چنان آسان، انتخاب‌پذیری خوب، سریع و فیصدی محصول بلند را می‌دهند.

- Ahmad, J., Bazaka, K., Oelgemöller, M., & Jacob, M. V. (2014). Wetting, solubility and chemical characteristics of plasma-polymerized 1-isopropyl-4-methyl-1, 4-cyclohexadiene thin films. *Coatings*, 4(3), 527–552. <https://doi.org/10.3390/coatings4030527>
- Akhrem, A. A. (2012). *Birch reduction of aromatic compounds*.
- Ali, S. A. (2007). Thermodynamic aspects of aromatic hydrogenation. *Petroleum Science and Technology*, 25(10), 1293–1304. <https://doi.org/10.1080/10916460500528607>
- Asako, S., Takahashi, I., Kurogi, T., Murakami, Y., Ilies, L., & Takai, K. (2022). Birch Reduction of Arenes Using Sodium Dispersion and DMI under Mild Conditions. *Chemistry Letters*, 51(1), 38–40. <https://doi.org/10.1246/cl.210546>
- Baschieri, A., Amorati, R., Valgimigli, L., & Sambri, L. (2019). 1-Methyl-1, 4-cyclohexadiene as a Traceless Reducing Agent for the Synthesis of Catechols and Hydroquinones. *The Journal of Organic Chemistry*, 84(21), 13655–13664. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01898>
- Benkeser, R. A., & Belmonte, F. G. (1984). Reduction of alkynes by a new reducing system. *The Journal of Organic Chemistry*, 49(9), 1662–1664. <https://doi.org/10.1021/jo00183a038>
- Birch, A. J. (1944). 117. Reduction by dissolving metals. Part I. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 430–436. <https://doi.org/10.1039/JR9440000430>
- Birch, A. J. (1996). The Birch reduction in organic synthesis. *Pure and Applied Chemistry*, 68(3), 553–556. <https://doi.org/10.1351/pac199668030553>
- Boll, M., Fuchs, G., & Heider, J. (2002). Anaerobic oxidation of aromatic compounds and hydrocarbons. *Current Opinion in Chemical Biology*, 6(5), 604–611. [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(02\)00375-7](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(02)00375-7)
- Burrows, J., Kamo, S., & Koide, K. (2021). Scalable Birch reduction with lithium and ethylenediamine in tetrahydrofuran. *Science*, 374(6568), 741–746. <https://doi.org/10.1126/science.abk30>
- Cao, H., Zhu, B., Yang, Y., Xu, L., Yu, L., & Xu, Q. (2018). Recent advances on controllable and selective catalytic oxidation of cyclohexene. *Chinese Journal of Catalysis*, 39(5), 899–907. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63050-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63050-5)
- Che, M. (2013). Nobel Prize in chemistry 1912 to Sabatier: Organic chemistry or catalysis? *Catalysis Today*, 218, 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.07.006>
- Chen, Z., Sun, H., Peng, Z., Gao, J., Li, B., Liu, Z., & Liu, S. (2019). Selective hydrogenation of benzene: progress of understanding for the Ru-based catalytic system design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(31), 13794–13803. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01475>
- Cole, J. P., Chen, D.-F., Kudisch, M., Pearson, R. M., Lim, C.-H., & Miyake, G. M. (2020). Organocatalyzed Birch reduction driven by visible light. *Journal of the*

- American Chemical Society*, 142(31), 13573–13581.
<https://doi.org/10.1021/jacs.0c05899>
- Costanzo, M. J., Patel, M. N., Petersen, K. A., & Vogt, P. F. (2009). Ammonia-free Birch reductions with sodium stabilized in silica gel, Na-SG (I). *Tetrahedron Letters*, 50(39), 5463–5466. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2009.07.040>
- Davison, N., Quirk, J. A., Tuna, F., Collison, D., McMullin, C. L., Michaels, H., Morrirt, G. H., Waddell, P. G., Gould, J. A., & Freitag, M. (2023). A room-temperature-stable electride and its reactivity: Reductive benzene/pyridine couplings and solvent-free Birch reductions. *Chem*, 9(3), 576–591. [10.1016/j.chempr.2022.11.006](https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.11.006)
- de la Cruz-Martínez, F., de Sarasa Buchaca, M. M., Castro-Osma, J. A., & Lara-Sánchez, A. (2023). Catalytic synthesis of biosourced polyesters from epoxides and cyclic anhydrides. In *Biopolymers* (pp. 347–383). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90939-6.00006-6>
- De, P. B., Asako, S., & Ilies, L. (2021). Recent advances in the use of sodium dispersion for organic synthesis. *Synthesis*, 53(18), 3180–3192. <https://doi.org/10.1055/a-1478-7061>
- Diallo, A. K., Kirillov, E., Slawinski, M., Brusson, J.-M., Guillaume, S. M., & Carpentier, J.-F. (2015). Syndioselective ring-opening polymerization and copolymerization of trans-1, 4-cyclohexadiene carbonate mediated by achiral metal- and organo-catalysts. *Polymer Chemistry*, 6(11), 1961–1971. <https://doi.org/10.1039/C4PY01713G>
- Franck, H.-G., & Stadelhofer, J. W. (2012). *Industrial aromatic chemistry: raw materials-processes-products*. Springer Science & Business Media.
- Gao, Y., Kubota, K., & Ito, H. (2023). Mechanochemical Approach for Air-Tolerant and Extremely Fast Lithium-Based Birch Reductions in Minutes. *Angewandte Chemie*, 135(21), e202217723. <https://doi.org/10.1002/ange.202217723>
- Ghosh, S., Acharyya, S. S., Adak, S., Konathala, L. N. S., Sasaki, T., & Bal, R. (2014). Selective oxidation of cyclohexene to adipic acid over silver supported tungsten oxide nanostructured catalysts. *Green Chemistry*, 16(5), 2826–2834. <https://doi.org/10.1039/C4GC00130C>
- Henríquez, A., Melin, V., Moreno, N., Mansilla, H. D., & Contreras, D. (2019). Optimization of cyclohexanol and cyclohexanone yield in the photocatalytic oxofunctionalization of cyclohexane over Degussa P-25 under visible light. *Molecules*, 24(12), 2244. <https://doi.org/10.3390/molecules24122244>
- Hong, Y., Sun, D., & Fang, Y. (2018). The highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol over VAIPO 4 berlinite by oxygen under atmospheric pressure. *Chemistry Central Journal*, 12, 1–9. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0405-6>
- Hook, J. M., & Mander, L. N. (1986). Recent developments in the Birch reduction of aromatic compounds: applications to the synthesis of natural products. *Natural Product Reports*, 3, 35–85. <https://doi.org/10.1039/NP9860300035>

- Hosseini Nejad, E., van Melis, C. G. W., Vermeer, T. J., Koning, C. E., & Duchateau, R. (2012). Alternating ring-opening polymerization of cyclohexene oxide and anhydrides: Effect of catalyst, cocatalyst, and anhydride structure. *Macromolecules*, 45(4), 1770–1776. <https://doi.org/10.1021/ma2025804>
- Hronec, M., Cvengrošová, Z., Králik, M., Palma, G., & Corain, B. (1996). Hydrogenation of benzene to cyclohexene over polymer-supported ruthenium catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 105(1–2), 25–30. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00184-0](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00184-0)
- Ishifune, M., Yamashita, H., Kera, Y., Yamashita, N., Hirata, K., Murase, H., & Kashimura, S. (2003). Electroreduction of aromatics using magnesium electrodes in aprotic solvents containing alcoholic proton donors. *Electrochimica Acta*, 48(17), 2405–2409. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(03\)00259-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(03)00259-7)
- Jin, H., Yuan, W., Li, W., Yang, J., Zhou, Z., Zhao, L., Li, Y., & Qi, F. (2023). Combustion chemistry of aromatic hydrocarbons. *Progress in Energy and Combustion Science*, 96, 101076. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2023.101076>
- Jorschick, H., Preuster, P., Bösmann, A., & Wasserscheid, P. (2021). Hydrogenation of aromatic and heteroaromatic compounds—a key process for future logistics of green hydrogen using liquid organic hydrogen carrier systems. *Sustainable Energy & Fuels*, 5(5), 1311–1346. <https://doi.org/10.1039/D0SE01369B>
- Kerzig, C., Guo, X., & Wenger, O. S. (2019). Unexpected hydrated electron source for preparative visible-light driven photoredox catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 141(5), 2122–2127. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b12223>
- Kiritsakis, A. K. (1998). Flavor components of olive oil—A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(6), 673–681. <https://doi.org/10.1007/s11746-998-0205-6>
- Kluson, P., & Cervený, L. (1995). Selective hydrogenation over ruthenium catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 128(1), 13–31. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00046-1](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00046-1)
- Kondo, K., Kubota, K., & Ito, H. (2024). Mechanochemistry enabling highly efficient Birch reduction using sodium lumps and D-(+)-glucose. *Chemical Science*, 15(12), 4452–4457. <https://doi.org/10.1039/d3sc06052g>
- Lei, P., Ding, Y., Zhang, X., Adijiang, A., Li, H., Ling, Y., & An, J. (2018). A practical and chemoselective ammonia-free Birch reduction. *Organic Letters*, 20(12), 3439–3442. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00891>
- Mortier, J. (2015). *Arene chemistry: reaction mechanisms and methods for aromatic compounds*. John Wiley & Sons.
- Na, N., Xia, Y., Zhu, Z., Zhang, X., & Cooks, R. G. (2009). Birch reduction of benzene in a low-temperature plasma. *Angewandte Chemie*, 121(11), 2051–2053. <https://doi.org/10.1002/ange.200805256>
- Nemirovich, T., Young, B., Brezina, K., Mason, P. E., Seidel, R., Stemer, D., Winter, B., Jungwirth, P., Bradforth, S. E., & Schewe, H. C. (2024). Stability and Reactivity of Aromatic Radical Anions in Solution with Relevance to Birch Reduction.

- Journal of the American Chemical Society*, 146(12), 8043–8057. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c11655>
- O'Connor, R. P., & Schmidt, L. D. (2001). Oxygenates and olefins from catalytic partial oxidation of cyclohexane and n-hexane in single-gauze chemical reactors. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 133, pp. 289–296). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81974-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81974-1)
- Rabideau, P. W. (1989). The metal-ammonia reduction of aromatic compounds. *Tetrahedron*, 45(6), 1579–1603. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)80022-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)80022-3)
- Shi, R., Wang, Z., Zhao, Y., Waterhouse, G. I. N., Li, Z., Zhang, B., Sun, Z., Xia, C., Wang, H., & Zhang, T. (2021). Room-temperature electrochemical acetylene reduction to ethylene with high conversion and selectivity. *Nature Catalysis*, 4(7), 565–574. <https://doi.org/10.1038/s41929-021-00640-y>
- Shiraishi, Y., Sugano, Y., Ichikawa, S., & Hirai, T. (2012). Visible light-induced partial oxidation of cyclohexane on WO₃ loaded with Pt nanoparticles. *Catalysis Science & Technology*, 2(2), 400–405. <https://doi.org/10.1039/C1CY00331C>
- Tobal, I. E., Bautista, R., Diez, D., Garrido, N. M., & García-García, P. (2021). 1, 3-cyclohexadien-1-als: Synthesis, reactivity and bioactivities. *Molecules*, 26(6), 1772. <https://doi.org/10.3390/molecules26061772>
- Winkler, M., Romain, C., Meier, M. A. R., & Williams, C. K. (2015). Renewable polycarbonates and polyesters from 1, 4-cyclohexadiene. *Green Chemistry*, 17(1), 300–306. <https://doi.org/10.1039/C4GC01353K>
- Yamashita, Y., Hamaguchi, K., Machida, S., Mukai, K., Yoshinobu, J., Tanaka, S., & Kamada, M. (2001). Adsorbed states of cyclopentene, cyclohexene, and 1, 4-cyclohexadiene on Si (1 0 0)(2× 1): towards the fabrication of novel organic films/Si hybrid structures. *Applied Surface Science*, 169, 172–175. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(00\)00725-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00725-X)
- Zimmerman, H. E. (2012). A mechanistic analysis of the Birch reduction. *Accounts of Chemical Research*, 45(2), 164–170. <https://doi.org/10.1021/ar2000698>