



دانشگاه مازندران

دانشکده شیمی

پایان نامه دوره دکتری در رشته شیمی آلی- پلیمر

موضوع:

تهیه و کاربرد واکنشگرهای بوروهیدریدی اصلاح شده جدید
دی آمونیم بوروهیدرید و آیونن بوروهیدرید در سنتزهای آلی

استادان راهنما:

دکتر محمود تاج بخش

دکتر مسلم منصور لکوریج

استادان مشاور:

دکتر موسی قائمی

دکتر ایرج محمدپور

نام دانشجو:

مجید شعبانی محلی

اردیبهشت ماه ۱۳۸۷

خدایا! هیچ کس را یاری آن نیست «کز عهده شکرت به در آید» جز آن که بر اثر احسان [دیگر] تو، شکر دیگری بر او لازم می آید؛ و در اطاعت و بندگی ات، هر چند که بکوشد، به جایی نمی رسد، جز آن که در برابر استحقاق تو، به سبب فضل و احسانت، کوتاهی ورزیده است. پس سپاسگزارترین بندگانت، در ادای حق سپاسگزاری از تو ناتوان اند، و پرستنده ترین ایشان، در طاعتگزاری تو، خطا کار.^۱

خدایا! چنانم کن که هیبت و شکوه پدر و مادرم، همچون شکوه پادشاهان مستبد و خودکامه، در دلم جای گیرد؛ و حال آن که با آنان چون مادری مهربان باشم و فرمانبرداری و خدمتگزاری ام را در باره ی ایشان، در نظرم از خواب نوشین گواراتر گردان، و رنج و زحمتی را که در خدمتگزاری به آنان می برم، در نظرم از لذت خوابی در چشم خواب خواب آلودگان می ریزد، شیرین تر، و بر کام جانم از شهد شیرینی که بر جان تشنه کامان می ریزند دلپذیرتر فرما، تا خواست و آرزوی ایشان را بر خواست خویش مقدم بدارم، و همواره، رضایت آن دو را بر رضایت خویش برگزینم، و احسان و نیکویی ایشان را در باره ی خویش، هر چند که اندک باشد، بسیار بینم، و احسان و خدمت خود را در باره ی آنان، هر چند که بسیار باشد، اندک یابم!^۲

خدایا! بانگ مرا در گوش پدر و مادرم آرام و ملایم ساز، و سختم را بر ایشان، دلنشین گردان، و خلق و خوی مرا در برخورد با ایشان، خوش گردان، و در برابرشان، سر به راهم کن، و دلم را از مهرشان لبریز گردان، و مرا با آنان رفیق، و بر ایشان، شفیق و مهربان ساز!^۲

^۱ صحیفه سجّادیه، دعای ۳۷

^۲ صحیفه سجّادیه، دعای ۲۴

سپاسگزاری

با امید به استفاده از نتایج این پروژه در مسیر تحقیقات کاربردی میهن عزیزمان، نگارنده وظیفه خود می داند که از کلیه عزیزانی که به صورت مختلف در به ثمر رسیدن این پروژه نقش حیاتی ایفا نموده اند، به شرح ذیل قدردانی نماید:

از استادان ارجمند جناب آقایان دکتر محمود تاج بخش و دکتر مسلم منصور لکوریج که با پیشنهاد این پروژه و راهنماییها و ارایه راهکارهای بیدریغ شان در تمامی راه در پیشبرد اهداف کار اینجانب را یاری نمودند صمیمانه سپاسگزارم.

از جناب آقایان دکتر موسی قائمی و دکتر ایرج محمدپور که با پشتیبانیهای علمی و اجرایی شان و با حمایت های همه جانبه اینجانب را مساعدت فرمودند کمال تشکر را دارم.

از جناب آقایان دکتر مجید هروی و دکتر برهنم موثق و دکتر یعقوب صرافی و سرکار خانم دکتر سکینه اصغری که عهده دار داوری و تصحیح رساله بوده اند تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر شادپور ملک پور که در جلسه اینجانب حضور داشتند تشکر می نمایم.

همچنین از همکاری صمیمانه سایر اساتید، دوستان و همکاران در آزمایشگاه های شیمی، مسئولین و کارکنان محترم گروه شیمی به ویژه کارکنان محترم واحدهای شیشه گری، انبار مواد شیمیایی، کتابخانه، انتشارات، اسپکتروسکوپی، خدمات فنی و سایر پرسنل دانشگاه مازندران خالصانه تشکر می نمایم.

در خاتمه از دوستان، معلمان و به ویژه پدر و مادر عزیزتر از جانم، همسر مهربان، فرزند عزیز و دلبنده، برادر و خواهران گرامی و سایر اعضای خانواده خود و همسر صمیمانه و خالصانه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تقدیم به:

تمامی رهپویان راه علم و معرفت که به حکایت ن و قلم آنچه می نگارد معترفند.

پدر و مادر عزیزتر از جانم؛ که در لحظه های شادی و غم در کنارم بودند

و در دقایق هراس انگیز و طوفان زای زندگی به من آرامش دادند

و سالها عصاره ی هستی را به کامم ریختند.

همسر مهربانم؛

رکن خانه هستی، سرود جلوه بخش زندگی و نغمه ی اندیشه پایندگی ام.

فرزند دلبندم، علی؛

با این امید که روزی شاهد شکوفایی و موفقیت او در عرصه علم و دانش باشم.

برادر و خواهرانم؛ که وجودشان به من توان و نیرو بخشید

تمامی استادان، معلمان، دوستان و خانواده ام.

چکیده

در این تحقیق عوامل کاهنده N',N -دی بوتیل- N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمونیوم بوروهیدرید (BTMETB)، N',N -دی بنزیل- N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمونیوم هیدرید (BZTMETB)، ۴،۲-آیونن بوروهیدرید (PIBH) و گزین آیونن بوروهیدرید (PIIBH) به آسانی از برهم کنش محلول های آبی دی آمونیم هالید و یا آیونن هالید با محلول قلیایی سدیم بوروهیدرید در دمای اتاق تهیه شده و خواص کاهندگی آنها بر روی تعدادی از ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته است.

از دی آمونیم بوروهیدریدها و آیونن بوروهیدریدها به طور موفقیت آمیزی برای کاهش آلدهیدها، کتون ها، اسید کلریدها، ایمین ها، کاهش انتخابی ۱،۲-ترکیبات کربونیل غیر اشباع α, β و آمین دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتون ها در حلال های آلی نظیر متانول و ۲- پروپانول استفاده شد. به علاوه، هنگامی که واکنشگرهای منومری N',N -دی بوتیل- N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمونیوم بوروهیدرید (BTMETB) و N',N -دی بنزیل- N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمونیوم هیدرید (BZTMETB) و یا واکنشگر های پلیمری ۴،۲-آیونن بوروهیدرید (PIBH) و گزین آیونن بوروهیدرید (PIIBH) با سولفور در متانول مخلوط شد، با به هم زدن در دمای محیط واکنش شدیدی انجام گرفت که با افزودن آلکیل یا آسیل هالید به مخلوط حاصل، دی سولفیدهای مربوطه در زمان کوتاه با راندمان های بالا به دست آمدند. قابل توجه است که کاهش انتخابی آلدهیدها در حضور کتون ها نیز به وسیله واکنشگرهای پلیمری ۴،۲-آیونن بوروهیدرید (PIBH) و گزین آیونن بوروهیدرید (PIIBH) با موفقیت انجام شده است.

واژه های کلیدی:

کاهش، دی آمونیم بوروهیدرید، آیونن بوروهیدرید، ترکیبات کربونیل، ایمین، آمین دار کردن کاهشی، دی سولفید.

لیست علایم و اختصارات

Borohydride exchange resin	BER
Solid supported reagents	SSR
Poly vinyl pyridine	PVP
Pyrazine	Pz
Poly vinyl pyrrolidine	PVPy
Poly dibenzo-18-crown-6	P-DB-18-C-6
Chitosan borohydride exchange resin	CBER
Polymer supported	PS
Sulfurated borohydride exchange resin	SBER
2,4-Ionene bromide	PI-Br
Xylylene ionene chloride	PII-Cl
<i>N,N'</i> -Dibutyl- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl ethylene diammonium tetrahydroborate	BTMETB
<i>N,N'</i> -Dibenzyl- <i>N,N,N',N'</i> -tetramethyl ethylene diammonium tetrahydroborate	BZTMETB
2,4-Ionene borohydride	PIBH
Xylylene ionene borohydride	PIIBH
<i>N</i> -Methylpyridine zinc borohydride	ZBNMP
Litium alominium hydride	LAH
Thin Layer Chromatogheraphy	TLC
<i>N,N</i> -Dimethylformamide	DMF
Tetrahydrofurane	THF
Hexamethylphosphorictriamide	HMPA

فهرست مطالب

فصل اول

	مقدمه	(۱)
۲	تعریف کاهش	(۱-۱)
۳	کاهنده های هیدریدی	(۲-۱)
۳	دی بوران، B_2H_6	(۱-۲-۱)
۴	آلومینیم هیدریدها	(۲-۲-۱)
۷	بوروهیدریدها و عوامل کاهنده بوروهیدریدی اصلاح شده	(۳-۲-۱)
۸	بوروهیدرید های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی	(۱-۳-۲-۱)
۱۲	جانشین کردن هیدریدها با گروههای دارای اثرهای الکترونی و فضایی	(۲-۳-۲-۱)
۱۳	بوروهیدرید های فلزی دارای لیگاند	(۳-۳-۲-۱)
۱۶	بوروهیدریدهای نمک های آمونیم و فسفونیم	(۴-۳-۲-۱)
۱۹	بوروهیدرید های تثبیت شده روی سطوح جامد	(۵-۳-۲-۱)
۲۸	مروری بر واکنش های انجام شده توسط رزین تبادل بوروهیدرید (BER)	(۳-۱)
۲۹	کاهش آلدهیدها و کتون ها	(۱-۳-۱)
۲۹	کاهش انتخابی ترکیبات کربونیل	(۲-۳-۱)
۲۹	کاهش ترکیبات کربونیل غیراشباع β, α	(۱-۲-۳-۱)
۳۰	کاهش β -کتواسترها	(۲-۲-۳-۱)
۳۰	کاهش اپوکسی کتون ها	(۳-۲-۳-۱)
۳۱	کاهش انتخابی پیوند دوگانه کربن-کربن	(۳-۳-۱)
۳۲	کاهش آزیدها به آمین ها	(۴-۳-۱)
۳۳	تهیه آزیدوالکل های مجاور	(۵-۳-۱)
۳۳	آمین دار کردن کاهش ترکیبات کربونیل	(۶-۳-۱)
۳۵	کاهش گوگرد و به کارگیری آن در سنتز دی سولفید از آلکیل هالیدها	(۷-۳-۱)
۳۵	سنتز دی آلکیل سلنیدهای متقارن	(۸-۳-۱)
۳۶	استفاده از BER در تهیه ۲-داکسی گلیکوکونژوگات ها از تیوگلیکوزیدها	(۹-۳-۱)
۳۸	تهیه کونفریل و سیناپیل الکل	(۱۰-۳-۱)
۳۸	کاربرد BER در سنتز ترکیبات طبیعی	(۱۱-۳-۱)
۴۰	مزایای استفاده از واکنشگرهای تثبیت شده پلیمری	(۱۲-۳-۱)

فصل دوم

بخش تجربی

۴۳	اطلاعات عمومی	(۱-۲)
۴۴	تهیه واکنشگرهای منومری نمک های دی آمونیم چهارتایی	(۲-۲)
۴۴	تهیه N', N -دی بوتیل $-N', N', N, N$ -ترامتیل اتیلن دی آمونیوم برمید	(۱-۲-۲)

۴۴	تهیه واکنشگر N',N -دی بنزیل- N',N',N,N -ترامتیل اتیلن دی آمونیوم کلرید	(۲-۲-۲)
۴۴	روش عمومی تهیه واکنشگرهای کاهنده منومری دی آمونیم تراهایدروپورات	(۳-۲-۲)
۴۵	تعیین میزان BH_4^- در واکنشگرهای کاهنده منومری دی آمونیم بوروهیدرید به روش تیتراسیون یدومتری	(۳-۲)
۴۶	روش عمومی برای کاهش آلدهیدها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB ...	(۴-۲)
۴۶	کاهش ۴-نیتروبنزآلدهید به ۴-نیتروبنزئیل الکل با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۵-۲)
۴۷	روش عمومی برای کاهش کتون ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۶-۲)
۴۷	کاهش بنزوفنون به بنزهیدرول با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۷-۲)
۴۸	روش عمومی برای کاهش اسید کلریدها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۸-۲)
۴۹	کاهش ۴-کلروبنزوییل کلرید به ۴-کلروبنزئیل الکل واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۹-۲)
۴۹	روش عمومی برای کاهش ایمین ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	۱۰-۲
۵۰	کاهش N - (α) -متیل بنزئیلیدن بنزئیل آمین به N -فنیل- N - (1) -فتیل آمین با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۱۱-۲)
۵۰	روش عمومی برای آمین دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتون ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۱۲-۲)
۵۱	آنیلین دار کردن کاهشی سیکلوگزانون با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۱۳-۲)
۵۲	روش عمومی برای تهیه آلکیل و آسیل دی سولفیدها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۱۴-۲)
۵۲	سنتز دی فناسیل دی سولفید از فناسیل برمید با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۱۵-۲)
۵۳	سنتز بیس (۴-کلروبنزوییل) دی سولفید از ۴-کلروبنزوییل کلرید با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۱۶-۲)
۵۴	تهیه واکنشگرهای پلیمری	(۱۷-۲)
۵۴	تهیه واکنشگر پلیمری ۲،۴-آیونن برمید (PI-Br)	(۱-۱۷-۲)
۵۴	تهیه واکنشگر پلیمری گزئیلین آیونن کلرید (PII-Cl)	(۲-۱۷-۲)
۵۵	روش عمومی تهیه واکنشگرهای کاهنده پلیمری ۲،۴-آیونن بوروهیدرید (PIBH) و گزئیلین آیونن بوروهیدرید (PIIBH)	(۳-۱۷-۲)
۵۵	تعیین میزان BH_4^- در واکنشگرهای کاهنده پلیمری PIBH و PIIBH	(۱۸-۲)
۵۵	روش تیتراسیون یدومتری	(۱-۱۸-۲)
۵۶	روش رنگ سنجی آزومتین H	(۲-۱۸-۲)
۵۶	تهیه واکنشگر آزومتین H	(۱-۲-۱۸-۲)
۵۶	تهیه محلول بافر آمونیم استات و استیک اسید با $pH = 4/9$	(۲-۲-۱۸-۲)
۵۶	تهیه محلول استاندارد ۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر	(۳-۲-۱۸-۲)

۵۶	تهیه سری محلول های استاندارد	۴-۲-۱۸-۲
۵۷	روش کار	۵-۲-۱۸-۲
۵۷	روش عمومی برای کاهش آلدهیدها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۱۹-۲
۵۸	کاهش بنز آلدهید به بنزیل الکل با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۰-۲
۵۸	روش عمومی برای کاهش کتون ها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۱-۲
۵۹	کاهش استوفنون به ۱-فنیل-۱-تانول با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۲-۲
۵۹	روش عمومی برای کاهش رقابتی آلدهیدها و کتون ها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۳-۲
۶۰	کاهش بنز آلدهید در حضور استوفنون با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۴-۲
۶۰	روش عمومی برای کاهش اسید کلریدها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۵-۲
۶۱	کاهش بنزویل کلرید به بنزیل الکل با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۶-۲
۶۱	روش عمومی برای کاهش ایمین ها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۷-۲
۶۲	کاهش N -بنزیلیدن آنیلین به N -فنیل بنزیل آمین با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۸-۲
۶۲	روش عمومی برای آمین دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتون ها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۲۹-۲
۶۳	آنیلین دار کردن کاهشی بنز آلدهید با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۳۰-۲
۶۳	روش عمومی برای تهیه آلکیل و آسیل دی سولفیدها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۳۱-۲
۶۴	سنتز دی بنزیل دی سولفید از بنزیل کلرید با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۳۲-۲
۶۵	سنتز دی بنزویل دی سولفید از بنزویل کلرید واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۳۳-۲
۶۵	روش عمومی باز یافت واکنشگرهای پلیمری آیونن ها	۳۴-۲
۶۶	اندازه گیری نسبت متورم شدن واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	۳۵-۲
فصل سوم		
بحث و نتیجه گیری		
۶۸	هدف پژوهش	۱-۳
۶۹	تهیه واکنشگرهای منومری N',N -دی بوتیل- N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمونیوم	۲-۳
	بورو هیدرید (BTMETB) و N',N -دی بنزیل N',N',N,N -تترامتیل اتیلن دی آمونیوم هیدرید (BZTMETB)	
۷۱	تهیه واکنشگرهای کاهنده پلیمری ۴،۲-آیونن بوروهیدرید (PIBH) و گزینن آیونن	۳-۳
	بورو هیدرید (PIIBH)	
۷۵	اندازه گیری BH_4^- در واکنشگرهای کاهنده منومری BTMETB و BZTMETB	۴-۳
	پلیمری PIBH و PIIBH	
۷۶	انتخاب مناسب ترین حلال و بهینه سازی مقدار واکنشگر ها برای کاهش گروه های عاملی	۵-۳
	مختلف با واکنشگرهای بوروهیدریدی	
۷۷	تبدیل ترکیبات کربونیل به الکل های مربوطه با واکنشگرهای بوروهیدریدی	۶-۳
۷۸	انتخاب مناسب ترین حلال برای کاهش آلدهیدها با واکنشگرهای کاهنده بوروهیدریدی	۱-۶-۳
۷۸	انتخاب مناسب ترین نسبت مولی واکنشگر به ماده اولیه برای کاهش آلدهیدها با واکنشگرهای	۲-۶-۳

	کاهنده بوروهیدریدی	
۷۹	انتخاب مناسب ترین حلال برای کاهش کتون ها با واکنشگرهای کاهنده بوروهیدریدی	(۳-۶-۳)
۸۰	انتخاب نسبت مولی مناسب واکنشگر به ماده اولیه برای کاهش کتون ها با واکنشگرهای	(۴-۶-۳)
	کاهنده بوروهیدریدی	
۸۱	کاهش آلدهیدها و کتون ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB و	(۷-۳)
	پلیمری PIBH و PIIBH	
۸۲	کاهش ترکیبات کربونیل غیراشباع β,α با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	(۸-۳)
	و پلیمری PIBH و PIIBH	
۸۳	کاهش رقابتی آلدهیدها و کتون ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB و	(۹-۳)
	پلیمری PIBH و PIIBH	
۸۴	تبدیل اسید کلریدها به الکل های مربوطه با واکنشگرهای بوروهیدریدی	(۱۰-۳)
۸۴	انتخاب مناسب ترین حلال برای کاهش اسید کلریدها با واکنشگرهای کاهنده بوروهیدریدی	(۱-۱۰-۳)
۸۵	انتخاب نسبت مولی مناسب واکنشگر به ماده اولیه برای کاهش اسید کلریدها با واکنشگرهای	(۲-۱۰-۳)
	کاهنده بوروهیدریدی	
۸۶	کاهش اسید کلریدها به الکل ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB و	(۳-۱۰-۳)
	پلیمری PIBH و PIIBH	
۸۷	تبدیل ایمین ها به آمین ها با واکنشگرهای بوروهیدریدی	(۱۱-۳)
۸۸	انتخاب نسبت مولی مناسب واکنشگر به ماده اولیه برای کاهش ایمین ها با واکنشگرهای کاهنده ...	(۱-۱۱-۳)
	بوروهیدریدی	
۸۹	کاهش ایمین ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB و پلیمری PIBH و	(۲-۱۱-۳)
	PIIBH	
۸۹	آمین دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتون ها با واکنشگرهای بوروهیدریدی	(۱۲-۳)
۹۱	انتخاب مناسب ترین نسبت مولی در آمین دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتون ها با	(۱-۱۲-۳)
	واکنشگرهای بوروهیدریدی	
۹۲	آمین دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتون ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و	(۲-۱۲-۳)
	BZTMETB و پلیمری PIBH و PIIBH	
۹۳	تهیه دی آلکیل و دی آسیل دی سولفیدها با واکنشگرهای منومری BTMETB و	(۱۳-۳)
	BZTMETB و پلیمری PIBH و PIIBH	
۹۴	کاهش سایر گروه های عاملی با واکنشگرهای بوروهیدریدی	(۱۴-۳)
۹۴	بازیافت واکنشگرهای پلیمری آیون بوروهیدریدها	(۱۵-۳)
۹۵	نتیجه گیری	(۱۶-۳)
	پیوست ها	
۹۸	جداول	
۱۴۳	طیف ها	
۱۸۴	منابع	

فهرست جداول

۷۴	نسبت متورم شدن (SR%) واکنشگرهای منومری PIBH و PIIBH	جدول ۱.
۷۸	تبدیل بنزآلدئید به بنزیل الکل بوسیله واکنشگر پلیمری ۲،۴-آیون بوروهیدرید (PIBH) در دمای محیط در حلال های مختلف با نسبت مولی ۱ : ۱ واکنشگر به ماده اولیه	جدول ۲.
۷۹	انتخاب نسبت مولی مناسب برای کاهش بنزآلدئید به بنزیل الکل بوسیله واکنشگر پلیمری ۲،۴-آیون بوروهیدرید (PIBH) در دمای محیط در حلال متانول	جدول ۳.
۷۹	تبدیل استوفنون به ۱- فنیل - ۱- اتانول بوسیله واکنشگر پلیمری ۴،۲-آیون بوروهیدرید (PIBH) تحت شرایط بازروانی در حلال های مختلف با نسبت مولی ۱ : ۱ واکنشگر به ماده اولیه	جدول ۴.
۸۰	انتخاب نسبت مولی مناسب برای کاهش استوفنون به ۱- فنیل - ۱- اتانول بوسیله واکنشگر پلیمری ۲،۴-آیون بوروهیدرید (PIBH) تحت شرایط بازروانی در حلال ۲- پروپانول	جدول ۵.
۸۵	تبدیل بنزوئیل کلرید به بنزیل الکل بوسیله واکنشگر پلیمری ۲،۴-آیون بوروهیدرید (PIBH) در دمای محیط در حلال های مختلف با نسبت مولی ۱ : ۲ واکنشگر به ماده اولیه	جدول ۶.
۸۶	انتخاب نسبت مولی مناسب برای کاهش بنزوئیل کلرید به بنزیل الکل بوسیله واکنشگر پلیمری ۲،۴- آیون بوروهیدرید (PIBH) تحت شرایط بازروانی در THF-MeOH	جدول ۷.
۸۸	انتخاب نسبت مولی مناسب برای کاهش <i>N</i> -بنزیلیدن آنیلین به <i>N</i> -فنیل-بنزیل آمین به وسیله واکنشگر پلیمری ۲،۴-آیون بوروهیدرید (PIBH) در دمای محیط در حلال متانول	جدول ۸.
۹۲	انتخاب مناسب ترین نسبت مولی برای آنیلین دار کردن بنزآلدئید بوسیله واکنشگر پلیمری ۲،۴-آیون بوروهیدرید (PIBH) تحت شرایط بازروانی در حلال ۲- پروپانول	جدول ۹.
۹۹	کاهش آلدئیدها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	جدول ۱۰.
۱۰۳	کاهش کتونها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	جدول ۱۱.
۱۰۶	کاهش اسید کلریدها به الکل ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	جدول ۱۲.
۱۰۸	کاهش ایمین ها به آمین ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	جدول ۱۳.
۱۱۱	آمین دار کردن کاهشی آلدئیدها و کتون ها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	جدول ۱۴.
۱۱۶	ستز دی سولفیدها با واکنشگرهای منومری BTMETB و BZTMETB	جدول ۱۵.
۱۲۰	کاهش آلدئیدها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	جدول ۱۶.
۱۲۴	کاهش کتونها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	جدول ۱۷.
۱۲۷	کاهش رقابتی آلدئیدها در حضور کتونها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	جدول ۱۸.
۱۲۹	کاهش اسید کلریدها به الکل ها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	جدول ۱۹.
۱۳۱	کاهش ایمین ها به آمین ها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	جدول ۲۰.
۱۳۴	آمین دار کردن کاهشی آلدئیدها و کتون ها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	جدول ۲۱.
۱۳۹	ستز دی سولفیدها با واکنشگرهای پلیمری PIBH و PIIBH	جدول ۲۲.

فهرست طیف ها

۱۴۴	طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر منومری BTMETB	طیف شماره (۱)
۱۴۵	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر منومری BTMETB	طیف شماره (۲)
۱۴۶	طیف IR واکشگر منومری BTMETB	طیف شماره (۳)
۱۴۷	طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر منومری BZTMETB	طیف شماره (۴)
۱۴۸	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر منومری BZTMETB	طیف شماره (۵)
۱۴۹	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر منومری BZTMETB	طیف شماره (۶)
۱۵۰	طیف IR واکشگر منومری BZTMETB	طیف شماره (۷)
۱۵۱	طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر پلیمری PIBH	طیف شماره (۸)
۱۵۲	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر پلیمری PIBH	طیف شماره (۹)
۱۵۳	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر پلیمری PIBH	طیف شماره (۱۰)
۱۵۴	طیف IR واکشگر پلیمری PIBH	طیف شماره (۱۱)
۱۵۵	طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر پلیمری PIIBH	طیف شماره (۱۲)
۱۵۶	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر پلیمری PIIBH	طیف شماره (۱۳)
۱۵۷	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR واکشگر پلیمری PIIBH	طیف شماره (۱۴)
۱۵۸	طیف IR واکشگر پلیمری PIIBH	طیف شماره (۱۵)
۱۵۹	طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب ۴- نیترو بنزیل الکل	طیف شماره (۱۶)
۱۶۰	طیف IR ترکیب ۴- نیترو بنزیل الکل	طیف شماره (۱۷)
۱۶۱	طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب سینامیل الکل	طیف شماره (۱۸)
۱۶۲	طیف IR ترکیب سینامیل الکل	طیف شماره (۱۹)
۱۶۳	طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب N -(۴-نیترو بنزیل)- N -فنیل آمین	طیف شماره (۲۰)
۱۶۴	طیف IR ترکیب N -(۴-نیترو بنزیل)- N -فنیل آمین	طیف شماره (۲۱)
۱۶۵	طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب دی بنزیل دی سولفید	طیف شماره (۲۲)
۱۶۶	طیف IR ترکیب دی بنزیل دی سولفید	طیف شماره (۲۳)
۱۶۷	طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب بیس (۳-کلروبنزیل) دی سولفید	طیف شماره (۲۴)
۱۶۸	طیف IR ترکیب بیس (۳-کلروبنزیل) دی سولفید	طیف شماره (۲۵)
۱۶۹	طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب بیس (۱-نفتیل متیل) دی سولفید	طیف شماره (۲۶)
۱۷۰	طیف IR ترکیب بیس (۱-نفتیل متیل) دی سولفید	طیف شماره (۲۷)
۱۷۱	طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب دی فناسیل دی سولفید	طیف شماره (۲۸)
۱۷۲	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب دی فناسیل دی سولفید	طیف شماره (۲۹)
۱۷۳	طیف IR ترکیب دی فناسیل دی سولفید	طیف شماره (۳۰)
۱۷۴	طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب دی بنزویل دی سولفید	طیف شماره (۳۱)
۱۷۵	بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب دی بنزویل دی سولفید	طیف شماره (۳۲)
۱۷۶	طیف (500 MHz) ^{13}C NMR ترکیب دی بنزویل دی سولفید	طیف شماره (۳۳)

۱۷۷ طیف IR ترکیب دی بنزوییل دی سولفید	طیف شماره (۳۴)
۱۷۸ طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب بیس (۴-کلرو بنزوییل) دی سولفید	طیف شماره (۳۵)
۱۷۹ طیف (500 MHz) ^{13}C NMR ترکیب بیس (۴-کلرو بنزوییل) دی سولفید	طیف شماره (۳۶)
۱۸۰ طیف IR ترکیب بیس (۴-کلرو بنزوییل) دی سولفید	طیف شماره (۳۷)
۱۸۱ طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب بیس (۳-کلرو بنزوییل) دی سولفید	طیف شماره (۳۸)
۱۸۲ بسط طیف (500 MHz) ^1H NMR ترکیب بیس (۳-کلرو بنزوییل) دی سولفید	طیف شماره (۳۹)
۱۸۳ طیف IR ترکیب بیس (۳-کلرو بنزوییل) دی سولفید	طیف شماره (۴۰)

فصل اول

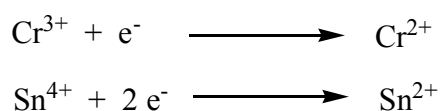
مقدمه و نظری

۱- مقدمه

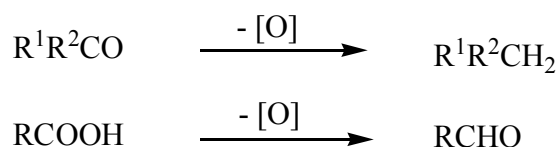
۱-۱- تعریف کاهش

به طور کلی کاهش در شیمی به فرآیندی گفته می شود که در طی آن عدد اکسایش یک اتم کاهش می یابد. کاهش ترکیبات آلی و کاهش عدد اکسایش در آنها نیز به صورت های زیر می تواند انجام شود:

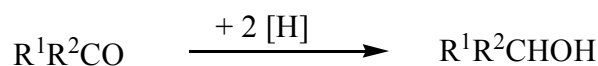
۱- انتقال الکترون: در این فرآیند یک اتم با گرفتن یک یا چند الکترون احیا می شود و عدد اکسایش آن کاهش می یابد.



۲- از دست دادن اکسیژن: در این تعریف به برداشتن اکسیژن از یک ترکیب اکسیژن دار کاهش گفته می شود.



۳- به دست آوردن هیدروژن: در این فرآیند با دادن هیدروژن به یک ترکیب عمل کاهش انجام می گیرد.



با وجود اینکه تعریف کاهش به صورت انتقال الکترون مفهوم وسیع تری را در بر دارد ولی در اغلب موارد شیمی دانان آلی کاهش را به معنای از دست دادن اکسیژن و یا به دست آوردن هیدروژن می دانند و بخش عمده ای از کاهش در شیمی، به دادن هیدروژن به یک ترکیب به وسیله کاهنده های هیدریدی گوناگون اختصاص دارد.

۲-۱) کاهنده های هیدریدی

در ابتدای قرن بیستم، کاهش آلدهید، کتون یا استر کربوکسیلیک اسید با تولید هیدروژن از پودر روی، ملقمه سدیم، یا آهن و استیک اسید [۱] انجام می شد. بعد از آن، سدیم در اتانول [۲] یا روی و سدیم هیدروکسید در اتانول [۳] برای این منظور استفاده شدند. در یک چهارم دوم قرن بیستم، تحقیق مستقل بوسیله ورلی^۱ [۴]، مروین^۲ [۵] و پوندورف^۳ [۶] به کاهش ام-پ-وی^۴ [۷] منجر شد که با آن احیای آلدهید یا کتون بوسیله آلومینیم آلکوکسیدهای ناشی از الکل های نوع دوم انجام شد. علاقه شیمیدان ها در زمینه نظری ساختاری و کنجکاوی آنها در حل ساختار با کمبود الکترونی یک ترکیب ساده، نظیر دی بوران [۸]، شلزینگر^۵ را به سنتز بوران-کربونیل [۹] و به بررسی واکنش های دی بوران با آلدهیدها و کتون ها رهنمون ساخت. با این مطالعه عصر هیدریدی احیا های آلی آغاز گردید.

آلومینیم هیدریدها، بوروهیدریدها، و در مقیاس کمتر، بوران ها، طیف وسیعی از عوامل کاهنده به کار رفته در سنتزهای آلی را شامل می شوند. در ادامه ی این بخش، تعدادی از این واکنشگرها، خواص و ویژگی های آنها و پتانسیل های سنتزی آنها آورده می شود.

۱-۲-۱) B_2H_6 دی بوران

شلزینگر برای اولین بار در سال ۱۹۳۹ دریافت که آلدهیدها و کتون ها با دی بوران حتی در دماهای پایین در غیاب حلال برای تولید مشتقات دی آلکوکسی به سرعت واکنش می دهند و به الکل های مربوطه آبکافت می شوند [۱۰].

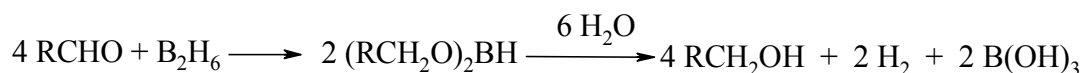
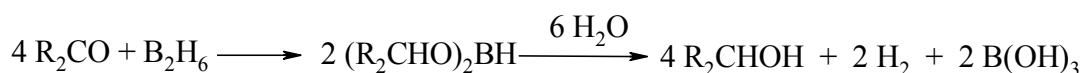
¹ Verely

² Meerwein

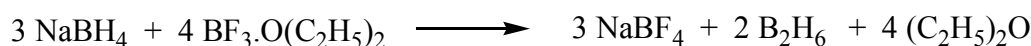
³ Ponndorf

⁴ M. P. V.

⁵ Schlesinger



در هر حال، در آن زمان دی بوران بسیار نادر بود و همین امر مانع از گسترش به کارگیری این روش آسان در کاهش بود. پس از کشف سدیم بوروهیدرید و لیتیم آلومینیم هیدرید، دی بوران از واکنش این ترکیبات با ترکیبات هالوژنه به دست آمد [۱۱-۱۳].



همچنین دی بوران را می توان از واکنش $NaBH_4$ با I_2 [۱۴]، HCl ، $MeSO_3H$ ، یا سولفوریک اسید

[۱۵] یا تری متیل سیلیل کلراید [۱۶] بدون استفاده از حلال های خشک تهیه کرد.



بوران به ندرت به فرم دیمری گازی (B_2H_6) استفاده می شود، به طور معمول، بوران به صورت

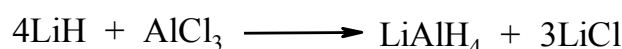
محلول در THF یا Me_2S به کار گرفته می شود. $BH_3 \cdot THF$ در محیط اتری، و $BH_3 \cdot Me_2S$ در

اتر، هیدروکربن، و CH_2Cl_2 استفاده می شوند.

۱-۲-۲) آلومینیم هیدریدها

لیتیم آلومینیم هیدرید در سال ۱۹۴۵، از طریق واکنش لیتیم هیدرید و آلومینیم کلرید در محلول

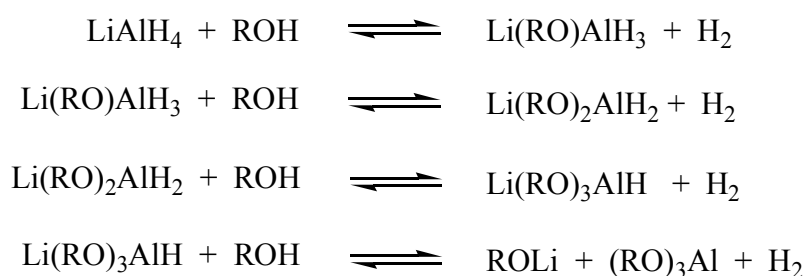
اتری سنتز شده است [۱۷].



این ترکیب یک واکنشگر کاهنده خیلی قوی است که می تواند بسیاری از گروه های عاملی را به راحتی و به سرعت احیا کند. گروه های قابل احیا، آلدهیدها، کتون ها، کربوکسیلیک اسیدها، استرها، آمیدها، آسیل هالیدها، نیتریل ها، اپوکسیدها، گروه های نیترو و آلکیل هالیدها را شامل می شود. لیتیم آلومینیم هیدرید (LiAlH₄, LAH) در اترها قابل حل است. این ترکیب در دی اتیل اتر و دی اکسان زوج یون های محکم، اما در THF و در DME زوج یون های ضعیفی را تشکیل می دهد [۱۸، ۱۹]. لیتیم آلومینیم هیدرید به شدت با آب و ترکیبات دارای گروههای -OH یا -NH₂ با آزاد کردن گاز هیدروژن واکنش می دهد. بدین ترتیب لیتیم آلومینیم هیدرید فقط در حلال های بدون پروتون (برای مثال دی اتیل اتر یا تتراهیدروفوران) تحت شرایط بدون آب قابل استفاده می باشد، و در محلول به صورت سوسپانسیون و یا در کاتالیست انتقال فاز جامد-مایع (بنزن، ۱۵-کرون-۵) استفاده می شود [۲۰، ۲۱]. همچنین، می توان LAH را روی سیلیکاژل تثبیت کرد [۲۲، ۲۳]، که در این صورت قدرت احیایی آن کمتر می شود و می تواند به طور انتخابی کتواسترها را به هیدروکسی استرها و یا آمیدو استرها را به آمیدو الکل ها احیا کند [۲۴].

واکنش مقادیر استوکیومتری از الکل ها با LAH به تشکیل آلکوکسی آلومینیم هیدریدها منتهی

می شود. مشکل اصلی در این زمینه تسهیم نامتناسب براساس معادله های زیر می باشد [۲۵].



به دلیل این تسهیم نامتناسب، برخی محلول های آلکوکسی آلومینیم هیدریدها دارای الکلات ها و

LAH می باشند، و بدین ترتیب آنها همان ویژگی های LAH تنها را نشان می دهند. در مواردیکه

R = *i*-Pr یا R = Et باشد، این مطلب بیشتر صادق است [۲۶]. سدیم بیس (متوکسی اتوکسی) آلومینیم

هیدرید $[\text{Na}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2)_2\text{AlH}_2]$ یا آلومینیم قرمز، یکی از ترکیبات جالب آلکوکسی آلومینیم هیدرید می باشد. ویژگی جالب این ترکیب، حلالیت آن در هیدروکربنهای آروماتیک است [۲۷-۲۹]. آلومینیم قرمز ترکیبات هالوژن دار را حتی اگر استیلنی باشند احیا می کند و دی فلئورو آلکان ها به مشتقات منو فلئوره تبدیل می گردند [۲۷]. کاهش آمیدهای نوع سوم به تولید آلدهیدها منتهی می شود [۳۱،۳۰] و پروپارژلیک الکل ها و آمین ها به آلیل الکل ها و آمین های مربوطه احیا می شوند [۳۱،۲۷-۳۳]. اپوکسید ها هم دست نخورده باقی می مانند مگر اینکه یک گروه الکی در موقعیت α باشد که در این صورت کاهش ناحیه گزین انجام می گیرد [۳۴،۲۷]. این ترکیب نیتریل های آروماتیک را احیا می کند اما بر نیتریل های آلیفاتیک تاثیری ندارد [۲۷].

LAH در اثر واکنش با آمین های نوع دوم، آمینو آلومینیم هیدریدها را تولید می کند و با آمین های نوع سوم تشکیل کمپلکس می دهد. برای مثال، با N -متیل پیرولیدین کمپلکسی را تشکیل می دهد که در هوا پایدار است و خواص احیایی مشابهی با خود LAH دارد [۳۵]. بر هم کنش LAH با پیریدین ترکیب ویژه لیتیم تتراکس N -دی هیدروپیریدینوآلومینیم هیدرید را تولید می کند [۳۶].

واکنش پذیری زیاد لیتیم آلومینیم هیدرید باعث می شود که کاربرد آن برای واکنش های احیای انتخابی محدود شود. کاهش یک آلدهید یا کتون توسط لیتیم آلومینیم هیدرید شامل انتقال یون هیدرید از عامل کاهنده به اتم کربن کربونیل می باشد که این انتقال به احتمال زیاد بوسیله ی کئوردینه شدن کاتیون فلزی با اتم اکسیژن کربونیل به شکل زیر صورت می گیرد [۳۷]:

