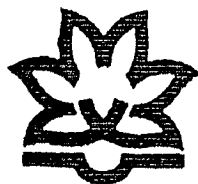


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

1074.2



دانشگاه اوزس

دانشکده علوم

گروه شیمی

احیاء گروههای عاملی در ترکیبات آلی توسط سدیم
بوروهیدرید و سنتز او ۱- دی استات ها از آلدهیدها تحت

شرایط سبز

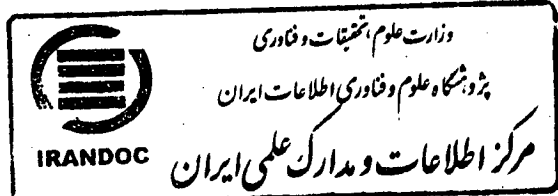
ارائه دهنده:

الهام هناره

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

استاد راهنما: پروفسور بهزاد زینی زاده

بهمن ماه ۱۳۸۹



۱۵۷۶۰۷

۱۳۹۰/۳/۲

پایان نامه خانم: الهام هناره به تاریخ: 1389/11/11 شماره: 2-1154

مورد پذیرش هیات محترم داوران با رتبه عالی و نمره - ۱۹ (به حروف حوزده) قرار گرفت.

1- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: پروفسور بهزاد زینی زاده

2- داور خارجی: دکتر اکبری دیلمقانی

3- داور داخلی: دکتر پیمان نجفی

4- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر بیب اذانچیلر

تقدیر و تشکر

همتم بدرقه ی راه کن ای طائر قدس که دراز است ره مقصدو من نو سفرم

اینک که به لطف پروردگار با کوله باری از تجربه این مقطع از تحصیلاتم را به پایان می رسانم به حکم ادب و وظیفه بر خود لازم می دانم مراتب قدردانی و تشکر خود را نسبت به تمامی عزیزانی که به نحوی در این دوران مرا یاری نمودند هر چند خیلی کوتاه ابراز دارم.

از استاد راهنمای گرامی ام جناب آقای پروفیسور زینی زاده که خالصانه مرا از گنجینه ی گهربار علم و تجربیات خود بهره مند ساخته و در نهایت صبر و شکیبایی مرا تشویق و راهنمایی نمودند کمال تشکر و قدردانی را دارم و آرزوی سلامتی و موفقیت روزافزون را برای ایشان دارم. از اساتید محترم آقایان دکتر اکبری و دکتر نجفی که زحمت داوری و ویرایش این پایان نامه را بر عهده داشتند و همچنین نماینده ی تحصیلات تکمیلی آقای دکتر ازانچیلر و کلیه ی اساتیدی که در طول دوران تحصیل از حضورشان بهره مند گردیده ام کمال تشکر و امتنان را دارم. از مسئول NMR آقای قویدل و مسئول IR آقای عزیزی که در طی این دوره زحمات بسیاری را متقبل شده اند و زحمت گرفتن طیف ها را بر عهده داشتند نهایت تشکر و سپاسگزاری را دارم. از دانشجویان گرامی دوره ی دکترا مخصوصاً آقای جلیل زاده، آقای پورستار، آقای رشیدی، خانم کوهکن و خانم عیسوی به دلیل یاری ها و راهنمایی های بی چشمداشت شان که بسیاری از سختیها را برایم آسان تر نمودند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از مسئولین محترم آزمایشگاه آقای ارکاک و خانم صالحیان که لطف خویش را از من دریغ نکردند کمال تشکر را دارم. از همه ی همکلاسی های عزیزم به خاطر زیبایی حضورشان در کنارم که خستگی های این راه را به امید و روشنی راه تبدیل کردند کمال تشکر را دارم. از پدر و مادر عزیزم و همچنین از خواهران دوست داشتنی ام که در تمام مراحل زندگی با من همدل و همراه بودند و پشتوانه ی محکمی برای من بوده اند کمال تشکر و قدردانی را دارم. آرزوی سلامتی و توفیق روزافزون را برای تمامی این عزیزان و تمامی کسانی که مرا در این امر یاری کرده اند از درگاه ایزد منان خواستارم.

تقدیم به:

پدر و مادرم، دو فرشته ای که ناتوان شدند تا من به توانایی برسم

موهایشان سپید شد تا من رو سپید شوم

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجودم و روشنگر راهم باشند

دوستان دارم و بابت تمامی زحماتی که برایم کشیدید

دستانان را می بوسم و ممنونم.

تقدیم به:

خواهران عزیزم و

خواهرزاده ی دوست داشتنی ام دیار،

که همواره وجودشان باعث دلگرمی و امیدواریم است.

چکیده

احیاء آلدهیدها و کتون ها یکی از مهمترین روش های تهیه الکل ها می باشد و در سال های اخیر در بررسی های صنعتی و دانشگاهی مورد توجه قرار گرفته است. سدیم بوروهیدرید به عنوان یک عامل احیا کننده ی انتخابی و ملایم فقط برای آلدهیدها و کتون ها شناخته شده است. این احیاء گر عموماً در حلال های الکلی به کار برده می شود. از طرف دیگر توسعه و استفاده از حلال ها و کاتالیست های دوستدار محیط زیست برای سنتزهای شیمی آلی یک مبحث مهم و قابل توجه می باشد. امروزه استفاده از آب به عنوان حلال از نظر زیست محیطی بسیار مهم بوده و واکنش های بدون حلال هم به دلیل دارا بودن مزایایی همچون راندمان بالا، هزینه پایین و هم چنین سادگی روش بسیار مورد توجه می باشند. در این رساله روش های ساده و بهبود یافته برای احیاء ترکیبات کربونیلی به الکل های متناظرشان توسط سیستم های زیر بررسی شده اند:

- سیستم $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$ در شرایط دمای اتاق یا رفلاکس.

- سیستم $\text{NaBH}_4/\text{Amberlyst A-15}/\text{CH}_3\text{CN}$ در شرایط دمای اتاق یا رفلاکس.

- سیستم $\text{NaBH}_4/\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ در شرایط بدون حلال، دمای اتاق و حمام روغن.

همچنین روش های سریع و ساده برای سنتز ترکیبات ۱-دی استات ها از آلدهیدها نیز توسط سیستم های زیر بررسی شده اند:

- سیستم $\text{Aldehyde}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{PMA}$ در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.

- سیستم $\text{Aldehyde}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{MoCl}_5$ در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.

- سیستم $\text{Aldehyde}/\text{Ac}_2\text{O}/\text{CuCl}$ در شرایط بدون حلال و دمای اتاق.

استفاده از حلال های دوستدار محیط زیست، شرایط بدون حلال، راندمان بالای محصولات، سهولت دسترسی واکنشگرها و زمان کوتاه واکنش ها از مزایای این روش ها می باشند.

فهرست مطالب

۱ فصل اول: مقدمه
۲ ۱- احیاء در شیمی آلی
۳ ۱-۱- احیاء ترکیبات کربونیلی
۳ ۲-۱- واکنشگرهای دهنده یون هیدرید
۴ ۳-۱- خواص سدیم بورو هیدرید
۵ ۴-۱- ساختار سدیم بورو هیدرید
۵ ۵-۱- سنتز و بکارگیری سدیم بورو هیدرید
۶ ۶-۱- مکانیسم احیاء با سدیم بورو هیدرید
۶ ۷-۱- سوختن سدیم بورو هیدرید
۶ ۸-۱- کاربردهای سدیم بورو هیدرید
۷ ۹-۱- تولید دارو توسط سدیم بورو هیدرید
۷ ۱۰-۱- احیاء گروه‌های عاملی مختلف با انواع مختلفی از مشتقات سدیم بورو هیدرید
۷ ۱-۱۰-۱- احیاء آلدئیدها و کتون‌ها
۸ ۲-۱۰-۱- احیاء ترکیبات نیترو
۹ ۳-۱۰-۱- احیاء کربوکسیلیک اسیدها
۱۰ ۴-۱۰-۱- احیاء استات‌ها و سولفونات‌ها
۱۱ ۵-۱۰-۱- احیاء اپوکسیدها
۱۱ ۶-۱۰-۱- احیاء الکل‌ها
۱۱ ۷-۱۰-۱- احیاء اترها
۱۲ ۸-۱۰-۱- احیاء استال‌ها و اوزونیدها
۱۲ ۹-۱۰-۱- احیاء اسید کلریدها
۱۳ ۱۰-۱۰-۱- احیاء استرها
۱۳ ۱۱-۱۰-۱- احیاء هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار
۱۴ ۱۲-۱۰-۱- احیاء سولفیدها، تیو اترها، سولفوکسیدها، سولفون‌ها
۱۴ ۱۳-۱۰-۱- انامین‌ها
۱۵ ۱۴-۱۰-۱- احیاء اکسیم‌ها و هیدرازون‌ها
۱۵ ۱۵-۱۰-۱- احیاء پیوند دوگانه کربن-کربن غیر مزدوج
۱۶ ۱۱-۱- ترکیبات او-دی استات (آسیال‌ها)
۱۶ ۱۲-۱- مکانیسم تهیه او-دی استات‌ها
۱۷ ۱۳-۱- کاربردهای او-دی استات‌ها
۱۹ ۱۴-۱- تهیه او-دی استات‌ها
۱۹ ۱۵-۱- شیمی سبز
۲۰ ۱۶-۱- حلال‌های سبز

۲۱ ۱۷-۱-اهداف این رساله
۲۲ فصل دوم: نتایج تجربی
۲۳ ۱-۲- کلیات
۲۳ ۲-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء آلدهیدها به الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حلال آب
۲۳ ۳-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء کتون‌ها به الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حلال آب
۲۳ ۴-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات کربونیلی β,α -غیر اشباع به آلیل الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حلال آب
۲۴ ۵-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء α -دی کتون‌ها و آسیلوتین‌ها به دی ال‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حلال آب
۲۴ ۶-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء آلدهیدها به الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ تحت شرایط بدون حلال
۲۵ ۷-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء کتون‌ها به الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ تحت شرایط بدون حلال
۲۵ ۸-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات کربونیلی β,α -غیر اشباع به آلیل الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ تحت شرایط بدون حلال
۲۶ ۹-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء α -دی کتون‌ها و آسیلوتین‌ها به دی ال‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ تحت شرایط بدون حلال
۲۶ ۱۰-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء آلدهیدها به الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور Amberlyst A-15 در استونیتریل خشک
۲۷ ۱۱-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء کتون‌ها به الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور Amberlyst A-15 در استونیتریل خشک
۲۷ ۱۲-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات کربونیلی β,α -غیر اشباع به آلیل الکل‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور Amberlyst A-15 در استونیتریل خشک
۲۸ ۱۳-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء α -دی کتون‌ها و آسیلوتین‌ها به دی ال‌های مربوطه توسط NaBH_4 در حضور Amberlyst A-15 در استونیتریل خشک
۲۸ ۱۴-۲- نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء آلدهیدها به α -دی استات‌های مربوطه در حضور فسفومولیدیک اسید تحت شرایط بدون حلال
۲۹ فصل سوم: بحث و بررسی
۳۱ ۱-۳- آب، حلالی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در حضور سدیم بوروهیدرید
۳۲ ۲-۳- $\text{NaBH}_4/\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ سیستمی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در شرایط بدون حلال
۳۴ ۳-۳- $\text{NaBH}_4/\text{Amberlyst A-15}$ در استونیتریل خشک سیستمی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار
۳۸ ۴-۳- سنتز ترکیبات α -دی استات‌ها از آلدهیدها در حضور فسفومولیدیک اسید تحت شرایط بدون حلال

- ۴۴ ۵-۳- سنتز ترکیبات او-ادی استات‌ها از آلدهیدها در حضور مولیبدنیوم پتتا کلرید تحت شرایط بدون حلال
- ۴۶ ۶-۳- سنتز ترکیبات او-ادی استات‌ها از آلدهیدها در حضور کلرید مس (۱) تحت شرایط بدون حلال

جداول

- ۴۹ جدول ۱-۳- احیاء آلدهیدها با سدیم بوروهیدرید در آب
- ۵۰ جدول ۲-۳- احیاء کتون‌ها با سدیم بوروهیدرید در آب
- ۵۱ جدول ۳-۳- احیاء ترکیبات کربونیلی مزدوج با سدیم بوروهیدرید در آب
- ۵۱ جدول ۴-۳- احیاء دی کتون‌ها و آسیلونین‌ها با سدیم بوروهیدرید در آب
- ۵۲ جدول ۵-۳- احیاء آلدهیدها توسط $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$
- ۵۳ جدول ۶-۳- احیاء کتون‌ها توسط $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$
- ۵۴ جدول ۷-۳- احیاء ترکیبات کربونیلی مزدوج توسط $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$
- ۵۴ جدول ۸-۳- احیاء دی کتون‌ها و آسیلونین‌ها توسط $\text{Ni(OAc)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{NaBH}_4$
- ۵۵ جدول ۹-۳- اِپتیمایز کردن شرایط واکنش برای احیای بنزوفنون با $\text{NaBH}_4/\text{Amberlyst A-15}$
- ۵۶ جدول ۱۰-۳- احیاء آلدهیدها توسط $\text{NaBH}_4/\text{Amberlyst A-15}$
- ۵۷ جدول ۱۱-۳- احیاء کتون‌ها توسط $\text{NaBH}_4/\text{Amberlyst A-15}$
- ۵۸ جدول ۱۲-۳- احیاء ترکیبات کربونیلی مزدوج توسط $\text{NaBH}_4/\text{Amberlyst A-15}$
- ۵۸ جدول ۱۳-۳- احیاء دی کتون‌ها و آسیلونین‌ها توسط $\text{NaBH}_4/\text{Amberlyst A-15}$
- ۵۹ جدول ۱۴-۳- تبدیل آلدهیدها به او-ادی استات‌ها توسط فسفومولیدیک اسید
- ۶۰ جدول ۱۵-۳- تبدیل آلدهیدها به او-ادی استات‌ها توسط MoCl_5
- ۶۱ جدول ۱۶-۳- تبدیل آلدهیدها به او-ادی استات‌ها توسط CuCl
- ۶۲ فصل چهارم: تفسیر طیف‌ها، طیف‌ها و منابع
- ۶۳ تفسیر طیف‌های ترکیبات او-ادی استات

طیف‌های ^{13}C NMR و ^1H FT-IR

- ۷۰ طیف ۱-۴- طیف ^1H NMR ترکیب بنزیل الکل
- ۷۰ طیف ۲-۴- طیف IR ترکیب بنزیل الکل
- ۷۱ طیف ۳-۴- طیف ^1H NMR ترکیب ۲-۴-دی کلروبنزیل الکل
- ۷۱ طیف ۴-۴- طیف IR ترکیب ۲-۴-دی کلروبنزیل الکل
- ۷۲ طیف ۵-۴- طیف ^1H NMR ترکیب ۲-کلروبنزیل الکل
- ۷۲ طیف ۶-۴- طیف IR ترکیب ۲-کلروبنزیل الکل
- ۷۳ طیف ۷-۴- طیف ^1H NMR ترکیب ۲-متوکسی بنزیل الکل
- ۷۳ طیف ۸-۴- طیف IR ترکیب ۲-متوکسی بنزیل الکل
- ۷۴ طیف ۹-۴- طیف ^1H NMR ترکیب ۲-هیدروکسی بنزیل الکل
- ۷۴ طیف ۱۰-۴- طیف IR ترکیب ۲-هیدروکسی بنزیل الکل
- ۷۵ طیف ۱۱-۴- طیف ^1H NMR ترکیب ۳-برومو بنزیل الکل

٧٥	طيف ١٢-٤- IR تركيب ٣-برومو بنزيل الكل
٧٦	طيف ١٣-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٣-نيترو بنزيل الكل
٧٦	طيف ١٤-٤- طيف IR تركيب ٣-نيترو بنزيل الكل
٧٧	طيف ١٥-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٤-كلرو بنزيل الكل
٧٧	طيف ١٦-٤- طيف IR تركيب ٤-كلرو بنزيل الكل
٧٨	طيف ١٧-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٤-متوكسى بنزيل الكل
٧٨	طيف ١٨-٤- طيف IR تركيب ٤-متوكسى بنزيل الكل
٧٩	طيف ١٩-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٤-نيترو بنزيل الكل
٧٩	طيف ٢٠-٤- طيف IR تركيب ٤-نيترو بنزيل الكل
٨٠	طيف ٢١-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٤-متوكسى-٣-هيدروكسى بنزيل الكل
٨٠	طيف ٢٢-٤- طيف IR تركيب ٤-متوكسى-٣-هيدروكسى بنزيل الكل
٨١	طيف ٢٣-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٣-فنييل-٢-پروپين-١-ال
٨١	طيف ٢٤-٤- طيف IR تركيب ٣-فنييل-٢-پروپين-١-ال
٨٢	طيف ٢٥-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٤-هيدروكسى-٣-متوكسى بنزيل الكل
٨٢	طيف ٢٦-٤- طيف IR تركيب ٤-هيدروكسى-٣-متوكسى بنزيل الكل
٨٣	طيف ٢٧-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ١-(٤-كلروفنييل)-١-اتان-١-ال
٨٣	طيف ٢٨-٤- طيف IR تركيب ١-(٤-كلروفنييل)-١-اتان-١-ال
٨٤	طيف ٢٩-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ١-(٣-نيتروفنييل)-١-اتان-١-ال
٨٤	طيف ٣٠-٤- طيف IR تركيب ١-(٣-نيتروفنييل)-١-اتان-١-ال
٨٥	طيف ٣١-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ١-(٤-متوكسى فنييل)-١-اتان-١-ال
٨٥	طيف ٣٢-٤- طيف IR تركيب ١-(٤-متوكسى فنييل)-١-اتان-١-ال
٨٦	طيف ٣٣-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٣-فنييل-١-(٤-متوكسى فنييل)-٢-پروپين-١-ال
٨٦	طيف ٣٤-٤- طيف IR تركيب ٣-فنييل-١-(٤-متوكسى فنييل)-٢-پروپين-١-ال
٨٧	طيف ٣٥-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ١و٢-دي(٤-متوكسى فنييل)-١-اتان-١و٢-دي ال
٨٧	طيف ٣٦-٤- طيف IR تركيب ١و٢-دي(٤-متوكسى فنييل)-١-اتان-١و٢-دي ال
٨٨	طيف ٣٧-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ١-فنييل-١-(٤-متوكسى فنييل)-١-اتان-١-ال
٨٨	طيف ٣٨-٤- طيف IR تركيب ١-فنييل-١-(٤-متوكسى فنييل)-١-اتان-١-ال
٨٩	طيف ٣٩-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ١-(٤-متيل فنييل)-١-اتان-١-ال
٨٩	طيف ٤٠-٤- طيف IR تركيب ١-(٤-متيل فنييل)-١-اتان-١-ال
٩٠	طيف ٤١-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ٤-فنييل سيكلوهگزانول
٩٠	طيف ٤٢-٤- طيف IR تركيب ٤-فنييل سيكلوهگزانول
٩١	طيف ٤٣-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ١-(٤'-فنييل) فنييل اتان-١-ال
٩١	طيف ٤٤-٤- طيف IR تركيب ١-(٤'-فنييل) فنييل اتان-١-ال
٩٢	طيف ٤٥-٤- طيف ¹ H NMR تركيب ١-ايندول

۹۲	طیف ۴-۴۶- IR ترکیب ۱-ایندول
۹۳	طیف ۴-۴۷- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۳-دی فنیل-۲-پروپین-۱-ال
۹۳	طیف ۴-۴۸- IR ترکیب او۳-دی فنیل-۲-پروپین-۱-ال
۹۴	طیف ۴-۴۹- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۲-دی فنیل-اتان-او۲-دی ال
۹۴	طیف ۴-۵۰- IR ترکیب او۲-دی فنیل-اتان-او۲-دی ال
۹۵	طیف ۴-۵۱- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی فنیل-متان-۱-ال
۹۵	طیف ۴-۵۲- IR ترکیب او۱-دی فنیل-متان-۱-ال
۹۶	طیف ۴-۵۳- $^1\text{H NMR}$ ترکیب دی بنزو سوپرنول
۹۶	طیف ۴-۵۴- IR ترکیب دی بنزو سوپرنول
۹۷	طیف ۴-۵۵- $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۹-فلورنول
۹۷	طیف ۴-۵۶- IR ترکیب ۹-فلورنول
۹۸	طیف ۴-۵۷- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی کلروفنیل-متان
۹۸	طیف ۴-۵۸- $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی کلروفنیل-متان
۹۹	طیف ۴-۵۹- IR ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی کلروفنیل-متان
۹۹	طیف ۴-۶۰- IR ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی کلروفنیل-متان
۱۰۰	طیف ۴-۶۱- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی کلروفنیل-متان
۱۰۰	طیف ۴-۶۲- $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی کلروفنیل-متان
۱۰۱	طیف ۴-۶۳- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۱	طیف ۴-۶۴- $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۲	طیف ۴-۶۵- IR ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۲	طیف ۴-۶۶- IR ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۳	طیف ۴-۶۷- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۳	طیف ۴-۶۸- $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۲-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۴	طیف ۴-۶۹- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی برومو فنیل-متان
۱۰۴	طیف ۴-۷۰- $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی برومو فنیل-متان
۱۰۵	طیف ۴-۷۱- IR ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی برومو فنیل-متان
۱۰۵	طیف ۴-۷۲- IR ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۶	طیف ۴-۷۳- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۶	طیف ۴-۷۴- $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی متوکسی فنیل-متان
۱۰۷	طیف ۴-۷۵- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی استوکسی فنیل-متان
۱۰۷	طیف ۴-۷۶- $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی استوکسی فنیل-متان
۱۰۸	طیف ۴-۷۷- IR ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۳-دی استوکسی فنیل-متان
۱۰۸	طیف ۴-۷۸- IR ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۴-دی متیل فنیل-متان
۱۰۹	طیف ۴-۷۹- $^1\text{H NMR}$ ترکیب او۱-دی استوکسی-۱-او۴-دی متیل فنیل-متان

۱۰۹	طیف ۸۰-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-متیل فنیل)-متان
۱۱۰	طیف ۸۱-۴- ¹ H NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-کلرو فنیل)-متان
۱۱۰	طیف ۸۲-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-کلرو فنیل)-متان
۱۱۱	طیف ۸۳-۴-IR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-کلرو فنیل)-متان
۱۱۱	طیف ۸۴-۴-IR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-نیترو فنیل)-متان
۱۱۲	طیف ۸۵-۴- ¹ H NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-نیترو فنیل)-متان
۱۱۲	طیف ۸۶-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-نیترو فنیل)-متان
۱۱۳	طیف ۸۷-۴- ¹ H NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۳-استوکسی-۴-متوکسی فنیل)-متان
۱۱۳	طیف ۸۸-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۳-استوکسی-۴-متوکسی فنیل)-متان
۱۱۴	طیف ۸۹-۴-IR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۳-استوکسی-۴-متوکسی فنیل)-متان
۱۱۴	طیف ۹۰-۴-IR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-استوکسی فنیل)-متان
۱۱۵	طیف ۹۱-۴- ¹ H NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-استوکسی فنیل)-متان
۱۱۵	طیف ۹۲-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-استوکسی فنیل)-متان
۱۱۶	طیف ۹۳-۴- ¹ H NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-استوکسی-۳-متوکسی فنیل)-متان
۱۱۶	طیف ۹۴-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-استوکسی-۳-متوکسی فنیل)-متان
۱۱۷	طیف ۹۵-۴-IR ترکیب او-دی استوکسی-۱-(۴-استوکسی-۳-متوکسی فنیل)-متان
۱۱۷	طیف ۹۶-۴-IR ترکیب ۱-فنیل-او-دی استوکسی متان
۱۱۸	طیف ۹۷-۴- ¹ H NMR ترکیب ۱-فنیل-او-دی استوکسی متان
۱۱۸	طیف ۹۸-۴- ¹³ C NMR ترکیب ۱-فنیل-او-دی استوکسی متان
۱۱۹	طیف ۹۹-۴- ¹ H NMR ترکیب او-دی استوکسی-۳-۲-فنیل-۲-پروپین
۱۱۹	طیف ۱۰۰-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی-۳-۲-فنیل-۲-پروپین
۱۲۰	طیف ۱۰۱-۴-IR ترکیب او-دی استوکسی-۳-۲-فنیل-۲-پروپین
۱۲۰	طیف ۱۰۲-۴-IR ترکیب او-دی استوکسی-۱-نفتیل متان
۱۲۱	طیف ۱۰۳-۴- ¹ H NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-نفتیل متان
۱۲۱	طیف ۱۰۴-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی-۱-نفتیل متان
۱۲۲	طیف ۱۰۵-۴- ¹ H NMR ترکیب او-دی استوکسی اتان
۱۲۲	طیف ۱۰۶-۴- ¹³ C NMR ترکیب او-دی استوکسی اتان
۱۲۳	طیف ۱۰۷-۴-IR ترکیب او-دی استوکسی اتان
۱۲۴	منابع

فصل اول

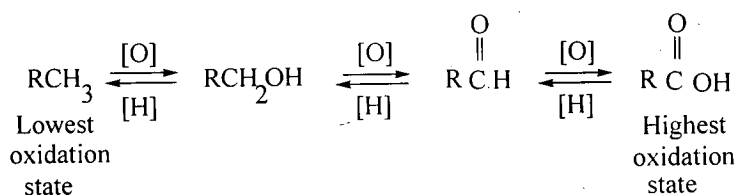
مقدمه

فصل اول

مقدمه

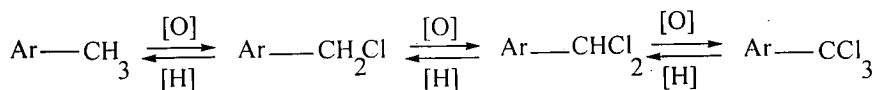
۱- احیاء در شیمی آلی

احیای یک مولکول آلی معمولاً به افزایش ظرفیت هیدروژن یا کاهش ظرفیت اکسیژن آن مولکول مربوط می شود. برای مثال تبدیل کردن یک کربوکسیلیک اسید به یک آلدهید یک عمل احیاء است زیرا ظرفیت اکسیژن کاهش یافته است. همچنین تبدیل کردن یک الکل به یک آلکان نیز یک فرآیند احیاء می باشد. در مقابل عمل احیاء، اکسیداسیون قرار دارد بدین معنی که، افزایش ظرفیت اکسیژن یک مولکول آلی یا کاهش ظرفیت هیدروژن آن یک واکنش اکسایش می باشد. می توان واکنش های احیاء-اکسایش را به صورت زیر نشان داد (شکل ۱-۱). از نمادهای [H] و [O] به ترتیب برای احیاء و اکسید شدن مولکول آلی استفاده می شود. شکل زیر زمانی به کار می رود که می خواهیم یک معادله کلی بنویسیم بدون اینکه مشخص کنیم که از چه عامل های احیاء کننده و اکسید کننده ای استفاده کنیم.



شکل (۱-۱)

اکسایش یک ترکیب آلی ممکن است به صورت وسیع تری تعریف شود مثلاً یک واکنشی که ظرفیت هر عنصر الکترونگاتیوتر از کربن را افزایش دهد. برای مثال جایگزینی اتم های هیدروژن بوسیله اتم کلر یک واکنش اکسایش است (شکل ۲-۱).



شکل (۲-۱)

البته زمانی که یک ترکیب آلی کاهش می یابد، عامل احیا کننده اکسید می شود و زمانی که یک ترکیب آلی اکسید می شود، عامل اکسید کننده کاهش می یابد. این عامل های اکسید کننده و احیا کننده اغلب ترکیبات معدنی هستند.^۱

۱-۱- احیای ترکیبات کربونیلی

ترکیبات کربونیلی یک گروه وسیعی از ترکیبات هستند که شامل آلدهیدها، کتون ها، کربوکسیلیک اسیدها و استرها می باشند. دو نوع از عامل های احیا کننده که معمولاً برای احیای ترکیبات کربونیلی به کار برده می شوند عبارتند از:

- مولکول هیدروژن همراه با یک کاتالیست (هیدروژن دار شدن کاتالیستی)

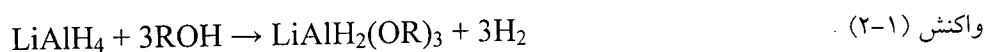
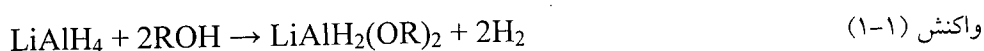
- عامل های انتقال دهنده ی یون هیدرید

هیدروژن مولکولی همانگونه که به پیوند دوگانه کربن- کربن اضافه می شود می تواند به پیوند دوگانه کربن- اکسیژن نیز به همان صورت اضافه شود، اما این واکنشگر معمولاً برای این تبدیل به کار برده نمی شود. از آنجایی که احیای گروههای کربونیلی نیازمند دماها و فشارهای بالاتر می باشد^۲ بنابراین اکثراً احیای ترکیبات کربونیلی با واکنشگرهایی که انتقال دهنده ی یون هیدرید هستند انجام می شود. واکنشگرهایی که معمولاً بیشتر به کار برده می شوند عبارتند از: لیتیم آلومینیم هیدرید با واکنش پذیری بالا و سدیم بوروهیدرید با واکنش پذیری پایین. LiAlH_4 به دلیل هیدرولیز سریع در حلال های پروتیک باید در اتر خشک شده به کار برده شود. از سوی دیگر NaBH_4 خیلی آهسته هیدرولیز می شود بنابراین می تواند در حلال های الکل و آب استفاده شود.^۳

۱-۲- واکنشگرهای دهنده ی یون هیدرید

هر سال واکنشگرهای بوران برای هزاران واکنش هیدروبوردار شدن و احیاء به کار برده می شوند. ترکیبات بوران به تنهایی خیلی ناپایدار هستند و تجزیه می شوند و به دو صورت دایمر (B_2H_6) و یا کمپلکس اسید لوئیس - باز لوئیس وجود دارند (مثل $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ یا $\text{BH}_3 \cdot \text{Me}_2\text{S}$). دی بوران واکنشگری است که انتخاب پذیری بالایی دارد. کمپلکس بوران - تتراهیدروفوران یک عامل احیا کننده ی خیلی خوب برای آلدهیدها، کتون ها، آمیدها، کربوکسیلیک اسیدها و دیگر گروههای عاملی است.^۴ عامل های احیا کننده ای که بطور عادی برای احیای گروههای کربونیلی به کار برده می شوند عبارتند از: سدیم بوروهیدرید، لیتیم آلومینیم هیدرید و دی بوران.^۵ کشف سدیم بوروهیدرید و لیتیم آلومینیم هیدرید در سال ۱۹۴۰ یک راه مؤثر برای احیای مولکول های دارای گروههای عاملی فراهم کرده است.^۶ لیتیم آلومینیم هیدرید یک عامل احیا کننده ی قوی است که عملاً قادر است تمام گروههای عاملی آلی را احیاء کند. بنابراین به کاربردن این واکنشگر برای احیای انتخابی مولکول های چندعاملی بسیار مشکل است. سدیم بوروهیدرید به عنوان یک عامل احیا کننده ی انتخابی و ملایم فقط برای آلدهیدها و کتون ها شناخته شده است. سدیم بوروهیدرید

می تواند در حلال های آب یا الکی به کار برده شود، برخلاف لیتیم آلومینیم هیدرید که شدیداً با آب و الکل ها واکنش می دهد. احیاء توسط این واکنشگر معمولاً در دی اتیل اتر بدون آب و تتراهیدروفوران به عنوان حلال به کار برده می شود.^{۱۲-۵} تعداد دیگری از واکنشگرهای بوروهیدرید که موجود هستند عبارت اند از: $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ و $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ یک گروه وسیعی از آلومینیم هیدریدها که در آنها یک یا چند یون هیدرید بوسیله ی یک یون آلکوکسید جایگزین شده اند، بوسیله افزایش مقدار محاسبه شده از الکل مناسب تهیه شده اند. این واکنشگرها برای احیاهای انتخابی بسیار مفید هستند (واکنش ۱-۱ و ۲-۱).^{۱۳}



همچنین، یک گروه از بوروهیدریدهای آلکیل دار شده به عنوان عامل های احیا کننده به کار برده می شوند. این ترکیبات بوسیله واکنش تری آلکیل بوران ها با لیتیم، سدیم یا پتاسیم هیدرید تهیه می شوند.^{۱۴} تعدادی از این ترکیبات از نظر تجارتي به نام سلکتريد (Selectride) وجود دارند.^{۱۵}

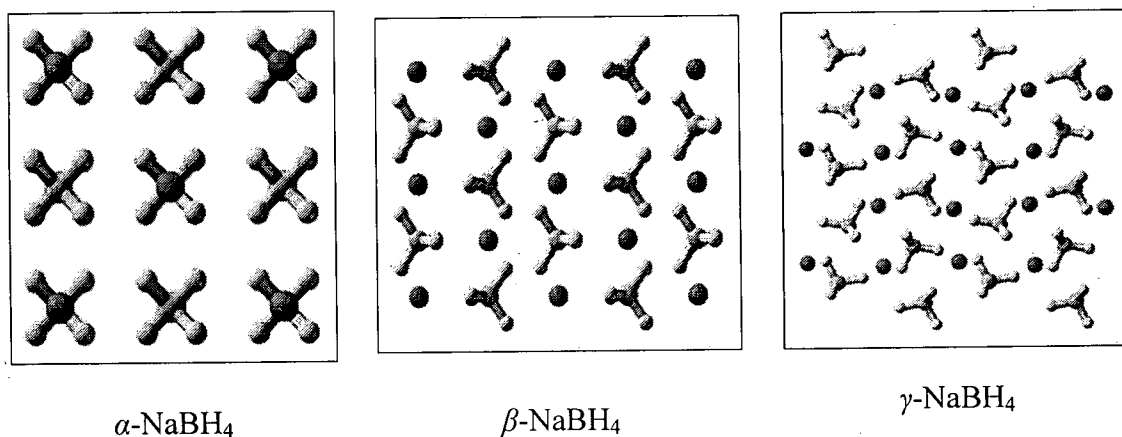
۳-۱- خواص سدیم بورو هیدرید

سدیم بوروهیدرید که به عنوان سدیم تتراهیدروبورات نیز شناخته می شود یک ترکیب معدنی با فرمول NaBH_4 می باشد.^{۱۶a} این ترکیب جامد سفیدرنگ در آب، الکلها، دی متیل فرم آمید و گلیکول دی اترها محلول است. سدیم بوروهیدرید در دی اتیل اتر و تتراهیدروفوران سرد زیاد محلول نمی باشد، اما محلولهای آن در متانول و اتانول سریعاً به بوراتها تجزیه می شود. این ماده در محلولهای آبی بازی نسبتاً پایدار است. محلولهای آن در ایزوپروپانول و گلیکول دی اترها پایدار بوده و اغلب بکار می رود. این معرف در سیستمهای بین فازی (مایع-مایع، مایع-جامد) مفید است. افزایش قدرت احیاکنندگی سدیم بوروهیدرید در تتراهیدروفوران گرم با افزایش متانول مشاهده شده است. اغلب اوقات برای پایان واکنش و استخراج محصول، بعد از عمل احیاء، مقداری اسید به محیط واکنش اضافه می شود زمانی که آلکوکسی بورانها یا آمینو بورانها تشکیل می شوند، تجزیه این حد واسطها به محصولات ممکن است نیاز به حرارت در محیط اسیدی متوسط یا قوی یا حتی نیاز به هیدروژن پروکسید در محیط قلیای متوسط داشته باشد. سیستم بوروهیدرید دامنه ی وسیعی از گروههای عاملی را مانند: آلدهیدها، کتونها، ترکیبات آلی کربونیل دار α, β غیر اشباع، اپوکسیدها، استرها، لاکتونها، اسیدها، آمیدها، ترکیبات نیترو و هالیدها، انیدریدها، پیوندهای دوگانه کنژوگه شده

با گروههای الکترون گیرنده و... را در شرایط مختلف احیاء می کند.^{۱۶b} از لحاظ ایمنی باید گفت از آنجایی که سدیم بوروهیدرید منبع فلز قلیایی است که خاصیت خورندگی دارد و هیدروژن و دی بوران که هر دو اشتعال پذیرند بنابراین اشتعال خودبخودی از محلول سدیم بوروهیدرید در دی متیل فرم آمید می تواند بوجود آید.

۱-۴- ساختار سدیم بوروهیدرید

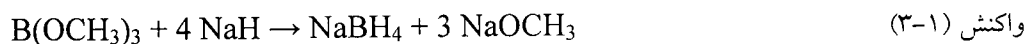
سدیم بوروهیدرید دارای ۳ ساختار پلی مورف α ، β و γ می باشد. α -NaBH₄ در دمای اتاق پایدار بوده و ساختاری مکعبی شکل (ساختاری شبیه NaCl) دارد. در فشار ۶۳ GPa این ساختار به ساختار تتراگونالی β -NaBH₄ تغییر می یابد و در ۸۹ GPa ساختار اورتورمبیک γ -NaBH_{4 پایدارتر می باشد.^{۱۷-۱۹} در زیر این سه ساختار نشان داده شده اند (شکل ۳-۱).}



شکل (۳-۱)

۱-۵- سنتز و بکارگیری سدیم بوروهیدرید

سدیم بوروهیدرید بوسیله ی دو راه مهم صنعتی تهیه می شود. در روش اول براساس کار اصلی اشلیزینگر، سدیم هیدرید با تری متیل بورات در دمای ۲۷۰-۲۵۰ °C واکنش داده می شود (واکنش ۳-۱):

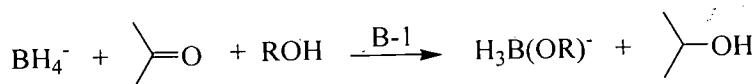


همچنین سدیم بوروهیدرید بوسیله ی اثر NaH بر روی شیشه ی بوروسیلیکات پودر شده تهیه می شود. سالیانه میلیون ها کیلوگرم سدیم بوروهیدرید تولید می شود که خیلی بیشتر از سطح تولید عامل های احیا کننده دیگر می باشد.^{۲۰-۲۱} سدیم بوروهیدرید می تواند بوسیله ی انحلال در دی گلیم گرم (۵۰ °C) و به دنبال آن سرد شدن محلول دوباره کریستاله شود.^{۲۲}

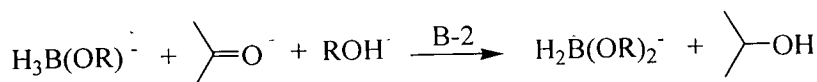
۶-۱ - مکانیسم احیاء با سدیم بوروهیدرید

احیاء آلدهیدها و کتونها با سدیم بوروهیدرید نیاز به یک کاتالیزور الکترون دوست، مثل یک حلال پروتیک یا یک کاتیون فلزی مانند منیزیم یا لیتیم دارد تا واکنش انجام شود. واکنش احیاء توسط سدیم بوروهیدرید به صورت مرحله

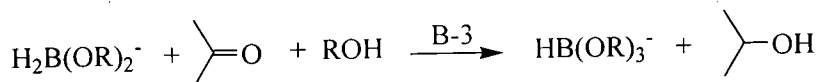
ای است و احتمالاً غیر زنجیری می باشد (واکنش ۱-۴، ۱-۵، ۱-۶ و ۱-۷).^{۳۳}



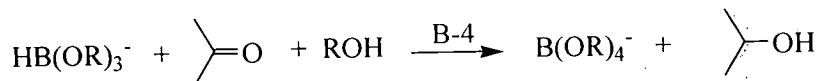
واکنش (۱-۴)



واکنش (۱-۵)



واکنش (۱-۶)



واکنش (۱-۷)

۷-۱ - سوختن سدیم بوروهیدرید

سدیم بوروهیدرید نسبت به بنزین اشتعال پذیری و فراریت کمتر ولی خوردگی بیشتری دارد. این ترکیب اثر مؤثر کمی بر طبیعت دارد که آن به دلیل سمیت کم بورات ها می باشد. هیدروژن بوسیله تجزیه کاتالیتیکی محلول بوروهیدرید آبی برای یک پیل سوختی تولید می شود (واکنش ۱-۸).



واکنش (۱-۸)

۸-۱ - کاربردهای سدیم بوروهیدرید

کاربرد کلی سدیم بوروهیدرید تولید سدیم دی تیونیت میباشد، که به عنوان عامل رنگبر در خمیر چوب به کار برده می شود. سولفور دی اکسید با بوروهیدرید واکنش می دهد و سدیم دی تیونیت تولید می شود. در یک فرآیند وابسته سدیم دی تیونیت در صنعت رنگرزی به کار برده می شود. سدیم بوروهیدرید همچنین می تواند در واکنش های اکسید جیوه دار شدن نیز به کار برده شود.

۹-۱- تولید دارو توسط سدیم بوروهیدرید

سدیم بوروهیدرید آلدیدها و کتون ها را به الکلها احیاء می کند. این واکنش در تولید آنتی بیوتیک ها شامل کلرآمفنیکول، دی هیدرواستریتومیسین و تیوفنیکول به کار برده می شود. استروئیدهای مختلف و ویتامین A بوسیله سدیم بوروهیدرید در حداقل یک مرحله ساخته می شود.

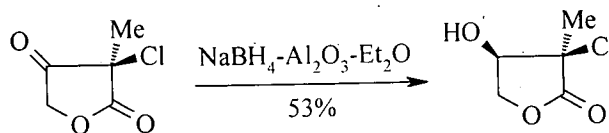
۱۰-۱- احیاء گروههای عاملی مختلف با انواع مختلفی از مشتقات سدیم بوروهیدرید

در این بخش نمونه هایی از احیاء گروههای عاملی مختلف، بوسیله سدیم بوروهیدرید و روی بورو هیدرید و مشتقات روی بوروهیدرید در شرایط مختلف آورده شده است.

۱-۱۰-۱- احیاء آلدیدها و کتونها

۱- سیستمهای بسیاری مانند $\text{NaBH}_4\text{-ZrCl}_4$ در THF ، $\text{NaBH}_4\text{-PdCl}_2$ در متانول، Ni(OAc)_2 در حضور رزین تعویض کننده ی بوروهیدریدی، $\text{NaBH}_4\text{-CF}_3\text{COOH}$ ، NaBH_4 در کنار آمبرلیست-۱۵- (H^+) در NaBH_4 ، THF ، NaBH_4 در حضور مقدار کاتالیزوری از MoCl_5 ، NaBH_4 در حضور تیتانیل استیل استون، NaBH_4 در حلالهای پروتیک مانند متانول و ایزوپروپانول تحت امواج تراشوند 32 می توانند آلدیدها و کتونها را به الکلهای متناظرشان با راندمانهای بالا احیاء کنند.

۲- سدیم بوروهیدرید بر روی آلومینا معرف احیاگر ملایمی است. در این شرایط می توان از هیدرولیز استرها جلوگیری کرد. بخصوص در مورد انول استالها که در محیط اسیدی ناپایدار هستند. 33 احیاء انتخابی کتولاکتون کلردار نمونه دیگری از فواید این سیستم برای احیاء می باشد (واکنش ۹-۱). 34

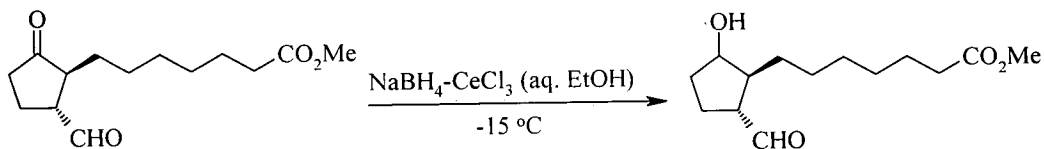


واکنش (۹-۱)

۳- احیاء آلدیدها در مجاورت کتونها توسط NaBH_4 در ایزوپروپانول سرد، NaBH_4 در اتانول-دی کلرومتان در دمای -78°C درجه سانتی گراد گزارش شده است. 35 سیستم NaBH_4 در *i*-PrOH در کتونهای آلفاتیک را بطور انتخابی در مجاورت کتونهای آروماتیک احیاء می کند. 36 سیستم احیاگر $\text{NaBH}_4\text{-SnCl}_2$ در THF آلدیدهای آروماتیک را

بدون تأثیر بر روی کتونها احیاء می کند.^{۳۷} کتونها در مجاورت آلدئیدها بوسیله سیستم $\text{NaBH}_4\text{-CeCl}_3$ در محلول

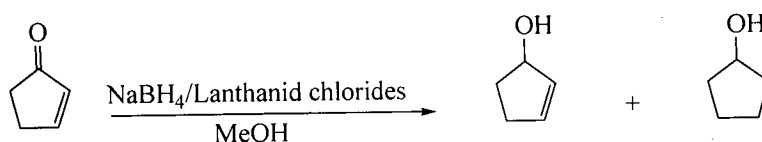
آبکی متانول یا اتانول در دمای -15°C درجه سانتی گراد بطور کاملاً انتخابی احیاء می شوند (واکنش ۱-۱۰).^{۳۸،۳۹}



واکنش (۱-۱۰)

۴- یون لانتانید قدرت احیاکنندگی NaBH_4 را بیشتر می کند. احیاء انونها به آللیک الکلهای متناظرشان در حضور این یون فرایند بسیار جذابی می باشد زیرا جهت گزینی و گزینش پذیری بالایی را نسبت به سایر افزودنیها دارد. در میان کلریدهای لانتانید بکاربرده شده، CeCl_3 بهترین معرف برای احیاء ۱ و ۲- انونها بوسیله سدیم بوروهیدرید است. بعلاوه این سیستم احیاکننده بر کربوکسیلیک اسیدها، استرها، آمیدها، هالیدها، سیانو و ترکیبات نیترو بی اثر است

(واکنش ۱-۱۱).^{۴۰}



Additive

Yield (%) (1,2:1,4-reduction)

La^{3+}

90:10

Ce^{3+}

97:3

Sm^{3+}

94:6

Eu^{3+}

93:7

واکنش (۱-۱۱)

۱-۱۰-۲ - احیاء ترکیبات نیترو

۱- ترکیبات نیترو بطور مؤثر با سیستم $\text{NaBH}_4\text{-CuSO}_4$ به آمینهای متناظرشان احیاء می شوند.^{۴۱} این سیستم

همچنین برای احیاء کتونها، استرهای آلیفاتیک، الفین ها و نیتریلها هم بکار برده شده است (واکنش ۱-۱۲).