

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

11.7.74

۸۷۱۱۱۰۶۵۵۱  
۸۷-۱۲-۲۱



دانشگاه ارومیه  
دانشکده علوم  
گروه شیمی

عنوان پایان نامه

سیستمهای ترکیبی جدید برای احیاء گروههای عاملی در ترکیبات آلی با  
سدیم بوروهیدرید و مشتقات زینک بوروهیدرید

ارائه دهنده

داوود ستمدیده

جهت اتمام مقطع تحصیلی

دکتری تخصصی (PhD) شیمی آلی

استاد راهنما

دکتر بهزاد زینی زاده

۱۳۸۷

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۲۱

آزمایشگاه شیمی آلی  
تسبیح مرکز

۱۱۰۶۶۳

تقديم به کسانی که در جستجوی یافتن پیوندی صمیمانه با هستی هستند

بسمه تعالی

پایان نامه شماره ۲-۱ آقای داود ستمدیده به شماره دانشجویی ۸۲۱۴۸۰۰۳ جهت اخذ درجه دکتری شیمی آلی به تاریخ ۱۳۸۷/۵/۱۳ با رتبه... و نمره... مورد پذیرش هیأت داوران قرار گرفت.

هیأت داوران:

۱. جناب آقای دکتر بهزاد زینی زاده

استاد راهنما و رئیس هیأت داوران

۲. جناب آقای دکتر کریم اکبری دیلمقانی

استاد مشاور و مدیر گروه شیمی

۳. جناب آقای دکتر جبار خلفی

داور داخلی

۴. جناب آقای دکتر محمد مهدی برادرانی

داور داخلی

۵. جناب آقای دکتر یعقوب منصوری

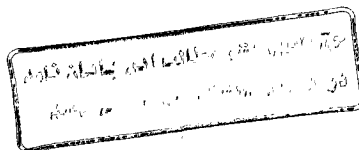
داور خارجی

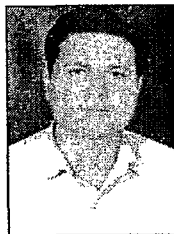
۶. جناب آقای دکتر غلامحسن ایمانی زاده

داور خارجی

۷. جناب آقای دکتر سعید استاد باشی

نماینده تحصیلات تکمیلی





## بیوگرافی

نویسنده این پایان نامه داوود ستمدیده در سال ۱۳۷۵ در رشته دبیری شیمی دانشگاه ارومیه در مقطع کارشناسی پذیرفته شد و در سال ۱۳۷۸ فارغ التحصیل گردید. در سال ۱۳۷۹ در رشته شیمی آلی دانشگاه ارومیه در مقطع کارشناسی ارشد پذیرفته شده و در سال ۱۳۸۱ فارغ التحصیل شد. ایشان تحت راهنمایی پروفسور جبار خلیفی پایان نامه کارشناسی ارشد خود را تحت عنوان " سنتز مشتقات جدید پاراستیلاکسی-۳-فنیل آمینو ایزوکسازول-۵(۲H)-اونها و مطالعه نوآرایی آنها با بازهای آلی " با موفقیت به پایان رساند که مورد قبول هیأت داوران با رتبه عالی گردید. ماحصل این تلاش چاپ یک فقره مقاله در سال ۲۰۰۲ در مجله **Molecules** بود. در سال ۱۳۸۲ در دوره دکتری تخصصی (PhD) شیمی آلی در دانشگاه ارومیه پذیرفته شد که از سال ۱۳۸۳ تحت راهنمایی دکتر بهزاد زینی زاده دوره دکتری تخصصی خود را در گرایش متودولوژی سنتز ترکیبات آلی آغاز کرده و پایان نامه دوره دکتری خویش را تحت عنوان "سیستمهای ترکیبی جدید برای احیاء گروههای عاملی در ترکیبات آلی با سدیم بوروهیدرید و مشتقات زینک بوروهیدرید" در سال ۱۳۸۷ با موفقیت به پایان رساند.

## تقدیر و تشکر

نویسنده نهایت تشکر و قدردانی خود را از دکتر بهزاد زینی زاده بخاطر راهنماییهای خود جهت انجام کارهای تحقیقاتی این پایان نامه تقدیم می نماید که اگر کمکهای بی پایان ایشان نبود کارهای تحقیقاتی آن به اتمام نمی رسید.

از پروفیسور جبار خلفی، بخاطر آموزشها و کمکهای بی دریغشان در طول دوره های تحصیلیم که به هیچ عنوان قادر به جبران آنها نمی باشم تشکر و قدردانی می نمایم.

از سایر اساتید گروه شیمی بخاطر آموزشهایشان در طول دوران تحصیلیم تشکر و قدردانی می نمایم. از مسئولین آزمایشگاههای گروه شیمی آقایان قویدل، ارکاک، تراشی، ناطقی و خانمها صالحیان و محمدزاده تشکر و قدردانی می نمایم.

از همکلاسیهای عزیزم آقایان افغان، ملا ابراهیم لو، هنری و جسور تشکر و قدردانی می نمایم. همچنین از آقایان قاسمی، رشیدی، پورستار، جلیل زاده، ریماز و خانمها یگانه، گیلانی زاده و نیز از تمام دوستان حاضر و گذشته در آزمایشگاههای شیمی آلی، شیمی معدنی، شیمی فیزیک و شیمی تجزیه که با هم اوقات لذت بخشی را در دانشگاه ارومیه گذرانده ایم، تقدیر و تشکر می نمایم.

در پایان از زحمات والدینم بخاطر کمکهای مادی و معنوی بی پایانشان تقدیر و تشکر می نمایم.

داوود ستمدیده

## چکیده

این پایان نامه شامل ۵ فصل می باشد. فصل اول مروری بر کارهای انجام شده جهت احیاء گروههای عاملی در ترکیبات آلی توسط  $\text{NaBH}_4$  و مشتقات  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$  می باشد. فصل دوم بحث و نتیجه گیری در رابطه با کارهای جدید انجام شده بوسیله نویسنده می باشد که در آن ۲۷ سیستم جدید احیاگر جهت احیاء گروه عاملی کربونیل در ترکیبات آلی کربونیل دار معرفی شده است. همچنین سیستم  $\text{NaBH}_4$  بر روی بستری از کربن در THF مرطوب علاوه بر احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار می تواند نیتروآرنها را نیز به آمینهای آروماتیک متناظرشان احیاء کند و در نهایت سیستم  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2(\text{py})$  در THF-EtOAc برای استیل دار شدن کاهشی مستقیم آلدئیدها و کتونها بکار گرفته شده است. فصل سوم شامل دستورکارهای آزمایشگاهی جهت بکارگیری سیستمهای جدید بکار گرفته شده در آزمایشگاه می باشد. فصل چهارم شامل جداول مربوط به نتایج آزمایشات انجام شده می باشد. فصل پنجم ضمائم مربوطه شامل نمونه طیفهای  $^1\text{H NMR}$  و IR گرفته شده از بعضی ترکیبات می باشد، همچنین در پایان این فصل مراجع استفاده شده در این پایان نامه ذکر شده است. هیچیک از سیستمهای جدید ذکر شده قبلاً توسط فرد یا افراد دیگری بکار گرفته نشده است.

فصل اول: مقدمه

۱-۱	پیشینه تاریخی.....	۱
۲-۱	خواص سدیم بوروهیدرید.....	۱
۳-۱	مکانیسم احیاء با سدیم بوروهیدرید.....	۲
۴-۱	بوروهیدریدها.....	۲
۱-۴-۱	جایگزینی یونهای هیدرید در ساختار سدیم بوروهیدرید با دیگر گروهها.....	۳
۲-۴-۱	تغییر در کاتیون فلزی همراه بوروهیدرید.....	۳
۳-۴-۱	تغییر همزمان نوع کاتیون فلزی و جایگزینی یون هیدرید با سایر گروهها.....	۴
۴-۴-۱	سیستمهای ترکیبی بوروهیدرید.....	۴
۵-۴-۱	بکارگیری لیگندهای مختلف در بوروهیدریدهای فلزات واسطه.....	۵
۶-۴-۱	جایگزینی کاتیونهای آمونیوم چهارتایی یا کاتیونهای فسفونیوم بجای کاتیون سدیم.....	۵
۷-۴-۱	نشان دادن بوروهیدریدها بر روی پلیمرها و بسترهای جامد دیگر.....	۶
۵-۱	احیاء گروههای عاملی مختلف با انواع مختلفی از مشتقات سدیم بوروهیدرید.....	۷
۱-۵-۱	احیاء آلدهیدها و کتونها.....	۷
۲-۵-۱	احیاء ترکیبات نیترو.....	۱۰
۳-۵-۱	احیاء کربوکسیلیک اسیدها و اسید انیدریدها.....	۱۲
۴-۵-۱	شکستن پیوند کربن- هالوژن.....	۱۵
۵-۵-۱	احیاء استاتها و سولفوناتها.....	۱۵
۶-۵-۱	احیاء اپوکسیدها.....	۱۶
۷-۵-۱	احیاء الکلها.....	۱۶
۸-۵-۱	احیاء اترها.....	۱۷
۹-۵-۱	احیاء استالها و اوزونیدها.....	۱۷
۱۰-۵-۱	احیاء پیوند دوگانه کربن-کربن غیر مزدوج.....	۱۷
۱۱-۵-۱	احیاء ترکیبات آلدهیدی و کتونی $\alpha, \beta$ -غیر اشباع.....	۱۸
۱۲-۵-۱	احیاء استرها و لاکتونها.....	۲۰
۱۳-۵-۱	احیاء اسید کلریدها.....	۲۰
۱۴-۵-۱	آمیدها و ایمیدها.....	۲۱



۲۱	.....a	۱-۱۴-۵-۱ احیاء آمیدها از طریق مسیر
۲۲	.....b	۲-۱۴-۵-۲ احیاء آمیدها از طریق مسیر
۲۳	.....	۱۵-۵-۱ احیاء پیوند دوگانه کربن-نیترژن
۲۳	.....	۱-۱۵-۵-۱ ایمنها و نمکهای ایمینیوم
۲۴	.....	۲-۱۵-۵-۱ انامینها
۲۵	.....	۱۶-۵-۱ احیاء هتروسیکلهای نیترژن دار
۲۵	.....	۱۷-۵-۱ احیاء اکسیمها و هیدرازونها
۲۶	.....	۱۸-۵-۱ احیاء پیوندهای سه گانه کربن - کربن
۲۶	.....	۱۹-۵-۱ احیاء نیتریلها
۲۷	.....	۲۰-۵-۱ احیاء آزیدها
۲۷	.....	۲۱-۵-۱ احیاء ترکیبات آلی فلزی
۲۸	.....	۲۲-۵-۱ احیاء سولفیدها، تیواترها، سولفوکسیدها، سولفونها
۲۹	.....	۶-۱ اهداف این پایان نامه

## فصل دوم: بحث و نتیجه گیری

۳۰	.....	۱-۲ آب، حلالی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در حضور سدیم بوروهیدرید و تحت تابش مایکروویو
۳۲	.....	۲-۲ NaBH <sub>4</sub> /Charcoal در Wet THF سیستمی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار
۳۲	.....	۳-۲ بکارگیری سیستمهای پروتونی همگن و غیر همگن برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در محیط خشک و مرطوب
۳۴	.....	۱-۳-۲ بکارگیری اسیدهای آلی و معدنی برای ایجاد سیستمهای احیاگر جدید و استفاده از آنها جهت احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار
۳۴	.....	۱-۱-۳-۲ NaBH <sub>4</sub> /Oxalic Acid در Wet THF and Dry THF سیستمهای اسیدی غیر همگن و همگن مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار
۳۸	.....	۲-۱-۳-۲ NaBH <sub>4</sub> /B(OH) <sub>3</sub> در Wet THF and Dry THF سیستم های اسیدی غیر همگن و همگن مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار
۴۰	.....	۲-۳-۲ احیاء ترکیبات کربونیل آلی دار توسط نمکهای آمونیوم در سیستمهای پروتونی غیر همگن و همگن
۴۰	.....	۱-۲-۳-۲ استات آمونیوم (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> )

- ۲-۲-۳-۲ تترا (*n*-butyl) آمونیوم هیدروژن سولفات ( $(n\text{-Bu})_4\text{NHSO}_4$ ) ..... ۴۱
- ۳-۲-۳-۲ اگزالات آمونیوم  $((\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4)$  ..... ۴۲
- ۴-۲-۳-۲ آمونیوم فرمات  $(\text{HCO}_2\text{NH}_4)$  ..... ۴۵
- ۵-۲-۳-۲ آمونیوم بی فلورید  $(\text{NH}_4\cdot\text{HF}_2)$  ..... ۴۷
- ۳-۳-۲ بکارگیری ترکیبات دارای گروه هیدروکسیل برای ایجاد سیستمهای احیاگر جدید و استفاده آنها جهت احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار ..... ۴۹
- ۱-۳-۳-۲  $\text{NaBH}_4/\text{PhOH}$  سیستمی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار ..... ۵۰
- در استونیتریل خشک ..... ۵۰
- ۲-۳-۳-۲  $\text{NaBH}_4/\beta\text{-Naphthol}$  سیستمی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در استونیتریل خشک ..... ۵۱
- ۳-۳-۳-۲  $\text{NaBH}_4/1,4\text{-Dihydroquinone}$  سیستمی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در استونیتریل خشک ..... ۵۲
- ۴-۳-۳-۲ کربوهیدراتها، کاتالیزورهای مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در حضور  $\text{NaBH}_4$  در حلال استونیتریل خشک ..... ۵۶
- ۱-۴-۳-۳-۲ بکارگیری گلوکز و گالاکتوز برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در حضور  $\text{NaBH}_4$  در حلال استونیتریل خشک ..... ۵۷
- ۲-۴-۳-۳-۲ بکارگیری  $\alpha$ -سیکلو دکستین و  $\beta$ -سیکلو دکستین برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار در حضور  $\text{NaBH}_4$  در حلال استونیتریل خشک ..... ۵۸
- ۴-۲ احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار بر روی فاز جامد ..... ۶۰
- ۱-۴-۲  $\text{NaBH}_4/\text{Wet Al}_2\text{O}_3$  سیستم مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار تحت شرایط بدون حلال، جامد-ژل و تابش مایکروویو ..... ۶۱
- ۱-۱-۴-۲ احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار تحت شرایط بدون حلال و جامد-ژل آلومینا ..... ۶۲
- ۲-۱-۴-۲ احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار توسط سیستم  $\text{NaBH}_4/\text{Wet Al}_2\text{O}_3/\text{Microwave}$  ..... ۶۴
- ۳-۱-۴-۲ بررسی تأثیر کاتالیزورهای اسیدی بر روی بستر Sol-Gel آلومینا ..... ۶۵
- برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار ..... ۶۵
- ۱-۳-۱-۴-۲  $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Sol-Gel})/\text{Oxalic Acid}$  سیستم ترکیبی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار ..... ۶۵
- ۲-۳-۱-۴-۲  $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Sol-Gel})/\text{B}(\text{OH})_3$  سیستم ترکیبی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار ..... ۶۸
- ۲-۴-۲  $\text{NaBH}_4/\text{Charcoal}$  بستری مناسب برای احیاء گروههای عاملی ترکیبات آلی ..... ۷۲

- ۷۲..... $\text{NaBH}_4/\text{Charcoal}$  ۱-۲-۴-۲ بستری مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار.....
- ۷۳..... $\text{NaBH}_4/\text{Charcoal}$  ۲-۲-۴-۲ بستری مناسب برای احیاء نیترو آرنها.....
- ..... $\text{NaBH}_4/\text{Dowex-50W-X8}$  ۳-۴-۲ سیستمی مناسب برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار
- ۷۵..... در استونیتریل خشک.....
- ۷۶..... ۵-۲ بکارگیری مشتقات سدیم بوروهیدرید برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار.....
- ..... $(N\text{-methylimidazole})(\text{tetrahydroborate})\text{zinc Complex}$  ۱-۵-۲، معرفی پایدار،
- ۷۷..... گزینش پذیر و مفید برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار.....
- ..... ۶-۲ استیل دار شدن کاهشی مستقیم آلدئیدها و کتونها و تبدیل آنها به استاتها توسط
- ۷۹.....  $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2(\text{py})$ .....
- ۸۱..... ۷-۲ تلاشهای ناموفق.....
- ۸۲..... ۸-۲ نتیجه گیری.....

### فصل سوم: دستورکارهای آزمایشگاهی

- ..... ۱-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار توسط  $\text{NaBH}_4$  در
- ..... ۸۴ حلال آب و تحت تابش مایکروویو.....
- .....  $\text{NaBH}_4/\text{Charcoal}$  ۲-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
- ..... ۸۴ در THF مرطوب.....
- ..... ۳-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
- ..... ۸۵  $\text{NaBH}_4/\text{Oxalic acid}$  در THF خشک.....
- ..... ۴-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
- ..... ۸۵  $\text{NaBH}_4/\text{Oxalic acid}$  در THF مرطوب.....
- ..... ۵-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
- ..... ۸۵  $\text{NaBH}_4/\text{B}(\text{OH})_3$  در THF مرطوب.....
- ..... ۶-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
- ..... ۸۶  $\text{NaBH}_4/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$  در THF مرطوب.....
- ..... ۷-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
- ..... ۸۶  $\text{NaBH}_4/(n\text{-Bu})_4\text{NHSO}_4$  در THF مرطوب.....
- ..... ۸-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
- ..... ۸۷  $\text{NaBH}_4/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  در  $\text{CH}_3\text{CN}$  خشک.....
- ..... ۹-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
- ..... ۸۷  $\text{NaBH}_4/(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  در THF مرطوب.....

- ۱۰-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۸۷.....  $\text{NaBH}_4/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$  در THF خشک
- ۱۱-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۸۸.....  $\text{NaBH}_4/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$  در THF مرطوب.
- ۱۲-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۸۸.....  $\text{NaBH}_4/\text{NH}_4\cdot\text{HF}_2$  در THF خشک
- ۱۳-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۸۸.....  $\text{NaBH}_4/\text{NH}_4\cdot\text{HF}_2$  در THF مرطوب.
- ۱۴-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۸۹.....  $\text{NaBH}_4/\text{PhOH}$  در  $\text{CH}_3\text{CN}$  خشک
- ۱۵-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۸۹.....  $\text{NaBH}_4/\beta\text{-Naphthol}$  در  $\text{CH}_3\text{CN}$  خشک
- ۱۶-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۹۰.....  $\text{NaBH}_4/1,4\text{-Dihydroquinine}$  در  $\text{CH}_3\text{CN}$  خشک
- ۱۷-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۹۰.....  $\text{NaBH}_4/\text{Galctose or Glucose}$  در  $\text{CH}_3\text{CN}$  خشک
- ۱۸-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۹۱.....  $\text{NaBH}_4/\alpha \text{ or } \beta\text{-cyclodextrine}$  در  $\text{CH}_3\text{CN}$  خشک
- ۱۹-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با  
 ۹۱..... سیستم  $\text{NaBH}_4/\text{Wet Al}_2\text{O}_3$
- ۲۰-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم  
 ۹۲.....  $\text{NaBH}_4/\text{Wet Al}_2\text{O}_3$  تحت شرایط میکروویو
- ۲۱-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار توسط  $\text{NaBH}_4$   
 ۹۲..... توسط سیستم احیاگر  $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Sol-Gel})/\text{Oxalic acid}$
- ۲۲-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار توسط  $\text{NaBH}_4$   
 ۹۲.....  $\text{NaBH}_4/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Sol-Gel})/\text{B}(\text{OH})_3$
- ۲۳-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار توسط  $\text{NaBH}_4$  و  
 ۹۳..... کرین به عنوان بستر جامد در THF مرطوب
- ۲۴-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء نیترو آرنها توسط  $\text{NaBH}_4$  و کرین به عنوان بستر جامد در

۹۳	THF مرطوب.....
	۲۵-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار با سیستم
۹۳	NaBH <sub>4</sub> /Dowex-50W-X8 در CH <sub>3</sub> CN خشک.....
۹۴	Zn(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (nmi) برای تهیه.....
۹۴	۲۶-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای تهیه
	۲۷-۳ اندازه گیری مقدار بور موجود در کمپلکس Zn(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (nmi) به روش جذب اتمی.....
	۲۸-۳ نمونه دستورکار آزمایشگاهی برای احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار توسط
۹۵	معرف Zn(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (nmi) در CH <sub>3</sub> CN خشک.....
	۲۹-۳ دستورکار آزمایشگاهی برای استیل دار کردن کاهشی آلدهیدها و کتونها با
۹۵	Zn(BH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (py) در THF-EtOAc.....
۹۷	فصل چهارم: جداول.....
	فصل پنجم: ضمائم
۱۸۸	طیفهای <sup>1</sup> HNMR و IR.....
۲۰۰	رفرنسها.....

# فصل اول

## مقدمه

### ۱-۱ پیشینه تاریخی

بورویدریدها در قرن بیستم میلادی سنتز شدند. شیمی بور از سال ۱۹۱۲ با انتشار کارهای استاک و ناسنز پایه گذاری شد.<sup>۱</sup> آنها اولین کارهای انجام شده و طبقه بندی شده در رابطه با دی بورانها، تترابورنها، پنتابورنها و دکابورنها را منتشر کردند.<sup>۱۲</sup> روشهای صنعتی برای سنتز بورانهای مهم، تترابوراتهای فلزی و مشتقات آنها گسترش یافت.<sup>۳-۶</sup> در بین سالهای ۱۹۵۰ تا ۱۹۷۰ میلادی طبقه جدیدی از بورانها مانند کربورانها، متال بورانها، کلاسترها، کمپلکسهای فلزی دارای لیگندهای بور نیز سنتز شدند.<sup>۱۸</sup>

کشف لیتیم آلومینیم هیدرید و سدیم بورویدرید و بکارگیری آن توسط اشلیزینگر و براون در سال ۱۹۵۳ به عنوان معرفهای احیاگر، زمینه جدیدی را در سنتز شیمی آلی مدرن گشود. لیتیم آلومینیم هیدرید بسیار مفید بود، زیرا تقریباً تمام گروههای آلی را احیاء می کرد. در حالیکه سدیم بورویدرید، احیاگر ملایمتری بود که گزینش پذیری بیشتری داشت. مولکولهای آلی پیچیده تر سنتز شدند و احیاء گروههای عاملی بیشتر بکار برده شد. روند رو به رشد احیاء گروههای عاملی تقاضا برای معرفهای جدید با خاصیت گزینش پذیری بیشتر را افزایش داد. در سالهای اخیر احیاکننده های کایرال نیز به این جمع اضافه شده است. با توجه به دامنه وسیع معرف های احیاگر، در این مقدمه فقط مروری بر احیاء گروههای عاملی مختلف در ترکیبات آلی با سدیم بورویدرید، زینک بورویدرید و مشتقات زینک بورویدرید خواهیم داشت و بررسی شیمی فضایی واکنشهای انجام شده با این معرف ها و شیمی فضایی محصولات از محدوده کار این پایان نامه خارج است.

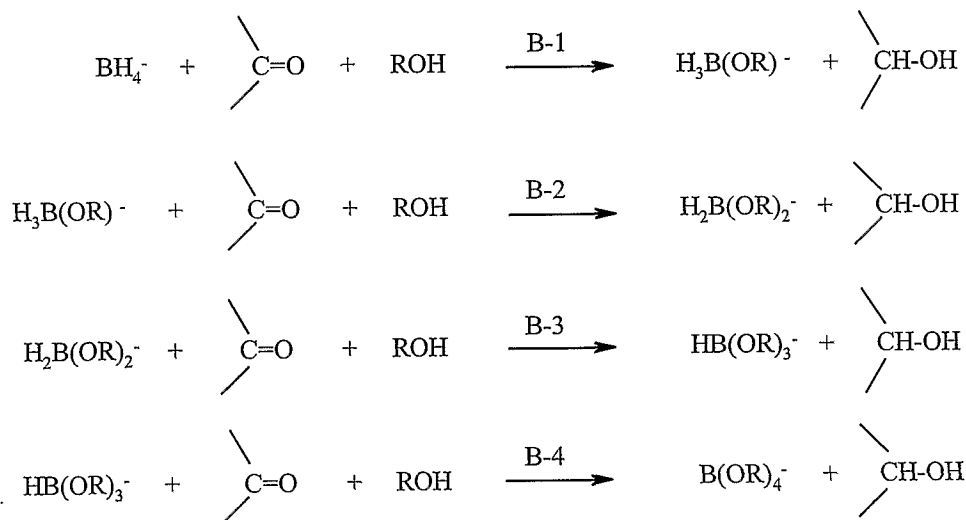
### ۱-۲ خواص سدیم بورویدرید

سدیم بورویدرید یک ترکیب جامد سفید رنگی است که در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد به تجزیه می شود.<sup>۱۰</sup> این ماده در آب، الکلهای، دی متیل فرم آمید و گلیکول دی اترها محلول است. سدیم بورویدرید در دی ائیل 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 ایزوپروپانل 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 بورویدرید 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، برای 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 قلیایی متوسط باشد. سیستم بورویدرید دامنه وسیعی از گروههای عاملی را مانند: آلدهیدها، کتونها، ترکیبات آلی کربونیل دار  $\beta, \alpha$ -غیراشباع، اپوکسیدها، استرها،

لاکتونها، اسیدها، آمیدها، ترکیبات نیترو و هالیدها، انیدریدها، پیوندهای دوگانه مزدوج شده با گروههای الکترون گیرنده و... را در شرایط مختلف احیاء می کند.<sup>۱b</sup>

### ۳-۱ مکانیسم احیاء با سدیم بوروهیدرید

احیاء آلدئیدها و کتونها با سدیم بوروهیدرید نیاز به یک کاتالیزور الکترون دوست، مثلاً یک حلال پروتیک، کاتیون فلزی (مانند منیزیم یا لیتیم) دارد تا واکنش انجام شود. واکنش احیاء توسط سدیم بوروهیدرید چند مرحله ای است و احتمالاً غیر زنجیری می باشد، طرح ۱-۱.<sup>۱c</sup>



طرح ۱-۱

### ۴-۱ بوروهیدریدها

سدیم بوروهیدرید به عنوان عامل انتقال دهنده یون هیدرید در آزمایشگاهها برای سنتز مواد آلی بطور معمول استفاده می شود. این ماده قابل دسترس بوده و برای احیاء تعدادی از گروههای عاملی در شیمی آلی مناسب است. کنترل قدرت احیاءکنندگی این معرف برای شیمیاندانهای آلی جذاب بوده است. رایجترین تغییرات ایجاد شده بر روی ساختمان سدیم بوروهیدرید یا شرایط انجام واکنش با این معرف را می توان بصورت زیر خلاصه کرد.

الف- جایگزینی یونهای هیدرید در ساختار سدیم بوروهیدرید با دیگر گروهها، که تأثیر خود را از طریق اثرهای فضایی یا عوامل الکترونی بر روی واکنش پذیری کمپلکسهای یونی حاصله می گذارد.<sup>۲</sup>

ب- تغییر کاتیون فلزی همراه با بوروهیدرید<sup>۳</sup>

ج- تغییر همزمان نوع کاتیون فلزی و جایگزینی یون هیدرید با سایر گروهها<sup>۴</sup>

د- ترکیب بوروهیدریدها با فلز، نمکهای فلزی، اسیدهای لوویس و معرفهای دیگر<sup>۵</sup>

و- بکارگیری لیگندها در ساختار بوروهیدریدهای فلزات واسطه<sup>۶</sup>

ه- جایگزینی کاتیونهای آمونیوم چهارتایی یا کاتیونهای فسفونیوم بجای کاتیون سدیم<sup>۷</sup>

ی- نشاندن بوروهیدریدهای مختلف بر روی پلیمرها و سایر بسترهای جامد<sup>۸a</sup>

#### ۱-۴-۱ جایگزینی یونهای هیدرید در ساختار سدیم بوروهیدرید با دیگر گروهها

جایگزینی یک یا چند یون هیدرید با دیگر استخلافها برای افزایش یا کاهش قدرت احیاکنندگی سدیم بوروهیدرید (مانند گروههای الکترون دهنده: آلکیل، آلکوکسی و... گروههای الکترون گیرنده: سیانید، استرها و...) برای سالهای متمادی مورد مطالعه پژوهشگران بوده است و موجب شده که دامنه وسیعی از بوروهیدریدهای جدید بوجود آید که در زیر نمونه هایی از آنها آورده شده است.

- سدیم و پتاسیم تری استوکسی بوروهیدریدها که معرفهایی برای احیاء آلدهیدها و کتونها هستند.<sup>۱۱،۱۱</sup>
- سدیم تری متوکسی بوروهیدرید که برای احیاء آلدهیدها، کتونها، آسید کلریدها،<sup>۱۲</sup> استرها،<sup>۱۳</sup> بکاربرده شده است.
- سدیم (دی متیل آمینو) بوروهیدرید و سدیم (ترسیو بوتیل آمینو) بوروهیدرید که در آنها یون هیدرید با یک گروه الکترون دهنده آلکیل آمینو جایگزین شده است. سدیم دی متیل آمینو بوروهیدرید، آریل هالیدها و اپوکسیدها را هم احیاء می کند.<sup>۱۴</sup>
- سدیم تری اتیل بوروهیدرید که می تواند برای وارد کردن یون سلنیم به ترکیبات مختلف آلی بکار رود.<sup>۱۵</sup>
- سدیم سیانو بوروهیدرید ماده ای است که حتی در pH های پایین (پایین تر از ۳) پایدار بوده و برای احیاء ترکیبات و گروههای عاملی مختلف مانند اکسیمها و انامینها،<sup>۱۶</sup> آریل سولفونیل هیدرازیدها،<sup>۱۷</sup> آلدهیدها و کتونها،<sup>۱۸</sup> ایندولها،<sup>۱۹</sup> استیلینی کتونها،<sup>۲۰</sup> ایزوکیولین،<sup>۲۱</sup> آسید مالوناتها،<sup>۲۲</sup> آسید هیدروکسیل کومارینها،<sup>۲۲</sup> اسید کلریدها،<sup>۲۳</sup> بنزید هالیدها،<sup>۲۴</sup> α-اکسو کتن دی تیو اتالها،<sup>۲۵</sup> پیوندهای دوگانه کربن-کربن،<sup>۲۶</sup> سولفونیل کلریدها،<sup>۱۵</sup> نیتریلها، ترکیبات نیترو و همچنین احیاء ۲،۱ و ۴،۱ ترکیبات کربونیل دار α،β-غیراشباع بکار برده شده است.<sup>۲۷</sup>

#### ۱-۴-۲ تغییر در کاتیون فلزی همراه بوروهیدرید

قدرت احیاکنندگی بوروهیدرید بطور قابل ملاحظه ای تحت تأثیر یون فلزی قرار دارد. بنابراین، تغییر کاتیون باعث بوجود آمدن یک سری از بوروهیدریدها با قدرت احیاکنندگی متفاوت می شود. چند نمونه از این ترکیبات در زیر آورده شده است.<sup>۲۸،۲۹</sup>

- لیتیم بوروهیدرید، یک بوروهیدرید قوی است که می تواند آلدهیدها و کتونها،<sup>۳۰</sup> استرها،<sup>۳۱</sup> اسید انیدریدها،<sup>۳۲</sup> گروههای عاملی بسیار زیاد دیگری را احیاء کند.<sup>۳۳-۳۶</sup>
- پتاسیم بوروهیدرید<sup>۳۷</sup> معرف دیگری با کاتیون فلزات قلیایی است که برای احیاء استرهای اولفینی<sup>۳۸</sup> و کت ایمینها<sup>۳۹</sup> بکار می رود.
- کلسیم بوروهیدرید که در درون واکنش، از واکنش سدیم بوروهیدرید و کلسیم کلرید تهیه می شود. این معرف برای احیاء استرها<sup>۳۴</sup> و احیاء انتخابی ۱،۲ کتونهای α،β-غیر اشباع بکار می رود.<sup>۴۰</sup>
- بوروهیدرید مس که در درون واکنش، از واکنش لیتیم بوروهیدرید با کلرید مس در دمای ۴۵- درجه سانتی گراد تولید می شود.<sup>۴۱</sup> این معرف حتی در دمای ۱۲ درجه سانتی گراد ناپایدار است. نشان داده شده است که ماندگاری این معرف را می توان با افزایش باز لوویس بیشتر کرد.<sup>۴۲</sup> کمپلکس مس بوروهیدرید اسیدکلریدها را به آلدهیدها و الکلها، آلدهیدها و کتونها را به الکلها، متناظرشان تبدیل می کند.<sup>۴۳-۴۴</sup> همچنین آلدهیدها را در مجاورت کتونها و گروه کربونیل را در ترکیبات آلدهیدی α،β-غیر اشباع به الکلها<sup>۴۸</sup> و نیز ترکیبات نیترو نوع سوم را به آمینهای متناظرشان تبدیل می کند.<sup>۳۵</sup>



#### ۱-۳-۴ تغییر همزمان نوع کاتیون فلزی و جایگزینی یون هیدرید با سایر گروهها

این روش نیز شیوه جدیدی را برای تهیه معرفهای احیاگر جدید فراهم می آورد که نمونه هایی از آنها در زیر آورده شده است.

- لیتیم تری اتیل بوروهیدرید (سوپر هیدرید) که در آن سدیم با لیتیم و یونهای هیدرید با گروههای اتیل جایگزین شده است. این ترکیب برای احیاء سولفونیل استرها،<sup>۴۹</sup> آمیدها،<sup>۵۰</sup> آلکیل توسیلاتها،<sup>۵۱</sup> کتونهای آروماتیک، استرها، دی سولفیدها و کینونها،<sup>۵۲</sup> استرهای  $\beta, \alpha$ -غیراشباع،<sup>۴۸</sup> آلکیل کلریدها، برمیدها و یدیدها،<sup>۵۳، ۵۴</sup> انیدریدهای حلقوی،<sup>۴b</sup> هیدروبوآر کردن آلکنها،<sup>۵۵</sup> ایزوکتینولین، هتروسیکلهای حاوی حلقه پیریدینی،<sup>۴d</sup> اپوکسیدها،<sup>۵۶</sup>  $N$ -آریل- $\beta$ -آمینوکتونها<sup>۵۷</sup> بکار رفته است.
- لیتیم  $\gamma$ -بوتیل بوروهیدرید، این ترکیب بطور انتخابی گروه کربونیل ترکیبات کتونهای  $\beta, \alpha$ -غیر اشباع را احیاء می کند.<sup>۵۹، ۵۸</sup>

- لیتیم مونو سیانو بوروهیدرید<sup>۹، ۱۲</sup> یک احیاء کننده ضعیف است و آلدئیدهای آلیفاتیک و آلدئیدهای آروماتیک و  $\alpha$ -هیدروکسی کتونها را احیاء می کند، اما کتونها را احیاء نمی کند. این معرف برای آمین دارشدن کاهشی نیز بکار می رود.<sup>۶۰</sup>

- لیتیم  $B$ -ایزوپینوکامفیل - ۹ - بورو بیسیکلو [۳،۳،۱] نوبیل هیدرید که تری آلکیل بوروهیدرید فعال نوری می باشد و برای احیاء نامتقارن کتونها بکار گرفته می شود.<sup>۶۱، ۶۲</sup>

- لیتیم آمینو بوروهیدریدها معرفهای احیاگری هستند که گروههای آمینوی آنها از طریق اثرات فضایی، احیاء آمیدهای نوع سوم را به آمینها یا الکلها متناظرشان با درجه خلوص بالا امکان پذیر می کند.<sup>۶۳</sup>

- لیتیم پیرولیدین بوروهیدرید ترکیبات کربونیل دار  $\beta, \alpha$ -غیراشباع را به آللیک الکلها با درجه خلوص بالا احیاء می کند.<sup>۶۴</sup>

- پتاسیم تری ایزو پروپوکسی بوروهیدرید<sup>۶۵، ۶۶</sup> احیاکننده ملایمی است. این معرف به آسانی آلدئیدها و کتونها را احیاء می کند<sup>۶۷، ۶۸</sup> این معرف همچنین دی آلکیل هالو بورانها<sup>۶۹، ۷۰</sup> و دی سولفیدها<sup>۷۱</sup> را کاهش می دهد.

- لیتیم تریس ( $SEC$ -بوتیل) بوروهیدرید<sup>۴a، ۷۲</sup> قدرت احیاکنندگی شبیه لیتیم بوروهیدرید داشته و در حلالهای مختلف پایدار است. این معرف کتونهای حلقوی را با فضاگزینی بسیار بالایی احیاء می کند.<sup>۷۲</sup> همچنین انیدریدهای حلقوی را به کتونها تبدیل می کند.<sup>۴b</sup>

- پتاسیم تریس ( $SEC$ -بوتیل) بوروهیدرید، این معرف یک سری از گروههای عاملی را احیاء می کند.<sup>۴a، ۶۵، ۶۶</sup> احیاء پیوند دوگانه در سیکلو هگزنونها بوسیله این معرف امکان پذیر است.<sup>۷۳</sup>

- پتاسیم تری فنیل بوروهیدرید، معرفی برای احیاء اسیدهای کربوکسیلیک  $\beta, \alpha$ -غیراشباع به ترکیبات سیرشده متناظر آنها است.<sup>۷۴</sup>

#### ۱-۴-۴ سیستمهای ترکیبی بوروهیدرید

از ترکیب بوروهیدریدها با فلزات، نمکهای فلزی، اسیدهای لوویس، فازهای جامد، سیستمهای حلالی مختلف و تعدادی از معرفهای دیگر، معرفهای انتقال دهنده یون هیدرید مختلفی تهیه شده است. بوروهیدریدها ممکن است با نمکهای فلزی به روشهای مختلف ترکیب شوند که تعدادی از آنها در زیر آورده شده است.

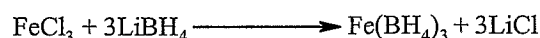


واکنش ۱-۱

۲- احیاء نمکهای فلزی به فلز<sup>۷۶</sup>

۳- تشکیل بوراید یا آلومینید<sup>۷۷</sup>

۴- انتقال یون فلزات واسطه از هالیدهای فلزات واسطه به بوروهیدرید<sup>۷۸</sup> مانند واکنش ۲-۱.



واکنش ۲-۱

تعدادی از این نوع معرفها تهیه شده اند که در زیر به آنها اشاره می شود:

- $\text{NaBH}_4/\text{Ni}(\text{II})$ <sup>۳۰,۷۷,۷۹,۸۰</sup>
- $\text{NaBH}_4/\text{Co}(\text{II})$ <sup>۳۰,۷۷,۸۰</sup>
- $\text{NaBH}_4/\text{Fe}(\text{II}), \text{Fe}(\text{III})$ <sup>۸۱-۸۳</sup>
- $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3, \text{EuCl}_3$ <sup>۸۴, ۸۵</sup>
- $\text{BH}_4^-, \text{BH}_3\text{CN}^-/\text{Cu}(\text{I}), \text{Cu}(\text{II})$ <sup>۴۰,۲۳,۴۵,۴۶,۷۷</sup>

#### ۱-۴-۵ بکارگیری لیگندهای مختلف در بوروهیدریدهای فلزات واسطه

سنتز و مطالعه بر روی ساختار تعدادی از لیگند-متال بوروهیدریدها،  $[\text{L}_x\text{M}(\text{BH}_4)_n]$ ، گزارش شده است.<sup>۴۵,۴۷</sup> بکارگیری لیگند  $\text{L}_x$  پایداری این ترکیبات را به مقدار زیادی تحت تأثیر خود قرار می دهد. واکنش پذیری پیوند B-H نیز می تواند تحت تأثیر لیگند و فلز واسطه بکار رفته قرار گیرد.<sup>۸۶</sup> بنابراین، کمپلکسهای تترا هیدروبورات می توانند یک طبقه خاصی از معرفهای احیاکننده، برای احیاء انتخابی گروههای عاملی را تشکیل دهند. بیس (تری فنیل فسفین) کوپر (I) تتراهیدروبورات  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{CuBH}_4]$  از این نمونه است.<sup>۴۵,۴۶, ۸۷, ۸۸</sup>

#### ۱-۴-۶ جایگزینی کاتیونهای آمونیوم چهارتایی یا کاتیونهای فسفونیوم بجای کاتیون سدیم

تهیه آمونیوم بوروهیدریدها<sup>۸۷,۸۹</sup> مانند تترا متیل آمونیوم، تترا اتیل آمونیوم و بنزیل تری اتیل آمونیوم بوروهیدرید در طول ۶۰ سال گذشته گزارش شده اند.<sup>۸۹</sup> مشتقات تترا متیل رفتاری شبیه بوروهیدریدهای حامل فلزات قلیایی را از خود نشان می دهند و هیچ مزیتی برای سنتز این معرفها پیشنهاد نشده است.<sup>۹۰, ۹۱</sup>

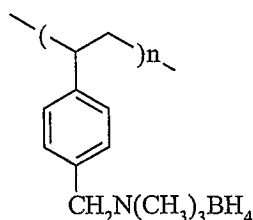
آمونیوم بوروهیدریدها با گروههای آلکیل زنجیر بلند مانند استیل تری متیل آمونیوم و تری کاپریل متیل آمونیوم بوروهیدرید، آلدیدها و اسیدکلریدها را در حلالهای غیر قطبی احیاء می کند. این معرفها حتی در دماهای بالا با کتونها به آرامی واکنش می دهند.<sup>۹۱</sup> حلالیت بالای  $\text{Bu}_4\text{NBH}_4$  در دی کلرومتان و واکنش پذیری مناسب آن، احیاء آلدیدها و کتونها را با راندمانهای بسیار بالا در حضور حلالهای پروتیک فراهم می آورد.<sup>۹۲</sup>  $\text{Et}_4\text{NBH}_4$  نسبت به مشتقات تری آلکیل آمونیوم های باز زنجیر آلکیلی بلندتر بطور قابل ملاحظه ای در حلالهای غیر قطبی، غیر محلول تر است و به

این دلیل به عنوان یک معرف احیاکننده، کمتر به آن توجه شده است. با این وجود، این معرف آلدئیدها را در دی کلرومتان با راندمانهای بالا احیاء می کند.<sup>۹۳</sup> آلدئیدها به آرامی بوسیله  $Bu_4NBH(OAc)_3$  احیاء می شوند.<sup>۹۴</sup> ۱-بنزیل-۴-آزا-۱-آزونیابیسیکلو [۲،۲،۲] اکتان تتراهیدروبورات به عنوان یک آمونیوم بوروهیدرید گزارش شده است.<sup>۷b</sup> همچنین بوروهیدرید بهینه شده ای در شکل فسفونیوم بوروهیدرید به نام متیل تری فنیل فسفین بوروهیدرید  $[Ph_3PMeBH_4]$  نیز گزارش شده است.<sup>۶a</sup>

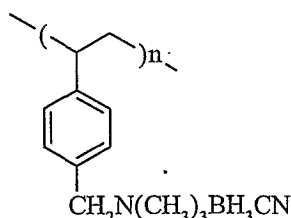
۱-۴-۷ بوروهیدریدهای تثبیت شده بر روی پلیمرها و بسترهای جامد دیگر

نشانند معرفها بر روی پلیمرها فراوان مورد مطالعه قرار گرفته است. معرفهای پلیمری در دامنه وسیعی از حلالهای آلی غیر محلول هستند. استخراج آسانتر محصول، خالص سازی راحتتر و در بیشتر موارد قابل استفاده بودن دوباره پلیمرهای پشتیبان، از مزایای این دسته از مواد بحساب می آید.<sup>۹۴</sup>

رزینهای تعویض کننده آنیونی نیز به عنوان بسترهای پلیمری گزارش شده اند، بوروهیدرید و سیانو بوروهیدرید نشانده شده بر روی بستر رزین تعویض کننده آنیونی در شکل ۱-۱ و شکل ۲-۱ آمده است.<sup>۹۴</sup>



شکل ۱-۱



شکل ۲-۱

حضور بوروهیدرید با کاتیون فلز قلیایی در کنار یک رزین تعویض کننده آنیونی (معمولاً از نوع  $Cl^-$ ) در حلالهای پروتیک، بوروهیدرید نشانده شده بر روی رزین آنیونی را تولید می کند. واکنش تعویض به سرعت انجام می شود و بوروهیدرید نشانده شده با صاف کردن به آسانی بدست می آید.

رزین تعویض کننده بوروهیدریدی BER اولین بار توسط گیسون و بایلی در سال ۱۹۷۷ به عنوان یک معرف احیاکننده بوروهیدرید پلیمری که با سدیم بوروهیدرید متفاوت بود و در حلالهای الکلی و محلولهای اسیدی پایدار بود در سال ۱۹۷۷ میلادی ساخته شد.<sup>۹۵</sup> رزین تعویض کننده بوروهیدریدی BER برای تعدادی از تبدیلات در ترکیبات آلی،<sup>۹۶،۹۷</sup> مانند احیاء آلدئیدها و کتونها، احیاء ترکیبات آلی کربونیل دار  $\beta,\alpha$ -غیراشباع به الکلها غیر اشباع،<sup>۹۸</sup> احیاء بنزیل یا آلکیل هالیدهای نوع اول به هیدروکربنهای متناظرشان،<sup>۹۹</sup> احیاء اسید کلریدهای آلیفاتیک به آلدئیدها،<sup>۹۹</sup> احیاء انتخابی پیوند دوگانه در ترکیبات سیانو استات  $\beta,\alpha$ -غیر اشباع،<sup>۹۴</sup> احیاء نیترو آلکنهای غیر اشباع به نیترو آلکانها،<sup>۹۵</sup> احیاء آزیدها به آمینها<sup>۹۶،۹۹</sup> و احیاء ترکیبات نیترو به آمینها<sup>۱۰۰</sup> بکار برده شده است.

سدیم بوروهیدرید/آمبرلیست-۱۵ ( $H^+$ ) در تتراهیدروفوران به عنوان یک سیستم احیاگر مورد مطالعه قرار گرفته است. این سیستم برای احیاء دامنه وسیعی از گروههای عاملی بکار گرفته شده است.<sup>۱۰۱</sup> این اولین کاربرد از رزینهای تعویض کننده اسیدی است که برای احیاء کتونها بوسیله سدیم بوروهیدرید در یک حلال پروتیک بکار برده شده است.

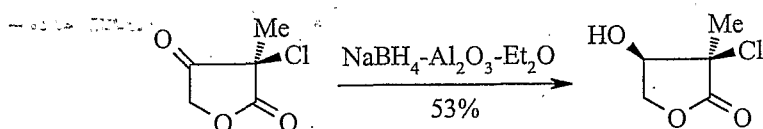
### ۵-۱ احیاء گروههای عاملی مختلف با انواع مختلفی از مشتقات سدیم بوروهیدرید

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

#### ۱-۵-۱ احیاء آلدئیدها و کتونها

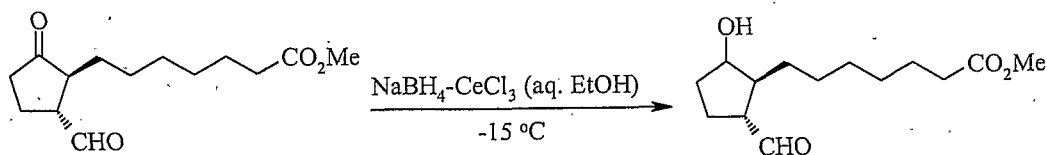
۱- سیستمهای بسیاری مانند  $\text{NaBH}_4\text{-ZrCl}_4$  در THF<sup>۱۱۲</sup>،  $\text{NaBH}_4\text{-PdCl}_2$  در متانول<sup>۱۱۳</sup>،  $\text{NaBH}_4\text{-Ni(OAc)}_2$  بر روی رزین تعویض کننده آنیونی<sup>۱۱۴</sup>،  $\text{NaBH}_4\text{-CF}_3\text{COOH}$ <sup>۱۱۵، ۱۱۶</sup>،  $\text{NaBH}_4$  در کنار آمبرلیست-۱۵- $(\text{H}^+)$  در THF<sup>۱۱۷</sup>،  $\text{NaBH}_4$  در حضور مقدار کاتالیزوری از  $\text{MoCl}_5$ <sup>۱۱۸</sup>،  $\text{NaBH}_4$  در حضور تیتانیل استیل استون<sup>۱۱۹</sup>،  $\text{NaBH}_4$  در حلالهای پروتیک مانند متانول و ایزوپروپانول تحت امواج التراسوند<sup>۱۱۱</sup>،  $\text{NaBH}_4$  در THF مرطوب<sup>۱۱۱</sup>،  $\text{NaBH}_4\text{-NaHSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ <sup>۱۱۲</sup>،  $\text{NaBH}_4$  در حضور Dowex1-8x<sup>۱۱۳</sup>،  $\text{NaBH}_4$  در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب<sup>۱۱۴</sup> پلی آکریل آمید به عنوان کاتالیزور انتقال دهنده فاز جامد-مایع<sup>۱۱۳</sup>،  $\text{NaBH}_4$  در حضور  $\text{SiO}_2$  مرطوب<sup>۱۱۴</sup>،  $\text{NaBH}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$  تحت تابش میکروویو<sup>۱۱۵</sup> و همچنین سدیم بوروهیدرید بر روی سیلیکاژل، سلولز و سولفات منیزیم تحت تابش میکروویو<sup>۱۱۶</sup> آلدئیدها و کتونها را به الکلهای متناظرشان با راندمانهای بالا احیاء می 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.<sup>۱۱۷</sup> احیاء انتخابی کتولاکتون کلردار نمونه دیگری از فواید این سیستم برای احیاء می باشد، واکنش ۱-۳.<sup>۱۱۸</sup>



واکنش ۱-۳

۳- احیاء آلدئیدها در مجاورت کتونها توسط  $\text{NaBH}_4$  در ایزوپروپانول سرد،  $\text{NaBH}_4$  در اتانول- دی کلرومتان در دمای  $-78^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد گزارش شده است.<sup>۱۱۹</sup> سیستم  $\text{NaBH}_4$  در *i*-PrOH در کتونهای آلفاتیکی را بطور انتخابی در مجاورت کتونهای آروماتیکی احیاء می کند.<sup>۱۲۰</sup> سیستم احیاگر  $\text{NaBH}_4\text{-SnCl}_2$  در THF آلدئیدهای آروماتیکی را بدون تأثیر بر روی کتونها احیاء می کند.<sup>۹</sup> کتونها در مجاورت آلدئیدها بوسیله سیستم  $\text{NaBH}_4\text{-CeCl}_3$  در محلول آبکی متانول یا اتانول در دمای  $-15^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد کاملاً انتخابی احیاء می شوند، واکنش ۱-۴.<sup>۱۲۱، ۱۲۲</sup>



واکنش ۱-۴