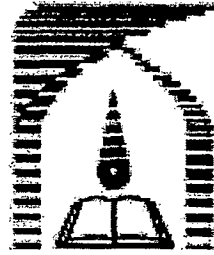


۹۸۸۷

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۲۷۱۵۹-۲-۳۲۶۲



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی (آلی)

پرکلریک اسید نشانده شده روی سیلیکاژل، یک کاتالیزور جدید و قابل بازیابی
برای فرمیله کردن آمین‌ها

ارائه دهنده:

مهدی شیخان

استاد راهنما:

دکتر اکبر حیدری

۱۳۸۸/۹/۱۸

موسسه عالی پژوهش
شیمی درازک

شهریور ۱۳۸۷

۱۲۷۱۵۹



دانشگاه علوم پایه

بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه آقای مهدی شیخان رشته شیمی (آلی) تحت عنوان: «پرکلریک اسیدنشاندن شده روی سیلیکاژل، یک کاتالیزور جدید و قابل بازیابی برای فرمیله کردن آمینها» از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مورد تأیید قرار دادند.

| امضاء | رتبه علمی | نام و نام خانوادگی | اعضای هیات داوران |
|-------|-----------|-----------------------|---------------------------------|
| | استاد | دکتر اکبر حیدری | ۱- استاد راهنما |
| | دانشیار | دکتر عبدالعلی علیزاده | ۲- استاد ناظر داخلی |
| | دانشیار | دکتر محمدزمان کسایی | ۳- استاد ناظر داخلی |
| | دانشیار | دکتر جعفر عسگریان | ۴- استاد ناظر خارجی |
| | دانشیار | دکتر عبدالعلی علیزاده | ۵- نماینده شورای تحصیلات تکمیلی |



بسمه تعالی

آیین‌نامه چاپ پایان‌نامه (رساله)‌های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)‌های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

ماده ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲ در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:
کتاب حاضر، حاصل پایان‌نامه کارشناسی ارشد / رساله دکتری نگارنده در رشته سیمی‌آلی است
که در سال ۱۳۸۷ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر آبره حیدری، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____ و مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر _____ از آن دفاع شده است.

ماده ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴ در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵ دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

ماده ۶ اینجانب مهدی شیخان دانشجوی رشته سیمی‌آلی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی: مهدی شیخان

تاریخ و امضا:

Mehdi-Shaylehan

۲۷/۱۱/۸۷

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشند. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم‌الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری خواهد بود.

تقدیم به

پدر و مادر عزیز، مهربان و یکی ام

تشکر و قدردانی

از پدر و مادر عزیزم که با لطف و عشق بیکران خود در تمامی لحظه‌های زندگی همیشه همراه و حامی من بوده‌اند سپاسگزارم.

از استاد راهنمای بزرگوارم آقای دکتر اکبر حیدری به خاطر تمامی زحماتی که برایم کشیده‌اند تشکر می‌کنم.

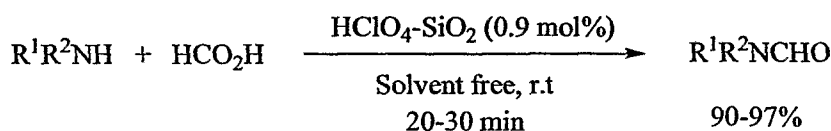
از آقای دکتر عبدالعلی علیزاده به جهت زحمات بسیاری که برایم کشیده‌اند همچنین قبول زحمت داوری این پایان نامه کمال تشکر را دارم.

از همه اساتید گروه شیمی که در این مدت از وجودشان بهره مند بوده‌ام همچنین از دوستان و همکاران خوبم آقایان جعفر اکبری، صمد خاکسار، حسین حمادی، روح ا... شیروودی و خانم‌ها لیلا مأمونی، افسانه عارفی و زهرا مرتضوی سپاسگزار بوده، همچنین از خانم معصومه عباس‌نیا و نیز آقای سلمان طاهری و دیگر دوستان خوب و مهربانم که مرا در این مسیر یاری نموده‌اند متشکرم.

چکیده

فرمیل دار کردن آمین‌ها یک واکنش مهم در سنتز آلی است و به گروه عاملی فرمامید که حدواسطی مهم می‌باشد، می‌انجامد. پیش از این روش‌های متعددی برای *N*-فرمیله کردن آمین‌ها آمده است. با این حال، فاکتورهایی مانند استفاده از واکنشگرهایی سمی و گران بها، تشکیل محصولات جانبی مضر، دشواری تهیه واکنشگرها و زمان‌های واکنش بالا وجود دارند که کاربرد این روش‌ها را محدود می‌نمایند. بنا براین یافتن یک متدولوژی جدید با استفاده از یک کاتالیزور ملایم و ارزان قیمت که بتواند بر نقاط ضعف یاد شده در تهیه مشتقات فرمامیدی از آمین‌های مربوطه غلبه نماید، امری ضروری به نظر می‌رسد.

در سال‌های اخیر، ترکیبات معدنی جامد با سطح ویژه بزرگ همچون سیلیکا، آلومینا، کربن فعال و غیره به طور قابل توجهی جهت نشان دادن کاتالیزور در شیمی آلی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از این میان سیلیکاژل به عنوان یک سطح مرسوم، با قیمت پایین تولید، قابل دسترس، پایدار، غیرسمی، عاری از آلودگی و قابل بازگردانی و استفاده مجدد مورد توجه زیادی قرار گرفته است. به علاوه واکنشگرهای نشانده شده روی سیلیکاژل از پایداری مکانیکی و گرمایی بالایی برخوردار می‌باشند. در این پروژه *N*-فرمیل دار کردن آمین‌ها با استفاده از فرمیک اسید و در مجاورت مقدار کاتالیزوری پرکلریک اسید نشانده شده روی سیلیکاژل انجام شده است.



کلمات کلیدی

فرمامید، فرمیل دار کردن، کاتالیزور، سیلیکاژل، پرکلریک اسید

فهرست مطالب

| عنوان | صفحه |
|--|------|
| فصل اول: شیمی فرمامیدها..... | ۱ |
| ۱-۱) مقدمه و تاریخچه..... | ۲ |
| ۲-۱) شیمی فرمامیدها و کاربردها..... | ۳ |
| ۱-۲-۱) گروه عاملی فرمامید به عنوان محافظت کننده..... | ۳ |
| ۲-۲-۱) سنتز ایزوسیانیدها از ترکیبات N -فرمیل..... | ۳ |
| ۳-۲-۱) تهیه الکل‌های هوموآلیلی..... | ۴ |
| ۱-۳-۲-۱) فرمامید، کاتالیزوری مناسب برای واکنش آلایل کردن آلدهیدها..... | ۴ |
| ۲-۳-۲-۱) فرمامید، کاتالیزوری مناسب برای واکنش هیدروسیلیل دار کردن-آلیل دار کردن..... | ۵ |
| ۴-۲-۱) اثر فرمامیدها به عنوان نرم کننده..... | ۵ |
| ۵-۲-۱) سنتز فرمامیدین‌ها..... | ۶ |
| ۶-۲-۱) نقش فرمامیدها در پلیمرهای حیاتی..... | ۸ |
| ۳-۱) روش‌های فرمیل دار کردن..... | ۹ |
| ۱-۳-۱) واکنش ویلسمایر-هاک..... | ۹ |
| ۲-۳-۱) استفاده از استیک فرمیک آنیدرید..... | ۱۱ |
| ۳-۳-۱) استفاده از اتیل فرمات و فنیل فرمات..... | ۱۱ |
| ۴-۳-۱) فرمیل دار کردن الکل‌ها به وسیله تری فنیل فسفین-کربن تترا برمید..... | ۱۲ |
| ۵-۳-۱) استفاده از آمونیوم فرمات..... | ۱۲ |
| ۶-۳-۱) استفاده از واکنشگرهای نشانده شده روی بستر جامد (احیا یا فرمیل دار شدن)..... | ۱۳ |
| ۷-۳-۱) استفاده از ۲-کلرو-۶,۴-دی متوکسی-۱,۵,۳-تری آزین..... | ۱۴ |

- ۱۵-۳-۱) استفاده از دی کلروکاربن تهیه شده از کلروفرم.....
- ۱۶-۳-۱) استفاده از ۲،۲،۲-تری فلوئورو اتیل فرمات.....
- ۱۸-۳-۱) استفاده از ۶،۴،۲-تری کلرو-۵،۳،۱-تری آزین و N,N -دی متیل فرمامید.....
- ۱۸-۳-۱) استفاده از اکسالیل کلرید، فرمیک اسید و ایمیدازول.....
- ۱۹-۳-۱) استفاده از کلرال.....
- ۲۰-۳-۱) استفاده از سیلفوس و اتیل فرمات.....
- ۲۱-۳-۱) استفاده از هگزامین (واکنش داف).....
- ۲۱-۳-۱) استفاده از فرمیک اسید و ۱،۱-اکسالیل دی ایمیدازول.....
- ۲۳-۴-۱) هدف ما.....
- ۲۴- فصل دوم: کاتالیزورها.....
- ۲۵-۱-۲) مقدمه.....
- ۲۶-۲-۲) کاتالیزورهای هموزن.....
- ۲۶-۱-۲-۲) اسیدهای برونشند-لوری.....
- ۲۷-۲-۲-۲) اسیدهای لوئیس.....
- ۲۷-۳-۲) کاتالیزورهای هتروژن.....
- ۲۷-۱-۳-۲) پرکلریک اسید نشانده شده روی سیلیکاژل.....
- ۲۸-۲-۳-۲) واکنش‌های کاتالیز شده توسط پرکلریک اسید نشانده شده روی سطح سیلیکاژل.....
- ۲۸-۱-۲-۳-۲) سنتز ۴،۱-دی هیدرو پیریدین‌ها.....
- ۲۹-۲-۳-۲) سنتز β -کتوانول اترها.....
- ۲۹-۳-۲-۳) خارج کردن O -استات آنومری به صورت انتخابی در کربوهیدرات‌ها.....
- ۳۰-۴-۲-۳-۲) سنتز ۱۴-آریل یا آلکیل- $H-14$ دی بنزو زانتن‌ها.....
- ۳۱-۵-۲-۳-۲) استیله کردن فنول‌ها، تیول‌ها، الکل‌ها و آمین‌ها.....

- ۳۲..... واکنش محصول بلیس-هیلمن با تری اتیل اورتواستات.....
- ۳۳..... سنتز آسیلال‌ها از آلدهیدها.....
- ۳۴..... گشودن بنزیلیدین استال و همچنین تبدیل مستقیم استال به استات.....
- ۳۵..... سنتز انامینون‌ها.....
- ۳۶..... سنتز کینولین‌ها از واکنش فریدلندر.....
- ۳۶..... واکنش گلیکوزیل دار کردن.....
- ۳۷..... سنتز آمین‌های هوموآلیلی.....
- ۳۸..... واکنش مانیک.....
- ۳۸..... سنتز کومارین‌ها از طریق تراکم یکمن.....
- ۳۹..... سنتز کربامات‌های نوع اول.....
- ۴۰..... محافظت گروه‌های هیدروکسیل با استفاده از هگزامتیل دی سیلازان.....
- ۴۱..... سنتز کینوکسالی‌ن‌ها و دی هیدرو پیرازین‌ها از طریق حلقوی شدن اکسایش.....
- ۴۳..... افزایش تری متیل سیلیل سیانید به آلدهیدها.....
- ۴۴..... سنتز آمیدو آلکیل نفتول‌ها.....
- ۴۵..... سنتز ایمیدازول‌های چهار استخلافی.....
- ۴۶..... سنتز بیس ایندول متان‌ها.....
- ۴۷..... واکنش تیا-مایکل.....
- ۴۸..... فصل سوم: جنبه‌های عملی تحقیق.....
- ۴۹..... (۱-۳) حلال‌ها، مواد و دستگاه‌های مورد استفاده.....
- ۴۹..... (۱-۱-۳) حلال‌ها.....
- ۴۹..... (۲-۱-۳) مواد مورد استفاده.....
- ۵۱..... (۳-۱-۳) دستگاه‌های مورد استفاده.....

- ۵۱..... (۲-۳) روش عملی تهیه پرکلریک اسید نشانده شده روی سیلیکاژل
- ۵۱..... (۱-۲-۳) روش تعیین مقدار پرکلریک اسید نشانده شده روی سطح سیلیکاژل
- ۵۲..... (۳-۳) روش عمومی تهیه ترکیبات N -فرمیله از آمین‌ها
- ۵۳..... (۱-۳-۳) روش تهیه N -فنیل فرمامید
- ۵۴..... (۲-۳-۳) روش تهیه N - (۲-هیدروکسی فنیل) فرمامید
- ۵۵..... (۳-۳-۳) روش تهیه N - (۴-نیتروفنیل) فرمامید
- ۵۶..... (۴-۳-۳) روش تهیه N,N -دی فنیل فرمامید
- ۵۷..... (۵-۳-۳) روش تهیه N - (۴-تولیل) فرمامید
- ۵۸..... (۶-۳-۳) روش تهیه N -بنزیل فرمامید
- ۵۹..... (۷-۳-۳) روش تهیه ۴-مورفولین کربالدهید
- ۶۰..... (۸-۳-۳) روش تهیه N - (L-فنیل آلانین متیل استر) فرمامید
- ۶۱..... (۹-۳-۳) روش تهیه N - (۴-متوکسی فنیل) فرمامید
- ۶۲..... (۱۰-۳-۳) روش تهیه N,N - (دی متیل هیدرازین) فرمامید
- ۶۳..... (۱۱-۳-۳) روش تهیه N,N - (هیدروکسی آنیلین) فرمامید
- ۶۴..... (۱۲-۳-۳) روش تهیه N - (ترشری بوتیل آمین) فرمامید
- ۶۵..... (۱۳-۳-۳) روش تهیه N -ایمیدازول فرمامید
- ۶۶..... فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری
- ۶۷..... (۱-۴) دلیل استفاده از پرکلریک اسید روی سیلیکاژل
- ۶۸..... (۲-۴) ارزیابی روش
- ۸۹..... مراجع

فهرست اشکال

| عنوان..... | صفحه..... |
|---|-----------|
| شمای ۱-۱: سنتز ایزوسیانیدها از طریق الکتروشیمیایی..... | ۴..... |
| شمای ۲-۱: واکنش آلایل دار کردن آلدهیدها..... | ۴..... |
| شمای ۳-۱: واکنش هیدروسلیل دار کردن-آلیل دار کردن..... | ۵..... |
| شمای ۴-۱: ساختار فرمامیدین‌ها..... | ۷..... |
| شمای ۵-۱: سنتز بازهای آلی از فرمامید..... | ۸..... |
| شمای ۶-۱: سنتز آلدهیدهای آروماتیک به کمک واکنش ویلسمایر-هاک..... | ۹..... |
| شمای ۷-۱: فرمیل دار کردن گروه هیدروکسی در استرول‌ها..... | ۱۰..... |
| شمای ۸-۱: تبدیل قندهای O-سیلیله شده به فرمات‌های مربوطه..... | ۱۰..... |
| شمای ۹-۱: استفاده از پیروفسفوریل کلرید در واکنش ویلسمایر..... | ۱۱..... |
| شمای ۱۰-۱: فرمیل دار کردن الکل‌ها به وسیله تری فنیل فسفین-کربن تترا برمید..... | ۱۲..... |
| شمای ۱۱-۱: فرمیل دار کردن آمین‌ها به کمک آمونیوم فرمات..... | ۱۲..... |
| شمای ۱۲-۱: فرمیل دار کردن استر آمینواسیدها به کمک آمونیوم فرمات..... | ۱۳..... |
| شمای ۱۳-۱: فرمیل دار شدن به جای احیا..... | ۱۴..... |
| شمای ۱۴-۱: فرمیل دار کردن به کمک مشتقات تری آزین..... | ۱۴..... |
| شمای ۱۵-۱: تهیه دی کلروکاربن از کلروفرم..... | ۱۵..... |
| شمای ۱۶-۱: استفاده از کلروفرم در فرمیل دار کردن آمین‌ها..... | ۱۶..... |
| شمای ۱۷-۱: فرمیل دار کردن آمین‌ها با استفاده از ۲،۲،۲-تری فلوئورواتیل فرمات..... | ۱۶..... |
| شمای ۱۸-۱: فرمیل دار کردن استر آمینواسیدها با استفاده از ۲،۲،۲-تری فلوئورواتیل فرمات..... | ۱۷..... |
| شمای ۱۹-۱: فرمیل دار کردن الکل‌های نوع اول به کمک مشتقات تری آزین..... | ۱۸..... |
| شمای ۲۰-۱: فرمیل دار کردن با استفاده از اکسالیل کلرید، فرمیک اسید و ایمیدازول..... | ۱۹..... |

- شمای ۱-۲۱: فرمیل دار کردن الکل‌ها با استفاده از کلرال..... ۲۰
- شمای ۱-۲۲: فرمیل دار کردن به کمک سیلفوس و اتیل فرمات..... ۲۰
- شمای ۱-۲۳: واکنش داف..... ۲۱
- شمای ۱-۲۴: فرمیل دار کردن به کمک ۱-۱-اکسالیل دی ایمیدازول..... ۲۲
- شمای ۱-۲: واکنش هانش..... ۲۸
- شمای ۲-۲: سنتز β -کتوانول اترها..... ۲۹
- شمای ۲-۳: خروج انتخابی *O*-استات آنومری در کربوهیدرات‌ها..... ۳۰
- شمای ۲-۴: واکنش تراکمی ۲-نفتول با آلدئیدها..... ۳۱
- شمای ۲-۵: استیله کردن فنول‌ها، تیول‌ها، الکل‌ها و آمین‌ها..... ۳۱
- شمای ۲-۶: سنتز آلکن‌های سه استخلافی..... ۳۲
- شمای ۲-۷: سنتز آسیلال‌ها..... ۳۳
- شمای ۲-۸: گشودن بنزیلیدین استال..... ۳۴
- شمای ۲-۹: تبدیل مستقیم بنزیلیدین استال به استات مربوطه..... ۳۴
- شمای ۲-۱۰: سنتز انامینون‌ها..... ۳۵
- شمای ۲-۱۱: واکنش فریدلندر..... ۳۶
- شمای ۲-۱۲: واکنش گلیکوزیله کردن..... ۳۷
- شمای ۲-۱۳: سنتز آمین‌های هوموآلیلی..... ۳۷
- شمای ۲-۱۴: واکنش مانیک..... ۳۸
- شمای ۲-۱۵: تراکم پکمن..... ۳۹
- شمای ۲-۱۶: سنتز کربامات‌های نوع اول..... ۴۰
- شمای ۲-۱۷: محافظت گروه‌های هیدروکسیل با استفاده از هگزامتیل دی سیلازان..... ۴۱
- شمای ۲-۱۸: سنتز کینوکسالی‌ن‌ها و دی هیدرو پیرازین‌ها..... ۴۳

- شمای ۲-۱۹: واکنش وینکلر ۴۴
- شمای ۲-۲۰: سنتز آمیدو آلکیل نفتول‌ها ۴۵
- شمای ۲-۲۱: سنتز ایمیدازول‌های چهار استخلافی ۴۶
- شمای ۲-۲۲: سنتز بیس ایندول متان‌ها ۴۷
- شمای ۲-۲۳: واکنش تیا-مایکل ۴۷
- شمای ۳-۱: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -فنیل فرمامید ۷۱
- شمای ۳-۲: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -(۲-هیدروکسی فنیل) فرمامید ۷۲
- شمای ۳-۳: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -(۴-نیترو فنیل) فرمامید ۷۳
- شمای ۳-۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N,N -دی فنیل فرمامید ۷۴
- شمای ۳-۵: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -(۴-تولیل) فرمامید ۷۵
- شمای ۳-۶: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -بنزیل فرمامید ۷۶
- شمای ۳-۷: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۴-مورفولین کربالدهید ۷۷
- شمای ۳-۸: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -(L -فنیل آلانین متیل استر) فرمامید ۷۸
- شمای ۳-۹: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب N -(L -فنیل آلانین متیل استر) فرمامید ۷۹
- شمای ۳-۱۰: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -(۴-متوکسی فنیل) فرمامید ۸۰
- شمای ۳-۱۱: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب N -(۴-متوکسی فنیل) فرمامید ۸۱
- شمای ۳-۱۲: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -(N -هیدروکسی آنیلین) فرمامید ۸۲
- شمای ۳-۱۳: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب N -(N -هیدروکسی آنیلین) فرمامید ۸۳
- شمای ۳-۱۴: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -(N,N -دی متیل هیدرازین) فرمامید ۸۴
- شمای ۳-۱۵: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -(ترشری بوتیل آمین) فرمامید ۸۵
- شمای ۳-۱۶: طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب N -(ترشری بوتیل آمین) فرمامید ۸۶
- شمای ۳-۱۷: طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N -ایمیدازول فرمامید ۸۷

شماره ۳-۱۸: طیف ^{13}C NMR ترکیب *N*-ایمیدازول فرمامید..... ۸۸

جدول اختصارات

| | |
|-------|---|
| TFEF | Trifluoroethyl formate |
| TBDPS | Tributyldipropylsilyl |
| TBDMS | Tributyldimethylsilyl |
| TLC | Thin-layer chromatography |
| DMF | <i>N,N</i> -Dimethylformamide |
| DCC | Dicyclohexyl carbodiimide |
| EDCI | 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide |
| r.t | Room temperature |

فصل اول

شیمی فرمایدھا

۱-۱- مقدمه و تاریخچه

طراحی واکنش‌های جدید برای تشکیل پیوند کربن-کربن یا کربن-هترواتم و همچنین یافتن واکنشگرهایی جهت بهبود روش‌های معمول بسیار ارزشمند بوده است. یکی از اهداف اصلی و مورد توجه در سنتز آلی، یافتن واکنش‌های جدید و بهبود یافته ای است که با افزودن یک کربن به ساختار همراهند. یکی از مفیدترین و پرکاربردترین گروه‌های عاملی، گروه فرمیل است. واژه فرمیل از کلمه لاتین فرمیکا^۱ به معنی مورچه گرفته شده است. ترکیبات فرمیل کاربردشان از جمله به عنوان حواسط در سنتز را مدیون مجاورت پیوند دوگانه قطبش پذیر کربن-اکسیژن می‌باشند که واکنش پذیری شیمیایی شان را هدایت می‌کند. قطبش پذیری گروه فرمیل ناشی از مجاورت اکسیژن به عنوان یک دهنده سخت (باز سخت) و کربن به عنوان یک پذیرنده نسبتاً سخت (اسید سخت) می‌باشد. اتصال گروه فرمیل به یک هترواتم دارای جفت الکترون ناپیوندی مثل نیتروژن، کربن گروه کربنیل را نرم تر می‌نماید. گروه فرمیل همچنین می‌تواند به راحتی به الکل احیا و یا به اسید اکسید گردد [۱].

^۱ Formica

یک روش فرمیل دار کردن که در ابتدا ناشناخته بود در سال ۱۸۷۲ توسط هافمن^۱ کشف شد. او مشاهده کرد که اتیلن دی آمین با کلرال وارد واکنش می‌شود و تولید کلروفرم و یک ترکیب مایع دیگر می‌نماید. از آنجایی که این ترکیب با هیدرولیز به اتیلن دی آمین و فرمیک اسید برمی‌گشت، او آن را N,N -دی فرمیل اتیلن دی آمین در نظر گرفت [۲].

۱-۲-۲- فرماید ها و کاربردشان

۱-۲-۱- گروه عاملی فرماید به عنوان محافظت کننده [۳]

در طول سنتز چند مرحله ای ترکیبات، کارایی روش سنتزی بکار رفته اغلب به میزان زیادی به محافظت و محافظت زدایی گروه‌های عاملی درگیر وابسته است. به این دلیل گروه‌های حفاظتی نقشی ضروری در سنتز ترکیبات پیچیده ایفا می‌کنند. از مدت‌ها پیش مشخص شده که گروه‌های N -فرمیل تحت شرایطی که اتصال پپتیدی پایدار است، آبکافت و الکل کافت می‌شوند. در تشکیل پیوند پپتیدی، حفظ چرخش نوری آمینواسید بسیار مهم است. گروه فرمیل مزایای مختلفی به عنوان یک گروه محافظ در سنتز پپتید-ها داراست از آن جمله: (۱) گروه فرمیل می‌تواند به طور انتخابی و به وسیله هیدرولیز اسیدی خارج گردد و زنجیر پپتیدی از آن پس از انتهای آمینی خود گسترش یابد، (۲) گروه استری می‌تواند به طور انتخابی و به وسیله هیدرولیز قلیایی خارج شده و زنجیر پپتیدی از آن پس از انتهای کربوکسیل گسترش یابد.

۱-۲-۲- سنتز ایزوسیانیدها از ترکیبات N -فرمیل [۴]

ایزوسیانیدها حد واسط‌های مهمی در تهیه بسیاری ترکیبات همچون هتروسیکل‌ها، آلكالوئیدها، آمینواسیدها، پپتیدها، فرمایدین‌ها و آنتی بیوتیک‌ها می‌باشند.

یکی از روش‌های سنتز ایزوسیانیدها، الکترولیز تحت پتانسیل کاتدی ثابت با استفاده از یک استخر جیوه به عنوان کاتد و یک صفحه پلاتین به عنوان آند درون لیتیم پرکلرات-DMF می‌باشد (شمای ۱-۱).

^۱ Hofmann