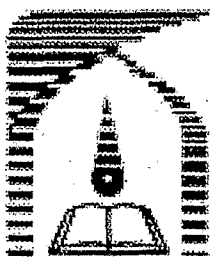


۱۷/۱/۱۹۹۲
۱۷/۱/۱۹۹۲

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۷/۱/۱۹۹۲



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی (آلی)

$H_3PW_{12}O_{40}$ بعنوان کاتالیست جدید و موثر برای
 N -ترشری بوتوکسی کربونیل دار کردن آمین ها

نگارش:

روح الله کاظم شیروودی

استاد راهنما:

دکتر اکبر حیدری

استاد مشاور:

دکتر مصطفی محمدپور امینی

آذر ۱۳۸۶

۱۰۷۸۸۸

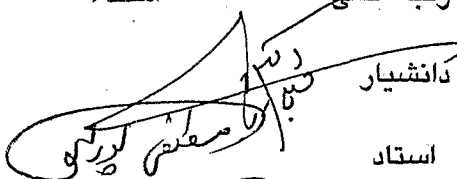
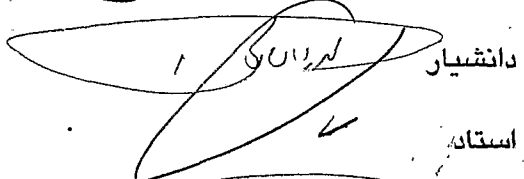
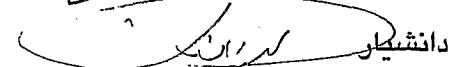
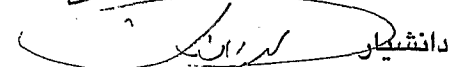
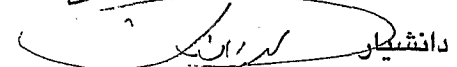
کتابخانه مرکزی
دانشگاه تربیت مدرس

۱۳۸۷ / ۱۹ / ۱۲

بسمه تعالی

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه آقای روح اله کاظم شیرودی رشته شیمی (آلی) تحت عنوان: « $H_3PW_{12}O_{40}$ بعنوان یک کاتالیست جدید و موثر برای N-ترشری بوتوکسی کربونیل دار کردن آمین ها» از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آنرا برای اخذ درجه کارشناسی ارشد مورد تأیید قرار دادند.

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنما	دکتر اکبر حیدری	دانشیار	
۲- استاد مشاور	دکتر مصطفی محمدپورامینی	استاد	
۳- استاد ناظر داخلی	دکتر محمدزمان کسائی	دانشیار	
۴- استاد ناظر خارجی	دکتر محمد یلپانی	استاد	
۵- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمدزمان کسائی	دانشیار	



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

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 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 **سیمی گرایی** است که در سال ۱۳۸۶ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم / جناب آقای دکتر **اکبر حیدری**، مشاوره سرکار خانم / جناب آقای دکتر **مصطفی محمدپور امینی** 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، تادیه 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 علاقه 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 **روح‌اله کاظم‌سورکی** دانشجوی رشته **سیمی‌آلی** مقطع **کارشناسی ارشد** تعهد فوق و صمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام خانوادگی: **روح‌اله کاظم‌سورکی**
تاریخ و امضا: **۱۳۸۶**

تقدیم به

آنان که همواره چراغ راهم بوده اند

وجود پرمهر و صبور پدر و مادر عزیزم

که هر چه دارم از فداکاری های آنان است

تشکر و قدردانی

پیش از همه از آن که بیش از همه یاری گرم بوده و است سپاسگذارم

و پس از آن متشکرم از:

استاد راهنمای گرامی آقای دکتر اکبر حیدری که بنده را در طول تحقیق یاری نمودند.

استاد مشاور عزیزم جناب آقای دکتر مصطفی محمد پور امینی ، که نه تنها از نظر علمی بلکه از لحاظ اخلاقی الگوی بنده هستند.

داوران گرامی دکتر محمد یلپانی و دکتر محمد زمان کسائی که زحمت خواندن و تصحیح پایان نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر را دارم.

برادران مهربان و با ارزشم مهندس سجاد، دکتر مجتبی، دکتر مرتضی، دکتر محمد و مهندس صادق که همیشه یاریگر من بوده اند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

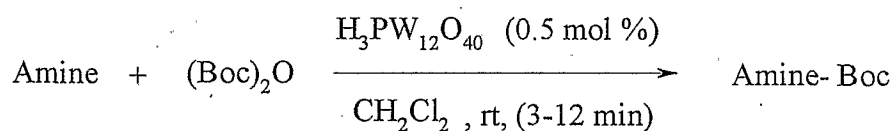
دوستان خوبم در آزمایشگاه آقایان اکبری ، حمادی، خاکسار و خانمها مأمینی و عارفی که از محبت های آنها بهره مند بوده ام.

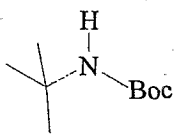
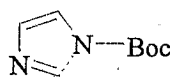
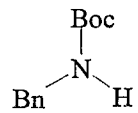
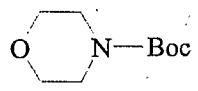
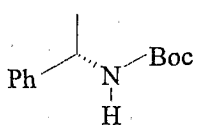
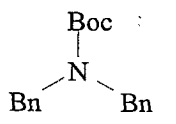
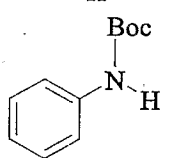
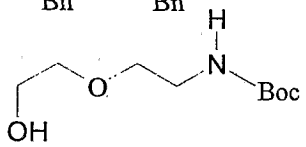
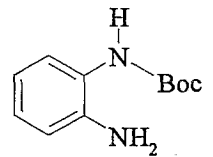
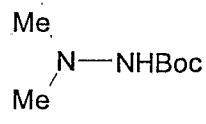
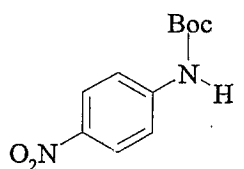
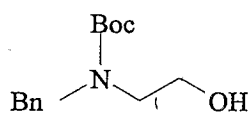
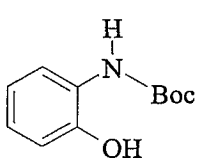
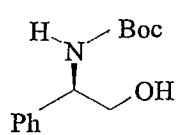
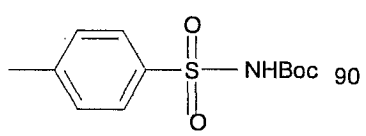
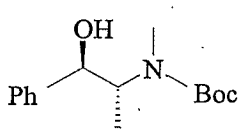
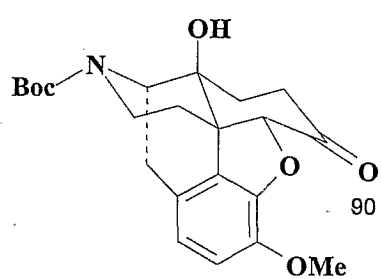
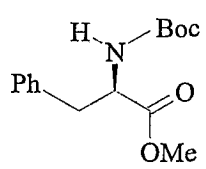
جناب آقای طاهری در بخش NMR 500MHz دانشگاه صنعتی شریف و آقایان عباس پور در بخش

NMR 90MHz و آهو پای کمال تشکر را دارم

چکیده:

روش ملایم جدید برای مونو N- محافظت آمینها و مشتقات آمین بصورت شیمی گزین با ترشری بوتوکسی کربونیل گزارش شده است. واکنش با کاتالیست $H_3PW_{12}O_{40}$ (0.5 مول درصد) و پیروکربنات انجام می شود. $H_3PW_{12}O_{40}$ که واکنش را بصورت هتروژن کاتالیز می کند قابل بازیافت می باشد و کاربرد عمومی نشان می دهد. فعالیت کاتالیتیکی $H_3PW_{12}O_{40}$ برای $(Boc)_2O$ ویژه است و عاملهای حساس به اسید در فرآیند محافظت بدون تغییر باقی می مانند. این شیوه بخوبی برای آمین های با ازدحام فضائی، آریل آمینهای نوع اول دارای کمبود الکترون، آمینوالکل های نوع اول و دوم، α - آمینو اسید استر، هیدرازین، سولفونامید و نورکسی کودن بکار گرفته شد.



Product	Yields (%)	Product	Yields (%)
	84		85
	92		83
	88		91
	85		90
	86		89
	80		98
	88		94
	90		94
	90		96

فصل اول: استراتژی گروههای محافظت کننده در سنتز مواد آلی

- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۱-۲- محافظت زدائی: مفهوم واحدهای اورتاگونال ۳
- ۱-۲-۱- گروههای محافظت کننده جداشونده با اسید ۳
- ۱-۲-۲- گروههای محافظت کننده جداشونده با فلزات سنگین ۵
- ۱-۲-۳- گروههای محافظت کننده خارج شونده با یونهای فلئورید ۵
- ۱-۲-۴- گروههای محافظت کننده خارج شونده با حذف کاهشی ۷
- ۱-۲-۵- گروههای محافظت کننده خارج شونده با واکنش حذف ارج موقیعت بتا ۸
- ۱-۲-۶- گروههای محافظت کننده خارج شونده با هیدروژنولیز ۹
- ۱-۲-۷- گروههای محافظت کننده خارج شونده با احیاء بوسیله فلزهای حل شده ۹
- ۱-۲-۸- گروههای محافظت کننده خارج شونده با کاتالیز فلزات واسطه ۱۰
- ۱-۲-۹- گروههای محافظت کننده خارج شونده بوسیله نور ۱۲
- ۱-۲-۱۰- گروههای محافظت کننده خارج شونده بوسیله آنزیم ۱۴
- ۱-۳- محافظت زدائی تعویضی ۱۵
- ۱-۴- محافظت جانشینی ۱۷
- ۱-۵- محافظت متقابل ۱۸
- ۱-۶- محافظت موقتی ۱۹

فصل دوم: محافظت آمینها

- ۲-۱- مقدمه ۲۲
- ۲-۲- آمیدها و آمیدها ۲۲

- ۲۲-۲-۱- گروه‌های محافظت کننده فتالوئیل (Phth) و تراکلروفتالوئیل (TCP)..... ۲۲
- ۲۴-۲-۲- گروه تری فلئورو استیل..... ۲۴
- ۲۴-۲-۳- مشتقات سولفونیل..... ۲۴
- ۲۵-۲-۳-۱- گروه‌های آریل سولفونیل..... ۲۵
- ۲۶-۲-۳-۲- گروه ۲- (تری متیل سایلیل) اتیل سولفونیل (SES)..... ۲۶
- ۲۸-۲-۴- مشتقات *N*-آکیل..... ۲۸
- ۲۸-۲-۴-۱- *O,N*-استال‌ها..... ۲۸
- ۳۰-۲-۴-۲- گروه بنزیل (Bn) و دای فنیل متیل (Dpm)..... ۳۰
- ۳۰-۲-۴-۳- گروه آلیل..... ۳۰
- ۳۱-۲-۵- مشتقات سایلیل..... ۳۱
- ۳۲-۲-۶- مشتقات ایمین و انامین..... ۳۲
- ۳۳-۲-۶-۱- گروه *N*- بیس (متیل تیو) متیلن..... ۳۳
- ۳۴-۲-۶-۲- گروه *N*- دای فنیل متیلن..... ۳۴
- ۳۴-۲-۷- کرباماتها..... ۳۴
- ۳۵-۲-۷-۱- گروه متوکسی و اتوکسی کربونیل..... ۳۵
- ۳۶-۲-۷-۲- گروه بنزیلوکسی کربونیل (Cbz)..... ۳۶
- ۳۷-۲-۷-۳- گروه آیلوکسی کربونیل (Aloc)..... ۳۷
- ۳۹-۲-۷-۴- گروه ۹- فلئورنیل متوکسی کربونیل (Fmoc)..... ۳۹
- ۳۹-۲-۷-۵- گروه ۲- (تری متیل سایلیل) اتوکسی کربونیل (Teoc)..... ۳۹
- ۴۰-۲-۷-۶- گروه ترشری بوتوکسی کربونیل (Boc)..... ۴۰
- ۴۰-۲-۷-۶-۱- مقدمه..... ۴۰

۴۳..... ۲-۶-۷-۲- طرز تهیه دی - ترشری بوتیل دی کربنات.....

فصل سوم: هتروپلی اسیدها بعنوان کاتالیست های کارآمد

۴۵..... ۳-۱- شیمی سبز و هتروپلی اسیدها.....

۴۷..... ۳-۲- ساختار هتروپلی اسیدها.....

۴۸..... ۳-۲-۱- ساختار $H_3PW_{12}O_{40}$

۵۰..... ۳-۳- خاصیت اسیدی و کاتالیز واکنش ها بوسیله هتروپلی اسیدها.....

۵۰..... ۳-۳-۱- خاصیت اسیدی و کاتالیز واکنش ها در فاز محلول.....

۵۲..... ۳-۳-۲- خاصیت اسیدی هتروپلی اسیدهای جامد و کاتالیز واکنش ها.....

فصل چهارم: کارهای عملی

۵۵..... ۴-۱- حلال ها، مواد و دستگاههای استفاده شده.....

۵۵..... ۴-۱-۱- حلال ها.....

۵۵..... ۴-۱-۲- مواد استفاده شده.....

۵۶..... ۴-۱-۳- دستگاههای استفاده شده.....

۵۷..... ۴-۱-۴- روش تهیه مواد.....

۵۷..... ۴-۱-۴-۱- تهیه I- فنیل آلانین متیل استر هیدروکلراید.....

۵۷..... ۴-۲- هدف از انجام این تحقیق.....

۵۹..... ۴-۳- روش کار عمومی جهت ترشری- بوتوکسی کربونیلاسیون آمینها.....

۶۰..... ۴-۴- مکانیزم پیشنهادی.....

۶۱..... ۴-۳-۱- تهیه ترشیو بوتیل N- فنیل کربامات.....

۶۲..... ۴-۳-۲- تهیه ترشیو بوتیل N- بنزیل کربامات.....

۶۳..... ۴-۳-۳- تهیه ترشیو بوتیل N- (ترشیو - بوتیل) کربامات.....

- ۶۴-۴-۳-۴- تهیه ترشیو بوتیل N - بنزیل N - (۲-هیدروکسی اتیل) کربامات.....
- ۶۵-۴-۳-۵- تهیه ترشیو بوتیل N,N - دی بنزیل کربامات.....
- ۶۶-۴-۳-۶- تهیه ترشیو بوتیل ۴- مورفولین کربوکسیلات.....
- ۶۷-۴-۳-۷- تهیه ترشیو بوتیل N - (۱- فنیل اتیل) کربامات.....
- ۶۸-۴-۳-۸- تهیه ترشیو بوتیل - (۲- آمینو فنیل) کربامات.....
- ۶۹-۴-۳-۹- تهیه ترشیو بوتیل IH ایمیدازول - ۱- کربوکسیلات.....
- ۷۰-۴-۳-۱۰- تهیه ترشیو بوتیل N - (۲-هیدروکسی فنیل) کربامات.....
- ۷۱-۴-۳-۱۱- تهیه ترشیو بوتیل N - { (IR) - ۲- هیدروکسی- ۱- فنیل اتیل} کربامات.....
- ۷۲-۴-۳-۱۲- تهیه ترشیو بوتیل N - (۲- (۲- هیدروکسی اتوکسی) اتیل) کربامات.....
- ۷۳-۴-۳-۱۳- تهیه ترشیو بوتیل N - { (IR) - ۲- هیدروکسی- ۱- متیل- ۲- فنیل اتیل} کربامات.....
- ۷۴-۴-۳-۱۴- تهیه ترشیو بوتیل N - (۴- نیترو فنیل) کربامات.....
- ۷۵-۴-۳-۱۵- تهیه ترشیو بوتیل N - {۴- متیل فنیل (سولفونیل) کربامات.....
- ۷۶-۴-۳-۱۶- تهیه متیل ۲- {ترشیو بوتوکسی کربونیل) آمینو} - ۳- فنیل پروپانوات.....
- ۷۷-۴-۳-۱۷- تهیه ترشیو بوتیل ۲و۲- دی متیل- ۱- هیدرازین کربوکسیلات.....
- ۷۸-۴-۳-۱۸- تهیه ترشیو بوتیل N - نورکسی کودون کربامات.....
- ۷۹-۴-۴- بحث و نتیجه گیری.....
- ۸۲-۵-۴- طیف های NMR
- ۱۱۸-۶-۴- منابع استفاده شده.....

فصل اول

استراتژی

گروه‌های محافظت کننده در

سنتز مواد آلی

مشکل ناسازگاری گروههای عاملی در سنتز ساختارهای آلی پیچیده از زمان تحقیقات اولیه فیشر^۱ بر روی سنتز کربوهیدراتها تاکنون باقی مانده است. یکی از سهمهای مهم فیشر در پیشرفت شیمی آلی این عقیده بوه که با الحاق یک گروه محافظت‌کننده مناسب که بعدها بتوان به آسانی آنرا جدا کرد، می‌توان یک گروه عاملی فعال را بصورت موقتی غیرفعال کرد. بدلیل پیشرفتهای زیاد در متدولوژی سنتز و اهمیت محافظت در شیمی آلی، گزینش‌پذیری در تبدیلات گروههای عاملی مختلف هنوز به عنوان مسئله اصلی مطرح می‌باشد. این مسئله بخصوص در طراحی و ساخت مولکولهای با گروههای عاملی زیاد مانند پپتیدها، الیگوساکاریدها، گلایکوپپتیدها، گلایکولیپیدها، نوکلئوتیدها و پلی‌کتیدها بسیار مهم و کاربردی می‌باشد.

یک گروه عاملی خوب و کارآمد بایستی :

- ۱- ارزان و قابل دسترسی باشد.
- ۲- به راحتی و بطور کارآمد مورد استفاده قرار گیرد.
- ۳- مرکز جدید استرئوژنیک بوجود نیاورد.
- ۴- در طول واکنش و همچنین در شرایط جداسازی فازی پایدار باشد.
- ۵- در مقابل تکنیکهای جداسازی و تغلیظ مانند کروماتوگرافی پایدار باشد.
- ۶- بطور گزینش‌پذیر و تحت شرایط ویژه خارج شود.

^۱Fischer

۷- محصولات جانبی باید به سهولت از محیط واکنش خارج شود.

۲-۱- محافظت زدائی: مفهوم واحدهای اورتاگونال^۱

یک طرح سنتزی معمول برای رسیدن به محصولات پیچیده و با ارزش طبیعی شامل استراتژیهای موازی و وابسته که خود شامل سنتز جزء به جزء، اتصال جزء به جزء، استرئوشیمی، تبدیلات گروههای عاملی و گروههای محافظت کننده می باشد. ناکامی در هر کدام از این موارد باعث تبدیلات گران و غیرکارآمد خواهد شد.

بدلیل اینکه استراتژی یک محافظت معمولاً به وسیله زمان، مراحل و شرایط محافظت زدائی کنترل می شود، احتیاج به طبقه بندی گروههای محافظت کننده به واحدهای اورتاگونال داریم. واحد اورتاگونال به طور ایده آل گروهی است که محافظت زدائی آن بوسیله معرفها و شرایطی انجام می شود که بر روی گروههای محافظت کننده در واحدهای اورتاگونال دیگر تأثیر نداشته باشد. [۲ و ۱]

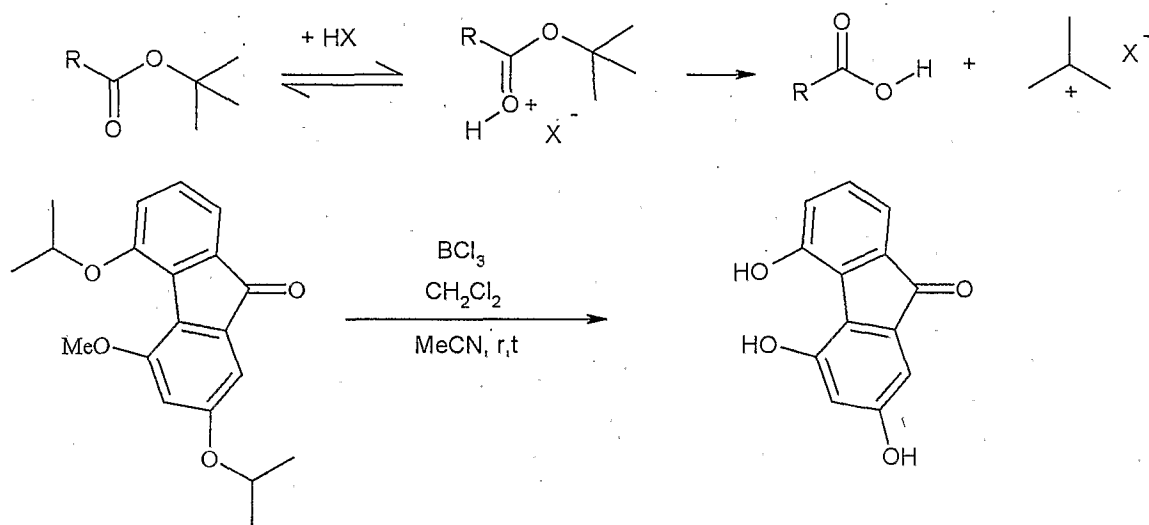
گروههای محافظت کننده در کل به سیزده واحد اورتاگونال تقسیم می شود که چند مورد آن بطور خلاصه بحث می شود.

۱-۲-۱- گروههای محافظت کننده جداشونده با اسید

گروههای محافظت کننده حساس به اسید را به سختی میتوان در یک واحد اورتاگونال جداگانه طبقه بندی کرد بخاطر اینکه تقریباً همه گروههای محافظت کننده بوسیله اسید جدا می شوند. خوشبختانه در سنتز مولکولهای با گروههای عاملی زیاد گروههای محافظت کننده معینی وارد شده اند که حساسیت آنها به شرایط اسیدی مورد بررسی قرار گرفته اند و به طور کارآمد با واحدهای اورتاگونال دیگر سازگاری دارند.

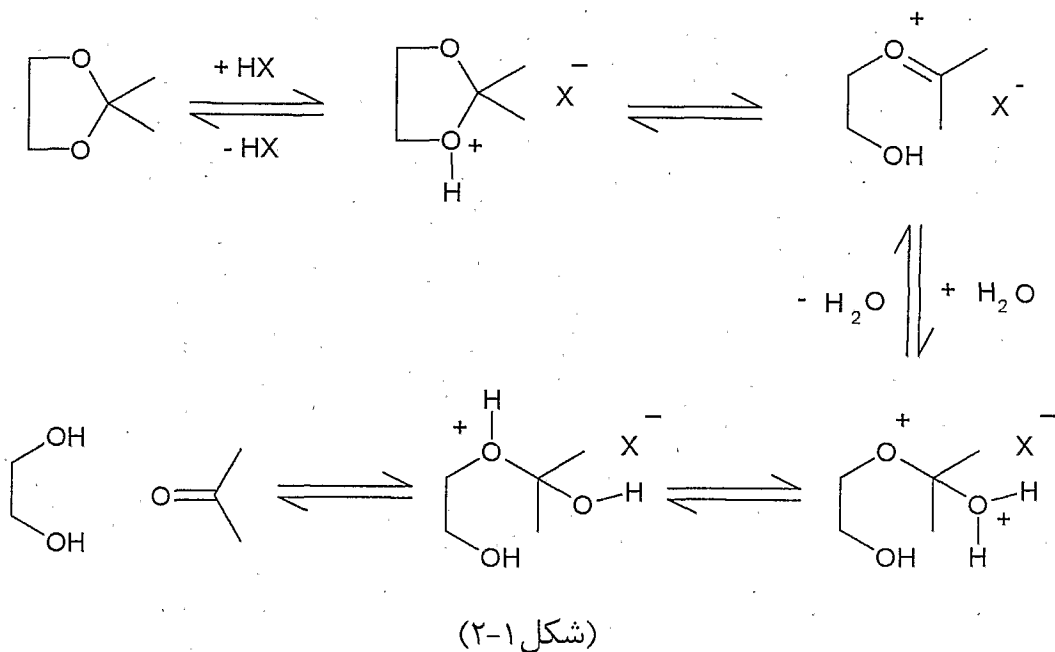
^۱ Ortagonal

واحدهای اورتاگونال حساس به اسید را می‌توان به دو گروه تقسیم کرد: در گروه اول شکست غیرهمگون پیوند C-O در ترشری آلکیل یا بنزیلیک اترها، استرها و اورتان‌ها بوسیله تشکیل یک کربوکاتیون پایدار انجام می‌شود که مکانیزم آن در (شکل ۱-۱) نمایش داده شده است. اسیدهای لوئیس هم می‌توانند محافظت زدائی را انجام دهد. همانطور که در شکل دیده میشود، فنولیک ایزوپروپیل اترها هم می‌تواند در حضور متیل اترها با استفاده از تری کلرو بوران محافظت زدائی شوند.



(شکل ۱-۱)

گروه دوم گروههای محافظت کننده متشکل از استالهای O,O که حساس به اسید هستند می‌باشند. مانند گروههای محافظت کننده در گروه اول، هترولیز استال O,O بوسیله اسیدهای پروتیک و لوئیس که منجر به تشکیل حد واسط پایدار شده بوسیله رزونانس یعنی یون اکسونیوم انجام می‌شود (شکل ۱-۲). در حضور نوکلئوفیل‌ها (مثل آب) یون اکسونیوم که خاصیت الکتروفیلی بالائی دارد با آنها واکنش می‌دهد تا یک حد واسط همی استال پروتونه شده را بوجود آورد: این حد واسط به دو الکل (یا دی اول) و مشتقات کربونیل تبدیل می‌شود:

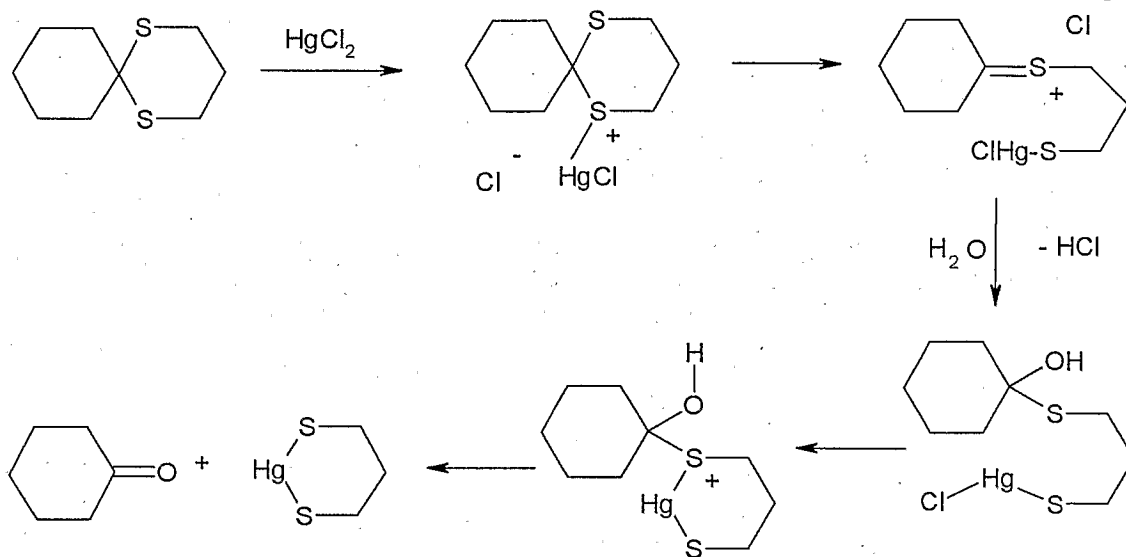


۱-۲-۲- گروههای محافظت کننده جداشونده با فلزات سنگین

علیرغم مشابهت استالهای S,S و S,O با O,O ، آنها به واحد اورتاگوناال جداگانه ای تقسیم می‌شوند، بخاطر آنکه آنها بعضی از آنها در مقابل اسیدهای پروتیک مقاوم هستند ولی به کمک کاتالیست های فلزات سنگین مثل نقره (I) و جیوه (II) هیدرولیز می‌شوند. بنابراین O,O استالها به آسانی در حضور S,S استالها حفاظت‌زدائی می‌شوند. مثالی از محافظت‌زدائی استالهای S,S در شکل (۱-۳) دیده می‌شود. این واکنش بوسیله برهمکنش های نرم - نرم تسریع می‌شود.

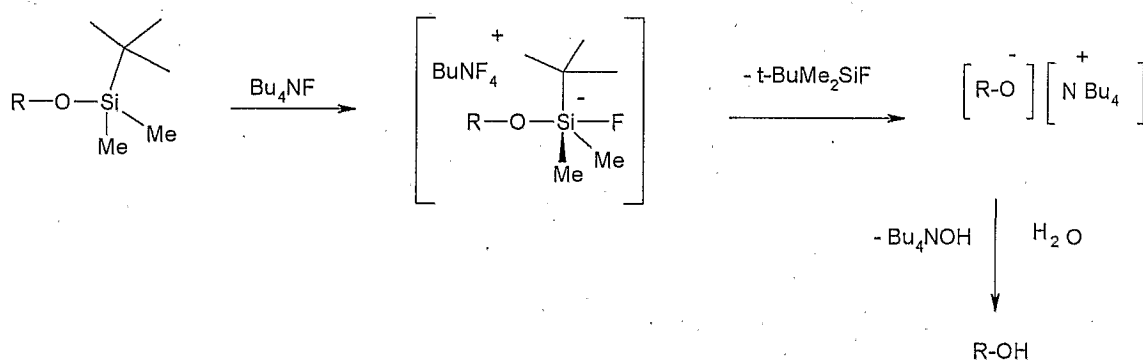
۱-۲-۳- گروههای محافظت کننده خارج شونده با یونهای فلئوئورید

سیلیل اترها شاید بیشترین کاربرد را بعنوان گروههای محافظت‌کننده دارند. همه تری آلکیل سیلیل اترها به هیدرولیز اسیدی یا بازی حساس هستند و پایداری و حفاظت‌زدائی آنها را می‌توان با تغییر استخلاف سیلیس تغییر داد.



(شکل ۱-۳)

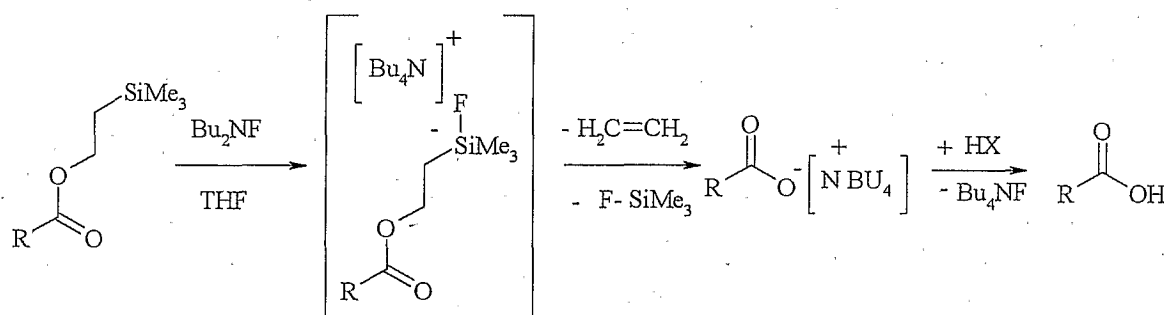
تمایل ترمودینامیکی بالای سیلیس برای فلوئورید (قدرت پیوند $Si-F$ 810 kJ mol^{-1} در مقابل 530 kJ mol^{-1} برای پیوند $Si-O$) که در حفاظت زدائی بسیار مفید می‌باشد با دامنه وسیعی از گروههای عاملی و گروههای محافظت کننده در واحدهای اورتاگونال دیگر همخوانی دارد. حفاظت زدائی با فلوئورید از طریق تشکیل حد واسط پنج ظرفیتی انجام می‌شود (شکل ۱-۴).



(شکل ۱-۴)

مهمترین تری آلکیل سیلیل اترها که برای محافظت الکل‌ها به کار می‌روند گروههای تری اتیل سیلیل تری ایزوپروپیل سیلیل، ترشری بوتیل دی متیل سیلیل و ترشری بوتیل دی فنیل سیلیل می‌باشند

محافظت کربوکسیلیک اسیدها و آمین‌ها بوسیله تری آلکیل سیلیل خیلی مورد توجه قرار نگرفت. اما گروههای محافظت کننده مفید سیلیکاتی برای این منظور به کار گرفته شد که در آن پایداری بوسیله استفاده از استخلاف ۲- (تری متیل سیلیل) اتیل بدست آمد. اصول این واکنش در شکل (۵-۱) نمایش داده شده است.

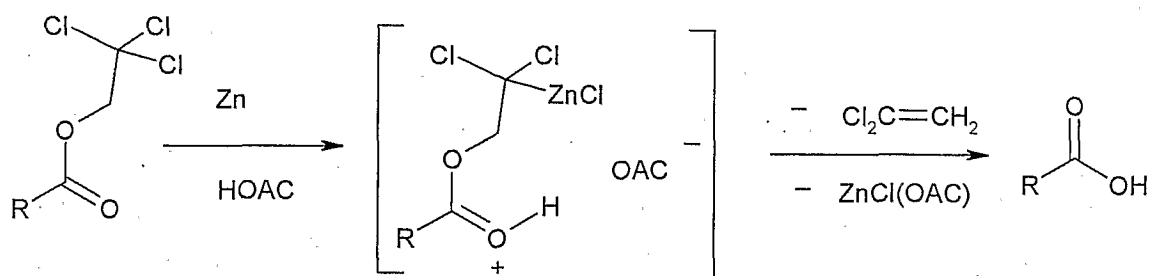


شکل (۵-۱)

حد واسط پنج‌تائی، اتیلن و فلوتوروتری متیل سیلان از دست می‌دهد [۳ و ۴] تا یک کربوکسیلیک اسید و نمک تترا بوتیل آمونیوم را آزاد کند.

۴-۲-۱- گروههای محافظت کننده خارج شونده با حذف کاهشی

مکانیزم محافظت زدائی در این واکنش که شبیه حذف بتا می‌باشد شامل حذف کاهشی ۲و۲ و ۲و۲ تری کلرو اتیل استرها در واکنش با فلز روی در اسید استیک یا ترکیب دوتائی روی - مس در دی متیل فرمامید می‌باشد [۵] (شکل ۶-۱).



شکل (۶-۱)

اصول مشابهی برای حفاظت الکل‌ها بصورت ۲و۲و۲-تری کلرو اتوکسی متیل اتر [۶] یا تری کلرو اتیل کربنات [۷] و آمین بصورت ۲و۲و۲-تری کلرو اتوکسی کربونیل (TroC) را می‌توان بکار برد.

۵-۲-۱- گروه‌های محافظت کننده خارج شونده با واکنش حذف از موقعیت بتا

گروه‌های محافظت کننده در این واحد اورتاگونال بوسیله مکانیزم E_1Cb محافظت‌زدائی می‌شوند. یک مثال مهم شامل محافظت‌زدائی در شرایط کاتالیز بازی ۹-فلوئور نیل متوکسی کربونیل (Fmoc) است که به یک گروه آمین منجر می‌شود (شکل ۷-۱). محافظت‌زدائی سریع گروه فلوئورن که با طبیعت آروماتیک آنیون بوجود آمده تسریع می‌شود، بوسیله پی پیریدین یا مورفولین در دی متیل فرمامید انجام می‌شود.

گروه Fmoc نقش مهمی را در سنتز پپتید و گلیکو پپتید ایفا می‌کند، ولی بطور کلی گروه‌های محافظت کننده که وابسته به حذف در شرایط کاتالیزیستی بازی هستند کمتر مورد استفاده قرار می

