



سال نهم، شماره‌ی ۳۵  
تابستان ۱۳۹۷، صفحات ۳۵-۲۹

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

## سنتز سبز N- هتروآریل فرمامیدها در حضور نانوراکتور Zr-MCM-41 به عنوان یک کاتالیزور نو، ویژه و قابل بازیابی در شرایط بدون حلال

مهدیه صادق‌پور

گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

Email: m.sadeghpour@tiau.ac.ir

زهرة دریکوند

گروه شیمی، واحد خرم‌آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، خرم‌آباد، ایران

### چکیده

در این پژوهش N- فرمیله کردن هتروآریل آمین‌ها با استفاده از کاتالیزور نانوراکتور Zr-MCM-41 در حضور اسید فرمیک، در شرایط بدون حلال، ساده و با بازده بالا انجام شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که هتروآریل آمین‌های دارای گروه‌های الکترون کشنده و الکترون‌دهنده به راحتی در این واکنش شرکت می‌کنند و کاتالیزور واکنش به راحتی از ظرف واکنش جداسازی شده و مجدداً با همان کیفیت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

**کلیدواژه:** هتروآریل، فرمامید، اسیدفرمیک، Zr-MCM-41.

## مقدمه

فرمیله کردن آمین‌ها یکی از واکنش‌های مهم در شیمی آلی می‌باشد و فرمامیدها به‌عنوان یک دسته مهم از مشتقات آمین‌ها به شمار می‌آیند. این مواد در سنتز طیف وسیعی از ترکیبات دارویی [۱] و فرمامیدین‌ها [۲] استفاده می‌شوند. هم‌چنین فرمامیدها در بسیاری از واکنش‌های آلی مانند سنتز پپتیدها نقش گروه محافظ [۳] را ایفا می‌کنند. این ترکیبات به‌عنوان کاتالیزورهای باز لویس در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی مانند سنتز نامتقارن آلیل‌ها [۴] و هیدروسیلیل‌دار شدن ترکیبات کربونیل‌دار [۵] کاربرد دارند. از ترکیبات مختلفی برای N-فرمیل‌دار کردن آمین‌ها استفاده شده است که می‌توان به ترکیباتی از قبیل کلرال [۶]، اسید فرمیک - DCC [۷]، اسید فرمیک - EDCL [۸]، آمونیوم فرمات [۹]، CDMT [۱۰]، پارافرمالدئید [۱۱] متیل بنزوات [۱۲]، اسید فرمیک - SiO<sub>2</sub> [۱۳]، تیامین هیدروکلرید [۱۴]، اسید فرمیک - سدیم فرمات [۱۵]، فرمیک اسید - پلی اتیلن گلیکول [PEG-400] [۱۶] و غیره اشاره نمود. در سال‌های اخیر فرمیله کردن آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک با استفاده از اسید فرمیک و در حضور کاتالیزورهای اسید لویس مانند ZnCl<sub>2</sub>، FeCl<sub>3</sub>، AlCl<sub>3</sub> و NiCl<sub>2</sub> نیز انجام شده است [۱۷]. از معایب این واکنش‌ها این است که بسیاری از عوامل فرمیل‌دار کننده و کاتالیزورها سمی هستند. هم‌چنین بسیاری از این واکنش‌ها در حلال‌های آلی و در حضور مقدار زیاد اسید فرمیک انجام می‌شوند. از معایب دیگر این واکنش‌ها می‌توان به زمان طولانی واکنش‌ها و وجود محصولات جانبی اشاره کرد. از طرف دیگر، بسیاری از این واکنش‌ها فقط بر روی آمین‌های آروماتیک و یا آلیفاتیک خاص انجام شده است [۱۹-۱۸]. مواد مزوپور مانند MCM-41 دارای خواص منحصر به فرد می‌باشند [۲۰-۲۲]. این ترکیبات دارای سطح ویژه‌ی بالا و خلل و فرج زیاد دارند و اندازه‌ی حفرات آن‌ها یکنواخت می‌باشد. سیلیسیم بر پایه MCM-41 خصلت اسیدی اندکی را نشان می‌دهد و ضعیف‌تر از زئولیت‌های دارای حفره‌های

خیلی کوچک عمل می‌کند. اما افزایش زیرکونیوم به MCM-41، سبب افزایش خصلت اسید لویس و برونشدن آن می‌شود [۲۳]. کاتالیزور Zr-MCM-41 تا چهار بار بدون کاهش فعالیت می‌تواند در واکنش استفاده شود. سطح اسیدی جامدات مزوپور تحت تأثیر یون‌های زیرکونیوم قرار می‌گیرد. افزایش زیرکونیوم جایگاه‌های اسیدی برونشدن را ایجاد می‌کند و قدرت اسیدی لویس و برونشدن را افزایش می‌دهد. قطر Zr<sup>4+</sup> بسیار بزرگ‌تر از Si<sup>4+</sup> است و هنگامی که Si<sup>4+</sup> با یون‌های بزرگ‌تر مانند Zr<sup>4+</sup> جایگزین می‌شود، ساختار جامد تغییر می‌کند. طول پیوند Zr-O-Si بلندتر از Si-O-Si است و جایگزینی زیرکونیوم با سیلیسیم سبب تغییر ساختار و ایجاد فشارهای کوچک در شبکه جامد می‌شود. این ساختار برای استفاده در واکنش‌هایی مناسب است که برای پیشرفت واکنش به هر دو نوع اسید لویس و برونشدن نیاز دارند. تهیه‌ی N-هتروآریل فرمامیدها توسط نانوکاتالیزور Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> توسط همین تیم تحقیقاتی انجام شده است [۲۴]. هدف از انجام این پژوهش، N-فرمیله کردن هتروآریل آمین‌ها در شرایط بدون حلال در حضور Zr-MCM-41 به عنوان نانوکاتالیزور قابل بازیافت است.

## مواد و روش‌ها

تمام مواد مورد استفاده در واکنش، از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نقطه‌ی ذوب با استفاده از دستگاه الکتروترمال مدل ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شده است. برای انجام طیف‌سنجی FT-IR از دستگاه اسپکتروفوتومتر Shimadzu 4300 استفاده شده است. طیف <sup>1</sup>HNMR و <sup>13</sup>CNMR در حلال DMSO-d<sub>6</sub> و با استفاده از دستگاه Bruker DRX-500 Avance گرفته شده است. جابجایی شیمیایی (δ) به صورت ppm (قسمت در میلیون) نشان داده شده است.

- روش عمومی سنتز N-هتروآریل فرمامیدها (z-j-2a)  
در یک بالن کوچک، به مخلوطی از هتروآریل آمین (یک میلی مول) و اسید فرمیک (دو میلی مول)، Zr-MCM-41 (۰/۰۲ گرم) اضافه شد و مخلوط واکنش در حمام روغن با

**N-(۴-دی‌متیل-۲-پیریمیدینیل) فرمامید (۲c):**  
 IR (KBr): ۳۱۴۳, ۳۰۹۰, ۲۹۹۱, ۲۸۱۸, ۱۶۹۳, ۱۵۹۹, ۱۵۷۰, ۱۵۱۸, ۱۴۰۴, ۱۳۷۳, ۱۳۰۸, ۱۲۱۹, ۸۴۱  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (۵۰۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2/40$  (s, ۳H, CH<sub>3</sub>), ۷/۰۷ (d, ۱H, J = ۵/۰۵ Hz, pyrimidine-H۵), ۸/۴۴ (d, ۱H, J = ۵/۰۵ Hz, pyrimidine-H۶) ۹/۳۸ (d, ۱H, J = ۹/۵۵ Hz, CHO), ۱۰/۸۶ (d, ۱H, J = ۹/۵۵ Hz, NH) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (۱۲۵ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 24/44, 117/28, 158/23, 158/86, 163/98, 169/42$  ppm.

**N-(۴-کلرو-۶-متیل-۲-پیریمیدینیل) فرمامید (۲d):**

IR (KBr): ۳۲۸۷, ۳۰۷۰, ۲۸۸۴, ۲۷۳۸, ۱۶۸۶, ۱۵۹۸, ۱۳۵۱, ۱۰۸۵, ۸۴۶  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (۵۰۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2/20$  (s, ۳H, CH<sub>3</sub>), ۵/۷۷ (s, ۱H, pyrimidine-H۵), ۸/۳۱ (s, ۱H, CHO), ۱۲/۷۰ (br, ۱H, NH) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (۱۲۵ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 18/89, 102/92, 153/17, 153/33, 154/20, 160/89$  ppm.

**N-(۳-متیل-۲-پیریمیدینیل) فرمامید (۲e):**

IR (KBr): ۳۲۳۴, ۳۱۵۰, ۲۹۹۵, ۲۸۲۰, ۱۶۹۱, ۱۵۸۷, ۱۴۸۳, ۱۴۶۰, ۱۲۸۶, ۷۹۳  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (۵۰۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2/22$  (s, ۳H, CH<sub>3</sub>), ۷/۰۷-۸/۱۲ (m, ۳H, pyridine-H), ۹/۲۲ (d, ۱H, J = ۵/۴۰ Hz, CHO), ۱۰/۱۱ (d, ۱H, J = ۵/۴۰ Hz, NH) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (۱۲۵ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 17/46, 120/63, 140/32, 150/68, 163/95, 164/07$  ppm.

**N-(۲-کلرو-۳-پیریمیدینیل) فرمامید (۲f):**

IR (KBr): ۳۲۳۸, ۳۰۸۰, ۲۹۹۵, ۲۸۹۹, ۱۶۹۱, ۱۶۶۴, ۱۵۹۱, ۱۵۶۴, ۱۳۹۸, ۱۲۹۲, ۷۹۷  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (۵۰۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7/42-8/41$  (m, ۳H, pyridine-

دماى ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد و در مدت زمان های معین که در جدول ۲ نشان داده شده است، هم زده شد. پایان واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) مشخص شد. پس از سرد شدن مخلوط واکنش، به آن اتیل استات (۱۰ میلی‌لیتر) اضافه شد. کاتالیزور با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ از محلول آلی جدا شد و پس از شسته شدن توسط اتیل‌استات، دوباره در واکنش دیگر مورد استفاده قرار گرفت. سپس لایه آلی با سدیم بیکربنات اشباع شسته شد و با سولفات سدیم خشک شد. محلول صاف شد و تحت شرایط خلاء تغلیظ شد. محصولات به‌دست آمده با ستون کروماتوگرافی سیلیکاژن خالص‌سازی شدند و در نهایت پودر سفید رنگ محصولات به‌دست آمدند.

**N-(پیریمیدین-۲-ایل) فرمامید (۲a)**

IR (KBr): ۳۱۱۷, ۳۱۰۳, ۲۹۲۹, ۲۷۸۹, ۱۶۹۷, ۱۵۸۶, ۱۴۱۶, ۱۲۸۰, ۵۸۳  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (۵۰۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7/20$  (t, ۱H, J=۴/۸۵Hz, pyrimidine-H۵), ۸/۶۱ (d, ۱H, J=۴/۸۵ Hz, pyrimidine-H ۴ و ۶), ۹/۳۹ (d, ۱H, J = ۹/۵۵ Hz, CHO), ۱۰/۹۷ (d, ۱H, J = ۹/۵۵ Hz, NH) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (۱۲۵ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 117/92, 158/49, 159/48, 163/97$  ppm.

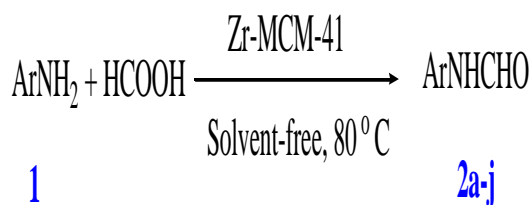
**N-(۴ و ۶-دی‌متیل-۲-پیریمیدینیل) فرمامید (۲b):**

IR (KBr): ۳۱۷۱, ۳۰۶۳, ۲۹۹۹, ۲۸۳۵, ۱۷۰۹, ۱۶۰۵, ۱۵۴۹, ۱۴۴۷, ۱۳۷۱, ۱۳۳۲, ۸۶۸  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H}$  NMR (۵۰۰ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 2/34$  (s, ۶H, ۲ x CH<sub>3</sub>), ۶/۹۴ (s, ۱H, pyrimidine-H۵), ۹/۳۷ (d, ۱H, J = ۹/۹۰ Hz, CHO), ۱۰/۷۶ (d, ۱H, J = ۹/۹۰ Hz, NH) ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR (۱۲۵ MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 24/21, 116/41, 158/02, 163/97, 168/75$  ppm.

DMSO-d<sub>6</sub> +D<sub>2</sub>O):  $\delta = 7/11-7/46$  (m, 4H, Ar-H), 8/52 (s, 1H, CHO) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 114/67, 121/66, 138/22, 146/13, 161/48$  ppm.

### بحث و یافته‌ها

در آزمایش اولیه، واکنش مدل بین ۲-آمینو پیریمیدین (یک میلی مول) و اسیدفرمیک (دو میلی مول) در حضور Zr-MCM-41 و در شرایط بدون حلال انجام شد تا شرایط بهینه به دست آید. مقدار کاتالیزور بین ۰/۰۲-۰/۰۴ انتخاب شد و واکنش در شرایط بدون حلال و در دماهای مختلف انجام شد. بررسی‌ها نشان داد که بهترین شرایط واکنش استفاده از Zr-MCM-41 (۰/۰۲ گرم) در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد می‌باشد. همچنین واکنش بین مقادیر مختلف از اسیدفرمیک و هتروآریل آمین انجام شد. بررسی‌ها نشان داد که واکنش بین ۲ مول اسیدفرمیک و یک مول آمین، بهترین بازده را در مدت زمان مشخص ایجاد می‌کند. سنتز N- هتروآریل فرمامیدها با استفاده از هتروآریل آمین‌ها و اسیدفرمیک در شرایط بدون حلال و در حضور Zr-MCM-41 در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در شمای یک نشان داده شده است. همه‌ی هتروآریل آمین‌های بکار برده شده در مدت زمان بین ۴۰-۵ دقیقه تبدیل به فرمامید می‌شوند (جدول یک).



Ar: heteroaryl

شکل ۱: سنتز N-هتروآریل فرمامیدها با استفاده از هتروآریل آمین‌ها و اسیدفرمیک در حضور کاتالیزور Zr-MCM-41

H), 8/51 (d, 1H, J = 7/70 Hz, CHO), 10/05 (br, 1H, NH) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 124/40, 131/75, 132/22, 141/31, 145/39, 161/82$  ppm.

**N-(۳-هیدروکسی-۲-پیریمیدینیل) فرمامید (۲g):**

IR (KBr): 3431, 3343, 3108, 2995, 2816, 1671, 1562, 1478, 1289, 893 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 5/60$  (br, 2H, NH, OH), 6/39-7/41 (m, 3H, pyridine-H), 8/17 (s, 1H, CHO) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 112/83, 119/14, 136/77, 139/93, 150/74, 164/01$  ppm.

**N-(۲-تiazولیل) فرمامید (۲h):**

IR (KBr): 3169, 3132, 2901, 2854, 2704, 1693, 1564, 1437, 1288, 881 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7/26$  (d, 1H, J = 3/55 Hz, thiazole-H), 7/49 (d, 1H, J = 3/55 Hz, thiazole-H), 8/47 (s, 1H, CHO), 12/23 (s, 1H, NH) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 114/83, 138/58, 157/17, 160/26$  ppm.

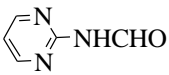
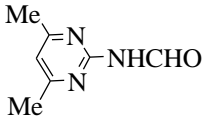
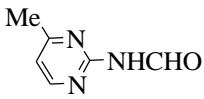
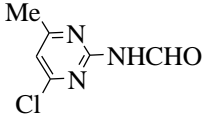
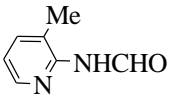
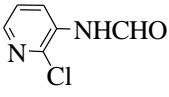
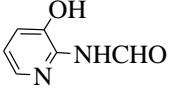
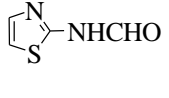
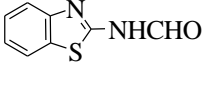
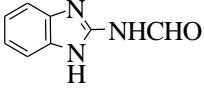
**N-(۲-بنزوتiazولیل) فرمامید (۲i):**

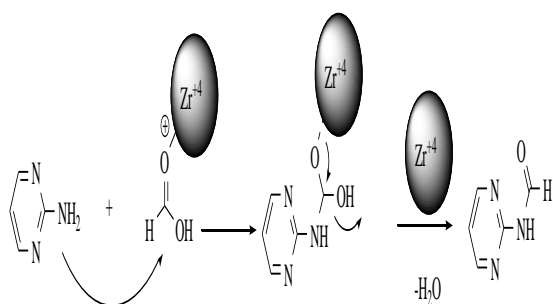
IR (KBr): 3171, 3057, 2892, 2850, 1694, 1560, 1443, 1272, 840 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7/28-7/99$  (m, 4H, Ar-H), 8/58 (s, 1H, CHO), 12/50 (br, 1H, NH) ppm; <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 121/23, 122/28, 124/28, 126/71, 132/02, 148/87, 156/72, 161/04$  ppm.

**N-(۲-بنزیدازولیل) فرمامید (۲j):**

IR (KBr): 3343, 3033, 2883, 1694, 1593, 1452, 1213, 733 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 7/09-7/46$  (m, 4H, Ar-H), 8/56 (s, 1H, CHO), 11/86 (br, 2H, NH) ppm; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,

جدول ۱- سنتز N-هتروآریل فرمامیدها در حضور نانوکاتالیزور Zr-MCM-41

ردیف	شماره محصول	ساختار محصول	زمان (دقیقه)	بازده (%)	نقطه‌ی ذوب (°C)
۱	۲a		۱۵	۹۱	۱۴۶-۱۴۸
۲	۲b		۴۰	۸۸	۱۲۰-۱۲۲
۳	۲c		۲۰	۸۹	۱۵۵-۱۵۶
۴	۲d		۲۵	۹۱	۲۹۸-۳۰۰
۵	۲e		۵	۹۰	۱۳۵-۱۳۶
۶	۲f		۱۰	۹۱	۱۲۸-۱۲۹
۷	۲g		۵	۸۶	۱۴۸-۱۴۹
۸	۲h		۳۰	۸۹	۱۶۰-۱۶۲
۹	۲i		۴۰	۹۲	۲۴۸-۲۵۰
۱۰	۲j		۲۵	۸۸	۱۶۰-۱۶۱



شکل ۲: مکانسیم پیشنهادی برای سنتز N-هتروآریل فرامیدها

مخلوط واکنش اتیل استات اضافه می‌شود تا مخلوط کاملاً حل شود. سپس Zr-MCM-41 به وسیله صاف کردن از مخلوط واکنش جدا شد. کاتالیزور با اتیل استات شسته شد و مجدداً در واکنش مدل استفاده گردید و مشخص شد که فعالیت کاتالیزور کاسته نشده است. نتایج بررسی کارایی کاتالیزور در جدول دو مشاهده می‌شود.

مکانسیم پیشنهادی برای واکنش در شمای ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲- کارایی کاتالیزور بازیابی شده در واکنش مدل

ردیف	مرحله‌ی استفاده از کاتالیزور	کاتالیزور جدید	کاتالیزور یکبار مصرف شده	کاتالیزور دوبار مصرف شده	کاتالیزور سه‌بار مصرف شده
۱	بازده بدست آمده	۹۴	۹۴	۹۲	۹۱
۲	(دقیقه) زمان	۱۵	۱۵	۱۵	۱۵

شرایط واکنش: ۲- آمینوپیریمیدین (یک میلی مول)، اسید فرمیک (دو میلی مول)، دما (۸۰ درجه‌ی سانتی گراد)، کاتالیزور (۰/۰۲ گرم)

### سپاس گذاری

نویسنده‌ها به از دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان به خاطر حمایت‌های مالی، کمال تشکر را دارند.

### منابع

- [1] (a) Chen, B. C., Bendarz, M. S., Zhao, R., Sundeen, J. E., Chen, P., Chen, Z., Skoumbourdis, A. P., Barrish, J. C., 2000, *Tetrahedron Lett.* 41, 5453; (b) Kobayashi, K., Nagato, S., Kawakita, M., Morikawa, O., and Konishi, H., 1995, *Chem. Lett.* 575.
- [2] Han, Y., and Cai, L., 1997, *Tetrahedron Lett.* 38, 5423.
- [3] Hartines, J., and Laur, J., 1982, *Synthesis*, 979.
- [4] Kobayashi, S., and Nishio, K., *Org. J.*, 1994, *Chem.* 56, 6620.
- [5] Kobayashi, S., Yasuda, M., and Hachiya, I., 1996, *Chem. Lett.*, 407.
- [6] Blike, F. F., and Lu, C. J., *Am. J.*, 1952, *Chem. Soc.* 74, 3933.
- [7] Waki, J., and Meinhofer, J., *Org. J.*, 1977, *Chem.* 42, 2019.
- [8] Chen, F. M. F., and Benoiton, N. L., 1979, *Synthesis*, 709.
- [9] Reddy, P. G., Kumar, G. D. K., and Bhaskaran, S., 2000, *Tetrahedron* 41, 9149.
- [10] Luca, L. D., Giacomelli, G., Porcheddu, A., and Salaris, M., 2004, *Synlett*, 2570.
- [11] Saidi, O., Bamford, M. J., Blacker, A. J., Lynch, J., Marsden, S. P., Plucinski, P., Watson, R. J., and Williams, J. M. J., 2010, *Tetrahedron Lett.* 51, 5804.
- [12] Yang, D., and Jeon, H. B., 2010, *Bull. Korean Chem. Soc.* 31, 1424.
- [13] Khoramabadi-zad, A., Veisi, H., Akbari, S. A., and Shiri, A., *Chin. J.*, 2007, *Hem. Soc.* 54, 479.
- [14] Lei, M., Ma, L., and Hu, L., 2010, *Tetrahedron Lett.* 51, 4186.
- [15] Brahmachari, G., and Laskar, S., 2010, *Tetrahedron Lett.*

ساختار تمام محصولات با  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{13}\text{C-NMR}$ ، FT-IR و نقطه‌ی ذوب مورد شناسایی قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال در طیف  $^1\text{H-NMR}$  ترکیب ۲، حلقه‌ی آروماتیک دو پیک دو تایی دوتایی در  $\delta = 7/12$  ppm و  $\delta = 8/45$  ppm ظاهر شده است. پیک پروتون گروه CHO در  $\delta = 8/56$  ppm ظاهر می‌شود و پروتون‌های NH به صورت پیک پهن در  $\delta = 11/86$  ppm به اندازه‌ی دو پروتون مشاهده می‌شوند. این پیک با افزایش  $\text{D}_2\text{O}$  به لوله‌ی  $^1\text{H-NMR}$  حذف می‌شود.

### نتیجه گیری

در این مقاله برای اولین بار سنتز N-هتروآریل فرامیدها با استفاده از کاتالیزور نانوراکتور Zr-MCM-41 و در شرایط بدون حلال گزارش شده است. از ویژگی‌های این روش می‌توان به سادگی آن، بازده بالای محصولات و زمان کوتاه واکنش اشاره کرد. همچنین نانوکاتالیزور Zr-MCM-41 به راحتی قابل بازیابی می‌باشد و چندین بار بدون کاهش فعالیت می‌توان از آن استفاده کرد. در واقع این روش، یکی از ساده‌ترین روش‌های N-فرمیل کردن هتروآریل آمین‌ها می‌باشد.

- 51, 2319.
- [16] Das, B., Krishnaiah, M., Balasubramanyam, P., Veeranjanyulu, B, and, Kumar, D. N., 2008, *Tetrahedron Lett.* 49, 2225.
- [17] Chandra Shekhar, A., Ravi Kumar, A., Sathaiah, G., Luke Paul, V., Sridhar, M, and, Shanthan Rao, P. , 2009, *Tetrahedron Lett.* 50, 7099.
- [18] (a) Shockravi, A., Sadeghpour, M., Olyaei, A., *Chem. J.*, 2009, Res. 656; (b) Shockravi, A., Sadeghpour, M., Olyaei, A., 2010, *Synth. Commun.* 40, 2531; (c) Olyaei, A., Raufmoghaddam, S., Sadeghpour, M, and, Ebadzadeh, B., *Chin. J.*, 2010, *Chem.* 28, 825; (d) Olyaei, A., Shams, B., Sadeghpour, M., Gesmati, F, and, Razaziane, Z., 2010, *Tetrahedron Lett.* 51, 6086.
- [19] Derikvand, Z, and, Derikvand, F., *Chin. J.*, 2011, *Catal.* 32, 532.
- [20] Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E. , Kresge, C. T. , Schmidt, K. D., Chu, C. T. W., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B, and, Schlenker, J. L., *Chem. J. Am. .*, 1992, *Soc.* 114, 10834.
- [21] Eliche-Quesada, D.; Rodríguez-Castellón, E., and, Jiménez-López, A., 2007, *Microporous Mesoporous Mater.* 99, 268.
- [22] Corma, A. , 1997, *Chem. Rev.*, 97, 2373.
- [23] Chen, L. F., Noren, L. E., Wang, J. A., Zhou, X. L., Navarrete, J., Hernandez, I., Montoya, A., Perez, R. P., Salas, P, and, Castilla, P. S., 2008, *Catal. Today* 133, 33.
- [24] Olyaei, A., Bagheri, H., Sadeghpour, M., Olyaei, A., 2010, *Synth. Commun.* 40, 2531; (c) Olyaei, A., Raufmoghaddam, S., Sadeghpour, M., Razeghi, R., Vaziri, M., 2014, *Acta Chim. Slov.* 61 , 197.