

## روش ساده و سریع برای نوآرایی بکمن در فاز جامد تحت تابش میکروویو

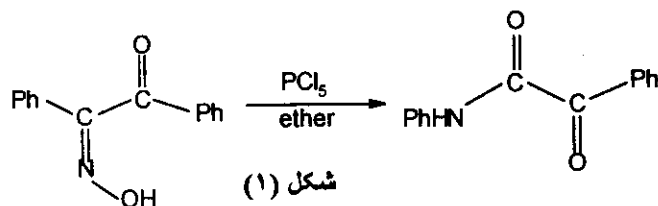
محمدعلی بیگدلی، میرمحمدعلوی نیکجه، سعید جعفری  
دانشکده شیمی، دانشگاه تربیت معلم - تهران

### چکیده

نوآرایی بکمن کتواکسیمها تحت تابش میکروویو در فاز جامد بررسی شده است. شرایط واکنش سهل و محیط زیست دوست است و واکنشها با بازده خوب بطور انتخابی انجام شده اند.

### مقدمه

نوآرایی بکمن تبدیل درون ملکولی کتواکسیمها به آمیدهای مربوط است که در سال ۱۸۸۶ توسط بکمن کشف و به نام او مشهور شد [۱]. واکنشگرهای بسیاری در انجام نوآرایی بکمن مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۹-۲]. بکمن در ابتدا فرض کرد که نوآرایی به طور فضاویژه با مهاجرت سین اتفاق می افتد و آرایش فضایی نسبت داده شده به اکسیمهای اولیه بر اساس این فرض انجام شد. در سال ۱۹۲۱ میسنهیمر نشان داد که نوآرایی به صورت آنتی روی می دهد. نامبرده آرایش فضایی  $\beta$ -بنزیل منواکسیم را تعیین کرد و آن را با فسفر پنتاکلرید در اثر واکنش داد و مشاهده کرد که نوآرایی به صورت آنتی اتفاق می افتد [۱۰].



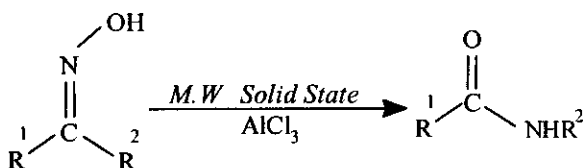
هر یک از واکنشگرهای مورد استفاده در نوآرایی بکمن مزایا و معایب خاص خود را دارند. بیشتر آنها گران‌اند و یا تهیه آنها مشکل است [۱۱، ۱۲، ۱۳]، بعضی دیگر خوردندگی شدید دارند و در دمای بالا واکنش می‌دهند.

تولید نایلون-۶ از کاپرولاکتام بارزترین نمونه صنعتی شده نوآرایی بکمن است. نوآرایی سیکلوهگزانون اکسیم به کاپرولاکتام نیاز به سولفوریک اسید غلیظ دارد. به منظور حذف اسیدهای غلیظ لازم، کاتالیستهای جامد اسیدی بسیاری به جای سولفوریک اسید مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۴]. واکنش با این کاتالیستها

در فاز گازی و در فاز مایع به طور گسترده مطالعه شده است، لیکن بررسی این واکنشها در فاز جامد مورد توجه کمتری قرار گرفته است.

استفاده از اسیدهای معدنی باعث ایجاد خوردگی در کاربرد با مقیاس بالا می‌شود. بعلاوه مشکل خنثی سازی محیط واکنش نیز در آنها وجود دارد. از جمله اسیدهای به‌کار رفته، پلی فسفریک اسید (PPA) است که به سهولت در دسترس می‌باشد و بازده خوبی از محصول را به دست می‌دهد [۱۸-۱۵]؛ لیکن این واکنشگر مایع ویسکوزی است که در دمای اتاق حلالیت خوبی ندارد و باید واکنش در دمای بالا انجام شود. در سالهای اخیر از زنولیت‌هایی مانند بنتاسیل زنولیت و... [۲۱،۲۰،۱۹] در فاز گازی استفاده شده است ولی زنولیتها تنها در دمای بالا (۳۰۰°C) کارایی دارند [۱۳].

توجه به مسائل زیست محیطی و توسعه " شیمی سبز " باعث شده است که حذف مواد اسیدی بسیار فعال و غلیظ و اجتناب از استفاده حلالهای آلی در سرلوحه تحقیقات جدید در واکنشهای شیمیایی قرار گیرد. هدف از این تحقیق بررسی واکنش ذیل در راستای برنامه " شیمی سبز " است.




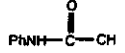
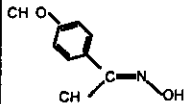
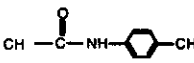
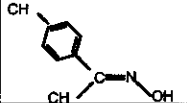
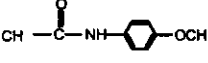
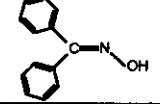
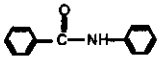


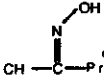
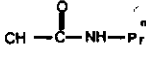
شکل (۲)

### بخش تجربی

حلالها و واکنشگرها از شرکت Merck تهیه شده اند. TLC با استفاده از صفحات پلاستیکی پوشیده از سیلیکاژل شرکت Fluka انجام شده است. طیفهای  $^1\text{H}$ NMR با استفاده از دستگاه Hitachi ۶۰ MHz و IR استفاده از دستگاه Perkin Elmer ۸۴۳ و نقطه ذوبها با دستگاه Stuart Scientific SMP1 گرفته شده و بدون تصحیح گزارش شده است.

کتواکسیم (۱ میلی مول) و آلومینیم کلرید (به نسبت درج شده در جدول) در هاون به خوبی مخلوط و با هم سانیده شدند. خروج بخار HCl در ضمن سایش مشاهده شد و مخلوط خمیری به دست آمد. مخلوط خمیری حاصل تحت تابش میکروویو در مدت زمان و توان لازم (جدول) قرار گرفت، در این حال بخار HCl زیادی در هنگام تابش تولید شد (لازم است که کلیه مراحل واکنش در زیر هود انجام شود). آلومینیم کلرید اضافی با آب سرد عمل شد و محصول واکنش دو بار با کلروفرم استخراج شد. پس از تبخیر حلال بلورهای حاصل در مخلوط آب و اتانول متبلور گردید. نتایج به دست آمده از واکنشهای متفاوت در جدول درج شده اند.

نتایج بررسی نوآرایی بکمن کتوآکسیمها در حالت جامد با استفاده از آلومینیم کلرید خشک

No	Oxime	$\text{AlCl}_3$	Prdn (w)	$t_{rdn}$ (s)	Mp (°C)	mp (°C) reported	Yield (%)	Product
		Oxime						
1		3/1	400	120	107-110	109-111 <sup>a</sup>	93	
2		4/1	400	100	132-135	133-136 <sup>a</sup>	75	
3		3/1	400	150	153-155	155-157 <sup>a</sup>	80	
4		3/1	400	120	170-176	173-175 <sup>a</sup>	95	
5		2/1	400	120	69-71	72-75 <sup>a</sup>	52	
6		3/1	400	60	Oil	---	70	

a = مرجع [۱۵]

### بحث و نتیجه گیری

در ادامه تحقیقات قبلی خود در زمینه سنتز در حالت جامد [۲۲، ۲۳] علاقه مند به بررسی نوآرایی بکمن کتوآکسیمها در این شرایط شدید. در اینجا از شرایط ملایمی که شامل استفاده از  $\text{AlCl}_3$  و تابش میکروویو بود برای تبدیل کتوآکسیمها به آمید مربوطه استفاده شد که بازده خوبی به دست آمد. تابش میکروویو به عنوان یک عامل مؤثر و سریع برای تبدیل در حالت جامد به کار رفته است. برای به دست آوردن بهترین شرایط تابش میکروویو (زمان و توان تابش) و همچنین بهترین نسبت آلومینیم کلرید به اکسیم، آزمایشهای متعددی انجام شد. شرایط بهینه انجام واکنشها در جدول آمده است. برای دریافت بهترین بازده، توان بهینه تابش ۴۰۰ وات است. توانهای بالا باعث از بین رفتن محصول و ماده اولیه و تولید جسم جامد سیاه رنگ می شود. توانهای پایین نیز باعث طولانی شدن زمان واکنش می گردد.

نکته قابل توجه در این واکنش آن است که بر خلاف واکنش حرارتی که دو محصول با نسبتهای متفاوت می دهد، تحت تابش میکروویو تنها یک محصول ناشی از مهاجرت گروه آنتی نسبت به OH بدست می آید. برای مثال در مورد استوفنون اکسیم در نوآرایی حرارتی دو محصول به نسبت  $\frac{\text{CH}_3\text{CONHPh}}{\text{PhCONHCH}_3} = \frac{1}{4}$  حاصل می شود [۲۴]، ولی در تابش میکروویو فقط محصول استانیلید به دست می آید.

نتایج قابل توجه به دست آمده از این تحقیق در فاز جامد را می توان در دو محور اساسی خلاصه کرد:

- الف) انجام واکنش سریع و محیط دوست با بازدههای خوب و همسو با برنامه "شیمی سبز".  
 ب) انتخابی بودن واکنش از نظر مهاجرت گروههای استخلافی کربن.

## منابع

1. E. Beckmann, , *Ber*, **19** (1886) 988
2. For review see: R. E. Gawky; *Org. React.*, 1988, 351-420; C. G. McGoutry, in *patai; The Chemistry of the Carbon- Nitrogen Double Bond*; Wily: New York, 1970, 408-439.
3. Tivan. Es, *J.Chem. Soc.* (1965) 3881
4. R. S. Morson., B. M. Broline., *Can. J. Chem.* **51** (1973) 942
5. R. N. Bulta, D, A O'Donoghue, *J. Chem. Res.* (1983) 18
6. A. Costa, R. Mestres, Riego. J. M, *Synth. Commun.* **12** (1982) 1603
7. P. E. Eaton, E. Rcoulson, J. T. Lea., *J. Org. Chem.* **38** (1973) 4071
8. R. F. Broun, N. M. Van Gulik, G. H. Schmid, *J. Am. Chem. Soc.* **77**(1955) 1094
9. R. T. Conley, J. R. Lang, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 210
10. Meisenheimer, J. *Ber.* **54** (1921) 3206
11. M. A. Kira, *Egypt. J. Chem.* **16** (1973) 1551
12. M. E. Jung, *Tet. Lett.* **24** (1983) 4533
13. T. Imamoto, *Tet. Lett.* **22** (1981) 1803
14. M. Dongsen, L. Guanzhong, Ch.Qinling, L. Wenkui, X. Zaiku, *Huagon Jinzhan*, **19** (2000) 25 'Chem. Abst. Vol. 133, R74336a (2000); D. Handt, M. C. Louisa, W. Van den, J. R - Dimphina, J. A. Withelmus, PCT Int. Appl. Wo 0066,561 (Cl.Co7D223/10), (2000), NL Appl. 1011936 (1999) 'Chem. Abst, Vol. 133, P335640f (2000)'
15. E. C. Horning, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 2680
16. R.P. Banes, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 5388
17. R. K. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 1064
18. F. D. Popp, *Chem. Rev.* **58** (1958) 321
19. B. M. Bhawal, *Synth. Commun.* **25** (1995) 3315
20. Roseler, *J. Appl. Catal. A.* **144** (1996) 319
21. Mobil Oil Corp, *Neth. Appl*, **6**, 614009 (1996).
22. M. A. Bigdeli , M. M. Alavi Nikje, S. Jafari, M. M. Heravi, *J. Chem. Res.* (2002) 21
23. M. A. Bigdeli, M. M. Alavi Nikje, M. M. Heravi, *Monatshefteh.* **132** (2001) 1547
24. M. Ghiaci, G. H. Imanzadeh, *Synth. Commun.* **28** (1998) 2275