روش ساده و سريع براي نوآرايي بكمن در فاز جامد تحت تابش ميكروويو

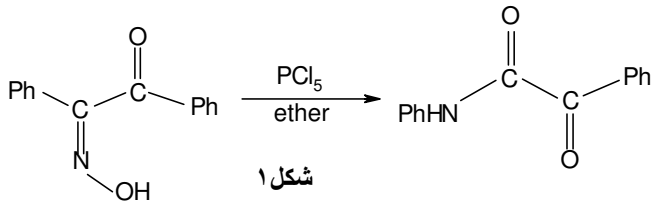
محمدعلي بيگدلي، ميرمحمدعلوي نيكجه، سعيد جعفري:
دانشگاه تربيت معلم

چكيده

نوآرايي بكمن كتواكسيمها تحت تابش ميكروويو در فاز جامد بررسي شده است. شرايط واكنش سهل و محيط زيست دوست است و واكنش‌ها با بازده خوب به طور انتخابي انجام شده‌اند.

مقدمه

نوآرايي بكمن تبديل درون ملكولي كتواكسيم‌ها به آميدهاي مربوط است كه در سال ۱۸۸٦توسط بكمن كشف و به نام او مشهور شد[۱]. واكنش‌گرهاي بسياري در انجام نوآرايي بكمن مورد استفاده قرار گرفته‌اند[۹-۲]. بكمن در ابتدا فرض كرد كه نوآرايي به طور فضا ويژه با مهاجرت سين اتفاق مي‌افتد و آرايش فضايي نسبت داده شده به اكسيم‌هاي اوليه بر اساس اين فرض انجام شد. در سال۱۹۲۱ ميسنهيمر نشان داد كه نوآرايي به صورت آنتي روي مي‌دهد. نام‌برده آرايش فضايي β-بنزيل منواكسيم را تعيين كرد و آن را با فسفر پنتاكلريد در اتر واكنش داد و مشاهده كرد كه نوآرايي به صورت آنتي اتفاق مي‌افتد[۱۰].



شكل۱

هر يك از واكنش‌گرهاي مورد استفاده در نوآرايي بكمن مزايا و معايب خاص حود را دارند. بيش‌تر آن‌ها گران‌اند ويا تهيه آن‌ها مشكل است[۱۱],:[۱۲],[۱۳]، بعضي ديگر خورندگي شديد دارند و در دماي بالا واكنش مي‌دهند.

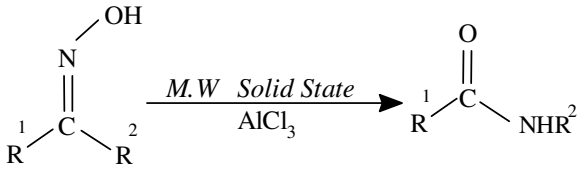
توليد نايلون-٦ از كاپرولاكتام بارزترين نمونه صنعتي شده نوآرايي بكمن است. نوآرايي سيكلوهگزانون اكسيم به كاپرولاكتام نياز به سولفوريك اسيد غليظ دارد. به منظور حذف اسيدهاي غليظ لازم، كاتاليست‌هاي جامد اسيدي بسياري به جاي سولفوريك اسيد مورد استفاده قرار گرفته‌اند[۱٤]. واكنش با اين كاتاليست‌ها

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-20]

در فـاز گازي و در فـاز مايع به طور گسترده مطالعـه شده است، ليكن بررسي اين واكنش‌ها در فازجامد مورد توجه كمتري قرارگرفته است .

استفاده از اسيدهاي معدني باعث ايجاد خوردگي در كاربرد با مقياس بالا مي‌شود. به علاوه مشكل خنثي سازي محيط واكنش نيز درانتها وجود دارد. ازجمله اسيدهاي به‌كار رفته، پلي فسفريك اسيد(PPA) است كه به سهولت در دسترس است و بازده خوبي از محصول را به دست مي‌دهد[١٥],[١٦],[١٧],[١٨]؛ ليكن اين واكنشگر مايع ويسكوزي است كه در دماي اتاق حلاليت خوبي ندارد و بايد واكنش در دماي بالا انجام شود. در سالهاي اخير از زئوليت‌هايي مانند بنتاسيل زئوليت و...[١٩],[٢٠],[٢١]در فاز گازي استفاده شده است ولي زئوليت‌ها تنها در دماي بالا (٣٠٠°C) كارايي دارند[١٣].

توجه به مسائل زيست محيطي و توسعه " **شيمي سبز**" باعث شده است كه حذف مواد اسيدي بسيار فعال وغليظ و اجتناب از استفاده حلال‌هاي آلي در سرلوحه تحقيقات جديد در واكنش‌هاي شيميايي قرار گيرد. هدف از اين تحقيق بررسي واكنش ذيل در راستاي برنامه " **شيمي سبز**" است.



شكل٢

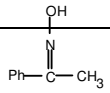
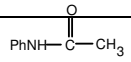
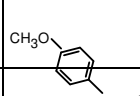
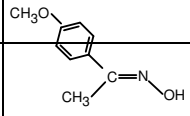
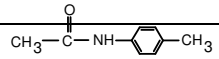
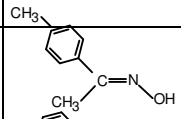
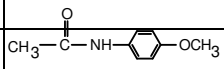
بخش تجربي

حلال‌ها و واكنشگرها از شركت Merck تهيه شده‌اند. TLC با استفاده از صفحات پلاستيكي پوشيده از سيليكاژل شركت Fluka انجام شده است. طيف‌هاي ^{1}HNMR با استفاده از دستگاه Hitachi ٦٠ MHZ وIR با استفاده از دستگاه Perkin Elmer ٨٤٣ و نقطه ذوب‌ها با دستگاه Stuart Scientific SMP1 گرفته شده و بدون تصحيح گزارش شده است.

كتواكسيم(١ميلي‌مول) و آلومينيم كلريد (به نسبت درج شده در جدول) درهاون به خوبي مخلوط و با هم سائيده شدند. خروج بخار HCl در ضمن سايش مشاهده شد و مخلوط خميري به دست آمد. مخلوط خميري حاصل تحت تابش ميكروويو در مدت زمان و توان لازم(جدول) قرار گرفت، در اين حال بخار HCl زيادي در هنگام تابش توليد شد(لازم است كه كليه مراحل واكنش در زير هود انجام شود). آلومينيم كلريد اضافي با آب سرد عمل شد و محصول واكنش دو بار با كلروفرم استخراج شد. پس از تبخير حلال بلورهاي حاصل در مخلوط آب و اتانول متبلور گرديد. نتايج به دست آمده از واكنش‌هاي متفاوت در جدول درج شده‌اند.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-20]

نتايج بررسي نوآرايي بكمن كتواكسيم‌ها در حالت جامد با استفاده از آلومينيم كلريد خشك

No	Oxime	$\frac{AlCl_3}{Oxime}$	p_{rdn} (w)	t_{rdn} (s)	Mp (˚C)	mp (˚C) reported	Yield (%)	Product
1		3/1	400	120	107-110	109-111[a]	93	
2		4/1	400	100	132-135	133-136[a]	75	
3		3/1	400	150	153-155	155-157[a]	80	
4		3/1	400	120	170-176	173-175[a]	95	
5		2/1	400	120	69-71	72-75[a]	52	
6		3/1	400	60	Oil	---	70	

a= مرجع[١٥]

بحث ونتيجه گيري

در ادامه تحقيقات قبلي خود در زمينه سنتز در حالت جامد[٢٢],[٢٣] علاقه مند به بررسي نوآرايي بكمن كتواكسيم‌ها در اين شرايط شديم. در اينجا از شرايط ملايمي كه شامل استفاده از $AlCl_3$ و تابش ميكروويو بود براي تبديل كتواكسم‌ها به آميد مربوطه استفاده شد كه بازده خوبي به دست آمد. تابش ميكروويو به عنوان يك عامل مؤثر و سريع براي تبديل درحالت جامد به كار رفته است. براي به دست آوردن بهترين شرايط تابش ميكروويو(زمان وتوان تابش) و همچنين بهترين نسبت آلومينيم كلريد به اكسيم، آزمايشهاي متعددي انجام شد. شرايط بهينه انجام واكنش‌ها در جدول آمده است .براي دريافت بهترين بازده، توان بهينه تابش ٤٠٠ وات است . توان‌هاي بالا باعث از بين رفتن محصول و ماده اوليه و توليد جسم جامد سياه رنگ مي‌شود و توان‌هاي پايين نيز باعث طولاني شدن زمان واكنش مي‌شود.

نكته قابل توجه در اين واكنش آن است كه بر خلاف واكنش حرارتي كه دو محصول با نسبت‌هاي متفاوت مي‌دهد، تحت تابش ميكروويو تنها يك محصول ناشي از مهاجرت گروه آنتي نسبت به OH بدست مي‌آيد. براي مثال در مورد استوفنون اكسيم در نوآرايي حرارتي دو محصول به نسبت $\frac{CH_3CONHPh}{PhCONHCH_3}=\frac{1}{4}$ حاصل مي‌شود [٢٤]، ولي در تابش ميكروويو فقط محصول استانيليد به دست مي‌آيد.

نتايج قابل توجه به دست آمده از اين تحقيق در فاز جامد را مي‌توان در دو محور اساسي خلاصه كرد:

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-20]

الف) انجام واكنش سريع و محيط دوست با بازده‌هاي خوب و همسو با برنامه " **شيمي سبز**".

ب) انتخابي بودن واكنش از نظر مهاجرت گروه‌هاي استخلافي كربن.

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. Imamato, *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.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-04-20]