

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱۰۳۹۴۴

دانشگاه مشهد

مجتمع علوم  
دانشکده شیمی

پایان نامه

کارشناسی ارشد شیمی

عنوان

سنتز آمیدها از نیتریلها

استاد راهنما

دکتر فاطمه تمدن

استاد مشاور

دکتر عباسعلی جعفری

پژوهش و نگارش

مهدی خوبی شورکائی

شهریور ۱۳۸۶



۱۳۸۶ / ۱۱ / ۲۸

۱۰۳۹۴۳

تقدیم به ساحت مقدس امام  
زمان (عج)

و پدر و مادر مهربانم

## قدردانی

سپاس و ستایش به درگاه حق، که هرچه دارم از اوست. خداوند بزرگ را سپاس می‌گویم که این افتخار را نصیبم کرد که در سایه رحمتش، شاگردی مکتب معلمانی مهربان و دلسوز را کرده باشم.

از اولین معلمان زندگیم، پدر و مادر مهربان و فداکارم، که دعای خیرشان همواره کمک راه من بود و نخستین دروس زندگی و عشق را از آنان آموختم، سپاسگذارم و از ایزد منان خواستارم که زندگی با عزت و طولانی نصیبشان کند، تا بتوانم ذره‌ای کوچک از مهربانی‌هایشان را پاسخگو باشم و تا پایان عمر از دریای بی‌کران عشقشان بهره‌مند شوم.

از برادرانم، جواد و حامد و خواهرانم، فاطمه و مائده که مشوق و حامی من در پیمودن مسیر علم دانش و پشتیبانم در تمام مراحل زندگی بودند و از تمامی دوستان عزیزم آقایان مصطفی جعفری، مازیار زارع‌پور، مهدی حاجی‌اشرفی، محمد اسکندری، محمد طائفی، محمد سلیمی، رضا هاشمی، مجتبی عابدیان، هادی عزیزی، حمید اشکنانی و ... که همواره همراه من بودند، سپاسگذارم. از تمامی معلمانم در تمامی مقاطع، به‌خصوص جناب آقای دکتر عباسعلی جعفری که به عنوان استاد مشاور از راهنمایی‌های ارزشمند ایشان بهره بردم، بسیار سپاسگذارم. همچنین از جناب آقای دکتر محمد علی امراللهی و سرکار خانم دکتر قدسی محمدی (از دانشگاه الزهرا) که زحمت داوری این پایان‌نامه را برعهده داشتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در نهایت از معلمی دلسوز و فداکار، سرکار خانم دکتر فاطمه تمدن که برایم آموزگار علم و معرفت و معلم اخلاق و اندیشه بودند و در طول این دوره، راهنمایی مرا بر عهده داشتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم و افتخار شاگردیشان را برای همیشه بر خود واجب می‌دانم. امیدوارم همیشه شاد و سلامت باشند.

مهدی خوبی شورکائی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

شناسه: ب/ک/۳

صور تجلسه دفاعیه پایان نامه دانشجوی  
دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاعیه پایان نامه تحصیلی آقای مهدی خوبی شورکائی دانشجوی کارشناسی ارشد  
رشته/گرایش: شیمی / شیمی آلی  
تحت عنوان: سنتز آمیدها از نیتریلها

و تعداد واحد: ۸ در تاریخ ۱۳۸۶/۷/۹ با حضور اعضای هیأت داوران (به شرح ذیل) تشکیل گردید.  
پس از ارزیابی توسط هیأت داوران، پایان نامه با نمره: به عدد ۲۰ به حروف بیست و درجه عالی  
مورد تصویب قرار گرفت.

عنوان	نام و نام خانوادگی	امضاء
استاد / استادان راهنما:	دکتر فاطمه تمدن	
استاد / استادان مشاور:	دکتر عباسعلی جعفری	
متخصص و صاحب نظر داخلی:	دکتر محمدعلی امراللهی	
متخصص و صاحب نظر خارجی:	دکتر قدسی محمدی زیارانی	

نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه (ناظر)  
نام و نام خانوادگی: دکتر محمدرضا هوشمند اصل  
امضاء:

۱	..... فصل اول: مقدمه و مروری بر روش‌های تهیه آمیدها	۱
۲	..... (۱-۱) مقدمه	۲
۲	..... (۲-۱) مرور و بررسی روش‌های تهیه آمیدها	۲
۳	..... (۱-۲-۱) سنتز آمیدها از کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آن‌ها	۳
۶	..... (۲-۲-۱) روش‌های متفرقه سنتز آمیدها	۶
۸	..... (۳-۲-۱) سنتز آمیدها از نیتریل‌ها	۸
۸	..... (۱-۳-۲-۱) سنتز آمیدها از نیتریل‌ها از طریق واکنش ریتز	۸
۱۷	..... (۲-۳-۲-۱) سنتز آمیدها از طریق آبدار کردن نیتریل‌ها	۱۷
۲۵	..... فصل دوم: بخش تجربی	۲۵
۲۶	..... (۱-۲) بخش عمومی	۲۶
۲۶	..... (۱-۱-۲) مواد اولیه	۲۶
۲۶	..... (۲-۱-۲) دستگاه‌های مورد نیاز	۲۶
۲۶	..... (۳-۱-۲) روش تهیه معرف‌ها	۲۶
۲۷	..... (۲-۲) آزمایش‌ها	۲۷
۲۷	..... (۱-۲-۲) واکنش ریتز	۲۷
۲۷	..... (۱-۱-۲-۲) واکنش بنزیل‌الکل با استونیتریل در حضور کاتالیزورهای اسیدی مختلف	۲۷
	..... (۲-۱-۲-۲) بهینه کردن مقدار $P_2O_5/SiO_2$ (60% w/w) برای تهیه <i>N</i> -بنزیل استامید از طریق	
۲۸	..... واکنش ریتز	۲۸

۲۸	..... P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (60% w/w) کاتالیزور
۳۱	..... (واکنش نمونه) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> سنتز <i>N</i> -ترشری-بوتیل استامید از طریق واکنش ریتزر در حضور
۳۲	..... P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (60% w/w) واکنش رقابتی ریتزر برای استونیتریل و بنزونیتریل با بنزیل‌الکل در حضور کاتالیزور
۳۲	..... آبدار کردن نیتریل‌ها
۳۳	..... واکنش آبدار شدن بنزونیتریل در حضور کاتالیزورهای مختلف
۳۳	..... بهینه کردن مقدار P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H برای تهیه بنزآمید از بنزو نیتریل
۳۴	..... P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H روش عمومی برای تهیه آمیدها از طریق آبدار کردن نیتریل‌ها در حضور
۳۶	..... واکنش آبدار کردن بنزونیتریل در حضور P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H (واکنش نمونه)
۳۷	..... فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۳۹	..... مقدمه
۳۹	..... واکنش ریتزر
۴۰	..... بررسی واکنش بنزیل‌الکل با استونیتریل در حضور کاتالیزورهای اسیدی مختلف ...
۴۲	..... بهینه کردن مقدار P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (60% w/w) برای تهیه <i>N</i> -بنزیل‌استامید
۴۳	..... بررسی تأثیر دما بر واکنش بنزیل‌الکل با استونیتریل در حضور P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (60% w/w)
۴۴	..... بررسی واکنش استونیتریل با الکل‌های مختلف در حضور P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (60% w/w)
۴۶	..... تعمیم واکنش ریتزر به نیتریل‌های مختلف در حضور P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> (60% w/w)

۳-۱-۶) بررسی واکنش رقابتی بین استونیتریل و بنزونیتریل با بنزیل‌الکل در حضور $P_2O_5/SiO_2$	۴۸
۳-۱-۷) انجام واکنش ریتر برای نیتریل‌ها و الکل‌های مختلف در حضور $P_2O_5/SiO_2$ (60% w/w)	۴۹
۳-۱-۸) نتیجه‌گیری	۵۰
۳-۲) واکنش آبدار کردن نیتریل‌ها	۵۰
۳-۲-۱) مطالعه واکنش آبدارشدن بنزونیتریل و تبدیل آن به بنزآمید در حضور معرف‌های مختلف	۵۱
۳-۲-۲) بهینه کردن مقدار $P_2O_5/CH_3SO_3H$ برای تهیه بنزآمید از طریق واکنش آبدار شدن بنزونیتریل	۵۴
۳-۲-۳) بررسی تأثیر دما بر واکنش آبدار شدن بنزونیتریل در حضور $P_2O_5/CH_3SO_3H$	۵۴
۳-۲-۴) تعمیم واکنش آبدار شدن، به نیتریل‌های مختلف در حضور $P_2O_5/CH_3SO_3H$	۵۶
۳-۲-۵) نتیجه‌گیری	۶۰



جدول ۱-۳) بررسی واکنش بنزایل‌الکل با استونیتریل در حضور کاتالیزورهای اسیدی مختلف.....	۴۱
جدول ۲-۳) بررسی تأثیر مقدار $P_2O_5/SiO_2$ (60% w/w) بر واکنش بنزایل‌الکل با استونیتریل.....	۴۲
جدول ۳-۳) بررسی تأثیر دما بر واکنش بنزایل‌الکل با استونیتریل در حضور $P_2O_5/SiO_2$ (60% w/w).....	۴۳
جدول ۴-۳) بررسی واکنش استونیتریل با الکل‌های مختلف در حضور $P_2O_5/SiO_2$ (60% w/w).....	۴۵
جدول ۵-۳) واکنش ریتر برای نیتریل‌ها و الکل‌های مختلف.....	۴۷
جدول ۶-۳) بررسی واکنش ریتر تحت تابش مایکروویو.....	۴۹
جدول ۷-۳) بررسی واکنش آبدار شدن بنزونیتریل در حضور معرف‌های مختلف.....	۵۲
جدول ۸-۳) بررسی تأثیر مقدار $P_2O_5/CH_3SO_3H$ بر واکنش آبدار شدن بنزونیتریل.....	۵۴
جدول ۹-۳) بررسی تأثیر دما بر واکنش آبدار شدن بنزونیتریل در حضور $P_2O_5/CH_3SO_3H$ ...	۵۵
جدول ۱۰-۳) واکنش آبدار شدن نیتریل‌های مختلف در حضور $P_2O_5/CH_3SO_3H$ .....	۵۶

- شمای شماره ۱) طیف FT-IR ترکیب *N*-بنزیل استامید
- شمای شماره ۲) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب *N*-بنزیل استامید
- شمای شماره ۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب *N*-بنزیل استامید
- شمای شماره ۴) طیف FT-IR ترکیب *N*-(پارا-متوکسی) بنزیل استامید
- شمای شماره ۵) طیف FT-IR ترکیب *N*-(متا-متوکسی) بنزیل استامید
- شمای شماره ۶) طیف FT-IR ترکیب *N*-(دی فنیل متیل) استامید
- شمای شماره ۷) طیف FT-IR ترکیب *N*-(ترشری بوتیل) استامید
- شمای شماره ۸) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب *N*-(ترشری بوتیل) استامید
- شمای شماره ۹) طیف FT-IR ترکیب *N*-بی فنیل استامید
- شمای شماره ۱۰) طیف FT-IR ترکیب *N*-بنزیل بنزآمید
- شمای شماره ۱۱) طیف FT-IR ترکیب *N*-(دی فنیل متیل) بنزآمید
- شمای شماره ۱۲) طیف FT-IR ترکیب *N*-(ترشری بوتیل) بنزآمید
- شمای شماره ۱۳) طیف FT-IR ترکیب بیس-*N*-(ترشری بوتیل) مالونامید
- شمای شماره ۱۴) طیف FT-IR ترکیب بنزآمید
- شمای شماره ۱۵) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب بنزآمید
- شمای شماره ۱۶) طیف FT-IR ترکیب پارا-متوکسی بنزآمید
- شمای شماره ۱۷) طیف FT-IR ترکیب پارا-کلرو بنزآمید
- شمای شماره ۱۸) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب پارا-کلرو بنزآمید
- شمای شماره ۱۹) طیف FT-IR ترکیب متا-نیترو بنزآمید

- شمای شماره ۲۰) طیف FT-IR ترکیب پارا-نیترو بنزآمید
- شمای شماره ۲۱) طیف FT-IR ترکیب نیکوتین آمید
- شمای شماره ۲۲) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب نیکوتین آمید
- شمای شماره ۲۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب نیکوتین آمید
- شمای شماره ۲۴) طیف FT-IR ترکیب پارا-برمو بنزآمید
- شمای شماره ۲۵) طیف FT-IR ترکیب ۳-کلرو پروپیونامید
- شمای شماره ۲۶) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۳-کلرو پروپیونامید

## چکیده

آمیدها دسته مهمی از ترکیبات آلی هستند که با توجه به کاربرد وسیع آنها در صنایع دارویی، شیمیایی، پلیمر و پزشکی، بررسی روش‌های جدید برای سنتز آنها از اهمیت بسزایی برخوردار است. روش‌های مختلفی برای سنتز آمیدها وجود دارد. یکی از این روش‌ها، تهیه آمیدها با استفاده از نیتریل بعنوان ماده اولیه می‌باشد که از دو طریق آبدار کردن و واکنش ریتز می‌توان به محصول آمیدی دست یافت. با توجه به اهمیت تهیه آمیدها از نیتریل‌ها، مطالعه روش‌های جدید، آسان و مقرون به صرفه برای این واکنش حائز اهمیت می‌باشد. به همین دلیل، اساس این تحقیق بر پایه بررسی شیوه‌های جدید سنتز آمیدها از طریق آبدار کردن نیتریل‌ها یا واکنش ریتز می‌باشد. واکنش ریتز یکی از مهمترین روش‌های تشکیل پیوند کربن-نیتروژن می‌باشد و شامل حمله نوکلئوفیلی نیتریل به یک کربوکاتیون است، که کربوکاتیون مربوطه می‌تواند به روش‌های مختلفی تولید شود. در این تحقیق واکنش ریتز نیتریل‌ها با الکل‌ها بعنوان منبع تولیدکننده کربوکاتیون در غیاب حلال و در حضور  $P_2O_5/SiO_2$  (60% w/w) بعنوان یک کاتالیزور ناهمگن بررسی شده است. واکنش تحت شرایط فوق بسیار مناسب بوده و از مزایای آن می‌توان به ملایم بودن شرایط واکنش، زمان پایین برای انجام واکنش، راندمان بالا، سازگار بودن آن با محیط زیست و آسانی جداسازی محصول نام برد.

آبدار کردن نیتریل‌ها، یکی از راه‌های دیگر تولید آمیدها می‌باشد که انجام آن به دلیل امکان رقابت هیدرولیز آمیدها و تبدیل آنها به اسیدها بسیار مشکل می‌باشد. در بخشی دیگر از این تحقیق از مخلوط  $P_2O_5/CH_3SO_3H$  معروف به واکنشگر ایتون به عنوان یک معرف مناسب برای واکنش آبدار شدن نیتریل‌ها استفاده شد، که دارای مزایایی همچون عدم تشکیل محصول جانبی، اسیدی، راندمان بالا و مناسب بودن برای نیتریل‌های مختلف از جمله نیتریل‌های آلیفاتیک، سیانوپیریدین‌ها و نیتریل‌های آروماتیک می‌باشد.

## فصل اول

مقدمه و مروری بر روش‌های تهیه آمیدها

گروه عاملی آمیدی در بسیاری از پلیمرها، داروها و ترکیبات شیمیایی یک گروه عاملی مهم به شمار می‌رود. این گروه عاملی در بسیاری از آنتی‌بیوتیک‌ها، مثل پنی‌سیلین و آموکسی‌سیلین و یا داروهای مسکن مانند استامینوفن و همچنین در پروتئین‌ها، ژن‌ها، بسیاری از آنزیم‌ها و ملکول‌های بیولوژیکی دیگر نقش مهمی را ایفاء می‌کند [۱ و ۲]. در صنایع شیمیایی از آمیدها به عنوان واکس پوششی برای پلیمرها، رزین‌ها و کاغذهای بسته‌بندی مواد غذایی و نیز افزودنی به پلی‌اتیلن، روغن‌های روان‌کننده، رنگ، روغن، سورفکتانت‌ها و شوینده‌های مختلف به منظور امولسیون‌کننده یا نرم‌کننده استفاده می‌شود [۳]. براساس گزارشات موجود بعضی از آنیلیدها، دارای خواص ضد فتوسنتزی و یا مهار کننده آنزیمی هستند [۴ و ۵].

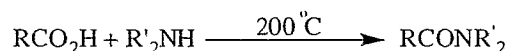
## ۲-۱) مرور و بررسی روش‌های تهیه آمیدها

آمیدها را می‌توان از روش‌های متفاوتی تهیه کرد. معمولاً در صنعت، آمیدها را از واکنش مستقیم اسید و آمین در شرایط دمایی بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد و فشار بالا در زمان‌های طولانی تهیه می‌کنند. در روش‌های صنعتی تهیه آمیدها از کربوکسیلیک اسیدها، از کاتالیزورهای مختلفی نیز استفاده شده است که از جمله می‌توان به بوریک اسید و آلومینیم اکسید اشاره نمود [۶]. معمول‌ترین روش‌های تهیه آزمایشگاهی آمیدها شامل تهیه آن‌ها از مشتقات کربوکسیلیک اسیدها مانند آسیل کلریدها، انیدریدها، استرها و یا خود کربوکسیلیک اسیدها و آلدئیدها می‌باشد. با توجه به فعالیت بیشتر انیدریدها و آسیل کلریدها، استفاده از این دو به عنوان ماده اولیه معمول‌تر می‌باشد.

روش‌های متفرقه دیگری نیز نظیر نوآرایی بکمن<sup>۱</sup> و اشمیدیت<sup>۲</sup> برای سنتز آمیدها به کار می‌روند. بعلاوه، آمیدها را می‌توان از دو طریق آبدارکردن و واکنش ریتر<sup>۳</sup> با استفاده از نیتریل‌ها به عنوان ماده اولیه تهیه کرد، عمده‌ترین روش‌های گزارش شده برای تهیه آمیدها در زیر بررسی شده است.

### ۱-۲-۱) سنتز آمیدها از کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آن‌ها

آمیدها عمدتاً از واکنش آمونیاک یا آمین‌های نوع اول با اسیدها یا نمک آن‌ها، آسیل هالیدها، آنیدریدها و استرها در شرایط مختلف تهیه می‌شوند. سنتز آمیدها از اسیدها برای اولین بار در سال ۱۹۳۱ گزارش شده است [۷]. بر اساس این گزارش از واکنش کربوکسیلیک اسیدها و آمین‌های آلیفاتیک نوع دوم در دمای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد آمیدها را تهیه کرده‌اند که راندمان این روش پایین گزارش شده است (شمای ۱-۱).



شمای ۱-۱

در سال‌های بعد با استفاده از معرف‌هایی مانند توسیل کلرید و پیریدین یا کتکول بوران، راندمان واکنش مستقیم کربوکسیلیک اسیدها و آمین‌ها بهبود یافته است [۷]. همچنین آمیدها از واکنش مستقیم بین اسیدها و آمین‌های نوع اول یا دوم با استفاده از امواج میکروویو تهیه شده‌اند، که برای آمین‌های نوع دوم راندمان مطلوبی نداشته است [۸-۱۰]. در سنتز مستقیم آمیدها از اسیدها، از کاتالیزورهای دیگری مثل دی‌سیکلوهگزیل کربودی‌ایمید و مشتقات اوهره نیز استفاده شده است [۱۱ و ۱۲].

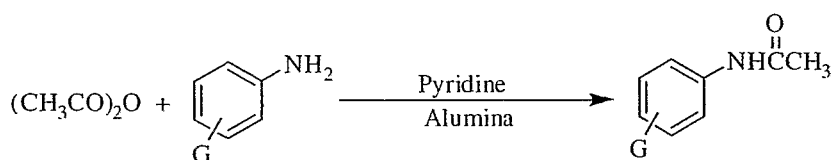
<sup>۱</sup> Beckmann

<sup>۲</sup> Schmidt

<sup>۳</sup> Ritter

در سال‌های اخیر تهیه آمیدها از اسیدها در غیاب حلال در فاز جامد مورد توجه بسیار قرار گرفته است. از جمله می‌توان به تهیه آمیدها از کربوکسیلیک اسیدها در غیاب حلال و تحت تابش مایکروویو [۹] و یا در حضور مخلوط دی متیل سولفامویل کلرید و دی‌متیل‌آمین [۱۳]، کانی رسی مونت‌موریلونیت [۱۴]، آنزیم لیپاز [۲]، اکسید روی [۱۵] و با استفاده از بیوکاتالیست‌هایی مانند باکتری باسیلیوس سروس [۱۶ و ۱۷] اشاره نمود.

انیدریدها نیز از مشتقات فعال کربوکسیلیک اسیدها می‌باشند که به سرعت با آمین‌ها وارد واکنش شده و آمیدها را تولید می‌کنند. در سال ۲۰۰۲ واکنش آمین‌های مختلف با استیک انیدرید و پیریدین، بر روی سطح آلومینا، تحت تابش مایکروویو، در غیاب حلال منجر به تهیه آمیدهای مربوطه با راندمان مناسب شده است (شمای ۱-۲) [۱۸].



شمای ۱-۲

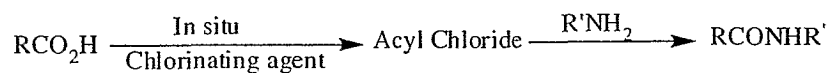
همچنین در سال‌های اخیر سنتز آمیدها از انیدریدها با استفاده از کانی رسی مونت‌موریلونیت [۱۹] و ید [۲۰] توسط دکا<sup>۱</sup> و کالیتا<sup>۲</sup> گزارش شده است.

آسیل‌هالیدها نیز گروهی دیگر از مشتقات فعال کربوکسیلیک اسیدها می‌باشند، که در سنتز آمیدها به کار رفته‌اند. مهمترین آسیل‌هالیدها، آسیل کلریدها هستند که معمولاً از واکنش کربوکسیلیک اسیدها با تیونیل کلرید، اگزایل کلرید، فسفرینتا کلرید و فسفرتری کلرید تهیه می‌شوند [۲۱ و ۲۲]. در بعضی از روش‌های گزارش شده، آسیل کلرید در محیط واکنش تهیه شده و در همان جا با آمین وارد واکنش شده و آمید مربوطه را تولید می‌کند (شمای ۱-۳) [۲۱].

<sup>1</sup> Dekka

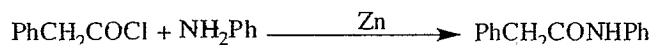
<sup>2</sup> Kalita





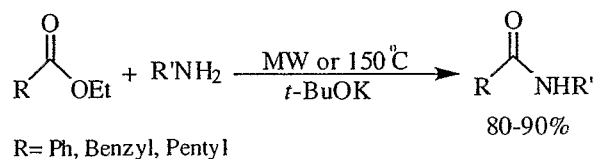
### شمای ۳-۱

آمیدها از واکنش آسیل کلریدها و آمین‌های مختلف در حضور کاتالیزورهای پودر روی تهیه شده‌اند (شمای ۴-۱) [۲۳].



### شمای ۴-۱

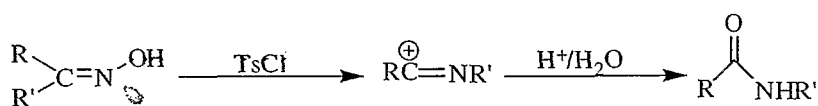
از استرها نیز می‌توان آمید تهیه نمود. بدلیل فعالیت کمتر استرها نسبت به سایر مشتقات کربوکسیلیک اسیده‌ها، اغلب برای تهیه آمیدها از استرها آن‌ها را با کاتالیزور فعال کرده و سپس با آمین‌ها وارد واکنش می‌کنند. کاتالیزورهای استفاده شده در این مورد عمدتاً لوویس اسید می‌باشند. به عنوان مثال می‌توان از منوآمیدی شدن انتخابی دی‌استرها در حضور منیزیم کلرید و یا منیزیم برمید نام برد. در این روش منیزیم کلرید کاتالیزور مؤثرتری نسبت به منیزیم برمید گزارش شده است [۲۴]. همچنین اخیراً سنتز آمیدها توسط استرها در حضور پتاسیم ترشری- بوتوکسید به عنوان باز و به کمک تابش میکروویو، با راندمان مناسب گزارش شده است. این واکنش در غیاب حلال انجام شده و در شرایط حرارتی راندمان کمتری داشته است (شمای ۵-۱) [۱۱].



شمای ۱-۵

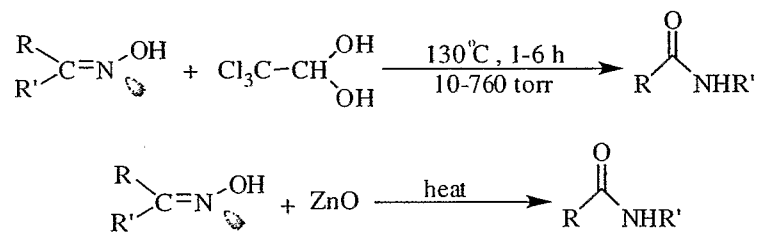
### ۱-۲-۲) روش‌های متفرقه سنتز آمیدها

آمیدها را می‌توان با استفاده از روش‌های متفرقه‌ای نظیر نوآرایی بکمن و اشمیدیت در محیط اسیدی سنتز کرد. نوآرایی بکمن روشی برای سنتز آمیدها از اکسیم‌ها در حضور اسیدهای معدنی یا لوویس اسیدها می‌باشد. معرف‌های مختلفی به منظور نوآرایی بکمن به کار رفته‌اند که شامل سولفوریک اسید، فسفریک اسید، فسفر پنتاکلرید، مخلوط متان سولفونیک اسید همراه با آلومینا، مخلوط متان سولفونیل کلرید همراه با آلومینا،  $\text{P}_2\text{O}_5$ /متان سولفونیک اسید،  $\text{SO}_2$  مایع، هگزا متیل فسفروس‌تری‌آمید (HMPA)، پلی‌فسفریک‌اسید (PPA)، فرمیک اسید و ... می‌باشد (شمای ۱-۶) [۲۵-۳۲].



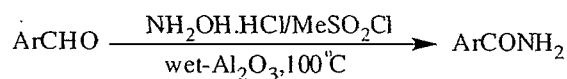
شمای ۱-۶

نوآرایی بکمن برای کتوکسیم‌ها در حضور کلرال و در محیط‌های خنثی نیز گزارش شده است (شمای ۱-۷) [۲۶ و ۲۷].



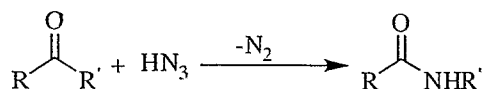
شمای ۷-۱

در برخی موارد نیز به طور مستقیم از آلدهیدها، اکسیم مربوطه تهیه و در همان محیط واکنش، نوآرایی بکمن صورت گرفته و از آلدهید و یا کتون، محصولات آمیدی مختلف سنتز شده است (شمای ۸-۱) [۲۵].



شمای ۷-۱

واکنش اشمیدیت که شامل مهاجرت یک گروه آلکیل از کربن به اتم نیتروژن در یک آزید، همراه با خروج گاز نیتروژن می‌باشد، روشی دیگر برای سنتز آمیدها است. معرف کلیدی برای سنتز ترکیب آزیدی مربوطه، هیدرازوئیک اسید می‌باشد و محصول واکنش به نوع واکنش دهنده بستگی دارد. در حضور کتون‌ها، آمیدها محصول اصلی این واکنش می‌باشند (شمای ۹-۱) [۳۳-۳۵].



شمای ۹-۱

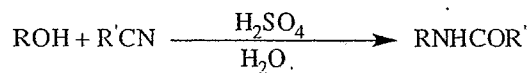
از برونشند اسیدهایی چون سولفوریک اسید و تری فلئوئورو استیک اسید و لوویس اسید  $TiCl_4$  نیز به این منظور استفاده شده است [۳۸-۳۶].

### ۱-۲-۳) سنتز آمیدها از نیتریل‌ها

از نیتریل‌ها به دو روش ریترو و آبدار کردن می‌توان آمیدها را تهیه نمود.

### ۱-۲-۳-۱) سنتز آمیدها از نیتریل‌ها از طریق واکنش ریترو

واکنش ریترو شامل حمله نوکلئوفیلی نیتریل به کربوکاتیون می‌باشد. کربوکاتیون مربوطه می‌تواند به روش‌های مختلفی تولید شود [۳۹].  
اولین بار در سال ۱۹۴۸ تبدیل نیتریل‌ها به آمیدهای مربوطه از طریق واکنش الکل‌های بنزلی یا نوع سوم در حضور سولفوریک اسید غلیظ گزارش شده است (شمای ۱-۱۰) [۳۹].



شمای ۱-۱۰

در سالهای بعد، ریترو و همکارانش از یک هالوهیدرین به عنوان منبع تولیدکننده کربوکاتیون در حضور سولفوریک اسید غلیظ استفاده کرده و در واکنش با نیتریل‌ها، آمیدهای هالوژن‌دار مربوطه را تهیه کرده‌اند. حفظ کامل پیکربندی در این واکنش از طریق بروز اثر همسایگی گروه هالوژن و تشکیل یون‌های پل‌دار هالونیم توجیه شده است (شمای ۱-۱۱) [۴۱ و ۴۰].