

دراسة وتكثيف كل من الأليل والكحول والكليرول مع بعض الإنهدريدات الحلقية

دعاء مؤيد عبد الحسين - سعدون عبد الله عوده - عباس عبد علي دريع

جامعة بابل - كلية العلوم - قسم الكيمياء

E mail : rosy_rose2001@yahoo.com

الخلاصة:-

في هذا البحث تم تحضير المركب S-1 من تفاعل كل من اليل الكحول وانهدريد دوديسينائل السكسك ليغطي (3-propene dodeceny succinate) كما تم تحضير المركبات S-2-S-6 وذلك بمفاعلة الكليرول مع بعض الانهدريدات الحلقية (انهدريد الفثاليك،انهدريد المالك،انهدريد السكسك،انهدريد دوديسينائل السكسك) وكل حسب طريقة تحضيره وتم دراسة وتشخيص المركبات المحضرة بواسطة الاشعة تحت الحمراء و(GPC (Gel Permeation Chromatography system) وان هذه المركبات المحضرة هي مركبات غير مشبعة تحتوي في تركيبها على اصرة مزدوجة وبذلك يمكن استخدامها للاغراض الطبية والزراعية كسائد للمواد الكيميائية، كذلك امكانية استخدام بعضها كواصق واصباغ وذلك بسبب درجة انصهارها العالية وعدم تأثرها بالعديد من المذيبات الشائعة.

المقدمة:-

الاسترة هي احدى التفاعلات العضوية الاساسية للكحولات وهي تفاعلات عكسية حيث تنتج الاسترات من تفاعل الكحولات مع الحامض او مشتق الحامض الكربوكسيلي (الانهدريدات وكلوريدات الحامض) لتكوين اصرة استرية (O-acyl) او تفاعلها مع الامينات لتكوين الاصرة الاسترية (N-acyl) (1,2). يتضمن التفاعل حذف جزيئة ماء ويتم توفير الوسط الحامضي اما بوجود حامض الكبريتيك المخفف او امرار غاز HCl الجاف (Fischer-Speier method) (3,2). الزيوت والدهون والشموع هي امثلة على استرات طبيعية (3). تستعمل العديد من الاسترات كمذيبات وهي من اكثر المركبات العضوية انتشاراً وبسبب الحاجة المتزايدة للاسترات من الناحية التجارية برزت الحاجة لتحضير استرات جديدة لذلك قام كل من Angel Guerrero و M.Pilar Bosch في عام 2005 تحضير استرات من تفاعل hexane-1,6-diol مع succinic anhydride وبوجود lipase (4).

في عام 2006 استطاع (Sarala Naik) وجماعته (5) مفاعلة احماض كاربوكسيلية مختلفة مع الكحولات بوجود Tetrabutyl ammonium Tribromide TBATB كعامل مساعد وتحت ظروف خالية من المذيب. استطاع Chen Feng وجماعته (6) عام 2009 من بلمرة اوكسيد البروبيلين مع انهدريد الابدك وبوجود Y(OTf)₃ كعامل مساعد. عام 2010 استطاع Neslihan Alemdar وجماعته (7) من تحضير استرات من تفاعل اثيلين كلايكول مع كل من انهدريد الفثاليك،انهدريد السكسك وانهدريد المالك ومن ثم بلمرة الاسترات الناتجة بوجود boric acid (H₃BO₃) كعامل مساعد. كما تمكن حيدر عام 2010 من الحصول على استرات اليفاتية حلقية من تفاعل الحوامض الكاربوكسيلية المشبعة الحاوية على ذرات كاربون (C₆-C₁) مع كل من السايكلوبنتانول، السايكلوهكسانول و ٢-مثيل سايكلوهكسانول وباستخدام العامل المساعد KY-2-8(poly[Divinyl benzene sulfonic acid]) وهي استرات ذات فائدة تطبيقية في مجال تصنيع الاسنان، العطور، مستحضرات التجميل وغيرها من الصناعات الحياتية المهمة (8). كما استطاع Yixin Yang وجماعته (9) عام 2011 تحضير بوليمر من تفاعل oleic diacid مع الكليرول بوجود Dibutyl tin oxide كعامل مساعد تحت درجة 150C°. كما استطاع ايهاب عام 2012 من الحصول على مشتقات ٢-اريل كليرول من التحلل المائي لمشتقات ٢-اريل كليرول ثلاثي الفورمات بالوسط الحامضي ومن ثم بلمرة

المركبات الناتجة مباشرة مع الانهريديات الحلقية مثل انهريد الفثاليك،السكسك والماليك للحصول على بوليمرات متشابهة من بولي ٢-اريل كليبتال كما استطاع الحصول على راتجات الكليبتال من التفاعل المباشر للكليسروول مع الانهريديات الحلقية وهي بوليمرات ذات تطبيقات صناعية كطلاء ولواصق وغيرها من التطبيقات الصناعية⁽¹⁰⁾.

كما استطاع Duckhee lee وجماعته⁽¹¹⁾ عام 2012 تحضير استرات الكيتوسان (chitosan) ذات المهمة في مجالات متعددة مثل مجالات الادوية ومعالجة الجروح وتكنولوجيا كروماتوكرافيا الانتشار وغيرها وذلك من خلال اسئلة مجموعتي الهيدروكسيل للكيتوسان بوجود انهريد الخليك ثلاثي الفلوريد (TFAA)(Trifluoro acetic anhydride) وحمض البنزويك وحمض الفسفوريك. في هذا البحث تم اجراء التفاعل تحت ظروف خالية من المذيب والعامل المساعد وذلك من الاسترة المباشرة باستخدام الحرارة وذلك للتخلص من الماء الناتج من عملية الاسترة كذلك عدم استخدام المذيبات العضوية والعوامل الساعدة المعروفة بسميتها وتأثيرها السلبي على البيئة.

طريقة العمل⁽¹²⁾:-

جميع المركبات نقية ومجهزة من شركتي (Merck وBDH)

اولاً:- تحضير المركب (S-1) (3-propene dodeceny succinate)

في بيكر سعته (50ml) وضع (0.691g=10mmol) من اليل الكحول مع (1.443g =10mmol) من انهريد دوديسينايل السكسك. وضع الخليط على مسخن ذو محرك مغناطيسي ومزج الخليط جيداً مع التسخين المستمر بلطف الى درجة (150C°-180C°) ليتحرر بخار الماء ثم رفعت درجة الحرارة تدريجياً الى (200C°-250C°) لحين تكون كتله تعطي فقاعات كبيرة وتنفخ الى كتلة كبيرة الحجم. ترك البيكر ليبرد ثم اخرجت الكتلة وسحقت بالهاون وتمت تنقية المركب الناتج بالايثر.

ثانياً:- تحضير المركب (S-2) (Poly (glyc erol - Co - (dodeceny succinic acid))

في بيكر سعته (50ml) وضع (1g=10mmol) من الكليسروول مع (1.443g =10mmol) من انهريد دوديسينايل السكسك. وضع الخليط على مسخن ذو محرك مغناطيسي ومزج الخليط جيداً مع التسخين المستمر بلطف الى درجة (150C°-180C°) ليتحرر بخار الماء ثم رفعت درجة الحرارة تدريجياً الى (200C°-250C°) لحين تكون كتلة تعطي فقاعات كبيرة وتنفخ الى كتلة كبيرة الحجم. ترك البيكر ليبرد ثم اخرجت الكتلة وسحقت بالهاون وتمت تنقية المركب الناتج بالايثر.

ثالثاً:- تحضير المركب (S-3)

Poly((2-butene-1,4-dioic acid)-Co-glycerol-Co-(benzene-1,2-dicarboxylic acid))

في بيكر سعته (50ml) وضع (0.98g,1.48g,1g=10mmol) من كل من الكليسروول ،انهريد الفثاليك وانهريد الماليك على التوالي. وضع الخليط على مسخن ذو محرك مغناطيسي ومزج الخليط جيداً مع التسخين المستمر بلطف الى درجة (150C°-180C°) ليتحرر بخار الماء ثم رفعت درجة الحرارة تدريجياً الى (200C°-250C°) لحين تكون كتلة تعطي فقاعات كبيرة وتنفخ الى كتلة كبيرة الحجم. ترك البيكر ليبرد ثم اخرجت الكتلة وسحقت بالهاون وتمت تنقية المركب الناتج بالايثر.

رابعاً:- تحضير المركب (S-4)

Poly((butane-1,4-dioic acid)-Co-glycerol-Co-(benzene-1,2-dicarboxylic acid))

في بيكر سعته (50ml) وضع (1g,1.48g,1g=10mmol) من كل من الكليسرول ،انهديد الفثاليك وانهديد السكسنيك على التوالي.وضع الخليط على مسخن ذو محرك مغناطيسي ومزج الخليط جيدا مع التسخين المستمر بلطف الى درجة (150C°-180C°) ليتحرر بخار الماء ثم رفعت درجة الحرارة تدريجيا الى (200C°-250C°) لحين تكون كتلة تعطي فقاعات كبيرة وتنتفخ الى كتلة كبيرة الحجم. ترك البيكر ليبرد ثم اخرجت الكتلة وسحقت بالهاون وتمت تنقية المركب الناتج بالايثر .

خامساً:- تحضير المركب(S-5)

Poly((butane-1,4-dioic acid)-Co-glycerol-Co-(2-butene-1,4-dioic acid))

في بيكر سعته (50ml) وضع (0.98g,1g,1g=10mmol) من كل من الكليسرول ،انهديد السكسنيك وانهديد المالك على التوالي.وضع الخليط على مسخن ذو محرك مغناطيسي ومزج الخليط جيدا مع التسخين المستمر بلطف الى درجة (150C°-180C°) ليتحرر بخار الماء ثم رفعت درجة الحرارة تدريجيا الى (200C°-250C°) لحين تكون كتلة تعطي فقاعات كبيرة وتنتفخ الى كتلة كبيرة الحجم. ترك البيكر ليبرد ثم اخرجت الكتلة وسحقت بالهاون وتمت تنقية المركب الناتج بالايثر .

سادساً:- تحضير المركب(S-6)

Poly((butane-1,4-dioic acid)-Co-glycerol-Co-(2-butene-1,4-dioic acid) -Co-(benzene-1,2-dicarboxylic acid))

في بيكر سعته (50ml) وضع (0.98g,1.48g,1g,1g=10mmol) من كل من الكليسرول ،انهديد السكسنيك ،انهديد الفثاليك وانهديد المالك على التوالي.وضع الخليط على مسخن ذو محرك مغناطيسي ومزج الخليط جيدا مع التسخين المستمر بلطف الى درجة (150C°-180C°) ليتحرر بخار الماء ثم رفعت درجة الحرارة تدريجيا الى (200C°-250C°) لحين تكون كتلة تعطي فقاعات كبيرة وتنتفخ الى كتلة كبيرة الحجم. ترك البيكر ليبرد ثم اخرجت الكتلة وسحقت بالهاون وتمت تنقية المركب الناتج بالايثر .

تم متابعة ودراسة المركبات المحضرة بواسطة الاشعة تحت الحمراء والتي تم اجراءها في كل من كلية العلوم جامعة بابل وكلية العلوم جامعة الكوفة وذلك بجهاز (FT-IR(IR-408Shimadzu-EA1108) كما تم حساب الوزن الجزيئي وذلك من خلال قياس GPC والذي تم اجراءه في جامعة كلاسكو في بريطانيا وذلك بجهاز من نوع (LIMS ID) بتاريخ (7/8/2012) باستخدام المذيب (THF) وبتركيز (0.1 mg/ml) وكان حجم الحقن (100ul) بمدة امرار (25 mins) ويتردد (1 Hz) وكان حجم الكولوم (600x7.5 mm) وذلك عند درجة حرارة 30C° .

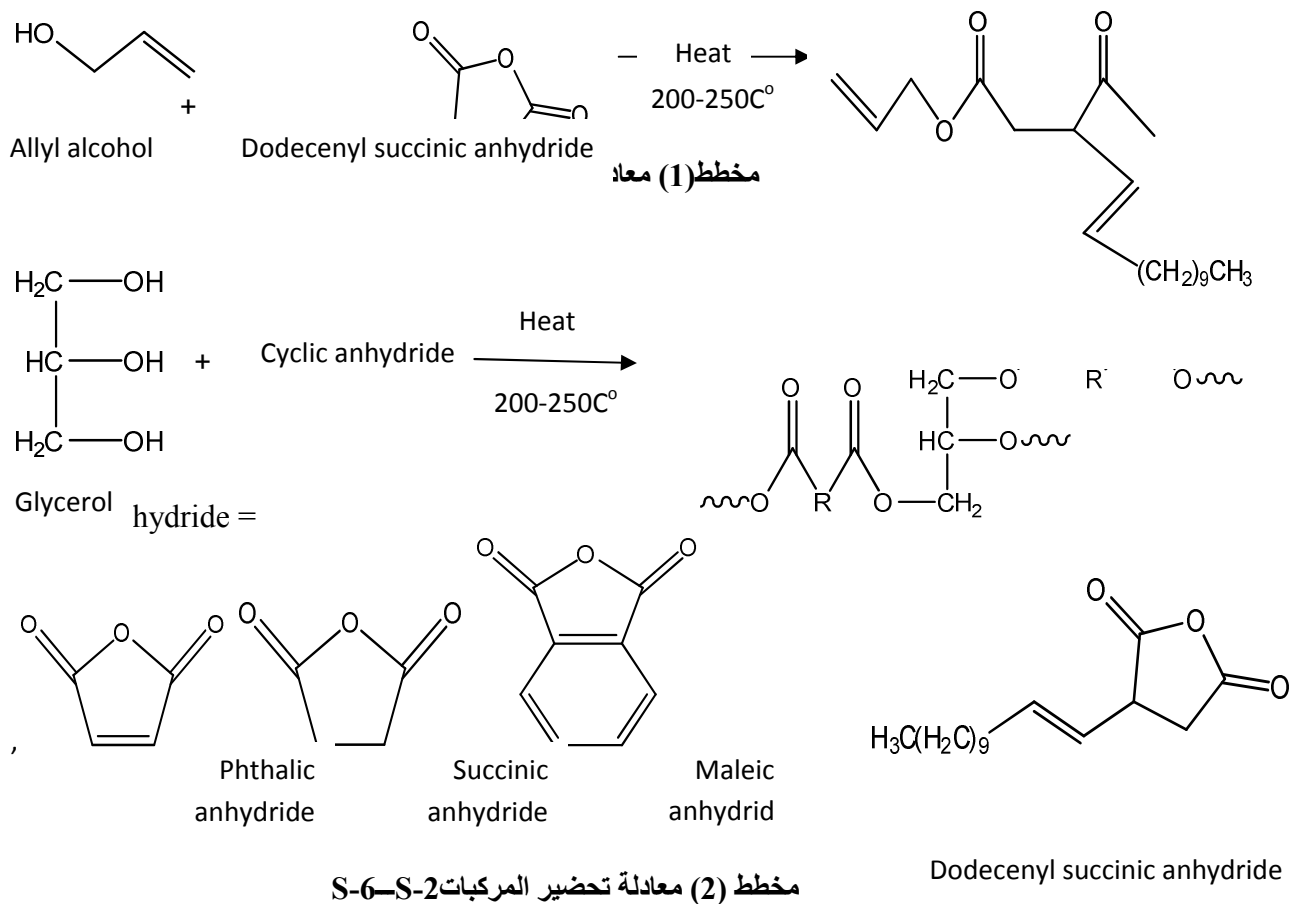
جدول (1) بعض الخواص الفيزيائية للمركبات المحضرة.

Comp. No.	color	Physical state	Yield%	Mwt
S-1	اسود	صلب	85	-----
S-2	عسلي	صلب	96	41674
S-3	اصفر فاتح	صلب	94	900
S-4	اصفر فاتح	صلب	91	1461
S-5	اصفر فاتح	صلب	90	141093
S-6	اصفر فاتح	صلب	87	134200

جدول (2) ذوبانية المركبات المحضرة في بعض المذيبات.

Comp. No.	Eth	Meth	Pet. ether	Diethyl ether	CHCl ₃	T.H.F	DMSO	HCl
S-1	+	+	+	+	+	+	+	-
S-2	-	-	-	-	-	-	+	-
S-3	-	-	-	-	-	-	-	-
S-4	-	-	-	-	-	-	+	-
S-5	-	-	-	-	-	-	-	-
S-6	-	-	-	-	+	-	-	-

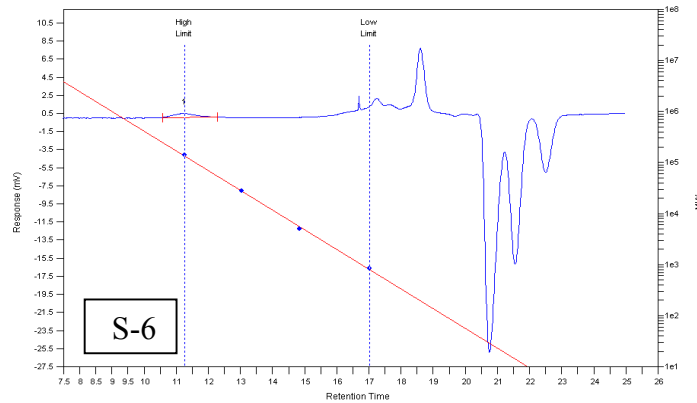
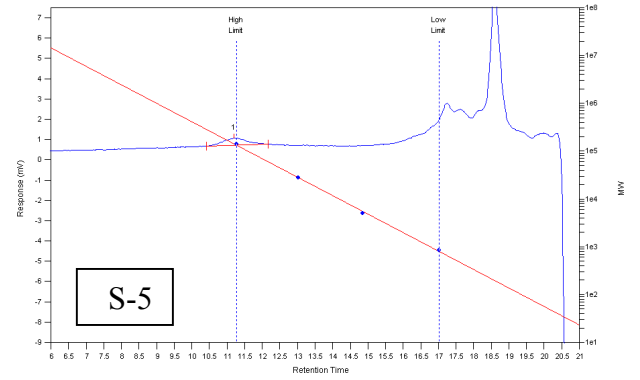
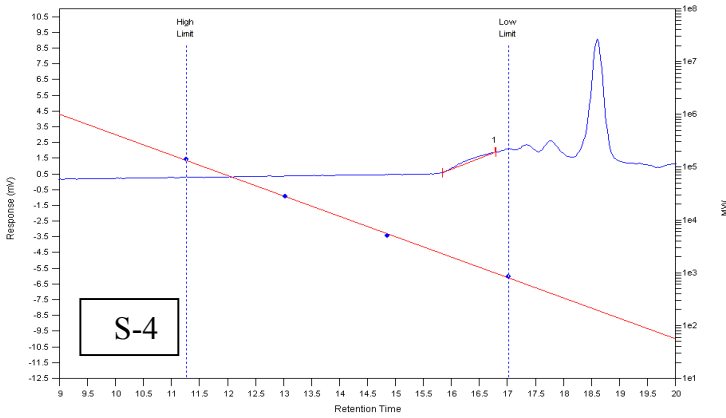
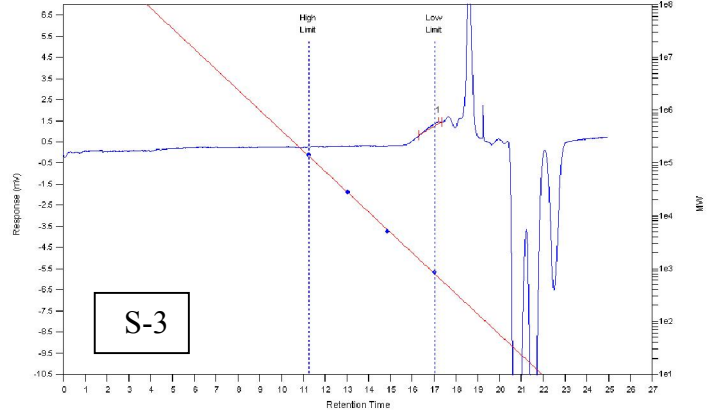
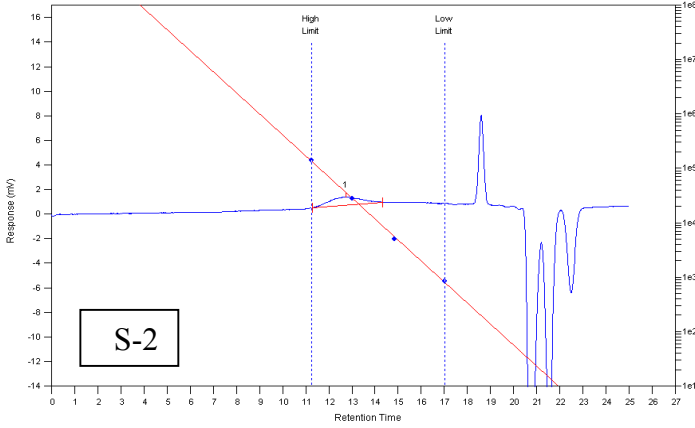
المعادلات العامة للتفاعلات موضحة في المخطط رقم (1) لتحضير المركب S-1 والمخطط رقم (2) يوضح تحضير المركبات S-2 . S-6 .



النتائج والمناقشة:-

الكليسرول مركب يحتوي في تركيبه على ثلاث مجاميع هيدروكسيل. تم تحضير المركبات (S6-S2) وذلك بمعاملة 10mmole من الكليسرول مع 10mmole من كل من انهدريد الفثاليك، انهدريد الماليك وانهدريد السكسنيك وانهدريد دوديسينايل سكسنيك وكل حسب طريقة تحضيره وتحت ظروف خالية من المذيب والعامل المساعد. بسب احتواء الكليسرول على اكثر من مجموعة واحدة قادره على التصرف كنيوكليوفيل والهجوم على مجموعة الكاربونيل للانهدريد لذلك فمن المتوقع تكون البولي استر⁽³⁾ والذي تم اثباته بواسطة تقنية الـ GPC حيث

وجد ان الوزن الجزيئي للمركبات S-2 . S-6 مساوي الى (134200,141093,1461,900,41674) على التوالي كما مبين في جدول (1) . والشكل رقم(1)يبين المخططات الخاصة بـ GPC للمركبات S-2 . S-6 .



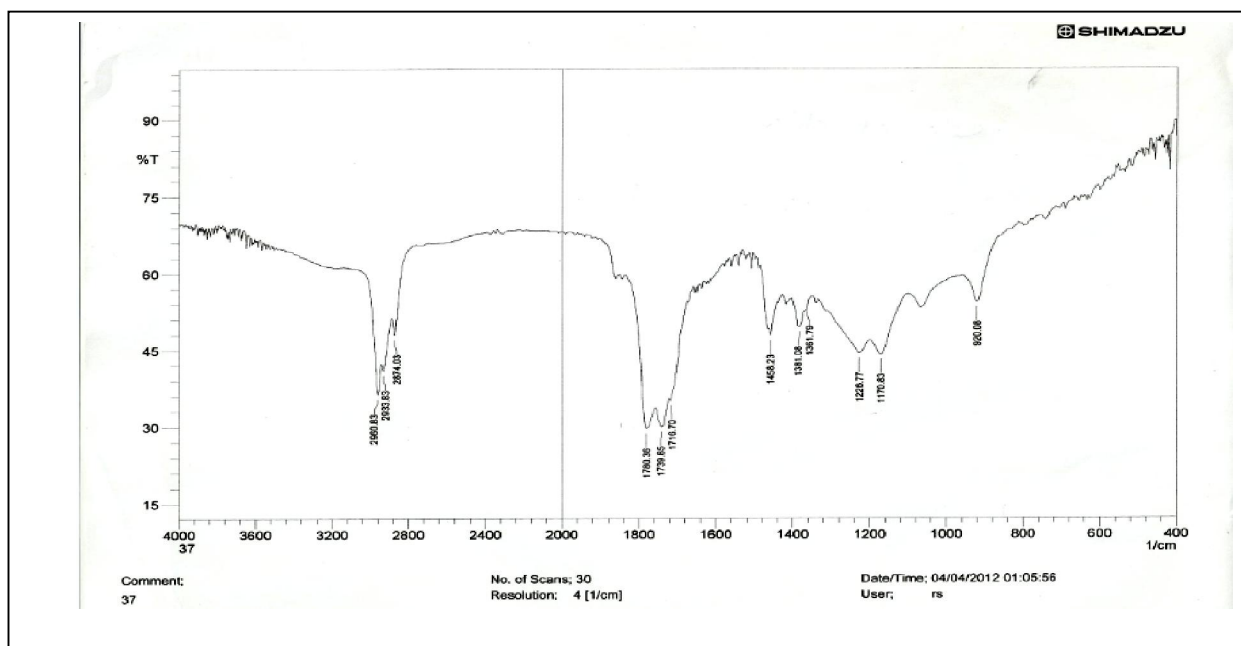
شكل (1) مخططات الـ GPC للمركبات S-2 – S-6

اليل الكحول مركب يحتوي في تركيبه على مجموعتين فعالة احدهما الاصرة المزدوجة والثانية مجموعة الهيدروكسيل وبسبب كون التفاعل تم اجراءه تحت ظروف خالية من العامل المساعد لذلك من المتوقع ان لاتدخل الاصرة المزدوجة في تفاعل الاسترة لكونها تدخل تفاعل الاضافة بوجود العامل المساعد مثل البيروكسيدات^(14,13) بينما من المتوقع ان تدخل مجموعة الهيدروكسيل في تفاعل الاسترة حيث تعاني تفاعل تكثيف مع الانهريدات لتكوين الاسترات^(16,15) . تم تشخيص المركبات الناتجة بواسطة الاشعة تحت الحمراء

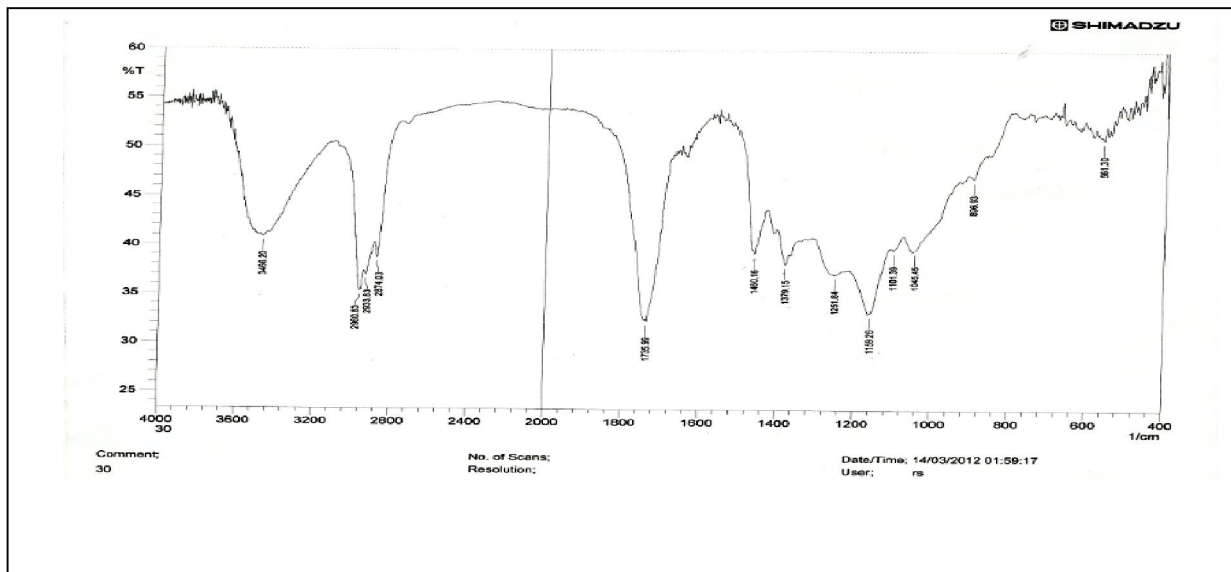
والموضحة في الاشكال (2-7) حيث اظهرت جميع المركبات حزمة واضحة تعود الى الاصرة (C=O) عند $(1739-1703) \text{ cm}^{-1}$ (17) وحزمة تعود الى الاصرة (C-O) عند $(1290-1100) \text{ cm}^{-1}$ (18) بالاضافة الى حزم الامتصاص الاخرى التي تثبت تكون هذه المركبات المحضرة (19) والمبينة في الجدول (3) .

جدول (3) الاطياف الاهتزازية للمجاميع الوظيفية في المركبات المحضرة

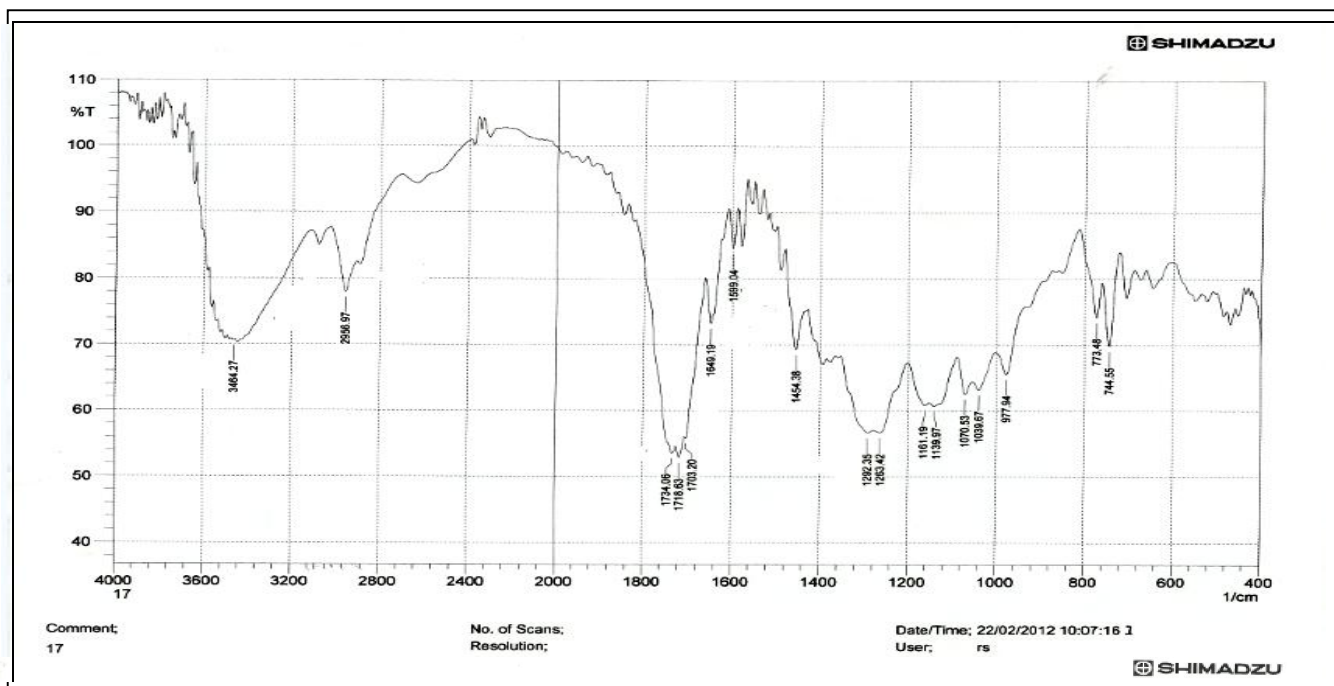
Comp. No.	-OH	C=O	C=C	C-O	C-H _{SP3}	Other
S-1	----	1712.83 1735.99 1770.71	1645	1168.90 1226.77	2874.03 2931.90 2960.83	3050(C-H _{ar} .)
S-2	3466.20	1735.99	1640.00	1159.26 1251.84	2874.03 2933.83 2960.83	3100(C-H _{SP2})
S-3	3464.27	1703.20 1718.63 1734.06	1649.19	1139.97 1161.19 1263.24 1292.35	2956.97	1599.04(C=C _{ar} .) 3070(C-H _{SP2+ar} .)
S-4	3416.05	1705.13 1739.85	----	1114.89 1141.90 1161.19	2926.11 2854.74	3020(C-H _{ar} .)
S-5	3450.41	1740	1645.17	1163.00 1265.22	2960.53	3070(C-H _{SP2})
S-6	3444.98	1703.20 1714.77 1735.99	1647.26	1103.32 1157.33 1222.91	2956.97	1456.30,1580, 1600(C=C _{ar}) 3070(C-H _{ar} .)

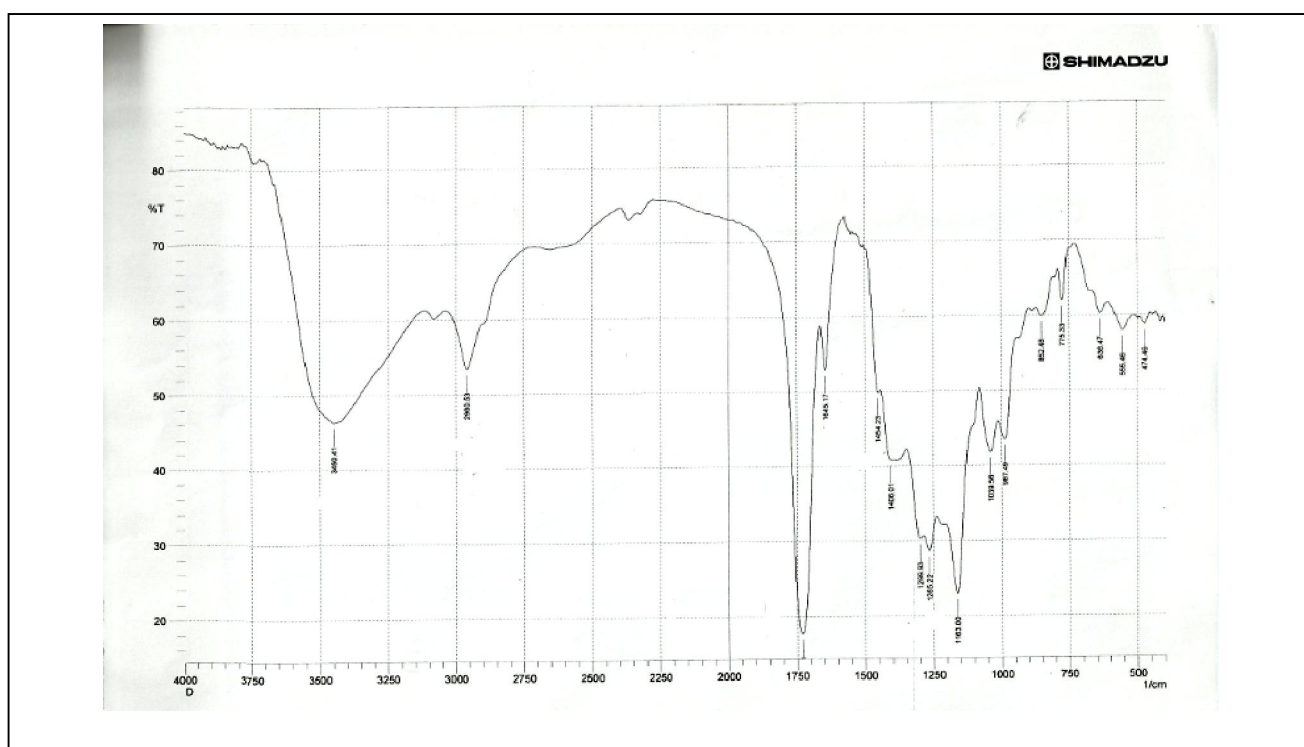
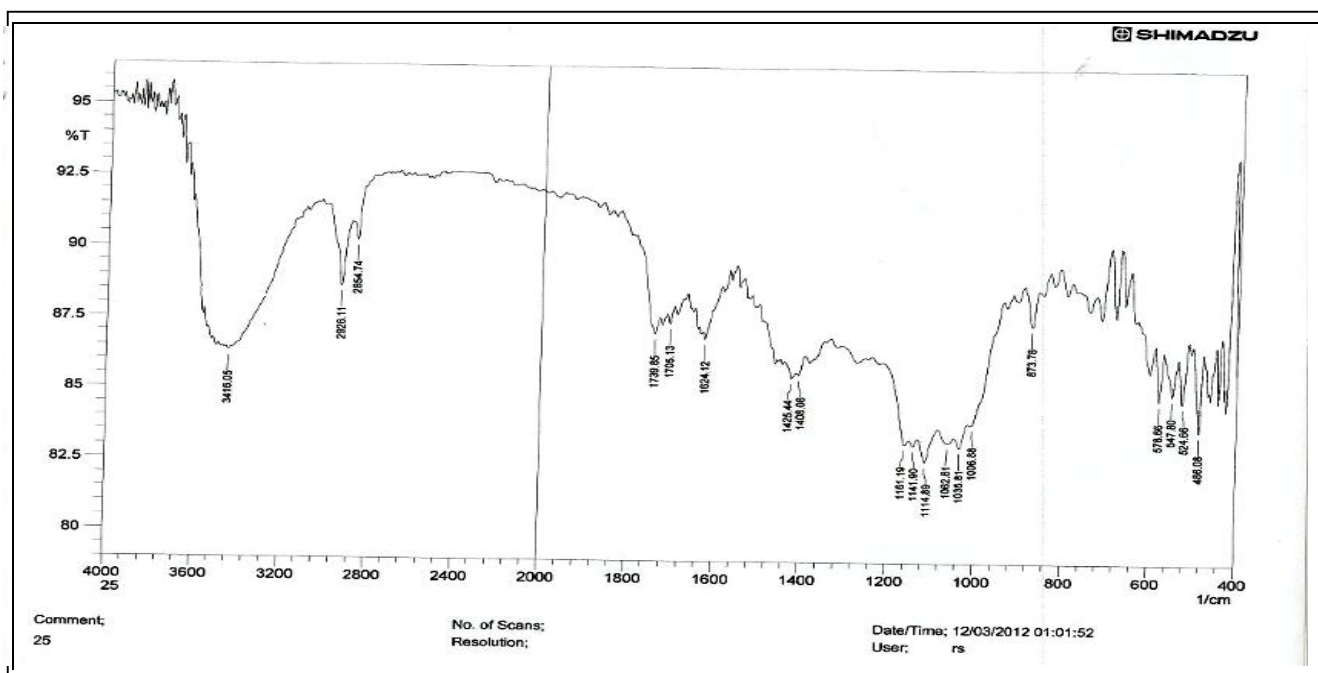


شكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب S-1

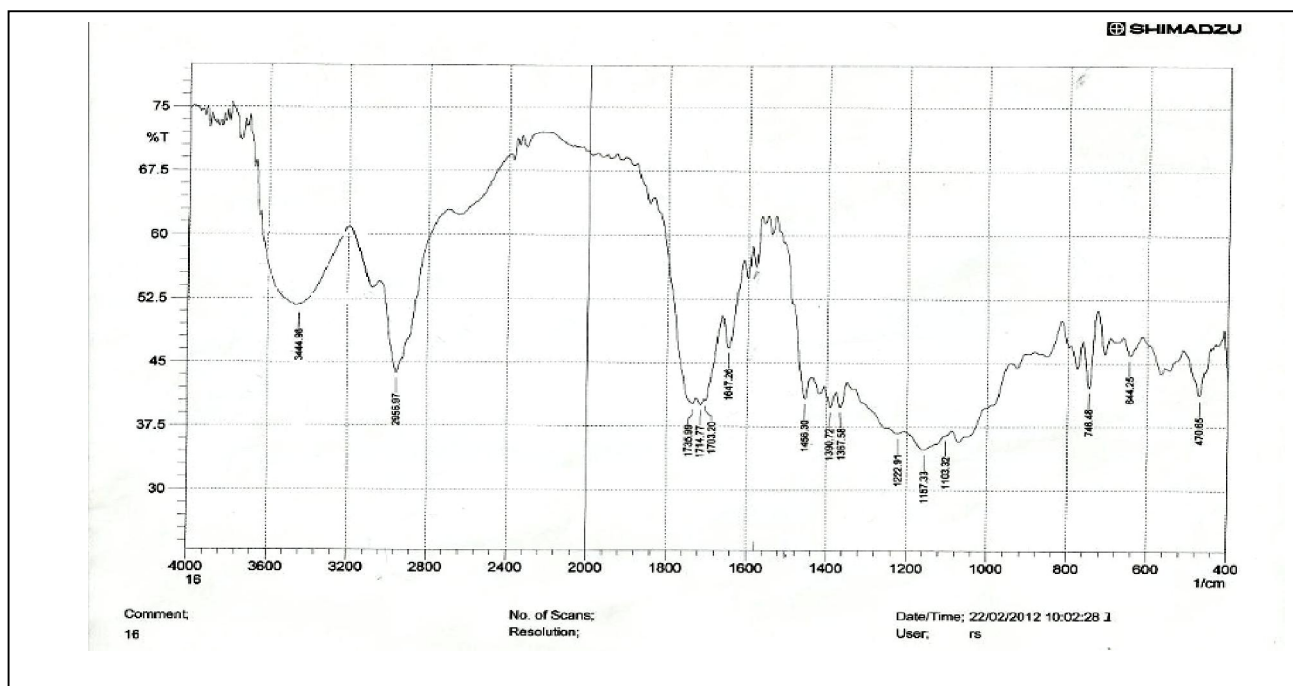


شكل (3) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب S-2





شكل (6) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب S-5



شكل (7) طيف الاشعة تحت الحمراء للمركب S-6

References:-

- 1- Francis A.Carey and Richard J. Sundberg, "Advanced organic chemistry ,part A:Structure and mechanisms",4thed, University of Virginia,(2000).
- 2- Robert J.Boxer,"Essentials of organic chemistry",Georgia Southern University, (1997).
- 3-Bhupinder Mchta and Manju Mehta,"Organic Chemistry",4th ed., PHI Learning Private Limiated,(2009).
- 4- M.Pilar Bosch and Angel Guerrero, Synlett,(2005),17.
- 5-Sarala Naik, Veerababurao Kavala,Rangam Gopinath and Bhisma K.Patel, Arkivoc, (2006).
- 6- Chen Feng,Zhu Wei-pu and Shen Zhi-quan ,Chem Res. Chinese Universities, (2009),25,3.
- 7- Neslihan Alemdar, A.Tuncer Erciyes and Niyazi Bicak, Polymer, (2010),51.
- 8-A.A. Haider, M.Sc. thesis ,Babylon University, (2010).
- 9- Yixin Yang,Wenhua Lu,Jiali Cai,Yu Hou,Suya Ouyang, Wenchun Xie and Richard A.Gross ,macromolecules,(2011),44.
- 10-O.K. Ehab, M.Sc ,thesis,Babylon University, (2012).
- 11- Duckhee Lee,Zhe Shan Quan,Chichong Lu,Jin Ah Jeong, Changhyun Song, Mi-Sun Song and Kyu Yun Chai , molecules (2012), 17.
- 12-O. K.Ehab ,Journal of Babylon University, (2012),21,10.
- 13- G. Marc Loudon," Organic Chemistry" ,4th ed.,New York, oxford University press,(2002).
- 14- Francis A.Carey,"Organic Chemistry",6th ed.,New York, University of Virginia, (2006).
- 15- James B.Hendrickson,Donald J.Cram and George S.Hammond," Organic Chemistry", 3^{ed},(1970).
- 16-S.G.Janice, "Organic Chemistry",1st, McGraw-Hill, New York, (2006).

- 17- Donald L.Pavia, Gary M.Lampman and George S.Kriz, "Introduction to Spectroscopy", Western Washington University, (2001).
- 18- Robert M.Silverstein, Francis X.Webster and David J.Kiemle, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 7thed., John Wiley and Sons., New York, (2005).
- 19- V.M.Parikh, "Absorption Spectroscopy of Organic Chemistry", Mousol University, (1985).