دراسة تأثير أشعة الميكروويف على بعض الحوامض الكاربوكسيلية الحاوية على مجموعة هيدروكسيل في الموقع – α

احمد موفق سعدون

قسم الكيمياء / كلية التربية / جامعة الموصل

الاستلام	القبول
٢٥ / ٠٣ / ٢٠١٠	٢٧ / ٠٦ / ٢٠١٠

Abstract:

The effect of Microwave-ray was studied on the three mono carboxylic acids contains hydroxyl group (OH) at α – carbon in the solid state at different times. these carboxylic acids are Glycolic acid, Mandilic acid, Benzilic acid. We found that the effect of the microwave-ray on these carboxylic acids using power between (50% - 70%) of microwave oven in maximum power (900 W) in (٢-٣) minutes time leads to dehydration of the carboxylic acid, through suggested mechanism of free radical reaction, and its changing to ester and then to polyester. The results were identified by UV-Vis spectrophotometer and FTIR spectrophotometer measurements in addition to qualitative chemical test.

الخلاصة:

تم في هذا البحث دراسة تأثير أشعة الميكروويف على بعض الحوامض العضوية الكاربوكسيلية (حامض الكلايكولك، حامض الماندلك، وحامض البنزلك) في الحالة الصلبة وفي أزمان مختلفة . وقد وجد أن تأثير أشعة الميكروويف على تلك الأحماض بطاقة تتراوح بين (50% - 70%) من طاقة الجهاز الكلية والتي تساوي (900W) ولمدة (٢–٣) دقائق قد أدى إلى إزاحة ج زيئة ماء من الحامض الكاربوكسيلي من خلال اقتراح تفاعل جذور حرة وتحوله إلى استر ثم إلى بولي استر . وقد تم تشخيص الناتج باستخدام القياسات الطيفية (FTIR,UV) بالإضافة إلى بعض القياسات المختبرية المتاحة.

المقدمة:

تعتبر أشعة الميكروويف والأشعة فوق البنفسجية إحدى مصادر الطاقة غير الاعتيادية ،حيث يعتبر استخدام أشعة الميكروويف من أهم الطرق العملية والفعالة في التخليق العضوي حيث تزيد من فعالية العديد من التفاعلات الكيميائية[1] [2].

كما وتعتبر كيميا ء الميكروويف إحدى أهم حقول الكيمياء الضوئية التي لاقت اهتمام الباحثين في السنوات الأخيرة فمنذ عام 1999 تم نشر أكثر من أربعين بحث تضمن تأثيرات أشعة الميكروويف وأشعة UV في مختلف مجالات الكيمياء مثل التفاعلات عند الحرارة الفائقة (superheating)، والتفاعلات اللا حرارية الداخلية وتفاعلات إعادة الاتحاد (recombination) بوساطة الجذور الحرة.كذلك زاد الاهتمام في السنوات الأخيرة حول استخدامات أشعة الميكروويف في مجال الكيمياء العضوية والتي تعتبر إحدى الطرق الجديدة المستخدمة لزيادة فعالية التفاعلات الكيميائية بالإضافة إلى الأشعة فوق البنفسجية والأشعة فوق الصوتية[3][4][5][6].

ولقد قام شادبور[7] بتحضير البوليمر [Dicarboxylic acid 5-(3- acetoxynaphoylamino)] باستخدام أشعة الميكروويف في وسط ايوني وبنسبة تصل إلى 95 %.

كما قام هونج وجماعته[8] بدراسة تأثير أشعة الميكروويف على المركب البنزايل وتحوله إلى حامض البنزلك نتيجة لتأثير أشعة الميكروويف على المركب في الحالة الصلبة . وكذلك تحضير البوليمر (Malic anhydride acid) في الحالة الصلبة وبنسبة عالية تصل إلى 92 % وبطاقة ميكروويف تتراوح بين (320−450 W).

وقد تم دراسة تأثير أشعة الميكر وويف على بعض الأنظمة الحيوية ، فقد قام الباحث راني [9] بدراسة تأثير أشعة الميكروويف على بروتين البومين الدم وبروتين الكلوتين.

كذلك أجريت بحوث عديدة [10][11][12][13] لتحضير البوليمر (Lactic acid – glycolic acid) ودراسة خصائصه الفيزياوية وتأثيراته البيولوجية نظرا لاستخداماته الطبية العديدة.

وقام الباحث يو وجماعته [14] بدراسة تأثير أشعة الميكروويف على مركب (caprolacton) بوجود حامض البنزويك حيث اتضح أن أشعة الميكروويف تعمل على فتح حلقة (caprolacton) وتكوين (poly-caprolacton) وبوزن جزيئي أعلى من (4×10^4 mol/gm).

لقد تم اختيار حامض الكلايكولك ن ظراً لاستخداماته الطبية الواسعة [10][11]. وكذلك للفعالية العالية للحوامض الكربوكسيلية حيث تعد جزئية الأحماض الكربوكسيلية قطبية ويمكن أن تكون أواصر هيدروجينية مع جزيئات أخرى كالمذيب مثل الماء وان الحامض الكربوكسيلي له القابلية على أن يوهب ايون الهيدروجين من مجموعة الكربوكسيل بسهولة أكثر من إيهاب الهيدروجين في حالة

الكحولات[15]. كذلك تم اختيار حامض الماندلك وحامض البنزلك للمقارنة مع حامض الكلايكولك نظراً لاحتوائهم على مجموعة بنزين معوضة على ذرة الكاربون ألفا .

الجزء العملي:

1- الحوامض الكربوكسيلية المستخدمة (حامض الكلايكولك ، حامض الماندلك ، وحامض البنزلك) مجهزه من شركة (Fluka) حيث تم وزن (3gm) من كل حامض ووضعها في بيكر بعد ذلك وضع البيكر داخل فرن الميكروويف وتمت دراسة الطاقة المثلى للتفاعل بحيث لا تؤدي الطاقة الزائدة الى تفكك الناتج أو إلى عدم تكون الناتج في حالة الطاقة المنخفضة ، ففي حالة حامض الكلايكولك وجد ان الطاقة اللازمة لاجراء التفاعل هي عند (50%) من طاقة الجهاز الكلية والتي تساوي(450W) ولمدة دقيقتان. بعد ذلك اخذ الناتج وغسل بالماء المقطر الساخن وتمت تنقية الناتج باستخدام DMSO الساخن وترك الناتج ليجف عند درجة حرارة الغرفة.

أما في حالة حامض المندلك وحامض البنزلك فقد وجد ان الطاقة اللازمة لاجراء التفاعل عند (70%) من طاقة الجهاز الكلية والتي تساوي (630 W) ولمدة ثلاث دقائق، بعد ذلك اخذ الناتج وغسل بالماء المقطر الساخن وتمت تنقية الن اتج باستخدام الايثانول وترك الناتج ليجف عند درجة حرارة الغرفة.

2- الأجهزة المستخدمة:

أ – استخدم لتشعيع المركبات فرن ميكروويف نوع (MS-428MD - LG) بطاقة قصوى تساوي.(2450 MH_Z - 900 W)

ب –استخدم لقياس طيف الأشعة تحت الحمراء جهاز (FTIR) نوع (BRUKER، Tensor 27) باستخدام قرص KBr.

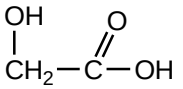
ت –استخدم لقياس طيف الأشعة فوق البنفسجية جهاز UV-VIS ،SHIMADZA Spectrophotometer موديل (UV-1650 PC).

النتائج والمناقشة:

1- حامض الكلايكولك:

تم قياس درجة الانصهار وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الكلايكولك قبل وبعد التع ريض لأشعة الميكروويف وكانت لنتائج درجة الانصهار لحامض

الكلايكولك قبل التشعيع (75Cº) أما بعد التعرض لأشعة الميكروويف فقد ارتفعت إلى (130 Cº). أما طيف الأشعة فوق البنفسجية قبل التشعيع فكان عبارة عن حزمة واحده عند (208 nm) وكان بعد التشعيع أيضا حزمة واحدة عند (246 nm). وكان طيف الأشعة تحت الحمراء قبل وبعد التشعيع كما هو موضح في الجدول(1).



جدول (1): طيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الكلايكولك قبل وبعد التشعيع

FTIR νcm^{-1} (KBr)				
Compound	**O-H**	**C=O**	**C-H**	**C-O-C**
حامض الكلايكولك قبل التشعيع	3376 cm^{-1}(b)	1734 cm^{-1}(s)	2940 cm^{-1}(w)	-
المركب الناتج بعد التشعيع	3514 cm^{-1}(w)	1746 cm^{-1}(s)	2961 cm^{-1}(m)	1176 cm^{-1} ay (w) 1254 cm^{-1} as (s)

كذلك أجريت بعض الكشوفات المختبرية للكشف عن الاسترات والحوامض الكربوكسيلية للتأكد من الناتج فكانت النتائج كما هي موضحة في الجدول (2).

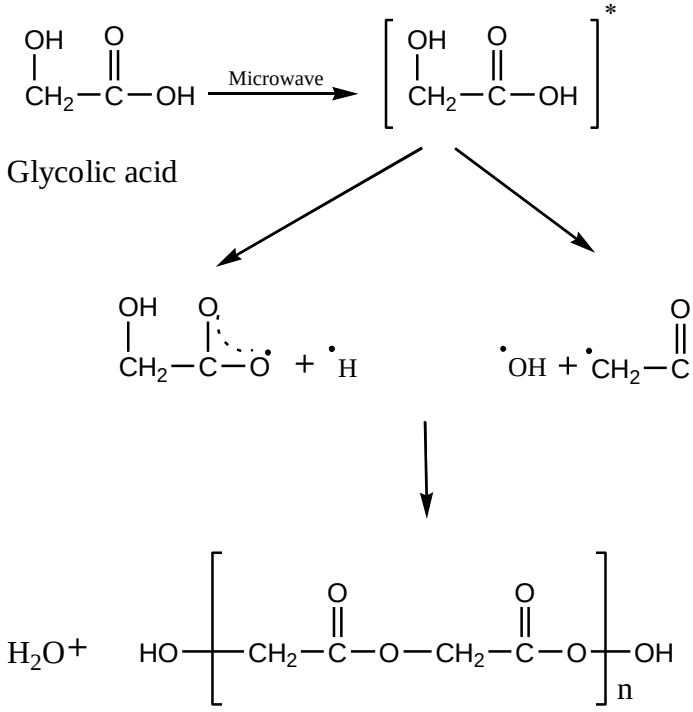
جدول (2): نتائج كشف الاسترات والحوامض الكربوكسيلية:

الاسترات	**الحوامض الكاربوكسيلية**
كشف هيدروكزامات الحديديك	**كشف الايوديد ايودات**
موجب	سالب

نلاحظ من النتائج أعلاه أن درجة الانصهار قد ارتفعت بشكل كبير (من 75 إلى 130 Cº) وكذلك لم يطرأ أي تغير واضح في طيف الأشعة فوق البنفسجية سوى إزاحة الحزمة الوحيدة في طيف حامض الكلايكولك إلى طول موجي أعلى وهي الحزمة الناتجة عن الانتقالات ($n\rightarrow\pi^*$) [16]. ومن خلال الكشوفات المختبرية والتي أعطت كشفاً موجباً للاسترات نتوقع أن ناتج تعريض حامض الكلايكولك إلى أشعة الميكروويف هو بولي استر ،وما يدعم هذا الاستنتاج هو طيف الأشعة تحت الحمراء حيث نلحظ ظهور الحزمتان الخاصة بالآصرة (C-O-C) وكذلك الإزاحة الواضحة للحزمة الخاصة بمجموعة الكاربونيل إلى عدد موجي أعلى حيث أن تردد مجموعة الكاربونيل في الاسترات يتراوح بين (cm^{-1} 1740-1780)[16]. كما نلحظ انخفاض شدة الحزمة العريضة لمجموعة الهيدروكسيل بشكل كبير ، لذلك نتوقع أن ميكانيكية تحول حامض الكلايكولك إلى بولي استر نتيجة

التعرض لأشعة الميكروويف يفترض حدوثها عن طريق تفاعل جذور حرة تتكون نتيجة تفكك الحالة المثارة لجزيئه حامض الكلايكولك نتيجة التعرض لأشعة الميكروويف حيث يتكون جذر الهيدروكسيل الحر نتيجة لكسر أصرة مجموعة الهيدروكسيل الكحولية عند ذرة الكاربون ألفا ، كذلك يتكون جذر الهيدروجين الحر نتيجة انفصاله عن مجموعة الكاربوكسيل مكوناً الاستر وجزيئة ماء . والمخطط (1) أدناه يوضح ميكانيكية تفاعل حامض الكلايكولك مع أشعة الميكروويف لتكوين البولي استر .

مخطط (1): ميكانيكية تفاعل حامض الكلايكولك مع أشعة الميكروويف لتكوين البولي استر.

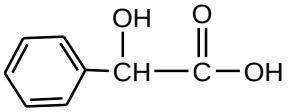


2- حامض الماندلك:

كانت نتائج درجة الانصهار وطيف الأشعة فوق البنفسج ية وطيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الماندلك قبل وبعد التعريض لأشعة الميكروويف كالتالي.

درجة الانصهار لحامض الماندلك قبل التشعيع (130 C^o) أما بعد التعرض لأشعة الميكروويف فقد انخفضت إلى (95-98 C^o).أما طيف الأشعة فوق البنفسجية قبل التشعيع فكان عبارة عن حزمتان الأولى ناتجة عن الانتقالات ($n\rightarrow\pi^*$) لمجموعة الكاربونيل عند (215 nm)[16] والأخرى ناتجة عن انتقالات مجموعة البنزين ($\pi\rightarrow\pi^*$) عند (258 nm) [16] وكان بعد التشعيع حزمتان أيضا الأولى

عند (267 nm) والأخرى عند (272 nm). وكان طيف الأشعة تحت الحمراء قبل وبعد التشعيع كما هو موضح في الجدول(3).



جدول (3): طيف الأشعة تحت الحمراء لحامض الماندلك قبل وبعد التشعيع

FTIR νcm^{-1} (KBr)					
Compound	**O-H**	**C=O**	**C-H (Ar)**	**C=C(Ar)**	**C-O-C**
حامض الماندلك قبل التشعيع	3400 cm^{-1}(s)	1716 cm^{-1}(s)	3014 cm^{-1}(w) 3043 cm^{-1}(w)	1452 cm^{-1}(m)	-
المركب الناتج بعد التشعيع	3424 cm^{-1}(w)	1756 cm^{-1}(s)	3035 cm^{-1}(w) 3065 cm^{-1}(w)	1455 cm^{-1}(m)	1168 cm^{-1} sy (w) 1204 cm^{-1} as (s)

كذلك أجريت بعض الكشوفات المختبرية للكشف عن الاسترات والحوامض الكربوكسيلية للتأكد من الناتج فكانت النتائج كما هي موضحة في الجدول (4).

جدول (4): نتائج كشف الاسترات والحوامض الكربوكسيلية

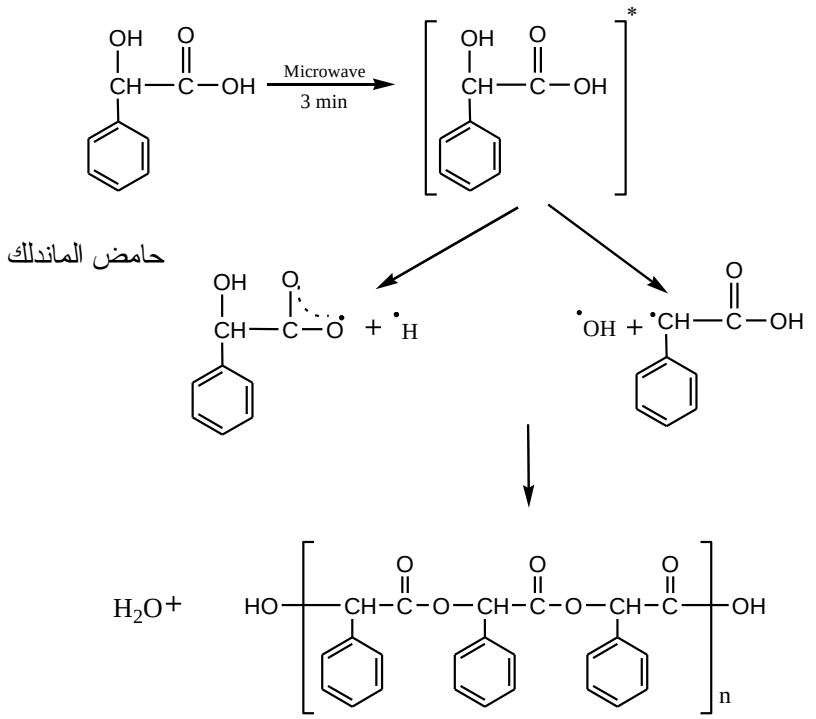
الاسترات	**الحوامض الكاربوكسيلية**
كشف هيدروكزامات الحديديك	**كشف الايوديد ايودات**
موجب	سالب

نلحظ من خلال النتائج أعلاه أن قيمة درجة الانصهار قد انخفضت من (130 Cº) إلى (98-Cº 95) وكذلك لم يطرأ أي تغير واضح في طيف الأشعة فوق البنفسجية سوى إزاحة الحزمتان في طيف حامض الماندلك إلى طول موجي أعلى ، الحزمة الأولى من (215 nm) إلى (267nm) والحزمة الثانية من (258 nm) إلى (272 nm)، إن هذه الإزاحة تحدث عند زيارة الترابط (البلمرة) ضمن المركب الذي يحتوي على انتقالات π[17]. وقد كانت نتائج الكشوفات المختبرية قد أعطت كشفاً موجباً للاسترات لذلك نتوقع أن ناتج تعريض حامض الماندلك إلى أشعة الميكروويف هو بولي استر، وما يدعم هذا الاستنتاج هو طيف الأشعة تحت الحمراء حيث نلحظ ظهور الحزمتان الخاصة بالآصرة (C-O-C) وكذلك الإزاحة الواضحة للحزمة الخاصة بمجموعة الكاربونيل إلى عدد موجي أعلى حيث أن تردد مجموعة الكاربونيل في الاسترات يتراوح بين (1780-1740 cm^{-1})[16]. كما نلحظ أيضا انخفاض شدة الحزمة العريضة لمجموعة الهيدروكسيل بشكل كبير ، لذلك نتوقع أن

ميكانيكية تحول حامض الماندلك إلى بولي استر نتيجة التعرض لأشعة الميكروويف مشابه لميكانيكية تفاعل حامض الكلايكولك ،إي ناجمة عن تفاعل جذور حرة تتكون نتيجة تفكك الحالة المثارة لجزيئة حامض الماندلك نتيجة التعرض لأشعة الميكروويف حيث يتكون جذر الهيدروكسيل الحر نتيجة لكسر آصرة م جموعة الهيدروكسيل الكحولية عند ذرة الكاربون ألفا وكذلك الجذر الحر لحامض الماندلك إلا أن وجود مجموعة البنزين قد تحدث نوع من الاعاقة الفراغية التي تؤثر طول سلسلة البوليمر الناتج وبالتالي انخفاض في قيمة الوزن الجزيئي والذي بدوره يؤدي الى انخفاض قيمة درجة الانصهار نتيجة تكون بوليمر ذو وزن جزيئي قليل نسبيا (olegomer). وهذا واضح في حالة البولي اثيلين واطئ الكثافة حيث تكون درجة انصهاره (C°83)، اما درجة الانصهار في حالة البولي اثيلين المتوسط الكثافة تكون (C°١٣١)[١٨].

كذلك يتكون جذر الهيدروجين الحر نتيجة انفصاله عن مجموعة الكاربوكسيل مكوناً الاستر وجزيئة ماء. والمخطط (2) أدناه يوضح ميكانيكية تفاعل حامض الماندلك مع أشعة الميكروويف لتكوين البولي استر.

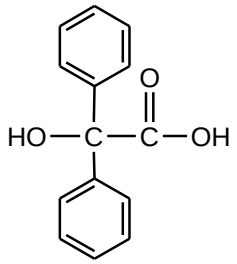
مخطط (2): ميكانيكية تفاعل حامض الماندلك مع أشعة الميكروويف لتكوين البولي استر.



3- حامض البنزلك:

كانت نتائج درجة الانصهار وطيف الأشعة فوق البنفسجية وطيف الأشعة تحت الحمراء لحامض البنزلك قبل وبعد التعريض لأشعة الميكروويف مشابه تقريبا لنتائج حامض المندلك وهي كالتالي .

درجة الانصهار لحامض البنزلك قبل التشعيع (150 C^o) أما بعد التعرض لأشعة الميكروويف فقد انخفضت إلى (112-108 C^o).أما طيف الأشعة فوق البنفسجية قبل التشعيع فكان عبارة عن حزمتان الأولى ناتجة عن الانتقالات ($n\rightarrow\pi^*$) لمجموعة الكاربونيل عند (231 nm)[16] والأخرى ناتجة عن انتقالات مجموعة البنزين ($\pi\rightarrow\pi^*$) عند (259 nm) [16] وكان بعد التشعيع عبارة عن ثلاث حزم الأولى عند (244 nm) والثانية عند (274 nm) والثالثة عند (495 nm). وكان طيف الأشعة تحت الحمراء قبل وبعد التشعيع كما هو موضح في الجدول(5).



جدول (5): طيف الأشعة تحت الحمراء لحامض البنزلك قبل التشعيع

FTIR νcm^{-1} (KBr)					
Compound	**O-H**	**C=O**	**C-H (Ar)**	**C=C(Ar)**	**C-O-C**
حامض البنزلك قبل التشعيع	3399 cm^{-1}(s)	1719 cm^{-1}(s)	3014 cm^{-1}(w) 3043 cm^{-1}(w)	1448 cm^{-1}(m)	-
المركب الناتج بعد التشعيع	3450 cm^{-1}(w)	1743 cm^{-1}(s)	3028 cm^{-1}(w) 3060 cm^{-1}(w)	1448 cm^{-1}(m)	1148 cm^{-1} sy (w) 1252 cm^{-1} as (s)

كذلك أجريت بعض الكشوفات المختبرية للكشف عن الاسترات والحوامض الكربوكسيلية للتأكد من الناتج فكانت النتائج كما هي موضحة في الجدول (6).

جدول (6): نتائج كشف الاسترات والحوامض الكربوكسيلية

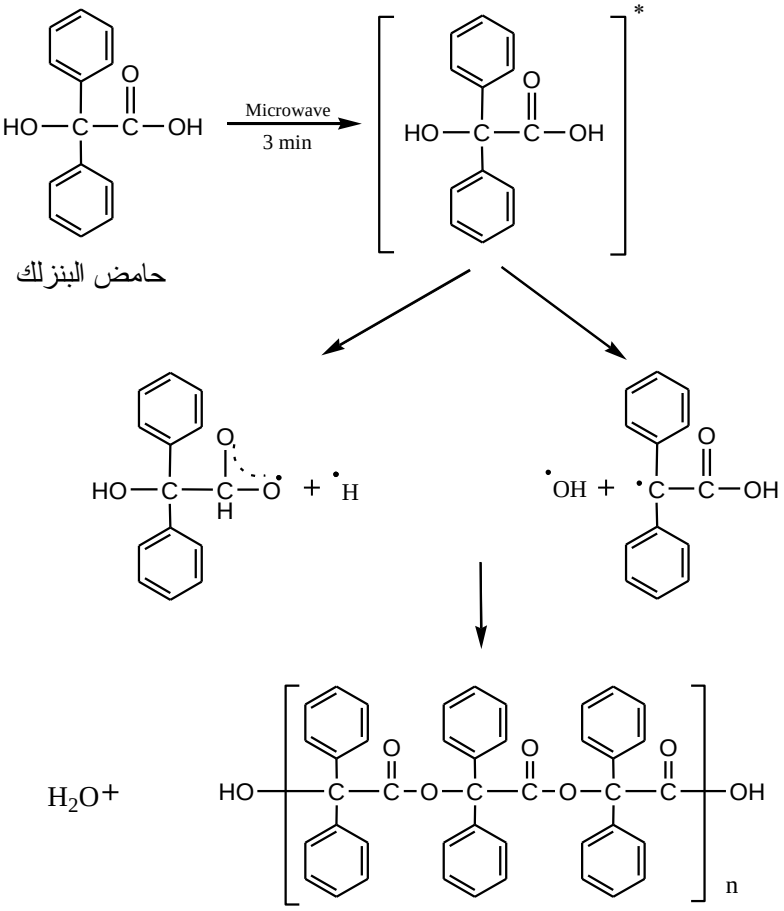
الاسترات	**الحوامض الكاربوكسيلية**
كشف هيدروكزامات الحديديك	**كشف الايوديد ايودات**
موجب	سالب

نلحظ من خلال النتائج أعلاه أن قيمة درجة الانصهار قد انخفضت (من 150 إلى -112) C^o (108) أما طيف الأشعة فوق البنفسجية فقد اظهر إزاحة الحزمتان التابعة لانتقالات π في طيف حامض البنزلك إلى طول موجي أعلى حيث أزيحت الحزمة الأولى من (231 nm) إلى (244

nm) والحزمة الثانية من (259 nm) إلى (274 nm) بالإضافة إلى ظهور حزمة ثالثة عند (495 nm) والتي قد تكون ناتجة عن بعض التلوث الموجود في المادة الأولية ، وكما ذكرنا سابقا أن هذه الإزاحة تحدث عند زيارة الترابط (البلمرة) ضمن المركب الذي يحتوي على انتقالات π[17]. وقد كانت نتائج الكشوفات المختبرية قد أعطت كشفاً موجباً للاسترات لذلك نتوقع أن ناتج تعريض حامض البنزلك إلى أشعة الميكروويف هو بولي استر ، وما يدعم هذا الاستنتاج أيضا طيف الأشعة تحت الحمراء حيث نلاحظ ظهور الحزمتان الخاصة بالآصرة (C-O-C) أيضا وكذلك الإزاحة الواضحة للحزمة الخاصة بمجموعة الكاربونيل إلى عدد موجي أعلى حيث أن تردد مجموعة الكاربونيل في الاسترات يتراوح بين ($1780-1740\ cm^{-1}$)[16]. كما نلحظ أيضا انخفاض شدة الحزمة العريضة لمجموعة الهيدروكسيل بشكل كبير ، لذلك نتوقع أن ميكانيكية تحول حامض الـبنزلك إلى بولي استر نتيجة التعرض لأشعة الميكروويف مشابه لميكانيكية تفاعل حامض الكلايكولك وحامض الماندلك ، إي ناجمة عن تفاعل جذور حرة تتكون نتيجة تفكك الحالة المثارة لجزيئة حامض البنزلك نتيجة التعرض لأشعة الميكروويف حيث يعتقد يتكون جذر الهيدروكسيل الحر نتيجة لكسر آصرة مجموعة الهيدروكسيل الكحولية عند ذرة الكاربون ألفا وكذلك الجذر الحر لحامض البنزلك ، إلا أن وجود مجموعتي البنزين قد تحدث نوع من الإعاقة الفراغية (بشكل مشابه لحامض الماندلك) والتي قد تؤثر على طول سلسلة البوليمر الناتج وبالتالي انخفاض في قيمة الوزن ا لجزيئي والذي بدوره يؤدي الى انخفاض قيمة درجة الانصهار نتيجة تكون بوليمر ذو وزن جزيئي قليل نسبيا (olegomer)، وهذا مشابه لحالة البولي اثيلين واطئ الكثافة حيث تكون درجة انصهاره (C^o83)، اما درجة الانصهار في حالة البولي اثيلين المتوسط الكثافة تكون ($C^o١٣١$)[١٨].

كذلك يتكون جذر الهيدروجين الحر نتيجة انفصاله عن مجموعة الكاربوكسيل مكوناً الاستر وجزيئة ماء. والمخطط (3) أدناه يوضح ميكانيكية تفاعل حامض البنزلك مع أشعة الميكروويف لتكوين البولي استر.

مخطط (3): ميكانيكية تفاعل حامض البنزلك مع أشعة الميكروويف لتكوين البولي استر.



المصادر:

1) Andre L. "Microwaves in Organic Synthesis" WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim, 2006.

2) Petr K. Radovan R. Dominik H. Jaromir L. Petr K. and Andre L., Photochem. Photobiol. Sci., 1: 1012–1016(2002).

3) Vladimoar C. and Milan H., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 123: 21-23(1999).

4) Vladimır C. Jana K. Jindrich K. and Milan H., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 168:197–204 (2004).

5) Vladimır C. Jana K. Jindrich K. and Milan H., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 174:38–44 (2005).

6) Vladimır C. Leona V. Stanislav R. and Milan H., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 179: 229–233 (2006).

7) Shadpour M. and Zahra R., European Polymer Journal., 43:5017-5025 (2007).

8) Hui-Ming Y. Same-Ting C. Min-Jen T. Shui-Tein. and Kung-Tsung W., J. Chem. Research.,75: 62- 63(1999).

9) Rani J., AAPS PharmSciTech.,7:1-7(2006).

10) Taiyo Y. Naoki K. and Tetsuya T., Biomaterials., 28: 1 –6 (2008).

11) Elisabetta C. Donatella G. Sofia A. Caterina F. Manuela S. Dorotea M. Maria G. Rosario P. and Francesco C., Biomaterials., 29: 1400-1411(2008).

12) Sinae K. Sang-Soo K. Soo-Hong L. Seong Eun A.So-Jung G.,Joon-Ho S. Byung-Soo K. and Hyung-Min C., Biomaterials., 29: 1043–1053(2008).

13) Meng D. Lakshmi N. Syam N. Sangamesh K.Tao J. Nicholas. K Anurima S. Harry A. and Cato L., Biomaterials., 29: 337–349(2008).

14) Z.J. Yu, L.J. Liu., European Polymer Journal.,40: 2213–2220 (2004).

١٥) محمد نزار، خالد محمود، مروان زكريا "الكيمياء العضوية" جامعة الموصل، 1988.

١٦) في.أم.بارخ، ترجمة عبد الحسين شربة وآخرون "أطياف امتصاص الجزيئات الكبيرة " ص،46، جامعة الموصل، 1985.

17) Brun D. Cherdron H. Rehahn M. Ritter H. and Voit B., "Polymer Synthesis: Theory and Practice" Springer p81, 2004.

18) Brandrup. J, Immergut.E, and Grulke.A “Polymer Handbook” GWily, p:371,1998.