

جدائی، شناسائی و اندازه گیری ارتو-متا و پاراکلروپروپیل بنزنها*

نوشته:

دکتر مرتضی خسروی - دکتر ایرج پرچم آزاد - مریم فخرائی

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تهران

چکیده:

آکیلاسیون کاتالیتیکی کلروبنزن بتوسط سیکلوپروپان منجر به تشکیل p, m, o کلرو n - پروپیل بنزن و p, m, o کلرو ایزوپروپیل بنزن می گردد که می توان با تغییر شرایط آزمون، درصد نسبی متا کلرو ایزوپروپیل بنزن را که اغلب کم تر از ۱۰ درصد است (۴) تا حدود ۴۴ درصد افزایش داد (۳). روش و شرایط مربوط به آکیلاسیون حلقه بنزنی (۲ و ۳ و ۶ و ۷ و ۸ و ۹) بخصوص کلروبنزن (۳ و ۴) بتوسط سیکلوپروپان قبلا بتوسط نویسندگان این مقاله منتشر گردیده است و این مقاله فقط به روش های مربوط به تفکیک ایزومرها از یکدیگر، شناسائی و اندازه گیری آنها اختصاص دارد.

قسمت تجربی - آنالیز مخلوط ایزومرها بطور کلی با استفاده از دستگاه های کاز کروماتوگراف و بیناب سنج رزونانس مغناطیسی هسته انجام گردیده است. به منظور تسهیل و خودداری از ذکر نام کامل این ایزومرها، مشتقات ارتو-متا و پارا کلرو n - پروپیل بنزن را به ترتیب با علائم P_n و m_n ، O_n و مشتقات ارتو-متا و پارا کلرو کومن را به ترتیب با علائم P_i و m_i ، O_i مشخص نموده ایم.

الف - برای تفکیک و اندازه گیری ترکیبات سونوکلره فوق الذکر از کروماتوگرافی روی ستون و کروماتوگرافی در فاز گاز استفاده گردید. چون نتایج حاصل از کروماتوگرافی مخلوط روی ستون در شرایط مختلف (از نظر فاز جامد و فاز متحرک) رضایت بخش نبود لذا برای جدائی ایزومرها از یکدیگر از دستگاه کاز کروماتوگراف کمک گرفته شد. در این عملیات از فازهای مختلفی از جمله سیلیکون «SE-30(methyl)»، سیلیکون فلئورو «QF-1»، آپیزون L، هالکومید M18 OL - مخلوط آپیزون L و هالکومید

* - این تحقیق در آزمایشگاه شیمی صنعتی دانشکده علوم با استفاده از اعتبارات شورای تحقیقات علمی دانشگاه تهران انجام گردیده است.

M18 OL و ... درستون‌هائی بطول ۱۰ تا ۳ متر استفاده گردید. در این آزمون‌ها، درجه حرارت ستون ۷ تا ۱۳ درجه سانتی‌گراد بصورت ایزو ترم یا با پروگراماسیون حرارتی بوده است. متأسفانه باید یادآور شد، کروماتوگرام‌های حاصل یا تعداد کمتری ایزومر از آنچه با تئوری پیش‌بینی میشد نشان می‌داد و یا اینکه جدا شدن پیک‌ها فقط بصورت تغییر شیب دامنه پیک‌ها آشکار می‌گشت. بالاخره با استفاده از ستونی بطول ۱۲ متر از فولاد زنگ‌نزن، پر شده با کروموزورب W, regular، آغشته به ۱۰٪ «سیلیکون (فلوئورو)» QF-1 شش ایزومر مونوکلره بطور رضایت بخشی از یکدیگر (مطابق کروماتوگرام ۱) جدا گردید. برای روشن شدن بیشتر، ما زمان بازداری این ایزومرها در برخی از شرایط تجربی انتخاب شده برحسب دقیقه نسبت به کلروبنزن در جدول ۱ داده می‌شود.

جدول ۱

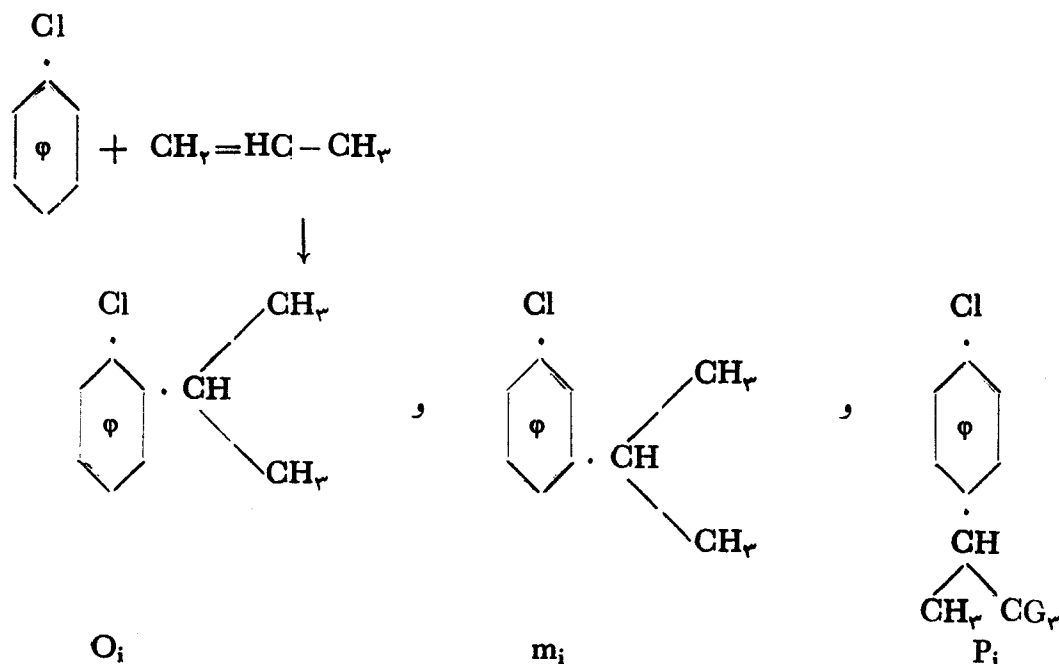
| زمان بازداری برحسب دقیقه | | | | | | دبی در دقیقه | نوع گاز حامل | حرارت ستون (°C) | طول ستون (متر) | فاز ساکن |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|--------------|-----------------|----------------|---------------------|
| P _n | m _n | P _i | m _i | O _n | O _i | | | | | |
| ۱۲۱ | ۱۱۰ | ۹۹ | ۹۳ | ۸۷ | ۷۰ | ۱۲ | هلیوم | ۱۰۰ | ۱۲ | سیلیکون فلوئورو ۱۰٪ |
| ۱۴ | ۱۲٫۷ | | ۱۰٫۷ | | ۸ | ۳۰ | هیدروژن | ۱۱۰ | ۱٫۵ | هالکومید ۲۰٪ |
| ۲۷٫۶ | | ۲۲٫۳ | | ۲۰٫۵ | ۱۷٫۶ | ۴۶ | هیدروژن | ۹۰ | ۱٫۵ | آبیزون L ۵٪ |

ب- به منظور شناسائی شش ایزومر مونوکلره اقدام به تهیه مواد رفرانس به روی‌های زیر گردید:

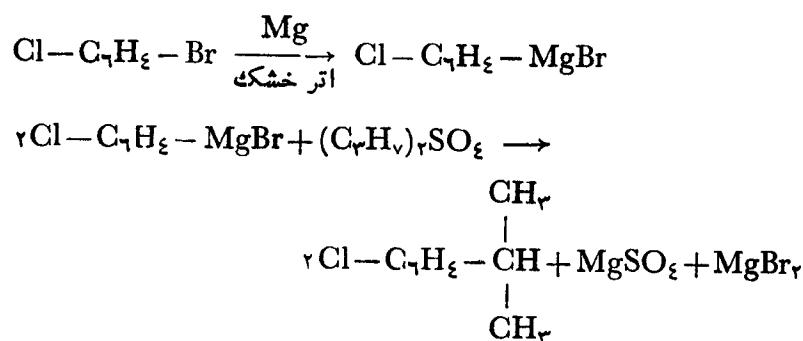
۱- بمنظور شناسائی کلی سه ایزومر مونوکلره کومن، آلکیلاسیون کلروبنزن در شرایط لازم بتوسط

پروپن انجام گردید و بتوسط گاز کروماتوگراف این سه ایزومر از سه ایزومر مونوکلره n پروپیل بنزن تمیز

داده شد.



۲- برای تهیه ایزومرهای مونوکلره ایزوپروپیل بنزن (P_i , m_i , O_i) هریک بطور جداگانه از اثر سولفات دی ایزوپروپیل بر روی مشتقات منیزین بروموکلروبنزن مربوطه استفاده گردید.

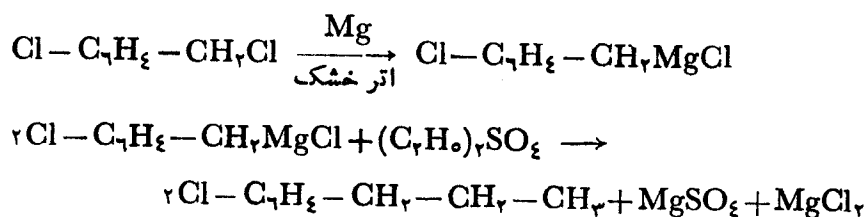


در این جا لازم به یادآوری دو نکته می باشد یکی اینکه برای تهیه سولفات دی ایزوپروپیل (که بسیار ناپایدار است) در شرایط خاص از عبور پروپین در اسید سولفوریک غلیظ یا از اثر برومور ایزوپروپیل بر روی سولفات نقره استفاده شد دیگر آنکه در واکنش های فوق (واکنش های تهیه کلروکومن ها) همیشه واکنش های ثانوی پدیدار می گردند بدین معنی که اگر مثلاً واکنش از پارابروموکلروبنزن شروع گردیده است در خاتمه مخلوطی از سه ایزومر P_i , m_i , O_i بدست می آید درحالیکه نسبت درصد ایزومر مورد انتظار نسبت به سایر ایزومرها بیشتر می باشد (جدول ۲).

جدول ۲

| P_i | m_i | O_i | ماده اولیه |
|-------|-------|-------|--------------------|
| ۴ | ۱۲ | ۸۴ | ارتو بروموکلروبنزن |
| ۱۷۰۵ | ۴۹ | ۲۳۰ | متا بروموکلروبنزن |

۳- بالاخره برای تهیه هریک از ایزومرهای مونوکلرو $-n$ پروپیل بنزن به تنهایی، سولفات دی اتیل بر روی مشتقات منیزین ارتو تولیل کلرومتان، متاتولیل کلرومتان و پارا تولیل کلرومتان اثر داده شد (۱).



ج - برای تأیید شناسائی ها، از دستگاه بیناب سنج رزوفانس مغناطیسی هسته «R.M.N» کمک گرفته شد. ضمناً بمنظور اطمینان بیشتر، ایزومرهای P_i و O_i موجود در مخلوط حاصل از آلکیلاسیون کلروبنزن بتوسط سیکلوپروپان به کمک گاز کروماتوگرافی تهیه ای به حالت خالص جمع آوری شد و بوسیله

دستگاه‌های IR و R.M.N مورد شناسائی و تأیید قرار گرفت (به بیناب‌های RMN ۱ تا ۵ مراجعه شود).

نتیجه: جدائی، شناسائی و اندازه‌گیری ترکیبات حاصل از آلکیلاسیون کلروبنزن بتوسط سیکلو پروپان که در شرایط ویژه‌ای (۳) فقط ایجاد ترکیبات مونوکلره n - پروپیل بنزن (P_n, m_n, O_n) و در شرایط دیگر علاوه بر سه ایزومر ذکر شده نیز تولید سه ایزومر مونوکلره کومن (P_i, m_i, O_i) می‌نماید (که در حالت اخیر تعداد ایزومرهای تشکیل شده برابر با تعداد ایزومرهای پیش‌بینی شده از نظر تئوری می‌باشد) برای اولین بار با استفاده از دستگاه‌های گاز کروماتوگراف «CPV»، رزونانس مغناطیسی هسته «R.M.N» و انفراروژ «IR» توسط نویسندگان این مقاله انجام گردیده است.

بیبلیوگرافی:

برای بیبلیوگرافی به متن لاتین مقاله مراجعه شود.

