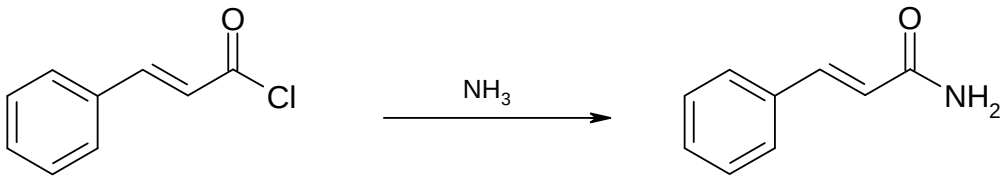
2017 تفاعل حامض سناميك كلوريد والامونيا لتكوين سناميك اسيد امايد



C_9H_7ClO (166.6) | (17.0) | C_9H_9NO (147.2)

التصنيف

انواع التفاعل وتصنيف المواد

تفاعل مجموعة الكاربونيل في مشتقات الحامض الكاربوكسيلي،اسيد امايد، حامض كلوريد الكاربوكسيلي

طرق العمل

التحريك بقضيب مغناطيسي ،اضافة نقطه نقطه من قمع, التحريك،الاستخلاص،التبخير بمبخر دوار ،اعادة التبلور ،الترشيح، استعمال التبريد بالحمام الجليدي.

التعليمات(بمستوى 100 ملمول)

المعدات

دورق ذو ثلاث رقبات سعة 250 مل،مكثف راجع،قمع اضافه بدون موازن ضغط ،محرك مغناطيسي، قمع فصل سعة 500 مل،مبخر دوار ،حمام جليدي، مفرغة هواء .

المواد

سناميك اسيد كلوريد (ترانس)	16.6غم (100ملمول)
درجةغليانه(32-35م^5) (الناتج المقطر عن التجربه 2013)	
محلول الامونيا المائي المركز(25%)	80مل (70غم،1مول)
ثلاثي بيوتل ميثل ايثر(درجة غليان55م^5)	80مل

اثيل استات(درجة غليان 77 ^{5}م)	140 مل
كبريتات الصوديوم للتجفيف	حوالي 5غم

التفاعل:

توضع 80 مل من محلول الامونيا المائي المركز في الدورق ذو ثلاث رقبات سعة 250 مل مركب عليه مكثف وبداخله قضيب مغناطيسي للتحريك وقمع اضافه بدون موازن ضغط يبرد الدورق في حمام جليدي.يضاف 16.6غم (100ملمول)سينانميك اسيد كلوريد (ترانس)المذاب في 80 مل ثلاثي-بيوتل ميثل ايثر بواسطة قمع اضافه اثناء التحريك(خلال 30دقيقه)لتجنب تفاعل قوي .ثم الاستمراربالتحريك لمدة 30 دقيقه اخرى على درجة حرارة الغرفه .يتكون راسب ناعم (لا تفصله).

اكمل العمل

تنقل محتويات الدورق الى قمع فصل سعة 500 مل .ثم يشطف الدورق بداية ب50 مل من الماء و50 مل ايثل استات.وهذه جميعا تضاف الى قمع الفصل. .يرج القمع بقوه ثم تنفصل الطبقات ثم تغسل الطبقة المائيه ثلاث مرات ب30مل اثيل استات كل مره .
تجفف الطبقات العضويه المتجمعه فوق كبريتات الصوديوم ثم يرشح عامل التجفيف ويبخر المذيب بالمبخر الدوار. يبقى اميد حامض السنانميك كماده صلبه بيضاء حيث تجفف تحت ضغط منخفض بحيث يصل الى وزن ثابت .
الناتج 12غم (81.5ملمول،82%)درجة انصهار 146-148م^5 النقاوه HPLC اكثر من 99%.
يمكن اعادة التبلور من الماء ثم يجفف كليا تحت ضغط منخفض حتى تزول كامل كمية الماء (وزن ثابت).
الناتج:10.8غم (73.4ملمول73%)درجة انصهار147-148م^5 الاطياف وكذالك HPLC لا تختلف عن الماده غير المتبلوره.
يمكن ان تحمض الطبقه المائيه ثم ترج لمرتين مع 50 مل من اثيل ميثل استات .وبعد تجفيف الطبقه العضويه بكبريتات الصوديوم وتبخير المذيب بالمبخر الدوار يتخلف حوالي 200 ملغم من ماده صلبه بيضاء ،الطبقه المائيه لا تحتوي على الماده تذكر حسب شروط HPLC.وبعد تبخر الماء بالمبخر الدوار يتبقى ماده صلبه بيضاء تتكون بشكل رئيسي من كلوريد الامنيوم.

ملاحظات :

عند استعمال سنانميك اسيد كلوريد الخام لاجراء التفاعل (13.5 غم انظر تجربه 2013)تفصل سنانميك اسيد امايد بدون اعادة بلوره بناتج 9.65غم (65.6ملمول ،66%بالرجوع الى حامض السنانميك (14.8غم ،100 ملمول).
عند اضافة سنانميك اسيد كلوريد للامونيا المركزه فأنه لا يسمح بأستعمال قمع اضافه يحتوي على منظم ضغط لأن ابخرة الامونيا سترتفع الى محلول اسيد الكلوريد حيث تتفاعل معه وتكون الامايد والتي تترسب داخل قمع الأضافه يمكن اضافة محلول اسيد كلوريد من خلال (حاقنه) .

ادارة المخلفات
التخلص من الفضلات

الفضلات	التخلص منها
مخلوط المذيبات المقطر	المذيبات العضويه ,خال من الهلوجينات
الطبقه المائيه	المذيبات المائيه ،يحتوي هالوجينات
كبريتات الصوديوم	المخلفات الصلبه ،خال من الزئبق
الطبقه المائيه الام	المذيبات المائيه ،خال من الهالوجينات

الزمن

حوالي 2 ساعه بدون عملية اعادة البلوره .

استراحه

بعد عملية الرج

درجة الصعوبه

سهله

التعليمات(بمستوى 10 ملمول)

المعدات

دورق ذو ثلاث رقبات سعة 100 مل،مكثف راجع،قمع اضافه بدون موازن ضغط ،محرك مغناطيسي، قمع فصل سعة 100 مل،مبخر دوار ،حمام جليدي ،مفرغة هواء .

المواد

سناميك اسيد كلوريد (ترانس)	1.66غم (10ملمول)
درجةغليانه(32-35م^5) (الناتج المقطر عن التجربه 2013)	
محلول الامونيا المائي المركز(25%)	10مل
(8.7غم،125ملمول)	
ثلاثي- بيوتل ميثل ايثر(درجة غليان55م^5)	10مل
اثيل استات(درجة غليان 77 ^{5}م)	40 مل
كبريتات الصوديوم للتجفيف	حوالي 1غم

التفاعل:

توضع 10 مل من محلول الامونيا المائي المركز في الدورق ذو ثلاث رقبات سعة 100 مل مركب عليه مكثف وبداخله قضيب مغناطيسي للتحريك وقمع اضافه بدون موازن ضغط يبرد الدورق في حمام جليدي. يضاف 1.66غم (10ملمول) سيناميك اسيد كلوريد (ترانس)المذاب في 10 مل ثلاثي -بيوتل ميثل ايثر بواسطة قمع اضافه اثناء التحريك(خلال 15دقيقه) لتجنب تفاعل قوي .ثم الاستمرار بالتحريك لمدة 30 دقيقه اخرى على درجة حرارة الغرفه يتكون راسب ناعم والذي لا يفصل عادة.

اكمل العمل

تنقل محتويات الدورق الى قمع فصل سعة 100 مل .ثم يشطف الدورق بداية ب10 مل من الماء و10 مل ايثل استات.وهذه جميعا تضاف الى قمع الفصل ثم .برج القمع بقوه و تفصل الطبقات ثم تغسل الطبقة المائيه ثلاث مرات ب10مل اثيل استات كل مره .
تجفف الطبقات العضويه المتجمعه فوق كبريتات الصوديوم ثم يرشح عامل التجفيف ويبخر المذيب بالمبخر الدوار. يبقى اميد حامض السناميك كماده صلبه بيضاء حيث تجفف تحت ضغط منخفض بحيث تصل الى وزن ثابت .
الناتج 1.15غم (7.81ملمول،78%) درجة انصهار 146-148م^5 النقاوه HPLC اكثر من 99%.
يمكن اعادة التبلور من الماء ثم يجفف كليا تحت ضغط منخفض حتى تزال كامل كمية الماء (وزن ثابت).
الناتج:900 ملغم (6.12ملمول ،61 %) درجة انصهار147-148م^5 الاطياف وكذالك HPLC لا تختلف عن الماده غير المتبلوره.

.

ملاحظات :

عند استعمال سناميك اسيد كلوريد الخام لاجراء التفاعل (1.4 غم، انظر تجربه 2013) تفصل سناميك اسيد امايد بدون اعادة بلوره بناتج 1.05غم (7.14ملمول ،71%) بالرجوع الى حامض السناميك (1.4غم،10 ملمول)
عند اضافة سناميك اسيد كلوريد للامونيا المركزه فأنه لا يسمح بأستعمال قمع اضافه يحتوي على منظم ضغط لأن ابخرة الامونيا سترتفع الى محلول اسيد الكلوريد حيث تتفاعل معه وتكون الامايد والتي تترسب داخل قمع الأضافه يمكن اضافة محلول اسيد كلوريد من بواسطة حاقنه.

ادارة المخلفات

التخلص من الفضلات

الفضلات	التخلص منها
مخلوط المذيبات المقطر	المذيبات العضويه ، خال من الهلوجينات
الطبقه المائيه	المذيبات المائيه ،يحتوي هالوجينات
كبريتات الصوديوم	المخلفات الصلبه ،خال من الزئبق
الطبقه المائيه الام	المذيبات المائيه ،خال من الهالوجينات

الزمن

حوالي 2 ساعه بدون عملية اعادة البلوره

استراحه

بعد عملية الرج

درجة الصعوبه

سهله

التحاليل

HPLC

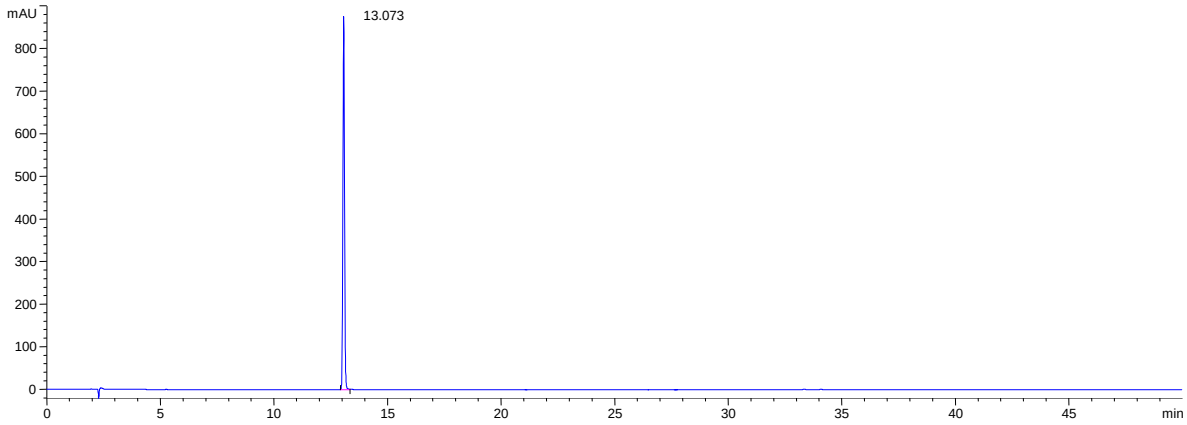
تحضير العينه :0.1 ملغم تذاب في 1مل اسيتونترل

شروط HPLC

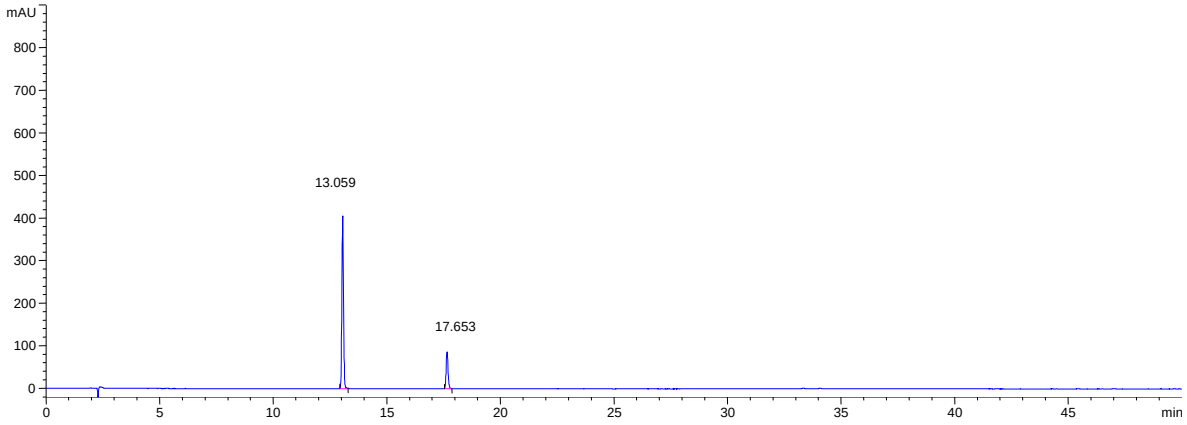
column:	Phenomenex Luna C18; size 3 µm, length 150 mm, internal diameter 4.6 mm
column temperature	25 °C
injection volume:	5.0 µL
gradient:	0 min 5% acetonitrile + 95% water (+ 0.0059% trifluoroacetic acid)
	40 min 95% acetonitrile + 5% water (+ 0.0059% trifluoroacetic acid)
	50 min 95% acetonitrile + 5% water (+ 0.0059% trifluoroacetic acid)
flow:	1.0 mL/min
wavelength:	220 nm

تحسب نسبة التركيز من المساحه تحت المنحنى.

HPLC للناتج قبل عملية اعادة التبلور

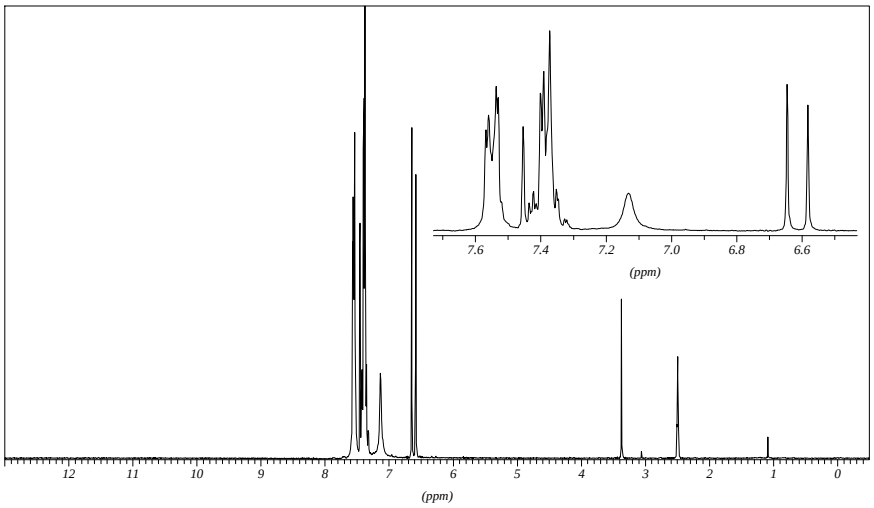


HPLC للمستخلص من الطبقه المائيه المحمضه

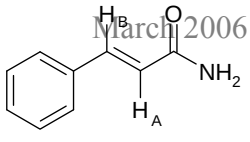


زمن الانحباس (د)	الماده	مساحة المنحنى %	
		HPLC I	**HPLC II**
13.1	cinnamic acid amide	100	80
17.7	cinnamic acid		20

طيف الرنين المغناطيسي الهيدروجيني للناتج النقي(250 MHz, DMSO-D_6)



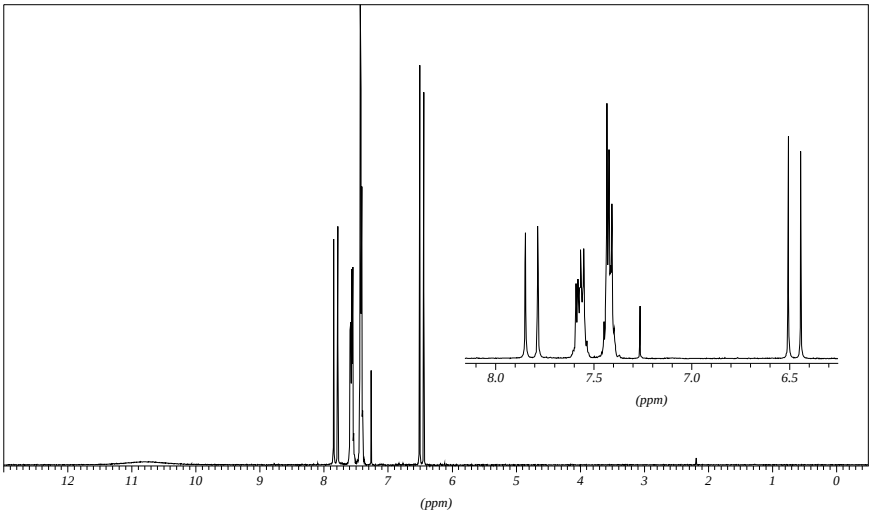
δ (ppm)	Multiplicity	Coupling constant (Hz)	Number of H	Assignment
6.61	d	J_{AB} = 15.9	1	H_A
7.13	wide s		1	NH (only one)

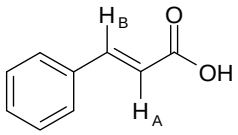


7.2 – 7.6	m		7	NH + CH aromatic +H_B
within the multiplett: 7.42	d	J_{AB} = 15.9	1 of 7	H_B

The signals at ppm < 4 originate from DMSO, water and *tert*-butyl methyl ether.

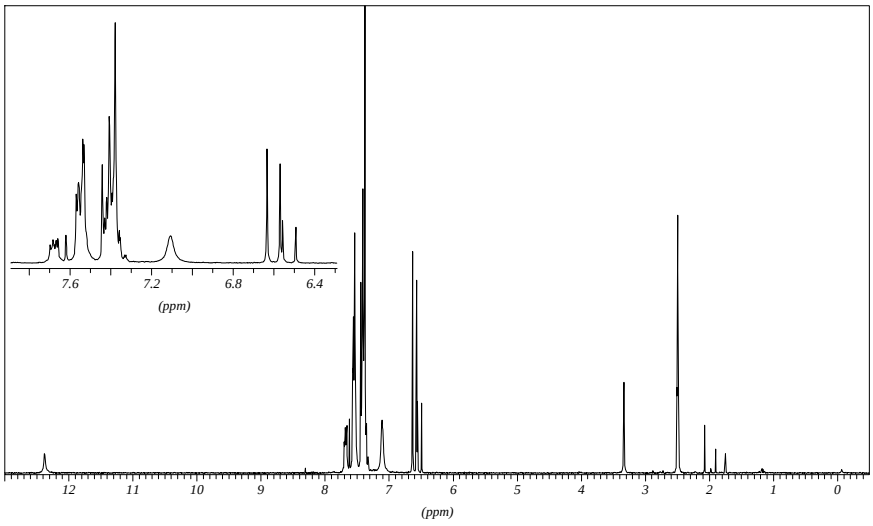
طيف الرنين المغناطيسي الهيدرجيني لحامض السينامك **(250 MHz, $CDCl_3$)** للمقارنه





δ (ppm)	Multiplicity	coupling constant (Hz)	Number of H	Assignment
6.48	d	J_{AB} = 16.0	1	H_A
7.35 – 7.65	m		5	CH arene
7.82	d	J_{AB} = 16.0	1	H_B
10.8	broad s		1	OH

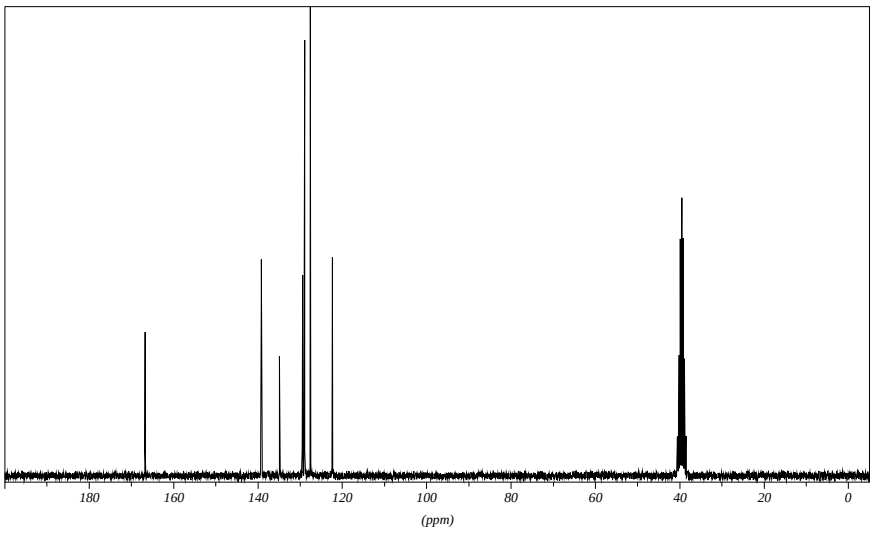
طيف الرنين المغناطيسي للمستخلص من الطبقه المائيه المحمضه



مخلوط من حامض سيناميك وسيناميك امايد**(250 MHz, DMSO-D_6)**

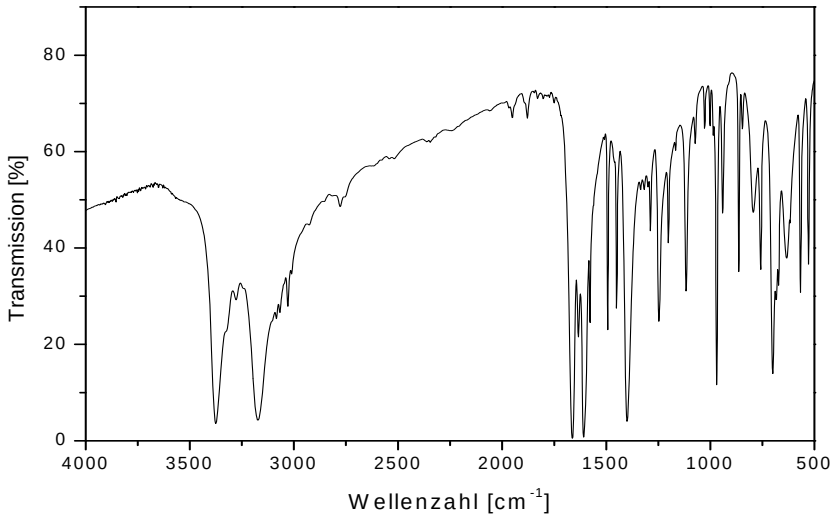
طيف الرنين المغناطيسي للكربون 13 للناتج النقي

(cinnamic acid amide) (250 MHz, DMSO-D_6)



δ (ppm)	**Assignment**
122.31	= **C**H – $CONH_2$
127.52	**C**H arene
128.90	**C**H arene
129.42	**C**H arene
134.86	$\mathbf{C}_{quart}$ arene
139.16	– **C**H = CH – $CONH_2$
166.68	– **C**ONH_2
38.5-40.5	solvent

طيف الاشعه تحت الحمراء(KBr)



(cm^{-1})	**Assignment**
3375, 3175	N – H – valence
3084	= C – H – valence,
1665	C = O – valence, amide
1634	
1610	C = C – valence, alkene
1580, 1495	C = C – valence, arene
1450	