تحضير مادة كلوروميثيل ايثر رياديا

مثيل ضايف السبتي وجواد كاظم جواد
شركة ابن سينا العامة – هيئة التصنيع العسكري - العراق

الخلاصة

تضمن هذا البحث تثبيت المعطيات المختبرية لطريقة تحضير مادة كلوروميثيل ايثر رياديا". تعتبر هذه المادة من المواد الأساسية الداخلة في تحضير مبادلات الأيونات السالبة القاعدية بنوعيها القوية والضعيفة في مرحلة (chloromethylation)، أي إدخال مجموعة كلوريد المثيل (CH_2Cl) على حلقة البنزين في كوبوليمر (الستايرين – ثنائي فنيل بنزين)، والتي من خلالها يتم استبدال الكلور بمجموعة الأمين. إن هذه المادة شديدة السمية، مسرطنة، مهيجة للعين والجلد وباهضة الثمن.

المقدمة

تعتبر مادة كلورو مثيل ايثر (CME) من المواد المهمة التي تدخل في التفاعلات الكيمياوية ومنها في تفاعلات الكيمياء العضوية حيث توفر مجموعة كلوريد المثيل. الصيغة العامة للمادة (C_2H_5ClO)، والصيغة التركيبية لها (CH_3OCH_2Cl)، ولها تسميات عديدة منها، ثنائي مثيل كلورو ايثر، كلورو ميثوكسي ميثان، مثيل كلوروميثيل ايثر، أحادي كلوروميثيل ايثر، كلورو ثنائي مثيل ايثر. المواصفات الفيزيائية للمادة مذكورة في الجدول رقم (١) ومن مواصفاتها، هي عبارة عن سائل عديم اللون ولها رائحة الأيثر المميزة، سريعة الاشتعال وتتحد بشدة مع الماء، ويمكن تقدير تركيزها في الهواء باستخدام تقنية كروماتوغرافيا الغاز وكثافتها (١,٠٦) غم/مللتر.

تدعى الطريقة العالمية المتبعة لإدخال مجموعة كلوريد المثيل (CH_2Cl) على حلقة البنزين (chloromethylation) والتي تتم باستخدام أحد الايثرات من نوع هاليد المثيل الكيل ايثر، ولقد استخدم لهذا الغرض مادة (CME) كما ورد في الأدبيات[٢،١]. ونظرا" لسمية هذه المادة وخطورتها الكيمياوية وتأثيراتها البيولوجية والمهيجة[٤،٣]، جعل التعامل مع هذه المادة بحذر وكذلك هنالك صعوبات في مناقلتها.

يحضر هذا النوع من الايثرات من تفاعل البارافورمالديهايد مع الكحولات بوجود غاز كلوريد الهيدروجين الجاف وبدرجات حرارية منخفضة (٠ – ٥°م) وذلك منعا" من تكسر هذه المادة وتحولها إلى مواد جديدة عند الارتفاع بدرجات الحرارة أو تلامسها مع الهواء الرطب[٥،١]. تحتاج هذه المادة إلى عملية تنقية بسبب وجود مادة (methylal) المصاحبة لها والناتجة من عملية تكسرها، لذا يجب تقطيرها ثلاث مرات كي يتم الحصول على المادة النقية (CME)[٦،٢] والتي يجب أن تحفظ في مكان بارد وجاف.

المواد وطرق العمل

المواد

كواشف تحليلية استخدمت كما استلمت من المجهز ما عدا كلوريد الكالسيوم اللامائي الذي يجفف بدرجة حرارة (١٢٠°م) ولمدة يوم كامل.

طرق العمل

تحضير غاز كلوريد الهيدروجين

يضاف حامض الهيدروكلوريك المركز بكمية (١,٢) لتر وتركيز (٣٠%) على حامض الكبريتيك المركز بتركيز (٩٨%) وبكمية (٢) لتر لغرض توليد غاز كلوريد الهيدروجين بمعدل (٣٥٠) مللتر/دقيقة وضغط (١,٢) جو وبنقاوة (٩٨%). يمرر الغاز الناتج على مصيدتين تحويان حامض الكبريتيك المركز (٩٨%) لغرض التخلص من

بخار الماء، حيث يصبح تركيز الغاز (٩٩%) بعد المصيدة الأولى وبتركيز (١٠٠%) بعد المصيدة الثانية كما في الشكل رقم (١).

* حجم حامض الكبريتيك بعد إضافة حامض الهيدروكلوريك يساوي (٢,٧٤) لتر وتركيزه (٧٣%).

تحضير كلورومثيل ايثر

يضاف مذيب الميثانول (٢٥٠) مللتر إلى البارافورمالديهايد (٣٠٠) غم مع التحريك السريع حيث تم قياس لزوجة الخليط وكانت تساوي (٤٨,٢٧) سنتي ستوك. يمرر غاز كلوريد الهيدروجين على الخليط، وبعد فترة من الزمن تتكون طبقتان (جدول رقم ٢). تفصل الطبقة العضوية عن الطبقة المائية حيث تجفف الأولى بإضافة كلوريد الكالسيوم اللامائي بكمية (٢٥) غم والذي يصبح وزنه (٦٥) غم بعد امتصاصه للماء ويجفف عند درجة حرارة (١٥٠°م) وفترة التجفيف (١٢) ساعة. تقطر الطبقة العضوية ثلاث مرات وتجمع المادة النقية عند درجة حرارة (٥٨ ــ ٦٠°م) وتحفظ في مكان بارد وجاف (الشكل رقم ١). تم إجراء العديد من التجارب المختبرية لغرض الوصول إلى افضل المعطيات التي يمكن اعتمادها في تحضير المادة رياديا".

$$CH_3OH + HCHO + HCl \rightarrow CH_3OCH_2Cl + H_2O$$

النتائج والمناقشة

من الممكن إنتاج غاز كلوريد الهيدروجين بعدة طرق منها إضافة حامض الكبريتيك المركز على ملح كلوريد الأمونيوم أو ملح كلوريد الصوديوم ولكن الطريقة المذكورة في هذا البحث هي الأكفأ من ناحية كمية الغاز المنتج وسهولة التعامل مع المخلفات وهي حامض الكبريتيك المخفف فقط.

عند خلط الميثانول مع البارافورمالديهايد يتكون محلول جيلاتيني كثيف القوام ويحتاج إلى خلط كفء حيث استخدم لهذا الغرض خلاط مربوط به قضيب من مادة التفلون كي لا يتأثر بغاز كلوريد الهيدروجين. من خلال التجارب العديدة التي تم إجراؤها، اتضح بان كفاءة تحضير المادة تزداد بامرار تيار سريع من غاز كلوريد الهيدروجين، وعند امرار هذا الغاز لمدة (٧) ساعات على خليط التفاعل وبصورة مستمرة تكونت طبقتان الأولى عضوية والثانية مائية وتم فصلهما، حيث استغرقت عملية الفصل نصف ساعة، بعدها تم تجفيف الطبقة العضوية بواسطة كلوريد الكالسيوم اللامائي ولمدة نصف ساعة.

تحتوي الطبقة العضوية بصورة أساسية على مادة كلورومثيل ايثر بنسبة عالية، ومادة (methylal)، مواد عضوية أخرى وماء حامضي. أما الطبقة المائية فإنها تحتوي على محلول حامضي وكمية قليلة من الطبقة العضوية المذابة بها المواد أعلاه حيث يتم معادلتها وترمى في المجاري. وبما أن المادة المطلوبة (CME) سريعة التبخر وتتأثر بالحرارة أي تعاني تكسر، لذلك تم تحضيرها في مفاعل أسطواني مبرد جيدا". يتم تقطير الطبقة العضوية كما في جدول رقم (٣).

١. المرحلة الأولى:

عند تقطير الطبقة العضوية في هذه المرحلة تم اخذ المقطع الأول، وبعد تحليل النموذج بجهاز كروماتوغرافيا الغاز (GC) اتضح بأنه مادة (methylal) التي يتم الاحتفاظ بها والاستفادة منها كأي مادة كيمياوية. بعد ذلك اخذ المقطع الثاني، حيث اثبت التحليل بأنه مادة (CME) وتم قياس كثافته وكانت تساوي (١,٠٨) غم/مللتر. أما الكمية المتبقية (١٥٠) مللتر، فقد اثبت التحليل أنها تحوي مواد عديدة ولذلك تم إهمالها. استغرقت هذه المرحلة أربع ساعات.

٢. المرحلة الثانية:

يتم تقطير المادة التي جمعت عند درجة حرارة (٥٠ ــ ٦٥°م) وبكمية (٣٢٠) مللتر في هذه المرحلة وكما في أدناه (جدول رقم ٣):

بعد تقطير المقطع الأول اثبت التحليل بأنه مادة (methylal)، وعند تقطير المقطع الثاني اثبت التحليل بأنه مادة (CME) وكثافته (١,٠٧) غم/مللتر. كانت كمية

المادة المتخلفة (٧ ــ ٨) مللتر واستغرقت عملية التقطير ثلاث ساعات.

٣. المرحلة الثالثة:

تؤخذ الكمية (٣١٠) مللتر وتقطر حيث يستلم المقطع الأول عند درجة حرارة (٥٨ ــ ٦٠°م) حيث كانت كثافته (١,٠٦) غم/مللتر ولزوجته (٠,٥٢٥) سنتي ستوك، أما المادة المتخلفة فقد كانت كميتها (١٠) مللتر. استغرقت عملية التقطير ثلاث ساعات وكانت نسبة المادة المنتجة (٦٤%).

تم تجفيف حامض الكبريتيك (لغرض إعادة تنشيطه) عند درجة حرارة (٢٥٠ °م) حيث استغرقت عملية التجفيف (٦) ساعات.

المصادر

1. Pepper, K.W., Paisley, H. M., and Young, M.W.; J. Org. Chem., 4097-4105, 1953.
2. Jones, G.D.; Ind. & Eng. Chem.; 44, 11, 2686, 1974.
3. Tayler, L.D. and Simon, N.S.; J. Phys. Chem.; 78,2696,1974.
4. Tow, J.C., Westover, L.B., and Sounabend, L.F.; J. Phys. Chem.; 78, 1098, 1974.
5. Warshawsky, A., Deshe, A., and Gutman, R.; Brit. Polym. J.; 16243, 1984.
6. Organic Reactions; John Wiley & Sons Inc.; New York, 1942, vol. 1, p. 68.

شكر وتقدير

يشكر الباحثون الجهود التي قدمها العاملون في مختبر التحاليل في شركة ابن سينا العامة.

جدول رقم (١) المواصفات الفيزياوية لمادة كلوروميثيل ايثر

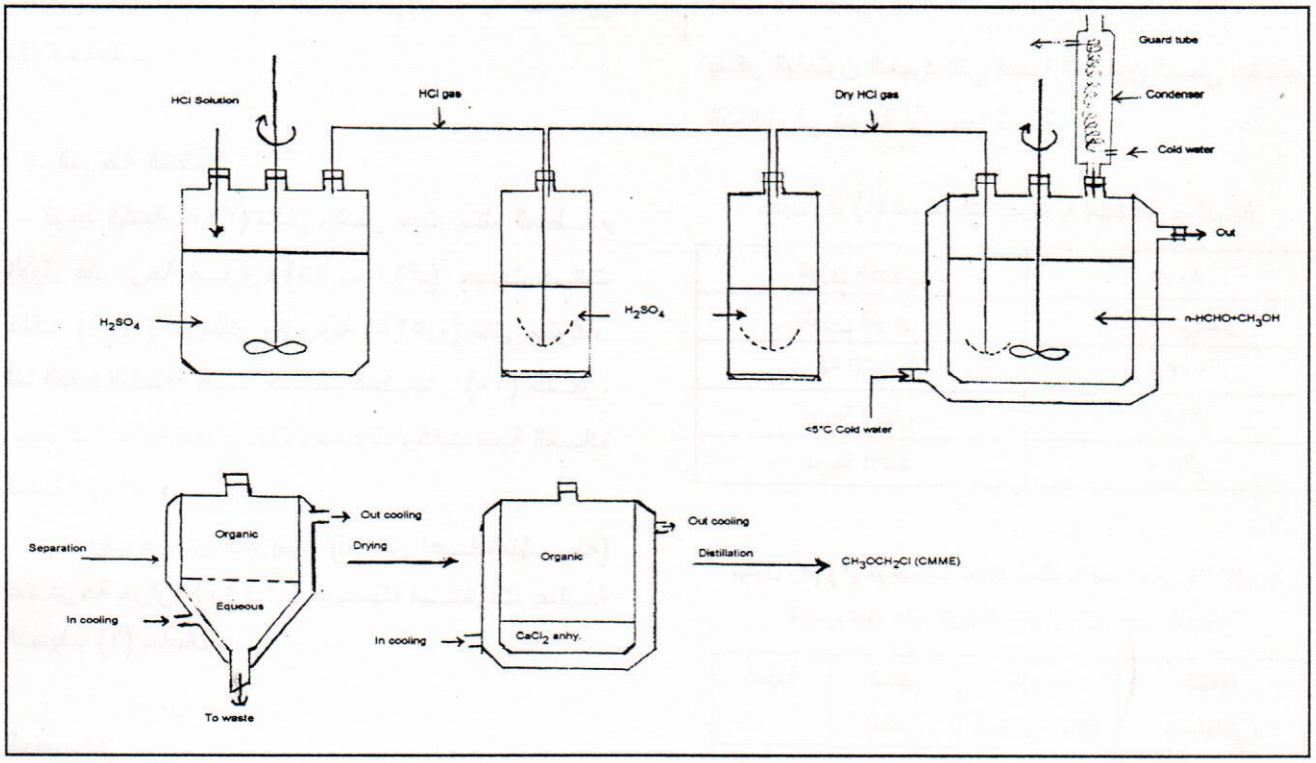
الوزن الجزيئي	٨٠,٥
الوزن النوعي	١,٠٦ غم/مللتر
درجة الانصهار	- ١٠٣,٥°م
درجة الغليان	٥٩,١°م
درجة الاتقاد	- ٨°م

جدول رقم (٢) مواصفات المواد المتكونة بعد امرار غاز كلوريد الهيدروجين على خليط الميثانول والبارافورمالديهايد

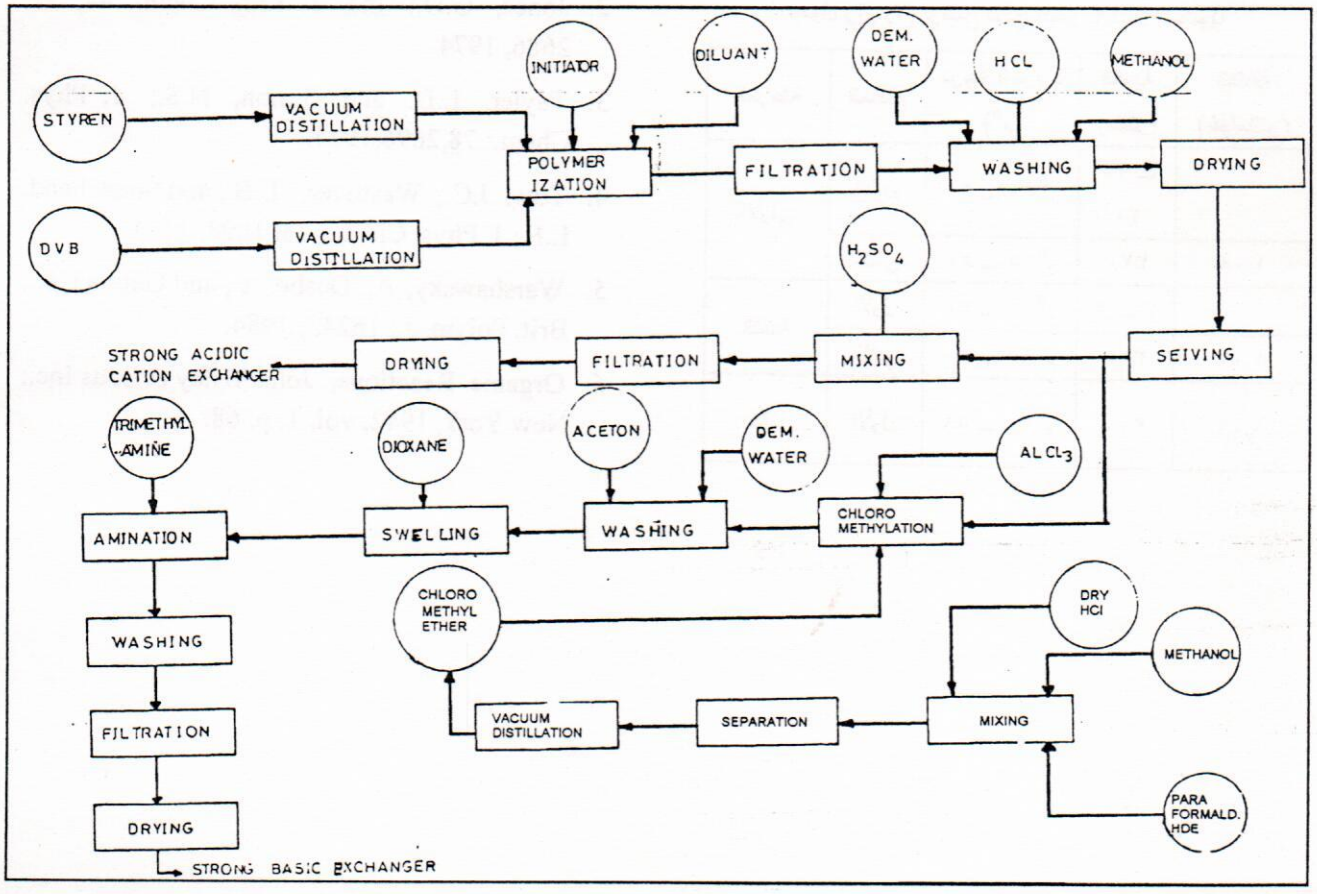
الطبقة	الحجم (مللتر)	اللزوجة (سنتي ستوك)	الكثافة (غم/مللتر)
العضوية	٥٤٠	٠,٦٠٦	١,١٢
المائية	٢٥٥	٣,٧٧	١,١٨

جدول رقم (٣) يوضح نتائج تقطير الطبقة العضوية

المرحلة	المقطع	درجة الحرارة (°م)	الكمية (مللتر)	الكثافة (غم/مللتر)
الأولى	الأول	٣٠ ــ ٥٠°م	١٥ ــ ٢٠	
	الثاني	٥٠ ــ ٦٥°م	٣٢٠	١,٠٨
الثانية	الأول	٣٠ ــ ٥٠°م	٢ ــ ٣	
	الثاني	٥٠ ــ ٦٥°م	٣١٠	١,٠٧
الثالثة	الأول	٥٨ ــ ٦٠°م	٣٠٠	١,٠٦



شكل (١) المنظومة المقترحة لتحضير (CMME)



شكل (٢)