

اثر کلرورسولفوریل روی اسیدهای سیر شده سنگین

نوشته‌ی

دکتر عطاءالله دانش‌راد

استاد یار دانشکده فنی

مطالبی که از نظر خوانندگان میگذرد خلاصه مقاله‌ای است از نگارنده تحت عنوان

Action du chlorure de sulfuryle sur les acides aliphatiques saturés supérieurs

که در صفحات ۲۵۵ تا ۲۸۱ شماره ۶۳ مجله

Journal des recherches du Centre National de la Recherche Scientifique

ژوئن ۱۹۶۳ منتشر شده است.

پیش‌گفتار - کلورواسیون و خصوصاً سولفوناسیون زنجیرهای پارافینی مسائل خاصی را در شیمی آلی پیش می‌آورد. چه ترکیبات سولفون در سالهای اخیر از نظر اقتصادی اهمیت خاص پیدا کرده‌اند. دیرزمانی است که کلورواسیون فتوشیمیایی اسیدهای کربواکسیلیک شناخته شده‌اند^(۱)، (۲) همچنین عمل کلر دادن باین نوع ترکیبات توسط کلردر مجاور کاتالیزورهای معروف به‌حامل یون بخوبی شناخته شده است^(۳)، (۴) از طرف دیگر Kharasch^(۵) در سال ۱۹۴۰ و Savary و Desnuelle^(۶) در سال ۱۹۵۲ با استفاده از کلرورسولفوریل اسیدهای کربواکسیلیک کلردار بدست آورده‌اند. ولی در مورد اسیدهای چرب دارای یک عامل سولفونیک که جزء شوینده‌های آنیونیک محسوب میشوند و در اقتصاد امروزی ممالک جای نسبتاً مهمی را دارند باید متذکر شد که میتوان آنها را از اکسیداسیون مرکاپتانهای مربوط^(۷) ویا از اثر سولفیت

1) Garner W.—Ber., 1901, 34, 4046.

2) Smith P. et den Hertog H.—Rec. Trav. Chim. Pays Bas, 1958, 77,73.

3) Markownikoff W.—Ann. Chem., Dtsch., 1870, 153,241.

4) Wolfenstein R. et Rolle J.—Ber., 1908, 41,733.

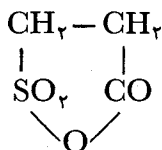
5) Kharasch M., Erbert H. et Brown C.—J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62,925.

6) Savary P. et Desnuelle P.—Bull. Soc. Chim. Fr., 1952, 213.

7) Levene P., Mori T. et Mikeska L.—J. Biol. Chem., 1927, 75,337.

سدیم برروی مشتقات برم دار اسیدهای چرب (۱)، (۲) بدست آورد ولی همیشه بازده عمل بسیار کم است. اخیراً Stirton و همکارانش با استفاده از انیدرید سولفوریک استایلیزه موفق شده‌اند اسیدهای چرب زنجیری را در وضعیت α سولفونه نمایند (۳)، (۴)، (۵). فعل و انفعال فوتوشیمیائی مخلوط گازهای کلروانیدرید سولفورو با اسیدهای اشباع نیز تولید مشتقات سولفوکلره اسیدهای فوق را مینماید (۶).

از طرف دیگر Kharasch (۷) نشان داده است که اسیدهای چرب با زنجیر کوتاه (اسید پروپیونیک و ایزوبوتیریک) توسط کلروسولفوریل در مجاور کاتالیزور پیریدین به انیدرید داخلی مبدل میگردند.



بطوریکه مشاهده میگردد آنچه به اسیدهای کلردار مربوط میشود هنوز شناسائی ساختمان مولکولی و همچنین ایزومرهای مربوط بآنها ناشناخته مانده است و بهمین نحو کوشش در ایجاد یک عامل سولفونیک برروی اسیدهای چرب اهمیت خاص داشته و شناسائی سازمان مولکولی آن مسائل بخصوص را حل مینماید. برای تکمیل کارهای انجام شده و شناسائی دقیق پدیده‌های اثر کلروسولفوریل برروی اسیدهای چرب چه از نظر کلوراسیون و چه از نظر سولفوناسیون و شناخت ساختمان مولکولی اجسام تولید شده در این بحث واکنش کلروسولفوریل بطور کامل برروی اسیدهای چرب زنجیری اشباع با طول زنجیر زیاد بررسی شده است. کلروسولفوریل برروی اسیدهای چرب به تنهایی هیچ اثری ندارد. تنها در مجاورت کاتالیزورهای لازم ایجاد ترکیبات مختلف از قبیل اجسام کلردار، گوگرد دار و یا اسیدهای در آن واحد حاوی کلروگوگرد را مینماید. چه انتخاب نوع کاتالیزور در نحوه عمل و همچنین نوع اسید اولیه انتخاب شده در نتیجه نهائی اثر خاص دارد. اما انتخاب روش هرطور که باشد اجسام نهائی هرچه باشند مکانیسم واکنش ریشه‌ای است.

کلوراسیون

بطوری که اشاره شد کلروسولفوریل به تنهایی برروی اسیدهای چرب بی اثر است. ولی وقتی قدری پراکسید بنزوئیل بآن علاوه نمایند واکنش شروع شده در درجه اول اسیدهای کلردار تولید میگردد. علت این است که پراکسید بنزوئیل در حله اول به ریشه‌های آزاد تجزیه میشود که این خود اتمهای کلر را از

1) Strecker A.—Ann. Chem., Dtsch., 1867, 148,90.

2) Reed R. et Tartar H.—J. Amer. Chem. Soc., 1935, 75,570.

3) Stirton A., Weil J., Stawitzke A. et James S.J. Amer. Oil Chem. Soc., 1952, 22,198.

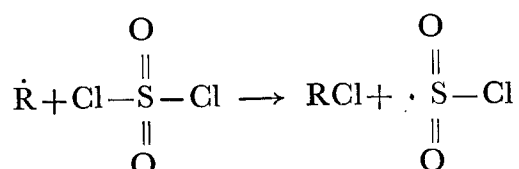
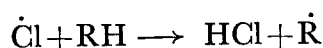
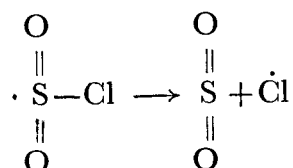
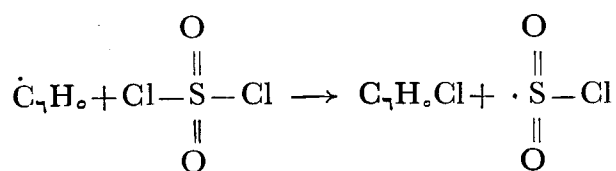
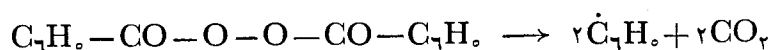
4) Weil J., Bissline R. et Stirton A.—J. Amer. Chem. Soc., 1953, 75,4859.

5) Weil J., Stirton A., Bistline R. et Ault W.—J. Amer Oil Chem. Soc., 1960, 37,679.

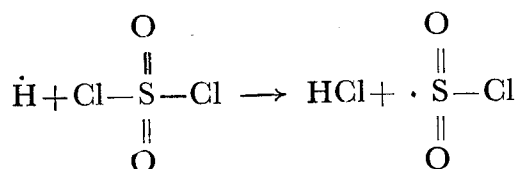
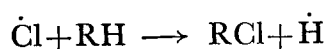
6) Boynton H., Lewis E. et Watson A.—Industr. Engng Chem. U.S.A., 1959, 51,267.

7) Kharasch M., Chao T., Erbert H. et Brown C.—J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62,2393

کلرور سولفوریل برای حمه به اسیدهای چرب آزاد مینماید. مکانیسم عمل را میتوان بشرح زیر نشان داد:



ویا باز هم



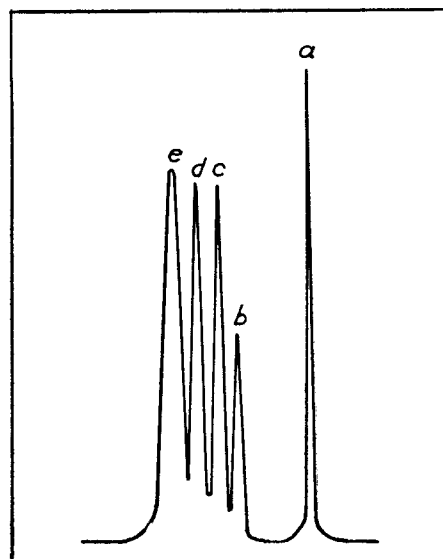
در حضور مقدار زیادی معرف زنجیر کربنه میتواند توسط ریشه SO_2Cl متأثر شده و جسم سولفونه ایجاد نماید ولی همیشه بطوری که بعداً ملاحظه خواهد گردید عامل سولفونیک بر روی زنجیری خواهد نشست که قبلاً یک اتم کلر بر روی خود ثابت کرده باشد. اصولاً فعل و انفعالات کلرور سولفوریل بر روی اسیدهای چرب صرف نظر از نوع کاتالیزور با هستگی انجام شده و ضمن عمل مخلوطی از گازانیدرید سولفور و اسید کلریدریک متصاعد میسازد سرعت واکنش هرچه به طول زنجیر علاوه میشود کمتر میگردد بطوری که در مجاور پراکسید بنزوئیل بعنوان کاتالیزور مشاهده میشود که اثر معرف بر روی اسید لوریک نسبت به اسید کاپریلیک بمقدار قابل ملاحظه ای کندتر شده است. سرعت عمل در مورد اسید پالمیتیک باز هم کاهش مییابد. جدول زیر محصولات واکنش را با نسبت درصد ایزومرهای مختلف نشان میدهد.

چگونگی تشخیص ساختمان مولکولی ایزومرها و نسبت درصد هریک - برای جستجوی تعداد ایزومرها در محصول نهائی و شناخت ساختمان مولکولی و همچنین تعیین مقدار درصد هریک از آنها اندیسه‌های

معمولی محصول نهائی از قبیل اندیس اسید. اندیس صابونی کردن اندازه گیری درصد کلر و غیره بکار برده میشوند. همچنین تقطیر تدریجی استرمتیلیک محصول نهائی تحت خلاء و دزئیدروکلوراسیون متعاقب با اکسیداسیون و بالاخره کروماتوگرافی در فاز گازی کمک شایانی برای رسیدن باین هدف مینماید.

مقدار درصد	نوع ایزومرها	درصد اسید کلردار	نوع اسید چرب
۱۳٪	اسید α کلروکاپریلیک	۵۶٪	اسید کاپریلیک
۱۹٪	اسید β کلروکاپریلیک		
۲۱٪	اسید γ کلروکاپریلیک		
۴۷٪	اسید δ کلروکاپریلیک		اسید لوریک
۵۲٪	اسید α کلرولوریک	۵۸٪	
۲۵٪	اسید β کلرولوریک		
۲۳٪	اسید γ کلرولوریک		
۸۰٪	اسید α کلروپالمیتیکی	۴۱٪	اسید پالمیتیکی
۲۰٪	اسید β کلروپالمیتیکی		

چون نقطه جوش ایزومرهای مختلف اسیدهای کلردار نزدیک بهم است لذا تقطیر استرمتیلیک آنها نیز با استفاده از ستونهای تقطیر مناسب و خلاء زیاد نتیجه مطلوبی عاید نمینماید. چه اولاً هر جزء تقطیر شامل



شکل ۱- کروماتوگرام یکی از فراکسیونهای تقطیر استرمتیلیک اسید کاپریلیک کلردار

a: اسید کاپریلیک

b و c و d و e: به ترتیب اسیدهای α ، β ، γ و δ کلروکاپریلیک

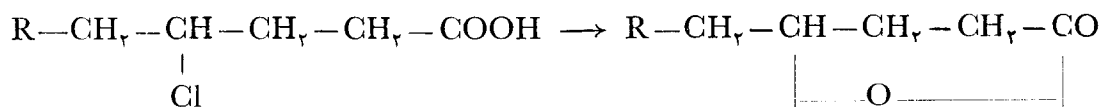
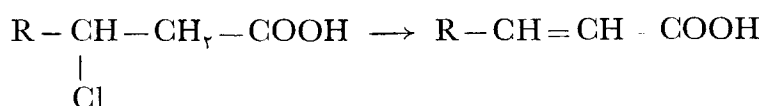
کلیه ایزومرها است (شکل ۱) ثانیاً با افزایش درجه حرارت اسیدهای چرب کلردار با وزن مولکولی سنگین که اتم کلر نسبت به عامل کربواکسیل فاصله نسبتاً زیادی دارد تجزیه میشوند.

لذا در این مقاله از روشهای خاص و تا اندازه‌ای پیچیده استفاده میگردد. بدین نحو که اسید هالوژن دار را ابتدا به اسید غیر اشباع مبدل کرده و سپس مولکول جدید را به اجزاء کوچکتر تقسیم و با شناسائی نوع و اندازه گیری مقدار مولکولهای جدید محل اتصال اتم کلر را در مولکول اولیه میتوان تعیین نمود.

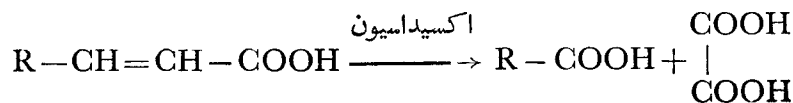
خارج کردن اسید کلریدریک - اجسام آلی زنجیری کلردار در مجاور بعضی معرفین از قبیل بازها

یک مولکول اسید کلریدریک بازاء هر اتم کلر از دست داده ایجاد یک اولفین مینمایند. طبق قانون Saytzeff ئیدرژنی که از مولکول همراه با اتم کلر خارج میشود مربوط به اتمی خواهد بود که بیشتر استخلاف شده باشد. اما حالت ایزومرهای یک اسید چرب را بایستی قبلاً بررسی کرد.

بطوری که میدانیم اسیدهای α کلردار با اندازه کافی ثابت و مقاوم بوده و بسختی با از دست دادن یک مولکول اسید کلریدریک ایجاد اسیدهای α اتیلنی مینمایند^(۱) در صورتیکه اسیدهای β کلردار بعلت اثر الکترونی مربوط به عامل کربواکسیل تمایل بایجاد اسید α - β اتیلنی دارند در حالی که مشتقات γ و δ هالوژن دار در اثر بازها به لاکتونهاى مربوط مبدل میشوند^(۲).



حتی اگر اسیدهای γ و δ کلردار در حلقه اول اسیدهای اتیلنی ایجاد نماید ترکیبات اخیر بلافاصله حلقوی شده و به لاکتون مبدل میشوند^(۳) در بین روشهای متعدد موجود بهترین و دقیق ترین روش استفاده از ترسیوبوتیرات پتاسیم است^(۴) که علاوه بر دقت، کار برد آن نیز نسبتاً آسان است. باین طریق میتوان اتمهای کلر ثابت شده در وضعیت های β و γ و غیره را از مولکول خارج ساخت در حالیکه اسید های α کلردار بخوبی مقاومت کرده و بدون تغییر باقی میمانند. اندازه گیری مقدار کلر در آنها میزان ایزومر نوع α را تعیین مینماید. در اثر اکسیداسیون ترکیبات اتیلنی ویا حلقه های لاکتونی تولید شده میتوان مولکول را در محل اتصال دوتائی ویا بسته شدن حلقه شکسته و به یک مولکول مونواسید ویک مولکول دی اسید مبدل ساخت.

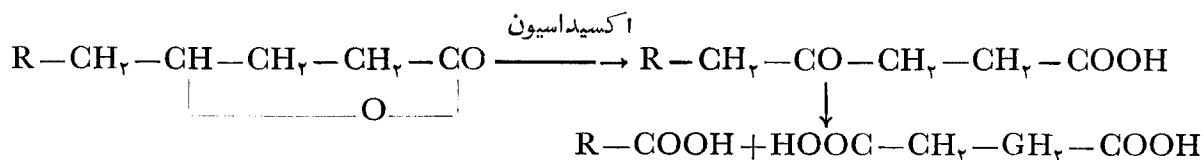


1) Prevost C.—Leçons de Chimie Organique S.E.D.E.S., 1949, 1048.

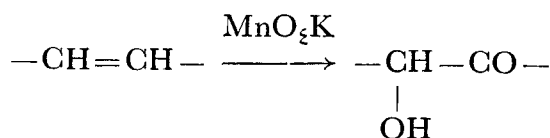
2) Fieser L. et Novello F.—J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64,806.

3) Plattner A. et Pfau A.—Helv. Chim. Acta, 1937, 20,1474.

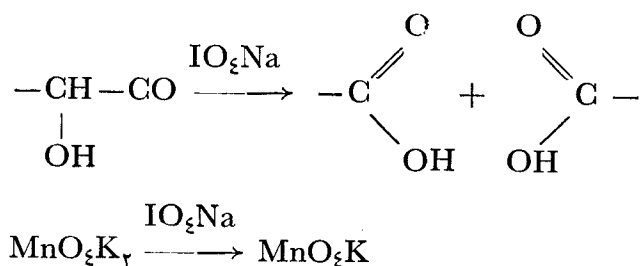
4) Organic Syntheses, 1947, 37,29.



تعیین محل اتصال دو تائی - محل اتصال دو تائی را در مولکول ناشناس با انجام یک عمل اکسیداسیون و شکستن مولکول در محل اکسید شده ب راحتی میتوان تعیین نمود. زیرا در شرایط خاص مولکول اسید چرب فقط در محل اتصال دو تائی اکسید شده و پس از شکسته شدن ایجاد دو عامل کربواکسیل مینماید که هر یک نماینده اسید آلی بخصوصی خواهد بود. با تعیین و تشخیص اسیدهای ایجاد شده محل اتصال دو تائی بخوبی معین میگردد. بهترین روش اکسیداسیون که باین موضوع بطور دقیق جواب مثبت میدهد اکسیداسیون توسط ازون و یا مخلوط پرمنگنات پتاسیم و پریدات سدیم در محیط کمی قلیائی است. به تجربه ثابت شده است که روش اخیر نتایج کاملاً کمی و دقیقی حاصل مینماید. بطوری که تعداد عوامل اسیدی ایجاد شده درست همان عده ای است که با تعیین اندیس از قبل قابل پیش بینی است. مکانیسم عمل اکسیداسیون باین نحو توجیه شده است که عملاً اکسیداسیون توسط پریدات پتاسیم در مجاور آب و مقداری پرمنگنات بعنوان کاتالیزور عملی میشود. محقق شده است که ابتدا در pH حدود ۷ تا ۱۰ فاز اصلی اکسیداسیون اولفینی مانند $-\text{CH}=\text{CH}-$ به کندی توسط پرمنگنات پتاسیم ئیدروآکسی ستون ایجاد میگردد.



که در مرحله دوم ئیدروآکسی ستون بسرعت در مجاور پریدات شکسته شده و دو عامل اسیدی بوجود میآورد. ضمناً متگناتی که از احیاء پرمنگنات در مرحله اول بوجود آمده بود مجدداً اکسید شده به پرمنگنات مبدل میگردد تا فعل و انفعال را برای سایر اتصالهای دو تائی از سر گیرد (۱)، (۲).



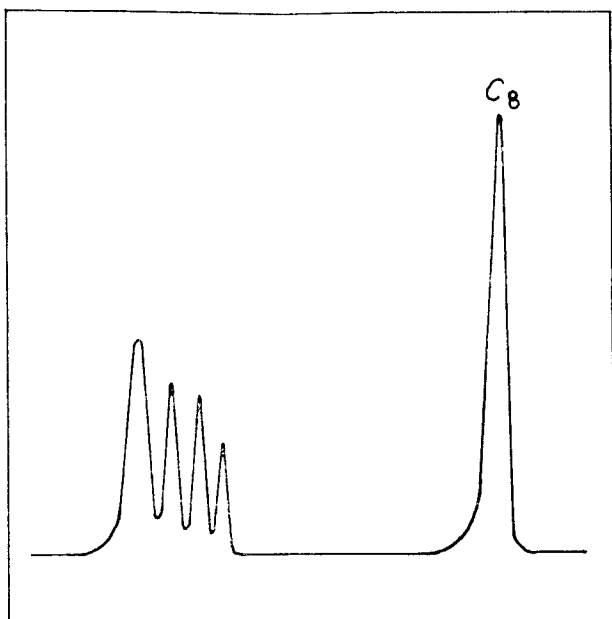
کروماتوگرافی در فاز گازی - کروماتوگرافی در فاز گازی برای تفکیک و تعیین سازنده های یک مخلوط از اسیدهای چرب بطور وسیع بکار برده میشود. با مطالعه کروماتوگرام میتوان نتایج دقیق چه از نظر کیفی و چه از نظر کمی بدست آورد. کاربرد تکنیک کروماتوگرافی در فاز گازی چه برای استرمتیلیک مخلوط ایزومرهای

1) Lemieux R. et Rudloff E. — Canad. J. Chem., 1955, 33, 1701.

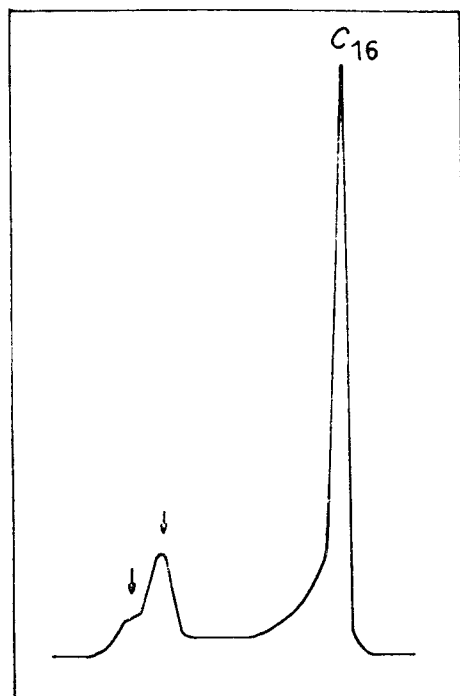
2) Jones E. et Stolp J. — J. Amer. Oil Chem., 1958, 35, 71.

اسید چرب کلردار حاصل از اثر کلرور سولفوریل بر روی اسید وجه در مورد استرمتیلیک اسیدهای ایجاد شده پس از عمل اکسیداسیون بر روی اسیدهای الفینی حاصل از دزئیدروکلوراسیون باعث شده است که بطور کامل و دقیق نوع و مقدار ایزومرهای اسیدهای هالوژن دار اولیه را تعیین نمود.

از مطالعه کروماتوگرامهای اسیدهای کلردار به ترتیب زمان خروج مواد از ستون کروماتوگراف در درجه اول پیک کاملاً مشخصی که معرف اسید چرب اولیه است ملاحظه میشود. سپس یک دسته پیک که از هم جدا شده ولی کاملاً تفکیک نشده اند دیده میشود که به ایزومرهای اسیدهای یک کلردار مربوط میباشند.



شکل ۲



شکل ۳

بدین ترتیب مخلوط عبارت از ایزومرهای α و β و γ و ... کلردار است که هر پیک معرف یک سازنده میباشد. مطالعه اسیدهای حاصل از شکسته شدن مولکول اسید دزئیدروکلره نیز این مسئله را مدلل میسازد چونکه کروماتوگرافی اسیدهای اخیر بر روی ستونی از سیلیکون پیکهای کاملاً مشخص و تفکیک شده بدست میدهد که هر یک معرف یک اسید معین میباشد. کلیه مونواسیدها و دی اسیدهایی که از شکسته شدن مولکول حاصل میگرددند بغیر از اسید اکزالیک و اسید مالونیک قابل تشخیص میباشند زیرا در شرایط عمل اسید اول کاملاً و اسید دوم بطور جزئی اکسید میشوند.

برای محاسبه مقدار درصد اسیدهای سازنده مخلوط در صورتیکه کلیه سازندگان از ستون خارج شوند کافی است سطح پیکهای مربوط به هر سازنده را مشخص ساخت زیرا رقم حاصل متناسب با مقدار جسم مربوط در مخلوط میباشد. ولی اگر تمام سازندگان از ستون خارج نشوند و یا زمان خروج بعضی از آنها خیلی

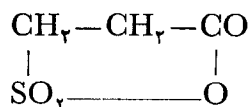
زیاد باشد در اینصورت بایستی از اتالوناژ داخلی استفاده نمود بدین ترتیب که مقدار معین از جسم مشخصی را به مخلوطی که برای کروماتوگرافی آماده شده است علاوه کرده و سپس میزان سازندگان مخلوط را نسبت به آن سنجید.

نتایجی که از کروماتوگرافی اسیدهای حاصل از شکسته شدن اسید کاپریلیک بدست میآید بعلت قابلیت انحلال زیاد آنها در آب و همچنین فرار بودنشان چندان اطمینان بخش نیست برعکس در مورد اسیدهای بالاتر مانند اسید لوریک و پالمیتیک نوع ایزومرها را بخوبی مشخص میسازد زیرا مثلاً در مورد اسید پالمیتیک فقط مونواسیدهای C_{14} و C_{16} که یکی از اسید β - α اتیلنی و دیگری از اسید α تیدروا کسی پالمیتیک که در اثر پتاس ضمن عمل ایجاد شده است جسم دیگری قابل تشخیص نیست که این خود ایزومرهای نوع α و β را معین میسازد حال آنکه در مورد اسید لوریک پس از دژئیدروکلوراسیون و اکسیداسیون اسید اتیلنی حاصل شده مونواسیدهای C_8 ، C_9 ، C_{10} ، C_{11} و دی اسید C_8 قابل تشخیص و اندازه گیری است و عدم وجود اسید هپتانوئیک خود دلیل محدود بودن نوع ایزومرها تا وضعیت ۲ است. بعلاوه بطوری که مشاهده شد از کروماتوگرافی اسیدهای کلردار برای اسیدهای کاپریلیک، لوریک و پالمیتیک کلردار به ترتیب دسته پیکهائی با چهار، سه و دو قله که معرف تعداد سازندگان ایزومرها است قابل تشخیص است.

سولفوناسیون

کلرور سولفوریل که بیشتر بعنوان کلردهنده مصرف شده است در شرایط خاص میتواند بعنوان عامل سولفوناسیون بکار رود چنانکه در مجاور اجسامی مانند پیریدین و یا اشعه ماوراء بنفش میتوان از کلرور سولفوریل بعنوان یک جسم سولفونه کننده استفاده نمود. تجربه نشان میدهد که بکاربردن پیریدین همراه با اشعه ماوراء بنفش بازده عمل سولفوناسیون را افزایش میدهد. بطوری که اشاره شد بعضی از فعل و انفعالات ریشه ای از قبیل هالوژناسیون فوتوشیمیائی با استفاده از تشعشعات ماوراء بنفش بخوبی انجام میشوند. با استفاده از کلرور سولفوریل و اشعه ماوراء بنفش نیز میتوان عوامل سولفونیک بر روی زنجیر کربنه ثابت کرد. برای مطالعه مکانیسم فعل و انفعال و همچنین اثر عوامل مختلف نه تنها اسیدهای سنگین بلکه اسیدهای با مولکول کوچک خصوصاً اسید پروپیونیک نیز مورد مطالعه قرار گرفته اند زیرا بطوری که ملاحظه خواهد گردید آن برای شناسائی ساختمان مولکولی و محل اتصال عامل سولفونیک استفاده خواهد شد. میتوان تشخیص داد که طول زنجیر کربنه اسید چرب اثر بسیار مهمی در نوع و چگونگی محصول نهائی خواهد داشت. در شرایط کاملاً یکنواخت نتایج بسیار متفاوتی عاید میگردد. جدول شماره ۲ نشان میدهد که بر حسب نوع اسید چرب و مقدار معرف، اسیدهای سولفونه یا کلره ویا در آن واحد کلردار و گوگردار تولید میشود.

اثر کلرور سولفوریل روی اسید با زنجیر کوتاه (اسید پروپیونیک) انیدرید داخلی بفرمول:

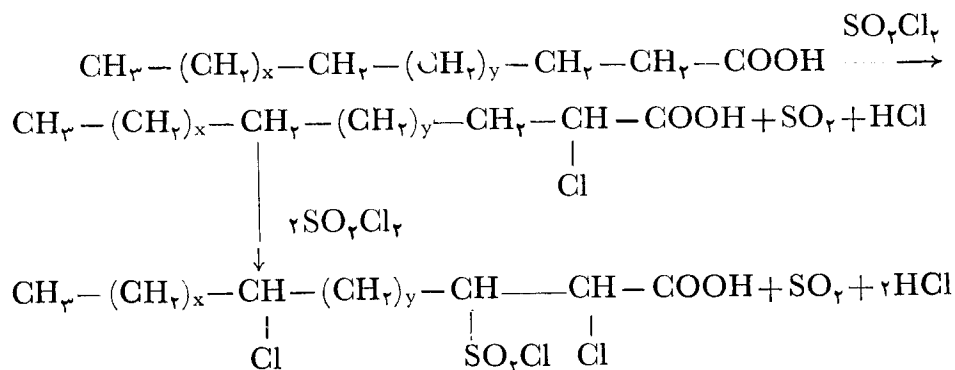


که جسم جامد سفید رنگی است تولید مینماید . این جسم بشدت جذب آب نموده و دارای اندیس های زیر میباشد .

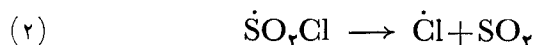
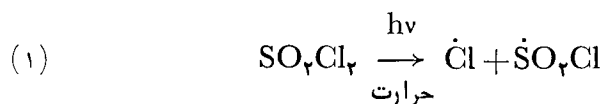
۲۳٪ = مقدار گوگرد و ۸۲۰ = اندیس صابونی و ۷۶-۷۷C° = نقطه ذوب

نوع اسید	نسبت مولکول اسید به مولکول SO ₂ Cl ₂	محصولات تولید شده
اسید پروپیونیک	۱/۱۳۸	انیدرید داخلی سولفو پروپیونیک ۱۰۰٪
اسید کاپریلیک	۱/۱۵	اسید کاپریلیک
اسید کاپریلیک	۱/۲	اسید کاپریلیک ۳۰٪ و اسید سولفو کاپریلیک ۷۰٪
اسید لوریک	۱/۱۵	اسید کلورلوریک
اسید لوریک	۱/۴	اسید سولفو کلورلوریک ۱۰۰٪

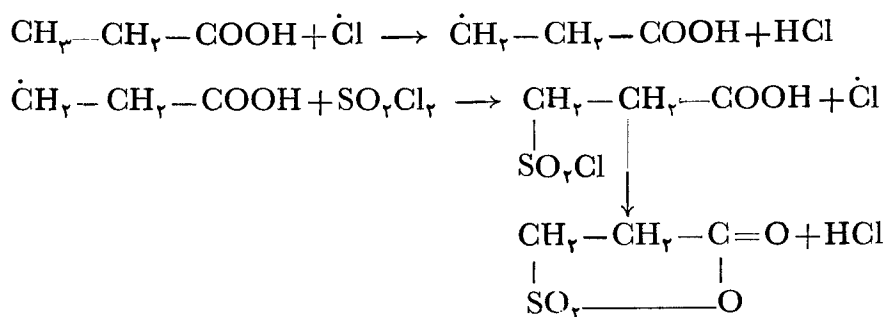
با مطالعه اسپکتروگرافی IR سازمان حلقوی فوق بخوبی مدلل میشود زیرا وجود بانندی در 1260 cm^{-1} که مربوط به لرزش گروه CO - در یک انیدرید حلقوی است بوضوح دیده میشود .
 برعکس محصولات واکنش مربوط به اسید های ردیف بالا کاملاً متفاوت هستند چه اسید های کاپریلیک و لوریک در درجه اول به اسید های کلرو کاپریلیک مبدل آنگاه برای تبدیل به اسید های سولفون با کلرور سولفوریل مجدداً وارد فعل و انفعال میگرددند . تجربه نشان میدهد که همیشه عامل سولفونیک در این موارد روی زنجیری می نشیند که قبلاً یک اتم کلر بر روی خود ثابت کرده باشد . با استفاده از روشهای تجزیه ای معلوم شده است که سازنده های محصولات کلردار اخیر همان ایزومر هائی هستند که در قسمت اول این مقاله بآنها اشاره شده است حال آنکه ساختمان مولکولی اسید هائی که در آن واحد هم اتم کلر و هم عامل سولفونیک دارند قدری پیچیده است . بطوری که بعداً خواهیم دید عامل سولفونیک بصورت SO₂Cl - روی کربن β نسبت به عامل کربواکسیل ثابت شده در صورتیکه کربن α توسط یک اتم کلر اشغال گردیده است . در مواردی اتم کلر دومی هم در روی زنجیر بطور نامنظم و اختیاری در نقاط مختلف زنجیر کربنه حتی در نزدیکی عامل متیل ثابت میشود :



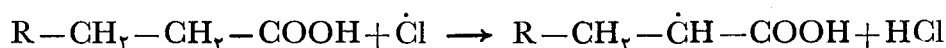
بدیهی است ملح سدیم اسیدهای سولفونۀ اخیر بمقدار زیاد در آب حل شده و ایجاد کف فراوان مینماید.
مکانیسم - عموماً واکنشهای فوتوشیمیائی ریشه‌ای هستند. مکانیسم عمل در مورد اثر کلوروسولفوریل
 بر روی اسیدهای چرب برحسب طول زنجیر کربنه اندکی متفاوت است ولی در هر حال در اثر تشعشعات ماوراء
 بنفش کلوروسولفوریل دو ریشه‌آزاد میدهد که موجود یک رشته‌فعل و انفعالات بشرح زیر میشوند.



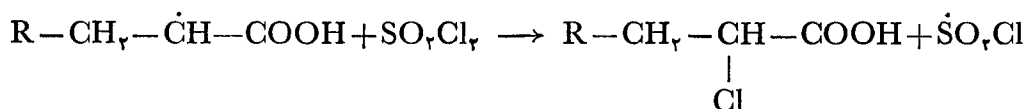
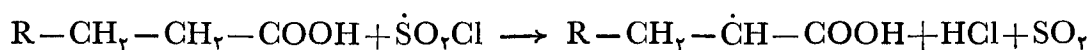
یک اسید با زنجیر کربنه کوتاه مانند اسید پروپیونیک که فقط سه اتم کربن دارد بشکل زیر مورد
 حمله ریشه‌های آزاد قرار میگیرد:



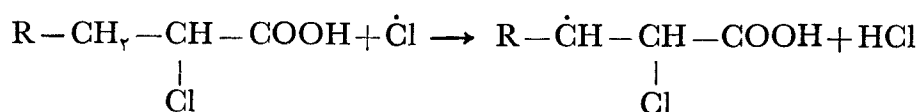
در صورتیکه در مورد اسیدهای ردیف بالا که کربن β به یک زنجیر طویل چسبیده شده است تجربه
 نشان میدهد ابتدا اسیدهای کلردار ایجاد میشوند و بطوری که اشاره شد اجسام اخیریک عامل سولفونیک
 روی خود ثابت میکنند لذا مکانیسم عمل بایستی بقرار زیر باشد.
 ریشه‌های آزاد تولید شده در واکنشهای (۱) و (۲) به زنجیر کربنه‌آسید بشرح زیر حمله ورمیشوند:



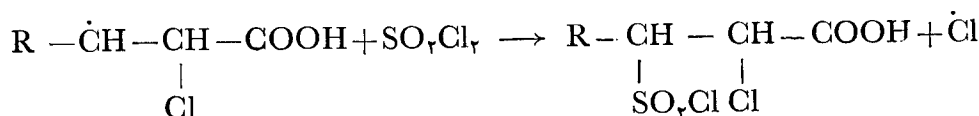
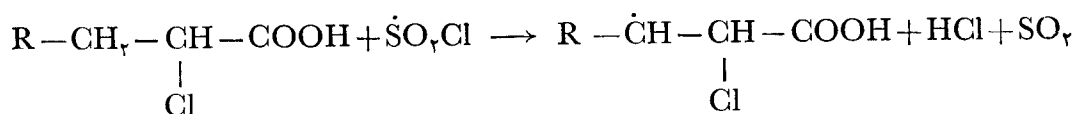
یا :



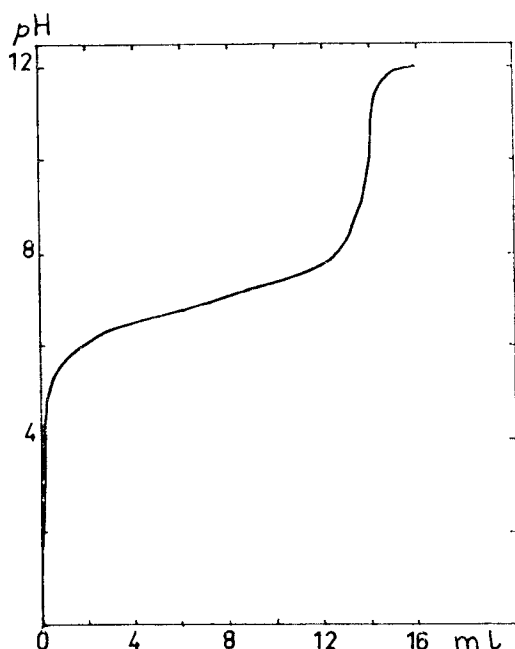
اسید α کلردار ایجاد شده از نو توسط ریشه‌های آزاد موجود در محیط عمل مورد حمله قرار میگیرد:



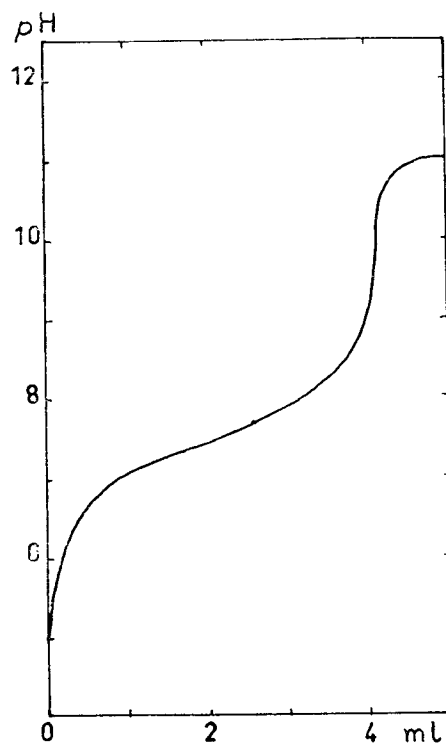
یا :



تشخیص محل عامل سولفونیک بر روی زنجیر- نتایج تجربی چندی نشان می‌دهند که عامل سولفونیک نسبت به کربواکسیل روی کربن β ثابت شده است. اصولاً برای تشخیص وضعیت عامل سولفونیک در حلقه اول بایستی تا حد ممکن بدون اینکه کوچکترین آسیبی به اتصال C-S وارد شود مولکول مورد مطالعه را ساده نمود یعنی اتمهای کلر را توسط ایدرژن جانشین ساخت زیرا وجود اتمهای کلر روی کربن α نسبت به عامل اسیدی نه تنها تشخیص کربن استخلاف شده توسط عامل سولفونیک را مشکل و یا حتی غیر ممکن میسازد بلکه بعلاوه اثر القائی خود سبب افزایش عدد تفکیک اسید کربواکسیلیک گشته نتیجتاً در موقع تیتراسیون پتانسیومتریکی اسید در آن واحد کلردار و گه گرد دار باعث افزایش قوت اسید کربواکسیلیک نمیتوان دو عامل اسید موجود روی زنجیر را از هم متمایز ساخت (شکل ۴ و ۵).



شکل ۵- تیتراسیون پتانسیومتریکی اسید لوریک در آن واحد کلردار و گوگردار قبل از ایدرژناسیون کاتالیتیک

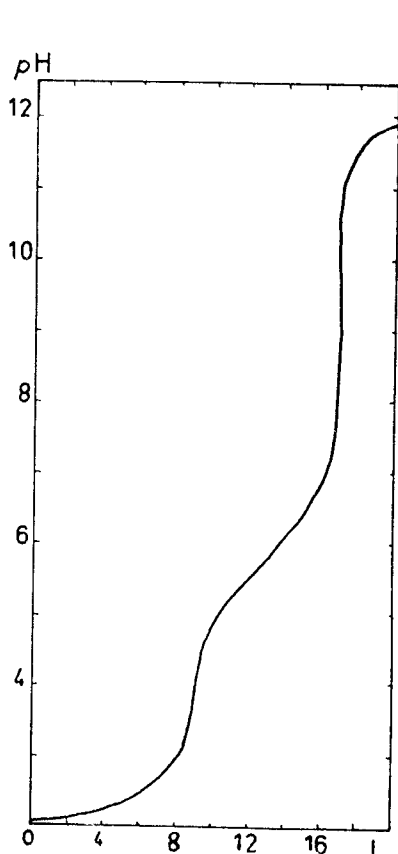


شکل ۴- تیتراسیون پتانسیومتریکی اسید لوریک خالص

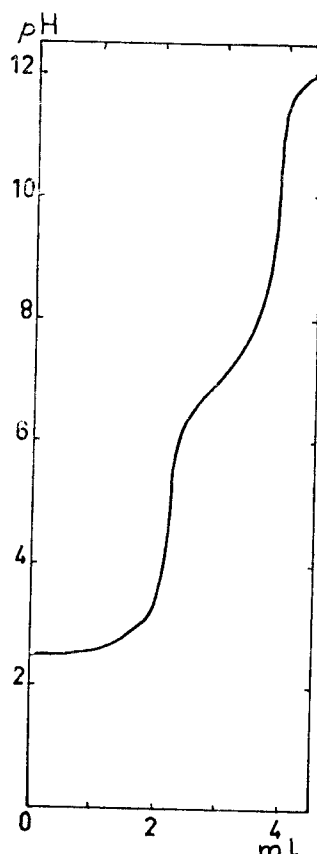
در حقیقت تیتراسیون پتانسیومتریکی برای اندازه گیری پلی اسیدهایی که دارای ثابتهای تفکیک متفاوت باشند بکار میرود لذا قاعدتاً در صورتیکه تغییری در ثوابت تفکیک عامل COOH بوجود نیامده باشد بایستی دوپله متمایز از یکدیگر مربوط به SO_3H و COOH در منحنی مشهود گردد حال آنکه وجود اتم

کلر روی کربن α بطوری که از منحنی‌های بالا مشهود است مانع خودنمایی دو عامل اسید مستقل از یکدیگر شده است لذا برای ساده کردن مولکول باید به روشهای ئیدرژناسیون کاتالیتیک متوسل گردید.

تجربه نشان میدهد که در این مورد خاص بین کلیه روشها و امکانات موجود برای جانشین کردن کلر توسط ئیدرژن فقط ئیدرژناسیون مخلوط در مجاور نیکل را نه در محیط قلیائی و حلال مخلوط آب و اتانل نتیجه مثبت میدهد. عملاً قسمتی از هالوژن در فشار معمولی و بقیه آن در اتوکلاو تحت 5×10^{-5} اتمسفر فشار توسط ئیدرژن استخلاف میشود. جستجوی کلر در محصول ئیدرژناسیون نهائی فقط اثر جزئی از آنرا نشان میدهد. اسیدهایی که ضمن عمل ئیدرژناسیون بعلت وجود قلیائی به املاح پتاسیم مبدل شده‌اند توسط یک تعویض کننده کاتیونی قوی (Lewatit 5100) به اسیدهای مربوط تبدیل میگرددند بطوریکه منحنی مربوط به تیتراسیون پتانسیومتریکی اسیدهای اخیر دوپله کاملاً مشخص معرف میزان عوامل اسیدهای سولفونیک و کربواکسیلیک را نشان میدهند (شکل ۶ و ۷).



شکل ۷- تیتراسیون پتانسیومتریکی اسید β سولفو پروپوئیک

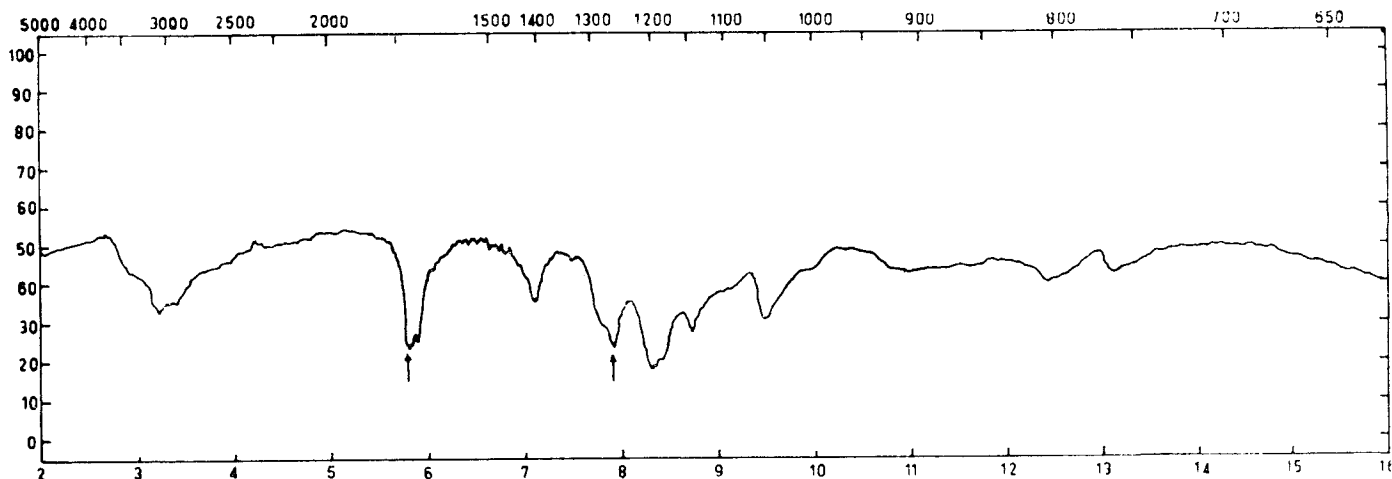


شکل ۶- تیتراسیون پتانسیومتریکی اسید سولفولوریک پس از ئیدرژناسیون کاتالیتیک

اسپکتروگرافی I.R. - مطالعه اسپکتروگرافی I.R. اسیدهای سولفون آزاد و یا املاح سدیم آنها همچنین

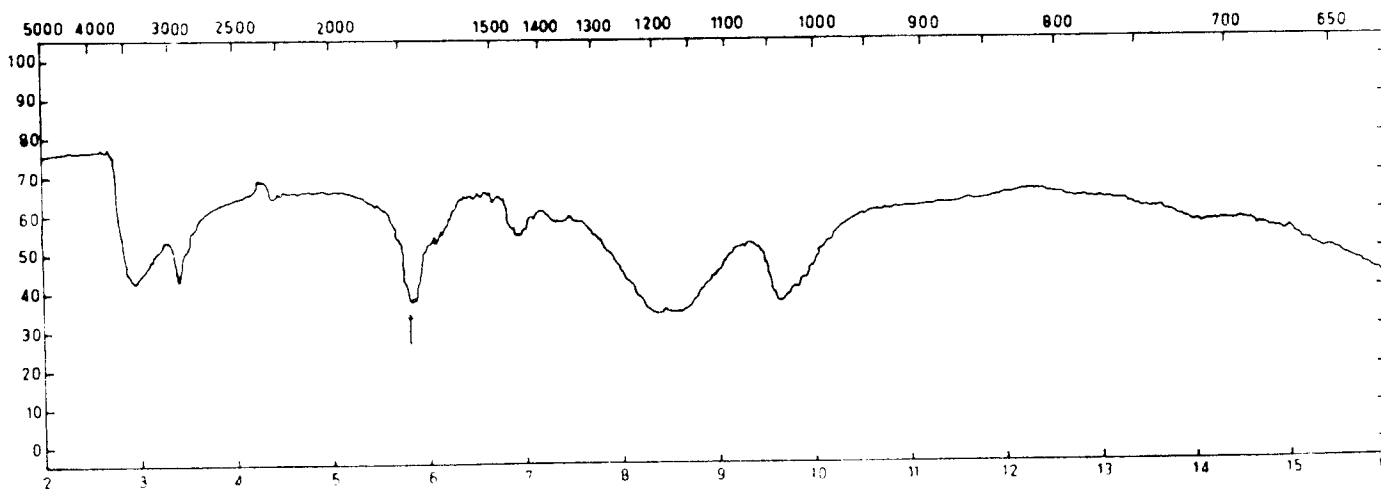
از دید داخلی سولفو پروپوئیک نشان میدهد که عامل سولفونیک روی دومین کربن پس از گروپ کربواکسیل به زنجیر کربنه اسید چرب متصل شده است.

اسپکتروگرام انیدرید سولفو پروپیونیک شکل (۸) دو باند مشخص کننده یکی در 1760cm^{-1} و دیگری در 1700cm^{-1} نشان میدهد. باند اول معرف ویراسیون CO - در مولکول انیدرید حلقوی است که مؤید ساختمان سیکلیک انیدرید فوق الذکر است حال آنکه باند دوم مربوط به عامل کربواکسیل است که در نتیجه اثر عامل سولفونیک واقع در وضع β تغییر محل داده است.



شکل ۸- اسپکتر IR انیدرید سولفو پروپیونیک

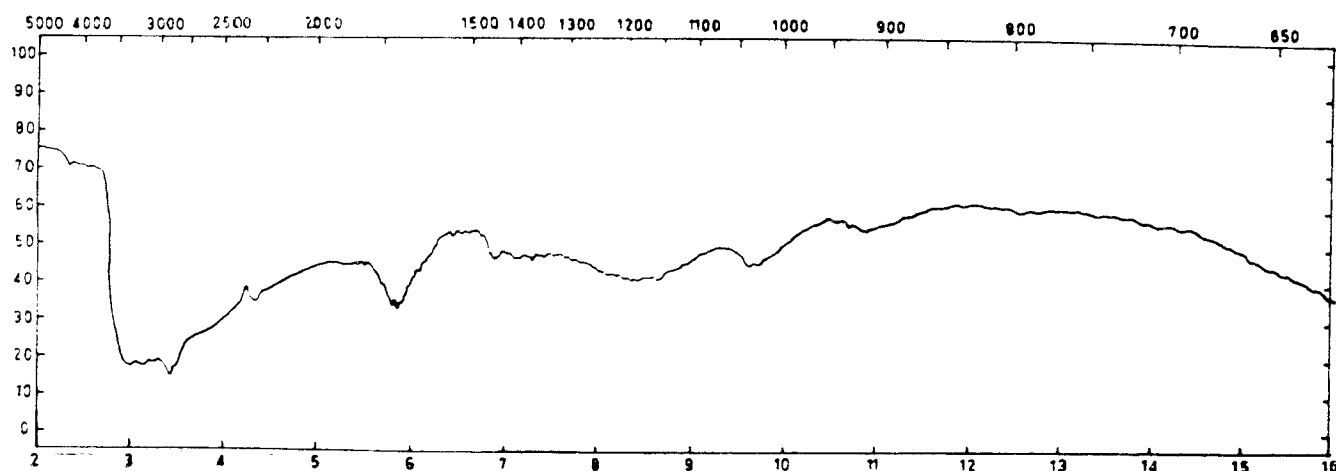
اسپکتروگرام اسید β سولفو پروپیونیک آزاد شکل (۹) که از ئیدرولیز انیدرید مربوطه بدست آمده است یک باند جذبی مربوط به CO که در اثر عامل سولفونیک در وضع β به 1720cm^{-1} تغییر محل داده است نشان میدهد. همچنین در کنار آن باند معمولی عامل کربنیل در 1700cm^{-1} بخوبی مشهود است.



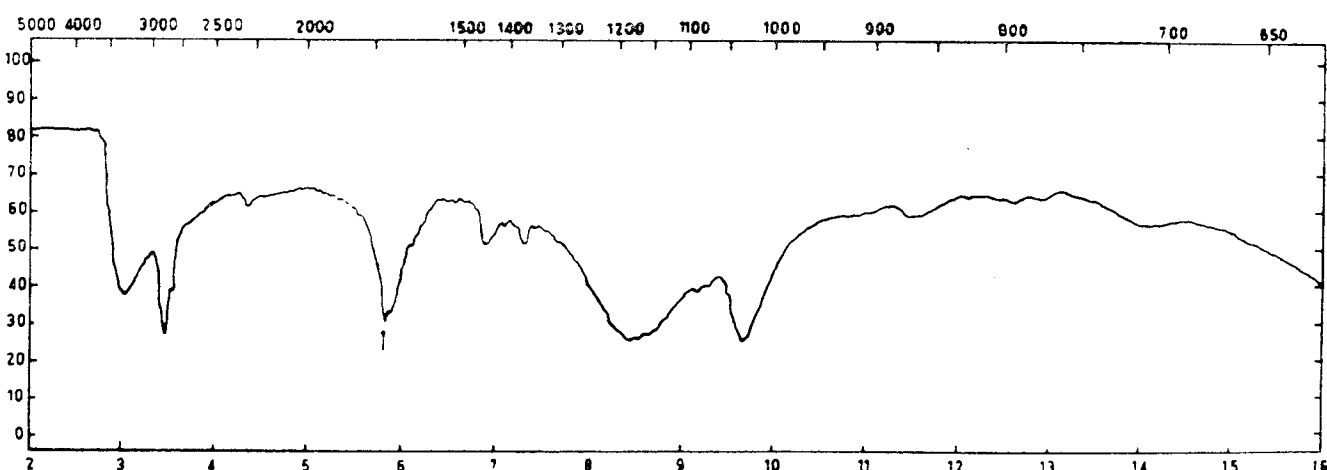
شکل ۹- اسپکتر IR اسید β سولفو پروپیونیک

اسیدهای کاپریلیک و لوریک که هم کلر و هم عامل سولفونیک دارند پس از ئیدرژناسیون کاتالیتیک وجانشین شدن اتمهای کلر توسط ئیدرژن در نتیجه مطالعه اسپکتروگرافی IR عیناً باندهای مربوط به اسید β سولفو پروپیونیک را ظاهر میسازند بنابراین معلوم میشود که در این مورد هم عامل سولفونیک در روی کربن β

ثابت شده است. باندهای ظاهر شده عبارتند از یکی در 1720 cm^{-1} مربوط به CO که در اثر عامل سولفونیک در وضع β تغییر مکان یافته است و دیگری در 1700 cm^{-1} مربوط به عامل کربواکسیل آزاد شکل (۱۱۰۱).



شکل ۱۰ - اسپکتر IR اسید سولفوکاپریلیک



شکل ۱۱ - اسپکتر IR اسید سولفولوریک

نتایج - از مطالعه مطالب فوق میتوان نتایج کلی زیر را بدست آورد:

- A- کلور سولفوریل بر روی اسیدهای چرب اثر نمیکند مگر در مجاور کاتالیزورهای مناسب.
 - ۱- پراکسید بنزوئیل واکنش کلوراسیون اسیدهای چرب را کاتالیز مینماید.
 - ۲- فعل و انفعال فوتوشیمیائی اول واکنش کلوراسیون و سپس سولفوناسیون را سبب میشود.
 - ۳- پیریدین مشابه با واکنش قبل عمل میکند فقط وقتی با تشعشعات U.V همراه باشد عمل سولفوناسیون بمقدار قابل ملاحظه ای تسهیل میشود.
- در تمام حالات مشاهده میگردد هرچه وزن مولکولی بیشتر باشد سرعت فعل و انفعال کاهش مییابد. بعلاوه بعلت اینرسی قابل ملاحظه مولکول اسیدهای چرب اشباع و موانع فضائی که نتیجه وجود یک

زنجیر طویل از یک طرف و بزرگی ریشه های سولفونیک آزاد از طرف دیگر است استخلاف زنجیر کربنه بسختی توسط عامل سولفونیک انجام میگیرد . در حالیکه ریشه های کلر که حجم کمتری را اشغال نموده و تحرك نسبتاً زیادی دارند به راحتی به زنجیر کربنه حمله ور میشوند .

B - مطالعات تجزیه ای برای محصولات مختلف نتایج زیر را معین میسازد:

۱- از تجزیه اجزاء کلردار معلوم میشود که :

a - اتم کلر در نقاط مختلف زنجیر کربنه ثابت شده و ایجاد مخلوط ایزومر اسید های α ، β ، γ و یا δ کلردار مینماید .

b - از تعداد ایزومرها با افزایش طول زنجیر مولکول کاسته میشود . (اسید کاپریلیک ϵ ، لوریک ζ و پالمیتیک η ایزومر) .

۲- واکنش فوتوشیمیائی بر روی اسید پروپیونیک ایجاد انیدرید سولفو پروپیونیک مینماید .

۳- مطالعه اسیدهای سولفونه ردیف بالا نشان میدهد که یک اتم کلر روی کربن α و عامل سولفونیک روی کربن β ثابت شده اند .