تحضير مشتقات 6،1 ثنائي – O – أستر– D – مانيتول وإمكانية استخدامها كمنظفات أو مستحلبات ودراسة فعاليتها الحيوية

نبيل ياسين جمعة الهيتي ومصطفى عبد الجبار عبد الكريم الجميلي
كلية التربية للعلوم الصرفة/ جامعة الأنبار

الخلاصة

تضمن البحث تحضير مشتقات أسترية جديدة لـ– D – مانيتول على الموقعين (C_1 و C_6) بمفاعلة المانيتول مع استرات الحوامض الدهنية النقية (بيوتارات المثيل، اوكتانوات المثيل، لورات المثيل، بالمتات المثيل، ستيارات المثيل) لنحصل على مركبات 1، 6- ثنائي- O- أستر – D- مانيتول (A - E) ومع الكليسيريدات الثلاثية الخام (زيت النخيل، زيت الزيتون، زيت الذرة، زيت زهرة الشمس، زيت القطن، زيت الخروع، زيت بذر الكتان، زيت جوز الهند) لنحصل على مزيج من مركبات الاسترات 1 ، 6- ثنائي– O– أستر – D – مانيتول (F - M) وقد تم تحضير هذه المركبات بطريقة الاسترة المتبادلة، تم متابعة سير التفاعلات بتقنية كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) وشخصت المركبات المحضرة طيفياً بتقنية (^{1}H – NMR، FT-IR). كما تضمن البحث دراسة بعض الخواص الفيزيائية للمركبات الاسترية المحضرة مثل قياس الرغوة والشد السطحي لمعرفة إمكانية استخدام هذه المركبات كمنظفات أو مستحلبات حيث أظهرت الدراسة امتلاك هذه الاسترات خواص تنظيفية واستحلابيّ جيدة وفي مجال آخر تم دراسة الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة وأظهرت بعض المركبات امتلاكها فعالية حيوية ضد البكتريا.

Synthesis of 1,6- di-O- esters –D-Mannitol as Detergents and Emulsions and Study of Their Biological Activity

N. Y. Al-Hetee and M. A. Al- Jumaily
Education College for Pure Science\ Al-Anbar University

Abstract

This work includes synthesis of new esters for -D- mannitol on the primary hydroxyl group (C_1, C_6) by the reaction of mannitol with pure fatty acid esters as (Methyl butyrate, Methyl octanoate, Methyl laurate, Methyl palmitate, Methyl stearate) to obtain 1, 6 – di – O – ester – D – mannitol (A-E) or with crude Oil (tri glyceride) as (Palm oil, Olive oil, corn oil, Sun flower oil, Cotton oil, Castor oil, Flax seed oil, Coconut oil) to obtain mixture esters compounds 1, 6 – di – O – ester – D – mannitol (F-M) These compounds prepared by Transesterification method also detected the reaction flow of (T.L.C.) technique. These compounds characterized also by spectrometric (FT-IR), (^{1}H–NMR). Also in this work includes studying some physical properties for preparing ester compounds as foam test, surface tension to know that is used capability as Detergents and Emulsions. This study shows that the prepared compounds having good

detergent and emulsion properties and on the studying biological activity for prepared compound this test proved to possess some of there derivatives biological activity and can be utilized as antibacterial agcuts.

المقدمة

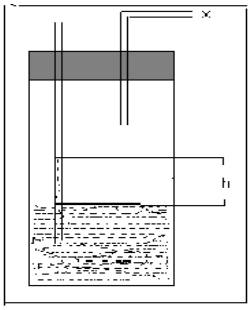
تعتبر الأسترات من المركبات العضوية المعروفة ذات الصيغة العامة ($R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$) وقد تكون R' إما أليفاتية أو اروماتية أو قد تكون دهنية أي تكون (C_n) بين (4–22) وان الأسترة المتبادلة هو مصطلح عام يستخدم لوصف صنف مهم من التفاعلات العضوية حيث ان الأستر يحول إلى أستر آخر خلال تبادل مجموعة الالكوكسي (1). ان تفاعل الاسترة المتبادلة (Transesterification) للسكريات الأحادية مع استرات الحوامض الدهنية أو الكليسيريدات الثلاثية يؤدي إلى تكوين الاسترات السكرية ويحصل هذا التفاعل أما باستعمال المحفزات الانزيمية او الكيميائية (في الوسط الحامضي أو القاعدي) (2). وتفضل طريقه التحفيز القاعدي على طريقه التحفيز الحامضي للأستره المتبادلة وذلك لأن نسبة الناتج تكون أكثر وتحتاج إلى درجة حرارة أقل وان التفاعل يكون أسرع مقارنة مع طريقه التحفيز الحامضي ولا تودي إلى تكوين أي نواتج عرضيه غير مرغوب فيها (3). وفي عام 2006 تمكن كنيز وجماعته (4) من تحضير أسترات لسكر الفركتوز وذلك بمفاعله الفركتوز مع استرات الحوامض الدهنيه بوجود إنزيم اللايبيز كمحفز واستخدمت الأسترات المحضرة كمركبات فعاله سطحياً ، وفي عام 2008 تمكن كسايفويا وجماعته (5) من تحضير (β– 6–O– ستياروyl–D– كلوكوز)، وفي عام 2010 تمكن الفتاحي وجماعته (6) من تحضير (6،1 ثنائي –O– أستر–D– كلوسيتول) بمفاعله مجاميع الهيدروكسيل الأولية للكلوسيتول (C_1 , C_6) مع أسترات الحوامض الدهنية والزيوت النباتيه الخام وباستخدام كاربونات الصوديوم (Na_2CO_3) كمحفز كيميائي وقد أظهرت أغلب المشتقات المحضرة امتلاكها خواص تنظيفية وأستحلابية جيده. وفي نفس العام أستطاع الجنابي (7) من تحضير أسترات دهنيه احاديه للمانيتول ليحصل على مشتقات 1(6) أحادي –O– أستر–D– مانيتول وأظهرت المشتقات المحضرة فعاليه تنظيفية واستحلابية جيده. وفي هذا البحث تم تحضير مركبات ثنائي الاستر لـ– D – مانيتول بطريقة الاسترة المتبادلة في الوسط القاعدي. وبصورة عامة فان المنظفات من المواد ذات الفاعلية السطحية وهي المواد التي تكون الجزيئات الأساسية للمنظفات أو الصابون التي تقلل الشد السطحي عند إذابتها في الماء وكذلك تؤثر في الشد بين سائلين غير ممتزجين (8). وتعتبر أسترات الحوامض الدهنية للسكريات صنف جديد للمركبات الغير أيونية والتي لها القابلية على خفض الشد السطحي للماء (9). كما تمتلك تطبيقات مختلفة مثل استخدامها كمنظفات وفي مواد التجميل ومواد استحلاب وفي صناعة المواد الصيدلانية (10). كما إن هذه المركبات لا تؤدي إلى إثارة العين والجلد وكذلك تستخدم كمزيل للروائح ولها القابلي ة على التحلل بايولوجياً بفعل البكتريا (11). كما أظهرت بعض الدراسات الحيوية للأسترات السكرية الدهنية بأنها تمتلك فعاليه حيوية ضد البكتريا (6).

المواد وطرائق العمل

سجلت أطياف الأشعة تحت الحمراء InfraredSpectra (FT_IR) بجهاز (FT - IR 100 Fisher company thermo scientific) في كليه التربية للبنات/ جامعه الأنبار. كما سجل طيف الرنين النووي المغناطيسي (^1H - N.M.R) في جهاز FT.NMR–BRUKER, 300 MHz, (ULTRA SHIELD; MODEL 2003) وباستخدام الـ(DMSO) كمذيب في المختبرات المركزية في جامعة آل البيت في المملكة الأردنية الهاشمية. تمت متابعة سير التفاعلات وسرعة جريان المركبات المحضرة باستخدام كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) وتمت عملية التظهير باستخدام اليود. تم قياس ارتفاع الرغوة للمركبات

المحضرة باستخدام اسطوانة مدرجة ومحكمة سعة (50) مل، كما تم قياس الشد السطحي للمركبات المحضرة باستخدام طريقة الأنبوبة الشعرية ولأربعة تراكيز لكل مركب من المركبات المحضرة.

- **تحضير 1، 6- ثنائي - O- استر - D - مانيتول بطريقة الأسترة المتبادلة بين استرات الحوامض الدهنية النقية والمانيتول (A, B, C, D, E) [طريقة عامة (1)]** حسب طريقة الباحث (6): أذيبت كمية من (المانيتول: وكاربونات الصوديوم) بنسبة (2:1) مول في حجم معين من مذيب N,N. ثنائي مثيل فورماميد DMF وأضيف إليه استر الحامض الدهني الأحادي بنسبة (2:1) مول (مانيتول: استر أحادي) سخن المزيج مع التصعيد والتحريك المستمر لمدة (5) ساعة بعدها برد المزيج واستخلص بالكلوروفورم والماء ولمرة واحدة بنسبة (1:1) تم تبخير طبقة الكلوروفورم وجمع الناتج. والجدول (1) يوضح الكميات والحجوم المستخدمة ونسبة الناتج للمركبات (A-E).
- **تحضير 6,1 – ثنائي – O - استر - D - مانيتول بطريقة الأسترة المتبادلة بين الكليسيريدات الثلاثية (الزيوت الخام) والمانيتول (F, G, H, I, J, K , L, M) [طريقة عامة (2)]**حسب طريقة الباحث (6): أذيبت كمية من (المانيتول: وكاربونات الصوديوم) بنسبة (2:1) مول في حجم معين من مذيب N,N . ثنائي مثيل فورماميد DMF وأضيف إليه كمية من الكليسيريد الثلاثي بنسبة (3: 2) وزن (مانيتول: كليسيريد ثلاثي) سخن المزيج مع التصعيد والتحريك المستمر لمدة (8) ساعة بعدها برد المزيج واستخلص بالكلوروفورم والماء ولمرة واحدة بنسبة (1:1) تم تبخير طبقة الكلوروفورم وجمع الناتج. والجدول (2) يوضح الكميات والحجوم المستخدمة ونسبة الناتج للمركبات (F-M).
- **قياس ارتفاع الرغوة:** يوضع (0.1) غم من الأستر الأحادي مع (10) مل ماء في اسطوانة مدرجة ومحكمة سعة (50) مل وبقطر (3-2.5) سم بعدها ترج الاسطوانة بشدة لمدة دقيقة واحدة بعدها تترك لمدة دقيقة واحدة لتستقر الرغوة ثم يقاس ارتفاعها (12). تم إجراء هذه العملية للأسترات المحضرة باستخدام ماء بدرجة حرارة (50, 25 °C) والجدول (6) يوضح قياس الرغوة للمركبات المحضرة.
- **قياس الشد السطحي:** تغسل أنبوبة شعرية ثم تجفف تماما وتوضع كمية من السائل (تراكيز المواد المحضرة) المطلوب حساب الشد السطحي له في إناء زجاجي وترتب معدات التجربة كما في الشكل (1). تثبت درجة حرارة التجربة عند (25 °C) ويسلط ضغط هادئ على السائل وذلك بالنفخ في الأنبوبة الثانية وفي النقطة (X) حتى يرتفع السائل داخل الأنبوبة الشعرية إلى حد معين ثم يرفع الضغط عن السائل للسماح له بالانخفاض إلى مستوى التوازن ويحسب ارتفاع السائل (h) في الأنبوبة الشعرية تعاد هذه العملية (عملية النفخ في الأنبوبة) أربع مرات ثم يؤخذ معدل القراءات للارتفاع (h) والجدول (7) يوضح نتائج قياس الشد السطحي للمركبات المحضرة.



شكل (1)

يحسب الشد السطحي للسائل من المعادلة التالية (14, 13):

$$\gamma = \frac{g\rho hr}{2\cos\theta}$$

حيث:

γ = الشد السطحي ، ρ = كثافة السائل، g = التعجيل الأرضي ، r = نصف قطر الأنبوبة الشعرية ، h = ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية ، θ = زاوية ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية وتساوي صفر لان السائل يبلل الأنبوبة الشعرية و $\cos\theta = 1$

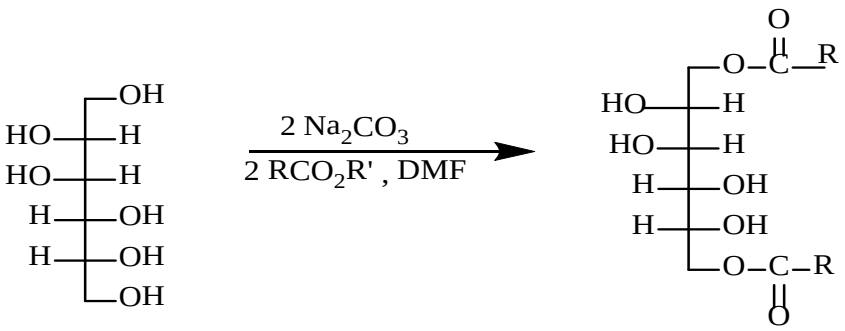
- **اختبار الفعالية الحيوية :** تم اختبار الفعالية الحيوية بإتباع طريقة الحفر ولأربعة تراكيز مختلفة للمركبات المحضرة (0.5 , 0.75, 1, 2 %) وباستخدام نوعين من البكتريا

- strepto coccus pyogenes (gram positive)
- klebsiella spp. (gram negative)

حيث تم تحضير أطباق من مستعمرات البكتريا المذكورة سابقاً وتم عمل حفر داخل هذه الأطباق (المستعمرات) بقطر (0.6 cm) بعدها ملئت هذه الحفر بالتراكيز المحضرة وتركت في الحاضنة بدرجة حرارة (37 °C) لمدة (24) ساعة وبعدها تم قياس نطاق أو طوق التثبيط للبكتريا خارج الحفر (15). والجدول (8) يوضح قياسات الفعالية الحيوية لبعض المركبات المحضرة.

النتائج

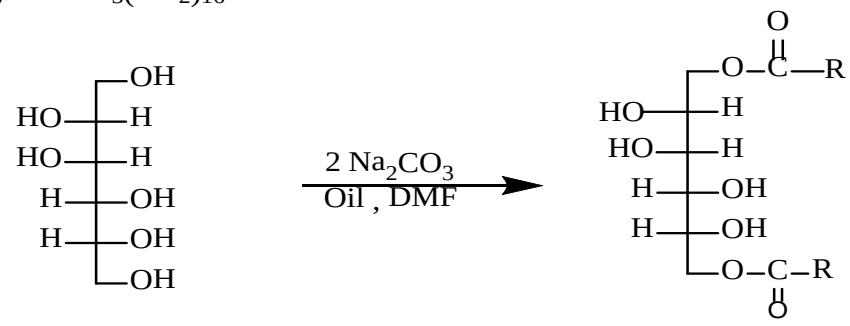
اتجهت البحوث الحديثة إلى إيجاد طرق جديدة لتحضير منظفات قابلة للتحلل البايولوجي (Biodegradable) للتقليل من المشاكل البيئية التي تنجم عن استعمال المنظفات ومنها الاهتمام الصناعي في علم الكاربوهيدرات الذي أدى إلى إنتاج مركبات غير أيونية لها القابلية الكاملة على التحلل البايولوجي إضافة لقدرتها على تقليل الشد السطحي للماء مثل كلايكوسيدات الالكيل واميدات الحوامض الدهنية مع السكريات (16). وفي هذا البحث تم تحضير مركبات ثنائية الاستر للمانيتول على الموقعين (C_6، C_1) الطرفية خمسه منها بشكل نقي من تفاعل المانيتول مع استرات نقية للحوامض الدهنية طويلة السلسلة (بيوتارات المثيل ، اوكتانوات المثيل ، لورات المثيل، بالمتات الاثيل، ستيارات المثيل) لنحصل على مركبات ثنائية الاستر للمانيتول (A-E) وثمانية منها تم تحضيرها من تفاعل المانيتول مع الكليسيريدات الخام (زيت النخيل، زيت الزيتون، زيت الذرة، زيت زهرة الشس، زيت القطن، زيت الخروع، زيت بذر الكتان، زيت جوز الهند) لنحصل على مركبات ثنائية الاستر للمانيتول (F-M) والمخطط التالي يوضح المشتقات المحضرة:



D - Mannitol

1 , 6 - di - O - ester - D -mannitol

(A) R = $CH_3(CH_2)_2$—
(B) R = $CH_3(CH_2)_6$—
(C) R = $CH_3(CH_2)_{10}$—
(D) R = $CH_3(CH_2)_{14}$—
(E) R = $CH_3(CH_2)_{16}$—

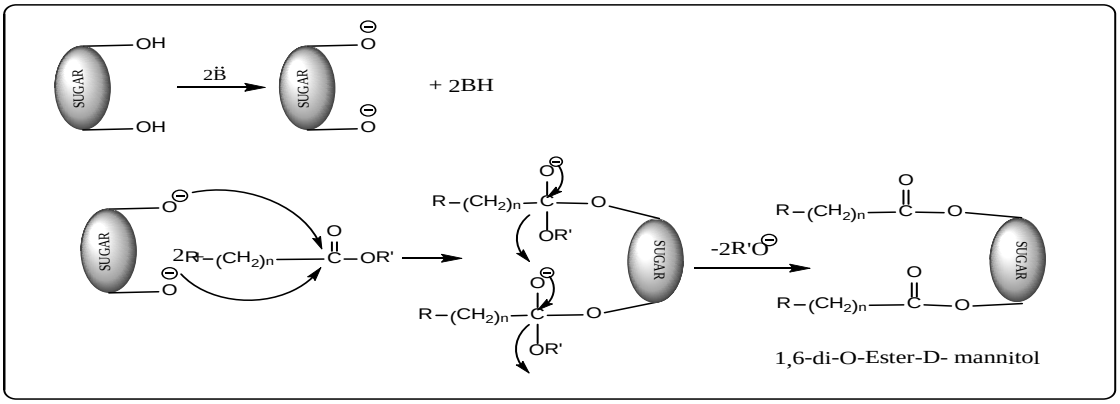


D - Mannitol

1 , 6 - di - O - ester - D - Mannitol

(F) R = ($C_{16}H_{32}O$, $C_{18}H_{36}O$, $C_{18}H_{34}O$, $C_{18}H_{32}O$) Palm oil
(G) R = ($C_{16}H_{32}O$, $C_{18}H_{36}O$, $C_{20}H_{40}O$, $C_{18}H_{34}O$, $C_{18}H_{32}O$) Oliveoil
(H R = ($C_{16}H_{32}O$, $C_{18}H_{36}O$, $C_{20}H_{40}O$, $C_{18}H_{34}O$, $C_{18}H_{32}O$) Corn oil
(I) R = ($C_{16}H_{32}O$, $C_{18}H_{36}O$, $C_{20}H_{40}O$, $C_{18}H_{34}O$, $C_{18}H_{32}O$,$C_{24}H_{48}O$) Sun flower oil
(J) R = ($C_{16}H_{32}O$, $C_{18}H_{36}O$, $C_{20}H_{40}O$, $C_{14}H_{28}O$, $C_{18}H_{34}O$, $C_{18}H_{32}O$, $C_{16}H_{30}O$) Cotton oil
(K) R= ($C_{18}H_{34}O_2$,$C_{18}H_{32}O$,$C_{18}H_{36}O$,$C_{16}H_{32}O$) castor oil
(L) R= ($C_{18}H_{30}O$,$C_{18}H_{34}O_2$,$C_{18}H_{32}O$,$C_{16}H_{32}O$,$C_{18}H_{36}O$) flax seed oil
(M) R= ($C_{18}H_{36}O$,$C_{14}H_{28}O$,$C_8H_{16}O$,$C_{18}H_{34}O$, $C_{10}H_{20}O$, $C_{18}H_{36}O$) coconut oil

ويمكن توضيح ميكانيكية تحضير الاسترات المحضرة بالخطوات التالية (6):



جدول (1) يوضح الكميات والحجوم المستخدمة ونسبة الناتج للمركبات (A-E)

رقم المركب	D – مانيتول		كاربونات الصوديوم		استر الحامض الدهني			حجم الـ DMF	ناتج المركبات المحضرة	
	الوزن/ غم	عدد المولات	الوزن/ غم	عدد المولات	الأستر المستخدم	وزن(g)	عدد المولات		وزن (g)	%
A	0.004	0.801	0.934	0.008	Methyl butyrate	0.9	0.008	30	0.971	62.236
B	3.452	0.018	2.008	0.018	Methyl octanoate	3	0.018	40	3.815	43.346
C	0.768	0.004	0.899	0.008	Methyl laurate	1.812	0.008	30	2.085	86.416
D	1.329	0.007	1.558	0.014	Methyl palmitate	4.00	0.014	40	4.247	84.519
E	0.881	0.004	1.024	0.009	Methyl stearate	2.889	0.009	30	1.841	51.102

جدول (2) يوضح الكميات والحجوم المستخدمة ونسبة الناتج للمركبات (F-M)

رقم المركب	D– مانيتول		كاربونات الصوديوم		اسم الكليسيرد الثلاثي	وزن الكليسيرد الثلاثي	حجم الـ DMF	ناتج المركبات المحضرة	
	الوزن / غم	عدد المولات	الوزن / غم	عدد المولات				الوزن	%
F	4.5	0.024	5.235	0.049	Palm Oil	3.5	50	7.792	44.118
G	2.25	0.12	2.617	0.024	Olive Oil	1.7	60	3.942	43.073
H	9	0.049	10.471	0.098	Corn Oil	6.5	50	2.250	27.859
I	4.5	0.024	5.235	0.049	Sun Flower Oil	3.6	60	6.981	38.347
J	4.5	0.024	5.235	0.049	Cotton Oil	3.5	50	5.896	32.397
K	4.5	0.024	5.235	0.049	Castor Oil	3.5	60	8.247	44.691
L	9	0.049	10.471	0.098	Flax Seed Oil	6.0	60	13.959	38.548
M	4.5	0.024	5.235	0.049	Coconut Oil	3.5	60	7.968	45.18

تم متابعة سير التفاعلات للمركبات المحضرة بتقنية كروموتوكرافيا الطبقة الرقيقة حيث أظهرت اختفاء المواد المتفاعلة وتكوين نواتج جديدة والجدول (3) يوضح معدل سرعة الجريان للمركبات (A-E) .

جدول (3) يوضح سرعة الجريان $R._f$ للمركبات المحضرة النقية في (T.L.C) باستخدام مذيب (بنزين:ميثانول) بنسبة (9 : 1) وتم تظهيرها باليود

Comp.	$R._f$
A	0.59
B	0.66
C	0.58
D	0.42
E	0.52

كما تم تشخيص المركبات المحضرة بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء (FT–IR) جدول (4) يوضح حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة.

جدول (4) يوضح حزم امتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبات المحضرة

Comp.	υ O-H cm^{-1}	υ $=CH_2$ cm^{-1}	υ CH_3 cm^{-1}	υCH_2 cm^{-1}	υ C=O cm^{-1}	υ C=C cm^{-1}	υ O-C(O)-C cm^{-1}	υ O-C cm^{-1}	υ$(CH_2)_4$ cm^{-1} Rock
A	3436	–	2931	2876	1664	–	1254	1099	–
B	3393	–	2931	2858	1715	–	1198	1082	711
C	3331	–	2922	2854	1739	–	1247	1022	726
D	3371	–	2965	2856	1745	–	1173	1023	723
E	3401	–	2920	2851	1742	–	1172	1025	724
F	3369	–	2922	2852	1714	–	1184	1086	720
G	3392	3009	2925	2854	1716	1560	1190	1084	720
H	3394	3009	2925	2854	1736	1650	1277	1084	721
I	3288	3008	2925	2854	1735	1559	1184	1087	720
J	3359	3007	2923	2855	1721	1560	1188	1083	715
K	3354	3010	2926	2855	1718	1659	1256	1088	724
L	3344	3007	2925	2856	1721	1565	1188	1082	715
M	3274	–	29 23	2853	1732	–	1252	1087	721

كما تم التأكد من الصيغ التركيبية لمشتقات المانيتول الاسترية المحضرة بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي (1H–NMR) والجدول (5) يوضح قيم الإزاحة الكيميائية 1H – NMR للمركبات المحضرة.

جدول (5) يوضح قيم الإزاحة الكيميائية ^1H – NMR للمركبات المحضرة

Comp.	CH_3	$(CH2)_n$	O ‖ O—C—CH_2	CH2–O–C(=O)–	O—C(—H)—	O—H	H C=C H	CH2–C=C
A	0.7 t	1.2 -2.3 m	2.58 t	3.2-3.4 m	3.2-3.4 m	3.4 s	X	x
B	0.8 t	1.2-2.1 m	2.3 t	=	=	3.4 s	X	x
E	0.8 t	1.1-1.6 m	2.2 t	=	=	3.6 s	X	x
G	0.8 t	1.1-2.2 m	2.3 t	=	=	3.5 s	5.3 m	3.9 m
K	0.8 t	1.1-2.2 m	2.2 t	=	=	4.3 s	5.3 m	3.9 m
M	0.8 t	1.0-2.1 m	2.2 t	=	=	3.5 s	X	x

وتم قياس ارتفاع الرغوة للمركبات المحضرة في هذا البحث حسب الطريقة الموضحة في الجزء العملي وبدرجة حرارة (25 ,50 °C) حيث أظهرت القياسات نتائج متفاوتة في ارتفاع الرغوة والجدول جدول (6) يوضح قياسات الرغوة للمركبات المحضرة.

جدول (6) يوضح قياسات الرغوة للمركبات المحضرة

رمز المركب	ارتفاع الرغوة بـ cm بدرجة حرارة 25 C	ارتفاع الرغوة بـ cm بدرجة حرارة 50 C
A	No foam	No foam
B	1.5	2.7
C	0.5	1
D	0.5	0.7
E	No foam	No foam
F	1	1.3
G	0.5	0.6
H	0.8	1.5
I	0.7	0.9
J	1	1.3
K	0.8	1.5
L	0.9	1
M	1.4	1.5

تم قياس الشد السطحي للمركبات المحضرة في هذا البحث حسب الطريقة الموضحة في الجزء العملي والجدول (7) يوضح قياسات الشد السطحي للمركبات المحضرة.

جدول (7) يوضح قياسات الشد السطحي للمركبات المحضرة

رقم المركب	التركيز الأول			التركيز الثاني			التركيز الثالث			التركيز الرابع		
	التركيز %	كثافة المحلول غم/سم^3	الشد السطحي داين / سم	التركيز %	كثافة المحلول غم/سم3	الشد السطحي داين / سم	التركيز %	كثافة المحلول غم/ سم3	الشد السطحي داين / سم	التركيز %	كثافة المحلول غم/سم^3	الشد السطحي داين / سم
A	2	1.0	63.9	1	1.0	63.9	0.75	1.0	63.9	0.5	1.000	63.9
B	2	1.078	17.829	1	1.077	21.770	0.75	1.064	22.161	0.5	1.073	30.243
C	2	1.002	21.499	1	0.975	23.887	0.75	1.031	25.259	0.5	1.040	27.567
D	2	1.067	26.141	1	1.001	45.66	0.75	1.055	55.66	0.5	1.082	63.621
E	2	1.001	40.506	1	1.041	45.954	0.75	1.055	56.922	0.5	1.036	60.978
F	2	1.064	20.854	1	1.069	23.571	0.75	1.069	23.571	0.5	1.067	23.527
G	2	1.077	21.109	1	1.062	22.766	0.75	1.086	24.614	0.5	1.073	26.288
H	2	1.019	23.093	1	1.063	20.183	0.75	1.037	20.325	0.5	1.030	18.926
I	2	1.065	20.874	1	1.062	19.348	0.75	1.053	23.218	0.5	1.069	20.952
J	2	1.030	20.188	1	1.030	19.158	0.75	1.056	20.050	0.5	1.052	21.907
K	2	1.056	25.225	1	1.052	25.774	0.75	1.043	25.553	0.5	1.023	27.569
L	2	1.056	26.533	1	1.0629	24.087	0.75	1.049	23.145	0.5	1.064	22.159
M	2	1.074	22.380	1	1.056	22.648	0.75	1.075	23.703	0.5	1.0861	23.948

تم اختبار الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة على نوعين من البكتريا تم عزلها من مستشفى النسائية والتوليد في مدينه الرمادي وهي (*strepto coccus pyogenes and klebsiella spp.*) حسب الطريقة الموضحة في الجزء العملي والجدول (8) يوضح نتائج قياسات الفعالية الحيوية لبعض المركبات المحضرة في البحث.

جدول (8) يوضح نتائج قياسات الفعالية الحيوية

Comp.	strepto coccus pyogenes				klebsiella spp.			
	نطاق التثبيط بـ mm				نطاق التثبيط بـ mm			
	2%	1%	0.75%	0.5%	2%	1%	0.75%	0.5%
B	X	X	X	X	X	X	X	X
D	X	X	X	X	X	X	X	X
E	X	X	X	X	X	X	X	X
F	X	X	X	X	X	X	X	X
G	X	X	X	X	X	X	X	X
H	X	X	X	X	X	X	X	X
I	X	X	X	X	X	X	X	X
K	18	16	15	12	X	X	X	X
L	X	X	X	X	X	X	X	X
M	8	5	X	X	X	X	X	X

جدول (9) يوضح النسب المئوية للحوامض الدهنية المكونة للكليسيريدات الثلاثية (الزيوت الخام) (17)

الزيت الخام	Caprylic acid % $C_8H_{16}O_2$	Capric acid % $C_{10}H_{20}O_2$	Lauric acid % $C_{12}H_{24}O_2$	Myristic acid % $C_{14}H_{28}O_2$	Palmitic acid % $C_{16}H_{32}O_2$	Stearic acid % $C_{18}H_{36}O_2$	Oleic acid % $C_{18}H_{34}O_2$	Linolic acid % $C_{18}H_{32}O_2$	Linolenic acid % $C_{18}H_{30}O_2$	Arachidic acid % $C_{20}H_{40}O_2$	Ricinolic acid % $C_{18}H_{34}O_3$
Palm Oil	0.0	0.0	0.3	1	44	4	40	10	0.2	0.0	0.0
Olive Oil	0.0	0.0	0.0	0.0	13	2.5	71	11	0.5	0.4	0.0
Corn Oil	0.0	0.0	0.0	0.0	11	2	29	56	1	0.4	0.0
Sun flower oil	0.0	0.0	0.0	0.0	5.5	4	25	64	0.3	0.3	0.0
Cotton oil	0.0	0.0	0.0	0.7	22	3	17	55	0.3	0.3	0.0
Castor oil	0.0	0.0	0.0	0.0	1	3	0.0	4.2	0.0	0.0	89
Flax seed Oil	0.0	0.0	0.0	0.0	5.5	3.5	17	15	60	0.0	0.0
Coconut oil	8	6	47	15	8.5	2.5	7	1.5	0.0	0.0	0.0

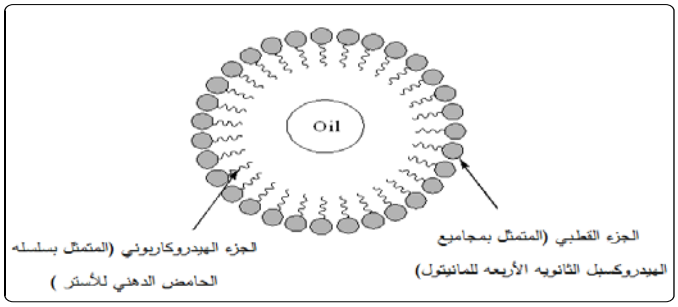
جدول (10) أسماء المركبات المحضرة

الرمز	اسم المركب	
A	1,6-di-O-butyrol-D- mannitol	6,1 ثنائي – O – بيوتايرول – D – مانيتول
B	1,6 -di-O- octanoyl -D-mannitol	6،1 ثنائي – O – أوكتانويل – D – مانيتول
C	1,6 –di-O-lauroyl-D- mannitol	6،1 ثنائي – O – لوريل – D – مانيتول
D	1,6 –di-O-palmitoyl-D- mannitol	6،1 ثنائي – O – بالميتويل – D – مانيتول
E	1,6 –di-O-stearoyl -D-mannitol	6،1 ثنائي – O – ستيارويل– D – مانيتول
F	1,6-di-O-ester-D-mannitol from palm oil	6،1 ثنائي – O – أستر – D – مانيتول من زيت النخيل
G	1,6-di-O-ester-D-mannitol from olive oil	6،1 ثنائي – O – أستر – D – مانيتول من زيت الزيتون
H	1,6-di-O-ester-D-mannitol from corn oil	6،1 ثنائي – O – أستر – D – مانيتول من زيت الذرة
I	1,6-di-O-ester-D-mannitol from sun flower oil	6،1 ثنائي – O – أستر – D – مانيتول من زيت زهرة الشمس
J	1,6-di-O-ester-D-mannitol from cotton oil	6،1 ثنائي – O – أستر – D – مانيتول من زيت القطن
K	1,6-di-O-ester-D-mannitol from castor oil	6،1 ثنائي – O – أستر – D – مانيتول من زيت الخروع
L	1,6- ester D- mannitol flax seed oil	6،1 ثنائي – O – أستر – D – مانيتول من زيت بذر الكتان
M	1,6-di-O-ester-D-mannitol from coconut oil	6،1 ثنائي – O – أستر – D – مانيتول من زيت جوز الهند

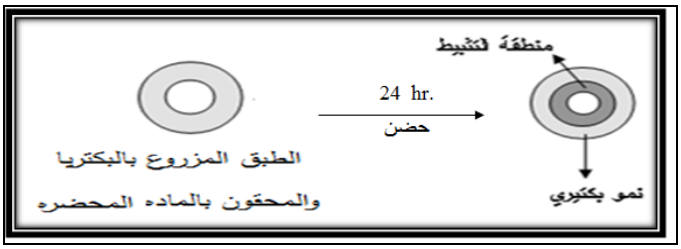
المناقشة

- **تشخيص المركبات المحضرة طيفياً**: اظهر طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-I.R) لجميع المركبات المحضرة جدول (4) حزمة امتصاص عريضة عند المدى cm^{-1} 3436 -3274 تعود إلى امتصاص مط مجاميع الهيدروكسيل الثانوية للسكر إضافة إلى حزمة امتصاص مط C-H لمجاميع المثيل والمثيلين عند المدى cm^{-1} 2965–2920 ، cm^{-1} 2860–2780 على التوالي مع ظهور حزمة امتصاص مجموعة كاربونيل الأستر عند المدى cm^{-1} 1745–1664 مع حزمتين مهمتين في تمييز الاسترات الأولى عند المدى cm^{-1} 1099–1022 والعائدة إلى الآصرة C-O والثانية عند المدى cm^{-1} 1277–1172 والعائدة إلى O-C(O)-C والجدول (4) يوضح ذلك. كما تم التأكد من الصيغ التركيبية لمشتقات المانيتول الاسترية المحضرة بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي (^{1}H-NMR) حيث اظهر إشارة ثلاثية تراوحت [δ=0.7-0.85(3H)t] والتي تعود إلى مجموعة المثيل الطرفية للسلسلة الهيدروكاربونية كما اظهر إشارة متعددة عند المدى [δ= 1.0-2.3(2H) m] تعود إلى n(CH_2) واظهر الطيف إشارة ثلاثية [δ = 2.2 - 2. 58 (2H) t] تعود إلى مجموعة ($O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2$) و إشارة متعددة [δ =3.2-3.4 (2H) m] تعود إلى مجموعتي المثيلين السكرية (CH_2) مع مجاميع الميثين السكرية (CH) أما إشارة بروتون مجموعة الهيدروكسيل فتراوحت إشارتها بين [δ=3.4 - 4.3(1H)s] والجدول (5) يوضح قيم الإزاحة الكيميائية ^{1}H-NMR.
- **دراسة خاصية ارتفاع الرغوة للمركبات المحضرة** : تُعتَبر الرغوة نوعاً من المستحلبات التي يكون فيها الطور الداخلي غازاً (18)، والرغوة هي عبارة عن نظام مشتت يتضمن فقاعات غاز مفصولة بواسطة طبقات سائله وبسبب أختلاف الكثافة بين فقاعات الغاز والسائل يفصل النظام إلى طبقتين حيث ترتفع فقاعات الغاز إلى الأعلى(19). تم قياس ارتفاع الرغوة للمركبات المحضرة في هذا البحث حسب الطريقة الموضحة في الجزء العملي وبدرجة حرارة ($50, 25^{\circ}C$) حيث أظهرت القياسات نتائج متفاوتة في ارتفاع الرغوة فالمركب (A) لم يمتلك أي رغوة والسبب في ذلك يعود إلى قصر سلسلة الحامض الدهني المعوض على مجموعتي الهيدروكسيل (1 و6) لأستر المانيتول المحضر والمركب (E) لم يمتلك أي رغوه وذلك لان المركب قليل الذوبان في الماء بسبب احتوائه على حامض دهني مشبع طويل السلسلة أما المركبات (B,C,D) أظهرت نتائج متفاوتة للرغوة اعتماداً على طول سلسله الحامض الدهني المشبع. أما المركبات الأسترية (M, L, I , H , G F, J , K) والتي تم تحضيرها من مفاعلة الـمانيتول مع الزيت الخام فقد أظهرت نتائج جيدة في قياس الرغوة والسبب في ذلك يعود إلى احتمالية تكوين مزيج من الأسترات في كل مركب محضر والتي تساعد على تكوين هذه الكمية من الرغوة الجدول (6) يوضح قياسات الرغوة للمركبات المحضرة.
- **دراسة خاصية الشد السطحي للمركبات المحضرة** : يمكن تعريف الشد السطحي بأنه القوة بالداين التي تعمل زاوية قائمة على خط مستقيم طوله (1) سم من السطح (20)، ان خاصية الشد السطحي تأتي من الجذب غير المتجانس على جزيئات السائل الموجودة في السطح حيث ان القوى غير المتوازنة التي تمارسها جزيئات السائل على جزيئات السائل الموجودة في السطح تؤدي إلى جذب جزيئات السطح إلى داخل السائل (21). تم قياس الشد السطحي للمركبات المحضرة في هذا البحث حسب الطريقة الموضحة في الجزء العملي وأظهرت جميع المركبات قابليتها على خفض الشد السطحي للماء عدا المركب (A) والسبب في ذلك يعود إلى قصر سلسلة الحامض الدهني المعوض على مجموعتي الهيدروكسيل (1 و6) لأستر المانيتول المحضر وقد تم استخدام الماء كمرجع للقياس حيث كانت قيمة الشد السطحي للماء المقطر 63.7 dyn/cm وكانت جميع قياسات الشد السطحي للمركبات المحضرة أقل من قيمة الشد السطحي للماء والجدول (7) يوضح نتائج قياسات الشد السطحي لأربعة تراكيز لكل مركب.

- **ميكانيكية الفعالية التنظيفية للمركبات المحضرة:** بالاعتماد على قياسات الشد السطحي والرغوة ومن خلال مقارنة النتائج مع بحوث سابقة في هذا المجال والتي تمتلك فعالية تنظيفية أثبتت مركبات استرات المانيتول المحضرة قدرتها على التنظيف وهذا يعزى إلى تركيبها الكيميائي الذي يساعد في تكوين مستحلبات مع الزيوت أو الشحوم حيث تكون جزيئة الأستر ذات جزئين أحدهما مستقطب قابل للذوبان في الماء (hydrophilic) والمتمثل بمجاميع الهيدروكسيل الثانوية الأربعة لجزيئة المانيتول غير المتفاعلة والآخر هيدروكاربوني طويل السلسلة غير قابل للذوبان في الماء (hydrophobic) (والمتمثل بسلسلة كاربون الحامض الدهني المكون للأستر) والذي له القدرة على الامتزاج مع الأوساخ المتمثلة بالدهون وبقية المركبات العضوية الأخرى لذلك فأن ميكانيكية عمل استر المانيتول المحضر كمنظف يتم من خلال التبليل الكامل للأوساخ عن طريق أستر المانيتول ثم تطويق الأوساخ أو أساسها ألدهني وسحبها إلى الوسط المائي ويتم ذلك من قبل النهاية غير المستقطبة الكارهة للماء (hydrophobic) والمتمثلة بالسلسلة الهيدروكاربونية المكونة للأستر والمعوضة على مجموعتي الهيدروكسيل (1 و6) لجزيئه الأستر المحضر (1، 6- ثنائي- O- أستر D- مانيتول) بعد عملية التبليل وتطويق الأوساخ والدهون من قبل الجزء الكاره للماء يتم سحب جزيئة الأستر إلى الوسط المائي من خلال التآصر الهيدروجيني بين جزيئات الماء ومجاميع الهيدروكسيل الثانوية الأربعة للمانيتول وبهذه الطريقة يتم إبقاء الأوساخ في الوسط المائي ومنع عودتها إلى السطح المتسخ. والمخطط التالي يوضح ذلك.



- **دراسة الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة:** تحمل العديد من المركبات الكيميائية مجموعة من الصفات التي تجعلها مفيدة في مجالات التطهير فهي مقللة للشد السطحي ومرطبة للسطوح ولها القدرة على تنظيف السطوح فضلاً عن أن لها القدرة على قتل الميكروبات وتدعى هذه المركبات بالمواد النشيطة السطوح والمنظفات هي عموماً نشيطة السطوح وإن أهم ما يستخدم لأغراض التنظيف أو التطهير أو الغرضين معاً هما الصابون والمنظفات التي لها القابلية على قتل بعض أنواع الأحياء المجهرية (14). وعند معاملة المواد بماء الصابون فإن الأحياء المجهرية تنجرف ضمن القطيرات ثم تطرد عند الشطف بالماء العادي هذا فضلاً عن أن تأثير الصابون هذا يمتد إلى دهونات الخلية الميكروبية نفسها مما يؤدي إلى زيادة نضوحية هذه الخلايا وبالتالي موتها (22). وفي هذا البحث تم اختبار الفعالية الحيوية للمركبات المحضرة على نوعين من البكتريا تم عزلها من مستشفى النسائية والتوليد في مدينه الرمادي وهي (strepto coccus pyogenes and klebsiella spp.) حسب الطريقة الموضحة في الجزء العملي ووجد من خلال عملية الاختبار امتلاك المـركبات (K, M) قابلية تثبيط نمو المستعمرات البكتيرية على نوع واحد من البكتريا وهي (strepto coccus pyogenes) أما البكتريا (klebsiella spp.) فلم يستطيع أي مركب ان يثبط نموها وذلك بسبب مقاومتها المعروفة لكثير من المركبات الكيميائية. والمخطط الأتي يوضح منطقه التثبيط لنمو البكتريا لبعض المركبات المحضرة:



وقد تعود الفعالية الحيوية لبعض المركبات المحضرة إما إلى صغر الحجم ألجزيئي للمركبات المحضرة وبالتالي دخوله إلى سايتوبلازم الخلية البكتيرية وتدخله في تفاعلات الخلية الخاصة مما يؤدي إلى إعطاء نواتج عرضية غير مقبولة من قبل الخلية وبالتالي موت الخلية البكتيرية أو إلى تشابه إحدى الحوامض الدهنية المكونة للمركب مع تلك التي تدخل في مكونات الجدار الخلوي واستعماله في بناء الجدار مما يؤدي إلى عدم إتمام بنائه وبالتالي موت الخلية والجدول (8) يوضح نتائج الفعالية الحيوية لبعض المركبات المحضرة.

المصادر

1. Otera, J. (1993). Transesterification. Chem. Rev., 93: 1449.
2. الفتاحي، يوسف علي. (1989). اساسيات الكيمياء العضوية. مطبعة دار الحكمة. ص234.
3. Schuchardt, U.; Ricardo, S. & Rogerio, M. (1997). Transesterification of Vegetable oil. J. Braz. Chem. Sco., 9 (1): 199- 210.
4. Knez, Z. M. & Sabeder, S. (2006). Lipas–catalyzed synthesis of fatty fructose esters. J. of Food Eng., 77: 880- 886.
5. Xiaofei, M.; Zhao, A.; Zhang, J. & Jiugao, Y. (2008). Study of glucose esters synthesis by immobilized lipase from candida sp., J. Yuetal, catalysis communications, 9: 1369 –1374.
6. Al-Fatahi, Y. A.; Al-Hiti, N. Y. & Al-Janabi, A. H. (2010). Synthesis Derivatives 1,6-di-O-esters–D-gluicitol and Study That is used Capability as Detergents and Emulsions. J. of Al- Anbar University for Pure Sci., 4 (1):108-115.
7. Al– Ganabi, A. H. (2010). Synthesis and characterization Derivatives 1(6) mono-O-esters–D-mannitol and Study That is used Capability as Detergents and Emulsions. J. of al- Maa'ref University College, 13: 165- 177.
8. Watanabe, T. (1999). Sucrose fatty acids esters- past. Foods Food Ingr. J. Jpn., 180:18 – 25.
9. Akoh, C. & Swanson, G. (1994). Carbohydrate polyesters as fat substitutes, Marcel Dekker, Inc, New York, P. 37.
10. Adachhi, A. (1999). Cosmetic Emulsion Compositions. Japanese Patent, 11:123.
11. Ferrer, M.; Soliveri, J. & Francisco, J. (2005). Synthesis of sugar esters in solvent Mixtures. Enzyme and Microbial Technology, 36: 391- 398.
12. Hughes, A. & Baak, W. L. (1970). J. Am. Oil Chem. Soc., 47: 162– 168.
13. Arthur, W. A. & Alice, P. G. (1997). Physical chemistry of surfaces. 6th ed., New York, PP. 500- 508.
14. Gilbert, W. (1971). Castllan, physical chemistry. 1st ed., London, PP. 424- 429.
15. حامد الزيدي ، الهام سعيد عبد الكريم وضمياء محمود إبراهيم . (1987). علم الأحياء المجهرية العملي . جامعة بغداد.
16. Karlheinz, H. (1997). Carbohydrate in Europe. 18 (20).
17. Alander, J.; Bringsarve, K. & Johansson, M. (2007). Vegetable oils and fat. 2 nd Ed, J. O. Lidefelt, Sweden. PP. 8 -12, 252 .
18. منال الحموي وفواز الديري. (2008). الغرويات والجزيئات الضخمة. جامعة دمشق، ص.230– 238.
19. عمار هاني الدجيلي ونوري خليفة المشهداني. (1987). الكيمياء الفيزياوية العملي . جامعة بغداد ، ص 87– 91.
20. ليلى محمد نجيب ومحمد شاكر سعيد. (1991). الكيمياء الفيزيائية، جامعة الموصل، ص 448 – 445.
21. جاسب جاسم حداد. (1991). علم الأحياء المجهرية البيطرية. الطبعة الأولى. جامعة الموصل.