

## تحضير وتشخيص ودراسة بوليمر جديد من الكلة الكاتيكول بواسطة الكليسيروول

هيفاء عدنان عبد الأمير      سعدون عبد الله عوده      عباس عبد علي دريع

كلية العلوم - جامعة بابل

aadreab@yahoo.com

Haifaa\_adnan2006@yahoo.com

### الخلاصة

تحضير بوليمر يتوقع بأنه ذو فائدة صناعية كبيرة في مجال طلاء السفن والأصباغ من مواد رخيصة ومتوفرة مثل الكليسيروول والكاتيكول وباستخدام عوامل مساعده رخيصة ليتكون الناتج ((2-(3,4-dihydroxyphenyl)propane-1,2,3-triol)) وينسبه عالية حوالي 76% تمت دراسة وتشخيص المركبات الناتجة بواسطة تقنيات IR, <sup>1</sup>H-NMR, DLS, DSC, CHN. الكلمات المفتاحية: الكاتيكول, الكليسيروول, الكلة فريدل كرافتس, DSC, DLS.

### Abstract

Prepare a new polymer may be using in industrial field such as ships painting and dyes Abundant materials such as glycerol, catechol and cheap catalyst was reacted oncpot to gave (2-(3, 4-dihydroxyphenyl) propane-1,2,3-triol) in high yield 76%

**Keywords:** Catechol, glycerol, alkylation Friedel-Craft, DLS, DSC

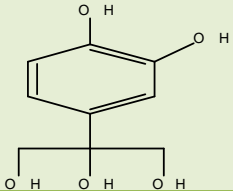
### المقدمه :

تفاعلات فريدل كرافتس تؤدي الى تعويض مجموعة الكيل على الحلقة الاروماتية باستعمال مختلف العوامل المساعدة<sup>(Chiu,2004)</sup>. ان الكلة المركبات الحلقية من التفاعلات المهمة في الكيمياء العضوية لأنها تستعمل على نطاق واسع في تركيب البتروكيمياويات والطور والادوية والاصباغ والمواد الكيماوية والزراعية<sup>(S. Narayanan, 2011)</sup>. بالإضافة الى ان الكلة المركبات الحلقية مع الكحولات تعتمد على عدد مجاميع الهيدروكسيل عند استعمال سليكات الالمنيوم كعامل مساعد<sup>(Hamden,1990)</sup>. استعمل الكاتيكول في إنتاج المبيدات الحشرية وكذلك في العطور والمستحضرات الصيدلانية<sup>(Helmut Fiegel,2002)</sup>. ويستخدم مظهرا في التصوير الفوتوغرافي وفي الصباغة وصناعة المطاط والبلستيك وفي صناعة الأدوية<sup>(Milligae,1998)</sup>. وكذلك يستعمل في إصباغ الشعر ومضادات الاكسدة<sup>(Dellinger,2001)</sup>. استطاع (Abedi) وجماعته<sup>(Ali Abedi,2013)</sup> من مفاعله الكاتيكول مع الميثانول بوجود فوسفات اللانثيوم (LaPO<sub>4</sub>) كعامل مساعد للحصول على نواتج (3-methy catechol), (4-methy catechol) وباضافه التيتانيوم حصلنا على نتيجة أفضل. حضر (Wenlin Zhang) وجماعته<sup>(WenlinZhang,2012)</sup> المركب (4-tertbutyl)catechol من مفاعله الكاتيكول مع مثيل ثلاثي بيوتيل أثير وبوجود حامض وهو تفاعل الكتروليفي وان ايون الكاربونيوم المتكون يعتمد على حامضية وسط التفاعل وكانت نسبه تحول الكاتيكول % ٩٢,٨ وكانت انتقائية الناتج بهذه الظروف (393K),(2h) هي ٦٣,٤%. واستخدم (Wen Hua fu) وجماعته<sup>(Wen Hua Fu,2014)</sup> سليكات الالمنيوم كعامل مساعد في تفاعل الكاتيكول مع (رباعي بيوتل الكحول) بنسب مولييه ٣:١ بوجود N<sub>2</sub> عند ٥٠٠°C لمدة ساعة واحدة ويمثل ٤- رباعي بيوتل كاتيكول الناتج الأكثر احتمالا والأكثر استقرارا. وهو تفاعل تعويض الكتروليفي حيث يكون التعويض في الموقع بارا هو المفضل<sup>(Jung,1999)</sup>.

### الجزء العملي:-

تحضير المركب (2-(3,4-dihydroxyphenyl)propane-1,2,3-triol):- تتضمن هذه المرحلة الكلة الكاتيكول (hala,2011) بواسطة الكليسيروول حيث وضع (1غم) من العامل المساعد(سليكات الالمنيوم) في دورق دائري ذي فتحتين مجهز بمكثف مائي، ثم سخن لمدة 15 دقيقة إلى درجة حرارة 78-٧٩ م°، أضيف إليه (6.6 مل ، 1مول) من الكليسيروول مع محلول (10 غم) من الكاتيكول مذابه في (١٥ مل) ايثانول (1مول) وكانت الإضافة قطرة

من كل مادة بعد كل دقيقة ، ثم صعد المزيج نصف ساعة مع التحريك المستمر بمحرك مغناطيسي في درجة حرارة ٧٨ م ° ، جفف الناتج بكمية قليلة من كبريتات المغنسيوم اللامائية وازيل المذيب باستعمال المبخر الدوار وشرح بعدها الناتج. وتابعت سير التفاعلات بتقنيه كروموتوغرافيا (T.L.C) , ودرست بعض خواصها الفيزيائية كما في الجدول (١) الجدول (١):الصفات الفيزيائية للمركب المحضر ذو الصيغة الجزيئية (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub>) .

R <sub>f</sub>	نسبة المنتج %	الكثافة	درجة الغليان(م°)	الوزن الجزيئي	الصيغة التركيبية للمركب
R <sub>f</sub> =0.885 خلات الاثيل : اسيتون ١:١	%٧٦	١,١٤٠	١١٢-١١٠	٢٠٠	

وشخص المركب الناتج من خلال طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي (-<sup>1</sup>H) NMR والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) .

### تحضير البوليمر

### 2--dihydroxyphenyl)-2-hydroxypropane-1,3-diy) 4-dimethyl bis(but-2-enedioate

(3,4 في بيكر زجاجي(Pyrex) سعته 100 مل وضع (فوزي,١٩٨١) (0.1 مول,٥,٥ غم ) من انهريد المالك مع (0.1 مول) من المركب (3,4-dihydroxyphenyl)propane-1,2,3-triol) مزج الخليط جيدا بمحرك ميكانيكي ثم سخن بلطف حتى درجة حرارة 150-180 م ° فوق مشبك معدني فتكون منصهر البوليمر، ثم رُفعت درجة الحرارة تدريجياً حتى 200-250 م ° لحين تكوّن كتلة منتفخة تعطي فقاعات كبيرة متحولة إلى كتلة كبيرة الحجم ، في هذه المرحلة ترك البيكر ليبرد ثم أخرجت الكتلة من البيكر وبذلك حضر البوليمر. ونقي البوليمر الناتج عن طريق غسله بمحلول بيكاربونات الصوديوم للتخلص من الانهريدات غير المتفاعلة وغسل كذلك بمادة ثنائي أثير للتخلص من الترايول غير المتفاعل (doaa,2013) , وقد درست بعض الخواص للبوليمر المحضر منها :-

١-نوبانيه البوليمر استعملت مذيبات عضويه مختلفة وتبين ان البوليمر لا يذوب في الماء ولا في العديد من المذيبات مثل( ايتانول , ميثانول , داي اثيل ايثر, بتروليوم ايثر, هكسان, كلوروفوم , رابع كلوريد الكربون, وداي مثل سلفوكسايد) و يذوب فقط في مذيب (تتراهيدرو فيوران) .

٢- دراسة سلوك الانتفاخ للبوليمر المحضر في مذيبات مختلفة ( كلوروفوم, هكسان) حيث وضعت البوليمر في المذيبات اعلاه وتوزن مع الزمن بعد ازاله المذيب . وحسب درجة الانتفاخ للبوليمر(khudheyer,2012) حسب المعادلة التالية

$$\Delta m = \frac{m_t - m_o}{m_o} \times 100$$

m<sub>o</sub> = وزن البوليمر عند الزمن صفر

m<sub>t</sub> = وزن البوليمر عند زمن معين.

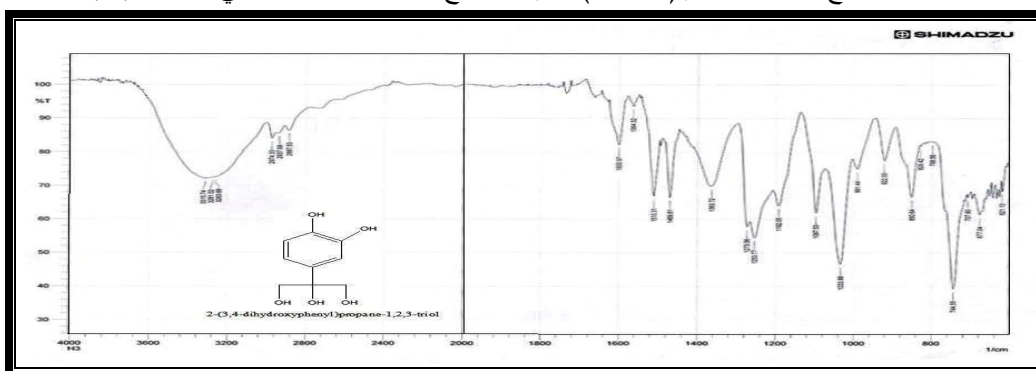
٣- قياس حجم الجزيئة :تم قياس حجم البوليمر المحضر بواسطة تقنيه ميكانيكيه تشتت الضوء (Dynamic light Scattering(DLS) وهي تقنيه مهمه تستعمل لمعرفة حجم الجسيمات في العوالق او المحاليل . فتم تحضير المحلول وتعرضه لاشعه الليزر التي تقوم بتقنيت الجسيمات داخل المحلول

٤- فحص البوليمر المحضر بواسطه جهاز (DSC) Differential scanning calorimetry .

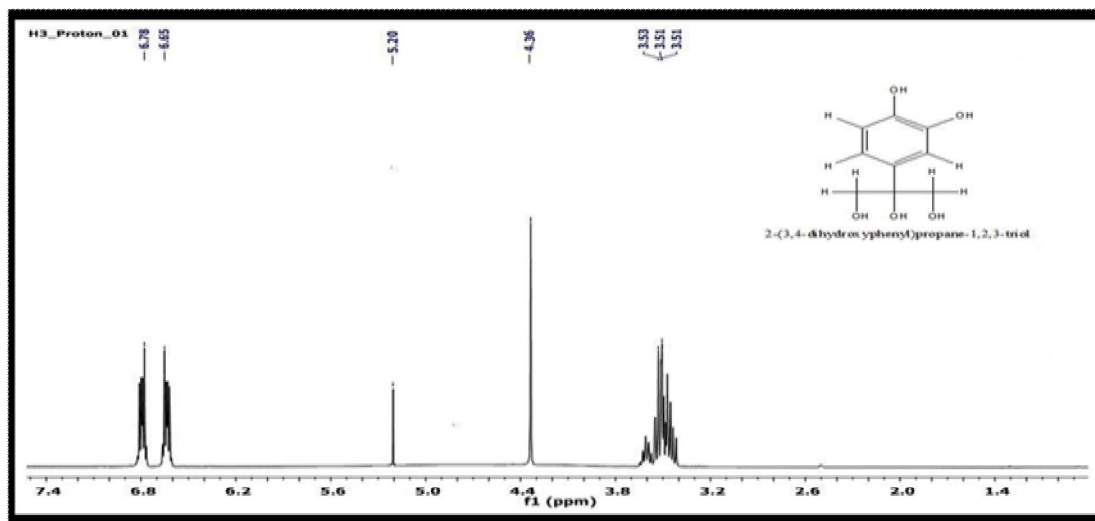


باستعمال تقنيه الكوموتوغرافيا ويظهر نقطه واحده على صفيحه الكوموتوغرافيا الطبقة الرقيقة عند  $R_f=0.885$  وباستخدام (خلات الايثيل: والاسيتون) وبنسبه (1:1) وبعد قياس درجه الغليان للمركب المحضر كانت (110-112) درجه مئوية .

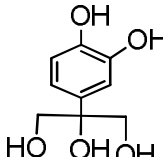
فقد اظهر الطيف الأشعة تحت الحمراء (silverstein,2005) مجموعه من القيم الأساسية للمجاميع فنلاحظ ظهور حزمه امتصاص عند 3281 سم-1 تعود إلى اهتزاز (O-H) ، وحزمة امتصاص عند 2974 سم-1 تعزى إلى أصرة (C-H) الأروماتية ، وحزمه امتصاص عند 2887 سم-1 تعزى إلى أصرة (C-H) الاليفاتيه ، واطهر الطيف حزمه امتصاص عند 1600 سم-1 تعود إلى الأصرة المزدوجة (C=C) في الحلقة الأروماتية ، وحزمة امتصاص عند 1033 سم-1 تعود إلى أصرة (C-O) الكحولية ، وحزمه امتصاص عند 1273 سم-1 تعود الى الاصرة (C-C) واطافة إلى ذلك فقد اظهر الطيف حزمة امتصاص عند 744 سم-1 التي تمثل مط (C-H) الأروماتية خارج المستوى في الموقع (بارا) لأنها تقع ضمن المدى 700-800 سم-1 والجدول ( ٢ ) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضر -2-(3,4-dihydroxyphenyl)propane-1,2,3-triol ، وكانت نتائج تحليل العناصر (C.H.N) مقارنة للنتائج المحسوبة كما مبين في الجدول ( ٥ ) .



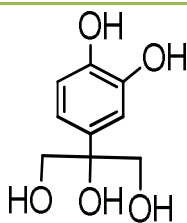
الشكل (١): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضر 2-(3,4-dihydroxyphenyl)propane-1,2,3-triol وتبين من دراسة طيف الرنين النووي المغناطيسي (cremonini,2012) ان قيم ازاحات كيميائيه اساسيه لتردد البروتونات الموجودة فيها حيث تظهر ازاحه ضمن المدى (6.65 ppm) التي تعود الى تردد بروتونات مجموعه (Ar-H) وفي المدى (5.20 ppm) يعود الى تردد بروتونات مجموعه (OH)Ar. وضمن المدى (4.36 Ppm) تعود الى بروتونات مجموعه (-CH<sub>2</sub>) وضمن المدى (3.51,3.53PPm) تعود الى بروتونات مجموعه (OH)al وكما مبين بالجدول (٣) اما الشكل (٢) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي



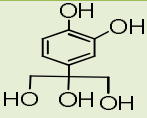
الشكل ( ٢ ) : يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي ( $^1\text{H-NMR}$ )  
الجدول (٢): قيم امتصاص (I.R) للمركب المحضر

	$\nu(\text{O-H})$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{Ar}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-H})_{\text{al}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C=C})$ $\text{Ar.}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-O})_{\text{alc.}}$ $\text{cm}^{-1}$	$\nu\text{CH}_2$ bn $\text{cm}^{-1}$	$\nu(\text{C-C})$ ring $\text{cm}^{-1}$
	3281	2974	2887	1600	1033	1273	744

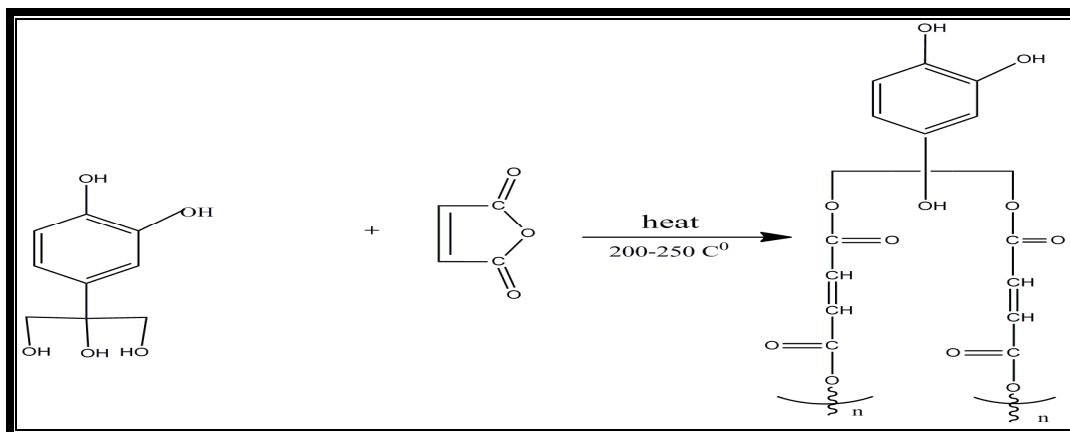
الجدول (٣): قيم امتصاصات ( $^1\text{H-NMR}$ ) للمركب المحضر

	Chemical Shift Proton (ppm)			
	3H	4H	2H	3H
	-OH al	-CH <sub>2</sub>	-OH Ar	Benz. ring
	3.51, 3.53	4.36	5.20	6.65, 6.78

الجدول ( ٤ ) : نتائج التحليل العنصري الدقيق C.H.N. للمركب المحضر

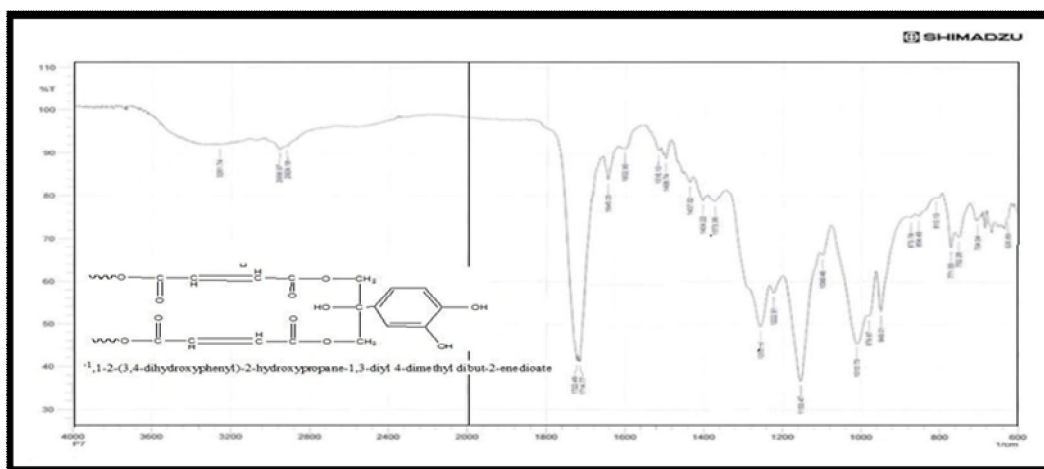
comp.	C%		H%		N%	
	Cal.	Fou.	Cal.	Fou.	Cal.	Fou.
	54	53.55	6	5.96	----	-----

**تحضير البوليمر:** يحضر البوليمر من خلال مفاعلة (امول) من المركب المحضر في الخطوة الاولى (2-(3,4-dihydroxyphenyl)propane-1,2,3-triol) مع (امول) من انهدريد المالك بصهرهما مباشرة من دون استعمال مذيبات عضويه والعوامل المساعدة للحصول على مركب بولي استر وكما مبين في المخطط (٣) :-



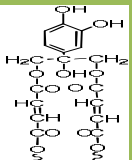
**المخطط (٣): معادله تحضير البوليمر**

حيث شخص البوليمر بالطرق الطيفية باستعمال أطيف الأشعة تحت الحمراء انه اظهر الطيف مجموعه من القيم الأساسية للمجاميع فنلاحظ ظهور حزمه امتصاص عند ٣١٤٧ سم<sup>-1</sup> تعود إلى اهتزاز (O-H) ، وحزمة امتصاص عند ٣٠٣٠ سم<sup>-1</sup> تعزى إلى أصرة (C-H) الأروماتية ، وحزمه امتصاص عند ٢٩٩١ سم<sup>-1</sup> تعزى إلى أصرة (C-H) الاليفاتيه ، واطهر الطيف حزمه امتصاص عند ١٦٢٠ سم<sup>-1</sup> تعود إلى الأصرة المزدوجة (C=C) في الحلقة الأروماتية ، وحزمة امتصاص عند ١١٠٠ سم<sup>-1</sup> تعود إلى أصرة (C-O) الكحولية ، وحزمه امتصاص عند ١٢٧٢ سم<sup>-1</sup> تعود الى الاصرة (C-C) ، والجدول (٦) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب ، والشكل (٤) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب.



**الشكل (٤): طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضر**

الجدول (٦) : قيم امتصاص (I.R) للمركب المحضر

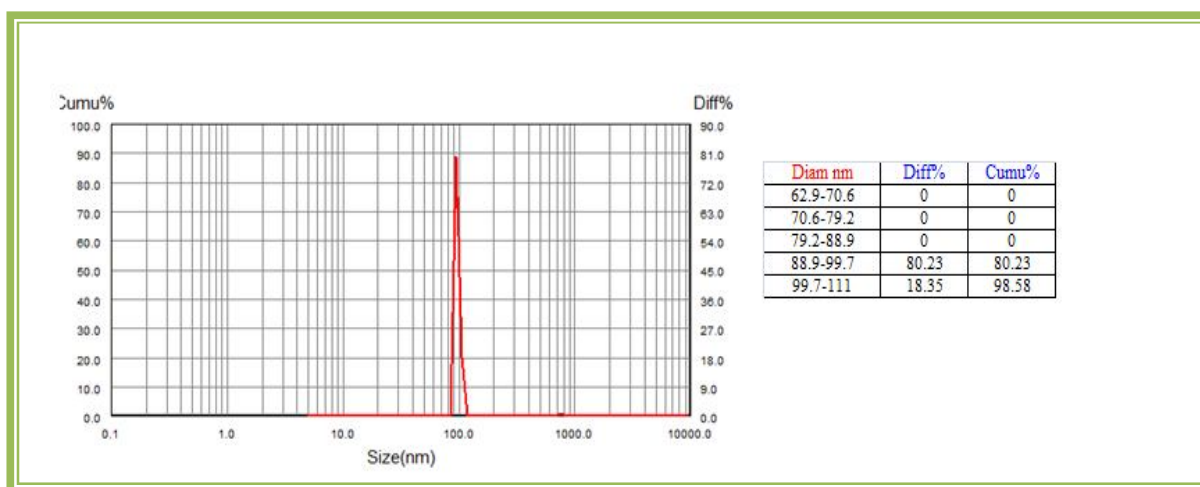
Poly	$\nu(O-H)$ $cm^{-1}$	$\nu(C-H)_{Ar.}$ $cm^{-1}$	$\nu(C-H)_{al.}$ $cm^{-1}$	$\nu(C=C)_{A}$ $r$ $cm^{-1}$	$\nu(C=C)_{al}$ $cm^{-1}$	$\nu(C-O)_{alc.}$ $cm^{-1}$	$\nu CH_2_{bn}$ $cm^{-1}$	$\nu(C-C)$ ring $cm^{-1}$
	3261	3100	2956	1645	1492	1153	1010	771

سلوك الانتفاخ : اجريت تجريبه الانتفاخ للبوليمر المحضر باستعمال (كلوروفوم, هكسان) كمذيب وذلك بأخذ (0.026g, 0.031) على التوالي من البوليمر واطافه المذيب اليه ثم بعد (٢٤ساعه ) رشح البوليمر واخذ وزنه ثم تكرر العمليه كل (٢٤ ساعه) وأخذت النسبه المئوية للانتفاخ في كل مرة ووجد ان نسبه انتفاخ البوليمر في المذيب رابع كلوريد الكربون اعلى من نسبه الانتفاخ في البتروليوم ايثر .

الجدول (٧): قيم بأوزان البوليمر قبل وبعد الانتفاخ

المذيب	وزن البوليمر قبل الانتفاخ	النسبة المئوية للانتفاخ بعد ٢٤ ساعه	النسبة المئوية للانتفاخ بعد ٤٨ ساعه	النسبة المئوية للانتفاخ بعد ٧٢ ساعه
hexane	0.031	0.48	0.548	11.58
Chloroform	0.026	0.846	1.46	0.65

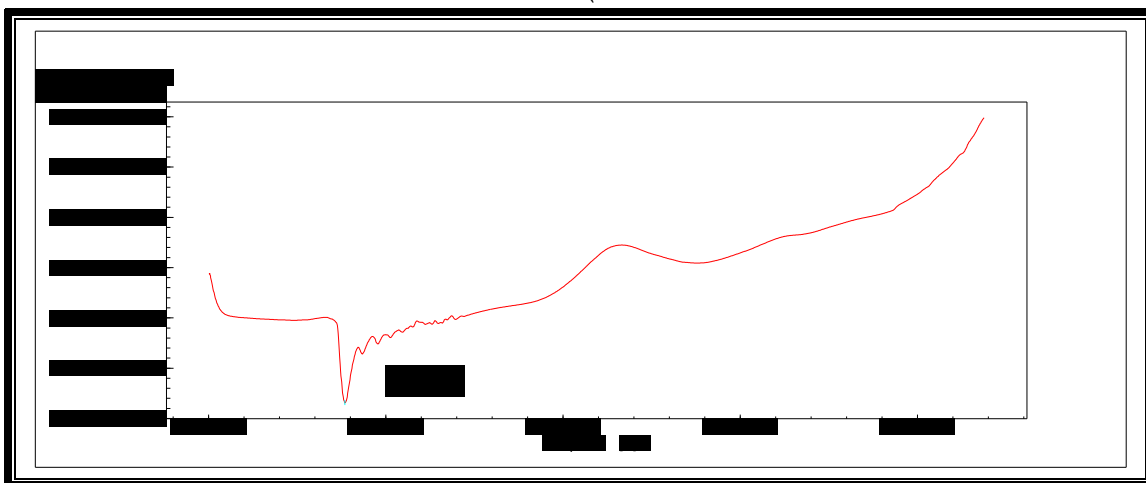
قياس حجم الجزيئة (Particle Size) تم قياس حجم الجزيئه في جهاز ABT-9000 NANO Laser Particle Size Analyzer حيث ان التحليل الحجمي بواسطه DLS يوضح الحركة البراونيه للجسيمات والمستحلبات والجزيئات العالقه نتيجته قصف جزيئات المذيب (Basavarj,2012). حيث تكون الجزيئات مضاءه بواسطه الليزر.شده تشتت الضوء المتناثر تعتمد على حجم الجسيم. حيث تكون الجسيمات الاصغر هي الاسرع حركه وتكون الشده كبيرة والعكس الجسيمات الكبيره تكون بطيئه الحركه وذا شده صغيره .



الشكل (٥): الرسم البياني لتوزيع حجم الجسيمات في البوليمر

في الشكل (٥) يبين نمط (DLS) للجسيمات النانوية المخلقة بعد فصلهم من خليط التفاعل بواسطة جهاز فصل ليزري وهذا يظهر بوضوح في المحلول الغروي للجسيمات. وان نسبة الجسيم حوالي (٨٠,٢٣%) تكون ضمن (٩٩,٧-٨٨,٩) نانومتر . وتتأثر حجم وشكل الجسيمات النانوية بعده عوامل منها pH , اختزال التركيز, الزمن , درجة الحرارة وكذلك طرق التحضير (Umoren,2014).

- فحص (DSC) Differential scanning calorimetry (DSC) للبوليمر :عندما نسخن البوليمر في بادئ الامر يزداد التدفق الحراري وتزداد السعة الحرارية للبوليمر ويمر بطور التحول الزجاجي (Tg=١١٠) وبعد التسخين فوق درجة (Tg) تدخل الجزيئه في بنيه التبلور (crystal) ودرجة الحرارة تسمى (Tc) درجة حرارة تبلور البوليمر وبعد الاستمرار بالتسخين نصل الى التحول الحراري يسمى الانصهار ودرجة انصهار البوليمر (١٧٦,٩٤ م °) وبزمن (٤,٢٥) دقيقة.



الشكل (٦) التحلل الحراري للبوليمر

#### الاستنتاجات :

تم تحضير مركب اروماتي متعدد الهيدروكسيل بنسبه ناتج عالية ومن خلاله تم تحضير بوليمر جديد بطريقه اقتصاديه خاليه من المذيب والعامل المساعد. تمت دراسة الخواص الكيمياءية والفيزيائية للبوليمر المحضر مثل الذوبانية والانتفاخ والتي تجعله ذو اهمية صناعية .

#### المصادر

- Ali Abedi Jafari, Abbasali Khodadadi and Yadollah Mortazavi,2013,*J.,Mole.,cata A*. 372.P(79-83).
- B. Revert and J. Yuan ,2006, Indian. J. of Chem. Tech. , 13 , 334.
- Basavarj U ,Praveenkumar N , Sabiha T S , Rupali Sh , Samprita B . .*Inte.*, 2012 J., *Pha., Bio., Sci.*, 2:10-14.
- Dellinger. B.Pryor, WA,Cueto,R.Squadrito .Gl.Hegde ,V.Deutsch ,WA ,2001. *Envi, Toxi, chem.*,14.P(1371-1377).
- Doaa.Muayad.Abd Albussan.2013 ,M.Sc.,thesis,Babylon university.
- Helmut Fiegel, Heinz-Werner Voges, Toshikazu Hamamoto, Sumio Umemura, Tadao Iwata, Hisaya Miki, Yasuhiro Fujita, Hans-Josef Buysch, Dorothea Garbe, Wilfried Paulus. 2002,*Ullmann's Ency.,Ind Chem...*
- Hala Shkyer Lihames,2011.M.Sc.,thesis,Babylon university.
- J. J. Chiu, D. J. Pine, S. T. Bishop, and B. F. Chmelk ,2004. *J.,Cata* , 221 ,400.



- Jung.Whan.Yoo,Chul Wee Lee,Sang-Eon Park and Jaejung, Ko, 1999, *Appl.Catal,A*,187 P(225-232).
- Khudheyer.Jawad.Kadem.2012,Ph.D.,thesis,Babylon university.
- M.A.Cremonini and G.Bonaga,2012."Organic and biomolecular Chemistry- Organic spectroscopy ",Encyclopedia of life support system , 2.
- Milligae ,P,W and Haggblom.M.M,Env.,1998.Tox.,chem.,17,P(1466-1461).
- R.A. Hamden and M. T. Auwip ,1990, Organic Chemistry, 1<sup>st</sup>.ed., Mosul,p.107(Arabic edition).
- R.M.Silverstein,F.X.Webster and D.J.Kiemle," 2005 Spectrometric identification of organic compound",A JOHN WILEY&SONS,INC.,Seventh Edition,.
- S. Narayanan, K.V.V.S.R.Murthy,**2001**. *Appl. Catal.*,A.213, 273.
- Wenlin Zhang ,Ruyi Sun,Wei Du,Nan Meng, Yongjun Shao and Chunli.2012. *Li,Ene.,Proc.*,16 P(1090-1094).
- Wen Hua Fu.,Sai Jin Wu,Yi Meng Weng,and Ming Yuan Hu,2014, *J. Mater. Chem. A*,P (14908-14917)
- ص ٣٤٧ . ، الطبعة الأولى ، جامعة الموصل " الكيمياء العضوية العملي " . ١٩٨١ ف ————وزي. مروان.
- Umoren S A , Obot I B , Gasem Z M, 2014. *J Mater Envirom Sci* 5 (3) 907-914.