



فصل وترسيب الاورثوأمينوفينول بالسيطرة على الدالة الحامضية

نبيل عارف توفيق

جامعة الانبار – كلية التربية للبنات

الخلاصة:

الاختزال الكيميائي للاورثوأمينوفينول باستخدام نظام اختزال قصدير-حامض الهيدروكلوريك ينتج مزيج من املاح لاعضوية مع الاورثوأمينوفينول التي تكون بهيئة معقد عضوي فلزي (Organometallic Complex) وعملية فصل الاورثوأمينوفينول بصورة حرة ونقية تعتبر من أصعب المراحل الا ان اعتماد عملية الترسيب عند دالة حامضية pH معينة ساعدنا على فصل الاورثوأمينوفينول بصورة نقيه وبمصيلة انتاجية جيدة مع التقليل من ضياع المادة ودون الحاجة الى استخدام عملية الاستخلاص المذيبية بمذيبات غالية الثمن مثل ثنائي اثيل اثير.

معلومات البحث:

تاريخ التسليم: 2009/1/5
تاريخ القبول: 2009/8/22
تاريخ النشر: 2012 / 6 / 14
DOI: 10.37652/juaps.2010.15448

الكلمات المفتاحية:

فصل، ترسيب،
الاورثوأمينوفينول،
الدالة الحامضية.

المقدمة

طرق الاختزال الكيميائي لتحضير الاورثوأمينوفينول لا تستخدم على النطاق الصناعي وخصوصاً نظام فلز-حامض رغم شيوع استخدامها على النطاق المختبري لاختزال مركبات النايترابينزين ومشتقاته الى الانيلين ومشتقاته المقابلة، أو مركب الباراكلورونايترابينزين الى الباراكلورونايثيلين، السبب الاهم في ذلك يعود الى ان طريقة فلز-حامض تكون أكثر ملائمة للمركبات الامينية السائلة (Liquid Amines) من الامينات الصلبة (Solid Amines) بسبب امكانية فصل الامينات السائلة من محلول الاختزال بعد معادلته الى دالة حامضية مساوية الى 7 (pH=7) أو أكثر لان كل المركبات الامينية تكون املاح مع حامض الهيدروكلوريك بهيئة كلوريد الانيلينيوم، هذا الملح يكون ذاتياً في الوسط الحامضي وينبغي تفكيكه وحله لتحرير المركب الاميني ويتم ذلك بمعادلة المحلول الناتج من الاختزال مع محلول قاعدي مثل هيدروكسيد الصوديوم. عملية تحرير الامين يرافقه ترسب أيونات الفلز المستخدم في عملية الاختزال بهيئة راسب مؤلف من هيدروكسيدات واكاسيد الفلز المستخدم في عملية الاختزال. اما عندما يكون المركب الاميني ذو درجة انصهار أعلى من 70 درجة مئوية فانه يكون من الصعب تحضيره بهذه الطريقة والاورثوأمينوفينول من هذه المركبات فهو يمتلك درجة انصهار تبلغ 174 5م حيث يترسب بهيئة صلبة بالتزامن مع هيدروكسيدات القصدير عند دالة حامضية 7 (pH=7) كما ان امتلاك الاورثوأمينوفينول لمجموعتي الفينول

العديد من طرق تحضير الاورثوأمينوفينول قد توقفت في الكثير من المصادر والادبيات العلمية العالمية المختلفة تستند أغلبها على استخدام الاورثوأمينوفينول كمادة أولية والمنتجة من نيترة الفينول. أنظمة الاختزال المعروفة جيداً كلها مفيدة لتحويل مجموعة النايترول الى مجموعة أمين تبعاً لذلك يمكن أن تتم باستخدام نظام فلز-حامض و المعروفة بطريقة (Be'champ Method) وعادةً ما يستخدم القصدير أو براءة الحديد مع حامض الهيدروكلوريك. أنظمة أخرى للاختزال يمكن أن تستخدم كاستخدام عوامل مختزلة مثل كبريتيد الصوديوم، هايوسلفايت الصوديوم في وسط قاعدي، كبريتيت الصوديوم أو ثنائي كبريتيت الصوديوم 2،1 بالإضافة الى طريقة الاختزال الكهروكيميائية من خلال استخدام الخلايا الكهروكيميائية 3. على النطاق الصناعي تفضل طريقة الهدرجة بوجود عامل مساعد وضغط جوي بحدود 100-150 بار وعند درجة حرارة تتراوح بين 150-200 5م حيث يجري تغذية (Feeding) الاورثوأمينوفينول مع الهيدروجين في مفاعل أنبوبي وعامل مساعد على شكل حشوة ثابتة (Fixed Bed) تمثل العامل المساعد كالبلاديوم وتضاف بعض المحفزات مثل كبريتيد الهيدروجين (H2S) أو كبريتيد الكاربون مع تيار تغذية الغازات 4-6.

* Corresponding author at: Anbar University - College of Education for women, Iraq;
ORCID: https://
E-mail address: nabeclaref@yahoo.com

الحامضية والامين القاعدية يجعله مركب امفوتيري فهو مركب ذائب في الوسط الحامضي والقاعدي واملاح القصدير ذائبة أيضاً في الوسط الحامضي والقاعدي مما يتطلب سيطرة جيدة على عملية الترسيب لضمان ترسيب الاورثوامينوفينول بصورة تامة وتحقيق أفضل فصل له تحت هذه المحددات.

تشير المصادر 2،7 الى ان الطريقة المستخدمة لفصل الاورثوامينوفينول عن هيدروكسيدات واكاسيد القصدير يتطلب استخلاصه باستخدام مذيب عضوي مثل الاسيتون أو الايثانول مع التسخين ومن ثم ترشيح ناتج الاستخلاص وتقطير المذيب بصورة غير تامة تليها عملية تبريد المحلول المتبقي للسماح بتبلور الاورثوامينوفينول هذه الطريقة تكون ذات كفاءة واطئة وانتاجية منخفضة بالإضافة الى ان نوعية المنتج تكون رديئة وذات لون بني لكون الاورثوامينوفينول من المركبات الحساسة للضوء والحرارة حيث يتأكسد اثناء عملية الاستخلاص بسرعة معطيا اللون البني مع ان لون الاورثوامينوفينول يجي فاتح جداً على هذا الاساس لا تستخدم طريقة الاختزال باستخدام نظام فلز-حامض في تحضير الاورثوامينوفينول على المستوى الانتاجي في النطاق الصناعي.

طريقة العمل :

تجارب عديدة اجريت استخدم فيها كميات مختلفة من الاورثونايتروفينول في منظومة اختزال زجاجية مؤلفة من دورق دائري ذو ثلاث فتحات مثبتت عليه مكثف للتصعيد (reflux)، يشحن الاورثونايتروفينول الى وعاء التفاعل بنقاوة لا تقل عن 95% بالإضافة الى القصدير (يفضل ان يكون القصدير بشكل برادة أو قطع صغيرة) ويضاف حامض الهيدروكلوريك المركز على شكل دفعات مع التحريك والمحافظة على درجة حرارة اثناء التفاعل بحدود 45-50 كم باستخدام حمام ثلجي كون التفاعل باعث للحرارة (Exothermic Reaction)، النسبة الوزنية المفضلة للاورثونايتروفينول : قصدير : حامض الهيدروكلوريك هي 4:1.8:1 على التوالي.

مسوية الى الواحد (pH=1) حيث يلاحظ تكون راسب ابيض بطيء الترشيح عندها يرشح المزيج حيث يمثل الراسب املاح القصدير مع كمية قليلة من الاورثوامينوفينول ويعامل الراشح مرة اخرى بمحلول هيدروكسيد الصوديوم وبنفس التركيز الى ان تصبح الدالة الحامضية مساوية الى 3 (pH=3) حيث يلاحظ تكون راسب ابيض سريع الترشيح عبارة عن املاح القصدير بالإضافة الى كمية قليلة من الاورثوامينوفينول عندها يرشح المزيج والراشح يعامل ايضاً بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الى ان يصبح المزيج متعادلاً (pH=7) حيث يلاحظ تكون راسب يجي عبارة عن مادة الاورثوامينوفينول بصورة نقية جداً تفصل بالترشيح وتجفف في مكان جاف مظلم عند درجة حرارة تبلغ 50 كم بحصيلة انتاجية تبلغ (45-50%) والجدول رقم (1) يوضح التجارب المختبرية التي اجريت والحصيلة الانتاجية النهائية للاورثوامينوفينول المحضر بهذه الطريقة. الراسب المتخلف من مرحلتي الترسيب في المرحلة الاولى والثانية يجمع ويذاب بصورة تامة في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف (1Mole/liter) ثم تتم معاملته مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بنفس تتابع الخطوات الواردة اعلاه لترسيب املاح القصدير عند دالة حامضية مساوية الى 1 و 3 حيث يتم ترسيب كمية اضافية من الاورثوامينوفينول بحصيلة انتاجية، في مرحلة الترسيب الثانية، تبلغ بحدود (15-20%).

بعد انتهاء عملية الاضافة يسخن المزيج الى درجة حرارة تتراوح بين (80-90)5م ولفترة تتراوح بين نصف ساعة الى ساعة واحدة بعدها يسكب مزيج التفاعل في وعاء مبرد ثم يرشح للتخلص من بقايا القصدير الغير متفاعل ثم يعامل الراشح بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (20-35%) مع التحريك والتبريد الى ان تصبح الدالة الحامضية

المناقشة :-

الطريقة الحالية تجعل من طريقة الاختزال الكيماوي بنظام فلز-حامض للاورثونايتروفينول الى الاورثوامينوفينول ذات امكانية تطبيقية صناعية دون الحاجة الى معدات اضافية (استخلاص، تقطير) وبنقاوة عالية تصل الى حدود (96%) وبدون ان يتأكسد الاورثوامينوفينول بفعل الضوء والحرارة. كفاءة هذه الطريقة تعتبر جيدة ويحدود (60-70%) حيث يوضح الجدول رقم (1) نتائج التجارب المختبرية التي اجريت لتحضير الاورثوامينوفينول والشكل رقم (1) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء (Infrared Spectroscopy) للراسب المتكون عند دالة حامضية مساوية الى 7 (pH=7) في مرحلة الترسيب الاولى حيث يلاحظ وجود حزم الامتصاص الخاصة بالمجاميع الفعالة لمادة الاورثوامينوفينول المحضر بهذه الطريقة والشكل رقم (2) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء (Infrared Spectroscopy) لمادة الاورثوامينوفينول المستوردة من شركة فلوكا الهولندية حيث يلاحظ

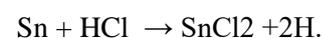
الهيدروجين الذري وجميع هذه الاصناف الكيماوية (Chemical species) تكون ذائبة في وسط التفاعل مادام الوسط حامضي قوي وتبدأ بالتفكك مع انخفاض تركيز أيون الهيدروجين في المحلول فتترسب املاح القصدير عند دالة حامضية مساوية الى 3 أو أقل اما الاورثوامينوفينول فيترسب عند دالة حامضية متعادلة (pH=7) لكونه مركب اموفيتيري نظراً لاحتوائه على مجموعة الفينول الحامضية ومجموعة الامين القاعدية على هذا الاساس اي اختلاف في الدالة الحامضية عن 7 (pH=7) سوف يعمل على اذابة الاورثوامينوفينول وبالتالي يسبب ضياع وخسارة في المادة والمحافظة على الدالة الحامضية للمحاليل عند المديات المطلوبة يعمل على ترسيب الاورثوامينوفينول بنقاوة عالية وبكميات جيدة وبدون ضياع للمادة المراد تحضيرها (الاورثوامينوفينول) بينما طريقة الاستخلاص المذيبي لمزيج الرواسب المتكونة من الامين المراد تحضيره واملاح القصدير المعمول بها في المصادر الشائعة تمتاز بتدني ملحوظ لكمية الامين المحضر حيث لا تتجاوز باحسن الحالات نسبة (50%) وباستخدام كميات كبيرة من المذيب للاستخلاص عند مقارنتها مع الطريقة الموصوفة في هذا البحث.

المصادر :

- 1- Astle & Cropper, J. Am. Chem. Soc., 65, 2395(1943).
- 2- F.G. Mann & B.C. Saunders, "Practical Organic Chemistry" , 1999.
- 3- H. Kohen, "Electrochemistry", 2002.
- 4- L.S. Brown, "Hydrogen", The Gridler Company, 1964.
- 5- G. White, "Unit Processes in Organic Synthesis", Saunders, 1984.
- 6- Kirk Othmar, "Encyclopedia of Chemical Technology", Volume II, 1982.
- 7- A.N. Nesmayenov & N.A. Nesmayenov, "Fundamentals of Organic Chemistry", Volume III, 3rd edition, 1989.

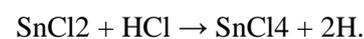
تطابق واضح في حزم امتصاص المجاميع الفعالة مع المادة المحضرة عند مقارنة اطيف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لكلتا المادتين المحضرة والمستوردة. بالاضافة الى كل ما تقدم فمن الجدير بالذكر هنا ان طريقة الفصل هذه طريقة سريعة مقارنة بالطريقة المعتمدة في المصادر المختصة بتحضير الامينات بطريقة الاختزال ويمكن اجرائها بكل سهولة وبكلفة واطئة ويمكن تلخيص خطوات التفاعل بالخطوات التالية:-

يتفاعل القصدير مع حامض الهيدروكلوريك بمرحلتين الاولى تتضمن تكوين كلوريد القصديروز

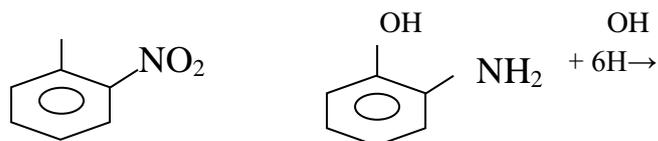


المرحلة الثانية تتضمن تفاعل كلوريد القصديروز مع حامض

الهيدروكلوريك لتكوين مركب كلوريد القصديريك



الهيدروجين الذري المتحرر بالتفاعلين اعلاه يختزل الاورثوامينوفينول الى الاورثوامينوفينول المقابل



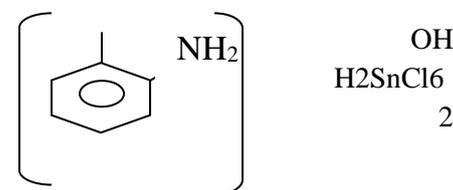
كلوريد القصديريك المتكون وبوجود زيادة من حامض

الهيدروكلوريك يتحول الى الكلوروقصديريك



حامض الكلوروقصديريك يتفاعل مع الاورثوامينوفينول الناتج

ليكون معقد ذائب في الماء عبارة عن



سلسلة التفاعلات هذه كلها تحدث بصورة متعاقبة في آن واحد

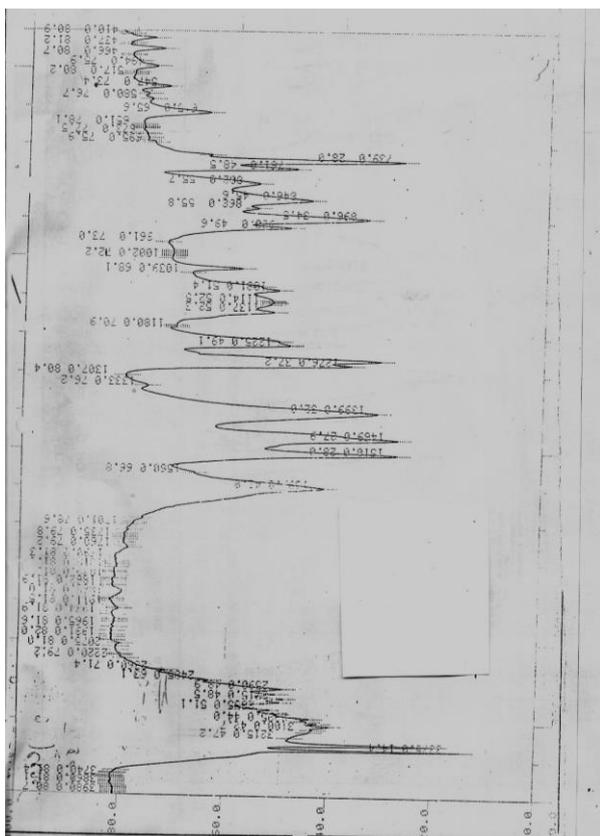
ونظام التفاعل معقد للغاية ولا يمكن فصل المراحل عن بعضها البعض

باستثناء الخطوة الاولى حيث ان كلوريد القصديروز المتكون يعتبر

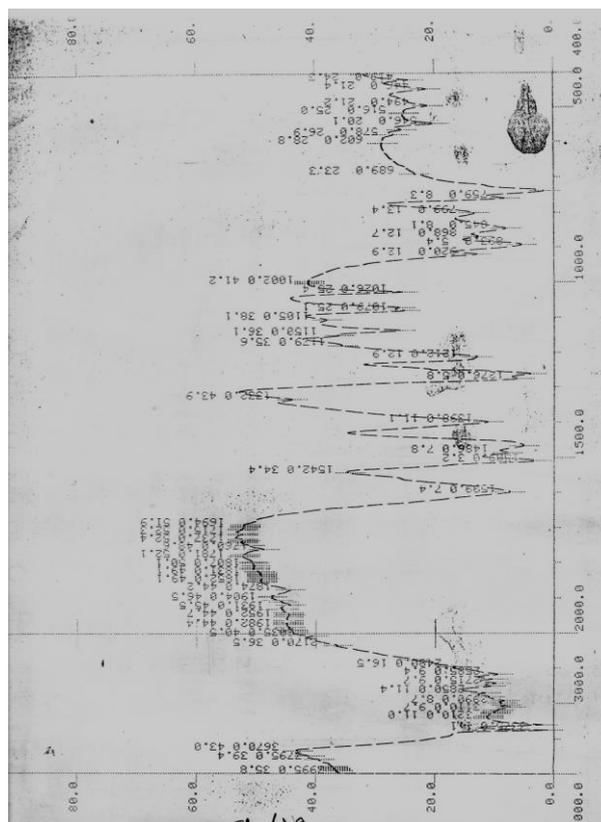
عامل مختزل قوي يشترك في تفاعل الاختزال جنباً الى جنب مع

جدول (1): نتائج تحضير الاورثوامينوفينول بطريقة الاختزال الكيميائي باستخدام طريقة الفصل بالسيطرة على الدالة الحامضية

الكفاءة %	وزن الاورثوامينوفينول الناتج (غم)	حجم حامض الهيدروكلوريك المركز (ملتر)	وزن القصدير (غم)	وزن الاورثونايتروفينول (غم)
65	10	100	50	20
71	22	200	105	40
66	52	550	270	100
67	50	500	260	100



شكل رقم (2) طيف الاشعة تحت الحمراء للاورثوامينوفينول المستورد من شكل فلوكا الهولندية (Fluka)



شكل رقم (1) طيف الاشعة تحت الحمراء للاورثوامينوفينول المحضر بهذه الطريقة

O-AMINOPHENOL SEPARATION AND RECIPITATION BY PH CONTROLLER

NABEEL AREF TAWFEEK

E.mail: nabeelaref@yahoo.com

ABTRACT:

Chemical reduction of orthonitrophenol by using Tin-Hydrochloric acid system yielding a mixture of Tin salts and orthoaminophenol as an organometallic complexes. Separation process of orthoaminophenol in a pure and free form is the more difficult step while using precipitating process at suitable pH permits us to separate orthoaminophenol in a pure form with good yield and also reducing material losses without any needs to use solvent extraction with high cost organic solvents like diethylether and such.