

## تحضير وتشخيص بعض البوليمرات الاميدية بتكاتف الانهيدريدات الاورماتية مع مركب

## ثنائي الأمين

## حلا شخير لهيمص

قسم الكيمياء- كلية العلوم -جامعة بابل

e-mail: [halahala5@gmail.com](mailto:halahala5@gmail.com)**Abstract**

*Polyimides have probably received more attention than any other family of polymer, formed through Cyclo polycondensation and currently represent the only high temperature polymers commercially available. Also Polyimides materials have been extensively used in the aerospace and electronic field because they are thermally stable, mechanically strong, and electronically insulating. The present work includes synthesis and polymerization from the reaction of maleic anhydride, phthalic anhydride and succinic anhydride with diamines to give the following compounds. 1-2,2'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl)bis(oxomethylene)dibenzoic acid. 2-(2E,2'E)-4,4'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl)bis(4-oxobut-2-enoic acid). 3-4,4'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl)bis(4-oxobutanoic acid). The prepared poly amic acids were dehydrated using acetic anhydride plus anhydrous sodium acetate to give the following compounds. 4-2,2'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)diisoindoline-1,3-dione. 5-1,1'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)dipyrrolidine-2,5-dione. 6-1,1'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(1H-pyrrole-2,5-dione). All the prepared compounds were studied and diagnosed by Infra-Red Spectra (IR), Nuclear Magnetic Resonance Spectra ( $H^1$ NMR), and Elemental Analysis (C.H.N). The yield of the prepared compounds and boiling point were measured.*

**الخلاصة**

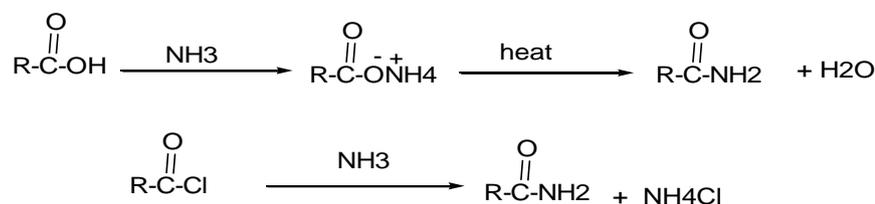
اكتسبت البولي اميدات اهمية خاصة مقارنة بالبوليمرات التجارية ، وذلك لثباتها الحراري ومواصفاتها الميكانيكية والكهربائية العالية ، لذلك حظيت بتطبيقات واسعة في العوازل الحرارية وفي التطبيقات الكهربائية. تضمن البحث تحضير عدد من البوليمرات الاميدية التكاثفية بمعاملة الانهيدريدات الاورماتية ( انهيدريد المالبك و انهيدريد الفاثليك و انهيدريد السكسينك ) مع مركبات ثنائية الأمين لتحضير المركبات الآتية 1- 2-(2E,2'E)- 2,2'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl)bis(oxomethylene)dibenzoic acid. 3- 4,4'-(10-methyl- 4,4'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl)bis(4-oxobut-2-enoic acid). 4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl)bis(4-oxobutanoic acid). الاميدات المقابلة وذلك من خلال سحب جزيئة ماء ، اما باستعمال حامض الخليك اللاماني و خلاص الصوديوم اللامانية او بالصهر بدرجة حرارة ٤٠ م' لمدة ٢ ساعة ثم بدرجة ٢٠٠ م' لمدة ساعة تحت الضغط المخلخل وجو خامل من نيتروجين . لتحضير الاميدات اذناة 4- 2,2'-(10-

*methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)diisoindoline-1,3-dione, 5- 1,1'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)dipyrrolidine-2,5-dione, 6-1,1'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(1H-pyrrole-2,5-dione).* دراسة وتشخيص الايميدات المحضرة بواسطة أطيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الرنين النووي المغناطيسي وتحليل العناصر، وقد تم حساب نسبة المنتج لكل الايميدات المحضرة وقياس درجة انصهارها.

Key Word: Polyimides, polyamides, maleic anhydride, succinic anhydride

### المقدمة

الاميدات عبارة عن مركبات تستبدل فيها مجموعة الهيدروكسيل للحامض الكاربوسيلي بمجموعة الامين. وبشكل عام تحضر هذه المركبات من تسخين أملاح الامونيوم الناتجة من تفاعل غاز الامونيا مع الحامض الكاربوسيلي او كلوريدات الحامض [١،٢،٣]، كما موضح بالمعادلة الآتية.



إما البولي أميد فيمثل بوليمرات خطية ناتجة عن البلمرة التكثيفية للحوامض الامينية وللحامض الكاربوسيلية مع الامينات الثنائية او الناتجة عن البلمرة بفتح الحلقة اللاكتامات [٤،٥]. في عام ١٩٢٨ قام الباحث كورثر ببحث اولي في شركة دوبند الفرنسية ، ادى الى انتاج الالياف الصناعية من النايلون [٦]، وفي عام ١٩٣٧ اكشف ان لهذه الالياف أهمية كبيرة في الكيمياء الصناعية من قوة الشد ،

والمرونة الجيدتين. لذا فانها تستعمل على نطاق واسع في صناعة الملابس والحبال والاطارات المطاطية والسجاد و وفي صناعة الانابيب وكمواد عازلة للأسلاك [٧]، وفي صناعة الاغشية واللواصق [٨]. تم تحضير البولي اميدات ذات المجاميع المعوضة من المونومير الملائم او بادخال هذه المجاميع بالتحويل المناسب للبوليمر، من خلال تفاعل جزيئات البولي اميد مع مركبات قادرة على استبدال ذرة الهيدروجين لمجموعة الامين في البولي اميد فعلى على يتفاعل الفورمالديهايد مع البولي اميد كالاتي [٩]:



إما بالنسبة للبولي اميدات الاورماتية [١٠،١١] لها أهمية من الناحية الصناعية لما تمتاز من ثبات حراري وخواص ميكانيكية جيدة [١٢] وتطبيقات واسعة فقد استخدمت في مجال الفضاء كأغشية فصل الغاز، وكأغطية واقية وكألياف عالية القوة [١٣،١٤]. لهذا أنجزت بحوث كثيرة عن البوليمرات التي تمتلك في سلسلتها الرئيسية حلقات غير متجانسة واروماتية

مرتبطة معاً [١٥]. ومثال على البولي اميدات الاورماتية هو بولي(بارا-فنيولين تيرفتال اميد المسمى بكفلر [١٦]. إن المشكلة للبولي اميدات الاورماتية تمتلك درجات تلين عالية،قابلية ذوبانها الواطنة ممايسبب صعوبات في عملية تصنيعها[١٧،١٨].لحل هذه المشكلة بتطوير بولي اميدات تمتلك درجة عالية من الانتظام تدعى البولي اميدات المشاركة المنتظمة من خلال البحوث التي قام بها هيكاشي[١٩،٢٠]

### الجزء العملي

#### الأجهزة المستخدمة

Maw\LAUDACS،Water bath(thermo-temp) مائي حمام

Sartorius median-Germany ،Electric Balance ميزان كهربائي حساس

Germany Oven Memart-فرن كهربائي

IR - 408 Shimadzu - EA 1108 مطياف الأشعة تحت الحمراء

Magnetic Resonance Spectra (H<sup>1</sup>NMR) مطياف الرنين النووي المغناطيسي

Elemental Analysis (C.H.N) تحليل العناصر

#### المواد المستخدمة

BDH Chemical,England انهدريد الماليك، انهدريد الفاتليك، انهدريد السكسنيك بنقاوة %٩٨

### تحضير البولي اميدات الحامضية Preparation of Polyamic acid

تم تحضير ٣ بوليمرات بعملية التكتيف للانهيدرات الاروماتية مع الأمين الثنائي ونخص بالذكر (١٠-مثيل-١٠-ثنائي هيدرواكردين-٦،٣-ثنائي الامين) بوصفة مثالا في التحضيروكمايلي:وضع (٠,٠٢ مول، ٢غم) من انهدريد الماليك في دائري القعر مجهز بمكثف مائي،أضيف إليه ٥٠مل من الاسيتون او ثنائي اثيل ايثر وترك للتحريك مدة ١٠ دقيقة بمحرك دورق التحريك المستمر،تم التخلص من المذيب ثنائي الامين ثم صعد المزيج ٣ مغناطسي.وأضيف بعد ذلك ٠,٠١مول من بتبخيرة تحت الضغط المخلل،ثم رسب البوليمر الناتج باضافة الى ٥٠مل من رابع كلوريد الكربون وغسل بالمذيب نفسة عدة مرات. وجفف في فرن ذي ضغط مخلل عند درجة حرارة ٥٠م' وتبعت الطريقة نفسها لتحضير المركبات والمبينة خواصها الفيزيائية في جدول ١.

جدول ١: يبين الصفات الفيزيائية للمركبات المحضرة

المركب	الصيغة الجزيئية	نسبة المنتج	درجة الانصهار	اللون	مذيب إعادة البلورة	CHN	C%	H%	N%
A <sub>1</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	75	>300	اصفر	رابع كلوريد الكاربون	المحسوب	69.09	4.45	8.06
						العملي	69.00	4.37	7.99
A <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	72	>300	اصفر	رابع كلوريد الكاربون	المحسوب	62.70	4.59	9.97
						العملي	62.61	4.51	9.81
A <sub>3</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>23</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	87	>300	برتقالي	رابع كلوريد الكاربون	المحسوب	62.11	5.45	9.88
						العملي	62.00	5.35	9.33
A <sub>4</sub>	C <sub>30</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	70	>300	اصفر	رابع كلوريد الكاربون	المحسوب	74.22	3.14	8.66
						العملي	74.15	3.00	8.51
A <sub>5</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	69	>300	اصفر	رابع كلوريد الكاربون	المحسوب	68.57	3.92	10.90
						العملي	68.33	3.80	10.00
A <sub>6</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	64	>300	بني فاتح	رابع كلوريد الكاربون	المحسوب	67.86	4.92	10.79
						العملي	67.81	4.81	10.62

### تحضير البولي اميدات Preparation of Polyimides

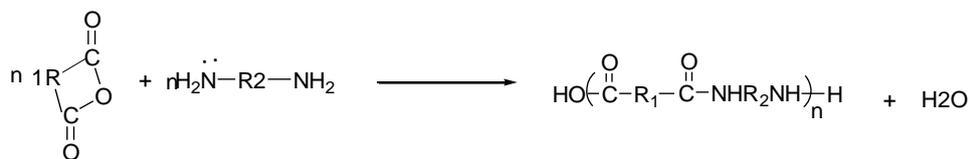
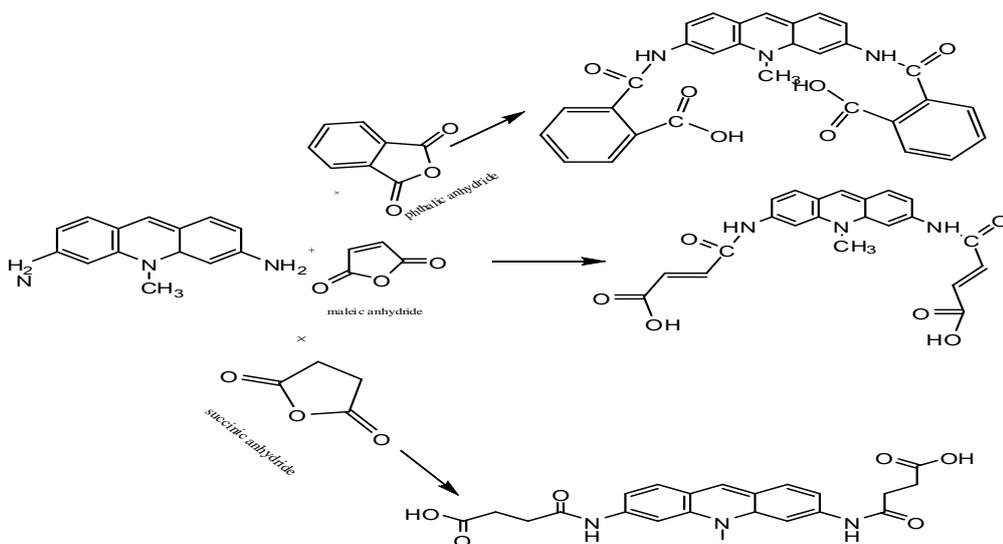
تم تحضير ٣ بوليمرات للاميدات الاورماتية بتفاعل المركب المحضر أعلاه بوصفة مثالا في التحضير مع انهريد الخليك وكمايلي: وضع (٠,٠٢ مول، ٢غم) من المركب المحضرو ١٠ مل ثنائي مثيل فورم اميد الجاف و ٢٠ مل انهريد الخليك و ١٠% من خلاات الصوديوم اللامانية في ورق دائري القعر مجهز بمكثف مائي، وترك للتحريك مدة ١٠ دقيقة بمحرك مغناطسي ثم صعد المزيج ١,٥ ساعة مع التحريك المستمر، ثم رسب البوليمر الناتج باضافة الى ٥٠ مل من رابع كلوريد الكاربون وغسل بالمذيب نفسة عدة مرات. وجفف في فرن عند درجة حرارة ٧٠م' لمدة ٢ساعة وتبعت الطريقة نفسها لتحضير المركبات والمبينة خواصها الفيزيائية في جدول ٢.

جدول ٢: يبين حزم امتصاص للمركبات المحضرة

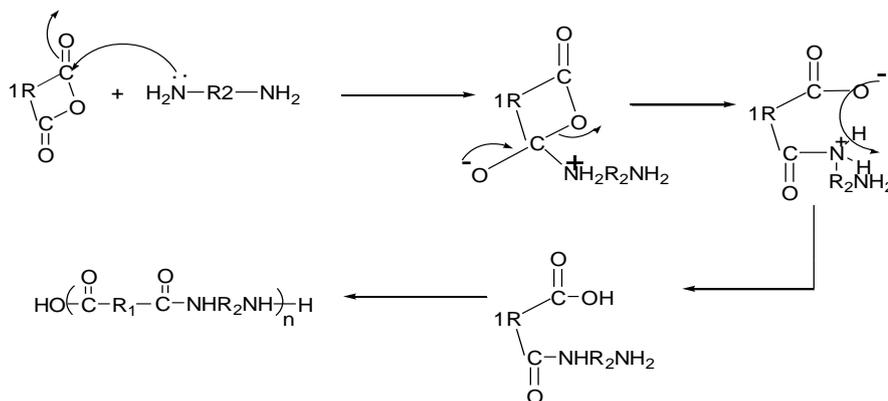
V(C=C)	V(N-H)	V(OH)	V(C=O)	V(C=O)	V(C-H) <sub>al.</sub>	V(C-H) <sub>ar.</sub>	Co
cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	Carb.	cm <sup>-1</sup>	cm <sup>-1</sup>	No.
1590	3340	3170	1630	1729.72	2916	3000	A <sub>1</sub>
1510	3300	3150	1680	1700	2972 2930asy. 2868sy.	3028	A <sub>2</sub>
1550	3200	3100	1660	1725	2925	3064	A <sub>3</sub>
1620	-	-	1780asy.	-	2925	3020	A <sub>4</sub>
1640	-	-	1720 sy. 1760asy.	-	2866 2925asy.	3049	A <sub>5</sub>
1640	-	-	1700 sy. 1790asy.	-	2852sy. 2950	3025	A <sub>6</sub>
			1720 sy.		2860		

النتائج والمناقشة

نظرا للأهمية الصناعية التي تمتلكها البولي أميدات ولا سيما البولي أميد الاورماتية فقد تم تحضير ٣ بوليمرات جديدة عن طريق تكاثف كميات متكافئة من الانهدريدات(الماليك،السكسنيك، الفاتاليك، الماليك) والامين الثنائي في مذيب الاسيتون كما في المعادلات الآتية:

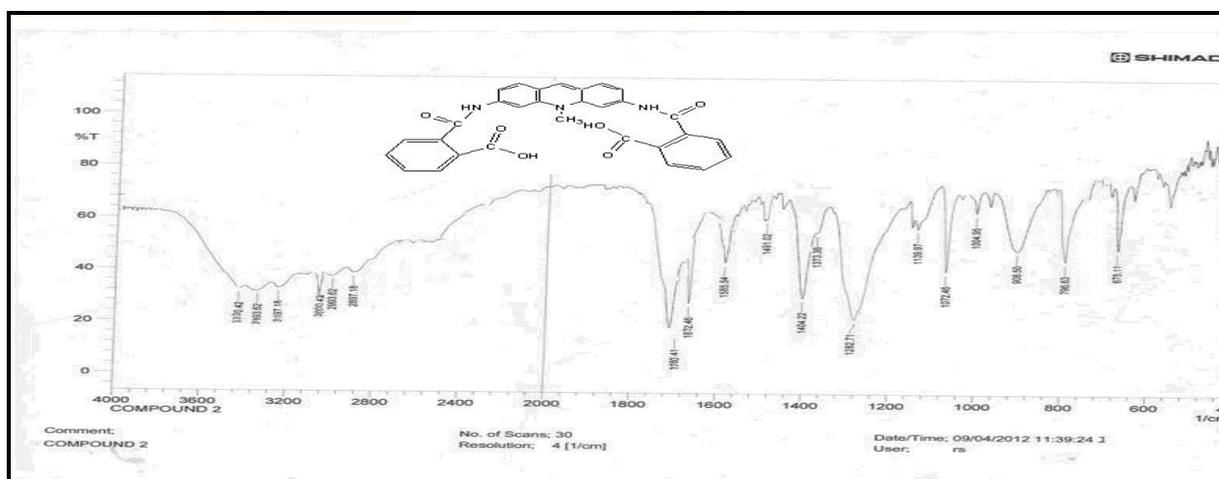


ان الشكل العام لآلية التفاعل يتضمن هجوم نيوكليوفيلي من الامين الثنائي على مجموعتي الكربونيل للحامض اللامائي ومن ثم فتح حلقة الانهريد

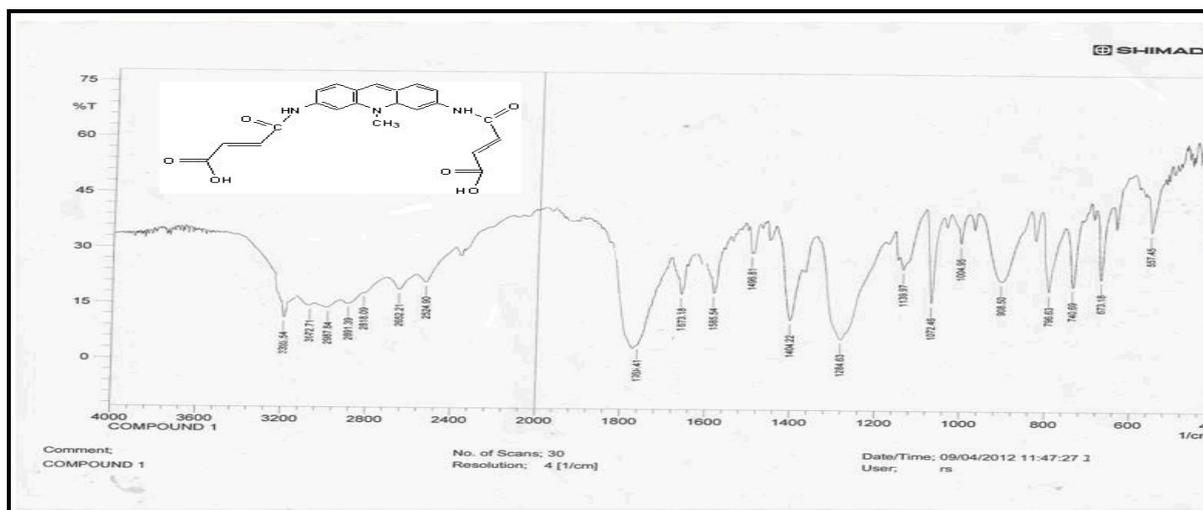


تم تشخيص البوليمرات الحامضية بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للعناصر. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء حزمة امتصاص عند  $3340 \text{ سم}^{-1}$  تعود الى اهتزاز مجموعة الامين، حزمة امتصاص عند  $3000 \text{ سم}^{-1}$  تعود الى مط A1 للبوليمر أصرة (C-H) الأورماتية. فضلا عن حزمتي امتصاص عند  $1740 \text{ سم}^{-1}$ ،  $1630 \text{ سم}^{-1}$  تعودان الى مجموعة الكربونيل الكربوكسيلية والاميدية على التوالي وهذا الانخفاض في تردد اصرة الكربونيل الاميدية يعود الى ظاهرة الرنين وان التاصر الهيدروجيني يقلل من تردد مط من جهة ومن تردد امتصاص لمجموعة كربونيل الاميد من جهة اخرى فضلا عن ذلك المجاميع الساحبة للاكترونات المرتبطة بحلقة الفينيل للامين تقلل التردد .

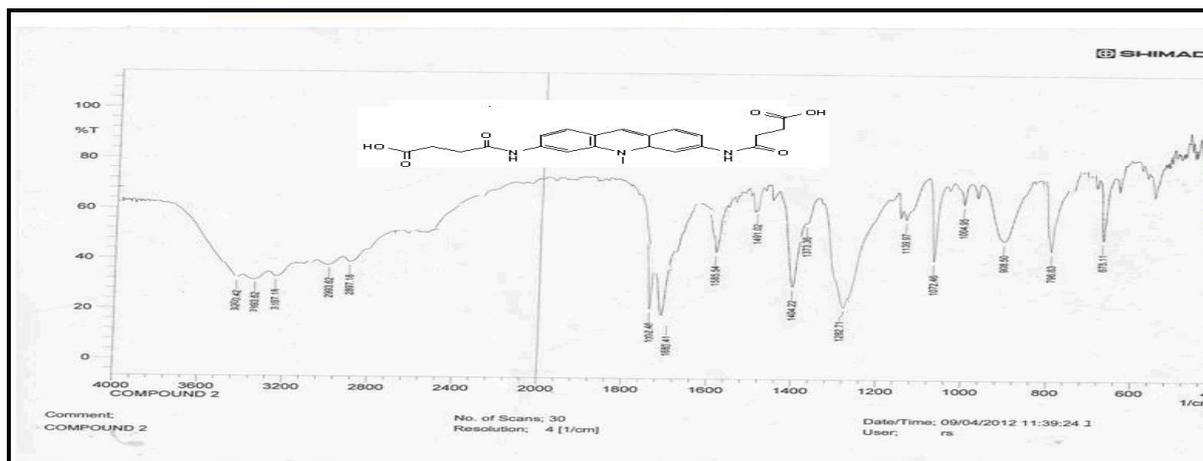
الجدول (٣) يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمرات والاشكال (١) الى (٣) تبين طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمرات.



**Fig. 1: FT-IR of 2,2'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6- diyl)bis(azanediyl) bis(oxomethylene) dibenzoic acid**



**Fig. 2: FT- IR of (2E,2'E)-4,4'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediy)bis(4-oxobut-2-enoic acid)**



**Fig. 3: FT- IR of 4,4'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediy)bis(4-oxobutanoic acid)**

اما بالنسبة للبوليمر A٤ فقد اظهر اختفاء حزمته الامتصاص العائدة لمجموعة الهيدروكسيل والاميد وظهور حزمته امتصاص عند ١٧٥٠سم<sup>-١</sup> ، ١٧٢٠سم<sup>-١</sup> تعودان الى مجموعة الكاربونيل الاميدية والاشكال (٤) الى (٦) تبين طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمرات.

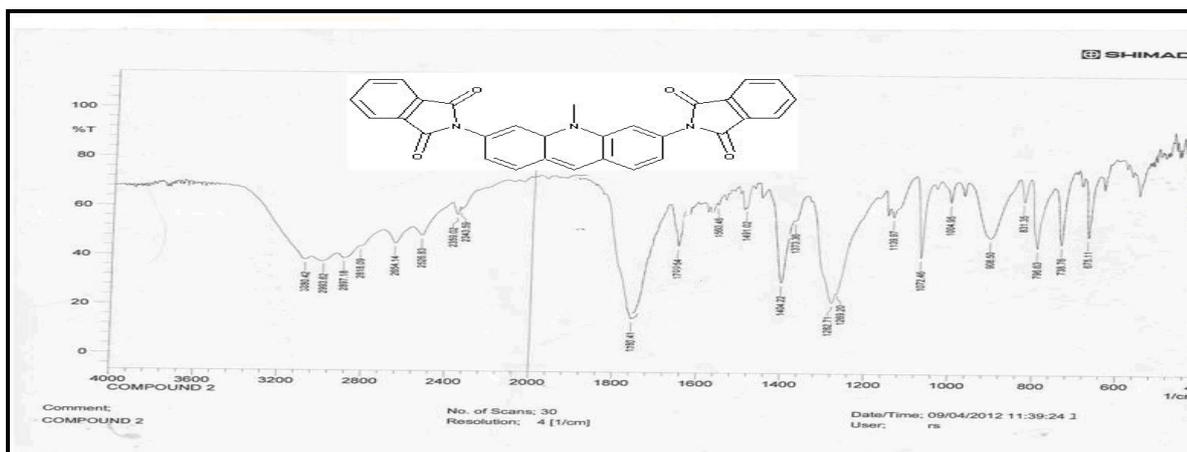


Fig. 4: FT- IR of 2,2'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)diisoindoline-1,3-dione

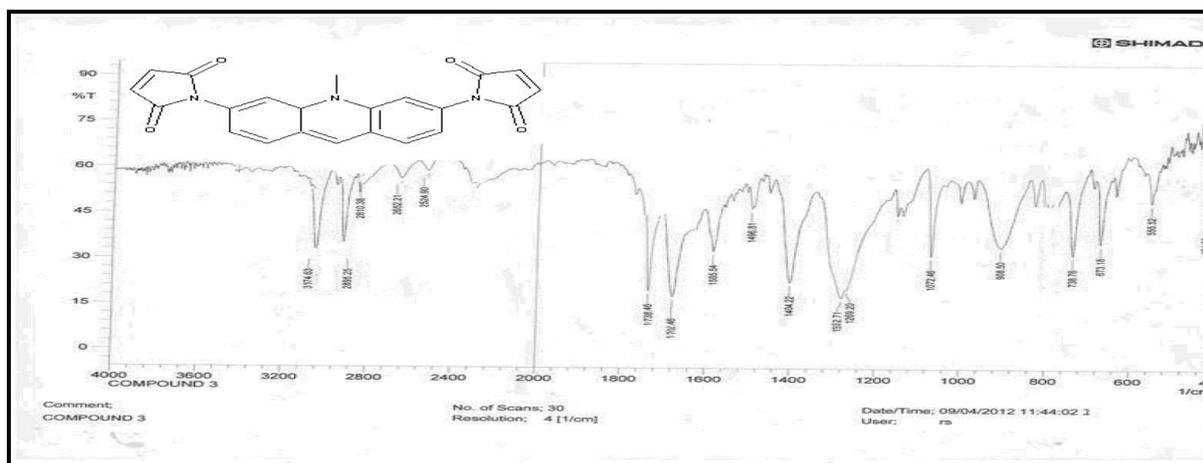
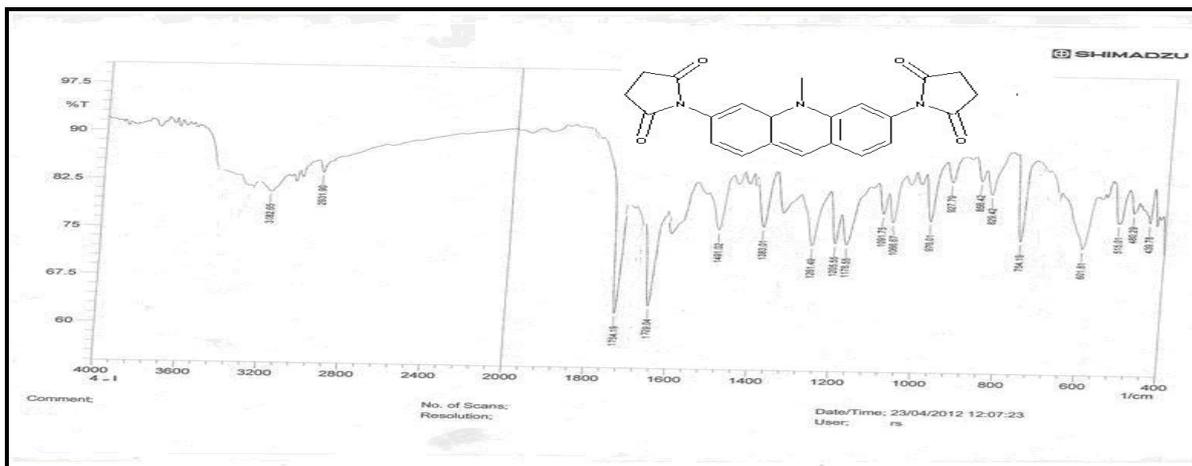
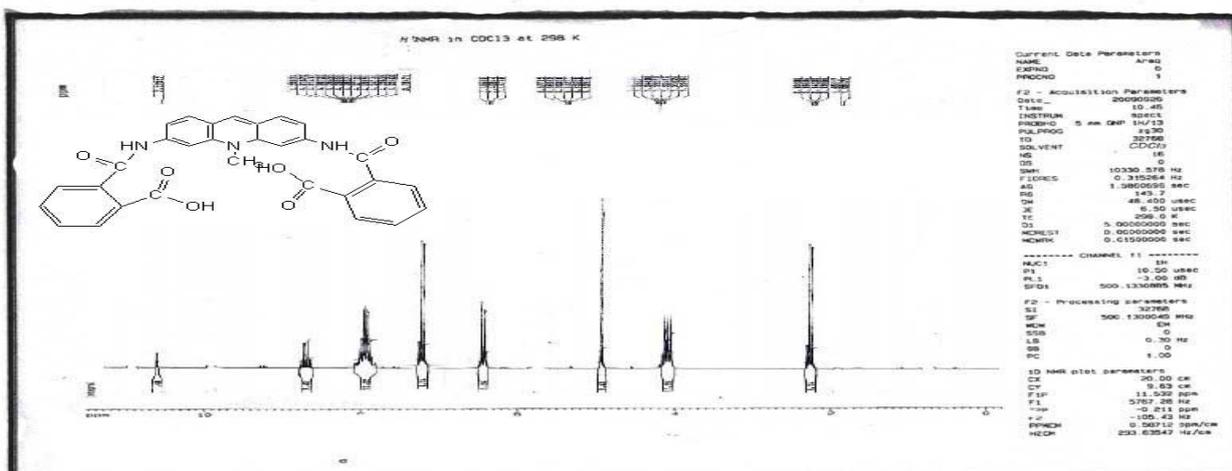


Fig. 5: FT- IR of 1,1'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)dipyrrolidone-2,5-dione.



**Fig. 6: FT- IR of 1,1'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(1H-pyrrole-2,5-dione.**

أما طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب A فقد أعطى إشارة مفردة (S) في الموقع (١٣,٢٧) التي تعود إلى بروتونات مجموعة الهيدروكسيل و إشارتين مفردة (S) في الموقع (٩,٦٠,١٠,٢٠) التي تعود إلى بروتونات (N-H) للاميد وبالنسبة لبروتونات حلقة البنزين فقد ظهرت في شكل إشارة متعددة بمدى (٩,١٠-٥,٢١)، أما بالنسبة للمركب A فقد أعطى إشارة مفردة (S) في الموقع (٣,٠٤) التي تعود إلى بروتونات مجموعة المثيل إشارة مفردة (S) في الموقع (٣,٩٥) التي تعود إلى بروتونات مجموعة المثين المرتبطة بالحلقة وإشارة متعددة بمدى (٥,١٩-٩,٠٩) التي تعود إلى بروتونات مجموعة الاثلين المرتبطة بالحلقة وبالنسبة لبروتونات حلقة البنزين فقد ظهرت في شكل إشارة متعددة بمدى (٧,٨٤-٦,٤٠).



**Fig. 7: H<sup>1</sup>NMR of 2,2'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl) bis(oxomethylene)dibenzoic acid.**

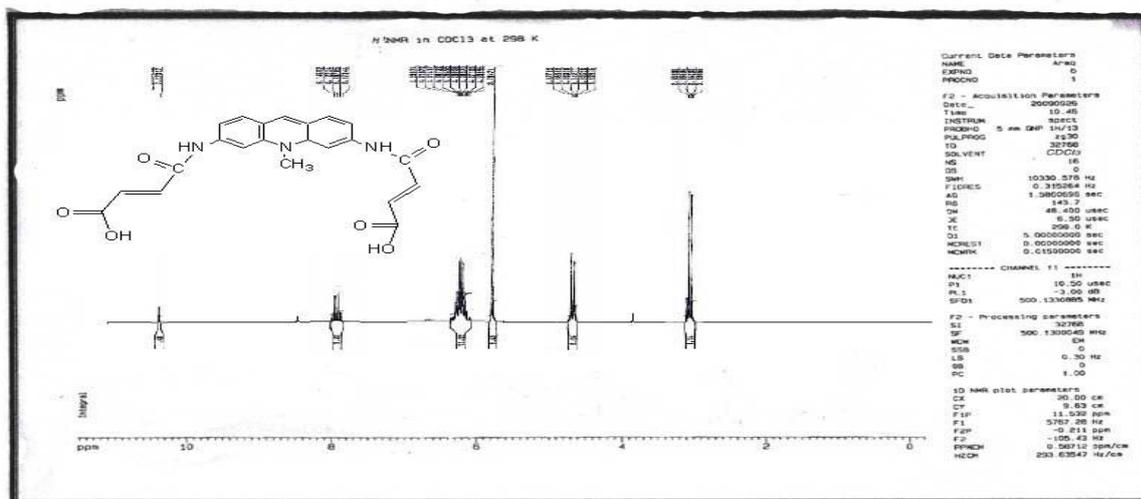


Fig. 8:  $^1\text{H}$ NMR of (2E,2'E)-4,4'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl)bis(4-oxobut-2-enoic acid).

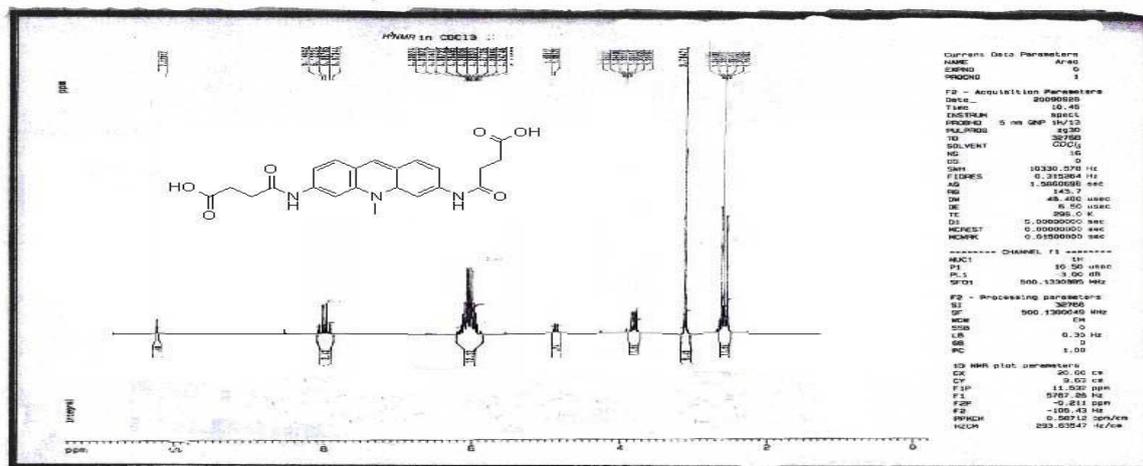


Fig. 9:  $^1\text{H}$ NMR of 4,4'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(azanediyl)bis(4-oxobutanoic acid)

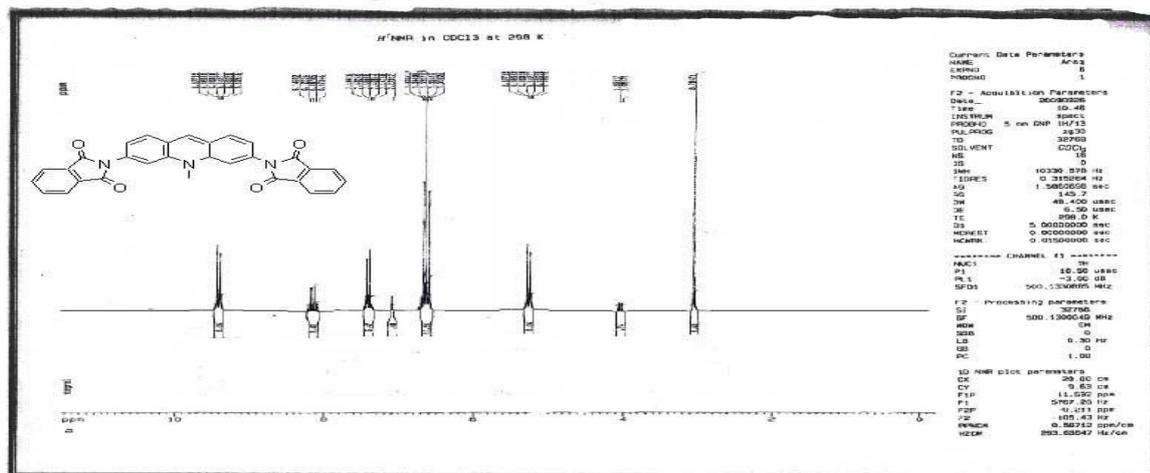


Fig. 10:  $^1\text{H}$ NMR of 2,2'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)diisoindoline-1,3-dione.

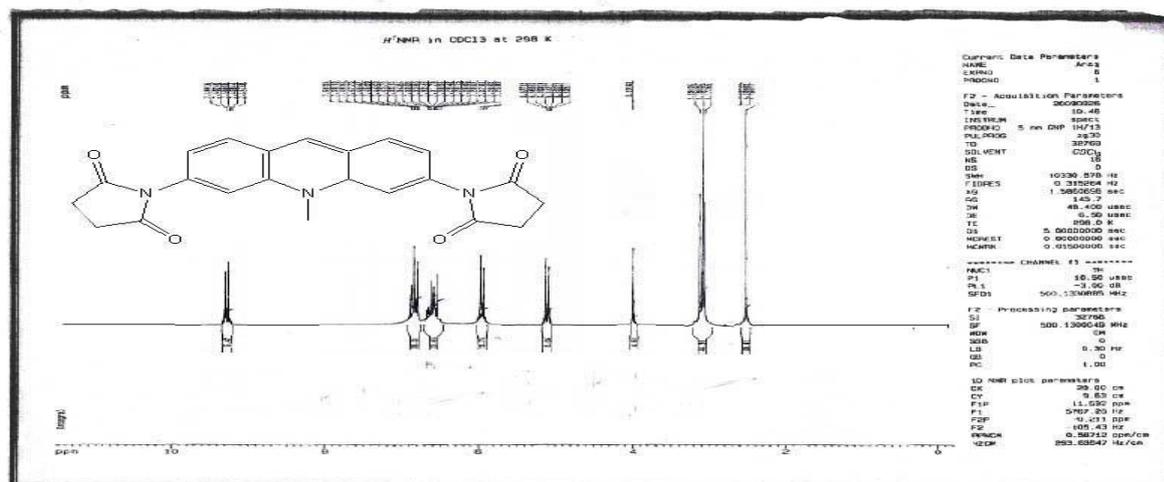


Fig. 11:  $^1\text{H}$ NMR of 1,1'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)dipyrrolidine-2,5-dione.

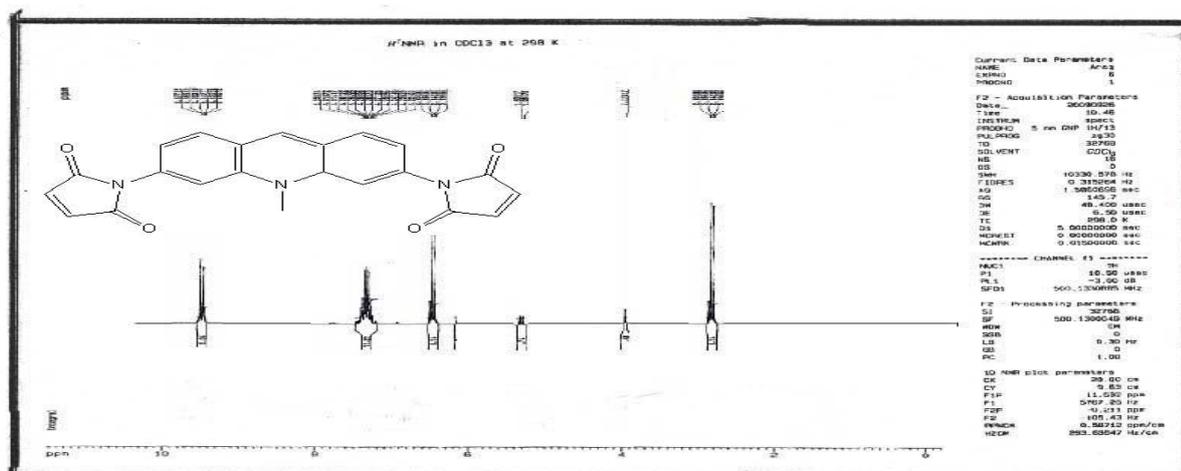


Fig.12:  $^1\text{H}$ NMR of 1,1'-(10-methyl-4a,10-dihydroacridine-3,6-diyl)bis(1H-pyrrole-2,5-dione).

## References

- 1) Hart H., Craine L.E., Hart D.J. (1999): Organic chemistry, 10<sup>th</sup> ed., Houghton Mifflin company, New York.
- 2) Casale A. and Porter R.S. (1979): Polymer stress reactions, vol.2, Academic press, inc., New York.
- 3) Morrison R.T., Boyd R.N. (1992): Organic chemistry, 6<sup>th</sup> ed., prentice Hall.
- 4) Rusu G., Veda K., Rusu E. and Rusu M. *Polymer*. (2001), 42(13), 5669.
- 5) Coh Z and Hem V. *Chem.Abst.* (1975), 15, 3, 3-6.
- 6) Nicholson J.W. (1997). The chemistry of polymers, 2<sup>nd</sup> ed., London.
- 7) Belov P. (1969): Fundamentals of petroleum chemicals technology, Moscow.
- 8) Ekiner O.M. and Vassilatos G. *J.Member.Sci.* (2001), 186(1)71.
- 9) Ghalmers R.A. (1977): Hand Book of Analysis of Synthetic polymers and plastics, New York.
- 10) Saotome K. and Sata K. (1967): *Makromol.chem.*, 102, 105.
- 11) Beste A.L.F. and Stephens C.W. *Chem.Abst.* (1962), 68, 188.
- 12) Encyclopedia of polymer Science and engineering. (2002), Vo.11, New York.
- 13) Lee K.r. *J.Member.Sci.* (2001), 185(2)193.
- 14) Cassidy P.E. (1980): Thermally stable polymers Marcel Dekker, New York.
- 15) Czegeny Z. and Blazso, J. *Anal. Appl. Pyrolysis.* (2001), 58, 95.
- 16) Lin J.S. *Eur.polym.j.* (2002), 38(1)79.
- 17) Yamashita M., Kakimoto M. and Imai Y. *J.Polym.Sci.* (1993), 31, 1571.
- 18) Higahi F. and Nishi T. *J. Polym.Sci. A: Polym Chem.* (1988), 26, 3235.
- 19) Higahi F. *J. polym. Sci. A: polym chem.* (1986), 24(4)701.
- 20) Ahemed B and Behzad P. *Eur.Polym.J.* (1998), 34(12)1809.