دراسة تحليلية وطيفية لقاعدتي شف أروماتية مشتقة من السالسالديهايد وأسنادهما على رغوات البولي يورثان

ضياء عبد المحسن حسن

قسم الكيمياء–كلية التربية–جامعة البصرة–العراق

الملخص :

تم تحضير مركبين من قواعد شف المشتقة من السلسلديهايد مع البنزيدين (Benzidine) (I) و o- فنلين ثنائي الأمين (o-phenylene diamine) (II) وتشخيصهما بواسطة قياس طيف الأشعة تحت الحمراء Infrared Spectraالذي أثبت تكون الآصرة C=N عند $1620cm^{-1}$ بالأضافة الى حزم أخرى تدل على صحة التركيبين المقترحين، وقياس طيف الأشعة المرئية Visible Spectra وقياس درجة أنصهارهما وتحضير رغواتهما اليوريثانية polyurethane foam وتشخيص الرغوات طيفياً بواسطة IR .

تم أستخدام رغوات البولي يوريثان المحملة بقاعدتي شف المحضرتين كراتنجات كلابية ودراسة كفائتها من حيث تفاعلها مع أيونات الفلزات Cu،Co،Ni بأزمان مختلفة 24,6,3,2,1ساعة حيث أعطى الراتنجين أعلى سعة تحميل تجاه أيون النيكل وأن أرتباط الراتنج I مع الأيونات أكثر من أرتباط الراتنج II .

Abstract :

Two Schiff bases are prepared from reaction of salicyaldehyde with benzidine (I) and o-phenylene diamine (II) and identified by infrared spectra through the appearance of C=N group at $1620cm^{-1}$ in addition to other bands that affirm the suggested structure of compounds and also identified by visible spectra and melting points and also their polyurethane foam are prepared and identified by infrared spectra.

The use of polyurethane foam loaded with prepared two Schiff bases as Chelating resins have been carried out and their efficiency toward several ions Ni, Co and Cu in different times 1,2,3,6, and 24hr have been also studied. The two resins gave higher loaded capacity toward Ni ion than other ions and the loaded capacity of resin (I) toward ions was higher than of resin (II).

المقدمـة :

يمكن أن تحضر قواعد شف الأروماتية باستخدام الألديهايدات الأروماتية وهي أكثر أستقراراً من قواعد شف الأليفاتية ، وتتحلل مائيا بصورة أبطأ من مثيلاتها الأليفاتية، وتدعى هذه المركبات بشكل عام بالبنزيليدينات وحين تكون الأمينات المستخدمة في تحضيرها أروماتية أيضاً، فأن قواعد شف الناتجة تمتاز باستقرارها العالي، وعدم ذوبانها في المحاليل الحامضية والقاعدية أو المتعادلة[1,2] .

قواعد شف الأروماتية الحاوية على السلسلديهايد تم تحضيرها ودراستها بأهتمام كبير من قبل الباحثين ، وذلك لكثرة التطبيقات وأهمية المعقدات التي تكونها في الأستخدامات الصناعية، فقد حضرت قواعد شف الحاوية على السلسلديهايد المعوضة بمختلف المعوضات في الموقع بارا بالنسبة لمجموعة الـ OH وتم عزلها وتشخيصها[3] .كما جرت دراسة لتحضير قواعد شف المشتقة من السلسلديهايد مع الأمينات الحاوية على مجاميع SO_2 تميزت هذة المركبات بأرتفاع درجة أنصهارها كذلك حضرت سلسلة من

قواعد شف الناتجة من تفاعل السلسلديهايد مع أنواع مختلفة من ثنائي الأمين ،مثل الأثلين ثنائي الأمين ، أورثو أمينو أنلين ،

6،1- ثنائي أمينو هكسان وقد وجدت معقدات هذة المركبات مع الفلزات الكثير من التطبيقات[4] .

أثبتت الدراسات أمكانية أستخدام الرغوات المحملة بقواعد شف كراتنجات كلابية لأستخلاص وتقدير العديد من أيونات العناصر اذ أمكن أعادة تنشيط هذة الرغوات دون تأثير يذكر على كفاءتها أو أمكانيه أستخدامها في أستخلاص أيونات عناصر أخرى اذ أثبتت دراسات سابقة أن تحميل الكاشف على رغوات البولي يوريثان يزيد من كفاءة أو قابلية ذلك الكاشف على العمل (تكوين المعقدات) ضمن تركيبة الراتنج الناتج مقارنة مع تحميل نفس الكاشف على أي راتنج أخر كعامل أسناد. إن هذة التقنية طبقت بنجاح في دراسة بعض قواعد شف الأروماتية أضافة إلى العديد من الكواشف الأخرى[5] .

تمتاز قواعد شف بشكل عام والأروماتية منها بشكل خاص بقابليتها على تكوين المعقدات الملونة ،أما بشكل محاليل أو بشكل رواسب مع أغلب الفلزات ، وبشكل خاص الفلزات الأنتقالية ، حيث تتكون مركبات معقدة Chelate Complex Compounds وتمتاز هذة المركبات بوجود حزم أمتصاص ناتجة عن أنتقال الشحنة بين الليكاندات وأيونات الفلزات الأنتقالية ،أو حزم أنتقال ألكتروني من نوع أنتقالات d-d ضمن الغلاف d للأيون، وهذه الأنتقالات تتسبب بكون هذه المعقدات أو محاليلها ذات ألوان مختلفة[6] .

الراتنجات الكلابية هي الراتنجات الحاوية على كواشف أو ليكاندات ذات قابلية على تكوين معقدات مع أيونات الفلزات المختلفة، وذلك لأحتواء هذة الليكندات على مواقع مخلبية ،ترتبط مع أيونات الفلزات المختلفة بروابط مخلبية[7]. لقد أستخدمت البوليمرات الكلابية أو معقدات (فلز-بوليمر) في العديد من التطبيقات من أهمها دورها كعوامل مساعدة في تخليق الأنزيمات وفي فصل بعض الأيونات الفلزية أو الجزيئات المشحونة وفي تفاعلات الأكسدة والأختزال[8] .

ولأهمية هذه المركبات فقد تم تحضير قواعد شف من تفاعل السالسالديهايد مع o-فنلين ثنائي الأمين والبنزدين وتشخيصهما طيفياً وتحضير رغوتهما اليورثانية ثم تطبيق تقنية أحتجاز الكاشف ضمن التركيب الخلوي للبولي يوريثان على قواعد شف المحضرة ودراسة كفاءة هذه الراتنجات تجاه أيونات Cu،Co،Ni بواسطة قياس طيف الأمتصاص الذري اللهبي F.A.A.S.

الجزء العملي :

1- المواد المستخدمة :

سالسالديهايدSalicyaldehyde،بنزدين Benzidin،1،2-ثنائي أمين فنيل 1,2-phenylene diamine ، أيثانول Ethanol ،حامض الهايدروكلوريك Hydrochloric Acid، ماء مقطر Distilled Water ،بولي أستر بولي أول Polyester polyol، (MDI) Methlene diphenyl iso cyanate، نترات النيكل ثمانية الماء $Ni(NO_3)_2.8H_2O$ ، نترات النحاس ثلاثية الماء $Cu(NO_3)_2.3H_2O$، نترات الكوبلت سداسية الماء $Co(NO_3)_2.6H_2O$.

2- الأجهزة المستخدمة :

1- ميزان Balance
2- جهاز تسخين Isomental
3- جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء – Infra red spectrophotometer Buck model 500
4- جهاز قياس الأشعة المرئية Spectro SC spectrophotometer
5- جهاز قياس درجة الأنصهار Electro thermal melting point apparatus 9300
6- جهاز قياس الدالة الحامضية PHOAKton PH 2100 Series
7- جهاز الأمتصاص الذري Pye Unicam Atomic Absorption Spectrometer Model 2900
8- جهاز الهزاز الكهربائي Adolf kuhuer AG Basd Switzerland

3- طرق العمل :

1-3 تحضير قاعدة شف (I) و (II) :

تمت مفاعلة البنزدين 0.005mole (0.92g) المذاب في الأيثانول مع 0.012mole (1.3ml) من السالسالديهايد مذاب في الأيثانول، وسخن المزيج تحت التقطير الأرجاعي لمدة ساعتين حيث تكون راسب أصفر اللون وأجريت له عملية أعادة البلورة بأستخدام الأيثانول، كما وتمت مفاعلة 0.005mole (0.54g) من 1 ،2-فنلين ثنائي الأمين مع 0.012mole (1.3ml) من السلسلديهايد، بأستخدام الايثانول كمذيب، وسخن المزيج تحت التقطير الأرجاعي لمدة ساعتين حيث تكونت مادة زيتية تركت في صحن زجاجي لمدة سبعة أيام فترسبت مادة حمراء اللون أجريت لها عملية أعادة البلورة بأستخدام مذيب الايثانول[9] .

2-3 أسناد قاعدتي شف (I) و (II) على البولي يورثان :

أضيفت قاعدتي شف المحضرة (I) و (II) 0.01mole (0.25g) الى البولي أستر بولي أول(polyester polyol) 0.02mole

(0.4g) بوجود العامل النافخ الماء وأضيف 0.03mole (0.6g) من Methlene diphenyl iso cyanate (MDI) الى المزيج السابق مع الأستمرار بالتحريك لمدة 3Min. وتركت الرغوة ليوم كامل (لأتمام التقسية في حرارة الغرفة) ثم طحنت الرغوة الناتجة وقيس لها طيف IR [10] .

3-3 تحضير المحاليل القياسية ومحاليل الفلزات مع رغوة البولي يورثان :

حضرت سلسلة من محاليل $Ni(NO_3)_2.8H_2O$, $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ ، $Co(NO_3)_2.6H_2O$ بتركيز 1000 mg/L ،ثم حضرت محاليل هذه الفلزات بتركيز 100 mg/L ذات دوال حامضية هي (8) لملح النيكل ، (6) لملح النحاس ، (6) لملح الكوبلت بأستخدام الماء المقطر اللاآيوني في التحضير وأستخدام حامض النتريك المركز وهيدروكسيد الأمونيوم لضبط الدالة الحامضية، ثم تم وزن 0.1g من الرغوات اليوريثانية ثم أضيف لها 10ml من محاليل الفلزات الثلاثة Co , Ni , Cu ، ثم وضع محلول الرغوة والفلزات في الهزاز الكهربائي في أزمان مختلفة 1 , 2 , 3 , 6 , 24 ساعة ثم رشحت المحاليل وعزل الراشح وقيس له طيف الأمتصاص الذري اللهبي (حضرت محاليل Standerd curves للأيونات بتراكيز 20,40,60,80 ppm) [11] .

4-3 القياسات :

1- قياس درجة الأنصهار لقاعدتي شف المحضرتين.

2- قياس طيف الأشعة تحت الحمراء : سجل طيف المنطقة تحت الحمراء لقاعدتي شف المحضرة ورغوتهما اليوريثانية بتقنية قرص بروميد البوتاسيوم KBr.

3- قياس طيف الأشعة المرئية : سجل طيف الأشعة المرئية لقاعدتي شف المحضرة بأستخدام مذيب dimethyl sulfoxide (DMSO) مع المركب (I) ومذيب الأيثانول مع المركب (II)، بدرجة حرارة الغرفة وبأستخدام نفس المذيب كمرجع.

4- قياس الدالة الحامضية PH : تم ضبط الدالة الحامضية لمحاليل أيونات الفلزات المدروسة بأستخدام حامض النتريك المركز وهيدروكسيد الأمونيوم والتي كانت (8) لملح النيكل ، (6) لملح النحاس ، (6) لملح الكوبلت.

5- قياس الأمتصاص الذري اللهبي F.A.A.S : حضرت سلسلة من التراكيز 20,40,60,80 ppm لأيونات النيكل والنحاس والكوبلت لرسم منحنى المعايرة ثم قيس طيف الأمتصاص الذري اللهبي لتراكيز الأيونات المدروسة بعد ارتباطها مع الرغوة اليوريثانية المحملة بالليكاندات المحضرة.

النتائج والمناقشة :

تم تحضير قاعدتي شف المشتقة من السالسالديهايد مع البنزدين (I) و 1،2-فنيلين ثنائي أمين (II) حسب المعادلات (1) و (2) وتم التأكد من نقاوة المركبين بأستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة TLC وقياس درجة الأنصهار التي كانت 264^oC للمركب (I) و 184^oC للمركب (II) التي تختلف عن درجات الأنصهار للمواد المتفاعلة.

يلاحظ من خلال الشكل (1) ظهور أهم الحزم المتوقعة لطيف قاعدة شف المحضرة (I) وهي حزمة الاصرة C=N في الموقع $1620cm^{-1}$ اما الاهتزاز الاتساعي للاصرة C-H للتركيب الاروماتي فظهرت واضحه ضمن المدى $3000\text{-}3100cm^{-1}$ وظهور الاهتزاز الانحنائي لنفس الاصرة عند $830cm^{-1}$ اما الاصرة C=C للتركيب الاروماتي فظهرت عند $1580cm^{-1}$ و $1480cm^{-1}$ والاصرة C-N في الموقع $1190cm^{-1}$ والآصرة C-O عند $1290cm^{-1}$. لوحظ من خلال هذا الطيف اختفاء الاهتزاز الاتساعي للاصرة O-H الفينوليه بسبب تآصر ذرة الهيدروجين ضمنياً مع ذرة النتيروجين العائدة لمجموعة الآزو ميثان مكونة حلقة سداسيه مستقرة . والجدول (1) يبين مواقع أهم الحزم الظاهرة في طيف الأشعة تحت الحمراء لقاعدة شف المحضرة.

يوضح الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (II) حيث يلاحظ من خلال هذا الطيف ظهور أهم الحزم المتوقعة وهي حزمة C=N التي تثبت تكون المركب والتي ظهرت واضحة في الموقع $1620cm^{-1}$ من الطيف كما ظهرت حزمة عريضة في المدى $3100\text{-}3500cm^{-1}$ والعائدة للأهتزاز الاتساعي لمجموعة OH .

من الحزم المهمة الأخرى الأهتزاز الاتساعي للآصرة C-H للتركيب الاروماتي ضمن المدى $3000\text{-}3100cm^{-1}$ وظهور الأهتزاز الأنحنائي للآصرة C-H بشدة واضحة عند $750cm^{-1}$. أما حزمة الآصرة C=C الأروماتية فظهرت بالاهتزاز الأتساعي عند $1460cm^{-1}$ و $1600cm^{-1}$ وظهور حزمة الآصرة C-N في الموقع $1240cm^{-1}$ والآصرة C-O عند $1400cm^{-1}$. والجدول (1) يبين مواقع أهم الحزم الظاهرة في طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب (II) .

يوضح الشكلين (3)و(4) طيفي الأشعة تحت الحمراء لرغوتي البولي يوريثان للمركبين I و II حيث يلاحظ ظهور حزمة الاهتزاز الأتساعي للاصرة N-H في المنطقة $3140\text{-}3500cm^{-1}$

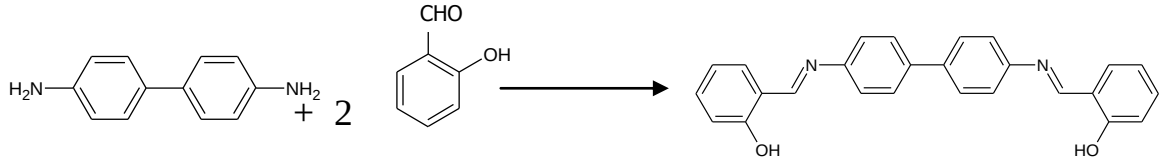
وحزمة الانحناء لنفس الآصرة عند 1545-1550cm^{-1} للرغوتين وظهرت حزمة مجموعة C=O التابعة لآصرة اليورثان عند الموقع 1700cm^{-1} كما ظهرت حزمة الآصرة C=N عند 1600cm^{-1} والاهتزاز الأتساعي للآصرة C-O عند 1230cm^{-1} أما الآصرة C-N فظهرت عند الموقع 1070-1100cm^{-1} .

كما لوحظ ظهور حزمة مميزة للآصرة C-H للتركيب الأروماتي عند 2900-3000cm^{-1} والاهتزاز الأنحنائي لنفس الآصرة عند 745-755cm^{-1} للرغوتين ، والجدول (2) يوضح أهم حزم أمتصاص الأشعة تحت الحمراء للرغوتان اليوريثانيتان[12] .

ظهر مدى الأمتصاص للطيفين بين (320-500nm)ضمن المنطقة المرئية لأن المركبين ملونان يمتصان في المنطقة المرئية ،يعزى ظهور حزم الامتصاص لطيف الأشعة المرئية في الاشكال(5) و(6) إلى الأنتقال π - π* بسبب النظام المتعاقب للآصرة المزدوجة في المركبين حيث يلاحظ أن λ_{max} للمركب I هو 370nm أما المركب II فله λ_{max} 345nm ،أن سبب إزاحة المركب (I) إلى أطوال موجية أعلى من المركب (II) يعود إلى النظام المتعاقب الأطول للآصرة المزدوجة في المركب I وبذلك تحصل إزاحة باثوكرومية نحو أطوال موجية أعلى أي إزاحة حمراء [13] .

أن السعة القصوى لتحميل الأيونات تكون عند أعلى زمن معاملة الذي يكون عادة 24h وعند الدالة الحامضية الأعلى [(8) لملح النيكل ، (6) لملح النحاس ، (6) لملح الكوبلت] التي يبدأ عندها هيدروكسيد الفلز بالظهور حيث أن زيادة الدالة الحامضية تزيد من سعة تحميل الراتنج وذلك لتقليل منافسة أيونات H^+ مع أيونات الفلز المدروس على الأرتباط في المواقع الكلابية داخل الراتنج، تمت معاملة 0.1g من الراتنج مع محاليل أيونات العناصر Co , Cu , Ni بتركيز 100ppm لمدة 1 , 2 , 3 , 6 , 24 ساعة وفي أعلى دالة حامضية لمحلول أيونات العناصر وبعد ترشيح المحاليل ومقارنة أمتصاصية الراشح مع أمتصاصية التركيز القياسي 100ppm فأن الفرق في القراءة يعني أن أيونات العنصر المدروس قد أرتبطت بالراتنج.

لوحظ من خلال هذه الدراسة أرتباط الراتنجات بصورة جيدة مع أيونات العناصر وكما موضح في الشكلين (7) و (8) . يلاحظ من خلال الشكلين زيادة سعة التحميل بزيادة زمن المعاملة وأستمرار الزيادة بشكل طردي في الأزمان الواطئة وينخفض معدل الزيادة في سعة التحميل مع أرتفاع زمن المعاملة حتى يتخذ المنحني شكلاً خطياً تقريباً عند زمن ست ساعات، ويلاحظ أن أعلى نسبة للتحميل كانت لأيونات النيكل التي وصلت الى 89% بينما كانت لأيونات النحاس والكوبلت 87% و 76% على التوالي، يلاحظ زيادة قابلية الأيونات للأرتباط مع الراتنج كلما صغر حجم الآيون ويمكن أن يعزى ذلك الى الأعاقة الفراغية التي يسببها حجم الأيون أي كلما يكبر حجم الأيون كلما يقل أرتباطه بالراتنج[14] .



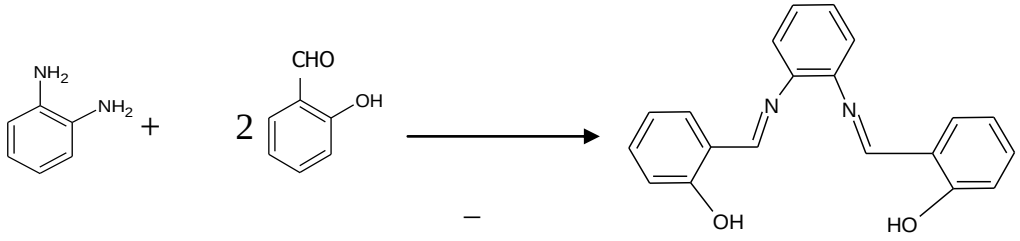
Benzidene
benzidene
Mp = 128°C

Salicylaldehyde
Bp = 196°C

N,N – bis (5-hydroxy salicylalidene)
Mp = 264°C

المركب (I)

المعادلة (1) تحضير قاعدة شف المركب (I) .



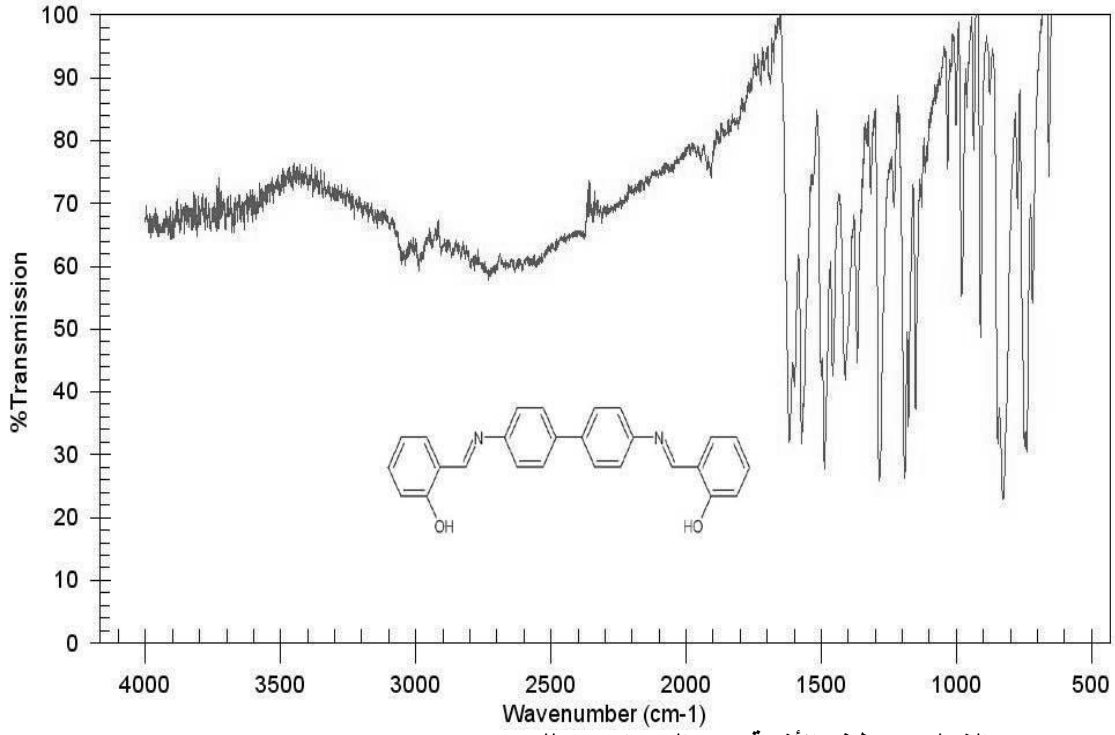
O- phenylene diamine
diamine
Mp = 101°C

Salicylaldehyde
Bp = 196°C

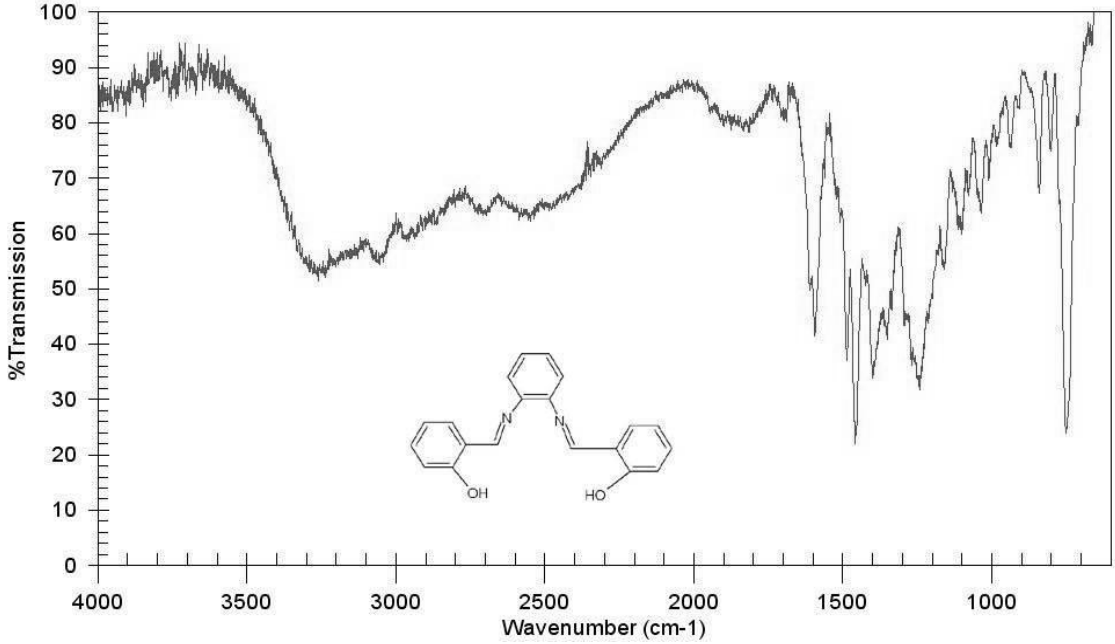
N,N – bis (5-hydroxy salicylalidene) O-phenylene
Mp = 184°C

المركب (II)

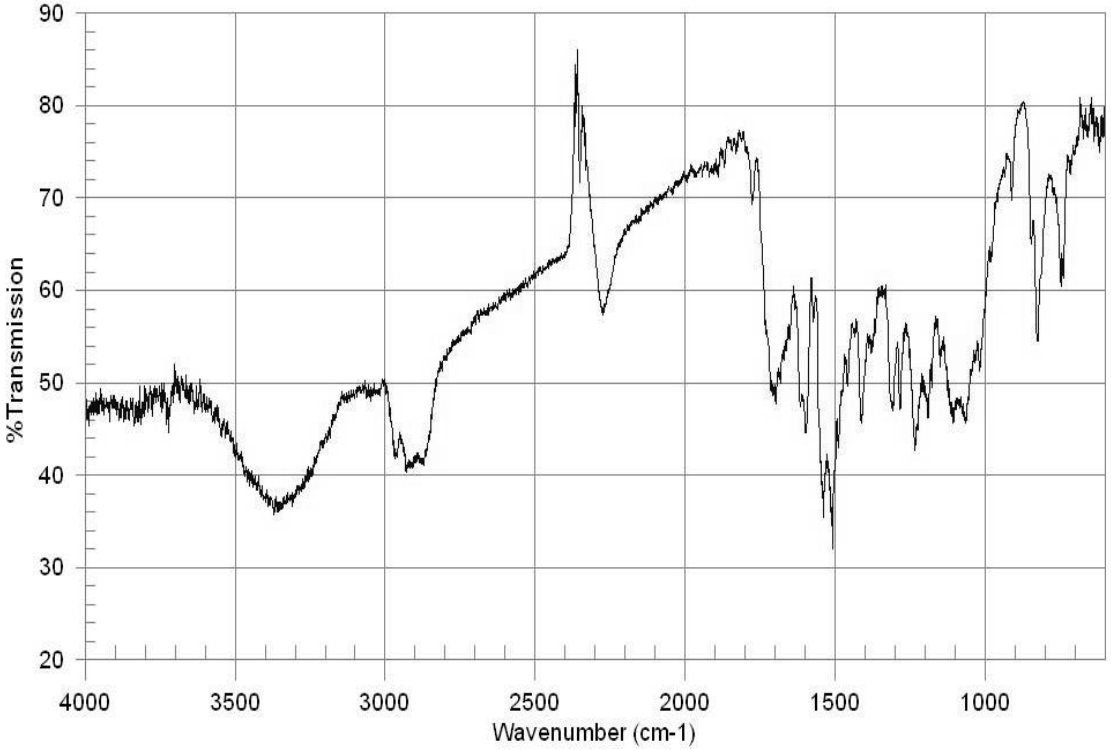
المعادلة (2) تحضير قاعدة شف المركب (II) .



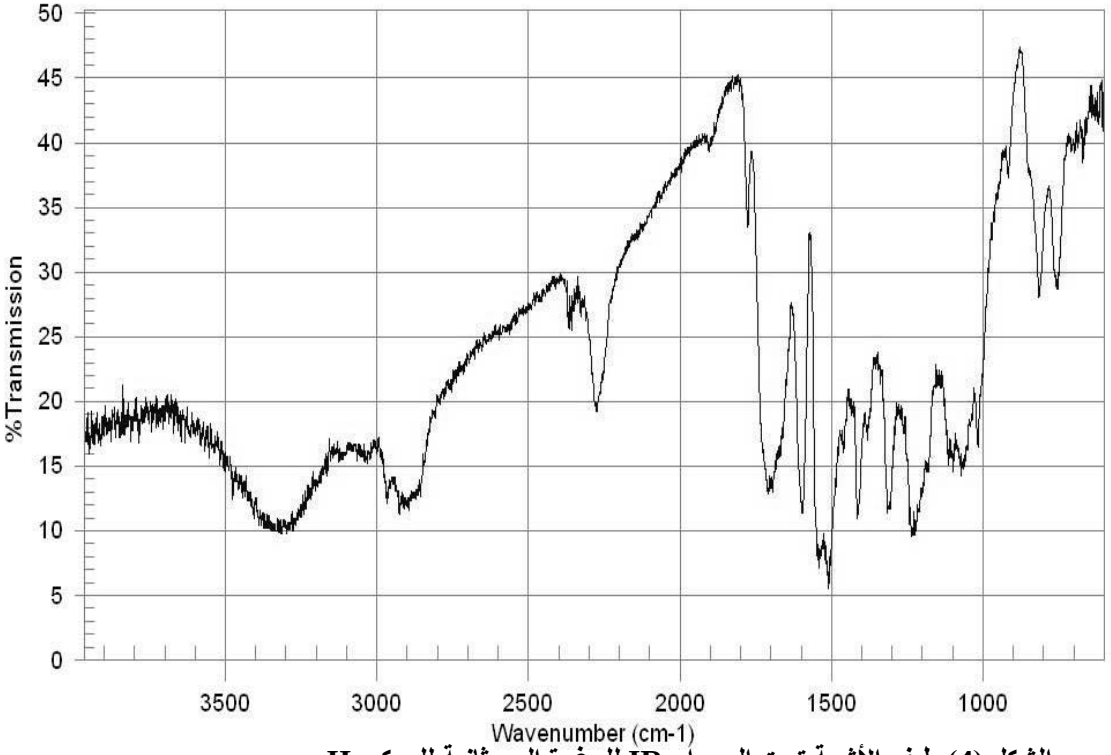
الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب I



الشكل (2) طيف الأشعة تحت الحمراء IR للمركب II



الشكل (3) طيف الأشعة تحت الحمراء IR للرغوة اليورثانية للمركب I



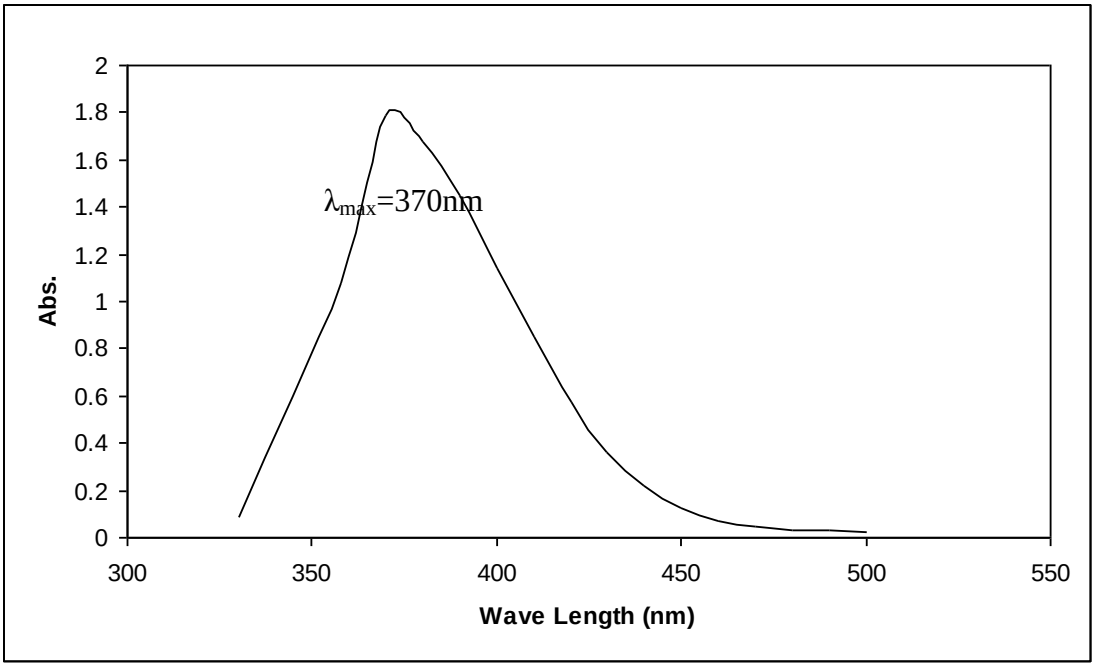
الشكل (4) طيف الأشعة تحت الحمراء IR للرغوة اليورثانية للمركب II

الجدول (1) مواقع حزم أمتصاص الأشعة تحت الحمراء للمركبين (I) .(II) .

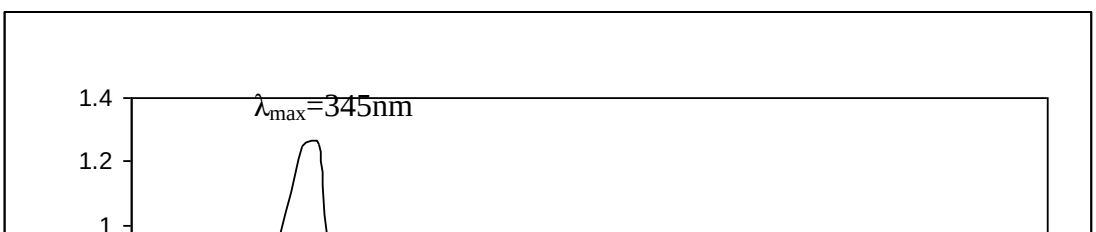
العدد الموجي (سم$^{-1}$) ύ (cm^{-1}) لقاعدة شف (II)	العدد الموجي (سم$^{-1}$) ύ (cm^{-1}) لقاعدة شف (I)	الآصرة
3100-3500	-	O-H str. vib.
3000-3100	3000-3100	aromatic C-H str. vib.
750	830	aromatic C-H bend. vib
1620	1620	C=N str. vib.
1640 and 1600	1480 and 1580	aromatic C=C str. vib.
1400	1290	C-O str. vib.
1240	1190	C-N str. vib.

الجدول (2) مواقع حزم أمتصاص الأشعة تحت الحمراء (IR) للرغوتين اليورثانيتين

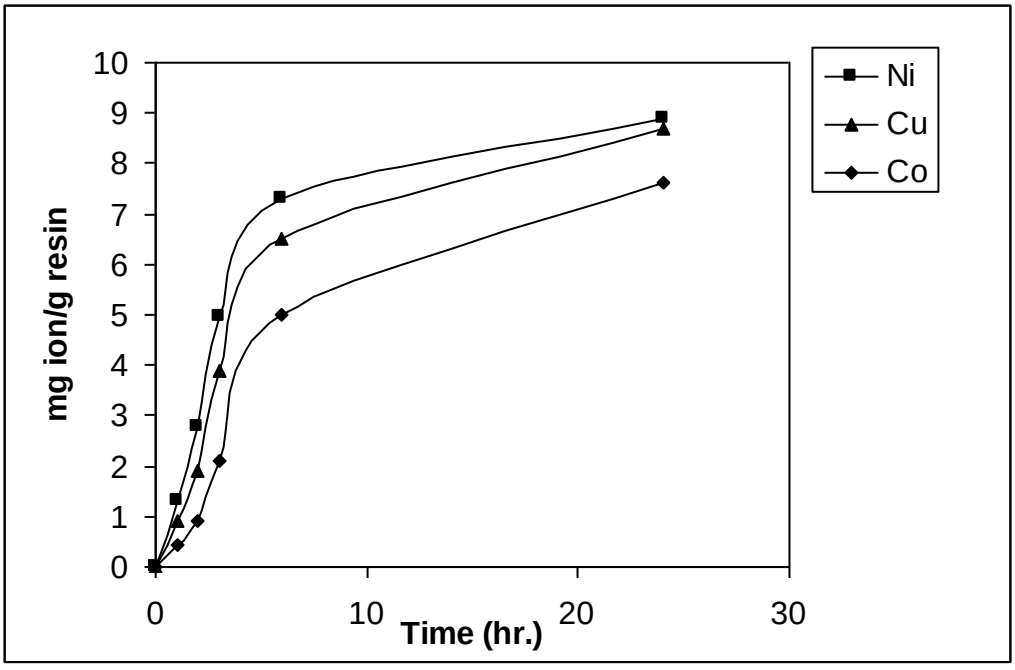
العدد الموجي (سم$^{-1}$) ύ (cm^{-1})	الآصرة
3140-3500	N-H str. vib.
1545-1550	N-H bend. vib.
2900-3000	aromatic C-H str. vib.
745-755	aromatic C-H bend. vib
1700	C=O str. vib.
1600	C=N str. vib.
1230	C-O str. vib.
1070-1100	C-N str. vib.



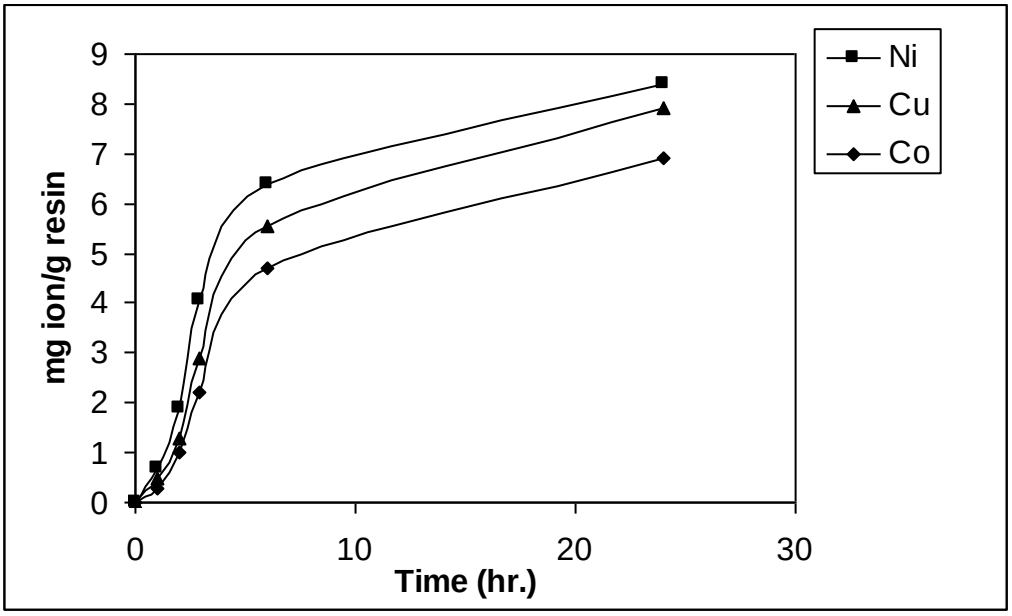
الشكل (5) طيف الأشعة المرئية للمركب I في DMSO .



الشكل (6) طيف الأشعة المرئية للمركب II في الأيثانول.



الشكل (7) تأثير زمن المعاملة على سعة التحميل للراتنج I لأيونات Ni^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2} .



الشكل (8) تأثير زمن المعاملة على سعة التحميل للراتنج II لأيونات Ni^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2} .

المصـادر

1-Y.Kurimura & M.Kaneko, "polymer materials encyclopedia", J.C.Salmon, Vol.6 , CRC Press , Inc. USA (1996).

2- A.A.Saeed, Ind. J Chem. , 17B,462 (1979).

3- W. E. Rudzinki, T. M. Aminabhavi, N. S. Biradar and C. S. Patil, Inorg. Chem. Acta, 69, 83 (1983).

4- A. Glacomelli, T. Rotunno and L. Senatore, Inorg. Chem., 24, 1303 (1985).

5- M.K. Joda , A.T. Al-Samaraie, "5th Int. Conf. on Polymers", Abst.,Basrah,Iraq (2001).

6- H.A.Mahdi, M.Sc. Thesis, Basrah University, Iraq (1990).

7- M.J.Chen and C.Liu, Chinese, Chem. Soc.46, 833-840 (1999).