Vol. 7, No. 13 and 14, P. (51-60)A, 2018

تحضير بولي استرات اليفاتية وأروماتية من الاثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك وتطبيقها للأغراض الصناعية

داخل ناصر طه*، خضير جواد كاظم* ، حذام عبدعلي عبد الحسين**

*قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة بابل، العراق

** فرع الفسلجة والادوية البيطرية، كلية الطب البيطري، جامعة كربلاء، العراق.

تاريخ الاستلام: 5 / 3 / 2017

تاريخ قبول النشر: 21 / 6 / 2017

Abstract

New Ethylene Diamine Tetra Acetic Acid polyesters were prepared by polycondensation reaction of acyl chloride of EDTA with aliphatic & aromatic diol(1,3-Propanediol, polyethylene glycol , Benzene-1,2,3-triol). All the polymers bearing aminoacetic group soluble in (water, DMF, DMSO) and Characterized by 1H NMR, FTIR spectroscopy , and elemental analysis. The % swelling of polymers measured at (27)˚C using benzene as swelling solvent, Also the intrinsic viscosities were calculated in DMF in (30)˚C.

Keyword

polyester, Polycondensation, EDTA .

الخلاصة

حضرت بولي استرات جديدة للأثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك بالبلمرة التكاثفية لتفاعل كلوريد حامض لـ EDTA مع كحولات ثنائية أروماتية واليفاتية
(, 1,3-Propanediol polyethylene glycol , Benzene-1,2,3-triol) .جميع البوليمرات تحمل مجاميع امينات الخليك الذائبة في (الماء أثنائي مثيل فورمايدأثنائي مثيل سلفوكساید).شخصت البوليمرات المحضرة بواسطة طيف الاشعة تحت الحمراءألرنين النووي المغناطيسي و تحليل العناصر . النسبة المئوية للانتفاخ للبوليمرات قيست بدرجة حرارة الغرفة باستخدام النزين كمذيب أكذلك قيست اللزوجة الظاهرية باستخدام ال ثنائي مثيل فورماید وبدرجة حرارة (30)°C .

الكلمات المفتاحية

النشاط الاشعاعي الطبيعي، مطيافية اشعة كاما، معمل نسيج بابل، الشركة العامة للسيارات في بابل.

Vol. 7, No. 13 and 14, P. (51-60)A, 2018

1. المقدمة

تشمل عائلة البولي استر كل البوليمرات الحاوية على مجموعة استرية في عمودها الفقري وتستخدم هذه البوليمرات بشكل واسع للاغراض الصناعية كالياف، بلاستيك وطلاء [1,2] تتميز البولي استرات الأروماتية بكونها ذات درجات انصهار عالية وذوبانية قليلة لذلك تستخدم كبوليمرات مستقرة حراريا [3] طوال السنوات الماضية تم تحضير انواع مختلفة من البولي استرات المشتقة من تفاعل كلوريدات ثنائية الحامض والكحولات ثنائية الهيدروكسيل [4,5] حيث يجري هذا التفاعل في درجات حرارية معتدلة اقل من (100 C°) ويستخدم البريدين كعامل مساعد حيث يعمل على سحب جزيئات حامض الهيدروكلوريك (HCl) المتكون كناتج ثانوي اثناء التفاعل [6,7] واكتسبت البولي استرات هذه الاهمية منذ ان تم تحضيرها من قبل (Carothers) حيث اجرى دراسة على التفاعلات ذات النمو الخطوي اذ تضمن عملة تكاثف الكحولات ثنائية الهيدروكسيل الخطية (A-A) مع حوامض ثنائية الكاربوكسيل الاليفاتية (b-b) [8] تم تطوير بوليمرات تمتلك مجاميع فعالة تكون اما ذائبة او غير ذائبة في الماء تستطيع الارتباط بأيون الفلز في المحلول [9,10] تتكون البوليمرات المخلبية (Chelating polymers) من السلسلة البوليمر مطعمة بالمجموعة المخلبية (Chelating group) التي تكون اما متحدة مع المونيمر او تضاف الى العمود الفقري للبوليمر [11,12] تستخدم البوليمرات المخلبية في مجالات مختلفة تتضمن فصل الايونات الفلزية معالجة المياه والتربة الملوثة [13,14]. ومن بين هذه البوليمرات المخلبية تلك التي تمتلك جزيئة EDTA ضمن عمودها الفقري تستطيع ان تكون معقدات مخلبية مع بعض العناصر الثقيلة [15,16,17] اذ ان تفاعل التكاثف يعتبر طريقة العمل الرئيسية لتحضير العديد من بوليمرات البولي الاستر والبولي الأميد المشتقة من تفاعل انهدريد الاثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك مع العديد من الكحولات ثنائية الهيدروكسيل (diol) والامينات ثنائية الأمين [18,19,20].

2. الجزء العملي

1.2. لمواد والاجهزة المستخدمة

المركبات(Benzene-1,2,3-, polyethylene glycol triol,1,3-Propanediol, EDTA) تم الحصول عليها من شركة (BDH) بدون تنقية. كلوريد الثايونيل تم الحصول عليه تجاريا من شركة (Aldrich). اما المذيبات (البريدين، ثنائي مثيل فورمايد، ايثانول، ثنائي مثيل سلفوكساييد، اسيتون) تم الحصول عليها من شركة (BDH, Fluka) تم استخدامها بدون تنقية.

قيست اطياف الاشعة تحت الحمراء باستخدام قرص بروميد البوتاسيوم باستخدام الجهاز (Shimadzu 7R-40E Spectrometer)، سجلت أطياف (1H-NMR) في جهاز (NMR Brucker 400MHz) باستخدام ثنائي مثيل سلفوكساييد (DMSO-d6) كمذيب. اما التحليل العنصري الدقيق (CHN) تم باستخدام جهاز (Elemental Analysis 3764). قيست درجات الانصهار للبوليمرات المحضرة باستخدام جهازCallen kamp MFB-600)). تم قياس اللزوجة في مقياس اللزوجة من نوع(Ostwald Viscometer) باستخدام (DMF)كمذيب بدرجة حرارة30) C°).

2.2. طريقة العمل

في دورق دائري القعر ذي فتحتين مزود بمحرك مغناطيسي ومحرار اضيف (5) ml من كلوريد الثايونيل الى (2) mmole من الحامض الكاربوكسيلي (EDTA) ثم سخن المزيج مع التحريك المستمر في حمام مائي درجة حرارته

لا تتجاوز (70) °C الى ان يتغير لون المحلول قطرت الزيادة من كلوريد الثايونيل للحصول على كلوريد الحامض.

اذيب كلوريد الحامض المتكون من الخطوة السابقة بـ(5) ml من المذيب ثنائي مثيل فورماميد(DMF) واضيف الى المزيج(2) mmole من diol وصعد لمدة (4) ساعات اضيف لمزيج التفاعل عدة قطرات من البريدين. الزيادة من المذيب فصل بواسطة المبخر الدوار جمع الناتج المتكون وأعيدت بلورته باستخدام ثنائي اثيل أيثر. الجدول (1) يوضح الخواص الفيزيائية للبوليمرات المحضرة .

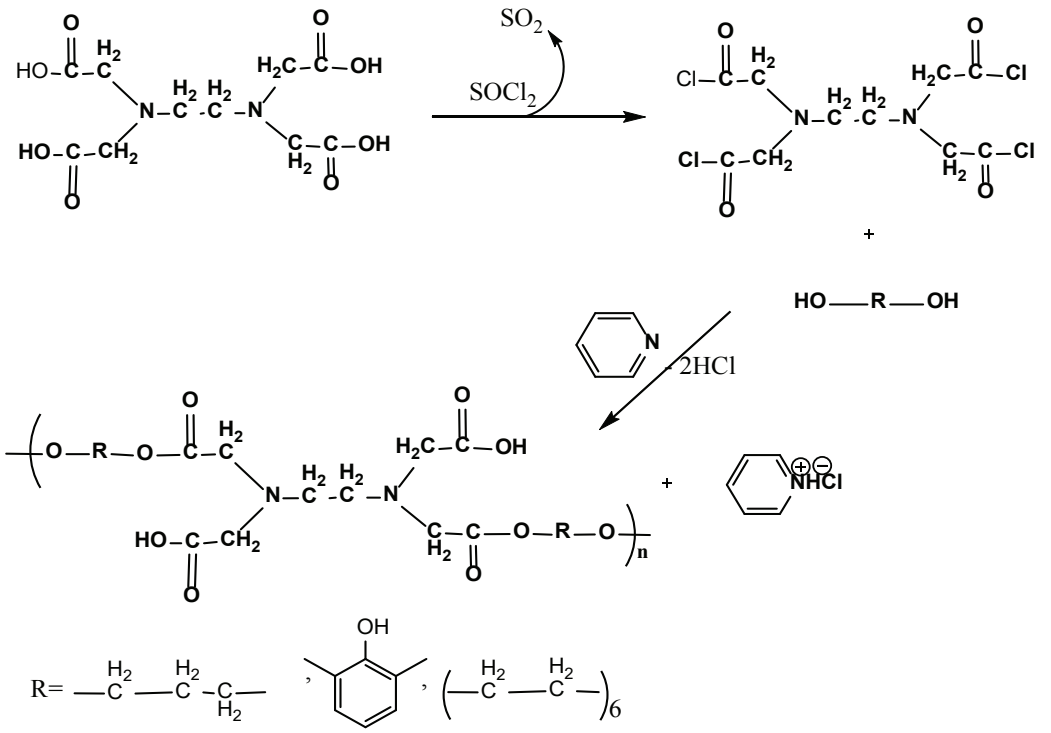
جدول (1): يوضح الخواص الفيزيائية للبولي استرات المحضرة

.Polm code	color	%Conversion	solubility					η_{inh} lndl/g	Softing point °s.p/C
			DMF	DMSO	Ethanol	Acetone	water		
H_1	Red	77	+	+	+	-	+	0.18	300<
H_2	Brown	70	+	+	+	-	+	0.31	300<
H_3	Dark brown	85	+	+	+	-	+	0.22	300<

3. النتائج والمناقشة

تم تحضير البوليمرات من خلال تفاعل مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول مع كلوريد الحامض للاثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك كما موضحة في المخطط (1) حيث تم تحويل المجاميع الكاربوكسيلية للـ EDTA من خلال تفاعلة مع كلوريد الثايونيل اذ ان مجموعة (Cl–) مجموعة مغادرة اسهل من ((OH– . اضافة لكون الـ EDTAلايذوب في DMF مقارنة بكلوريد الـ .EDTA

مخطط (1): تفاعل مجاميع الهيدروكسيل الموجودة في الكحول مع كلوريد الحامض للاثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك



شخصت البوليمرات باستخدام تقنية طيف الاشعة تحت الحمراء الذي اظهر حزم مط العائدة (للمجموعة الكاربونيل الاسترية (C=O<) عند التردد (1700-1735) سم-1 للبوليمرات المحضرة .

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء حزم الامتطاط الرئيسية بالنسبة للبوليمر الشكل (1)H1 حزمة جديدة عند التردد (1732) سم-1 تعود لمجموعة الاستر، اما البوليمرات H2و H3 ظهرت حزمة المجموعة الأسترية عند الترددات (1732) سم-1 و (1726) سم-1 بالإضافة الى ذلك اظهر طيف FTIR حزم المط العائدة للحلقة الأروماتية للبوليمر H2 عند الترددات (3070،2779) سم-1 الشكلين (2،3).

كما شخصت البوليمرات المحضرة باستخدام طيف الرنين النووي البروتوني(1H NMR) الذي اظهر الاشارات التالية للبوليمرH1 الشكل (4) (3.9)ppm (CH2-O) (1.3)ppm (-CH2-و لهيدروجين مجموعة الكاربوكسيل كان عند 9) ppm). اما بالنسبة للبوليمرH2 الشكل (5) ظهرت الاشارات التالية للـ-OH)) عند (4.1)ppm، بروتونات الحلقة الأروماتية عند (6.2-7.3)ppm و (COOH)2 عند .(9) ppmاما (1H NMR) البوليمر H3الشكل (6) ظهرت (4.3)ppm تعود (--O-CH2- CH2) و (3.7)ppmلـ (21،22) [CH2-O-C=O].

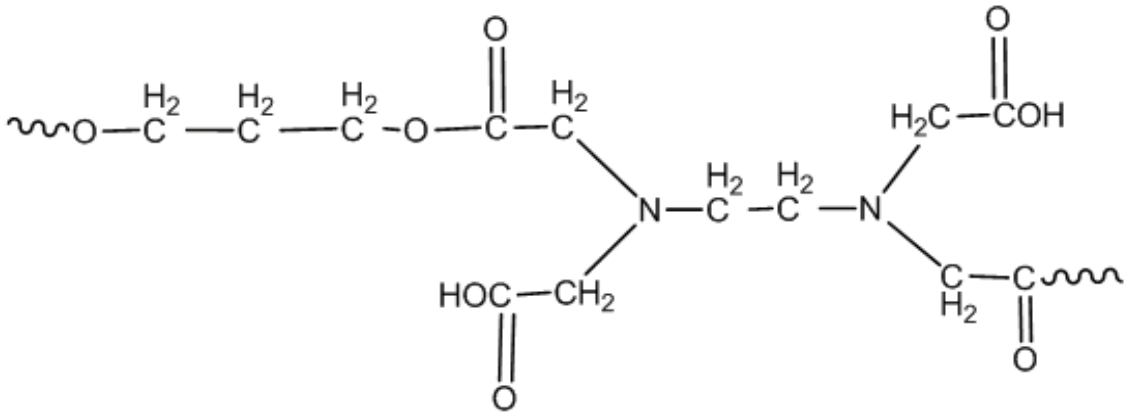
أما تحليل العناصر (CHN) المبين في الجدول (2) فقد أظهر تطابق النسب المئوية المحسوبة عملياً مع تلك المحسوبة نظرياً مما يدل على صحة تراكيب البوليمرات المحضرة. اما النسبة المئوية للانتفاخ موضحة في الجدول (3).

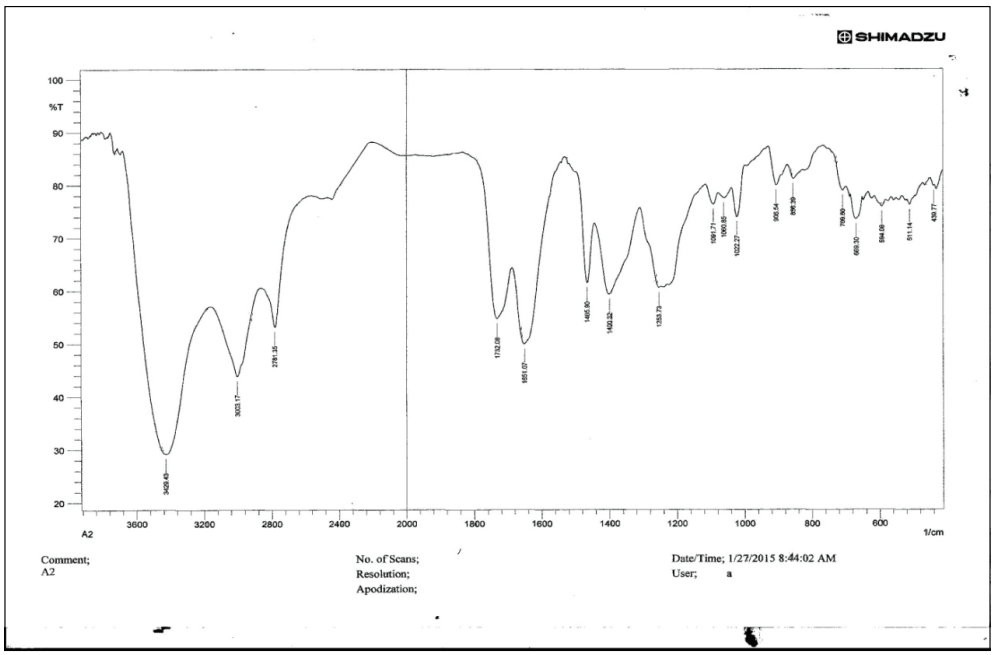
جدول(2): تحليل العناصر (CHN) للبولي استرات المحضرة

Polyester	(%) C		(%) H		(%) N	
	.calc	.obs	.calc	.obs	.calc	.obs
H_1	43.04	42.89	3.84	4.13	9.24	9.51
H_2	44.87	44.96	4.75	4.81	6.45	6.67
H_3	46.55	46.89	4.36	4.82	6.78	6.86

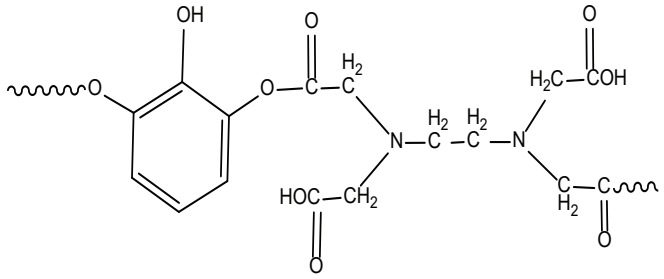
جدول(3): النسبة المئوية للانتفاخ للبوليمرات المحضرة

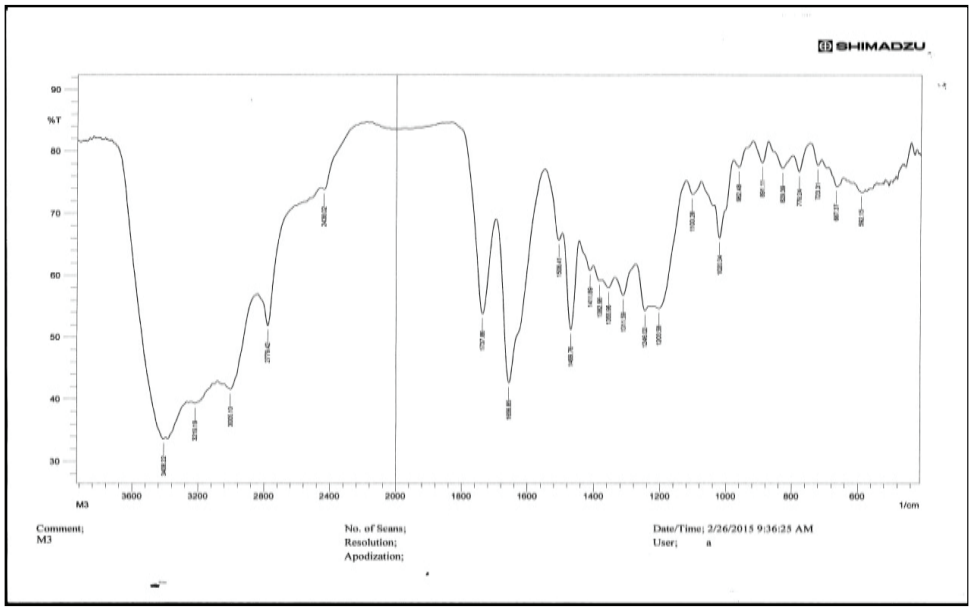
Day	**%Swelling**		
	H_1	**H_2**	**H_3**
1	3	1.2	2
2	4.1	2.1	2.4
3	4.8	3.2	3.1
4	5.1	3.6	3.5



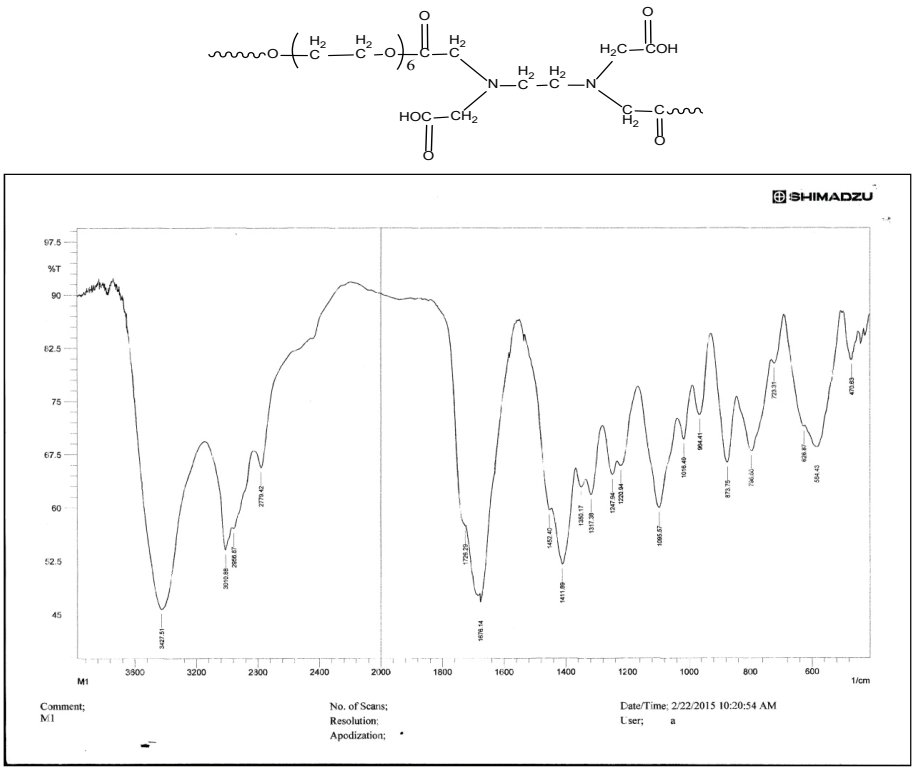


شكل (1): طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر **H1**

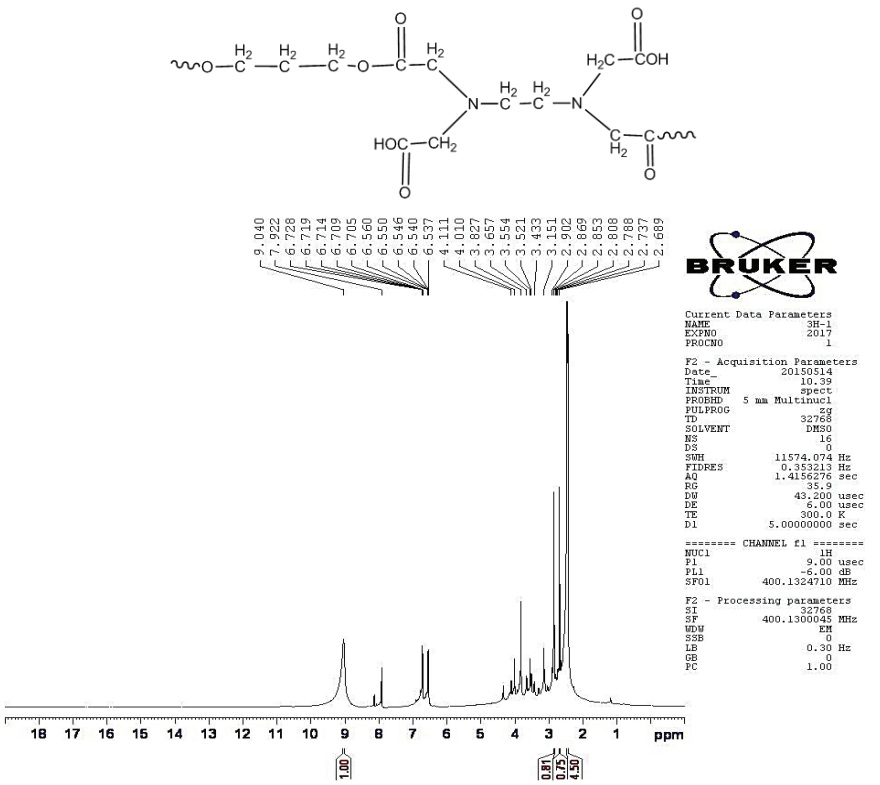




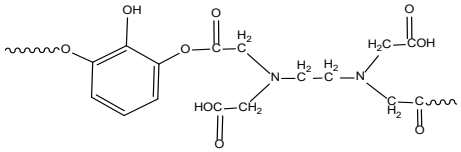
شكل(2): طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر H2

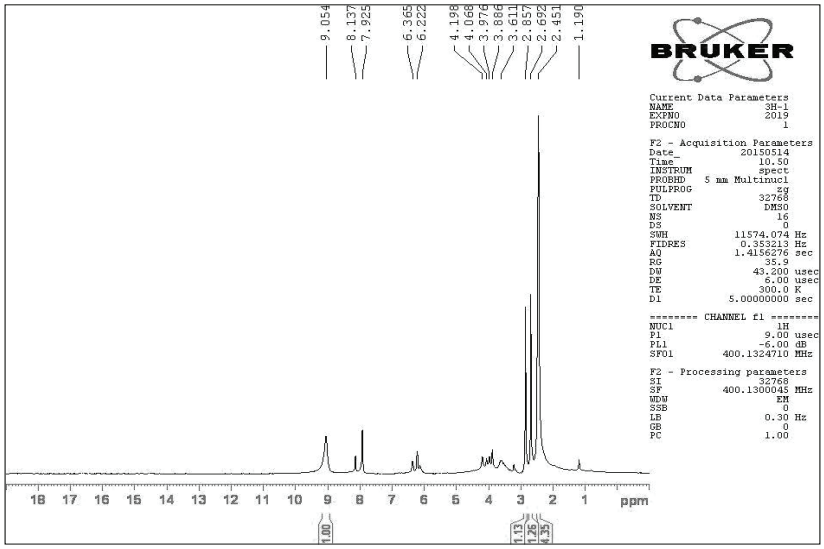


شكل(3): طيف الاشعة تحت الحمراء للبوليمر H3

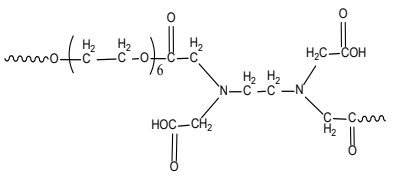


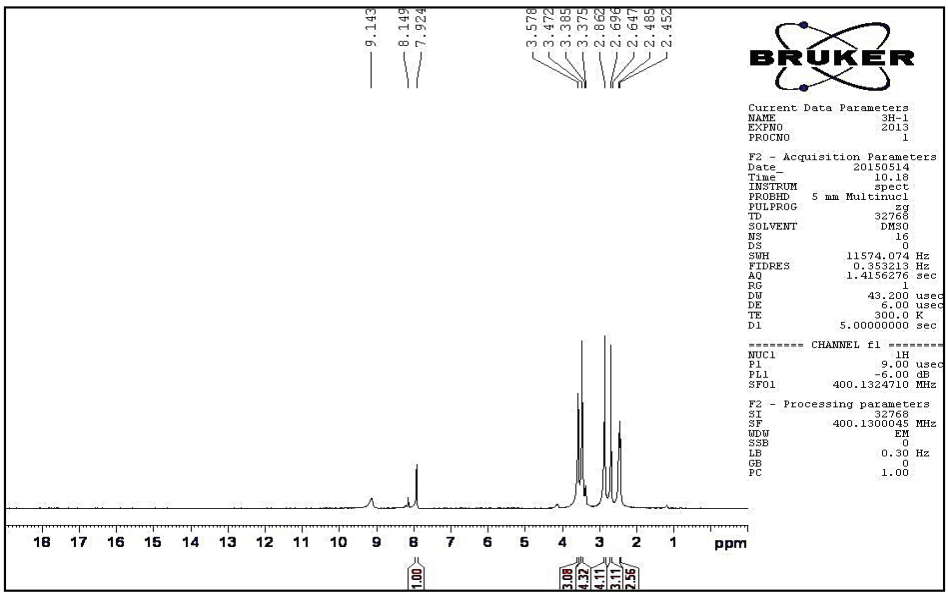
شكل(4): طيف الرنين النووي**1H NMR**) للبوليمر **1H**





شكل(5): طيف الرنين النووي**H NMR**1))للبوليمر 2 **H**





شكل (6): طيف الرنين النووي1H NMR))للبوليمر 3H

4. الاستنتاجات

تميزت البوليمرات المحضرة بكونها مستقرة ولا تتأثر بالرطوبة والضوء وقد تم التأكد من ذلك من خلال اعاده فحص البوليمرات بالـ FTIR بعد شهريين من تحضير البوليمرات .طريقة تحضير البوليمرات غير مكلفة اقتصاديا ولا تحتاج عوامل مساعدة وانما فقط رفع درجة الحرارة والزمن تودي الى نسبة منتوج عالية وذات ذوبانية جيدة في الماء ثنائي مثيل فورمايد ايثانول وثنائي مثيل سلفوكسايد. يمكن دراسة قابلية البوليمرات على تكوين معقدات مع العناصر الانتقالية وبالتالي يمكن استخدامها كعازل للأيونات السامة في الماء والتربة .

المصادر

[1] Maryam S., Peyman S. and Zahra K. ,International Journal of Chemical & BiologicalVol.2, P.36-41,(2012).

[2] Hakan A. and Mehmet B. ,Iranian Polymer Vol. 15, P.921-928,(2006).

[3] Ioakim K. and John A. , Polymer Sciences Part A:Polym. Chem.Vol. 34, P. 2799–2807, (1996).

[4] Miroslav H. and Majda Z., Polym. Vol.44,P.6187–6193,(2003).

[5] Sangita G., Oswal S. and Ketan C., Chemical and Pharmaceutical Research Vol.4,P.705-714, (2014).

[6] Valerii A., Vladimir N., Svetlana K. and Henric M. Makmmol. Chem.Vol.191, P.1759-1743, (1990).

[7] Sangita G. and Ketan C., Chemical and Pharmaceutical Research, Vol. 6, P.705-714, (2014).

[8] Carother W. and Arvin G., American Chemical SocietyVol.51, P. 2560-2570, (1929).

[9] Sahni S.K., Reedijk J., Coord. Chem. Rev. Vol.59, P.1-139 ,(1984).

[10] Firyal A. and Hieder R., Iraqi National Journal of ChemistryVol.47, P. 370- 377, (2012).

[11] Bartulin J., Zunza H., Parra M., and Rivas B., Polymer BulletinVol. 16, P. 293-298, (1986).

[12] Firyal A. and Hieder R., Iraqi National Journal of Chemistry, Vol.47, P. 370- 377, (2012).

[13] Hussain R. and Ravikumar R., polymer science Vol. 88, P.414-421, (2003).

[14] Sandeep K. and Mamta C., International Journal of Advanced Research in Physical Science Vol. 2, P. 27-33, (2015).

[15] Tuelue M. and Geckeler K.E., Polym. Int.Vol.48, P.909-914, (1999).

[16] Arsalani N. and Hosseinzadeh M. , Iran. Polym.Vol.14, P.345-352, (2005).

[17] Dakhil N., Khudheyer J. and Hutham A, Journal of Babylon University Vol. 25, P.473-480, (2017).

[18] Ruiz J., Mantecon A. and Cadiz V., Polym.Vol.42, P.6347-6354, (2001).

[19] Arsalani N. and Mousavi S.Z., Iran. Polym.Vol.12, P.291-296, (2003).

[20] Tuelue M. and Geckeler K., Polym. Int. Vol.48, P.909-914, (1999).

[21] Silverstein R., Webster F. and Kiemle D.” Spectrometric Identification of Organic Compounds” New York, John Wiley and Sons,7thedn., P. 72, (2005).

[22] Donald L., Pavia G., Lampman G. and Kriz J. “introduction to Spectroscopy” Cengage Learning, 4thedn., P. 177, (2008).