

تحضير وتشخيص ودراسة العوامل السطحية ل مزين 2-امينو 4-كلوروفينول - اوكسيد الكرافين الفينولي النانوي

زهراء علي فاضل ، غزوان حسن عبدالوهاب
كلية التربية للعلوم الصرفة - قسم الكيمياء / جامعة تكريت

Email: za230028pep@st.tu.edu.iq

مستخلص:

تم في هذا البحث تحضير اوكسيد الكرافين الفينولي النانوي Z_8 من خلال تفاعل المركب Z_7 مع المركب Z_2 باستخدام الماء اللايوني وبالتصعيد، تم التأكد من صحة المركب المحضر بالطرائق الطيفية ومنها (FT-IR, FESEM, XRD, TEM) حيث اظهرت النتائج المجهر الالكتروني الماسح FESEM ان قيم $Sa = 0.02143$ nm و $Sq = 0.0435$ و التي تدل على انتظام الطبقات في المدى الذري مع خشونة طفيفة . وكذلك اظهرت نتيجة حيود الاشعة السينية الاتساع الكبير في FWHM والذي يشير إلى وجود عدد كبير من العيوب البلورية الناتجة عن التعديل السطحي. الكلمات المفتاحية: الكرافين ، اوكسيد الكرافين ، متراكبات نانوية.

Preparation and characterization

of some phenolic nanocomposites using graphene oxide sheets

Zahraa Ali Fadel ، Ghazwan Hassan Abdulwahab

Tikrit University / College of Education for Pure Sciences - Department of Chemistry

Email: za230028pep@st.tu.edu.iq

Abstract:

In this research, nano-phenolic graphene oxide Z_8 was prepared by reacting compound Z_7 with compound Z_2 using deionized water and sublimation. The authenticity of the prepared compound was confirmed by spectroscopic methods including (FT-IR, FESEM, XRD, TEM). The scanning electron microscope (SEM) results showed that the values of $Sa = 0.02143$ nm and $Sq = 0.0435$ nm indicate the regularity of the layers at the atomic scale with slight roughness. The X-ray diffraction result also showed the large widening in FWHM indicating the presence of a large number of crystalline defects resulting from surface modification.

Keywords: Graphene, Graphene Oxide, Nanocomposites

المقدمة

الموجودة⁽⁶⁾. توجد طرائق متعددة لتصنيف أصباغ الازو حيث تم تصنيفها بالاعتماد على التركيب الكيميائي، حيث يكون لكل نظام تصنيف رقمي Colour Index Classification وأختصاره (-CI-Num) يمثل الطبيعة الكيميائية للصبغة ونظام اسمي (ber) يمثل استخدام الصبغة⁽⁷⁾، وكذلك (CI-Name) يمكن إن تصنف بحسب المجاميع الاوكسوكرومية الموجودة فيها إلى أصباغ حامضية، إذا كانت تحتوي على مجاميع مثل (-SO₃H، -OH، -COOH) إما إذا كانت تحتوي على مجاميع مثل (-NR₂، -NH₂) فتكون قاعدية، أما في حالة احتواء الصبغة على المجموعتين فيكون تصنيفها يعتمد على وقوة المجاميع وعددها⁽⁸⁾، حيث إن العوامل الأساسية المظهرة للألوان هي وجود مجاميع غير مشبعة في الجزيئة (كروموفورات)، وبالإضافة إلى إن المجاميع الاكسوكرومية مهمة في زيادة شدة اللون إذ تعمل منح جزيئة الصبغة صفات قاعدية أو حامضية تزيد من قدرتها على الاتصال بالمادة المراد صبغها⁽⁹⁾.

المتراكبات النانوية وهي تلك المواد التي يضاف إليها جسيمات نانوية عن طريق تصنيعها، ونتيجة لذلك التصنيع فإن المادة النانوية ستعمل على تحسين خواص المواد وبشكل كبير، كما في إضافة أنابيب الكربون النانوية حيث تؤدي إلى تغيير الخصائص الحرارية والتوصيلية الكهربائية للمادة، وهذا يؤدي إلى إضافة أنواع أخرى من الجسيمات النانوية حيث تؤدي إلى تحسين خصائص العزل الكهربائي والخصائص الضوئية، فضلاً عن الخصائص الميكانيكية مثل القوة والصلابة، وأيضاً يجب أن تكون النسبة المئوية الحجمية للجسيمات النانوية المضافة بشكل منخفض جداً في حدود (0.5% إلى 5%) ويرجع ذلك بسبب أن النسبة بين

او كسيد الكرافين وهو عبارة عن مادة كربونية محبة للماء وغير موصلة لها بنية شبكية من الكرافين منقطة بالعديد من المجموعات الوظيفية بما في ذلك الكحوليات وكربونيل الكيتون ومجموعات الكربوكسيل⁽¹⁾. GO ذات أهمية خاصة في توليد الممتاز لأنها تسمح بوظائف ممتازة، مما ينتج عنه الكرافين المعدل كيميائياً ومادة صلبة صفراء مع نسبة C: O بين 2:1 و 2:9، والتي تحتفظ بهيكل طبقة الجرافيت ولكن مع تباعد أكبر وغير منتظم. تشتت المادة السائبة تلقائياً في المحاليل الأساسية أو يمكن تشتيتها عن طريق الصوتنة في المذيبات القطبية لإنتاج صفائح أحادية الجزيء تُعرف باسم او كسيد الكرافين عن طريق القياس على الكرافين، وهو شكل طبقة واحدة من الجرافيت وتعتمد بنية وخصائص او كسيد الجرافيت على طريقة التوليف الخاصة ودرجة الأكسدة⁽²⁾. عادة ما يحافظ على بنية طبقة الجرافيت الأصلي ولكن الطبقات ملتوية وتبعد الطبقات البنية أكبر بحوالي مرتين (~ 0.7 نانومتر) من الجرافيت⁽³⁾. طور Hummers and Of-feman طريقة أكثر أمناً وسرعة وفعالية تسمى طريقة همر المعدلة⁽⁴⁾.

أصباغ الازو سميت بهذا الاسم بسبب أملاكها على مجموعة الازو والتي أتت من الازوات الأسم الفرنسي للنتروجين والذي يشتق من الكلمة الاغريقية a(not) tzo (tolive)⁽⁵⁾. إذ إن مجموعة الازو عبارة عن ذرتين نتروجين تربطهما اصرة مزدوجة (-N=N-) وتهجينها هو SP²، ترتبط مع ذرات كربون اليقاتية أو أورماتية، إذ تختلف في درجة تعقيدها معتمدة على عدد المجاميع الاوكسوكرومية وطبيعتها

2م لمدة 10 دقائق، المحلول الرمادي الباهت قليل التعكر هو محلول ملح البنزنديازونيوم

الخطوة الثانية: اذيب 0.1 غم من المركب بارا كلورو فينول في 30 مل من محلول مائي 10%

هيدروكسيد الصوديوم مع التحريك لمدة 30 دقيقة، ثم برد المحلول بحمام ثلجي (0-5)

م. ثم اضيف اليه محلول ملح الدياتونيوم ببطء الى محلول اوكسيد الكرافين المختزل الفينولي، حيث

تشكل كمية كبيرة من اللون الأحمر المترسب أثناء الإضافة، تستغرق الإضافة حوالي 5 دقائق، يحرك

الخليط عند 0 درجة مئوية لمدة 5 - 10 دقائق. هذا لضمان اكتمال التفاعل ثم رشح الراسب وغسل

بالماء اللايوني البارد (3*5مل) ترك ليجف في الفرن عند 50 درجة مئوية ولحين ثبات الوزن كما

موضح بالمعادلة المقترحة ادناه⁽¹¹⁾.

المساحة السطحية إلى الحجم للجسيمات النانوية تكون عالية كما في⁽¹⁰⁾.

الجزء العملي

تحضير صبغة ازو Z₆

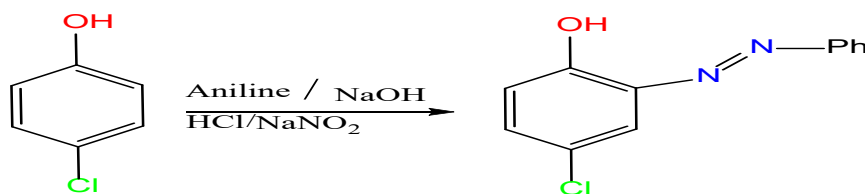
الخطوة الاولى: حضر ملح الدياتونيوم بإضافة 2 مل من الانلين في دورق يحتوي على 10 مل من

محلول حامضي (1:1 ماء: حامض الهيدروكلوريك المركز 37%) مبرد باستعمال حمام ثلجي عند درجة

حرارة من (0-5) م بالتقطير للحصول على محلول رائق، برد المحلول إلى (2 م)، وأضيف اليه محلول

(0.007 غم) من نترت الصوديوم المذاب في 1 مل من الماء اللايوني وبشكل قطرات (مع الحفاظ

على درجة الحرارة عند (2م)، ولأجل اكتمال عملية الأزوته، بقي الخليط الناتج تحت التحريك عند



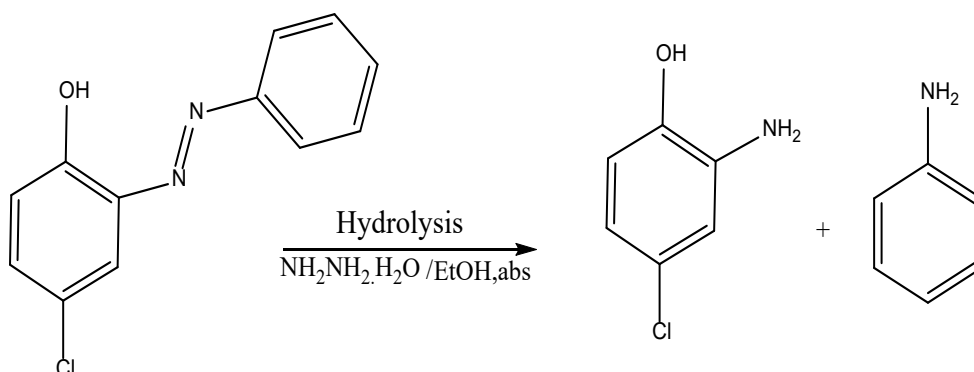
في بخار الماء والى حين تغير لون المحلول الى اللون الاسود وثبوته بعدها جمع الراسب بالطرد المركزي

6000rpm وغسل بماء لا ايوني (3*5مل)، كما موضح بالمعادلة المقترحة ادناه⁽¹²⁾.

تحلل صبغة ازو Z₇

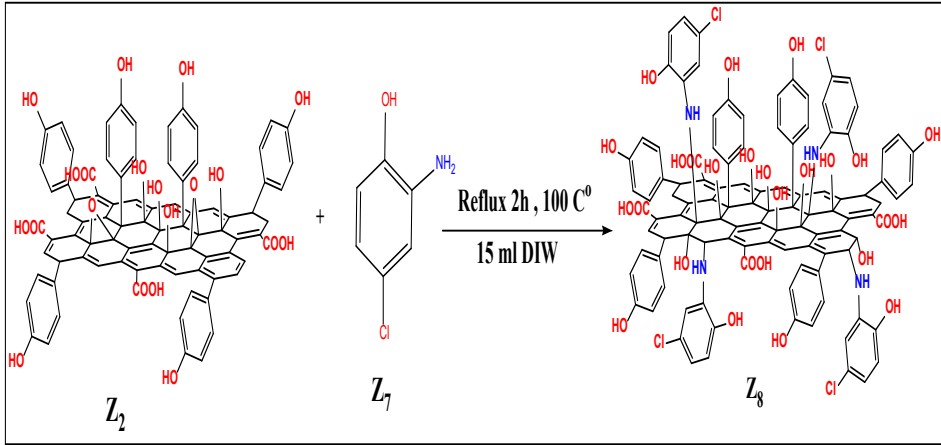
اذيب 0.1 غم من صبغة ازو الى 10 مل من الايثانول المطلق في دورق مناسب اضيف اليه 15

مل من الهيدرازين المائي (80%) ثم صعد النظام



100 م لمدة ساعتين ثم رشح الناتج وجفف عند 50 م حسب الادبيات(13).

تحضير اوكسيد الكرافين الفينولي النانوي Z_8
مزج (0.1g) من Z_7 مع (0.1g) من Z_2 في 15 مل ماء لا أيوني ثم صُعد المزيج عند درجة حرارة



الأيونات الفلزية خلال الامتزاز. وكما موضح في الشكل(1).

ثانياً: مديات الكربونيل والأميد (Carbonyl and Amide Groups)

لوحظت قمة عند 1707 cm^{-1} تعود لاهتزاز مط رابطة الكربونيل (C=O stretching). يشير هذا الامتصاص إلى وجود مجموعات كربوكسيلية (-COOH) على سطح اوكسيد الكرافين. وكما موضح في الشكل(1).

ثالثاً: مديات الحلقات العطرية والتداخل مع الأمينات (Aromatic and Amine Related Bands)

ظهرت قمم عند 1616.35 cm^{-1} و 1552.7 cm^{-1} و 1533.41 cm^{-1} و 1510.26 cm^{-1} ، وجميعها مرتبطة باهتزازات المط للحلقات العطرية و هي سمة مميزة لتركيب الكرافين وأيضاً C=C حلقات الفينول والأمين العطري. تشير القمم عند 1552.7 cm^{-1} و 1533.41 cm^{-1} بالتحديد إلى مدى الأميد II (انحناء N-H الامايدي)، حيث يدعم حدوث تفاعلات تكوين روابط أميدية في النظام.

النتائج والمناقشة

أولاً: التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء لعينة Z_8 (FTIR)

1. أظهر طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة Z_8 مجموعة من القمم المميزة التي تعزى إلى بنية المركب وتؤكد التعديلات الكيميائية التي طرأت على المادة أثناء عملية التحضير.

أولاً: مديات الاهتزاز المرتبطة بالمجموعات الوظيفية القطبية (Polar Functional Groups)

ظهرت قمة واضحة عند 3425.58 cm^{-1} والتي تنسب بشكل أساسي إلى اهتزاز المط لمجموعة الهيدروكسيل (O-H stretching). وجود هذه المجموعة يشير إلى بقاء مجموعات الهيدروكسيل الفينولية في الحلقات العطرية لاوكسيد الكرافين، بالإضافة إلى مساهمة محتملة من امتدادات N-H غير المتماثلة العائدة للأمينات الأولية (NH_2) او (N-) الناتجة من التزيين بال-2-أمينو-4-كلوروفينول. وهي من المجموعات النشطة المتوقعة للتفاعل مع

او كسيد الكرافين، إضافة إلى مساهمة الأوكسجين المرتبط بالمشق العضوي (2-أمينو-4-كلوروفينول) .

سادساً: الاهتزازات خارج مستوى الحلقات العطرية (Out-of-plane Vibrations)

ظهرت قمم عند 812.03 cm^{-1} و 696.3 cm^{-1} تعزى الى الاهتزازات خارج مستوى الحلقات العطرية (C-H oop bending)، حيث ترتبط هذه القمم بأنماط الاستبدال المختلفة على الحلقات العطرية، وخاصة استبدال بارا في البنزين. والتي تشير الى التزيين الفينولي.

سابعاً: مديات المط للمجموعات الكلوريدية (Heavy Atom and C-Cl Bands)

لوحظت قمم عند 437.84 cm^{-1} و 420.48 cm^{-1} ، تعزى هذه الامتصاصات إلى اهتزازات C-Cl الناتجة من ارتباط الكلور في 2-أمينو-4-كلوروفينول . وكما موضح في الشكل (1).

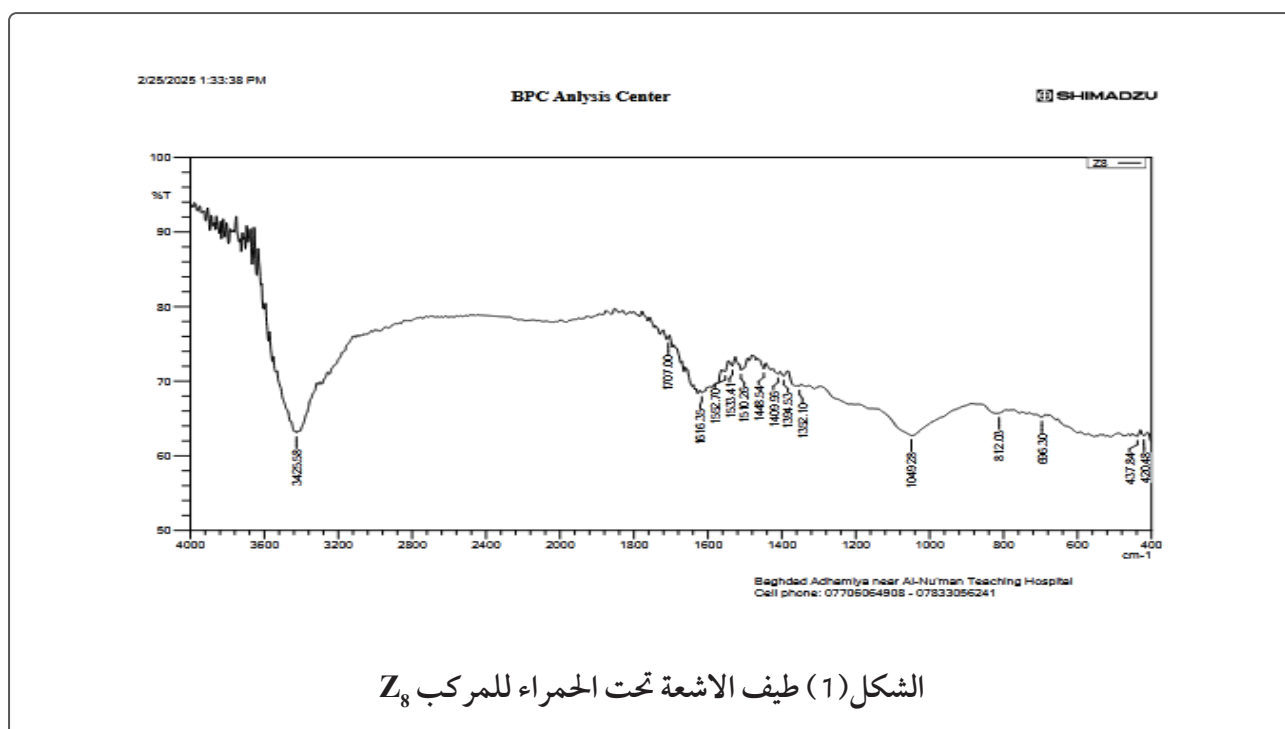
أما القمة عند 1616.35 cm^{-1} فقد تتداخل مع انحناء N-H (bending) للأمينات الأولية، مما يعكس مساهمة أكثر من مجموعة وظيفية في امتصاص الأشعة تحت الحمراء في هذا المدى. وكما موضح في الشكل (1).

رابعاً: مديات الانحناءات في مجموعات الألكيل والأمينات العطرية (Alkyl and Aromatic Amine Bands)

سجلت قمتان واضحتان عند 1448.54 cm^{-1} و 1409.96 cm^{-1} واللتان تنسبان إلى انحناءات CH_2/CH_3 ، كما لوحظت قمة عند 1394.53 cm^{-1} التي تعزى الى الانحناء المتماثلة لمجموعة الميثيل (CH_3) .

خامساً: مديات مجموعات الإيبوكسيد والإيثر (Epoxy and Ether Groups)

سجل الامتصاص عند 1049.28 cm^{-1} والذي يعكس اهتزاز C-O الموجود في مجموعات الهيدروكسيل الفينولية، والإيبوكسيد والإيثر في



2 . مناقشة المساحات تحت المنحني وشكل

الطيف

- المساحات الكبيرة تحت قمم ال-O-H تعزى الى الكثافة العالية لهذه المجموعة الفعالة.
 - الشكل العام للطيف يؤكد على نجاح التعديل الكيميائي وإدخال المجموعات العضوية المستهدفة التي عززت من قدرة الامتزاز الكلية.
 - عدم وجود قمم خارج المتوقع يشير إلى عدم تحلل أو تكسر الهيكل الأساسي للعينة.
- ثانياً: مناقشة التركيب البلوري للعينة Z_8 من حيود الأشعة السينية (XRD)
- أظهر منحني (XRD) الخاص بالعينة Z_8 النتائج الآتية:

حيث:

- $K = 0.9$
- $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$
- $\beta \text{ (FWHM)} = 5.76^\circ = 0.1005 \text{ rad}$
- $\theta = 13.699^\circ$

$$D = 8.2 \text{ nm}$$

وعليه تكون النتائج للعينة هي:

الخاصية	القيمة المحسوبة
θ (Theta)	13.699°
FWHM	5.76° (rad 0.1005)
d-spacing	3.252 \AA
D حجم البلورات	8.2 nm
عدد الطبقات (n layers)	25 طبقة

3 . العيوب البلورية والتشتت

- الاتساع الكبير في FWHM يشير إلى وجود عدد كبير من العيوب البلورية الناتجة عن التعديل السطحي.
- هذه العيوب تُعد مفيدة في خلق مراكز فعالة للامتزاز الكيميائي والفيزيائي. وكما موضح في الشكل (2).

1 . كشف الأطوار (Phase Identification):

- القمة الرئيسية عند 27.398° (2θ) تعود إلى التركيب الطبقي المختزل من اوكسيد الكرافين المعدل (functionalized/decorated Reduced Graphene Oxide - RGO).
- عدم ظهور قمم إضافية يدل على نقاء الطور واستقرار المادة بعد التعديل.

2 . حجم البلورات (Crystallite Size):

الحسابات:

1 . المسافة بين المستويات البلورية (d-spacing)

باستخدام معادلة براغ (Bragg):

$$d = \lambda / 2 \sin \theta$$

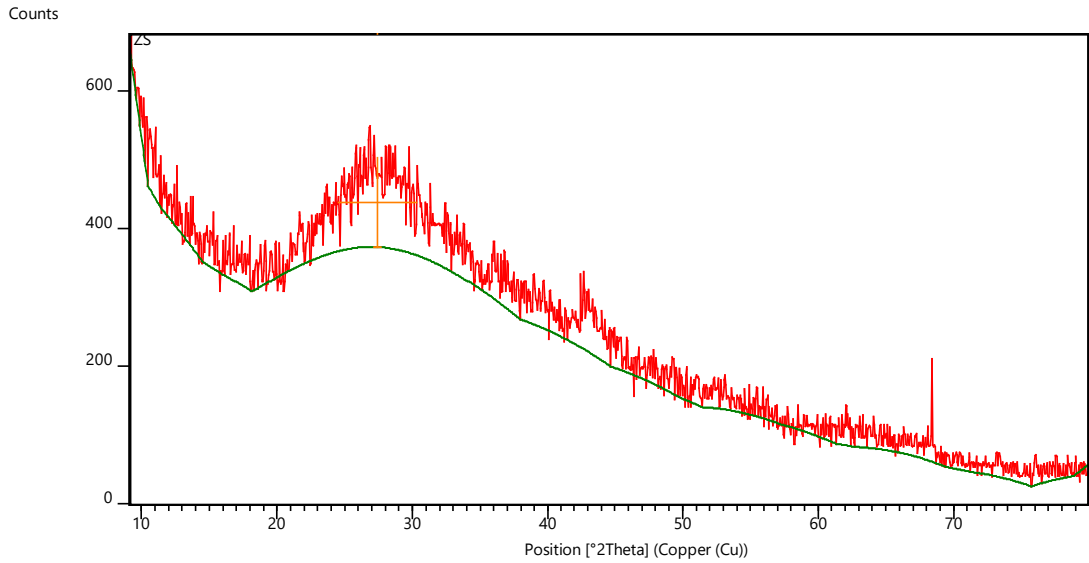
$$\theta = 27.398^\circ \div 2 = 13.699^\circ, \lambda = 1.5406 \text{ \AA}$$

$$d = 3.252 \text{ \AA}$$

2 . حساب حجم البلورات (D) باستخدام

معادلة شيرر (Scherrer):

$$D = K \lambda \beta \cos \theta$$



الشكل (2) طيف حيود الاشعة السينية للمركب ZnO

متباعدة، تدل على نجاح التعديل دون حدوث تجمع كبير قد يقلل المساحة السطحية. كما موضح في الشكل (3).

5. معامل التطور السطحي (Rdr):

• معامل Rdr مرتفع نسبياً مما يشير إلى زيادة المساحة الفعالة النسبية على الرغم من انخفاض الخشونة.

ثالثاً: التحليل الطبوغرافي SEM

1. الخشونة السطحية Surface Roughness (SEM) ان قيم $Sq = 0.0435$ و $Sa = 0.02143$ nm تدل على انتظام الطبقات على المدى الذري مع خشونة طفيفة تتيح تثبيت الأيونات على المواقع النشطة.

2. التموج والانبعاجات Un-indentations &

dulations

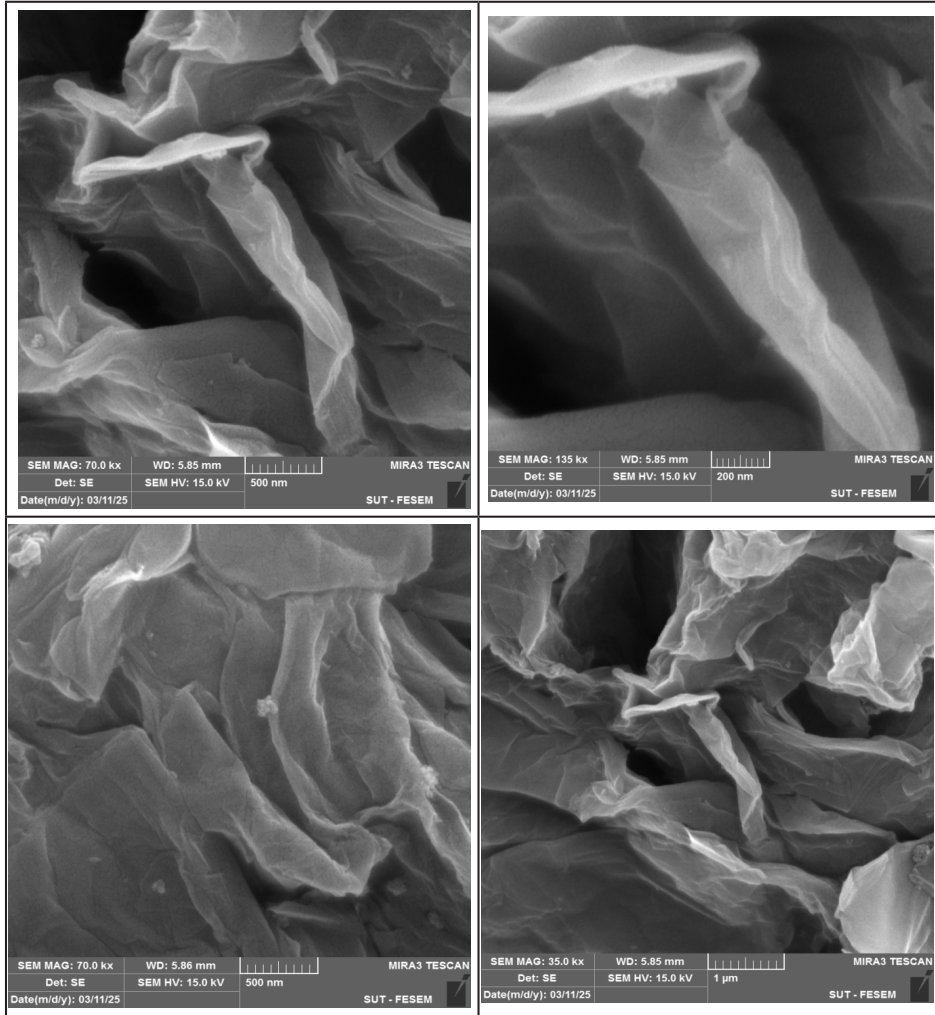
تم رصد تموجات خفيفة تعزى الى مرونة الطبقات وتسمح بتوسع أو انضغاط مواقع الامتزاز حسب نوع الأيون. كما موضح في الشكل (3).

3. التشققات والحواف غير المنتظمة

• الحواف غير المنتظمة والتشققات تساهم في توفير مزيد من مواقع الامتزاز على طول الحواف. كما موضح في الشكل (3).

4. التوزيع غير المتجانس والتكتلات

اظهرت الصور وجود تكتلات ميكروية



الشكل (3) صور المجهر الإلكتروني الماسح SEM للمركب Z_8

- 3 . حجم المسام الكلي (Total Pore Volume):
- $0.1324 \text{ cm}^3/\text{g}$
 - حجم مسامي كافٍ للسماح بتبادل الأيونات داخل الشبكة الداخلية أثناء عملية الامتزاز.
- خامساً: التحليل بالمجهر الإلكتروني النافذ TEM لعينة Z_8
- 1 . الشكل البنيوي للطبقات Layered Structure
- الطبقات متراكبة مع انفصال بسيط بين الطبقات بفضل إدخال المجموعات الوظيفية. وكما موضح في الشكل (4).

- رابعاً: مناقشة المساحة السطح ونوع المسام:
- 1 . مساحة السطح النوعية (BET Surface Area):
- ان مقدار المساحة السطحية = $33.311 \text{ m}^2/\text{g}$ ويعد مساحة سطحية متوسطة لكنها فعالة عند دمجها مع الخصائص الكيميائية السطحية للمركب.
- 2 . قطر المسام (Average Pore Diameter):
- ان اقطار المسام = 15.898 nm وهو ايضا يقع ضمن مجال المسام المتوسطة (mesoporous)، مناسب لدخول الأيونات الثقيلة ذات الحجم الجزيئي الكبير نسبياً.

الشكل (3).

5. التكتلات الجزئية Partial Aggregation

- وجود تكتلات محدودة وغير مستمرة يشير إلى الانتظام النسبي في توزيع الصفائح بعد التعديل. وكما موضح في الشكل (4).

6. التجاعيد والانثناءات Wrinkles and Flex-

ibility

- وجود التجاعيد والانثناءات يزيد من مرونة الطبقات ويمنح النظام قدرة أكبر على احتواء الأيونات الثقيلة عبر الامتزاز متعدد النقاط. وكما موضح في الشكل (4).

2. تفاوت التباين الإلكتروني Electron Contrast Variations

- مناطق داكنة وفاتحة تشير إلى مناطق أكثر أو أقل كثافة ذرية بسبب توزيع المجموعات الوظيفية. وكما موضح في الشكل (4).

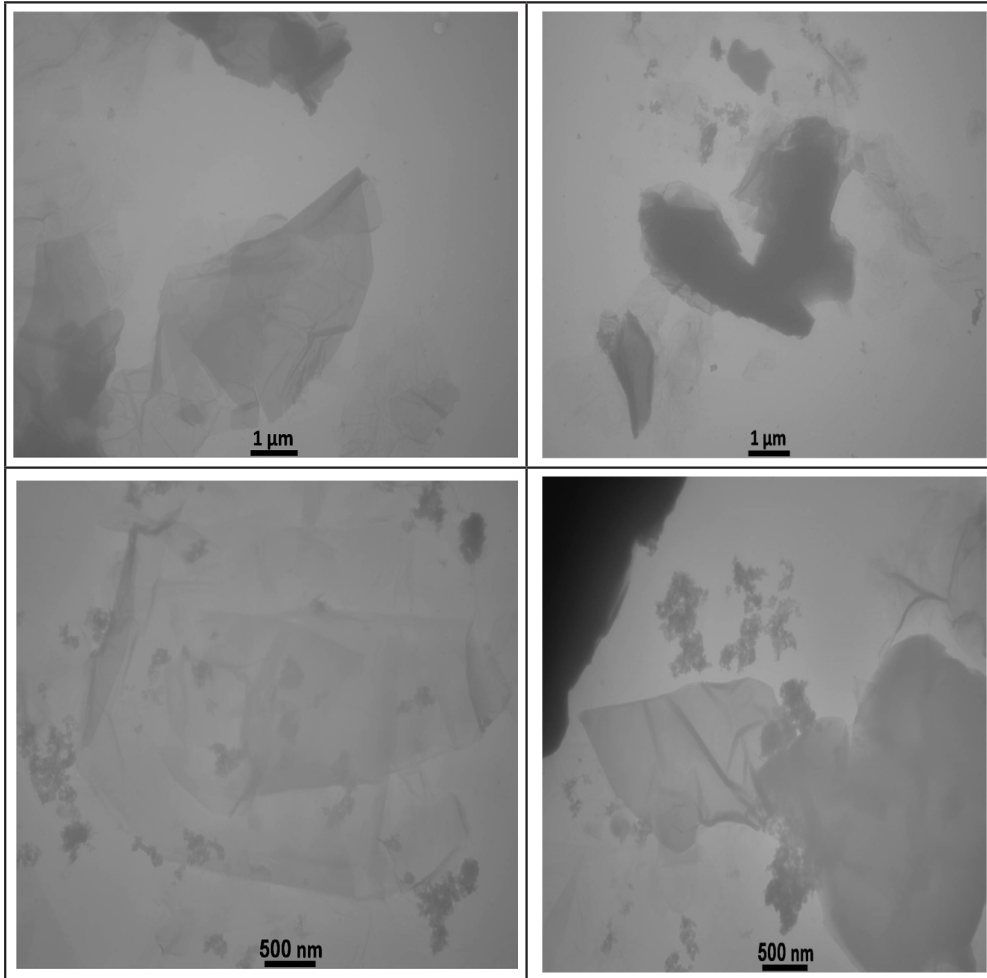
3. العيوب البنوية Structural Defects

- الثقوب الصغيرة والتجاعيد تساهم في توفير مواقع نشطة متعددة. وكما موضح في الشكل (4).

4. المسافة بين الطبقات Interlayer Spacing

من TEM و XRD

- توافق مع d-spacing المحسوب 3.252 Å مما يؤكد صحة نتائج XRD. وكما موضح في



الشكل (4) صور التحليل المجهر الإلكتروني النافذ TEM للمركب Z8

cent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.

7. Chaudhary, B., & Violet, T. (2020). Chemistry of synthetic dyes: a review. *J. Interdiscipl. Cycle Res*, 12(390), 390-396.
8. Dharshini, M. R. P. (2013). *International Journal Pharmaceutica*.
9. Rathi, B. S., & Kumar, P. S. (2022). Sustainable approach on the biodegradation of azo dyes: a short review. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 33, 100578.
10. Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., & Kumar, R. (2013). Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites—A review. *Progress in polymer science*, 38(8), 1232-1261.
11. Gupta, A., & Saha, S. K. (2012). Emerging photoluminescence in azo-pyridine intercalated graphene oxide layers. *Nanoscale*, 4(20), 6562-6567.
12. Rollas, S. (2010). Reduction of aromatic and heteroaromatic azo compounds with hydrazine hydrate. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 14(1), 41-46.
13. Al-Sumaida, G. H. A. W., & Mohamed, A. S. E. (2023). Preparation and characterization of reduced graphene oxide nanoparticles and reduced graphene oxide decorations. *Journal of Education and Scientific Studies*, 3(22).

References

1. Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6), 1339-1339.
2. Sadri, R., Zangeneh Kamali, K., Hosseini, M., Zubir, N., Kazi, S. N., Ahmadi, G., ... & Golsheikh, A. M. (2017). Experimental study on thermo-physical and rheological properties of stable and green reduced graphene oxide nanofluids: Hydrothermal assisted technique. *Journal of dispersion science and technology*, 38(9), 1302-1310.
3. Feicht, P., Siegel, R., Thurn, H., Neubauer, J. W., Seuss, M., Szabó, T., ... & Breu, J. (2017). Systematic evaluation of different types of graphene oxide in respect to variations in their in-plane modulus. *Carbon*, 114, 700-705.
4. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814.
5. Alsantali, R. I., Raja, Q. A., Alzahrani, A. Y., Sadiq, A., Naeem, N., Mughal, E. U., ... & Ahmed, S. A. (2022). Miscellaneous azo dyes: a comprehensive review on recent advancements in biological and industrial applications. *Dyes and pigments*, 199, 110050.
6. Benkhaya, S., M'rabet, S., & El Harfi, A. (2020). A review on classifications, re-