# تحضير قاعدة شف وتحميلها على الرغوة اليوريثانية للحصول على بوليمرات كلابية ذات كفاءة تحليلية

**اسم الطالب**

**عمر غازي حمودي**

جامعة تكريت\كلية العلوم\ قسم الكيمياء

**اسم المشرف**

**أ.د.علي طه علي السامرائي**

جامعة تكريت\كلية العلوم\قسم الكيمياء

o_ghazi@yahoo.com

## الخلاصة

يتضمن هذا البحث تحضير قاعدة شف مشتقة من تكاثف (Salicylaldehyde) مع (4-aminophenylsulphone) ، وتم تشخيص قاعدة شف المحضرة بمطيافية الأشعة تحت الحمراء(FT-IR) والتحليل الدقيق للعناصر(C.H.N) و طيف الرنين النووي المغناطيسي($^1$H-NMR)، ثم حملت القاعدة المحضرة على الرغوة اليوريثانية للحصول على البوليمر الكلابي، وتم أيضاً تشخيص الراتنج المحضر بمطيافية الأشعة تحت الحمراء، ودرست كفاءة تحميل هذا الراتنج تجاه أيونات العناصر المختلفة بإتباع طريقة الوجبة (Batch Method)، كما حضرت محاليل العناصر بتركيز (100 ppm) للأيونات ($Cd^{2+}$,$Cu^{2+}$,$Ni^{2+}$,$Pb^{2+}$) ، حيث أظهر الراتنج الكلابي المحضر أعلى كفاءة تحميل لأيوني النيكل والرصاص.

**الكلمات المفتاحية:** قواعد شف، الرغوة اليوريثانية، تحميل قواعد شف على الرغوة اليوريثانية.

# Synthesis Schiff Base And Loaded On To The Urethane Foam For Crosslinking Polymers Which Have Analytical Efficiency

**Omar.G.Hamoodi** **Prof.Ali.T.Ali.Al-Sammaraie**

Dept. of Chemistry/College Of Science/Unversitry Of Tikrit

Received 28 October 2014 ; Accepted 14 December 2014

# تحضير قاعدة شف وتحميلها على الرغوة اليوريثانية للحصول على بوليمرات كلابية ذات كفاءة تحليلية

عمر غازي حمودي أ.د.علي طه علي السامرائي


## Abstract

This study includes the preparation of new Schiff base by using the reaction of (O-Hydroxy benzaldehyde) (Salicylaldeheyde) with (4-amino phenyl sulphone). The characterization of this base is carried out by infrared (IR) spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance ($^1$H-NMR) and elemental analysis. The prepared base was loaded on urethane foam to prepare chelating polymer which was characterized by infrared (IR) spectroscopy. The loading efficiency of this resin was investigated by Batch Method. Moreover, element solutions were prepared in a concentration of (100 ppm) for the ions ($Cd^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Ni^{2+}$, and $Pb^{2+}$). The prepared chelating polymer showed a good efficiency towards the studied ions and it was maxima for nickel and lead ions.


**Key Words**: Schiff Bases, Urethane Foam, Loading Schiff Bases On The Urethane Foam

## المقدمة

قواعد شف هي مركبات تتميز بوجود مجموعة الآزوميثين (-N=CH-) في جزيئاتها[1] ولها الصيغة العامة (R/R//C=NR)[2] R,R/R//=Aryl, .Alkyl group وتكون قواعد شف الأليفاتية غير مستقرة في المحاليل المائية، بينما تكون القواعد الأروماتية أكثر أستقراراً نتيجة الرزونانس[3]، كما تعتمد أستقرارية معقداتها على عدة عوامل منها نوع التناسق فكلما زاد عدد مواقع التناسق زادت أستقرارية المعقد[4] وفي هذا المجال نجد أن بعضاً منها سلك سلوك ليكند أحادي المخلب[5] وثنائي[6] وثلاثي[7] ومتعدد المخالب[8] أحيانا أخرى. وتحضر قواعد شف من تفاعل الألديهايدات أو الكيتونات (الأليفاتية أو الأروماتية) مع الأمينات الأليفاتية الأولية أو الأروماتية في المذيبات المناسبة[9]، فمثلاً قام (Ruaa)[10] بتحضير قاعدة شف مشتقة من تكاثف السلسلديهايد مع البنزيدين، وحضرت ايضاً بوليمرات حاوية على قواعد شف ، إذ تمكن (Dina)[11] تحضير بوليمرات كلابية حاوية على قواعد شف ودرست إمكانية أنتقائها بعض أيونات الفلزات ( $Co^{2+}$ ,$Ni^{2+}$ ,$Cr^{2+}$ ,$Pb^{2+}$ ,$Cu^{2+}$ ,$Cd^{2+}$,) وعلى هذا الأساس جرى في هذا البحث تحضير قاعدة شف ثم حملت على الرغوة اليورثانية وجرت دراستها من حيث قدرتها على سحب وتحميل مختلف أيونات العناصر من محاليلها المخففة.

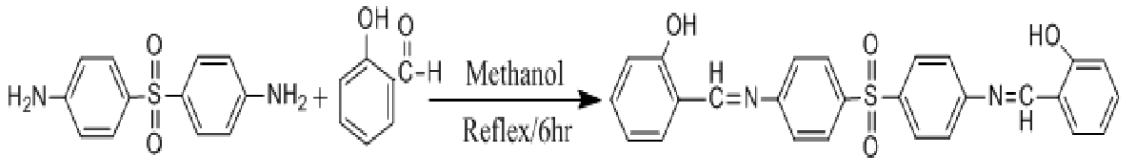
## الجزء العملي

### الاجهزة المستخدمة

مطيافية الأشعة تحت الحمراء FT-IR Infrared --spectrophotometer , Shimadzu 8400 باستخدم أقراص KBr وبمدى$cm^{-1}$(4000 –400)، مطياف الرنين النووي المغناطيسي $^1$HNMR باستخدم جهاز من نوع $^1$H- NMRUltra Shield 3000MHz.Bruker 2003 ، جهاز قياس درجة الأنصهار نوع Gallenkamp MFB-600 Melting point Apparatus ، الامتصاص الذري اللهبي من نوع Varian AA 6200 لتقدير العناصر ويستخدم الجهاز لهب من الأستيلين والهواء ، جهاز قياس الدالة الحامضية من نوع Hanna ،جهاز التحليل الدقيق للعناصر من نوع Euro Vector EA 30000A Italy، جهاز الهزاز الكهربائي من نوع Grantss 440_2.

### تحضير قاعدة شف

اذيب (2.48g ، 0.01mol) من الأمين (4-amino phenyl sulphone) في (25ml) من الميثانول، و (2.44g ، 0.02mol) من الألديهايد (salicylaldehyde) في (15ml) من الميثانول وأضيف (0.02g) من بارا تلوين _حامض السلفونيك كعامل مساعد ، وأجريت عملية التصعيد الإرجاعي لمدة (6hr) ، رشح مزيج التفاعل ومن ثم ترك المزيج ليبرد وتكون راسب ذو لون برتقالي مصفر، رشح وجفف بواسطة فرن التجفيف، وتم إعادة بلورته بالكلوروفورم وكانت درجة الانصهار له (262-264)°C ،أما وزن الناتج (3.91g) والنسبة المئوية لناتج التفاعل 85% ، وسجل له طيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وطيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1$H-NMR) والتحليل الدقيق للعناصر (C.H.N.).




تم تحضير الرغوة اليوريثانية الحاوية على المركب المحضر بإضافة (1g) من المركب المحضر مع (4g) من متعدد الأستر متعدد الكحول وتم مزجهما جيدا بوجود الماء كعامل نافخ، وبعدها تم أضافة ال Diphenylmethane diisocyanate (MDI) بواقع (6g) مع الخلط الشديد حتى تتكون الرغوة اليوريثانية، بعد ذلك تم غسل الرغوة الناتجة بالماء اللاأيوني ثم وضعت الرغوة في الفرن بدرجة ($100^0$C) لمدة ساعتين لغرض اكتمال تصلب الرغوة اليوريثانية .

**تحضير المحاليل القياسية لأيونات العناصر**

حُضرت المحاليل القياسية بإذابة وزن معين من نترات الفلز في أقل كمية ممكنة من الماء وأُكمل الحجم الى (500ml). ثم خففت حجوم معينة من محاليل هذه الأيونات لتعطي تركيز (100 ppm) لكل أيون وفي دوال حامضية مختلفة ، وقد أستعمل الماء الخالي من الأيونات في كل عمليات التحضير التحليلية[12] وقد ضبطت الدالة الحامضية للمحاليل المحضرة بإستعمال محلول حامض النتريك ومحلول هيدروكسيد الأمونيوم بتركيز (1مولاري) لكل منهما.

**القياسات التحليلية لكفاءة الراتنجات الكلابية**

أستخدمت طريقة الوجبة (Bfttch method)[13] وهي أحدى الطرق المستخدمة في القياسات التحليلية لمعرفة كفاءة الراتنج الكلابي لسحب الأيونات الفلزية بتأثير دالة حامضية معينة وزمن محدد في حساب سعة تحميل كل راتنج إذ تم رج (0.1g) من الراتنج الجاف مع (10ml) من المحلول المائي لأيون العصر بتركيز (100 ppm) عند مدى الدالة الحامضية لكل أيون، والتي تراوحت ما بين (2-6) ويعتمد الحد الاعلى على الدالة الحامضية الحرجة التي يبدأ عندها أيون العنصر بالترسيب على هيئة هيدروكسيد. أجريت عملية المعاملة لفترات زمنية تراوحت بين (24h-0.5h) بأستعمال هزاز كهربائي عند درجة حرارة المختبر (25°C) ثم رشحت المحاليل وعين تركيز العنصر في الراشح بواسطة مطيافية الامتصاص بعد قياس منحنى المعايرة لكل أيون لغرض تقدير تركيز الايونات المتبقية بعد المعاملة.

## النتائج والمناقشة

**تشخيص قاعدة شف المحضرة**

تم التشخيص عن طريق تعيين درجة الانصهار وطيف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) وكما تم تشخيصها من خلال التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) والرنين النووي المغناطيسي ($^1$H-NMR)

**أطياف الأشعة تحت الحمراء (IR)**

سجلت في هذه الدراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضر ضمن المدى $cm^{-1}$ (4000 – 400) كما موضحة في الشكل (1) إذ تبين اختفاء حزمتي الأمين الأولي $-NH_2$ المتناظرة وغير المتناظرة في منطقة $cm^{-1}$ (3300-3400) وكذلك اختفاء حزمة الكاربونيل C=O للألديهايد الأورماتي في منطقة $cm^{-1}$ (1685-1710) واختفاء حزمة C-H الألديهايدية متوسطة الشدة في المنطقة $2720cm^{-1}$، إذ تُعد اختفاء الحزمتين الأخيرتين دليلاً قوياً على تفاعل مجموعة الألديهايد[14]،كما تبين ظهور حزمة مط قوية عند الموقع $(1616)cm^{-1}$ تعود للآصرة (C=N) ، كذلك ظهور حزمة عند

الموقع $cm^{-1}$ (3369) تعود للآصرة (O-H) وظهرت حزمة عند الموقع (1564) تعود الى الآصرة (C=C) وقد كان ظهور جميع الحزم مطابقاً للأدبيات [16,15]

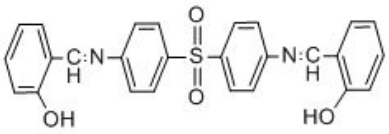
**أطياف الرنين النووي المغناطيسي لقاعدة شف المحضرة**

أجريت تحاليل الرنين النووي المغناطيسي $^1$H-NMR لمركب شف المحضر إذ أظهرت نتائج التشخيص حزمة منفردة (singlet) عند الموقع (2.5ppm) والتي تعود الى بروتون المذيب DMSO، ولوحظ ظهور حزمة منفردة (singlet) أيضاً عند الموقع (3.34ppm) تعود الى بروتونات الرطوبة ($H_2O$)، وتظهر حزمة متعددة (multiplat) في الموقع (6.97ppm) والتي تعود الى بروتونات (a)، وان بروتونات (c) تظهر بحزمة متعددة (multiplat) في الموقع (7.57ppm)، بينما تظهر بروتونات (b,d) بحزمة متعددة (multiplat) في الموقع (7.68ppm)، ولوحظ أيضا ظهور حزمة متعددة (multiplat) تعود الى بروتونات (e) عند الموقع (8.04ppm)، كما تبين ظهور حزمة منفردة (singlet) عند الموقع (8.95ppm) والتي تعود الى بروتون مجموعة الأزوميثين (N=CH)، وقد ظهرت حزمة منفردة (singlet) ايضاً تعود الى بروتون مجموعة الهيدروكسيل (OH) عند الموقع (12.37ppm)، والشكل (2) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي ($^1$H-NMR) لقاعدة شف المحضرة.

**التحليل الدقيق للعناصر**

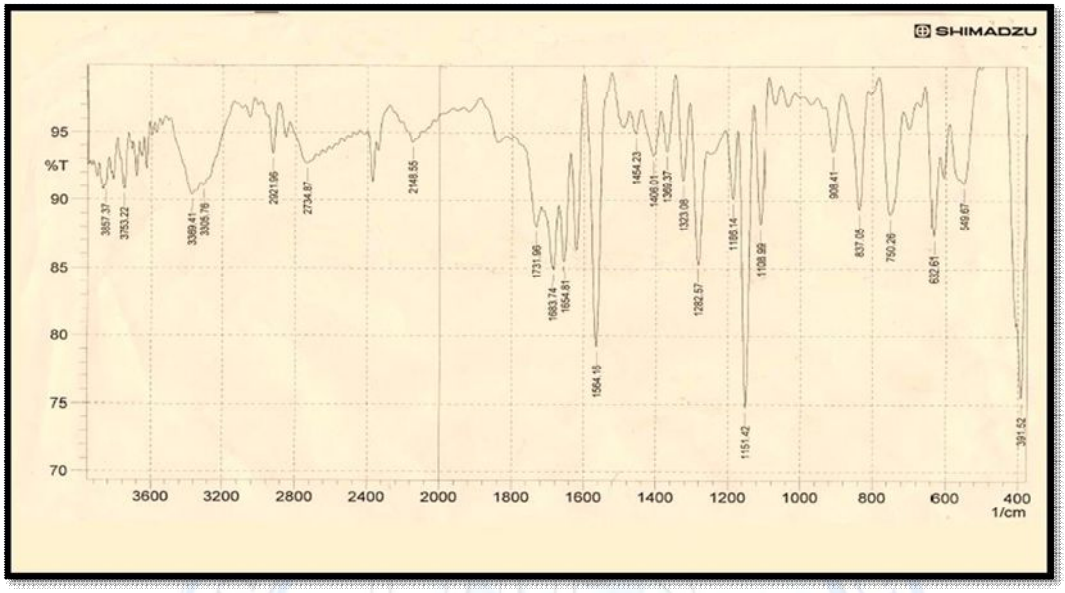
أجري التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) للمركب المحضر وكانت النتائج المحسوبة نظرياً مقاربة للنتائج العملية وهي كما مبين في الجدول (1).

**الجدول (1) التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) للمركب المحضر**

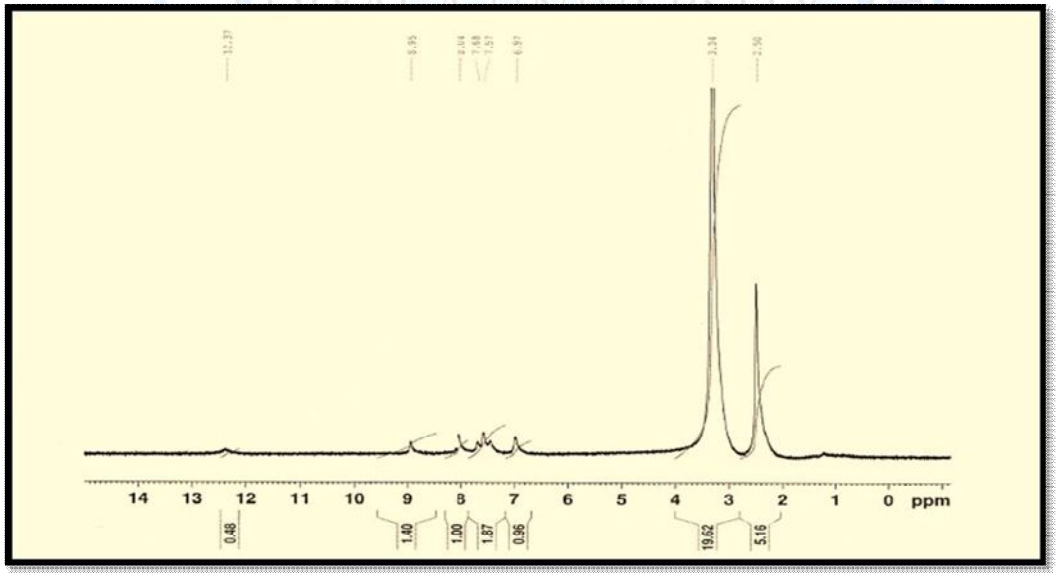
| المركب المحضر | التحليل الدقيق للعناصر (C.H.N) | C% | H% | N% | S% |
|---|---|---|---|---|---|
|  | القيمة النظرية | 69.306 | 4.679 | 6.350 | 7.682 |
| | القيمة العملية | 68.869 | 4.738 | 6.805 | 7.125 |

تحضير قاعدة شف وتحميلها على الرغوة اليوريثانية للحصول على بوليمرات كلابية ذات كفاءة تحليلية

عمر غازي حمودي أ.د.علي طه علي السامرائي



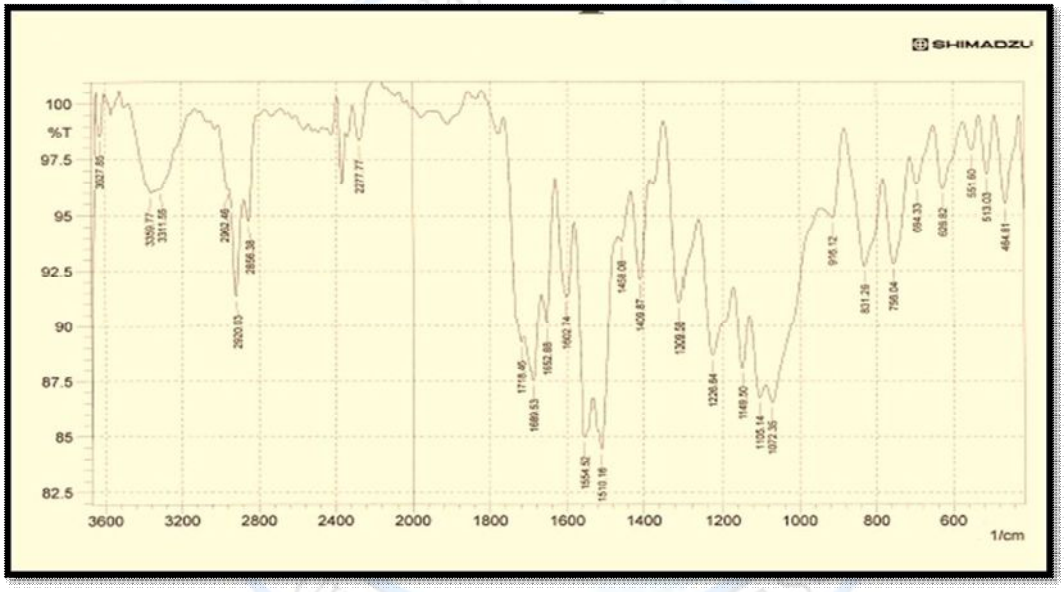

الشكل(1) يوضح طيف الأشعة تحت الحمراء لمركب شف المحضر




الشكل(2) يوضح طيف الرنين النووي المغناطيسي لمركب شف المحضر

**تشخيص الرغوة اليوريثانية الحاوية على قاعدة شف**

أظهرت الرغوة البولي يورثانية المحملة بالكاشف حزم أمتصاص مميزة في أطياف الأشعة تحت الحمراء ومن أهمها حزمة امتصاص عند $cm^{-1}$ (1704-1708) عائدة لتردد مط مجموعة الكاربونيل υ(C=O) في الآصرة اليوريثانية، وأظهرت حزمة امتصاص متوسطة الشدة عند $cm^{-1}$ (2240-2277 ) عائدة لتردد مط مجموعة الأيزوسيانيت N=C=O دلالة على وجود كمية ضئيلة من المادة غير المتفاعلة،كما أظهرت حزمة عند الموقع $cm^{-1}$(1602) عائدة لمجموعة الآزوميثين (C=N)، وأظهرت مجموعة الهيدروكسيل (OH) أيضاً حزمة في الموقع $cm^{-1}$(3359) والمبينة في الشكل(3)




**الشكل (3) طيف الاشعة تحت الحمراء للراتنج الكلابي المحضر**

**القياسات التحليلية لدراسة كفاءة البوليمر الكلابي**

**دراسة إنتقائية البوليمرات الكلابية تجاه العناصر والعوامل المؤثرة عليها[17]**

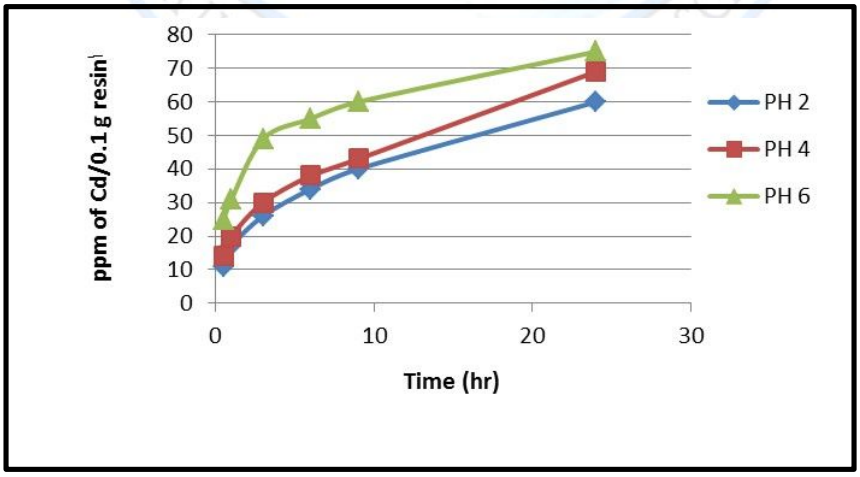
إن دراسة الكفاءة التحليلية للراتنجات الكلابية واحدة من أهم التطبيقات في الكيمياء التحليلية ، إذ إن انتقائية الراتنجات لعناصر محدده بوجود عناصر أخرى يكون مبنياً على أساس اختلاف المجاميع الفعالة الموجودة في الراتنج وحسب طبيعة الذرة الواهبة ، وهذا يؤدي إلى استعمال الراتنج كراتنج أنتقائي لفصل مختلف الأيونات المراد اقتناصها ، وهنالك الكثير من العوامل التي تؤثر على ارتباط هذه الأيونات بالراتنج ومنها :1- زمن المعاملة 2- الداله الحامضية 3- درجة الحرارة 4- حجم الأيون المرتبط بالراتنج 5- شحنة الأيون ،وهنالك عدة تقنيات تستخدم في دراسة الكفاءة التحليلية للراتنجات الكلابية

مثلاً (( طرائق المطيافية الذرية ، طرائق التوصيل الكهربائي للمحاليل ، طرائق التسحيح التقليدية ، طرائق القياسات اللونية (Colorimetry) ، طرائق قياسات الأشعة فوق البنفسجية _ المرئية)) غير أن أفضل هذه التقنيات المستخدمة لهذا الغرض هي مطيافية الامتصاص الذري وهي ما تم أستخدامه في هذه الدراسة ، وهنالك دراسات كثيرة أوضحت أن الكواشف في المحاليل المائية تفقد بعض من انتقائيتها مقابل زيادة كبيرة في الحساسية نحو الأيونات المختلفة المدروسة عندما تكون تراكيب البوليمرات الكلابية ، أي عندما تكون مسندة إلى راتنجات بوليمرية [18].

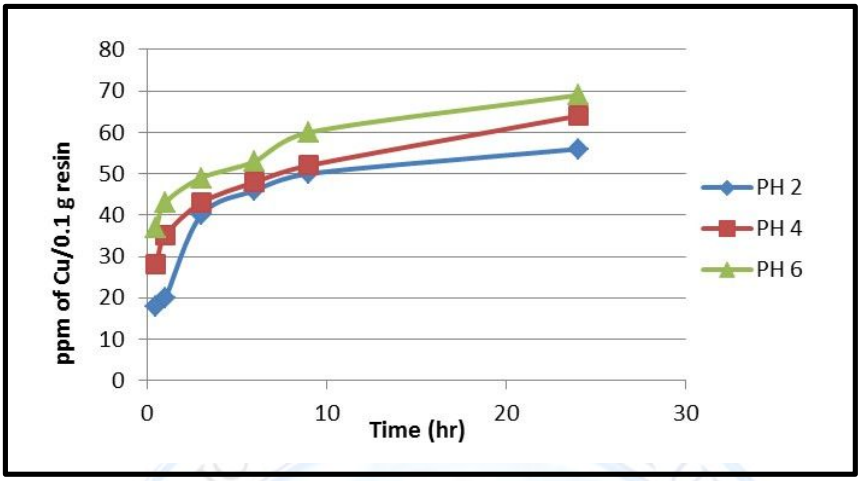
استخدمت طريقة الوجبة في دراسة الكفاءة التحليلية للبوليمر [C.P.A.] تجاه عدد من الأيونات التي تمت دراستها وتشمل هذه الأيونات ($Ni^{2+}$,$Cd^{2+}$,$Co^{2+}$,$Cu^{2+}$,$Pb^{2+}$,$Cr^{3+}$)، وتم تعين تركيز الأيونات في هذه المحاليل بتقنية مطيافية الامتصاص الذري اللهبي بعد رج (10ml) من محلول الأيون المدروس ذي التركيز (100ppm) مع (0.1g) من البوليمر ولمدة 24 ساعة ، وقد أبدت الأيونات ($Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$,$Cd^{2+}$) استجابة كبيرة تجاه البوليمر في حين أظهرت بقية الأيونات ($Co^{2+}$, $Cr^{3+}$) استجابة واطئة جداً لذلك درست الأيونات ($Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$,$Cd^{2+}$) بالتفصيل.

**اولاً: تأثير زمن المعاملة في السعة القصوى لتحميل البوليمر الكلابي**

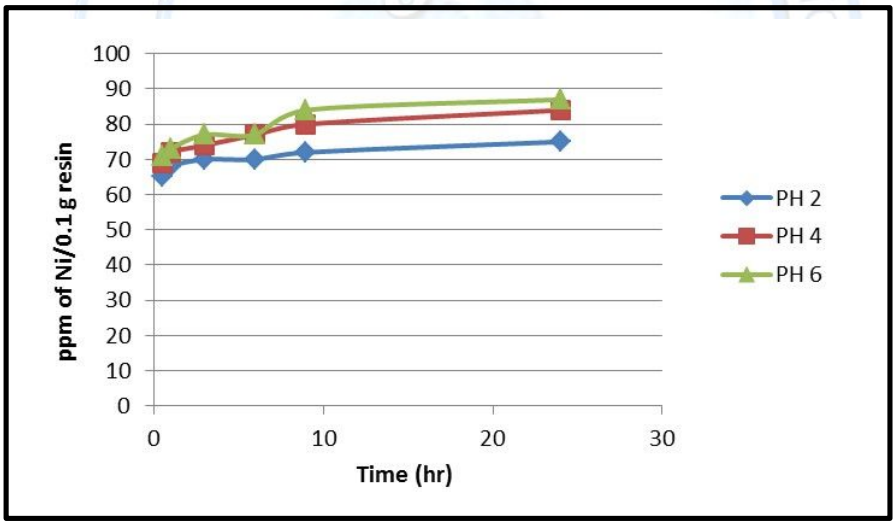
تمت دراسة تأثير زمن المعاملة على كفاءة تحميل البوليمر الكلابي المحضر في استخلاص أيونات العناصر المدروسة إذ لوحظ انه بزيادة زمن المعاملة لمحاليل الأيونات المدروسة تزداد سعة التحميل للبوليمر ، وإن الأيونات ( $Pb^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Cd^{2+}$) تصل حالة الاتزان بعد مرور(9) ساعة تقريباً ويصبح مقدار زيادة سعة تحميل قليلاً حتى بلوغ (24) ساعة من المعاملة، وتبين الأشكال (4) و (5) و (6) و (7) تأثير زمن المعاملة على سعة تحميل البوليمر المحضر للأيونات ($Pb^{2+}$,$Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$,$Cd^{2+}$) في الدوال الحامضية المدروسة.



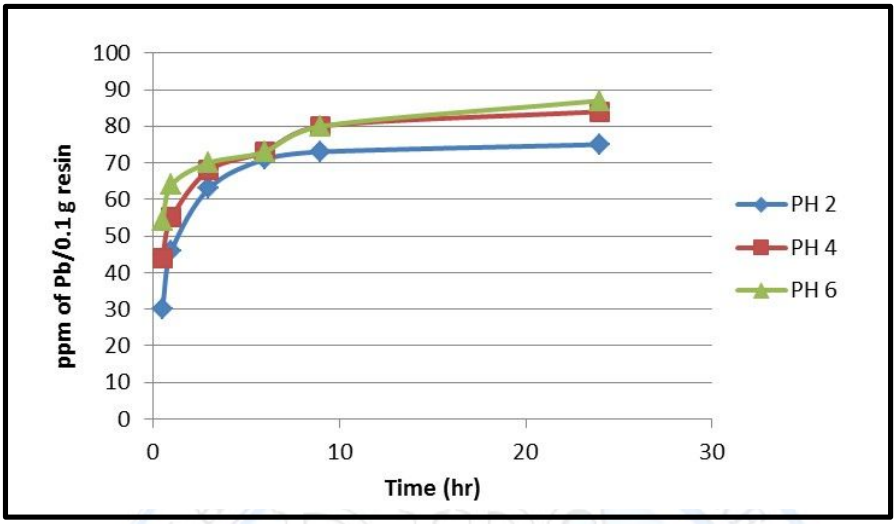

**الشكل (4) : عدد أجزاء بالمليون (ppm) لأيونات ($Cd^{2+}$) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة**




**الشكل (5) : عدد أجزاء بالمليون (ppm) أيونات ($Cu^{2+}$) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة**



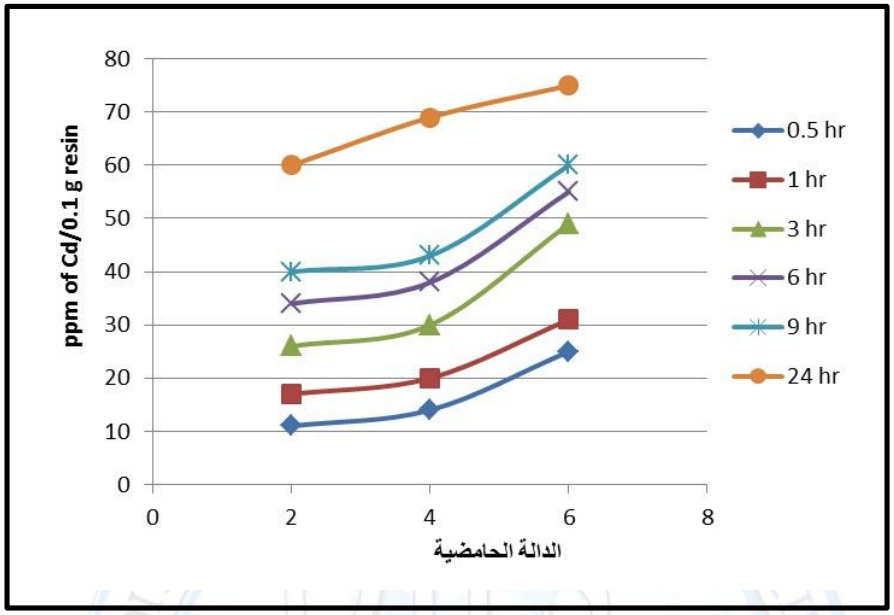

**الشكل (6) : عدد أجزاء بالمليون (ppm) أيونات ($Ni^{2+}$) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة**



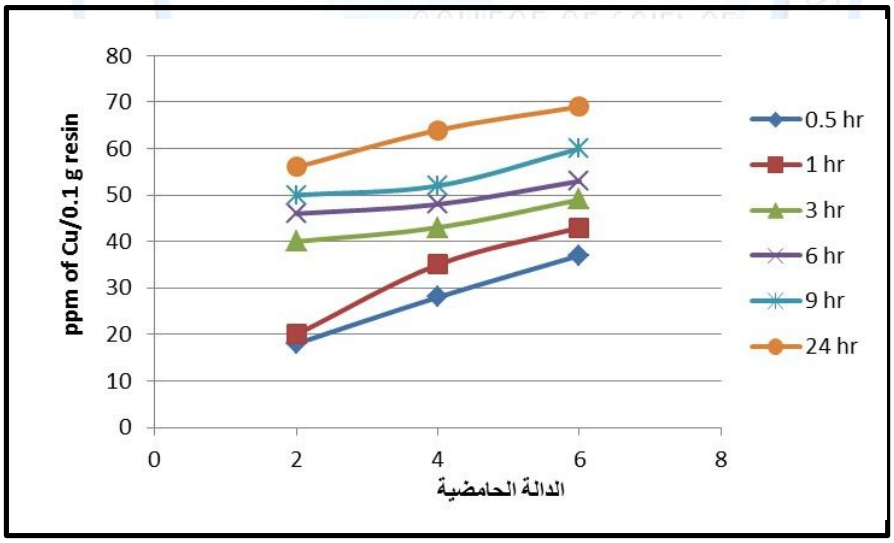

**الشكل (7) : عدد أجزاء بالمليون (ppm) أيونات ($Pb^{2+}$) المسحوبة من قبل (0.1 g) من البوليمر كدالة للزمن في دوال حامضية مختلفة**

**ثانيا: تأثير الدالة الحامضية على الكفاءة التحليلية للبوليمر الكلابي**

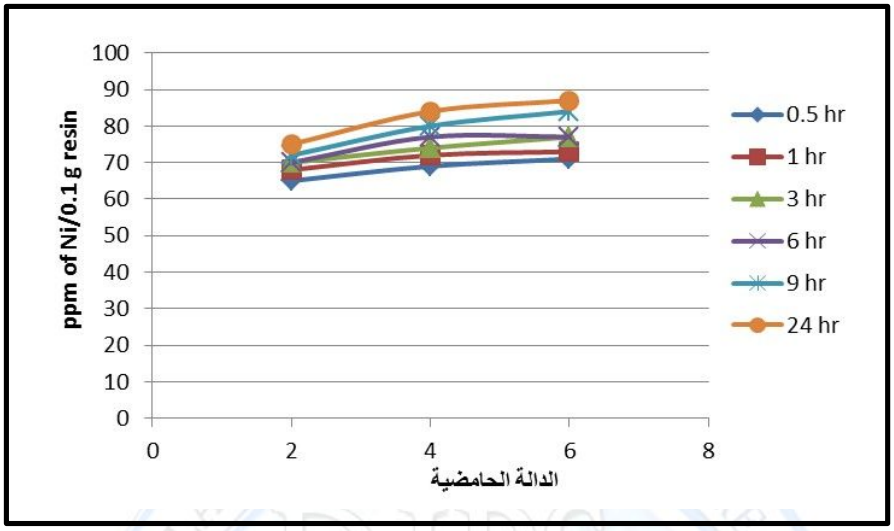
أظهرت الدراسة أن الدالة الحامضية ذات تأثير كبير في سعة التحميل الراتنج لجميع الأيونات المدروسة ، فقد لوحظ بصورة عامة أن أعلى سعة تحميل للراتنج لهذه الأيونات تكون عند أعلى دالة حامضية مستعملة في دراسة كل أيون في كل الأزمنة.



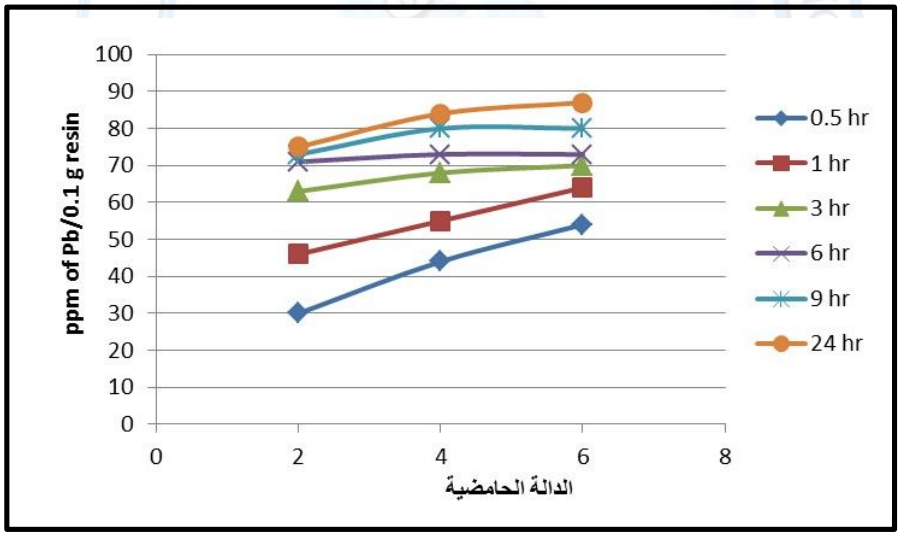

**الشكل (8) : يبين تأثير الدالة الحامضية على سعة التحميل للبوليمر لأيون الكاديوم في أزمان معاملة مختلفة**




**الشكل (9) : يبين تأثير الدالة الحامضية على سعة التحميل للبوليمر لأيون النحاس في أزمان معاملة مختلفة.**




**الشكل (10) : يبين تأثير الدالة الحامضية على سعة التحميل للبوليمر لأيون النيكل في أزمان معاملة مختلفة**




**الشكل (11) : يبين تأثير الدالة الحامضية على سعة التحميل للبوليمر لأيون الرصاص في أزمان معاملة مختلفة**

## المصادر

1. Ehrenfreund M., Azzam T; Synthesis and characterization of Novel Water soluble Barbriogalacton conjugate; Biomaterials 23:1327-1335,2002.
2. Cozzi , G.Parctical, Aspects Chem. Rev. (33), 410-421(2004).
3. Schmidit H.George; Organic Chemistry,Mosby.541,1996.
4. Nagham M. Al-Jamali And Sammi R., J. Of Al-Mustansyria Sci., V.15, No. 56-66, (2004).
5. Bakker, M.S., Siddiq, M.Y. and Monshi, M.S., Taylor and Francis, V. 33(7), (2003).
6. Saydam, S. and Alkan, C., Polish J. Chem. V.75, No. 29, (2001).
7. Martinez J.V., Ortega, S.H. and El-Saied, F.A., Acta. Cryst., E61, MI 593, (2005).
8. Gupta, V.K., Prased, R. and Kunar, A., Sensors, V .2, No.384, (2002).
9. Mammet L. Physical Organic Chemistry; Mera Hill New York.33, 1940.
10. Ruaa M. Al-Juburi,Synthesis and Characterization of Some Hetrocyclic Compound (Oxazepine,Tetrazole) Derived from Schiff Bases, Journal of Al-Nahrain University Vol,15 (4), pp.60-67 December, 2012.
11. Dina Sa'adi Ahmed Mekhlif Al-Falahi,Synthesis And characterization of some new heterocyclic Schiff bases and the study of their metal ions selectivity complexes and chelating polymers, MSc,Thesis, University of Tikrit,(2012).
12. W. B. Gurnule and H. D. Juneja, Chem. Abstr., 40(2002).
13. E.Hana, A. Taha, A. Al-Derzi; M.Khalaf, G. Adem,5th SRC Confe- rence proceedings .Baghdad-Iraq,(1998).
14. R.M. Silverstien, F. X Webster, "spectrometric identification of organic compounds"6th ed (1980).
15. R.M. Silverstien, G.C. Bassler and T.C. Morril,"spectrometric identification of organic compounds" ,4th Ed., Jhonwiley and Sons . New York , (1981).
16. R.M. Silverstien,"spectrometric identification of organic compounds"(1998).
17. A.H. Taobi , R.Jamil ,M.G.Jalhoom and G.A. Adem,J Iraq polym.Soc.,6,1,(2003).
18. E.Bayer, Angew. Chem ,76,76(1964).