

فصل وترسيب الاورثوأمينوفينول بالسيطرة على الدالة الحامضية

نبيل عارف توفيق

جامعة الانبار – كلية التربية للبنات

تاريخ القبول: ٢٠٠٩/٨/٢٢

تاريخ الاستلام: ٢٠٠٩/١/٥

الخلاصة: الاختزال الكيمياوي للاورثونايتروفينول باستخدام نظام اختزال قصدير-حامض الهيدروكلوريك ينتج مزيج من املاح لاعضوية مع الاورثوأمينوفينول التي تكون بهيئة معقد عضوي فلزي (Organometallic Complex) وعملية فصل الاورثوأمينوفينول بصورة حرة ونقية تعتبر من أصعب المراحل الا ان اعتماد عملية الترسيب عند دالة حامضية pH معينة ساعدنا على فصل الاورثوأمينوفينول بصورة نقية وبحصيلة انتاجية جيدة مع التقليل من ضياع المادة ودون الحاجة الى استخدام عملية الاستخلاص المذيب بمذيبات غالية الثمن مثل ثنائي اثيل اثير .

كلمات مفتاحية: فصل ،ترسيب ، الاورثوأمينوفينول ، الدالة الحامضية

المقدمة

كبريتيد الهيدروجين (H₂S) أو كبريتيد الكاربون مع تيار تغذية الغازات ٤-٦ . طرق الاختزال الكيمياوي لتحضير الاورثوأمينوفينول لا تستخدم على النطاق الصناعي وخصوصاً نظام فلز-حامض رغم شيوع استخدامها على النطاق المختبري لاختزال مركبات النانثروبنزين ومشتقاته الى الانيلين ومشتقاته المقابلة ، أو مركب الباراكلورونايترينزين الى الباراكلورونيلين ، السبب الاهم في ذلك يعود الى ان طريقة فلز-حامض تكون أكثر ملائمة للمركبات الامينية السائلة (Liquid Amines) من الامينات الصلبة (Solid Amines) بسبب امكانية فصل الامينات السائلة من محلول الاختزال بعد معادلته الى دالة حامضية مساوية الى ٧ (pH=7) أو أكثر لان كل المركبات الامينية تكوّن املاح مع حامض الهيدروكلوريك بهيئة كلوريد الانيلينيوم ، هذا الملح يكون ذائباً في الوسط الحامضي وينبغي تفكيكه وحله لتحرير المركب الاميني ويتم ذلك بمعادلة المحلول الناتج من الاختزال مع محلول قلوي مثل هيدروكسيد الصوديوم. عملية تحرير الامين يرافقه ترسب أيونات الفلز المستخدم في عملية الاختزال بهيئة راسب مؤلف من هيدروكسيدات واكاسيد الفلز المستخدم في عملية الاختزال. اما عندما يكون المركب الاميني ذو درجة انصهار

العديد من طرق تحضير الاورثوأمينوفينول قد وثقت في الكثير من المصادر والادبيات العلمية العالمية المختلفة تستند أغلبها على استخدام الاورثونايتروفينول كمادة أولية والمنتجة من نبتة الفينول . أنظمة الاختزال المعروفة جيداً كلها مفيدة لتحويل مجموعة النايتر و الى مجموعة أمين تبعاً لذلك يمكن أن تتم باستخدام نظام فلز-حامض و المعروفة بطريقة (Be'champ Method) وعادةً ما يستخدم القصدير أو براءة الحديد مع حامض الهيدروكلوريك . أنظمة أخرى للاختزال يمكن أن تستخدم كاستخدام عوامل مختزلة مثل كبريتيد الصوديوم ، هاييوسلفايت الصوديوم في وسط قلوي ، كبريتيت الصوديوم أو ثنائي كبريتيت الصوديوم ٢،١ بالإضافة الى طريقة الاختزال الكهروكيميائية من خلال استخدام الخلايا الكهربائية ٣ . على النطاق الصناعي تفضل طريقة الهدرجة بوجود عامل مساعد وضغط جوي بحدود ١٠٠-١٥٠ بار وعند درجة حرارة تتراوح بين ١٥٠-٢٠٠ م حيث يجري تغذية (Feeding) الاورثونايتروفينول مع الهيدروجين في مفاعل أنبوبي وعامل مساعد على شكل حشوة ثابتة (Fixed Bed) تمثل العامل المساعد كالبلايوم وتضاف بعض المحفزات مثل

الراشح بمحلول هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (٢٠-٣٥%) مع التحريك والتبريد الى ان تصبح الدالة الحامضية مساوية الى الواحد (pH=1) حيث يلاحظ تكون راسب ابيض بطيء الترشيح عندها يرشح المزيج حيث يمثل الراسب املاح القصدير مع كمية قليلة من الاورثوامينوفينول ويعامل الراشح مرة اخرى بمحلول هيدروكسيد الصوديوم وبنفس التركيز الى ان تصبح الدالة الحامضية مساوية الى ٣ (pH=3) حيث يلاحظ تكون راسب ابيض سريع الترشيح عبارة عن املاح القصدير بالاضافة الى كمية قليلة من الاورثوامينوفينول عندها ايضاً يرشح المزيج والراشح يعامل ايضاً بمحلول هيدروكسيد الصوديوم الى ان يصبح المزيج متعادلاً (pH=7) حيث يلاحظ تكون راسب بيضي عبارة عن مادة الاورثوامينوفينول بصورة نقية جداً تفصل بالترشيح وتجفف في مكان جاف مظلم عند درجة حرارة تبلغ ٥٠ م بصحيلة انتاجية تبلغ (٤٥-٥٠%) والجدول رقم (١) يوضح التجارب المختبرية التي اجريت والحصيلة الانتاجية النهائية للاورثوامينوفينول المحضر بهذه الطريقة . الراسب المتخلف من مرحلتي الترسيب في المرحلة الاولى والثانية يجمع ويذاب بصورة تامة في محلول حامض الهيدروكلوريك المخفف (1Mole/liter) ثم تتم معاملته مع محلول هيدروكسيد الصوديوم بنفس تتابع الخطوات الواردة اعلاه لترسيب املاح القصدير عند دالة حامضية مساوية الى ١ و ٣ حيث يتم ترسيب كمية اضافية من الاورثوامينوفينول بحصيلة انتاجية ، في مرحلة الترسيب الثانية ، تبلغ بحدود (١٥-٢٠%) .

المناقشة :-

الطريقة الحالية تجعل من طريقة الاختزال الكيمياوي بنظام فلز-حامض للاورثونايترتروفينول الى الاورثوامينوفينول ذات امكانية تطبيقية صناعية دون الحاجة الى معدات اضافية (استخلاص ، تقطير) وبنقاوة عالية تصل الى حدود (٩٦%) وبدون ان يتأكسد الاورثوامينوفينول بفعل الضوء والحرارة . كفاءة هذه الطريقة تعتبر جيدة وبتحدهود (٦٠-٧٠%) حيث يوضح الجدول رقم (١) نتائج التجارب المختبرية التي اجريت لتحضير الاورثوامينوفينول والشكل رقم (١) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء (Infrared Spectroscopy) للراسب المتكون عند دالة حامضية مساوية الى ٧ (pH=7) في مرحلة الترسيب الاولى حيث يلاحظ وجود حزم الامتصاص الخاصة بالمجاميع الفعالة لمادة الاورثوامينوفينول المحضر بهذه الطريقة والشكل رقم (٢) يوضح طيف الاشعة تحت الحمراء (Infrared Spectroscopy) لمادة الاورثوامينوفينول المستوردة من شركة فلوكا الهولندية حيث يلاحظ تطابق واضح في حزم

أعلى من ٧٠ درجة مئوية فانه يكون من الصعب تحضيره بهذه الطريقة والاورثوامينوفينول من هذه المركبات فهو يمتلك درجة انصهار تبلغ ١٧٤ م حيث يترسب بهيئة صلبة بالتزامن مع هيدروكسيدات القصدير عند دالة حامضية ٧ (pH=7) كما ان امتلاك الاورثوامينوفينول لمجموعي الفينول الحامضية والامين القاعدية يجعله مركب امفوتيري فهو مركب ذائب في الوسط الحامضي والقاعدي واملاح القصدير ذائبة ايضاً في الوسط الحامضي والقاعدي مما يتطلب سيطرة جيدة على عملية الترسيب لضمان ترسيب الاورثوامينوفينول بصورة تامة وتحقيق أفضل فصل له تحت هذه المحددات.

تشير المصادر ٧،٢ الى ان الطريقة المستخدمة لفصل الاورثوامينوفينول عن هيدروكسيدات واكاسيد القصدير يتطلب استخلاصه باستخدام مذيب عضوي مثل الاسيتون أو الايثانول مع التسخين ومن ثم ترشيح ناتج الاستخلاص وتقطير المذيب بصورة غير تامة تليها عملية تبريد المحلول المتبقي للسماح بتبلور الاورثوامينوفينول هذه الطريقة تكون ذات كفاءة واطئة وانتاجية منخفضة بالاضافة الى ان نوعية المنتج تكون رديئة وذات لون بني لكون الاورثوامينوفينول من المركبات الحساسة للضوء والحرارة حيث يتأكسد اثناء عملية الاستخلاص بسرعة معطيا اللون البني مع ان لون الاورثوامينوفينول يبيح فاتح جداً على هذا الاساس لا تستخدم طريقة الاختزال باستخدام نظام فلز-حامض في تحضير الاورثوامينوفينول على المستوى الانتاجي في النطاق الصناعي .

طريقة العمل :

تجارب عديدة اجريت استخدم فيها كميات مختلفة من الاورثونايترتروفينول في منظومة اختزال زجاجية مؤلفة من دورق دائري ذو ثلاث فتحات مثبت عليه مكثف للتصعيد (reflux) ، يشحن الاورثونايترتروفينول الى وعاء التفاعل بنقاوة لا تقل عن ٩٥% بالاضافة الى القصدير (بفضل ان يكون القصدير بشكل برداة أو قطع صغيرة) ويضاف حامض الهيدروكلوريك المركز على شكل دفعات مع التحريك والمحافظة على درجة حرارة اثناء التفاعل بحدود ٤٥-٥٠ م باستخدام حمام ثلجي كون التفاعل باعث للحرارة (Exothermic Reaction)، النسبة الوزنية المفضلة للاورثونايترتروفينول : قصدير : حامض الهيدروكلوريك هي 1:1.8:4 على التوالي.

بعد انتهاء عملية الاضافة يسخن المزيج الى درجة حرارة تتراوح بين (٨٠-٩٠) م ولفترة تتراوح بين نصف ساعة الى ساعة واحدة بعدها يسكب مزيج التفاعل في وعاء مبرد ثم يرشح للتخلص من بقايا القصدير الغير متفاعل ثم يعامل

الكيميائية (Chemical species) تكون ذائبة في وسط التفاعل مادام الوسط حامضي قوي وتبدأ بالتفكك مع انخفاض تركيز أيون الهيدروجين في المحلول فتترسب املاح القصدير عند دالة حامضية مساوية الى ٣ أو أقل اما الاورثوامينوفينول فيترسب عند دالة حامضية متعادلة (pH=7) لكونه مركب اموفيتيري نظراً لاحتوائه على مجموعة الفينول الحامضية ومجموعة الامين القاعدية على هذا الاساس اي اختلاف في الدالة الحامضية عن ٧ (pH=7) سوف يعمل على اذابة الاورثوامينوفينول وبالتالي يسبب ضياع وخسارة في المادة والمحافظة على الدالة الحامضية للمحاليل عند المديات المطلوبة يعمل على ترسيب الاورثوامينوفينول بقوة عالية وبكميات جيدة وبدون ضياع للمادة المراد تحضيرها (الاورثوامينوفينول) بينما طريقة الاستخلاص المذيب لمزيج الرواسب المتكونة من الامين المراد تحضيره واملاح القصدير المعمول بها في المصادر الشائعة تمتاز بتدني ملحوظ لكمية الامين المحضر حيث لا تتجاوز باحسن الحالات نسبة (٥٠%) وباستخدام كميات كبيرة من المذيب للاستخلاص عند مقارنتها مع الطريقة الموصوفة في هذا البحث .

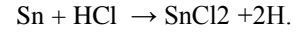
المصادر :

- 1- Astle & Cropper, J. Am. Chem. Soc., 65, 2395(1943).
- 2- F.G. Mann & B.C. Saunders, "Practical Organic Chemistry", 1999.
- 3- H. Kohen, "Electrochemistry", 2002.
- 4- L.S. Brown, "Hydrogen", The Gridler Company, 1964.
- 5- G. White, "Unit Processes in Organic Synthesis", Saunders, 1984.
- 6- Kirk Othmar, "Encyclopedia of Chemical Technology", Volume II, 1982.
- 7- A.N. Nesmayenov & N.A. Nesmayenov, "Fundamentals of Organic Chemistry", Volume III, 3rd edition, 1989.

امتصاص المجاميع الفعالة مع المادة المحضرة عند مقارنة اطياف الامتصاص للاشعة تحت الحمراء لكنتا المادتين المحضرة والمستوردة. بالاضافة الى كل ما تقدم فمن الجدير بالذكر هنا ان طريقة الفصل هذه طريقة سريعة مقارنة بالطريقة المعتمدة في المصادر المختصة بتحضير الامينات بطريقة الاختزال ويمكن اجرائها بكل سهولة وبكفاءة واطئة ويمكن تلخيص خطوات التفاعل بالخطوات التالية:-

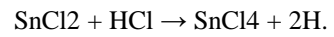
يتفاعل القصدير مع حامض الهيدروكلوريك بمرحلتين الاولى

تتضمن تكوين كلوريد القصديروز



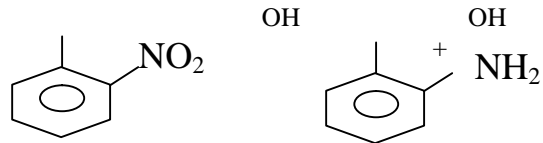
المرحلة الثانية تتضمن تفاعل كلوريد القصديروز مع حامض

الهيدروكلوريك لتكوين مركب كلوريد القصديريك

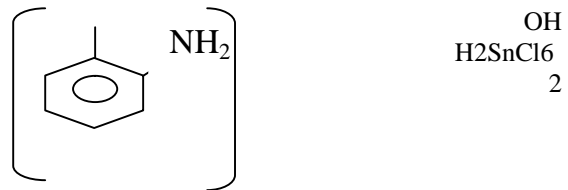


الهيدروجين الذري المتحرر بالتفاعلين اعلاه يختزل

الاورثونايترافينول الى الاورثوامينوفينول المقابل



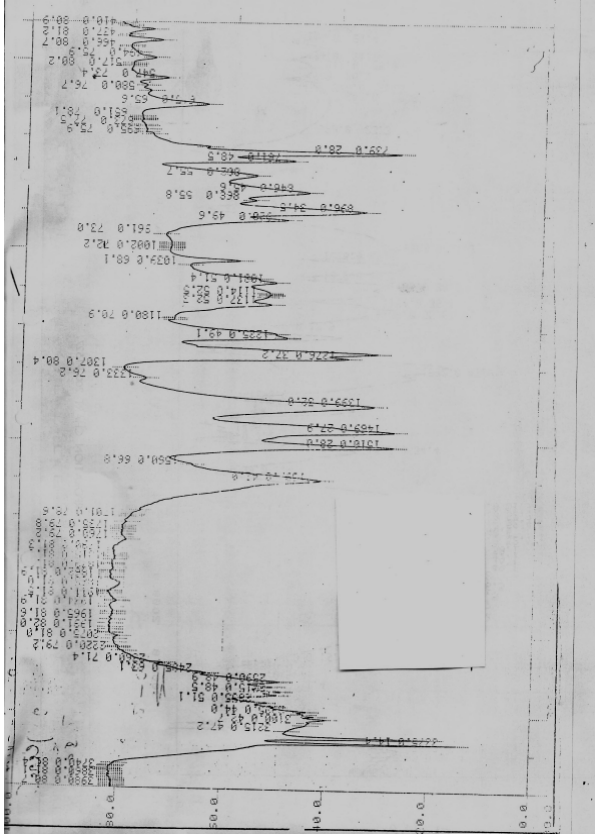
كلوريد القصديريك المتكون وبوجود زيادة من حامض الهيدروكلوريك يتحول الى الكلوروقصديريك $\text{SnCl}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SnCl}_6$ حامض الكلوروقصديريك يتفاعل مع الاورثوامينوفينول الناتج ليكون معقد ذائب في الماء عبارة عن



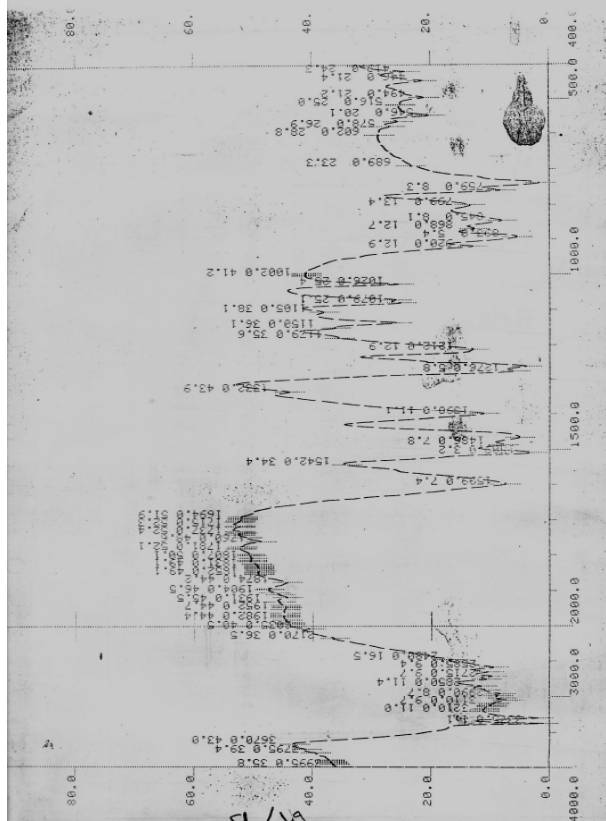
سلسلة التفاعلات هذه كلها تحدث بصورة متعاقبة في آن واحد ونظام التفاعل معقد للغاية ولا يمكن فصل المراحل عن بعضها البعض باستثناء الخطوة الاولى حيث ان كلوريد القصديروز المتكون يعتبر عامل مختزل قوي يشترك في تفاعل الاختزال جنباً الى جنب مع الهيدروجين الذري وجميع هذه الاصناف

جدول (١) :نتائج تحضير الاورثوامينوفينول بطريقة الاختزال الكيميائي باستخدام طريقة الفصل بالسيطرة على الدالة الحامضية

وزن الاورثونايتروفينول (غم)	وزن القصدير (غم)	حجم حامض الهيدروكلوريك المركز (مللتر)	وزن الاورثوامينوفينول الناتج (غم)	الكفاءة %
٢٠	٥٠	١٠٠	١٠	٦٥
٤٠	١٠٥	٢٠٠	٢٢	٧١
١٠٠	٢٧٠	٥٥٠	٥٢	٦٦
١٠٠	٢٦٠	٥٠٠	٥٠	٦٧



شكل رقم (٢) طيف الاشعة تحت الحمراء للاورثوامينوفينول المستورد من شكل فلوكا الهولندية (Fluka)



شكل رقم (١) طيف الاشعة تحت الحمراء للاورثوامينوفينول المحضر بهذه الطريقة

O-AMINOPHENOL SEPARATION AND PRECIPITATION BY PH CONTROLLER

NABEEL AREF TAWFEEK

[E.mail: nabeelaref@yahoo.com](mailto:nabeelaref@yahoo.com)

ABSTRACT:Chemical reduction of orthonitrophenol by using Tin-Hydrochloric acid system yielding a mixture of Tin salts and orthoaminophenol as an organometallic complexes. Separation process of orthoaminophenol in a pure and free form is the more difficult step while using precipitating process at suitable pH permits us to separate orthoaminophenol in a pure form with good yield and also reducing material losses without any needs to use solvent extraction with high cost organic solvents like diethylether and such.