اصطناع وتوصيف بولي α–أللیل الغلوكوز ودراسة بعض خصائصه الحرارية والحيوية

يوسف واضوح[1] د. وردة خليل[2] د. رنا غنيم[3]

ملخص البحث

تم في هذا البحث اصطناع بوليمير (بولي α–أللیل غلوكوز) صديق للبيئة انطلاقاً من الغلوكوز وفق أربع مراحل حيث تم في بداية الأمر تحضير أحادي الحد α-أللیل الغلوكوز في المراحل الثلاث الأولى وتتبع سير المراحل باستخدام التقنيات (HPLC , IR , T.L.C), ثم بلمرته في المرحلة الرابعة واثبات بنية البوليمير الناتج باستخدام مطيافية الطنين النووي المغناطيسي البروتوني ومطيافية الأشعة تحت الحمراء , كما تمت دراسة شروط التفاعل (درجة الحرارة , زمن التفاعل , نسب المواد المتفاعلة) للحصول على أعلى مردود , ومن ثم تعيين اللزوجة النسبية والنوعية والمخفضة للبوليمير المحضر, ومنها تم حساب معدل الوزن الجزيئي اللزوجي له والذي بلغ حوالي (30000 g/mol).

دُرست بعض الخصائص الحرارية للبوليمير عن طريق تسجيل منحني المسح الحراري التفاضلي وتحديد زمن التحريض التأكسدي (O.I.T) ومقارنتها مع بوليمير مرجعي بهدف دراسة استخداماته لاحقاً .

كما تم دراسة الفعالية البيولوجية للبوليمير الناتج على نمطين من الجراثيم ايجابية وسلبية الغرام حيث تبين من خلالها أن البوليمير يملك فعالية بيولوجية .

كلمات مفتاحية: بوليميرات صديقة للبيئة , غلوكوز , أللیل البروم , كربوهيدرات , زمن التحريض التأكسدي .

[1] طالب ماجستير كيمياء عضوية– قسم الكيمياء– كلية العلوم– جامعة البعث.

[2] أستاذ مساعد في قسم الكيمياء – كلية العلوم الثانية– جامعة البعث.

[3] دكتور مدرس في الكيمياء العضوية (هندسة المواد والبوليميرات) – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة البعث.

Synthesis and Characterization of Poly α-Allyl Glucose and Studying Some of Its Thermal and Biological Properties

Yousef Wadouh*, Dr. Warda Khalil ** , Dr Rana Ghnim ***

Abstract

In this research, an ecofriendly polymer (poly α-allyl glucose) was synthesized from glucose in four stages, Initially, α-allyl glucose monomer was prepared in the first three stages and the progress of the stages was followed using techniques (HPLC, IR, TLC) and then polymerized in the fourth stage. The resulting polymer structure were proved by IR and ^{1}H-NMR spectroscopy.

The reaction conditions for the stages (temperature,reaction time, material ratios) were also studied to obtain the highest yield, and then the relative, specific and reduced viscosity for the prepared polymer was determined, from which the viscosity average molecular weight was calculated, which amounted to about (300,000).

Some thermal properties of the polymer were studied by recording the Differential Scanning Calorimeter (DSC) curve and determing the oxidation induction Time (OIT) and comparing it with a reference polymer (poly ethylene PE) in order to study its uses later.

The biological activity of the resulting polymer was also studied on two types of gram-positive and gram-negative bacteria, through which it was found that the polymer has biological activity.

Keywords: ecofriendly polymers , Glucose , allylbromide , carbohydrates , Oxidation Induction Time .

*: Master Student: Chemistry Department ، Al-Baath University ، Homs، Syria.

**: Dr. in Organic Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University

***: Dr. in Organic Chemistry- Faculty of Science at Al-Baath University.

1- مقدمة:

تُعد الكربوهيدرات المتنوعة ذات المنشأ الطبيعي بجميع أصنافها البسيطة والمعقدة من أكثر المركبات انتشاراً ووفرة في الطبيعة وتعمل كمصدر رئيسي للطاقة في الكائنات الحية حيث زاد التوجه في الآونة الأخيرة نحو الاصطناع العضوي باستخدام الكربوهيدرات كلبِنات بناء ذات مصدر طبيعي متجدد للحصول على أحاديات حد قابلة للدخول في تفاعلات بلمرة , علاوةً على ذلك , تم اكتشاف عدد كبير من البوليميرات القائمة على السكر واستخدامها كوسيلة قابلة للتحلل الحيوي لإيصال الدواء داخل أجسام الكائنات الحية .[1-2]

كما زاد الاهتمام بالبولي سكاريدات مثل البكتين والنشاء واستخدامها كمواد أولية لاصطناع الأكياس الحافظة للطعام كونها ذات مصدر طبيعي قابل للتحلل وذلك بهدف استبدال الأكياس البلاستيكية التقليدية المصنوعة من مواد أحفورية غير صديقة للبيئة وذات مصادر غير متجددة وتحتاج إلى مدافن للنفايات الناتجة عنها مما يزيد من الخطر على البيئة نتيجة تراكم تلك النفايات .[3]

تبدي بعض البوليميرات المحضرة من الكربوهيدرات خصائص مضادة للتآكل مما شجع على استخدامها عوضاً عن المواد الكيميائية ذات السمية والكلفة العالية بصفتها مواداً قابلة للتحلل الحيوي ومستقرة كيميائياً وصديقة للبيئة بكلفة منخفضة , حيث تحدد قوة بوليميرات الكربوهيدرات كمثبطات بتحديد الأوزان الجزيئية ووجود مراكز امتزاز وتوافر مجموعات وظيفية التي تشكل الروابط مع سطح المعدن , ويعزى نشاط التثبيط لهذه البوليميرات إلى قدرتها على تشكيل معقدات مع أيونات المعدن على سطح ذلك المعدن عن طريق الزمر الوظيفية لتلك البوليميرات وبالتالي يشكل البوليمير غلافاً على سطح

المعدن بسبب المساحة السطحية النوعية الكبيرة لجزيئات البوليمير وبالتالي حماية المعدن من التآكل.[4]

وفي دراسة حديثة توجه الاهتمام نحو البوليميرات الحيوية القائمة على الغلوكوز وتطبيقها في الأجهزة الكهرضوئية على شكل أفلام رقيقة عالية الجودة ودراسة فعاليتها كمواد معدلة لسطح أوكسيد الزنك في تركيب خلايا تلك الأجهزة , حيث تحتوي البوليمرات الشائعة (التي تعتمد على الغلوكوز) على السيللوز والنشاء والكيتين ، وهي غير قابلة للذوبان بشكل عام أو قابلة للذوبان جزئيًا في الماء أو المذيبات العضوية الشائعة بسبب صفاتها مما شكل عائقاً أمام تشكيل أفلام من تلك البوليميرات ولذلك تم التعديل على بنية البوليمير الحيوي القائم على الغلوكوز بهدف تحسين خصائصه لتسهيل تشكيل الأفلام الرقيقة في صناعة الخلايا الضوئية .[5]

ازدادت في الآونة الأخيرة استخدام البلاستيك المصنوع من مواد بترولية في عدة مجالات منها حفظ الأغذية والأطعمة المعلبة وغيرها , مما سبب في زيادة الخطر على البيئة الناتج عن عدم تحلل تلك المستهلكات بعد الانتهاء منها , لذلك كان لابد من البحث عن بديل أفضل من تلك البوليميرات فكانت البوليميرات المشتقة من الغلوكوز والغالاكتوز من أفضل البدائل نظراً لأنها متوفرة على نطاق واسع وصديقة للبيئة وغير سامة وسهلة التشغيل , حيث تم تحضير بوليميرات جديدة بدءاً من أحاديات حد يملك فيها الغلوكوز والغالاكتوز ألكين طرفي باستخدام البلمرة بالاضافة مع فتح الحلقة السكرية وتم الحصول على أوزان جزيئية عالية وصلت إلى (135 KDa) مع دراسة قابلية التحلل لهذه البوليميرات بهدف استخدامها كبديل صديق للبيئة عوضاً عن البوليميرات البترولية .[6]

لذلك وانطلاقاً من أهمية بوليميرات الكربوهيدرات كمركبات صديقة للبيئة وقابلة للتحلل الحيوي وامكانية استخدامها في تطبيقات متنوعة تم في هذا البحث تحضير بوليمير قائم على الغلوكوز وتوصيفه ودراسة بعض خصائصه.

2- الهدف من البحث:

يهدف البحث الى :

- ❖ اصطناع بولي α–أللیل الغلوكوز انطلاقاً من الغلوكوز كمركب صديق للبيئة وذو مصدر طبيعي.[4]
- ❖ التأكد من هوية الناتج من خلال تحديد بنيته الجزيئية باستخدام مطيافية (^{1}H-NMR) و مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) .
- ❖ دراسة بعض الخصائص الحرارية والحيوية للبوليمير المحضر .

3- الجزء العملي :

3-1- الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية – هيئة الطاقة الذرية , دمشق
- جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء نموذج (IR Affinity-1S) من شركة (SHIMADZU) اليابانية.*
- جهاز المسح التفاضلي الحراري (Differential Scanning Calorimetry) الذي يحمل الرمز (DSC-60) من شركة (SHIMADZU) اليابانية – مخبر الهندسة البيئية , كلية الهندسة المدنية , جامعة البعث.
- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسليكاجل $60F_{254}$ قياس (20 X 20) من شركة Merck الألمانية.

- صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة زجاجية مطلية بالسليكاجل $60F_{254}$ قياس (20 X 20) من شركة Merck الألمانية.
- جهاز قياس درجة الانصهار نموذج (M5000) من شركة (KRUSS) الألمانية.*
- ميزان حساس من النوع Sartorius - ED224S.*
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي وحساس حراري نموذج (F20500011) من شركة (VELP) الايطالية .*
- مبخر دوار نموذج (B-461) من شركة (BUCHI) السويسرية.*
- جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) نموذج (DGU-20A5) من شركة (SHIMADZU) اليابانية .*
- حوجلة 100ml ثنائية الفتحة، محرك مغناطيسي، سخانة، أرلينة 1000ml، مكثف ، مقياس (اوستفالد) لقياس لزوجة السوائل, ميزان حرارة، اسطوانة آزوت ، أنبوب اختبار 150*20mm، قضبان زجاجية للتحريك، ورق ترشيح ، قمع ترشيح ، حمام مائي ، مؤقت زمني , سحاحة سعة 50 ml .*

2-3- الموادالكيميائية المستخدمة:

- بلا ماء حمض الخل , أللیل البروم , خلات الزنك , 2.1– ثنائي كلور الايتان , ميتانول مخبري HPLC Grade, أسيتونتريل مخبري HPLC Grade , كلوروفورم , ثيوسلفات الصوديوم , كبريتات الصوديوم اللامائية , أوكسيد الفضة من إنتاج شركة MERCK .
- يود عنصري , ن–هكسان من انتاج شركة LOBA .
- سيليكاجيل بودرة (MESH 230) من انتاج شركة CHEMLAB .
- خلات الايتيل انتاج شركة PANREAC .

* مختبرات ميديكو للصناعات الدوائية – سوريا

3-3- تحضير أحادي الجد (α–أليل-6,4,3,2- رباعي خلات الغلوكوز) :

3-3-1 -المرحلة الأولى : حماية الزمر الهيدروكسيلية :

أُجري التفاعل ضمن درجة حرارة المخبر في حوجلة سعة (100 ml) مجهزة بمحرك مغناطيسي , تم اضافة (2 gr) من الغلوكوز النقي إلى (10 ml) من بلا ماء حمض الخل حيث تشكل معلق ثم تمت اضافة الكمية المحددة من الحفاز (اليود العنصري) على 4 تجارب ومتابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة .

3-3-2- المرحلة الثانية : فك الحماية الانتقائي واصطناع 6,4,3,2- رباعي خلات الغلوكوز:

يوضع في حوجلة سعة (100 ml) مجهزة بسخان رقمي ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس(10 mmol = 3.9093 g) من خماسي خلات الغلوكوز المحضر في المرحلة السابقة إلى (100 ml) من الميتانول المخبري النقي والتسخين حتى الدرجة (55º) ثم يضاف الحفاز خلات الزنك (1 mmol = 0.187 g) ومتابعة التفاعل باستخدام (T.L.C) .

3-3-3- المرحلة الثالثة : ادخال الرابطة المزدوجة الى الموقع الانوميري في بنية السكر المحمي باستخدام أليل البروم:

يوضع في حوجلة مجهزة بسخان ومحرك مغناطيسي ومبرد عكوس(380mg=1 mmol) من مادة 6,4,3,2– رباعي خلات الغلوكوز وحلها ب (20 ml) من الأسيتونتريل كمذيب ثم إضافة (14mg = 0.06 mmol) من حفاز أوكسيد الفضة إلى الحوجلة مع التحريك والتسخين , بعد الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة (50º) تم إضافة فائض من أليل

البروم السائل ومتابعة التفاعل باستخدام (T.L.C) حتى بدء ظهور بقعة جديدة عند (R_f=0.704) .

بعد مرور الزمن اللازم تم ايقاف التفاعل والتخلص من راسب أوكسيد الفضة بالترشيح ثم تجفيف المذيب ويتبعها عملية استخلاص بالماء والكلوروفورم ثم أخذ الطبقة الكلوروفورمية وتجفيفها , بعد الانتهاء من التفاعل تم عزل المادة وتنقيتها لاثبات هويتها .

3-4- بلمرة المركب المحضر (أحادي الحد α–أللیل-6,4,3,2-رباعي خلات الغلوكوز)

بعد عزل أحادي الحد وتنقيته يُضاف إلى حوجلة ثنائية الفتحة مغلقة ومفرغة من الهواء (10mmol = 3.8872g) من أحادي الحد[7] إلى (20 ml) من الأسيتونتريل كمذيب مع محرك مغناطيسي وإمرار غاز الآزوت ضمن الحوجلة حيث تمت عملية البلمرة باستخدام درجة الحرارة (70^o) كمحرض , يُلاحظ زيادة لزوجة الوسط بعد مرور 10 ساعات وتغير لون المحلول إلى الأصفر الباهت , بعد مرور 12 ساعة تم ايقاف التفاعل بسبب ازدياد لزوجة الوسط ثم أُجري اختبار (T.L.C) يُلاحظ اختفاء كامل المادة الأولية وبذلك تم الاستدلال على نهاية تفاعل البلمرة , بعدها تم تنقية البوليمير بالاستخلاص بالماء والكلوروفورم وطرد المذيب ثم اعادة الاستخلاص بالكلوروفورم مع اضافة بضع نقاط من محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1 N) بهدف ازالة الحماية الأسيتاتية المتبقية في المركب ثم فصل الطبقة العضوية وتجفيفها ليتم الحصول على قوام لزج جداً ذو لون أصفر باهت

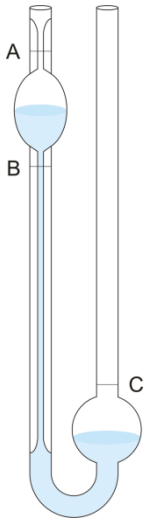
3-5- القياسات :

تم تسجيل طيف الأشعة تحت الحمراء (IR) بطريقة أقراص (KBr) بخلط (0.01 g) من العينة مع (0.15 g) من بودرة (KBr) وتطبيق ضغط ليتم الحصول على قرص صلب ثم يجري القياس بواسطة مطياف (IR) .

6-3 -قياس زمن الانسياب :

تم حل (0.25-0.0375-0.5-0.625-0.75 g) من عينة البوليمير المحضرة في (25 ml) من الكلوروفورم ضمن بالون عياري سعة (25 ml) ووضعها في جهاز الأمواج فوق الصوتية (Ultrasonic) حتى تمام الانحلال ثم اتمام الحجم حتى العلام بالمذيب ليتم الحصول على محاليل للبوليمير المحضر بتراكيز (0.01-0.015-0.02-0.025-0.03) g/ml على التوالي

يضاف إلى مقياس أوستفالد ذو شكل حرف (U) (15 ml) من العينة المراد قياس زمن الانسياب الخاص لها ثم يوضع المقياس في حمام مائي مضبوط الحرارة عند الدرجة (25^o) بعدها يقاس الزمن اللازم لمرور المحلول ضمن المقياس من النقطة (A) وحتى النقطة (B) وتُسجل النتائج .

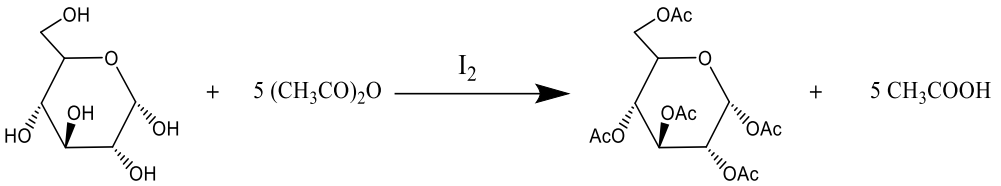


الشكل (1) :مقياس أوستفالد المستخدم لقياس زمن الانسياب

4- النتائج والمناقشة :

4-1 المرحلة الأولى : حماية الزمر الهيدروكسيلية :

تم استخدام تفاعل الأستلة لتأمين حماية الزمر الهيدروكسيلية في الغلوكوز بحفاز من اليود العنصري وبلا ماء حمض الخل كمولد لزمرة الأسيتيل :



التفاعل (1) : حماية الزمر الهيدروكسيلية باستخدام زمرة الأسيتيل

التركيز (mmol)	0.2	0.4	0.8	1
الزمن حتى انتهاء التفاعل (min)	35	21	15	12

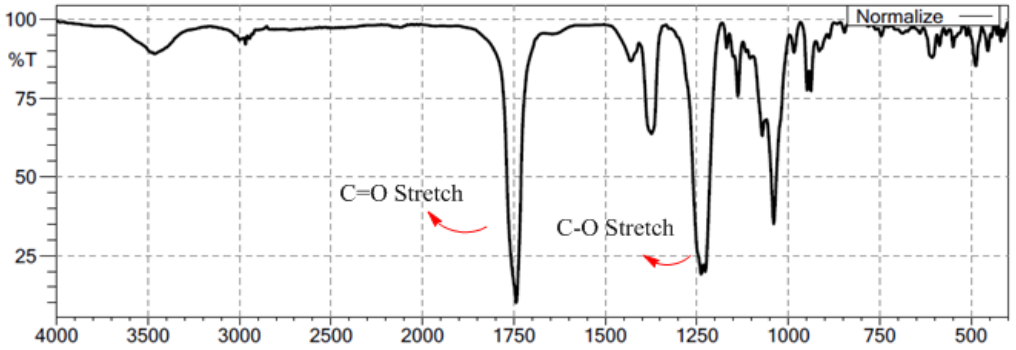
الجدول (1) : دراسة تأثير تركيز الحفاز على سرعة التفاعل

حددت نقطة نهاية التفاعل بمؤشرين: الأول هو تفاعل كامل الغلوكوز وتحول المعلق إلى سائل شفاف ذو لون بني محمر والثاني هو متابعة التفاعل باستخدام الكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) بجملة جرف (هكسان : خلات ايتيل 1:1) وظهور بقعة وحيدة للناتج عند (R_f=0.75) .

9

بعد انتهاء التفاعل تمت تنقية الناتج بالاستخلاص بمذيب عضوي (الكلوروفورم) ثم غسيل المحلول بثيوسلفات الصوديوم للتخلص من اليود ثم أخذ الطبقة العضوية وتجفيفها بكبريتات الصوديوم اللامائية ثم طرد المذيب بالتجفيف تحت الفراغ ليتم الحصول على بلورات بيضاء ذات رائحة واخذة بمردود (99%) ودرجة انصهار ($mp=132^{o}$).

تم سحب طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج يُلاحظ عصابات الامتصاص التالية:



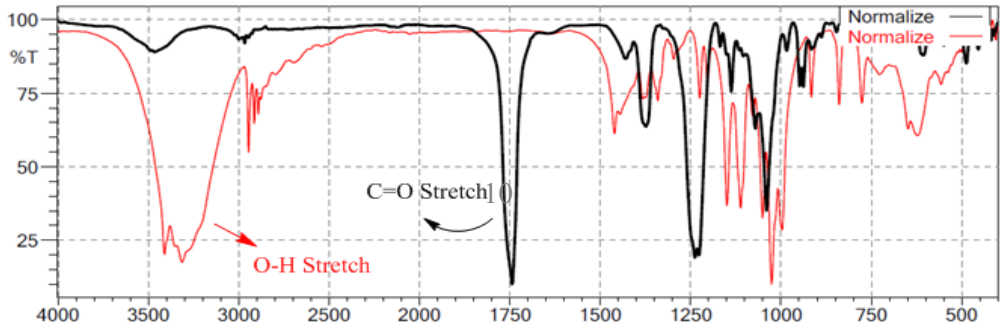
الشكل (2) : طيف الأشعة تحت الحمراء لخماسي خلات الغلوكوز

C-O (stretch)	C=O (stretch)	**المجموعة الوظيفية**

الامتطاط الموافق (cm^{-1})	1750	1242

الجدول (2) : أهم عصابات امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء لخماسي خلات الغلوكوز

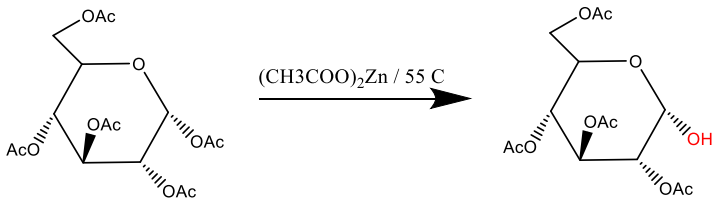
وبمقارنته مع طيف الأشعة تحت الحمراء للغلوكوز :



الشكل (3) : مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء للغلوكوز مع خماسي خلات الغلوكوز

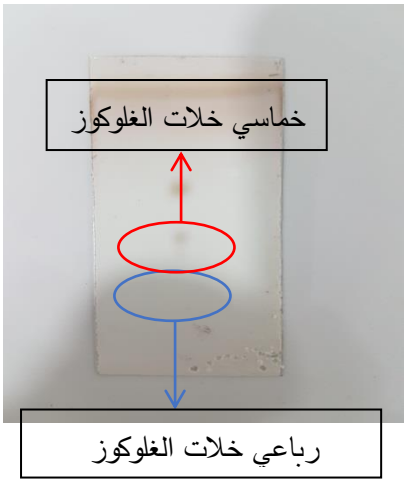
يُلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص عند (3200-3500 cm^{1-}) العائدة لامتطاط الزمرة الهيدروكسيلية في الغلوكوز وظهور عصابة امتصاص حادة وقوية عند($1750\ cm^{1-}$) العائدة لامتطاط الزمرة الكربونيلية الجديدة في الناتج .

2-4 المرحلة الثانية : فك الحماية الانتقائي عن الزمرة الأنوميرية :



التفاعل (2) : فك الحماية الانتقائي عن الزمرة الأنوميرية

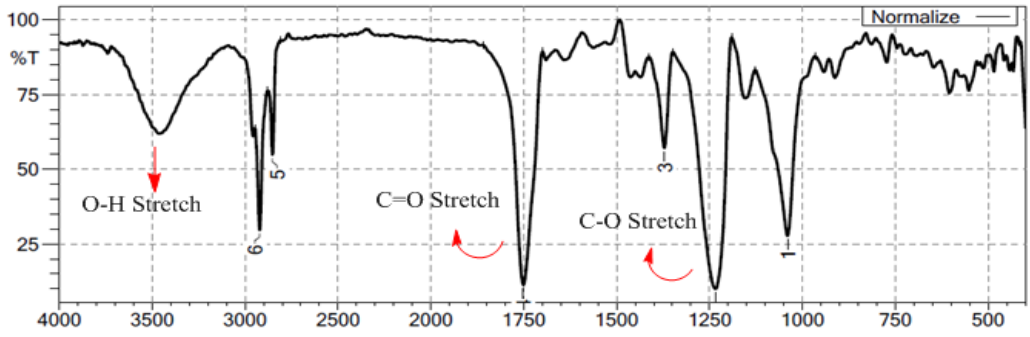
تمت متابعة التفاعل باستخدام (T.L.C) يُلاحظ تشكل بقعة جديدة عند (R_f=0.527) بالإضافة إلى بقعة السكر المحمي عند (R_f=0.753) تم ايقاف التفاعل عند ملاحظة بدء ظهور بقعة ثالثة وهي عائدة لتفكك أكثر من زمرة هيدروكسيلية واحدة وهو ناتج غير مرغوب لذلك تم ايقاف التفاعل عنده لضمان عدم زيادة التفكك أكثر من اللازم , استغرق



التفاعل بذلك 5 ساعات بعدها يجفف المزيج من المذيب تحت التفريغ ليتم الحصول على راسب أبيض , يتم الاستخلاص بمزيج من الماء والكلوروفورم (1:1) وتفصل الطبقة العضوية ويطرد المذيب ليتم الحصول على راسب أبيض مصفر وهو مزيج من المادة الأولية والمادتين الناتجتين .

تم فصل مواد المزيج باستخدام كروماتوغرافيا العمود حُضرت مخبرياً باستخدام طور ثابت من السيليكاجيل في عمود زجاجي مع استخدام جملة الجرف نفسها (هكسان:خلات ايتيل 1:1) حيث أُذيب المزيج بجملة الجرف وحُقن بالعمود على دفعات مع امرار جملة الجرف حتى تمام فصل المواد وأخذ القطفة ذات المعامل (R_f=0.527) , طُرد المذيب تحت الفراغ ليتشكل راسب أبيض بلوري.

للتأكد من الناتج تم سحب طيف أشعة تحت الحمراء يُلاحظ عصابات الامتصاص التالية:



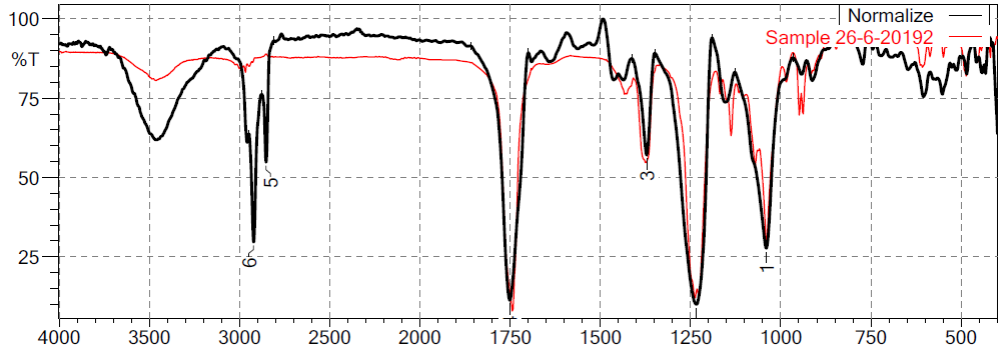
الشكل (4) : طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج عن المرحلة الثانية

O-H (stretch)	C-O (stretch)	C=O (stretch)	**المجموعة الوظيفية**
3476	1242	1750	**الامتطاط الموافق (cm^{-1})**

12

الجدول (3) : أهم عصابات امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج عن المرحلة الثانية

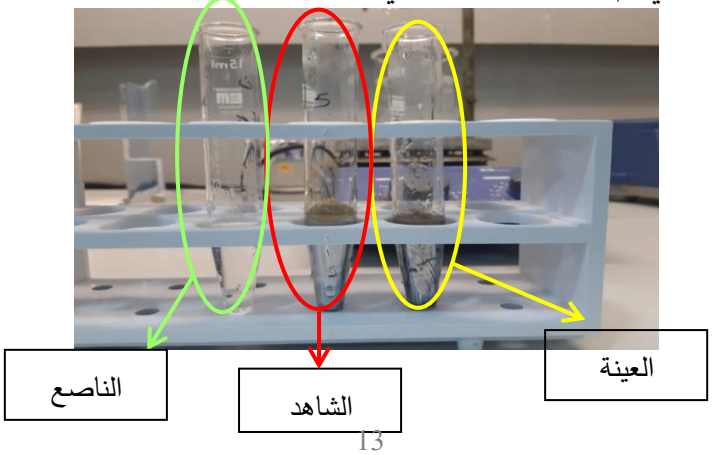
وبمقارنته مع طيف المادة الأولية يُلاحظ مايلي :



الشكل (5) : مقارنة طيف الأشعة تحت الحمراء خماسي خلات الغلوكوز مع رباعي خلات الغلوكوز

عودة ظهور عصابة الامتصاص عند ($3476\ cm^{-1}$) العائدة للزمرة الهيدروكسيلية مع بقاء عصابة الامتصاص الحادة والقوية عند ($1750\ cm^{-1}$) العائدة لامتطاط الزمرة الكربونيلية في زمر الحماية المتبقية .

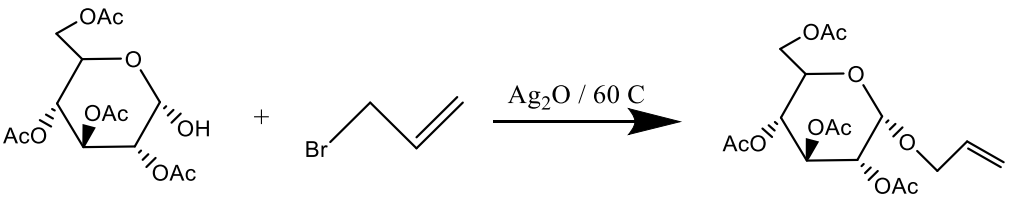
وللتأكد من موقع الزمرة الهيدروكسيلية تم اجراء اختبار تولنز للمادة الناتجة مع شاهد من الغلوكوز وناصع من الماء حيث أعطى الناتج نتيجة ايجابية دليل على أن الزمرة الهيدروكسيلية التي تم فك الحماية عنها هي الزمرة الأنوميرية.



13

الشكل (6) : اختبار تولنز للموكب 6,4,3,2-رباعي خلات الغلوكوز

4-3 المرحلة الثالثة : ادخال الرابطة المزدوجة الى الموقع الانوميري في بنية السكر المحمي :

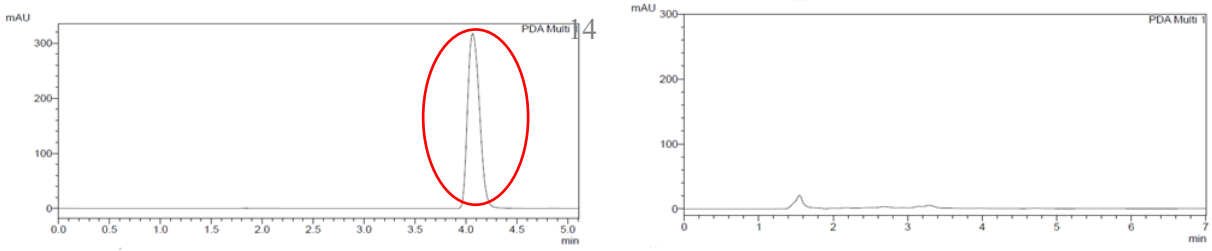


التفاعل (3) : تفاعل 6,4,3,2-رباعي خلات الغلوكوز مع أللیل البروم

تم التخلص من الفائض من أللیل البروم غير المتفاعل بالتسخين إلى درجة غليان الأللیل على دفعات والتأكد من التخلص منه باستخدام جهاز الكروماتوغرافيا السائلة عالية الأداء (HPLC) بالمقاييس التالية :

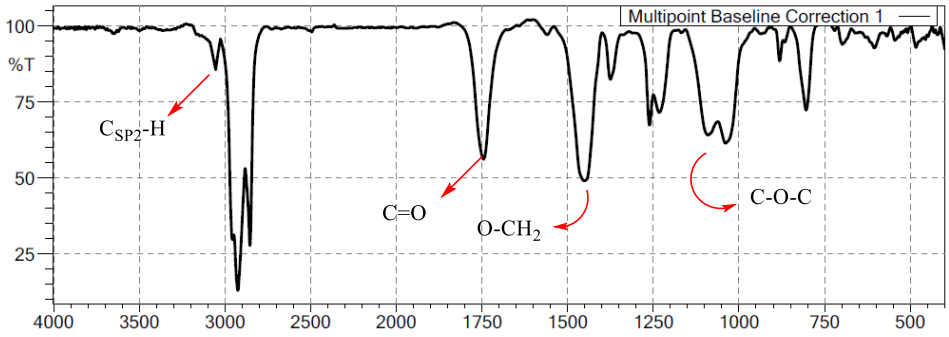
Column : Knauer C_{18} (250*4.6)
WaveLength : 254 nm
Mobile Phase : (ACN : H_2O) (65:35)
Injection Volume : 5 uL
Retention Time : 4 min

تم تحضير شاهد من أللیل البروم وحقنه في جهاز الكروماتوغرافيا وبعدها حقن مزيج التفاعل بنفس الشروط يُلاحظ اختفاء أي أثر لأللیل البروم ضمن مزيج التفاعل :



الشكل (7) : كروماتوغرام (HPLC) لشاهد أللیل البروم والمزيج على التوالي

لفصل المادة الأولية (رباعي خلات الغلوكوز) عن المادة الناتجة تم استخدام صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة الزجاجية بنفس جملة الجرف المستخدمة ثم استحصال الخط ذو المعامل (R_f=0.704) واستخلاصه من السيليكاجيل بالكلوروفورم ثم طرد المذيب والتجفيف ليتم الحصول على بلورات بيضاء ذات ملمس هلامي بمردود (32.27%) .
للتأكد من حدوث الارتباط تم قياس طيف الأشعة تحت الحمراء للناتج :



الشكل (8) : طيف (IR) للناتج α–أللیل–2.3.4.6-رباعي خلات الغلوكوز

يُلاحظ عصابات الامتصاص التالية :

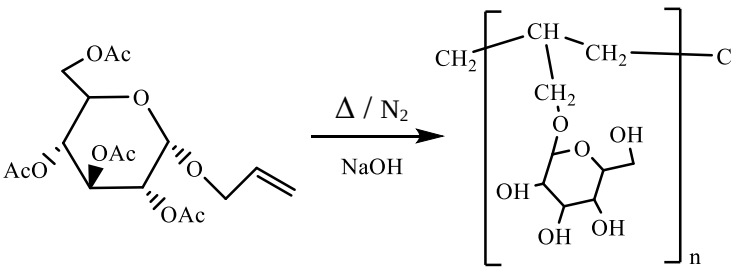
C_{SP2}-H (stretch)	C=O (stretch)	O-CH_2 (Bend)	C-O-C (stretch)	**المجموعة الوظيفية**
3086	1750	1420	1110	**الامتطاط الموافق (cm^{-1})**

15

الجدول (4) : أهم عصابات امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب الناتج عن المرحلة الثالثة

يظهر من الطيف عودة اختفاء عصابة الامتصاص عند ($3450\ cm^{1-}$) العائدة للزمرة الهيدروكسيلية مع بقاء عصابة الامتصاص الحادة عند ($1750\ cm^{1-}$) العائدة لامتطاط الزمرة الكربونيلية وظهور عصابات جديدة نتيجة ارتباط الأللیل : عصابة امتصاص عند ($3086\ cm^{1-}$) العائدة للرابطة C_{SP2}–H و عصابة عند ($1110\ cm^{1-}$) عائدة للزمرة الايترية الجديدة وعند ($1420\ cm^{1-}$) عائدة للزمرة الميتيلينية الجديدة الموجودة ضمن صيغة الأللیل .

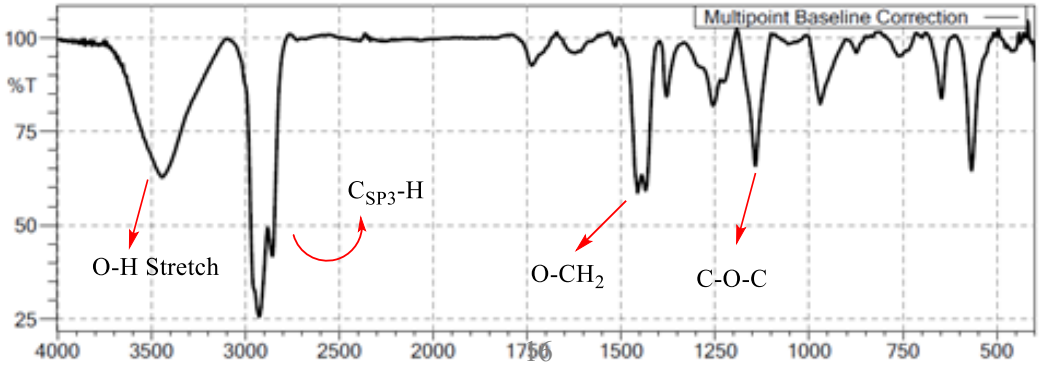
4-4 المرحلة الرابعة : البلمرة :



التفاعل (4) : تفاعل بلمرة أحادي الحد المحضر

5-4 التوصيف البنيوي للبوليمير المحضر باستخدام مطيافيات Pure Shift NMR , IR:

يبين طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير الناتج عصابات الامتصاص التالية :



الشكل (9) : طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير الناتج

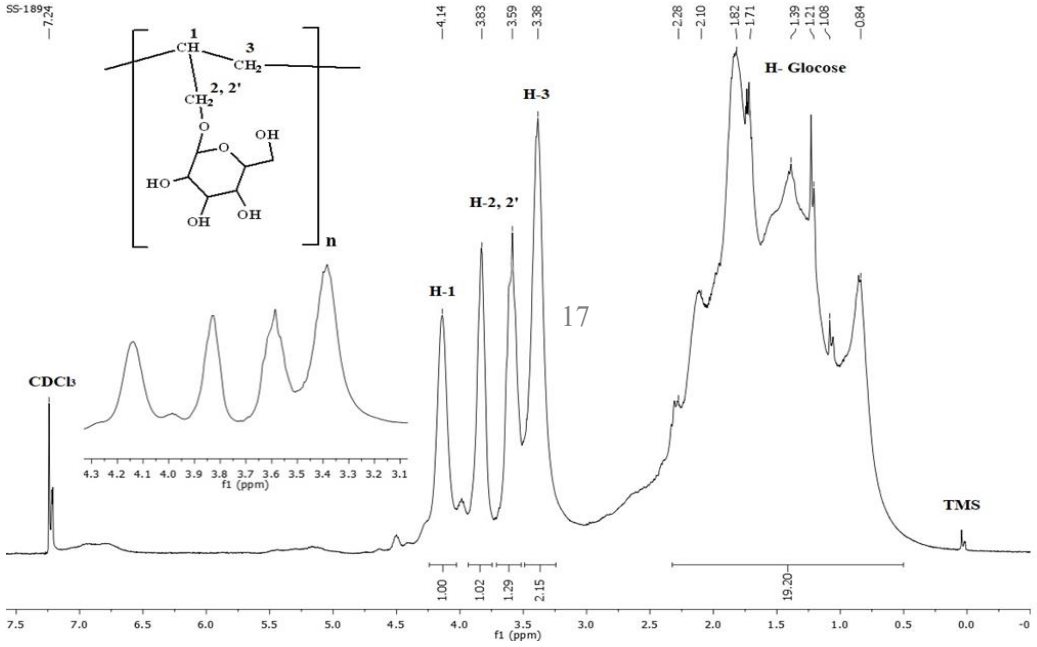
المجموعة الوظيفية	C-O-C (stretch)	O-CH2 (Bend)	CSP3-H (stretch)	O-H (Stretch)
الامتطاط الموافق (cm^{-1})	1110	1420	2930	3430

الجدول (5) : أهم عصابات امتصاص طيف الأشعة تحت الحمراء للبوليمير الناتج

يبين الطيف اختفاء عصابة الامتصاص عند ($3070\ cm^{-1}$) العائدة للرابطة C_{SP2}-H مما يدل على حدوث البلمرة عند الموقع غير المشبع في بنية أحادي الحد مع بقاء بقية الامتصاصات الخاصة بأحادي الحد المحضر مثل العصابة العائدة للرابطة الايترية وعند

($1460\ cm^{1-}$) العائدة للزمرة الميتيلينية الموجودة ضمن صيغة الأللیل وكذلك اختفاء عصابة امتصاص الزمرة الكربونيلية (C=O Stretch) عند ($1750\ cm^{1-}$) العائدة لزمرة الحماية التي تم ازالتها.

تم تسجيل طيف الطنين النووي المغناطيسي Pure Shift H-NMR معدوم التزاوج للبوليمير الناتج باستخدام الكلوروفورم المديتر كمذيب :



^{1}H-NMR (400 MHz, CDCl3): δ= 0.7-3 (m, H-glucose) ; 3.4 (s, ^{1}H) ; 3.7 (s, $^{2'}$H) ; 3.9 (s, ^{2}H) ; 4.1 (s, $^{2}H_2$) ; 7.2 ($CDCl_3$)

الشكل (10) : طيف (^{1}H-NMR Pure-Shift) للبوليمير الناتج

ظهرت اشارة المذيب عند (7.2 ppm) في حين أن بروتونات الحلقة السكرية ظهرت ضمن المجال ppm (3-0.7) متداخلة مع بعضها , كما يُظهر الطيف اشارة أحادية عند (3.4 ppm , 2H) عائدة للمجموعة H_1 وكذلك اشارتين متتاليتين عند

(3.7-3.9ppm , 1H-1H) تعودان للبروتونين (2,2`) واشارة أحادية عند (4.1ppm,1H) العائدة للبروتون H_3 في صيغة البوليمير .

4-6- حساب معدل الوزن الجزيئي M_v بطريقة قياس اللزوجة :

تمتاز محاليل البوليميرات وخاصةً ذات الأوزان الجزيئية المرتفعة منها بصفة مميزة عن محاليل المواد الأخرى بكونها أكثر لزوجة , حيث تعتمد هذه اللزوجة بشكل رئيسي على كل من الوزن الجزيئي للبوليمير المدروس وتركيزه في المحلول اضافةً إلى عوامل أخرى مثل درجة الحرارة والبنية الكيميائية والهندسية للبوليمير وأيضاً طبيعة المحل المستخدم .

وتقاس اللزوجة عادةً باستخدام مقياس أوستفالد على شكل حرف (U) وذلك بقياس الزمن اللازم لمرور كمية من المحل و محلول البوليمير المحضر بتراكيز مدروسة عبر الانبوب وتسجيلها (t , t_0) على التوالي ومن ثم حساب اللزوجة النسبية ηrel من العلاقة $\eta rel = \frac{tsoution}{tsolvent}$ واللزوجة النوعية ηsp من العلاقة :

$$\eta sp = (tsoution - tsolvent)/tsolvent$$

وبعدها تعيين اللزوجة المخفضة ηred وفق العلاقة $\eta red = \frac{\eta sp}{c}$ حيث أن C هو تركيز المحلول مقدراً ب (g/ml) , ولتحديد معدل الوزن الجزيئي نحضر محلول للبوليمير بتراكيز مختلفة ثم نرسم المنحني البياني الذي يعبر عن تغيرات اللزوجة المخفضة ηred بدلالة التركيز ثم نمدد الخط حتى (C=0) ليتم الحصول بذلك على اللزوجة الحقيقية $[\eta]$, بعد ايجاد اللزوجة الحقيقية يمكن حساب معدل الوزن الجزيئي باستخدام علاقة مارك–هوفينك Mark-Houwink التالية :

$$[\eta] = K \times \overline{M}_v^a$$

$$\overline{M}_v = e^{\left(\frac{\ln[\eta] - \ln k}{a}\right)} \quad \text{ومنه :}$$

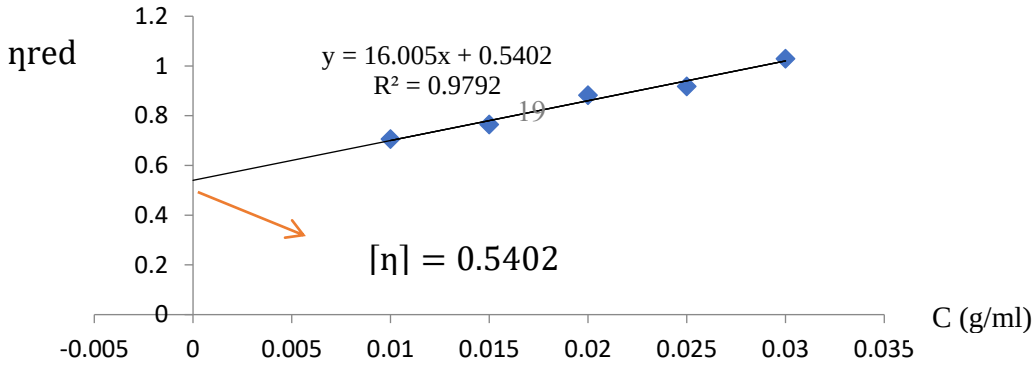
حيث : K , a ثوابت تعتمد على نوع البوليمير والمحل المستخدم ودرجة حرارة المحلول وهي قيم مرجعية .

$[\eta]$: اللزوجة الحقيقية M_v : معدل الوزن الجزيئي

اللزوجة المخفضة	اللزوجة النوعية	اللزوجة النسبية	زمن انسياب البوليمير (sec)	التركيز (g/ml)	زمن انسياب المحل (sec)
					11.33

0.01	11.41	1.0070609	0.00706	0.70609
0.015	11.46	1.011474	0.01147	0.764931
0.02	11.53	1.0176523	0.01765	0.882613
0.025	11.59	1.0229479	0.02295	0.917917
0.03	11.68	1.0308914	0.03089	1.029715

الجدول (6) : قيم لزوجة اللزوجة للبوليمير المحضر



الشكل (11) : مخطط بياني لتغيرات اللزوجة المخفضة بدلالة التركيز

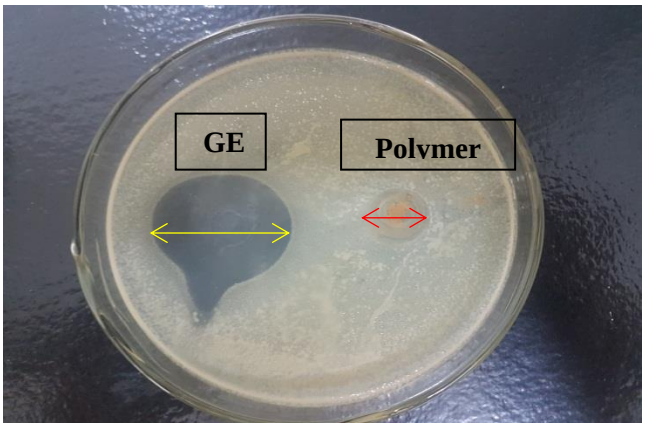
من دراسة التغيرات نجد أن قيمة اللزوجة الحقيقية $[\eta] = 0.5402$ وبتطبيق معادلة مارك–هوفينك حيث أن k=0.000112 و a=0.82 [17] :

$$Mv = e^{\frac{\ln[\eta]-\ln k}{a}} = e^{\frac{\ln(0.5402)-\ln(0.000112)}{0.82}} = e^{12.61332}$$
$$= 31036.57\ g/mol$$

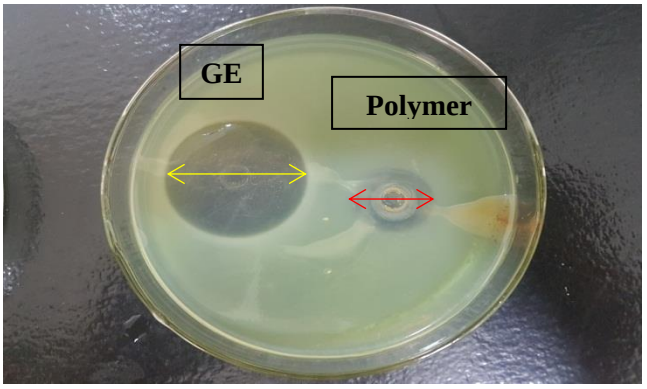
4-7- تحديد الفعالية البيولوجية :

لتحديد الفعالية البيولوجية حُضرت عينة من البوليمير الناتج بتركيز (100 µg/ml) وعينة من المادة المرجعية جنتامايسين (GE) بنفس التركيز باستخدام مذيب ثنائي ميثيل

سلفوكسيد DMSO ووضعت العينات ضمن أطباق بيتري زجاجية بواسطة اسطوانات من الستانلس ستيل قطرها (8mm) تحوي جرثومة ايجابية الغرام (Staphylococcus Aureus) وأخرى سبية الغرام (Pseudomonas Aeruginosa) وتم الحضن لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة وسط النمو 36.5-37º C لتصبح الأطباق بعد الحضن كما في الشكلين التاليين :



الشكل (12) : مناطق التثبيط إتجاه الجرثومة الايجابية (Staphylococcus Aureus)



الشكل (13) : مناطق التثبيط إتجاه الجرثومة السلبية (Pseudomonas Aeruginosa)

يُلاحظ من الشكلين السابقين من أجل الجرثومة ايجابية الغرام وسلبية الغرام وجود منطقة تثبيط للبوليمير الناتج مقارنةً مع منطقة التثبيط للمادة المرجعية وتم تسجيل قطر هذه المناطق وبذلك يُستنتج أن البوليمير يملك فعالية وقادر على ايقاف نمو الجرثومتين

بفعالية أقل من الجنتامايسين وبالتالي تشير النتائج إلى امكانية استخدام هذا النوع من البوليميرات كمواد حاملة في الصناعات الدوائية أو مشاركتها مع صادات حيوية أخرى :

نوع الجرثومة	قطر منطقة التثبيط للمادة المرجعية (mm)	قطر منطقة التثبيط لمحلول البوليمير المحضر (mm)
Staphylococcus Aureus	33[21]	17
Pseudomonas Aeruginosa	36	20

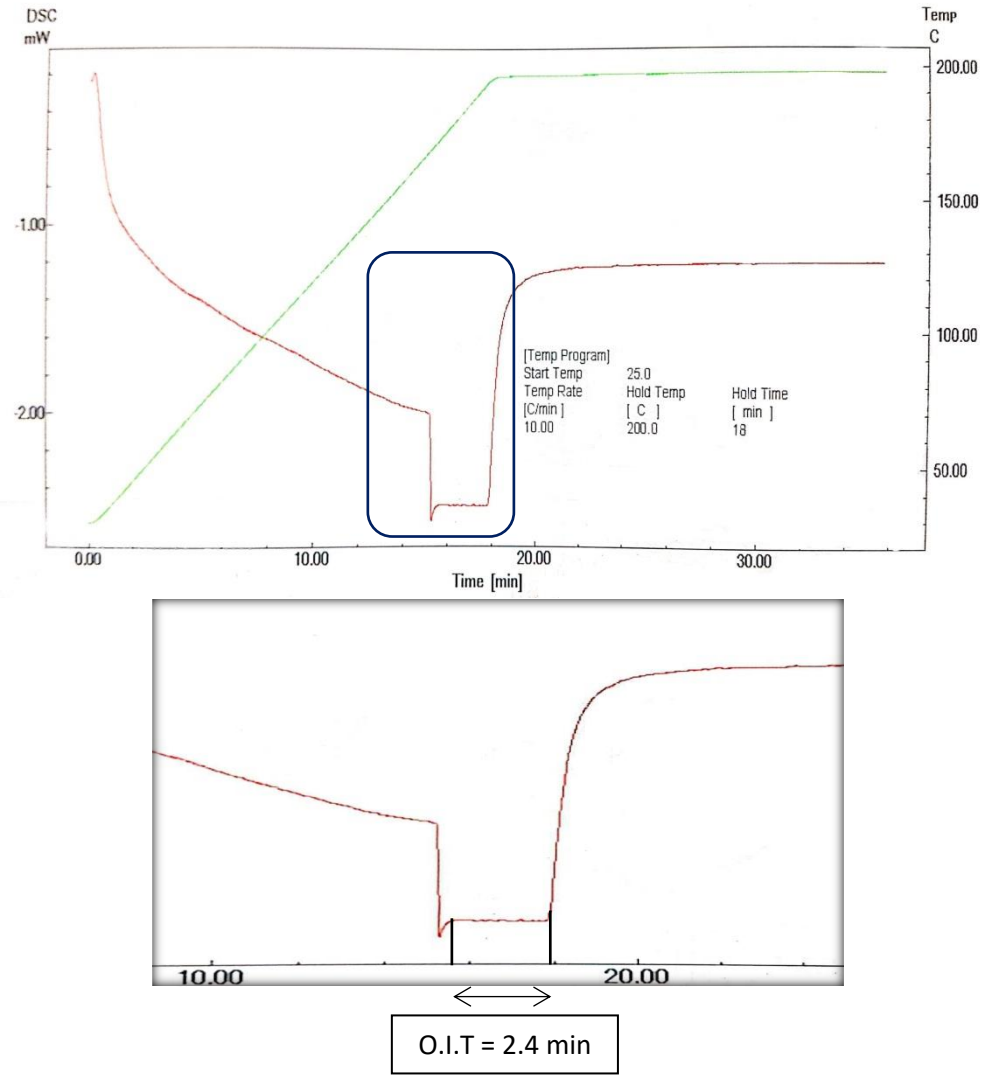
الجدول (7) : قيم دراسة الفعالية البيولوجية للبوليمير المحضر

4-8- التوصيف الحراري Differential Scannig Calorimetry (DSC) :

سُجل منحني التحليل الحراري التفاضلي (DSC) لعينة من البوليمير المحضر وتحديد زمن التحريض للأكسدة (Oxidation Induction Time) ويُعرف هذا الأخير بأنه الوقت المستغرق لبداية أكسدة عينة الاختبار المعرضة لغاز مؤكسد عند درجة حرارة مرتفعة , ويستخدم هذا الزمن كمؤشر لتقدير الثبات النسبي لأكسدة المواد وتفككها بتأثير الأكسدة ولتصنيف فعالية مثبطات الأكسدة المختلفة المضافة إلى المنتجات الهيدروكربونية مثل البوليميرات وزيوت التشحيم وكذلك الزيوت والدهون الصالحة للأكل .

يتم قياس (O.I.T) عادةً باستخدام المسح الحراري التفاضلي حيث يتم رفع درجة حرارة العينة الموضوعة داخل وعاء صغير مفتوح المحيط إلى درجة حرارة الاختبار (عادةً إلى 200°) في جو خامل من الآزوت حيث يتكون هذا البرنامج الحراري من جزأين : الجزء الأول هو المعدل الثابت لرفع درجة الحرارة حتى الوصول إلى درجة الاختبار والجزء الثاني هو الحفاظ على هذه الدرجة إلى حين انتهاء الاختبار , بعد استقرار الاختبار عند

الدرجة المطلوبة يتم تحويل الغاز من غاز خامل (الآزوت) إلى غاز مؤكسد (الأوكسجين) ويتم تسجيل الزمن المنقضي منذ بدء تغيير الغاز وحتى بدء أكسدة المركب التي يتم ملاحظتها كقمة ناشرة للحرارة .[18]



الشكل (14) : منحني المسح الحراري التفاضلي للبوليمير المحضر

- بدء ارتفاع الحرارة ضمن المجال min (0-10)
- انصهار العينة عند 15.2 min

- تحول الغاز من الآزوت إلى أوكسجين عند 15.3 min
- مجال زمن تحريض الأكسدة (15.4-17.8) min
- بدء الأكسدة وتفكك المركب عند 17.8 min

تم تحديد قيمة زمن التحريض للأكسدة (O.I.T=2.4 min) ومقارنته مع قيمة مرجعية لبوليمير البولي ايثلين المعروف والذي يبلغ عند نفس البرنامج الحراري (O.I.T=20 min) وذلك حسب المواصفة العالمية (TS EN ISO 11357-6) يُلاحظ بذلك أن البوليمير المحضر أقل مقاومة اتجاه التحلل التأكسدي بالحرارة من البولي ايثلين مما يساهم في دراسات لاحقة لاستخدامات هذا البوليمير في الصناعة كبديل صديق للبيئة قابل للتحلل .

23

5- الاستنتاجات :

❖ تم اصطناع أحادي الحد (α–أليل الغلوكوز) مخبرياً بدءاً من الغلوكوز على ثلاث مراحل واثبات بنيته ثم بلمرته وفق آلية الاضافة الجذرية .

❖ أُثبتت بنية البوليمير المحضر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الطنين النووي المغناطيسي (Pure-Shift NMR) .

❖ تم حساب معدل الوزن الجزيئي عن طريق قياس اللزوجة ومعادلة مارك–هوفينك باستخدام مقياس أوستفالد .

❖ سُجل منحني المسح الحراري التفاضلي (DSC) للبوليمير وتحديد زمن التحريض للأكسدة (O.I.T) ومقارنتها مع قيمة مرجعية لبوليمير شائع (البولي ايثلين) بهدف دراسة التحلل الحراري للبوليمير وامكانية استخدامه في الصناعة .

❖ تم اجراء دراسة للفعالية الحيوية للبوليمير المحضر ومقارنته مع الفعالية لمادة الجنتامايسين المرجعية وتبين أن البوليمير يملك فعالية .

6- التوصيات والمقترحات :

- نوصي بدراسة استخدامات البوليمير المحضر صناعياً مثل تحضير أكياس النايلون المستخدمة في حفظ الأطعمة الباردة كبديل عن الأكياس التي تُصنع من المواد البترولية الضارة بالبيئة .

- تحضير بوليمير جديد بدءاً من كربوهيدرات أخرى مثل الفركنوز والغالاكتوز .
- دراسة تفاعل بلمرة مشتركة بين أحادي الحد المحضر في هذا البحث (α–أللیل الغلوكوز) مع أحاديات حد أخرى صديقة للبيئة .

المراجع :

[1]. Du W., Maiti S., Manna S., Banahene N., Pham L., Liang Z., Wang J., Xu Y., Bettinger R., Zientko J., Khan A., ***"From Glucose to Polymers----A Continuous Chemoenzymatic Process"*** Angewandte Chemie 2020;59(43): p. 18943-18947.

[2]. Zhang Y., Chan J., Moretti A., Uhrich K. ***"Designing Polymers With Sugar-Based Advantages for Bioactive Delivery Applications"*** Controlled Release 2015;219: p. 355-368.

[3]. Mohamed S., El-Sakhawy M., ***"Polysaccharides , Protein and Lipid-Based Natural Edible Films in Food Packaging : A Review"*** Carbohydrate Polymers 2020;238: p.116178.

[4]. Azeez M.A., Olatunde O.C., ***"Recent Developments on The Application of Carbohydrate Polymers"*** Journal of Applied Chemistry 2018;11(7): p. 68-80.

[5]. Lin Po., Wong Yu., Su Yu., Chen W., Chueh C., ***"Interlayer Modification Using Eco-Friendly Glucose-Based Natural Polymers in Polymer Solar Cells"*** Polymer Chemistry 2018;6(11): p. 14621-14630.

[6]. Bhaumik A., Peterson G., Kang C., Kang T., ***"Controlled Living Cascade Polymerization To Make Fully DegradableSugar-Based Polymers fromD-Glucose and D-Galactose"*** Journal of American Chemical Society 2019;141(31): p. 12207-12211.

[7]. Zhou L., Ramezani H., Sun M., Xie M., Nie J., Lv S., Cai J., Fu J., He Y., ***"3D Printing of High Strength Chitosan Hydrogel Scaffolds without any Organic Solvents"*** Biomaterials Scince 2020;8(18): p. 5020-5028.

[8]. Kartha R., Field R., ***"Iodine : A Versatile Reagent in Carbohydrate Chemistry IV. Per-O-Acylation And Acetolysis"*** Tetrahedron 1997;53(34): p. 11753-11766.

[9]. Chittaboina S., Hodges B., Wang Q., ***"A Facile Route for the Regioselective Deacetylation of Peracetylated Carbohydrates at Anomeric Position"*** Letters in Organic Chemistry 2006;3(1): p.35-38.

[10]. Kaya E., Sonmez F., Kucukislamoglu M., Nebioglu M., ***"Selective anomeric deacetylation using zinc acetate as catalyst"*** Chemical Papers 2012;66(4): p. 312-315.

[11]. Zhang J., Kováč P., ***"An Alternative Method for Regioselective, Anomeric Deacylation of Fully Acylated Carbohydrates"*** Journal of Carbohydrate Chemistry 2008;18(4): p.461-469.

[12]. Bhaumik K., Salgaonkar P., Akamanchi K., ***"Regioselective Anomeric Deacetylation of Peracetylated Glucopyranoses"*** Australian Journal of Chemistry 2003;34(50): p. 909-911.

[13]. Das T., Thoniyot P., Shashidhar M., ***"Mechanism of Silver (l) Oxide Mediated O-Alkylation of 2.4-di-O-Acyl-Myo-inositol 1.3.5-orthoformates : Effect of Solvent And Silver Halide on The Nature of The Intermediates involved"*** Crbohdrate Research 1998;313(1): p. 55-59.

[14]. Ren B., Yan N., Gan L., ***"Regioselective alkylation of carbohydrates and diols: a cheaper iron catalyst, new applications and mechanism"*** Royal Society of Chemistry 2017;7(73): p. 46257-46262.

[15]. Vardareli T., Keski S., Usanmaz A., ***"Synthesis and Characterization of Poly(allyl methacrylate) Obtained by Free Radical Initiator"*** Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry 2008;45(4): p. 302-311.

[16]. Chang H., Chen X., Hu Q., Shi Y., Zheng R., Fan., Gu Q., Zhang Y., ***"Synthesis, characterization and properties of poly(N‐allyl‐tetrasubstituted imidazole)"*** Polymer Bulletin 2019;76(23): p. 5683-5699.

[17]. Al-Ahmad T., Al-Deri F., ***"Intrinsic viscosity [η], Kwert-Value and viscosity average molecular relationship for some polymers"*** Damascus University Journal of Basic Sciences 2012;28: p. 1-19.

[18]. Marcus S.M., Blaine R.L.,***"Estimation of Bias in the Oxidative Induction Time Measurement by Pressure DSC"*** ASTM International 1997: p. 172-183.