

تعديل بنية الكيتوزان بأيترنه باستخدام المنتول ودراسة بعض خصائصه

روان عميش*، د. رشدي مدور**، د. محمد كيشي***

الملخص

تم في هذا البحث تعديل البنية الكيميائية للكيتوزان بوصفه بولي سكاريد حاوي على زمر هيدروكسيلية وعلى زمرة أمينية عن طريق تفاعل الأيترة ، حيث تم في المرحلة الأولى تحضير حفازات أساسية من ألكوكسيدات الصوديوم بغية استخدامها كحفاز في تعديل البنية الكيميائية للكيتوزان والحصول على مشتق إيتري للبولي سكاريد، علماً أن ألكوكسيدات الصوديوم ليست نيوكلوفيلات فقط بل هي أسس قوية أيضاً. تم تفاعل الكيتوزان مع المنتول باستخدام كل من (برووكسيد الصوديوم ، بوتوكسيد الصوديوم ، هبتوكسيد الصوديوم) كحفاز أساسي حيث تم الحصول على أعلى مردود و أقل زمن عند استخدام الحفاز برووكسيد الصوديوم وعند درجة حرارة 90°C .

كما تم تحديد درجة الإستبدال لنواتج الأيترة من أجل تحديد الزمر المستبدلة والحصول على أعلى درجة إستبدال ، وبعد ذلك تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لنواتج الأيترة من خلال قياس درجة العكارة والكثافة لمحاليلها المائية ، كما أُجري المسح الحراري التفاضلي، والتحليل الحراري الوزني.

أخيراً تم تحديد بنى المركبات الناتجة باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة (FT-IR, ¹H-NMR).

الكلمات المفتاحية: الكيتوزان، المنتول، ألكوكسيدات الصوديوم، درجة الإستبدال.

- (* طالبة ماجستير: قسم الكيمياء (كيمياء عضوية) - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.
(** أستاذ مساعد في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.
(*** أستاذ مساعد في الكيمياء العضوية: قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة البعث - حمص - سوريا.

Modification of Chitosan Structure by its Etherification Using Menthol and Studying Some of its Properties

Rawan Emesh *, Dr. Rushdi Madwar **, Dr. Mohammad keshe ***

Abstract

In this research, the chemical structure of chitosan as a polysaccharide containing hydroxyl and amino groups was modified by a etherification reaction. In the first stage, basic catalysts were prepared from sodium alkoxides in order to use them as catalysts in modifying the chemical structure of chitosan and obtaining an ethereal derivative of the polysaccharide, but sodium alkoxides not only nucleophiles, they are also strong bases. Chitosan was reacted with menthol using : (sodium propoxide, sodium butoxide, and sodium heptoxide) as the basic medium, and the highest yield was obtained with the sodium propoxide catalyst in a short time at 90 °C.

The degree of substitution of the etherification products was determined in order to identify the substituted moieties and obtain the highest degree of substitution, and then some physical properties of the etherification products were determined by density of their aqueous solutions, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis and finally the structures of the resulting compounds were determined by (FT-IR, ¹H-NMR) spectroscopic methods.

Key Words: Chitosan, menthol, sodium alkoxides, degree of substitution.

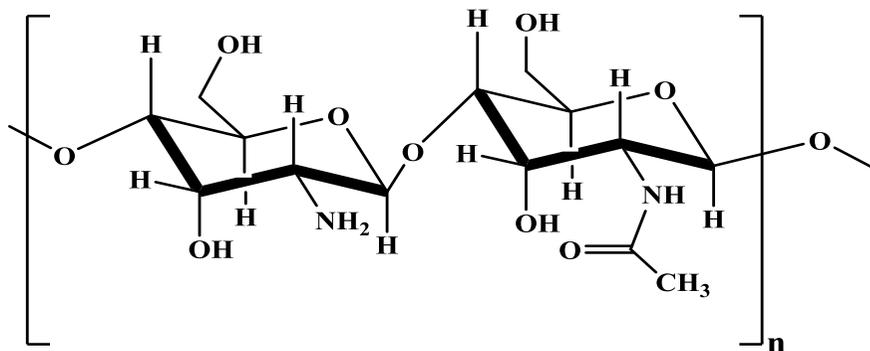
*) Master Student: Department of chemistry (Organic Chemistry) - Faculty of science- Albaath university Homs - Syria

**) Doctor of Organic Chemistry: Department of chemistry - Faculty of science- Albaath university Homs-Syria.

***) Doctor of Organic Chemistry: Department of chemistry - Faculty of science- Albaath university Homs-Syria.

١. المقدمة (Introduction):

تتميز البوليميرات الطبيعية المنشأ بأنها بوليمرات متوفرة ومتجددة وتستخدم في التطبيقات الغذائية بشكل واسع لما تتميز به من ثبات وأمان على الصحة، واحتوائها على عدد كبير من الزمر الفعالة، ووفرته في الطبيعة، بالإضافة إلى خصائصها الفريدة في مجالات مختلفة [١]، حيث يعد الكيتوزان شكل (1): أحد هذه البوليمرات الطبيعية وهو عبارة عن مركب كربوهيدراتي مشتق من مادة الكيتين يتواجد أساساً في الهياكل الخارجية لكل من القشريات و الحشرات، وهو ثاني أكثر البوليميرات الطبيعية وفرة بعد السيللوز كونه غير سام ومتوافق حيوياً ونشط بيولوجياً وقابل للتحلل [٢] ، مما يكسبه صفات خضراء تجعله مرغوباً في العديد من الصناعات الغذائية وكذلك الصيدلانية [٣] ، حيث يعد الكيتوزان أحد أهم المشتقات البوليميرية السكرية و ذلك لاحتوائه على المجموعات الوظيفية زمرتين هيدروكسيليتين "أولية وثانوية" على ذرتي الكربون C3 و C6 قادرتين على تشكيل العديد من الروابط الهيدروجينية بين السلاسل البوليميرية وكذلك لاحتوائه على زمرة أمينية على ذرة الكربون C2 [٤].



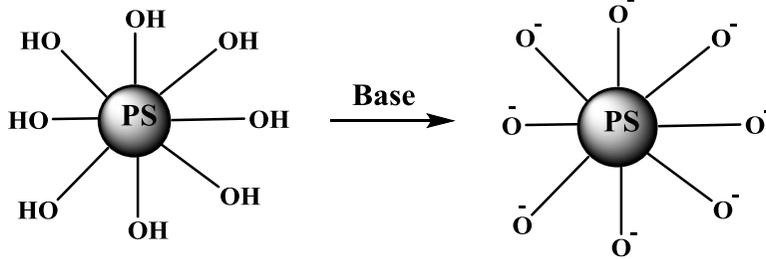
شكل (١): الصيغة الكيميائية للكيتوزان.

تعود أهمية تفاعلات التعديل الكيميائية للكيتوزان بأنه يمكن الحصول على مشتقاته وفق تفاعلات سهلة وبسيطة، وتتميز مشتقاته بمواصفات فيزيائية وكيميائية مختلفة (تجانس في البنية الفيزيائية والكيميائية، ذوبانية جيدة، فعالية كيميائية جيدة تجاه الكواشف،

فعالية حيوية،... وغيرها)، هذه المواصفات تجعل استخدام مشتقاته من الأمور الهامة في كافة التطبيقات الصناعية والحياتية [5] [6] ، حيث أكد الباحثون على إمكانية استخدام الكيتوزان وبعض مشتقاته الكربوكسي مثيلية في صناعة مستحضرات دوائية لمعالجة الجروح من خلال فعاليتها كمضادة للجراثيم [7] ، حيث أظهرت الدراسات أنه لدى استخدام الكيتوزان وبعض مشتقاته في صناعة هذه المستحضرات الدوائية لها دور هام في تنظيم تحرر وانطلاق بعض الزمر الدوائية الحاملة لها أو المرتبطة بها كما أظهرت الدراسات أن مشتق الكيتوزان هيدروكسي بروبيل تري متيل الكيتوزان له دور واضح وقوي التأثير كمضاد للفطريات [8]، وتستخدم مشتقاته أيضاً في الكيمياء الزراعية كسماد من خلال تسريع عملية نمو النباتات [9] وفي التطبيقات الغذائية كمضاد للأكسدة [10] وفي الطب والصيدلة وذلك لخصائصه البيولوجية التي تسمح باستخدامه بالعديد من التطبيقات الصيدلانية والطبية الحيوية [11] ، وفي مستحضرات التجميل يستخدم كعامل مرطب ، حيث يشكل على سطح الجلد طبقة واقية [12]

لذا تم إجراء العديد من تفاعلات التعديل الكيميائية على بنية الكيتوزان الهيكلية وكان الهدف من هذه التفاعلات استخدام الكيتوزان ومشتقاته في مجالات صناعية متنوعة: (مستحضرات دوائية، مستحضرات تجميل، استخدامات طبية، غذائية، نسيجية، زراعية... إلخ)

يعد تفاعل أيترة الزمر الهيدروكسيلية في البولي سكاريدات (الكيتوزان) من التفاعلات الأكثر شيوعاً في تعديل البنية الكيميائية نظراً لسهولة مقارنته مع الطرائق الأخرى من جهة ولتمتع المركبات الناتجة عن تفاعل الأيترة بخصائص مرغوبة من جهة أخرى ويتم التفاعل عادة باستخدام حفازات أساسية.



شكل (٢): تفاعل أيترة المجموعات الهيدروكسيلية للبولي سكاريدات.

2. هدف البحث وأهميته (Research Aim and Importance):

نظراً لما يتمتع به الكيتوزان ومشتقاته من أهمية كبيرة في العديد من المجالات لذلك يهدف هذا البحث إلى اصطناع مشتق ايتري للكيتوزان وذلك بتعديل بنيته الكيميائية ودراسة خصائصه الفيزيائية المختلفة للحصول على ناتج بمرودود جيد عن طريق تفاعل الكيتوزان مع المنتول وتحديد هوية الناتج باستخدام المطيافيات المناسبة والحصول على أعلى درجة استبدال للناتج المحضر.

٣. الجزء العملي (Experimental Section):

٣,١ الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- ❖ جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي بروتوني نموذج 400MHz من شركة Bruker السويسرية (هيئة الطاقة الذرية - دمشق).
- ❖ جهاز مطيافية الأشعة ما تحت الأحمر نموذج FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
- ❖ جهاز تحليل حراري تفاضلي (Differential Scanning Calorimetry.) يحمل الرمز DSC131 من شركة (SETARAM) صنع فرنسا (هيئة الطاقة الذرية-دمشق) .
- ❖ جهاز تحليل الحراري الوزني Thermogravimetry Analyser يحمل الرمز TG 50 من شركة (Mettler Toledo) ، صنع سويسرا.

- ❖ فرن تجفيف نوع .memert.
 - ❖ جهاز قياس عكارة نوع Martini instruments Mi 415 .
 - ❖ ميزان تحليلي حساس بدقة تصل إلى (0.0001gr).
 - ❖ ميزان حرارة لمراقبة درجة حرارة التفاعل.
 - ❖ سخانة مزودة بمحرك مغناطيسي.
 - ❖ صفائح كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة من الألمنيوم مطلية بالسيليكا جل 60F254 قياس 20×20 من شركة Merck الألمانية.
- ٣,٢ المواد الكيميائية المستخدمة:

(المنتول، الكيتوزان، معدن الصوديوم، حمض كلور الماء، نظامي الهكسان، خلات الإيتيل، ميتانول، حمض الخل الثلجي، إيتانول، بوتانول، بروبانول، هبتانول).

إن جميع المواد الكيميائية المستخدمة في هذا البحث من إنتاج شركة:

PDH, MERCK & SIGMA ALDRICH

٣-٣ القسم العملي:

1-1-٣: المرحلة الأولى: تحضير الحفازات لكل من : (بروبيوكسيد الصوديوم ، بوتوكسيد

الصوديوم ، هبتوكسيد الصوديوم) [١٣]

تم أخذ أرلينة سعة (50ml) وسخانة مزودة بمحرك مغناطيسي وضع فيها 0.065 (1.495g- mol) من معدن الصوديوم بعد تقطيعه جيداً ، ثم يُضاف البروبانول مع الاستمرار بالتحريك لمدة أربعة وعشرون ساعة وبعد إذابة قطعة الصوديوم رفعت درجة الحرارة حسب درجة غليان كل من (بروبانول، بوتانول ، هبتانول) ، °C (176- 117-98) على التوالي وذلك لتبخير كمية الكحول المضافة، ومن ثم تُترك العينة في المجففة حتى الجفاف التام للحصول على مادة صلبة يتم طحنها بشكل جيد لتصبح على شكل بودرة وتم قياس العينة بواسطة ال pH للتأكد من أساسية الحفاز المحضر وبنفس الطريقة يتم تكرار العملية مع البوتانول والهبتانول .

١-٢-٣: المرحلة الثانية : اصطناع مشتق ايتري للكيوتوزان من خلال تفاعل الكيوتوزان مع المنتول بوجود (بروبوكسيد الصوديوم ، بوتوكسيد الصوديوم ، هبتوكسيد الصوديوم) .

يُضاف إلى حوجلة مصنفة سعة 100 مل مجهزة بمحرك مغناطيسي ومبرد عكوس (0.1 mol 0.00062-g) من الكيوتوزان المذاب في (5ml) من حمض كلور الماء الممدد بتركيز (%) 10، ومن ثم يُضاف (0.09g -0.0006 mol) من المنتول، ثم يُضاف (0.01g) من الحفاز القلوي المحضر و يُحرك مزيج التفاعل في حمام زيتي عند درجة حرارة 90°C مع مراقبة سير التفاعل بواسطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة (T.L.C) حتى انتهاء المادة الأولية باستخدام جملة جرف مكونة من (هكسان: خلات الإيثيل) (80%:20%)، عند انتهاء التفاعل يُترك المزيج ليبرد إلى درجة حرارة الغرفة، أخيراً يتم ترشيحه وغسله عدة مرات بالميتانول ليتم التخلص من اثار المواد المتفاعلة ومن ثم يجفف الراسب جيداً ويتم وزنه فتم الحصول على أعلى مردود عند استخدام الحفاز بروبوكسيد الصوديوم فكان المردود % 90 ودرجة الإستبدال 0.7 .

١-٣-٣: المرحلة الثالثة : تم حساب درجة الإستبدال لنواتج الأيترة المحضر حيث يتم وزن 0.05 g من الناتج ويحل في مزيج من الماء والأسيتون بنسبة 1:1 بحجم 25ml مع التحريك لمدة 24 ساعة على درجة حرارة المخبر ، بعد ذلك يضاف 1.25ml من هيدروكسيد البوتاسيوم 1M المحضر بالإيثانول إلى المزيج السابق مع التحريك لمدة 24 ساعة على درجة حرارة المخبر ،بعد ذلك يعاير فائض القلوي بمحلول من حمض كلور الماء 0.05M باستخدام مشعر الفينول فتالئين ،ثم يضاف للمحلول 2ml إضافية فائضة من حمض كلور الماء وبعد 24 ساعة يعاير باستخدام محلول من هيدروكسيد البوتاسيوم 0.05M .

٤-٤-١: المرحلة الرابعة: تحديد بعض الخصائص الفيزيائية لنواتج التفاعل:

يوضع في بيشر مزود بمحرك مغناطيسي 0.01gr من ناتج التفاعل ثم يضاف 10ml ماء مقطر مع التحريك عند درجة حرارة ° 30C مدة نصف ساعة فيتشكل محلول معلق لزج القوام، لنحصل على محلول تركيزه " 0.01gr/10ml "

4-3-1: قياس درجة العكارة Degree of Turbidity :

يتم بإستخدام جهاز قياس العكارة، حيث يوضع 10 ml من المحلول السابق في عبوة وتوضع ضمن الجهاز، وتُقاس درجة العكارة للتركيز المُحضر.

2-3-4: قياس الكثافة Density:

يتم ذلك باستخدام مقياس الكثافة ومن ثم تطبيق علاقة الكثافة:

$$d=m/v$$

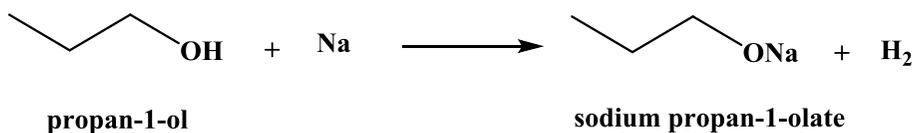
m: وزن المحمول (gr) ، v: حجم المحلول (ml)

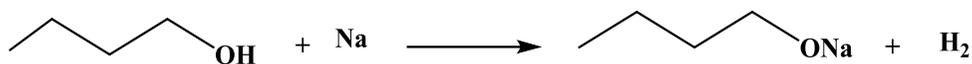
4-4: المرحلة الخامسة: التوصيف الحراري للبوليمر المحضر :

يتم دراسة الخصائص الحرارية للبوليمرات عن طريق قياس التغيرات الفيزيائية أو الكيميائية الحاصلة عند تعرض العينة لتغيرات محددة ومنتظمة من الحرارة مؤدية إلى تغير في الكتلة أو انتشار أو امتصاص طاقة ... إلخ ، فمثلاً تعد درجة الانصهار أو درجة الانتقال الزجاجي من التغيرات الفيزيائية التي تحصل للبوليمرات عند تعرضها للحرارة كون المركب قادر على العودة إلى حالته الأصلية ، أما التفكك أو الإحترق فتعتبر من التغيرات الكيميائية التي تحصل للبوليمرات عند تعرضها للحرارة كون المركب غير قادر على العودة إلى حالته الأصلية. لذلك تعتبر دراسة الخصائص الحرارية للبوليمرات من أهم الطرائق المستخدمة لمعرفة الثباتية الحرارية للبوليمير وإمكانية استخدامها في التطبيقات الملائمة ومن أهم طرائق التحليل الحراري هي المسح الحراري التفاضلي DSC و التحليل الحراري الوزني TGA و... إلخ

5. النتائج والمناقشة:

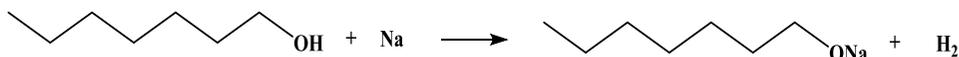
1-5: أولاً : تم تحضير حفازات أساسية من الألكوكسيدات الصوديوم بغية استخدامها حفاز وفق المعادلات التالية :





butan-1-ol

sodium butan-1-olate



heptan-1-ol

sodium heptan-1-olate



بروكسيد الصوديوم



هبتوكسيد الصوديوم

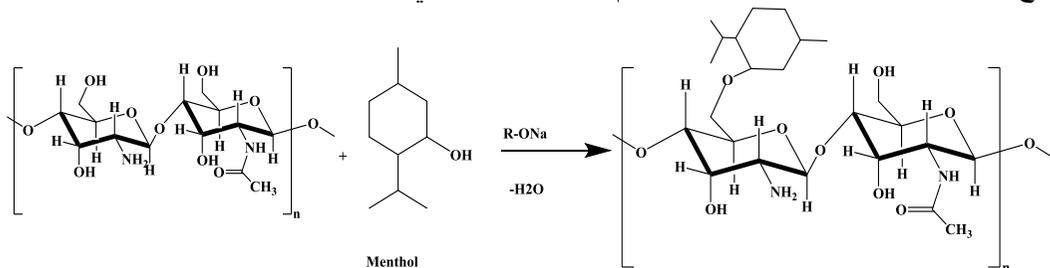


بوتوكسيد الصوديوم

شكل (٣): الألكوكسيدات الصوديوم التي تم تحضيرها .

بعد تحضير الحفازات تم اصطناع مشتق ايتري للكيروزان من خلال تفاعل الكيتوزان

مع المنتول بوجود ألكوكسيدات الصوديوم وفق التفاعل الآتي:



تفاعل: (1) تحضير مشتق ايتري للكيروزان من خلال تفاعل الكيتوزان مع المنتول

2-5: ثانياً: تم حساب درجة الإستبدال لنواتج الأيترة مرجعياً وفق العلاقة التالية : [١٤]

$$DS = \frac{nKOH \cdot Mr(RU)}{m_s - Mr(RCO) \cdot nKOH}$$

• حيث n KOH : عدد المولات الكمي من القلوي المستهلك في تفاعل الإيترة .

تعديل بنية الكيتوزان بأبيترته باستخدام المنتول ودراسة بعض خصائصه

- Mr (RU): الكتلة الجزيئية للوحدة البنائية للبوليمير الداخل في تفاعل الإستبدال.
 - m_s : وزن العينة، Mr (RCO): الوزن الجزيئي للمجموعات الإيتيرية الداخلة.
- فكانت درجة الإستبدال كالتالي :

جدول (1): تأثير الحفاز الأساسي المستخدم على اصطناع المشتق الأيتري للكيتوزان .

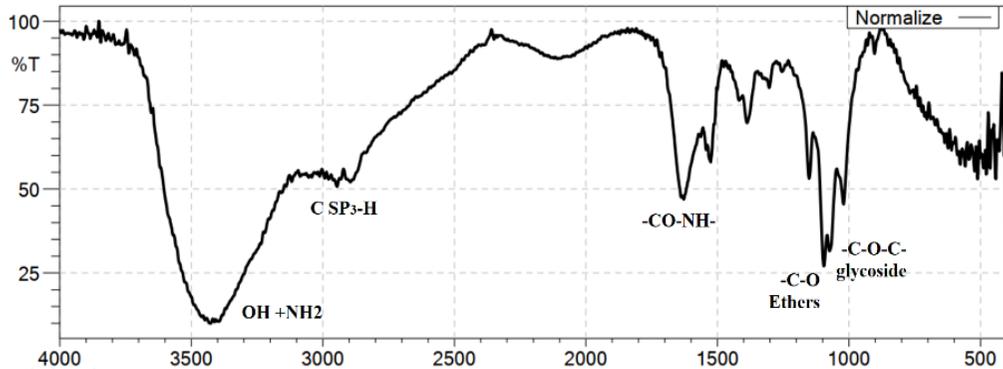
| هبتوكسيد الصوديوم | بوتوكسيد الصوديوم | بريوكسيد الصوديوم | الحفاز المُستخدم |
|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|
| 0.2 | 0.4 | 0.7 | درجة الاستبدال |
| 75% | 88% | 90% | المردود |
| 48h | 22h | 18h | زمن التفاعل |

حيث يلاحظ من جدول (1) أفضل حفاز مستخدم هو بريوكسيد الصوديوم من حيث

درجة الاستبدال و المردود و زمن التفاعل.

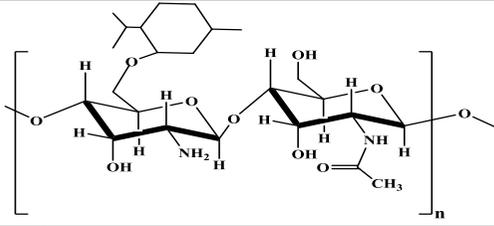
تم تحديد بنية المركب الناتج باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة حيث يوضح الشكل

طيف الأشعة تحت الحمراء لنتائج التفاعل .



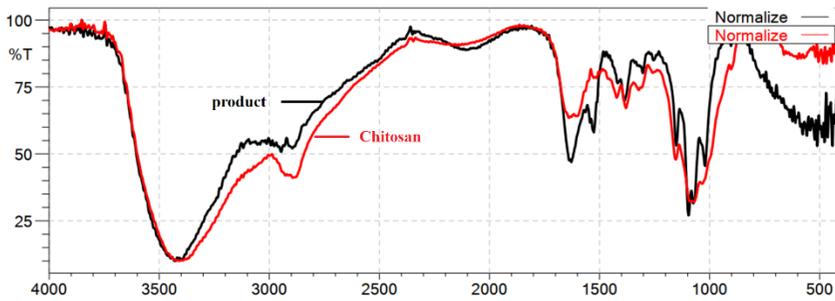
شكل (4): طيف الأشعة تحت الحمراء لنتائج التفاعل.

جدول (٢): تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء للمركب المحضر.

|  | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|---------------|--------------------|--------------|-------------|-----------------------------------------|
| C-O ethers | C-O-C الرابطة الغلوكونيدية | N-H انحناء الأمين الأولي | C-O امتطاط | C _{SP3} H | C=O Amide | -NH2 -OH | الزمرة الوظيفية |
| 1095 | 1151 | 1525 | 1074 | 2883 | 1637 | 3400 | الإمتطاط الموافق Cm ⁻¹ |

كما يلاحظ من مقارنة طيفي كلاً من الكيتوزان والكيتوزان المعدل إنزياح في قيمة

الإمتصاص العائدة للرابطة الأيتيرية دلالة على حصول إرتباط على البوليمر .

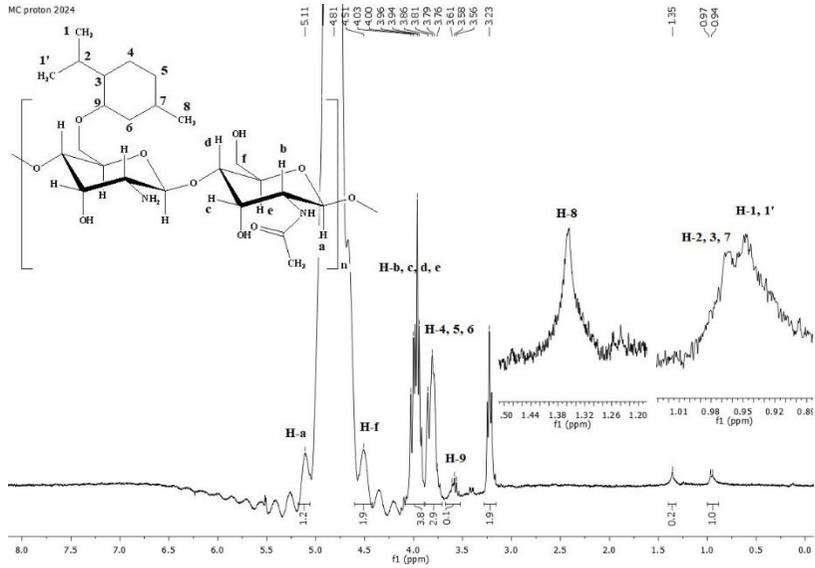


شكل (5) : طيف المقارنة أشعة تحت الحمراء لنتائج التفاعل مع الكيتوزان

كما تم إجراء طيف الطنين النووي البروتوني ¹H-NMR للتأكد من حصول الإرتباط ،

حيث يوضح الشكل التالي:

تعديل بنية الكيتوزان بأيتريته باستخدام المنتول ودراسة بعض خصائصه



شكل (6): طيف $^1\text{H-NMR}$ للبوليمر المحضر (400 MHz, D_2O , $\delta_{\text{TMS}} 0$ ppm).

يوضح الجدول (3): الآتي تفسير طيف الطنين النووي المغناطيسي البروتوني للناتج :

| نوع ذرة الهيدروجين | $^1\text{H-NMR}(\delta, \text{ppm})$ | NO. |
|--------------------|--------------------------------------|-------------|
| أليفاتية | 0.94(m) | H -1,1' |
| أليفاتية | 0.97(m) | H - ,2 ,3,7 |
| أليفاتية | 3.76 (m) | H -4 ,5 ,6 |
| أليفاتية | 1.35 (s) | H -8 |
| أليفاتية | 3.58 (m) | H -9 |
| سكرية | 3.86 (m) | H -b,c,d,e |
| سكرية | 4.51(s) | H - f |

| | | |
|-------|---------|-------|
| سكرية | 5.11(s) | H - a |
|-------|---------|-------|

3-5: ثالثاً: دراسة الخصائص الفيزيائية للمنتج المحضر:

تم تحضير محلول من ناتج التفاعل السابق للناتج المحضر بتركيز 0.01gr/10ml بعدها تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية تم قياس درجة الكثافة من خلال تحديد وزن حجم مُحدد بدقة من المحلول السابق ، إضافة إلى تحديد درجة العكارة باستخدام جهاز قياس العكارة، حيث يوضح الجدول الآتي قيم بعض الخصائص الفيزيائية التي تم تحديدها .
الجدول (٤) : التالي يظهر نتائج دراسة الخصائص الفيزيائية للمركب المحضر والكيوتوزان

| من حيث | الكيوتوزان | منتول بروبوكسيد | منتول بوتوكسيد | منتول هبتوكسيد |
|-----------------------|------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| الكثافة (gr/ml) | 1.3413 | 1.3121 | 1.3090 | 1.2898 |
| درجة العكارة (NTU) | 176 | 12 | 32 | 52 |

يلاحظ من قيم الجدول السابق إلى أن قيم الكثافة للمحاليل المحضرة للمشتقات أقل من قيم الكثافة للمحلول المحضر للكيوتوزان كمادة أولية ويعمل ذلك لصعوبة تغلغل جزيئات المذيب بين السلاسل البوليمرية للكيوتوزان التي تشكل روابط هيدروجينية قوية فيما بينها بينما في المشتقات المحضرة تكون عدد الروابط الهيدروجينية أقل وبنفس الطريقة ليتم درجة العكارة .

4-5: رابعاً: تم دراسة بعض الخصائص الحرارية للبوليمر المحضر :

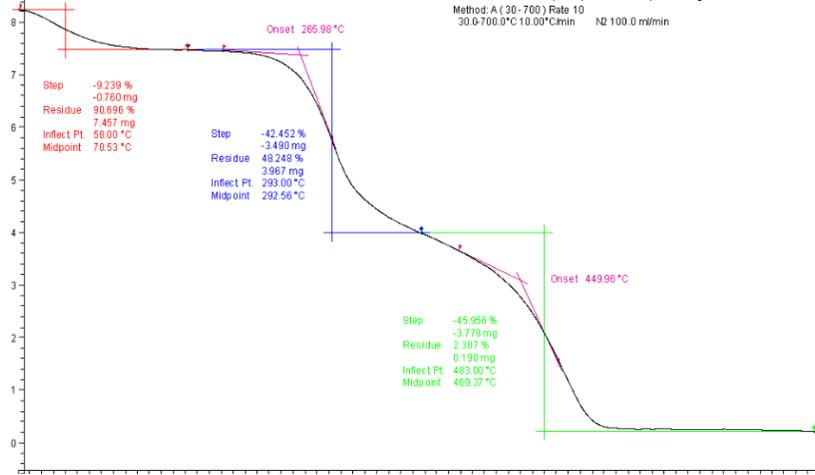
سجلت منحنيات التحليل الحراري الوزني TGA للبوليمر المحضر باستخدام جهاز التحليل الحراري الوزني وكانت شروط القياس كالآتي :

١ . كتلة عينة تتراوح بين (4-8) mg

٢ . المجال الحراري تتراوح بين (30-600 °C)

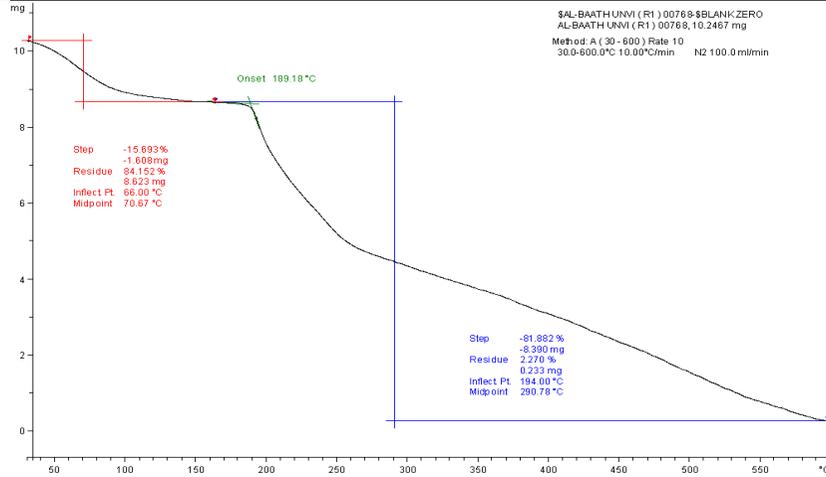
٣. سرعة مسح الحراري (10 °C)

حيث تم باستخدام منحنيات التحليل الحراري الوزني TGA للمركبات المحضرة تعين الثبات الحراري لها ومقارنتها مع المادة الأولية .
يبين الشكل التالي منحنيات التحليل الحراري الوزني للكيتوزان وللمركب المحضر، حيث يظهر في هذا المنحني ثلاث مناطق للخسارة الوزنية .



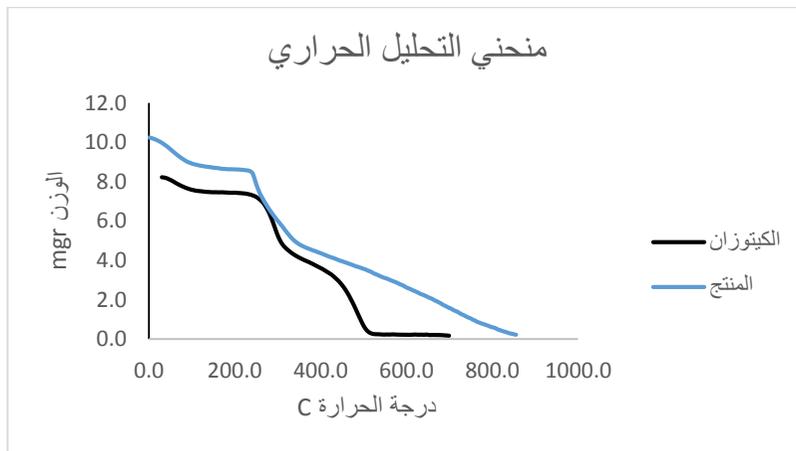
شكل (7): التحليل الحراري الوزني للكيتوزان

يظهر في هذا المنحني عدة مناطق لخسارة الوزن الناتجة عن الحرارة ، المنطقة الأولى : عند الدرجة $70,53^{\circ}\text{C}$ حيث توافق خسارة في وزن العينة قدره $9,24\%$ وتعود لوجود الرطوبة في العينة ، أما المنطقة الثانية: عند الدرجة $292,56^{\circ}\text{C}$ حيث توافق خسارة كبيرة في وزن العينة قدرها $42,45\%$ وتعود هذه المنطقة لتفكك الكيتوزان نتيجة الحرارة ، أخيراً المنطقة الثالثة :فوق درجة حرارة 300°C حيث توافق هذه الدرجة تفحم المركب واحتراقه وبالتالي خسارة ماتبقى من وزن البوليمير .



شكل (8): التحليل الحراري الوزني للمركب المحضر.

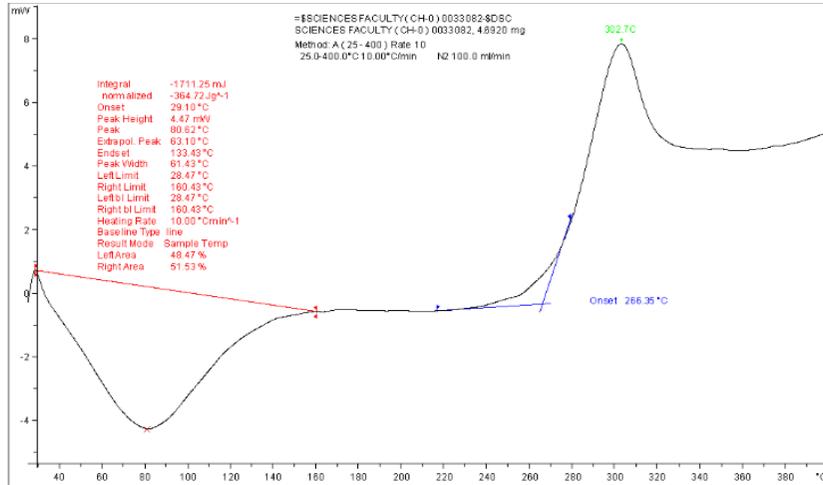
المنطقة الأولى : عند الدرجة 70.67°C حيث توافق خسارة في وزن العينة قدرها 15.69 وتعود لوجود الرطوبة في العينة ، أما **المنطقة الثانية :** عند الدرجة 290.78°C حيث توافق خسارة كبيرة في وزن العينة قدرها 81.88 وتعود هذه المنطقة لتفكك الكيتوزان نتيجة الحرارة ، أخيراً **المنطقة الثالثة :** فوق درجة حرارة 300°C حيث توافق هذه الدرجة تفحم المركب واحتراقه وبالتالي خسارة ماتبقى من وزن البوليمير .



شكل (9): تراكب التحليل الحراري الوزني للكيتوزان والمركب المحضر

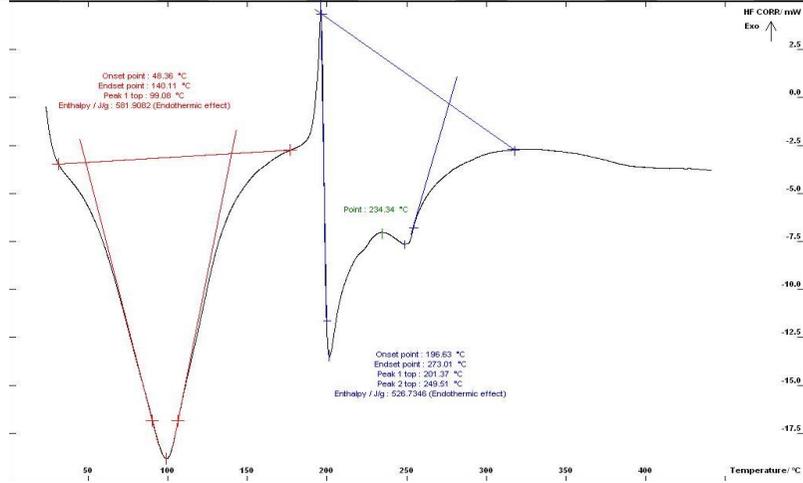
تعديل بنية الكيتوزان بأيتريته باستخدام المنتول ودراسة بعض خصائصه

يلاحظ من شكل (9) للمنحني البياني تراكب كل من TGA للكيتوزان والمركب المحضر انخفاض في درجة تفكك المشتق المحضر مقارنة بالكيتوزان مما يدل على سهولة تحلله . كما سجلت أيضاً منحني المسح الحراري التفاضلي DSC لكل من الكيتوزان و للبوليمير المحضر باستخدام جهاز المسح الحراري الوزني كما في الشكل الأتي :



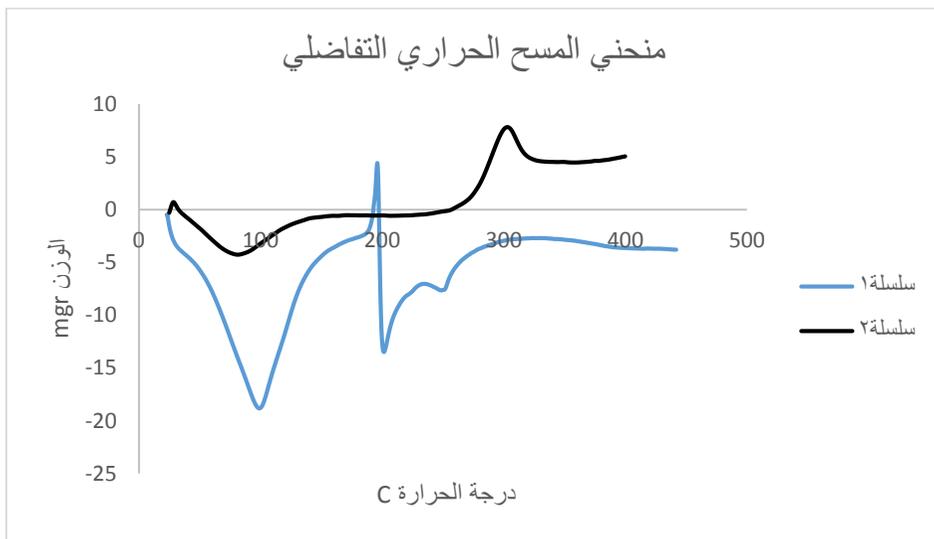
شكل (10): المسح الحراري التفاضلي للكيتوزان

يلاحظ من شكل شكل (10) قمة سالبة ناشئة للحرارة عند الدرجة 80.62°C تعود إلى التخلص من الرطوبة الموجودة داخل العينة، كما يلاحظ قمة أخرى موجبة ماصة للحرارة عند الدرجة 302.7°C عائدة إلى تفحم البوليمير (الكيتوزان) .



شكل (11): المسح الحراري التفاضلي للمركب المحضر.

يلاحظ من شكل (11) قمة الأولى سالبة ناشرة للحرارة عند الدرجة $99.08\text{ }^{\circ}\text{C}$ عائدة إلى التخلص من الرطوبة الموجودة داخل العينة، كما يلاحظ قمة ثانية موجبة ماصة للحرارة عند الدرجة $234\text{ }^{\circ}\text{C}$ عائدة إلى تفكك الرابطة الأيتيرية بين الكيتوزان والمنتول وقمة الثالثة موجبة عند الدرجة $249,51\text{ }^{\circ}\text{C}$ عائدة لبدء تقحم البوليمير (المشتق المحضر).



شكل (12): تراكب المسح الحراري التفاضلي للمركب المحضر والكيتوزان .

يلاحظ من شكل (12) ظهور قمة موجبة عند الدرجة 234°C عائدة إلى تفكك الرابطة الأيترية بين الكيتوزان والمنتول لم تكن موجودة بالكيتوزان ، كما يلاحظ انخفاض درجة الحرارة بدء التفحم للمشتق المحضر مقارنة مع الكيتوزان بمقدار $53,19^{\circ}\text{C}$ - ويعلل ذلك لإنخفاض الروابط الهيدروجينية بين السلاسل البوليميرية .

٦- الإستنتاجات :

- تم اصطناع مشتق إيتري للكيتوزان وذلك من خلال تفاعل غول طبيعي(المنتول) مع الكيتوزان ، وتم توصيف المشتق المحضر باستخدام الطرائق الطيفية المناسبة.
- تم تحديد بعض الخصائص الفيزيائية "درجة العكارة، الكثافة"المحاليل المائية للمركب المحضر ومقارنته مع المحلول المائي المحمص للكيتوزان .
- تم دراسة حفازات أساسية مختلفة لتحديد أعلى درجة استبدال للمشتق المحضر حيث تبين نتيجة الدراسة أن أعلى درجة استبدال للزمرة الوظيفية في السلسلة البوليميرية للكيتوزان كانت عند استخدام بروبيوكسيد الصوديوم .
- تم دراسة التوصيف الحراري من خلال إجراء المسح الحراري التفاضلي والتحليل الحراري الوزني للمشتق المحضر ومقارنته مع الكيتوزان حيث تبين نتيجة الدراسة أن ظهور قمة موجبة عند الدرجة 234°C عائدة إلى تفكك الرابطة الأيترية بين الكيتوزان والمنتول لم تكن موجودة بالكيتوزان ، كما يلاحظ انخفاض درجة الحرارة بدء التفحم للمشتق المحضر مقارنة مع الكيتوزان بمقدار $53,19^{\circ}\text{C}$ - ويعلل ذلك لإنخفاض الروابط الهيدروجينية بين السلاسل البوليميرية .
- نوصي بدراسة مشتقات بوليميرية سكرية أخرى كونها غير سامة وقابلة للتحلل الحيوي .
- نوصي بدراسة أغوال طبيعية أخرى في تخضير مشتقات أخرى للكيتوزان باستخدام الشروط التي تم التوصل إليها في دراستنا .

- [1] Huang Q, Yu H, Ru Q. Bioavailability and delivery of nutraceuticals using nanotechnology. Journal of food science. 2010 Jan;75(1):R50-7.).
- [2] Abdelhafid Karrat ,Aziz Amine ,Recent advances in chitosane – based electrochemical sensors and biosensors-07ISSUE2(2020)66-93.
- [3] Agnihotri SA, Mallikarjuna NN, Aminabhavi TM. Recent advances on chitosan-based micro-and nanoparticles in drug delivery. Journal of controlled release. 2004 Nov 5;100(1):5-28.
- [4] Fatma youcefi, Effet bio préservateur du chitosane à des substances proteique antimicrobiennes dans le cas des produits marins , l'obtention du titre de Docteur en sciences , de l'université de Mostaganem (2015).
- [5]CEDRIC D,JULIE.,2019 -Modification of Chitosan for the Generation of Functional Derivatives, ,University Clermont Auvergne,1sted ,Ferrand, France. Pag 33.
- [6]-TOMAS J,CARLOS H,JESUS R,2018-An Overview of the Chemical Modification of Chitosan and Their advantages .Green Materials ,Volume 6, Issue GMAT4, Universidad de Guanajuato, 1st ed,Salvatierra,Mexico.pag 131-142.
- [7]YINGQI M,WENQIANG T,ZHANYONG G ,2018-Synthesis Characterization, and Antifungal Property of Hydroxypropyltrimethyl Ammonium Chitosan Halogenated Acetates .1sted, Marine Drugs/Volume16 /Issue315 .www.mdpi.com,pag14 .
- [8] Mi Y, Tan W, Zhang J, Wei L, Chen Y, Li Q, Dong F, Guo Z. Synthesis, characterization, and antifungal property of hydroxypropyltrimethyl ammonium chitosan halogenated acetates. Marine Drugs. 2018 Sep 5;16(9):315.

- [9] Bellouti Fatima , Hadj Djilani Soumeiya ,preparation de chitosane à partir des carapaces de crevette: étude et caractérisations, Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention d'un diplôme de Master ,université Djilali Bounaama de Khemis Miliana (2018).
- [10] Lin X, Gong X, Ruan Q, Xu W, Zhang C, Zhao K. Antimicrobial application of chitosan derivatives and their nanocomposites. *Current Medicinal Chemistry*. (2023) May 1;30(15):1736-55.
- [11] Kankariya Y, Chatterjee B. Biomedical Application Of Chitosan And Chitosan Derivatives: A Comprehensive Review. *Current Pharmaceutical Design*. (2023) May 24.
- [12] Bellouti Fatima , Hadj Djilani Soumeiya ,preparation de chitosane à partir des carapaces de crevette: étude et caractérisations, Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention d'un diplôme de Master ,université Djilali Bounaama de Khemis Miliana (2018).
- [13] Chandran K, Nithya R, Sankaran K, Gopalan A, Ganesan V. Synthesis and characterization of sodium alkoxides. *Bulletin of Materials Science*. 2006 Apr;29:173-9.
- [14] D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, and W. Wagenknecht, *Systematics of Cellulose Functionalization:Section 4.1–4.1.4*, vol. 2. 1998