اصطناع بعض أسس شيف مشتقة من الساليسيل الدهيد وتوصيفها وتعيين البارامترات الحركية اعتماداً على تقنية الاستخلاص

حميد عيسى وفاروق قنديل وأحمد فلاح

قسم الكيمياء – كلية العلوم- جامعة دمشق– سورية

تاريخ الإيداع 2011/02/16

قبل للنشر في 2011/07/05

الملخص

يركز هذا البحث على تصنيع أسس شيف رباعية التسنن من تكاثف الساليسيل الدهيد مع 4,1- ثنائي أمينوالبنزن، 3,1 -ثنائي أمينوالبنزن، وحددت هوياتها بالتقنيات الطيفية المختلفة (GC-MS,^{1}H-NMR,IR)، ودرس تأثير زمن الرج في عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ، ومن خلال هذه الدراسة حسبتْ ونوقشتِ البارامترات الحركية من المخططات البيانية التي حصلنا منها على أفضل خط مستقيم من رسم log(a-x) مقابل الزمن أو نتيجة رسم 1/(a-x) مقابل الزمن إذ إن (a-x) يمثل تركيز النحاس المتبقي بالطور المائي، ومنها حسبتِ البارامترات الحركية التي تمثل:

(n) رتبة التفاعل، (K) ثابت سرعة التفاعل، ($t_{1/2}$) عمر النصف للتفاعل بين المرتبطات المحضرة والنحاس ثنائي التكافؤ.

الكلمات المفتاحية: أسس شيف، بارامترات حركية، سرعة التفاعل.

Synthesis and Identification Some of Schiff Bases Derived From Salicylaldehyde and Determination of kinetic parameters reliance on Extraction technique

H. Essa; F. Kandil and A. Falah

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

Received 16/02/2011

Accepted 05/07/2011

ABSTRACT

This work was focused on the synthesis of tetradentate Schiff bases which were prepared by condensation of salicylaldehyde with 1,4-diaminobenzene and 1,3-diaminobenzene. The Schiff base ligands were checked by different spectral technique (GC-MS, ^{1}H-NMR, IR). The influences of shaking time on the extraction of Cu (II) using solvent extraction technique was studied. Then the Kinitic parameters were calculated from schemes which give best line through drawing log (a-x) vs time or 1/(a-x) vs time or [Cu^{2+}] vs time, whereas (a-x) represents Cu(II) concentration in water phase and from it (n) reaction order, (K) reaction rate constant ($t_{1/2}$) reaction half between prepared ligand and Cu (II) were calculated.

Key words: Schiff bases, Extraction, Kinitic parameters, Reaction rate.

1- مقدمة

تُعد أسس شيف مرتبطات مميزة وفعالة وتُدرس على نطـاق واسـع فـي الكيميـاء التساندية. وهي مستقرة تحت شروط الأكسدة والإرجاع المختلفة [1-3]. فوجود زمـرتين مانحتين للأزواج الالكترونية على الأقل بأسس شيف يؤمن وجود مواضع ربط تـساندي بين أسس شيف وأيون المعدن، ولذا استخدم كثير من المعقدات المعدنيـة لأسـس شـيف كنماذج اصطناعية للجزيئات الحيوية وحفازات في الـصناعات الكيميائيـة [4]. حيـثُ تُسيطر على أداء المعادن في تشكيلة كبيرة مـن التحـولات العامـة المـساعدة [5,6]، واستخدمت معقدات المعادن الانتقالية لهذه المركبات في عمليات كثيرة كعوامل حفـازة أو مساعدة مثل نقل الأكسجين كوسطاء في تفاعلات الأكسدة والإرجاع العضوية وعمليـات الأكسدة الأخرى وفي تصميم أقطاب انتقائية [7]. واستُخدمتْ في عمليـات الاسـتخلاص على نطاق واسع. إذ إن لها القدرة على التفاعل مع العديد من المعادن بسبب احتواء هـذه (المركبات) المرتبطات على ذرات مانحة للأزواج الإلكترونية الحرة وتـشكيل معقـدات ملونة قابلة للانحلال في المحلات العضوية [8]. وهذا هو سبب نجاح عملية الاستخلاص لهذه المعقدات بواسطة تقنية الاستخلاص سائل - سائل المعروفة التي تقـوم علـى نقـل المادة المنحلة من الطور المائي إلى طور آخر سائل غير قابل للانحلال في المـاء هـو الطور العضوي. تؤدي المركبات الناتجة من تفاعل المركبـات الكربونيليـة (الدهيديـة أوكيتونيـة) أحاديـة أو ثنائيـة الوظيفـة مـع الأمينـات والمعروفـة بأسـس شـيف (Schiff's base) المفتوحة أوالحلقية دوراً كبيرا في تطوير الكيمياء التـساندية وتـشكيل معقدات مع أكثر المعادن الانتقالية مثل (.....Cu^{2+},Ag^{+},Ni^{2+},Cd^{2+},Fe^{2+}). وعدد من كاتيونات المعادن القلوية [9].

ولذا قمنا بتحضير بعض المرتبطات المصنعة مسبقاً وتحديد هوياتها بالطرائق الطيفية المختلفة ودراستها حركياً بالاعتماد على تقنية الاستخلاص بـالمحلات للنحـاس ثنـائي التكافؤ.

2- هدف البحث

هدفَ هذا البحث إلى تحضير بعض أسس شيف المفتوحة وتعيين البارامترات الحركية بمعلومية التركيز المتبقي للنحاس ثنائي التكافؤ مقابل الزمن التي تم الحصول عليها مـن دراسة استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ خلال أزمنة مختلفة باستخدام تقنيـة الامتـصاص الذري(لهب).

3- مواد البحث وطرائقه

1.3 المواد: 4,1-ثنائي أمينوالبنزن، 3,1-ثنائي أمينوالبنزن، ساليسيل الدهيد، كحول ايتيلي (شركةSigma).

2.3 الأجهزة:

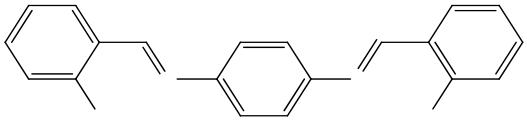
- جهازالكروماتوغرافيا الغازيـة المرتبطـة بمطيافيـة الكتلـة GC-MS مـن نـوع GC-MS QP50A:Shima Dzn (E170ev) (EI 70ev) درجة حـرارة الحـاقن 280^0C، درجة حرارة الكاشف 300^0C، سرعة التدفق: 0.9ml/min المـسح مـن: 45m/z -500m/z نوع العمود Optima-Saccent (30m0.25mm) ×o.25nm) ضغط العمود 2801 Kpa. البرنامج الحراري: الارتفـاع مـن 40^0C إلـى 300^0C والثبات (10^0C/min).
- جهاز ^{1}H-NMR نموذج Avance 400MHZ من شركة Bruker الألمانية.
- جهاز(FT- IR spectrometer) نموذج impact 415 من شركة Nicolet الأمريكية.
- ميزان الكتروني ذو أربعة أرقام عشرية Sartorius Basic.
- مقياس pH من نوع Orion ذو الرقم 42 OA.
- جهاز الامتصاص الذري من نوع GPC9 32 AA شركة (Hitachi)

3.3 طريقة العمل:

1.3.3. اصطناع المرتبطات:

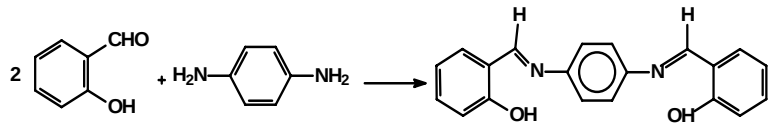
1.1.3.3. تحضير المرتبطة (I) ذات الصيغة الآتية:

3,8-diaza-4,7-benzo,(2',2'-dihydroxyphenyl)2,8-decadiene. (IUPAC)
Or 2,2'- ((1E,1E') - (1,4- phenylenebis (azanylylidene)) bis (methanyl-ydene)) diphenol



(I)

حضرت المرتبطة (I) وفق المعادلة التالية:

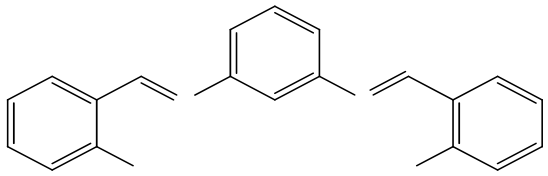


طريقة العمل:

حل (1.32 g -0.1 mol) من بارا امينوا أنيلين (p-فينيلين دي أمين) في 40 ml من خلات الايتيل وكمية من الساليسيل الدهيد مقدارها (2.44 g -0.2 mol) في 40 ml مـن خلات الايتيل. يتم التفاعل بنسبة مولية (2:1) من ثنائي الأمين والالدهيد علـى التـوالي. سخن مزيج التفاعل مدة نصف ساعة مع التحريك المستمر فتشكل راسب أحمر اللون على الساخن. برد الراسب في حمام ثلجي وأُعيدت بلورته من التولوين أو N,N-ثنائي ميتيـل فورم أميد.المركب الناتج ذو بلورات برتقالية اللون لاينحل في الماء لكنه ينحل في ثنـائي كلورالميتان والكلوروفورم [10].

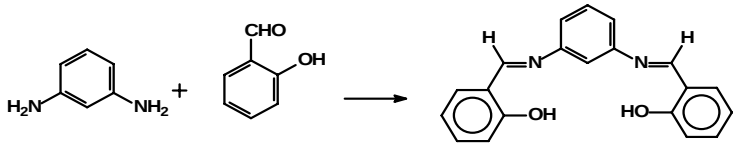
2.1.3.3. تحضير المرتبطة (II) ذات الصيغة الآتية:

3,7-diaza-4,6-bezeno-(2',2'-dihydoxyphenyl)-2,7-nonadiene. (IUPAC)
Or 2,2'- ((1E,1E')-(1,3-phenylenebis (azanylylidene)) bis (methanyl-ydene)) diphenol.



(II)

حضرت المرتبطة (II) وفق المعادلة الآتية:



طريقة العمل:

حل (1.32 g -0.1 mol) من 3,1-ثنائي أمينو البنزن (ميتا- فينيلين دي أمين) فـي 40 ml من خلات الايتيل وكمية من الساليسيل الدهيد مقدارها (2.44 g -0.2 mol) في 40ml من خلات الايتيل. أُجري التفاعل بنسبة مولية (1:2) من ثنائي الأمين والالدهيـد على التوالي. سخن خليط التفاعل مدة نصف ساعة مع التحريك المستمر فتشكل راسـب بني اللون على الساخن، وبرد في حمام ثلجي وأعيدت بلورته من الميتـانول أو خـلات الايتيل. المركب الناتج على شكل بلورات بنية اللون لاينحل في الماء لكنه ينحل في ثنائي كلور الميتان والكلوروفورم [11].

N N

OH HO

2.3.3 .الاستخلاص:

درستِ المركبات (I,II) كمستخلصات لكـاتيون النحـاس الثنـائي (Cu^{+2}) بتقنيـة الاستخلاص سائل سائل المعروفة، وذلك لأنّه من العناصر ذات الأهميـة بالنـسبة إلـى الكائنات الحية كالنبات فضلاً عن أنّه يعد العنصر المثالي قياساً إلى العناصر الأخرى في عمليات الاستخلاص. ودرس تأثير زمن الرج في عملية الاستخلاص بعد تثبيـت بعـض العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص مثل (pH الوسط المائي، المحـلات العـضوية، وتركيز المرتبطة) وعينت تراكيز النحاس الثنائي بواسطة الامتصاص الذري.

3.3.3.إجراءات الاستخلاص:

يؤخذ الطور المائي المحتوي على الكاتيون بعد عملية الاستخلاص ويفصل الطـوران غير الممتزجين، ويعين تركيز الكاتيون المتبقي فـي الطـور المـائي دون اسـتخلاص باستخدام جهاز الامتصاص الذري، ثُم يطرح التركيز المحسوب مـن تركيـز الكـاتيون الابتدائي قبل الاستخلاص، والفارق عبارة عن تركيز الكاتيون المستخلص مـن الطـور المائي إلى الطور العضوي [12].

$$[M]_{org}^{m+} = [M]_{aq\ Total}^{m+} - [M]_{aq}^{m+}$$

$[M]_{org}^{m+}$: تركيز الكاتيون المستخلص للطور العضوي.

$[M]_{aq}^{m+}$: تركيز الكاتيون المتبقي في الطور المائي دون الاستخلاص.

$[M]_{aq\ Total}^{m+}$: تركيز الكاتيون الابتدائي في الطور المائي قبل عملية الاستخلاص.

4.3.3. طريقة تعيين ثوابت السرعة [13]:

يعين ثابت سرعة التفاعل ومرتبتة بيانياً سواء كان من المرتبة الصفرية أو الأولى أو الثانية وذلك كالآتي:

1.4.3.3 تفاعلات المرتبة الصفرية:

يتصف تفاعل المرتبة الصفرية بيانياً بسهولة تعرفها نظراً إلى ما تمتاز به من ثبـات سرعتها رغم استهلاك المادة المتفاعلة. لذلك إذا رسمنا تغير التركيز بتغير الـزمن فـي تفاعل ما من هذا النوع كان البياني الناتج خطاً مستقيماً ميله يساوي ثابت السرعة.

2.4.3.3 تفاعلات المرتبة الأولى:

يتصف تفاعل المرتبة الأولى بيانياً بأنه دائماً منحنى أسي، تأخذ معادلته الصيغة الآتية:

$$[A]_t = [A]_0 \exp(-kt)$$

يمثل $[A]_t$ التركيز في الزمن t ويمثل $[A]_0$ التركيز الابتدائي

ويمكن كتابة سرعة التفاعل في صورتها الأخيرة باستخدام حساب التفاضل والتكامـل بالشكل الآتي:

$$\mathbf{Ln(a) - ln(a-x) = kt}$$

وبرسم ln(a-x) بدلالة الزمن ينبغي الحصول على خط مستقيم ميله يساوي k–، ومنه نحسب قيمة ثابت السرعة.

أما عمر النصف: فهو الزمن الذي يكون عنده (x = a/2). نعوض x في المعادلة بقيمتها a /2 فينتج:

$$\mathbf{kt_{1/2} = ln\ 2}$$

3.4.3.3 تفاعلات المرتبة الثانية

ويعين ثابت السرعة بيانياً برسم مقلوب التركيز(1/x) بدلالة الزمن وفق المعادلة الآتية:

$$\frac{\mathbf{1}}{\mathbf{a-x}} - \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{a}} = \mathbf{kt}$$

حيثُ ينبغي الحصول على خط مستقيم ميله يساوي ($k(t^{-1}\ a^{-1})$.

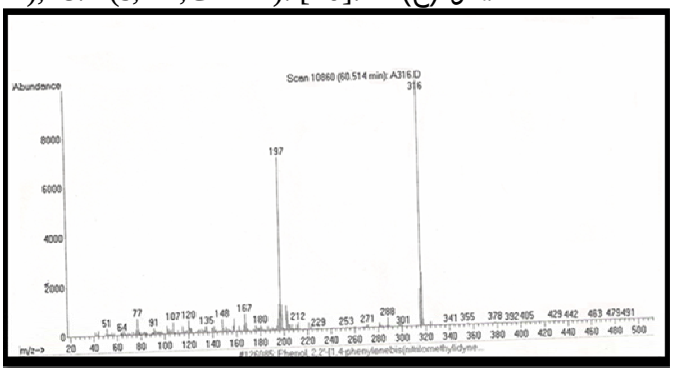
أما عمر النصف فيكون مساوياً ($t_{1/2}$= 1/ka)

4. النتائج والمناقشة

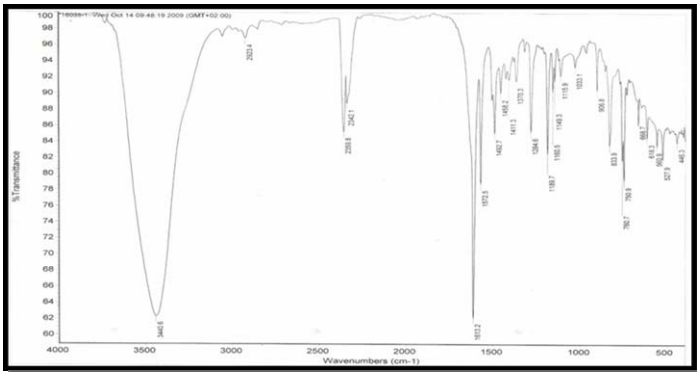
1.4. توصيف المركبات المحضرة:

1.1.4. المرتبطة (I)

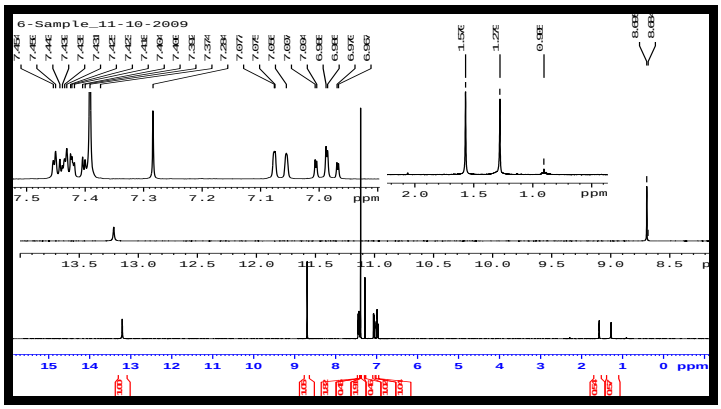
Yield: (85%), m.p:(216C^0),Empirical formula:($C_{20}H_{16}N_2O_2$),M.Wt: (316g)
MS: m/e 316(P,100%), 222 (7.1%), 197(71%), 121(5.5%), 107(4.8%), 91(2.7%), 77(6.8%). الشكل (أ)
IR (KBr disk): 1613.2 cm^{-1}(C=N), 1284.6 cm^{-1}(C-O), 2923.4 cm^{-1} (C-H), 1492.7 cm^{-1}(C=C), 3440.6 cm^{-1}(-O-H) الشكل (ب).
^{1}H-NMR ($CDCl_3$-400MHz) δ=13.2 (s,2H,OH), 6.967-7.454 (m,12H,Ar), 8.7 (s,2H,CH=N). [10]. الشكل (ج)



الشكل(أ) طيف MS للمركب (I)



الشكل (ب) طيف IR للمرتبطة (I) (KBr)



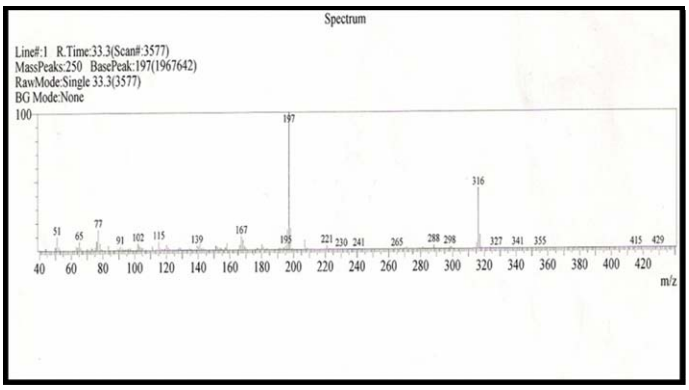
الشكل (ج) طيف H-NMR للمرتبطة (I) في $CDCl_3$

2.1.4. المرتبطة (II)

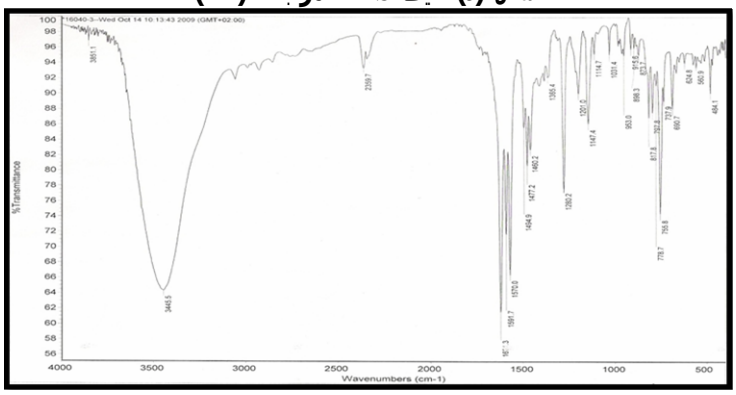
Yield:(85%),m.p:(105C^0),Empirical formula:($C_{20}H_{16}N_2O_2$), M.Wt:(316g). MS:m/e316(P,50%),221(7.4%),197(100%),77(15%). الشكل (د)

IR (KBr disk):1621.3 cm^{-1}(C=N), 1280.2 cm^{-1}(C-O), 3095 cm^{-1} (C-H,Ar) ,1494.9 cm^{-1}(C=C) ,3445.5 cm^{-1}(-OH). الشكل (هـ)

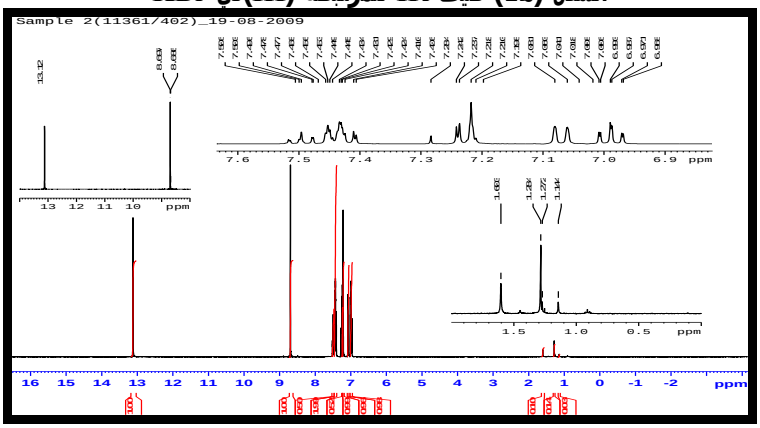
^{1}H-NMR($CDCl_3$-400MHz) δ=13.12(s,2H,OH),6.98-7.45 (m,12H,Ar) , 8.67 (s,2H,N=CH).[11] الشكل (و)



الشكل (د) طيف MS للمرتبطة (III)



الشكل (هـ) طيف IR للمرتبطة (III)في KBr



الشكل (و) طيف H-NMR للمرتبطة (III) في $CDCl_3$

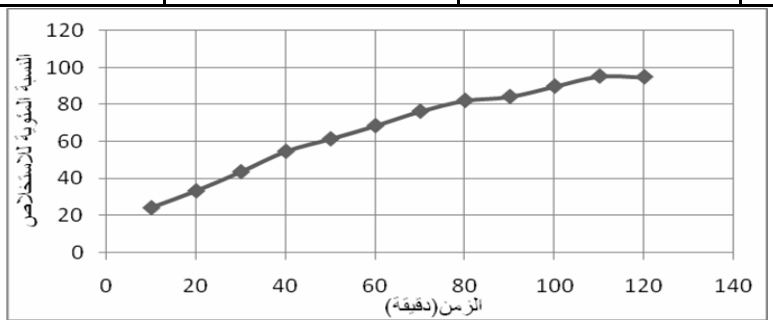
2.4. نتائج دراسة تأثير زمن الرج في عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ:

حضرت محاليل تركيزها (1×10^{-3} mol/l) من المرتبطات (I,II) في محلول الكلوروفورم ومحلول مائي من النحاس ثنائي التكافؤ تركيزه (1×10^{-3} mol/l) عند (pH=8) في درجة حرارة المخبر ($25\pm2\ ^0C$)، وعين تركيز النحاس الثنائي المستخلص إلى الطور العضوي بالامتصاص الذري ودرس تأثير الزمن في النسبة المئوية للاستخلاص.فحصلنا على النتائج الموضحة بالجداول الآتية:

الجدول (1.2.4) نتائج استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبط (I) ذات التركيز (1×10^{-3} mol/l) في محل الكلوروفورم خلال أزمنه مختلفة وتعيينه بالامتصاص الذري.

$\alpha = 90\ \%$ $n = 3$

الزمن (دقيقة)	تركيز $[Cu]_{aq}$ المتبقي في الطور المائي بعد عملية استخلاص خلال مرة واحدة 10^{-3} mol/l	تركيز $[Cu]_{org}$ بعد عملية استخلاص خلال مرة واحدة 10^{-3} mol/l	النسبة المئوية للاستخلاص P% $\bar{x}\pm\frac{ts}{\sqrt{n}}$
10	0.677±0.005	0.223±0.013	24.3±1.4
20	0.566±0.006	0.334±0.009	33.4±0.7
30	0.563±0.012	0.437±0.007	43.7±0.5
40	0.453±0.010	0.547±0.002	54.7±0.6
50	0.386±0.008	0.614±0.005	61.4±1.1
60	0.315±0.006	0.685±0.009	68.5±0.5
70	0.237±0.011	0.763±0.006	76.3±0.8
80	0.179±0.007	0.821±0.007	82.1±0.6
90	0.158±0.013	0.842±0.011	84.2±0.2
100	0.102±0.008	0.898±0.009	89.8±1.1
110	0.048±0.004	0.952±0.012	95.2±0.6
120	0.052±0.007	0.948±0.016	94.8±0.2

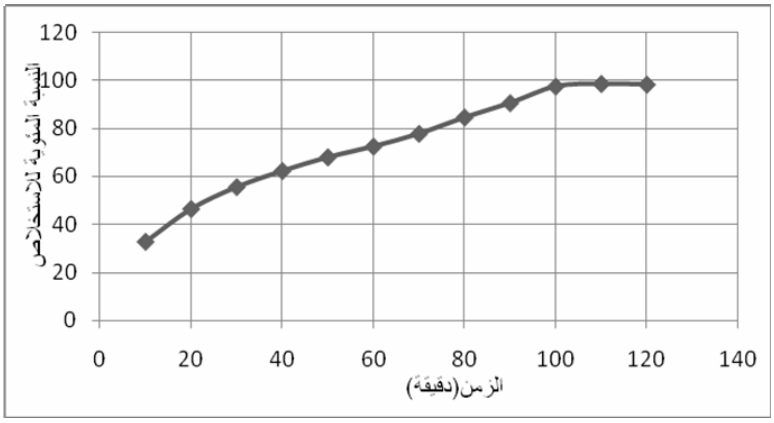


الشكل (1.2.4) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبط (I) خلال أزمنة مختلفة.

الجدول (2.2.4) نتائج استخلاص النحاس ثنائي التكـافؤ بمحلـول المرتبطـة (II) ذات التركيـز (1×10^{-3} mol/l) في الكلوروفورم خلال أزمنه مختلفة وتعيينه بالامتصاص الذري.

α = 90 % n = 3

الزمن(دقيقة)	تركيز $[Cu]_{aq}$ المتبقي في الطور المائي بعد عملية استخلاص خلال مرة واحدة 10^{-3} mol/l	تركيز $[Cu]_{org}$ بعد عملية استخلاص خلال مرة واحدة 10^{-3} mol/l	النسبة المئوية للاستخلاص P% $\bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
10	0.674±0.008	0.326±0.004	32.6±0.8
20	0.537±0.014	0.463±0.012	46.3±0.3
30	0.446±0.002	0.554±0.006	55.4±0.7
40	0.379±0.007	0.621±0.002	62.1±0.6
50	0.282±0.005	0.718±0.005	67.8±0.6
60	0.277±0.008	0.723±0.012	72.3±0.4
70	0.224±0.003	0.776±0.008	77.6±1.1
80	0.157±0.009	0.843±0.007	84.4±0.9
90	0.096±0.010	0.904±0.004	90.4±0.7
100	0.027±0.007	0.973±0.008	97.3±0.8
110	0.016±0.013	0.984±0.005	98.4±0.5
120	0.019±0.007	0.981±0.009	98.1±0.2



الشكل (2.2.4) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطـة (II) خلال أزمنة مختلفة.

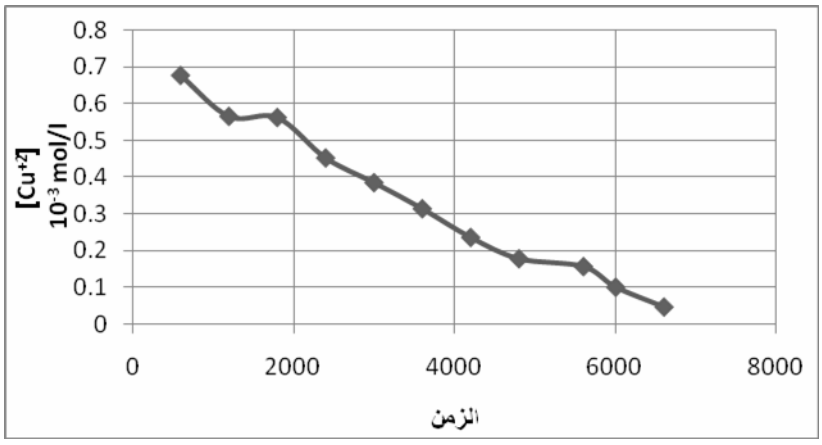
4-3.. نتائج الدراسة الحركية:

الدراسات الحركية المستنتجة من دراسة تأثير زمن الرج في عملية الاستخلاص.

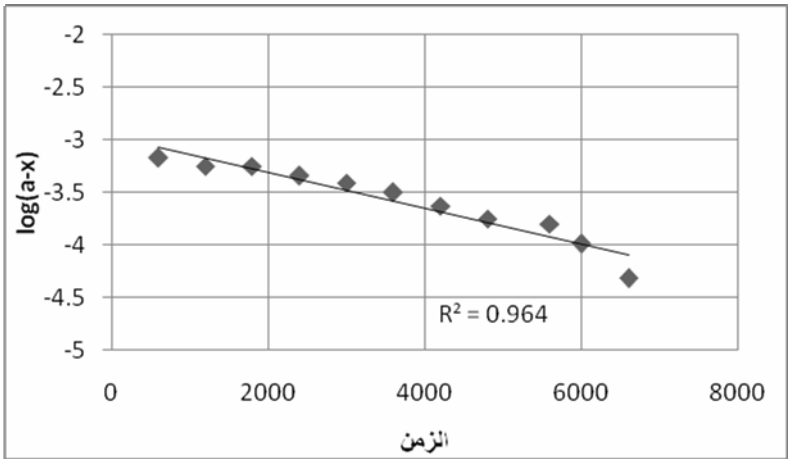
1.3.4. الدراسة الحركية للمرتبطة (I):

الجدول (1.3.4) تناقص تركيز النحاس مع الزمن بالنسبة إلى المرتبطة (I)

1/(a-x)	Log(a-x)	$[Cu^{+2}]$ 10^{-3} mol/l	الزمن (بالثانية)
1477	-3.17	0.677	600
1767	-3.25	0.566	1200
1776	-3.25	0.563	1800
2208	-3.34	0.453	2400
2591	-3.41	0.386	3000
3175	-3.50	0.315	3600
4219	-3.63	0.237	4200
5587	-3.75	0.179	4800
6329	-3.80	0.158	5600
9804	-3.99	0.102	6000
20833	-4.32	0.048	6600



الشكل (1.1.3.4) تناقص تركيز النحاس مع تغير الزمن للمرتبطة(I)



الشكل (2.1.3.4) العلاقة بين log (a-x) مقابل الزمن للمرتبطة (I) .

$$\text{Slope} = \frac{-3.75 - 3.25}{4800 - 1800} = \frac{-0.5}{3000} = -1.67 \times 10^{-4}$$

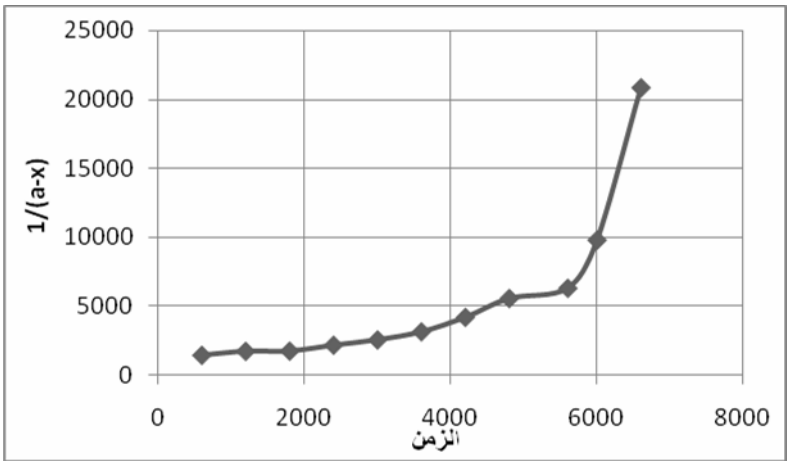
$$\text{Log}(a-x) = k.t/2.303$$

$$\text{Slope} = -k/2.303$$

$$k = 1.67 \times 10^{-4} \times 2.303 = 3.8 \times 10^{-4}\ s^{-1}$$

$$t_{1/2} = (2.303 \log 2)/k$$

$$= 1824.4\ s^{-1}$$

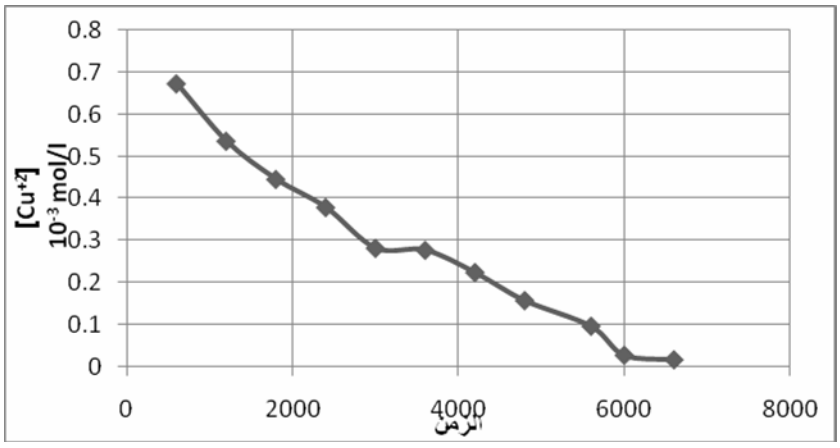


الشكل (3.1.3.4) العلاقة بين 1/(a-x) بدلالة الزمن للمرتبطة (I)

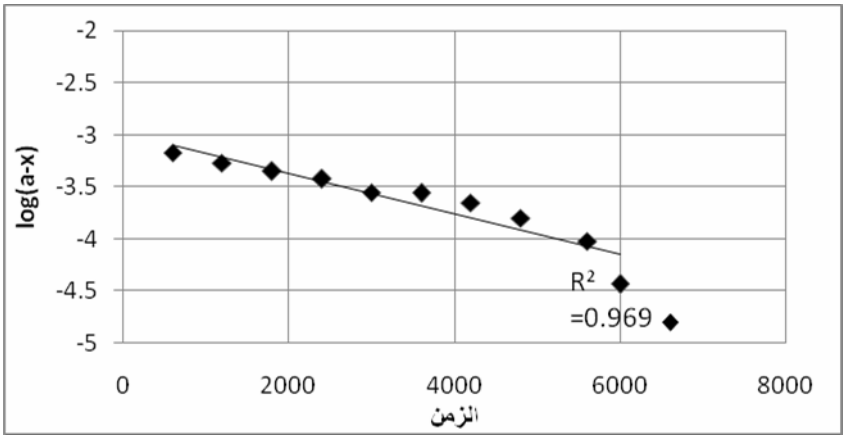
(2.3.4) الدراسة الحركية للمرتبطة (II)

الجدول (2.3.4) تناقص تركيز النحاس مع الزمن بالنسبة إلى المرتبطة (II)

1/(a-x)	Log(a-x)	$[Cu^{+2}]$ 10^{-3} mol/l	الزمن (بالثانية)
1484	-3.17	0.674	600
1862	-3.27	0.537	1200
2242	-3.35	0.446	1800
2639	-3.42	0.379	2400
3546	-3.55	0.282	3000
3610	-3.56	0.277	3600
4464	-3.65	0.224	4200
6369	-3.80	0.157	4800
10417	-4.02	0.096	5600
37037	-4.57	0.027	6000
62500	-4.80	0.016	6600



الشكل (1.2.3.4) تناقص تركيز النحاس ثنائي التكافؤ مع تغير الزمن بالنسبة إلى المرتبطة(II)



الشكل (2.2.3.4) العلاقة بين log(a-x) والزمن بالنسبة إلى المرتبطة (II)

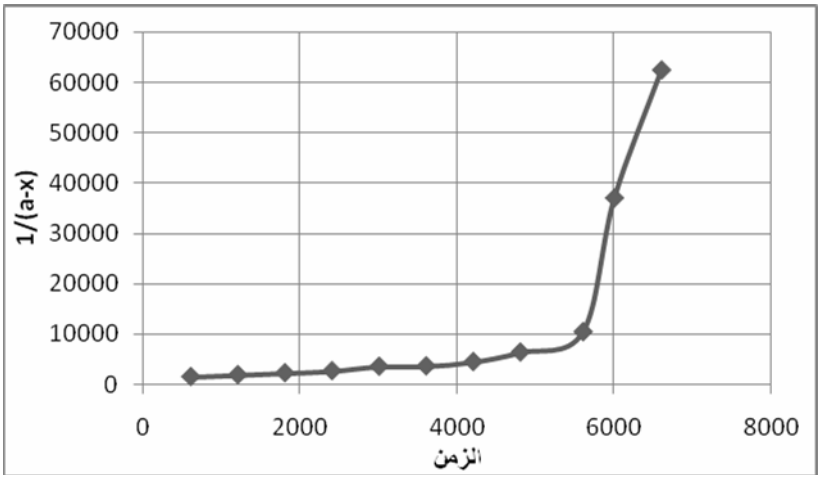
$$\textbf{Slope} = \frac{-3.80 - -3.17}{4800 - 600} = \frac{\text{-0.63}}{4200} = -15 \times 10^{-5}$$

Log(a-x) = k.t/2.303

Slope = -k/2.303

$$k = 15 \times 10^{-5} \times 2.303 = 35 \times 10^{-5}\ s^{-1}$$

$$t_{\frac{1}{2}} = 2.303\frac{log2}{k} = 1981\ s^{-1}$$



الشكل (3.2.3.4) العلاقة بين 1/(a-x) والزمن بالنسبة إلى المرتبطة (II)

الجدول (5.3.4) بارامترات سرعة التفاعل للمرتبطات

R^2	عمر النصف للتفاعل $t_{1/2}$ بالثانية	ثابت سرعة التفاعل K s^{-1} or liter mol^{-1} s^{-1}	الميل slope	رتبة التفاعل N	المرتبطة Ligand
0.964	1824.4 s	10^{-4} s^{-1}×3.8	10^{-4}×1.67	1	I
0.969	1981 s	10^{-5} s^{-1}×35	10^{-5}×-15	1	II

R^2 = معامل الارتباط الخطي للرسم البياني.

5-المناقشة:

1- أظهرت نتائج الدراسات في الجداول (4-1-2) إلى (4-2-2) لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ (Cu^{+2}) ذي التركيز (1×10^{-3} mol/l) باستخدام محلول تركيزه (1×10^{-3} mol/L) من المرتبطتين (I, II) في محل الكلوروفورم خلال أزمنة مختلفة والمعين بالامتصاص الذري أن الزمن اللازم للحصول على التوازن في عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ (Cu^{+2}) بالمرتبطتين المذكورتين أعلاه يحدث بعد ساعتين (120 دقيقة) من الزمن، وذلك من خلال ثبات النسبة المئوية للاستخلاص بعد هذا الزمن، وإن أي زيادة في الزمن تعطي النسبة المئوية نفسها.

2- ترتب قابلية الاستخلاص للمرتبطتين السابقتين بالنسبة إلى النحاس كالآتي:

(I) > (II)

حيثً تكون هذه المرتبطتين ذات كفاءة عالية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ وهذه الميزة لا تلاحظ في المعادن الانتقالية الأخرى إذ يمكن إرجاع الفارق في كفاءة الاستخلاص إلى أسباب رئيسية، هي: المسافة بين ذرات الآزوت والكمون الأميني للكاتيون ونصف قطره التي تؤثر في كفاءة الاستخلاص تأثيراً كبيراً، وبتعبير آخر تؤدي المسافة القريبة إلى كفاءة أعلى اعتماداً على الإعاقة الفراغية حيثُ تتشكل حلقة ذات ثبات كبير. ومن ثم تُعد هاتان المرتبطتان ذات كفاءة استخلاص عالية تجاه النحاس ومفضلة إذْ إن تركيبها يسمح بتشكيل (N- Cu^{+2} –N) ليس هذا فحسب بل إنّه يسمح أيضاً لذرات أكسجين الهيدروكسيل بالتساند مع النحاس لتشكيل معقد ذي مستوى رباعي عن طريق الأزواج الالكترونية الحرة [15-14].

من نتائج الدراسات الحركية للمرتبطتين (I,II) التي أُجريت اعتماداً على نتائج دراسة تأثير زمن الرج في عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ ذي التركيز 1×10^{-3} mol/l بمحاليل المرتبطتين (I,II) حسبتِ البارامترات الحركية من المخططات البيانية التي حصلنا منها على أفضل خط مستقيم من رسم log(a-x) مقابل الزمن أو نتيجة رسم

1/(a-x) مقابل الزمـن إذْ إن (a-x) يمثل تركيز النحاس المتبقي بالطور المائي، ومنهـا حسبتِ البارامترات الحركية المبينة بجدول (5.3.4) التي تمثل:

(n) رتبة التفاعل، (K) ثابت سرعة التفاعل، ($t_{1/2}$) عمـر النـصف للتفاعـل بـين المرتبطات المحضرة والنحاس ثنائي التكافؤ.

ومن هذه النتائج وجدنا أن عمر النصف للتفاعل للمرتبطتين (I,II) يـساوي تقريبـاً نصف الزمن الذي أُجري فيه الاستخلاص. وهذا يشير إلى أن نتائج عمليات الاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بهذه المرتبطتين التي حصلنا عليها من دراسة تأثير زمن الرج فـي عملية الاستخلاص كانت مطابقة لنتائج الدراسة الحركية المحسوبة.

6.الاستنتاجات:

1- المرتبطات المحضرة قد حضرتْ مسبقاً، والجديد في البحث هو تعيين البـارامترات الحركية مثل رتبة التفاعل (n)، ونصف عمر التفاعل ($t_{1/2}$)، وثابت سرعة التفاعـل (k).

2- الزمن اللازم للحصول على التوازن في عملية استخلاص النحـاس ثنـائي التكـافؤ (Cu^{+2}) بالمرتبطتين المذكورتين أعلاه يحدث بعد ساعتين من الزمن

3- ترتب قابلية الاستخلاص للمرتبطتين السابقتين بالنسبة إلى النحاس كالآتي:

(I) > (II)

4- عمر النصف للتفاعل للمرتبطتين (I,II) يساوي تقريباً نصف الزمن الذي أُجري فيـه الاستخلاص.

REFERENCES المراجع

1- Ambroziak K., Szypa M. (2007). A synthesis of Unsymme-trical Chiral Salen Ligands. Ved From 2-Hydroxy naphthaled and Substitued Sal. Cylodes. *Tetrahedron Lett*, 48 , 4477–4480.

2- Singh A., Gupta V. K.; Gupta B. (2007). Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores. *Anal. Chim. Acta*, 585, 171-178.

3- Cozzi P. (2004). Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chem. Soc. Rev*., 33, 410-421.

4- Nelson, S. M. (1980). Developments in the synthesis and coordination Chemistry of macrocyclic Shiss base ligands, Pure&Apple. *Chem., vol.52, pp.2461-2476.*

5- Shemirai F., Mirroshadel A., Salava-Nasari M., Kozai R. (2004). Silica gel coated with Schiff's base: Synthesis and application as an adsorbent for cadmium, copper, zinc, and nickel determination after preconcentration by flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Chem*., 59, 228-233

6- Shamsipur, M., Yousefi M. Hoseini M., Ganjali. M, ShHarghi, H. Naeimi, H. (2001). Schiff base complex of Zn(II) as a neutral carrier for highly selective PVC membrane sensors for the sulfate ion. *Anal. Chem*,73, 2869-2874 .

7- Kim E. J., Kim Y. S. and Choi J. M. (2008). Solvent Extraction Using Salphen for Separative Determination of Fe(II)/ Fe(III) Bull. *Korean Chem. Soc., Vol. 29, No. 1 99.*

8- Starvin, A. M., Prasada, T. Rao. (2004). Removal and Recovery of Mercury (II) from Hazardous Wastes, *J. Hazard. Mater. 113*.

9- Cozzi, P. (2004). Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects*. Chem. Soc*. Rev., *33, 410-421*.

10- Ozen, P. S, Akgul, Y., Demirhan, F. (2007). Synthesis and Spectroscopic Characterization of New [Cu(*tBu*salpphen)]2, [MoCl2(salpphen)]2 Complexes and Sn2Cl8(*tBu*salpphen). 2HNEt3 Adduct, Turk J Chem31, 201 – 209.

11- Richardson R. (1972). Shiff's Bases assolvent extraction reagents, *University of Auckand*.

12- Shiri-Yekta Z., Zamani A. A, Yaftian, M. R. (2009). Separation and Purification Tech-nology 66 (2009) 98–103

13- الزامل إبراهيم. (1988). الكيمياء التحليلية. التحليل الآلي. دار الخريجي للتوزيع والنشر، جامعة الملك سعود، الرياض، المملكة العربية السعودية، ص:330-339.

14- ماثيوس فيليب. (2000). المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق، (ترجمة، توفيق، كلاوي) دمشق، سوريا، 798-801.

15- Faridbod, F. Ganjali M., Dinarvand, R., Norouzi, P. (2007). Ion recognition: Application of symmetric and asymmetric Schiff bases and their complexes for the fabrication of cationic and anionic membrane sensors to determine ions in real samples. Comb. *Chem. High T. Scr. 10, 527-546*.