اصطناع مرتبطة جديدة غير حلقية لأسس شيف من النمط N_2O وتحديد مقدرتها الاستخلاصية للأيونات في الأوساط المائية

محمد خالد الشيباني

قسم الكيمياء ـ كلية العلوم ـ جامعة دمشق ـ سورية

تاريخ الإيداع 2011/04/14

قبل للنشر في 2011/08/22

الملخّص

في هذا البحث درستْ عملية فصل أيونات العناصر الانتقالية وهي Cu(II), Hg(II), Cr(III) من المحاليل المائية باستخدام طريقة الاستخلاص بالمذيب، وباستخدام المرتبطة (HL) من النمط (N_2O) كمستخلص جديد يحتوي على زمرة (OH-). اصطُنِع أساس شيف الجديد غير الحلقي (HL) من تفاعل تكاثف مركب5-بروموـ2-هيدروكسي بنزالدهيد مع مركب 2-(2-أمينوإيثيل)بيريدين وشُخِّص باستخدام مطيافية FT-IR ومطيافية ^{1}H-NMR,^{13}C-NMR ومطيافية التحليل الكتلوي MS درس مدى تأثير المذيبات العضوية المستخدمة (الكلوروفورم وثنائي كلور الميتان) في عملية استخلاص المعادن المذكورة عند الدرجة 20 مئوية؛ وذلك باستخدام مطيافية مافوق البنفسجي. كما اختبر تأثير كل من pH الوسط، وتركيز المرتبطة، وزمن التحريك ونسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) في مردود عملية الاستخلاص عند الدرجة 20 مئوية. وقد قيمت نتائج عملية الاستخلاص على الأيونات المعدنية المدروسة الواردة أعلاه.

الكلمات المفتاحية: استخلاص بالمذيب، مرتبطة مفتوحة، أساس شيف، أيونات المعادن الانتقالية.

The Synthesis of new N_2O-Acyclic Schiff Base Ligand and Investigation of Its Ion Extraction Capability from Aqueous Media

M. Kh. Chebani

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

Received 14/04/2011

Accepted 22/08/2011

ABSTRACT

Separation with solvent extraction of Cu(II), Hg(II), and Cr(III) from aqueous solution using the ligend (HL) as a new extractant has been studied. The new acyclic Schiff Base (HL) was synthesized by reaction of 5-bromo-salicylaldehyde with 2-(2-Aminoethyl)pyridine. The structure of the new compound (HL) was confirmed by using FT-IR spectra, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectra and mass spectra (MS). The effect of chloroform and dichloromethan as organic solvents in the metal extractions was investigated at 20^{o}C by using UV-visible Spectrometry. The influence of pH, ligand concentration, shaking time and ratio of aqueous-to-organic phases on extraction yield was tested at 20^{o}C. The extractability of the tested metal ions were evaluated.

Key words: Acyclic ligand, solvent Extraction, Schiff Base, Transition metal ions.

1. المقدمة:

إن أسس شيف هي تلك المركبات التي تحتوي على زمرة الآزو ميثين الفعالة، R,R`C=N-، التي إليها يعود تعدد الخصائص الالكترونية والفراغية، ومن ثم تعدد استخدامات أسس شيف. درست المعقدات التي تشكلها أسس شيف مع أيونات المعادن الانتقالية بشكلٍ واسع [1-3]، كما حددت البنية الفراغية لعدد كبير منها، في حين لم يشخص بنيوياً سوى عدد صغير نسبياً من أسس شيف الحرة [4-6].

إن أسس شيف بما تمتلكه من صفات مفيدة جداً في مجال التحليل والفصل الكيميائي فهي مركبات ممخلبة استخدمت في معايرة النحاس بشكل انتقائي [7]، كما استخدمت كعوامل استخلاص لتعيين النحاس الثنائي بالطريقة الضوئية[8]، وكمولّدات لونية (صبغية) من أجل تحديد النيكل في بعض عينات الغذاء الطبيعية [9]. كما اِستُخدمت في التعيين الدقيق الميكروي للكوبالت الثنائي ضوئياً[10]، وكذلك في عملية استخلاص الزوج الأيوني لكاتيونات المعادن الثنائية [11].

تكمن التطبيقات الأخرى المهمة لأسس شيف باستخدامها في تشكيل أغشية رقيقة أو بوليميرات [12-13]، حيث استخدمت في تلبيس النحاس وجعله مقاوماً ضد التآكل [14-15]. كما بينت الدراسة أنه يمكن استخدام أساس شيف الناتج عن تكاثف مركب البيريدوكسال مع مركب 2,1-ثنائي أمينو الإيتان كأداة فعالة لامتصاص عنصر اليورانيوم في أجسام الكائنات الحية [16].

علاوةً على ذلك تمتلك بعض أسس شيف خصائص فيزيائية ضوئية مثيرة للاهتمام كمواد عضوية للتخزين الضوئي العكوس للبيانات (كونها مواد تتحسس لتغيرات درجات الحرارة ولتغيرات شدة الضوء، فهي تغير لونها تبعاً لذلك بشكل عكوس Thermochromism and Photochromism)، وهذه الخصائص الفيزيائية الضوئية سببها انتقال البروتون داخل جزيئة أساس شيف من الزمرة الهيدروكسيلية إلى ذرة الآزوت في الزمرة الإيمينية، وكثير من الدراسات في هذا المجال سلطت الضوء على طبيعة الرابطة الهيدروجينية الناشئة في مثل هذه المركبات [17].

إن التماكب التوتوميري في أسس شيف المحتوية على زمرة هيدروكسيلية في الموقع أورثو بالنسبة إلى الزمرة الإيمينية سواء كان ذلك في الحالة السائلة أم الصلبة تأكد بالطرائق الطيفية وبتقنيات الأشعة السينية البلّورية [18]، إذْ إنّه في مثل هذه المركبات يوجد أحد الشكلين التاليين للرابطة الهيدروجينية O-H…N أو O…H-N ومن ثم يكون التماكب التوتوميري بين شكلين هما إينول-إيمين أو كيتو-أمين كما في الشكل (3).

قدمت أسس شيف إنجازات رائعة وتطبيقات مختلفة بما تمتلكه من صفات مثيرة للاهتمام سواء في مجال الناقلية الكهربائية، أو المغناطيسية، أو الوساطة، أو التبادل

الأيوني والكيمياء البنيوية....[19-21]، كما أدت طريقة الاستخلاص بالمذيب وباستخدام أساس شيف كمستخلص دوراً مهماً في تطوير عملية استعادة المعادن من مصادرها المختلفة، إذْ إن انتقائية عملية الاستخلاص بالمذيب وفعاليتها تتعلق تعلقاً كبيراً بنوع المستخلص المستخدم [22].

هدفَ هذا العمل إلى تحضير مرتبطة جديدة من أسس شيف من النمط N_2O ودراستها في مجال نقل أيونات المعادن من الطور المائي إلى الطور العضوي، ومن ثم دراسة العوامل المختلفة التي تؤثر في مقدرتها الاستخلاصية تجاه عناصر انتقالية مهمة وهي Cu(II), Hg(II), Cr(III).

إن درجة السمية العالية التي يتمتع بها عنصر الزئبق ومركباته هو شيء معروف، الأمر الذي يستوجب إزالته بوصفه عنصراً ملوثاً في أية مادة كانت. وبشكلٍ خاص يعد ميثيل الزئبق من أكثر المواد خطورةً إذ إنّه يهاجم البيئة حتى بكميات صغيرة ولديه الميول والقدرة على التجمع والتمركز في الأجسام الحية، كما أن الزئبق يمتص بسهولة عبر الجلد والأنسجة الحية. من جهة أخرى تعد عملية استعادة عنصر الزئبق أمراً مهماً، وذلك لامتلاكه مجالاً واسعاً من التطبيقات مثل صناعة الملاغم المستخدمة في علاج الأسنان والدهانات المضادة للأوساخ وأقطاب لبعض نماذج خلايا الرحلان الكهربائي والبطاريات ومصابيح إضاءة متفاورة وحفازات.....الخ، وقد اعتُمدت طرائق مختلفة لاستبعاد الزئبق وانتزاعه من المحاليل المائية مثل الترسيب والرحلان الكهربائي والتبادل الأيوني والادمصاص بالكربون الفعال والنقل عبر الأغشية السائلة واستخدام الاستخلاص سائل-سائل [23]. ففي مجال الاستخلاص سائل-سائل استخدمت طائفة كبيرة من المستخلصات التي تشكل مع عنصر الزئبق معقدات ثابتة جداً عبر الروابط التي تشكلها الذرات المانحة S, O, N مع عنصر الزئبق. وبشكلٍ خاص تمتاز المرتبطات الحاوية على عنصر الكبريت بانتقائية أعلى في هذا المجال [25,24].

أما عنصر الكروم فيعد أيضاً من العناصر السامة والمسببة للسرطان عندما يكون سداسي التكافؤ، في حين نجد استخدام الكروم برقم الأكسدة الثلاثي بشكلٍ واسع في مجال دباغة الجلود [26]. وكذلك الأمر بالنسبة إلى عنصر النحاس الذي يعد من جهة عنصراً صناعياً مهماً وضرورياً ومن جهة أخرى عنصراً سامّاً بالنسبة إلى بعض الأنظمة البيولوجية. فمن أجل ذلك طُورت العديد من الطرائق لعزل هذه العناصر المهمة وفصلها صناعياً من جهة والسامة بيئياً من جهة أخرى، وكان في مقدمة هذه الطرائق طريقة الفصل بالاستخلاص بالطور السائل (LLE) والاستخلاص بالطور الصلب (SPE) [27,28].

وأخيراً يمكن القول: إن مراقبة المعادن الثقيلة الخطرة والفعالة واستبعادها مثل الزئبق، والكروم، والكادميوم والرصاص..... من التدفقات الملوثة والنفايات الصناعية هو أمر أساسي لتجنب تلوث الأنظمة البيئية سواء البرية أم البحرية.

2. مواد البحث وطرائقه

1.2- مواد البحث:

تم الحصول على المواد الآتية المستخدمة في هذا البحث من شركة مـرك (Merck) وهـي: الكلوروفـورم، نظـامي الهكـسان، ثنـائي كلـور الميتـان، الايتـانول، $CuCl_2.2H_2O, HgCl_2, CrCl_3.6H_2O, KCl, NaH_2PO_4, NaOH$.

كما تم الحصول على مركب 5-بروموـسالسيل ألدهيـد مـن شـركة (SIGMA-ALDRICH) ومركب 2-(2-أمينو إيثيل)بيريدين من شركة Fluka، وقد استخدم الماء ثنائي التقطير في تجارب الاستخلاص.

2.2- الأجهزة المستخدمة:

حددت بنية المرتبطة (HL) بالطرائق المطيافية التقليدية، وهي جهاز مطيافية مادتحت الأحمر (FT-IR Spectroscopy) (نموذج Jasco-300E) وجهاز التحليـل الكتلـوي (AEI MS 1073 KRATOS Spectrometer)المتوفران في قسم الكيمياء بكلية العلوم في جامعة دمشق، أما أطياف الطنين المغناطيـسي النـووي البروتـوني (^{1}H-NMR) والكربوني (^{13}C-NMR) فقد أنجزت في هيئة الطاقة الذرية على جهـاز (BRUKER AC-400MHz)(باستعمال مذيب $CDCl_3$ وحددت قيم الانزياحات الكيميائيـة بواحـدة ppm بالنسبة إلى المرجع المعياري TMS). أما تجارب الاسـتخلاص فقـد اسـتُخدمت الأجهزة المتوافرة في قسم الكيمياء-جامعة دمشق وهي جهاز مطيافية مافوق البنفـسجي والمرئـي (نمـوذج T70 UV-Vis)، وجهـاز الـ pH (Mi 180 Bench Meter) ورجاجة أفقية للتحريك ألمانية الصنع.

3.2- تحضير المرتبطة (HL):

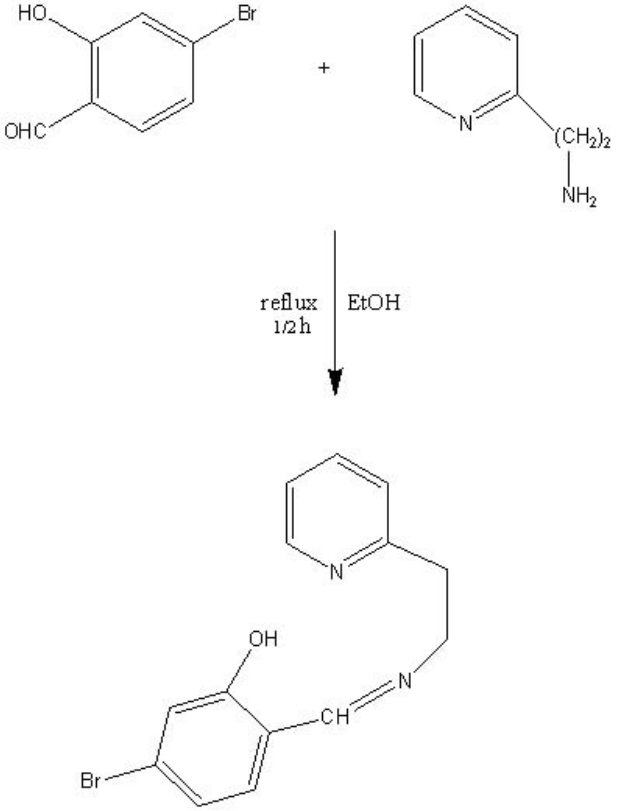
سخن مزيج مؤلف من مركب 5-بروموـسالسيل ألدهيـد (1.645gr, 8.18mmol) ومركب 2-(2-أمينو إيثيل) بيريدين (1gr, 8.18mmol) في (100ml) من الايتـانول تسخيناً مرتداً مدة أربع ساعات مع التحريك (الشكل1). بعد ترك المزيج المتفاعل ليبـرد أضيف إليه 100 ml من الماء المقطر البارد فتشكل راسب أصفر اللون. رشح الراسـب الناتج وغُسل ثلاث مرات بالايتانول على البارد، ثم أعيـدت بلـورة الراسـب بنظـامي الهكسان ورشح وجفف تحت ضغط مخفف. m.p.(73-75)^oC، المردود: 98%.

4.2- طريقة الاستخلاص: Extraction procedure

من أجل إجراء تجارب الاستخلاص علـى كاتيونـات العناصـر Cu(II), Hg(II), Cr(III) اعتُمد على الطريقة العامة الواردة في المرجع [29]، حيث حضر محلول مـائي لبيكرات العناصر الواردة أعلاه بتركيز ($2x10^{-5}$M) وذلك بإضافة محلول من كلوريدات العناصر المذكورة بتركيز ($1x10^{-2}$M) إلى محلول حمض البيكريـك المـائي بتركيـز ($2x10^{-5}$M) وخُلطتْ خلطاً جيداً عند الدرجة 25^oC ومدة ساعة. جرى قيـاس تركيـز

بيكرات العناصر المذكورة في الطور المائي قبل عمليـة الاسـتخلاص وبعـدها وذلـك باستخدام مطيافية UV-Vis وعند الطول الموجي (352 nm)، كمـا أجريـت تجـارب استخلاص إستُخدم المذيب فقط (كلوروفورم- ثنائي كلورالميتان) دون وجود المرتبطـة، وقد أظهرت التجارب أن ليس هناك أي إسهام من قبل المذيب في نقل بيكرات المعدن إلى الطور العضوي الذي لايحوي مرتبطة، وأن عملية الاسـتخلاص بأكملهـا تقـوم بهـا المرتبطة بمفردها.

مزجت المحاليل المائية مع الحجم نفسه من مذيبي الكلوروفورم وثنائي كلور الميتـان المحتوية على المرتبطة (HL) بتركيز ($4x10^{-4}$ $mol.l^{-1}$) وجرى خلطها بواسطة رجاجة أفقية عند الدرجة 25^oC مدة 15 دقيقة. إن الحجم الكلي للطورين المائي والعضوي كـان 10ml في التجارب جميعها. تُركت المحاليل بعد عملية التحريك لتهـدأ مـدة 60 دقيقـة أيضاً. بعد ذلك فُصل الطوران بواسطة قمع الفصل وجرى تحديد تراكيز النحاس والزئبق والكروم المتبقية في الطور المائي بواسطة جهاز UV-Vis.



الشكل (1) معادلة تحضير المرتبطة (HL)

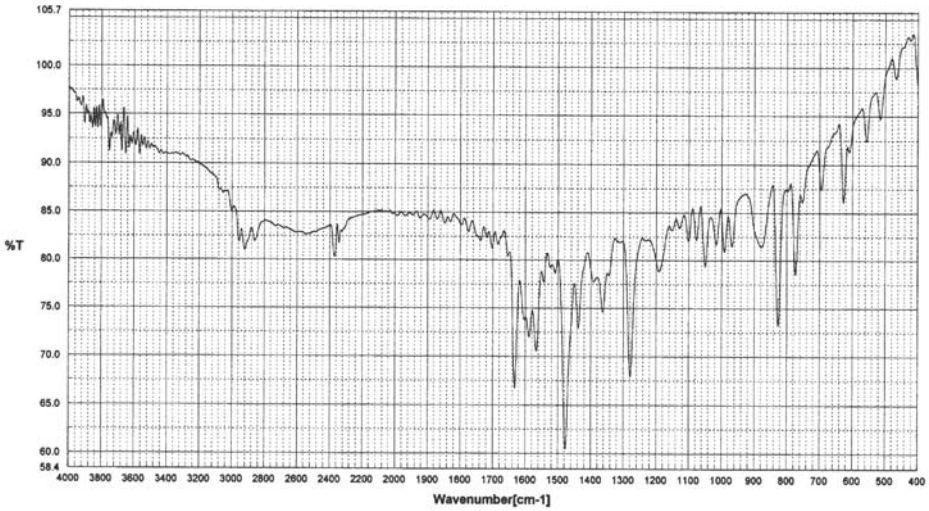
3-النتائج والمناقشة

3-1- نتائج التحليل الطيفي للمرتبطة (HL):

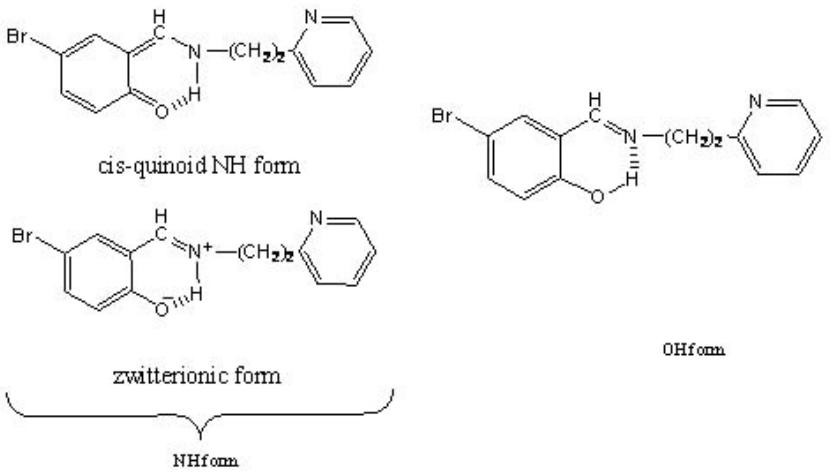
حددت بنية المرتبطة بواسطة مطيافية ماتحت الأحمـر ومطيافيـة الـرنين النـووي المغناطيسي ومطيافية الكتلة، وكانت النتائج التي تم الحصول عليها كما يأتي:

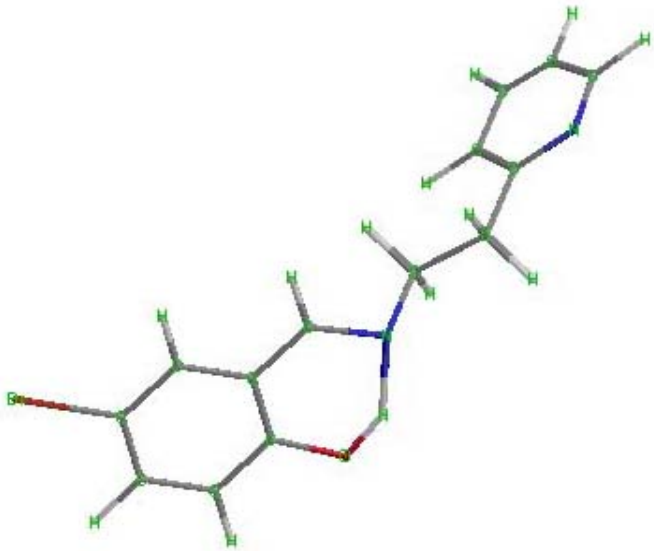
3-1-1- نتائج مطيافية ماتحت الأحمر FT-IR:

أظهر طيف FT-IR المسجل للمرتبطة (HL) (الشكل 2) عصابة امتـصاص قويـة وحادة عند $1632cm^{-1}$ وهي تعود لزمرة الآزو ميثين (C=N). كمـا تعـود عـصابة الامتصاص الضعيفة عند $3000cm^{-1}$ إلى اهتزاز الرابطة (C-H) في الحلقات العطرية. إن عصابات الامتصاص عند ($1588cm^{-1}$,$1566cm^{-1}$, $1477cm^{-1}$) تعود إلى الروابط المزدوجة في الحلقات العطرية. كما تعود عصابة الامتصاص الحـادة عنـد $1278cm^{-1}$ إلى اهتزاز الرابطة الفينولية (C-O)، كما هو وارد في المراجع [30-31] أما المركبات المشابهة. فإن اختفاء امتصاص الزمرة OH– في المجال cm^{-1}(3800-3300) وظهور عصابة امتصاص واسعة وضعيفة جداً عند $2590cm^{-1}$ في طيف المرتبطة يـدل علـى نزوح البروتون من ذرة الأكسجين في الزمرة الهيدروكسيلية إلى ذرة الآزوت في الزمرة الإيمينية وتشكل الإيزوميرين كيتو-أمين وإينول-إيمين، كما هو موضح في الـشكل (3)، وهذا مايتفق مع ماهو وارد في المراجع [32-35] بالنسبة إلى المركبات المشابهة.



الشكل (2) طيف ماتحت الأحمر للمرتبطة HL





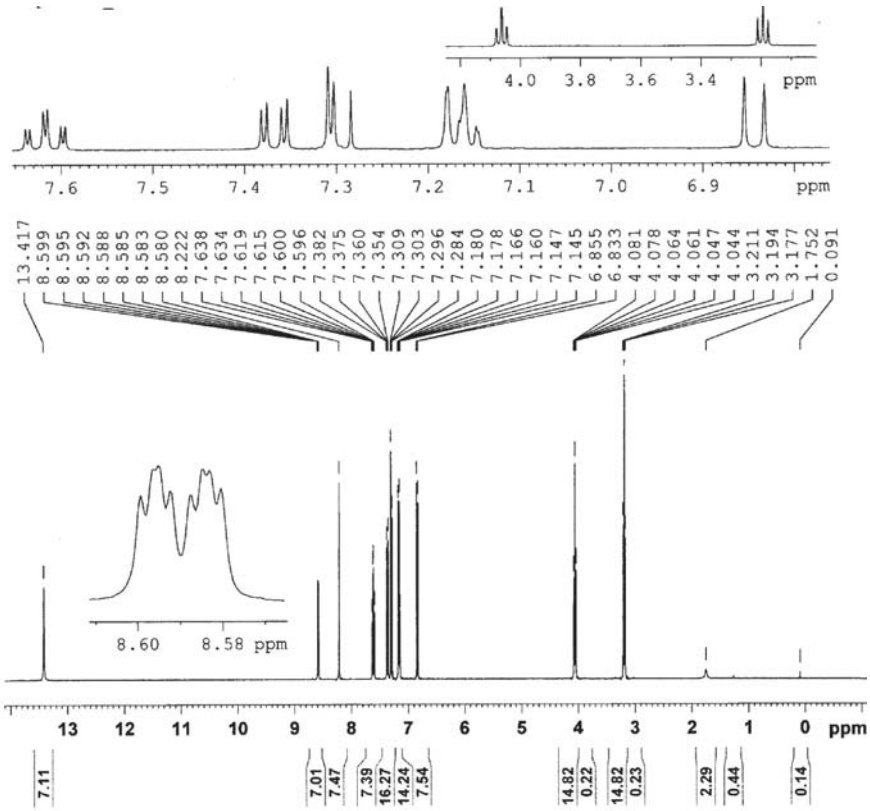
الشكل (3) التماكب التوتوميري المقترح بين الشكلين Enol-imine and Kito-amine للمرتبطة (HL).

3-1-2- نتائج التحليل بمطيافية NMR:

^{1}H-NMR:

إن الطيف المسجل لأساس شيف (HL) (الشكل 4) أظهر إشارة عند δ(8.59ppm) وهي تعود لبروتون زمرة الإيمين (-HC=N-). كما أظهر إشارات في المجال الممتد من δ(6.83ppm) إلى δ(8.22ppm) وهي تعود لبروتونات الحلقات العطرية. أما الإشارة

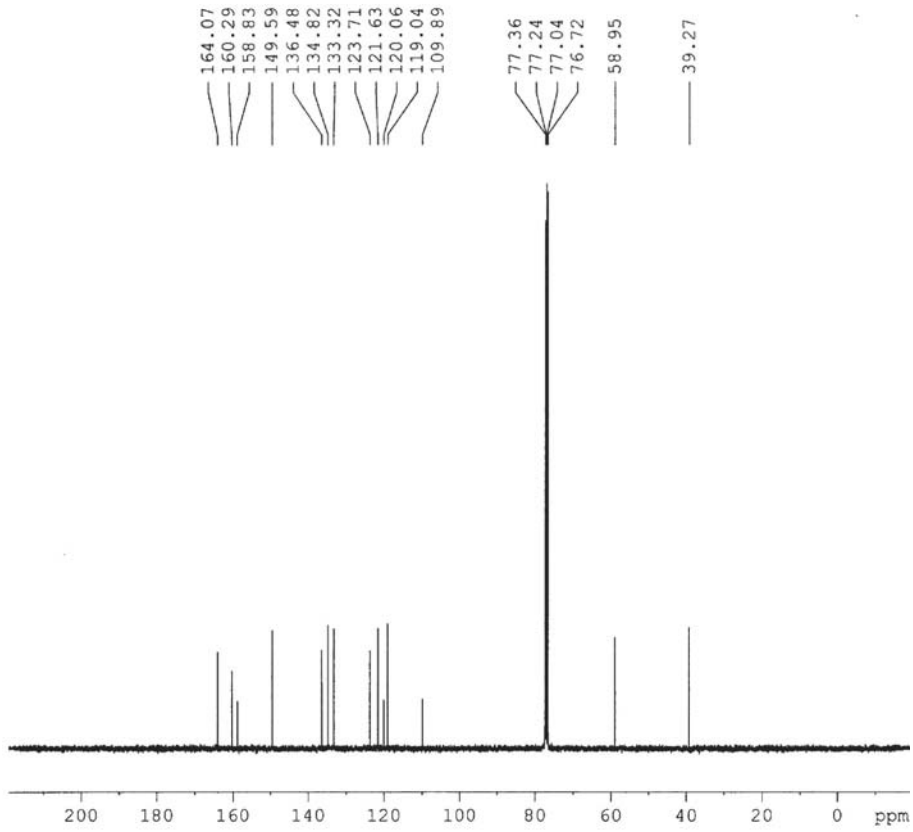
عند (4.04ppm)δ فتعود لبروتونات الزمرة (-$N-CH_2$=)، في حين تعود الإشارة عند (3.19ppm)δ لبروتونات الزمرة (-CH_2-Ø). إن الإشارة البعيدة في الطيف المسجل عند (13.41ppm)δ تعود إلى بروتون الزمرة الهيدروكسيلية في الحلقة العطرية (HO- Ø).



الشكل (4) طيف ^{1}H-NMR للمرتبطة (HL)، ($CDCl_3$/TMS, 400 MHz)

^{13}C-NMR:

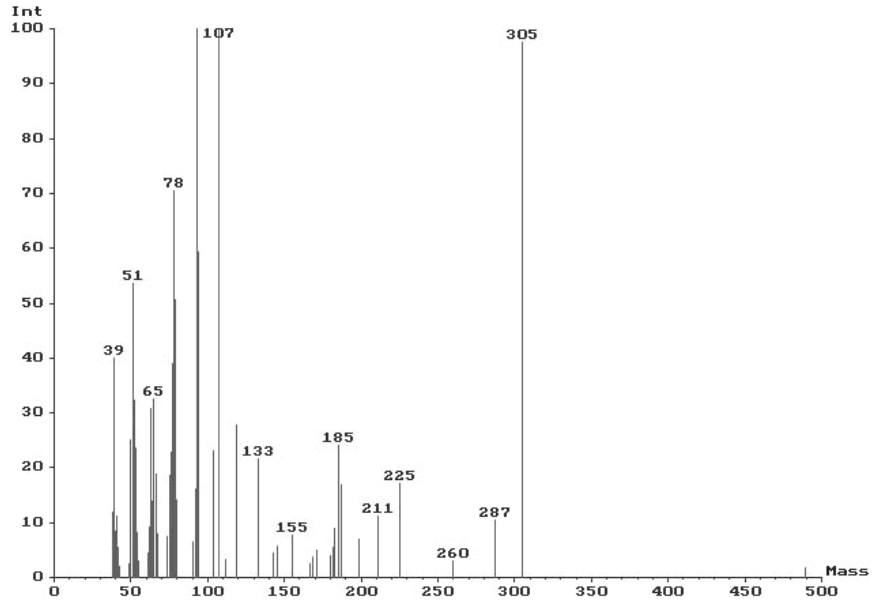
أظهر الطيف المسجل لأساس شيف (HL) [الشكل(5)] إشارة عند (149.59ppm)δ وهي تعود لذرة كربون زمرة الإيمين (-HC=N-)، كما تعود الإشارات في المجال من (109.89ppm)δ إلى (164.07ppm)δ لذرات كربون الحلقة العطرية للبنزين والبيريدين. إن الإشارة عند (58.95ppm)δ تعود لذرة كربون الزمرة (-$N-CH_2$=)، كما تعود الإشارة عند (39.27ppm)δ إلى ذرة كربون الزمرة (-CH_2-Ø).



الشكل (5) طيف ^{13}C-NMR للمرتبطة (HL)، ($CDCl_3$/TMS, 400 MHz)

3-1-3- نتائج التحليل بمطيافية الكتلة:

إن طيف الكتلة المسجل (الشكل 6) يؤكد الصيغة المقترحة للمرتبطة (HL) وذلك بملاحظة القمة عند 305amu التي تتوافق مع الصيغة الجزيئية [($C_{14}H_{13}N_2OBr$) والتي تتوافق حسابياً مع الكتلة الذرية 305]، وإن سلسلة القمم في المجال 39، 51، 65، 78، 93، 107، 133، 155، 185، 211، 225، 260، 287، و305 يمكن ردها للشظايا الناتجة نتيجة عملية التشظية، وإن مقدار هذه القمم أو شدتها تدلّ على مدى ثباتية هذه الشظايا الناشئة.



الشكل (6) طيف الكتلة (MS) المسجل للمرتبطة (HL)

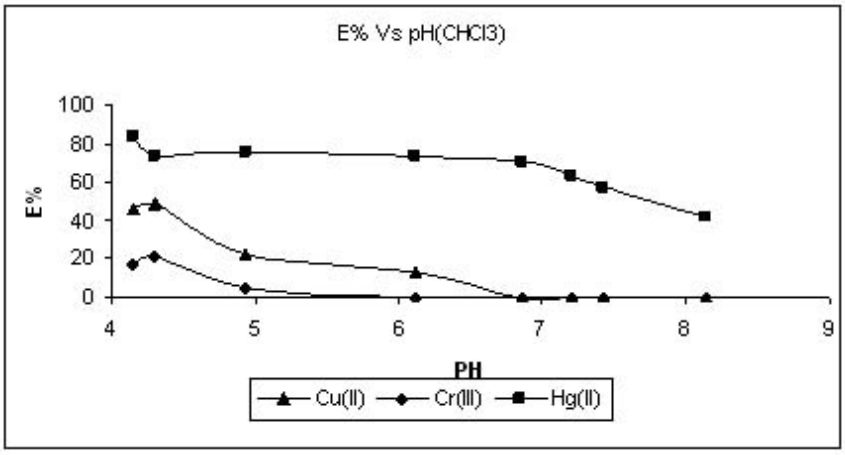
3-2- نتائج دراسة المقدرة الاستخلاصية للمرتبطة:

أُجريت تجارب الاستخلاص الكمي على الأيونـات Cu(II), Hg(II), Cr(III) كـل على حدة، وذلك باستخدام المرتبطة (HL) وبغيـاب الأيونـات المعدنيـة الأخـرى. إن الشروط المثالية لاستخلاص الأيونات المذكورة حددتْ عبر تغيير المتحولات التجريبيـة مثل تركيز المرتبطة، وpH الطور المائي، ونوع المذيب، وحجم الطـور المـائي إلـى العضوي وزمن التحريك والتوازن.

3-2-1- تأثير قيمة الـ pH في مردود الاستخلاص:

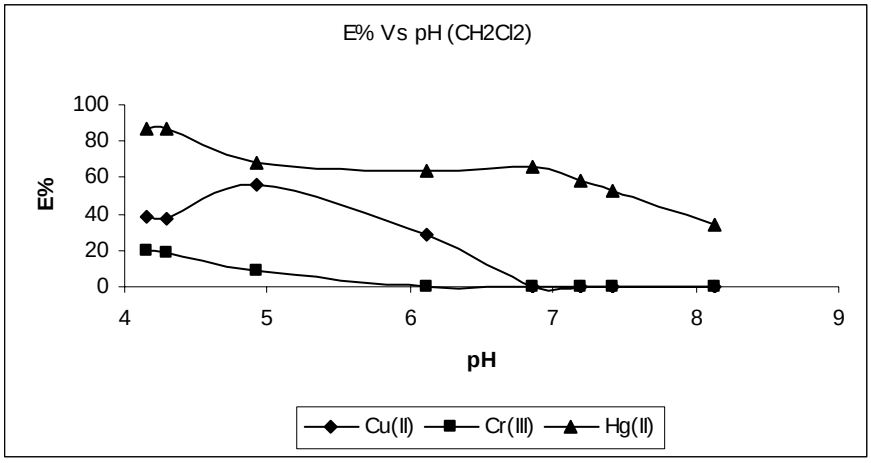
يعد تغييرقيمة pH الوسط من أهم العوامل المؤثرة في عمليـة الاسـتخلاص، إذْ إن الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد اعتماداً أساسـياً علـى المراقبـة الدقيقة لقيمة pH الوسط [36-37]. اِختُبر في هذا البحث تأثير قيمـة الـ pH للطـور المائي في مردود الاستخلاص؛ وذلك باستخدام محاليل موقيـة مـن فوسـفات أحاديـة الصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم في مجال الـ pH[4-8] .

إن تأثير قيمة الـpH في مردود اسـتخلاص الأيونـات Cu(II), Hg(II), Cr(III) واضح في الشكلين (7) و(8) وذلك في مذيب الكلوروفورم وثنائي كلور الميتـان علـى التوالي وباستخدام المرتبطة HL كمستخلص.



الشكل (7) تأثير pH الوسط في مردود الاستخلاص للأيونات Cu(II), Hg(II), Cr(III) في الكلوروفورم.

كما هو واضح في الشكل (7) كانت أفضل قيمة للـ pH في استخلاص النحاس والزئبق والكروم في مذيب الكلوروفورم هي 4.3 (48.7%)، 4.15 (84%) و4.3 (21%) على الترتيب. في حين كانت أفضل قيمة للـ pH في مذيب ثنائي كلور الميتان (الشكل 8) هي 4.93 (55.5%)، 4.15 (86.8%) و4.15 (20%) على الترتيب.



الشكل (8) تأثير pH الوسط في مردود الاستخلاص للأيونات Cu(II), Hg(II), Cr(III) في ثنائي كلور الميتان

إن قياس قيمة الـ pH للوسط المائي أجري دائماً بعد عملية الاستخلاص واستقرار التوازن بين الأطوار. وقد جرى في هذا العمل الابتعاد عن الأوساط الحمضية القوية (pH<3) خشية تفكك أساس شيف في هذه الأوساط وانخفاض مردود الاستخلاص.

من تأمل الشكلين (7) و(8) نرى أن مردود الاستخلاص بالنسبة إلى الأيونات كلّها في كلا المذيبين كان أفضل مايمكن في مجال الوسط الحمضي الضعيف، وأن مردود الاستخلاص يتناقص كلما ازدادت قيمة pH الوسط. يمكن تفسير هذا التناقص في المردود بتشكل رواسب الهيدروكسيد للأيونات المدروسة في الطور المائي بازدياد pH الوسط، ومن ثم تعثر عملية تشكل المعقد مع المرتبطة الموجودة في الطور العضوي.

من ملاحظة النسب المئوية المذكورة أعلاه نجد أن المرتبطة قد أبدت خصائص انتقائية إلى حدٍ كبير بالنسبة إلى الزئبق الثنائي التكافؤ حيث كان مردود الاستخلاص له أفضل مايمكن مقارنة بمردود الاستخلاص بالنسبة إلى الكروم الثلاثي الذي كان منخفضاً بوجهٍ عام.

بناء على هذه الدراسة اِعتُمد قيم الـ pH الواردة أعلاه بالنسبة إلى التجارب كلّها التي أجريت على النحاس والزئبق والكروم على الترتيب.

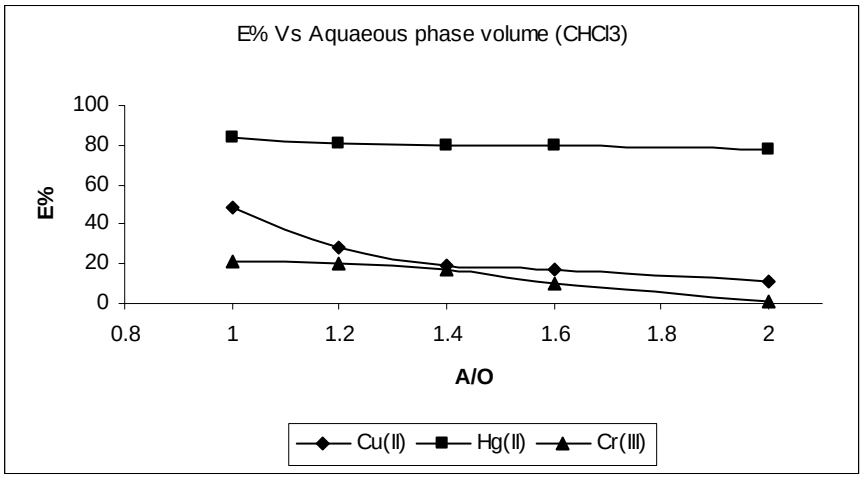
3-2-2- تأثير نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O):

يبين الشكلان (9) و(10) بوضوح انخفاض مردود الاستخلاص E بازدياد النسبة A/O، بالنسبة إلى أيونات النحاس والكروم، في حين كان الانخفاض ضئيلاً بالنسبة إلى أيونات الزئبق. تمثل النسبة A/O نسبة الطور المائي إلى العضوي، وهو واحد من العوامل المهمة التي تؤثر في فعالية الاستخلاص تأثيراً كبيراً. وإن تبعية مردود الاستخلاص (E) للنسبة (A/O) يمكن التعبير عنها بالعلاقة (1) [38].

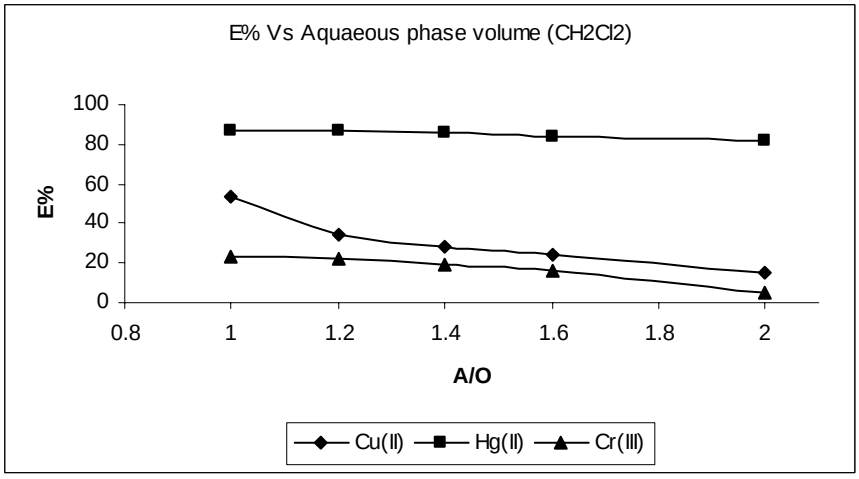
$$E\% = \frac{D}{D+A/O} \times 100 \quad (1)$$

إذْ: $D= (ML_n)_{org}/\ M^{n+}_{aq}$ هي نسبة التوزع، A وO هما حجم الطور المائي والعضوي على الترتيب.

إن العلاقة (1) توضح أن مردود الاستخلاص E ينخفض بازدياد النسبة A/O.



الشكل (9) تأثير تغير حجم الطور المائي في مردود الاستخلاص للأيونـات Cu(II), Hg(II), Cr(III) في الكلوروفورم



الشكل (10) تأثير تغير حجم الطور المائي في مردود الاستخلاص للأيونات Cu(II), Hg(II), Cr(III) في ثنائي كلور الميتان

3-2-3- تأثير تركيز المرتبطة:

إن ثابت الاستخلاص الذي يمكن اشتقاقه من المعادلة الآتية:

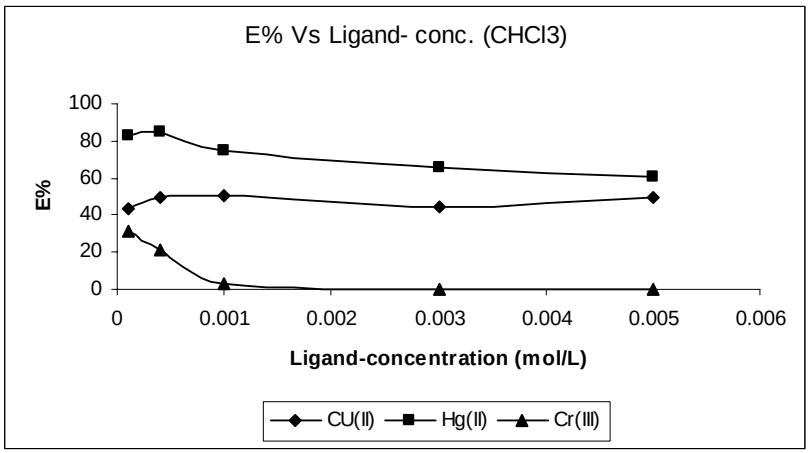
$$M^{n+}_{(aq)} + nHL_{(org)} \rightleftharpoons ML_{n\,(org)} + nH^{+}_{(aq)}$$

يتعلق كما هو واضح في العلاقة (2) بتركيز كلٍ من أيونات العناصر المعدنية في الطور المائي وبتركيز المرتبطة الموجودة في الطور العضوي.

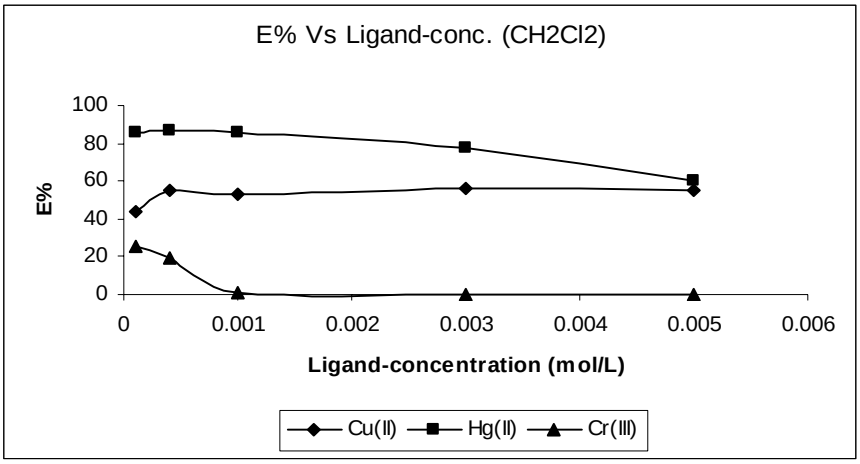
$$K_{ext} = \frac{[ML_n]_{org} \cdot [H^+]^n_{aq}}{[M^{n+}]_{aq} \cdot [HL]^n_{org}} \qquad (2)$$

درس تأثير تركيز المرتبطة في مردود الاستخلاص بالنسبة إلى أيونات Cu(II), Hg(II) Cr(III), وذلك باستخدام تراكيز مختلفة للمرتبطة مع ثبات قيمة الـ pH.

إن الشكلين (11) و(12) يريان أن مردود الاستخلاص لأيونات الزئبق في كلا المذيبين كان مرتفعاً بوجهٍ عام عند التراكيز المنخفضة $1x10^{-4}$M(1-4)، ومع ازدياد تركيز المرتبطة لُوحظ تناقص في مقدرة الاستخلاص. بينما كان مردود الاستخلاص أفضل مايمكن عند التركيز ($4x10^{-4}$M) بالنسبة إلى أيونات النحاس ولم يلاحظ تغير ملموس في مقدرة الاستخلاص مع ازدياد تركيز المرتبطة. أما بالنسبة إلى استخلاص أيونات الكروم الثلاثي فقد كان أعلى مردود للاستخلاص عند التراكيز المنخفضة ($1x10^{-4}$M) ومع ازدياد تركيز المرتبطة انخفض مردود الاستخلاص حيث تعذر قياس الامتصاصية للطور المائي بعد التركيز (0.001M) وقد سجلت قيم مرتفعة للامتصاص، ويمكن تفسير ذلك بتشكل معقد منحل في الطور المائي للبيكرات، وقد لوحظ تشكل معقد على السطح الفاصل بين الطورين، وإن انحلالية هذا المعقد في الطور المائي أكبر منها في الطور العضوي، وهذا ما ينسجم مع ما هو وارد في المرجع [39].



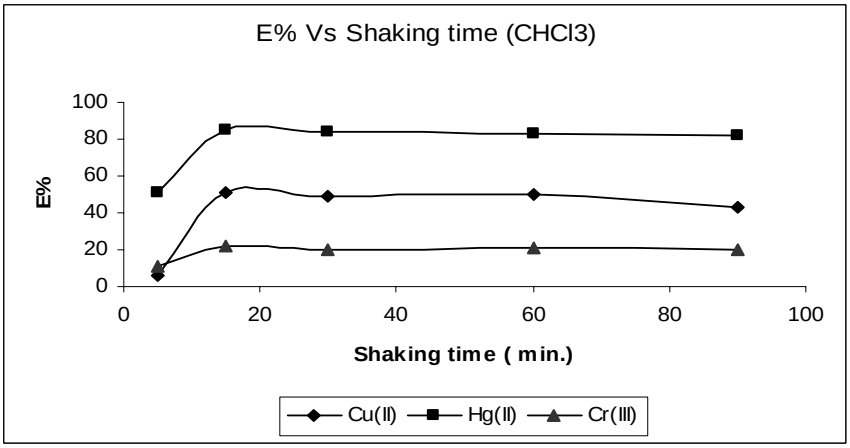
الشكل (11) تأثير تركيز المرتبطة HL في مردود الاستخلاص للأيونات Cu(II), Hg(II), Cr(III) في الكلوروفورم



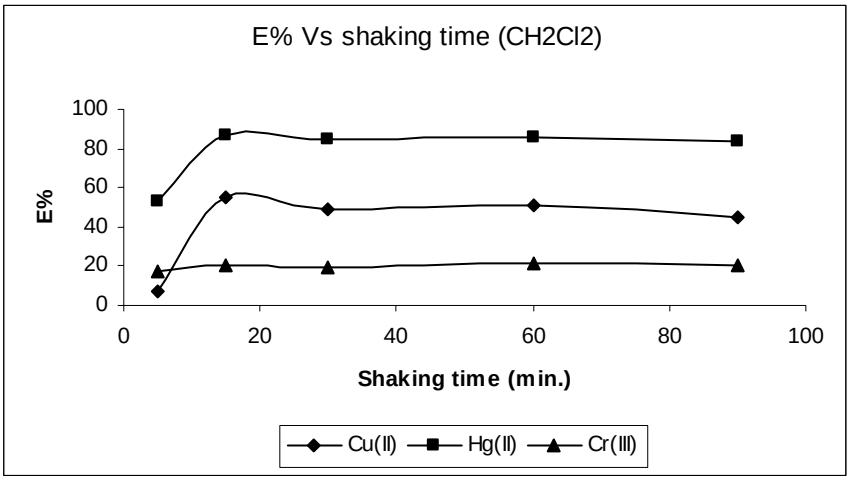
الشكل (12) تأثير تركيز المرتبطة HL في مردود الاستخلاص للأيونات Cu(II), Hg(II), Cr(III) في ثنائي كلور الميتان

3-2-4- تأثير زمن التحريك (الخلط):

درس مردود عملية الاستخلاص بتغير زمن التحريك في المجال (0-90) دقيقة، وقد تبين بنتيجة الدراسة أن تحريك وخلط الطورين العضوي والمائي مع بعضهما مدة 15 دقيقة هو زمن كافٍ للوصول إلى حالة التوازن بين الأطوار. كما هو واضح في الشكلين (13) و(14) يبدو أن التوازن بين الطورين يبدأ بالتوضع بعد مرور 15 دقيقة تقريباً.



الشكل (13) تأثير تغير زمن التحريك في مردود الاستخلاص للأيونات Cu(II), Hg(II), Cr(III) في الكلوروفورم



الشكل (14) تأثير تغير زمن التحريك في مـردود الاسـتخلاص للأيونـات Cu(II), Hg(II), Cr(III) في ثنائي كلور الميتان

4- الاستنتاجات

في هذا العمل اصطنعت مرتبطة جديدة من أسس شيف، إذْ شُخّصت بالطرائق الطيفية المختلفة. كما أُجريت تجارب الاستخلاص بواسطة هذه المرتبطة وحددتْ أفضل الشروط لعملها كمستخلص. وبنتيجة هذه الدراسة تبين ما يأتي:

1- حضر مركب جديد ينتمي إلى أسس شيف ويحتوي علـى ذرات آزوت وأوكـسجين مانحة.

2- أبدت المرتبطة مقدرة عالية على استخلاص أيونـات الزئبـق فـي كـلا المـذيبين المستخدمين وكانت تقريباً متشابهة، في حين كانت مقـدرة الاسـتخلاص للمرتبطـة متوسطة في كلا المذيبين بالنسبة إلى أيونات النحـاس، فـي حـين كانـت مقـدرة الاستخلاص منخفضة بالنسبة إلى أيونات الكروم في كلا المذيبين.

3- كان مردود الاستخلاص للمرتبطة أعلى مايمكن فـي مجـال الـ ـوسط الحمـضي الضعيف.

4- كانت مقدرة الاستخلاص عالية بوجهٍ عام عند التراكيز المنخفضة للمرتبطة.

5- زيادة حجم الطور المائي إلى الطـور العـضوي يـؤدي إلـى انخفـاض مـردود الاستخلاص.

6- إن زمن التحريك اللازم لتمام عملية الاستخلاص كان بحدود 15 دقيقة.

REFERENCES المراجع

1. Kaliyappan, T. Kannan, P. (2000). Co-ordination polymers Review Article, Prog. Polym. Sci., V.25, pp.343-370.
2. Archer, R. A. (1993). Coordination chemistry from monomers to copolymers, Coordin. Chem. Rev. V.128, pp. 49-68.
3. Yamada, S. (1999). Advancement in stereochemical aspects of Schiff base metal complexes, Coordin. Chem. Rev., V. (190-192), pp.537-555.
4. Yildiz, M. Kilic, Z. Hokelek, T. (1998). Intramolecular hydrogen bonding and tautomerisem in Schiff bases, J. Mol. Struct., V. 441, pp.1-10.
5. Unver, H. Kabak, M. Zengin, D. M. Durlu, T. N. (2001). Keto-enol tautomerisem, conformations, and structure of 1- (N-(4-chlorophenyl)) aminomethylidene -2 (1H) naphthalenone, J. Chem. Crystallogr., V.31, pp.203-209.
6. Yeap, G. Y. Ha, S. T. Ishizawa, N. Suda, K. Poey, P. L. Mahmood, W. A. K. (2003). Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines, J. Mol. Struct., V. 658, pp.87-99.
7. Kormali, E. Kylic, E. (2002). N, N`-disalicylidene-1,3-diaminopropane as a selective chelating titrant for copper(II) Talanta, V. 58, pp.793-802.
8. Cimerman, Z. Galic, N. Bosner, B. (1997). The Schiff bases of salicylaldehyde and aminopyridines as highly sensitive analytical reagents, Anal. Chem. Acta, V. 343, pp.145-153.
9. Fakhari, A. R. Khorrami, A. R., Naeimi, H. (2005). Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N_2O_2 Schiff base as a chromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples, Talanta, V. 66, pp.813-817.
10. Khedr, A. M. Gaber, M. Issa, R. M. Erten, H. (2005). Synthesis and spectral studies of (TA) and its Schiff bases with (TAAP) and (TAAH), Dyes and Pigments, V. 67, pp.117-126.
11. Oshima, S. Hirayama, N. Kubono, K. Honjo, T. (2003). Ion-pair extraction behavior of divalent metal cations using neutral di-Schiff base ligands derived from 1,2-cyclohexanediamine and o-phenylenediamine, Talanta, V.59, pp.867-874.
12. Diab, A. S. Hathoot, A. A. Abdel-Azzem, M. Merz, A. (2000). Preparation of a novel conducting polymer by electropolymerization of thiophenylidine 8-naphthylamine Schiff-base, Eur. Polym. J., V. 36, pp.1959-1965.
13. Hathoot, A. A. (2000). Electro-oxidative polymerization of Schiff-base of 1,8-diaminonaphthaline and 3-acetylthiophene. I. Preparation and study of the redox behaviour of the resulting polymer, Eur. Polym. J., V. 36, pp.1063-1071.
14. Quan, Z. Chen, S. Li, Y. Cui, X. (2002). Adsorption behaviour of Schiff base and corrosion protection of resulting films to copper substrate, Corros. Sci.,V. 44, pp.703.

15. **Ehteshamzade, M. Shahrabi, T. Hosseini, M. G. (2006). Inhibition of copper corrosion by self-assembled films of new Schiff bases and their modification with alkanethiols in aqueous medium, App. Surf. Sci., V. 252, pp.2949-2959.**
16. **Back, D.F. de Oliveira, G. M. Lang, E. S. (2006). Chelation of UO_2^{+2} by vitamin B6 complex derivatives, J. Inorg. Biochem., V. 100, pp.1698-1704.**
17. **Gakias, S. Rix, C. Fowless, A. Wills-Johnson, G. Latham, K. White, J. (2005). A comparison of the intramolecular and intermolecular hydrogen bonding of N,N`-ethylene bis (aminobenzylidene) in the solid state with its salen analogue, J. Mol. Struct., V. 737, pp.69-74.**
18. **Unver, H. Yildiz, M. Dulger, B. Ozgen, O. Kendi, E. Durlu, T. N. (2005). Spectroscopic studies, antimicrobial activities and crystal structures of N-(2-hydroxy-3-methoxybenzalidene) 1-aminonaphthalene, J. Mol. Struct., V. 737, pp.159-164.**
19. **Gatteschi, D. Kahn, O. and Miller, J. (1991). (Eds.), Molecular Magnetic Materials, Nato ASI, Series E198, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands.**
20. **Yaghi, O.M. Li, G. and Li, H. (1995). Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework, Nature V.378 (6558), pp.703-706.**
21. **Chen, C. T. and Suslick, K. S. (1993). One-dimensional coordination polymers-applications to material science, Coord. Chem. Rev. 128 (1-2), pp.293-322.**
22. **Rydberg, J. Musikas, C. and Choppin, G. R. (1992). Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., New York.**
23. **De Mendonca Fabrega, F. Mansur, M. B. (2007). Liquid-liquid extraction of mercury (II) from hydrochloric acid solutions by Aliquat 336, Hydrometallurgy, V. 87, pp.83-90.**
24. **Subramanian, S. Turel, Z. R. (1985). A study on the solvent extraction of Hg(II) with 2-mercaptobenzothiazole into chloroform, J. Radioanal. Nucl. Chem., V. 95(4), pp. 211-218.**
25. **Baba, Y. Inoue, K. Yoshizuka, K. (1992). Solvent extraction of mercury(II) with the novel types of sulfur-containing extractants, Process Metall., V. 7a, pp.351-356.**
26. **Marques, M. J. Salvador, A. and Morales Rubio, A. M. (2000). De la Guardia, Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature, Fresenius Jour. Anal. Chem. V.367, pp.601-613.**
27. **Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements Spectrochim. Acta. Part B 58, pp.1177-1233.**
28. **Rajesh, N. Mishra, B.G. and Pareek, P. K. (2008). Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on a mixed bed adsorbent(acid activated montmorillonite-silica gel) column, Spectrochim. Acta.Part A 69, pp.612-618.**
29. **Dede, B. Karipcin, F. and Cengiz, M. (2009). Novel homo- and hetero copper (II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies, Jour. of Hazardous Materials V.163, pp.148-1156.**
30. **Ho, C., W. Cheng, W. C. Cheng, M. C. Peng, S. M. Cheng, K. F. Che, C. M. (1996). Preparation and reactivities of chiral manganese(III) and copper(II) complexes of binaphthyl Schiff bases, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 405.**

31. Zolezzi, S. Decinti, A. Spodine, E. (1999). Synthesis and characterization of copper (II) complexes with Schiff base ligands derived from ethylenediamine, diphenylethylenediamine and nitro, bromo and methoxy salicylaldehyde, Polyhedron, V.18, pp.897-904.

32. Gokmese, F. Gokmese, E. Solak, A. O. Isiklan, M. Kilic, Z (2005). Investigation of the electrochemical reduction mechanism of 1-(N-(2-pyridyl)aminomethylidene)-2(1H)-naphthalenone(PN), J. of Electroanalytical Chem., V. 581, pp.46-53.

33. Tozzo E. *et al*., (2008). Synthesis, spectral studies and X-ray crystal structure of N, N`-trans-1,2-cyclohexylenebis(3-ethoxysalicylideneamine) H_2 (t-3-EtOsalchxn), J. Mol. Struct., V.876, pp.110-120.

34. Ziyadanogullari, B. Cevizici, D. Temel, H. Ziyadanogullari, R. (2008). Synthesis, characterization and structure effects on preconcentration and extraction of N,N`-bis-(salicylaldehydene)-1,4-bis-(p-aminophenoxy)butane towards some divalent cations, J. Hazardous Materials, V. 150, pp.285-289.

35. Kosar, B. Albayrak, C. Odabasoglu, M. Buyukgungor, O. (2011). (E)-2((2-Bromophenylimino)methyl)-5-methoxyphenol: X-ray and DFT-calculated structures, J. Struct.of Organic Compounds, V.55, No.7, pp.1207-1210.

36. Zolotov, Y. A. (1970). Extraction of chelate Compounds, London, Ann. Arbor-Humphrey, London, p.19.

37. Morrison, G. H. and Freiser, H. (1966). Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley, New York, London, P. 124.

38. Kalidhasan, S. and Rajesh, N. (2009). Simple and selective extraction process for chromium (VI) in industrial wastewter, Jour. of Hazardous Materials, pp.1080-1085.

39. Richardson, R. A. (1972). Schiff s bases as solvent extraction reagents, A thesis presented to the university of Auckland in fulfilment of the requirements for the degree of doctor of philosophy, pp. (143-144).