

تحضير أساس شيف من النوع N_2O_5 واستخدامه في الاستخلاص المذيب لايونات الفضة والنحاس والرصاص ودراسة التأثير التآزري لاستخلاص النحاس

سعاد قدي و فاروق قنديل و نديم المهنا

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2011/09/12

قبل للنشر في 2012/02/06

الملخص

صنعنا أساس شيف حلقياً يحتوي على ذرات مانحة من النوع N_2O_5 من تكاثف ثنائي الالدهيد (I): 7,1-بيس (6-6) - ميتوكسي-2- فورميل فينيل-1,4,7,10,13 - بنتا أوكسا تري ديكان مع ثنائي الأمين 4,4' - أوكسي ثنائي انيلين. وقد تم الحصول على أساس شيف بعد عملية تنقيته على عمود كروماتوغرافي مملوء بالسيليكاجيل وامتلاصه بالكوروفورم وعينت هوية المركب المحضر وهو (II): 21,1 - ثنائي آزا- [4,3; 18,19 - ثنائي (6,6) - ميتوكسي فينيل] - [22,25; 27,30 - ثنائي فينيل- 5,8,11,14,17,26- هكسا أوكسا حلقى تري كونتان-1,20 - دينن بتقنيات (LC-MS) و (IR) والتحليل العنصري و 1H NMR و ^{13}C NMR. استخدم أساس شيف الحلقى المحتوي ذرات مانحة N_2O_5 في استخلاص بعض العناصر الانتقالية $Ag(I)$, $Pb(II)$, $Cu(II)$, ثم طبق الاستخلاص التآزري على $Cu(II)$ باستخدام حمض البالميتيك أو حمض الساليسيليك درس تأثير المحلات المستخدمة (كلوروفورم، ثنائي كلورو الميثان) في النسبة المئوية للاستخلاص عند الدرجة $(25 \pm 0.1^\circ C)$ ، ثم حسبت تراكيز الكاتيونات في الطور المائي باستخدام جهاز الامتصاص الذري.

الكلمات المفتاحية: أساس شيف، أوكسي ثنائي الانيلين، استخلاص $Ag(I)$, $Pb(II)$, $Cu(II)$.

Synthesis of schiff base N_2O_5 and their using in solvent extraction of Ag^+ , Cu^{2+} and Pb^{2+} and studying synergistic extraction of Cu^{2+}

S. Kedy; F. Kandil and N. Almhna

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

Received 12/09/2011

Accepted 06/02/2012

ABSTRACT

In this research we have synthesized a new macrocyclic Schiff base containing N_2O_5 donor atoms which was prepared by reaction of 1,7- bis (6-methoxy - 2 - formyl phenyl)-1,4,7,10,13-penta oxa tridecane with 4,4- oxy dianiline. This macrocyclic Schiff base were purified by chromatographic column filled with silicagel, elution with chloroform. Identification of this macrocyclic Schiff base compound: 1, 21- Diaza- [3, 4; 18, 19- di (6,6-methoxyphenyl)- 17, 25; 27, 30- diphenyl- 5, 8, 11, 14, 17, 26-hexaoxa cyclo tricontane 1,20- diene was determined by (LC-MS), (IR), 1H NMR and ^{13}C NMR spectroscopy. The liquid- liquid extraction of metals such as $Pb_{(II)}$, $Ag_{(I)}$, $Cu_{(II)}$ from aqueous phase to organic phase which doesn't solve in water. Then we carried out synergistic solvent extraction of copper $_{(II)}$ ion by using a mixture of N_2O_5 macrocycle Schiff base and palmitic or salicylic acid. The effect of chloroform and dichloromethane as organic solvents over the metal extractions was investigated at $25 \pm 0.1^\circ C$ by using atomic absorption spectrometer.

Key words: Schiff base, Oxydianiline, Extraction $Pb_{(II)}$, $Ag_{(I)}$, $Cu_{(II)}$.

مقدمة

تمتلك أسس شيف الحلقية أهمية كبيرة في كيمياء الجزيئات الضخمة والمركبات الحلقية [1,2]. إن دخول الذرات المانحة للإلكترونات (أو كسجينية وأزوتية) في بنية أسس شيف ومرونة هذه الحلقات تجعلها قادرة على تشكيل معقدات مع كاتيون أو أكثر من كاتيونات المعادن الانتقالية [3,4]. تعدُّ أسس شيف مرتبطات مميزة وفعالة، تدرس على نطاق واسع في الكيمياء التساندية وهي مستقرة تحت شروط الأكسدة والإرجاع المختلفة [5]. استخدمت معقدات المعادن الانتقالية لهذه المركبات في عمليات كثيرة كعوامل حفازة أو كوسطاء في تفاعلات الأكسدة والإرجاع العضوية وفي تصميم أقطاب انتقائية [6]. فضلاً عن ذلك فإن من أهمية هذه المستخلصات إمكانية استخدامها في الحجب (Masking)، وفي عمليات النقل الفعال للكاتيونات عبر الأغشية السائلة محاكاة لبعض الأيونوفورات الحيوية التي تقوم بالنقل الفعال في الجمل الحيوية [7]. كما تستخدم مثل هذه المرتبطات كوسائط عبور الطور في التفاعلات العضوية، وتستخدم كذلك كمضادات للبكتريا والفطريات (Antifungal, Antibacterial Activity)، وفي تعيين تراكيز أيونات المعادن الثقيلة الضارة بالبيئة وعزلها من المياه الملوثة، وفي صناعة المنظفات والطلاء الغلفاني وأنصاف النواقل ومضادات التآكل [8]، كما تستعمل أسس شيف في المجالات المختلفة مثل الكيمياء الكهربائية والكيمياء اللاعضوية الحيوية وعمليات الفصل وكيمياء البيئة وفي الصناعات الدوائية والصناعات البلاستيكية والأصبغة [9].

وما زال هناك حتى الآن اهتمام كبير باصطناع المرتبطات الحلقية الأوكسجينية والنيتروجينية (aza-oxo macrocyclic) ودراسة المعقدات المشكلة منها مع كاتيونات المعادن الانتقالية [10,11].

عرفت عدة طرائق لتصنيع مثل هذه الحلقات الضخمة، وتضمنت الطريقة الأولى استخدام مجموعة N- توزيريل من أجل حماية ذرات الأزوت وتنشيطها في مرحلة الإغلاق [12]. يتم التفاعل بتكاتف N- توزيريلات متعدد الأمين مع ثنائيات توزيريلات الاستر المناسبة أو ثنائيات الهاليد في محل ثنائي ميثيل فورم أميد بوجود وسط قلوي. يسمح هذا التفاعل بإنتاج هذه الحلقات بمرود متوسط ولكن عملية إزاحة زمرة N- توزيريل تتطلب شروطاً قاسية ولا يتم التفاعل بشكل مباشر. أما الطريقة الثانية فتتم من خلال التحلق بوجود معدن (template ring closure) وهي طريقة بسيطة ولكن صعوبتها تكمن في اختيار المعدن المناسب للتحلق إذ إن الكاتيون لا يساعد دائماً على إغلاق الحلقة. وأما الطريقة الثالثة فهي التحلق دون معدن (non template ring closure) وهي عادة تعطي مواد بوليميرية بعد عملية التحلق، وتستخدم بنجاح لتشكيل حلقات ضخمة باستخدام محلول ممدد، وهذه الطريقة لا تحتاج إلى إزالة المعدن من وسط التفاعل.

الهدف من البحث

هَدَفَ هذا البحث إلى تحضير أساس شيف حلقي جديد يحتوي على ذرات مانحة من النمط N₂O₅ باتباع طريقة التحلق دون معدن، ثم استخدامه في عملية الاستخلاص المذيبى التآزري لكاتيون النحاس كمزيج مع حمض البالمتيك أو حمض الساليسيليك.

الأجهزة المستخدمة

- 1- سخانة كهربائية ذات محرك مغناطيسي من نوع Nuova Stirpate.
- 2- LC-MS: الطور المتحرك ماء/ ميثانول (35:60) نوع العمود C₁₈ (2.1mm×15cm) حرارة العمود 40C⁰.
- 3- ¹H- NMR و ¹³C- NMR: BRUKER DPX – 400.
- 4- جهاز IR من نوع JASCO – FT: IR- 300.
- 5- جهاز التحليل العنصري من نوع Carlo-Erba 1106.
- 6- جهاز الامتصاص الذري AA 929 Unicam Spectrometer.

المواد المستخدمة

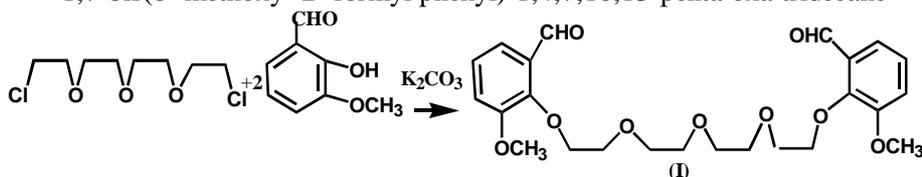
استُخدمت المواد الآتية من شركة Sigma وهي كربونات البوتاسيوم 99%، الكلوروفورم 97%، ثنائي ميثل فورم أميد 99.5%، اسيتو نتريل 99%، 4,4- أوكسي ثنائي الانيلين 99%، أورثو فانيلين 99.5%، 11,1 - ثنائي كلورو 9,6,3 - ثلاثي أوكسا أونديكان، سيلكاجيل (ASTM) 70-230mesh (63-200µm).

كما تم الحصول على المواد الآتية من شركة Merck وهي نترات النحاس، ونترات الرصاص، ونترات الفضة، وحمض البالمتيك، وحمض الساليسيليك، وحمض البيكريك، وثنائي كلورو الميثان، وميثانول 99%، والايتر الايتلي 99%.

1. القسم التجريبي

1.1. تحضير المركب (I)

7,1- بيس (6,6 - ميثوكسي -2- فورميل فينيل)-1,4,7,10,13- بنتا أوكسا تري ديكان 1,7-bis(6- methoxy -2- formyl phenyl)-1,4,7,10,13-penta oxa tridecane



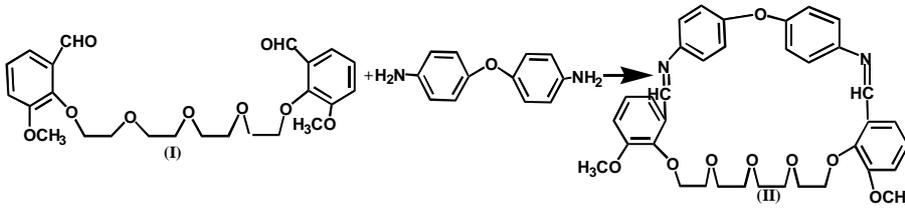
يذاب (3.04 g, 0.02 mol) من أورثو فانيلين في 50 ml من ثنائي ميثل فورم أميد ويضاف إليه (1.38 g, 0.01 mol) من كربونات البوتاسيوم ويحرك مدة ساعة، ثم يضاف

إليه بالتقطيط (2.31 g, 0.01 mol) من 11,1 - ثنائي كلورو 9,6,3 - ثلاثي أوكسا أونديكان المنحل في 10 ml من ثنائي ميثيل فورم أميد ويسخن المزيج في جو خامل من الآزوت [13] مدة خمس ساعات عند الدرجة 150°C ، ثم يبرد مزيج التفاعل عند درجة حرارة الغرفة مدة ساعة، فنحصل على المنتج (I) بشكل زيت لزج يستخلص بالكوروفورم، ثم يغسل بالايتر.

المردود (3.4 g - 74 %)، $R_f = 0.6$ (أسيتون : كلوروفورم) (40:60).
درس المركب (I) بكل من مطيافية تحت الأحمر ومطيافية الكتلة فكان:
IR (KBr, cm^{-1}): (Ar-H) 3000، (-C=O)_{str} 1710، (-O-CH₃)_{str} 1191،
1391 (-O-CH₂ CH₂-) :LC-MS. $m/z = 462$.

2.1. تحضير المركب (II)

21,1 - ثنائي آزا- [4,3; 19,18 - ثنائي (6,6' - ميثوكسي فينيل)] [25,22; 30,27 - ثنائي فينيل- 5,8,11,14,17,26 - هكسا أوكسا حلقي تري كونتان- 1,20 - دين
1,21- Diaza- [3,4; 18,19- di (6,6'- methoxyphenyl)]- 17,25; 27,30-diphenyl-
5,8,11,14,17,26-hexaoxa cyclo tricontane 1,20- diene



يذاب (0.46 g, 0.001 mol) من المركب (I) في 100 ml مزيج (اسيتو نتريل :ميثانول) (10:90) ويضاف إليه بالتقطيط (0.200 g, 0.001 mol) من 4,4 - أوكسي ثنائي الانيلين المنحل في 100 ml مزيج (اسيتو نتريل: ميثانول) (10 : 90) وبعد انتهاء الإضافة يسخن المزيج على حمام مائي مدة أربع ساعات ثم يستمر التحريك مدة 10 ساعات عند درجة حرارة الغرفة، ينفصل المنتج (II) على شكل زيت يستخلص بالكوروفورم ثم تجرى له تنقية بالعمود الكروموتوغرافي باستخدام مزيج (كلوروفورم: هكسان) (80:20) يجفف، فنحصل على بلورات برتقالية.

المردود (0.4 g = 64%)، درجة الانصهار = $150-152^{\circ}\text{C}$.

درس المركب (II) بكل من مطيافيات تحت الأحمر والكتلة والتحليل العنصري والنووي المغناطيسي البروتوني والكربوني فكان: LC-MS : $m/z = 625.6$.
IR (KBr, cm^{-1}): (-CH=N-) _{str} 1643، (CH₂ - O- CH₂-) _{str} 1382،
1320 (Ar-O- Ar)، 1200 (-O-CH₃)_{str}، 1477 (Ar-C-)

Anal. Calc. For C₃₆H₂₈N₂O₈ : C, 69.0; H, 20.5; N, 4.6. Found: C, 70.4; H, 19.3; N, 4.39.

¹H-NMR : أعطى المركب (II) ¹H-NMR, ¹³C-NMR في الكلوروفورم طيفاً معقداً بسبب تداخل الإشارات، وقد وردت حالات مشابهة في بحوث سابقة [15,14].

¹H-NMR (δppm) 8.63 (s, CH=N), 7.54 -7.74 (m, Ar-H), 4.22-4.36 (t, Ph-O-CH₂), 2.30(s, O-CH₃), 1.28-1.78(m, CH₂-CH₂). ¹³C-NMR, (δppm): Ph-O-CH₂-CH₂:22.61-38.75, O-CH₂:64.34, 68.17, OCH₃: 51.06, HC=N:167.67, 167.75, Aromatic: 117.3, 119.14, 121.74, 128.80, 133.90, 132.36, 132.48, 133.26, 161.21, 162.45.

3.1 تحضير المحاليل اللازمة للاستخلاص بالمرتبطة (II)

1- حضرنا محاليل من المرتبطة (II) بتراكيز $(2.5, 2, 1.5, 1, 0.5) \times 10^{-4}$ mol/l في ثنائي كلورو الميثان والكلوروفورم.

2- حضرنا محاليل بيكرات النحاس والرصاص والفضة، بإضافة 1×10^{-4} mol/l من محلول نترات النحاس والرصاص والفضة إلى محلول 1×10^{-2} mol/l من حمض البيكريك.

3- حضرنا محاليل موقية ذات درجة حموضة بين pH = 3 - 10 باستخدام حجوم محسوبة من الأمونيا وحمض الخل. (أخذ 100 ml من حمض الخل 0.1 mol/l وأضيف إليه حجم معين وبالتدريج من الأمونيا ذات التركيز 0.1 mol/l حتى نحصل على pH المناسب، ثم يضاف 5 مل كلوريد الصوديوم ذو التركيز 0.1 mol/l.

4.1 طريقة الاستخلاص

وضعنا في دورق مخروطي سعة (25 ml) 5 ml من محلول مائي من ملح المعدن المدروس Cu(II), Pb(III), Ag(I) ذي التركيز 10^{-4} mol/l مع 5 ml من محلول المرتبطة (II) في محل مناسب. وأجري الاستخلاص بالتحريك بواسطة خلاط مغناطيسي في أزمنة مختلفة عند درجة حرارة الغرفة [16]، ثم صب المزيج في قمع الفصل وترك مدة من الزمن إلى أن يتنضد الطوران بشكل واضح. بعد ذلك فصل الطوران المائي والعضوي عن بعضهما، وعينت تراكيز الكاتيونات المستخلصة بجهاز الامتصاص الذري. أعيدت كل تجربة ثلاث مرات $n = 3$ وبمستوى ثقة $\alpha = 95\%$ ومعامل إحصائي t يعتمد على عدد درجات الحرية $(n-1)$ ، من أجل $(n-1) = 2$ ، $\alpha = 95\%$ ، يكون $t = 4.303$

X : تركيز الكاتيون المعدني المدروس المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص.

حسب المتوسط (\bar{X}) من أجل المعالجة الإحصائية والانحراف المعياري (S) باستخدام العلاقتين:

$$X = \bar{X} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

حسبت النسبة المئوية المولية للاستخلاص من العلاقة (1)

$$\% E = [(A_0 - A) / A_0] \times 100 \quad (1)$$

A_0 : تركيز كاتيون المعدن المدروس في الطور المائي قبل الاستخلاص

A : تركيز كاتيون المعدن المدروس في الطور المائي بعد الاستخلاص

2. النتائج والمناقشة

1.2. مناقشة تحضير أساس شيف

حضّر أساس شيف الحلقي بدءاً من تفاعل المركب الكلوري: 11,1-ثنائي كلور و9,6,3-ثلاثي أوكسا أونديكان مع زمرة الهيدروكسيل في المركب الالدهيدي (أورتو الفانيلين) وتم الحصول على ثنائي الالدهيد المحتوي على جسور ايتوكسيدية وهو: 7,1-بيس (6,6'-ميتوكسي-2- فورميل فينيل)-1,4,10,7,4- بنتا أوكسا تري ديكان، وفي المرحلة الثانية تم تكاتف ثنائي الالدهيد المحضر المحتوي على جسور ايتوكسيدية (I) مع ثنائي الأمين 4,4'- أوكسي ثنائي الانيلين، وتأكدنا من هوية المنتج المحضر (أساس شيف الحلقي) باختفاء الزمر الهيدروكسيلية في المرحلة الأولى ثم اختفاء الزمر الكربونيلية والأمينية في المرحلة الثانية وظهور الزمرة الامينية بتقنية مطيافية (IR)، وجرت معرفة الكتلة الجزيئية للمركب باستخدام مطيافية (LC-MS) والنسبة المئوية لذرات الهيدروجين والكربون والأزوت من التحليل العنصري في المركب النهائي، أما طيف المركب (II) $^1\text{HNMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ في الكلوروفورم فأعطى طيفاً معقداً بسبب تداخل الإشارات الخاصة به وقد وردت حالة مشابهة في بحوث سابقة. وفيما يأتي جدول يبيّن الوزن الجزيئي لكل مركب والزمر الوظيفية الخاصة بكل مركب.

المركب	IR	الوزن الجزيئي (MS)
I	(-C=O) _{str} 1710	462
II	(-CH=N-) _{str} 1643	625.6

2.2- دراسة العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص

1.2.2- دراسة تأثير تركيز المرتبطة (II) في عملية الاستخلاص:

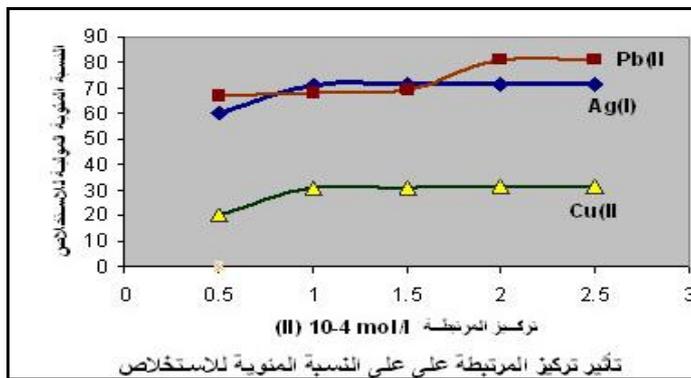
استخلاص بيكرات النحاس والرصاص والفضة بمحاليل مختلفة التركيز من المرتبطة (II) وتعيينه بالامتصاص الذري.

حضرنا محاليل مختلفة التركيز من المرتبطة (II) $[2.5, 2, 1.5, 1, 0.5] \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ في محل ثنائي كلورو الميثان ودرنا تأثيرها في النسبة المئوية المولية للاستخلاص

بنتيبت تركيز الكاتيون المعدني المدروس 10^{-4} mol/l. عينا تركيز بيكرات المعادن المدروسة المستخلصة بالامتصاص الذري، ثم حسبنا النسبة المئوية المولية للاستخلاص إلى الطور العضوي تعرض النتائج التي حصلنا عليها في الجدول (1) والشكل (1).

الجدول (1) نتائج استخلاص بيكرات المعادن المدروسة ذات التركيز 10^{-4} mol/l باستخدام محاليل مختلفة التركيز من المرتبطة (II) في محل ثنائي كلورو الميثان.

P% النسبة المئوية المولية للاستخلاص			[L] _{org} تركيز المرتبطة (II) في الطور العضوي 10^{-4} mol/l
Cu(II)	Ag(I)	Pb(II)	
20.4 ± 0.6	67.7 ± 0.13	60.7 ± 0.1	0.5
31.6 ± 0.4	68.6 ± 0.07	71.6 ± 0.4	1.0
31.7 ± 0.5	69.7 ± 0.01	71.7 ± 0.5	1.5
31.3 ± 0.5	81.8 ± 0.012	71.8 ± 0.3	2.0
31.9 ± 0.4	81.3 ± 0.14	71.9 ± 0.4	2.5



الشكل (1) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس والرصاص والفضة في محل ثنائي كلورو الميثان مع تغير تركيز المرتبطة (II)

يلاحظ من الجدول (1) أن أفضل نسبة لاستخلاص كاتيون الرصاص والنحاس ذي التركيز 10^{-4} mol/l باستخدام محاليل مختلفة التركيز $(2.5, 2, 1.5, 1, 0.5) \times 10^{-4}$ mol/l من المرتبطة (II) هي نسبة (كاتيون: مرتبطة: 1: 1 مول: مول) وكاتون الفضة (كاتيون: مرتبطة: 2: 1 مول: مول) وإن أي زيادة من تركيز المرتبطة لايزيد من نسبة لاستخلاص.

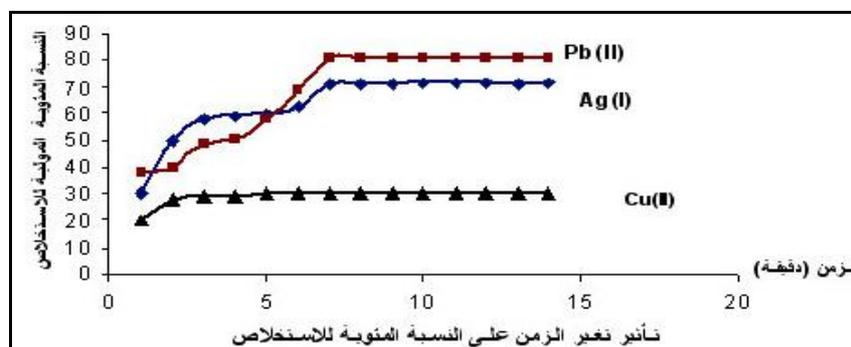
2.2.2- دراسة تأثير زمن المزج في عملية استخلاص بيكرات المعادن المدروسة باستخدام محلول تركيزه 10^{-4} mol/l من المرتبطة (II) في محل ثنائي كلورو الميثان خلال أزمنة مختلفة:

حضرنا محلولاً تركيزه 10^{-4} mol/l من المرتبطة (II) في محل ثنائي كلورو الميثان، ودرسنا تأثير زمن المزج في النسبة المئوية المولية للاستخلاص. عينا تركيز بيكرات

المعادن المدروسة المستخلصة إلى الطور العضوي بالامتصاص الذري فحصلنا على النتائج الموضحة في الجدول (2) والشكل (2).

الجدول (2) نتائج استخلاص بيكرات المعادن المدروسة بمحلول المرتبطة (II) ذات التركيز $1 \text{ mol/l} \times 10^{-4}$ في محل ثنائي كلورو الميثان خلال أزمنة مختلفة .

P% النسبة المئوية المولية لاستخلاص			الزمن (دقيقة)
Cu(II)	Ag(I)	Pb(II)	
20.7 ± 0.3	36.5 ± 0.07	30.7 ± 0.3	2
21.7 ± 0.4	38.6 ± 0.07	51.7 ± 0.4	5
28.8 ± 0.5	49.7 ± 0.01	58.8 ± 0.5	10
28.8 ± 0.4	51.8 ± 0.012	58.8 ± 0.4	15
28.8 ± 0.2	58.6 ± 0.07	60.8 ± 0.2	20
29.8 ± 0.5	69.7 ± 0.01	63.8 ± 0.5	25
27.7 ± 0.8	81.2 ± 0.016	71.7 ± 0.8	30
30.8 ± 0.6	81.8 ± 0.012	71.8 ± 0.6	35
30.9 ± 0.4	81.5 ± 0.017	71.5 ± 0.4	40
30.7 ± 0.8	81.8 ± 0.015	70.3 ± 0.2	45
30.8 ± 0.6	81.0 ± 0.012	71.8 ± 0.5	50
30.9 ± 0.4	81.3 ± 0.010	71.7 ± 0.8	55
30.5 ± 0.8	80.8 ± 0.040	71.2 ± 0.6	60



الشكل (2) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس والرصاص والفضة بمحلول المرتبط (II) ذات التركيز $1 \text{ mol/l} \times 10^{-4}$ في محل ثنائي كلورو الميثان مع تغير الزمن

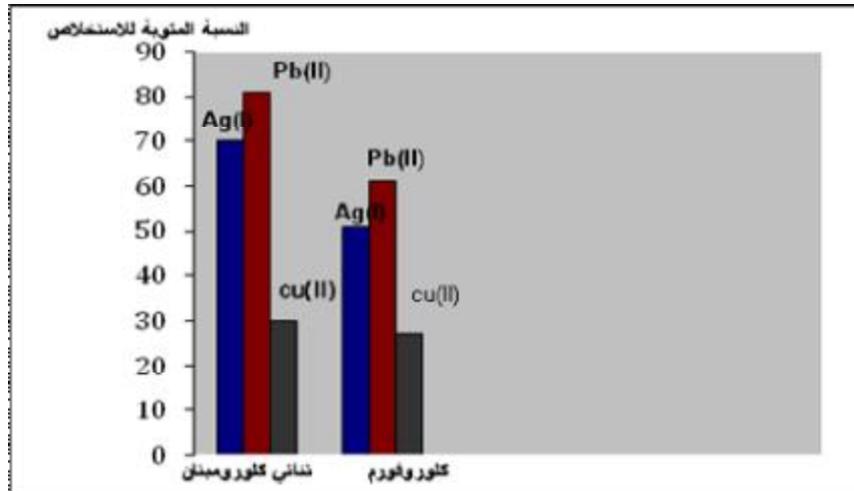
يلاحظ من الجدول (2) أن الزمن اللازم للحصول على التوازن في عملية الاستخلاص يحدث بعد نصف ساعة بالنسبة إلى الرصاص والفضة؛ أما النحاس فيحصل التوازن بعد 35 دقيقة. وإن أي زيادة في زمن المزج يعطي النسبة المئوية المولية للاستخلاص نفسها.

3.2.2- دراسة تأثير المحلات في عملية الاستخلاص

استخلاص بيكرات المعادن المدروسة بمحلول المرتبطة (II) ذات التركيز 1×10^{-4} mol/l في محلين مختلفين وتعيينها بالامتصاص الذري.

عيناً تركيز بيكرات المعادن المدروسة المستخلصة بمحلول المرتبطة (II) ذات التركيز 1×10^{-4} mol/l في محلات مختلفة (ثنائي كلورو الميثان، الكلوروفورم) بالامتصاص الذري فحصلنا على النتائج المبينة في الجدول (3) والشكل (3) نتائج استخلاص بيكرات المعادن المدروسة بمحلول المرتبطة (II) ذات التركيز 1×10^{-4} mol/l في محلين مختلفين.

P% النسبة المئوية المولية للاستخلاص			المحل
Cu(II)	Ag(I)	Pb(II)	
30.7 ± 0.8	81.8 ± 0.015	70.7 ± 0.2	ثنائي كلورو الميثان
27.8 ± 0.6	61.0 ± 0.012	51.8 ± 0.5	الكلوروفورم



الشكل (3) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي والرصاص والفضة بمحلول المرتبطة (II) ذات التركيز 1×10^{-4} mol/l في محلين مختلفين.

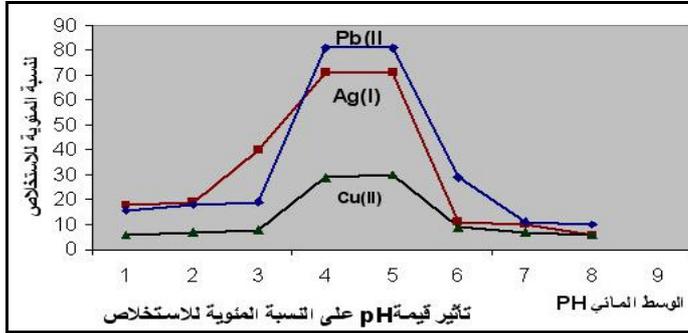
يلاحظ من الجدول (3) أن أفضل محل يعطي نسبة استخلاص مرتفعة بالنسبة إلى المرتبطة (II) هو محل ثنائي كلورو الميثان مقارنة بالكلوروفورم. ويمكن تعليل ذلك باختلاف قيم ثوابت العزل الكهربائي للمحلات بحسب الترتيب الآتي:
ثنائي كلورو الميثان (8.93) < كلوروفورم (4.8).

4.2.2- دراسة تأثير درجة الحموضة (pH) الوسط المائي في عملية الاستخلاص:

نعرض في الجدول (4) والشكل (4) النتائج التي حصلنا عليها من دراسة تأثير درجة حموضة الوسط المائي في عملية الاستخلاص.

الجدول (4) نتائج استخلاص بيكرات المعادن المدروسة بالمرتبطة (II) ذات التركيز 10^{-4} mol/l في محل ثنائي كلورو الميثان عند قيم pH مختلفة للوسط المائي.

P% النسبة المئوية المولية للاستخلاص			pH الوسط المائي
Cu(II)	Ag(I)	Pb(II)	
5.7 ± 0.3	16.6 ± 0.7	18.8 ± 0.5	3
6.5 ± 0.4	18.6 ± 0.4	19.8 ± 0.4	4
8.8 ± 0.5	19.7 ± 0.1	40.8 ± 0.2	5
29.8 ± 0.4	81.2 ± 0.6	71.8 ± 0.5	6
30.8 ± 0.2	81.8 ± 0.2	71.7 ± 0.8	7
9.8 ± 0.5	29.7 ± 0.1	11.8 ± 0.6	8
7.7 ± 0.8	11.2 ± 0.6	10.5 ± 0.4	9
6.8 ± 0.6	11.8 ± 0.2	6.3 ± 0.2	10



الشكل (4) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي والرصاص والفضة بمحلول المرتبطة (II) ذات التركيز $10^{-4} \times 1$ mol/l في محل ثنائي كلورو الميثان مع تغير قيم pH الوسط المائي.

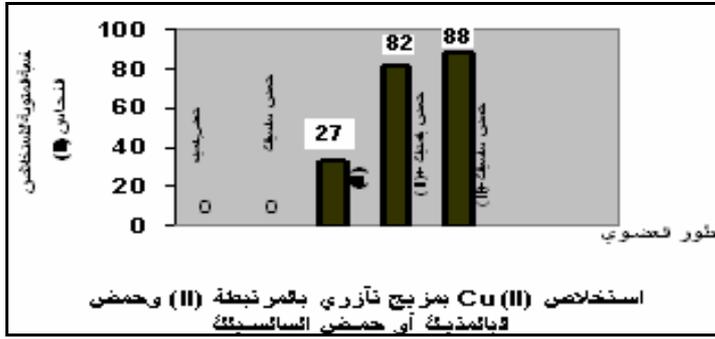
لوحظ من الجدول (4) أن أعلى قيمة لاستخلاص $Pb(II)$ ، $Ag(I)$ ، $Cu(II)$ ذي التركيز 10^{-4} mol/l باستخدام محلول تركيزه 10^{-4} mol/l من المرتبطة (II) في محل ثنائي كلورو الميثان، عُبئت بالامتصاص الذري عند قيم مختلفة لـ pH بين 3-10، كانت درجة الحموضة الفضلى للاستخلاص $pH = 7$ ويمكن تفسير هذه النتيجة بحسب طبيعة المرتبطة إذ إن ذرات الأزوت في المرتبطة (II) تتبرتن عند pH منخفض، لذلك إن أفضل وسط هو المعتدل.

5.2.2- دراسة الاستخلاص التآزري للنحاس بمزيج من المرتبطة (II) مع حمض البالمتيك وحمض الساليسيليك.

يبين الجدول (5) والشكل (5) نتائج الاستخلاص التآزري للنحاس باستخدام بمزيج تآزري من المرتبطة (II) مع حمض البالمتيك أو حمض الساليسيليك.

الجدول (5) نتائج استخلاص $Cu_{(II)}$ بمزيج تآزري من المرتبطة (II) مع حمض البالمتيك أو حمض الساليسيليك في محل الكلوروفورم عند قيم الـ $pH = 7$ للوسط المائي.

تركيز الطور العضوي	P% النسبة المئوية المولية للاستخلاص $Cu_{(II)}$
المرتبطة (II) $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$	27.8 ± 0.2
حمض البالمتيك وحده $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$	-
حمض الساليسيليك وحده $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$	-
مزيج المرتبطة (II) $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ مع حمض البالمتيك $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$	88.8 ± 0.2
مزيج المرتبطة (II) $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ مع حمض الساليسيليك $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$	82.8 ± 0.2



الشكل (5) تغير النسبة المئوية لاستخلاص $Cu_{(II)}$ بمزيج تآزري بالمرتبطة (II) وحمض البالمتيك أو حمض الساليسيليك في محل الكلوروفورم.

نلاحظ من الجدول (5) أن استخلاص $Cu_{(II)}$ بالمرتبطة (II) يحدث بنسبة قليلة 30.8، وأنه لا يحدث استخلاص $Cu_{(II)}$ عند استخدام الحمض وحده، ولكن وصلت النسبة المئوية لاستخلاص $Cu_{(II)}$ إلى 88.8 باستخدام مزيج تآزري من المرتبطة (II) وحمض البالمتيك و82 بالمرتبطة (II) وحمض الساليسيليك عند قيم الـ $pH = 7$ للوسط المائي. وهذا يعود إلى اختلاف ثابت توزع الحموض بين الطورين العضوي والمائي [19]. ولتفسير آلية الترابط بين أسس شيف والحموض الكربوكسيلية درس في مقالة سابقة [20].

3. الاستنتاجات

- 1- حضرنا أساس شيف حلقياً جديداً أساسه 4,4- أوكسي ثنائي انيلين. (II) يحتوي على ذرات مانحة N_2O_5 . عُنيت هوية المركب المحضر بتقنيات (LC-MS)، (IR) والتحليل العنصري.
- 2 - استخدمنا أساس شيف في استخلاص بعض الكاتيونات الانتقالية $Pb_{(II)}$, $Ag_{(I)}$ ، $Cu_{(II)}$ من طور مائي إلى طور عضوي لا يمتزج مع الماء.
- 3- درسنا العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص (تركيز المرتبطة - زمن المزج - المحل - قيم الـ pH).
- 4- زادت النسبة المئوية المولية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ $Cu_{(II)}$ عند استخدام مزيج تآزري من المرتبطة (II) وحمض البالمتيك أو حمض الساليسيلك وصلت النسبة المئوية للاستخلاص $Cu_{(II)}$ إلى 88.8، في حين كانت النسبة المئوية للاستخلاص دون الفعل التآزري 27.8.

REFERENCES المراجع

- [1] Nataliya, E., Borisova, D., Yuri A. 2007. Metal-free methods in the synthesis of macrocyclic schiff bases, *Chem. Rev.*, 107, 46-79.
- [2] Scott, A., Sall, Y. 2011. Metal-Free and Dicopper (II) Complexes of Schiff Base [2p2] Macrocycles Derived from 2, 20- Iminobisbenzaldehyde: Syntheses, Structures, and Electro chemistry, *Inorg. Chem.* (50) 3697–3706.
- [3] Shokova, E., Kovalev, V. 2008. Reactions of 2-Hydroxy-5-(1-adamantyl) benzene-1, 3-dicarbaldehyde with Ethane-1,2-diamine, trans-Cyclohexane-1,2-diamine, and N- (2-Aminoethyl) ethane-1,2-diamine. *Russian. Journal of General Chemistry*, (78). 2082–2093.
- [4] Humphrey, L., Feltham, A., Rodolphe Cl'eracbc, Sally B. 2009. Hexa-, hepta- and dodeca-nuclear nickel (II) complexes of three Schiff-base ligands derived from 1,4-diformyl-2,3-dihydroxybenzene *Dalton Trans.*, , 2965–2973
- [5] Markek, P., Rofal, G. 1989. Novel access to poly macro cyclic Schiff bases, *Journal American Chemistry*, 123, 405-406.
- [6] Bulletin, H.; Schiessling, H. 1994. Acyclic and macro cyclic binaphthyl derivatives, *Journal Organic Chemistry*, 103, 119.
- [7] Habashi, F. 1993. Metallurgies extractive Quebec, *Journal Organic Chemistry*, 17, 132-139.
- [8] Szymanowski J. 1993. Hydroxyoximes and copper hydrometallurgy, *Journal Organic Chemistry*, 1, 11-20.
- [9] Sharmf, T., Saith, I. 2007. Prepared and characterization of new macro cyclic schiff bases, *Chimica Acta*, 69, 896-903.
- [10] Murphy, P., Nelson, M., Nelson S. 1987. Polyaza macro cycles of cyclophane, *Journal Chemistry Society*, 123, 1244-1248.
- [11] Sekine, T., Hasegawa, Y. 1997. Solvent extraction chemistry fundamentals and application, *Journal Chemistry Society*, (873) 234-245.
- [12] Shangguan, G.; Martell, E.; Zhang, Z. 2000. The synthesis of a new macro cyclic dinucleating ligand, *Chinese Chemical. Letters*, 11(7), 573-576.
- [13] Salih, I.; Hamdi, T. 2008. The synthesis and spectral studies of macrocyclic $Cu_{(II)}$, $Ni_{(II)}$ complex, *Journal of Chemistry*, 6(2), 227-284.
- [14] Antoni, L., Joseph, R., Arthur, M. 1994. Oxydiacetic acid and copper(ii) complexes of a new hexaaza macrocyclic dinucleating ligand, *Inorg. Chem.* (33) 5946-5951.
- [15] Robert, M., Silverstein, f., Daved, J., John, W. 1981. Spectrometric Identification of Organic Compounds, Fourth Edition.
- [16] Maria, A.; Ivan I, J. 2006. Synergistic solvent extraction of trivalent lanthanoids with mixtures of 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone and crown ethers, *Acta Chim. Slov.* (53) 457–463.
- [17] Karl, A., Byriel, V. Karsten, G., Colin H., Kennard, A J. Leong, d Leonard F. Lindoy, b Myrna S. Mahinay, d Huong T. Pham, b Peter A. Tasker, e Derek Thorp f and Peter Turner. 2003. Host-guest assembly of ligand systems for metal ion complexation; synergistic solvent extraction of copper (II) ions by N_3O_2 -donor macrocycles and carboxylic or phosphinic acids. *Daltontrans*, Royal Society of (2003).
- [18] Pavel, K., Martin, B., Zdenik, T., Milan, N. 1998. Iron (III) salen and saloph Schiff bases bridged by dicarboxylic acids. *chemica acta* (37).