

## استخدام بعض أسس شيف أساسها أورثو-أمينو الفينول واستخدامها في استخلاص بعض المعادن الثنائية وتحديد التوابع الثرموديناميكية المتعلقة بها ودراسة فعاليتها الحيوية

حميد عيسى و فاروق قنديل و أحمد فلاح

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2011/02/16

قبل للنشر في 2011/08/22

### الملخص

يركز البحث على تصنيع أسس شيف أساسها ثنائيات الالدهيد وأمينو الفينول وُحددت هوياتها بالطرائق الطيفية المختلفة باستخدام GC-MS, IR, <sup>1</sup>H-NMR وجرى تطبيقها في استخلاص بعض الكاتيونات المعدنية المؤثرة في البيئة، وشملت Cu(II), Co(II), Cd(II) باستخدام تقنية الاستخلاص بالمحلات ودرست العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص (الأس الهيدروجيني-تركيز المرتبطة-زمن الخلط-المحاليل العضوية) وأجرى الاستخلاص التكراري وحددت البارامترات المتعلقة بعملية الاستخلاص (ثابت الاستخلاص-نسبة التوزع-النسبة المئوية للاستخلاص وطاقة جيبس) كما دُرُس تأثير المركبات المصنعة في أربع سلالات بكتيرية ممرضة لمعرفة فعاليتها الحيوية.

الكلمات المفتاحية: أسس شيف، الاستخلاص بالمذيبات، البارامترات الثرموديناميكية، الفعالية الحيوية.

# Using some of Schiff bases based on O-Aminophenol for extraction and determination of bimetallics, thermodynamic and their biological activity Study

**H. Essa; F. Kandil and A. Falah**

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

Received 16/02/2011

Accepted 22/08/2011

## ABSTRACT

Synthesis of Schiff bases Ligands applying the condensation of dialdehyde with amino phenol process has been carried out. The prepared Ligands were identified using three different spectroscopic methods:  $^1\text{H-NMR}$ , FT IR and GC-MS. Solvent extraction process was used to extract some bimetallics such as  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Co}^{2+}$  from environmental samples. Different extraction and thermodynamic parameters: pH, Ligands concentration, shaking time and solvent effect were discussed as well as extraction constant, distribution ratio, Gibbs free energy, and extraction percent. The work was extended to study the effect of the Ligands on four different bacteria in order to test their biological activity

**Keywords:** Schiff bases, Solvent's extraction, Thermodynamic parameters, Biological activity .

## 1- مقدمة:

أسس شيف إكتسبت اسمها من اسم العالم (Hugo Schiff). وتعدُّ أسس شيف مرتبطات مميزة وفعالة وتُدرس على نطاق واسع في الكيمياء التساندية. وهي مستقرة تحت شروط الأكسدة والإرجاع المختلفة [1-3] وفي عمليات استخلاص بعض الكاتيونات المعدنية وتصميم أقطاب إنتقائي [4]. فمعدّات (salen) (مشتقات الساليسيل الدهيد) المعروفة ذات أهمية كبيرة حيث تستخدم كمحفزات في العديد من التفاعلات بما فيها تحولات ديلز-الدرو مضادات للفيروسات والبكتيريا وكمركبات وسطية في التفاعلات الإنزيمية التي يشارك فيها الفيتامين B12. [5] وتستخدم في عمليات الاستخلاص على نطاق واسع. إذ إنّ لها القدرة على التفاعل مع العديد من المعادن بسبب احتواء هذه (المركبات) المرتبطات على ذرات مانحة للأزواج الإلكترونية الحرة وتشكيل معدّات ملونة قابلة للانحلال في المحالّات العضوية. [6] كما تعود أهمية هذه المستخلصات إلى إمكانية استخدامها في المجالات التطبيقية المتعددة كاستخلاص العناصر في الكيمياء التحليلية وفي التعيين الكمي والكيفي لها، وفي الحجب (Masking)، وفي عمليات النقل الفعال للكاتيونات عبر الأغشية السائلة محاكاة لبعض الأيونوفورات الحيوية التي تقوم بالنقل الفعال في الجمل الحيوية وكوسائط عبور الطور في التفاعلات العضوية. وتستخدم كذلك في تعيين تركيز أيونات المعادن الثقيلة الضارة بالبيئة، وفي عزلها من المياه الملوثة [7]. وفي صناعة المنظفات والطلاء الغلفاني وأنصاف النواقل ومضادات التآكل وتطبيقات أخرى. وهذا هو سبب نجاح عملية الاستخلاص لهذه المعدّات بواسطة تقنية الاستخلاص سائل - سائل المعروفة التي تقوم على نقل المادة المنحلة من الطور المائي إلى طور آخر سائل غير قابل للانحلال في الماء هو الطور العضوي. تؤدّي المركبات الناتجة من تفاعل المركبات الكربونيلية (الدهيدية أو كيتونية) أحادية أو ثنائية الوظيفة مع الأمينات والمعروفة بأسس شيف (Schiff's base) المفتوحة أو الحلقية دوراً كبيراً في تطوير الكيمياء التساندية وتشكيل معدّات مع أكثر المعادن الانتقالية مثل ( $\text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Ni}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \dots$ ). وعدد من كاتيونات المعادن القلوية. [8]

ولذا قمنا بتحضير بعض المرتبطات وحددنا هوياتها بالطرائق الطيفية المختلفة واستخدمت في استخلاص  $\text{Cu(II)}, \text{Co(II)}, \text{Cd(II)}$  من المحاليل المائية، كما حددت البارامترات الحركية والثرموديناميكية في الحالة السائلة، ودُرست فعاليتها الحيوية على بعض أنواع من البكتيريا الممرضة وقد كان لها فعالية جيدة.

## 2. أهمية البحث وأهدافه:

هَدَفَ هذا البحث إلى تحضير أسس شيف أساسها ثنائيات الالدهيد وأمينو الفينول وتعيين البارامترات الحركية والثرموديناميكية في الحالة السائلة وعند درجة حرارة الغرفة ودراسة فعاليتها الحيوية (البيولوجية).

## 3- مواد البحث وطرائقه

### 1.3. المواد:

1,4-ثنائي كربوكسالدهيد البنزن (تيرفتالدهيد)، ثنائي فينيل ثنائي الالدهيد، أمينو الفينول، كحول إيثيلي (شركة Sigma).

### 2.3. الأجهزة:

- جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمطيافية الكتلة GC-MS من نوع MS QP50A:Shima Dzn GC-(E170ev) (EI 70ev) درجة حرارة الحاقن  $280^{\circ}\text{C}$ ، درجة حرارة الكاشف  $300^{\circ}\text{C}$ ، سرعة التدفق:  $0.9\text{ml/min}$  المسح من:  $45\text{m/z} - 500\text{m/z}$  نوع العمود Optima-Saccent  $(30\text{m} \times 0.25\text{mm}) \times 0.25\text{nm}$  ضغط العمود  $2801\text{ Kpa}$ . البرنامج الحراري: الارتفاع من  $40^{\circ}\text{C}$  إلى  $300^{\circ}\text{C}$  والثبات  $(10^{\circ}\text{C/min})$ .

- جهاز  $^1\text{H-NMR}$  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.

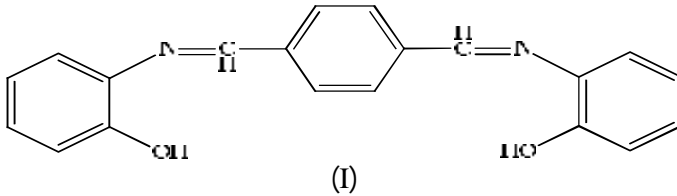
- جهاز الامتصاص الذري (لهبي) من نوع GPC9 32 AA شركة (Hitachi)

### 3.3. طريقة العمل:

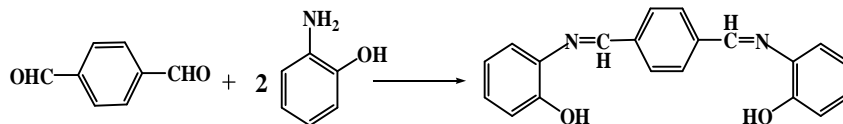
#### 1.3.3. اصطناع المرتبطات:

##### 1.1.3.3. تحضير المرتبطة (I) ذات الصيغة الآتية:

##### N,N-Terephthalylidene bis(2-Aminophenol)



حضرت المرتبطة (I) وفق المعادلة الآتية:



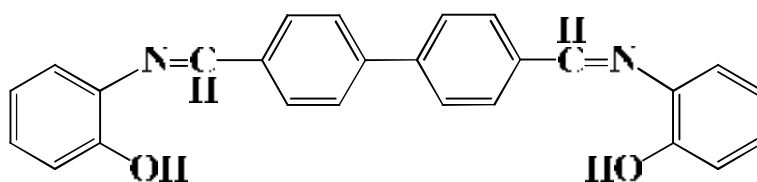
طريقة العمل:

وُضع في دورق كروي القعرسعة 250 ml (2.18 g - 0.2 mol) من 2-أمينو فينول وحل في 60ml من الايتانول. حُل (1.34 g - 0.1 mol) من تيرفتال ألدهيد في 40ml من الايتانول ثم أُضيف على شكل دفعات إلى محتوى الدورق. سُخن مزيج التفاعل مدة ساعة مع التحريك المستمر، ثم بُرد في درجة حرارة الغرفة فتشكل راسب أصفر لامع، أُعيدت بلورته من البوتانول.

المركب الناتج أصفر ذهبي اللون لاينحل في الماء لكنه ينحل في ثنائي كلور الميثان والكلوروفورم.

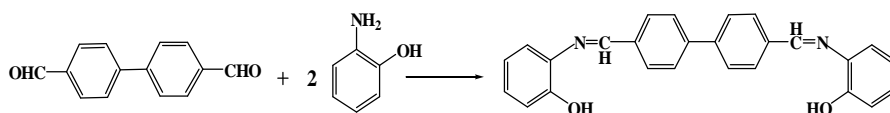
2.1.3.3. تحضير المرتبطة (II) ذات الصيغة الآتية:

N,N-Biphenylidene bis(2-Aminophenol)



(II)

حضرت المرتبطة (II) وفق المعادلة الآتية:



طريقة العمل:

وُضع في دورق كروي القعرسعة 250 ml (2.18 g - 0.2 mol) من 2-أمينو فينول وحل في 60 ml من الايتانول، وحل (2.10 g - 0.1 mol) من ثنائي فينيل ثنائي الدهيد في 40ml من الايتانول ثم أُضيف على شكل دفعات إلى محتوى الدورق. ثم سُخن الخليط مدة ساعة مع التحريك المستمر ثم بُرد في درجة حرارة الغرفة فتشكل راسب اصفر لامع

أعيدت بلورته من الأسيتون. المركب الناتج أصفر ذهبي اللون لاينحل بالماء لكنه ينحل في ثنائي كلور الميثان والكلوروفورم وN,N- ثنائي ميثيل فورم أميد.

### 2.3.3. طريقة الاستخلاص:

دُرس المركبان (I,II) كمستخلصات للكاثيونات الثلاثة ثنائية التكافؤ ( $Cu^{+2}, Co^{+2}, Cd^{+2}$ ) بتقنية الاستخلاص سائل سائل المعروفة ودُرس بعض العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص مثل (pH الوسط المائي، المحلات العضوية، الزمن، وتركيز المرتبطة) وعُينت تراكيز الكاثيونات الثلاثة بواسطة الامتصاص الذري.

### 3.3.3. إجراءات الاستخلاص [9].

يؤخذ الطور المائي المحتوي على الكاثيون بعد عملية الاستخلاص ويُفصل الطوران غير الممتزجين ويُعين تركيز الكاثيون المتبقي في الطور المائي دون استخلاص باستخدام جهاز الامتصاص الذري، ثم يُطرح التركيز المحسوب من تركيز الكاثيون الابتدائي قبل الاستخلاص والفارق عبارة عن تركيز الكاثيون المستخلص من الطور المائي إلى الطور العضوي.

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

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

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

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

وأعيدت كل تجربة ثلاث مرات  $n = 3$  وبمستوى ثقة  $\alpha = 90\%$  وحُسب المتوسط ( $\bar{X}$ ) من أجل المعالجة الإحصائية والحيود القياسي (S).

### 4.3.3. تعيين بعض البارامترات المرتبطة بعملية الاستخلاص [10].

#### 1.4.3.3. نسبة التوزيع (D) Distribution ratio .

$$D = \frac{[MLnAm]_{org}}{[M^{m+}]_{aq} + [MLn^{m+}]_{aq}} \rightarrow (1)$$

إذ إن:  $A^-$ : الأنيون المرافق،  $[M^{m+}]$ : تركيز كاثيون المعدن.

L: المرتبطة (Ligand)، n: عدد مولات المرتبطة.

#### 2.4.3.3. ثابت الاستخلاص ( $K_{ex}$ ) Extraction constant

$$K_{ex} = \frac{[MLnAm]}{[M^{m+}][A^-]^m[L]^n} \rightarrow (2)$$

### 3.4.3.3 النسبة المئوية للاستخلاص (P%)

$$P \% = \left[ 1 - \frac{1}{1 + D} \right] \times 100 \rightarrow (3)$$

إذ إن: P: النسبة المئوية للاستخلاص و D: نسبة التوزع.

### 4.4.3.3 الاستخلاص المتكرر

$$P \% = \left[ 1 - \frac{1}{1 + D} \right]^n \times 100 \rightarrow (4)$$

إذ إن n: هي عدد مرات الاستخلاص.

### 5.3.3 حساب طاقة جيبس الحرة من خلال معادلة فان ت هوف (Van't Hoff) الآتية:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{ex} \rightarrow (5)$$

إذ إن R ثابت الغازات العام ويساوي  $8.314 \text{ jk}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ، T درجة الحرارة بالكلفن،  $K_{ex}$  ثابت الاستخلاص،  $\Delta G^0$  طاقة جيبس الحرة.

فبالنسبة إلى عمليات الاستخلاص تعدّ إحدى الحالات الديناميكية التي تعبر عن التوازن ومن هنا طبقت معادلة فان ت هوف (Van't Hoff) [10] لحساب طاقة جيبس الحرة لتفاعل المرتبطات مع الكاتيونات الثلاثة (Cu(II), Co(II), Cd(II)) بمعلومية ثوابت الاستخلاص، كما أن عملية الاستخلاص تمت في درجة حرارة المخبر التي تساوي  $(298 \pm 2 \text{ k})$ .

### 6.3.3 دراسة الفعالية البيولوجية للمرتبطات:

#### Study of the biological activity of the ligands

اختبرت الفعالية الحيوية للمرتبطات (I,II) ضد أربع سلالات بكتيرية ممرضة هي: (Escherichia coli, Klebsiella pneumonia, Staphylococcus-aureus ATCC 6538, and Salmonella typhimurium ATCC 13311)

وكانت طريقة العمل كالآتي:

نميت السلالات البكتيرية في وسط زراعي سائل وتركت بالحاضنة مدة 24 ساعة. وحضر الوسط الزراعي (Muller-Hinton agar). ثم زُرعت السلالات البكتيرية في الوسط الزراعي بكتافة معينة وصُبت في أطباق بتري. واستخدمت طريقة التحفير على الأطباق وبوضع 3 حفر بالطبق.

فُحصت المرتبطات المراد معرفة تأثيرها في الجراثيم المدروسة كلها حيث حُضرت المركبات المدروسة بمحلول ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO) وبتراكيز مختلفة (1000, 500, 200ppm). أُضيف 0.100 ml من كل تركيز من المادة الواحدة إلى الحفرة المقابلة

في طبق بتري. ثم حُضنت الأطباق مدة 24 ساعة عند درجة حرارة  $37^{\circ}\text{C}$ . بعد 24 ساعة قرأت النتائج وحُدد نطاق التنشيط. وكررت كل تجربة ثلاث مرات.

#### 4. النتائج:

##### 1.4. توصيف المركبات المحضرة:

###### 1.1.4. المرتبطة (I)

المردود 80%، درجة الانصهار  $196^{\circ}\text{C}$ ، الصيغة الجزيئية  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$

MS:m/e316 (315P,75%), 223(46.6%), 209(22.2%), 197(98.8%), 120(100%), 77 (7.7%).

IR (KBr disk): $1621.84\text{ cm}^{-1}$ (C=N)str,  $1288.22\text{ cm}^{-1}$ (C-O), $3043\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1484\text{ cm}^{-1}$ (C=C), $3365.17\text{ cm}^{-1}$ (O-H).

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ,400MHz): $\delta$ H7.86(s,1H,CH=N),7.90(s, 1H, CH=N),8.48 (s, 2H, OH), 6.99–7.28 (m, 12H, Ar).

###### 2.1.4. المرتبطة (II).

المردود 80%، درجة الانصهار  $244^{\circ}\text{C}$ ، الصيغة الجزيئية  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$

MS:m/e392(391,P,87.4%),285(6.8%),271(24.3%),120 (100%), 109 (7.8%), 93 (15.5 %),77(6.9 %).

IR (KBr disk): $1623.77\text{ cm}^{-1}$ (C=N)str,  $1292.07\text{ cm}^{-1}$ (C-O) , $3043\text{ cm}^{-1}$ (C-H),  $1498.42\text{ cm}^{-1}$ (C=C), $3365.17\text{ cm}^{-1}$ (O-H).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,400MHz):  $\delta$  H 8.048-8.069(d,2H,CH=N), 8.79(s,2H, OH), 6.96–7.82 (m, 16H, Ar).

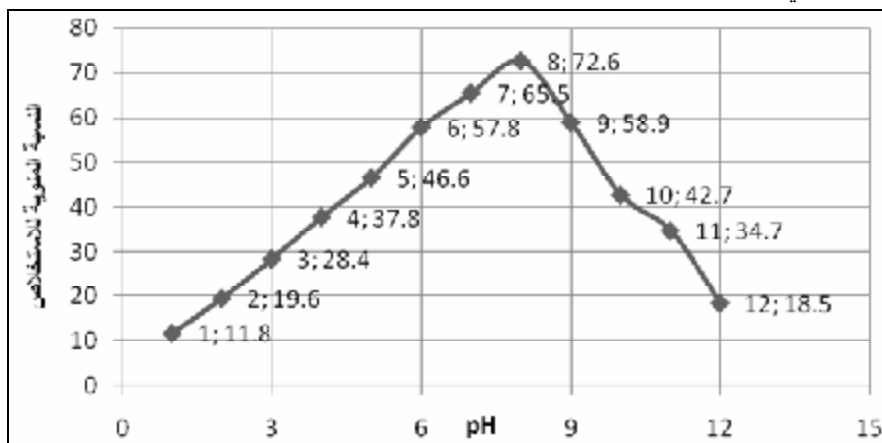
#### 2.4 . نتائج الاستخلاص:

دُرست العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص (pH الوسط المائي، المحلات العضوية، الزمن، وتركيز المرتبطة) بالنسبة  $\text{Cu(II)}$  ومن ثم طبقت النتائج التي تم الحصول عليها من هذه الدراسة على الكاتيونات الأخرى المستخدمة ما عدا عامل واحد وهو الـ (pH) حيث أُجري استخلاص الكاتيونات الأخرى عند قيم (pH) مختلفة (1-12) للوسط المائي.

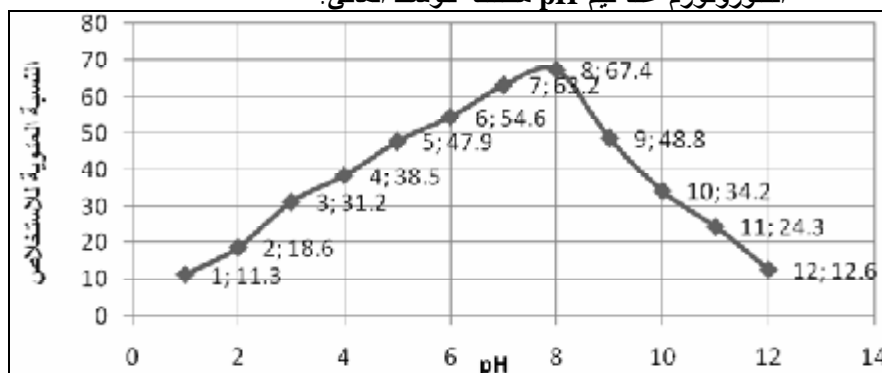


1.2.4. استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ ( $\text{Cu}^{2+}$ ):1.1.2.4. تأثير pH الوسط المائي في استخلاص  $\text{Cu(II)}$ .

أظهرت نتائج استخلاص  $\text{Cu(II)}$  ذي التركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) عند قيم (pH) مختلفة للوسط المائي باستخدام محلول الكلوروفورم للمرتبطتين (I,II) ذات التركيز ( $1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ ) أن أعلى نسب استخلاص عُيِّنت للنحاس الثنائي بالامتصاص الذري عند قيم (pH) مختلفة (1-12) للوسط المائي كانت عند قيم (pH=8,7) لكن أفضلها كان عند (pH=8) حيث كانت نسبة الاستخلاص (72.6, 67.4%) كما هو مبين بالشكلين (1) و (2) على التوالي.



الشكل (1) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (I) في محل الكلوروفورم عند قيم pH مختلفة للوسط المائي.

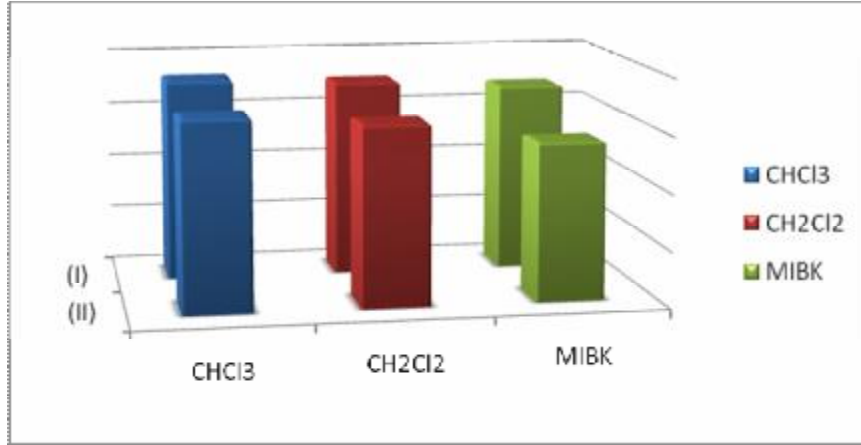


الشكل (2) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (II) في محل الكلوروفورم عند قيم pH مختلفة للوسط المائي.

#### 2.1.2.4. تأثير المحلات العضوية في عملية الاستخلاص.

أظهرت نتائج دراسة استخلاص النحاس (II) ذي التركيز ( $1 \times 10^{-3}$  mol/l) عند قيم (pH=8) باستخدام محاليل عضوية مختلفة (الكلوروفورم-ثنائي كلور الميثان-ميثيل ايزوبيوتيل كيتون) للمرتبتين ذات التركيز ( $1 \times 10^{-3}$  mol/l) أن أفضل المحلات المستخدمة كانت على الترتيب الآتي:

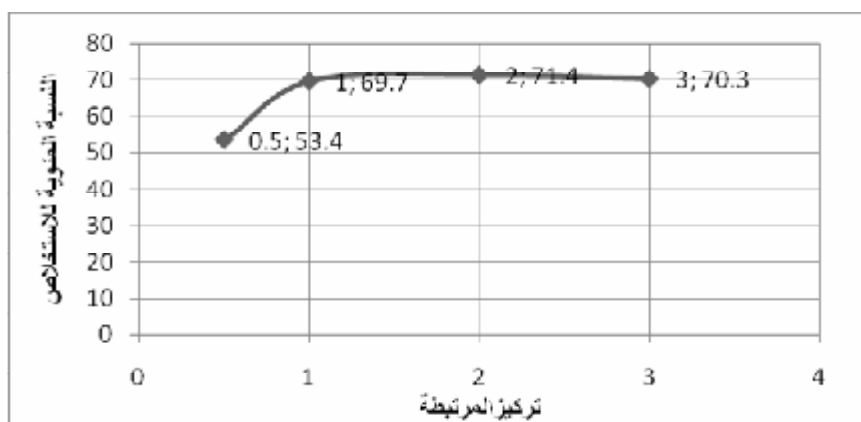
الكلوروفورم < ثنائي كلور الميثان < ميثيل ايزوبيوتيل الكيتون  
كما هو مبين بالشكل (3) وذلك للأسباب اللاحقة الذكر.



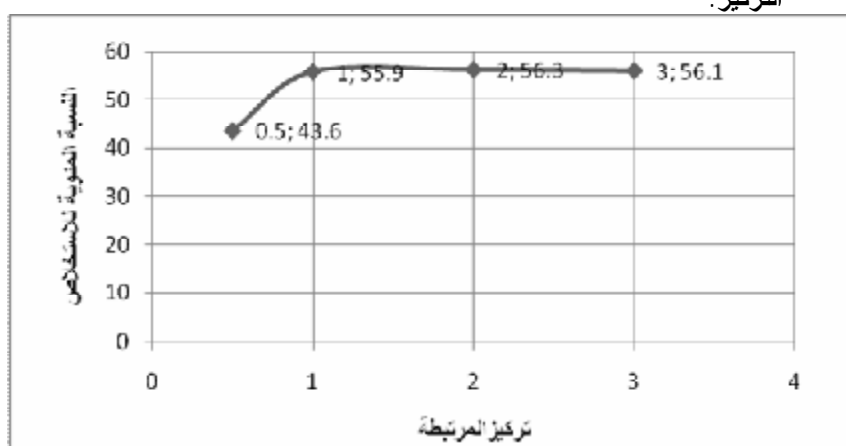
الشكل (3) تغير النسبة المئوية للاستخلاص في محلات مختلفة

#### 3.1.2.4. تأثير تركيز المرتبطة:

أظهرت نتائج دراسة استخلاص النحاس (II) ذي التركيز ( $1 \times 10^{-3}$  mol/l) عند (pH=8) باستخدام محاليل مختلفة التراكيز ( $(3,2,1,0.5) \times 10^{-3}$  mol/l) من المرتبتين (I,II) في محل الكلوروفورم أن نسبة الارتباط بين النحاس الثنائي والمرتبتين السابقتين هي (كاثيون:مرتبطة 1:1 مول:مول) وأن أي زيادة من تركيز المرتبطات لا يزيد نسبة الاستخلاص، كما هو مبين في الشكلين (4) و (5) على التوالي.



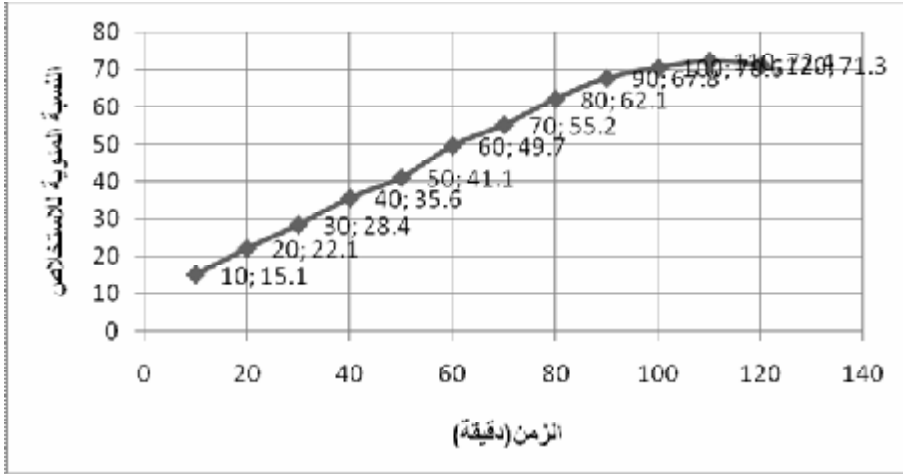
الشكل (4) تغيير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (II) مختلفة التركيز.



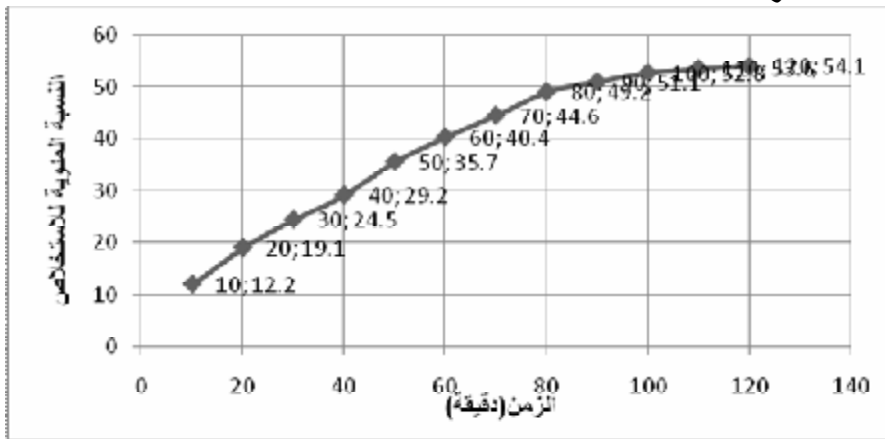
الشكل (5) تغيير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (II) مختلفة التركيز.

#### 4.1.2.4. تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص

أظهرت نتائج دراسة استخلاص النحاس (II) ذي التركيز  $1 \times 10^{-3}$  mol/l باستخدام محلول تركيزه  $(1 \times 10^{-3}$  mol/l) من المرتبطتين (II,I) في محل الكلوروفورم خلال أزيمة مختلفة والمعين بالامتصاص الذري، كما هو مبين في الشكلين (6) و (7) على التوالي أن الزمن اللازم للحصول على التوازن في عملية استخلاص النحاس الثنائي ( $\text{Cu}^{+2}$ ) بالمرتبطتين (I,II) يتم بعد ساعتين من الزمن، وذلك من خلال ثبات النسبة المئوية للاستخلاص بعد هذا الزمن، وإن أي زيادة في زمن الرج يعطي النسبة المئوية نفسها.



الشكل (6) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (I) خلال أزمدة مختلفة.

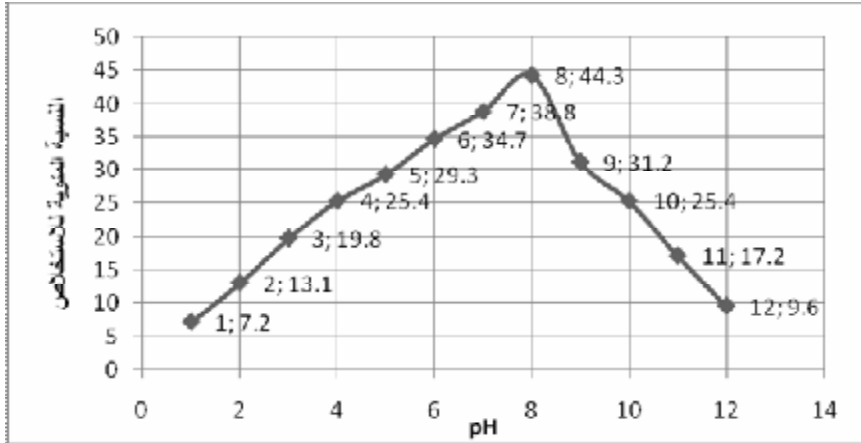


الشكل (7) تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (II) خلال أزمدة مختلفة.

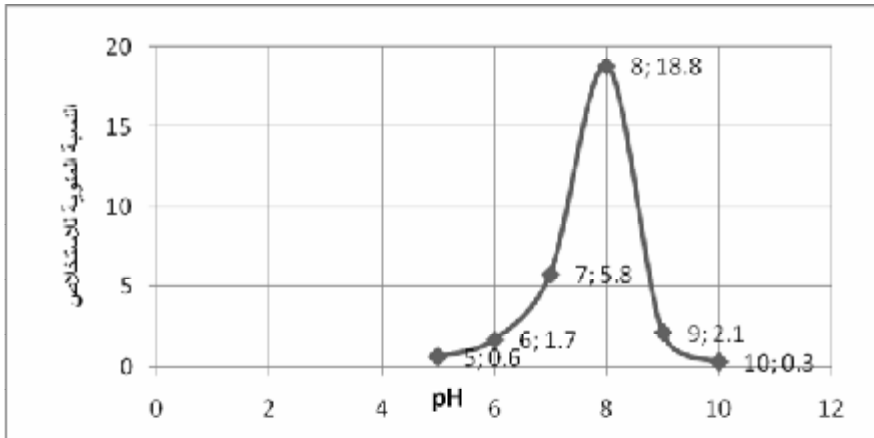
#### 1.2.2.4. ثانياً: استخلاص الكوبالت والكاميوم ثنائيي التكافؤ.

طبقت النتائج التي استنتجت من خلال دراسة تأثير العوامل في عملية استخلاص Cu(II) في دراسة استخلاص كاتيوني الكوبالت والكاميوم بواسطة المرتبطتين (I,II) وأظهرت نتائج استخلاصهما ذوي التركيز  $(1 \times 10^{-3} \text{ mol/l})$  عند قيم (pH) مختلفة للوسط المائي باستخدام محلول الكلوروفورم المرتبطة الأولى (I) ذات التركيز

بأن أعلى نسب استخلاص تم تعيينها لهما بالامتصاص الذري عند قيم (pH) مختلفة (1-12) للوسط المائي كانت عند قيم (pH=8,7) لكن أفضلها كان عند (pH=8) حيث كانت نسبة الاستخلاص (% $Co^{+2}$  = 44.3), (% $Cd^{+2}$  = 18.8)، كما هو مبين بالشكلين (8) و (9) على التوالي.

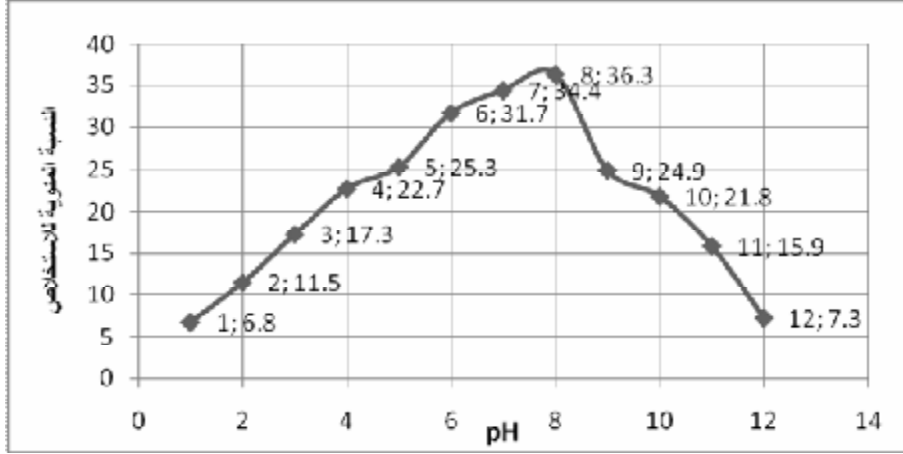


الشكل (8) النسبة المئوية لاستخلاص الكوبالت ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (I) عند قيم pH مختلفة للوسط المائي.

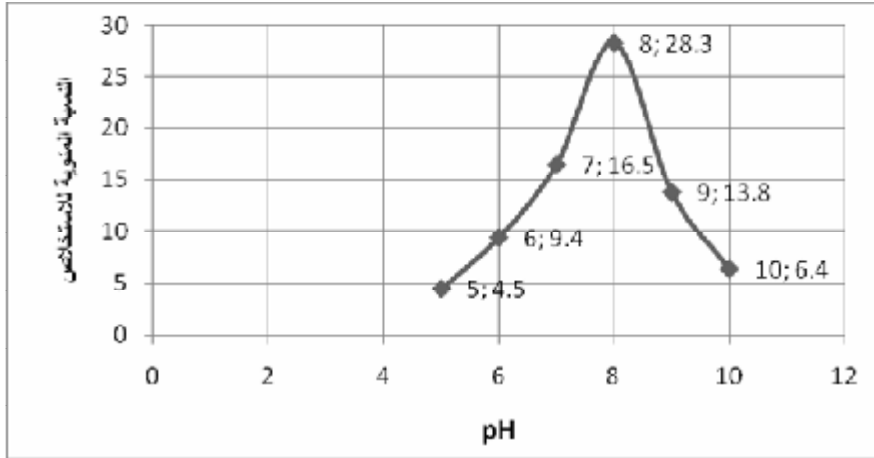


الشكل (9) تغير النسبة المئوية لاستخلاص الكاديوم ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (I) عند قيم مختلفة للوسط المائي.

أما بالنسبة إلى المرتبطة الثانية (II) فكانت أعلى نسب استخلاص للكوبالت الكادميوم الثنائي التكافؤ عند  $pH=8$ ، وكانت مساوية إلى  $(Cd^{+2} = 28.3\%)$ ,  $(Co^{+2} = 36.3\%)$ ، وذلك للأسباب المبينة فيما بعد، كما هو مبين بالشكلين (10) و (11) كالآتي:



الشكل (10) النسبة المئوية لاستخلاص الكوبالت ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (II) عند قيم  $pH$  مختلفة للوسط المائي.



الشكل (11) تغير النسبة المئوية لاستخلاص الكاديوم ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطة (II) عند قيم مختلفة للوسط المائي.

### 3.4. الاستخلاص المتكرر للكاثيونات المعدنية ( $\text{Cu}^{+2}$ , $\text{Co}^{+2}$ , $\text{Cd}^{+2}$ ) وحساب البارامترات المتعلقة بها وطاقة جيبس الحرة $\Delta G^0$ .

حُضرت محاليل مائية من ( $\text{Cu}^{+2}$ )، ( $\text{Co}^{+2}$ )، ( $\text{Cd}^{+2}$ ) بتركيز ( $1 \times 10^{-3}$  mol/l) عند (pH=8) ومحلول من المرتبطة (I) ذات التركيز ( $1 \times 10^{-3}$  mol/l) في محل الكلوروفورم والرج مدة (2h) ثم عُينت التراكيز بالامتصاص الذري، وحسبت نسبة التوزيع D من العلاقة (1) وثابت الاستخلاص  $K_{ex}$  من العلاقة (2) والنسبة المئوية للاستخلاص P% مرة واحدة من العلاقة (3) والنسبة المئوية للاستخلاص بعد ثلاثة استخلاصات عملياً، كما حُسبت النسبة المئوية للاستخلاص P% بعد ثلاثة استخلاصات نظرياً من العلاقة (4) وطاقة جيبس الحرة  $\Delta G^0$  من معادلة فانن هوف رقم (5) التي تمثل العلاقة بين الطاقة الحرة في التفاعل وتركيز المواد الفعالة للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة فحصلنا على النتائج الواردة في الجدول (1).

الجدول (1) يبين نتائج استخلاص ( $\text{Cu}^{+2}$ ) و( $\text{Co}^{+2}$ ) و( $\text{Cd}^{+2}$ ) بمحلول المرتبطة (I) في محل الكلوروفورم.

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

[Cd <sup>+2</sup> ] 10 <sup>-3</sup> mol/l	[Co <sup>+2</sup> ] 10 <sup>-3</sup> mol/l	[Cu <sup>+2</sup> ] 10 <sup>-3</sup> mol/l	البارامترات
0.802±0.008	0.573±0.011	0.306±0.001	تركيز الكاثيون في الطور المائي [M] <sup>++</sup> <sub>aq</sub> mol/l
0.198±0.011	0.427±0.018	0.694±0.02	تركيز الكاثيون في الطور العضوي [M] <sup>++</sup> <sub>org</sub> mol/l
19.8±0.3	42.7±1.2	69.4±1.1	$P \% = P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
0.25±0.03	0.75±0.09	2.27±0.6	$D \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
0.84±0.06	49.2± 0.11	61±0.07	$K_{ex} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
48.7±0.7	81.3±1.2	91.45±0.05	P% (القيمة النظرية) $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
32.2±0.3	75.6±0.8	88.23±0.7	P% (القيمة العملية) $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
17.546	7.462	6.929	$\Delta G^0$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
33.8	7.01	3.5	الخطأ النسبي %

الجدول (2) يبين نتائج استخلاص  $(\text{Cu}^{+2})$  و  $(\text{Co}^{+2})$  و  $(\text{Cd}^{+2})$  بمحلول المرتبطة (II) في محل الكلوروفورم.

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

$[\text{Cd}^{+2}]$ $10^{-3} \text{ mol/l}$	$[\text{Co}^{+2}]$ $10^{-3} \text{ mol/l}$	$[\text{Cu}^{+2}]$ $10^{-3} \text{ mol/l}$	البارامترات
0.703±0.016	0.617±0.03	0.375±0.02	تركيز الكاتيون في الطور المائي $[\text{M}]^{++}_{\text{aq}} \text{ mol/l}$
0.297±0.014	0.383±0.016	0.625±0.01	تركيز الكاتيون في الطور العضوي $[\text{M}]^{++}_{\text{org}} \text{ mol/l}$
29.7±0.6	38.3±0.9	62.5±1.2	$P \% = P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
0.422±0.02	0.62±0.1	1.7±0.5	$D \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
0.832±0.05	18.4±1.1	71.1±0.09	$K_{ex} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
65.2±0.4	76.5±0.8	94.9±1.1	P% (القيمة النظرية) $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
58.5±1.2	69.7±0.2	86.2±0.5	P% (القيمة العملية) $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
17.570	9.899	6.550	$\Delta G^0 (\text{kJ mol}^{-1})$
10.3	8.8	9.2	الخطأ النسبي %

##### 5. نتائج الفعالية البيولوجية للمرتبطات:

دُرُس تأثير المرتبطتين (I,II) في أربع سلالات بكتيرية وهي:

(klebcella, Escherischa coli, Staphylococcus aureus, Salmonella typhimurium).

باستعمال تراكيز مختلفة (1000,500,200 ppm) والجدول الآتي يوضح تأثير المرتبطتين على نمو البكتريا باستعمال تراكيز مختلفة.



الجدول (3) يوضح تأثير المرتبطتين في نمو البكتيريا باستعمال تراكيز مختلفة.

البكتيريا				التركيز	المرتبطات
Gram-positive	Gram- negative				
Staphylococcus aureus	Klebsella	Samonella typhi	Escherichia coli		
-	++	++	++	1000	I
-	++	++	++	500	
-	-	-	-	200	
++	++	+	+	1000	II
++	+	+	+	500	
-	-	-	-	200	

(-) لم تلاحظ أي منطقة تنبيط. (+) توجد منطقة تنبيط من (8-15 mm). (++) توجد منطقة تنبيط من (15-28 mm).

## 6- المناقشة:

1- إن أعلى نسب استخلاص عُيِّنت للنحاس الكوبالت والكاميوم ثنائي التكافؤ بالامتصاص الذري بمحاليل المرتبطات (I,II) عند قيم (pH) مختلفة (1-12) للوسط المائي كانت عند قيم (6,7,8, pH)، وكان أفضلها عند (pH=8)، ويمكن تفسير هذه النتيجة بأن المرتبطات (I,II) لها الشكل الحامضي الضعيف إذ إن ذرات الأزوت تتبرتن (protonation) عند قيم (pH) منخفضة، ومن ثم لا تتشكل معقدات مستقرة مما يؤدي إلى تناقص كفاءة الاستخلاص. كما أن مجموعات الهيدروكسيل تتأين (Ionization) عند (pH) مرتفع لذا يمكن القول: إن أفضل (pH) يتم فيه الاستخلاص وتشكيل معقدات مستقرة هو (pH=8,7). حيث تزداد كفاءة الاستخلاص بتناقص حمضية الوسط المائي [11-13].

2- إن أفضل المحلات المستخدمة كانت على الترتيب الآتي:

الكلوروفورم < ثنائي كلور الميثان < ميتيل ايزوبيوتيل الكيتون

ويمكن تعليل ذلك بسبب اختلاف ثوابت العزل الكهربائي للمحلات حيث ترتب المحلات حسب تزايد ثابت العزل الكهربائي كالاتي:

(4.81) الكلوروفورم > (9.1) ثنائي كلور الميثان > (13.11) ميتيل ايزوبيوتيل الكيتون [14].

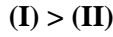
وأيضاً تؤثر قطبية المحلات المستخدمة في كفاءة الاستخلاص، وكذلك درجة ذوبانية المرتبطات بالمحلات [15].

3- أظهرت نتائج دراسة استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ ذي التركيز ( $1 \times 10^{-3}$  mol/l) عند (pH=8) باستخدام محاليل مختلفة التراكيز

$3,2,1,0.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  من المرتبطات (I,II) في محل الكلوروفورم أن نسبة الارتباط بين النحاس ثنائي التكافؤ والمرتبطتين السابقة هي بنسبة مولية (كاثيون: مرتبطة 1:1 مول: مول)، وإن أي زيادة في تركيز المرتبطتين لا يزيد من نسبة الاستخلاص.

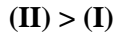
4- إن الزمن اللازم للحصول على التوازن في عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بالمرتبطتين (I, II) يحدث بعد ساعتين من الزمن لمعظم المرتبطات، وذلك من خلال ثبات النسبة المئوية للاستخلاص بعد هذا الزمن، وإن أي زيادة في الزمن يعطي النسبة المئوية نفسها.

5- ترتب قابلية الاستخلاص للمرتبطات السابقة بالنسبة إلى النحاس والكوبالت كالآتي:

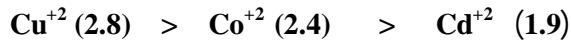


حيث تكون هذه المرتبطات ذات كفاءة عالية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ، وهذه الميزة لا تلاحظ في المعادن الانتقالية الأخرى إذ يمكن إرجاع الفارق في كفاءة الاستخلاص إلى أسباب رئيسية، هي: المسافة بين ذرات الأزوت والكمون الأيوني للكاثيون ونصف قطره التي تؤثر في كفاءة الاستخلاص بشكل كبير، وبتعبير آخر تؤدي المسافة القريبة إلى كفاءة أعلى اعتماداً على الإعاقاة الفراغية حيث تشكل حلقة ذات ثبات كبير. ومن ثم تعد هذه المرتبطات ذات كفاءة استخلاص تجاه النحاس ومفضلة إذ إن تركيبها يسمح بتشكيل (N- Cu<sup>+2</sup>-N) ليس هذا فحسب بل إنه يسمح أيضاً لذرات أكسجين الهيدروكسيل بالتساند مع النحاس لتشكيل معقد ذي مستوى رباعي عن طريق الأزواج الالكترونية الحرة [16-18]. وهذا التفسير يطبق على الكوبالت أيضاً، ولكن الكمون الأيوني له أصغر ونصف قطره أكبر مما هو في النحاس، ومن ثم تكون كفاءة الاستخلاص أقل منه بمقدار بسيط.

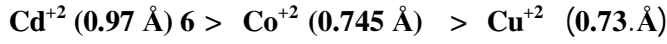
أما بالنسبة إلى الكادميوم فترتب قابلية الاستخلاص للمرتبطتين السابقتين كالآتي:



نظراً إلى أن نصف قطره أكبر من أنصاف أقطار الكاثيونات السابقة والكمون الأيوني له أصغر من الكمونات الأيونية للكاثيونات الأخرى فإننا نجد كفاءة الاستخلاص صغيرة وتكاد تكون معدومة عند (pH) منخفض بالنسبة إلى المرتبطة (I) التي تكون المسافة بين ذرات الأزوت فيها صغيرة ولكنها تكون أكبر بالنسبة إلى المرتبطة (II) التي تكون المسافة بين ذرات الأزوت في الزمر الأيمنيه كبيرة [19]. ترتب الكاثيونات الثلاثة حسب تناقص كموناتها الأيونية كالآتي:



و ترتب أيضاً حسب تناقص أنصاف أقطارها كالآتي:



6- أظهرت نتائج الدراسات في الجداول (1) و(2) للاستخلاص المتكرر لكاتيونات النحاس ( $\text{Cu}^{+2}$ ) والكوبالت ( $\text{Co}^{+2}$ ) والكاديوم ( $\text{Cd}^{+2}$ ) ثنائي التكافؤ بمحلول المرتبطتين (I, II) في محل الكلوروفورم ما يأتي:

النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ أكبر من النسبة المئوية لاستخلاص الكوبالت ثنائي التكافؤ، وأكبر بكثير من النسبة المئوية لاستخلاص الكاديوم

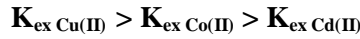


▼ ترتب نسب التوزع (D) للكاتيونات مع المرتبطتين بالشكل الآتي:



ويدل انخفاض نسب التوزع (D) للمرتبطات (I,II) مع الكاتيونات الثلاثة على ضرورة استعمال الاستخلاص التكراري (multiple batch extraction) للحصول على نسب استخلاص عالية.

▼ ترتب ثوابت الاستخلاص  $K_{\text{ex}}$  للكاتيونات بالمرتبطتين كالآتي:



فثابت الاستخلاص  $K_{\text{ex}}$  للنحاس ثنائي التكافؤ مع المرتبطتين جميعها أكبر من ثابت الاستخلاص للكوبالت ثنائي التكافؤ مع المرتبطتين وثابت الاستخلاص لهذا الأخير أكبر كثيراً من ثابت الاستخلاص للكاديوم ثنائي التكافؤ، وهذا يبين أن المعقدات المتشكلة بين المرتبطتين والنحاس ثنائي التكافؤ أكثر استقراراً من المعقدات المتشكلة مع الكوبالت ثنائي التكافؤ وأكثر استقراراً بكثير من المعقدات المتشكلة مع الكاديوم ثنائي التكافؤ.

7- من نتائج حساب طاقة جيبس لتفاعل المرتبطتين (I,II) مع الكاتيونات الثلاثة ( $\text{Cu}^{+2}, \text{Co}^{+2}, \text{Cd}^{+2}$ ) وجدنا أن معظم قيم طاقات جيبس الحرة موجبة بالنسبة إلى المرتبطتين، وهذا يدل على أن طبيعة التفاعلات بين المرتبطات والكاتيونات الثلاثة غير تلقائية عند حالات التحول.

8- لم يؤثر محلول المرتبطتين المحضرتين بتركيز (200 ppm) في أي نوع من أنواع البكتريا في حين يؤثر التركيزان (500, 1000 ppm) تأثيراً ملحوظاً في نمو البكتريا. لكن كان أفضلها هو التركيز (1000 ppm).

9- المرتبطتان (I,II) وجد أن لهما فعالية قوية ضد (*Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Salmonella typhi*) بالتركيزين (500, 1000 ppm) لكن لم تظهر المرتبطة (I) أي نشاط ضد البكتيريا موجبة الغرام (*Staphylococcus aureus*) ماعدا المرتبطة (II)، ويعود السبب في ذلك إلى أن هذه المركبات لها تأثير في الريبوسومات

التي تعمل على إنتاج البروتينات اللازمة لنمو البكتيريا السالبة غرام في حين كان تأثير المرتبطة (II) أقوى في البكتيريا موجبة غرام حيث تعمل كمادة Lipophilic.

### 7-الاستنتاجات:

- 1- إحدى المرتبطتين السابقتين وهي (I) وجد أنها مصنعة من قبل شركة Sigma وهي غالية الثمن، وللأسف لم أستطع الحصول على مرجع لتصنيعها، أما المرتبطة الثانية (II) فأعتقد أنها جديدة والجديد في هذا العمل هو استخدامها في عملية الاستخلاص للكاثيونات الثلاثة وإيجاد التوابع الترموديناميكية المتعلقة بعملية الاستخلاص ودراسة فعاليتها الحيوية.
- 2- أفضل pH تم فيه الحصول على أعلى نسبة استخلاص هي (pH=7,8).
- 3- أفضل المحلات المستخدمة هي الكلوروفورم. وأن نسبة الارتباط بين المرتبطتين والكاثيونات ثنائية التكافؤ هي بنسبة (1:1).
- 4- الزمن اللازم للحصول على عملية التوازن في عملية الاستخلاص كان ساعتين فقط للمرتبطتين.
- 5- المرتبطتان كانت لهما فعالية جيدة ضد البكتيريا المدروسة.

## REFERENCES

- 1- Ambroziak, K. Szypa, M. 2007. A synthesis of unsymmetrical chiral salen ligands derived from 2 -hydroxynaphthaldehyde and substituted salicylaldehydes, *Tetrahedron Lett*, Volume 48, Issue 19, Pages 3331-3335.
- 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-Shemirani, F. Mirroshandel, A. S. Niasari, M. Kozani 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.
- 5-Shamsipur, M. Yousefi, M. Hoseini, M. Ganjali, M. Sharghi, 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.
- 6- 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.
- 7- Kedy, S. Almhna, N. and Kandil, F. 2011. Synthesis and Characterization of New Macrocyclic Schiff Bases by Reaction of: 1,7 - bis (6- Methoxy-2-Formylphenyl) -1, 7- Dioxheptane and their using in Solvent Extraction of Metals; *Arabian Journal of Chemistry* ,doi: 10.1016/j.arabjc.2011.01.013
- 8- Starvin, A. M, Prasada Rao T. 2004. Removal and Recovery of Mercury(II) from Hazardous Wastes, *J. Hazard. Mater.* 113.
- 9- Güp, R. Alpoğuz, H. K. Bedük, A. D., Czech. C. 2002. Novel homo- and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies *Chem. Commun.* 67209.
- 10- الزامل إبراهيم. 1988. الكيمياء التحليلية. التحليل الآلي. دار الخريجي للتوزيع والنشر، جامعة الملك سعود، الرياض، المملكة العربية السعودية، ص: 330- 339.
- 11-Hamada, M. Hamid, M, A. Shallaby, M, El-shafai, O. and El-Asmy, A. A, 2006. *Transition Metal Chemistry* 31:522.
- 12-Ugras, H. I, Basaran, I. Kilic, T. 2006. Synthesis, complexation and antifungal antibacterial activity studies of a new macrocyclic Schiff base *J. Hetrocyclic, Chem.*, 43, 1679.
- 13-Ziyadonogullar, B, Topal, G, Erdogan. S. et al., 2001. Synthesis, characterization and liquid-liquid extraction properties of new methoxyaminobiphenylglyoxime derivatives and their complexes with some transition metals. *Talanta* ,53:1083.
- 14-Vogel. I, Sc. (Iond), D. I. G., F. R. I. C. 1989. Third edition, *Practical Organic Chemistry*.

- 15- Emadi, D. Yaftian, M. R. and Rayati, S. 2007. N, N\_-Bis (1\_-hydroxy-2-acetona- phthone) propylenediamine: Synthesis, Extractive Properties, and Use as an Ionophore in a Cu(II)-Selective Potentiometric Sensor, Zanzan University, IRAN Turk .*J Chem* 31, 423 – 433.
- 16-Salen, A, A. 1991. Coordination Aspects in Modern Inorganic Chemistry., Egypt .*J .Chem*,34, 189.
- 17-Hirayama, H. Imuro, S, I. Kuponon, K. Kokusen, H, and Honjo, T. 1997. Synthesis and Spectral Characterization of Novel Sulfhydryl-reactive Benzimidazole Fluorescent Probes *Anal. Chem. Acta* 3399 ,115 .
- 18-Kasselouri, S. Garoufis, A. Talkanis, G. Perlepes, S, P. and Hadjiliadis, N. 1993. Synthesis of Some New Azetidinone Derivatives Containing Aryl Sulfonyloxy Group., *Trans.Met.Che*,18,581.
- 19- CamphellT, G. and Urbach, F. L. 1973. Electronic structure and magnetism of *inorganic* compounds.