

## اصطناع ايمينات جديدة وتحديد هوياتها واستخدامها في استخلاص أيونات Cu (II) و Ni (II) من أطوارها المائية

تيماء العوض<sup>(1)</sup> و خليل الكردي<sup>(2)</sup> و فاروق قنديل<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> قسم الكيمياء العضوية - كلية العلوم - جامعة الفرات - دير الزور - سورية

<sup>(2)</sup> قسم الكيمياء العضوية - كلية العلوم - جامعة حلب - سورية

<sup>(3)</sup> قسم الكيمياء العضوية - كلية العلوم - جامعة دمشق - سورية

تاريخ الإيداع 2010/11/29

قبل للنشر في 2011/10/03

### الملخص

حُضِرَ في هذا البحث المركبان: 2-[3,1-ثنائي فينيل بروب-2-ن-1-ايليدين] أمينو[فينول و 4,2-ثنائي ميتيل 5,1- دي آزا سيكلو أوكناديكا-1,4 دينن، بهدف استخدامهما كمستخلصين بالمذيب الأيوني  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  من أوساطهما المائية. حُدِّت هوية المركبين باستخدام تقنيتي مطياف الكتلة ومطابقة الأشعة تحت الحمراء. نُرِست بعض العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص مثل تركيز المرتبطة وحموضة الوسط و زمن المزج وطبيعة المذيبات. حُسبت النسبة المئوية للاستخلاص وثابت الاستخلاص. بيّنت الدراسة أن نسبة الاستخلاص تكون أكبر ما يمكن عندما يكون تركيز المرتبطة  $3 \times 10^{-4}$  مول/ل في الوسط معتدل الحموضة عند زمن مزج يساوي 30 دقيقة.

الكلمات المفتاحية: أساس شيف، ايمينات، استخلاص، العناصر الانتقالية، نسبة التوزع، ثابت الاستخلاص، النسبة المئوية للاستخلاص.

## Synthesis of New Imines, their structural identification, and their application as Extraction Agents for Cu (II) and Ni (II) from their aqueous Media

T. Al-Awad<sup>(1)</sup>; Kh. Al-Kurdy<sup>(2)</sup>; and F. Kandil<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Sciences, Al-Furat University, Deer Al-Zoor, Syria

<sup>(2)</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Sciences, Aleppo University, Syria

<sup>(3)</sup> Department of Organic Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria

Received 29/11/2010

Accepted 03/10/2011

### ABSTRACT

2-[(1,3-diphenylprop-2-en-1-ylidene) amino] phenol, and 2,4-dimethyl-1,5-diazacycloundeca-1,4-diene, were synthesized and characterized using Mass spectrometry (MS) and (IR)infrared spectroscopy, in order to examine them as extractor for recovery of Cu<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solutions. Some extraction conditions were studied, such as effects of ligand concentration, mixing time, acidity of solution (pH), and solvents (tolouen, chloroform). Some extraction parameters such as extraction constant and extraction percentage were calculated to be the best condition for this study:  $3 \times 10^{-4}$  mol/l of ligand concentration, and pH from 6 to 7, and 30 minutes of mixing time.

**Key words:** Schiff base, Imines, Extraction, Transition metals, distribution ratio, Extraction percent. Extraction constant .

## 1- المقدمة

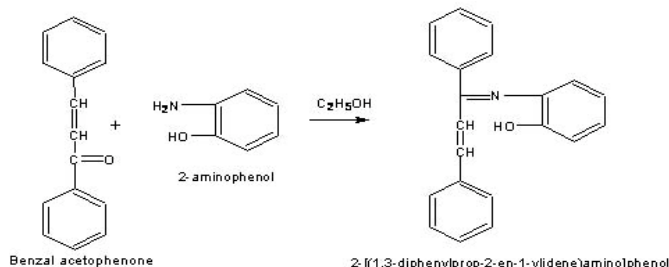
وجد أن هناك عدداً من الأيونات المعدنية التي تتفاعل مع بعض الكواشف العضوية المخيلية مشكلة معها معقدات ملونة تذوب بالمذيبات العضوية ولا تذوب بالماء، يدخل في تركيب هذه الكواشف مجموعات وظيفية تحوي ذرات مانحة للإلكترونات مثل S و O و N...[1]، حيث تشكل روابط تساندية مع الأيونات المعدنية ولتنقل هذه الأيونات من الطور المائي إلى الطور العضوي. ازداد الاهتمام بهذا النوع من المركبات في بداية الستينيات حيث اصطنعت الإيترات التاجية (Crown ethers) [2] وهي مركبات حلقيّة ضخمة تحتوي على عدد من الذرات المانحة للإلكترونات، وقد استخدمت في فصل بعض العناصر المشعة من مخلفات الانشطار النووي. استخدم أشالكون (بنزال أسيتو فينون) ومشتقاته لتعقيد بعض الكاتيونات مثل البيريليوم حيث يتشكل معقد بلون أصفر برتقالي عند pH 5-6. حُدثت ستيكيومتريّة المعقد وكانت النسبة (معدن:مرتبطّة) (2:1) كما شكلت معقدات من الشالكون مع أيونات الحديد (III) والنيكل (II) واليورانيوم (II) والفياناديوم (V) [3]، استخدم هذا النوع من المعقدات في تطبيقات كثيرة كوسطاء عبور الطور [4]، وتفاعلات الأيبواكسدة [5] والاصطناع اللامتناظر لسلفو الأكسدة. كما وجد لها تطبيقات كثيرة في الكيمياء اللاعضوية [6]، ويمكن أن تؤدي دوراً مركزياً في الكيمياء التساندية، وفي مجالات البيئة وتعيين تركيز أيونات المعادن الثقيلة الضارة بالبيئة وعزلها وأنصاف النواقل ومضادات التآكل [7] وحفازات التفاعلات [8]. هدف هذا البحث إلى تحضير مركبين من أسس شيف وتحديد هويتهما باستخدام الطرائق التحليلية المناسبة، واستخدامهما لتنقل الأيونات من الطور المائي إلى الطور العضوي ثم دراسة بعض العوامل المؤثرة في عملية استخلاص أيوني  $Ni^{2+}$  و  $Cu^{2+}$  بهدف استخدام هذين المركبين كمستخلصين لهذين الأيونين.

## 2- القسم التجريبي

## 1-2- تحضير المركبات الكيميائية:

## -تحضير [2-(1,3-ثنائي فينيل بروب-2-ين-1-إيلدين) أمينو]فينول (I)

يذاب (20.8) غ أي ما يعادل (0.1 مول) من بنزال أسيتو فينون و (10.9) غ (0.1 مول) من الأمينوفينول في (100) مل من الإيتانول، يسخن المزيج عند الدرجة  $50^{\circ}C - 60^{\circ}C$  مع التحريك المستمر مدة ساعة واحدة [11]:



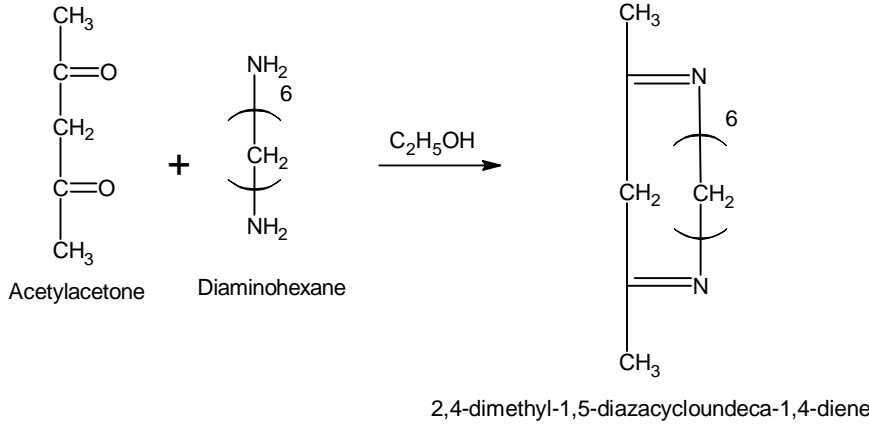
يترك المزيج ليبرد فتتشكل بلورات فضية لماعة، يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات، ثم تنقى البلورات المتشكلة بإعادة البلورة في الإيثانول لتتشكل في النهاية بلورات مستديرة الشكل لماعة. يذوب المركب المحضر بالكوروفورم والتولوين، كما أنه يشكل معقداً أصفر اللون مع النيكل ومعقداً برتقالياً مع النحاس. حُدثت بنية المركب المحضر باستخدام تقنيتي IR و MS حيث يبلغ مردود هذا التفاعل (50.6%).

درجة الانصهار °C (82-84)،  $R_f = 0.65$  (أسيتون: ماء) (50:50V:V)

- جرى التأكد من بنية المرتبطة (I) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء، حيث اختفت عصابات امتصاص الزمرة الكربونيلية ( $1712 \text{ cm}^{-1}$ ) -C=O والأمينية ( $3400 \text{ cm}^{-1}$ ) -NH<sub>2</sub> وظهرت عصابة الامتصاص ( $1675 \text{ cm}^{-1}$ ) العائدة للزمرة الإيمينية -C=N-، وأكدت كذلك مطيافية الكتلة الجزيئية للمرتبطة (I) الحصول على القمة الأيونية الموافقة  $m/z=299$  وهي موافقة تماماً للكتلة الجزيئية للمركب المقترح.

#### تحضير 4,2- ثنائي ميتيل-5,1- دي آزا سيكلوأوكتاديكا-4,1 ديثن (II)

يذاب (10) غ (0.1 مول) من الأسيتيل أسيتون و(11.6) غ (0.1 مول) من سداسي ميتيلين ثنائي الأمين في (100) مل من الإيثانول، يسخن المزيج مع التحريك المستمر عند الدرجة °C 50-60 مدة ساعة:



يترك المزيج ليبرد فتتشكل بلورات ذات لون أصفر فاقع، يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات، ثم تعاد بلورته بالإيثانول مرتين، فتتشكل بلورات أيرية الشكل لماعة، يذوب المركب المحضر بالكوروفورم والتولوين، كما أنه يشكل معقدات مع بعض كاتيونات المعادن الانتقالية، يشكل النحاس معقداً أصفر غامقاً ومع النيكل أصفر باهتاً.

يبلغ مردود هذا التفاعل (68.2%)

درجة الانصهار °(79-80)،  $R_f = 0.55$  (أسيتون: ماء) (50:50V:V)

- جرى التأكد من بنية المرتبطة (II) باستخدام طيف (IR) حيث اختفت عصابات امتصاص الزمرة الكربونيلية  $C=O$  عند  $(1710 \text{ cm}^{-1})$  والزمرة الأميناتان عند  $(3400 \text{ cm}^{-1})$  تقريباً وظهرت عصابة الامتصاص العائدة للزمرة الإيمينية  $(1675 \text{ cm}^{-1})$   $-C=N-$ ، كما أكدت مطيافية MS الكتلة الجزيئية للمرتبطة (II) الحصول على القمة الأبوية الموافقة  $m/z=180$  وهي موافقة تماماً للكتلة الجزيئية للمركب المقترح.

## 2-2-الأجهزة والأدوات المستخدمة:

- (1) - سخان كهربائي مع خلط أو محرك مغناطيسي
- (2) - ميزان الكتروني ذو أربعة أرقام عشرية Sartorius basic
- (3) - جهاز الامتصاص الذري GPC9 32 AA
- (4) - مقياس pH نوع WTW pH 720
- (5) - سبيكترو فوتومتر من نوع JASCO-V-630 (UV-VIS)
- (6) - مطياف ما تحت الأحمر من نوع FT\ IR – 4100 – JASCO
- (7) - رجاج كهربائي HS 260
- (8) - جهاز GC-MS نوع GC-MS QP50 50A:Shima Dzn

## 3-2- طريقة الاستخلاص :

يوضع في دورق مخروطي سعة 25 مل 5 مل من المحلول المائي للكاتبون المراد استخلاصه بالتركيز  $10^{-4}$  مول/ل مع 5 مل من محلول المرتبطة المحضرة مذابة بالمذيب المناسب، يحرك المزيج مدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة [10]، بعد الانتهاء من عملية التحريك يوضع المزيج في قمع الفصل مدة زمنية معينة حتى الانفصال التام للطورين المائي والعضوي، تفصل الطبقة المائية عن الطبقة العضوية، وتعيّن تراكيز الكاتيونات المتبقية بالطور المائي بعد الاستخلاص باستخدام تقنية الامتصاص الذري أو المطيافية الجزيئية. أعيدت عملية الاستخلاص ثلاث مرات، وحسبت النسبة المئوية للاستخلاص في كل مرة، ثم حسبت  $(\bar{X})$  متوسط النسبة المئوية للاستخلاص و S الانحراف المعياري ومن ثم CI مجال الثقة عند مستوى ثقة  $\alpha = 95\%$  من العلاقتين [11]:

$$CI = \bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$$

S: الإنحراف المعياري ويعطى بالعلاقة:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (P_i - P)^2}{n - 1}}$$

t: يمثل انحراف القيمة المقيسة عن القيمة الحقيقية بالنسبة إلى انحراف معياري واحد.

1-3-2- البارامترات المرتبطة بعملية الاستخلاص:

- نسبة التوزع (D) Distribution Ratio:

وهي تمثل نسبة تركيز الكاتيونات بين الطورين المائي والعضوي وتحسب من العلاقة [14,15]:

$$-D = [ML_n A_m]_{org} / [M^{m+}]_{aq} \quad (1)$$

ثابت الاستخلاص ( $K_{ex}$ ) Extraction constant:

يحسب ثابت الاستخلاص من العلاقة [16]:

$$K_{ex} = \frac{[ML_n A_m]_{org}}{[M^{n+}][A]^m[L]^n} \quad (2)$$

إذ  $M^{n+}$ : كاتيون المعدن مثل: ( $Ni^{2+}, Cu^{2+}$ )

$A^-$ : الأيون السالب المرافق للكاتيون، L: المرتبطة، n: عدد مولات المرتبطة،  $[M]^{n+}$ : تركيز كاتيون المعدن،  $[ML_n A_m]_{org}$ : تركيز المعقد بالطور العضوي.

- النسبة المئوية للاستخلاص (P%) Extraction Percent:

حسبت النسبة المئوية من العلاقة:  $P\% = [1 - 1/(1+D)] \times 100$

2-3-2- تحضير المحاليل اللازمة للاستخلاص:

1- حضرت التراكيز الآتية (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3)  $10^{-4}$  مول/ل في محلات مختلفة مثل الكلوروفورم والتولوين وفق الكتل الآتية: حيث أُذيبت الكميات الآتية (0.01495, 0.0299, 0.04485, 0.0598, 0.07475, 0.0897) غ على الترتيب من المرتبطة (I) في حجم معين من المذيب ثم أكمل الحجم إلى 1 لتر.

كما أُذيب (0.009, 0.018, 0.027, 0.036, 0.045, 0.054) غ على الترتيب من المرتبطة (II) في حجم معين من المذيب ثم أكمل الحجم إلى 1 لتر.

2- حضرت محاليل موقية ذات الرقم الهيدروجيني pH= (3-11) باستخدام الأمونيا وحمض الخل. (يؤخذ 100مل من حمض الخل 0.1 مول/ل ويضاف إليه بالتدريج محلول من الأمونيا ذي التركيز 0.1 مول/ل حتى الوصول إلى درجة الحموضة المناسبة، ثم يضاف 5 مل من كلوريد الصوديوم ذي التركيز 0.1 مول/ل للحصول على قوة أيونية

ثابتة، أما المحاليل الموقية ذات الرقم الهيدروجيني  $pH = (1,2)$  فتحضر باستخدام محلول حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم.

3- حضر حمض البيكريك بالتركيز  $2 \times 10^{-5}$  مول/ل بحل 0.00458 غ من حمض البيكريك في 1000 مل ماء مقطراً.

### 3- النتائج والمناقشة

3-1- دراسة العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص بالنسبة إلى المرتبطة (I):

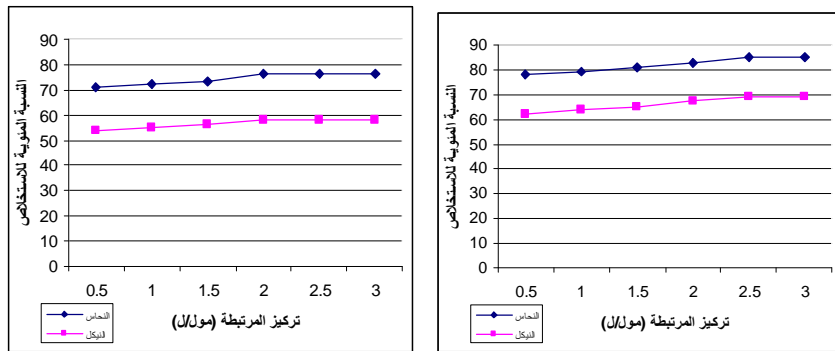
3-1-1- دراسة تأثير تركيز المرتبطة (I) في عملية الاستخلاص:

دُرِس تأثير تركيز المرتبطة (I) في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كميات معينة من أيون النحاس (II) أو النيكل (II) بكميات متزايدة من هذه المرتبطة (0.5, 1, 1.5,  $2.5 \times 10^{-4}$  M, 3) كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت إحصائياً، كما هو وارد في القسم العملي الجدول (1) والشكل (1):

الجدول (1) نتائج عملية استخلاص أيوني النحاس (II) والنيكل (II) باستخدام تراكيز مختلفة من المرتبطة (I) في مذيبين مختلفين (الكلوروفورم والتولوين) بطريقة الامتصاص

الذري:  $C_{ion} = 1 \times 10^{-3} M$   $C_L = 1 \times 10^{-3} M$   $\alpha = 0.95$   $n = 3$

محل التولوين		محل الكلوروفورم		تركيز $[L]_{org}$ المرتبطة (I) في الطور العضوي ( $10^{-4}$ مول/ل)
P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي	
$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
54.1±1.1	71.2±1.0	62.1±1.0	78.2±1.1	0.5
55.2±2.0	72.5±1.1	63.7±2.2	79.3±0.9	1.0
56.1±0.9	73.6±1.2	65.2±0.9	81.1±1.2	1.5
58.2±0.7	76.2±0.9	67.3±1.2	83.1±1.0	2.0
58.2±0.8	76.2±0.6	69.3±1.4	85.2±1.5	2.5
58.2±1.1	76.2±1.0	69.3±0.7	85.2±1.4	3.0



الشكل (1) تأثير تركيز المرتبطة (I) في النسبة المئوية للاستخلاص

نلاحظ من الجدول (1) أن النسبة المئوية للاستخلاص تزداد مع ازدياد تركيز المرتبطة تدريجياً، إلا أن أعلى نسبة للاستخلاص تكون تقريباً عندما يصبح تركيز المرتبطة  $2.5 \times 10^{-4}$  مول/ل، وإن أي زيادة في التركيز فوق هذه القيمة لا تزيد من النسبة المئوية للاستخلاص، أو إن الزيادة تكون مهملة تقريباً.

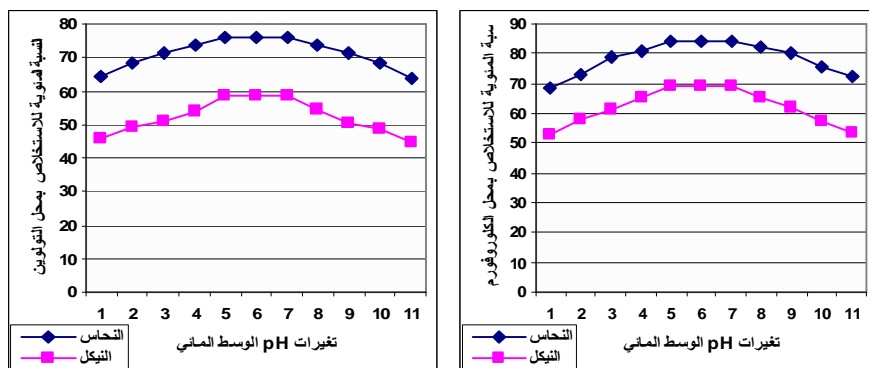
### 2-1-3- دراسة تأثير pH الوسط المائي في عملية الاستخلاص:

نُرس تأثير حموضة الوسط في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من النحاس (II) أو النيكل (II) بكميات ثابتة من هذه المرتبطة  $3 \times 10^{-4}$  مول/ل عند قيم مختلفة للـ pH. كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت إحصائياً، كما هو وارد في القسم العملي (الجدول 2) و(الشكل 2):

الجدول (2) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص كاتيوني النحاس (II) والنيكل (II):  
 $n=3$   $\alpha=0.95$   $C_{ion}=1 \times 10^{-3} M$   $C_L=3 \times 10^{-4} M$

محل التولوين		محل الكلوروفورم		pH الوسط المائي
P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثاني	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثاني	P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثاني	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثاني	
$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
45.5 ± 0.8	64.1 ± 0.5	53.1 ± 0.7	68.2 ± 0.1	1
49.1 ± 0.7	68.3 ± 0.5	57.8 ± 0.4	71.1 ± 0.3	2
51.1 ± 0.6	71.5 ± 0.1	61.2 ± 0.6	79.1 ± 0.1	3
54.1 ± 0.4	73.6 ± 0.1	65.4 ± 0.5	81.1 ± 0.5	4
58.3 ± 0.5	76.1 ± 0.1	69.2 ± 0.2	84.1 ± 0.4	5
58.3 ± 0.6	76.0 ± 0.1	69.2 ± 0.4	84.1 ± 0.4	6
58.2 ± 0.2	76.1 ± 0.1	69.2 ± 0.3	84.1 ± 0.6	7
54.3 ± 1.0	73.5 ± 0.6	65.2 ± 0.5	82.2 ± 0.2	8
50.4 ± 1.1	71.3 ± 0.2	61.7 ± 0.9	80.4 ± 0.6	9
48.6 ± 1.0	68.4 ± 0.7	57.3 ± 0.7	75.4 ± 0.7	10





الشكل (2) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص كاتيون النحاس (II) والنيكل (II)

من المعلوم أن حموضة الوسط تؤدي الدور الأكبر في عمليات الاستخلاص، ولاسيما مع المستخلصات من نوع قواعد لويس، لذلك دُرِس هذا التأثير في استخلاص كاتيون النحاس (II) والنيكل (II) من أوساطهما المائية باستخدام تركيز ثابت من المرتبطة  $3 \times 10^{-4}$  مول/ل و تركيز ثابت لكاتيون المعدن عند قيم مختلفة لحموضة الوسط. وجد أن أعلى نسبة للاستخلاص كانت في الوسط المعتدل أو القريب من المعتدل. يمكن أن يعزى ذلك ببرتنة ذرة النتروجين في الأوساط الحمضية وتشكل هيدروكسيدات المعادن في الأوساط القلوية.

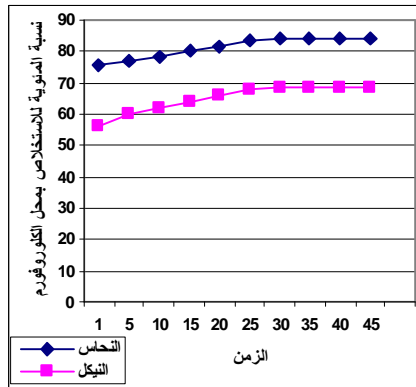
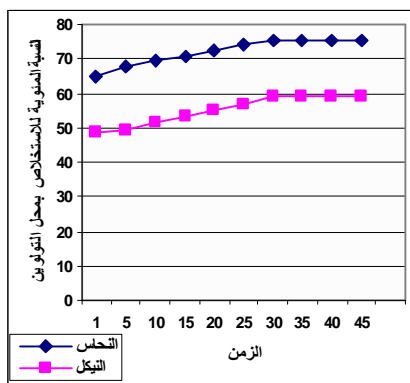
### 3-1-3-دراسة تأثير زمن المزج في استخلاص أيونات النحاس والنيكل:

دُرِس تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من أيون النحاس (II) أو النيكل (II) بكمية ثابتة من المرتبطة (I) عند أزمنة مزج متزايدة (من 1-45 دقيقة). كررت العملية ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت إحصائياً، كما هو وارد في القسم العملي. يوضح الجدول (3) والشكل (3) نتائج هذه الدراسة.

الجدول (3) تأثير زمن المزج في عملية استخلاص كاتيوني النحاس (II) والنيكل (II)

$n=3$   $\alpha=0.95$   $C_{ion}=1 \times 10^{-3}M$   $C_{leg}=3 \times 10^{-4}M$   $pH=7$

محل التولوين		محل الكلوروفورم		زمن المزج (د) دقيقة
P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي	
$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
$\bar{P} + \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} + \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} + \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} + \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
48.5±0.8	65.1±0.5	56.1±0.3	75.3±0.1	1
49.2±0.7	67.7±0.5	60.1±0.5	77.2±0.2	5
51.7±1.0	69.4±0.7	61.8±0.2	78.0±0.1	10
53.4±1.0	70.5±0.9	63.9±1.0	80.4±0.1	15
55.0±1.2	72.6±0.9	65.9±1.0	81.5±0.4	20
56.5±0.6	74.2±1.03	67.9±0.8	83.2±0.7	25
58.9±0.7	75.5±1.0	68.2±0.8	84.1±0.3	30
58.9±0.7	75.5±1.0	68.2±0.7	84.1±0.6	35
58.9±0.6	75.5±1.2	68.21±0.9	84.1±0.3	40
58.9±0.7	75.5±0.4	68.2±1.0	84.1±0.9	45



الشكل (3) تأثير زمن المزج في استخلاص كاتيوني النحاس (II) والنيكل (II)

يلاحظ من الجدول (3) والشكل (3) أن أعلى نسبة استخلاص لأيونين المذكورين أعلاه تحدث عند زمن مزج 30 دقيقة، وإن لم يلاحظ أي تأثير في نسب الاستخلاص عند زيادة زمن المزج.

2-3-دراسة العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص للمرتبطة (II):

1-2-3-دراسة تأثير تركيز المرتبطة (II) في عملية الاستخلاص:

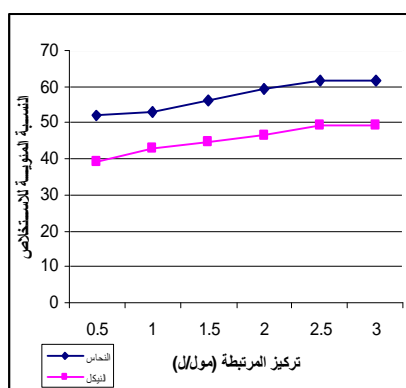
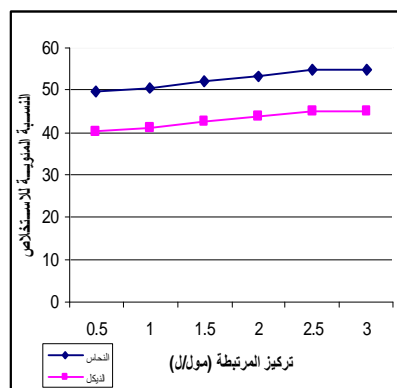
دُرُس تأثير تركيز المرتبطة (II) في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص أيون النحاس (II) والنيكل (II) بكميات متزايدة من هذه المرتبطة  $(0.5, 1, 1.5, 2, 2.5) \times 10^{-4}M$ ،

عُيِّن تركيز كاتيون النحاس والنيكل المتبقين بالطور المائي بعد الاستخلاص بوجود محلول حمض البيكريك ذي التركيز  $2 \times 10^{-5}$  مول/ل (يتشكل معقد بيكرات النحاس أومعقد بيكرات النيكل) بطريقة المطيافية الجزيئية، إذ إن إضافة حمض البيكريك يؤدي إلى تشكيل معقدات ملونة تساعد في التحليل اللوني نظراً إلى كون تركيز الكاتيونات صغيراً جداً، كررت العملية ثلاث مرات وحُسب متوسط النسبة المئوية للاستخلاص وعولجت إحصائياً كما هو مبين بالجدول (4).

الجدول (4) نتائج استخلاص أيوني النحاس (II) والنيكل (II) باستخدام تراكيز مختلفة للمرتبطة (I) والمعينة بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية:

$$n=3 \quad \alpha=0.95 \quad C_{\text{ion}}=1 \times 10^{-3} \text{M}, \quad C_{\text{pic}}=2 \times 10^{-5} \text{M}, \quad \lambda=532 \text{nm}$$

محل التولوين		محل الكلوروفورم		تركيز $[L]_{\text{org}}$ المرتبطة (II) في الطور العضوي ( $10^{-4}$ مول/ل)
P% النسبة المنوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المنوية لاستخلاص النحاس الثنائي	P% النسبة المنوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المنوية لاستخلاص النحاس الثنائي	
$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
40.2 ± 0.6	49.8 ± 1.0	39.3 ± 0.4	52.1 ± 0.2	0.5
41.2 ± 0.7	50.5 ± 1.0	42.8 ± 0.8	53.1 ± 0.2	1.0
42.5 ± 0.3	52.3 ± 0.8	44.6 ± 1.0	56.2 ± 0.4	1.5
43.7 ± 0.5	53.4 ± 0.4	46.7 ± 1.8	59.4 ± 0.4	2.0
45.1 ± 0.5	54.9 ± 0.5	49.2 ± 1.1	61.5 ± 0.1	2.5
45.1 ± 1.0	54.9 ± 0.4	49.2 ± 0.8	61.5 ± 1.1	3.0



الشكل (4) تأثير تركيز المرتبطة (II) في النسبة المئوية للاستخلاص

يلاحظ من الجدول (4) والشكل (4) أن أعلى نسبة لاستخلاص النحاس الثنائي والنيكل الثنائي باستخدام محاليل مختلفة التراكيز (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3)  $\times 10^{-4}$  مول/ل من المرتبطة (II) في مذبيبي الكلوروفورم أو التولوين تكون عند النسبة كاتيوني مرتبطة (2:1)، وإن أي زيادة في تركيز المرتبطة فوق هذه النسبة لايزيد من نسبة الاستخلاص.

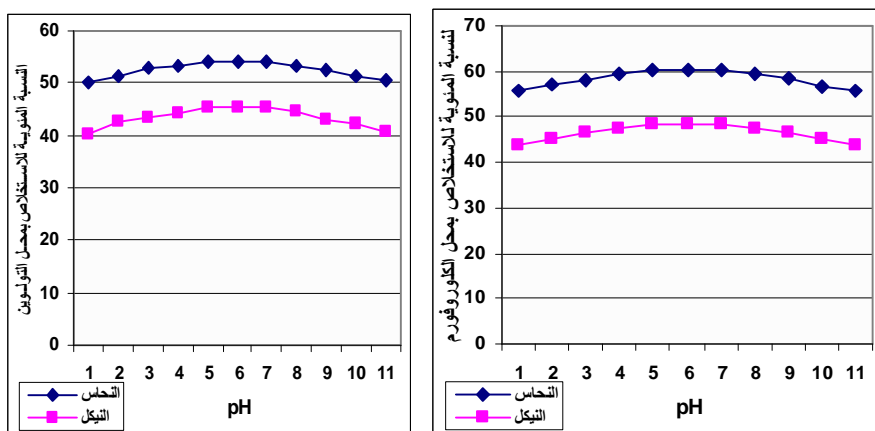
### 2-2-3-دراسة تأثير pH الوسط المائي في عملية استخلاص النحاس الثنائي والنيكل الثنائي والمعين بمطيافية الامتصاص الجزيئي:

دُرُس تأثير حموضة الوسط في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص أيون النحاس (II) أو النيكل (II) بكمية ثابتة من هذه المرتبطة  $3 \times 10^{-4}$  مول/ل عند قيم مختلفة لل pH الوسط. عُيِّن تركيز كاتيوني النحاس والنيكل المتبقين بالطور المائي باستخدام طريقة المطيافية الجزيئية وبوجود محلول حمض البيكريك بتركيز ( $2 \times 10^{-5}$  M) كعامل معقد لوني. كررت العملية ثلاث مرات وحسب متوسط النسبة المئوية للاستخلاص، عولجت إحصائياً، يوضح الجدول (5) والشكل (5) نتائج هذه الدراسة:

الجدول (5) نتائج عملية استخلاص النحاس (II) والنيكل (II) باستخدام المرتبطة (II) في مذبيبين مختلفين عند قيم pH مختلفة والمعين بالمطيافية الجزيئية.

$$n=3 \quad \alpha=0.95 \quad C_{ion}=1 \times 10^{-3} M \quad C_{pic}=2 \times 10^{-5} M, \lambda=532 nm$$

محل التولوين		محل الكلوروفورم		pH الوسط المائي
P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي	
$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
40.1±0.6	50.3±0.6	43.8±0.5	55.8±0.2	1
42.7±0.2	51.4±0.5	45.2±0.4	56.8±0.3	2
43.4±0.2	52.7±0.0	46.3±1.0	58.2±0.5	3
44.2±0.4	53.46±0.8	47.5±0.7	59.4±0.4	4
45.5±0.5	54.1±0.9	48.4±0.7	60.4±0.5	5
45.5±0.4	54.1±0.4	48.4±1.0	60.4±0.7	6
45.5±0.5	54.1±0.1	48.4±0.4	60.4±0.4	7
44.5±0.1	53.4±1.0	47.2±0.6	59.3±0.1	8
43.1±0.5	52.5±1.0	46.3±0.8	58.4±0.4	9
42.2±1.0	51.2±1.0	45.2±0.7	56.8±0.7	10



الشكل (5) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص كاتيون النحاس (II) والنيكل (II)

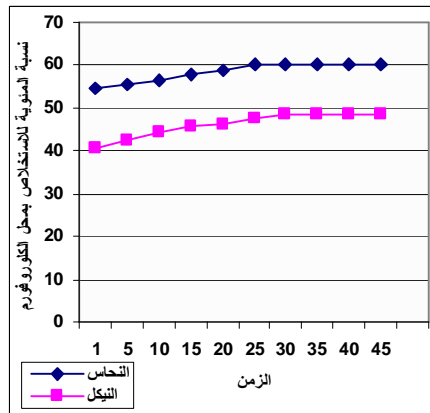
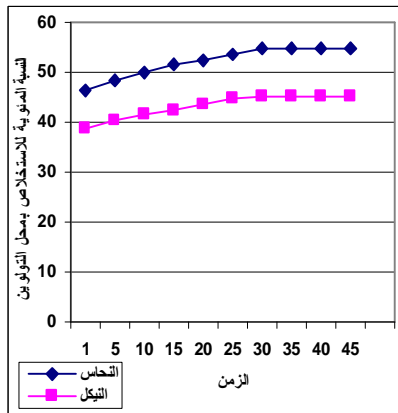
يلاحظ من الجدول (5) والشكل (5) أن أعلى نسب الاستخلاص تكون في الأوساط المعتدلة والقريبة من المعتدلة (pH5-pH7). يمكن أن يعزى ذلك إلى برتنة ذرة النتروجين بالأوساط الحمضية وتشكيل الهيدروكسيدات في الأوساط القلوية.

### 3-2-3-دراسة تأثير زمن المزج في استخلاص النحاس الثنائي والنيكل الثنائي والمعين بالمطيافية الجزيئية:

دُرِس تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من أيون النحاس (II) أوالنيكل (II) بكمية ثابتة من المرتبطة (II) عند أزمنة مزج متزايدة (1-45 دقيقة). عيّن تركيز أيوني النحاس (II) والنيكل (II) المتبقين في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص باستخدام المطيافية الجزيئية وبوجود محلول البيريك بتركيز  $2 \times 10^{-5}$  مول/ل كعامل معقد لوني، كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات، وأخذ متوسط النسب المئوية للاستخلاص وعولجت إحصائياً، كما ورد في القسم العملي، يوضح الجدول (6) والشكل (6) نتائج هذه الدراسة.

الجدول (6) تأثير زمن المزج في عملية استخلاص كاتيوني النحاس (II) والنيكل (II)  
 $n=3, \alpha=0.95, C_{ion}=1 \times 10^{-3} M, C_L=3 \times 10^{-4} M, \lambda=532 nm$

محل التولوين		محل الكلوروفورم		زمن المزج (د) دقيقة
P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النيكل الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي	
$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ +	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ +	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ +	$\bar{P} - \frac{t.s}{\sqrt{n}}$ +	
38.9±1.0	46.4±1.0	40.8±0.7	54.6±0.2	1
40.2±1.0	48.2±1.0	42.6±0.4	55.6±0.1	5
41.5±0.5	50.1±1.0	44.4±0.5	56.4±0.1	10
42.5±0.8	51.7±0.4	45.7±1.0	57.6±0.4	15
43.7±0.6	52.4±0.8	46.2±0.4	58.9±0.6	20
44.7±0.5	53.4±0.8	47.5±1.0	60.2±0.4	25
45.1±1.0	54.7±0.9	48.6±0.5	60.2±0.3	30
45.1±1.0	54.7±0.9	48.6±1.0	60.2±0.3	35
45.1±1.0	54.7±0.9	48.6±1.0	60.2±0.7	40
45.1±0.7	54.7±0.8	48.6±1.0	60.2±0.8	45



الشكل (6) تأثير زمن المزج في استخلاص كاتيوني النحاس (II) والنيكل (II).

يلاحظ من الجدول (6) والشكل (6) أن التوازن يحصل بعد 30 دقيقة مزج، وأن أية زيادة في زمن المزج لا تؤثر في عملية الاستخلاص.

## الاستنتاجات

- 1 - اصطنع المستخلصان العضويان:  
2-[3,1-ثنائي فينيل بروب-2-ين-1-إيليدين) أمينو]pHenol، والآخر 4,2-ثنائي ميثيل 5,1-دي أزا سيكلو أوكتا ديكا-1,4-دين
- 2- عُنيت هوية المركبين المحضرين بواسطة مطيافية الكتلة (MS) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR).
- 3- دُرست مختلف العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص مثل (تركيز المرتبطة، وزمن المزج وتغيرات pH الوسط).
- 4- وجد أن النسبة المئوية للاستخلاص باستخدام مذيب الكلوروفورم أكبر منها استخدام التولوين كمحل، ويعود سبب ذلك لكون ثابت العزل الكهربائي للكلوروفورم (4.8) أكبر من ثابت العزل الكهربائي للتولوين (2.38).
- 5- وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص عندما تكون النسبة (كاتيون/ مرتبطة) = (2:1).
- 6- وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص تكون بين pH5 و pH7، حيث يمكن لذرة النتروجين أن تتبرتن بالأوساط الحامضية  $pH < 5$ ، أما بالأوساط القاعدية فيتشكل هيدروكسيد المعدن.
- 7- بيّنت دراسة تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص أن الزمن اللازم للحصول على التوازن بين الكاتيون المعدني والمرتبطة يحدث بعد نصف ساعة من الزمن، وإن أي زيادة في زمن المزج يعطي تقريباً النسبة المئوية للاستخلاص نفسها.
- 8- بمقارنة نتائج الاستخلاص نجد أن أعلى نسبة استخلاص تعود للنحاس الثنائي يليها النيكل الثنائي، وذلك يعود إلى أن نصف قطر شاردة النحاس ( $0.730A^\circ$ ) أصغر من نصف قطر شاردة النيكل ( $0.735A^\circ$ )، إذ إن قدرة المرتبطة على تمخبل واستخلاص الكاتيون تزداد كلما كان نصف قطر الكاتيون المراد استخلاصه أصغر، والتي تشكل معقدات أكثر استقراراً.
- 9- بيّنت الدراسة أن المرتبطة (I) تعطي نسبة استخلاص أعلى مما تعطيه المرتبطة (II)، ويعود سبب ذلك لصيغة شكل المرتبطة (II) التي تكون على شكل حلقة مغلقة تسبب إعاقة فراغية تعرقل تشكل المعقدات مع الأيونات.

## REFERENCES المراجع

- 1-Moran. G. T. and Drew. H. D. K. J. (1920). Multidentate ligands with transition metal cations, *Pharmazie*. 117, 1456.
- 2-Raban, Greenblatt and Kandil, J. (1983). Preparation of tetraoxacyclohexadecane as crown ethers,. *Chem. soc* 881, 90409.
- 3-Neelakantam, F. A. SC. (2009). Preparation of benzalacetophenone, their using in the extraction of Fe(III), Ni(II), V(II), U(II), *Molecules*, 23, 86.
- 4-Mukherjee, P.; Biswas, C.; Drew, M. G. B. (2007). Ghosh, A. structural viration In Ni(II) Complexes of Salen Typeddi Schiff bases legands, *Indian J. Chemistry* 76,54.
- 5-Ambroziak, K.; Szyba, M. (2007). Asynthwsis of Unsymmetrical chiral Salen ligands. Veild Form 2- hydroxy naphtaled and substituted Sal. *Cyloides. Tetrahedron Lett.* 12,176-322
- 6-Asadi. Jamshid, Kyanfar M, K, A, A. H. (2007). Synthis, characterization equilibrium study of the Dinnuclear addust formation between Nikel with diorganotiodichlorides in chloroform, *Egypt J. Pharm. Sci*, 222 , 230
- 7-Campbell E. J. Nguyen, S. T. Lett. (2001). Unsymmetrical Salen-Type ligands. High yield.Tetrahedron, *Chem. Chim. Ther* 56, 78, 990
- 8- Abdel-Gaber A. M., Masoud M. S, Khaliland Shehata E. A. E. E. (2009). Phase Transfer Catalysts Properties and Applications, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, 12,32,888.
- 9-Gupta, K. C, Alkeha Kumer Sutar. (2008) *Polymer Research, Indian, Roorkee* 247667,UA, India.
- 10-Vogel I.; lond, D, I. G. F. R. I. C., Third edition. (2009). *Polymer and their chemical reactions Research, J. Saudi Chem.* 32 ,233 .
- 11-Mathur J. N. (1990). Solvent Extractor with multidentate ligands. *Ion Exchange. J. Indian Chem.Soc*;8,62
- 12- الزامل ابراهيم. (1998). الكيمياء التحليلية، كتاب التحليل الآلي، دار الخريجين للتوزيع والنشر، جامعة الملك سعود.
- 13-John Kenkel. (1983). Synthesis of Arylazomethien and their biological activity. *J. Med. Chem*32, Vol. 76, No.1, 49- 62
- 14-Angwenji, Chembozhong et al. (1980). Spectral and Biological properties of copper (II) complexes of Thiosemicarbazones of Schiff China, *Egypt J. Pharm. Sci* 2, 153.
- 15-Omaja L.; Davi R. ( 1990). *Transition Metal complexes-Nem Delhi*, 186,175.