اصطناع مرتبطة جديدة غير حلقية لأسس شيف من النمط N_4O_2 وتحديد مقدرتها الاستخلاصية للأيونات في الأوساط المائية

محمد خالد الشيباني

قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق – سورية

تاريخ الإيداع 2010/09/22

قبل للنشر في 2011/03/07

الملخص

في هذا البحث اصطُنع مركب جديد(II) ينتمي لمركبات أسس شيف غير الحلقية، يحتوي على ذرات مانحة من الأكسجين والآزوت، وذلك من تفاعل تكاثف مركب 2,1-بيس (5-بروموـ2-فورميل فنوكسي) الإيتان مع مركب 2-(2-أمينوإيثيل) بيريدين، وشُخِّص المركب المصنع باستخدام مطيافية NMR ومطيافية IR والتحليل العنصري. درست الخواص الاستخلاصية من النوع (سائل-سائل) للمرتبطة الجديدة على أيونات العناصر الانتقالية وهي Cu^{+2}, Cr^{+3}، وكذلك على أيون بيكرات اليورانيل $(UO_2)^{+2}$-picrate؛ وذلك بنقلها من الطور المائي إلى الطور العضوي. كما درس مدى تأثير المذيبات العضوية المستخدمة (الكلوروفورم ونتروالبنزن) في عملية استخلاص المعادن عند الدرجة 20 مئوية، وذلك باستخدام مطيافية الامتصاص الذري ومطيافية مافوق البنفسجي. كما اختُبر تأثير كل من pH الوسط، وتركيز المرتبطة، والقوة الأيونية، وزمن التحريك (الخلط) ونسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) على مردود عملية الاستخلاص عند الدرجة 20 مئوية أيضاً. وحسبت النسبة المئوية للاستخلاص للعناصر المدروسة الواردة أعلاه.

الكلمات المفتاحية: أساس شيف، أيونات المعادن الانتقالية، بيكرات اليورانيل، استخلاص (سائل-سائل)، مرتبطة مفتوحة.

The Synthesis of new N_4O_2-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 22/09/2010

Accepted 07/03/2011

ABSTRACT

A new acyclic Schiff Base(II), containing nitrogen-oxygen donor atoms was synthesized by reaction of 1,2-Bis (5-bromo-2-formyl-phenoxy) ethane with 2-(2-Aminoethyl)pyridine and characterized. The liquid-liquid extraction of transition metals such as Cu^{+2}, Cr^{+3} and Uranyl-picrate $(UO_2)^{+2}$ from aqueous phase to the organic phase was carried out using the novel ligand. The effect of chloroform and nitrobenzene as organic solvents on the metal extractions was investigated at 20^oC by using Atomic Absorption and UV-visible Spectrophotometry. The influence of pH, ligand concentration, ionic strength, shaking time and ratio of aqueous-to-organic phases on extraction yield was tested at 20^oC. The extractability of the tested metal ions were valuated.

Key words: Schiff Base, Transition metal ions, Uranyl-picrate, Extraction (Liquid-Liquid), Acyclic ligand.

المقدمة

إن المياه المالحة الناتجة عن الصناعات المختلفة غالباً ما تكون ملوثة بمجموعة من العناصر الكيماوية الضارة والسامة، وإن التأثيرات السيئة لهذه العناصر الضارة يجب إزالتها أو تخفيضها -ما أمكن- من المياه الملوثة قبل وصولها إلى البيئة. إلى جانب الأهمية البيئية أصبح أحياناً فصل واستبعادها مثل هذه العناصر من المياه المالحة والنفايات الصناعية، وكذلك العديد من المنتجات المستهلكة مصدراً اقتصادياً مفيداً [1].

إن الاستخلاص باستخدام المركبات الممخلبة يعد طريقة من طرائق الفصل التحليلية الفعالة جداً للكشف عن الآثار المعدنية في المحلول، وإن الطريق الأمثل للوصول إلى عملية فصل ناجحة تتمثل بانتقاء وتطوير مرتبطات تتمتع بقدرة تمخلبية عالية مع الكاتيونات المعنية [2-4].

حاول بدرسون (Pedersen) منذ البداية استخلاص بيكرات المعادن القلوية باستخدام الإيترات التاجية الحاوية على الأكسجين كذرة مانحة، وذلك من المحاليل المائية إلى الطور العضوي وهو ثنائي كلور الميتان، حيث لاحظ آنذاك العلاقة الكائنة بين نصف القطر لأيونات المعادن القلوية وحجم التجويف في الإيترات التاجية [5]. إن هذه العلاقة التي لاحظها بدرسون كانت ومازالت المبدأ الأساسي المتبع في استخلاص أيونات المعادن القلوية والقلوية الترابية بواسطة الإيترات التاجية. ولكن وفي الوقت نفسه لاحظ بدرسون أن الإيترات التاجية الحاوية على ذرة أكسجين مانحة لم تكن فعالة في استخلاص أيونات المعادن الانتقالية، حيث وجد فيما بعد أن المرتبطات الحاوية على الآزوت أو الكبريت أو كليهما معاً وبوجود ذرة الأكسجين أو عدم وجودها، تتمتع بقدرة عالية على استخلاص أيونات المعادن الانتقالية حتى بشكل انتقائي[6].

إن تحضير المعقدات العضوية المعدنية يعد واحدة من أهم الطرائق الفعالة في مجال علم المواد والبحث العلمي. وقد قدمت هذه المواد إنجازات رائعة وتطبيقات مختلفة بما تمتلكه من صفات مثيرة للاهتمام سواء في مجال الناقلية الكهربائية، المغناطيسية، الكيمياء البنيوية، التبادل الأيوني، والوساطة.....[7-9].

إن الهدف من اصطناع أسس شيف جديدة ومعقداتها المعدنية يكمن في ابتكار طرائق تحليل دقيقة وجديدة. وقد أدت أسس شيف دوراً بارزاً في تطوير الكيمياء التساندية إذ إنها تشكل معقدات ثابتة مع معظم العناصر الانتقالية، كما أظهرت خصائص مثيرة للاهتمام مثل مقدرتها على ربط الأكسجين وتحريره بشكل متناوب [10]، وفعالية وساطية مرتفعة في هدرجة الأوليفينات [11]، وتحويل الزمر الأمينية [12]، ومشعرات لونية [13] فضلاً عن مقدرتها التمخلبية لربط المعادن السامة [14].

أدى الاستخلاص من النوع (سائل-سائل) دوراً مهماً في تطوير عملية استعادة المعادن

من مصادرها المختلفة، وإن انتقائية وفعالية عملية الاستخلاص بالمذيب تتعلق تعلقاً كبيراً بنوع المستخلص المستخدم [15]، إذ إن عملية الاستخلاص بالمذيب التي تُستخدم فيها المركبات الممخلبة استخدمت بشكل واسع في مجالات عمليات الفصل والتحليل، ويوجد حالياً عدد كبير من المستخلصات الممخلبة المتوافرة في الأسواق التي استخدمت في عمليات الفصل عند مزجها مع المذيبات العضوية المختلفة مثل الكيروسين [16].

من جهة أخرى فإنه من الأهمية بمكان تطوير مستخلصات تعمل بشكل انتقائي بالنسبة إلى المعدن وتقوم بالاستخلاص بشكل سريع، إذ يعد ذلك كافياً لأن يكون للمستخلصات تطبيقات صناعية [17]. كما أن تحضير وتطوير المستخلصات التي تعمل بشكل انتقائي (selective) مهد الطريق إلى استخدام طريقة الاستخلاص بالمذيب في فصل واستعادة المعادن وتنقيتها واستخدامها في عمليات التعدين [18]. وفي الوقت الراهن تستخدم مثلاً تقنية الاستخلاص بالمذيب بشكل متزايد من أجل التغلب على مشكلة مراقبة الحديد في صناعات الهدرجة التعدينية [19].

هدف هذا العمل إلى تحضير مرتبطة جديدة من أسس شيف من أجل نقل أيونات المعادن من الطور المائي إلى الطور العضوي في أنظمة الاستخلاص من النوع (سائل-سائل)، ومن ثم دراسة العوامل المختلفة التي تؤثر في مقدرتها الاستخلاصية، وذلك على عنصرين من المعادن الانتقالية وهما النحاس Cu(II) والكروم Cr(III) وعنصر ثقيل ومهم هو عنصر اليورانيوم، وذلك نظراً إلى الأهمية الصناعية والبيولوجية لهذه العناصر. فالنحاس وكما هو معروف يعد من جهة عنصراً ضرورياً ومن جهة أخرى سماً بالنسبة إلى بعض الأنظمة البيولوجية، أما عنصر الكروم فهو يمتاز بدرجات أكسدة مختلفة وإن درجات الأكسدة المألوفة لهذا العنصر في الطبيعة هي (+3) و(+6)، فالكروم ذو رقم الأكسدة (+6) يجد استخداماً واسعاً في مجال صناعة اللوحات الالكترونية، في حين نجد استخدام الكروم ذي رقم الأكسدة (+3) بشكل واسع في مجال دباغة الجلود. كما يعد الكروم الثلاثي عنصراً ضرورياً لعملية الاستقلاب الطبيعية للغلوكوز، في حين يعد الكروم السداسي التكافؤ من العناصر السامة والمسببة للسرطان[20]، فمن أجل ذلك طُور العديد من الطرائق لعزل عنصر الكروم السام وفصله وفي مقدمتها كانت طرائق الفصل بالاستخلاص بالطور السائل (LLE) والاستخلاص بالطور الصلب (SPE) [21 -23].

كما تعد عملية استخلاص عنصر اليورانيوم من العمليات الصناعية المهمة جداً، فكما هو معلوم هو عنصر ثمين نظراً إلى استخداماته المتعددة في مجال المفاعلات وصناعة الأسلحة النووية وعنصر خطر نظراً إلى نشاطه الإشعاعي، وإن التحري عن هذا العنصر الثقيل النادر والحصول عليه من مكامنه كان ومازال الشغل الشاغل لكثير من الدول والشركات، كما أن استخلاص عنصر اليورانيوم والحصول عليه من الخامات الفوسفاتية الموجودة في القطر العربي السوري يحظى بأهمية كبيرة من مراكز البحوث المتخصصة الموجودة في القطر.

إن التركيز المرتفع لأيونات العناصر المعدنية الثقيلة في شتى أنواع التدفقات وبـشكل خاص في المياه المالحة الناتجة عن المصانع وغيرها هو من مـشاكل التلـوث الكبيـرة والخطرة التي تواجهها البيئة في وقتنا الراهن؛ وذلك نظراً إلى سميتها المرتفعة؛ وأثرهـا السلبي في البيئة والكائنات الحية.

ومن ذلك نخلص إلى القول: إن إيجاد الطرائق والوسائل لتحديد الكميات الضئيلة لهذه العناصر سواء في النفايات الصلبة أو المياه الآسنة الملوثة ونزعها يكتسب يوماً بعد يـوم أهمية متزايدة بسبب الاهتمام المتزايد بالتلوث البيئي المتنامي.

مواد البحث وطرائقه

1- مواد البحث:

تم الحصول على المواد المستخدمة في هذا البحث من شركة مرك (Merck) وهـي: الكلوروفورم، نترو البنزن، ثنائي ميثيل فورم أميد، ثنـائي كلـور الإيتـان، الايتـانول، $CuCl_2.2H_2O$, $CrCl_3.6H_2O$, $UO_2(CH_3COO)_2$, KCl, NaH_2PO_4, NaOH، كمـا تـم الحـصول علـى مركـب 5-بروموـ و-ساليـسيل ألدهيـد مـن شـركة (SIGMA-ALDRICH) ومركب 2-(2-أمينو إيثيل) بيريدين من شركة Fluka، وقد استخدم الماء ثنائي التقطير في تجارب الاستخلاص.

2- الأجهزة المستخدمة:

شخّص المنتج بالطرائق المطيافية الكلاسيكية، وهي جهاز مطيافية مانحـت الأحمـر (FT-IR) (نموذج Jasco-300E) المتوافر في قسم الكيمياء بكلية العلـوم فـي جامعـة دمشق، أما أطياف الطنين المغناطيسي النـووي البروتـوني (^{1}H-NMR) والكربـوني (^{13}C-NMR) وكذلك التحليل العنصري (C,H,N) فقد أنجزت في هيئة الطاقـة الذريـة على جهاز (BRUKER AC-400MHz) (باستعمال مـذيب $CDCl_3$ وحـددت قـيم الانزياحات الكيميائية بواحدة ppm بالنسبة إلى المرجع المعياري TMS) كمـا اسـتخدم جهاز التحليل العنصري (Analytical Jena). أما بالنسبة إلى تجارب الاستخلاص فقـد استخدمت الأجهزة المتوافرة في قسم الكيمياء-جامعة دمشق وهـي جهـاز الامتـصاص الذري (AA929 Unicam Spectrometer) ذو اللهب (هواء-أسـتيلين) مـن أجـل قياسات FAAS، وجهاز مطيافية مافوق البنفسجي والمرئي (نمـوذج T70 UV-Vis)، وجهاز الـ pH (Mi 180 Bench Meter) ورجاجة أفقية للتحريك ألمانية الصنع.

3- تحضير المركب (I) 1,2-bis(5-bromo-2-formyl phenoxy)ethane:

أضيف إلى محلول مؤلف من 5-بروموـ سالي ـسيل ألدهيـد (10.05gr, 50mmol) وكربونات البوتاسيوم (4.45gr, 25mmol) في مذيب الـ DMF (50ml) محلول مـن

ثنائي كلور الإيتان (2.475gr, 25mmol) في الـ DMF (20ml) قطرة فقطـرة مـع التحريك، وذلك في جو خامل من الآزوت. سخن المزيج مدة خمس ساعات في المجـال الحراري عند الدرجة ^oC(150-153) واستمر التحريك مدة أربع ساعات إضافية عنـد درجة حرارة المختبر. إن المركب (I) الناتج (مخطط التفاعل) بدأ بالترسب حتـى علـى الساخن بلون أبيض. بعد ذلك أضيف 100ml ماء مقطر ثم وضع مـزيج التفاعـل فـي البراد مدة ساعة تقريباً. رشح الراسب وغُسل بشكل جيد بالماء المقطر، ثم جفف بـالهواء وأعيدت بلورته من مزيج مؤلف من الإيتانول والكلوروفورم بنسبة (1:1)، وبعد الترشيح جفف تحت ضغط مخفف. ^oC m.p.(196-198)، المردود 76%.

4- تحضير المركب (II) (المرتبطة BPBBE):

N,Ń-bis(2-pyridylaminoethylidene)-1,2-bis(5-bromo-2-formyl phenoxy) ethane (BPBBE)

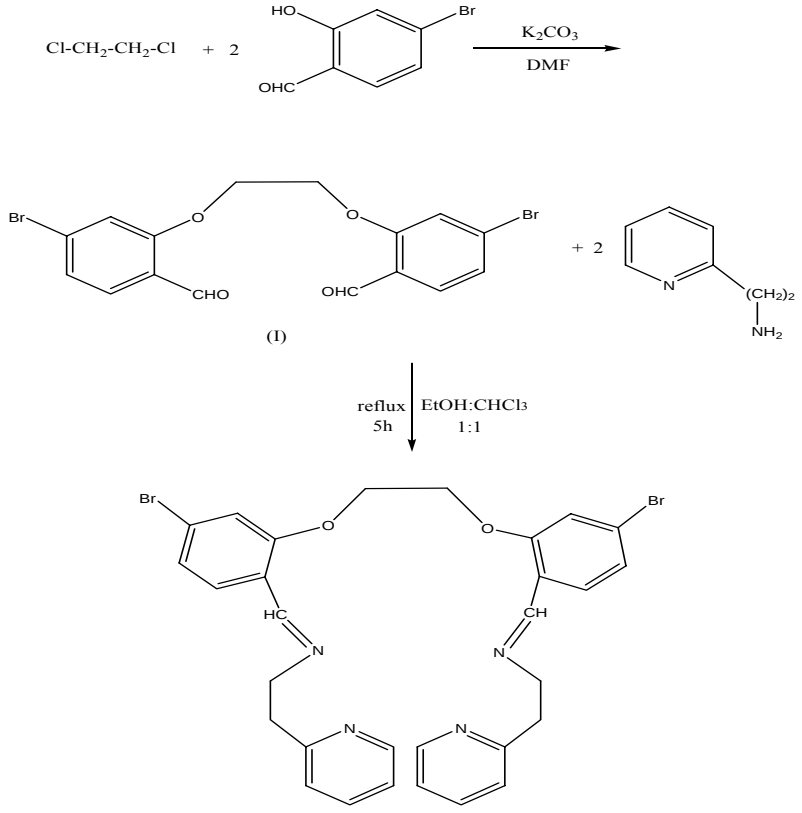
سخّن مزيج مؤلف من المركب (I) (2gr,4.67mmol) ومركب 2-(2-أمينو إيثيل) بيريدين (1.14gr,9.35mmol) فـي (50ml) مـن مـذيب مؤلـف مـن الإيتـانول والكلوروفورم بنسبة (1:1) تسخيناً مرتداً مدة خمس ساعات مع التحريك. وبعـد تبخيـر ثلاثة أرباع حجم المذيب ترك المزيج المتفاعل ليبرد فتشكلت بلـورات بيـضاء. رشـح الراسب الناتج وغُسل ثلاث مرات بالايتانول على البارد، ثم أعيدت بلورته بالايتانول ثـم رشح وجفف تحت ضغط مخفف. ^oC(144-146) .m.p، المردود: 94%.

5- طريقة الاستخلاص: Extraction procedure

من أجل إجراء تجارب الاستخلاص على كل من النحاس Cu(II) والكـروم Cr(III) اِستُخدمت محاليل مائية حاوية على ($1.5x10^{-3}$ $mol.l^{-1}$) من كلوريد النحاس الثنـائي أو كلوريد الكروم الثلاثي في محلول موقي مناسب، كما اِستُخدم محلول كلوريد البوتاسـيوم (0.1M) للمحافظة على القوة الأيونية للوسط المائي. مزجت المحاليل المائية الحاوية على الكاتيونات المذكورة مع الحجم نفسه من مذيبي الكلوروفورم ونترو البنزن الحاويين على المرتبطة (BPBBE) بتركيز ($4x10^{-4}$ $mol.l^{-1}$)، وجرى خلطها في أنابيـب زجاجيـة أبعادها (20x1,6)cm بواسطة رجاجة أفقية عند الدرجة 25^oC مدة 120 دقيقـة. كـان الحجم الكلي للطورين المائي والعضوي 10ml في التجارب جميعها. بعد عملية التحريك تُركت المحاليل لتهدأ مدة 120 دقيقة أيضاً. بعد ذلك فُصل الطوران بواسطة قمع الفـصل وجرى تحديد تراكيز النحاس والكروم المتبقية فـي الطـور المـائي بواسـطة جهـاز الامتصاص الذري، كما عينت التراكيز في الطور العضوي بأخذ الفرق بين الطور المائي الأساسي وتركيز الطور المائي بعد عملية الاستخلاص.

أما من أجل إجراء تجارب الاستخلاص على عنصر اليورانيوم فقد حـضر محلـول مائي لبيكرات اليورانيل بتركيز ($2x10^{-5}M$) وذلك بإضافة محلول من خلات اليورانيـل

بتركيز ($1x10^{-2}M$) إلى محلول حمض البيكريك المائي بتركيـز ($2x10^{-5}M$)، وخلـط المزيج خلطاً جيداً عند الدرجة 25^oC مدة ساعة[24]. جـرى قيـاس تركيـز بيكـرات اليورانيل في الطور المائي قبل عملية الاستخلاص وبعدها وذلك باستخدام مطيافية UV-Vis، كما أجريت تجارب استخلاص اِستُخدم فيها المذيب فقط (كلوروفورم-نترو البنزن) دون وجود المرتبطة، وقد أظهرت التجارب أنه ليس هناك أية مساهمة من قبل المذيب في نقل بيكرات المعدن إلى الطور العضوي الذي لايحوي مرتبطة، وأن عملية الاسـتخلاص بأكملها تقوم بها المرتبطة بمفردها. أُجريت التجارب بالخطوات نفسها كما هو وارد أعلاه في تجارب الاستخلاص على عنصري النحاس والكروم وباستخدام مذيب الكلوروفـورم فقط، إذ إن التجارب التي أجريت على اليورانيل باستخدام مذيب نترو البنزن لـم تـنجح وذلك بسبب تعذر قياس الامتصاصية للطور المائي بعد عملية الاستخلاص (قيمة مرتفعة للامتصاص)، وذلك نظراً إلى تشكل معقد منحل في الطور المائي للبيكرات.



(II)

(مخطط التفاعل)

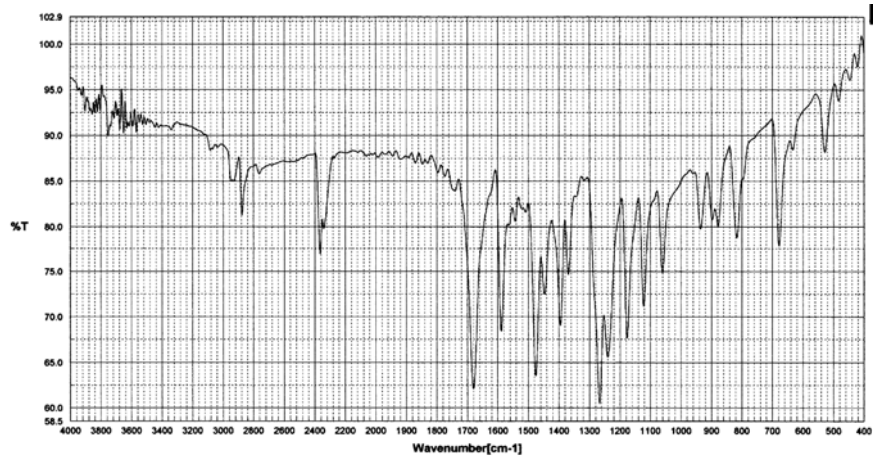
النتائج والمناقشة

نتائج التحليل الطيفي للمركب (I)

شُخّص المركب (I) بواسطة مطيافية مانحت الأحمر ومطيافية الطنين المغناطيسي النووي. وفيما يلي المعطيات الطيفية المسجلة:

1- نتائج مطيافية مانحت الأحمر FT-IR:

سجل طيف FT-IR للمركب (I) (الشكل1) وحددت الامتصاصات الموافقة الآتية: عصابة امتصاص قوية وحادة عند $1690cm^{-1}$ وهي تعود للزمرة الكربونيلية في زمرة الألدهيد $\nu(CH=O)$. كما تعود عصابة الامتصاص الضعيفة والمتمركزة عند $2876cm^{-1}$ إلى اهتزاز الرابطة $\nu(C-H)$ في الزمرة الألدهيدية. إن عصابتي الامتصاص عند ($1588cm^{-1}$, $1475cm^{-1}$) تعودان إلى الرابطة المزدوجة في الحلقة العطرية. كما تعود عصابتا الامتصاص الحادتان في المجال $(1200\text{-}1300)cm^{-1}$ إلى اهتزازات الرابطة الإيترية $\nu(O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O)$.

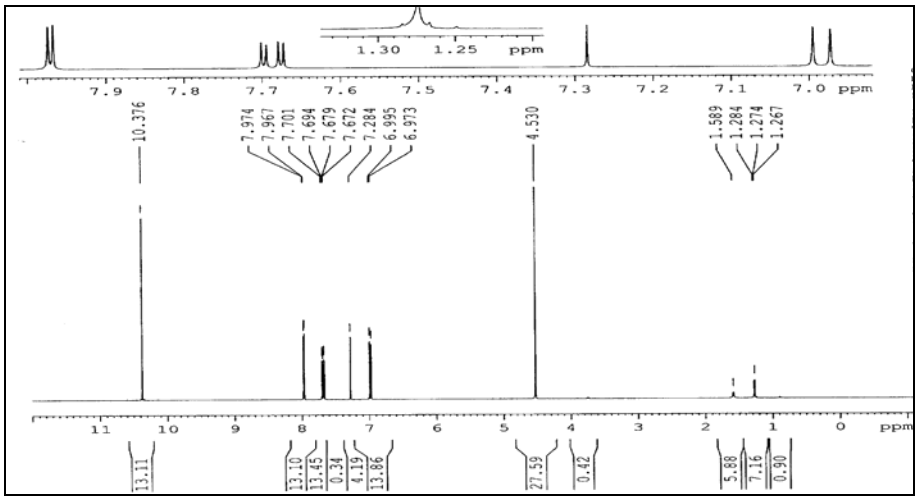


الشكل (1) طيف مانحت الأحمرللمركب (I)

2- نتائج مطيافية NMR:

^{1}H-NMR:

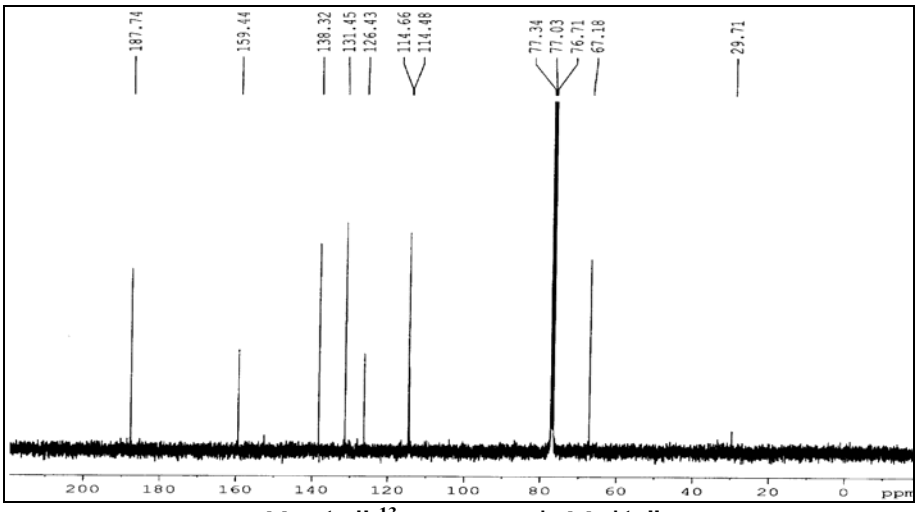
أظهر الطيف المسجل للمركب (I) (الشكل 2) إشارة عند $\delta(10.37ppm)$ وهي تعود لبروتون الزمرة الألدهيدية (HC=O). كما أظهر إشارات في المجال الممتد من $\delta(6.97ppm)$ إلى $\delta(7.97ppm)$ وهي تعود لبروتونات الحلقات العطرية. أما الإشارة عند $\delta(4.53ppm)$ فتعود لبروتونات الزمرة $(O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O)$.



الشكل (2) طيف ^{1}H-NMR للمركب (I)

^{13}C-NMR:

أظهر الطيف المسجل للمركب (I) (الشكل 3) إشارة عند δ(187.74ppm) وهي تعود لذرة كربون الزمرة الألدهيدية (HC=O)، كما أظهر إشارات في المجال من δ(114.48ppm) إلى δ(159.44ppm) تعود لذرات كربون الحلقات العطرية للبنزن. الإشارة عند δ(67.18ppm) تعود لذرات كربون الزمرة (O-$(CH_2)_2$-O).



الشكل (3) طيف ^{13}C-NMR للمركب (I)

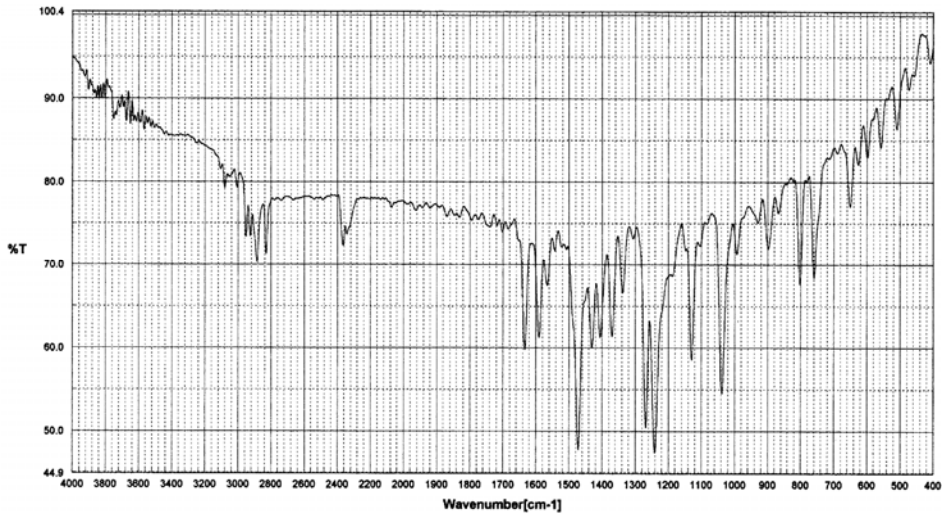
نتائج التحليل الطيفي والعنصري للمرتبطة (BPBBE) المركب(II)

عينت هوية أساس شيف الجديد [المرتبطة BPBBE] طيفياً باستخدام مطيافية FT-IR ومطيافية $^{1}H,^{13}C)NMR$ وجهاز التحليل العنصري (C,H,N). التحاليل التي أجريـت جميعها دلّت بوضوح على تشكل أساس شيف بدءاً من المركب (I).

1- نتائج مطيافية ماتحت الأحمر FT-IR :

أظهر طيفFT-IR المسجل لأساس شيف الجديد (الشكل 4) عصابة امتصاص عنـد $1633cm^{-1}$ وهي تعود لاهتزاز الرابطة الإيمينية ν(C=N) في أساس شيف. كما تعـود عصابتا الامتصاص عند ($1590cm^{-1}$, $1472cm^{-1}$)إلى الراوبط المزدوجة فـي الحلقـة العطرية. إن عصابتي الامتصاص الحادتين في المجال cm^{-1}(1200-1300) تعودان إلى اهتزازات الرابطة الإيترية ν(O-$(CH_2)_2$-O) ، وتعـود عـصابة الامتـصاص عنـد ($650cm^{-1}$) لاهتزاز الرابطة مع ذرة الهالوجين ν(C-Br).

إن ظهور الرابطة الإيمينية في أساس شيف (II) واختفاء عصابة الامتصاص الحـادة والقوية عند ($1690cm^{-1}$) في طيف الـ IR للزمرة الكربونيلية الألدهيدية للمركـب (I) يدل بوضوح على تشكل أساس شيف.



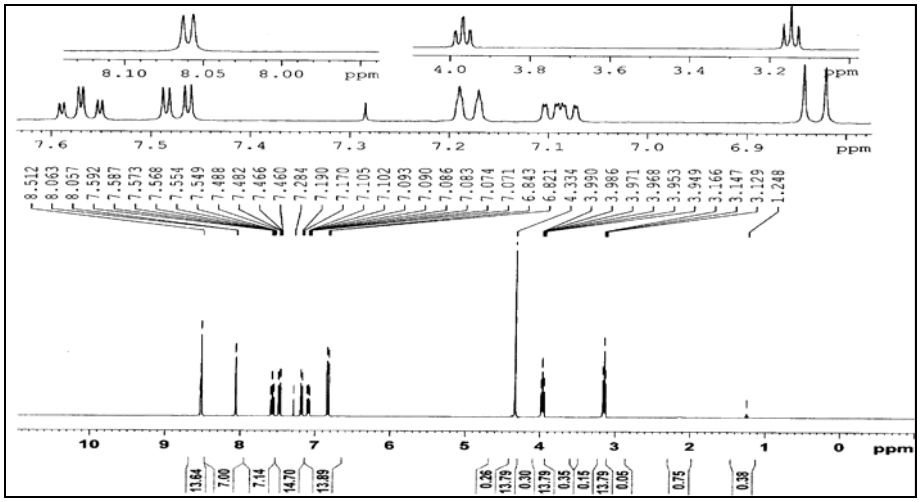
الشكل (4) طيف ماتحت الأحمر للمرتبطة BPBBE (المركب (II))

2- نتائج مطيافية NMR:

^{1}H-NMR:

إن الطيف المسجل لأساس شيف (الشكل 5) أظهر إشارة عند (8.51ppm)δ وهي تعود لبروتون زمرة الإيمين (HC=N-). كما أظهر إشارات في المجال الممتد من (6.82ppm)δ إلى (8.05ppm)δ وهي تعود لبروتونات الحلقات العطرية. أما الإشارة عند (4.33ppm)δ فتعود لبروتونات الزمرة (O-(CH_2)$_2$-O)، في حين تعود الإشارات عند (3.99ppm)δ (3.12ppm)δ لبروتونات الزمرة (N-(CH_2)$_2$-Ø).

يدل ظهور إشارة زمرة الإيمين عند (8.51ppm)δ في طيف المركب (II) واختفاء إشارة بروتون الزمرة الألدهيدية عند (10.37ppm)δ في طيف المركب (I) بوضوح على تشكل أساس شيف.



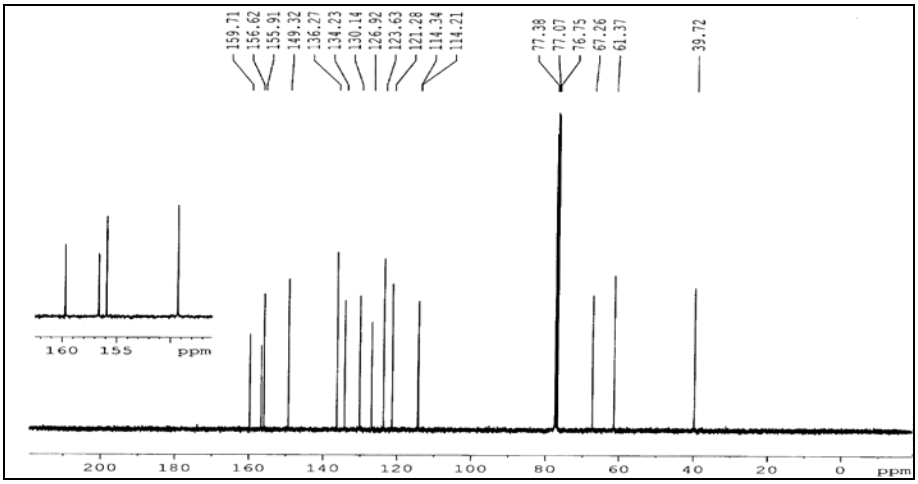
الشكل (5) طيف ^{1}H-NMR للمرتبطة BPBBE

^{13}C-NMR:

أظهر الطيف المسجل لأساس شيف (الشكل 6) إشارة عند (149.32ppm)δ وهي تعود لذرة كربون زمرة الإيمين (HC=N-)، كما تعود الإشارات في المجال من (114.21ppm)δ إلى (159.71ppm)δ لذرات كربون الحلقة العطرية للبنزن والبيريدين. الإشارة عند (67.26ppm)δ تعود لذرات كربون الزمرة (O-(CH_2)$_2$-O)، كما تعود الإشارات عند (61.37ppm, 39.72ppm)δ إلى ذرات كربون الزمرة (N-(CH_2)$_2$-Ø).

إن ظهور إشارة كربون زمرة الإيمين عند (149.32ppm)δ في المركب (II)

واختفاء إشارة ذرة كربون الزمرة الألدهيدية عند (187.74ppm)δ للمركـب (I) يـدل أيضاً بوضوح على تشكل أساس شيف.



الشكل (6) طيف ^{13}C-NMR للمرتبطة BPBBE

3- نتائج التحليل العنصري (C,H,N):

كانت نتائج التحليل العنصري للمرتبطة (BPBBE) متوافقة مع القيم المحسوبة لهـا، كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول (1) نتائج التحليل العنصري للمرتبطة (BPBBE)

المرتبطة BPBBE	C(%)	H(%)	N(%)
النسبة المئوية للذرات	56.62 (55.27)	4.43 (3.99)	8.80 (9.39)

(*) القيمة مابين قوسين هي القيمة التجريبية وخارج القوسين هي القيمة المحسوبة.

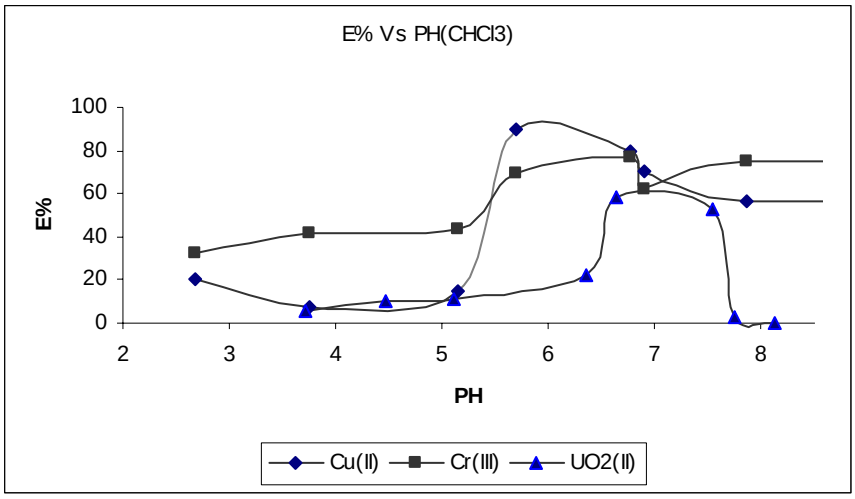
نتائج دراسة المقدرة الاستخلاصية للمرتبطة (BPBBE)

أُجريت تجارب الاستخلاص الكمي على الأيونات $Cu(II)$, $Cr(III)$, $UO_2(II)$ كـل على حدة، وذلك باستخدام المرتبطة (BPBBE) وبغياب الأيونات المعدنيـة الأخـرى. حددت الشروط المثالية لاستخلاص الأيونات المذكورة عبر تغيير المتحولات التجريبيـة مثل تركيز المرتبطة، pH الطور المائي، ونوع المذيب وحجمه، والقوة الأيونية وزمـن التحريك (الخلط) واستقرار التوازن.

1- تأثير قيمة الـ pH في مردود الاستخلاص:

إن قيمة pH الوسط هي عامل متغير مهم جداً في دراسـة الاسـتخلاص [25]. وإن

الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد اعتماداً أساسـياً علـى المراقبـة الدقيقة لقيمة الـ pH [26]. اختبر في هذا البحث تأثير قيمة الـ pH للطور المائي فـي مردود الاستخلاص، وذلك باستخدام محاليل موقية مـن فوسـفات أحاديـة الـصوديوم وهيدروكسيد الصوديوم في المجال (2-8)، وإن الشكلين (7) و(8) يريان تأثير قيمة الـ pH في مردود الاستخلاص بالنسبة إلى الأيونات $UO_2(II)$, Cr(III), Cu(II)، وذلـك في مذيب الكلوروفورم ونترو البنزن وباستخدام المرتبطة BPBBE كمستخلص.

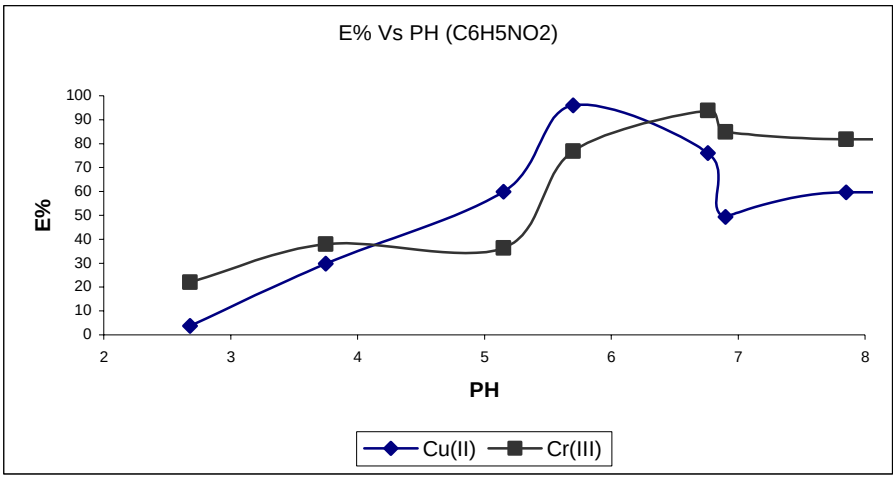


الشكل (7) تأثير قيمة الـ pH في مردود الاستخلاص لأيونات $Cu(II)$, $Cr(III)$, $UO_2(II)$ في الكلوروفورم.

كما هو واضح في الشكل (7) كان أفضل مجال للـ pH فـي اسـتخلاص النحـاس والكروم واليورانيل في مذيب الكلوروفورم هو فـي المجـال بـين 5.5-6 (90.12%)، والمجال 6-6.8 (76.87%) والمجال 6.6-7.5 (57.88%) على الترتيب. في حين كان أفضل مجال للـ pH في حالة استخدام نترو البنزن كمذيب (الشكل 8) هو في المجـال 5.7-6 (83.50%) و6,7 (93.82%) بالنسبة إلى النحاس والكروم على الترتيب.

أجريت عملية قياس قيمة الـ pH للوسط المائي دائماً بعد عملية الاستخلاص، وكمـا هو واضح في الشكلين (7) و(8) أن مردود الاستخلاص كان منخفضاً عند قيم الـ pH المنخفضة ويمكن تفسير ذلك بأن أساس شيف قليل الثبات في هذا المجال وقد تعرض إلى حدٍ ما للتفكك في الوسط الحمضي. كانت أفضل قيم للاستخلاص فـي مجـال الـ pH المعتدل تقريباً وذلك نظراً إلى ثبات أسس شيف في هذا المجال. وكما هو ملاحـظ فـي

الشكلين المذكورين أن مردود الاستخلاص يعود للهبوط بازدياد قيم pH الوسـط، وذلـك بسبب تشكل رواسب الهيدروكسيد للأيونات المدروسة في الطور المائي وتعثـر عمليـة تشكل المعقد مع المرتبطة الموجودة في الطور العضوي.

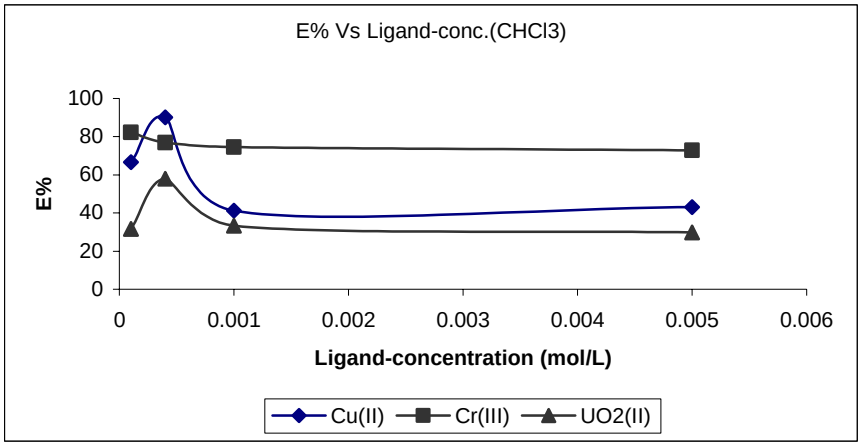


الشكل (8) تأثير قيمة الـpH في مردود الاستخلاص لأيونات(Cu(II),Cr(III في نترو البنزن

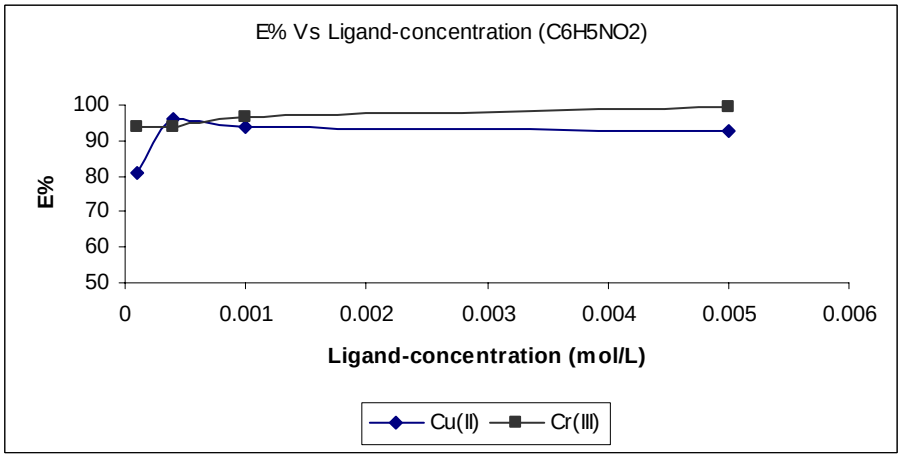
بناء على هذه الدراسة اِعتُمدت قيم الـ pH التاليـة 5.7، 6.7، 6.6 بالنـسبة إلـى التجارب كلّها التي أجريت على النحاس والكروم واليورانيل على الترتيب.

2- تأثير تركيز المرتبطة BPBBE:

درس تأثير تركيز المرتبطة في مردود الاستخلاص بالنسبة إلـى الأيونـات ,Cu(II) UO_2(II) , Cr(III)، وذلك باستخدام تراكيز مختلفة للمرتبطة مع ثبات قيمـة الـ pH والقوة الأيونية للوسط. يبين الشكلان (9) و(10) أن أعلى مردود للاستخلاص كان عنـد التركيز ($4x10^{-4}$M) بالنسبة إلى أيونات النحاس وفي كلا المـذيبين المـستخدمين. أمـا بالنسبة إلى أيونات الكروم فقد كان مردود الاستخلاص في مـذيب الكلوروفـورم أعلـى مايمكن عند التركيز ($4x10^{-4}$M)، أما في مذيب نترو البنزن فقد كان أعلى مردود عنـد التركيز ($5x10^{-3}$M). بالنسبة إلى استخلاص اليورانيل في مذيب الكلوروفورم فقد كـان أعلى مردود للاستخلاص عند التركيز ($4x10^{-4}$M).



الشكل (9) تأثير تركيز المرتبطة BPBBE في مردود الاستخلاص لأيونات Cu(II), Cr(III), UO_2(II) في الكلوروفورم.



الشكل (10) تأثير تركيز المرتبطة BPBBE في مردود الاستخلاص لأيونات Cu(II), Cr(III) في نترو البنزن.

3- تأثير تركيز الالكتروليت (القوة الأيونية):

درست عملية استخلاص الأيونات المذكورة من الأوساط المائية باستخدام تراكيز مختلفة من محلول كلوريد البوتاسيوم في المجال M (0.1-1). وقد لوحظ نتيجة الدراسة [كما هو موضح في الشكلين (11) و(12)] أن مردود الاستخلاص ينخفض بازدياد تركيز

كلوريد البوتاسيوم في الطور المائي. وتتفق هذه النتيجة مع علاقة ديباي-هيكـل الحديـة (العلاقة 1) التي تنص على أن معاملات الفعالية للأيونات ($\gamma_{\pm}$) تنخفض بازديـاد الـشدة الأيونية للوسط I.

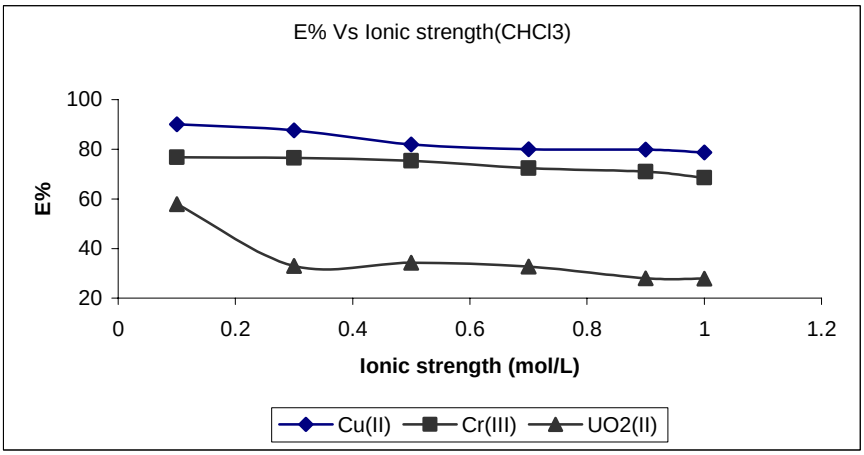
$$\log \gamma_{\pm} = -0{,}5\ Z_i^2 \sqrt{I} \qquad (1)$$

فعند قيمة ثابتة من الـ pH فإن معـاملات الفعاليـة للأيونـات Cu(II), Cr(III), UO_2(II) تنخفض بازدياد الشدة الأيونية، ومن ثم يـؤدي ذلـك إلـى انخفـاض ثابـت الاستخلاص K_{ext} لأنه يتعلق بمعاملات الفعالية للأيونات المستخلصة [27]. يمكن اشتقاق ثابت الاستخلاص من المعادلة الآتية:

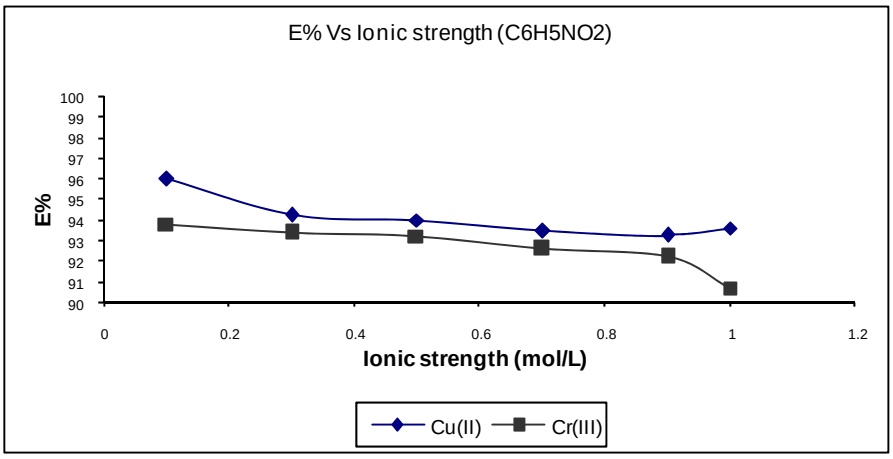
$$M^{n+}_{aq} + L_{org} + nA^{-}_{aq} \rightleftharpoons (ML^{n+}.A_n^{n-})_{org}$$

$$K_{ext} = \frac{(ML^{n+}A_n^{n-})_{org}}{(M^{n+})_{aq}\,(L)_{org}\,(A^{-})^{n}_{aq}} \qquad (2)$$

اِعتُمد التركيز M (0.1) لملح كلوريد البوتاسيوم في التجارب كلّها التي أجريت على الأيونات المذكورة، وذلك نظراً إلى ارتفاع مردود الاستخلاص عند هذا التركيز.



الشكل (11) تأثير القوة الأيونية للوسط في مردود الاستخلاص لأيونـات Cu(II), Cr(III), UO_2(II) في الكلوروفورم.



الشكل (12) تأثير القوة الأيونية للوسط في مردود الاستخلاص لأيونات Cu(II), Cr(III) في نترو البنزن.

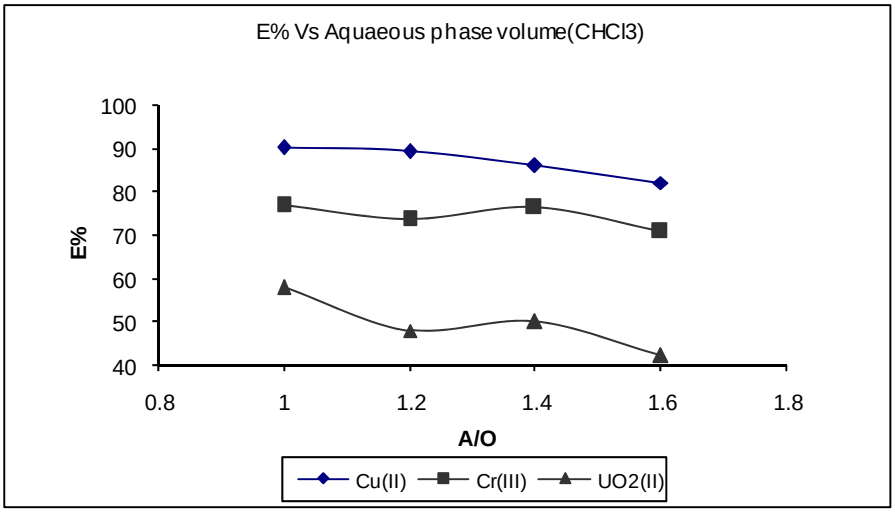
4- تأثير نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O):

إن نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) هو واحد من العوامل المهمة التي تـؤثر في فعالية الاستخلاص تأثيراً كبيراً. وإن تبعية مردود الاستخلاص (E) للنـسبة (A/O) يمكن التعبير عنها بالعلاقة (3) [28].

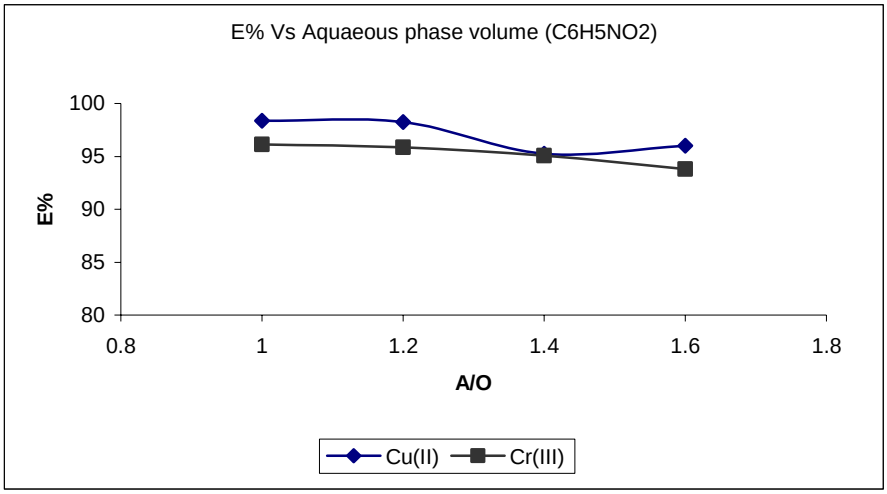
$$E\% = \frac{D}{D+A/O} \times 100 \qquad (3)$$

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

توضح العلاقة (3) أن مردود الاستخلاص E ينخفض بازدياد النسبة A/O. كمـا أن الشكلين (13) و(14) يريان بوضوح انخفاض مردود الاسـتخلاص E بازديـاد النـسبة A/O.



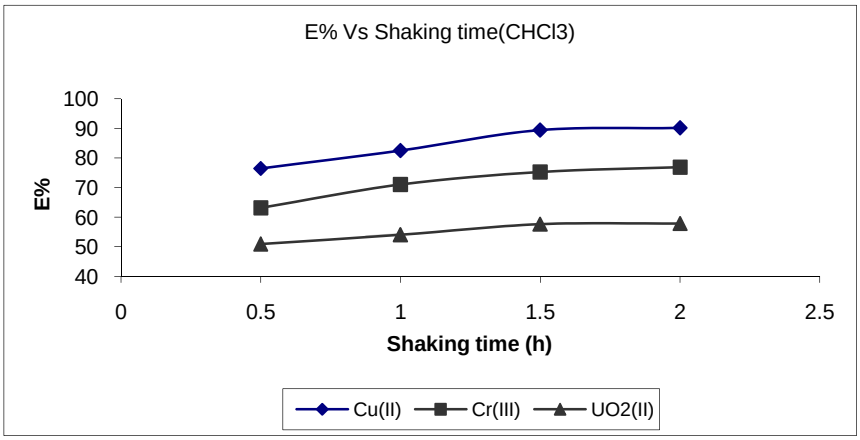
الشكل (13) تأثير تغير حجم الطور المائي في مردود الاستخلاص لأيونات Cu(II), Cr(III), UO_2(II) في الكلوروفورم.



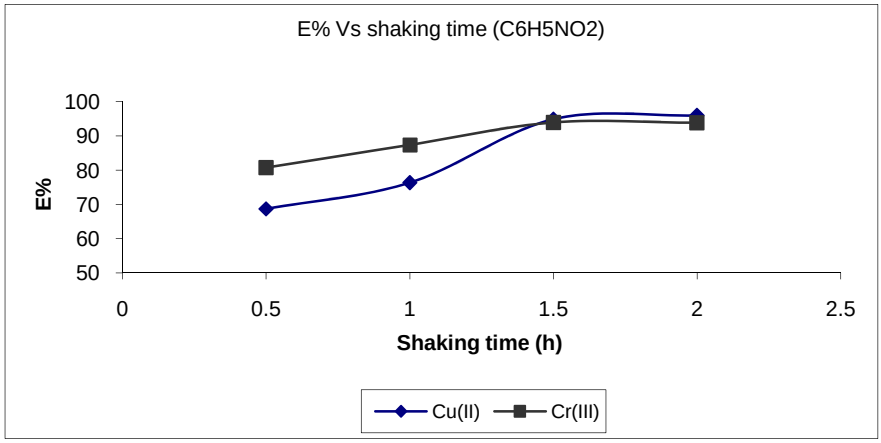
الشكل (14) تأثير تغير حجم الطور المائي في مردود الاستخلاص لأيونـات Cu(II), Cr(III) في نترو البنزن.

5- تأثير زمن التحريك (الخلط):

درس مردود عملية الاستخلاص بتغير زمن التحريك في المجال (0-120) دقيقة، وقد تبين نتيجة الدراسة أن تحريك وخلط الطورين العضوي والمائي مع بعضهما مدة ساعتين هو زمن كافٍ للوصول إلى حالة التوازن بين الأطوار. يبدو مـن الـشكلين (15) و(16) أن التوازن بين الطورين يبدأ بالتوضع بعد مرور ساعة ونصف من الزمن تقريباً، ولكـن لمزيد من التأكد تم تحريك وخلط العينات جميعها في التجارب كلّها مدة ساعتين كاملتين.



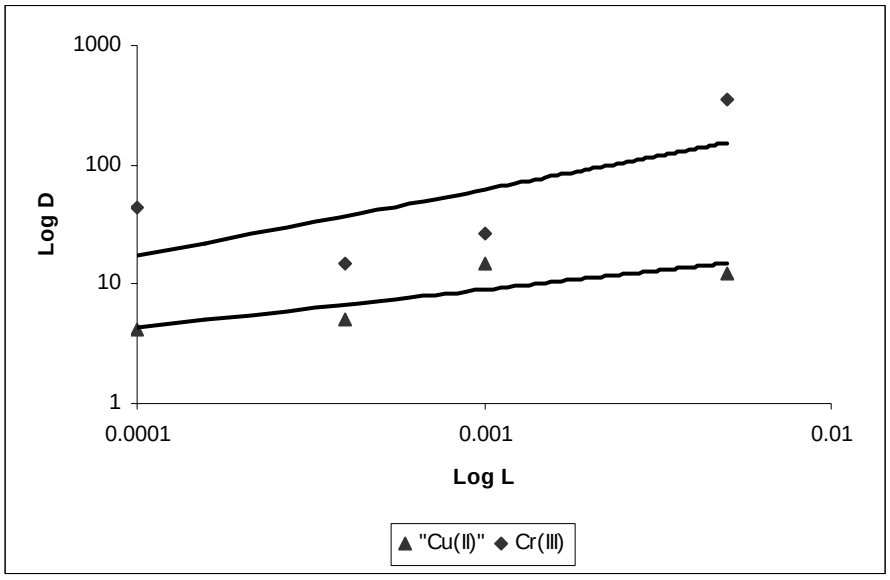
الشكل (15) تأثير تغير زمن التحريك (الرج) فـي مـردود الاسـتخلاص لأيونـات Cu(II), Cr(III), UO_2(II) في الكلوروفورم.



الشكل (16) تأثير تغير زمن التحريك (الرج) في مردود الاستخلاص لأيونات Cu(II), Cr(III) في نترو البنزن.

دراسة نسبة المرتبطة إلى الكاتيون في المعقد

حددت استكيومترية المواد المستخلصة (المعقدات المتشكلة) بالنـسبة إلـى أيونـات النحاس والكروم وذلك من تجارب دراسة تأثير تغير تركيـز المرتبطـة BPBBE فـي مردود الاستخلاص، حيث تم تمثيل لوغارتم نسبة التوزع LogD مع لوغـارتم تركيـز المرتبطة LogL بيانياً. نتيجةً لهذا التمثيل تم الحصول على مستقيم ميلـه يمثـل النـسبة الاستكيومترية للمعقدات المتشكلة بين الأيونات المذكورة والمرتبطة. وفي الحالات جميعها كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً للنصف (الشكل17)، أي إن نسبة الارتباط بين الأيونات المذكورة والمرتبطة كانت (1:2) أيون:مرتبطة.



الشكل (17) تغير LogD بدلالة LogL فـي اسـتخلاص الأيونـات Cu(II), Cr(III) فـي الكلوروفورم.

الاستنتاجات

اصطنع في هذا العمل مرتبطة جديدة من أسس شيف، حيث وصفت بالطرائق الطيفية المختلفة والتحليل العنصري. أجريت تجارب الاستخلاص بواسطة هذه المرتبطة لتحديد أفضل الشروط لعملها كمستخلص. وبنتيجة هذه الدراسة تبين ما يأتي:

1- حضر مركبان جديدان أحدهما يحوي زمرة ايتوكسيدية والآخر ينتمي إلى أسس شيف ويحتوي على ذرات آزوت وأكسجين مانحة.

2- أبدت المرتبطة مقدرة عالية على استخلاص أيونات النحاس في كلا المذيبين المستخدمين وهما الكلوروفورم ونترو البنزن وكانت تقريباً متشابهة، في حين كانت مقدرة الاستخلاص للمرتبطة في مذيب نترو البنزن أعلى منها في الكلوروفورم بالنسبة إلى أيونات الكروم، بينما كانت مقدرة الاستخلاص متوسطة تقريباً بالنسبة إلى أيونات اليورانيل في مذيب الكلوروفورم.

3- كان مردود الاستخلاص للمرتبطة أعلى مايمكن في مجال الـ pH المعتدل تقريباً.

4- أبدت المرتبطة بشكلٍ عام مقدرة عالية على الاستخلاص عند التركيز ($4x10^{-4}M$).

5- أدى استخدام تراكيز عالية من الالكتروليت (KCl) كقوة أيونية للوسط المائي إلى انخفاض مردود الاستخلاص، وكان أفضل تركيز للالكتروليت عند القيمة (0.1 M).

6- أدى ازدياد حجم الطور المائي إلى الطور العضوي إلى انخفاض مردود الاستخلاص.

7- كان زمن التحريك اللازم لتمام عملية الاستخلاص محصوراً في المجال (1.5-2) ساعة.

8- كانت النسبة الاستكيومترية لتركيب المعقدات المستخلصة بالنسبة إلى أيوني Cu(II) , Cr(III) (1:2) (L:M).

REFERENCES المراجع

1- Shiri-Yekta, Z. Zamani, A. A. and Yaftian, M. R. (2009). Amelioration of extraction-separation efficiency of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) ions with bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid in the presence of a water-soluble N_4-type Schiff base ligand, Separation and Purification Technology, V. 66 pp.98-103.

2- Stary, J. (1964). The Solvent Extraction of Metal Chelates, Pergamon Press, Oxford.

3- Marcus, Y. and Kertes, A. S. (1969). Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, Wiley, London.

4- Sekine, T. and Hasegawa, Y. (1977). Solvent Extraction in Chemistry, Marcel Dekker, NewYork.

5- Pedersen, C. J. (1970). Crystalline salts complexes of macrocyclic polyethers. Jour. Amer. Chem. Soc., V.92 (2),pp.386.

6- Beklemishev, M. K. Dmitrienko, S. G. and Isakova, N. V. (1997). Solvents extraction of metals with macrocyclic reagents and its analytical applications. In macrocyclic Compounds in Analytical Chemistry; Wiley-Interscience: New York.

7- Gatteschi, D. Kahn, O. and Miller, J. (1991). (Eds.), Molecular Magnetic Materials, Nato ASI, Series E198, Kluwer, Dordrecht, The Netherlands.

8- 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.

9- 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.

10- Jones, R. D. Summerville, D. A. and Basolo, F. (1979). Synthetic oxygen carriers related to biological systems, Chem. Rev. V.79 (2), pp.139-179.

11- Henrici-Olive, G. and Olive, S. (1948). The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide, Springer, Berlin.

12- Dugas, H. and Penney, V. (1981). Bioorganic Chemistry, Springer, New York.

13- Margerum, J. D. and Miller, L. J. (1971). Photochromism, Interscience, Wiley, NewYork.

14- Sawodny, W. J. and Riederer, M. (1977). Addition compounds with polymeric chromium(II)-Schiff base complexes, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. V.16 (12), pp.859-860.

15- Rydberg, J. Musikas, C. and Choppin, G. R. (1992). Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., New York.

16- Tasaki, T. Oshima, T. and Baba, Y. (2007). Selective extraction and transport of copper(II) with new alkylated pyridinecarboxylic acid derivatives, Talanta,73, p.387-393.

17- Egashira, N. Takagi, M. and Maeda, M. (1991). Solvent extraction of copper ion with chelate extractants having two hydroxyoxime moieties, Anal Sci.7, p. 907-911.

18- Kara, D. Alkan, M. and Cakir, U. (2001). Preconcentration of Copper with Solid Phase Extraction and its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry Turk. Jour. Chem. V.25, p. 292.

19- Teke, M. Mercimek, B. Ozler, M.A. and Ayar, A. (2004). Selective extraction of iron(III) from aqueous nitrate solution in the presence of cobalt(II), copper(II) and nickel(II) ions using bis(delta2-2-imidazolinyl)-5,5'-dioxime, Anal Sci.20(5), p.853-6.

20- 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.

21- Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements Spectrochim. Acta. Part B 58, pp.1177-1233.

22- 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.

23- Rajesh, N. Jalan, R. K. and Hotwany, P. (2008). Solid phase extraction of chromium (VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazide complex on an Amberlite XAD-4 resin column, Jour. Hazard. Mater. V.150, pp.723-727.

24- 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.

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

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

27- Kara, D. and Alkan, M. (2002). Preconcentration and separation of copper(II) with solvent extraction using N,N -bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2 diaminopropane Microchemical Journal V.71, pp. 29-39.

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