

اصطناع مستخلصات عضوية جديدة وتحديد هوياتها واستخدامها في استخلاص أيونات $Pb(II)$ و $Fe(II)$ من أطوارها المائية

الدكتورة تيماء العوض

دكتوراه في الكيمياء العضوية - عضو هيئة تدريسية - كلية العلوم - جامعة الفرات

الملخص

تم في هذا البحث تحضير المركبين: N - [(3,1)-(3,1)-ثاني فنييل بروب-2-ين-1-ايليدين] هبتان-7,1-ثنائي الأمين والمركب 7,5-ثنائي متيل 6,3-ثنائي هيدرو 4,1-ثنائي آزيبين، بهدف استخدامهما كمستخلصين لأيوني Pd^{2+} و Fe^{2+} من أوساطهما المائية. حددت هوية المركبين باستخدام تقنيتي مطياف الكتلة ومطيافية الأشعة تحت الحمراء. درست بعض العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص مثل تركيز المرتبطة وحموضة الوسط وزمن المزج. تم حساب النسبة المئوية للاستخلاص وثابت الاستخلاص. بينت بعد الدراسة أن نسبة الاستخلاص تكون أكبر مايمكن عندما يكون تركيز المرتبطة 3×10^{-4} مول/ل في الوسط معتدل الحموضة عند زمن مزج يساوي 30 دقيقة .

الكلمات المفتاحية : مستخلصات، استخلاص، أيونات، نسبة التوزع، ثابت الاستخلاص، النسبة المئوية للاستخلاص .

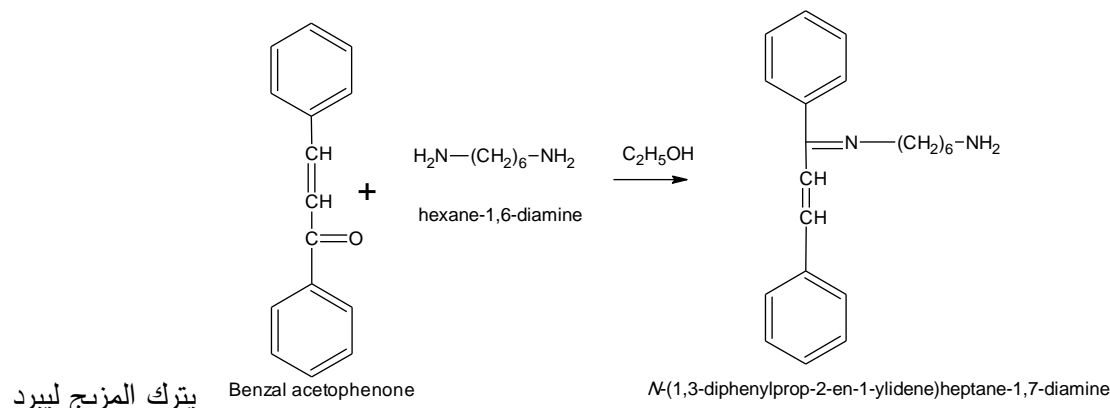
المقدمة

وجد أن هناك عدداً من الأيونات المعدنية التي تتفاعل مع بعض الكواشف العضوية المخالطة مشكلة معها معقدات ملونة تذوب بالمذيبات العضوية ولا تذوب بالماء ، حيث يدخل في تركيب هذه الكواشف مجموعات وظيفية تحوي ذرات مانحة للإلكترونات مثل S و O و N... [4] ، حيث تشكل روابط تساندية مع الأيونات المعدنية لتتقل هذه الأيونات من الطور المائي إلى الطور العضوي. لقد ازداد الإهتمام بهذا النوع من المركبات في بداية الستينات حيث تم اصطناع الإيترات التاجية (Crown ethers) [6] وهي مركبات حلقة ضخمة تحتوي على عدد من الذرات المانحة للإلكترونات ، حيث تم استخدامها في فصل بعض العناصر المشعة من مخلفات الانشطار النووي . يتوزع المحل في تقنية الاستخلاص سائل - سائل والذي يدعى الاستخلاص بالمحل بين طورين سائلين غير ممتزجين . ويكون أحد الطورين مائي والذي يحتوي عادة الملح المعدني والآخر عضوي لايمتزج مع الماء ، وباستخدام تقنية الرج ينتقل المستخلص من الطور المائي إلى الطور العضوي بتقنية الامتصاص الذري ومطيافية الأشعة فوق البنفسجية ، ومن ثم يفصل الطوران وتحدد كمية المستخلص بالطور العضوي . تعد هذه التقنية ذات فائدة كبيرة في عمليات الفصل السريع لكل من المواد العضوية واللاعضوية على حد سواء [2]، استخدم هذا النوع من المعقدات في تطبيقات كثيرة كوسطاء عبور الطور [8]، تفاعلات الأيواكسدة [1] والاصطناع اللامتناظر لسلفو الأكسدة . كما وجد لها تطبيقات كثيرة في الكيمياء اللاعضوية [7] ، استخدم الكثير من المعقدات المعدنية لأسس شيف كنماذج اصطناعية للجزيئات الحيوية ووسائط في الصناعات الكيميائية [5] ، وقد تركز الإهتمام على الجمل التي يدخل في تركيبها أسس شيف الحاوية على ذرتين أو أكثر من الذرات المانحة، اقترح بعض هذه المعقدات لاستخدامها في الفعالية الأنزيمية مثل أنزيم غالاكتوز أوكسيداز [12] ، وقد حظيت معقدات الكوبالت مع أسس شيف الناتجة عن ساليسيل الدهيد وثنائي الأمين باهتمام كبير في الوساطة المحتملة المتشكلة من ادخال الأوكسجين إلى المرتبطات [10]، وفيما يلي بعض أسس شيف التي أساسها الساليسيل الدهيد والتي غالبا ماتكون صلبة وأحيانا تكون سائلة زيتية ، لاتتحل في الماء ولكن تتحل بالمحلات العضوية المختلفة مثل الايتانول والكلوروفورم والتولوين والايتر وغيرها من المحلات.

2-القسم التجريبي

1-2-تحضير المركبات الكيميائية :

تحضير N-(3,1-ثنائي فنيـل بروب-2-ين-1-يليدين)هبتان-7,1-ثنائي الأمين. (I)
 يذاب (20.8) غ أي ما يعادل (0.1 مول) من بنزال أسيتو فينون و (14.5) غ (0.1 مول) من الهكسان 6,1-ثنائي الأمين في (100) مل من الايتانول ، يسخن المزيج عند الدرجة 80°C مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة [11]:



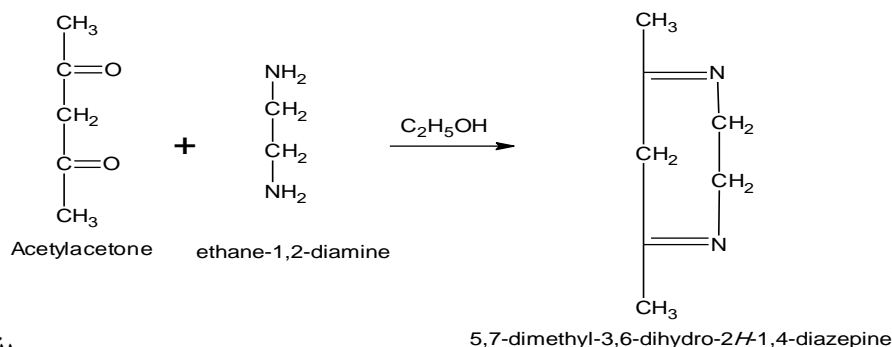
يترك المزيج ليبرد فتتشكل بلورات فضية لماعة، يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم تنقى البلورات المتشكلة بإعادة البلورة في الإيتانول لتتشكل في النهاية بلورات مستديرة الشكل لماعة. يذوب المركب المحضر بالكلوروفورم كما أنه يشكل معقداً فضي لماع اللون مع الرصاص ومعقداً أصفر مع الحديد. تم تحديد بنية المركب المحضر باستخدام تقنيتي IR و MS حيث يبلغ مردود هذا التفاعل (65.8 %).

درجة الانصهار $81-83^{\circ}\text{C}$ ، $R_f = 0.5$ (أسيتون: ماء) (50:50V:V)

- تم التأكد من بنية المرتبطة (I) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء ، حيث اختفت عصابة امتصاص الزمرة الكربونيلية (1715 cm^{-1}) C=O والأمينية (3400 cm^{-1}) NH_2 وظهرت عصابة الامتصاص (1673 cm^{-1}) العائدة للزمرة الإيمينية C=N- ، وأكدت كذلك مطيافية الكتلة الكتلة الجزيئية للمرتبطة (I) الحصول على القمة الأبوية الموافقة $m/z=308$ وهي موافقة تماماً للكتلة الجزيئية للمركب المقترح .

تحضير 7,5-ثنائي متيل 6,3-ثنائي هيدرو 4,1-ثنائي آزيبين (II)

يذاب (10) غ (0.1 مول) من الأسيتيل أسيتون و (8.6) غ (0.1 مول) من إيتان 2,1-ثنائي الأمين في (100) مل من الايتانول ، يسخن المزيج مع التحريك المستمر عند الدرجة 50°C - 60°C مدة ساعة :



يترك المزيج ليبرد

فنتشكل بلورات ذات لون أخضر فاقع ، يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم تعاد بلورته بالايثانول مرتين، فنتشكل بلورات أبرية الشكل لماعة، يذوب المركب المحضر بالكلوروفورم والتولوين كما أنه يشكل معقدات مع ، مع الرصاص يتشكل معقد أصفر ومع الحديد معقد برتقالي .

يبلغ مردود هذا التفاعل (45.2 %)

درجة الانصهار ° (77-80) ، $R_f = 0.58$ (أسيتون: ماء) (50:50V:V)

- تم التأكد من بنية المرتبطة (II) باستخدام طيف (IR) حيث اختفت عصابات امتصاص الزمرة الكربونيلية $C=O$ عند (1713 cm^{-1}) والزميرتين الأمينيتين عند (3400 cm^{-1}) تقريباً وظهرت عصابة الامتصاص العائدة للزمرة الإيمينية $-C=N-$ عند 1675 cm^{-1} ، كما أكدت مطيافية MS الكتلة الجزيئية للمرتبطة (II) الحصول على القمة الأيونية الموافقة $m/z=140$ وهي موافقة تماماً للكتلة الجزيئية للمركب المقترح .

2-2-الأجهزة والأدوات المستخدمة :

- (1)- سخان كهربائي مع خلاط أو محرك مغناطيسي.
- (2)- ميزان الكتروني ذي أربعة أرقام عشرية Sartorius basic.
- (3)- جهاز الامتصاص الذري GPC9 32 AA .
- (4)-مقياس pH نوع pH 720 WTW.
- (5)- سبيكترو فوتومتر من نوع (JASCO-V-630 (UV-VIS).
- (6) -مطياف ما تحت الأحمر من نوع JASCO FT\ IR – 4100 .
- (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 5مل من المحلول المائي للكاتيون المراد استخلاصه بالتركيز 10^{-4} مول / ل مع 5مل من محلول المرتبطة المحضرة مذابة بالمذيب المناسب ، يحرك المزيج لمدة 30 دقيقة عند درجة حرارة الغرفة [12] ، بعد الانتهاء من عملية التحريك يوضع المزيج في قمع الفصل لفترة زمنية معينة حتى الانفصال التام للطورين المائي والعضوي ، تفصل الطبقة المائية عن الطبقة

العضوية ، وتعين 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 (X) متوسط لنسبة المئوية للاستخلاص و S الانحراف المعياري ومن ثم CI مجال الثقة عند مستوى ثقة $\alpha = 95\%$ من العلاقة [13]

S: الانحراف المعياري ويعطى بالعلاقة

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

t: يمثل انحراف القيمة المقاسة عن القيمة الحقيقية بالنسبة لانحراف معياري واحد.

1-3-2- البارامترات المرتبطة بعملية الاستخلاص :

- نسبة التوزع (D) Distribution Ratio :

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

$$D = \frac{[ML_nA_m]_{org}}{[M^{n+}]_{aq}} \quad (1) \quad -D = \text{ثابت الاستخلاص } (K_{ex})$$

: Extraction constant

يحسب ثابت الاستخلاص من العلاقة [5] :

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

حيث

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

A^- : الأنيون السالب المرافق للكاتيون ، L : المرتبطة ، n : عدد مولات المرتبطة ، M^{n+} : تركيز كاتيون المعدن ،

$[ML_nA_m]_{org}$: تركيز المعقد بالطور العضوي .

- النسبة المئوية للاستخلاص (P%) Extraction Percent :

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

2-3-2- تحضير المحاليل اللازمة للاستخلاص :

- 1-حضرت التراكيز الآتية (3 , 2.5 , 2 , 1.5 , 1 , 0.5) $\times 10^{-4}$ مول / ل في محلات مختلفة مثل التولوين وفق الكتلة الآتية :**
- حيث تم إذابة الكميات التالية (0.344 , 0.0688 , 0.0241 , 0.0480 , 0.0860 , 0.1720) غ على الترتيب من المرتبطة (I) في حجم معين من المذيب ثم أكمل الحجم إلى 1 لتر.
- كما وتمت إذابة (0.018 , 0.036 , 0.072 , 0.144 , 0.288 , 0.576) 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=(11-3) باستخدام الأمونيا وحمض الخل .** (يؤخذ 100 مل 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 5مل من كلوريد الصوديوم ذو 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 2×10^{-5} مول / ل بحل 0.00458 غ من حمض البيكريك في**

محل التولوين	محل الكلوروفورم	
--------------	-----------------	--

1000مل ماء مقطر .

3- النتائج والمناقشة

P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n}	P% النسبة المئوية للاستخلاص الرصاص الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n}	P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n}	P% النسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n}	[L]org تركيز المرتبط في الطور العضوي (10^{-4} مول/ل)
55.1±1.1	70.2± 2.0	63.1± 1.0	72.1 ± 1.1	0.5
56.2±2.0	72.9±1.1	64.7± 2.2	77.3 ± 0.9	1.0
57.1±0.9	74.6±1.4	66.2 ± 0.9	81.1 ± 1.2	1.5
59.2±0.5	76.7±0.9	69.3 ± 1.2	84.1 ± 2.0	2.0
59.9±0.8	76.2±0.6	70.4± 1.4	85.8 ± 1.7	2.5
59.9±1.3	76.2±1.0	70.4 ± 0.7	87.3 ± 1.4	3.0

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

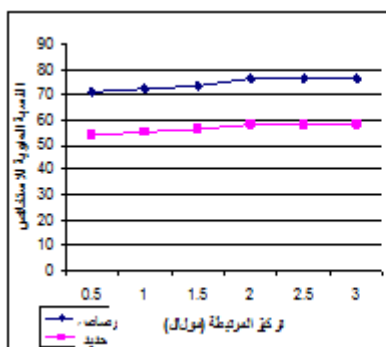
3-1-1- دراسة تأثير تركيز المرتبط (I) في عملية الاستخلاص .:

درس تأثير تركيز المرتبط (I) في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كميات معينة من أيون الرصاص (II) أو الحديد (II) بكميات متزايدة من هذه المرتبطة ($0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 \times 10^{-4} M$). كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت احصائياً" كما هو وارد بالقسم العملي الجدول (I) والشكل (I) :

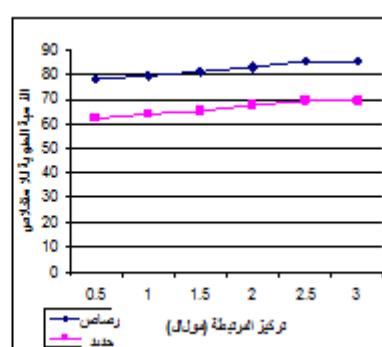
الجدول (1) نتائج عملية استخلاص أيوني الرصاص (II) والحديد (II) باستخدام تراكيز مختلفة من المرتبطة (I) في مذيبين مختلفين (الكوروفورم والتولوين) بطريقة الامتصاص الذري:

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

(b) التولوين



(a) الكلوروفورم



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

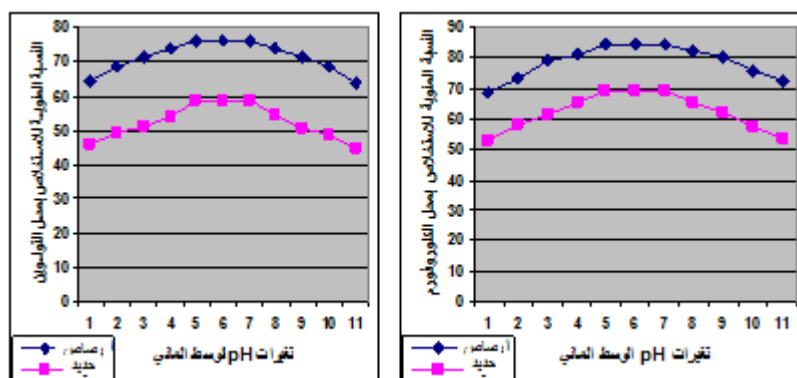
نلاحظ من الجدول (I) أن النسبة المئوية للاستخلاص تزداد مع ازدياد تركيز المرتبطة تدريجيا ، إلا أن أعلى نسبة للاستخلاص تكون تقريبا" عندما يصبح تركيز المرتبطة 2.5×10^{-4} مول/ل وإن أي زيادة في التركيز فوق هذه القيمة لا تزيد من النسبة المئوية للاستخلاص ، أو أن الزيادة تكون مهملة تقريبا" .

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

درس تأثير حموضة الوسط في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من الرصاص (II) والحديد (II) بكميات ثابتة من هذه المرتبطة 3×10^{-4} مول /ل عند قيم مختلفة لل pH . كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت احصائيا" كما هو وارد في القسم العملي الجدول 2 والشكل (2) :

الجدول (2) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص كاتيون الرصاص (II) والحديد (II):

$$n = \alpha = 0.9 \quad C_{\text{ion}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M} \quad C_L = 3 \times 10^{-4}$$



من المعلوم أن حموضة الوسط تلعب الدور الأكبر في عمليات الاستخلاص ، لاسيما مع المستخلصات من نوع قواعد لويس ، لذلك تمت دراسة هذا التأثير على استخلاص كاتيون الرصاص (II) والحديد (II) من أوساطهما المائية باستخدام تركيز ثابت من المرتبطة 3×10^{-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.

1-

3-

-3

محل الكلوروفورم		محل التولوين		pH الوسط المائي
P% النسبة المئوية للاستخلاص الرصاص الثنائي	P% النسبة المئوية للاستخلاص الحديد الثنائي	P% النسبة المئوية للاستخلاص الرصاص الثنائي	P% النسبة المئوية للاستخلاص الحديد الثنائي	
68.8 ± 0.2	54.1 ± 0.5	63.1 ± 0.51	45.5 ± 0.8	1
72.1 ± 0.2	56.8 ± 0.41	67.2 ± 0.7	48.1 ± 0.7	2
78.3 ± 0.1	60.1 ± 0.6	70.5 ± 0.2	50.1 ± 0.5	3
81.1 ± 0.4	64.4 ± 0.7	74.5 ± 0.6	53.2 ± 0.7	4
85.1 ± 0.4	68.1 ± 0.6	76.1 ± 0.4	57.3 ± 0.4	5
85.1 ± 0.4	69.6 ± 0.3	76.2 ± 0.1	59.3 ± 0.6	6
85.2 ± 0.6	69.8 ± 0.3	76.9 ± 0.12	59.3 ± 0.2	7
83.2 ± 0.1	65.2 ± 0.5	74.5 ± 0.7	54.7 ± 1.0	8
81.4 ± 0.7	61.7 ± 0.9	72.3 ± 0.2	50.3 ± 1.2	9
74.4 ± 0.5	59.1 ± 0.9	69.4 ± 0.7	49.4 ± 1.0	10

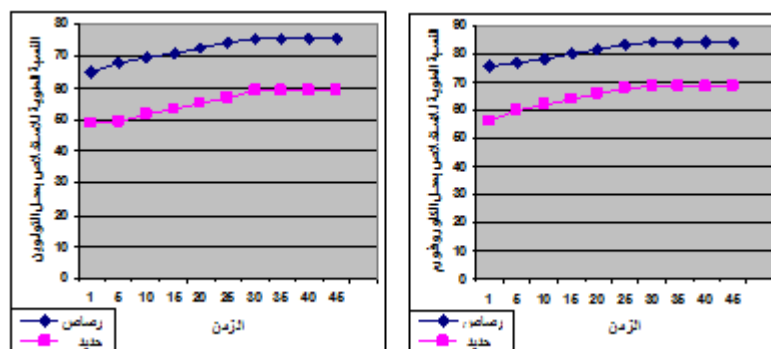
دراسة تأثير زمن المزج في استخلاص أيونات الرصاص والحديد

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

الجدول (3) : تأثير زمن المزج في عملية استخلاص كاتيون الرصاص (II) والحديد (II)

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

محل الكلوروفورم		محل التولوين		
زمن المزج (دقيقة)	P% النسبة المؤيصة لاستخلاص الرصاص الثنائي $\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المؤيصة لاستخلاص الحديد الثنائي $\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المؤيصة للرصاص الثنائي $\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المؤيصة لاستخلاص الحديد الثنائي $\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
1	73.2± 0.5	57.1 ±0.2	64.1 ±0.7	49.5± 0.6
5	76.7±0.4	60.1± 0.6	67.7± 0.5	49.9± 0.7
10	79.0± 0.1	62.8± 0.2	69.4±0.3	52.7± 1.2
15	81.3± 0.4	64.9± 1.1	71.5±0.5	54.1± 1.0
20	82.5± 0.3	66.9± 1.2	73.6± 0.1	56.0± 1.0
25	83.6± 0.2	67.9± 0.3	74.8±1.02	57.5± 0.7
30	85.2± 0.1	69.3± 0.5	76.5± 1.1	58.4± 0.7
35	85.2± 0.6	69.2 ±0.7	76.5± 1.0	58.4± 0.4
40	84.2± 0.3	69.2±0.9	76.5± 1.0	58.4 ±0.6
45	84.2± 0.7	69.2 ±1.0	76.5±0.1	58.4± 0.5



الشكل (3) تأثير زمن المزج على استخلاص كاتيني الرصاص (II) والحديد (II)

يلاحظ من الجدول 3 والشكل 3 أن أعلى نسبة استخلاص للأيونين المذكورين أعلاه تحدث عند زمن مزج 30 دقيقة وإن لم يلاحظ أي تأثير على نسب الاستخلاص عند زيادة زمن المزج بسبب توقف التصادمات المرنة والغير مرنة بين الكاتيونات والأنيونات .

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

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

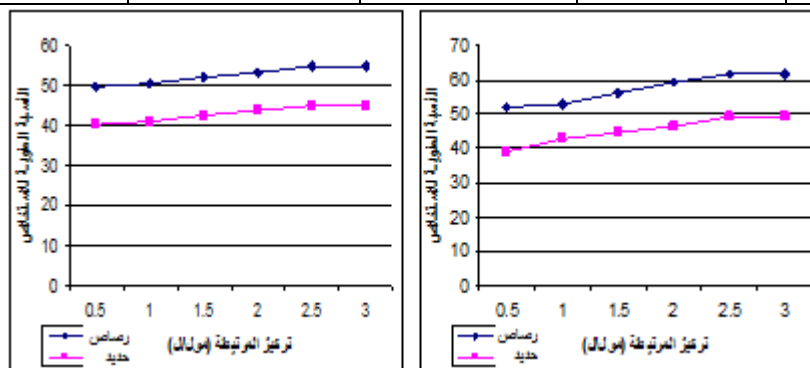
درس تأثير تركيز المرتبطة (II) في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص أيون الرصاص (II) والحديد (II) بكميات متزايدة من هذه المرتبطة ($0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 \times 10^{-4} M$)، عين تركيز كاتيني الرصاص والحديد المتبقين بالطور المائي بعد الاستخلاص بوجود محلول حمض البيكريك ذي التركيز 2×10^{-5} مول/ل (يتشكل معقد بيكرات الرصاص أو معقد بيكرات الحديد) بطريقة المطيافية الجزيئية ، حيث أن إضافة حمض البيكريك يؤدي لتشكيل معقدات ملونة تساعد في التحليل اللوني نظراً لكون تركيز الكاتيونات صغيراً "جداً"، كررت العملية ثلاث مرات وحسب متوسط النسبة المئوية للاستخلاص وعولجت احصائياً" كما هو مبين بالجدول (4) :

الجدول (4) نتائج استخلاص أيوني الرصاص (II) والحديد (II) باستخدام تراكيز مختلفة للمرتبطة (II) والمعينة بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية :

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

محل التولوين		محل الكلوروفورم		[L] _{org} تركيز المرتبطة (II) في الطور العضوي (مول/ل)
P% النسبة المئوية للاستخلاص الحديدي الثاني	P% النسبة المئوية للاستخلاص الرصاص الثاني	P% النسبة المئوية للاستخلاص الحديدي الثاني	P% النسبة المئوية للاستخلاص الرصاص الثاني	
$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
41.2± 0.7	50.7 ±1.1	38.3± 0.5	51.1± 0.4	0.5
42.1± 0.5	51.5±1.2	40.8±0.6	52.1±0.6	1.0
43.8± 0.3	52.3±0.6	43.6±1.2	55.2±0.7	1.5

44.7±0.8	54.4±0.4	45.7± 1.8	59.4±0.9	2.0
44.2±0.2	54.9±0.5	45.2±1.1	60.5±0.1	2.5
44.2 ±1.0	54.9±0.4	45.2± 0.8	60.5±1.2	3.0



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

يلاحظ من الجدول 4 والشكل 4 أن أعلى نسبة لاستخلاص الرصاص الثنائي والحديد الثنائي باستخدام محاليل مختلفة التراكيز (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3) $\times 10^{-4}$ مول / ل من المرتبطة (II) في مذبي الكلوروفورم أو التولوين تكون عند النسبة كاتيون :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 الرصاص الثنائي والحديد الثنائي والمعين بمطيافية الامتصاص الجزيئي :

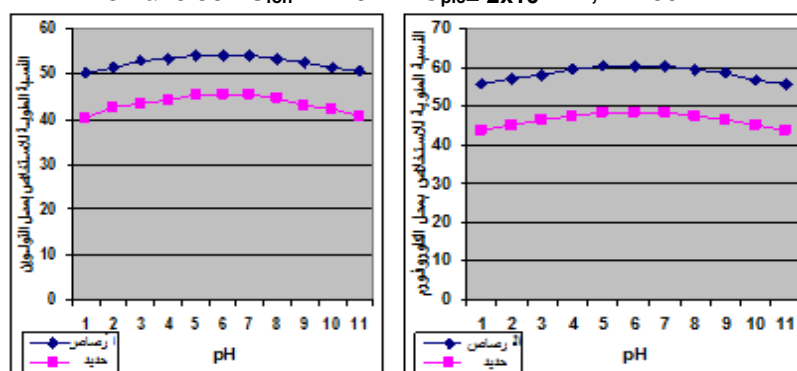
درس تأثير حموضة الوسط في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص أيون الرصاص (II) أو الحديد (II) بكمية ثابتة من هذه المرتبطة، 3×10^{-4} مول / ل عند قيم مختلفة لـ pH الوسط. عين تركيز كاتيون الرصاص والحديد المتبقين بالطور المائي باستخدام طريقة المطيافية الجزيئية وبوجود محلول حمض البيكريك بتركيز (2×10^{-5} M) كعامل معقد لوني. كررت العملية ثلاث مرات وحسب متوسط النسبة المئوية للاستخلاص، عولجت احصائياً" ، يوضح الجدول 5 والشكل 5 نتائج هذه الدراسة :

الجدول (5) نتائج عملية استخلاص الرصاص (II) والحديد (II) باستخدام المرتبطة (II) في مذبيين مختلفين عند قيم pH مختلفة والمعين بالمطيافية الجزيئية .

محل التولوين		محل الكلورفورم		pH الوسط المائي
P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية للاستخلاص الرصاص الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
41.1± 0.3	50.3 ±0.6	42.8± 0.9	54.8± 07	1

42.8± 0.1	51.4± 0.5	43.2± 0.5	55.8± 0.6	2
43.7±0.8	52.7± 0.0	45.3± 1.2	57.2± 0.9	3
44.2±0.3	53.46±0.8	46.5± 0.4	58.4± 0.6	4
45.5±0.5	54.1± 0.9	47.4± 0.2	69.2± 0.4	5
45.5±0.4	54.1± 0.4	49.4± 1.1	65.4± 0.3	6
46.5±0.3	54.1± 0.1	49.4± 0.4	61.3± 0.2	7
46.1±0.6	53.4± 1.0	47.1± 0.4	60.3± 0.7	8
44.1±0.1	52.5± 1.0	46.1± 0.8	59.4± 0.8	9
42.2±1.0	51.2± 1.0	45.2± 0.7	60z.8±0.7	10

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



الشكل (5) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص كاتيوني الرصاص (II) والحديد (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 برتقة ذرة النتروجين بالأوساط الحمضية وتشكيل الهيدروكسيدات في الأوساط القلوية .

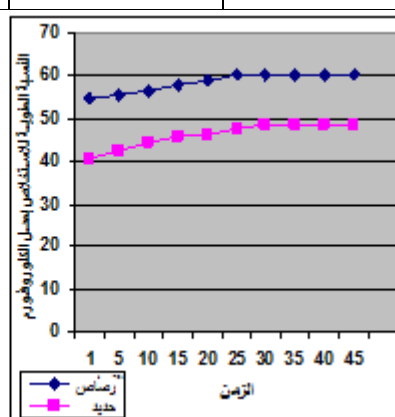
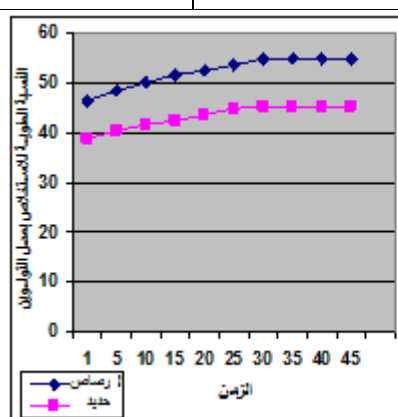
3-2-3-دراسة تأثير زمن المزج في استخلاص الرصاص الثنائي والحديد الثنائي والمعين بالمطيافية الجزيئية :

درس تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من أيون الرصاص (II) أو الحديد (II) بكمية ثابتة من المرتبطة (II), 3×10^{-4} مول /ل ، أزمنة مزج متزايدة (1-45 دقيقة) عين تركيز أيوني الرصاص (II) والحديد (II) المتبقين في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص باستخدام المطيافية الجزيئية وبوجود محلول البيكريك بتركيز 2×10^{-5} مول/ل كعامل معقد لوني، كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات ، وأخذ متوسط النسب المئوية للاستخلاص وعولجت احصائيا" كما ورد في القسم العملي ، يوضح الجدول 6 والشكل 6 هذه الدراسة .

الجدول (6) : تأثير زمن المزج في عملية استخلاص كاتيونات الرصاص (II) والحديد (II)

$n=3$, $\alpha=0.95$, $C_{ion}=1 \times 10^{-3} M$, $C_L=3 \times 10^{-4} M$, $\lambda=532nm$

محل الكلوروفورم	محل التولوين	محل الكلوروفورم	محل التولوين	زمن المزج (دقيقة)
P% النسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص الرصاص الثنائي	P% النسبة المئوية لاستخلاص الحديد الثنائي	
$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
53.6 ± 0.6	45.4 ± 1.1	40.8 ± 0.7	40.2 ± 1.3	1
54.6 ± 0.4	47.2 ± 0.8	42.6 ± 0.4	40.9 ± 1.0	5
55.7 ± 0.1	48.1 ± 1.1	44.4 ± 0.5	41.5 ± 0.5	10
57.6 ± 0.4	50.5 ± 0.4	45.7 ± 1.0	42.5 ± 0.8	15
58.9 ± 0.7	51.4 ± 0.6	46.2 ± 0.4	43.7 ± 0.6	20
60.2 ± 0.4	53.4 ± 0.8	47.5 ± 1.0	44.7 ± 0.5	25
61.2 ± 0.2	54.2 ± 0.9	48.6 ± 0.5	45.1 ± 1.0	30
61.2 ± 0.5	54.2 ± 0.9	48.6 ± 1.0	45.1 ± 1.0	35
61.2 ± 0.7	54.2 ± 0.9	48.6 ± 1.0	45.1 ± 1.0	40
61.2 ± 0.8	54.2 ± 0.8	48.6 ± 1.0	45.1 ± 0.7	45



الشكل (6) تأثير زمن المزج على استخلاص كاتيونات الرصاص (II) والحديد (II) .

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

الاستنتاجات:

- 1- 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).
- 2 - وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص عندما تكون النسبة (كاثيون / مرتبطة) = (2:1) .
- 3- وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص تكون بين pH5 و pH7 ، حيث يمكن لذرة النتروجين أن تتبرتن بالأوساط الحامضية $pH < 5$ ، أما بالأوساط القاعدية فتشكل هيدروكسيد المعدن .
- 4- بينت دراسة تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص أن الزمن اللازم للحصول على التوازن بين الكاثيون المعدني والمرتبطة يحدث بعد نصف ساعة من الزمن وإن أي زيادة في زمن المزج يعطي تقريبا" النسبة المئوية للاستخلاص نفسها.
- 5- - بمقارنة نتائج الاستخلاص نجد أن أعلى نسبة استخلاص تعود للرصاص الثنائي يليها الحديد الثنائي ، وذلك يعود لكون نصف قطر شاردة الرصاص ($0.640A^\circ$) أصغر من نصف قطر شاردة الحديد ($721A^\circ$) ، حيث أن قدرة المرتبطة على تمخبل واستخلاص الكاثيون تزداد كلما كان نصف قطر الكاثيون المراد استخلاصه أصغر ، بسبب تشكل معقدات أكثر استقرارا" .
- 6- بينت الدراسة أن المرتبطة (I) تعطي نسبة استخلاص أعلى مما تعطيه المرتبطة (II) ، ويعود سبب ذلك لصيغة المرتبطة (II) التي تكون على شكل حلقة مغلقة تسبب إعاقه فراغية تعرقل تشكل المعقدات مع الأيونات .

References:

- 1- Amgwenji, Chembozhong et al . (1980), Spectral and Biological properties of copper (II) complexes of Thiosemicarbazones of Schiff China , Egypt J.Pharm. Sci 2, 153.
- 2- Anbroziak , K.;Szyba,M. .(2007).Asynthwsis of Unsymmetrical chiral Salen ligands. Veild Form 2- hydroxy naphtaled and substituted Sal. Cylodes.Tetrahedron Lett12,176-322
- 3-Asadi.Jamshid , Kyanfar M,K,A,A.H.(2007),Synthis, characterization equilibrium study of the Dinnuclear addust formation between Nikel with diorganotiondichlorides in chloroform, Egypt J.Pharm. Sci ,222 , 230
- 4-Aupbell E .J.Nguyen,S.T. Lett,(2001) Unsymmetrical Salen-Type ligands. High yield.Tetrahedron,Chem.Chim.Ther 56 , 78 ,990
- 5- 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.
- 6- Eoran . G.T. and .Drew. H. D.K ,J 1920,. Multidenate ligands with transition metal cations, Pharmazie . 117, 1456.
- 7- Gaban,Greenblatt and.Kandil, J., .,(1983) Preparation of tetraoxacyclohexadecane as crown ethers, .Chem.soc 881,90409 .
- 8-.Gupta,K.C,Alkeha Kumer Sutar. .(2008) Polymer Research, Indian , Roorkee 247667,UA, India.
- 9-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.
- 10-Neelakantam,F.A.SC, 2009, Preparation of benzalacetophenone ,their using in the extraction of Fe(III),Ni(II),V(II),U(II),
- 11-Omaja L.;Davi R.; (1990)Transition Metal complexes-Nem . J.Indian Chem.Soc;8,62
- 12- Rogel I. ; lond, D,I.G.F.R.I.C.,Third edition, ,(2009) . Polymer and their chemical reactions Research ,J.Saudi Chem.32 ,233 .
- 13-Sathur J.N, ,(1990) Solvent Extractor with multidenate ligands. Ion Exchange
- 14-Tohn Kenkel, (1983) , Synthesis of Arylazomethien and their biological activity.J.Med.Chem32 Vol.76, No.1,49- 62

Synthesis of New Organic Extracts , their structural identification, and their application as Extraction Agents for Pd(II) and Fe(II) from their aqueous Media.

Dr.Taymaa Al-Awad

Department of organic chemistry

AL-Furat University

Abstract

N-(1,3-diphenylprop-2-en-1-yl)hexane-1,6-diamine , and 5,7-dimethyl-3,6-dihydro-2H-1,4-diazepine ,were synthesied and characterized using Mass spectrometrey (MS) and (IR)infrared spectroscopy , in order to examine them as extractor for recovery of Cu²⁺and Ni² from aqueous solutions. Some extraction conditions were studied , such as the 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 : 3×10^{-4} mol/l of ligand concentration ,and pH from 6 to 7,and 30 minutes of mixing time .

Key words :Extracts, extraction, Ions, distribution ratio, extraction percent, extraction constant .