

اصطناع ايمينات عضوية جديدة وتحديد هوياتها واستخدامها في استخلاص شوارد النحاس الثنائي والكوبالت الثنائي من أوساطها المائية.

الدكتورة تيماء العوض

مدرس في قسم الكيمياء العضوية

كلية العلوم - جامعة الفرات

الملخص

تم في هذا البحث تحضير ايمينات جديدة وهي 3-(2-هيدروكسي فنيل)أكريل الدهيد (2-متيل فنيل) هيدرازون المرتبطة (I) والمركب N,N-بيس(2-ميتوكسي بنزليدين)بنزن 1,2-ثنائي الأمين المرتبطة (II) ، بهدف استخدامها كمستخلصين بالمذيب لشاردتي Cu^{2+} و Co^{2+} من أوساطهما المائية. حددت هوية المركبين باستخدام تقنيتي مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الكتلة MS. تم دراسة بعض العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص مثل تركيز المرتبطة وحموضة الوسط وزمن المزج وطبيعة المذيبات. تم حساب النسبة المئوية للاستخلاص وثابت الاستخلاص. تبين بعد الدراسة أن نسبة الاستخلاص تكون أكبر مايمكن عندما يكون تركيز المرتبطة $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ في الوسط معتدل الحموضة عند زمن مزج يساوي 40 دقيقة .

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

المقدمة

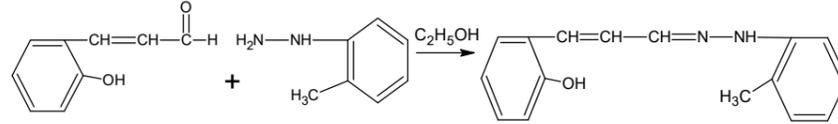
لوحظ في بداية القرن العشرين أن بعض المعادن تتفاعل مع المركبات العضوية المخلبية مكونة معها معقدات ملونة قابلة للانحلال في المحلات العضوية وغير قابلة للانحلال في الماء، وسميت هذه المركبات العضوية فيما بعد بالمركبات المخلبية نظراً لوجود ذرات مانحة للإلكترونات مثل (S , O , N ،) [1] ، درس في العام (2001) استخلاص الشوارد اليورانيوم بحمض الأنترانيليك فتشكل معقد ملون قابل للتأين بوجود الرودامين ، حددت نسبة الاستخلاص باستخدام مطيافية الأشعة فوق البنفسجية عند الطول الموجي (575 nm) [2] ، وفي بحث عام (2009) تم استخلاص البلاينيوم (IV) والروديوم (III) من المحاليل الحمضية لحمض كلور الماء باستخدام تري إيزو أوكثيل الأمين ، ولوحظ بأن النسبة المئوية للاستخلاص تزداد بازدياد حموضة الوسط [3] ، استخدمت في تقنيات كثيرة وخاصة تلك التي تتضمن فصل الشوارد المعدنية من مزائجها ، وأن أفضلية انتقال المستخلص لأحد الطورين وتمركزه فيه يعتمد على الألفة الكيميائية والقطبية ، فإذا كان المركب عضوي ينتقل إلى الطور العضوي ، أما المركبات القطبية و الشوارد المشحونة فهي تفضل الطور المائي ، وكل ذلك ينسجم مع قاعدة (الشبيه يذيب شبيهه) [4] ، في العام 2008 استخدم الكثير من المعقدات المعدنية لأسس شيف كنماذج اصطناعية للجزيئات الحيوية ووسائط في الصناعات الكيميائية [5] ، وقد تركز الاهتمام على الجمل التي يدخل في تركيبها أسس شيف الحاوية على ذرتين أو أكثر من الذرات المانحة [6] ، اقترح بعض هذه المعقدات لاستخدامها في الفعالية الأنزيمية مثل أنزيم غالاكتوز أوكسيداز [7] ، وقد حظيت معقدات الكوبالت مع أسس شيف الناتجة عن ساليسيل الدهيد وثنائي الأمين باهتمام كبير في الوساطة المحتملة المتشكلة من

ادخال الأوكسجين إلى المرتبطات [8]، درس تأثير وجود الأملاح الأخرى في الوسط المائي كفعل تآزري مثل كلوريد الليثيوم ، كلوريد الصوديوم ، ثيوسيانات الصوديومالخ[9]، وكذلك في مجالات البيئة من خلال تعيين تركيز الشوارد المعادن الثقيلة الضارة بالبيئة وعزلها وأنصاف النواقل ومضادات التآكل وحفازات التفاعلات[10] .

2-القسم التجريبي

1-2-تحضير المركبات الكيميائية :

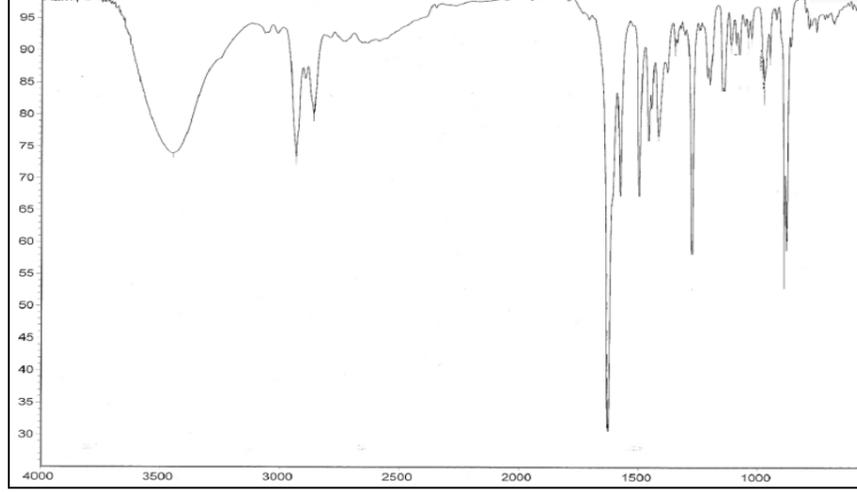
تحضير 3-(2-هيدروكسي فينيل) أكريل الدهيد (2-متيل فينيل) هيدرازون. (I)
 يذاب (1.10g) أي ما يعادل (0.01mol) من 3-(2-هيدروكسي فينيل) أكريل الدهيد و (1.22g) (0.01mol) من 2-متيل فينيل هيدرازون في (100ml) من الإيتانول ، يسخن المزيج عند الدرجة 75°C - 65°C مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة [11]:



3-(2-hydroxyphenyl)acrylaldehyde (2-methylphenyl)hydrazine 3-(2-hydroxyphenyl)acrylaldehyde (2-methylphenyl)hydrazone

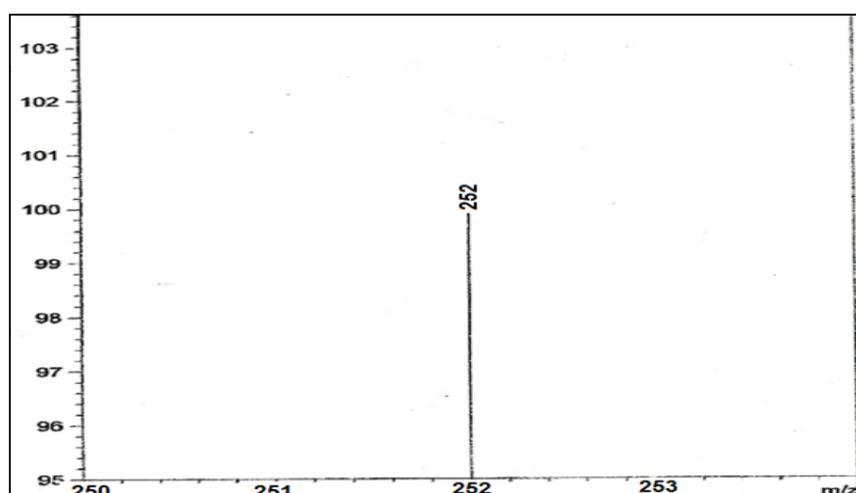
يترك المزيج ليبرد فتتشكل بلورات بنية لماعة، يرشح الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم تنقى البلورات المتشكلة بإعادة البلورة في الإيتانول لتتشكل في النهاية بلورات مستديرة الشكل لماعة. يذوب المركب المحضر بالتولوين كما أنه يشكل معقداً أصفر مخضر اللون مع الكوبالت ومعقداً أخضر مع النحاس. تم تحديد بنية المركب المحضر باستخدام تقنيتي IR وMS حيث يبلغ مردود هذا التفاعل % 64.6. يتميز المركب المحضر درجة الانصهار $70-81^{\circ}\text{C}$ ، $R_f = 0.65$ (أسيتون: ماء) (50:50V:V)

- تم التأكد من بنية المرتبطة (I) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء ، حيث
 اختفت عصابات امتصاص الزمرة الكربونيلية (1710 cm^{-1} C=O)
 والأمينية (3400 cm^{-1} -NH₂) وظهرت عصابة الامتصاص (1675 cm^{-1})
 العائدة للزمرة الإيمينية -C=N- والعصابة (3645 cm^{-1}) العائدة لزمرة
 الهيدروكسيل (OH) والعصابة (3050 cm^{-1}) العائدة (C-H)arom ، والعصابة
 (1615 cm^{-1}) العائدة للرابطة (C=C) والعصابة (1250 cm^{-1}) العائدة ل (C-O)
 والشكل الآتي يوضح ذلك :



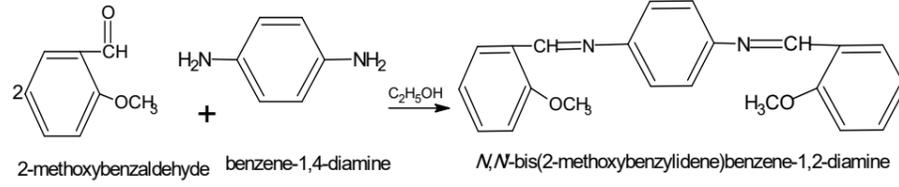
الشكل (1) طيف IR للمركب I

وأكدت كذلك مطيافية الكتلة الكتلة الجزيئية للمرتبطة (I) الحصول على القمة الأيونية
 الموافقة. $m/z=252$ وهي موافقة تماما" للكتلة الجزيئية للمركب المقترح .



الشكل (2) طيف MS للمركب (I)

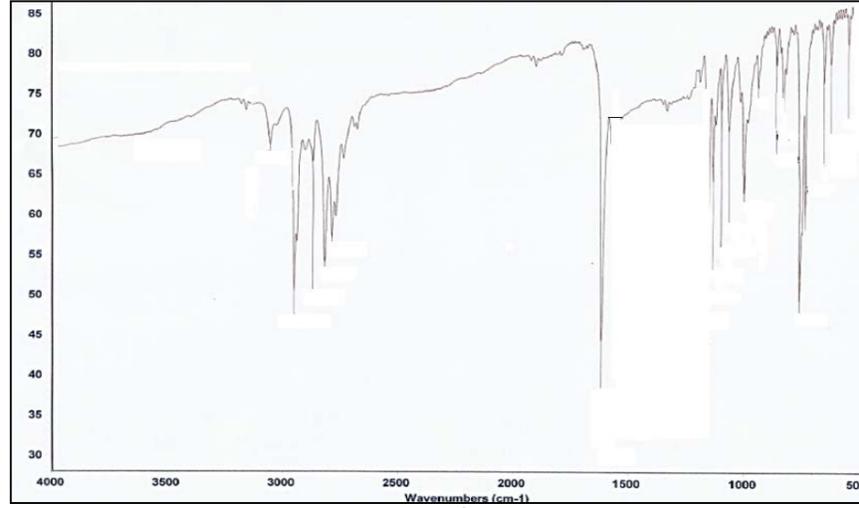
- تحضير **N,N**-بيس(2-ميتوكسي بنزليدين)بنزن 2,1-ثنائي الأمين (II) :
 يحل 2.72 g (0.02mol) من المركب 2-ميتوكسي بنزالدهيد (أنيس
 الدهيد) و 1.08 g (0.01mol) من البنزن 4,1 ثنائي الأمين في 100ml (100)
 من الإيثانول ، يسخن المزيج عند الدرجة C° (60-70) مع التحريك المستمر
 مدة ساعتين ، يترك المزيج ليبرد فتتشكل بلورات ذات لون برتقالي ، يرشح
 الراسب ويغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم تنقى البلورات المتشكلة بإعادة
 البلورة من الإيثانول . ينقى من جديد بواسطة العمود الكروماتوغرافي باستخدام
 الطور المتحرك (إيثانول : كلوروفورم) (50:50 ml/ml). ينحل المركب
 المحضر بالتولوين . ويتم التفاعل وفق المخطط الآتي:



(II)

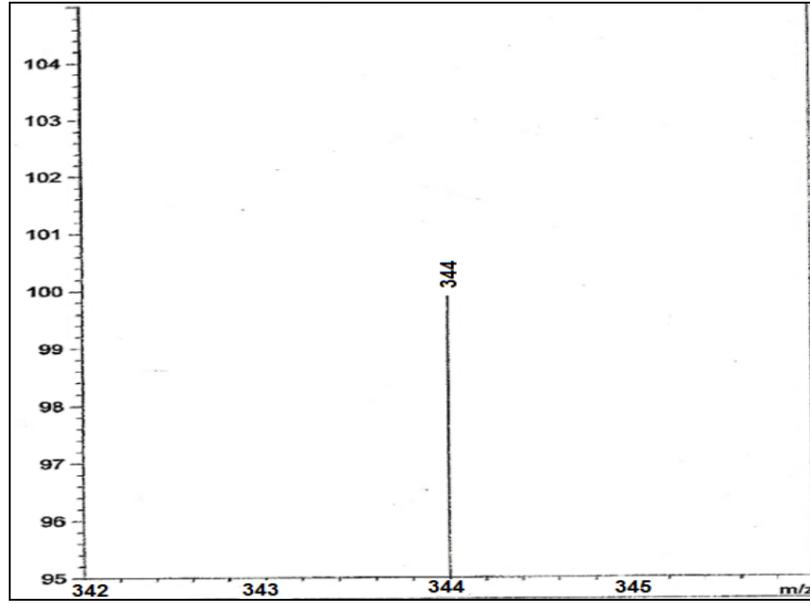
المردود (66.8%) ، درجة الانصهار $0C^0$ (102-115) ، $R_f = 0.57$ (أسيتون: ماء) (50:50ml/ml)

تم التأكد من بنية المرتبطة (II) باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء ، حيث اختفت عصابات امتصاص الزمرة الكربونيلية (1715 cm^{-1}) و $C=O$ والأمينية (3450 cm^{-1}) (1) $-NH_2$ وظهرت عصابة الامتصاص (1665 cm^{-1}) العائدة للزمرة الإيمينية $-C=N-$ والعصابة (3050 cm^{-1}) العائدة ($C-H$)arom ، والعصابة (1610 cm^{-1}) العائدة للرابطة ($C=C$) والعصابة (1260 cm^{-1}) العائدة ل ($C-O$) :



الشكل (3) طيف IR للمركب II

وأكدت كذلك مطيافية الكتلة الكتلة الجزيئية للمرتبطة (II) الحصول على القمة الأيونية الموافقة $m/z=344$ وهي موافقة تماما" للكتلة الجزيئية للمركب المقترح .



الشكل (4) طيف MS للمركب (II)

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 WTW pH 720
- (5)- سبيكترو فوتومتر من نوع (UV-VIS) JASCO-V-630
- (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 للشاردة:

يوضع في دورق مخروطي سعة 25ml و 5ml من المحلول المائي للشاردة 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 الشوارد 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 C_i مجال الثقة عند مستوى ثقة α = 95% من العلاقتين [13]

$$\bar{C}_i = P \pm t.s \quad \sqrt{n}$$

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 الشوارد ما بين الطورين المائي والعضوي وتحسب من العلاقة [14,15] : (1) $D = [ML_nA_m]_{org} / [M^{m+}]_{aq}$ - ثابت

الاستخلاص (**K_{ex}**) **Extraction constant** :

يحسب ثابت الاستخلاص من العلاقة [16] :

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

حيث

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

A^- : الشاردة السالبة المرافقة للشاردة ، L : المرتبطة ، n : عدد مولات

المرتبطة ، $[M]^{n+}$: تركيز شاردة المعدن ،

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

- النسبة المئوية للاستخلاص ($P\%$) **Extraction Percent**:

$$P\% = [1 - 1/(1+D)] \times 100$$

حسبت النسبة المئوية من العلاقة:

2-3-2- تحضير المحاليل اللازمة للاستخلاص :

1-حضرت التراكيز الآتية/mol/l (0.5 , 1 , 1.5 , 2 , 2.5 , 3) $\times 10^{-4}$ في

محلات مختلفة الكلوروفورم و التولوين وفق الكتل الوزنية الآتية :

حيث تم إذابة الكميات التاليةg (0.0565 , 0.0434 , 0.0322 , 0.0311

0.0234 , 0.0222) على الترتيب من المرتبطة (I) في حجم معين من المذيب ثم

أكمل الحجم إلى 1لتر.

كما وتمت إذابة g (0.041 , 0.035 , 0.033 , 0.025 , 0.017 , 0.012) على

الترتيب من المرتبطة (II) في حجم معين من المذيب ثم أكمل الحجم إلى 1لتر .

2- حضرت محاليل موقية ذات الرقم الهيدروجيني pH= (11-3) باستخدام

الأمونيا وحمض الخل . (يؤخذ 100g من حمض الخل 0.1mol/l ويضاف إليه

بالتدريج محلول من الأمونيا ذي التركيز 0.1 mol/l حتى الوصول إلى درجة الحموضة المناسبة ، ثم يضاف 5 ml من كلوريد الصوديوم ذو التركيز 0.1 mol/l للحصول على قوة أيونية ثابتة ، أما المحاليل الموقية ذات الرقم الهيدروجيني $\text{pH} =$ (1,2) فتحضر باستخدام محلول حمض كلور الماء وهيدروكسيد الصوديوم .

3- حضر حمض البيريك بالتركيز $2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ بحل 0.00458 g من حمض البيريك في 1000 ml ماء مقطر .

3- النتائج والمناقشة

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

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

درس تأثير تركيز المرتبطة (I) في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كميات معينة من أيون النحاس (II) في كبريتات النحاس أو الكوبالت (II) من كبريتات الكوبالت بكميات متزايدة من هذه المرتبطة وهي :

$3 \times 10^{-4} \text{ M}$ (0.5 , 1 , 1.5, 2, 2.5) . كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت احصائياً" كما هو وارد بالقسم العملي الجدول (I) والشكل (5) :

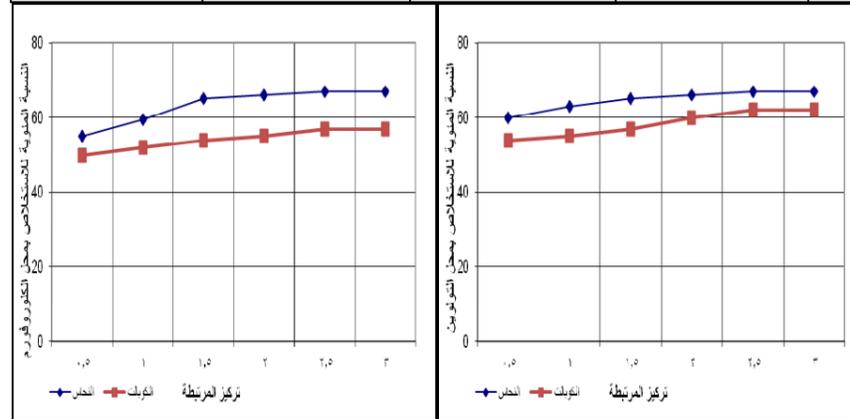
الجدول(1) نتائج عملية استخلاص أيوني النحاس (II) والكوبالت (II) باستخدام تراكيز مختلفة من المرتبطة (I) في مذيبين مختلفين (الكلوروفوم والتولوين) بطريقة الامتصاص الذري:

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

محل التولوين

محل الكلوروفورم

P% النسبة المئوية لاستخلاص الكوبالت الثنائي $P \pm t.s / \sqrt{n}$	P% النسبة المئوية للاستخلاص النحاس الثنائي $P \pm t.s / \sqrt{n}$	P% النسبة المئوية لاستخلاص الكوبالت الثنائي $P \pm t.s / \sqrt{n}$	P% النسبة المئوية لاستخلاص النحاس الثنائي $P \pm t.s / \sqrt{n}$	[L] _{org} تركيز المرتبطة (أ) في الطور العضوي (10 ⁻⁴ مول/ل)
57.1±1.1	60.2± 1.0	50.1± 1.0	55.1 ± 1.2	0.5
58.2±1.2	62.5±1.3	53.8± 2.3	57.8 ± 0.9	1.0
59.1±1.0	63.9±1.4	54.1 ± 1.2	58.1 ± 1.8	1.5
61.2±0.2	65.0±1.1	55.3 ± 1.0	60.87 ± 1.5	2.0
62.2±0.1	66.2±0.6	57.3± 1.4	63.7 ± 1.01	2.5
62.3±1.0	66.2±1.2	57.38± 0.9	63.7 ± 0.3	3.0



الشكل (5) تأثير تركيز المرتبطة (أ) على النسبة المئوية للاستخلاص

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

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

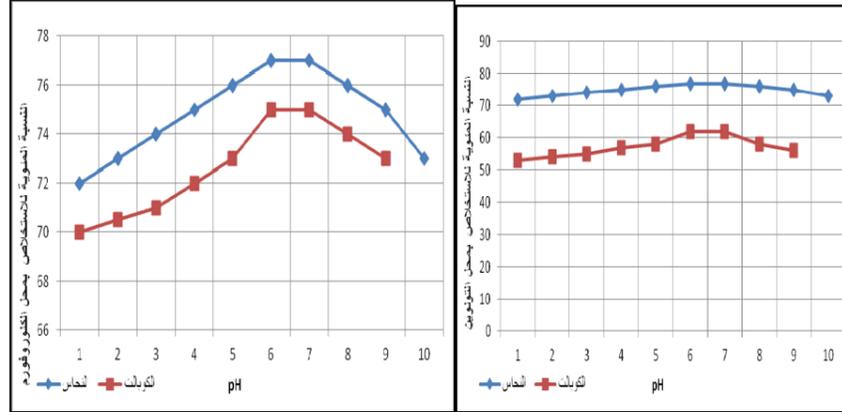
تم دراسة تأثير حموضة الوسط في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من النحاس (II) والكوبالت (II) بكميات ثابتة من هذه المرتبطة $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ عند قيم مختلفة لل pH . كررت عملية الاستخلاص ثلاث مرات وأخذ متوسط النسب المئوية لثلاث عمليات استخلاص وعولجت احصائياً كما هو وارد في القسم العملي (الجدول 2 والشكل (6) :

الجدول (2) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص شارديتي النحاس (II) والكوبالت (II) :

$$n=3 \quad \alpha=0.95 \quad C_{\text{ion}}=1 \times 10^{-3} \text{ M} \quad C_L = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

محل التولوين		محل الكلوروفورم		الوسط المائي
المؤيـة لاستخلاص الكوبالت الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n}	لاستخلاص النحاس الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n}	المؤيـة لاستخلاص الكوبالت الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n}	المؤيـة لاستخلاص النحاس الثنائي $P \pm t.s$ \sqrt{n}	

46.5 ±0.7	69.7± 0.7	61.1± 1.4	68.2± 0.3	1
47.1± 0.8	70.5± 0.5	68±0.8	70.1± 1.4	2
50.1± 0.8	73.5± 0.9	70.2±0.6	72.4±0.6	3
53.1 ±0.1	74.6±1.6	74.7±0.4	74.1±0.6	4
54.3 ± 0.6	75.5± 1.2	75.2 ± 0.8	77.1 ± 1.3	5
56.3 ± 0.2	77.1 ± 0.1	78.2± 0.5	78.1± 0.2	6
56.2± 0.2	78.7 ± 0.1	78.2± 1.0	78.1± 0.5	7
54.3±1.87	76.5± 0.6	77.2± 0.8	76.1± 0.7	8
52.4± 1.4	74.3±0.1	76.7± 0.9	75.1 ±0.6	9
50.6 ±1.0	72.2± 0.65	75.3 ± 0.4	74.1± 0.8	10



الشكل (6) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص شاردي النحاس (II) والكوبالت (II)
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 شاردي النحاس (II) والكوبالت (II) من أوساطهما المائية باستخدام تركيز ثابت من المرتبطة $3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ وتركيز ثابت لشاردة 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 .

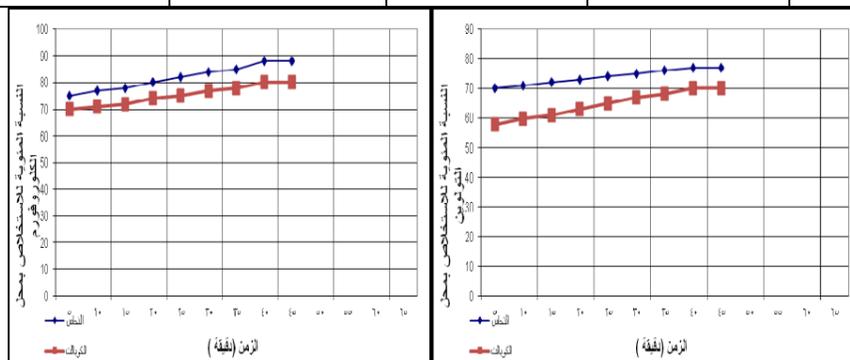
3-1-3-دراسة تأثير زمن المزج في استخلاص الشوارد النحاس والكوبالت :

درس تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص كمية معينة من أيون النحاس (II) أو الكوبالت (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 احصائيا" كما هو وارد في القسم العملي . يوضح الجدول 3 والشكل 7 نتائج هذه الدراسة .

الجدول (3) : تأثير زمن المزج في عملية استخلاص شاردةي النحاس(II) والكوبالت (II)
 $n=3$ $\alpha=0.95$ $C_{ion}=1 \times 10^{-3}$ $C_{ieg} = 3 \times 10^{-4}$ $pH=7$

محل التولوين		محل الكلوروفورم		زمن المزج (د) دقيقة
P% النسبة المئوية لاس-تخلص الكوبالت الثنائي $\bar{P} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية لاس-تخلص النحاس الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية لاس-تخلص الكوبالت الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية لاس-تخلص النحاس الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	
67.4± 0.8	74.1 ±0.4	63.1 ±0.3	72.6± 0.6	1
69.7± 0.0	75.6± 0.5	65.9± 0.5	73.2±0.3	5
71.7± 1.5	78.8±0.9	68± 0.8	74.5± 0.7	10
72.9± 1.9	79.9±0.7	70.3± 1.0	76.8± 1.3	15
75.1± 1.2	80.9± 0.4	73.2± 1.0	77.6± 0.8	20
76.5± 0.65	82.1±1.3	76.5± 0.3	78.2± 0.3	25
79.9± 0.5	84.4± 0.2	78.2± 0.8	80.8± 0.5	30

80.7± 0.9	85.7± 1.1	79.4 ±0.8	81.4± 0.2	35
81.9 ±0.4	88.1± 1.6	80. 1±0.5	84.3± 0.3	40
81.8± 0.3	88.2±0.3	80.2 ±1.1	84.3± 0.6	45



الشكل (7) تأثير زمن المزج على استخلاص شارديتي النحاس (II) والكوبالت (II)

يلاحظ من الجدول 3 والشكل 7 أن أعلى نسبة استخلاص للأيونين المذكورين أعلاه تحدث عند زمن مزج 40 دقيقة وإن لم يلاحظ أي تأثير على نسب الاستخلاص عند زيادة زمن المزج .

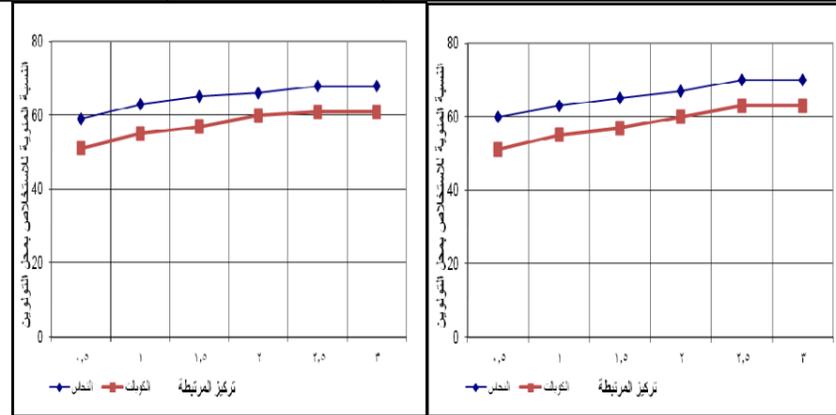
2-3-دراسة العوامل المؤثرة في عملية الاستخلاص للمرتبطة (II):

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

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

الجدول (4) نتائج استخلاص أيوني النحاس (II) والكوبالت (II) باستخدام تراكيز مختلفة للمربطة (I) والمعينة بمطيافية الأشعة فوق البنفسجية:
 $n=3$ $\alpha=0.95$ $C_{ion}=1 \times 10^{-3} M$, $C_{pic}= 2 \times 10^{-5} M$, $\lambda=532nm$

محل الكلوروفورم		محل التولوين		[L]org
P% النسبة المئوية لاس-تخلص النحاس الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية لاس-تخلص الكوبالت الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية لاس-تخلص النحاس الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية لاس-تخلص الكوبالت الثنائي $P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	تركيز المرتبطة (II) في الطور العضوي (10^{-4} مول/ل)
61.2± 0.5	65.3 ±1.1	55.2± 0.8	60.2± 0.5	0.5
62.4± 0.2	67.5±1.1	57.0±0.7	61.4±0.8	1.0
63.9± 0.5	68.4±0.7	59.5±1.3	63.2±0.4	1.5
64.7±0.3	70.4±0.9	60.7± 1.8	65.8±0.5	2.0
65.12±0.7	73.8±0.3	64.6±1.0	67.5±0.2	2.5
65.2 ±1.1	73.8±0.2	64.4± 0.2	67.7±1.1	3.0



الشكل (8) تأثير تركيز المرتبطة (II) على النسبة المئوية للاستخلاص

يلاحظ من الجدول 4 والشكل 8 أن أعلى نسبة لاستخلاص النحاس الثنائي والكوبالت الثنائي باستخدام محاليل مختلفة التراكيز (mol/l) 1, 1.5, 2, 2.5, 3 تكون تقريبا" عندما يصبح تركيز المرتبطة 2.5×10^{-4} mol/l وإن أي زيادة في التركيز فوق هذه القيمة لا تزيد من النسبة المئوية للاستخلاص ، أو أن الزيادة تكون مهملة تقريبا

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

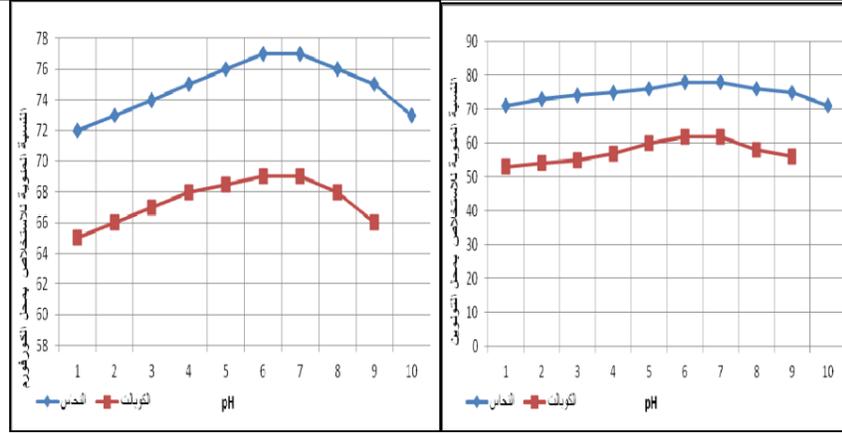
درس تأثير حموضة الوسط في عملية الاستخلاص عن طريق استخلاص أيون النحاس (II) والكوبالت (II) بكمية ثابتة من هذه المرتبطة، 3×10^{-4} mol/l عند قيم مختلفة للـ pH الوسط. عين تركيز شاردةي النحاس والكوبالت المتبقين بالطور المائي باستخدام المطيافية الجزيئية وبوجود محلول حمض البيكريك بتركيز (2×10^{-5} M) كعامل معقد لوني. كررت العملية ثلاث مرات وحسب متوسط النسبة المئوية للاستخلاص، عولجت احصائيا" ، يوضح الجدول 5 والشكل 9 نتائج هذه الدراسة :

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

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

محل الكلوروفورم		محل التولوين		pH الوسط المائي
P% النسبة المئوية	لاستخلاص النحاس الثنائي	P% النسبة المئوية	لاستخلاص النحاس الثنائي	
$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$P \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	

66.3± 0.9	79.9 ±0.49	65.3± 0.4	72.1± 0.6	1
67.5± 0.8	80.4± 0.3	66.2± 0.8	73.8± 0.6	2
70.0±0.7	71.7± 0.5	67.8± 1.5	74.3± 0.3	3
71.3±0.6	83.46±0.6	67.5± 0.3	75.4± 1.2	4
73.5±0.5	84.1± 0.7	68.3± 0.9	76.5 ± 0.9	5
75.5±0.5	85.1± 0.7	69.9± 1.2	77.4± 0.3	6
75.7±0.4	85.1± 0.8	69.9± 0.1	77.9± 0.4	7
74.9±0.3	84.4± 1.0	68.2± 0.8	76.5± 0.3	8
72.0±0.2	83.3± 1.3	66.3± 0.7	75.3± 0.5	9
71.2±1.11	82.2± 1.2	64.2± 0.4	73.8±0.4	10



الشكل (9) تأثير حموضة الوسط في عملية استخلاص شاردي النحاس (II) والكوبالت (II)

يلاحظ من الجدول 5 والشكل 9 أن أعلى نسب الاستخلاص تكون في الأوساط المعتدلة والقريبة من المعتدلة (pH 5-7). و يعزى ذلك إلى برتة ذرة النتروجين بالأوساط الحمضية وتشكيل الهيدروكسيدات في الأوساط القلوية .

3-2-3-دراسة تأثير زمن المزج في استخلاص النحاس الثنائي والكوبالت

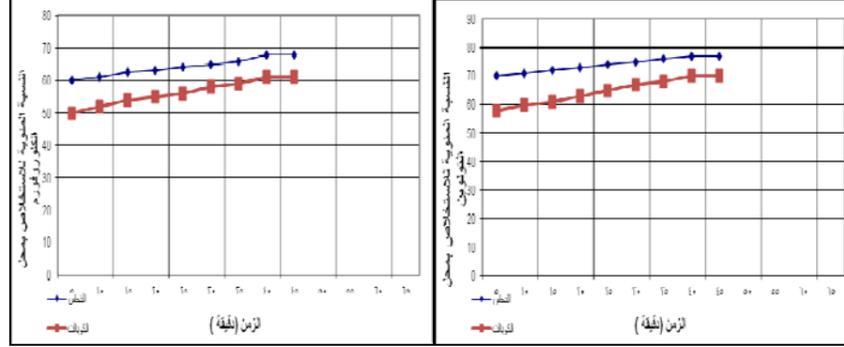
الثنائي والمعين بالمطيافية الجزيئية :

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

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

محل التولوين		محل الكلوروفورم		زمن المزج (د) دقيقة
P% النسبة المئوية للاستخلاص الكوبالت الثنائي $\frac{P \pm t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية للاستخلاص النحاس الثنائي $\frac{P \pm t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية للاستخلاص الكوبالت الثنائي $\frac{P \pm t.s}{\sqrt{n}}$	P% النسبة المئوية للاستخلاص النحاس الثنائي $\frac{P \pm t.s}{\sqrt{n}}$	
60.5±1.1	67.3±1.3	50.5± 0.2	61.4 ±0.1	1
61.5±1.3	68.3±1.3	51.3± 0.4	63.7±0.2	5
62.5±0.4	70.1±1.2	53.4±0.4	65.4±0.3	10
63.6±0.5	71.5±0.4	55.7±1.4	67.6±0.3	15
64.7±0.6	73.4±0.5	57.5±0.2	69.7±0.4	20

66.7±0.57	74.67±0.6	58.5±1.8	70.26±0.1	25
67.3±1.2	75.3±0.7	59.6±0.8	71.5±0.5	30
69.2±1.5	77.7±0.7	61.6±1.9	72.5±0.6	35
70.3±1.2	78.3±0.4	62.3±1.2	73.5±0.7	40
70.0±0.7	78.4±0.6	62.0±1.4	73±0.0	45



الشكل (10) تأثير زمن المزج على استخلاص شاردة ي النحاس (II) والكوبالت (II) .
 يلاحظ من الجدول [6] والشكل [10] أن التوازن يحصل بعد 40 دقيقة مزج وأن أية
 زيادة في زمن المزج لا تؤثر على عملية الاستخلاص .

الاستنتاجات

- 1- تم اصطناع المستخلصين العضويين :
- 2- هيدروكسي فنيل) أكريل الدهيد (2-متيل فنيل) هيدرازون (I)
 والمركب N,N-بيس (2-ميتوكسي بنزليدين) بنزن 1,2-ثنائي الأمين (II)
- 2- عينت هوية المركبين المحضرين بواسطة مطيافية الكتلة (MS) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR) .
- 3- وجد أن النسبة المئوية للاستخلاص باستخدام مذيب الكلوروفورم أقل منها في حال استخدام التولوين كمحل ، ويعود سبب ذلك لكون ثابت العزل الكهربائي للكلوروفورم (ε=2.23) أقل من ثابت العزل الكهربائي للتولوين (ε=2.38).

- 4- وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص عندما تكون النسبة تكون تقريبا" عندما يصبح تركيز المرتبطة $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ وإن أي زيادة في التركيز فوق هذه القيمة لا تزيد من النسبة المئوية للاستخلاص ، أو أن الزيادة تكون مهملة تقريبا
- 5- وجد أن أعلى قيمة للاستخلاص تكون بين $\text{pH}=5$ و $\text{pH}=7$ ، حيث يمكن لذرة النتروجين أن تتبرتن بالأوساط الحامضية $\text{pH}<5$ ، أما بالأوساط القاعدية فتشكل هيدروكسيد المعدن .
- 6- بينت دراسة تأثير زمن المزج في عملية الاستخلاص أن الزمن اللازم للحصول على التوازن بين الشاردة المعدنية والمرتبطة يحدث بعد 40 دقيقة من الزمن وإن أي زيادة في زمن المزج يعطي تقريبا" النسبة المئوية للاستخلاص نفسها.
- 7- - بمقارنة نتائج الاستخلاص نجد أن أعلى نسبة استخلاص تعود للنحاس الثنائي يليها الكوبالت الثنائي ، وذلك لأن نصف قطر شاردة النحاس (0.730A°) أصغر من نصف قطر شاردة الكوبالت (0.74A°) ، حيث أن قدرة المرتبطة على تمخبل واستخلاص الشاردة تزداد كلما كان نصف قطر الشاردة المراد استخلاصه أصغر ، بسبب تشكل معقدات أكثر استقرارا"

References:

- 1 Moran . G.T. and .Drew. H. D.K ,J 1920,. Multidentate ligands with transition metal cations, Pharmazie . 117, 1456.
 - 2- S. W. Rabideau and R. J. Kline, , J. Phys.Anthranilic acid complexes Chem 64 (2001).
 - 3- -Young , J.Kumar , Joon Kim Separation of platinum and rhodium from acidic chloride solution , Korea , 2009
 - 4-- Kamaljit Vilku , Raymond Mawson ,L.simon , and D. Bates , Ultrasonic Processing group , 2007
 - 5-Y. Kurimura, K. Hirazumi, T. Harakawa, M. YamashiJa, and Y. Osada J. Chern. Soc Farad. Tr., 86(2008).
 - 6-K Dey and K. C. Nandi, Indian J. Chern. 35A, 766(1996).
 - 7- V. J. Patel and M. N. Patel,Catalysis of synthesis by Enzymes , Indian J. Chern. 28A, 766(2004).
 - 8- S. K. Madam, J. Inotg. Hucl. Chern33, 1025, (1971).
- from acidic chloride solution , Korea , 2010

- 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 multidenate 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.Chem32 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.

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

phD . Taymaa AlAwad

Department of organic chemistry
AL-Furat University

ABSTRACT

A new Imines 3-(2-hydroxyphenyl)acrylaldehyde (2-methylphenyl)hydrazone and *N,N*-bis(2-methoxybenzylidene)benzene-1,2-diamine, were synthesized and characterized using mass spectrometry (MS) and (IR) infrared spectroscopy, in order to examine them as extractors for recovery of Cu^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions. Some extraction conditions were studied, such as the effects of ligand concentration, mixing time, acidity of solution (pH), and solvents (toluene, Chloroform). Some extraction parameters such as extraction constant and extraction percentage were calculated to be the best condition for this study: 2.5×10^{-4} mol/l of ligand concentration, and pH from 6 to 7, and 40 minutes of mixing time.

Key words: Imines, extraction, distribution ratio, extraction percent, extraction constant.