مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (٨) العدد (٤) ٢٠٢٤

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (8) No. (4) 2024

اصطناع المركب ذو الصيغة الكيميائية المجملة $C_{18}H_{13}PN_2O_4$ وتحديد بعض من خواصه الفيزيائية وقدرته الاستخلاصية لأيونات النحاس(II) والكالسيوم(II) من أوساطها المائية

الدكتور : فيصل أحمد*

(تاريخ الإيداع ٦/٦/ ٢٠٢٤ – تاريخ النشر ٢٩/٨/ ٢٠٢٤)

□ **ملخّص** □

حُضر المركب ثنائي(كينولين-٨-إيل) الفوسفات الهدروجينية (Di)(quinoline-8-yl)hydrogen phosphateذو الصيغة الكيميائية المجملة $C_{18}H_{13}PN_2O_4$ بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيونات النحاس (II) والكالسيوم (II) من أوساطها المائية .

حُددت بنية المركب باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء IR ومطيافية الطنين المغناطيسي NMR وحُددّت بعض الخواص الفيزيائية (درجة الانصهار، اللون) ، كما حُددت نسبة بعض العناصر الموجودة في المركب المحضر: الفوسفور والكربون وفقاً للطرائق المذكورة في المراجع العالمية UOP و ASTM، ودُرست بعض العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص مثل زمن التحريك لتحقيق أفضل نسبة استخلاص و تركيز المرتبطة في الطور العضوي وتأثير حموضة الوسط ونسبة الطور المائي إلى الطور العضوي، كما حسبت النسبة المئوية للاستخلاص.

الكلمات المفتاحية : استخلاص (سائل – سائل)، استخلاص النحاس، استخلاص الكالسيوم.

* حاصل على شهادة الدكتوراه – قسم الكيمياء– كلية العلوم – جامعة تشرين– اللاذقية.

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية_ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (٨) العدد (٤) ٢٠٢٤

Tartous University Journal for Research and Scientific Studies –Basic Sciences Series Vol. (8) No. (4) 2024

Synthesis of compound (Di)(quinoline-8-yl)hydrogen phosphate has the total Chemical formula $C_{18}H_{13}PN_2O_4$ and determination of some of its physical properties and extraction capacity of ions copper (II) and calcium (II) ions from their aqueous media

Dr: Faisal Ahmed *

(Received 6/6/2024.Accepted 29/8/2024)

□ABSTRACT □

The (Di)(quinoline-8-yl)hydrogen phosphate was formulated with the chemical formula $C_{18}H_{13}PN_2O_4$ to be used as a solvent extract of copper (II) and calcium(II) ions from their aqueous media.

The identification of the compound was determined using IR and NMR spectroscopy and some physical properties (melting point, color) were determined. The ratio of some elements in the prepared compound: phosphorus and carbon was determined according to the methods mentioned in the international references UOP and ASTM and Some factors influencing the extraction process, such as stirring time, were investigated to achieve the equilibrium and concentration associated with the organic phase, the pH effect and the ratio of the aqueous phase to organic phase. The percentage of extraction were also calculated.

Keywords: Extraction (liquid - liquid), Extraction of calcium, extraction of copper.

* holds a Ph.D - Department of Chemistry- Faculty of Science -Tishreen University – Lattakia.

المقدمة:

تُشكّل المخلفات الصناعية مشكلة بيئية حقيقية كونها تحوي على العديد من المركبات والعناصر المعدنية الضارة بالبيئة، والتي تسبب تلوثاً كبيراً في المياه الجوفية، البحار، الأنهار، والبحيرات مما يستدعي البحث عن طرق لإزالة هذه الملوثات(العناصر المعدنية) أو تقليل تركيزها قدر الإمكان وذلك بالتخلص منها إما باستخلاصها أو ترسيبها أو إعادة تدويرها ومن ثمّ يمكن الاستفادة منها أيضاً من خلال قيمتها الاقتصادية الكبيرة حيث تدخل في الكثير من الصناعات الاقتصادية الهامة.

تُعد تقنية الاستخلاص (سائل – سائل) باستخدام مركبات عضوية مخلبية (متعددة الأسنان) وخاصة العضوية الفوسفورية من أسهل الطرق الفعالة والصديقة للبيئة [1].

حيث استخدم العالمان(Wen)، (Ning) هذه التقنية في استخلاص الفاناديوم باستخدام الأمين الأولي في وسط حامضي ضعيف وحصلا على مردود جيد[2].

كما إنّ تحضير المركبات العضوية الإسترية الفوسفورية وتشكيلها معقدات مع العناصر المعدنية تعد من أهم الطرائق الفعالة في مجال علم المواد والبحث العلمي، وقد قدمت هذه المواد انجازات رائعة وتطبيقات مختلفة بما تمتلكه من صفات مثيرة للاهتمام سواء في مجال الناقلية الكهربائية، المغناطيسية، الكيمياء البنيوية والمعدنية والحفز مثل المركب: ثنائي–(٢– ايتيل هكسيل) حمض الفوسفوريك صيغته ($C_{16}H_{35}PO_4$) ورمزه (D2EHPA) حيث قام العالمين (Zamani) و(Shiri) بدرارسة كفاءته باستخلاص أيونات Mg(II) ، Cd(II)، Pb(II) [3].

لوحظ من خلال الدراسات المرجعية أنّ هناك العديد من الأيونات المعدنية تشكل مع كواشف (مرتبطات) تحمل الجسر O–P–O معقدات ملّونة تذوب بالمذيبات العضوية ولا تذوب في الماء بحيث يمكن استخلاص هذه الأيونات عن طريق انتقالها من الطور المائي إلى الطور العضوي بتشكيلها هذه المعقدات[7,6,5,4].

أهمية البحث وأهدافه:

❖ **أهداف البحث:**

- اصطناع المركب ثنائي(كينولين–٨–إيل) الفوسفات الهدروجينية الجديد، وتحديد بعضاً من خواصه الفيزيائية ودراسة بنيته وفق الامكانات المتوفرة.
- دراسة إمكانية المركب لاستخلاص بعض شوارد المعادن مثل الكالسيوم النموذجي Ca(II)، و انتقالي مثل النحاس Cu(II) على أساس تشكيل معقدات مخبرياً .

❖ **أهمية البحث:**

- الوصول إلى طرائق جديدة لاصطناع المرتبطات والمعقدات.
- قد يكون لهذه المعقدات أهمية في بعض مجالات العلوم الكيميائية والصيدلانية والطبية حيث تستخدم في المعالجات السرطانية وفي تقنيات التفاعلات الكيميائية كمحفزات.

مواد البحث وطرائقه:

١. **أدوات البحث :**

جهاز تقطير بسيط، حوجلات، مبخر دوار، قمع بوخنر، ميزان حرارة، سخانة (تحريك + حرارة)، ماصات.

أنابيب زجاجية مدرجة (30 ml)، بياشر، مبرد عكوس، قمع، حامل معدني، ورق ترشيح، أرلنماير بأحجام مختلفة.

٢. **الأجهزة المستخدمة:**

- جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء (FT-IR).

Jascow -Infrared Spectrophotometer Fourier Transform FT/IR- spectrum-460 plus

- جهاز درجة الانصهار (Electrothermal Melting Point Apparatus)
- سخان مزود بمحرك مغناطيسي (Agimatic P- Selecta 243)
- ميزان حساس نوع (Sartorius BL- 210S).
- مقياس pH (PHMP225 - pH meter)
- جهاز التحليل الضوئي (السبكتروفوتومتري) (UV-visible spectrophotometer)
- جهاز الليكو لتحديد نسبة الكربون في المواد العضوية (LECO- F10- Apparatus)
- جهاز الطنين المغناطيسي (NMR) (هيئة الطاقة الذرية)

٣. **مكان البحث وإجراء القياسات:**

٣-1 مخبر مصفاة بانياس المركزي (٢٠٢٣).

٣-٢ مخابر الكيمياء في كلية العلوم- جامعة طرطوس(٢٠٢٤).

٤- **المواد المستخدمة :** معدن الصوديوم (٩٨%) من انتاج شركة Qualikems (الهند) ، كلوريد النحاس ($CuCl_2$) من انتاج شركة MEREK (ألمانيا)، حمض الكبريت من انتاج شركة SCP (انكلترا) ، تولوين من انتاج شركة Riedel (انكلترا)، أسيتون من انتاج شركة chem lab للكيماويات (سوريا)، كحول من انتاج شركة chem lab للكيماويات(سوريا)، (٨)-هدروكسي كينولين من انتاج BDH (انكلترا)، كلوريد الكالسيوم ($CaCl_2$) انتاج شركة MERK (ألمانيا).

طريقة البحث :

صُنع المركب الجديد ثنائي(كينولين-٨-إيل) الفوسفات الهدروجينية بهدف استخدامه كمستخلص بالمذيب لأيونات النحاس و الكالسيوم من أوساطها المائية، وحُددّت بنية المركب ونسبة بعض العناصر الموجودة فيه مثل: الفوسفور والكربون ، وحُضرت له محاليل في المذيب ، ودرست بعض العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص مثل زمن الخلط وتركيز المرتبطة في الطور العضوي وتغير قيم pH الوسط المائي ونسبة الطور المائي إلى الطور العضوي، كما حسبت النسبة المئوية للاستخلاص[8-9] .

طريقة تحضيرالمركب: $C_{18}H_{13}PSN_2O_3$

يحضر المركب (Di)(quinoline-8-yl)hydrogen phosphate من مواده الأساسية ويرمز له هنا ولاحقاً بالاختصار(HA) [10].

. تحضير مركب ثلاثي كلوريد أوكسي الفوسفور $POCl_3$:

يُعتبر ثلاثي كلوريد أوكسي الفوسفور مركب سام ، لذلك يجب التعامل معه تحت ساحبة.

يُوضع في حوجلة سعتها(100 ml) بعنق واحد كمية من خماسي كلوريد الفوسفور PCl_5 وزنها (20.83g) (0.1mol) مع كمية من خماسي أوكسيد الفوسفور(P_4O_{10}) وزنها (28.4g) (0.1 mol).

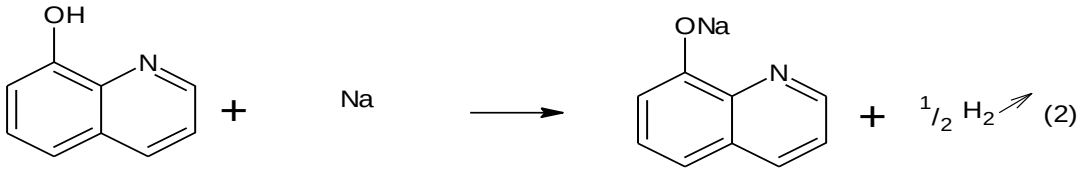
تُغلق الحوجلة بمكثف مرتد ينتهي بأنبوب يحتوي $CaCl_2$ (لمنع دخول الرطوبة إلى التفاعل، بعد ذلك يتم تسخين محتوى الحوجلة بالتدريج حتى ذوبان المركبين، إذ يلاحظ فوران بعد بدء التفاعل لا يلبث أن يتكاثف البخار الناتج ويرتد إلى الحوجلة (انصهار المركبين بشكل كلي دليل على انتهاء التفاعل)، ثم يسخن بعد ذلك لفترة وجيزة ثم تبرد الحوجلة، ويوصف التفاعل بالمعادلة التالية:

$$6PCl_{5(S)} + P_4O_{10(S)} \longrightarrow 10POCl_{3\,(Lq)}$$

يُنقل ناتج التفاعل من الحوجلة إلى جهاز تقطير بسيط ، يُقطر الناتج عند الدرجة ١٠٦ ˚C وهي درجة غليانه عند الضغط الجوي النظامي.

٢. تحضير مركب أوكسي كينولات الصوديوم C_9H_6PNONa:

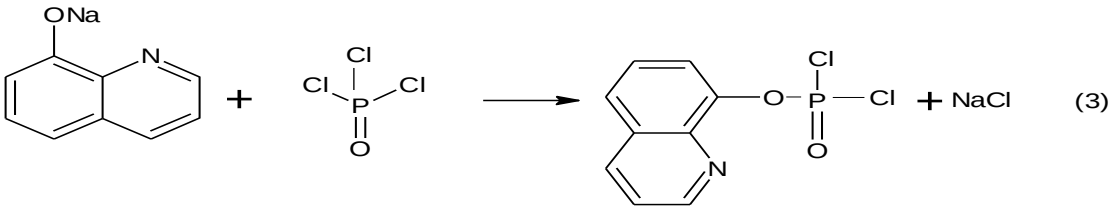
يُضاف كمية من ٨- هيدروكسي كينولين (29 g) (٠.١ mol) إلى حوجلة سعة (٥٠٠ ml) تحوي كمية من معدن الصوديوم النقي(4.6 g) (0.1 mol) الموجودة في مذيب من الاكزالين الخالي من الرطوبة (في جو خامل) مع التحريك لمدة نصف ساعة حسب المعادلة(٢)، ثم التسخين حتى انصهار كامل الصوديوم تشكل راسب أصفر هو عبارة عن أوكسي كينولات الصوديوم، ويقسم إلى قسمين متساويين (a)،(b).



٣. تحضير مركب O-(٨- كينولين) ثنائي كلوريد أوكسي الفوسفور $C_9H_6PNO_2CL_2$:

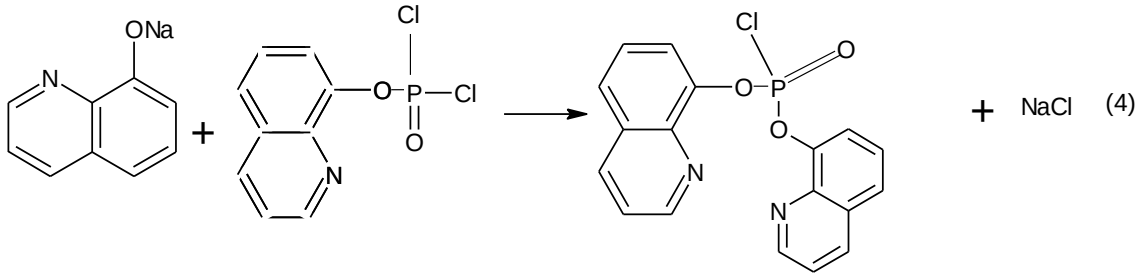
O-(8-quinoline)thiophosphoryl dichloride

يوضع القسم (a) الناتج عن المعادلة (٢) في حوجلة سعة (٥٠٠ ml) ثم تبرد في حمام ثلجي ويُضاف بعد ذلك إلى محتوياتها كمية(١٧ g) (٠.١ mol) من $POCl_3$ لأن التفاعل ناشر للحرارة، ومع التحريك لمدة ثلاث ساعات ، يسخن بعدها المزيج لمدة نصف ساعة لترسيب كلوريد الصوديوم الناتج عن التفاعل والحصول على انحلال جيد للمركب المطلوب، ثم يبرد ويرشح الناتج لفصل الراسب مع الاحتفاظ بالرشاحة حسب المعادلة (٣).



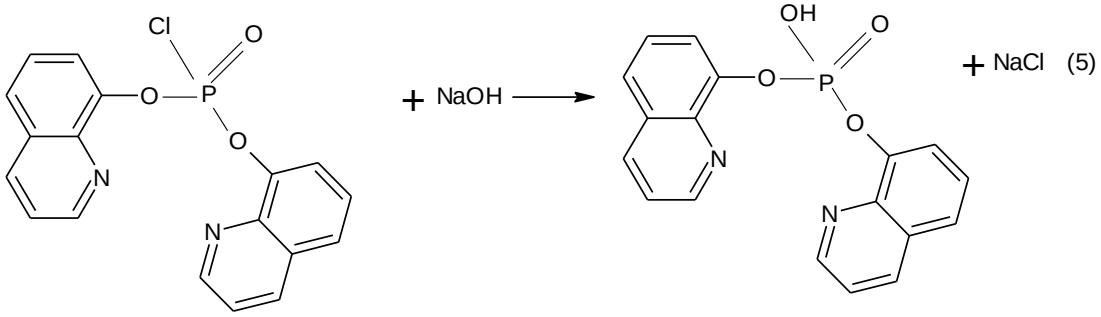
٤. تحضير مركب (ثنائي)(٨- كينولين) كلوريد أوكسي الفوسفور $C_{15}H_{12}PNO_3Cl$
(Di)(8-quinoline) phosphoryl chloride

يضاف الناتج في المعادلة (٣) إلى القسم (b) الناتج في المعادلة (2) في حوجلة واحدة و يحرك المزيج لمدة حوالي ثلاث ساعات ثم يسخن حتى الغليان لمدة ساعتين يبرد الناتج وتوضع الحوجلة في المبرد الدوار لتقطير المذيب (الاكزالين) ينتج عن العملية راسب برتقالي اللون حسب المعادلة (٤)، يجفف ويعاد بلورته بالاسيتون، وقد قيست درجة انصهاره التي بلغت ١٥١ °C.



٥. تحضير المرتبطة: ثنائي(كينولين-٨-إيل) الفوسفات الهدروجينية:
(Di)(quinolines-8-yl) hydrogen phosphate

يُعامل الراسب الناتج عن المعادلة (٤) بمحلول هدروكسيد الصوديوم تركيز(٠.١mol) حسب المعادلة (٥) فيتشكل مركب بني و يعاد بلورته بالكحول الإيتلي ثم يجفف وقد قيست درجة انصهاره التي بلغت ١٣٥ °C.



طريقة الاستخلاص :

- لإجراء تجارب الاستخلاص على كل من أيونات النحاس (II) والكالسيوم (II)، حُضرت محاليل مائية حاوية على تراكيز mol/L (٠.٠١) من كلوريد النحاس وكلوريد الكالسيوم كل على حده [12-13] .
- مُزجت حجوم متماثلة من المحاليل المائية الحاوية على الأيونات المذكورة مع المحاليل العضوية للمرتبطة (HA) في انابيب اختبار سعة كل واحد منها (20 ml) مجهزة بسدادة زجاجية، (٥ ml) من الطور العضوي الحاوي على المرتبطة بتركيز mol/L(٠.٠١) المنحلة بالاكزالين و(٥ ml) من الطور المائي الحاوي على الأيونات المذكورة بتركيز mol/L(٠.٠١) وجرى خلطها بواسطة آلة تدور رأساً على عقب عند درجة حرارة الغرفة وبعد عملية التحريك تركت المحاليل لتهدأ مدة ساعتين بعد ذلك فُصل الطورين عن بعضهما البعض بواسطة قمع فصل وجرى تحديد كل من تركيز النحاس والكالسيوم الموجودة في الطور المائي بواسطة جهاز UV-VIS كما عينت التراكيز في الطور العضوي بأخذ الفرق بين تركيزها في الطور المائي البدائي وتركيزها فيه بعد عملية الاستخلاص[14].

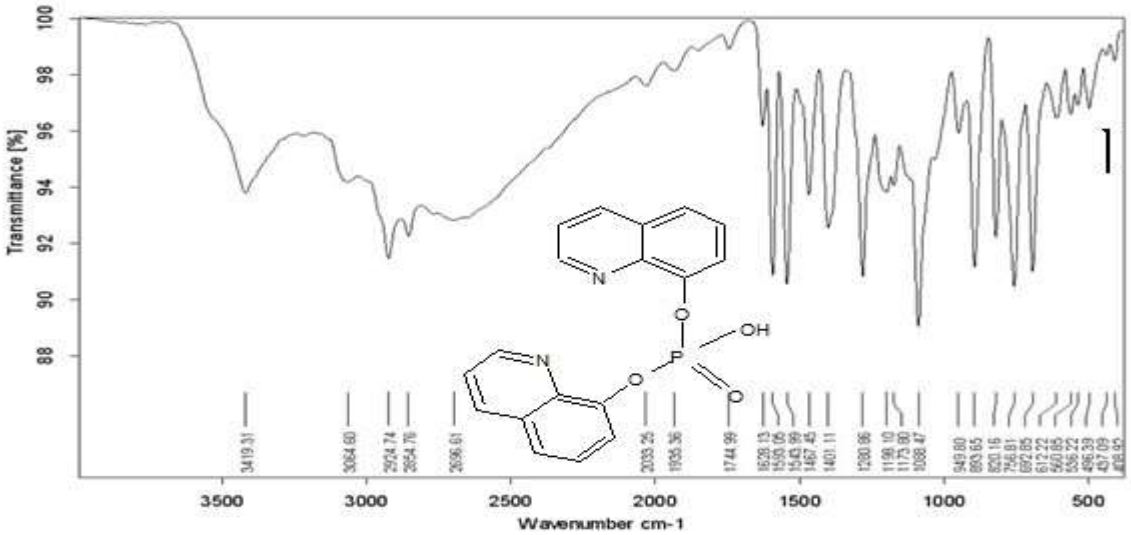
• قبل إجراء عملية الاستخلاص استخدم المذيب فقط (اكزالين) دون وجود المرتبطة (HA) مع المحاليل المائية لكل من النحاس والكالسيوم، وقد أظهرت التجارب عدم وجود أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الشوارد الى الطور العضوي .

النتائج والمناقشة :

وُصفت المرتبطة المحضرة بواسطة أطياف (IR) و (NMR) و حددت نسبة بعض العناصر الموجودة فيها.

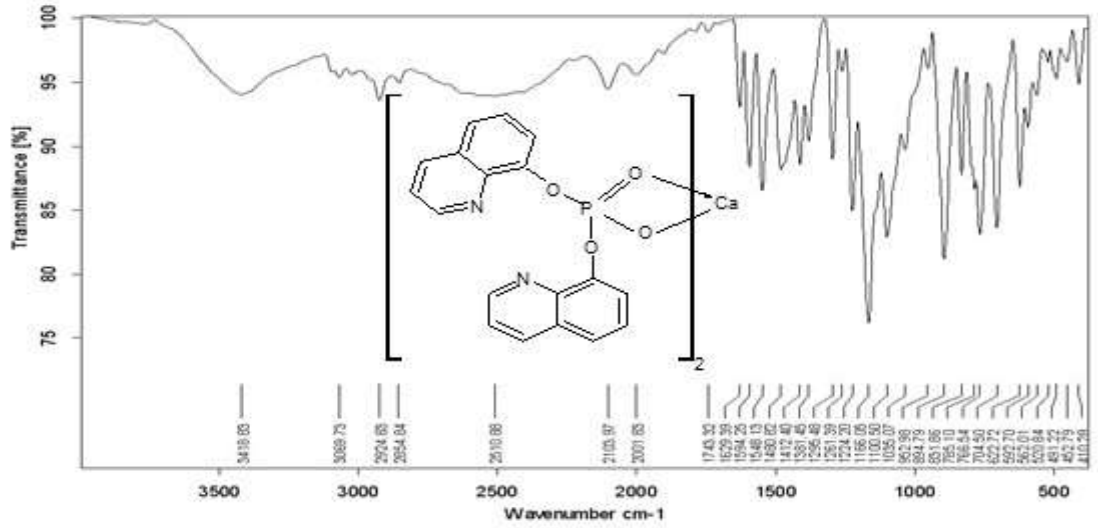
١ – مطيافية IR :

أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل(١) للمركب $C_{18}H_{13}PN_2O$ (HA) عصابة امتصاص عريضة عندcm^{-1}(٣٤١٩) تعود الى اهتزاز الربطة (O–H) وعصابات امتصاص عندcm^{-1}(١٥٩٨,١٥٤٣,١٤٦٧) تعود للروابط المزدوجة في الحلقات العطرية كما تعود عصابة الامتصاصcm^{-1}(1280) إلى اهتزاز الرابطة(P = O).



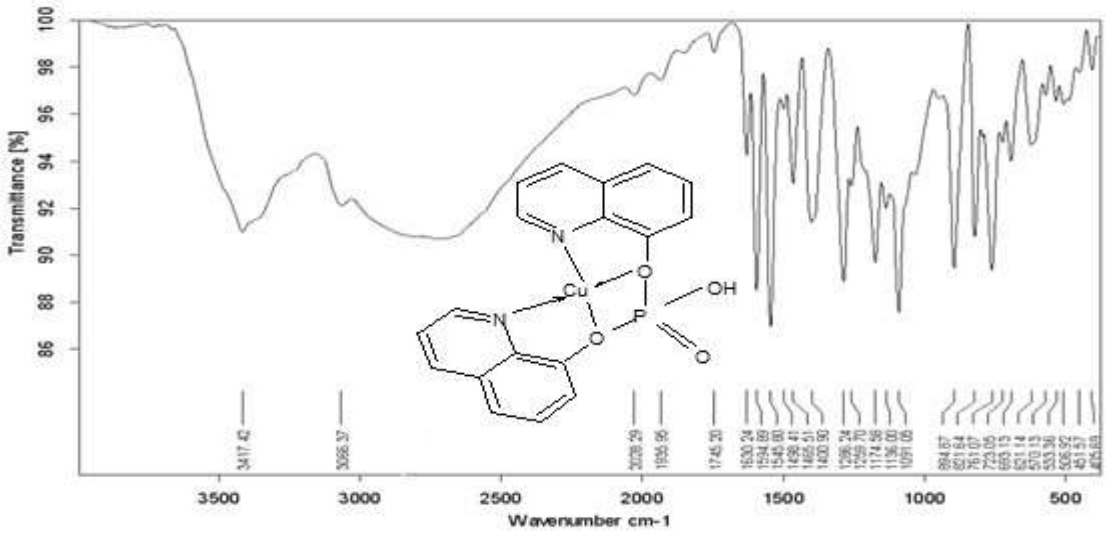
الشكل (١): يبين : طيف IR للمركب $C_{18}H_{13}PN_2O_4$ (HA)

• أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل (٢) للمعقد (HA + Ca) ضعف عصابة امتصاص العائدة للرابطة (O–H) كما لوحظ انزياح عصابة الامتصاصcm^{-1} (١٢٨٠) إلىcm^{-1} (١٢٩٨) العائدة إلى اهتزاز الرابطة (P== O) ويدل ذلك على أنّ ارتباط أيون الكالسيوم مع المرتبطة تم مع ذرة الأوكسجين في الرابطة (O–H) وذرة الأوكسجين في الرابطة (P = O) وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للحموض القاسية واللينة وأيضاً للأسس القاسية واللينة وما يقع بينهما إذ يعتبر أيون Ca^{2+} حمض قاسي لذلك يفضل الارتباط مع ذرتي الأكسجين ذات الأساسية القاسية وتشكيل معقد ثابت.



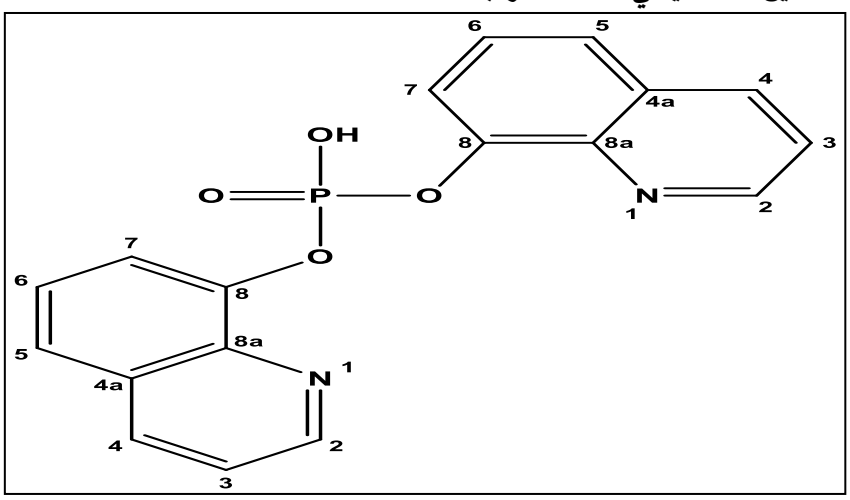
الشكل (٢): يبين مطيافية IR للمعقد $(C_{18}H_{12}PN_2O_4)_2Ca$

أظهرت الطيوف المسجلة بالشكل(٣)للمعقد (HA+Cu) انزياح حزمة امتصاصcm^{-1}(١٦٢٨) إلىcm^{-1} (١٧٢٥)[1] والعائدة إلى اهتزاز للرابطة(C–N)، كما لوحظ انزياح حزمة الامتصاصcm^{-1} (٧٥٦) إلىcm^{-1} (٧٢٣) والعائدة إلى اهتزاز الرابطة (P–O) مع بقاء حزمة الامتصاص التابعة للرابطة (O–H) وهذا يدل على أنّ التعقيد تم بين ذرتي الأكسجين والآزوت التابعتين للروابط (P–O ، C–N) وأيون النحاس وهذا يتوافق مع نظرية بيرسون للحموض القاسية واللينة وأيضاً للأسس القاسية واللينة و ما يقع بينهما، وبما أن Cu^{2+} حمض محايد يفضل الارتباط مع الأكسجين ذو الأساس القاسي والآزوت ذو الحمض اللين وتشكيل معقد ثابت حسب المرجع [13].



الشكل (٣): يبين مطيافية IR للمعقد Cu($C_{18}H_{13}PN_2O_4$)

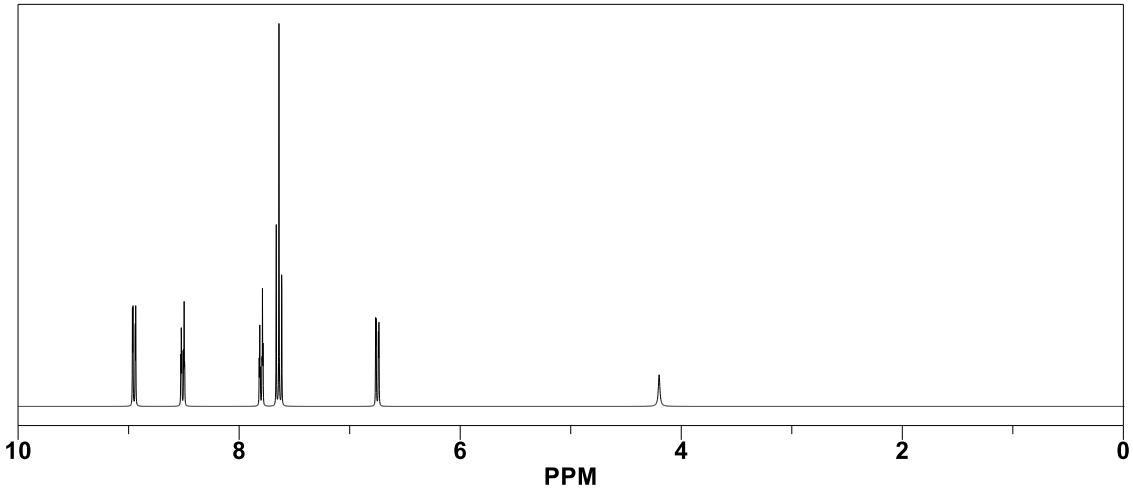
مطيافية الطنين المغناطيسي NMR للمركب HA:



الشكل (٤): يبين الصيغة المفصلة للمركب HA

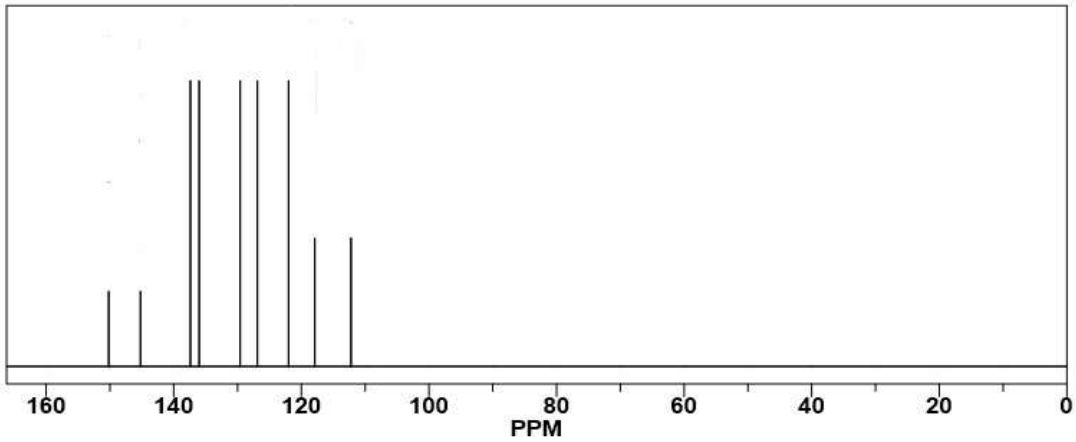
a) 1H NMR (DMSO-d6);&(ppm)

&=4.2(s,1H,OH) ; 8.95(s,1H,C2); 7.64(s,1H,C3) ; 8.51(s,1H,C4)
7.80(s,1H,C5) ; 7.64(s,1H,C6); 6.75(s,1H,C7).



b)^{13}C NMR (DMSO-d6) ;& (ppm)

&=150.2(C2) ; 122(C3) ; 136(C4) ; 132(C4a) ; 117.9(C5) ; 126.9(C6) ;
112.2(C7) ; 145(C8) ; 130(C8a).



- **نتائج التحليل العنصري (C,P) للمرتبطة (HA) :**

كانت نتائج التحليل العنصري للمركب متوافقة مع القيم المحسوبة نظرياً لها، كما هو موضح في الجدول (١).

الجدول رقم (١) يبين :نتائج التحليل العنصري للمركب (HA)

التحليل العنصري	Carbon %	PHospHorous %
النسبة المئوية للعناصر نظري	٦١.٣٧	٨.٧٩
النسبة المئوية للعناصر عملي	٥٩.٣	٩.١٢

ملاحظة:

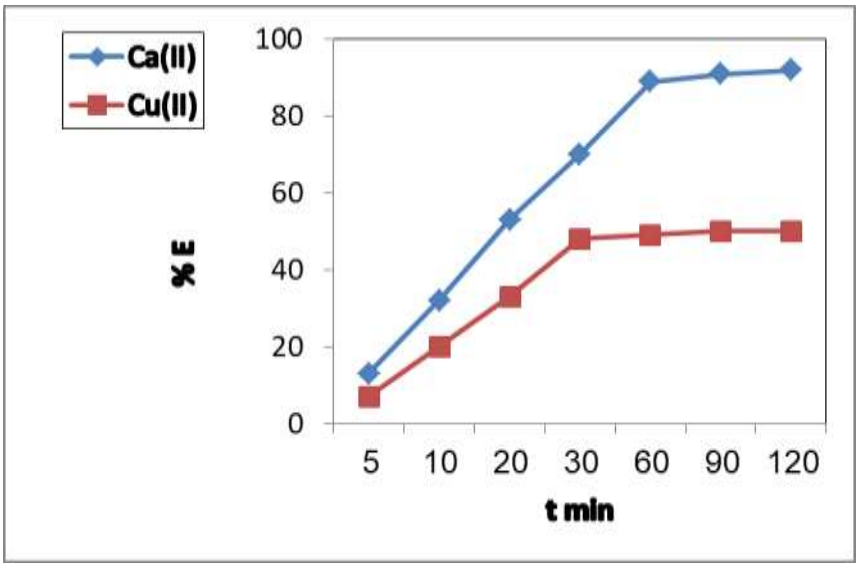
- حُددت نسبة الفوسفور في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية ASTM D-3231 [15] .
- حُددت نسبة الكربون في المركب المحضر اعتماداً على الطريقة المرجعية UOP- 703 [16] .

٢ – نتائج دراسة قدرة الاستخلاص للمرتبطة (HA) :

أجريت تجارب الاستخلاص على أيونات Cu(II) وCa(II) وذلك باستخدام المرتبطة (HA)، وإنّ الشروط المثالية لاستخلاص الأيونات المذكورة حددت من خلال العلاقة بين نسبة الاستخلاص وتغير المتحولات التجريبيّة مثل زمن الخلط وتركيز المرتبطة في الطور العضوي وحجم الطور المائي إلى العضوي وتغير قيمة pH الطور المائي

١. تأثير الزمن في نسبة الاستخلاص

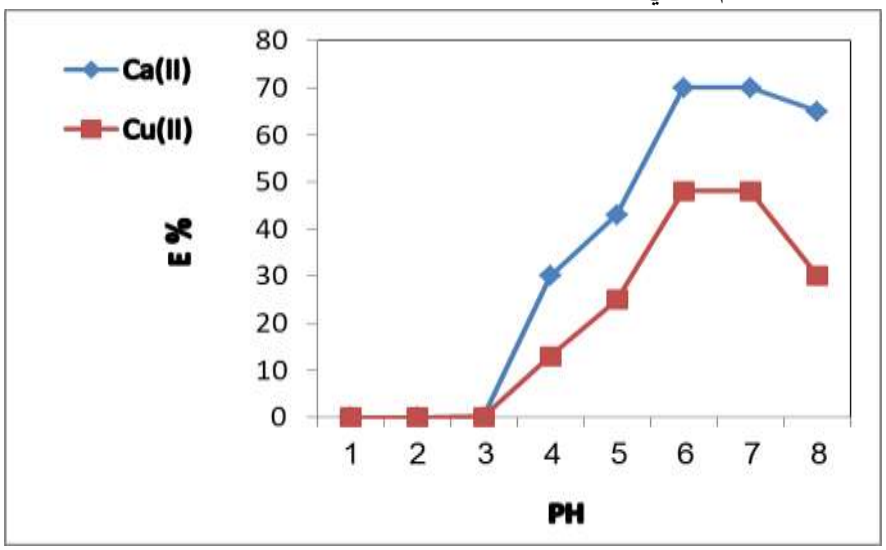
درست نسبة الاستخلاص بتغير الزمن في المجال min(١٢٠- ٠) دقيقة وقد تبين نتيجة الدراسة أن أفضل نسبة استخلاص لأيونات الكالسيوم هوmin(٦٠) في حين أن أفضل نسبة استخلاص لأيونات النحاس هو min(٣٠) كما هو مبين بالشكل (٥).



الشكل (٥): يبين العلاقة بين الزمن ونسبة استخلاص كل من Ca(II) ,Cu (II)

٢. تأثير تغيّر قيم pH في نسبة الاستخلاص:

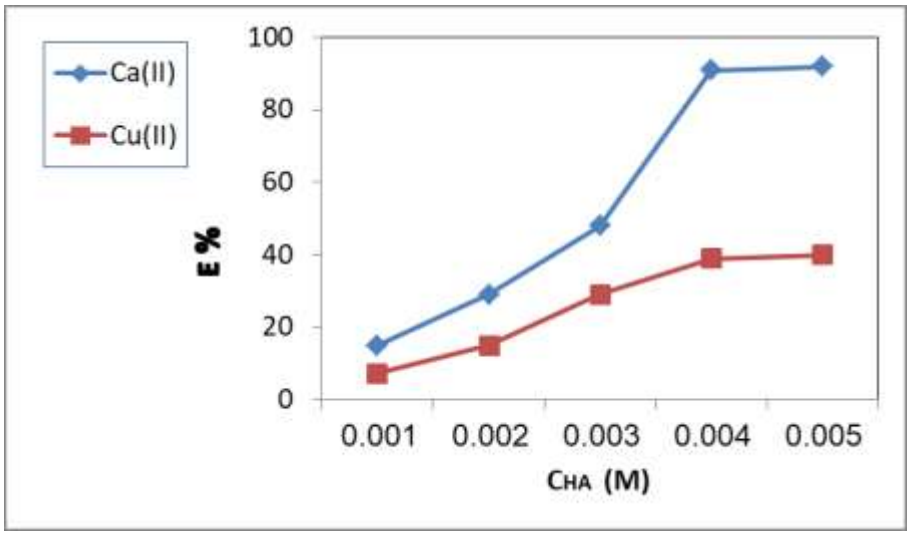
إنّ الانتقائية المرجوة في غالبية تجارب الاستخلاص تعتمد بشكل أساسي على المراقبة الدقيقة لقيمة ال pH. لذلك تم دراسة تأثير قيمة ال pH للطور المائي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام محاليل موقية من فوسفات أحادية الصوديوم وهدروكسيد الصوديوم، ويبين الشكل(٦) أن أفضل مجال لقيمة الpH تكون فيها نسبة الاستخلاص أعظمية هي (7–6)، وإن نسبة الاستخلاص كانت قليلة عند قيم pH المنخفضة والمرتفعة، ويمكن تفسير ذلك أنه في الوسط الحمضي يمكن للمرتبطة أن تتبرتن بوجود شوارد الهدروجين وبالتالي لا يمكن أن تشكل معقد مع الأيونات المعدنية الموجبة الموجودة فيه. أما في الوسط القلوي، يمكن تفسير التناقص بالمردود بتشكل رواسب الهيدروكسيد للأيونات المدروسة في الطور المائي وبالتالي تعثر عملية تشكل المعقد مع المرتبطة الموجودة في الطور العضوي. لكن في الوسط المعتدل والحامضي الخفيف كانت أفضل قيم للاستخلاص نظراً إلى ثبات هذه المرتبطة في هذا المجال حيث أبدت المرتبطة خصائص انتقائية بالنسبة للكالسيوم الثنائي التكافؤ [17].



الشكل (٦) : يبين العلاقة بين قيم pH ونسبة استخلاص كلاً من Ca(II),Cu(II)

٣. تأثير تركيز المرتبطة:

درس تأثير تركيز المرتبطة في الطور العضوي في نسبة الاستخلاص وذلك باستخدام تراكيز مختلفة للمرتبطة مع ثبات قيمة الpH الوسط. يبين الشكل(٧) أن أعلى نسبة استخلاص كانت عند التركيز(٠.٠٠٤M) بالنسبة لأيونات الكالسيوم (٩١%) بينما لأيونات النحاس (٣٨%) .



الشكل (٧): يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة HA ونسبة استخلاص كل من(Ca(II),Cu(II)

٤. تأثير نسبة الطور المائي على الطور العضوي:

إنّ نسبة الطور المائي إلى العضوي (A/O) هو واحد من العوامل المهمة التي تؤثر في فعالية الاستخلاص ويؤثر فيه تأثيراً كبيراً . إن العلاقة بين نسبة الاستخلاص (E) والنسبة (A/O) يمكن التعبير عنها بالعلاقة التالية [18]:

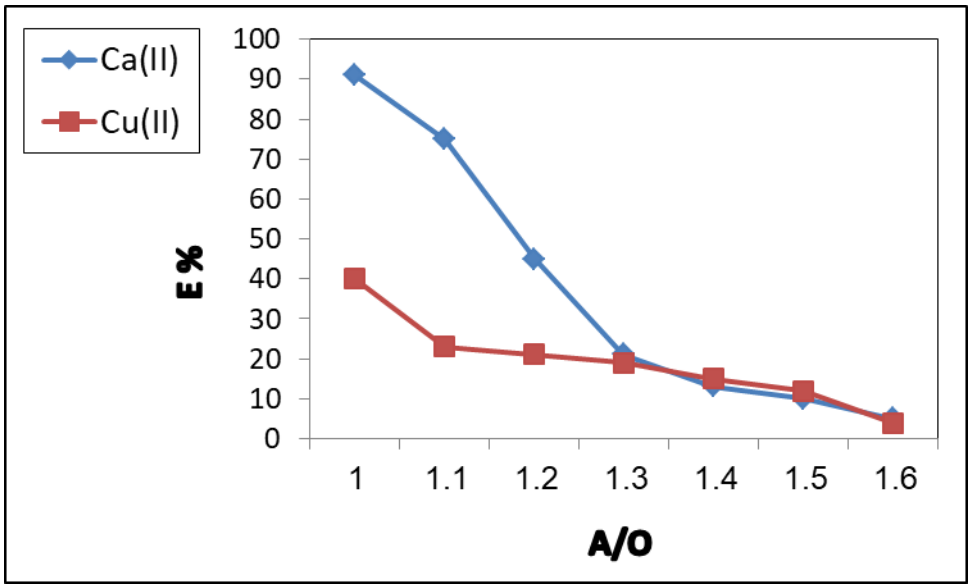
$$E = \frac{D}{D + A/O}$$

حيث:

/D/ هي نسبة التوزع وتساوي تركيز الأيون المعدني في الطور العضوي على تركيزه في الطور المائي.

/A / هي حجم الطور المائي /O/ هي حجم الطور العضوي.

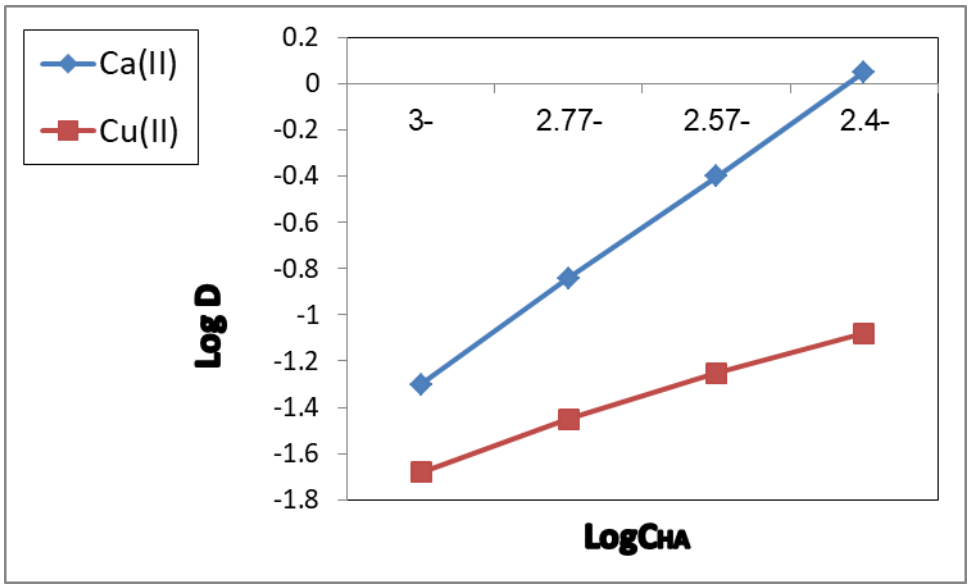
توضح العلاقة السابقة أنّ نسبة الاستخلاص (E) تنخفض بازدياد النسبة (A/O) كما هو مبين بالشكل رقم (٨) والسبب في ذلك هو أنّ تركيز الأيونات لكل الكالسيوم والنحاس تقل بازدياد حجم الطور المائي A.



الشكل (٨): يبين العلاقة بين النسبة (A/O) ونسبة الاستخلاص كل من أيونات Ca(II),Cu(II)

٥. دراسة نسبة المرتبطة إلى الأيون في المعقد:

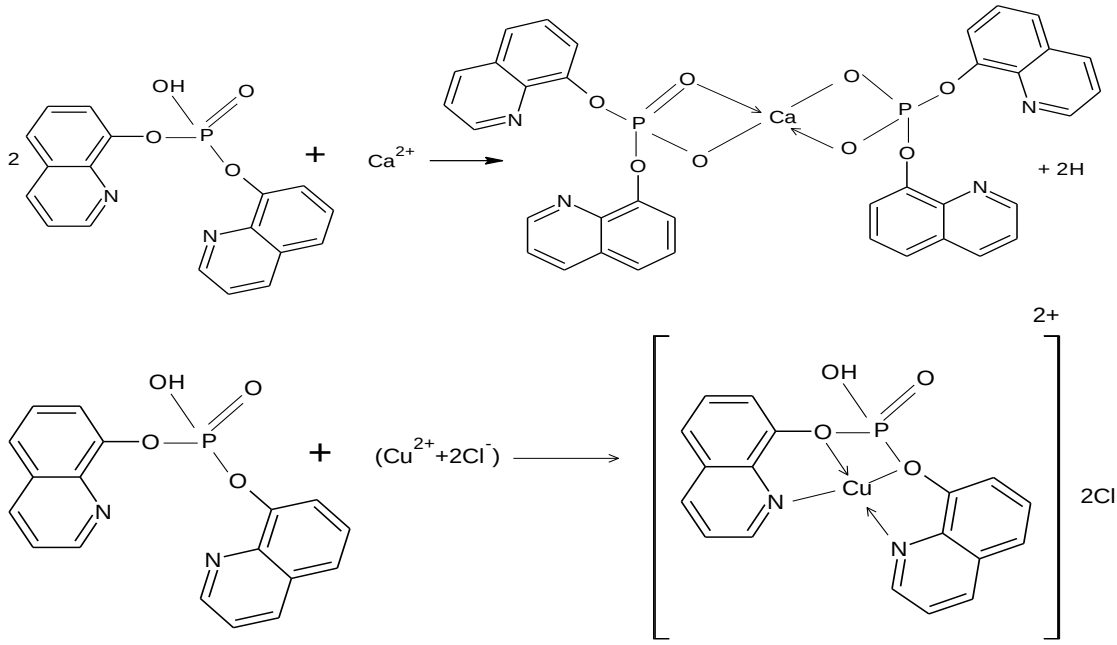
حدّدت استكيومترية المعقدات المتشكلة بالنسبة إلى أيونات النحاس والكالسيوم وذلك من تجارب دراسة تغير تركيز المرتبطة C_{HA} على نسبة الاستخلاص، حيث تم تمثيل اللوغارتم العشري لمعامل التوزع LogD مع اللوغارتم العشري لتركيز المرتبطة $LogC_{HA}$ بيانياً و نتيجة لهذا التمثيل تم الحصول على مستقيم ميله يمثل النسبة الاستكومترية للمعقدات المتشكلة بين الأيونات المذكورة والمرتبطة وفي حالة الكالسيوم كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (٢) أي أن نسبة الارتباط بين أيون الكالسيوم والمرتبطة كانت (١:٢) مرتبطة : أيون وفي حال أيون النحاس كان الميل الذي تم الحصول عليه بيانياً مقارباً (١) أي أن نسبة الارتباط بين أيون النحاس والمرتبطة كانت (١:١) مرتبطة: أيون كما هو مبين بالشكل (٩).



الشكل (٩): يبين العلاقة بين تركيز المرتبطة HA وعامل التوزع D لكل من أيونات Cu (II), Ca(II)

- **المعادلات المقترحة لتفاعل المرتبطة HA مع أيونات الكالسيوم والمغنزيوم:**

إنّ المرتبطة المحضرة تحوي ذرات مانحة ومستقبلة للالكترونات فهي من الممكن أن تشكل روابط تساندية أو روابط تبادل أيوني ويمكن كتابة معادلة تفاعل المرتبطة (HA) مع كل أيون Cu(II) وأيون الكالسيوم Ca(II) كمايلي: التفاعل الأول: حيث تلعب المرتبطة دور الحمض ويكون التفاعل تبادل أيوني أما التفاعل الثاني فهو تلعب المرتبطة دور مرتبطة معتدلة ويتشكل معقد ملحي .



الاستنتاجات والتوصيات :

- إنّ المركب المحضر الجديد يحتوي على ذرات آزوت وأوكسجين مانحة للالكترونات تساعد في تشكيل المعقدات مع أيونات Cu(II)، Ca(II) .
- أبدت المرتبطة مقدرة عالية على استخلاص أيونات الكالسيوم وكانت النسبة ٩١% في حين كانت ضئيلة في استخلاص أيونات النحاس ٣٨%، ويعود السبب في انخفاض نسبة استخلاص النحاس إلى الإعاقة الفراغية الناتجة عن الحلقات العطرية في المركب HA .
- كان دراسة أفضل زمن تحريك للحصول على أفضل نسبة استخلاص لأيونات الكالسيوم هو min(٦٠) في حين أن أفضل نسبة استخلاص لأيونات النحاس هو min(٣٠).
- تبين من خلال دراسة تغير قيم ال pH بتغير مردود استخلاص للأيونيين باستخدام المرتبطة المحضرة أعلى ما يمكن في مجال الوسط الحامضي الضعيف والمعتدل تقريباً.
- تبين من خلال دراسة تغير قيم استخلاص أيونات الكالسيوم والنحاس بدلالة تغير تركيز المرتبطة في الطور العضوي عند قيمة pH ثابتة كانت أفضل قيمة عند التركيز m/L(٠.٠٠٤) لأيون الكالسيوم .
- زيادة حجم الطور المائي إلى الطور العضوي يؤدي إلى انخفاض مردود الاستخلاص.
- أظهرت التجارب ان ليس هناك أي مساهمة من قبل المذيب في نقل هذه الشوارد الى الطور العضوي.

٢- التوصيات:

- دراسة البنية البلورية للمركب المحضر والمعقد الناتج بعد عملية التعقيد باستخدام مطيافية XR-D
- دراسة مطيافية NMR للمعقدات الناتجة عن التعقيد.
- العمل على تحضير مركبات عضوية فوسفورية أخرى تمتلك بنى مختلفة وتعمل على استخلاص أيونات معدنية مختلفة وبمردود جيد.

References

[١] CASNY,D,R.2001,*Towards hydroperoxo vanadium complexes: the X-ray crystal structure of a peroxovanadium(v) complex containing$V(O_2)(RCO_2H)(H2O)_2$ cluster with hydrogen bond inter linkages*,Chem Commun,Cambridge,U.K, 921–922.

[2] WEN, J ; NING , H.2018, *Modeling of liquid–liquid extraction of vanadium with primary amine N1923 in H_2SO_4 medium.* Volume 177, Pages 57-65.

[3] SHIRI,Y, Z ; ZAMANI,A,A.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 N4 - type Schiff base ligand Separation and Purification* Technology,v.66,pp,98-103.

[4] SUGITA,I;HIROYUKI,O.2017,*Solvent extraction research and development* ,Japan ,vol . 24 , no 2, 61-69

[5] FAKHARI,A,R;KHORRAMI,A,R.2005,*Synthesis and analytical application of a novel tetradentate N_2O_2 Schiff base as achromogenic reagent for determination of nickel in some natural food samples* , Talanta,v.66,pp, 813-817

[6] JING,X ;Cao,H.*2017,Rapid selective extraction of V(V) from leaching solution using annular centrifugal contactors and stripping for NH_4VO_3,Technology*,187,Pages 407-414

[7]- BEKLEMISHEV,C,G;DMITRIENKO,S,G.1997,*Solvents extraction oofmetalswith macrocyclic reagents and its analytical applicatios* ,new York, 615-625.

[٨] NEELAKANTAM, F,A.2009,*Preparation of benzalacetophenone, their using in the extraction of Fe(III), Ni(II), V(II), U(II), Molecules*, 23-86.

[9] NOUAMAN,M;AHMED,F.2019. *Synthesis of $C_{16}H_{14}PSNO_3$ and determination of some of its physical properties and extraction capacity of vanadium ions (V) and nickel (II) from their aqueous media*. *Tishreen University* , Lattakia,Syria ,6-8. .

[10] NOUAMAN,M;AHMED,F.2020,*Synthesis of quinolin-8-yL tolyl hydrogen phosophate and determination of its extraction capacity of magnesium ions (II), vanadium (V) and nickel (II) from its aqueous media*. *Tartus University*, Syria ,6-8.

[11] Zharg,D;Qizhao.2020, *Sustainable recovery of nickel, molybdenum, and vanadium from spent hydroprocessing catalysts by an integrated selective route*.Elsevier,252,119763.

[12] Chauhan,A;Klerk,A.2021, *Acidified Ionic Liquid Assisted Recovery of Vanadium and Nickel from Oilsands Bitumen*, American Chemical Society,USA, 35, 7, 5963–5974.

[13] *VER Deutscher verlag für Grundstoffindustrie*. Leipzig .1976 VLN 152-915/29/76.

[14] Ozen,K;Hao,M.2019,*Selective separation of copper and nickel ions from aqueous solutions containing calcium by emulsion liquid membranes using central composite design*,Chemical Engineering,Canada,valume 97,page1881-1893.

[15] American Socity for Testing and Materials.1999, *Method for phosphorus in orgnic material* , Designation,American, ASTM- D3231-99.

[16] Universal Oil Products . *Carbon on catalyst by (leco) wide range determinator*.UOP-703,

[17] George,A ;Veni,X.2022,*Regeneration study of MB in recycling runs over nickel vanadium oxide by solvent extraction for photocatalytic performance for wastewater treatments* ,*Tamil Nadu* , India,Volume 211, 112970.

[18]Chmielewski ,S;Urbtiski,W.1997, *Separation technologies for metals recovery from industrial wastes*,Elsevier ,Poland. 45,333-344.

[19] Wang,y ; Yuan,H.*2020, Research on extraction of zinc from spent pickling solution using Aliquat 336*, Hydrometallurgy, Australia, Volume 193, May ,105322.

[20] Liu,B; Han,C. *Extraction and separation of strategic precious Ag from low-grade Mn-Ag ores in China: A short review of co-leaching and selective leaching processes*, Hydrometallurgy, Australia, Volume 227, August 2024, 106316.