تعيين المتغيرات الحركية لقواعد شيف المفتوحة اعتمادا على تقنية الاستخلاص

فاروق قنديل، أحمد فلاح، حميد عيسى
قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق. دمشق - سوريا

الملخص

يركز هذا البحث على تحضير قواعد شيف رباعية السن من تكاثف التيرفثالدهيد ، وثنائي فينيل ثنائي الدهيد مع 2- أمينو الفينول وحددت هوياتها بالتقنيات الطيفية المختلفة (GC-MS,1H-NMR,IR)، ودرس تأثير زمن الرج على عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ باستعمال تقنية الاستخلاص بالمذيبات ومن خلال هذه الدراسة تم حساب العوامل الحركية والتي تمثل:

(n) رتبة التفاعل، (K) ثابت سرعة التفاعل، ($t_{1/2}$) عمر النصف للتفاعل بين المرتبطات المحضرة والنحاس ثنائي التكافؤ.

الكلمات المفتاحية : قواعد شيف، متغيرات حركية، سرعة التفاعل.

DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS FOR OPEN SCHIFF BASES DEPENDING ON EXTRACTION TECHNIQUE

Farouk Kandil, Ahmad Falah, Hameed Essa
Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Damascuse. Damascuse – Syria.

Abstract

This work was focused on the preoarated of tetradentate Schiff bases which were prepared by condensation of terephtalaldehyde and diPhenyl dialdehyde with 2-amino phenol. The Schiff base ligands were identified by different spectral technique (GC-MS, ^{1}H-NMR, IR).The influences of shaking time on the extraction of Cu (II) using solvent extraction technique was studied. Kinetic parameters [(n) reaction order, (K) reaction rate constant, ($t_{1/2}$) reaction half time] were calculated.

Keywords: Schiff bases, Kinitic parameters, reaction rate.

1- مقدمة:

أصبح الاهتمام بقواعد شيف المفتوحة كمرتبطات متعددة الأسنان (multidentate) يتزايد بشكل مستمر بفضل صفاتها الفريدة واستخدامها في عمليات الاستخلاص على نطاق واسع .حيث أن لها القدرة على التفاعل مع العديد من المعادن بسبب احتوائها على ذرات مانحة للأزواج الإلكترونية الحرة وتشكيل معقدات ملونة قابلة للانحلال في المذيبات العضوية[1] .تُعد قواعد شيف مرتبطات مميزة وفعالة وتُدرس على نطاق واسع في الكيمياء التساندية [2-4] فوجود ذرتين مانحتين للأزواج الالكترونية على الأقل بقواعد شيف يؤمن وجود مواضع ربط تساندي بين قواعد شيف وأيون المعدن ولذا استخدم الكثير من المعقدات المعدنية لقواعد شيف كنماذج اصطناعية للجزيئات الحيوية [5, 6] المختلفة حيثُ تُسيطر على أداء المعادن في تشكيلة كبيرة من التحولات العامة المساعدة[7, 8] وفي تعيين العوامل الحركية والثرموديناميكية واللواتي من خلالها يتم الاستفادة منها في تطبيقات متعددة مثل التطبيقات الضوئية.

ولذا قمنا بتحضير بعض المرتبطات وتحديد هوياتها بالطرائق الطيفية المختلفة ودراستها حركيا بالاعتماد على تقنية الاستخلاص بالمذيبات. ويهدف هذا البحث إلى تعيين العوامل الحركية لقواعد شيف المحضرة بمعلومية التركيز المتبقي للنحاس ثنائي التكافؤ مقابل الزمن والتي تم الحصول عليها من دراسة استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ خلال أزمنة مختلفة باستخدام تقنية الامتصاص الذري.

2. القسم العملي:

1.2. المواد:

تيرفثاالدهيد، ثنائي فنيل ثنائي الدهيد، 2-أمينو فينول، كحول ايثيلي ، كلوريد النحاس $CuCl_2.xH_2O$ (شركةSigma).

2.2- الأجهزة:

- جهاز الامتصاص الذري من نوع GPC9 32 AA.
- جهاز الرنين النووي المغناطيسي نموذج Avance 400MHZ من شركة Bruker الألمانية.
- جهازالكروماتوغرافيا الغازية المرتبطة بمطيافية الكتلة GC-MS من نوع (E170ev) GC-MS QP50A:Shimadzo (EI 70ev) درجة حرارة الحاقن 280^0C، درجة حرارة الكاشف 300^0C، سرعة التدفق: 0.9ml/min المسح من: 500m/z - 45m/z نوع العمود Optima-Saccent (30m×o.25nm) ضغط العمود 2801 Kpa. البرنامج الحراري: الارتفاع من 40^0C إلى 300^0C والثبات (10^0C/min).
- جهاز(FT- IR spectrometer) نموذج impact 415 من شركة Nicolet الأمريكية.
- مقياس pH من نوع Orion ذو الرقم 42 OA.
- رجاج كهربائي سعة 50 أنبوب الماني الصنع.

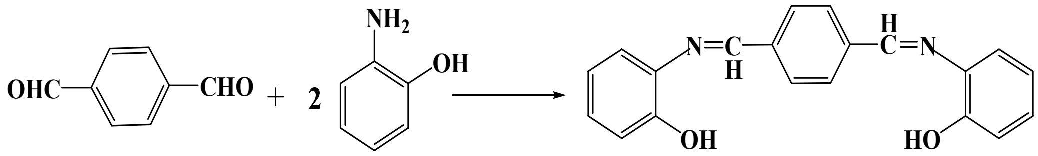
. طريقة العمل:

1.3.2.تحضير المرتبطات:

1.1.3.2. تحضير المرتبطة (I) ذات الصيغة التالية:

2, 9-diimino-4, 7-benzo, (2', 2'-dihedroxyphenyl) 2, 8-decadiene.

حضرت المرتبطة(I) وفق المعادلة التالية:



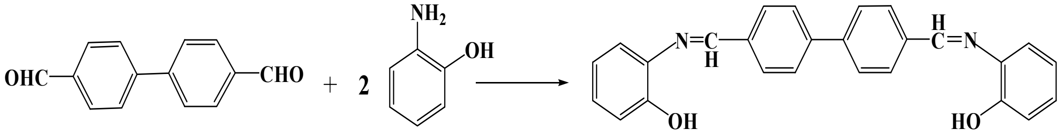
وضع في دورق كروي القعرسعة 250 ml 2.18 g – 0.2 (mol) من 2- أمينوفينول وذُوب في 60 ml من الايثانول .ذُوب (1.34 g – 0.1 mol) من تيرفثال ألدهيد في 40ml من الايثانول ثم أُضيف على شكل دفعات إلى محتوى الدورق .سخن مزيج التفاعل ارتدادياً (Refluxe) مدة ساعة مع التحريك المستمر ثم برد في درجة حرارة الغرفة فتشكل راسب اصفر لامع أُعيدت بلورته من البيوتانول.أُختبر نهاية التفاعل بـ TLC باستخدام مزيج من(خلات الايثيل والهكسان) بنسبة(3-7).

المركب الناتج أصفر ذهبي اللون لا يذوب في الماء لكنه يذوب في ثنائي كلورو الميثان والكلوروفورم

تحضير المرتبطة(II) ذات الصيغة التالية:

2, 13-diimino-4, 11-benzidine, (2',2'-dihydroxy phenyl)2,12-tetra-decadiene. (IUPAC)

حضرت المرتبطة(II) وفق المعادلة التالية



وضع في دورق كروي القعرسعة 250 ml 2.18 g – 0.2 (mol) من 2- أمينو فينول وذُوب في 60 ml من الايثانول. ذُوب (2.10 g – 0.1 mol) من ثنائي فنيل ثنائي الدهيد في 40ml من الايثانول ثم أُضيفَ على شكل دفعات إلى محتوى الدورق .سخن الخليط ارتدادياً(Refluxe) مدة ساعة مع التحريك المستمر ثم برد في درجة حرارة الغرفة فتشكل راسب اصفر لامع أُعيدت بلورته من الأسيتون. أُختبر نهاية التفاعل بـ TLC باستخدام مزيج من(خلات الايثيل والهكسان) بنسبة (3-7) المركب الناتج أصفر ذهبي اللون لا

يذوب في الماء لكنه يذوب في ثنائي كلوروالميثان والكلوروفورم و N,N- ثنائي ميثيل فورم أميد.

2.3.2 .الاستخلاص:

تمت دراسة المركبات (I,II) كمستخلصات لأيون النحاس الثنائي الموجب (Cu^{+2}) بتقنية الاستخلاص سائل سائل المعروفة وذلك باستعمال رجاج كهربائي ودرس تأثير زمن الرج في عملية الاستخلاص بعد تثبيت بعض العوامل المؤثرة على عملية الاستخلاص مثل (pH الوسط المائي ،المذيبات العضوية ، وتركيز المرتبطة) وعينت تراكيز النحاس الثنائي بواسطة الامتصاص الذري .

3.3.2.إجراءات الاستخلاص.

يؤخذ الطور المائي المحتوي على الايون الموجب من عملية الاستخلاص وبعد فصل الطوران غير الممتزجان ويعين تركيز الايون الموجب المتبقي في الطور المائي باستخدام جهاز الامتصاص الذري ثم يطرح التركيز المحسوب من تركيز الايون الابتدائي قبل الاستخلاص والفارق عبارة عن تركيز الايون الموجب المستخلص من الطور المائي إلى الطور العضوي[9, 10].

$$[M]_{org}^{m+} = [M]^{m+}_{aq\ Total} - [M]_{aq}^{m+}$$

$[M]_{org}^{m+}$: تركيز الايون الموجب المستخلص للطور العضوي

$[M]_{aq}^{m+}$: تركيز الايون الموجب المتبقي في الطور المائي بعد الاستخلاص

$[M]^{m+}_{aq\ Total}$: تركيز الايون الموجب الابتدائي في الطور المائي قبل عملية الاستخلاص.

وتم إعادة كل تجربة ثلاث مرات n = 3 وبمستوى ثقة α = 90% وحُسب المتوسط ($\bar{X}$) من أجل المعالجة الإحصائية والحيود القياسي (S) وفق العلاقتين التاليتين:

$$\text{(حدود الثقة) Confidence Limites} = \bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_1 - X)^2}{n-1}}$$

$\bar{X}$: المتوسط ، S : الحيود القياسي ، (n-1) : درجات الحرية .

t :معامل إحصائي يعتمد على درجات الحرية ومستوى الثقة ويسمى باختبار t.

3. النتائج والمناقشة:

1.3. توصيف المركبات المحضرة:

1.1.3. المرتبطة (I):

Yield:(80%), m.p:(196 ^{0}C), Empirical formula:($C_{20}H_{16}N_2O_2$), M.Wt:(316g).

IR (KBr disk):1621.84 cm^{-1} *v* (C=N), 1288.22 cm^{-1} (C-O),3043 cm^{-1} (C-H) arom ,1484 cm^{-1} *v*(C=C). 3365.17cm^{-1} *v*(O-H).

^{1}H-NMR (CDCl3,400MHz) : δ H 7.86 (s, 1H, CH=N) ,7.90, (s, 1H, CH=N) ,8.48 (s, 2H, OH), 6.99–7.28 (m, 12H, Ar).

2.1.3. المرتبطة (II):

Yield:(80%), m.p:(244 C^0),Empirical formula:($C_{26}H_{20}N_2O_2$), M.Wt:(392g).

MS:m/e392(391,P,87.4%),285 (6.8%),271(24.3%),120(100%) ,109(7.8%), 93(15.5 %),77(6.9 %).

IR (KBr disk):1623.77cm^{-1} *v*(C=N),1292.07 cm^{-1} *v*(C-O) ,3043 cm^{-1} (C-H)arom ,1498.42 cm^{-1} *v*(C=C).3365.17cm^{-1}*v*(O-H).

^{1}H-NMR (CDCl3,400MHz): δH 8.048-8.069(d,2H,CH=N),8.79(s,2H, OH) ,6.96–7.82 (m, 16H, Ar).

2.3. نتائج دراسة تأثير زمن الرج على عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ:

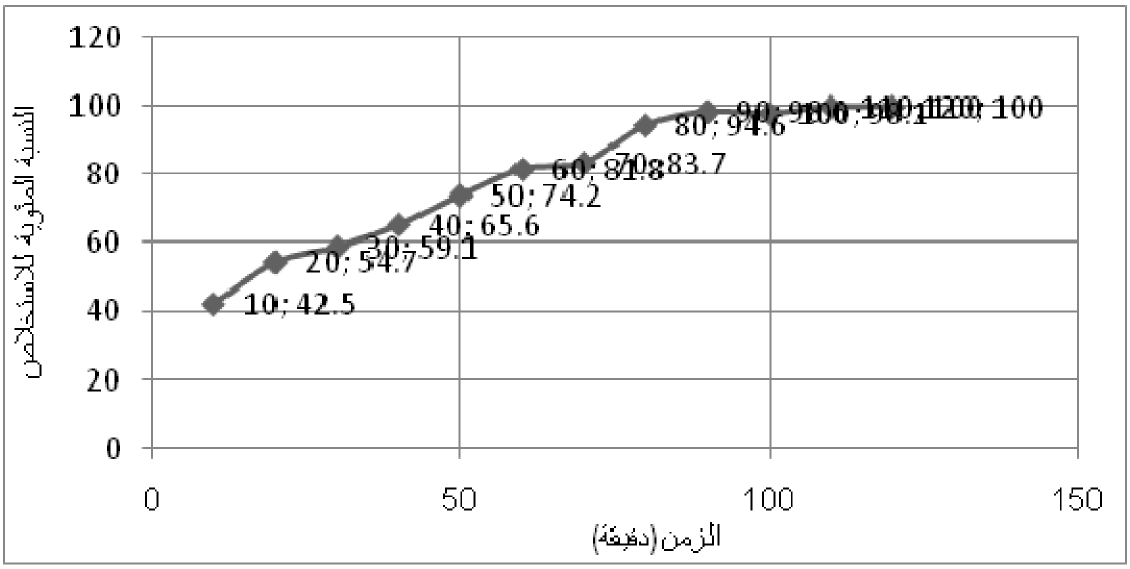
حضرت محاليل تركيزها (1×10^{-3} mol/l) من المرتبطات(I,II) في مذيب الكلوروفورم ومذيب مائي من النحاس ثنائي التكافؤ تركيزه (1×10^{-3} mol/l) عند(pH=8) في درجة حرارة المختبر(25±2 ^{0}C) وعين تركيز النحاس الثنائي المستخلص إلى الطور العضوي بالامتصاص الذري ودرس تأثير الزمن على النسبة المئوية للاستخلاص.فحصلنا على النتائج الموضحة بالجداول التالية:

الجـدول (1.2.3): نتائج استخـلاص النحاس ثنائي التكافـؤ بمذيب المرتبطة (I) ذات التركيز (1×10^{-3} mol/l) في مذيب الكلوروفورم خلال أزمنه مختلفة وتعيينه بالامتصاص الذري.

حيثُ n = عدد المرات ، α= مدى الثقة

α = 90 % n = 3

الزمن(دقيقة)	متوسط تركيز $[Cu^{+2}]_{aq}$ المتبقي في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص 10^{-3} mol/l	تركيز $[Cu^{+2}]_{org}$ بعد عملية الاستخلاص mol/l 10^{-3}	النسبة المئوية للاستخلاص P% $\bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$
10	0.575±0.007	0.425±0.006	42.5±0.7
20	0.453±0.010	0.547±0.008	54.7±0.9
30	0.409±0.008	0.591±0.005	59.1±0.7
40	0.344±0.014	0.656±0.010	65.6±0.8
50	0.258±0.009	0.742±0.011	74.2±0.4
60	0.182±0.004	0.818±0.007	81.8±0.6
70	0.143±0.003	0.857±0.002	83.7±0.7
80	0.054±0.009	0.946±0.012	94.6±0.3
90	0.014±0.007	0.986±0.005	98.6±0.6
100	0.019±0.009	0.981±0.012	98.1±1.2
110	0.000±0.000	1.000±0.000	100±0.0
120	0.000±0.000	1.000±0.000	100±0.0

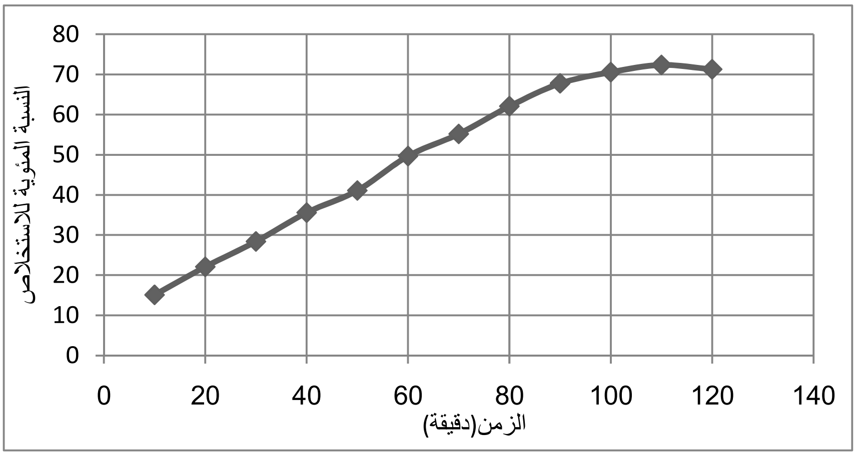


الشكل(1.2.3): تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمذيب المرتبطة (I) خلال أزمنة مختلفة

الجدول (2.2.3) نتائـــج استخـــلاص النحـــاس ثنائي التكافـــؤ بمذيب المرتبطة (II) ذات التركيز (10^{-3} 1×mol/l) في مذيب الكلوروفورم خلال أزمنه مختلفة وتعيينه بالامتصاص الذري .

α = 90 % n = 3

النسبة المئوية للاستخلاص P% $\bar{X} \pm \frac{t.s}{\sqrt{n}}$	تركيز $[Cu]^{2+}_{org}$ بعد عملية الاستخلاص 10^{-3} mol/l	متوسط تركيز $[Cu^{+2}]_{aq}$ المتبقي في الطور المائي بعد عملية الاستخلاص 10^{-3} mol/l	الزمن(دقيقة)
15.1±0.8	0.151±0.003	0.849±0.008	10
22.1±0.6	0.221±0.012	0.779±0.010	20
28.4±0.4	0.284±0.003	0.716±0.009	30
35.6±0.7	0.356±0.006	0.644±0.006	40
41.1±0.5	0.411±0.008	0.589±0.003	50
49.7±0.8	0.497±0.010	0.503±0.004	60
55.2±1.3	0.552±0.004	0.448±0.005	70
62.1±0.5	0.621±0.005	0.379±0.007	80
67.8±0.4	0.678±0.009	0.322±0.013	90
70.6±0.9	0.706±0.012	0.294±0.004	100
72.4±0.4	0.724±0.003	0.276±0.021	110
71.3±0.2	0.713±0.007	0.287±0.006	120



الشكل(2.2.3): تغير النسبة المئوية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بمذيب المرتبطة(II) خلال أزمنة مختلفة.

3.3. نتائج الدراسة الحركية:

قمنا بإجراء دراسة حركية اعتماداً على دراسة تـأثير زمـن الرج على عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ مقابل تركيز النحاس المتبقي في الطور المائي حيثُ أن الدراسة الحركيـة تعتمد على وجود متغيرين هما الزمن مقابل التركيـز وذلـك لتعيين العوامل الحركية والتي تتمثل بثابت السـرعة وعمـر نصف التفاعل ورتبة التفاعل.

1.3.3 الدراسة الحركية للمرتبطة (I):

تم تعيين ثابت سرعة التفاعل ومرتبتة بيانياً سواء كـان مـن المرتبة الصفرية أو الأولى أو الثانية وذلك بتطبيق المعادلات التالية:

1.1.3.3: تفاعلات المرتبة الصفرية:

يتصف تفاعل المرتبة الصفرية بيانياً بسهولة تعرفها نظراً لما تمتاز به من ثبات سرعتها رغم استهلاك المادة المتفاعلة.لذلك إذا رسمنا تغير التركيز بتغير الزمن في تفاعل ما مـن هـذا النوع كان البياني الناتج خطاً مستقيماً ميلـه يسـاوي ثابـت السرعة.

2.1.3.3: تفاعلات المرتبة الأولى:

يتصف تفاعل المرتبة الأولى بيانياً بأنه دائماً منحنٍ أسي، تأخذ معادلته الصيغة التالية:

$$[A]_t = [A]_0 \exp(-kt)$$

يمثل $[A]_t$ التركيز في الزمن t ويمثل $[A]_0$ التركيز الابتدائي ويمكن كتابة سرعة التفاعل في صورتها الأخيـرة باسـتخدام حساب التفاضل والتكامل بالشكل التالي:

$\text{Ln}(a) - \ln(a-x) = kt$ حيثُ أن:

a= التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة ، x= التركيز المستهلك من المادة المتفاعلة.

ويرسم ln(a-x) بدلالة الزمن ينبغي الحصـول علـى خـط مستقيم ميله يساوي –k، ومنه نحسب قيمة ثابت السرعة.

أما عمر النصف : فهو الزمن الذي يكون عنـده($x = a / 2$).

نعوض x في المعادلة بقيمتها $a/2$ فينتج:

$$kt_{1/2} = \ln 2$$

3.1.3.3: تفاعلات المرتبة الثانية

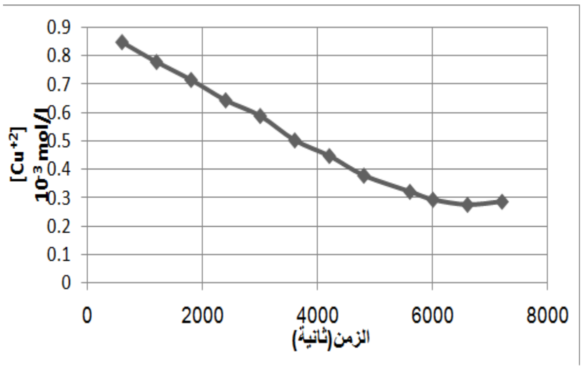
ويتم تعيين ثابت السرعة بيانياً برسم مقلـوب التركيـز(1/x) بدلالة الزمن وفق المعادلة التالية:

$\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} - kt$ حيثُ ينبغي الحصول على خط مسـتقيم ميله يساوي $k(t^{-1}\,a^{-1})$.

اما عمر النصف فيكون مساوياً $(t_{1/2} = 1/ka)$

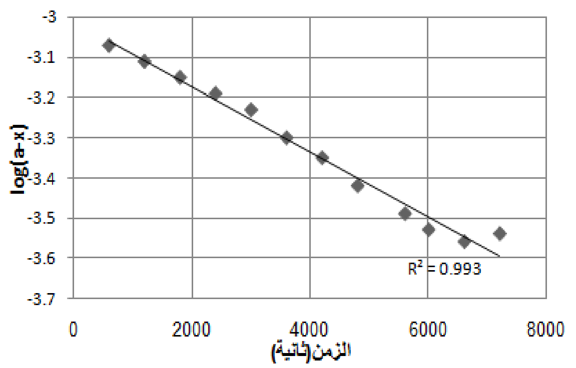
الجدول (1.1.3.3): تناقص تركيز النحاس مع الزمن بالنسبة للمرتبطة (I)

الزمن(بالثانية)	$[Cu^{+2}]$ 10^{-3} mol/l	Log(a-x)	1/(a-x)
600	0.849	-3.07	1178
1200	0.779	-3.11	1284
1800	0.716	-3.15	1397
2400	0.644	-3.19	1553
3000	0.589	-3.23	1698
3600	0.503	-3.30	1988
4200	0.448	-3.35	2232
4800	0.379	-3.42	2639
5600	0.322	-3.49	3106
6000	0.294	-3.53	3401
6600	0.276	-3.56	3623
7200	0.287	-3.54	3484



الشكل (1.1.3.3): تناقص تركيز النحاس مع تغير الزمن بالنسبة للمرتبطة (I)

من خلال الرسم البياني يتضح ان التفاعل ليس مـن الرتبـة الصفرية وذلك لعدم الحصول على خط مستقيم يوازي المحور السيني.



الشكل(2.1.3.3) العلاقة بين log(a-x) والزمن بالنسبة للمرتبطة (I)

$$\text{slope} = \frac{-3.56 - -3.11}{6600 - 1200} = \frac{-0.45}{5400} = -8 \times 10^{-5}$$

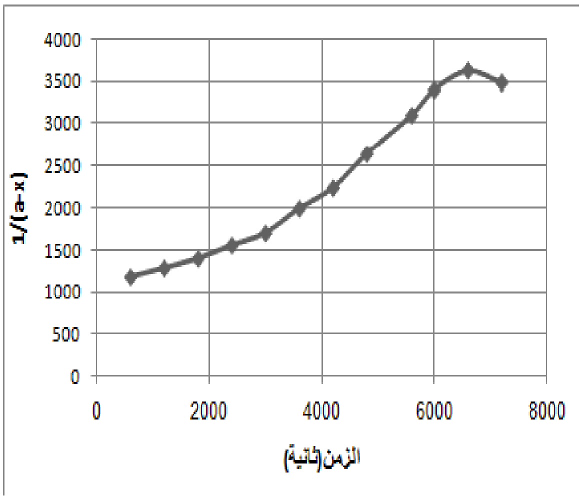
$$\text{Log}(a-x) = k.t/2.303$$

$$\text{Slope} = -k/2.303$$

$$k = 8.3 \times 10^{-5} \times 2.303 = 1.8 \times 10^{-4}\ \ s^{-1}$$

$$t_{1/2} = (2.303 \log 2)/k = 3852\ \ s^{-1}$$

من خلال الرسم البياني وجدنا ان الخط المستقيم يمر بأغلـب النقاط كما أن معدل الارتباط الخطي كبير ويسـاوي تقريبـا الواحد ومن هنا نستطيع القول ان التفاعل من الرتبة الاولى.



الشكل(3.1.3.3): العلاقة بين 1/(a-x) والزمن بالنسبة للمرتبطة (I)

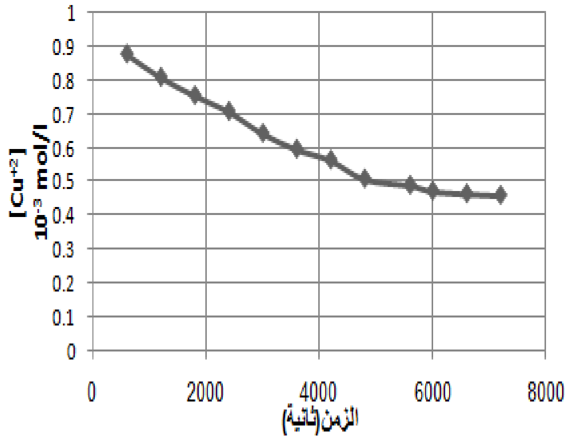
من خلال الرسم البياني يتضح ان التفاعل ليس مـن الرتبـة الثانية.

2.3.3. الدراسة الحركية للمرتبطة (II)

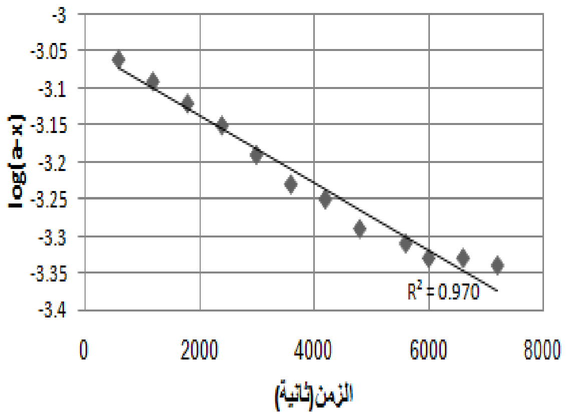
كذلك يتم تطبيق نفس المبدأ الذي تم تطبيقه في حالة الدراسة الحركية للمرتبطة(I)

الجدول (1.2.3.3): تناقص تركيز النحاس مع الزمن بالنسبة للمرتبطة (II)

1/(a-x)	Log (a-x)	$[Cu^{+2}]$ 10^{-3} mol/l	الزمن(بالثانية)
1139	-3.06	0.878	600
1236	-3.09	0.809	1200
1325	-3.12	0.755	1800
1412	-3.15	0.708	2400
1555	-3.19	0.643	3000
1678	-3.23	0.596	3600
1773	-3.25	0.564	4200
1969	-3.29	0.508	4800
2045	-3.31	0.489	5600
2119	-3.33	0.472	6000
2155	-3.33	0.464	6600
2179	-3.34	0.459	7200



الشكل (1.2.3.3): تناقص تركيز النحاس مع تغير الزمن بالنسبة للمرتبطة(II)



الشكل(2.2.3.3) العلاقة بين log(a-x) والزمن بالنسبة للمرتبطة (II)

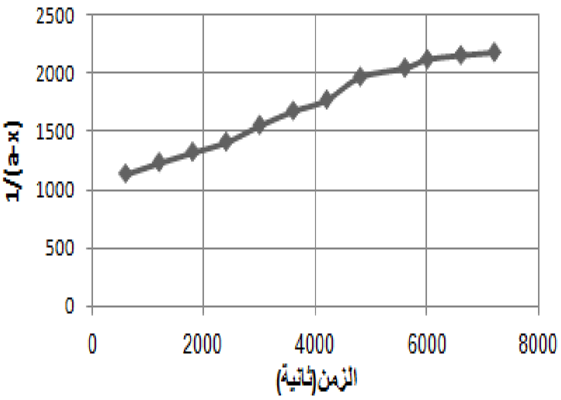
$$slope = \frac{-3.33 - -3.03}{6600-1200} = \frac{-0.24}{5400} = -4.4 \times 10^{-5}$$

$$Log(a-x) = k.t/2.303$$

$$Slope = -k/2.303$$

$$k = 4.4 \times 10^{-5} \times 2.303 = 1.02 \times 10^{-4} \ s^{-1}$$

$$t_{1/2} = (2.303 \log 2)/k = 6797 \ s^{-1}$$



الشكل(3.2.3.3): العلاقة بين 1/(a-x) والزمن بالنسبة للمرتبطة (II)

الجدول(3.3.3): عوامل سرعة التفاعل للمرتبطات

المرتبطة Ligand	رتبة التفاعل n	الميل slope	ثابت سرعة التفاعل Ks^{-1} or liter mol^{-1} s^{-1}	عمر النصف للتفاعل بالثانية $t_{1/2}$	R^2
I	1	-8 $\times 10^{-5}$	10^{-4} $s^{-1}\times 1.8$	3852 s	0.993
II	1	-4.4 $\times 10^{-5}$	1.02×10^{-4} s^{-1}	6797 s	0.970

R^2 = معامل الارتباط الخطي للرسم البياني.

6- المناقشة:

1-أظهرت نتائج الدراسات في الجداول(4-2-1)إلى(4-2-2) لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ(Cu^{+2}) ذي التركيز (10^{-3} 1×mol/l) باستخدام المرتبطتين(I , II) تركيزهما (10^{-3} 1×mol/l) في مذيب الكلوروفورم خلال أزمنة مختلفة والمعين بالامتصاص الذري أن الزمن اللازم للحصول على التوازن في عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ (Cu^{+2}) بالمرتبطتين المذكورتين أعلاه يحدث بعد ساعتين من الزمن لكلا المرتبطتين، وذلك من خلال ثبات النسبة المئوية للاستخلاص بعد هذا الزمن، وان أي زيادة في الزمن يعطي النسبة المئوية نفسها .

2. ترتب قابلية الاستخلاص للمرتبطتين السابقتين بالنسبة للنحاس كالتالي:

(I) > (II)

حيثً تكون هذه المرتبطتين ذات كفاءة عالية لاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ وهذه الميزة لا تلاحظ في المعادن الانتقالية الأخرى حيثُ يمكن إرجاع الفارق في كفاءة الاستخلاص إلى أسباب رئيسية هي المسافة بين ذرات النتروجين وفرق الجهد الأيوني للأيون الموجب ونصف قطره والتي تؤثر على كفاءة الاستخلاص بشكل كبير، وبتعبير آخر تؤدي المسافة القريبة إلى كفاءة أعلى اعتماداً على الإعاقة الفراغية حيثُ تتشكل حلقة ذات ثبات كبير. وبالتالي تُعد هذه المرتبطتين ذات كفاءة استخلاص عالية تجاه النحاس ومفضلة حيثُ أن تركيبها يسمح بتشكيل (-N Cu^{+2}– N) ليس هذا فحسب بل أنه يسمح أيضا لذرات أكسجين الهيدروكسيل بالتساند مع النحاس لتشكيل معقد ذي مستوى رباعي عن طريق الأزواج الالكترونية الحرة[11].

من نتائج الدراسات الحركية للمرتبطات(I, II) والتي أُجريت اعتماداً على نتائج دراسة تأثير زمن الرج على عملية استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ ذي التركيز 10^{-3} 1×mol/l بمحاليل المرتبطات (I, II) تم حساب العوامل الحركية من المخططات البيانية التي حصلنا منها على أفضل خط مستقيم من رسم log(a-x) مقابل الزمن أو نتيجة رسم 1/(a-x)مقابل الزمن حيثُ أن (a-x) يمثل تركيز النحاس المتبقي بالطور المائي ومنها تم حساب العوامل الحركية المبينة بجدول(5.3.4) والتي تمثل:

(n) رتبة التفاعل، (K) ثابت سرعة التفاعل، ($t_{1/2}$) عمر النصف للتفاعل بين المرتبطتين المحضرة والنحاس ثنائي التكافؤ.

من هذه النتائج وجدنا أن عمر النصف للتفاعل للمرتبطتين(I, II)يساوي تقريباً نصف الزمن الذي أُجري فيه الاستخلاص . وهذا يشير إلى أن نتائج عمليات الاستخلاص النحاس ثنائي التكافؤ بهذه المرتبطتين التي حصلنا عليها من دراسة تأثير زمن الرج على عملية الاستخلاص كانت مطابقة لنتائج الدراسة الحركية المحسوبة.

7- الاستنتاجات

الزمن اللازم لحدوث عملية التوازن ساعتين وذلك من خلال ثبات النسبة المئوية للاستخلاص.كما كانت المرتبطة(I) أكثر كفاءة في استخلاص النحاس ثنائي التكافؤ من المرتبطة(II)وذلك لعدة أسباب تم ذكرها سابقاً.كما بينت الدراسة الحركية ان تفاعل المرتبطتان مع ايون النحاس الثنائي الموجب(II) هي تفاعلات من المرتبة الاولي.

References

1. IbrahimU.H.;Basaran.I.;Kilic.T.;Cakir.U.;-**2006-Synthesis,Complexation and Anti- fungal,Antibacterial Activity Studies of a New Macrocyclic Schiff Base** ,*J. Hetrocyclic Chem*.,**43**,1679.
2. Ambroziak K.; Szypa M., **2007- Synthesis of Unsymmetrical Chiral Salen Ligands. Ved From 2-Hydroxy naphthaled and Substitued Sal.** Cylodes. *Tetrahedron Lett*, **48**, 4477–4480.
3. Singh A.; GUPTA V.K.; GUPTA B., **2007- Chromium(III) selective membrane sensors based on Schiff bases as chelating ionophores**. *Anal. Chim. Acta*, **585**, 171-178.
4. Cozzi P., **2004- Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects**. *Chem. Soc. Rev*., **33**, 410-421.
5. Nelson S.M., 1980-**Developments in the synthesis and coordination Chemistry of macrocyclic Schiff base**

ligands, Pure&Apple. *Chem., vol.***52***, pp.2461-2476.*

6. Kuz'min V.E.; Lozitsky V.P.; Kamalov G.L.;Lozitskaya I**.;2000-Analysis of the structure–anticancer activity relationship in a set of Schiff bases of macro-cyclic 2,6-bis(2-and 4-formyl aryl oxymethyl) pyridines. Acta biochemica Polonica.** Vol**.47** No.3/875-867.
7. Shemirani F.; Mirroshandel A.; Salavati-Niasari M.; Kozani R., **2004 - Silica gel coated with Schiff's base: Synthesis and application as an adsorbent for cadmium, copper, zinc, and nickel determination after preconcentration by flame atomic absorption spectrometry**. *J. Anal. Chem*., **59**, 228-233
8. Shamsipur M.; Yousefi M.; Hoseini M.; Ganjali M.; Sharghi H.; Naeimi H., 2001 -**Schiff base complex of Zn (II) as a neutral carrier for highly selective PVC membrane sensors for the sulfate ion**. *Anal. Chem*, **73**, 2869-2874.
9. Shemirani F.; Mirroshandel A.A.; Salavati-Niasari M.; Kozani R.R.; **2004- Silica gel coated with Schiff's base: Synthesis and application as an adsorbent for cadmium, copper, zinc, and nickel determination after preconcentration by flame atomic absorption spectrometry**. *J. Anal. Chem, 59, 228-233.*

١٠. الزامل إبراهيم-**١٩٨٨م** الكيمياء التحليلية .**التحليل الآلي** . دار الخريجي للتوزيع والنشر ، جامعة الملك سعود، الرياض،المملكة العربية السعودية ،ص:٣٣٠-٣٣٩.

11. Bulent D, Fatma K, Mustafa C.;**2009 - Novel homo- and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies.,** J. of Hazardous Materials **163 ,** 1148–1156.