مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (39) العدد (3) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (39) No. (3) 2017

استخلاص شوارد النحاس الثنائية من وسط الكبريتات باستخدام O,O ثنائي فينيل [(E)–2– سيانو 1– ميتيل ايتلين] أميدو الفوسفات و O,O ثنائي فينيل [(E) –2 – –سيانو1– ميتل ايتلين) أميدو تيو الفوسفات في ثنائي كلور الميتان

د. معين نعمان*

ابراهيم محمد**

(تاريخ الإيداع 29 / 3 / 2017. قُبِل للنشر في 7 / 6 /2017)

□ ملخّص □

تتضمن الدراسة اصطناع مركبين فوسفوريين عضويين يملكان الجسر P–NH–c لهما الصيغ الكيميائية التالية: $(PhO)_2P(O)–NH–C(CH3)=CH–CN$ اختصاره PCNO، و المركب $(PhO)_2P(S)–NH–C(CH3)=CH–$ CN و اختصاره PCNS ، الذين تم اصطناعهم في وسط من الاسيتونتريل وبوجود قاعدة قوية هي هيدريد الصوديوم NaH من المركبين ثنائي فنيل كلورو الفوسفات $(PhO)_2POCl$ و المركب ثنائي فنيل كلورو تيو الفوسفات $(PhO)_2PSCl$على التوالي ، درست بعض الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمركبين المصطنعين مثل درجة الانصهار ، الانحلال وكما سحب بعض الطيوف الهامة مثل طيف IR و طيف NMR،استخدم المركبين في استخلاص شوارد النحاس الثنائية من وسط الكبريتات ، درس عامل توزع أيون النحاس D_{cu} بين وسط مائي من و وسط عضوي يحتوي على تراكيز مختلفة من المركبات الفوسفورية العضوية المحضرة سابقا" ، كما درس عامل توزع أيون النحاس بدلالة تغير قيمة ال pH (pH= 4---6) عند تركيز ثابت من المستخلص المستخدم المذكور سابقا" واستخدم جهاز السبيكتروفوتومتر لحساب تراكيز النحاس بالاعتماد على الامتصاصية ، وجرى مقارنة الاستخلاص بين المركبين السابقين .

الكلمات المفتاحية: اصطناع، مركبين فوسفوريين عضويين، شوارد النحاس الثنائية، استخلاص، عامل توزع D

* أستاذ مساعد– قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

**طالب دراسات عليا(ماجستير)– قسم الكيمياء– كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية – سورية.

مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية – سلسلة العلوم الأساسية المجلد (39) العدد (3) 2017
Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies - Basic Sciences Series Vol. (39) No. (3) 2017

Extraction of Copper(II)From Sulphates Phase using O,O Diphenyl [(E)-2-Cyano-1-Methylvinyl] Amido Phosphate and O,O Diphenyl [(E)-2-Cyano-1-Methylvinyl]Amido Thio Phosphate In Methane Dichloride

Dr. Moein Nouaman*
Ibraheem Mohamd**

(Received 29 / 3 / 2017. Accepted 7 / 6 /2017)

□ ABSTRACT □

The study addresses the synthesis of two organic phosphoric compounds that have the P-NH-c bridge, They have the following chemical formula $(PhO)_2P(O)$-NH-C(CH3)=CH-CN (abbreviated as PCNO) and The compound (abbreviated as PCNS) The compound were synthesized in the center of acetonitrile and having a strong base of sodium hydride NaH by Diphenyl chloro phosphate $(PhO)_2POCl$ compounds and Diphenyl chloro thio phosphate $(PhO)_2PSCl$ compound Respectively . Some of the physical and chemical properties of the synthetic composites, such as the melting point, dissolution , and the withdrawal of some important spectra such as the IR spectra and the NMR spectra were used in the extraction of the copper(II) Ions from the of medium sulphates, Lesson of Partition Coefficient Copper Dcu between aqueous medium of organic medium containing different concentrations of organic phosphorus compounds prepared previously. Partition Coefficient copper(II) ion distribution was studied in terms of the change in the value of PH (PH = 4 --- 6) at the constant concentration of the extract used previously .The Spectrophotometer for calculating copper concentrations was used Depending on absorption , and the two previous components were compared .

Keywords: Synthesis, Two organic phosphoric compounds ,Copper(II), Extraction, Partition Coefficient

*Associate Professor. Department of chemistry, Faculty of sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria.
**Postgraduate Student, Department of chemistry, Faculty of sciences, Tishreen University, Lattakia, Syria

مقدمة:

تعرض الصيدلة الإشعاعية جسور بين الكيمياء والطب وتستخدم النظائر المشعة أو المواد المطعمة بالنظائر المشعة في التشخيص الوظيفي والتشخيص الموضعي وبهدف المعالجة [1]. تستخدم نظائر النحاس و مجموعة أخرى من نظائر المعادن الأخرى في مجال التشخيص و المعالجة للنحاس النظيرين المشعين Cu^{64}, Cu^{67} .حيث تستخدم معقدات متعددة الأسنان (الشيلات) لنظائر النحاس المشعة Cu^{64}, Cu^{67} في تشخيص مرض السرطان ومعالجته [2]. على أساس تثبيت النظائر المشعة بشكل كبير واستخدامه على شكل أيون النحاس Cu(II) ،حيث تحضير معقدات متعددة الاسنان in_ vitro و in_vivo و تحضير معقدات متعددة الاسنان مع أيون النحاس Cu(II) [3]. يأتي النحاس في المرتبة الثالثة بعد Feو Zn كمعادن نذره في عضوية الأنسان ومكون رئيسي للعديد من البروتينات والأنزيمات [4]. وجد أن غذاء الإنسان العادي يحتوى ما بين (2–5 mg) من النحاس يومياً وأن زيادة نسبة النحاس في الغذاء تسبب اعتلال الصحة والإصابة بمرض ويلسون وهو زيادة النحاس في أغشية الجسم وخاصة الرأس والكبد وتجدر الإشارة إلى أن محلول النحاس المسمى (Fethling Solution) يستخدم في الإختبارات التحليلية لصناعة السكر .

وجوده في الطبيعة 85 ppm خليط من النظرين المستقرين Cu^{63}, Cu^{65} نسبة كل منهما % 69.17 و% 30.83على التوالي .النظائر المشعة للنحاس ينحصر العدد الكتلوي لها من 76 ← 61 ،وتملك نصف عمر من 2,3 ثانية حتى 61.9 ساعة [5]. للنحاس التركيب الالكتروني التالي : $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^1$

ويمتلك اعداد الاكسدة من 1+← 4+ ، الاكثر ثباتيه في حالة (1+، 2+) في مركبات التعقيد

الاستخلاص :

تعتبر عملية استخلاص سائل – سائل من الوسائل العملية الوحيدة لاستخلاص المعادن من فلزاتها و اعادة تجميع و تركيز الايونات المعدنية من محاليلها [8–7–6]. حيث تستخدم منذ نصف قرن ومازالت تستخدم في استخراج المعادن النبيلة و عناصر الأتربة النادرة في مخابر الكيمياء التحليلية من أجل حل مشاكل خاصة بعملية الفصل و التنظيف [9]. انطلاقا من ذلك تكمن الأهمية الكبيرة كونها الأسهل من حيث التقنيات المستخدمة في عملية استخراج المعادن من فلزاتها الأولية و الثانوية و يعود الفضل الى عدة عوامل : فعالية الفصل ، و المردود الكبير، قلة الكلفة الاقتصادية ، صديقة للبيئة [10].لذلك نجري المحاولة لتعقيد شوارد النحاس الثنائية في الوسط المائي عبر استخدام مركبات فوسفورية عضوية بحيث نقوم باصطناع هذه المركبات ، و بالاعتماد على تقنية استخلاص سائل – سائل و نقل المعقد المتشكل الى الوسط العضوي عبر استخدام محل مناسب و التخلص منه [13–12–11]. استخدام هذه التقنية ينتج تركيز مناسب من المعقد الناتج و يتيح المجال الى انجاز التحليل المناســب [14].

أهمية البحث وأهدافه:

أهمية البحث:

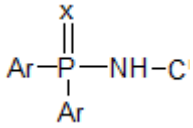
1. تبرز أهمية البحث من أهمية معدن النحاس في جسم الأنسان و الصناعة

2.اصطناع مركبين فوسفوريين عضويين بنيتهما مختلفة مقارنة بالمركبات الفوسفورية العضوية الأخرى المستخدمة في الاستخلاص مثل D2EHPA و PC–88A في محاولة لرفع فعالية الاستخلاص .

3. أمكانية الحصول على معقدات (نحاس – فوسفور عضوي) تقارن مع معقدات حضرت بطرق أخرى
4. تتميز طريقة الاستخلاص بأنها صديقة للبيئة وغير مكلفة بالإضافة إلى فعالية الفصل والمردود الكبير.

هدف البحث:

يهدف هذا البحث على اصطناع مركبين فوسفوريين عضويين تملك الجسر فوسفور أزوت كربون.



X = O, S

R = Ph ,PhO

استخدام المركبان المتشكلان في استخلاص شوارد النحاس الثنائي من أوساطه عبر تشكل معقدات .

و دراسة بعض من الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمركبين المصطنعين مثل : درجة الانصهار ،الانحلال وسحب طيوف لهما .

طرائق البحث وموادها:

1- المواد المستخدمة:

1- كلوريد الفوسفور PCl_3 نقاوة 95% أوربي 2 – كبريت S نقاوة % 98 هندي 3- كلوريد الألمنيوم اللامائي $AlCl_3$ نقاوة 99% أوربي 4- فينول ArOH نقاوة % 99.5 أوروبي 5- هيدروكسيد الصوديوم NaOH نقاوة % 99.5 أوروبي 6- كبريتات النحاس $CuSO_4$ نقاوة % 99 أوروبي 7- التولوين Ar(CH3) نقاوة 99.5 % أوروبي 8- اسيتونتريل CH3CN نقاوة % 99.5 أوروبي9- معدن الصوديوم Na نقاوة % 100 هندي10- هيدريد الصوديوم نقاوة % 65 أوروبي 11- كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ نقاوة % 95 هندي 12- فوسفوريك ثلاثي الكلور 13-$POCl_3$ حمض كلور الماء HCl نقاوة % 36 أوروبي .

2-الأجهزة المستخدمة في البحث:

1- جهاز قياس الأشعة تحت الحمراء Jascow-Infrared Spectrophotometer Fourier Transform FT/IR- spectrum – 460 plus .

2-جهاز درجة الانصهار Electrothermal Melting Point Apparatus .

3 – سخان مزود بمحرك مغناطيسي Agimatic P-Selecta 24 .

4 – ميزان حساس Sartorius .

5 – مقياس PH PH meter MP225.

6 – جهاز التحليل الضوئي UV- visible spectrophotometer.

3- اصطناع المركبات العضوية الفوسفورية :

اصطناع المركبين العضويين الفوسفوريين اللذان يملكان الصيغة الكيميائية التالية :

$(PhO)_2P(X)-NH-C(CH3)=CH-CN$ حيث X=O,S ، و هما المركب O,O ثنائي فينيل [(E)-2- سيانو 1- ميتيل ايتلين] أميدو فوسفات اختصاره PCNO و، المركب O,O ثنائي فينيل [(E)-2- سيانو 1- ميتيل

ايتلين] أميدو تيو فوسفات اختصاره PCNS ، و درست بعض من خواصهما الفيزيائية و الكيميائية من حيث اللون، و درجة الانصهار، و الحالة الفيزيائية ، الجدول رقم (2-1)

الجدول رقم (2-1) بعض الخواص الفيزيائية للمركبات المصطنعة

المركب	الصيغة الكيميائية	الحالة الفيزيائية و اللون و درجة الانصهار
O,O ثنائي فينيل [(E)-2- سيانو 1- ميتيل ايتلين] أميدو فوسفات	$(PhO)_2P(O)-NH-C(CH3)=CH-CN$	مركب صلب أبيض اللون درجة انصهاره 172 درجة مئوية
O,O ثنائي فينيل [(E)-2- سيانو 1- ميتيل ايتلين] أميدو تيو فوسفات	$(PhO)_2P(S)-NH-C(CH3)=CH-CN$	مركب صلب أبيض شاحب اللون درجة انصهاره 138 درجة مئوية

يظهر الجدول أن ادخال ذرة أوكسجين بدلا" من ذرة الكبريت يؤدي الى رفع درجة انصهار المركب سحبت أيضا" طيوف ما تحت الأحمر IR للمركبات و كذلك طيوف الطنين النووي المغناطيسي HNMR و تم تحديد صيغة كل من المركبين .

تم تصنيع المركبين السابقين وفقا" للمراجع [15-16-17]

يوصف تفاعل الاصطناع بالمعادلات التالية :

$$NaH+CH_3CN \longrightarrow Na[CH_2CN]+H_2$$

$$Na[CH_2CN]+CH_3CN \longrightarrow Na[CH_3-(NH)=CH-CN]$$

$$(PhO)_2P(X)Cl + Na[CH3-(NH)=CH-CN] \longrightarrow Na[(Pho)_2p(X)-NH-C(CH3)=CH-CN\ ] + H_2$$

$$Na[(Pho)_2p(X)-NH-C(CH3)=CH-CN\ ] \xrightarrow{HCl} (PhO)_2p(X)-NH-C(CH3)=CH-CN\ ]+NaCl$$

2-4- تحضير محاليل الاستخلاص:

حضرت سلسلة قياسية من PCNO, PCNS بتركيز (0.2M , 0.1M , 0.05M , 0.0125M) في ثنائي كلور الميتان و حضر محاليل قياسية من كبريتات النحاس $CuSO_4.H_2O$ في الماء المقطر بتركيز (0.1, 0.05 , 0.0125 , 0.005 M.

2-5-معادلات الاستخلاص :

تمثل المعادلة التالية التفاعلات بين أيون المعدن و المركب الفوسفوري العضوي الذي يرمز له كونه وحيد الوظيفة الحمضية HA.

$$M^{n+} + n\overline{HA} \rightleftharpoons \overline{MA_n} + nH^+ \qquad (1)$$

$$K_{Ex} = \frac{[\overline{MA_n}]\cdot[H^+]^n}{[M^{n+}]\cdot[\overline{HA}]^n} \qquad D = \frac{[\overline{MA_n}]}{[M^{n+}]}$$

حيث D عامل الاستخلاص و K_{EX} ثابت الاستخلاص

حساب عامل التوزع من خلال التبديل في معادلة ثابت الاستخلاص بالعلاقة التالية $D = K_{Ex} \cdot \left(\frac{[\overline{HA}]}{[H^+]} \right)^n$

عندما نأخذ اللوغاريتم الطبيعي للعلاقة السابقة نحصل على المعادلة التالية :

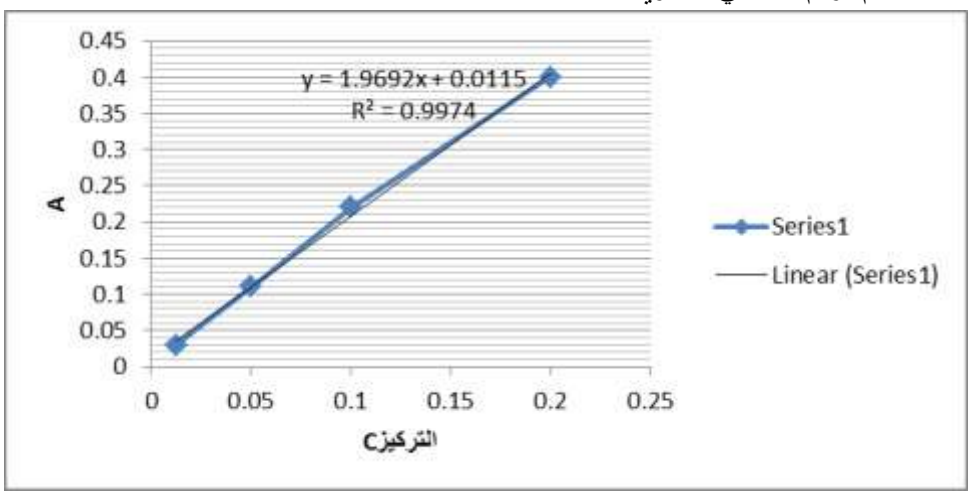
$$\log D = \log K_{Ex} + n \log[\overline{HA}] - n \log[H^+] \qquad (2)$$

و عند دراسة تغير عامل التوزع بدلالة تغير تركيز الحمض المستخلص سوف نحصل على منحني ميله n ، و عندما ندرس تغير عامل التوزع بدلالة تغير قيم ال PH سوف نحصل على منحني ميله n [18].

النتائج والمناقشة:

1- دراسة المنحني العياري لكبريتات النحاس :

تحضر السلسلة العيارية التالية من كبريتات النحاس (0.1, 0.05 , 0.0125 , 0.005 M) و تقاس عند طول موجة 580 nm ثم يرسم المنحني العياري .



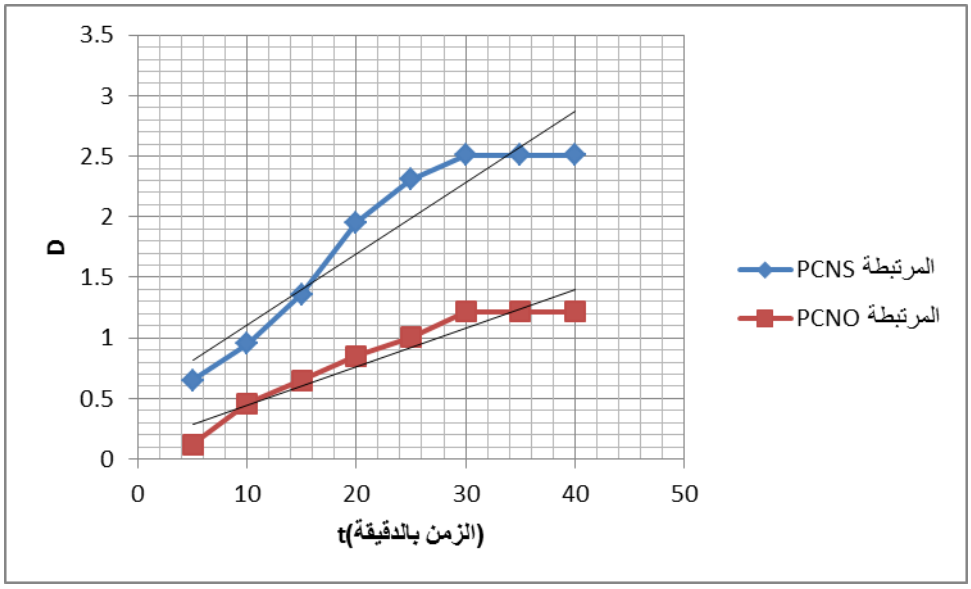
الشكل (3-1) تركيز شوارد النحاس قبل الاستخلاص بدلالة الامتصاص

الشكل (3-1)رقم المنحني العياري الذي يعبر عن الامتصاصية بدلالة تركيز أيون النحاس في الطور المائي (الكبريتات). يستخدم هذا المنحني في تحديد تركيز شوارد النحاس في الطور العضوي بعد الاستخلاص و ذلك بقياس الامتصاصية في الطور المائي (الكبريتات)و باستخدام المعادلة Y = 1.96X يمكن حساب تركيز شوارد النحاس في الطور العضوي حيث Y تمثل الامتصاصية و X التركيز.

2- دراسة عملية استخلاص أيون النحاس لتحديد زمن التوازن للمرتبطتين PCNO,PCNS مع أيون النحاس :

أجريت عملية الاستخلاص في أنابيب مدرجة 50 ml مسدودة بأحكام بواسطة سدادة زجاجية عند درجة حرارة الغرفة و تمت عملية الخلط باستخدام آلة حيث يكون تركيز محلول كبريتات النحاس 0.1M و تركيز المرتبطة 0.2M من أجل تحديد زمن التوازن يمزج 5ml من المحلول المائي مع 5ml من التراكيز السابقة المشار لها في العمل التجريبي من الطور العضوي . يؤخذ بعد 5 دقيقة كمية من الطور المائي في الانبوب الأول و تقاس الامتصاصية عند

طول موجة 580nm مع استمرار عملية الاستخلاص في باقي الأنابيب ، ثم يؤخذ بعد دقيقة 10 دقيقة كمية من الطور العضوي في الأنبوب الثاني و تقاس الامتصاصية مع استمرار الاستخلاص في الأنابيب الباقية ، تكرر عملية الاستخلاص لفترة 40 دقيقة حتى الحصول على ثبات في قيمة الامتصاصية التي تقابلها قيمة زمن 30 دقيقة . يحسب تركيز شوارد النحاس الثنائية في الوسط العضوي من تركيز شوارد النحاس الثنائي الكلي في الوسط المائي قبل الاستخلاص مطروحا" منه تركيز شوارد النحاس الثنائي في الوسط المائي بعد الاستخلاص ، حيث تقاس امتصاصية الوسط المائي بعد استخلاص و تحسب تراكيزها باستخدام المعادلة التالية: Y = 1.96X المستنتجة سابقا" ثم يحسب معامل الاستخلاص D_{Cu} الذي يعطى بالعلاقة التالية : $D_{Cu}=\frac{\text{تركيز شوارد النحاس في الطور العضوي}}{\text{تركيز شوارد النحاس في الطور المائي}}$. [19]

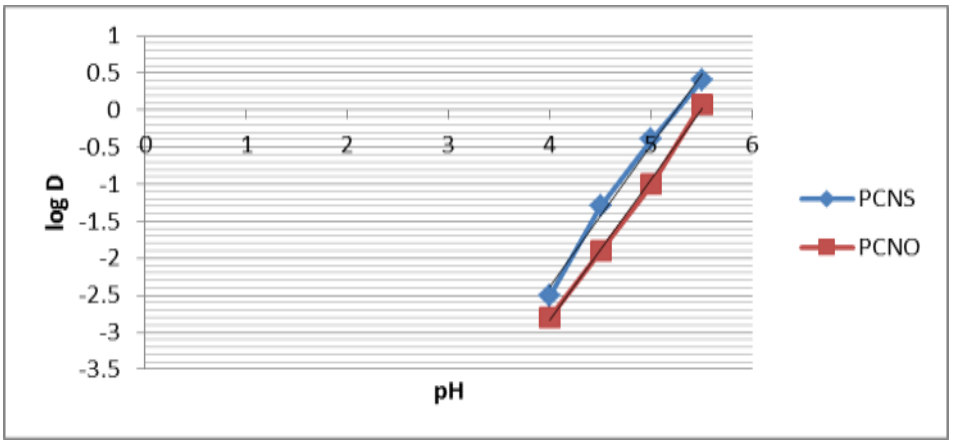


الشكل (3-2) قيمة زمن التوازن في عملية استخلاص أيون النحاس

3-دراسة تغيير عامل توزع أيون النحاس الثنائي بين الطورين و تشمل الدراسة ما يلي :

3-1- دراسة تغير معامل توزع أيون النحاس الثنائي D_{Cu} بدلالة تغير pH في الوسط المائي مع ثبات تركيز المرتبطة في ثنائي كلور الميتان في درجة حرارة الغرفة :

يؤخذ حجم 10 ml بتركيز 0.2 M من المركبين PCNO, PCNS كل منهما على حدا في وسط من ثنائي كلور الميتان و نمزجه مع حجم 10ml بتوكيز 0.1M من كبريتات النحاس في كلا الانبوبين السابقين على أن تكون قيمة pH=4 نكرر العملية للحصول على سلسلة يكون فيها (pH=4-4.5-5-5.5-6) يستخدم حمض الكبريت 1N لتعديل الحموضة، أي قد حضر أربعة أنابيب من المرتبطة PCNO مع كبريتات النحاس وفق سلسلة ال pH السابقة و أربعة أنابيب من المرتبطة PCNS مع كبريتات النحاس وفق سلسلة ال pH السابقة أيضا". و تجرى عملية الاستخلاص برج الأنابيب المحضرة لفتره من الزمن ثم تركها تتوازن (لمدة 30 دقيقة) . يأخذ حجم من الطور المائي و تقاس امتصاصيته و يحسب تركيزه ، ثم يحسب تركيزه في الطور العضوي و يحسب معامل الاستخلاص D_{Cu} بالطريقة المشار اليها سابقا في الفقرة (3-2).



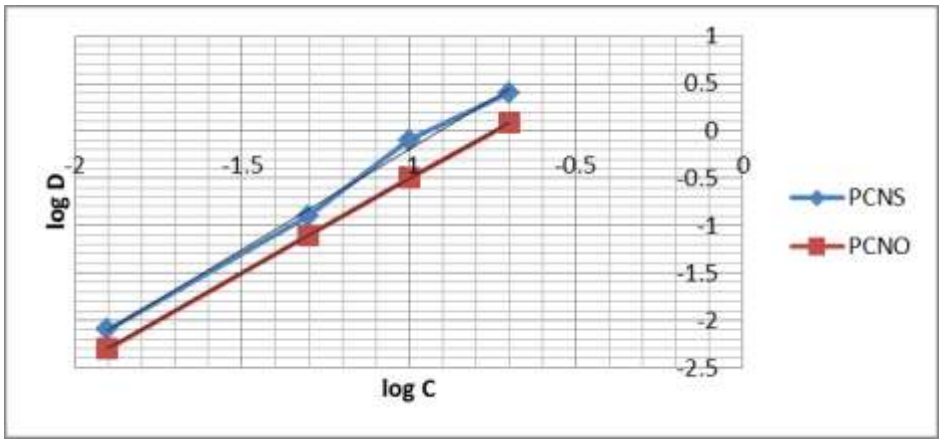
الشكل (3-3) تأثير قيمة pH الوسط على عملية استخلاص أيون النحاس لكل من المرتبطتين PCNS,PCNO

يلاحظ من الشكل (3-3) أن العلاقة بين pH و معامل توزع أيون النحاس الثنائي علاقة طردية بخط مستقيم ميلة يختلف بحسب المرتبطة حيث يكون الميل يساوي 1.907 عندما تكون المرتبطة PCNO بينما يكون الميل 1.92 عند استخدام المرتبطة PCNS ، أي أن القدرة الاستخلاصية لكلا المركبين قد ازدادت عند ازدياد pH الوسط ، يعزى ذلك الى أنه كلما زادت قيم pH انخفض تركيز البروتونات مما يسهل مرور أيونات النحاس أكثر من الوسط المائي الى الطور العضوي بواسطة المركبين الفوسفوريين العضويين مما يرفع من قيمة معامل التوزع D_{Cu} و بالتالي يمكن كتابة معادلة الاستخلاص بالشكل التالي :

$$\text{Log } D_{cu} = \log K_{EX} + n \log [HA] + 2PH$$

3-2-دراسة تغير معامل توزع أيون النحاس D_{Cu} بدلالة تغير تركيز المرتبطة في ثنائي كلور الميتان :

يؤخذ تركيز 0.1M من كبريتات النحاس في وسطها المائي و تؤخذ تراكيز مختلفة من المركبين PCNO,PCNS كل منها على حدا و تحضر السلسلة العيارية التالية (0.005,0.0125,0.05,0.1) في وسط من ثنائي كلور الميتان و تجرى عملية الاستخلاص عند pH=5.5 (يضبطpH باستخدام محلول موقي من حمض الخل و خلات الصوديوم).[20]



الشكل (3-4) لوغاريتم معامل توزع النحاس بدلالة لوغاريتم تركيز المرتبطة

يبين الشكل (3-4) أن معامل توزع أيون النحاس الثنائي يزداد عند زيادة تركيز المرتبطة في كلا المرتبطتين ويمثل بمستقيم ميلة 1.9 عند استخدام مرتبطة من PCNO و يكون ميلة يساوي 2.11 عند استخدام مرتبطة من PCNSو بالتالي نستنتج أن القدرة الاستخلاصية للمركبين الفوسفوريين العضويين تزداد بزدياد تركيز المرتبطة و يعود ذلك الى ازدياد تركيز البروتونات في الطور العضوي و بالتالي تزداد امكانية استخلاص أيونات النحاس مما يرفع قيمة معامل التوزع D_{cu} و يمكن كتابة معادلة الاستخلاص بالشكل التالي :

$$\text{Log } D_{cu} = \log K_{EX} + n \log [HA] + 2PH$$

بالمقارنة بين المرتبطتين يلاحظ أن كفاءة الاستخلاص عند استخدام المرتبطة PCNS تفوق كفاءة الاستخلاص عند استخدام المرتبطة PCNO .

4- الدراسة الطيفية للمرتيطات الفوسفورية العضوية و لمعقداتها مع النحاس الناتجة عن عملية الاستخلاص باستخدام مطيافية IR و HNMR:

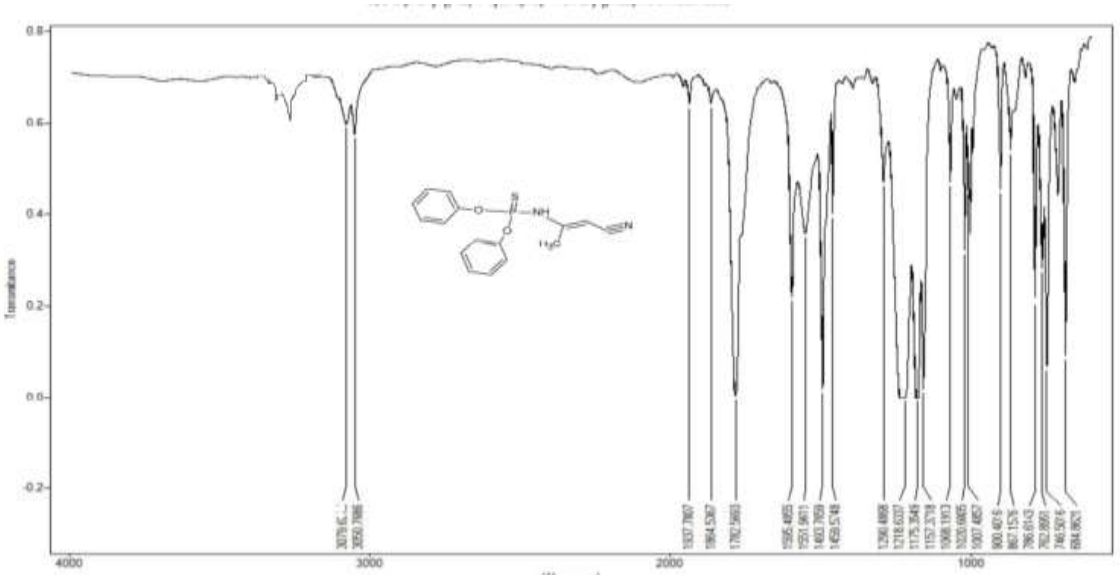
4-1- دراسة طيوف IR للمركب PCNS قبل و بعد الاستخلاص :

سحبت أطياف ما تحت الحمراء للمرتبطات الفوسفورية العضوية (PCNS) و لمعقداتها مع النحاس الناتجة عن عملية الاستخلاص باستخدام الجهاز الآتي :

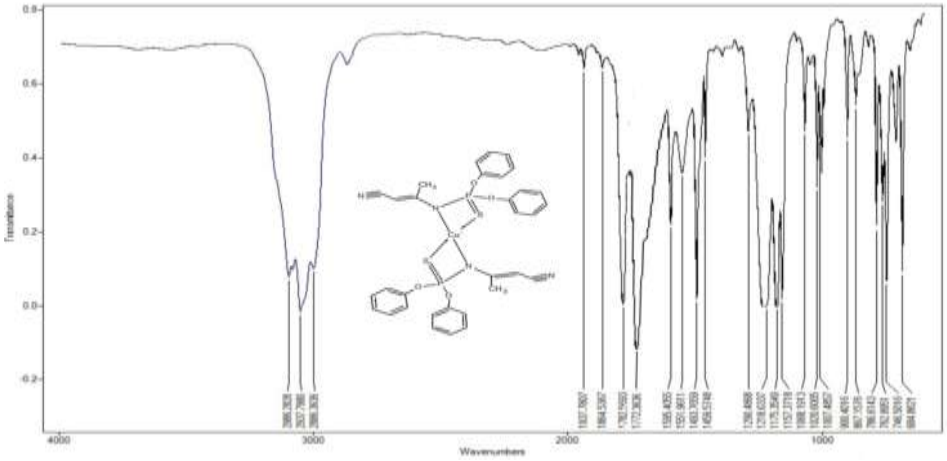
FT/IR – 460 plus (Fourier Transform Infrared Spectrometerb)JAS .CO

بتقنية ضغطها على شكل قرص صلب و استخدام KBr حيث كانت نسبة مزج العينة المدروسة مع كمية KBr (1:100) جزء.

يبين الشكل (3-5) طيف ماتحت الأحمر للمركب PCNS قبل الاستخلاص.



الشكل (3-5) طيف IR للمركب قبل الاستخلاص



الشكل (3-6) طيف المركب IR للمركب PCNS مع أيون النحاس

بالمقارنة بين الشكلين(3-5) و (3-6):

نلاحظ وجود قمة للرابطة N-H في الشكل و قمة للرابطة P=S و اختفاء قمة الرابطة N-H في الشكل و حدوث انزياح لقمة الرابطة P=S نتيجة مشاركة هذه الرابطة في عملية التعقيد كما نلاحظ ظهور قمة للرابطة Cu-S نتيجة التعقيد في الشكل (3-6) ، يبين الجدول (3-2)أهم التغيرات بين الطيفين :

الجدول (3-2) قيم أهم الروابط الموجودة في المرتبطة الحرة و معقدها مع ايون النحاس

المرتبطة العضوية معقدها مع النحاس (II)	قيمة أهم اهتزازات الروابط cm^{-1}			
	CN	N-H	P=S	Cu-S
PCNO	2100	3200	794	-
$(PCNO)_2$-Cu	2100	-	764	570

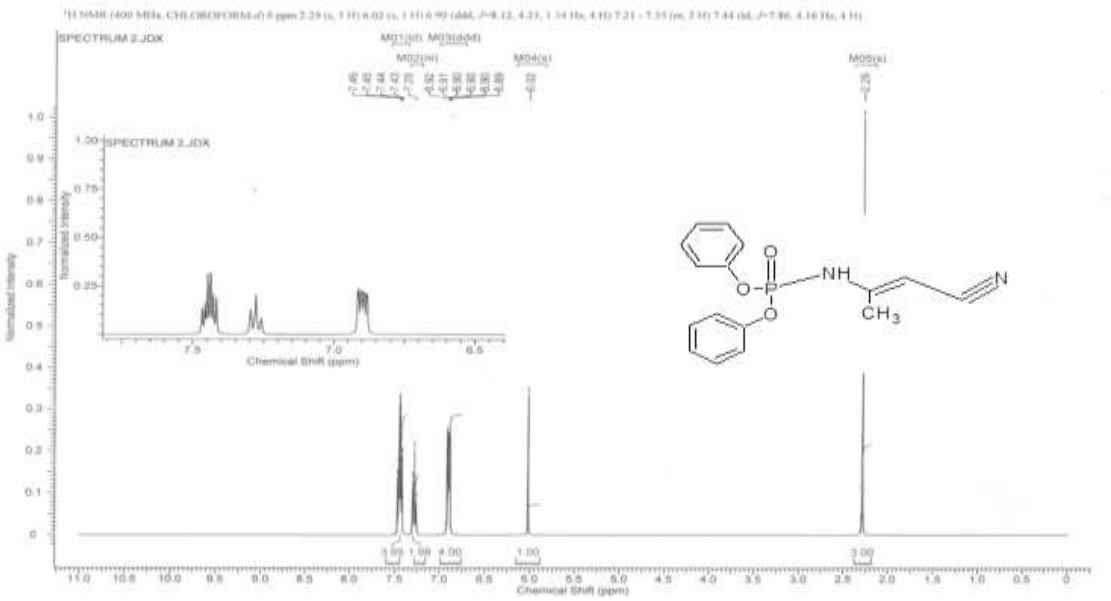
4-2-دراسة طيوف HNMR للمركبPCNO ,PCNS,و قبل و بعد الاستخلاص:

سحبت أطياف الطنين النووي المغناطيسي للمركب PCNO و المركب PCNS و لمعقداتها مع النحاس الناتجة عن عملية الاستخلاص في جهاز الطنين النووي المغناطيسي باستخدام مذيب من CD_3OD .

4-2-1- دراسة طيوف المركب PCNO:

سحب طيف المركب PCNO في جهاز الطنين النووي المغناطيسي الذي يظهر في الشكل (3-7):

ا



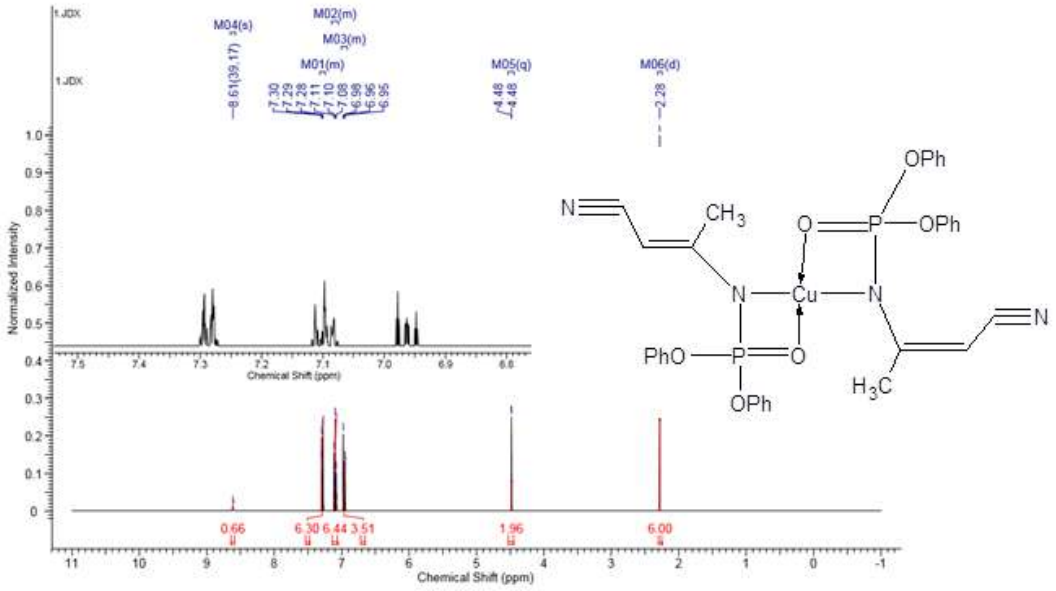
الشكل(3-7) يبين طيف النووي المغناطيسي للمركب PCNO قبل الاستخلاص

يظهر الشكل(3-7) مايلي :

الجدول (3-3) القيم التي تم التوصل اليها في جهاز الطنين النووي المغناطيسي للمرتبطة PCNO

	الانزياح	عدد البرتونات	مجموعة
المرتبطة PCNO	2.29	3	$-CH_3$ خارج الحلقة
	6.02	1	H- المرتبط بذرة C
	6.89-6.90	4	H- ضمن حلقة البنزن
	6.90 – 6.92	2	H- ضمن حلقة البنزن
	7.43-7.46	4	H- ضمن حلقة البنزن

و سحب طيف PCNO بعد الاستخلاص الموجود في الشكل (3-8)



الشكل (3-8)يبين طيف النووي المغناطيسي للمركب PCNO بعد الاستخلاص

يبين الشكل (3-8) ما يلي :

الجدول (3-4) القيم التي تم التوصل اليها في جهاز الطنين النووي المغناطيسي للمعقد Cu-PCNO

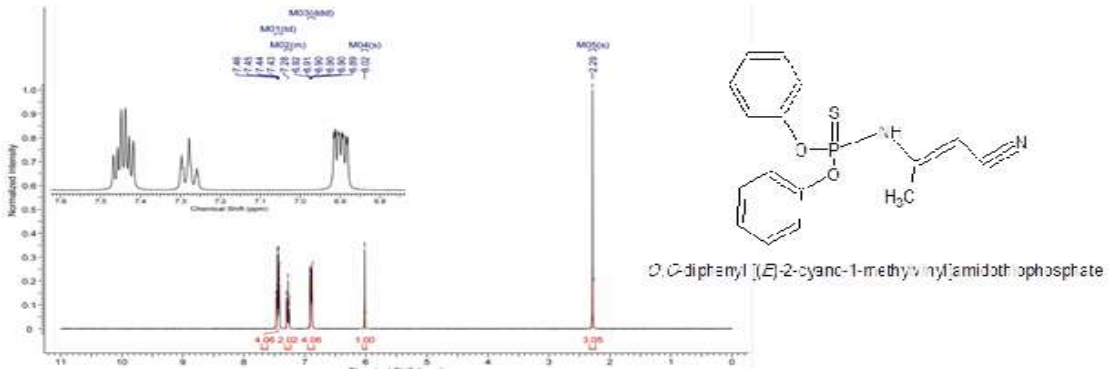
	الانزياح	عدد البرتونات	مجموعة
المعقد $(PCNO)_2$-Cu	2.28	6	$-CH_3$ خارج الحلقة (مجموعتين)
	4.48	2	H- المرتبط بذرة C(مرتبطتين)
	6.95-7.30	19	H- ضمن حلقة البنزن

بالمقارنة بين الطيفين :

يتبين تضاعف عدد البروتونات من أربعة عشر بروتون الي سبعة و عشرون و يفسر ذلك لوجود مرتبطة واحدة قبل الاستخلاص و وجود مرتبطين من المركب PCNO تتشاركان مع ذرة نحاس لتشكيل المعقد ، و يفسر عدم ظهور البروتون في الرابطه C-H خارج الحلقة بسبب المذيب المستخدم .

4-2-2 - دراسة طيوف PCNS:

جرى سحب طيف المركب PCNS المبين في الشكل (3-9)



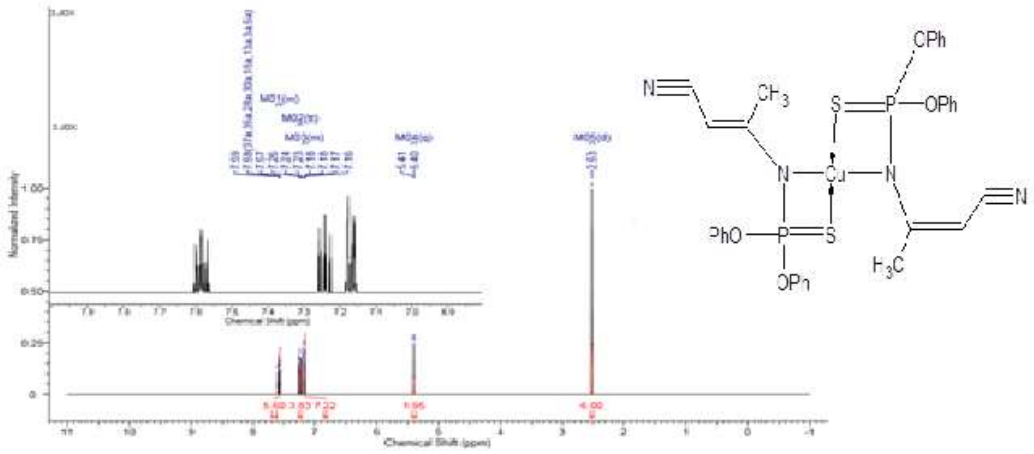
الشكل(3-9) يبين طيف قبل الاستخلاصHNMR للمركب PCNS

و تبين من الشكل ما يلي :

	الانزياح	عدد البرتونات	مجموعة
المرتبطـة PCNS	2.27	3	$-CH_3$ خارج الحلقة
	6.01	1	H- المرتبط بذرة C
	6.90 – 7.50	10	H- ضمن حلقة البنزن

الجدول (3-5) القيم التي تم التوصل اليها في جهاز الطنين النووي المغناطيسي للمرتبطة PCNS

و جرى سحب طيف المركب PCNS بعد التعقيد الذي يظهر في الشكل (3-10)



الشكل(3-10) يبين طيف بعد الاستخلاص HNMR للمركب PCNS

من الشكل يتبين ما يلي :

الجدول (3-6) القيم التي تم التوصل اليها في جهاز الطنين النووي المغناطيسي للمرتبطة Cu-PCNS

	الانزياح	عدد البرتونات	مجموعة
المعقد $(PCNS)_2-Cu$	2.53	6	$-CH_3$ خارج الحلقة (مجموعتين)
	5.40-5.41	2	H- المرتبط بذرة C(مرتبطتين)
	7.16-7.59	18	H- ضمن حلقة البنزن

الاستنتاجات والتوصيات:

1-الاستنتاجات:

1- المركبين فوسفوريين عضويين : O,O ثنائي فينيل [(E)-2- سيانو 1- ميتيل ايتلين] أميدو الفوسفات و O,O ثنائي فينيل [(E) -2 - -سيانو1- ميتل ايتلين) أميدو تيو الفوسفات هي حموض أحادية الوظيفة و ثابتة و لها بنية فراغية محددة و بالتالي القدرة على التعقيد و الاستخلاص.

2- يملك المركب PCNO درجة انصهار أعلى من المركب PCNS.

3- يستنتج من المخططات المرسومة لدراسة تغير معامل التوزع بدلالة تغير تركيز أو معامل توزع أيون النحاس يزداد بازدياد تركيز الحمض الفوسفوري العضوي المستخدم مشكلة خطوطا" مستقيمة و يعود ذلك الى ازدياد

تركيز البروتونات في الطور العضوي و بالتالي تزداد امكانية استخلاص أيونات النحاس مما يرفع قيمة معامل التوزع D_{CU} .

4- كما أظهرت نتائج دراسة معامل التوزع بدلالة تغير قيمة pH ازدياد معامل توزع أيون النحاس مع زيادة قيمة PH بشكل طردي مشكلة خطوط مستقيمة يعزى ذلك الى أنه كلما ازداد ال pH انخفض تركيز البروتونات مما سهل مرور أيونات النحاس أكثر من الوسط المائي الى الوسط العضوي و بواسطة المركب الفوسفوري العضوي مما يرفع من قيمة معامل التوزع D_{cu} .

يشكل من ميل الخطوط السابقة ما يلي :

a) أن تفاعل الاستخلاص يتم وفق المعادلة التالية :

$$Cu^{+2} + 2HA \longrightarrow CuA_2 + 2H^+$$

b) أن توضع المرتبطة في المذيبات العضوية توضع فردي (أحادي أو مونوميري) .

5- يبدي المركب PCNS فعالية استخلاص أكثر من المركب PCNO لأن الكبريت أكثر كهر سلبية من الأوكسجين.

6- تظهر طيوف HNMR أختلافا" واضحا" قبل الاستخلاص و بعده دليل حدوث تعقيد.

التوصيات :

المركبين والمعقدين يمهدان البحث عن الخواص الفيزيائية و الكيميائية

دراسة استخلاص في عدت مذيبات أخرى.

تغيير شروط الاستخلاص مثل درجة الحرارة و قياس انتالبية التفاعل في كل مرحلة .

تطبيق استخدام المركبات المصطنعة على أيونات أخرى.

المراجع:

1- V. M. R. Forrest, D. Scargill, D. R. Spikernell, J. Inorg. Nucl. Chem.31 Landon, 5th Edition,(1969) , p546-556.

2 – Merce Mominguez , Enriqueta Antico , Lather Beyer ,Angel Aguirre ,Santiago Garcia- Garnla , Victoria Salvadd Polyhedron , Fourth Edition (2002)167-169.

3 –Richard H.Daffner Matthew S.Hartman: Clinical Radiology The Essntials , USA , 6th Edition, 2006,p:689.

4 –Horton , Principles of Biochemistry . Fourth Edition, 2006,p: 52-53.

5 – Garyl.Miessler Donald . A.Tarr : Inorganic Chemistry, Moscow , 2008, p:176-180

6 – Lenarcik, B. Ranckyte T. and Kicrzkowska.; *"Spectrophotometric determination of some transition metal ions by 1-octyl-2-methyl imidazole derivative"*, ARS,Separation-Zloty putok, Poland,Vol 18 , 2003,p:154-158.

7 - DOMI´BGUEZ, M`, ANTICO, E, BEYER, L. Liquid_liquid extraction of copper(II) and gold (III) with Nbenzoyl-N`, N`-diethylthiourea and the synthesis of a palladium benzoyl thiourea complex. Polyhedron, Spain. 21, 2002,p: 1429-1437

8- Ali, A.M. (*"Synthesis different azo compounds and study its complexes with several ions"* , Ph.D. Thesis, University of Baghdad.vol 12 ,2015, p : 23

9- Harvey D,Modern Analytical Chemistry , USA,1th Edition , 1999,p: 322-325

10- Atkin, P.W. , *"Physical chemistry"* Oxford university press. 4th Edition(1990)

11-Fan, X. Zhang G.F. and Zhu C *" Effect of different organic solvents on extraction and stability constant of complexes"* ,Analyst, vol(123) .(1998),p:109-112.

12 MISHR S.DEVI N B Liquid-liquid extraction of copper(II) from chloride media by Cyanex 923 in kerosene [J]. Journal of the SouthAfrican Institute of Mining and Metallurgy, 2012,p.11

13_SINGH, HISKEY G B. Solvent extraction of copper by Cyanex 272, [J]. Hydrom etallurgy, 2007, 37: pp. 129−147.

14- Osland J, Introduction to Ultraviolet and Visible Spectrophotometry , 2th, Edition(2001).

15- Moein Nouaman, Unerwartete Reaction von Diphenoxythiophosphoryl chlorid, Malaysia, Vol.164 , 2000, p.103-129

16-S. Jomethan, S.Nimitz, Experiments in Organic Chemistry, University of New Mexico,USA, 1991.

17-H.Houton, Laboratory Manual Organic Chemistry, 8th, Hart-Carine, 1991.

18- Poskanzer, A. M., & Foreman, B. M., J. inorg. nrrrl. Chern., 1994, p:16.

19 Prince, R. G. H., & Hunter, T. G., Chen. Engng Sci., 1998, p:60

20 - B.K. Kumar, J.R. Reddy, K.J. Sarma L.S. and Reedy A.V. *"Arapid and sensitive extraction spectrophotometric determination of Copper (II) in pharmacentical and environmental samples using Benzildithiosemicarbazone"* Anal. VOL 19, 2013,p: 19, 43-49.