



جمهورية العراق  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة ذي قار - كلية العلوم  
قسم الكيمياء

تحضير وتشخيص بعض مركبات ازو – ازوميثين واستخدامها في استخلاص ايون

الكاديوميوم الثنائي بطريقة استخلاص نقطة الغيمة

رسالة مقدمة الى

مجلس كلية العلوم – جامعة ذي قار

وهي جزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير العلوم في الكيمياء

من قبل:

ميعاد نكاد عوض

بكالوريوس علوم كيمياء

2010

بإشراف

أ.د. ساهر عبد الرضا علي

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿اللَّهُ لَا إِلَهَ إِلَّا هُوَ الْحَيُّ الْقَيُّومُ لَا تَأْخُذُهُ سِنَّةٌ وَلَا نَوْمٌ لَهُ مَا فِي  
السَّمَاوَاتِ وَمَا فِي الْأَرْضِ مَنْ ذَا الَّذِي يَشْفَعُ عِنْدَهُ إِلَّا  
بِإِذْنِهِ يَعْلَمُ مَا بَيْنَ أَيْدِيهِمْ وَمَا خَلْفَهُمْ وَلَا يُحِيطُونَ بِشَيْءٍ  
مِّنْ عِلْمِهِ إِلَّا بِمَا شَاءَ وَسِعَ كُرْسِيُّهُ السَّمَاوَاتِ وَالْأَرْضَ وَلَا  
يَئُودُهُ حِفْظُهُمَا وَهُوَ الْعَلِيُّ الْعَظِيمُ﴾

صدق الله العلي العظيم

## المقومون

المقوم العلمي :-

أ. د. طارق زباري جاسم

كلية التربية للعلوم الصرفة | جامعة البصرة

العدد :- ٣٠ س / ١٠١

التاريخ :- ٤ / ٤ / ٢٠١٨

المقوم اللغوي :-

أ.م. د. ماجد جميل كاظم

كلية الاعلام / جامعة ذي قار

العدد :- ٣٠ س / ٢٨٥

التاريخ :- ١ / ١١ / ٢٠١٧

## مصادقة عمادة كلية العلوم

استنادا الى الصلاحيات المخولة لنا نصادق على ما جاء في قرار لجنة المناقشة

أعلاه.



التوقيع:

عميد كلية العلوم: أ.د. محمد عجة عودة

اللقب العلمي: أستاذ

العنوان: جامعة ذي قار - كلية العلوم

التاريخ: / / 2018

### توصية الأستاذ المشرف

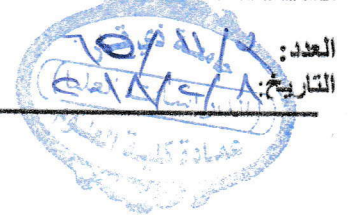
اقر ان اعداد هذه الرسالة جرى تحت اشرافي في قسم الكيمياء-كلية العلوم-جامعة ذي قار كجزء من متطلبات نيل شهادة الماجستير في علوم الكيمياء .

|                                    |
|------------------------------------|
| التوقيع                            |
| اسم المشرف: أ.د. ساهر عبدالرضا علي |
| اللقب العلمي : أستاذ               |
| التاريخ : ٢٠١٧ / /                 |

### توصية رئيس قسم الكيمياء

بناءً على التوصية المقدمة من قبل الأستاذ المشرف احيل هذه الرسالة الى لجنة المناقشة لدراستها وبيان الرأي فيها .

التوقيع :  
الاسم : أ.م.د. إبراهيم عبود فليفل  
اللقب العلمي : أستاذ مساعد  
التاريخ : ٢٠١٧ / /



الى / قسم الكيمياء

م/ استلال الكتروني

تحية طيبة .....

اشارة الى طلبكم الصادر في تاريخ ( 2018/1/25 ) نحيل اليكم تقرير الاستلال قبل التقويم العلمي لرسالة طالبة الماجستير ( ميعاد نكاد عوض ) الموسومة ب: ( Synthesis and characterization of some new Azo \_Azomethine compounds and using them in the extraction of (  $cd^{+2}$  ) Ion by method cloud – point extraction ) , قد بلغت نسبته (2%) فقط.

أ.م.د. هيثم عبدالامير مينا  
م. العميد للشؤون العلمية  
والدراسات العليا

المرفقات//  
تقرير ورقي  
قرص CD

نسخه منه الى/

- ❖ مكتب السيد العميد المحترم/للتفضل بالاطلاع.....مع التقدير.
- ❖ مكتب السيد معاون العميد العلمي المحترم / للتفضل بالاطلاع .....مع التقدير
- ❖ ملفه الاستلال .

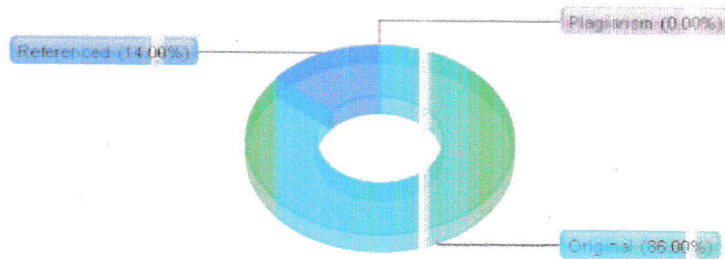
## Plagiarism Detector v. 1041 - Originality Report:

Analyzed document: 2/1/2018 8:55:47 AM

ميعاد نكاد عوض , الجانب العملي , تحضير وتشخيص بعض مركبات  
( cd+2 ) آزو - آزوميثين الجديدة واستعمالها في استخلاص ايون  
.docx" بطريقة استخلاص نقطة الغيمة

Licensed to: haider al-mahmood\_License2

Relation chart:



Distribution graph:

Comparison Preset: Word-to-Word. Detected language: Arabic

Top sources of plagiarism:

Processed resources details:

23 - Ok / 8 - Failed

[Show other Sources:]

Important notes:

Wikipedia:

Google Books:

Ghostwriting services:

Anti-cheating:

[not detected]

[not detected]

[not detected]

[not detected]

Excluded Urls:

Included Urls:

Detailed document analysis:

/  
( 1-2 ) w:t/w المواد الكيميائية  
الجدول ( 1-2 ) يبين المواد الكيميائية المستخدمة للرقم  
المواد الكيميائية  
الصيغة الجزيئية  
الوزن الجزيئي

تعهد بالتعهد التام بما جاء في مضمون كتاب وزارة التعليم العالي والبحث العلمي/جهاز الاشراف والتقويم المرقم ج ت/425 الصادر بتاريخ 2014/3/24، والمبلغ اليها بكتاب رئاسة جامعة ذي قار/قسم البحث والتطوير المرقم 4704/54/7 والصادر بتاريخ 2014/3/31، عند اعداد الرسالة أو الاطروحة الموسومة:

لتحليل واستخدام بعض مبادئ آيزنهاور في  
الجديدة واستخدامها في استخلاص آيون (٢٠١٦)  
بمعرفة استخلاص ثقافة الفنون

ويخالفه نتحمل نحن الموقعون أدناه المسؤولية القانونية حال وجود ما يخالف مضمون الكتاب أعلاه أو ما يناقض أخلاقيات البحث العلمي.

| الاسم                               | القسم والكلية أو المعهد | التوقيع | التاريخ               |
|-------------------------------------|-------------------------|---------|-----------------------|
| 1- المشرف الاول: د. سامر عبد الرزاق | كليات العلوم            |         | ٢٠١٦ / ٦ / ٢٦         |
| 2- المشرف الثاني:                   |                         |         | ..... / ..... / ..... |
| 3- طالب الدراسات: هبة نجاد عيسى     | كليات العلوم            |         | ٢٠١٦ / ٦ / ٢٦         |

#### ملاحظات هامة:

- 1- تعتبر استمارة التعهد هذه جزء من متطلبات اعتماد مشاريع طلبة الدراسات العليا وتوزيع المشرفين على الطلبة.
- 2- تطبيق استمارة التعهد هذه على السادة المشرفين على الرسالة أو الاطروحة وعلى طلبة الماجستير والدكتوراه.
- 3- السطر العلمي هو سرقة نتائج فكري، وعند الاقتباس ضرورة الاشارة للمصدر، وفي حالات الاقتباس ضرورة إعادة صياغة الفقرة المقتبسة دون الخروج من حدود فكرة الفقرة الأصلية المقتبسة والمشار إليها في متن الرسالة أو الاطروحة.
- 4- تشمل استمارة التعهد هذه الرسائل والاطاريح التي لم تنجز حتى تاريخ كتاب جهاز الاشراف والتقويم أدناه.
- 5- أعدت استمارة التعهد هذه امتثالا للفقرة 4 من كتاب وزارة التعليم العالي والبحث العلمي/جهاز الاشراف والتقويم المرقم ج ت/425 الصادر بتاريخ 2014/3/24 والمبلغ اليها عن طريق كتاب رئاسة جامعة ذي قار/قسم البحث والتطوير المرقم 4704/54/7، بتاريخ 2014/3/31.

| ت | اسم الخبير الاحصائي                         | نوع المشورة              | الملاحظات |
|---|---------------------------------------------|--------------------------|-----------|
| 1 | أ.د. راشد علال<br>صون                       | مراجعة لسم وجود<br>احصاء | /         |
| 2 | الأستاذ المساعد<br>الدكتور عبد الله الكبيسي | /                        | /         |
| 3 | أ.د. علال صون                               | =                        | =         |

| الخبير الاحصائي                                | التوقيع |
|------------------------------------------------|---------|
| 1- أ.د. راشد علال صون                          | /       |
| 2- الأستاذ المساعد<br>الدكتور عبد الله الكبيسي | /       |
| 3- أ.د. علال صون                               | /       |

24.1.2018

عنوان الرسالة أو الاطروحة: تحضير وتنظيم بعض مركبات  
ازو-أزوميثين الجديدة واستخدامها في  
استخلاص ايون ( $H^{+}$ ) بطريقة استخلاص نقطة الفوعة

أني الطالب: هبة نكار عوص ..... أتعهد بتولي وتنظيم الدراسة الاحصائية بنفسني من دون  
المساعدة بكتابة الجانب الاحصائي من قبل أساتذة.

التوقيع: /

التاريخ: 24.1.2018

ملاحظة: أعدت هذه الاستمارة استنادا الى كتاب وزارة التعليم العالي والبحوث العلمي / جهاز الاشراف والتقويم  
العلمي ذي العدد ج ع/2043 الصادر بتاريخ 2014/11/10 والمبلغ اليها عبر كتاب رئاسة جامعة ذي قار- قسم  
الشؤون العلمية والدراسات العليا ذي العدد 7/ 54 /14447 الصادر بتاريخ 2014/11/19.

# الاهداء

الى من جرعت الكأس فارغا لتسقينني قطرة حب  
الى من كلت اناملها لتقدم لي لحظة سعادة  
الى الغالية التي لا أرى الا امل الا في عينيها  
الى من كان دعائها سر نجاحي .....الى ملاكي في الحياة  
امي الحبيبة

الى سندي وقوتي  
الى من عوضني حنان والدي  
الى من وبفخر أقول له ابي  
اخي حبيبي

الى من تذوقت معهم اجمل اللحظات  
اخوتي واخواتي

بكل حب الى رفيق دربي  
الى من سار معي نحو الحلم .....خطوة بخطوة  
بذرناه معا .....وحصدناه معا  
وسنبقى معا ....بأذن الله  
زوجي

# تهنك وعرفان

الحمد لله رب العالمين.. والصلاة والسلام على سيد الخلق اجمعين الرسول  
محمد الكريم واله الطيبين الطاهرين.

اود ان اعبر عن خالص شكري وامتناني العميق الى من واصل على نصحي  
وارشادي لتناول موضوع دراستي على نحو علمي رصين استاذي أ.د. ساهر عبد  
الرضا علي الذي ادين له بجهوده العلمية طوال مدة الدراسة.

بأمتنان صادق اتقدم بالشكر الجزيل الى عمادة كلية العلوم متمثلة أ.د. محمد  
عجه عوده عميد الكلية والسيد معاون العميد للشؤون العلمية أ.م.د. هيثم  
عبدالامير ولرئيس قسم الكيمياء أ.م.د. إبراهيم عبود فليف وجميع اساتذتي لتهيأة  
فرصة الدراسة ولتقديمهم كافة التسهيلات الممكنة لإكمال متطلبات البحث مع  
امنياتى لهم بالنجاح الدائم والعطاء المستمر.

ولا يسعنى الا العرفان بالجميل والشكر لجميع اساتذتي على دعمهم المتواصل  
ومساعدتهم الجديه لتسهيل مهمة اتمام الدراسة.

ويطيب لى ان اتقدم بالشكر الوافر الى جميع زملائي طلبة الدراسات العليا قسم  
الكيمياء واسأل الله لهم التوفيق.

ومع خالص وفائى وامتنانى لكل يد امتدت لمساعدتي واكف تضرعت بدعاء  
لأجلي والحمد لله رب العالمين..

## الخلاصة

تضمنت الدراسة تحضير مركبات جديدة من الأزو - آزو ميثين ( $L_1, L_2$ ) من تفاعل قواعد شف المحضرة مع املاح الدايازونيوم .

فقد حضر مركبين من قواعد شف من تفاعل الالديهايد (2-هيدروكسي نفتالديهايد ) مع امينات مختلفة احدهما بنزايل داي امين والآخر اورثو فينيلين داي امين.

كما حضرت املاح الديازونيوم من تفاعل امينات اروماتية ( الانيلين والاورثوتولودين ) مع نترت الصوديوم بوجود حامض الهيدروكلوريك المركز.

كما شخست الليكاندات المحضرة باستخدام تقنيات التحليل الدقيق للعناصر (CHN) وطيف الاشعة تحت الحمراء (IR) وكانت النتائج متطابقة مع الصيغ التركيبية لليكاندات المقترحة.

كما تضمن البحث دراسة امكانية استخدام الليكاندين في استخلاص ايون ( $Cd^{2+}$ ) من محاليل مائية باستخدام طريقة استخلاص نقطة الغيمة CPE ولقد تم دراسة الظروف المثلى للاستخلاص من تأثير درجة الحرارة وزمن التسخين وحجم HCl وتركيز الليكاند وحجم مادة الشد السطحي للوصول الى افضل نسبة توزيع (D) وبالتالي افضل نسبة مئوية لاستخلاص ايون ( $Cd^{2+}$ ) حيث تم ملاحظة بانه افضل نسبة توزيع ونسبة مئوية لاستخلاص ايون ( $Cd^{2+}$ ) مع  $L_1$  كانت عند تركيز  $10^{-2} M$  من الكاشف  $L_2$  و درجة حرارة ( $80^\circ C$ ) وزمن (30 min) وتركيز HCl هو 1 M وحجم 0.4 ml من مادة الشد السطحي.

## المحتويات

| الصفحة | الموضوع         | ت |
|--------|-----------------|---|
| I      | الخلاصة         |   |
| V      | قائمة الاشكال   |   |
| VI     | قائمة الجداول   |   |
| VI     | قائمة المخططات  |   |
| VII    | قائمة المختصرات |   |

### الفصل الأول: المقدمة

| الصفحة | الموضوع                                       | ت     |
|--------|-----------------------------------------------|-------|
| 1      | أزو - أزوميثين                                | 1-1   |
| 2      | تحضير أزو - أزوميثين                          | 2-1   |
| 4      | قواعد شف                                      | 3-1   |
| 5      | تحضير قواعد شف                                | 1-3-1 |
| 6      | اصباغ الازو                                   | 4-1   |
| 6      | تحضير اصباغ الازو                             | 1-4-1 |
| 8      | الاستخلاص                                     | 5-1   |
| 9      | استخلاص نقطة الغيمة                           | 6-1   |
| 10     | خصائص المواد التي تقلل من الشد السطحي         | 1-6-1 |
| 12     | اختيار وخصائص المواد التي تقلل من الشد السطحي | 2-6-1 |
| 13     | ميكانيكية استخلاص نقطة الغيمة                 | 3-6-1 |
| 14     | التحليل العام لاستخلاص نقطة الغيمة            | 4-6-1 |
| 17     | العوامل المؤثرة على استخلاص نقطة الغيمة       | 5-6-1 |
| 17     | تطبيقات استخلاص نقطة الغيمة                   | 6-6-1 |
| 19     | الهدف من البحث                                | 7-1   |

## الفصل الثاني

| الصفحة | الموضوع                                                          | ت     |
|--------|------------------------------------------------------------------|-------|
| 20     | المواد الكيميائية المستخدمة                                      | 1-2   |
| 21     | الأجهزة الكيميائية المستخدمة                                     | 2-2   |
| 22     | طرائق التحضير                                                    | 3-1   |
| 22     | تحضير قواعد شف                                                   | 1-3-1 |
| 24     | تحضير املاح الديازنيوم                                           | 2-3-2 |
| 25     | تحضير مركبات أزو – آزوميثين                                      | 3-3-2 |
| 27     | الدراسات الطيفية                                                 | 4-2   |
| 27     | اختيار الطول الموجي المناسب                                      | 1-4-2 |
| 27     | طريقة جوب                                                        | 2-4-2 |
| 27     | استخلاص نقطة الغيمة لايون $Cd^{+2}$                              | 5-2   |
| 27     | تحضير المحاليل القياسية والكواشف                                 | 1-5-2 |
| 28     | الطريقة العامة لاستخلاص نقطة الغيمة للكاديوم باستخدام الليكاندين | 2-5-2 |
| 28     | دراسة تأثير تركيز الكاشف $L_1$                                   | 3-5-2 |
| 29     | دراسة تأثير درجة الحرارة على كفاءة الاستخلاص                     | 4-5-2 |
| 29     | دراسة تأثير الزمن على كفاءة الاستخلاص                            | 5-5-2 |
| 29     | دراسة تأثير تركيز $HCl$                                          | 6-5-2 |
| 29     | دراسة تأثير حجم مادة الشد السطحي                                 | 7-5-2 |

### الفصل الثالث

| الصفحة | الموضوع                                            | ت     |
|--------|----------------------------------------------------|-------|
| 30     | تشخيص المركبات المحضرة                             | 1-3   |
| 30     | التحليل الدقيق للعناصر                             | 1-1-3 |
| 31     | طيف الأشعة تحت الحمراء (IR)                        | 2-1-3 |
| 34     | اختيار الطول الموجي الاعظم                         | 2-3   |
| 35     | طريقة جوب                                          | 3-3   |
| 37     | دراسة العوامل المختلفة المؤثرة على كفاءة الاستخلاص | 4-3   |
| 37     | تأثير تركيز الليكاند على كفاءة الاستخلاص           | 1-4-3 |
| 38     | تأثير الزمن على كفاءة الاستخلاص                    | 2-4-3 |
| 40     | تأثير درجة الحرارة على كفاءة الاستخلاص             | 3-4-3 |
| 41     | تأثير تركيز HCl على كفاءة الاستخلاص                | 4-4-3 |
| 42     | تأثير حجم مادة الشد السطحي على كفاءة الاستخلاص     | 5-4-3 |
| 44     | الاستنتاجات                                        |       |
| 44     | التوصيات                                           |       |
| 45     | المصادر                                            |       |

## قائمة الاشكال

| الصفحة | الموضوع                                                     | رقم الشكل |
|--------|-------------------------------------------------------------|-----------|
| 11     | بنية عامة لتوضيح شكل المذيلات                               | 1-1       |
| 11     | تراكيب المواد التي تقلل من الشد السطحي                      | 2-1       |
| 14     | ميكانيكية فصل الصور في عملية استخلاص نقطة الغيمة            | 3-1       |
| 15     | مخطط توضيح التحليل العام لاستخلاص نقطة الغيمة               | 4-1       |
| 16     | خطوات استخلاص نقطة الغيمة في المواد العضوية                 | 5-1       |
| 32     | طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند $L_1$                        | 1-3       |
| 33     | طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند $L_2$                        | 2-3       |
| 34     | طيف امتصاص المنطقة المرئية لمعقد $Cd^{2+}$ , $L_1$          | 3-3       |
| 35     | طيف امتصاص المنطقة المرئية لمعقد $Cd^{2+}$ , $L_2$          | 4-3       |
| 36     | يوضح طريقة جوب لأرتباط ايون $Cd^{2+}$ بواسطة الليكاند $L_1$ | 5-3       |
| 36     | يوضح طريقة جوب لأرتباط ايون $Cd^{2+}$ بواسطة الليكاند $L_2$ | 6-3       |
| 38     | تأثير تركيز الليكاند $L_2$ على استخلاص $Cd^{2+}$            | 7-3       |
| 39     | تأثير الزمن على استخلاص $Cd^{2+}$                           | 8-3       |
| 40     | تأثير درجة الحرارة على استخلاص $Cd^{2+}$                    | 9-3       |
| 42     | تأثير تركيز HCl على استخلاص $Cd^{2+}$                       | 10-3      |
| 43     | تأثير حجم مادة الشد السطحي على استخلاص $Cd^{2+}$            | 11-3      |

## قائمة الجداول

| الصفحة | الموضوع                                                                                        | رقم الجدول |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 20     | المواد الكيميائية المستخدمة                                                                    | 1-2        |
| 30     | التحليل الدقيق للعناصر في الليكاندات                                                           | 1-3        |
| 31     | يبين اهم الحزم الظاهرة في أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة بوحدة (cm <sup>-1</sup> ) | 2-3        |
| 38     | تأثير تركيز الليكاند على استخلاص ايون Cd <sup>2+</sup>                                         | 3-3        |
| 39     | تأثير الزمن على استخلاص ايون Cd <sup>2+</sup>                                                  | 4-3        |
| 40     | تأثير درجة الحرارة على استخلاص ايون Cd <sup>2+</sup>                                           | 5-3        |
| 42     | تأثير تركيز HCl على استخلاص ايون Cd <sup>2+</sup>                                              | 6-3        |
| 43     | تأثير حجم مادة الشد السطحي على استخلاص ايون Cd <sup>2+</sup>                                   | 7-3        |

## قائمة المخططات

| الصفحة | الموضوع                                     | رقم المخطط |
|--------|---------------------------------------------|------------|
| 4      | تحضير قواعد شف بطريقة التكتيف               | 1-1        |
| 6      | التفاعل العام لقواعد شف                     | 2-1        |
| 7      | ميانيكية تكوين اصباغ الأزو                  | 3-1        |
| 22     | خطوات تحضير قاعدة شف لليكاند L <sub>1</sub> | 1-2        |
| 23     | خطوات تحضير قاعدة شف لليكاند L <sub>2</sub> | 2-2        |
| 25     | خطوات تحضير الليكاند L <sub>1</sub>         | 3-2        |
| 26     | خطوات تحضير الليكاند L <sub>2</sub>         | 4-2        |

## قائمة المختصرات

| ت  | المختصر          | الاسم                              |
|----|------------------|------------------------------------|
| 1  | TLC              | Thin layer chromatography          |
| 2  | FT.IR spectra    | Fourier transform infrared spectra |
| 3  | E%               | The percent of Extraction          |
| 4  | D                | Distribution Ratio                 |
| 5  | DMF              | Di methyl formamide                |
| 6  | Ar               | Aryl group                         |
| 7  | B.D.H            | British Drug House                 |
| 8  | °C               | Degrees Celsius                    |
| 9  | g                | Gram                               |
| 10 | µg               | Microgram                          |
| 11 | ml               | milliliter                         |
| 12 | min.             | Minutes                            |
| 13 | ppm              | Part per million                   |
| 14 | KBr              | Potassium Bromide                  |
| 15 | IR               | infrared spectra                   |
| 16 | cm <sup>-1</sup> | Reciprocal centimeter              |
| 17 | nm               | nano meter                         |

# الفصل الأول

## مركبات آزو - آزوميثين

### Preface

### 1-1: تمهيد

ان مركبات آزو-آزوميثين التي هي عبارة عن مركبات تحتوي على مجاميع الأزو ( $N=N$ ) والآزوميثين ( $C=N$ )، تدخل في العديد من الصناعات مثل الصناعات البلاستيكية والجلدية والمنسوجات والورق والليزر وكذلك تدخل في الكثير من التطبيقات المختلفة مثل الغذائية والعلاج وغيرها. (1)

ان الألوان التي تظهرها الأصباغ المختلفة تعود الى احتوائها على الكروموفورات المسؤولة عن الألوان مثل مجاميع الأزو ( $N=N$ ) والآزوميثين ( $C=N$ ) والحلقات الأروماتية غير المتجانسة المحتوية على الأوكسجين والنيتروجين والكبريت. (1-2)

استخدمت قبل القرن التاسع عشر الاصباغ من أصل حيواني او من أصل نباتي والتي تعود الى مختلف الأنواع الكيميائية مثل الفلافونويد (أصفر) والأنثراكوينون (أحمر) والأندكويد (أزرق وبنفسجي). (3)

وتعد مركبات الآزوميثين ومركبات الأزو من التراكيب المهمة في المجالات الطبية والصيدلانية. (4) واقتُرحت رابطة الآزوميثين والتي قد تكون مسؤولة عن النشاطات الحيوية حيث شوهدت في المركبات المحتوية على مجاميع الأزو والآزوميثين والميثوكسي فكرة نافعة لفحص تأثير امتلاك كل المجاميع الفعالة المذكورة أعلاه في تركيب واحد. (5)

ان جزءا من الاهتمام الكيميائي هو زيادة استخدام أصباغ الأزو-آزوميثين في المنسوجات والجلد والصناعات البلاستيكية. (6) لاهمية مركبات الأزو-آزوميثين فقد ظهر اهتمام كبير في الوقت الحاضر بتخليق هذه المركبات. (7)

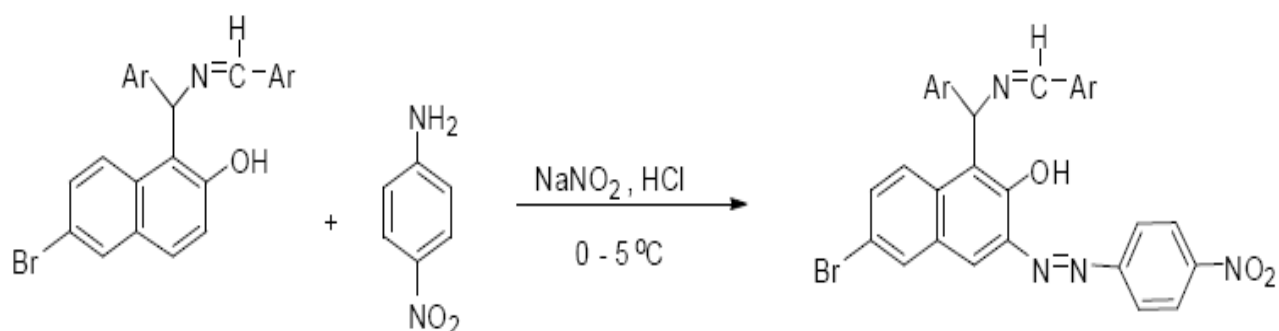
خلقت مركبات من نوع الأزو-آزوميثين وشخصت بواسطة تقنيات مختلفة مثل مطيافية الأشعة تحت الحمراء ومطيافية الأشعة المرئية وفوق البنفسجية ومطيافية الرنين النووي المغناطيسي ومطيافية الكتلة والتحليل العنصري. (8)

يأتي الاهتمام بالمركب الذي يعمل كليكند من ميزات مثل الطبيعة الكيميائية وعدد وترتيب المانحات للليكاند فضلا عن اقتران الليكاند والتعويض والمرونة اللذين ينتجان أنواعا مختلفة من الجزيئات مناسبة لاستعمالات عديدة. (9)

## 2-1 تحضير مركبات آزو-آزوميثين Synthesis of azo-azomethine compounds

حضرت العديد من مركبات آزو-آزوميثين من تفاعل

1((aryl benzylideneamino)(arylphenyl)methyl)-6-bromo naphthalene-2-ol مع  
(5).p-Nitro aniline

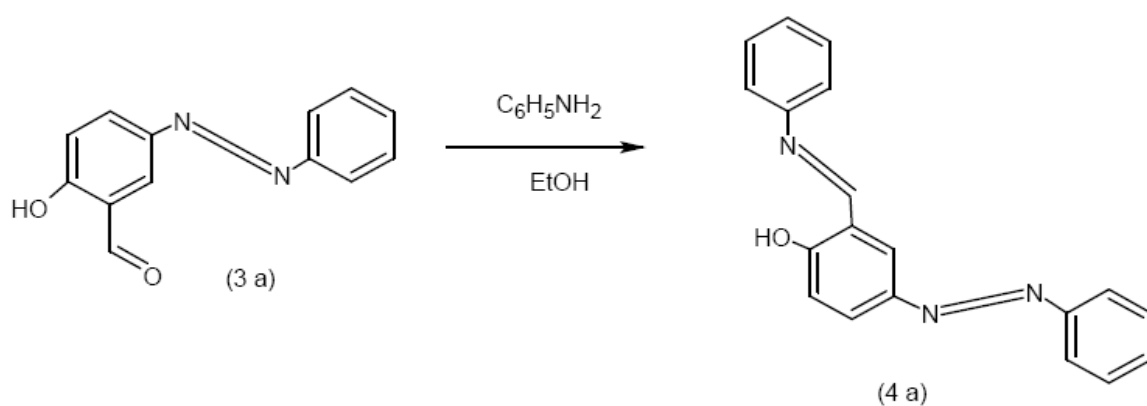


مخطط (1):

1((Ar amino)(Ar)methyl)-6-bromo-3-(4-nitro phenyl)diazenyl) naphthalene-2-ol

وحضر مركب آزو-آزوميثين جديد من تفاعل الانيلين مع مركب آزو

## 2- hydroxy-5-[(E)-phenyldiazenyl]benzaldehyde (3a)<sup>(7)</sup>.



مخطط (2)

4-[(E)-phenyldiazenyl]-2-[(E)-(phenylimino)methyl]phenol.(4a)

درست أطياف الرنين النووي المغناطيسي لمركب آزو-آزوميثين (4a) وبينت النتائج ظهور اشارة في الموقع (13.87) جزء بالمليون (10,7) هذه الازاحة الكيميائية يمكن ان تنسب الى بروتون مجموعة (OH-) المتأصر هيدروجينيا.

مركب الالديهيد (3a) المحتوي على مجموعة الأزو اظهر حزمة امتصاص في الموقع (10.32) جزء بالمليون كحزمة مفردة تعود الى بروتون مجموعة (CHO-) حيث اختفت حزمة الالديهيد في مركب الأزو-آزوميثين. (4a) (7)

بروتون مجموعة الأزوميثين ظهر في الموقع (9.17) جزء بالمليون كحزمة مفردة. طيف الرنين النووي المغناطيسي للمركب (4a) اظهر حزم ثنائية في المواقع (8.30-8.32) جزء بالمليون بالاضافة الى الحزم في المواقع (8.04-7.99) جزء بالمليون وحزم ثنائية في المواقع (7.88-7.87) جزء بالمليون تعود الى بروتونات الفينول المتضمنة مجموعة (OH) سم-1 (11,7).

واظهر أيضا حزم متعددة في المواقع (7.62-7.57) جزء بالمليون تعود الى البروتونات الاروماتية، ودرست أطياف المنطقة اشعة تحت الحمراء حيث أظهر طيف مركب الأزو-آزوميثين (4a) حزمة عريضة في الموقع (3420) سم-1 يقابل حزمة اهتزاز مجموعة (OH-) الموجودة في المركب. (1,7)

واظهر المركب ايضا حزمة في الموقع (3049) سم-1 تشير الى حزم (C-H) الاروماتية في المركب، وأظهر مركب الأزو-آزوميثين (4a) في الموقع (1620) سم-1 تشير الى مجموعة الأزوميثين (CH=N) التي لم تظهر في طيف المادة الاولى (3a) لكنها تشكلت في المركب الناتج كنتيجة لتفاعل التكثيف (7,12) هذه الحزمة تراح في المعقدات المعدنية باتجاه التردد الواطئ بسبب ارتباط النيتروجين بالأيون الفلزي هذا يمكن ان يفسر بواسطة انسحاب الالكترونات من ذرة النيتروجين الى أيون الفلز بالارتباط.

واظهر المركب (4a) حزمة في الموقع (1463) سم-1 تشير الى مجموعة (N=N)، وايضا اظهر المركب حزمة في الموقع (3420) سم-1 تقابل مجموعة (OH-) التي ظهرت في الموقع (3415) سم-1 في طيف معقد النيكل الثنائي مع المركب، وظهرت اشارة في الموقع (3046) سم-1 تعود الى مجموعة (C-H) الاروماتية في المعقد، الحزمة في الموقع (1618) سم-1 تعود الى (C=N). (7) هذه القيم تظهر توافق جيد مع القيم المذكورة في الادبيات.

اظهر طيف المركب حزمة في الموقع (3420) سم-1 والتي تقابل مجموعة (OH-) التي ظهرت في الموقع (3439) سم-1 في طيف معقد النحاس الثنائي مع المركب، حزمة مجموعة (C-H) الاروماتية

ظهرت في الموقع (3039) سم<sup>1</sup> في طيف المعقد، الحزمة في الموقع (1613) سم<sup>1</sup> تقابل حزمة اهتزاز مجموعة (C=N).<sup>(7)</sup>

اظهر المركب حزمة في الموقع (3420) سم<sup>1</sup> المقابلة لمجموعة (OH-) التي ظهرت في الموقع (3458) سم<sup>1</sup> في طيف معقد الكوبلت الثنائي مع المركب، الحزمة المقابلة لمجموعة الايمين ظهرت في الموقع (1611) سم<sup>1</sup>.<sup>(7)</sup>

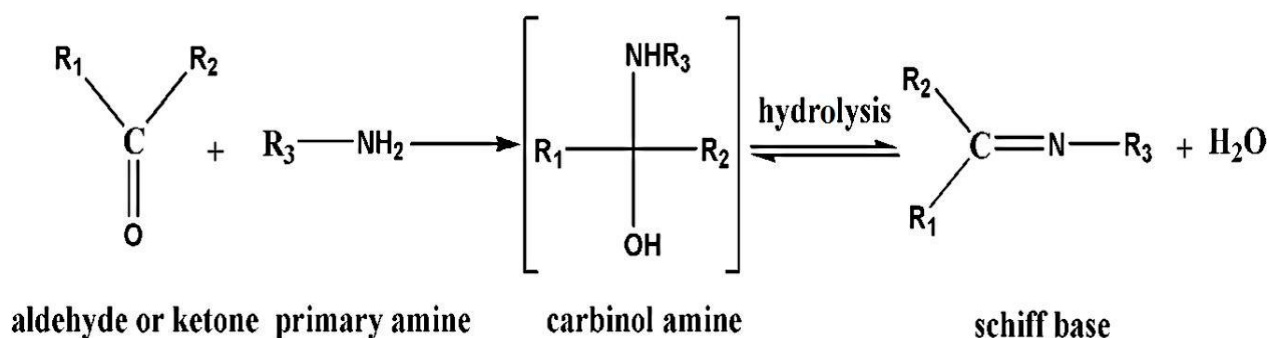
ظهرت حزم في المواقع (530،455) سم<sup>1</sup> عائدة الى مجاميع Cu-O,CuN على التوالي. في طيف الأشعة تحت الحمراء للمعقدات الحزم العائدة الى مجاميع (M-N) و (M-O) تحدد بين المواقع (447-455) سم<sup>1</sup> و (569-530) سم<sup>1</sup> على التوالي.<sup>(13,7)</sup>

## Schiff bases

### 3-1- قواعد شف

هي عبارة عن مركبات كيميائية تحتوي على مجموعة وظيفية عبارة عن اصرة مزدوجة بين النايتروجين والكربون تسمى (Azo methine group)

تم تحضيرها لأول مرة من قبل العالم الالمانى هوغو شف **Hugo Schiff** عام 1864م<sup>(14)</sup> من تكاثف الامينات الاولى مع الالديهايدات والكيثونات الحاوية على مجموعة الكربونيل تبعا للمخطط التالي (1-1).<sup>(15)</sup>



المخطط (1-1) تحضير قواعد شف بطريقة التكثيف

والصيغة العامة له  $R_1R_2-C=N-R_3$  حيث ان  $R_1, R_2$  مجموعة اليقاتية او اروماتية او ذرة هيدروجين او مجموعات غير متجانسة اما  $R_3$  فهي حلقة بنزين معوضة او غير معوضة<sup>(16)</sup>.

وتعرف ايضا هذه المركبات بالاييمينات **imines** وتسمى بذلك نسبة الى المركبات المشتقة منها مثل الانيلات (anils) من الانيلين والبنزيلات (Benzaniles) المشتقة من المشتقة منها البنزلديهايد بالاعتماد على طبيعة مجاميع  $R_1, R_2, R_3$ , حيث تدعى بالاييمينات اذا كانت  $R_1$

مجموعة اريل اما بالنسبة للانيلات وتكون فيها  $R_1, R_2$  مجموعة اليقاتية او اروماتية او ذرة هيدروجين بينما تكون  $R_3$  مجموعة فنيل معوضة او غير معوضة. (17)

وتسمى قواعد شف المشتقة من الالديهيدات بالالديمينات (Aldimines) (18) ومن الكيتونات بالكيتايمين (Ketimines) (19) اما عند تكاثف الالديهيدات او الكيتون مع هيدرازيدات حامض مناسب بوجود مذيب مناسب لذلك فان قواعد شف تسمى الهيدروزونات (Hydrozones) (20).

تعتمد استقرارية قواعد شف على نوع كل من الامين والالديهيد او الكيتون المحضر منه ، حيث ان قواعد شف التي تحضر من الالديهيدات الالفاتية تتميز بأنها سهلة التبلر وغير مستقرة . (21)

ان رابطة قاعدة شف ( $C=N$ ) تتكون بصورة اسهل مع الالديهيدات عما في الكيتون ، والسبب في ذلك هو كون مركز تفاعل الالديهيد اقل اعاقا بالمقارنة مع مركز تفاعل الكيتون ، وكذلك فان ذرة كاربون الكاربونيل في الكيتون قد تعطي كثافتها الالكترونية وتصبح اقل شحنة الكترونية بالمقارنة مع ذرة كاربون الكاربونيل للالديهيد . (22)

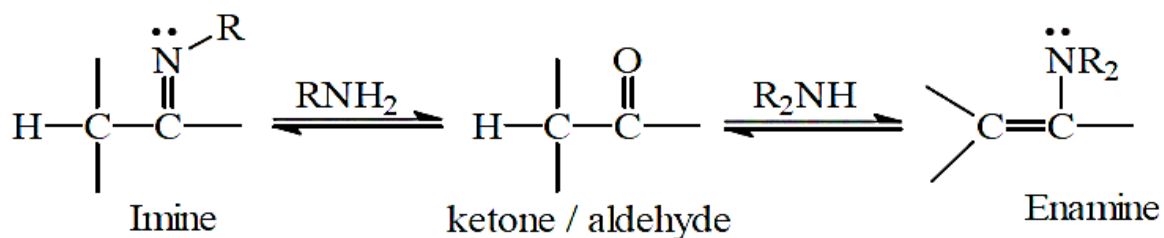
## Preparation of Schiff Bases

### 1-3-1- تحضير قواعد شف

تحضر قواعد شف بعدة طرق واكثرها شيوعا هي طريقة التفاعل التكتيفي وهي طريقة التكتيف المباشر بين المركبات الكاربونيلية مع الامينات الأولية

حيث يتم حذف جزيئة ماء وتكوين الشف مجموعة الايمين ( $-C=N-$ ) والتفاعل يتم بوجود عامل مساعد او بدون وجوده احيانا (23). غالبا مايحضر التفاعل بإضافة قطرات من حامض معدني كحامض الهيدروكلوريك (24) او حامض عضوي مثل حامض السلفونيك (25) او حامض الخليك الثلجي (26).

ان حدوث التفاعل يعتمد على وفرة البروتونات التي تزيد او تحفز انتزاع مجموعة الهيدروكسيل من المركب الوسطي كاربينول امين، يمكن ان يعاق التفاعل عند عدم وجود هذه البروتونات ، الامر الذي يؤدي الى عدم تكوين الايمين . وغالبا مايتم التفاعل بالتصعيد الارجاعي لمركبات الالديهيد او الكيتون والامين حيث ينتج عن تفاعل الامينات الأولية ( $R-NH_2$ ) مع الالديهيد او الكيتون الايمين (Imine)، لكن اضافة الامينات الثانوية الى الالديهيد او الكيتون ينتج الاينامين (Enamine) (27) كما في المخطط (2-1) :



المخطط (2-1) التفاعل العام لقواعد شف

## Azo dyes

## 4-1- اصباغ الآزو

تشكل مركبات الآزو حوالي 60-70 % من جميع انواع الاصباغ (28) ويرجع سبب تسميتها باصباغ الآزو الى وجود مجموعة الآزو (-N=N-) اذ ترتبط ذرات النتروجين بذرات الكربون ذات التهجين  $SP^2$  والمرتبطة بالنظام الاروماتي (29). حضرت اصباغ الآزو اول مرة عام 1858م عندما أكتشف الباحث **Peter Griess** (30) تفاعل الدسترة **diazotization** وهو عبارة عن تفاعل نترت الصوديوم مع حمض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك في محلول بارد مكوناً حامض النتروز الذي يتفاعل بدوره مع الأمين الاروماتي لتكوين ملح الديازونيوم **Diazonium Salt**

هو عبارة عن كاشف الكتروفيلى ضعيف نسبياً لكنه يستطيع الاقتران مع المركبات الاروماتية الحاملة لمجاميع واهبة للإلكترونات (مجاميع نيوكليوفيلية) مثل الامينات أو الفينولات منتجاً أصباغ الآزو ذات الأهمية البالغة في صناعة الأصباغ والأدوية فضلاً عن فائدتها التحليلية في تقدير العديد من المركبات.

## Preparation of Azo dyes

## 1-4-1 تحضير اصباغ الآزو

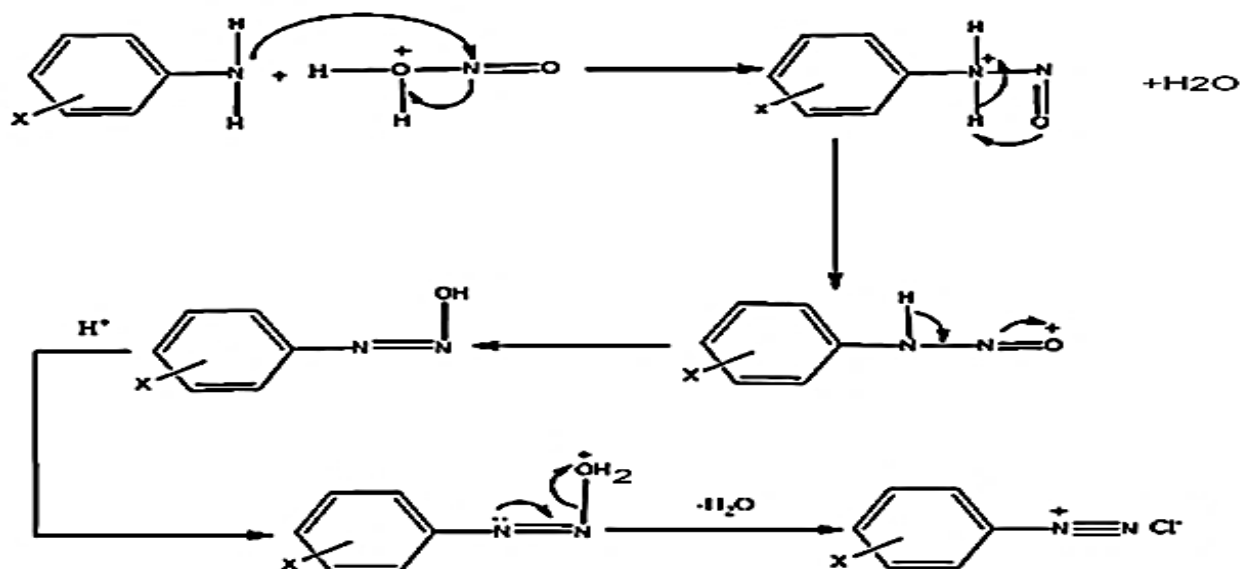
### 1- الطريقة المباشرة

تتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات النايترى الاروماتية بوجود خلاص الصوديوم او الخراصين وتستخدم هذه الطريقة في تصنيع مركبات الآزو بنزين المتناظرة. (31)

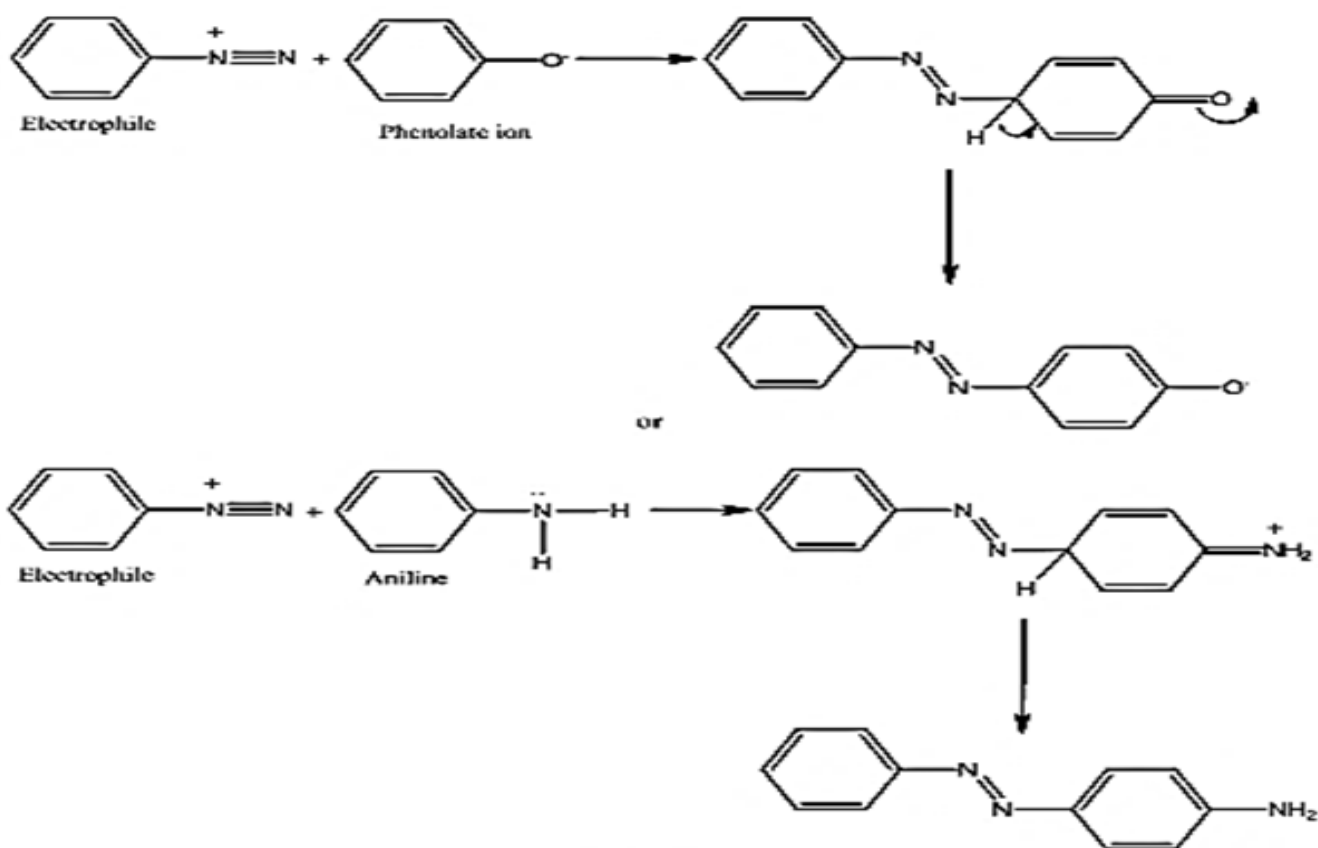
### 2- الطريقة غير المباشرة

تتضمن هذه الطريقة اختزال مركبات النايترى عن طريق تفاعل يطلق عليه تفاعل الدسترة **Diazotization** هو تفاعل الذي يتضمن تفاعل نترت الصوديوم مع حامض الهيدروكلوريك أو الكبريتيك في محلول بارد مكوناً حامض النتروز والذي يتفاعل بدوره مع الأمين الاروماتي لتكوين ملح الديازونيوم **Salt Diazonium** الذي يمتلك صفات الكتروفيلية تمكنه من الازدواج **Coupling** وبشكل سريع

بالمركبات ذات الكثافة الالكترونية العالية . وان اقتران هذه الاملاح بالامينات او الفينولات سيؤدي الى تكوين مركبات الازو. (32,33) ، ميكانيكيات تكوين اصباغ الازو(34) موضحة في المخطط (1 - 3) .



### Diazotization Process



### Coupling Reaction

مخطط (1-3): ميكانيكية تكوين اصباغ الازو

## Extraction

## 5-1 – الاستخلاص

الاستخلاص عملية فصل بين مكونات مزيج من المواد الصلبة او السائلة تعتمد على الاختلاف بين ذوبانية هذه المكونات وتحقق بواسطة مذيبات انتقائية ويستفاد منها في الكيمياء التحليلية والصناعات النفطية والغذائية والدوائية حيث اكتسبت طريقة الاستخلاص في السنين الاخيرة موقعا متميزا كأحدى تقنيات الفصل ذات الفعالية العالية وذلك لسهولة وساطتها واتساع مدى تطبيقاتها<sup>(35)</sup> وهي من طرق الفصل غير المباشرة وذلك لأن الطور المساعد يضاف من قبل المحلل الكيميائي ولا يتكون نتيجة التفاعل الكيميائي<sup>(36)</sup>.

ان المذاب سوف يخضع لعملية اتران عندما تتساوى الطاقة الحرة للمادة المذابة في كلا الطورين، ولقد تم استخدام الاستخلاص بفصل عناصر الاثرية النادرة ومجموعة اليورانيوم الانتقالية التي اعتمدت كأحدى القواعد الاساسية في مشروع مانهاتن (Manhattan project) لفصل العناصر المستخدمة في تطوير القنبلة الذرية. ان عملية الاستخلاص بالمذيب تعني بالمفهوم الواسع استخلاص صلب-سائل وعمليات استخلاص سائل – سائل، يطلق عادة على استخلاص صلب - سائل اسم الاذابة الانتقائية حيث يستخدم مذيب انتقائي في استخلاص صلب - سائل يذيب أحد المكونات من دون المكونات الاخرى للنموذج<sup>(37)</sup>.

اما الاستخلاص بواسطة تقنية سائل – سائل فتعتمد على توزيع وانتقال المذاب بين طورين سائلين لا يمتزجان ولا يتأثران ببعضهما<sup>(37)</sup>.

ان المذاب سوف يخضع لعملية اتران عند تساوي الطاقة الحرة للمذاب في كلا الطورين وان الاستخلاص بالمذيب يوظف مبدأ التوزيع بين الاطوار كمبدأ للفصل الذي يتضمن عبور مادة ما خلال الحدود الفاصلة بين الاطوار. ففي الاستخلاص بالمذيب نحن نتعامل مع طورين وملح يتوزع بينهما حيث ان العمل يجري تحت ضغط ودرجة حرارة ثابتين لذا سيكون عدد المتغيرات التي يمكن ان يوصف فيها النظام هو التركيز وهذا يعني إذا اخذنا التركيز في طور سيكون التركيز في الطور الاخر ثابت إذا فأن هناك علاقة بين تركيز الملح بين الطورين.

كذلك هنالك عدد كبير من المذيبات التي تستخدم في عمليات الاستخلاص بالمذيب قد تكون مذيبات قطبية مثل الاسيتون وولات الاثيل او غير قطبية مثل البنزين والهيبتان والتي لها دور كبير في عملية الاستخلاص لذا يجب اختيار المذيب المناسب<sup>(38)</sup>.

خلال العقدين الماضيين، بدأت اتجاهات جديدة في منهجيات الاستخلاص تأخذ قبولها من قبل الباحثين في أغلب الاوساط كبديل للاستخلاص سواء سائل- سائل او صلب- سائل<sup>(39)</sup>.

تميزت عيوب أساليب الاستخلاص باستخدام كميات كبيرة من المذيبات العضوية وكفاءة الاستخلاص تتأثر بنوع المادة المحللة، وبعضها مقيد في استخدام أدوات محددة، استخدام معدات ذات تكلفة عالية، لا تتوفر دائماً في العديد من المختبرات وتستهلك وقتاً نسبياً. (40,41,42)

وقد أدخلت طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة كبديل للمذيبات العضوية على نطاق واسع في استخلاص وتركيب المعادن والمركبات العضوية، وأصبحت واحدة من الخطوات الأكثر تركيزاً المسبقة لتعزيز حساسية الاستخلاص في المعادن والمركبات العضوية. (43)

## 6-1 - استخلاص نقطة الغيمة Cloud-Point Extraction (CPE )

كان أول استخدام لاستخلاص نقطة الغيمة (CPE) يعود إلى أعمال واتانابي وزملائه (1976) من خلال استخدام السطوح غير الأيونية لتكوين مذيلات تقلل من الشد السطحي للسائل المذاب في المحاليل المائية كبديل لاستخلاص الايونات المعدنية (43,44,45,46).

بعد ذلك، نشرت مراجع حديثة ومثيرة للاهتمام جداً تغطي جوانب مختلفة من إجراء تقييم (CPE) وتطبيقاتها على تحديدات الايونات المعدنية والجزئيات العضوية.

تستند منهجية (CPE) من حيث المبدأ على توزيع المحلل بين السطحين (السطوح غير الأيونية والسطح المائي) لتكون في وضع يمكنها من التأثير مع المذيلات وبالتالي يتم فصلها وتركز في حجم صغير جداً من المرحلة الغنية بالمادة السطحية.

تعمل هذه المرحلة كمذيب عضوي مع المحلل المستخلص المقسم بين هذه المرحلة والطور المائي الذي يحتوي على كميات صغيرة جداً من المادة السطحية المذابة (47,48). وعند تسخين المحلول على درجة حرارة حرجية (الدرجة التي لا يكون فيها فرق في الطور بين السائل وبخاره) يطلق على درجة الحرارة تلك بدرجة الغيمة (CPT) للسطوح غير الأيونية.

لقد تم تطوير (CPE) إلى حد كبير في اتجاهين متوازيين، سواء من حيث منهجية (CPE) وأنظمة الكشف التحليلية التي رافقت تحديد التحاليل. لذا تم تحقيق نجاح كبير يمتد من فهم سلوك الغيوم للسطوح المختلفة مع درجات الحرارة، وآليات استخلاص الأنواع غير العضوية والعضوية بين المرحلتين، للحصول على طريقة استخلاص جيدة للتشخيص، حتى تحقيق إجراءات استخلاص قوية تتميز بالبساطة والسرعة والامتثال لنهج الكيمياء التحليلية الخضراء (49-52).

فمن المستحيل أن نفهم عمل المذيلات في طريقة تحليل معينة أو التنبؤ بدقة نتائج دمج المذيلات إلى طريقة جديدة للتحليل دون فهم المذيلات نفسها.

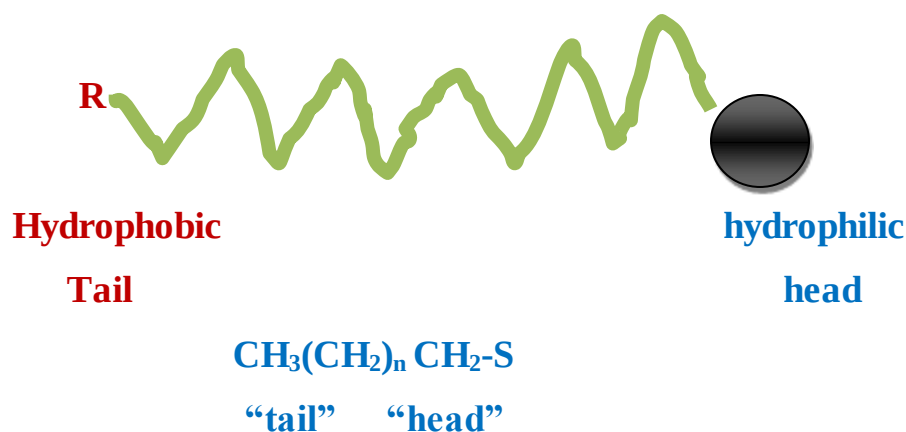
وبهذا فإن قدرات المذيبات يجب ان تكون معروفة من قبل المحلل ويعود استخدام المذيبات في الكيمياء التحليلية الى هذه القدرة (53).

ان استخدام استخلاص نقطة الغيمة **CPE** كطريقة استخلاص بديلة للمذيبات العضوية التقليدية التي تستخدم في طرق الاستخلاص الاخرى ذلك لأمتلاكها العديد من المزايا مثل :

- 1- التكلفة المنخفضة: اذ يستخدم أدوات المختبر البسيطة جدا والاقتصادية في استهلاك المواد الكيميائية.
- 2- بساطة الإجراءات، فإنه لا يتطلب مهارة شخصية.
- 3- الكفاءة العالية. فإنه يعطي عامل تركيز عالي جدا لمجموعة واسعة من التحليلات غير العضوية والعضوية مع نتائج استخلاص عالية بسبب فصلها وتركيزها في حجم صغير جدا من المرحلة الغنية بالمادة السطحية (0.2-0.5 مللتر). لذا لا حاجة لإعادة خطوة الاستخلاص.
- 4- طريقة آمنة: أقل سمية من طرق الاستخلاص الأخرى لأن كميات منخفضة من السطوح منخفضة السمية تحل محل المذيبات العضوية السامة المعتادة وتوليد عدد قليل من المخلفات المختبرية. وبالإضافة إلى ذلك، غير قابلة للاشتعال والتقليل من المخاطر في عملية الاستخلاص وهو يتفق مع مبدأ "الكيمياء الخضراء".
- 5- الأتمتة: يمكن أن يقترن مع أنظمة التدفق، ولكن هناك حاجة إلى المزيد من الأعمال لأتمتة هذا الإجراء بالكامل.
- 6- انخفاض حد الكشف: يعطي عامل التخصيب عالية مما يعزز حساسية نظام الكشف إلى جانب إجراء **CPE** مما يؤدي إلى خفض حد الكشف عن تحليلها.
- 7- التطبيقات: يمكن أن ينطبق على مجموعة واسعة من أيونات المعادن والأنواع العضوية ذات طبيعة متفاوتة إلى حد كبير (57, 58).

#### 1-6-1- خصائص المواد التي تقلل من الشد السطحي:

إن العوامل السطحية أو "المذيبات" هي مركبات عضوية تحتوي على جزئين. واحد هو جزء محب للماء (الرأس) وهي مجموعة صغيرة مشحونة أو قطبية وجزء كاره للماء (الذيل) يدل على سلسلة الهيدروكربونية طويلة أو حلقة العطرية، للعمل على الحد من الذوبان في الماء. يحتوي السطح النموذجي على بنية **R-X** حيث **R** عبارة عن سلسلة هيدروكربونية، والتي يمكن أن تحتوي على ذرات من 8 إلى 18 ذرة من الكربون، و **X** هي مجموعة الرأس القطبية أو الأيونية (59,60). ويوضح الشكل (1-1) بنية بسيطة عامة من جزيء السطحي.



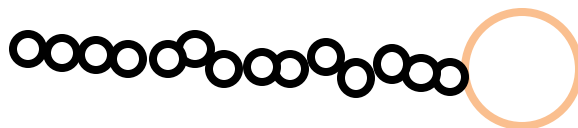
الشكل (1-1): بنية عامة لتوضيح شكل المذيلات

يستند التصنيف الكيميائي الأكثر شيوعاً للمواد التي تقلل من الشد السطحي إلى طبيعة المجموعة القطبية، وبالتالي يمكن تصنيفها إلى غير الأيونية والأيونية (الموجبة والانيونية) والمتذبذبة ويبين الشكل (2-1) تراكيب المواد التي تقلل من الشد السطحي<sup>(61)</sup>.

Hydrophobe

$\rightleftharpoons$  hydrophile

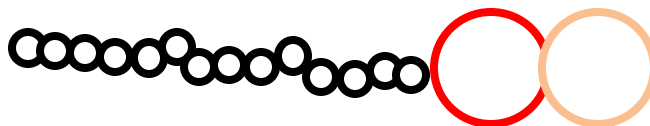
a)



b)



c)



d)



الشكل (2-1): تراكيب المواد التي تقلل من الشد السطحي.

## 1-6-2 - اختيار وخصائص المواد التي تقلل من الشد السطحي:

حتى الآن، فإن غالبية تطبيقات (CPE) لتحليل المعادن والمركبات العضوية التي ركزت على توظيف السطوح غير الأيونية التي تشمل عائلة تريتون. هذا لأنهم جميعا متاحة تجاريا من درجة عالية النقاء ومنخفضة التكلفة ومستقرة وغير متطايرة وغير سامة ومتوازنة للماء وصديقة للبيئة. كما أنها لا تحتوي على عدد محدد من وحدات أكسيد الإيثيلين (62).

يمكن تصنيف الجزء الرئيسي من السطوح غير الأيونية إلى الكحول، بولي ايثر إسترات (63). ومن خصائصها تكون محبة للماء بوجود سلسلة اثيلين كلايكول التي يتم الحصول عليها بالتكثيف المتعدد لأوكسيد الاثيلين وتدعى بولي ايثر كسليت.

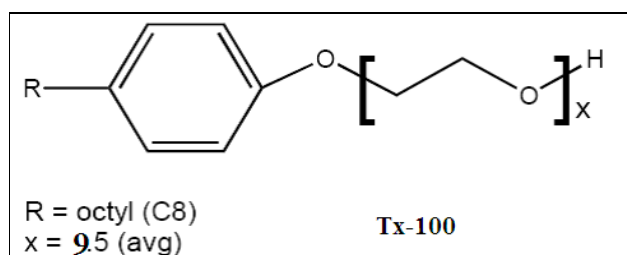
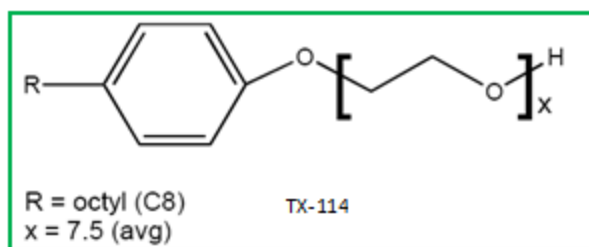
تعتمد درجة حرارة نقطة الغيمة على بنية المادة السطحية وعلى تركيزها. وبالنسبة للمواد غير الأيونية المؤكسدة التي تظهر سلوكا غريبا فيما يتعلق بدرجات الحرارة في نطاق معين من درجات الحرارة فإن قابلية ذوبانها تتناقص مع زيادة في درجة الحرارة ليسمح بترسب المواد عند نقطة الغيمة. هذا السلوك الشاذ للإيثوكسيد غير الايوني وكذلك إمكانية ضبط التوازن (محب للماء – كاره للماء) يجعلها مفيدة بشكل خاص لتحضير تراكيب المواد المعقدة.

وغالبا ما يشار إلى هذه العوامل السطحية على أنها بوليمرات ايثرية لأنها تحتوي على جزيئات محبة للماء من اوكسيد بولي ايثلين او كلايكول بولي ايثلين الذي يحتوي على بنية متكررة  $(CH_2CH_2O)_n$  حيث  $n$  بشكل عام في نطاق يتراوح بين 10 و 100 وحدة (64).

أكثر السطوح غير الأيونية شيوعا المستخدمة في الاستخلاص والتركيز المسبق من قبل (CPE) هي:

### - عائلة تريتون

هذه العائلة متوفرة تجاريا تحت علامات تجارية مختلفة ذات اسم كيميائي عام مثل بولي اوكتيل فينول. ان عملية الفصل المستخدمة في (CPE) تعتمد على السطوح غير الايونية تريتون X-114 (ن = 7-8) وتريتون X-100 (ن = 9-9.6). الاسم الكيميائي للتريتون X-114 او (TX-114) هو بولي اوكسي اثيلين 7.5 أوكتيل فينيل الأثير. في حين أن الاسم الكيميائي للتريتون X-100 او (TX-100) هو الأثير بولي أوكسي اثيلين 9.5 أوكتيل فينيل وتركيبهما:



قد استخدمت العديد من المجموعات البحثية بنجاح تريتون **X-114** في إجراءات الاستخلاص. بالمقارنة مع غيرها من السطوح غير الأيونية، تريتون **X-114** لديه امتصاص الأشعة فوق البنفسجية منخفضة؛ وبالتالي، فإنه لن يتداخل مع تحديد أنواع المعادن وانخفاض درجة الحرارة نقطة الغيمة وكثافة عالية، مما يسهل فصل المرحلة بواسطة الطرد المركزي.

مع ذلك فإن **X-114** و **X-100** على حد سواء للذوبانية في الماء و غير قابلة للذوبان في الهيدروكربونات الأليفاتية وامتزاج مع معظم المذيبات القطبية والهيدروكربونات العطرية وتكون مستقرة كيميائياً في معظم المحاليل الحامضية، والقلوية (65,66).

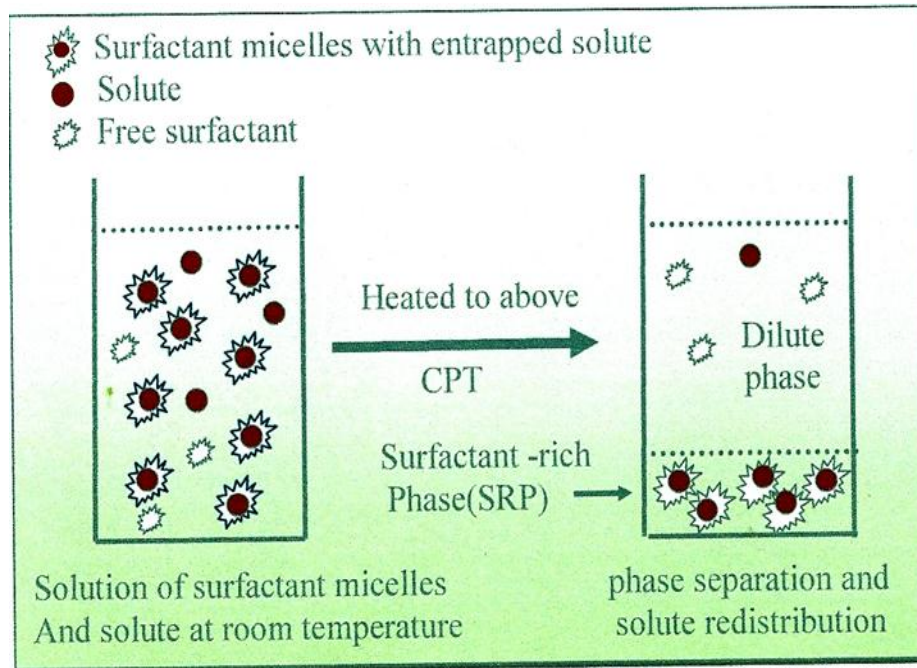
### 1-6-3 ميكانيكية استخلاص نقطة الغيمة

في الواقع ان ميكانيكية الاستخلاص لنقطة الغيمة تشبه الى حد ما تلك التقليدية لاستخلاص سائل -سائل الذي يفصل التحليلات المطلوبة من خلال توزيعها بين طورين.

ولكن الفرق الوحيد في (CPE) هو ان الطور العضوي يتم انشاءه داخل الطور المائي من خلال استخدام المذيبات التي توجد في الطور المائي (67). في (CPE) يتم استخدام الماء في كثير من الاحيان كمذيب رئيسي على النقيض من الاستخدام الهائل للمواد العضوية المتطايرة في تقنيات الاستخلاص التقليدية

يمكن الوصول الى ما يسمى نقطة الغيمة بزيادة تركيز المذيبات عن طريق زيادة درجة الحرارة ليصبح المحلل واضح التعكر وتصبح المذيبات غير قابلة للامتزاج بالماء وتشكيل مجاميع كبيرة ستنفصل عن الطور المائي فوق C

(PT) ليفصل المادة المحللة بسهولة الى طورين غير قابلين للامتزاج أي في النهاية يتم فصل المحلول الى طورين<sup>(68)</sup>. الطور الذي يحتوي على كميات من المواد التي تقلل الشد السطحي والطور الآخر هو طور الغيمة الذي يكون ذو حجم صغير بالمقارنة مع حجم الطور المائي<sup>(69)</sup>.



الشكل (3-1): ميكانيكية فصل الطور في عملية استخلاص نقطة الغيمة

#### 4-6-1 - التحليل العام لاستخلاص نقطة الغيمة

ان **CPE** هي عملية استخلاص بسيطة ومباشرة وتستغرق مالا يزيد عن نصف ساعة ليتم انجازها بعد تحديد الظروف المثالية لتحليل العينة.

في الواقع ان الخطوات التجريبية من **CPE** لتحليل المعادن والجزئيات العضوية لا تختلف تماما الا في معظم الحالات خطوة اضافة المذيبات الى ايون المعدن لتشكيل مكون يجعل الاستخلاص سهل في المرحلة الغنية بالمادة السطحية<sup>(70)</sup>. وفي كلا الحالتين تتم **CPE** في ثلاث خطوات رئيسية:

##### A- في تحليل المعادن

يمكن تنفيذ تحليل **CPE** العام في تحليل المعادن عن طريق الخطوات التجريبية التالية:

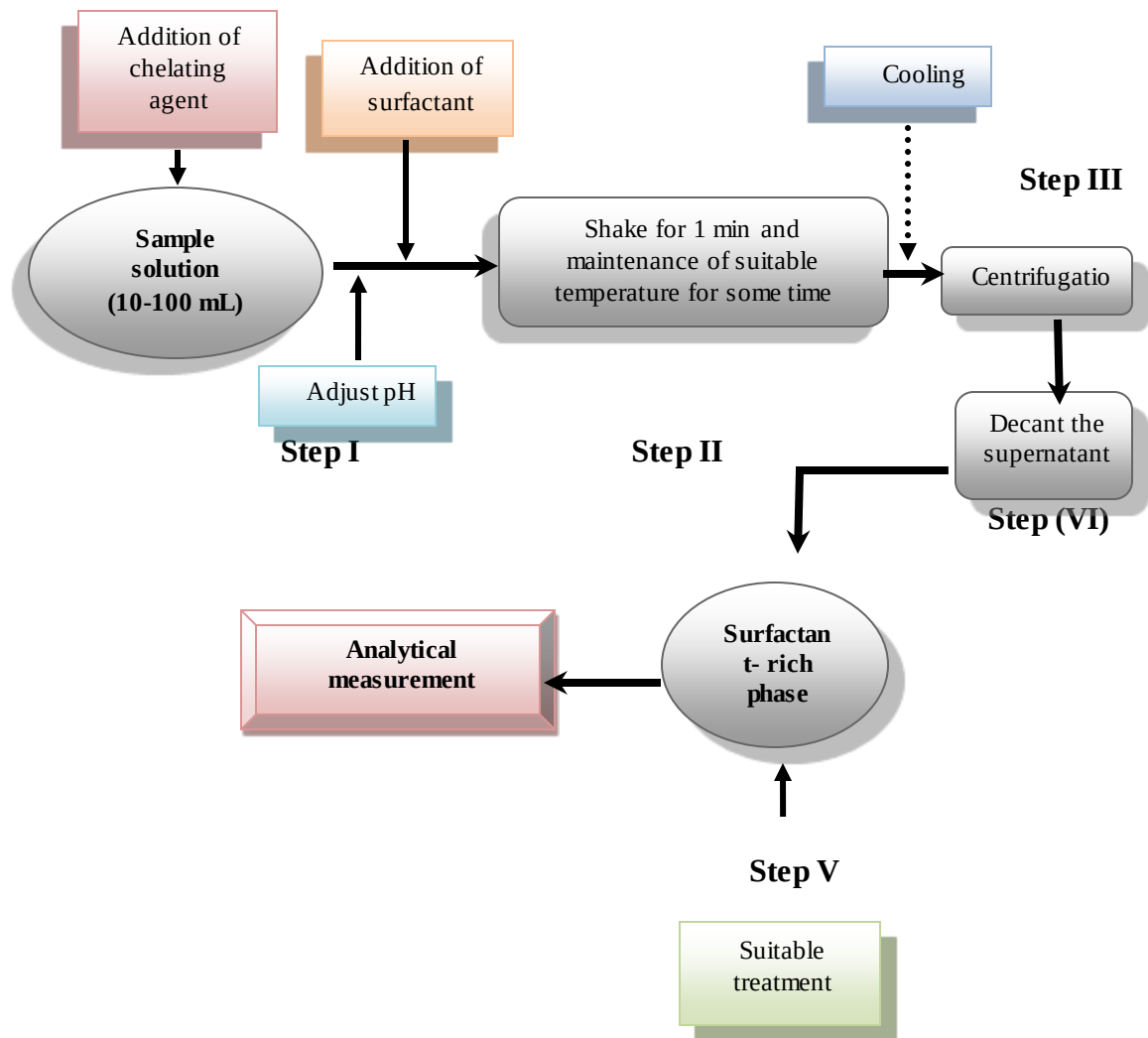
الخطوة الاولى: تكوين المحلول من اضافة قليل من العينة التي تحتوي على المعدن مع ليكاند مناسب في درجة حموضة معينة مع قليل من مادة السطح المركز.

الخطوة الثانية: تحريك المحلول لمدة دقيقة واحدة ثم يسخن فوق درجة حرارة نقطة الغيمة وفصل الطورين عادة بواسطة الطرد المركزي.

الخطوة الثالثة: بعد فصل الطور عن طريق الطرد المركزي يتم تبريد المحتوى احيانا في حمام ثلجي.

وبالتالي يتم فصل المرحلة الغنية بالمادة السطحية ببساطة عن طريق صب الانبوب.

الخطوة الرابعة: يتم اضافة قليل من المذيب المناسب كعامل مخفف يعمل على تقليل اللزوجة العالية للطور الغني للمادة السطحية قبل قياس المادة المحللة بواسطة تقنيات مناسبة.



الشكل (4-1) مخطط توضيح التحليل العام لاستخلاص نقطة الغيمة

## B - في تحليل المواد العضوية

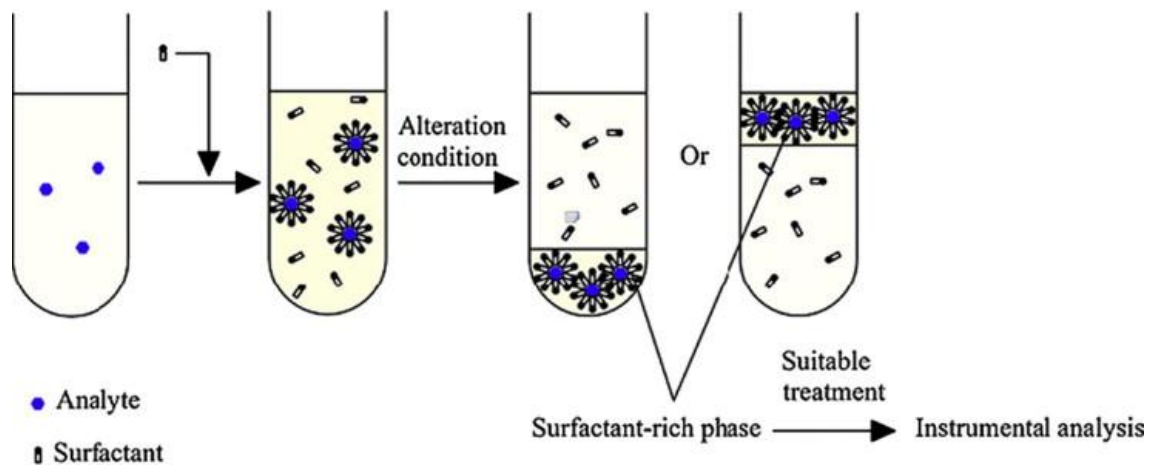
ان عملية استخلاص CPE للمركبات العضوية تعتمد على طبيعة القطبية بالنسبة للجزيئات العضوية غير القطبية، يصبح منهاج CPE ايسر من ذلك بكثير من الانواع غير العضوية بسبب الانحلال المباشر لهذه الجزيئات من السطوح غير الايونية المستخدمة. (71) ويمكن تلخيص الاجراء العام له من بضع خطوات:

الخطوة الاولى: وضع 5 او 10 مل من المحلول في انبوب الاختبار واضيف اليه حجم مناسب من الكاشف.

الخطوة الثانية: بعد تحريك المزيج يوضع في حمام مائي درجة حرارته ثابتة فوق درجة نقطة الغيمة.

الخطوة الثالثة: يتم السماح للمحلول بالبقاء في حمام درجة حرارته ثابتة لفترة زمنية محدودة حتى يتم فصل الطورين او وضعهما في جهاز الطرد المركزي لتسريع فصل الطور.

الخطوة الرابعة: بعد انجاز الفصل تم اخذ قسم من كل مرحلة من المراحل المنفصلة وتحليلها باستخدام نظام كشف مناسب (72)



الشكل (5-1): خطوات استخلاص نقطة الغيمة في المواد العضوية

يجب الاشارة الا ان خطوة الطرد المركزي يمكن استخدامها عند الحاجة من اجل تسريع الفصل بين الطورين اعتمادا على كثافة الطور الغني التي يمكن ان تكون بالجزء الاعلى او بالجزء السفلي التي تكون احيانا لزجة وقد تتطلب تخفيفها (لكن ليس دائما) مع ماء او مذيب عضوي (73).

## 1-6-5- العوامل المؤثرة على استخلاص نقطة الغيمة:

كما هو الحال مع طريقة استخلاص المذيبات التقليدية يمكن ان تتأثر عملية CPE بعدة عوامل ينبغي ان تكون الامثل من اجل تحقيق اقصى كفاءة استخلاص.

هذه العوامل قد تعتمد على تفاعل المادة المحللة مع الجزيئات العضوية للحصول على ما يكفي من الماء الذي ينظم كفاءة الاستخلاص وهي:

1- درجة الحموضة pH.

2- تركيز المادة المحللة.

3- تركيز الكاشف (الليكاند).

4- درجة الحرارة.

5- الزمن.

نتيجة لذلك ينبغي ان تكون CPE الامثل لجميع المتغيرات المذكورة اعلاه لضمان كفاءة استخلاص عالية. (74) حيث يلعب الرقم الهيدروجيني pH دورا مهما في تحقيق الظروف المحددة لتشكيل المذيل. حيث كشفت دراسة ان هذا العامل هو المتغير الرئيسي. (75)

كذلك تركيز الكاشف العضوي يعتبر ايضا أكثر الظروف اهمية للحصول على كفاءة استخلاص عالية وان أي انحراف عن التركيز الامثل (قد يكون سبب استهلاكها من ايونات المعادن الاخرى غير المادة المحللة) قد يؤدي الى انخفاض كفاءة استخلاص. (75)

اضافة لذلك من المستحسن استخدام أقصر وقت حضانة وأدنى درجة حرارة موازنه ممكنه لأنهاء التفاعل والفصل الفعال للطورين.

## 1-6-6 - تطبيقات استخلاص نقطة الغيمة

يتسم التحقق من المعادن الثقيلة والتلوث العضوي في العينات البيئية بأهمية حيوية حظيت باهتمام كبير من قبل الباحثين، من أجل تحديد أثرها، وخاصة على بيئة التربة الصالحة للزراعة.

## - استخلاص نقطة الغيمة للكاميوم (II)

هو واحد من أكثر العناصر السامة التي تدخل بيئة التربة عبر طرق لا حصر لها بما في ذلك الأنشطة الصناعية والبشرية. وعلى أي حال، فإن التأثير البشري المنشأ على مستويات الكاديوم في التربة يعتمد على كثافة النشاط البشري، والبعد عن مصادر التلوث (76). ويتراكم الكاديوم في التربة حيث يمكن نقله إلى تغذية النبات، يليه نقله إلى البشر من خلال السلسلة الغذائية، ويسبب مخاطر محتملة على صحة الإنسان (77). يؤدي التعرض الطويل الأمد للكاميوم من قبل البشر إلى تلف الكلى وتشوهات العظام ومشاكل القلب والأوعية الدموية. ومع ذلك، توصي منظمة الأغذية والزراعة / منظمة الصحة العالمية بأن يتم تناول كمية من الكاديوم تبلغ 7 ميكروغرام / كغم من وزن الجسم / الأسبوع (78). وبالتالي فإن رصد الكاديوم في التربة جنباً إلى جنب مع النباتات يصبح بالضرورة ذات أولوية عالية وأهمية في البحوث البيئية وصحة البشر من أجل تقييم التعرض المهني والبيئي.

نظراً للتركيز المنخفض لـ  $Cd(II)$ ، فإن الفصل والترتيب المسبق والتحديد الدقيق لأيون  $Cd(II)$  عند مستويات التتبع في العينات البيئية أمر لا بد منه.

في الآونة الأخيرة، تم استعراض الإجراءات التي تنطوي على الفصل والتركيز المسبق لتحديد الكاديوم باستخدام تقنيات الطيف المختلفة. وقد تم نشر العديد من التقارير في الأدبيات الكيميائية حول التركيز المسبق للكاميوم، بمفرده أو مع عناصر أخرى، من خلال منهجية  $CPE$  قبل تحديده باستخدام تقنيات مختلفة (79).

## 1-7- الهدف من البحث

- 1- تحضير ليكاندات جديدة حاوية على مجموعة الآزو ومجموعة الآزو ميثين وهي مركبات تدعى مركبات آزو - آزو ميثين.
- 2- تشخيص الليكاندات باستخدام عدة تقنيات مثل تقنية التحليل الدقيق للعناصر وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الأشعة تحت الحمراء وطيف الكتلة، واقتراح الأشكال الهندسية لهذه الليكاندات المحضرة.
- 3- دراسة الاستخلاص بطريقة نقطة الغيمة لأيون ( $\text{Cd}^{2+}$ ) باستخدام الليكاند  $L_1$  و  $L_2$ .
- 4- دراسة الظروف المثالية لطريقة استخلاص نقطة الغيمة من خلال العوامل المؤثرة على قيم نسب التوزيع ( $D$ ) لأستخلاص ايون ( $\text{Cd}^{2+}$ ) من محاليله المائية تتمثل هذه العوامل بتركيز الليكاند  $L_2$  والزمن ودرجة الحرارة وتأثير تركيز  $\text{HCl}$  وحجم مادة الشد السطحي.
- 5- مقارنة الطريقة مع دراسات سابقة بطرائق استخلاص أخرى.

# الفصل الثاني

1-2 - المواد الكيميائية

الجدول ( 1-2 ) يبين المواد الكيميائية المستخدمة

| الرقم | المواد الكيميائية           | الشركة المنتجة | النقاوة |
|-------|-----------------------------|----------------|---------|
| .1    | Benzyl Di amine             | SIGMA ALDRICH  | 99%     |
| .2    | Ethanol                     | G.C.C          | 96%     |
| .3    | Hexane                      | G.C.C          | 99%     |
| .4    | Ethyl acetate               | G.C.C          | 99%     |
| .5    | Anylene                     | B.D.H          | 99%     |
| .6    | Hydrochloric aced           | G.C.C          | 37%     |
| .7    | Sodium Nitrate              | Merck          | 99%     |
| .8    | Sodiuam Hydroxide           | B.D.H          | 99%     |
| .9    | 2-Hydroxy<br>Naphthaldehyde | Tcl            | 98%     |
| .10   | Acetic Acid                 | B.D.H          | 99%     |
| .11   | O-phenylene Di amine        | SIGMA ALDRICH  | 99%     |
| .12   | O-Toulidene                 | G.C.C          | 99%     |
| .13   | Triton X-100                | Thomas Baker   | 98.90%  |

## 2-2- الاجهزة المستخدمة: Apparatus

تم استخدام الأجهزة التالية في القياسات التحليلية الطيفية الفيزيائية لليكاندات المحضرة على النحو التالي:

### 2-2-1: جهاز نقطة الانصهار Melting point

تم قياس نقطة الانصهار لليكاندات المحضرة باستخدام جهاز من نوع Melting point (SMP31) في جامعة ذي قار / كلية العلوم / قسم الكيمياء.

### 2-2-2: جهاز مطياف الأشعة تحت الحمراء Infrared spectrophotometer

تم تسجيل أطياف الأشعة تحت الحمراء لليكاندات ضمن المدى  $(250-4000)\text{cm}^{-1}$  باستخدام جهاز من نوع (Bruker FTIR-spectrometer) وباستخدام قرص (KBr) في جامعة ذي قار / كلية العلوم / قسم الكيمياء.

### 2-2-3: جهاز التحليل الدقيق للعناصر (CHN) Micro-Elemental analysis

تم تقدير نسبة الكربون والهيدروجين والنيتروجين لليكاندات باستخدام جهاز من نوع (Model : Eager 300 for EA1112, CHNS- 96-4-(122)- S<sub>20</sub>) في جامعة طهران / إيران.

### 2-2-4: مطياف الامتصاص الذري Flame Atomic Absorption

سجلت تراكيز المتبقي من الكاديوم باستخدام جهاز (Flame atomic absorption) في مختبرات جامعة ذي قار / كلية العلوم / قسم الكيمياء.

### 2-2-5: جهاز الحمام المائي الهزاز Shaking water bath

تم استخدام جهاز الحمام المائي الهزاز من نوع (YCW-012S) من شركة (Gemmyco) في كلية العلوم / جامعة ذي قار

## Synthesis Methods

## 3-2 - طرائق التحضير:

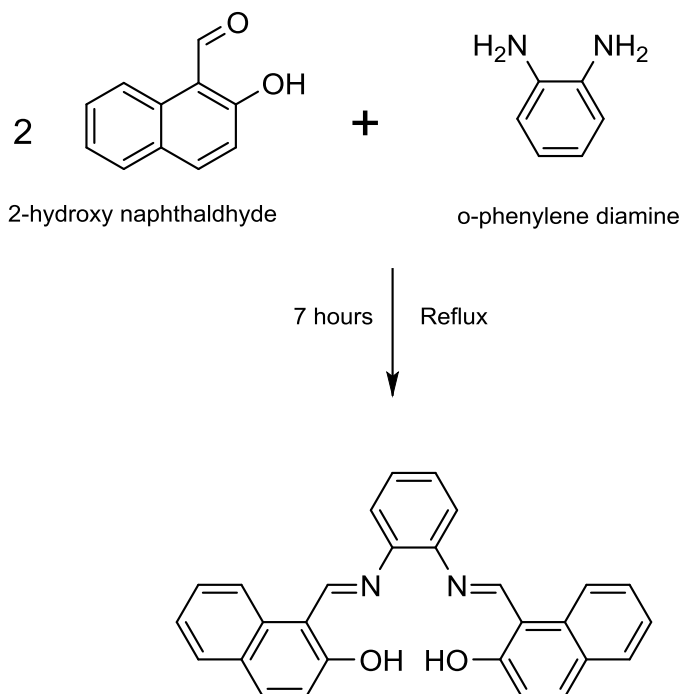
### Synthesis of Schiff bases

### 1-3-2 - تحضير قواعد شف:

#### A- تحضير $R_1$

#### 1,1-(1E,1'E)-(1,2-Phenylenebis(azanylylidene))bis (methanylylidene) bis(naphthalene-2-ol ).

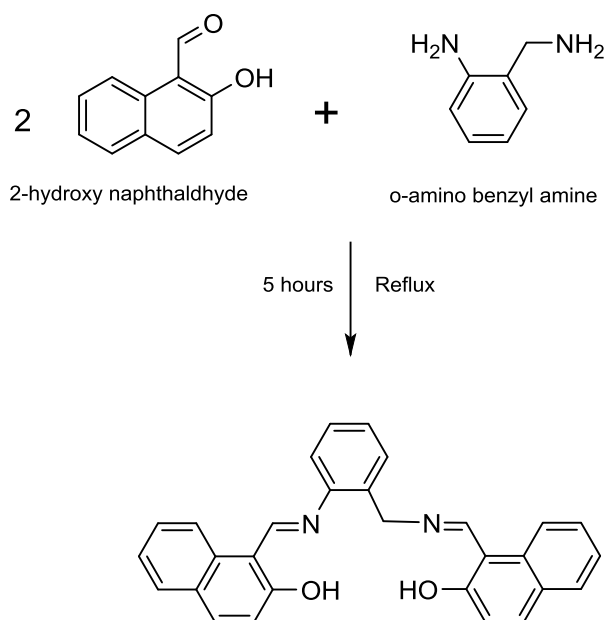
تم التحضير في ورق مخروطي سعة ( 250ml ) حيث تم اذابة ( 3.42g – 0.02 mole ) من 2- هيدروكسي نفتالديهايد المذاب في ( 15 ml ) من الايثانول مع اضافة بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي، ثم اضيف اليه وبالتدريج ( 1.08g – 0.01mole ) من اورثو فينيلين داي امين المذاب في ( 15 ml ) من الايثانول حيث ان التفاعل بنسبة ( 1 : 2 ) ثم بعد ذلك عمل تقطير ارجاعيا لمدة ( 4-8 ساعات)، وتم متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ( TLC ) لمعرفة انتهاء التفاعل بعد ذلك تم تبريد المحلول ورشح خلال ورقة ترشيح وترك الى ان يجف وتم اعاده بلورته باستخدام الايثانول وكانت حصيله التفاعل 74%.<sup>(80)</sup>



مخطط ( 1-2 ) خطوات تحضير قاعدة شف لليكاند  $L_1$

**1-(((2-((E)-((2-hydroxynaphthalen-1-yl) methylene) amino) benzyl) imino) naphthalene-2-ol.**

تم التحضير في دورق مخروطي سعة ( 250 ml ) حيث تم اذابة ( 3.42g – 0.02 mole ) من 2-هيدروكسي نفتالديهايد المذاب في ( 15 ml ) من الايثانول مع اضافة بضع قطرات من حامض الخليك الثلجي، ثم اضيف اليه وبالتدريج ( 1.22g – 0.01 mole ) من بنزايل داي امين المذاب في ( 15 ml ) من الايثانول حيث ان التفاعل بنسبة ( 1 : 2 ) ثم بعد ذلك عمل تقطيرا ارجاعيا لمدة ( 4-8 ساعات )، وتم متابعة التفاعل باستخدام كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة ( TLC ) لمعرفة انتهاء التفاعل ثم برده المحلول ورشح الراسب خلال ورقة ترشيح وترك الى ان يجف وتم اعادة بلورته باستخدام الايثانول وكانت حصيله التفاعل 60%. ( 80 )



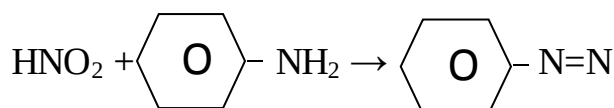
مخطط ( 2-2 ) خطوات تحضير قاعدة شف لليكاند L<sub>2</sub>

2 – 3 – 2- تحضير املاح الديازونيوم :

3-methylphenyl diazene

A-تحضير

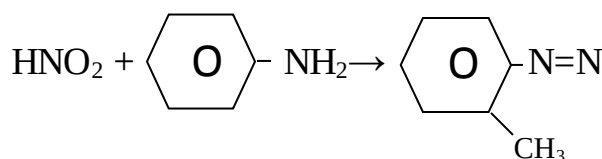
اذيب (0.01mole – 1.07g) من الاورثو تولودين في (5.24 ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز واضيف اليه 20 ml من الماء المقطر ووضع في حمام ثلجي وتم المحافظة على درجة الحرارة من (0-5 °C). ثم اذيب (1.52g) من نترات الصوديوم في 10 ml من الماء المقطر ووضع في حمام ثلجي الى ان وصلت درجة الحرارة من (0-5 °C). بعدها تم تحضير ملح الديازونيوم بأضافة محلول نترات الصوديوم المحضر على شكل قطرات الى المحلول البارد المحضر ومع التحريك المستمر والمحافظة على درجة الحرارة من (0-5 °C)، ثم ترك ملح الديازونيوم الناتج ومع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة والمحافظة على درجة الحرارة من (0-5°C) (81).



phenyldiazene

B-تحضير

اذيب (0.01mole – 0.93 g) من الانيلين في (5.24 ml) من حامض الهيدروكلوريك المركز واضيف اليه 20 ml من الماء المقطر ووضع في حمام ثلجي وتم المحافظة على درجة الحرارة من (0-5 °C). ثم اذيب (1.52g) من نترات الصوديوم في 10 ml من الماء المقطر ووضع في حمام ثلجي الى ان وصلت درجة الحرارة من (0-5 °C). بعدها تم تحضير ملح الديازونيوم بأضافة محلول نترات الصوديوم على شكل قطرات الى المحلول البارد ومع التحريك المستمر والمحافظة على درجة الحرارة من (0-5 °C)، ثم ترك ملح الديازونيوم الناتج ومع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة والمحافظة على درجة الحرارة من (0-5 °C) (81).



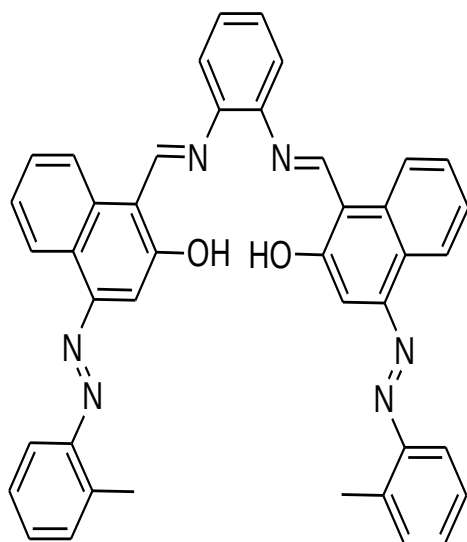
2 - 3 - 3- تحضير مركبات آزو-آزوميثين :

Synthesis of azo-azomethine compounds

A - تحضير  $L_1$

(E)-1,1'-((1E,1'E)-(1,3-phenylenebis(azanylylidene))bis )  
((methanylylidene))bis(4-((E)-o-tolyldiazenyl)naphthalen-2-ol

اذيب ( 2.07 g – 0.005 mole ) من قاعدة شف  $R_1$  المحضرة من ( 2- هيدروكسي  
نفثالديهايد و اورثو فينيلين داي امين ) في محلول 16 ml من هيدروكسيد الصوديوم  
(20mmol) مع المحافظة على درجة الحرارة من ( 0-5 °C ) . بعدها تم اضافة ملح  
الديازونيوم ببطئ مع التحريك المستمر الى المحلول القاعدي وتم تحريك الناتج لمدة ساعتين مع  
المحافظة على درجة الحرارة من ( 0-5 °C )، وتركت الصبغة الناتجة في الثلاجة لمدة 24 hr .  
وبعدها تم معادلة الصبغة الناتجة بأضافة (10%) من محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم رشح  
وغسل الناتج عدة مرات بالماء البارد وتم اعادة بلورته بأستعمال ايثيل استيت (82).



Molecular Formula:  $C_{42}H_{32}N_6O_2$

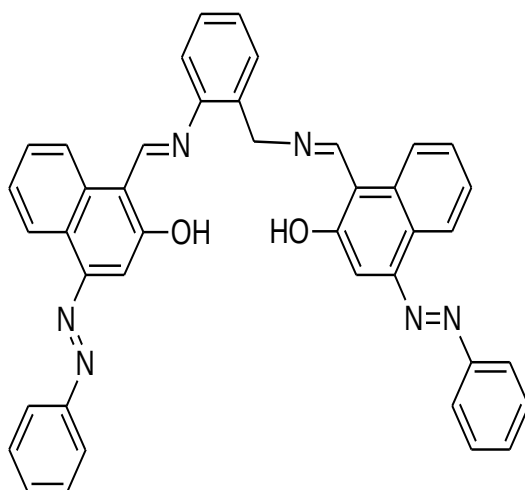
Formula Weight: 652.74248

مخطط (3-2): تركيب الليكاند  $L_1$

B – تحضير

**E)-phenyldiazenyl)-1-((E)-((2-(((E)-4-((E)-phenyldiazenyl)-)-4  
5,8-dihydronaphthalen-1-yl)methylene)amino)benzyl)imino)  
methyl)naphthalen-2-ol.**

اذيب ( 2.15 g – 0.005 mole ) من قاعدة شف  $R_2$  المحضرة من ( 2- هيدروكسي  
نفثالديهايد و بنزايل داي امين ) في محلول 16 ml من هيدروكسيد الصوديوم (20 mmol)  
مع المحافظة على درجة الحرارة من ( 0-5 °C ) . بعدها اضيف ملح الديازونيوم ببطئ مع  
التحريك المستمر الى المحلول القاعدي وتم تحريك الناتج لمدة ساعتين مع المحافظة على  
درجة الحرارة من ( 0-5 °C ) ، وتركت الصبغة الناتجة في الثلاجة لمدة 24 hr . وبعدها تم  
معادلة الصبغة الناتجة بأضافة (10%) من محلول هيدروكسيد الصوديوم ثم رشح وغسل  
الناتج عدة مرات بالماء البارد وتم اعاده بلورته بأستعمال ايثيل استيت (82).



Molecular Formula:  $C_{41}H_{30}N_6O_2$

Formula Weight: 638.7159

مخطط ( 4-2 ): تركيب الليكاند  $L_2$

## 2-4-الدراسات الطيفية

### 2-4-1-اختيار الطول الموجي المناسب

تم اختيار الطول الموجي الأعظم لأجراء الدراسة الطيفية وذلك من خلال طريقة العمل المتضمنة مزج (1 ml) من محلول الفلز بتركيز (10 ppm) مع حجم (2 ml) بتركيز ( $10^{-3}$  M) من المركبين  $L_1$ ،  $L_2$  كل على حده واكملنا الحجم في الدورق المخروطي حجم (10 ml) بالماء المقطر وتم تسجيل أطياف الامتصاص في المنطقة المرئية بمدى (350 – 800 nm).

### 2-4-2- تحديد النسب المولية للمعقدات المتكونة :

لقد سلط الاهتمام في هذه الدراسة على تعيين النسب المولية لمعقدات الليكاندين  $L_1$ ،  $L_2$  مع ايون الكاديوم الثنائي استنادا الى طريقة التغيرات المستمرة (طريقة جوب).

### Job method

### طريقة جوب (طريقة التغيرات المستمرة)

تتضمن طريقة جوب للتغيرات المستمرة بأخذ تراكيز متساوية ( $0.001$  M) وحجوم مختلفة من الكاديوم الثنائي والليكاندين  $L_1$ ،  $L_2$  كلا على حده وكان مدى الحجوم (0.1 – 0.9 ml) بحيث يكون الحجم النهائي ثابتا مساويا الى (1 ml) ثم يقاس الامتصاص لكل محلول عند الطول الموجي الاعظم الخاص بكل معقد .

## 2-5- استخلاص نقطة الغيمة لأيون $Cd^{2+}$

### 2-5-1-تحضير المحاليل القياسية والكواشف

#### 2-5-1-1-تحضير محلول كلوريد الكاديوم المائي ( $1000 \mu g/ml$ ) $CdCl_2 \cdot H_2O$

حضر محلول كلوريد الكاديوم المائي بأذابة (0.18 g) من  $CdCl_2 \cdot H_2O$  في كمية قليلة من الماء المقطر في بيكر سعة (50 ml) مع التحريك حتى الاذابة ثم نقل الى قنينة حجمية قياسية واكمل الحجم الى (100 ml) بالماء المقطر .

### 2-1-5-2- تحضير محلول الكاشف ( الليكاند ) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$

حضر محلول الكاشف ( $L_1$ ) بتركيز ( $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) بإذابة (0.6527 g) من ( $L_1$ ) في حجم قليل من DMF ثم اكمل الحجم الى (100 ml) بال DMF في قنينة حجمية قياسية .

### 3-1-5-2- تحضير محلول حامض الهيدروكلوريك ( $1\text{M}$ )

حضر محلول حامض الهيدروكلوريك (  $1\text{M}$  ) وذلك بسحب (8.62 ml) بأستعمال ماصة سعة (10 ml) من حامض الهيدروكلوريك بتركيز (  $11.6 \text{ M}$  ) ووضعه في قنينة حجمية سعة (100 ml) تحتوي على كمية قليلة من الماء بعدها اكمل الحجم بالماء .

### 2-5-2 - الطريقة العامة الاستخلاص نقطة الغيمة CPE للكاديوم باستخدام الليكاندين

يؤخذ (10 ml) من محلول مائي يحوي (30 mg) من ايون الكاديوم و تركيز (0.1 M) من حامض HCl مع تركيز (  $1 \times 10^{-2} \text{ M}$  ) من الكاشف العضوي و (0.2 ml) من (1% Triton X-100)، يسخن هذا المحلول لدرجة حرارة (  $50^\circ \text{C}$  ) و زمن (20 min) حتى تتكون طبقة نقطة الغيمة (CPL) مع حجم صغير و كثافة عالية ، نفصل هذه الطبقة و ننوبها في (5 ml) من الايثانول ، ثم نقيس امتصاص محلول الكحول في طول موجي اعظم للكاديوم بجهاز الامتصاص الذري لمعقد الايون المستخلص .وباستخدام منحني المعايرة تقاس كمية الكاديوم المستخلص و كذلك المتبقي في الطبقة المائية بعد الاستخلاص<sup>(83)</sup> ، ثم تحسب نسبة التوزيع D من خلال العلاقة التالية :

$$D = \frac{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{CPL}}}{[\text{Cd}^{2+}]_{\text{aq}}}$$

### 3-5-2-دراسة تأثير تركيز الكاشف : Effect of $L_1$ Concentration

باستخدام الطريقة العامة للاستخلاص عند درجة حرارة (  $50^\circ \text{C}$  ) وزمن 20 min تم دراسة تأثير الليكاند  $L_1$  على نسب التوزيع (D) والنسبة المئوية للاستخلاص (%E) بأخذ مزيج 10ml من محلول ايون ( $\text{Cd}^{2+}$ ) بتركيز (  $3 \mu\text{g/ml}$  ) و 1 ml من محلول (0.1M HCl) و 0.2 ml من (1% Triton X-100) وتراكيز مختلفة من الليكاند ( $1 \times 10^{-2}$  -  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ ) .

## 2-5-4- دراسة تأثير درجة الحرارة

ان لدرجة الحرارة تأثير كبير على الاستخلاص تم معرفة ذلك من خلال اجراء الكثير من تجارب الاستخلاص بطريقة استخلاص نقطة الغيمة في درجات حرارة مختلفة (50,60,70,80,90 °C) للوصول الى القيمة المثالية وان تركيز ايون  $Cd^{2+}$  تم تقديره حسب طريقة العمل الموضحة سابقا لأيجاد نسبة التوزيع (D) وكفاءة الاستخلاص (%E).

## 2-5-5- دراسة تأثير الزمن

ان تأثير الزمن على الاستخلاص قد تم دراسته بأجراء العديد من تجارب الاستخلاص بطريقة استخلاص نقطة الغيمة CPE في زمن متغير من (5, 10, 20, 30, 40 min) للوصول الى القيمة المثالية وان تركيز ايون  $Cd^{2+}$  تم تقديره حسب طريقة العمل الموضحة سابقا لأيجاد نسبة التوزيع (D) وكفاءة الاستخلاص (%E).

## 2-5-6 - دراسة تأثير تركيز HCl

تم اخذ سلسلة من قناني حجمية وضع في كل منهما 10 ml من محلول يحتوي ايون  $Cd^{2+}$  بتركيز (  $3 \mu g/ml$  ) و 0.2ml من (1% Triton X-100) و 1ml من تركيز الكاشف  $10^{-2} M$  ومدى من التراكيز المختلفة من HCl (0.1, 0.5, 1, 1.5, 2) M . سخن محتوى كل قنينة لمدة 30 min وبدرجة حرارة 70°C وفقا للطريقة العامة لاستخلاص نقطة الغيمة وان تركيز ايون  $Cd^{2+}$  تم تقديره حسب طريقة العمل الموضحة سابقا لأيجاد نسبة التوزيع (D) وكفاءة الاستخلاص (%E).

## 2-5-7 - دراسة تأثير حجم مادة الشد السطحي .

تم اخذ سلسلة من قناني حجمية وضع في كل منهما 10 ml من محلول يحتوي ايون  $Cd^{2+}$  بتركيز (  $3 \mu g/ml$  ) و 1 ml من تركيز الكاشف (  $1 \times 10^{-2} M$  ) و 1 ml من محلول (0.1M HCl) ومدى من الحجمات المختلفة من Triton x-100 هو (0.1 - 0.4 ml) . وان تركيز ايون  $Cd^{2+}$  تم تقديره حسب طريقة العمل الموضحة سابقا لأيجاد نسبة التوزيع (D) وكفاءة الاستخلاص (%E).

# الفصل الثالث

### 1-3 - تشخيص المركبات العضوية

تم تشخيص الليكاندات المحضرة بالاعتماد على نتائج التحليل الدقيق للعناصر، طيف الأشعة تحت الحمراء، وطيف الرنين النووي المغناطيسي وطيف الكتلة.

#### Elemental Analysis

#### 1-1-3 - التحليل الدقيق للعناصر

استخدمت هذه التقنية لتشخيص الليكاندات المحضرة، حيث تستخدم هذه الطريقة لحساب نسب عناصر الكربون والهيدروجين والنيتروجين لليكاندات المحضرة نظريا ومن خلال مقارنة النتائج التي حصل عليها عمليا مع تلك المحسوبة نظريا لاحظنا ان هناك تقارب كبير بينهما وهذا يؤكد وبشكل واضح صحة الصيغة الجزيئية لليكاندات المحضرة والجدول (1-3) يوضح النسب المئوية النظرية والعملية التي تم الحصول عليها.

الجدول (1-3) بيانات التحليل الدقيق للعناصر لليكاندات

| Compound                               | Theoretical Data |       |        | Practical Data |       |        |
|----------------------------------------|------------------|-------|--------|----------------|-------|--------|
|                                        | N%               | H%    | C%     | N%             | H%    | C%     |
| $C_{42}H_{32}N_6O_2$<br>L <sub>1</sub> | 12.88%           | 4.90% | 77.30% | 12.93%         | 5.02% | 77.15% |
| $C_{41}H_{30}N_6O_2$<br>L <sub>2</sub> | 13.16%           | 4.70% | 77.11% | 13.54%         | 4.44% | 77.08% |

### Infrared Spectra

### 2-1-3 - طيف الاشعة تحت الحمراء

تعتبر مطيافية الاشعة تحت الحمراء تقنية مهمة جدا تستخدم في تشخيص الليكاندات المحضرة وان المعطيات التي سنحصل عليها من مطيافية الاشعة تحت الحمراء تستخدم في دراسة مواقع واشكال الحزم للمركبات. (84)

اظهر طيف الاشعة تحت الحمراء حزمة اهتزاز المط للمجموعة (C=N) العائدة لقواعد شف المحضرة في كلا الليكاندين كحزمة واضحة في المنطقة  $cm^{-1}$  (1601 - 1693) (85,86) .

واختفاء حزمة اهتزاز المط (C=O) للالديهيد كدليل لحدوث التفاعل. كذلك لاحظنا ظهور حزمة اهتزاز المط ضمن المدى  $cm^{-1}$  (3400 - 3425) تعود الى مجموعة (OH) الفينولية فقد ظهرت بشكل حزمة عريضة. (87,88)

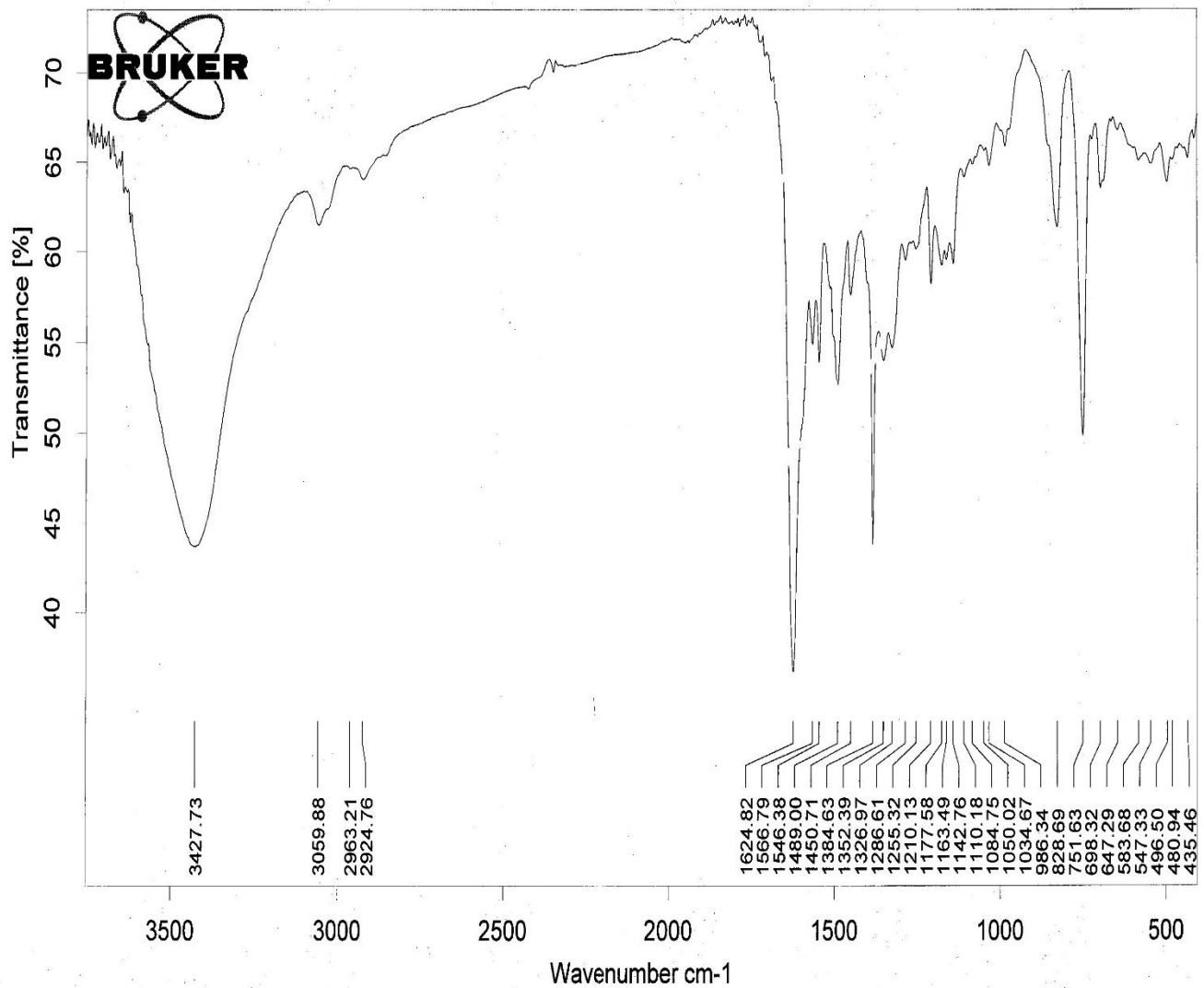
كذلك تميزت جميع الليكاندات المحضرة باحتواءها على حزمة عند  $cm^{-1}$  (3000-3057) تعود لاهتزاز المط لمجموعة (C-H) الأروماتية (89,90). كما ظهرت أيضا حزمة عند 2921  $cm^{-1}$  -تعود لاهتزاز المط لمجموعة (C-H) الاليفاتية (91). كما تحتوي أيضا على حزمة عند  $cm^{-1}$  (1332 - 1546)تعود لاهتزاز المط لمجموعة (C=C) الموجودة في الحلقات الأروماتية لكلا الليكاندات المحضرة.

و كذلك لاحظنا ظهور حزمة اهتزاز المط لمجموعة (N=N) في الليكاندين  $L_1, L_2$  كحزمة واضحة في المنطقة من  $cm^{-1}$  (1452 - 1488) (92). كما هو موضح في الجدول (2-3) يبين اهم الحزم الظاهرة في أطيايف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة بوحدة  $cm^{-1}$  .

الجدول (2-3): اهم الحزم الظاهرة في أطيايف الاشعة تحت الحمراء لليكاندات المحضرة

بوحدة  $cm^{-1}$

| Compound | O-H     | C-H    | C=N    | C=C  | N=N  |
|----------|---------|--------|--------|------|------|
| $L_1$    | 3427 br | 3059 w | 1624 s | 1546 | 1450 |
| $L_2$    | 3425    | 3057   | 1601   | 1532 | 1466 |



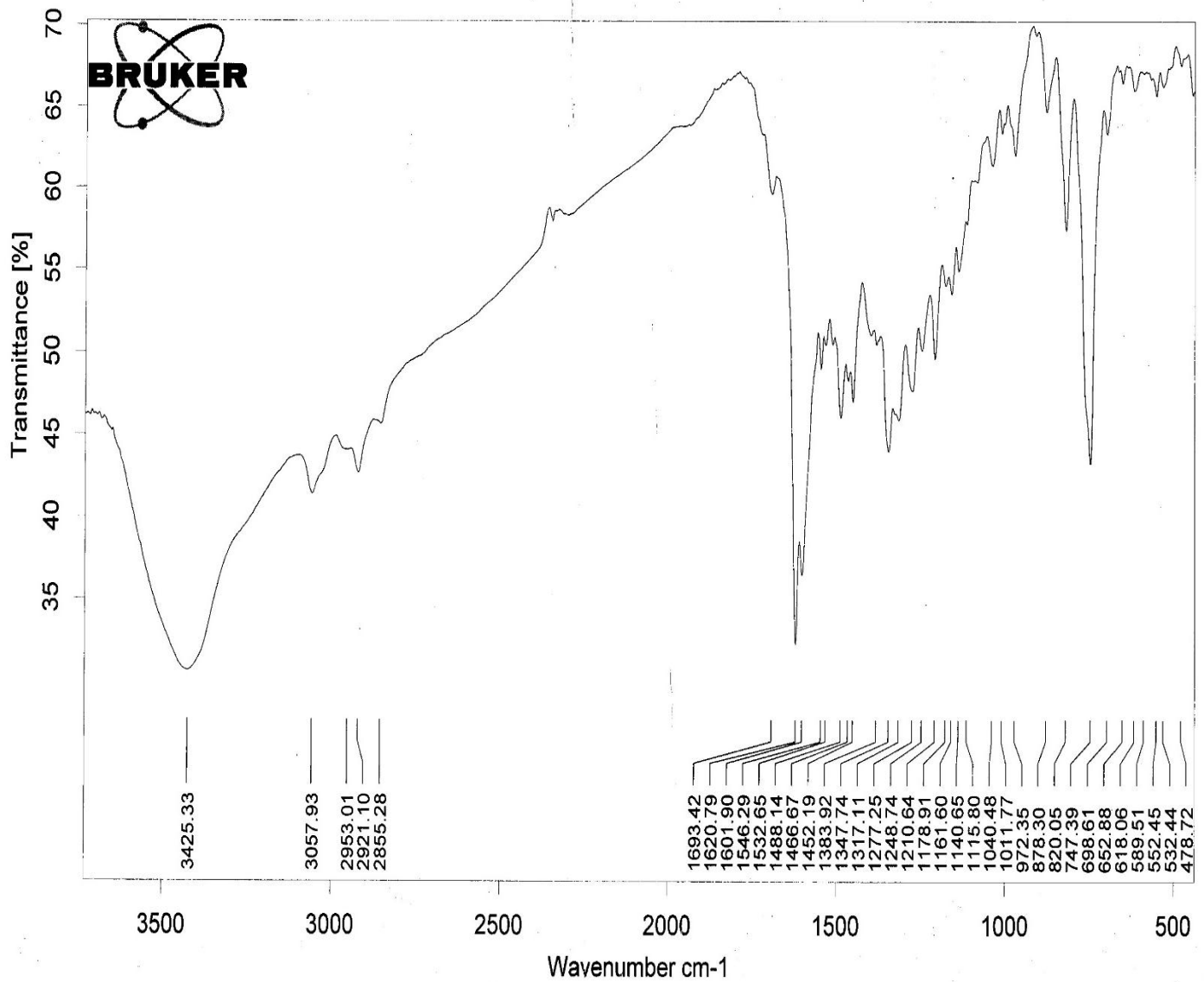
C:\OPUS\_7.2.139.1294\Data\1390

3

sample form

30/04/2017

الشكل ( 1-3 ) : طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند  $L_1$

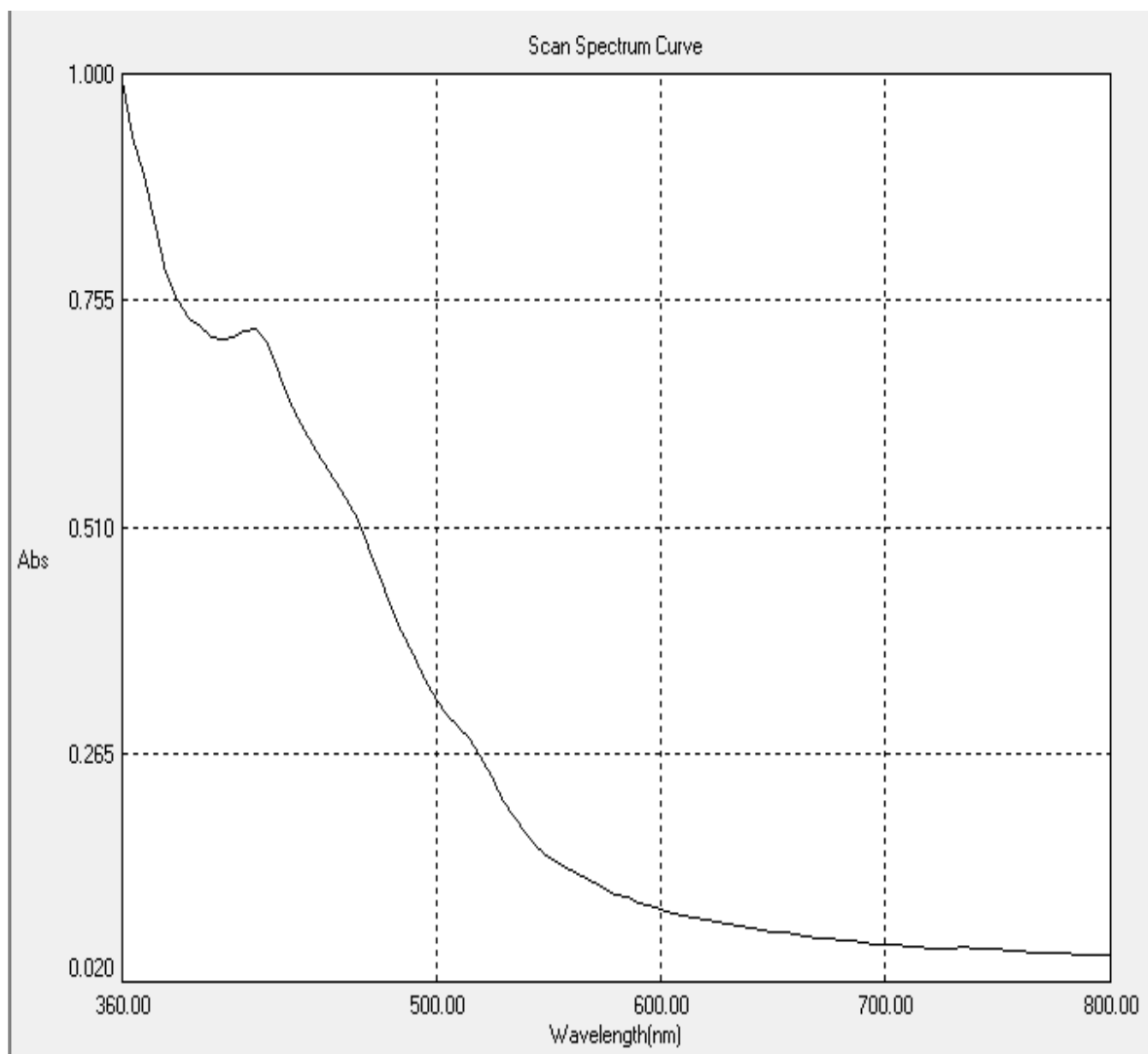


|                                |    |             |            |
|--------------------------------|----|-------------|------------|
| C:\OPUS_7.2.139.1294\Data\1344 | MM | sample form | 13/04/2017 |
|--------------------------------|----|-------------|------------|

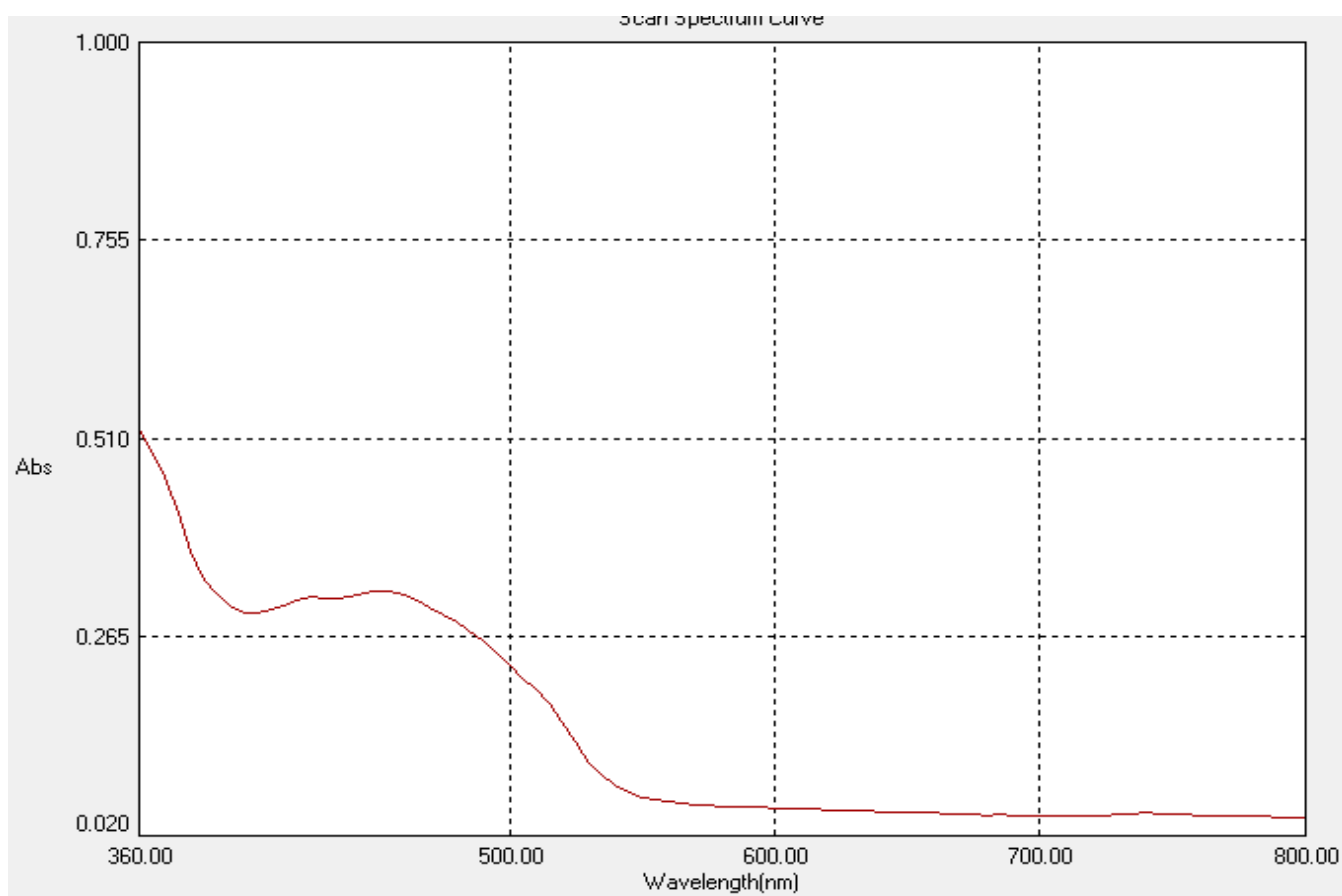
الشكل ( 2-3 ): طيف الاشعة تحت الحمراء لليكاند  $L_2$

### 3-2 - اختيار الطول الموجي الأعظم

أخذت أطيف الامتصاص للمركبين  $L_1$ ،  $L_2$  ومعقداته مع  $Cd^{2+}$  في المنطقة المرئية (360– 800 nm) ووجد بان الطول الموجي الأعظم للمعقد  $L_1$  وايون الكاديوم هو (416 nm) اما معقد  $L_2$  وايون الكاديوم هو (448 nm) كما في الشكلين (3-3) و (4-3):



الشكل (3-3): طيف امتصاص المنطقة المرئية لمعقد  $Cd^{2+} - L_1$



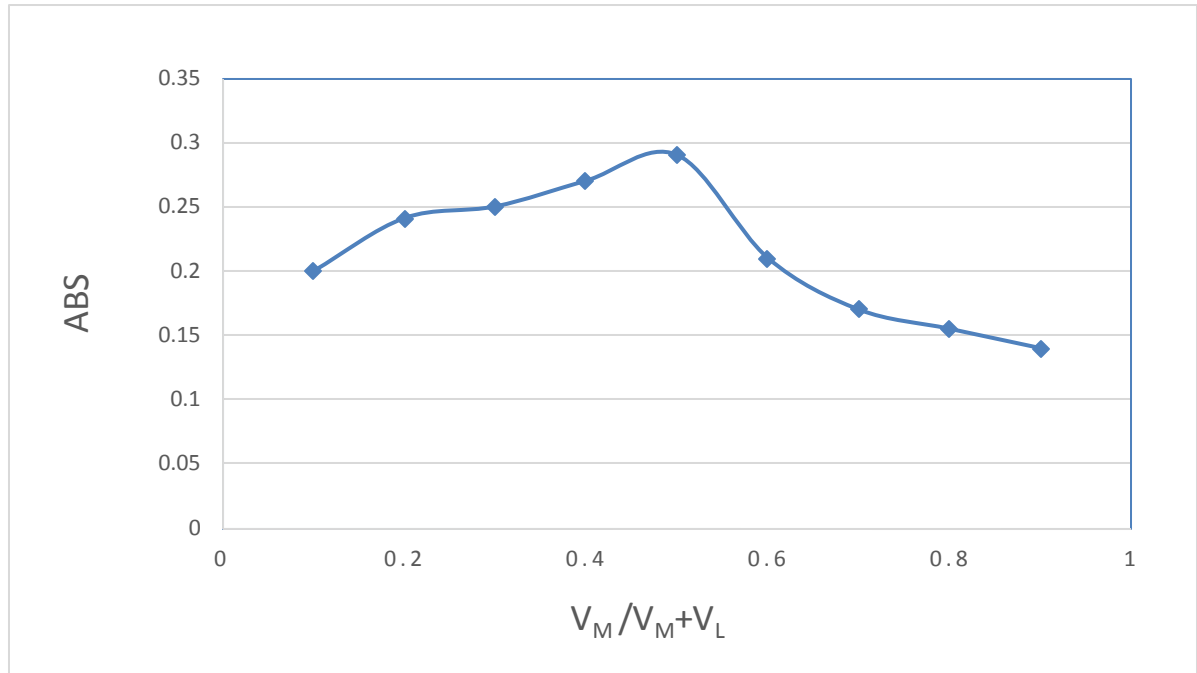
الشكل (3-4): طيف امتصاص المنطقة المرئية لمعقد  $\text{Cd}^{2+} - \text{L}_2$

دراسة تحديد النسب الجزيئية للمعقدات:

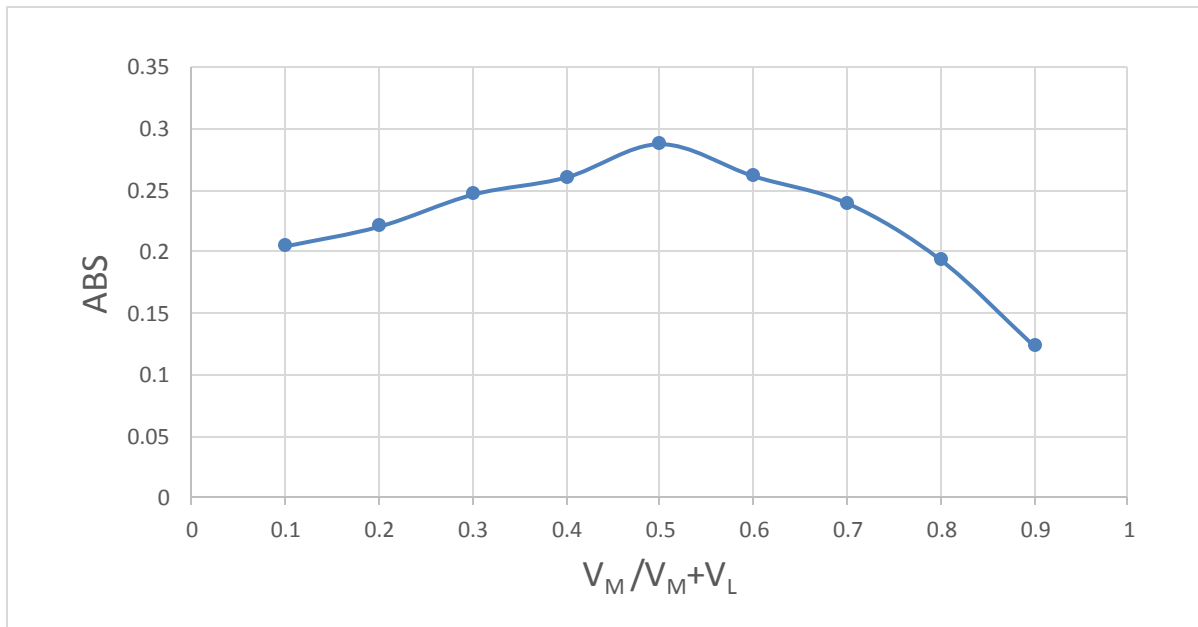
### 3-3 - طريقة جوب (طريقة التغيرات المستمرة) لتحديد النسب الجزيئية

#### المعقدات job method

اعتمدت طريقة جوب للتغيرات المستمرة لغرض تعيين الصيغة الوضعية للمستخلص وذلك بمزج حجوم مختلفة من محاليل بتركيزات متساوية (0.001 M) من ايون الكاديوم الثنائي والليكاندين  $\text{L}_1$  ،  $\text{L}_2$  كل على حدة بحيث يكون الحجم النهائي مساويا الى 2ml ثم قيس الامتصاص للمعقدين عند الطول الموجي الأعظم ( $\lambda=416\text{nm}$  ,  $\lambda=448\text{nm}$ ) على التوالي . بينت نتائج الدراسات الطيفية لمعقدات الكاديوم مع مركبين  $\text{L}_2, \text{L}_1$  ان النسب الجزيئية لهذه المعقدات هي (1:1) ( فلز: صبغة ) والشكلين التاليين يوضحان نتائج هذه الطريقة :



الشكل (3-5): يوضح طريقة جوب (التغيرات المستمرة) لارتباط ايون الكاديوم الثنائي بواسطة الليكاند  $L_1$



الشكل (3-6): يوضح طريقة جوب لاستخلاص ايون الكاديوم الثنائي بواسطة الليكاند  $L_2$

### 4-3 -دراسة العوامل المختلفة المؤثرة على كفاءة استخلاص نقطة الغيمة

استخدم في هذه الدراسة الليكاندين  $L_1$ ،  $L_2$  لتقدير ايون ( $Cd^{2+}$ ) من خلال تكوين معقدات ايونية سالبة مع ايون الكاديوم على شكل كلوريد الكاديوم لمعرفة أي من الليكاندين افضل استخلاصا .

#### استخدام $L_1$ ، $L_2$ في الاستخلاص

عند استخدام كل من  $L_1$ ،  $L_2$  في استخلاص الكاديوم الثنائي حسب طريقة الاستخلاص حيث تم استخلاص الكاديوم من محلوله الحاوي على  $30 \mu g$  بحجم  $10 ml$  من محلول مائي يحوي  $0.1 M$  من  $HCl$  و  $10^{-2} M$  من كل من  $L_1$ ،  $L_2$  كل على حده و  $0.2 ml$  من مادة الشد السطحي، وتم تسخين المحلول بحمام مائي بدرجة حرارة  $50^\circ C$  لمدة  $20 min$  ثم أكملت عملية الاستخلاص كما في الطريقة العامة وبعد قياس كمية الكاديوم المستخلص وكذلك المتبقي في الطبقة المائية بعد الاستخلاص حسبت قيمة  $D$  لكلا الليكاندين  $L_1$ ،  $L_2$  فوجد ان قيمة  $D$  في حالة الليكاند  $L_2$  مساوية الى  $0.80$  بينما في حالة  $L_1$  كانت  $0.68$  وهذا دليل على ان  $L_2$  هو اكثر كفاءة في الاستخلاص من  $L_1$  .

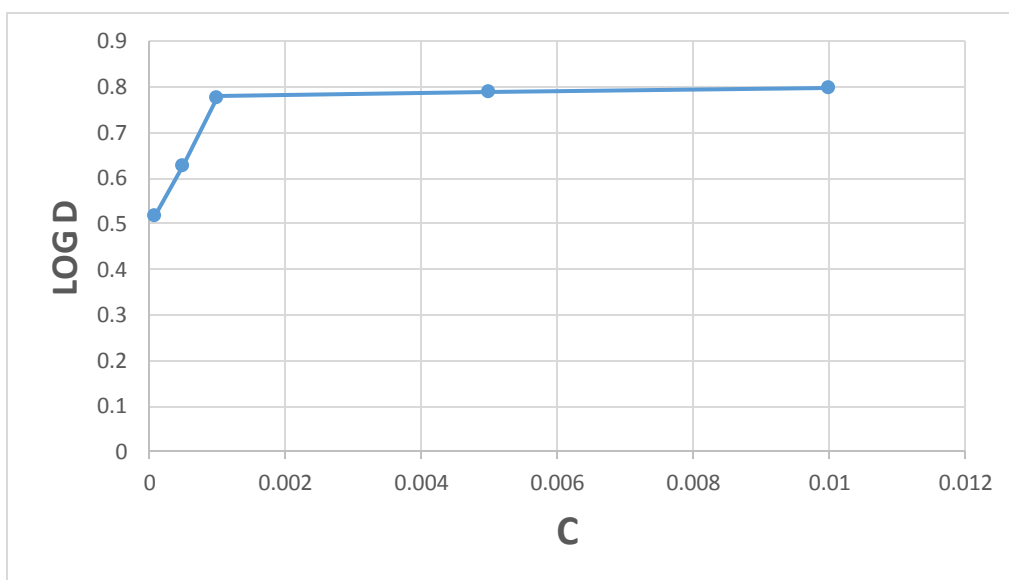
### 1-4-3 - تأثير تركيز الليكاند $L_2$ على كفاءة الاستخلاص

تم استخلاص ايون الكاديوم  $Cd^{2+}$  حسب طريقة الاستخلاص بنقطة الغيمة باستخدام تراكيز مختلفة من الكاشف العضوي  $L_2$  ( $10^{-4} M$ ،  $5 \cdot 10^{-4}$ ،  $10^{-3}$ ،  $5 \cdot 10^{-3}$ ،  $10^{-2}$ ) وكانت النتائج موضحة بالجدول (3-3) وتصور بالشكل (3-7).

نلاحظ من الجدول (3-3) ان أفضل تركيز لليكاند  $L_2$  لاستخلاص ايون الكاديوم الثنائي هو  $10^{-2} M$ . ان النتائج توضح وجود علاقة خطية بين نسبة الاستخلاص، التركيز المولاري للكاشف وهذا يعني زيادة تكوين معقد الاستخلاص بزيادة تركيز الكاشف الى حد ما، لان قيمة  $D$  تزداد بزيادة تركيز الكاشف وهذا متوقع لضمان تفاعل كل ايونات الكاديوم مع الكاشف  $L_2$ .

الجدول ( 3-3): تأثير تركيز الليكاند  $L_2$  على استخلاص  $Cd^{2+}$

| تركيز الليكاند $L_2$ ( Mole/ L ) | Log D |
|----------------------------------|-------|
| $1 \times 10^{-4}$               | 0.52  |
| $5 \times 10^{-4}$               | 0.63  |
| $1 \times 10^{-3}$               | 0.78  |
| $5 \times 10^{-3}$               | 0.79  |
| $1 \times 10^{-2}$               | 0.8   |



الشكل (3-7): تأثير تركيز الليكاند  $L_2$  على استخلاص  $Cd^{2+}$

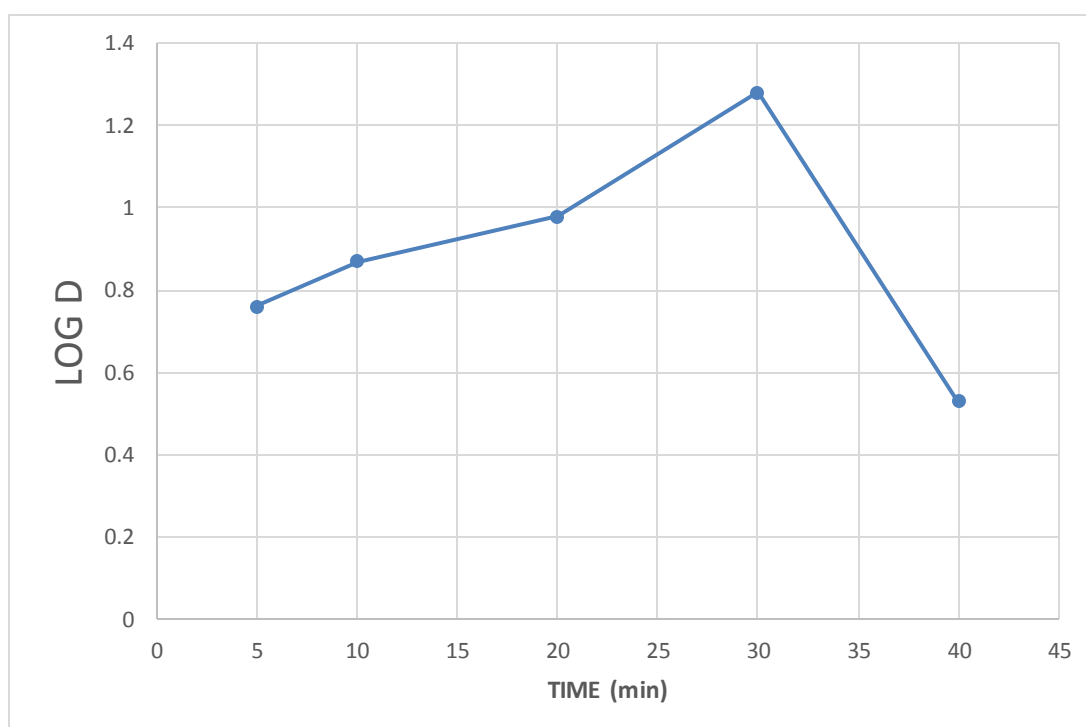
### 2-4-3 - تأثير الزمن على كفاءة الاستخلاص

تمت متابعة حساب التغير في قيم التوزيع لاستخلاص ايون الكاديوم الثنائي باستخدام الكاشف  $L_2$  كدالة للزمن حيث حسب طريقة الاستخلاص تم استخلاص  $30 \mu g$  من  $Cd^{2+}$  في 10 ml من محلول مائي و باستخدام الظروف المثالية السابقة عدا التسخين في ازمان مختلفة من (5,10,20,30,40 min) كانت النتائج كما في الجدول (3-4) وتصور بالشكل (3-8). حيث أظهرت النتائج ان زمن 30 min هو زمن التسخين المثالي الذي يعطي اعلى امتصاص وقيمة D.

بسبب التسخين في زمن اقل من هذا الزمن تحصل زيادة في انتشار المذيلات (Micelles) لعدم اكتمال التجفيف فتقل كفاءة الاستخلاص اما الزمن الأكثر من المثالي يعطي زيادة في الطاقة الحركية التي تؤثر على انتشار المذيلات (93).

الجدول (4-3) تأثير الزمن على استخلاص  $Cd^{2+}$

| Log D | Time( Min) |
|-------|------------|
| 0.76  | 5          |
| 0.87  | 10         |
| 0.98  | 20         |
| 1.28  | 30         |
| 0.53  | 40         |



الشكل (8-3): تأثير الزمن على استخلاص  $Cd^{2+}$

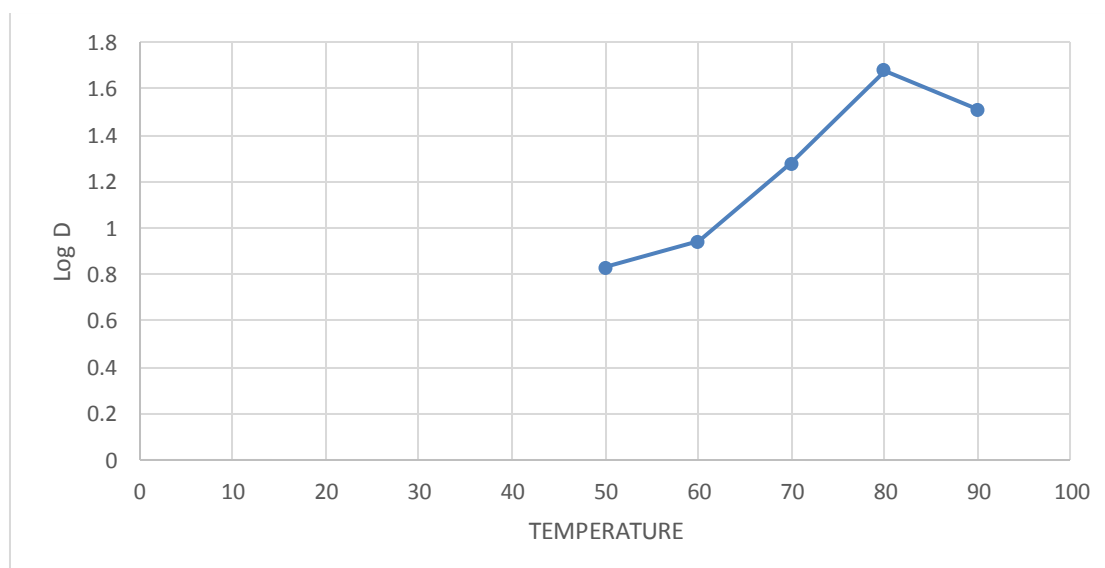
### 3-4-3 - تأثير درجة الحرارة على كفاءة الاستخلاص

تم استخلاص 30 µg لايون  $Cd^{2+}$  بحجم 10 ml من محلول مائي يحوي 0.1 M من حامض HCl و  $10^{-2}$  M من الكاشف العضوي، و 0.2 ml من مادة الشد السطحي وتم تسخين المحلول بحمام مائي، بدرجات حرارية مختلفة من (50,60,70,80,90 °C) لمدة 30 min لكل درجة حرارية ثم أكملت عملية الاستخلاص كما في الطريقة العامة و كانت النتائج موضحة في الجدول ( 5-3 ) وتصور الشكل (9-3).

أظهرت النتائج ان درجة الحرارة 80 °C هي الدرجة المثالية لتكوين CPL مع نسبة تجفيف عالية للحصول على كفاءة فصل عالية. ويتضح ان في الدرجات الحرارية العالية أي الأعلى من المثالية فأن كفاءة الاستخلاص تقل بسبب تفكك المعقد. (94)

الجدول (5-3) تأثير درجة الحرارة على استخلاص  $Cd^{2+}$

| TEMPERATURE °C | Log D |
|----------------|-------|
| 50             | 0.83  |
| 60             | 0.94  |
| 70             | 1.28  |
| 80             | 1.68  |
| 90             | 1.51  |

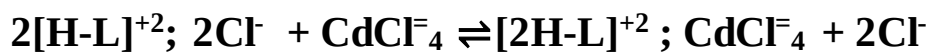
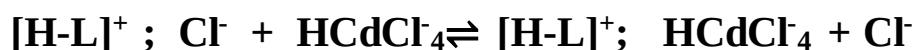
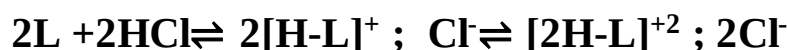


الشكل (9-3): تأثير درجة الحرارة على استخلاص  $Cd^{2+}$

### 4-4-3 - تأثير تركيز HCl على كفاءة الاستخلاص

لدراسة تأثير تركيز HCl نستخلص  $30 \mu\text{g}$   $\text{Cd}^{2+}$  من 10 ml من محاليل مائية تحتوي على حجوم ثابتة و تراكيز مختلفة من تركيز HCl (0.1 , 0.5 , 1 , 1.5, 2 M) و 0.2 ml من 1% Triton-X-100 و  $1 \times 10^{-2}$  M من الكاشف العضوي  $\text{L}_2$  ثم نسخن هذا المحلول لدرجة  $80^\circ\text{C}$  و لمدة 30 min وبعد ذلك نفصل طبقة CPL عن الطبقة المائية و نضيف اليها 5 ml من الايثانول و نقيس الامتصاص لها ، بجهاز الامتصاص الذري

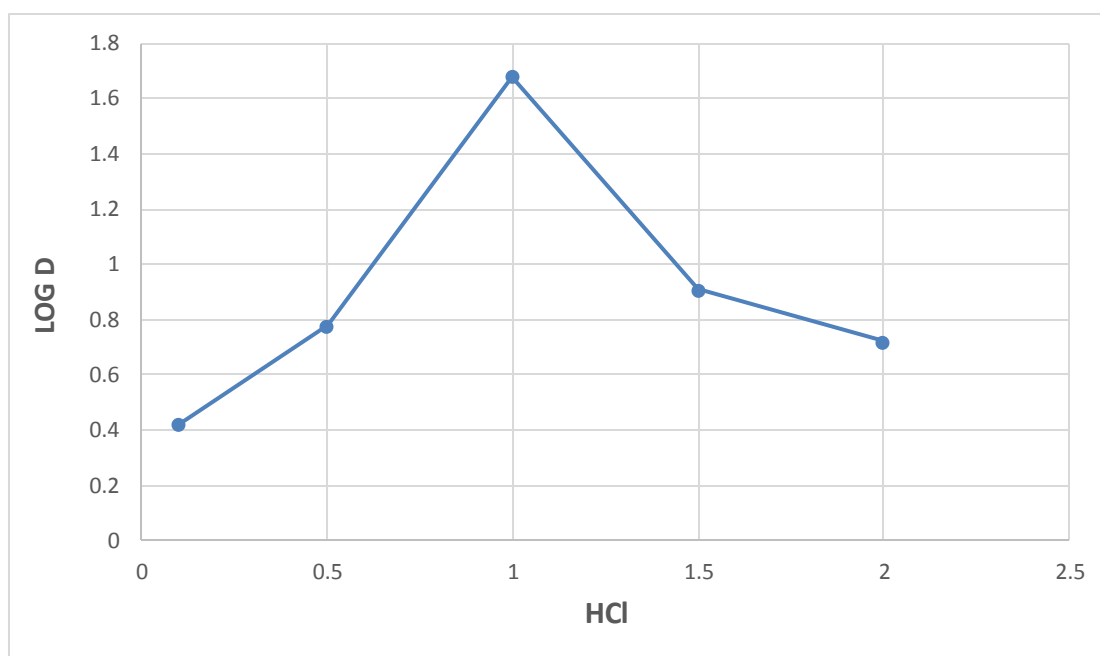
ثم نحسب قيمة D لكل تركيز بعد الرجوع الى منحنى المعايرة، والجدول (3-6) يوضح النتائج وتصور بالشكل ( 3-10 ) يوضح النتائج. توضيح النتائج ان 1M لحامض HCl هو التركيز المثالي لاعطاء اعلى كفاءة استخلاص بسبب ان هذا التركيز يعطي توازن ثرموديناميكي منفصل لتكوين معقد كلور انيوني  $\text{CdCl}_4^{-2}$



أي تركيز من HCl اقل من المثالي هو غير كافي للوصول الى التوازن الثرموديناميكي الذي يؤثر على كفاءة الاستخلاص و يقللها، اما التركيز الأعلى من المثالي يؤدي لتقليل كفاءة الاستخلاص بتكوين مركبات مستقرة مثل  $\text{CdCl}_2$  بعد اكسدة  $\text{CdCl}_4 =$  بالإضافة الى ان تفككه توازن التفكك  $\text{CdCl}_4 =$  و معقد الايون الثنائي استنادا الى قانون فعل الكتلة و أساس قاعدة لي شاتليه .

الجدول (6-3): تأثير تركيز HCl على استخلاص  $Cd^{2+}$

| Log D | تركيز HCl ( Mole/ L ) |
|-------|-----------------------|
| 0.42  | 0.1                   |
| 0.78  | 0.5                   |
| 1.68  | 1                     |
| 0.91  | 1.5                   |
| 0.72  | 2                     |



الشكل (10-3) تأثير تركيز HCl على استخلاص  $Cd^{2+}$

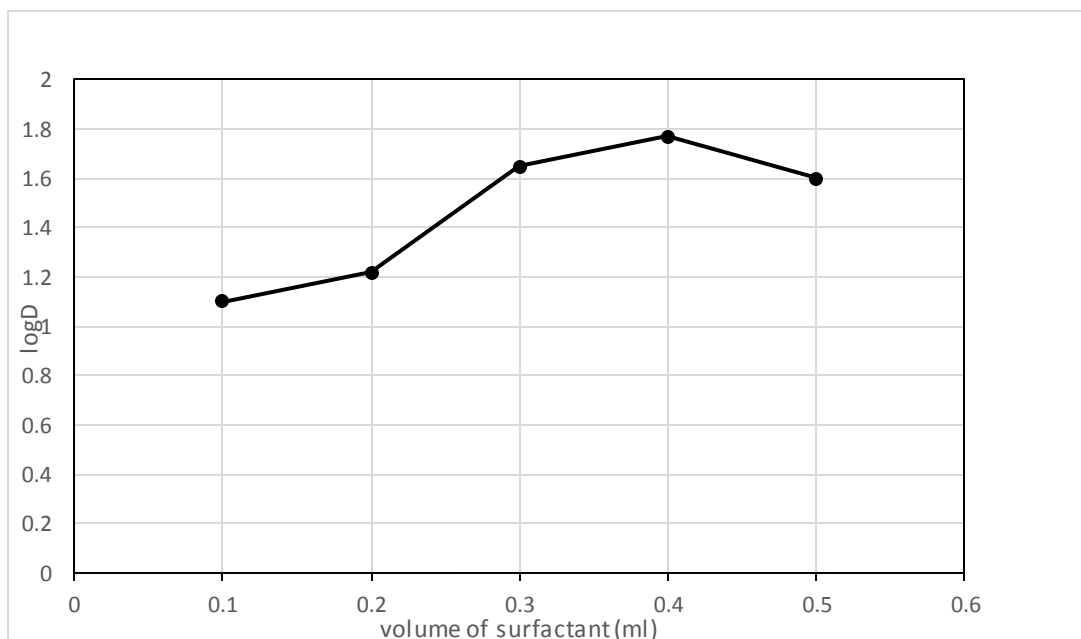
### 5-4-3 - تأثير حجم مادة الشد السطحي على كفاءة الاستخلاص

تم استخلاص  $30 \mu g$  من أيون  $Cd^{2+}$  في محلول مائي و بوجود 1 ml من 1 M HCl وتركيز من الكاشف مقداره  $1 \times 10^{-2} M$  بحجوم مختلفة (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ml) من 1% Triton X-100 وحسب الطريقة العامة في الاستخلاص و كانت النتائج موضحة بالجدول (7-3) وتصور بالشكل (11-3).

ان النتائج تبين ان الحجم (0.4 ml) هو المناسب لتكوين طبقة نقطة الغيمة وهذا يوضح حدوث توازن ثرموديناميكي و حركي عالي لتجمع المذيلات لتكوين طبقة CPL مع كثافة عالية و حجم صغير لطبقة افضل تنقل الايون الثنائي لتكوين العنصر و يعطي كفاءة استخلاص عالية . أي حجم اقل من الحجم المثالي لا يسمح بالوصول الى توازن تكوين CPL ، و بالتالي تقل كفاءة الاستخلاص ، و الحجم الأكبر من المثالي يؤثر على زيادة انتشار المذيلات و يقلل التجمع للمذيلات و يؤدي الى تقليل كفاءة الاستخلاص .

الجدول (7-3): تأثير حجم مادة الشد السطحي على استخلاص  $Cd^{2+}$

| VOLUME OF SURFACTANT (ml) | Log D |
|---------------------------|-------|
| 0.1                       | 1.1   |
| 0.2                       | 1.22  |
| 0.3                       | 1.65  |
| 0.4                       | 1.77  |
| 0.5                       | 1.6   |



الشكل (11-3): تأثير حجم مادة الشد السطحي على استخلاص  $Cd^{2+}$

## الاستنتاجات

## Conclusion

- 1- ان مركبات آزو-زوميثين يمكن ان تحضر من تفاعل قواعد شف المختلفة واملاح الديازونيوم المختلفة.
- 2- ان نتائج طيف الاشعة تحت الحمراء والتحليل الدقيق للعناصر اكدت الصيغ الجزيئية المقترحة للمركبات المحضرة.
- 3- امتازت مركبات آزو-آزوميثين المحضرة بكفاءة عالية على استخلاص ايون الكاديوم الثنائي.
- 4- من خلال دراسة العوامل المؤثرة على كفاءة الاستخلاص تبين ان عند زيادة تركيز الكاشف تزداد كفاءة الاستخلاص. وترتفع نسبة التوزيع D والنسبة المئوية لاستخلاص ايون الكاديوم من الليكاند  $L_2$  عند زيادة درجة الحرارة وزمن الرج وتركيز HCl وحجم مادة الشد السطحي الى ان تصل الى القيمة المثالية عند درجة حرارة  $80^{\circ}C$  وزمن التسخين 30 min وتركيز HCl 1M وحجم 0.4 ml من مادة الشد السطحي .

## التوصيات

## Recommendations

- 1- استعمال هذه الليكاندات مع ايونات عناصر جديدة.
- 2- دراسة الفعالية البيولوجية لليكاندات المحضرة.
- 3- امكانية تطبيق عملية الاستخلاص والظروف المثلى التي تم التوصل اليها لاستخلاص ايون  $(Cd^{2+})$  في بعض النماذج الطبيعية.

# المصادر

- 1 - H. Kocaokutgen, M. S. Soyly, P. Lonneck, "**J. Chem**" 67, 99 (2005).
- 2 - P. Gregory, "**Plenum Press, New York**", p 1 (1991).
- 3-w. Nowik, "**Academic Press, London**", p. 2602 (2000).
- 4- Samadhiya S. and Halve A., "**J. Chem.**", 17, 119-122 (2001).
- 5- Jyotsna S. Meshram<sup>\*1</sup>, Int. "**J. ChemTech Res**", 2(3) (2010).
- 6- M. Kamel, F. Galil, L. Abdelwahab, A. Osman, "**J.Fur Praktische Chemie**", 313,1011,1021, (1971).
- 7- Kahramanmaras, J. Serb. "**Chem. Soc**". 74 (8-9) 917-926 (2009).
- 8 - Hatice KARAER, Turk "**J. Chem**". 23, 67-71 (1999).
- 9- Borisova N. E. Reshetova M. D. Ustynyuk Y. A., "**Chemical Review**"ws, 107, 46-79 (2007).
- 10- K. Nejati , I. Z. Rezvani m, New "**J. Chem**". 27, 1665 (2003) .
- 11- M. Odabasoglu, C. Albayrak , R. Ozkanca , F. Z. Akyan , P. Loneck , "**J. Mol. Struct**" . 840, 71 (2006).
- 12- V. P. Singh, P. Gupta, "**J. Coord. Chem**". 61, 1532 (2008).
- 13- F. Karipcin, E. Kabalcilar, "**Acta Chim. Slov**". 54, 242 (2007).
- 14- Xia L, Lou HY and Liu TJ, "**Eur J Med Chem**", jun 5, 97, 83–93, (2015).
- 15- Anil. K; Shanmukhappa. S; Rangaswamy. B; and Revanasiddappa. M; "**IJIRSET**", 4 (2), 60, (2015).
- 16 - K Muzammil, P Trivedi, and Khetani Db, "**J. Chem. Sci**". 5.5, 52–55,(2015).
- 17 - H. S. Al - Anssary, "**MSc. Thesis**", Univ. of Basrah, (2011).
- 18 - Savalia R.V., Patel A.P., Trivedi P.T., Gohel H.R. and Khetani D.B., "**Res. J. Chem. Sci** ",3, 97–99 (2013).
- 19 - H .N. Aliyu and R. S. Zayyan, "**Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci** ", 3(1): 445-452, (2014).

- 20 - H.N.Aliyu and I. Ado, "**Biosci.Res.Comm**", Vol.21, No.5, pp.215-220, (2009).
- 21 - S.Arulmurugan, H. P. Kavitha and B.R. Venkatraman, "**Rasayan J .chem**". 3, 385–410, (2010).
- 22 - F.A. Abdiseed and M.M. El-Ajaily, "**International J. of Pharmtech Rese.**". (USA), 1, 1097-1103, (2009).
- 23 - N.Raman and D. Raja, "**Indian J. of Chem.**", (46), 1611-1614, (2007).
- 24 - A.D.Kulkarni, S.A.Patil and P.S. Badami: "**Int. J. Electrochem. Sci.**", Vol.4, pp.717-729, (2009).
- 25 - Nagamine, A. Januszko, K. Other, P. Kaczynski and Y. Endo: "**Liq.Crys.**", Vol. 32, No. 8, PP. 985, (2005).
- 26 - S.A.Abbas ,M.Munir ,A.Fatima ,S.Naheed and Z.Ilyas : "**E-Journal of Life Sciences**" , Vol.1, No.2 ,pp.37-40 , (2010).
- 27 - J.M. Murry, "**Organic Chemistry**", 2nd Ed., Brooks/Cole Publishing Company, California ,pp. 9,(1988).
- 28 – A.Puntener , "**European Ban on certain Azo Dayes**",vol.3,p.2,(2002).
- 29 - Z. Holbecher , L. Divis , M. Kral , L. Sucha and F. Vlacil "**Hand book of Organic Reagents in Organic Analysis**" John Wiley and Sons , New York , (1976).
- 30 - D.D.perrin, "**Organic Complexing Reagent**", Infey Science publisher, New York, P. 157 (1964).
- 31 - A.I.Vogel , "**Text Book of Practical Organic Chemistry**", Longman, N.Y, London, 4<sup>th</sup> Edition, (1975).
- 32- Shawart, "**Organic Chemistry**", Dar al-Kuttab Printing Press, Mosul University, (1983).
- 33 - Fairy, "**Organic Chemistry**", 6<sup>th</sup> Edition. (2006).
- 34 - J.Wang, "Ph.D.Thesis", **University of North Carolina,U.S.A** (2004).

- 35- Samir Abdel-Rahim Dr. Said and Dr. Fathi Ahmed Obaid,  
"Analytical Chemistry" **University of Mosul**, solvent extraction, (1991).
- 36 - J.A.Dean "Chemical Separation Methods", **Van Nostrand Reinhold Company**, P. 18-29, (1969).
- 37 - A.Lund,S.Olssen,M.Bonora,E.Lund and H.Gustafsson, "**Spectro ChimicActa**" 58,1301,(2002).
- 38 -A. Handley," Extraction Methods in organic analysis " **Sheffield Academic Press**" 1st published U.S.A, P. 199, (1999).
- 39 - Ferrera, Z.S., Sanz,C.P., Santana,C.M. and Rodriguez J..J. S, Trends "**Aanl.Chem.**", 23, 469-479(2004).
- 40- Saçmac, S., Kartal, S. and Dural, S., "**J. Braz. Chem**". Soc., 23, 1033-1040 (2012).
- 41 - Ulusoy, H.I.B., Akc, M and Gurkan, R., Talanta, 85, 1585–1591(2011).
- 42 - Khan, S., Kazi,T.G., Kolachi,N.F. ,Baig, J.A., , Afridi, H.I. and Shah, F, Desalination, 281, 215–220(2011).
- 43 - Yazdi, A.S.,“Surfactant-based extraction methods”, Trends "**Anal.Chem.**", 30,918–929(2011).
- 44 - Ojeda, C.B.; Rojas, F.S. "**Anal. Bioanal. Chem.**", 394,759-782 (2009).
- 45 - Khammas, Z.A-A., Eurasian "**J. Anal. Chem**". 4, 1-35(2009).
- 46 - Ojeda, C.B.; Rojas, F.S. "**Microchim. Acta**", 177, 1-21(2012).
- 47 - T.H.C.Senol, Z.Hayvali and H.Dal, "**J. Mol.Struct.**", Vol.38, No 3, PP53–59, (2011).
- 48 - M.Tobiszewski, A.Mechlinska, B.Zygmunt, and J. J.Namiesnik, "**Trends Anal. Chem.**", 28,943-951, (2009).
- 49 - J. Namies'nik.,” Pro-ecological education”, "**Environ. Sci. Pollut. Res.**" 6, 243-244 (1999).

- 50 - Curyło, J., Wardencki, W. and Namieśnik, J. "*Polish J. of Environ. Stud.*", 16, 5-16(2007).
- 51 - Tobiszewski, M., Mechlinska, A., Zygmunt, B. and J. Namiesnik, J., "*Trends Anal. Chem.*", 28, 943-951(2009).
- 52 - Armenta, S., Garrigues, S. and de la Guardia, M., "Green analytical chemistry", *Trends Anal. Chem.*, 27: 497-511(2008).
- 53 - Z. S. Ferrera, C. P. Sanz, C. M. Santana and J. J. S. Rodriguez, "*Trends Anal. Chem.*", 23, 469–479 (2004).
- 54 - Goto K. , Fukue Y. and Watanabe, H., *Talanta*, 24, 752-755(1977) .
- 55 - Watanabe, H. and Tanaka, H., *Talanta*, 25: 585-595(1978).
- 56 - Silva, M.F, Cerutti , E.S., and Martinez L.D., "*Microchim. Acta*", 155, 349–364 (2006).
- 57 - Pramauro, E. and Prevot, A.B., "*Pure Appl. Chem.*", 67, 551–559 (1995).
- 58 - Quina, F.H. and Hinze, W.L. "*Ind. Eng. Chem. Research*". 38, 4150–4168(1999).
- 59 - Fainerman, V.B., D. Mobius, D. and Miller, R., 1<sup>st</sup> Ed., "*Elsevier Science B.V.*", Amsterdam, The Netherlands, pp.1 (2001).
- 60 - Maniasso, N., "Ambientes micellares em química analítica", "*Quim. Nova*". 24, 87–93(2001).
- 61 - Bezerraa, M.A, Arrud, M.A.Z and Ferreira, S. L.C., "*Appl. Spectrosc. Rev.*", 40, 269–299(2005).
- 62 - Myers, D., "*John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.*" 3<sup>rd</sup> Ed. pp.31 (2006).
- 63 - M. Suna and Q. Wub., "*J.Hazard. Mat.*", 176, 901-905, (2010).
- 64 - A.Sanz-Medel, M.R.F.Campa, E.B.Gonzalez and M.L Fernandez .Sanchez, "*Spectrochim.Acta B*", 54, 251-287, (1999).

- 65 - Schramm, L.L, 1<sup>st</sup> Ed., "**Cambridge University Press, UK**", pp.5 (2000).
- 66 - Bordier, C., "**J. Biol. Chem**". 256, 1604-1607(1981).
- 67 - Stalikas,C.D., Trends "**anal. Chem.**", 21, 343-355(2002).
- 68 - Purkait, M.K. and De, S.S., Sep. Purif. Technol. 51 (2006) 137–142 (2006).
- 69 - Paleologos, E.; Giokas, D.; Karayannis, M. "**Trends in Analytical Chemistry**", 24 (5), 426-436, (2005).
- 70 - Tobiszewski, M., Mechlinska,A., Zygmunt,B. and J. Namiesnik, "**J., Trends Anal. Chem.**", 28, 943-951(2009).
- 71 - Hinze, W.L., "**Department of Chemistry, Wake Forest University**", Project No. 70108, pp11-12 (1992).
- 72 - Xie, S., Paau, M.C., Li, C.F., Xiao, D. and Choi, M.M.F., "**J. Chromatogr**". A, 1217, 2306-2317(2010).
- 73 - Madrakian, T., Afkhami,A. and Mousavi,A., Talanta, 71,610-614(2007).
- 74 - Gramatges, A.P., PhD thesis, "**Dalhousie University, Canada**", (1999).
- 75 - Saitoh, T. and Hinze,W.L, "**Anal. Chem.**", 63, 2520-2525(1991).
- 76 - Prasad A. S. and Oberleas, D, "**Academic Press.**", pp.79 (1976).
- 77 - Jankiewicz, B., Ptaszyński, B., and Wieczorek, M, "**Polish J. Environ Studies**", 9, 83-86(2000).
- 78 - Franklin, R. E., Duis, L., Smith, B. R., Brown, R., and Toler, J. E, "**J. Soil Sci.**", 168, 280-291(2003).
- 79 - Lemos, V. A. and de Carvalho, A. L., "**Environ Monit. Assess.**" 171, 255–265(2010).
- 80 - Schiff, Ann, 131 (1864) Citedim, R. W. Layer, "**Chem. Rev.**" Vol (63), pp. 489, (1963).

- 81 – N.R. jber, R.S.Abood and Y.A. Al-Dhaief, "*Journal of Al-Nahrain University*", Vol. 14.P.50-56, (2011).
- 82 – Hatice. K, Turk "*J. Chem.*", p-67-71, (1999).
- 83 -. Kumar N. and Sharma P., "*Int. J. Appl. Res.Study*", 2, p-1–6, (2013).
- 84 - Dueke-Eze, C. U., Fasina, T. M. and Idika, N., "*African Journal of Pure and Applied Chemistry*", Vol. 5(2), pp. 13-18, February, (2011).
- 85 - A.A. Irzoqi. "*J.Tikrit for pure science*" (16), 129-135, (2011).
86. Dr. Abdul Hussain Khudair Sherba, Jassim Al-Rawi, Mohammed Ali Al-Iraqi, "*Spectra Absorption of Organic Particles*", translation of the University of Mosul Press. (1985).
- 87 - D Sakthilatha and R Rajavel, "*Chemical Science Transactions*", 2.3, 711–726, (2013).
- 88 - D. P. Patel, S. P. Prajapati, A. K. Rana and P. S. Patel, "*Der Che. Sci.*", 3(2), 491-496, (2012).
- 89 - K.Parameswari, S.Chitra, A. Kiruthika, and A. Nagajothi, "*Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*", Vol. (4), pp186-197, (2013).
- 90 - Barbra S., "*John Wiley & Sons, Ltd*", pp.67. (2004).
- 91 - R.M.Issa, A.M.Khedr and H.Rizk, "*J. Chin. Chem. Soc.*", 55, 4, (2008).
- 92 - R.C.Dening and J.Tatcter, "*Journal of American Chemical Society*", V.90, P.5917, (1986).
- 93 –. S. Ameer, Boumediene Haddou, Zoubir Derriche, Jean-Pau Canselier and Christophe Gourdon, "*Springer Verlag*", vol. 405, pp. 3117-3123, (2013).
- 94 -. Sana Rhajabbakir and Saadiyahahmed Dhahir, "*ESAIJ*", 10(4), 150-160, (2015).

## Abstract

The present work include preparation of new Azo-azomethine compounds by reaction of a prepared Schiff bases with the Diazonium salts.

The Schiff bases were prepared from of reaction Aldehyde (2-Hydroxy – Nephthaldehyde) with two aromatic amine (Di amine benzyl and O-phenylene Di amine).

The Diazonium salts were prepared from reaction of the aromatic amines (aniline and O-Toludine) with Sodium nitrite in the presence of concentrated hydrochloric acid.

The prepared derivatives were characterized by elemental analysis (CHN), Infrared (IR) spectroscopy and the results were identical to what is expected scientifically.

The study also included the possibility of using ( $L_1$ ) in Cadmium Ion extraction from water solution by using cloud point method (CPE) and the optimum conditions of extraction such as effect of (temperature , time , volume of HCl, volume of Triton and concentration of  $L_1$ ) was studied to reach the best percentage of extraction ion ( $Cd^{2+}$ ), it was observed that the best distribution ratio (D) and the best percentage (E%) to extract ion ( $Cd^{2+}$ ) with  $L_2$  at ( $1 \times 10^{-2}$  M) with  $L_2$  (30 min) time and the temperature ( $80^\circ C$ ) and concentration of HCl (1M) and volume 0.4 ml from Triton.

Republic of Iraq

Ministry of Higher Education

and scientific research

Thi Qar University – college of Sciences

Chemistry Department



*Synthesis and characterization of some Azo-Azomethine compounds  
and using them in could – point extraction of Cadmium Ion*

A thesis Submitted to  
College of Science – University of Thi-Qar  
As a partial fulfillment of requirements for the  
Master Degree of Science in Chemistry By:

**Miaad Nkad Awadh**

2010

Supervised

**Prof. Dr. Saher A. Ali**

2018