

تحضير ودراسة خصائص بعض مشتقات الفورمازان وإستخدام معقداتها في الأغشية المنتقية لأيونات

الدكتورة هاجر نصر ناصر*

مصعب بركات خليل**

(تاريخ الإيداع 17 / 11 / 2013. قُبل للنشر في 5 / 3 / 2014)

□ ملخص □

تهدف هذه الدراسة إلى تصنيع خمسة مشتقات للفورمازان (FM1-FM5) عن طريق تفاعل البنزالدهيدفينيل هيدرازون مع خمسة أملاح للديازونيوم بنسبة تفاعل 1:1 في وسط قلوي. حيث حضر الهيدرازون عن طريق التفاعل بين الفينيل هيدرازين والبنزالدهيد بنسبة تفاعل 1:1 في وسط حمضي ضعيف. شكلت بلورات للمركبات الناتجة عن طريق إعادة البلورة باستخدام العديد من المحلات، وتبين تفاوت انحلالية بين هذه المركبات تبعاً لنوع المحل، ونوع ملح الديازونيوم المستخدم، كما درست تفاوته باستخدام كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة. قيست درجات انصهار كل من الهيدرازون المحضر ومركبات الفورمازان الناتجة، وبينت الدراسة نجاح تشكيل معقدات مع كل من الرصاص والنحاس الثنائي والكاميوم و تم إثبات هوية المعقدات المتشكلة باستخدام مطيافية فوق البنفسجي UV، ومطيافية تحت الحمراء IR واستخدمت هذه المعقدات كمادة فعالة كهركيميائياً في الغشاء المنتقي لأيونات فيما بعد.

الكلمات المفتاحية: أصبغة الفورمازان، المعقدات العضوية المعدنية، مطيافية تحت الحمراء، مطيافية فوق البنفسجي.

*أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .
**طالب دراسات عليا (دكتوراه) - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

Preparation and characterization of some metal complexes ionophors for using in the selective ions memberance

Dr. Hajar Nasser*
Mossab Khalil**

(Received 17 / 11 / 2013. Accepted 5 / 3 / 2014)

□ ABSTRACT □

Five derivatives of Formazn (FM1–FM5) were prepared through reaction between benzaldehydphenylhydrazone with five diazonium salts by a reaction ratio of 1:1 in alkaline medium. The hydrazone was prepared through the reaction between phenylhydrazine and benzaldehyde by a reaction ratio of 1:1 in a slight acidic medium. Crystals of formazans resulting from recrystalization were formed by using different solvents and show variation of solubility among these formazans according to the kind of the solvent and the kind of diazonium salt used. Their purity was studied by using thin layer chromatography. The melting point of the prepared hydrazone and the resulting Formazan complexes were complexes with lead (II), copper(II) and cadmium were successfully prepared and studied by using UV and IR spectroscopy. These complexes were used as ionophors and applied as electrically active materials in the preparation of ion-selective membranes for the mentioned metal ions.

Keywords:Formazans,metal ion complexes,IR,UV spectroscopy.

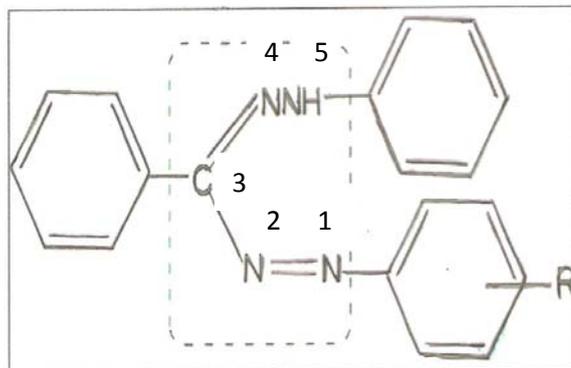
* Associate Professor , Chemistry Department, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia , Syria

** Postgraduate Student, Chemistry Department, Faculty of science, Tishreen University, Lattakia , Syria

مقدمة :

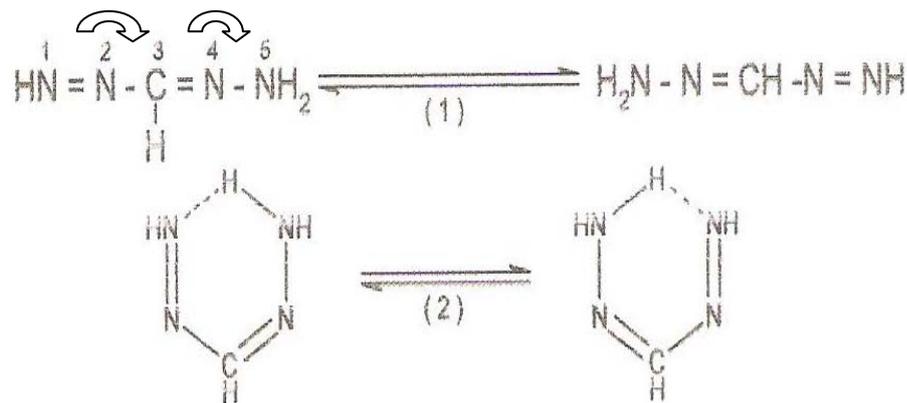
ازداد الاهتمام في العقود الأخيرة بدراسة الطرائق التحليلية، ولاسيما الطرائق الالكتروكيميائية لدراسة وتحليل العناصر المعدنية الثقيلة الضارة بالبيئة ويعدّ استخدام الالكتروودات المنتقية للأيونات أحد أهم الأساليب المتبعة لتحديد ودراسة هذه العناصر مما جعل الباحثين في هذا المجال يوجهون جل اهتمامهم بدراسة المركبات التي تستخدم كمادة فعالة في الغشاء المنتقي للأيون. وفي بحثنا هذا درست عدة مركبات من مجموعة الفورمازان تتضمن طرائق اصطناعها ودراسة بنيتها وتحولاتها اللونية والضوئية وأشكالها التوتوميرية وكمونات الإرجاع لهذه المركبات وتشكيل المعقدات مع العديد من الأيونات المعدنية وخاصة المعادن الإنتقالية [1,2]. كما تعدّ منظومة الأكسدة والإرجاع فورمازان/تترازوليوم مؤشراً مهماً للنشاطات الحيوية عند بعض الكائنات الحية، حيث تعدّ هذه المنظومة مفيدة جداً في تحديد وتأثير نوعية العقاقير المضادة للسرطان [3].

يتأكسد الفورمازان بسهولة ليعطي أملاح التترازوليوم. عندما يعطى لكائن حي هذه الأملاح ترجع من جديد لتعطي الفورمازان، ويعتمد ذلك على قابلية الكائن الحي لتقبل هذه المركبات وقد بيّنت الأبحاث والدراسات أهمية الفورمازان في التطبيقات الطبية نظراً لفاعليته كمضاد التهاب [4,5]، ومضاد لأمراض ناتجة عن الفيروسات والكائنات الدقيقة وكذلك كمضادات لأمراض السرطان وغير ذلك [6-9]، وتعود هذه الأهمية لوجود مجموعة $C=CNNH$ ، ومجموعة $C-N=N$ كما في الشكل (1).



الشكل (1) يبين الزمر الوظيفية في بنية جزيء الفورمازان

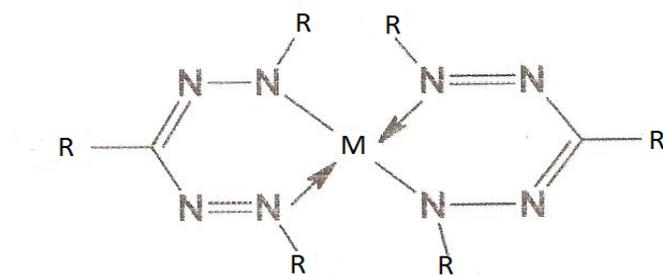
إضافة إلى استخدام الفورمازان في بعض التطبيقات الطبية فهي تستخدم كأصبغة عضوية حيث يتميز نظامها التوتوميري بوجود جملة مترافقة تتألف من مجموعة أزو، ومجموعة هيدرازو متحدتين بذرة كربون مركزية [10].



تتميز مركبات الفورمازان بأشكال فراغية مختلفة وتوجد بشكلين توتوميريين حسب البنية المفتوحة (1) أو البنية الحلقية (2)، حيث يتشكل فيها رابطة هيدروجينية داخلية [11]. كما تتميز مركبات الفورمازان التي تحتوي في الموقعين (1,5) من السلسلة الفورمازانية على حلقات عطرية ومجموعة وظيفية في الموقع (3)، بقدرتها على تشكيل رابطة تساندية بمشاركة ذرة آزوت السلسلة الفورمازانية ومشاركة ذرات المتبادل المرتبط في الموقع (3) من هذه السلسلة مما يشير إلى تشكل معقدات ذات بنى مختلفة مع العديد من المعادن وبشكل خاص الإنتقالية منها [12-15]. بما أن مركبات الفورمازان تحتوي على مجموعة أزو هيدرازون مميزة -N=N-C=N-NH- والتي تعدّ حاملاً جيداً للرابطة π والخصائص الأيونية الفلزية، فقد تم استخدام الفورمازان كأصبغة بشكل واسع، واستخدمت ككواشف للتحليل لأن لونها العميق يجعلها كواشف جيدة لتفاعلات الأكسدة والإرجاع.

أهمية البحث وأهدافه:

إن هذه الميزات التي تتمتع بها مركبات الفورمازان من حيث طرائق تصنيعها البسيطة وكلفتها المنخفضة واستخداماتها المتعددة والبنية الجزيئية التي تتمتع بها وخواصها الفيزيائية والكيميائية، وبشكل خاص قدرتها على تفاعل تشكيل معقدات غير منحلة مع بعض المعادن نتيجة لقدرة مركبات الفورمازان على ترسيب أيون المعدن من خلال تشكيل معقد يترسب ضمن محلول التفاعل الأمر الذي يتيح استخدامها كمادة فعالة في الأغشية المنتقية للأيونات [16] الذي يعدّ من أهم المكونات التي تدخل في تصنيع الأغشية المنتقية للأيونات. لذا تتجلى أهداف بحثنا بتحضير العديد من أصبغة الفورمازان و تشكيل معقدات مختلفة مع العديد من الأيونات المعدنية مثل أيونات النحاس الثنائية والرصاص والكاديوم واستخدام المعقد الناتج كمادة فعالة كهركيميائياً في الغشاء المنتقي للأيونات المدروسة، وبما المتبادل في الموقع (3) من السلسلة الفورمازانية لمركبات الفورمازان المحضرة في بحثنا لا يمكنه المشاركة في عملية التساند بمشاركة ذرات آزوت السلسلة الفورمازانية في الموقعين (1,5) فإننا نتوقع أن تكون بنية المعقد فورمازان-معدن كما هو موضح في الشكل (2) مما يجعل نسبة التفاعل المتوقعة مرتبطة عضوية : معدن هي 2:1 [10].



الشكل (2) يبين بنية المعقد الناتج بين الفورمازان والشاردة المعدنية (M = Pb(II), Cu(II), Cd(II))

طرائق البحث ومواده :

1-تحضير أصبغة الفورمازان:

يتم تحضير الفورمازان انطلاقاً من التفاعل بين البنزالدهيد والفنيل هيدرازين لتشكيل مركب الهيدرازون ومن ثم إجراء تفاعل الأزواج بين الهيدرازون الناتج وكاتيونات الديازونيوم التي يتم الحصول عليها بإجراء تفاعل الديأزة للأنيلين أو أحد متبداياته على الحلقة العطرية لينتج عنه مركبات الفورمازان. [3,4,10,15] ويمكن تمييز طريقتين لاصطناع الفورمازان تتلخص بما يأتي:

1-تفاعل الألديدات العطرية والأليفاتية مع الفنيل هيدرازين ، وتفاعل الأزواج للهيدرازون الناتج مع أملاح

الديازونيوم

2-وجود مادة محفزة وموجهة للتفاعل وهذه تحتاج إلى كواشف خاصة مثل رباعي بوتيل أمونيوم بروميد.

وفي كلتا الطريقتين نحصل على مركبات الفورمازان المتناظرة مثل ثلاثي فنيل الفورمازان.

1-1- تحضير ثلاثي فنيل الفورمازان وفق الطريقة الأولى:

يعتمد تحضير ثلاثي فنيل الفورمازان على تفاعلات الأزواج بين مركبات الهيدرازون وأملاح الديازونيوم و يتم تحضيرها بعدة طرائق باستخدام مركب البنزالدهيد فنيل هيدرازون مع ملح كلوريد فنيل الديازونيوم أو متبداياته على الحلقة العطرية وفق الخطوات الآتية:

أولاً: تحضير بنزالدهيد فنيل هيدرازون من خلال تفاعل البنزالدهيد مع الفنيل هيدرازين:

نضيف 0.02مول من فنيل هيدرازين إلى 0.02مول من البنزالدهيد في وسط حمضي ضعيف باستخدام حمض الخل الممدد بنسبة 10:2 درجة حرارة المختبر، و تتم إضافة الفنيل هيدرازين بحذر شديد مع التحريك المستمر لمدة ساعة يتشكل راسب أصفر اللون يترك ضمن وعاء التفاعل لمدة نصف ساعة ثم يفصل بالترشيح ويجفف عند درجة حرارة لا تتجاوز 60 درجة مئوية ويتم تشكيل بلورات الهيدرازون الناتج باستخدام محل مناسب مثل الإيثانول المطلق حيث نحصل على بلورات أبرية الشكل وعديمة اللون تبلغ درجة انصهارها 156 درجة مئوية بمرود يتجاوز 80 %.

ثانياً: تحضير ملح الديازونيوم:

تم تحضير ملح الديازونيوم انطلاقاً من الأمينات العطرية مثل الأنيلين أو أحد متبداياته على الحلقة العطرية (أنيلين-بارانترو أنيلين-بارا كلوروانيلين-بارامثيل أنيلين (باراتولويدين)-باراميثوكسي أنيلين (بارا أنيزيدين) كما يأتي: نحل كمية (0.02) مول من الأمين العطري في 5 مل HCl المركز، و 5 مل من الماء المقطر ضمن دورق زجاجي سعة 100 مل مع المحافظة على سرعة التحريك والتبريد لدرجة حرارة منخفضة جداً باستخدام الجليد (5-0) درجة مئوية. نحل 1.6 غرام من ملح نترت الصوديوم في 7.5مل ماء مقطر ونبرد باستخدام الجليد تحت الدرجة

5 درجة مئوية يضاف المحلول الناتج بالتدريج إلى مزيج الأنيلين خلال 30 دقيقة وهي الفترة اللازمة لتفاعل الديأزة مع الحفاظ على درجة الحرارة المنخفضة والتحرك المستمر يحفظ ملح الديازونيوم الناتج في الثلاجة للاستخدام لاحقاً.

ثالثاً: تفاعل الأزواج بين ملح الديازونيوم والهيدرازون:

يضاف محلول ملح الديازونيوم على دفعات إلى محلول البنزالدهيد فنيل هيدرازون المنحل في البيريدين (0.02 مول هيدرازون في 20 مل بيريدين) مع التحريك والمحافظة على درجة حرارة تحت 10 درجة مئوية ويستمر تفاعل الأزواج لمدة أربع ساعات مستمرة ثم يضاف الناتج إلى 250 مل من الماء المثلج مع استمرار التحريك ومن ثم يفصل الراسب الناتج ويغسل بشكل متعاقب بالماء البارد والساخن على الترتيب وأخيراً بالميتانول. ويتم تشكيل بلورة الفورمازان باستخدام المحل المناسب وقد تجاوز المرود بهذه الطريقة 85%.

1-2- تحضير ثلاثي فنيل الفورمازان وفق الطريقة الثانية:

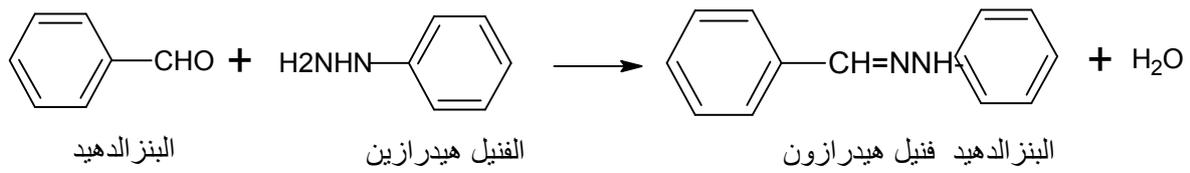
نمزج (5 ميلي مول، 0.98 غرام) من البنزالدهيد فنيل هيدرازون مع (25 ميلي مول، 3.10 غرام) من كربونات الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ بوجود مادة بلورية محفزة للتفاعل (0.16 غرام رباعي بوتيل أمونيوم بروميد $(\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN})$) وتحل جميعها في مزيج مؤلف من (50 مل ثنائي كلور الميثان + 20 مل من الماء المقطر) يحرك المزيج لمدة عشر دقائق ثم يضاف محلول ملح الديازونيوم المحضر مسبقاً عند الدرجة أقل من 5 درجات مئوية وفق الآتي: 5.75 ميلي مول، 0.52 مل أنيلين + 1.3 حمض كلور الماء المركز + 6.85 ميلي مول، 0.47 غرام ملح نترت الصوديوم بالطريقة المبينة سابقاً. تتم عملية الإضافة مع التحريك المستمر لمدة ساعة واحدة بدون تبريد (درجة حرارة المختبر) يتم فصل الطبقة العضوية وتغسل بالماء المقطر مرتين متتاليتين (50 مل في كل مرة) وتفصل باستخدام قمع فصل، ثم تجفف باستخدام ملح كبريتات الصوديوم اللامائية Na_2SO_4 ونسمح للمحل بالتبخر. ثم يتم تشكيل بلورة الفورمازان باستخدام المحل المناسب مثل الذي أوكسان لنحصل على 1.06 غرام من ثلاثي فنيل الفورمازان بمرود يتجاوز 70 % بلون أحمر فاتح.

2- تشكل المعقدات فورمازان-معدن:

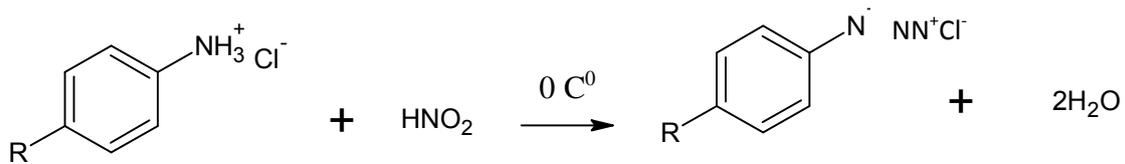
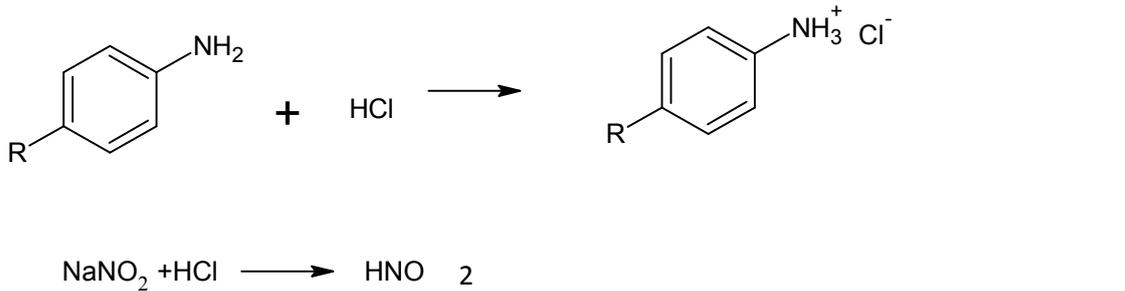
تم الحصول على المعقد $[\text{M}(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_2)_2]$ من خلال تفاعل الايون المعدني المدروس (M) مع 1-3-ثنائي فنيل-5- (4-نتروفينيل) فورمازان، وكانت نسبة التفاعل (معدن-مرتبطة عضوية) هي (1:2) [10] أجريت عملية الاصطناع باستخدام محلول 0.01 مول من الايون المدروس في مزيج من الايثانول والماء ثنائي التقطير بنسبة (1:1)، ومحلول 0.02 مول من المركب 1-3-ثنائي فنيل-5- (4-نتروفينيل) فورمازان في الأسيتون، بعد إضافة محلول الفورمازان على دفعات إلى محلول الأيون المعدني M مع التحريك المستمر يتشكل راسب بلوراته بلون بني فاتح رشحت بعدها البلورات الناتجة وغسلت عدة مرات بمزيج من الايثانول والماء المقطر، وتم بعد ذلك تجفيفها في مجفف فوق خماسي أكسيد الفوسفور، وتمت دراسة المعقدات الناتجة باستخدام مطيافية IR ومطيافية فوق البنفسجي UV كما هو موضح في الشكلين (5,6).

النتائج والمناقشة :

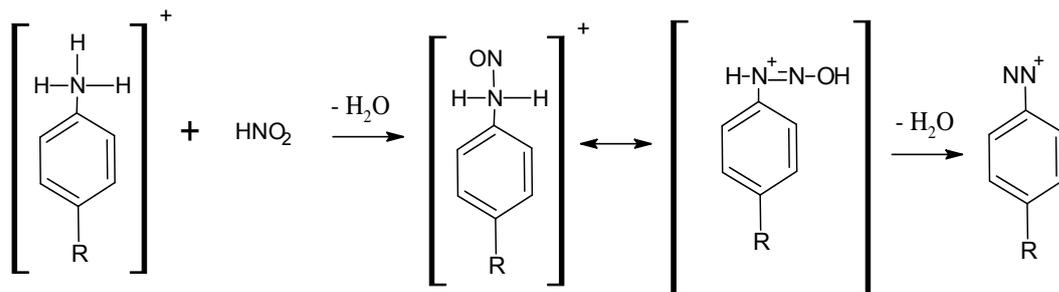
يتفاعل البنزالدهيد مع الفينيل هيدرازين في وسط حمضي ضعيف لينتج البنزالدهيد فنيل هيدرازون وهو راسب بلوراته أبرية الشكل عديمة اللون تبلغ درجة انصهاره 156 درجة مئوية [17] وفق التفاعل الآتي:



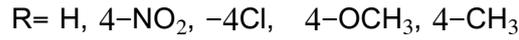
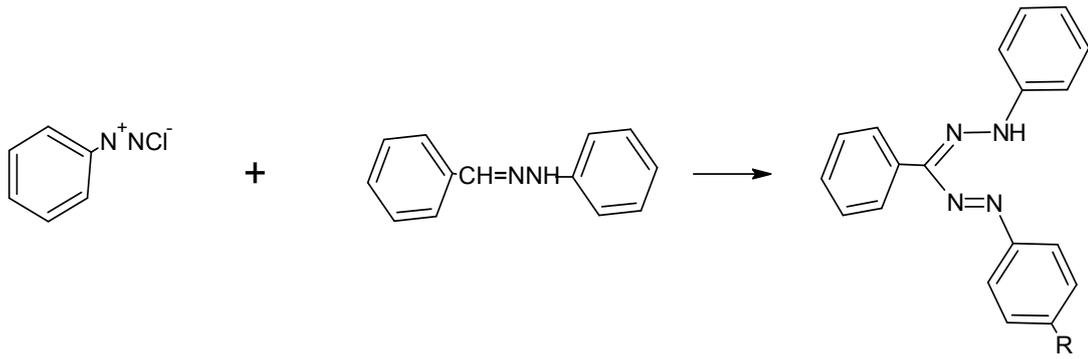
إن ما يميز الأمينات العطرية عن الأمينات الأليفاتية ثبات أملاح الديازونيوم الناتجة من تفاعل حمض الآزوتي المحضر بمعالجة نترت الصوديوم بحمض معدني وملح كلور الأنيلينيوم المتشكل من معالجة الأنيلين (أمين عطري) بحمض كلور الماء في درجة حرارة تقارب الصفر المئوي وفق المعادلات الآتية:



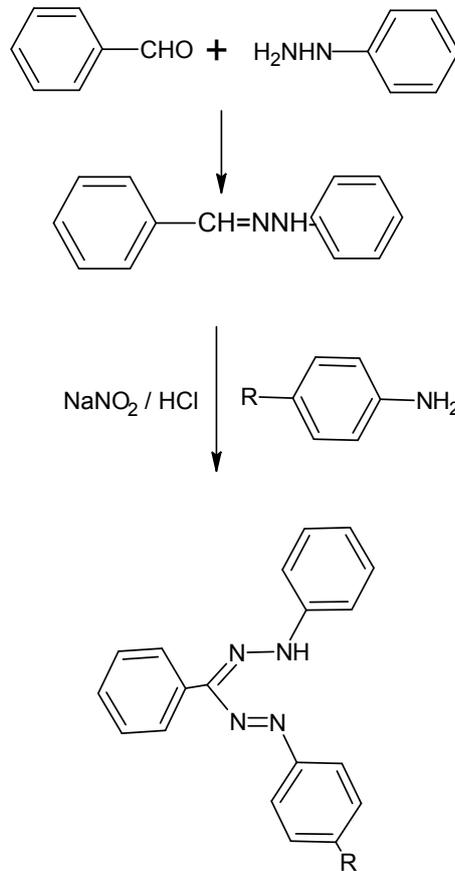
لا يمكن فصل أملاح الديازونيوم من وسط التفاعل بسبب قلة ثباتها لذلك تستخدم مباشرة بعد الحصول عليها بمعالجتها مع الكواشف الأخرى ويمكن شرح آلية تشكل ملح الديازونيوم نتيجة نترزة ايونات الانيلينيوم بحمض الآزوتي على الشكل الآتي:



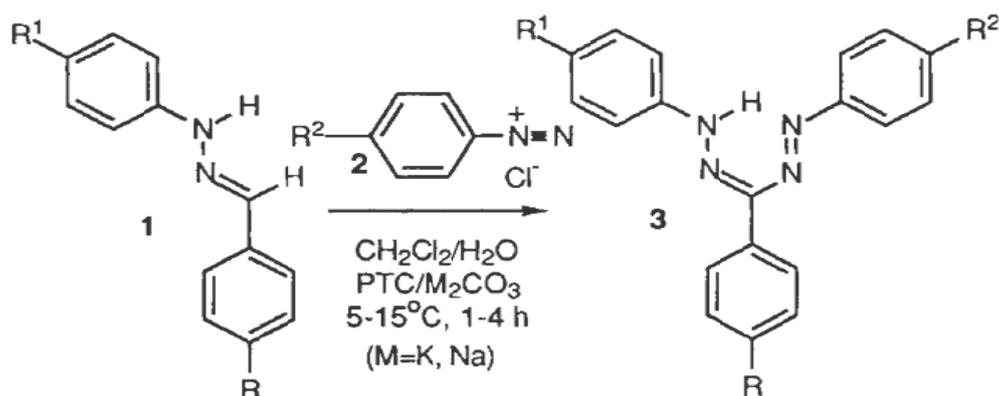
يتم تفاعل الازدواج بين ملح الديازونيوم والهيدرازون لينتج ثلاثي فنيل الفورمازان وفق التفاعل الكيميائي التالي:



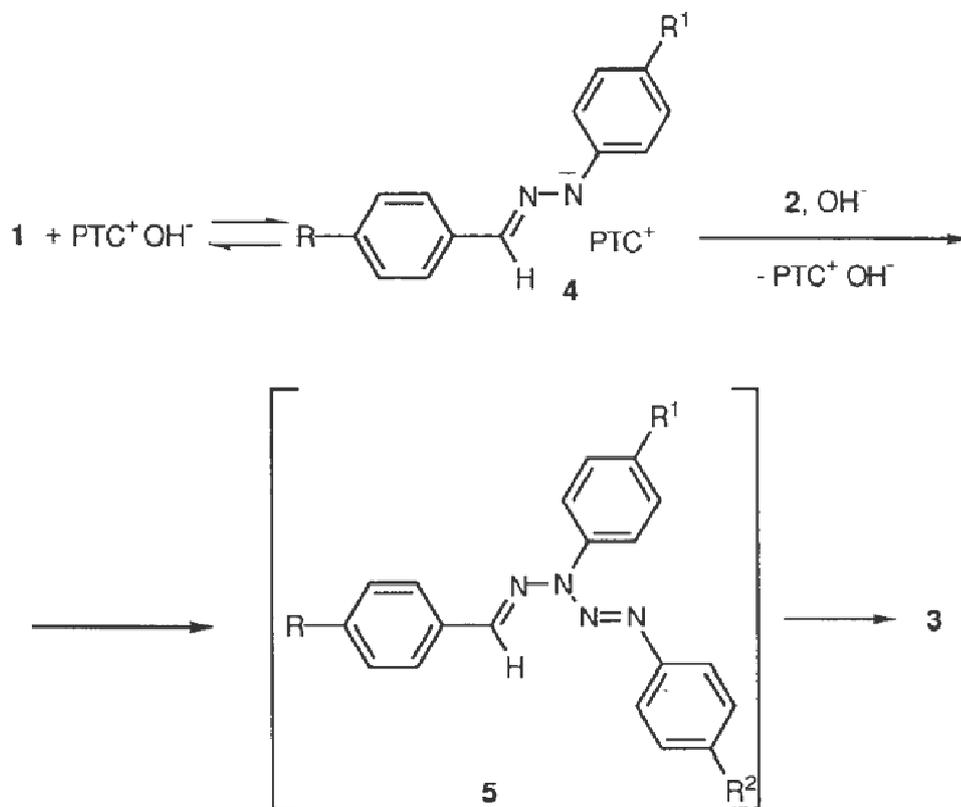
يمكن تمثيل التفاعلات السابقة بالمخطط التالي:



إن وجود مادة محفزة للتفاعل مثل تترابوتيل أمونيوم بروميد تساعد في انجاز تفاعل الازدواج بين ملح الديازونيوم والهيدرازون حيث وجد أن إضافة محلول مائي من ملح الديازونيوم إلى محلول البنزالدهيد فنيل هيدرازون مع التحريك المستمر في ثنائي كلورالميثان بوسط أساسي معتدل من كربونات الصوديوم أو البوتاسيوم في الماء لم يلحظ تشكل الفورمازان خلال أكثر من أربع ساعات من التحريك لكن عند إضافة مادة بلورية محفزة مثل تترابوتيل أمونيوم بروميد (PTC) يتغير اللون مباشرة إلى اللون الأحمر مشيراً إلى تشكل الفورمازان بمرود يتجاوز 70% [3].

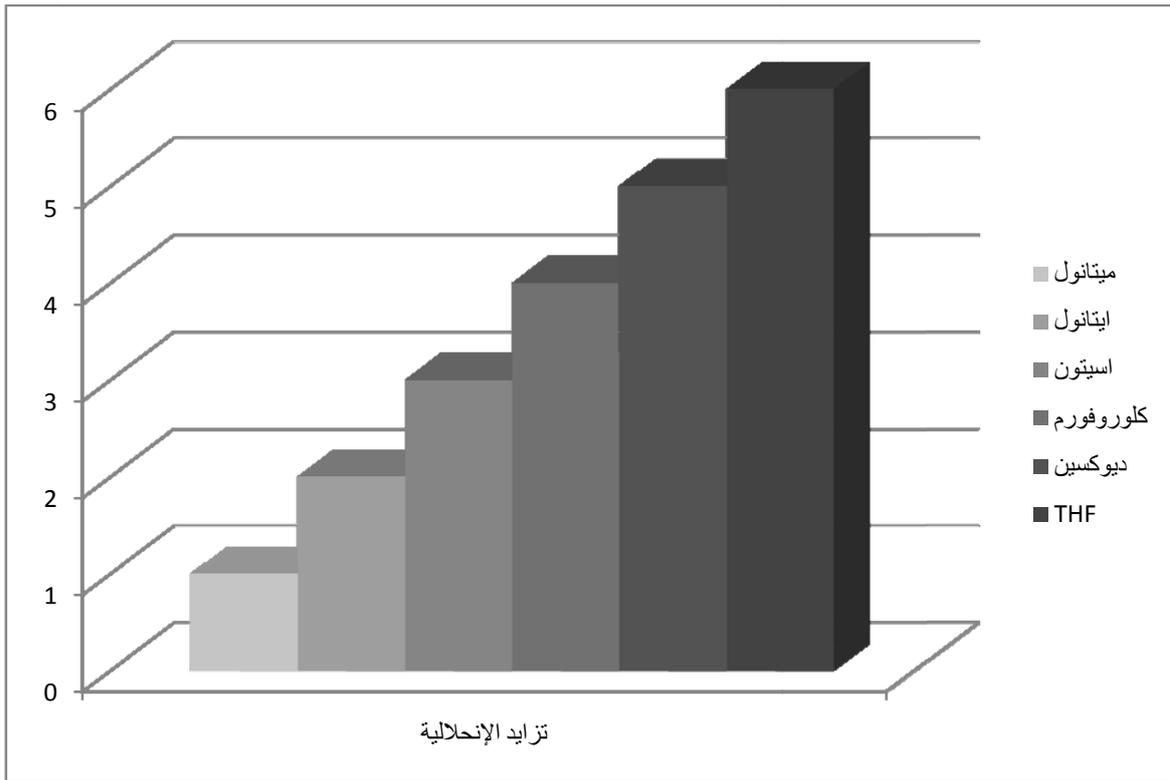


آلية التفاعل المحتملة تكمن في امكانية تشكل التترازين (5) والذي بدوره يحرق ذرة الهيدروجين المرتبطة بذرة الكربون لينتج الفورمازان (3) وفق التفاعلات التالية :



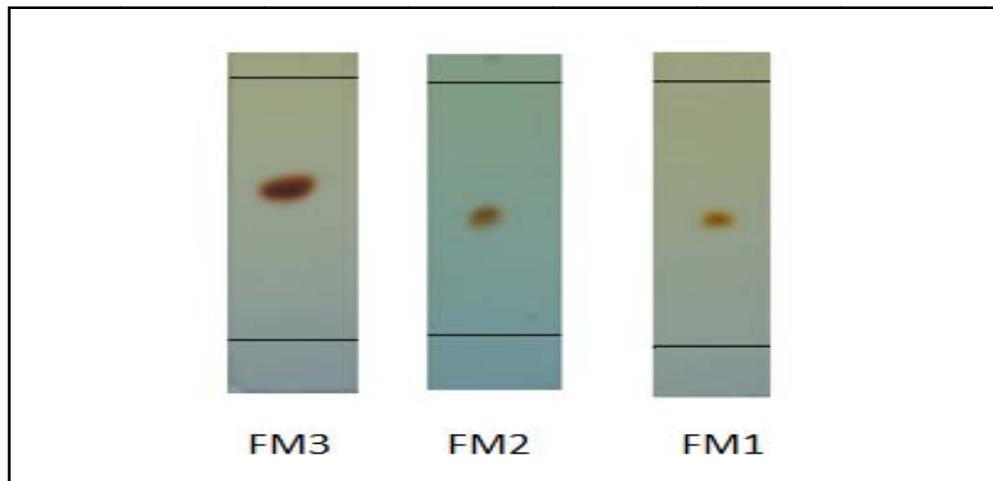
اختبرت العديد من المحلات مع مركبات الفورمازان مثل الأسيبتون-الكلوروفورم-الإيثانول-الميثانول-الذي أوكسان-إيثر البترول-رباعي هيدروفوران.

تبين أن الانحلالية الأفضل كانت مع THF والتبلور الأفضل مع الإيثانول والميثانول ويمكن أن يعود ذلك إلى قطبية كل من المحلات المستخدمة حيث أنه كلما كان المحل أكثر قطبية كانت الانحلالية أقل [14]، ونبين في الشكل (3) المخطط البياني الذي يبين ازدياد الانحلالية مع المحلات المذكورة .



الشكل (3) : ازدياد انحلاية مركبات الفورمازان مع تغير المحل

يعتمد اختيار المحل المستخدم في عملية إعادة البلورة بشكل أساسي على المشتق الأميني العطري الذي يدخل في بنية الفورمازان وقابلية انحلاله في هذا المحل وفي كثير من الحالات تم استخدام مزيج من محلين حيث تحل المادة في أحد المحلين مثل الذي أوكسان وتنبور في المحل الثاني مثل الميثانول كما تبين أن وجود زمر ساحبة للألكترونات على المشتق الأميني مثل مجموعة النترو يزيد من عمق اللون. تم التأكد من نقاوة المركبات الناتجة باستخدام كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة TLC باستخدام الأسيتون كمحل ومزيج من خلاص الإيثيل ونظامي الهكسان بنسب 9:1 على الترتيب كطور حامل (مذيب إزاحة). ونبين في الشكل (4) انتقال المادة المنحلة في الأسيتون على الطبقات الرقيقة حيث يشير وجود بقعة وحيدة إلى أن المادة المنحلة في الأسيتون مادة واحدة فقط مما يؤكد نقاوتها



الشكل (4) : إزاحة مركبات الفورمازان على كروماتوغرافيا الطبقات الرقيقة

تعدّ مركبات الفورمازان مركبات ملونة تتدرج ألوانها من اللون الأحمر إلى البرتقالي أو اللون المائل للزرقة وهذا يعتمد بشكل رئيسي على بنيتها وطبيعة المتبادلات فيها حيث تبين أن وجود زمر ساحبة للإلكترونات تؤدي إلى زيادة عمق اللون بشكل ملحوظ مع الأخذ بعين الاعتبار مكان تبادلها على الحلقة العطرية. كما تعدّ درجات انصهار الفورمازان مرتفعة ويتعلق ذلك ببنية المركب وحجمه الفراغي وقد تراوحت درجات انصهار المركبات المدروسة في بحثنا بين 150-200 درجة مئوية. ويمكن اعتبار درجة انصهار المركبات مؤشرا قويا لطبيعة المركب حيث وجدنا أن درجة انصهار المركب M1 تتراوح بين القيم 164-167 وفي الدراسات السابقة تتراوح بين 166-171 درجة مئوية بينما بلغت درجة انصهار المركب FM3 170 درجة مئوية وفي الدراسات السابقة تراوحت بين 168-170 درجة مئوية ونبين في الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية لمركبات الفورمازان الناتجة لدينا.

الجدول (1) بعض الخواص الفيزيائية لمركبات الفورمازان المحضرة:

رمز المركب	-R	الحالة الفيزيائية	الوزن الجزيئي	الصيغة الجزيئية	درجة الانصهار	الدراسات السابقة
FM1	-H	مسحوق أحمر فاتح	300	$C_{19}H_{16}N_4$	164-167	[1,3] 166-171
FM2	4-NO ₂	مسحوق أحمر داكن	346	$C_{19}H_{15}N_5O_2$	183-180	--
FM3	4-Cl	مسحوق أحمر	335	$C_{19}H_{15}N_4Cl$	170	[4] 168-170
FM4	4-CH ₃	مسحوق أحمر	315	$C_{20}H_{18}N_4$	148	--
FM5	4-OCH ₃	مسحوق أحمر	331	$C_{20}H_{18}N_4O$	150	--

FM1: 5-3-1 ثلاثي فنيل فورمازان، FM2: 1-3 ثنائي فنيل-5-(4'-نتروفنيل فورمازان)

FM3: 1-3 ثنائي فنيل-5-(4'-كلوروفنيل فورمازان)، FM4: 1-3 ثنائي فنيل-5-(4'-ميثيل فنيل فورمازان)

فورمازان)

FM5: 1-3 ثنائي فنيل-5-(4'-ميثوكسي فنيل فورمازان)

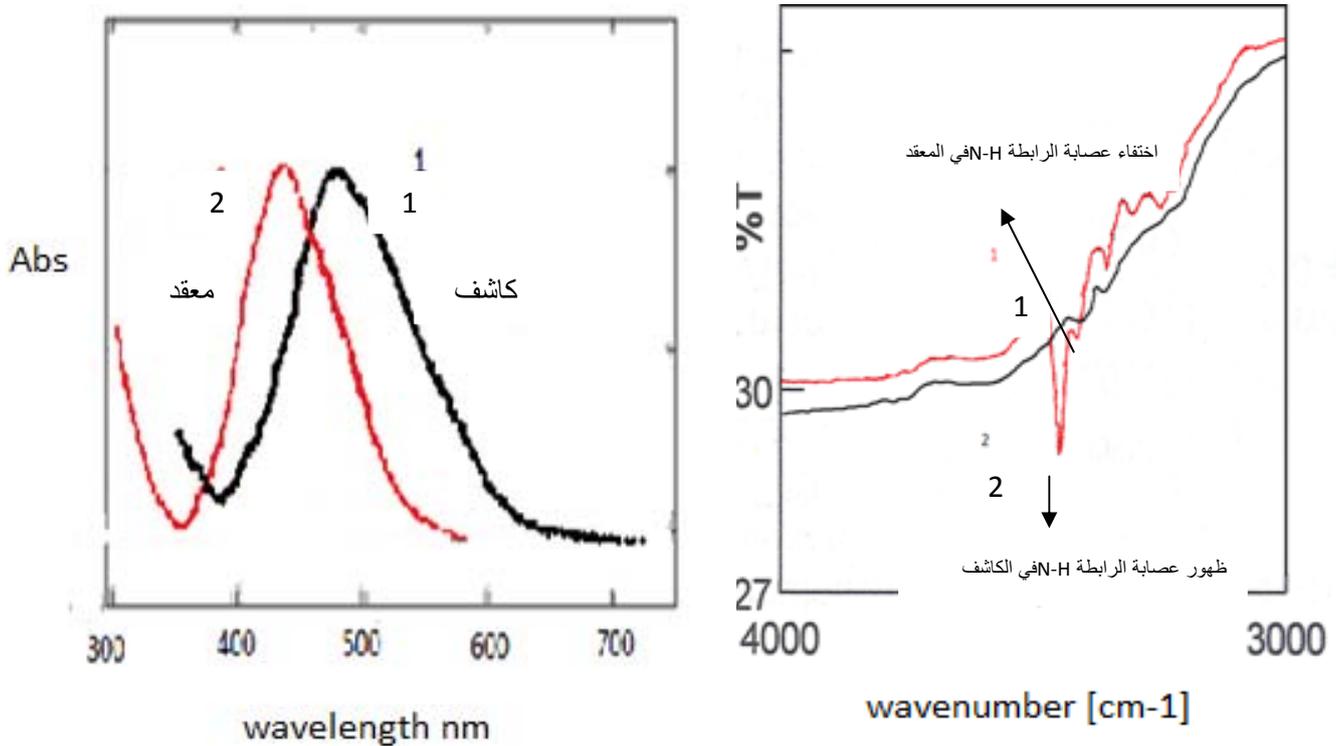
عند دراسة طيف IR لمركبين من مركبات الفورمازان التي تم تحضيرها تبين من خلال الطيف الناتج عصابات

الاهتزاز للروابط كما هو موضح في الجدول (2).

الجدول (2) عصابات اهتزاز الروابط في المركبين FM1 , FM2

رمز المركب	C=N	N=N	C=C	CNNC	N-H
FM1	1492	1259-1314	1592	600-800	3450
FM2	1592	1492-1564	1442	691-846	3448

تؤكد هذه النتائج أن المركبات توافق البنية الناتجة عن تفاعل الأزواج بين الهيدرازون وملح الديازونيوم في بحثنا هذا يعود انزياح عصابات الاهتزاز التكافؤية والتباين في قيمها للمركبين المدروسين إلى وجود زمرة النترو في المركب FM2 المرتبطة بجذر الفينيل بوجود على ذرة الكربون في الموقع (5) من الفورمازان [18]، وعند تشكيل معقد من خلال تفاعل FM2 مع أيونات المعادن مثل الرصاص والنحاس الثنائي والكامبيوم تبين من خلال دراسة طيف IR اختفاء عصابة الاهتزاز التكافؤية للرابطة N-H التي تهتز بين الأطوال الموجية المحصورة في المنطقة 3500-3000 cm^{-1} وهذا يؤكد أنه عند تشكيل المعقد، يحصل استبدال ذرة هيدروجين بذرة معدن مما يفسر اختفاء عصابة الاهتزاز التكافؤية للرابطة N-H التي تظهر في المركب الأصلي FM2 عند القيمة 3448cm^{-1} كما هو واضح في الشكل (5) وعند دراسة طيف الامتصاص الالكتروني للمعقد الناتج فإن طول موجة الامتصاص من المفترض أن تلاحظ في المجال فوق 500 نانومتر مقارنة بالمرتبطة الحرة للفورمازان بينما لوحظ ان القيمة التجريبية من أجل المعقد الناتج كانت عند المجال 470 نانومتر كما هو واضح في الشكل (6) وهذا الانزياح لوحظ عند دراسة تشكل معقد 5,1-ثنائي فينيل فورمازان مع النيكل الثنائي والذي فسر بانحراف في التوضع المستوي للحلقات الفينيلية في بنية المعقد الناتج حيث تزيد زاوية الدوران عن 40 درجة وقد تم تأكيد هذا الأمر عن طريق إجراء تحليل بنيوي بأشعة رونتجن مما يؤكد على ظهور تأثير مشابه في معقداتنا المدروسة على اعتبار أن المرتبطة العضوية تدخل في المعقد بالشكل الاينيوني [19] واعتماداً على معطيات الطيف تحت الأحمر ومطيافية UV وعدم تواجد أي متبادل في الموقع (3) من السلسلة الفورمازانية قادر على المشاركة بعملية التساند فإن بنية المعقد الناتج لدينا تتوافق مع البنية المبينة بالشكل (2) .

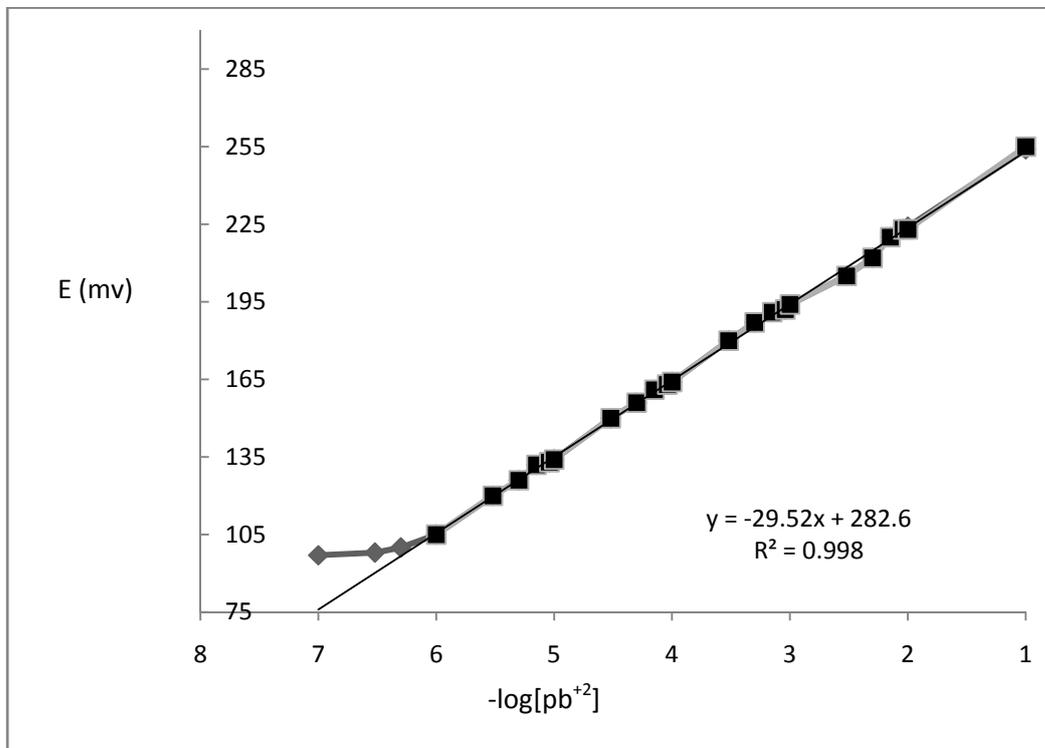


• الشكل (5)

الشكل (6)

الشكل (5) طيف تحت الأحمر IR لـ 1-3-ثناسفنيل-5-4-نتروفينيل فورمازان ((FM2)) (1) ، $[(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ (2) .
 الشكل (6) أطيايف الامتصاص الالكتروني لـ 1-3-ثناسفنيل-5-4-نتروفينيل فورمازان ((FM2)) (1) ، $[(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ (2) .

استخدم المعقد الناتج كمادة فعالة كهركيميائياً فيغشاء PVC منتقي لأيونات الرصاص وذلك عن طريق مزج الكمية المطلوبة من مسحوق البولي فنيل كلوريد مع الكمية المناسبة من المادة المدنة دي بوتيل فتالات DBPH والمادة الفعالة الممثلة بالمعقد الناتج عن دراستنا $[M(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ بوجود راعي فنيل بورات الصوديوم حيث تحل المواد السابقة في التتراهيدروفوران وتمزج بشكل جيد ثم تصب في طبق بتري وتترك لمدة يوم كامل حتى يتبخر المحل كليا. فنحصل على غشاء PVC منتقي لأيونات الرصاص واستخدم بنجاح لتحضير الكترود (محس) منتقي لأيونات الرصاص بميل نيرنستي ($29,524 \text{ mv/decade}$) ومجال خطي يتراوح بين ($10^{-1} - 10^{-6} \text{ M}$) وحد كشف بحدود $5 \times 10^{-7} \text{ M}$. وزمن استجابة بحدود 10 S ونبين في الشكل (7) المنحني العياري لهذا الالكترود الذي استخدم بنجاح لتحديد ايونات الرصاص في عينات عيارية الجدول (3) وأخرى واقعية باعتماد الجزء الخطي المفيد تحليلياً من المنحني العياري للالكترود المقترح مقارنة بالنتائج التي تم الحصول عليها بمطياافية الامتصاص الذري بالجدول (4).



الشكل (7) المنحني العياري للالكترود المنتقي لأيونات الرصاص اعتماداً على $[M(C_{19}H_{13}N_5O_2)_2]$ كمادة فعالة كهركيميائياً.

الجدول (3) تركيز ايونات الرصاص في محاليله المائية النقية بوساطة خلية الالكترود المقترح .

الاسترجاعية %	القيمة العملية (التجريبية) M	القيمة النظرية للتركيز (المحضرة) M
102.7	1.027×10^{-6}	1×10^{-6}
99.7	9.97×10^{-6}	1×10^{-5}
98	9.8×10^{-5}	1×10^{-4}
98	9.8×10^{-4}	1×10^{-3}

الجدول (4) تركيز أيونات الرصاص في محاليل مائية من مواقع بيئية مختلفة بوساطة غشاء الإلكترود المقترح مقارنة بطريقة الامتصاص الذري.

مواقع أخذ العينات	Ion Selective Electrode mg/l	Atomic absorption mg/l	% المردود
محطة معالجة مياه مرج معيربان	0.239	0.225	106.2
محطة معالجة مياه الحارة	0.232	0.230	100.8
محطة معالجة مياه حبييت	0.224	0.225	99.55

الاستنتاجات والتوصيات :

تبين لنا من خلال هذه الدراسة ما يأتي:

- 1- أن مركبات الفورمازان تتمتع بخواص فريدة تجعلها مناسبة للاستخدام في مجالات عديدة لاسيما استخدامها بمثابة كواشف تحليلية لتمتعها بخواص تلك الكواشف، وبخاصة كواشف تشكيل المعقدات.
- 2- بما أن هذه المعقدات المتشكلة لا تتحلل في المحاليل المائية فهي مناسبة لاستخدامها كمادة فعالة كهركيميائياً في أغشية الإلكترودات المنتقية للأيونات.
- 3 - إن النتائج الأولية التي حصلنا عليها من خلال دراسة الإلكترود المنتقي لأيون الرصاص شكل عاملاً مشجعاً لمتابعة دراسة كافة الخصائص التحليلية الخاصة به .
- 4- اعتماد هذا النوع من الكواشف التحليلية لتصنيع أغشية انتقائية لأيونات معدنية أخرى مثل الكاديوم الثنائي والنحاس الثنائي وغيرها.

شكر:

يتقدم المؤلفان بالشكر الجزيل إلى الأستاذ الدكتور/يسرى مصطفى عيسى أستاذ الكيمياء التحليلية - كلية العلوم - جامعة القاهرة - القاهرة - مصر على ما قدم من بعض النصائح العلمية خلال إعداد البحث.

المراجع:

- 1- TEZCAN,H. *The synthesis of some bis-substituted formazans and the investigation of the effect of substituent upon UV-VIS λ_{max} values.* Commum.Fac.Univ.Ank.Series B, Vol.51, No.1, 2005, 13-28.
- 2- BADAWEY, S.S.; ISSA, Y.M.; ABDEL FATTAH, H.M. *Thermogravimetric studies on lanthanide complexes of new derivatives of 1,5-di aryl-3-acetylformazan.* Thermo chim. Acta, 144, 1989, 249-255.
- 3- KATRITZKY, A.R.; BELYAKOV, S.A.; CHENG, D.; DURST, H. *D.Syntheses of formazans under phase-transfer conditions.* Synthesis. 5, 1995, 577-581.
- 4- MARIAPPAN, G.; KORIM, R.; MADHWA, N.; ALAM, F.; HAZARIKA, R.; KUMAR, D.; URIAH, T. *Synthesis and biological evaluation of formazan derivatives.* Journal of advanced pharmaceutical Technology & Research, Vol.1, No.4, 2010, 396-400.
- 5- MISRA, V.S.; DHAR, S.; CHOWDHARY, B.L. *Synthesis of some newer formazans and tetrazolium salts as antiviral agents.* Pharmazies. Vol.33, 1978, 790-792.
- 6- DESAI, R.M.; DESAI, J.M. *Synthesis and antimicrobial activity of some new formazan derivatives.* Indian J Heterocycl. Chem., Vol.8, 1999, 229-231.

- 7- DESAI, J.M.; SHAH, V.H. *Synthesis and antimicrobial profile of 5-imidazolinones, sulphonamides, azomethines, 2-azetidinones and formazans derived from 2-amino-3-cyano-5-(5-chloro-3-methyl-1-phenyl pyrazol-4-yl vinyl)-7,7-dimethyl-6,7-dihydrobenzo(b) thiophenes*. Indian J Chem. Vol.42,2003,218-224.
- 8- KALSIR, R.; PANDE, K.; BHALLA, T.N.; PARMAR, S.S.; BARTHWAL, J.P. *Novel formazans as potent anti-inflammatory and analgesic agents*. *Pharmacology*. Vol.37,1988,218-224.
- 9- DESAI, K.G.; DESAI, K.R. *Microbial screening of novel synthesized formazans having amide linkages*. *J.Heterocycl. Chem.* Vol.43,2006,1083-1090.
- 10- NASSER, M. *Products reaction of 1,5-di(4-tolyl)-3-cyanoformazane with copper(II)*. *Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies- Basic Sciences Series*. Vol.30, No.1,2008,95-106.
- 11- STEBANOV, B.I. *Introduction to chemistry and technology of organic dyes*. M., Publ., "kyimya", 1984, 588.
- 12- SZYMCZYK, M.; CZAJKOWSKI, W.; STOLARSKI, R. *Iron complexed dyes based on 1,5-diaryl-3-cyanoformazanes*. *Dyes and Pigments*. 42,1999,227-235.
- 13- CZAGKOWSKI, W.; STOLARSKI, R.; SZYMCZYK, M.; WRZESZEZ, G. *Studies on isomerism of 1:2 iron complexed dye based on 1-(5-nitro-3-hydroxyphenyl)-3-cyano-5-(4-sulphonamidophenyl)formazane*. *Dyes and Pigments*. 47,2000,143-149.
- 14- NUUTINEN, J.M.J.; ROMPPANEN, R.; MAKINEN, S.; VAINIOTALO, P. *Gas-phase oxidation and reduction of some 1-(2-benzothiazolyl)-3,5-diphenyl formazans*. *J. Am. Soc. Spectrom.*, 10,1999,339-346.
- 15- MARJADI, S.I.; SOLANKI, J.H.; PATEL, A.L. *Synthesis and antimicrobial activity of some new formazan derivatives*. *E-Journal of Chemistry*. 6(3),2009,844-848.
- 16- ABBAS, A.A.; ELWAHY, A.H.M. *Synthesis of spiro-linked macrocyclic crown formazans and a bis(crown formazan)*. *ARKIVOC*. 8,2009,65-70.
- 17- MANN, F.G.; SAUNDERS, B.C. *Practical Organic Chemistry*. 4th ed., New Delhi, Orient. Longmann Ltd Inc., 1998, 229.
- 18- TAZCAN, H.; EKMEKCI, G. *Electrochemical and spectroscopic behaviors of 1-(o-, m-, p-Cl, or Br) substituted phenyl-3,5-diphenylformazans in dimethyl sulfoxid*. *Acta Chim. Slov.* 57,2010,189-197.
- 19- HANGER, K. *Industrial dyes*. 3th ed., WILEY-VCH, JOHANN-STRAUBSTR, GERMANY, 2003, 685.