

تحضير الخواص الحمضية - الأساسية ودراساتها لـ α -مونوتيوسيمي كاربازيد ايزاتين 5-سلفونات الصوديوم

عبد القادر الأزرق⁽¹⁾

تاريخ الإيداع 2014/09/09

قبل للنشر في 2014/11/18

الملخص

هدف هذا البحث إلى تحضير مركبات عضوية تحتوي على زمر وظيفية تتمتع بخواص تحليلية لاستخدامها ككواشف لتعيين الأيونات المعدنية بطريقة التحليل الطيفي أو كمشعرات حمض - أساس، أو كمشعرات في معايرات التعقيد. حُضِرَ في هذا البحث مركب α - مونو تيوسيمي كاربازيد 5- سلفونات الصوديوم، وأبدى خواص تحليلية ذات أهمية تطبيقية، إذ يعطي هذا المركب في الوسط الحمضي لوناً أصفر، في حين يتحول في الوسط القاعدي إلى اللون الأحمر بشكل حاد ومتكرر.

حُصِبَت قيمة الـ pK_a لهذا المركب بطريقتين وكانت مساوية إلى (8.860 ± 0.054) وراوح مجال الـ pH له بين القيمتين $(8.2-9.8)$ واستخدم هذا المشعر في تعيين نقطة نهاية معايرة عينات قياسية من محلول هيدروكسيد الصوديوم بمحلول قياسي من حمض كلور الماء، وفي تحديد نقطة نهاية معايرة عينات قياسية من محلول حمض الخل بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم، وقورنت النتائج بطرائق أخرى معتمدة لتعيين نقطة نهاية مثل هذه المعايرات. بعد إجراء المعالجة الإحصائية للنتائج تبين أن تعيين نقطة نهاية معايرة حمض ضعيف - أساس قوي باستخدام مشعر $\alpha - MTI - 5 - SO_3Na$ هي الطريقة الأكثر دقة.

الكلمات المفتاحية: مشعرات حمض - أساس، α -مونو تيوسيمي كاربازيد ايزاتين 5-سلفونات الصوديوم.

⁽¹⁾ أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

Preparation and studying acid – base properties of the compound α -mono thiosemicarbazide isatin– 5- Sodium sulfonate. (α – MTI – 5 – SO₃Na)

A. Kh. Al-azrak⁽¹⁾

Received 09/09/2014

Accepted 18/11/2014

ABSTRACT

This research aims to prepare organic compounds containing functional groups, and have analytical properties to use as analytical reagents for determination of metal ions by spectrophotometric methods, as acid – base indicators, and as indicators for metal ions in EDTA titrations. In this paper, was prepared the compound (α –mono thiosemicarbazide isatien – 5 – sodium sulfonate). It showed analytical properties and significant practical applications. This compound has in acidic medium yellow color, while in the basic medium sharply changes its color to red color. The value of pKa of this compound has been calculated by spectrophotometric method and was equal to (8.860 ± 0.054), the pH transition range was between (8.20 to 9.8).

The indicator was used for determination the end point of the titration standard samples of solution (0.1M, NaOH) with standard solution of 0.1M, HCl, and in titration standard samples of solution (0.1M, CH₃COOH) with standard solution of 0.1M NaOH. The results were compared with the results obtained by reference titrimetric methods. The statistical treatment for all results, shows that the end point determination using acid - base (α - MTI - 5 - SO₃Na) is the most accurate.

Keywords: Acid- base indicator (α –mono thiosemicarbazid Isatin – 5 – sodium sulfonate).

⁽¹⁾ Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

المقدمة

حتى وقتنا الحاضر اصطنع ودُرس العديد من الكواشف العضوية التي تحتوي على زمر وظيفية متنوعة ولأقت استخداماً واسعاً في الكيمياء التحليلية، ومن ضمن هذه الكواشف العضوية مجموعة كبيرة منها حاوية على جزء التيوسيمي كاربازيد التي استخدمت كمادة فعالة بيولوجياً وكمستحضرات صيدلانية، حفازات [1]، [2] ونظراً إلى الحاجة الملحة للحصول على كثير من الكواشف التحليلية لتعین العناصر المعدنية ولأسيماً الثقيلة منها والكشف عن نقطة نهاية معايراتها التعديل، أو الكشف عن نقطة نهاية معايراتها التعقيد، كان لا بد من تطوير بعض الكواشف التحليلية المعروفة سابقاً التي تستخدم على نطاق ضيق، بسبب أن النتائج التي أعطتها غير دقيقة، أو نتيجة الثباتية الضعيفة لها مع مرور الوقت، والأهم من ذلك هو الانحلالية الضعيفة لمثل هذه الكواشف في الأوساط المائية؛ مما جعل استخدامها مقتصرًا فقط على البحوث العلمية والدراسات النظرية وقليل كثيراً من الاستخدام التطبيقي لها في المخابر الدراسية والصناعية. ولذلك يجري البحث عن مثل هذه المركبات لتحسين انحلاليتها في الأوساط المائية عن طريق إدخال مجموعات وظيفية تزيد من انحلاليتها، وهدف هذا البحث إلى تطوير مركبات عضوية محدودة الاستخدام في الكيمياء التحليلية عن طريق إضافة مجموعات وظيفية مثل (SO₃H) لزيادة انحلالية المركب الناتج في الوسط المائي، والإقلال - قدر الإمكان - من استخدام المذيبات العضوية لأنها غالية الثمن وضارة بالبيئة، ولصعوبة التخلص منها [3].

مواد البحث وطرائقه

5- سلفو الايزاتين من شركة Aldrich، تيوسيمي كاربازيد من شركة Aldrich، خلاص الصوديوم ثلاثي الهيدرات، نترات الفضة، يود الميثيل، الكحول الإيثيلي، دي ميثيل فورم أميد، إيثر، بنزن منزوع الرطوبة من شركة Merck و Sigma، ماء ثنائي التقطير، (NaOH, 1M) فيكسنال من شركة Normadose، (HCL, 1M) فيكسنال من شركة Normadose - حمض الفسفور - مشعر الفينول فتالين - مشعر برتقالي الميثيل.

جهاز FTIR نموذج (Jasco-300E)، جهاز قياس درجة الإنصهار Electrothermol من إنتاج شركة stauart الانكليزية، ميزان تحليلي دقته أربعة أرقام عشرية (Sartorius basic)، جهاز تحليل عنصري Euro Elemental Analyser CHNS من شركة Agilent، جهاز مطيافية spectrophotometer (Jasco-V650)، جهاز مطيافية Optizen 3220 UV، جهاز قياس الـ MARTINI (Mi 180) bench Meter pH صنع في كوريا.

القسم العملي:

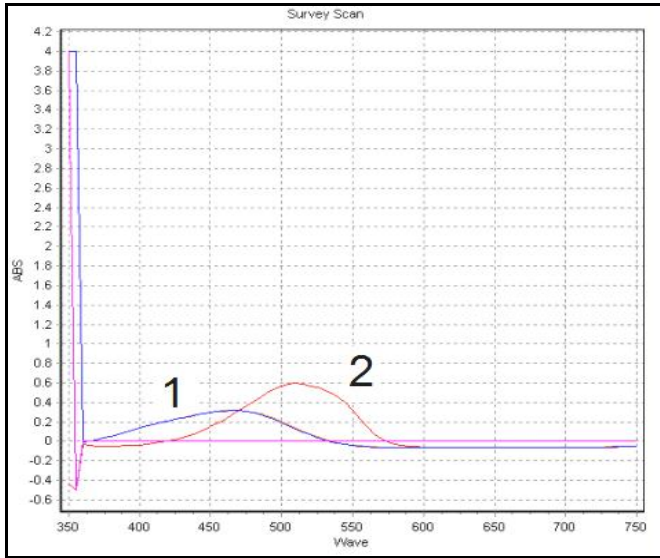
حضر المركب α - مونو تيوسيمي كاربازيد ايزاتين 5- سلفونات الصوديوم بطريقة مشابهة لما ورد بالطريقة الموصوفة بالمرجع [4] التي طبقاً لها حضر مركب α -مونو تيوسيمي كاربازيد ايزاتين.

يحضر أولاً الملح الفضي لسلفو الايزاتين كما هو موصوف في المرجع [5] وذلك بإذابة (6g من $AgNO_3$ في 16 ml ماء مقطر) ويضاف إليها محلول محضر من (9g من CH_3COONa في 21 ml ماء مقطر). يرشح الراسب المتشكل ويغسل ثلاث مرات بالماء المقطر (3x15 ml)، بعد ذلك يذاب راسب خلاص الفضة الذي تم الحصول عليه مباشرة في 225ml ماءً مغلياً ويرشح على الساخن، ثم تضاف الرشاحة إلى محلول (5.1g) سلفونات الصوديوم ايزاتين في (245 ml ميثانول) في حالة الغليان. يترك المزيج مدة 5 دقائق، ثم يرشح على الساخن. ويغسل الراسب بمحلول حجمه 40 ml (ميثانول - ماء 50 %) ويجفف عند الدرجة $105^\circ C$ فنحصل على ملح الايزاتين على شكل بلورات لونها كرزى باهت. بعد التجفيف التام للملح البلوري وتعييمه يضاف إلى 10ml من الايثر الممزوج مع 2.25ml من يوديد الميثيل. يرج المزيج رجاً قوياً ومستمرًا دون أن نعرضه للضوء أو الرطوبة مدة أربعة أيام. يتشكل اورتو ميثيل ايزاتين ذو اللون الأحمر الفاتح يستخلص في 70ml من البنزن المنزوع الرطوبة ويضاف إلى محلول مائي مشبع بـ 1.5g من التيوسيمي كاربازيد فنتشكل بلورات حمراء غامقة. يترك المزيج مدة 20 دقيقة ثم تفصل البلورات المتشكلة بالترشيح وتغسل بالماء الساخن عدة مرات ثم بالكحول الايثلي وتجفف عند الدرجة $105^\circ C$. تم إثبات بنية α - مونو تيوسيمي كاربازيد ايزاتين 5- سلفونات الصوديوم المتشكل من درجة انصهاره التي كانت $214-216^\circ C$ ، ومن طيف IR للمركب الناتج، وبالتحليل العنصري.

دراسة الخواص الحمضية - الأساسية لمركب (α -MTI-5- SO_3Na) واستخداماته

التحليلية:

درست الخواص الحمضية - الأساسية لهذا المركب في محاليل مائية تحتوي على DMF بنسبة 5% (DMF- دي ميثيل فورم أميد) باستخدام مطيافية ما فوق البنفسجي والمرئي، تميز طيف المركب في الوسط الحمضي، إذ $pH < 8.3$ بعصابة امتصاص عند طول موجة امتصاص أعظمي ($\lambda_{max} = 465 \text{ nm}$)، (المنحنى البياني رقم 1 من الشكل 1) موضع هذه العصابة وشدتها لم تتغيرا كثيراً عند استبدال المذيب السابق بمحاليل مائية حاوية على 5% ايثانول.

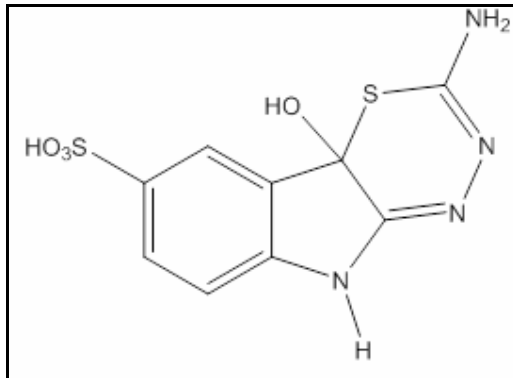


الشكل (1) الطيف الإلكتروني لمركب $(\alpha\text{-MTI-5 - SO}_3\text{Na})$ في المجال المرئي ما بين الأطوال الموجية (350 – 750 nm).

المنحنى 1 الامتصاصية الضوئية للمركب في وسط حامضي (pH=2).

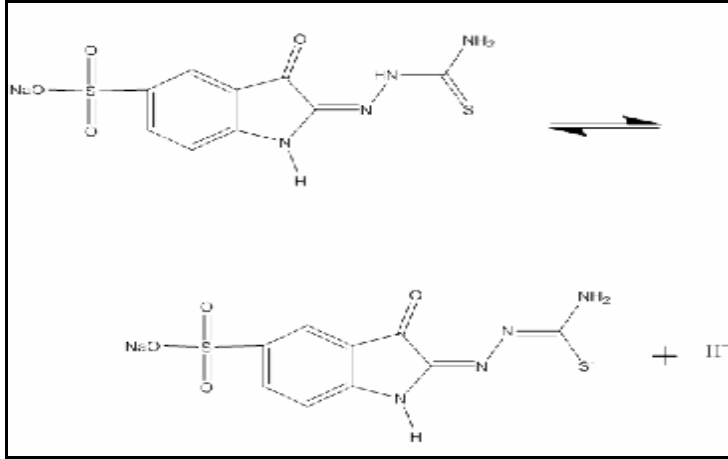
المنحنى 2 الامتصاصية الضوئية للمركب في وسط قاعدي (pH=10.5).

يلاحظ في مجال pH يراوح بين (2-8) لون واحد للمركب (اللون الأصفر) ويزول هذا اللون عند قيم $\text{pH} < 1.5$ ولا يعود مرة ثانية، ويفسر زوال لون هذا المركب في الأوساط الشديدة الحموضة إلى تحلق جزء التيوسيمي كربازيد كما هو مبين في الشكل (2).



الشكل (2)

يبقى اللون الأصفر ثابتاً وعكوساً في مجال لـ pH يراوح بين (2-8) وهذا يعود إلى وجود صيغة واحدة للمركب كما هو موجود في الشكل (3)، أمّا عند $\text{pH} \geq 8.3$ فيتحول لون المركب إلى اللون الأحمر الوردي وتزداد شدة اللون حتى قيمة لـ $\text{pH}=9.9$ ، ويتميز طيف هذا المركب في الوسط الأساسي بعصابة امتصاص عند طول موجة امتصاص أعظمي $\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$ (المنحنى البياني رقم 2 من الشكل 1). تعود التغيرات الحاصلة على الطيف في الوسط الأساسي عما هو عليه في الوسط الحمضي إلى تأين بروتون الزمرة الثيولية (-SH) الموجودة في جزء التيوسيمي كاربازيد كما هو واضح من الشكل (3)، وهو ما يتوافق مع المراجع كلها.

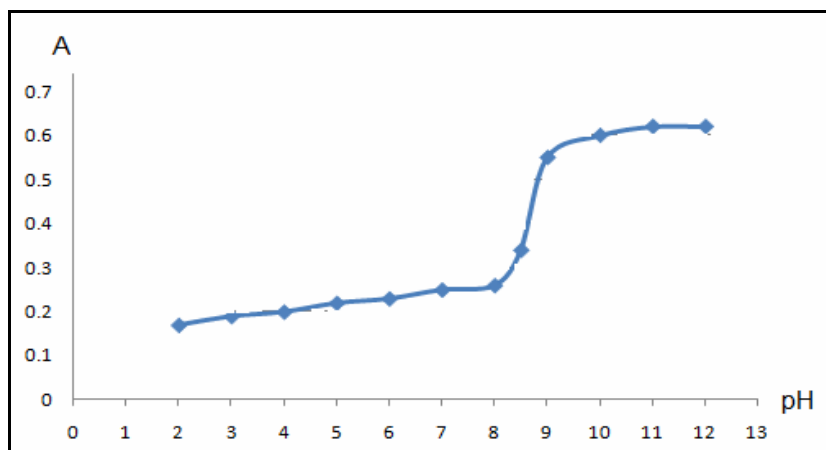


الشكل (3)

حُسب ثابت التأين لهذا المركب من المعادلة الآتية، بعد أن ضُبطت قيم الـ pH باستخدام محاليل قياسية من HCl و NaOH، وتم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام مقياس الـ pH meter

$$K_{HR} = \frac{A_{\text{MIX}} - A_{\text{HR}}}{A_{\text{R}^-} - A_{\text{MIX}}} [H^+]$$

وكانت قيم الـ pKa المحسوبة بهذه الطريقة مساوية إلى (8.78 ± 0.25) وقريبة جداً من قيم الـ pKa التي حصلنا عليها بيانياً كما هو مبين في الشكل (4)، وهذا يتوافق بقيمة الـ pKa المحسوبة للمركب حمض (2,1- نفتوكينون-4- اتيل تيوسيمي كاربازون-4-سلفونيك) التي تساوي إلى (9.04 ± 0.06) كما وردت في المرجع [6]، [7].



الشكل (4) تغيرات الامتصاصية الضوئية للمركب (α - MTI - 5 - SO_3Na) تركيزه 1.10^{-4} M بتغير قيم الـ pH عند ($\lambda_{\text{max}} = 525 \text{ nm}$).

النتائج والمناقشة

أخذت وزنة مقدارها 1.842 g من NaOH بطريقة الوزن بالمفاضلة، وأذيت في دورق حجمي سعة 500 ml وأتمم الحجم بالماء ثنائي التقطير حتى الإشارة. عُوير 10 ml من محلول NaOH المحضر بمحلول قياسي من (HCl 0.1M) المحضر من فيكسانال تركيزه 1 M باستخدام (α - MTI - 5 - SO_3Na) ومشعرات وطرائق أخرى مختلفة لتحديد نقطة نهاية المعايرة، وكررت عملية المعايرة بكل طريقة خمس مرات، وحسبت النتائج بالطريقة الإحصائية الموصوفة في المرجع [9].

الجدول (1) نتائج المعالجة الإحصائية للمعطيات التي تم الحصول عليها عند معايرة 10 ml من محلول NaOH المحضر بمحلول قياسي من (HCl, 0.1M)، (مستوى الثقة 95%، عدد مكررات المعايرة 5، درجات الحرية 4، $t = 2.78$).

طريقة تحديد نقطة نهاية المعايرة	\bar{m}	S	S_r	$\frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{m} \pm \Delta m$
بمشعر α - MTI - 5 - SO_3Na	1.828	0.0083	0.0046	0.010	1.828 ± 0.010
بمشعر Phenol Phthalein	1.838	0.0083	0.0045	0.010	1.838 ± 0.010
بمشعر Methyl orange	1.852	0.0090	0.0049	0.011	1.852 ± 0.011
Potentiometric titration	1.836	0.0083	0.0045	0.010	1.836 ± 0.010

تبيّن النتائج الموجودة في الجدول (1) أنه يمكن استخدام المشعر المحضر لتعيين نقطة نهاية معايرات حمض قوي بأساس قوي ولكنه ليس الأفضل.

حُضِرَ محلول من CH_3COOH بتركيز 0.1 M وأُجريت معايرة 10 ml من المحلول المحضر بالطريقة السابقة نفسها بمحلول قياسي من (NaOH 0.1M) المحضر من فيكسانال تركيزه 1 M، باستخدام ($\alpha - \text{MTI} - 5 - \text{SO}_3\text{Na}$) ومشعرات وطرائق أخرى مختلفة لتحديد نقطة نهاية المعايرة، وكررت عملية المعايرة بكل طريقة خمس مرات، وبعد إجراء المعالجة الإحصائية للقيم الناتجة عن المعايرة وضعت في الجدول (2).

الجدول (2) نتائج المعالجة الإحصائية للمعطيات التي تم الحصول عليها عند معايرة 10 ml من محلول CH_3COOH المحضر بمحلول قياسي من (NaOH, 0.1M)، (مستوى الثقة 95%، عدد مكررات المعايرة 5، درجات الحرية 4، $t = 2.78$).

طريقة تحديد نقطة نهاية المعايرة	$\bar{C}_{\text{CH}_3\text{COOH}}$	$S.10^4$	$S_r.10^4$	$\frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{m} \pm \Delta m$
$\alpha - \text{MTI} - 5 - \text{SO}_3\text{Na}$	0.100100	0.0175	0.0174	0.000002	0.100100±0.000002
Phenol Phthalein	0.099100	0.1200	1.2109	0.000015	0.099100±0.000015
Potentiometric titration	0.099000	0.1000	0.1010	0.000012	0.099000±0.000012

تبيّن النتائج الموجودة في الجدول (2) إمكانية استخدام المشعر المحضر لتعيين نقطة نهاية معايرات حمض ضعيف بأساس قوي، ويُعدُّ المشعر الأفضل مقارنةً بالكواشف والطرائق الأخرى ويكون التغير اللوني للمشعر من الأصفر إلى الأحمر حاداً.

REFERENEC

- 1- Joaquim, F. M. Silva, D. A. Simon, J. Garden and Angelo, C. 2001. The Chemistry of Isatins: a Review from 1975 to 1999. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 12, No. 3, 273-324. Printed in Brazil. Pinto Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21945-970, Rio de Janeiro - RJ, Brazil
- 2- Sallam*, S. A., Ibrahim E. S. I., and Anwar, M. I., 2005. Synthesis, complexation and biological activity of new isatin schiff – bases, Chemistry Department, Faculty of Science, Suez Canal University, Ismailia, Egypt.
- 3- Douglas, A., Skoog, D. M., west, Holle, F. J., Stanley, R. C., 2004. Fundamentals of analytical chemistry, Eighth Edition, Stanford University, San Jose stste University, University of Kentucky, Michigan state University.
- 4- Жуңгнетв. Г. И. Рехтер М. А, 1977. изатин и его производные, КИШИНЕВ : Штиинца , 228 с.
- 5- ТОМЧИН. А. Б. ШИРОКИЙ. Г. А, дмитруха, В. С, 1976. //химия гетероцикл. Соед. N 3. С. 83 – 88.
- 6- Аль Азрак Абделкадег, 2009. Кислотно-Основные Свойства 4-Этилтиосемикарбазона Натривой соли 1, 2- Нвфтохинон-4-Сульфоксиислоты. STUDIA UNIVERSITATIS , Revista stiintifica a Universitatii de stat din Moldova, nr, 1(21), Унивегситет г. Дамаска, Сирия.
- 7- Afrsiabi. Z, Sinn. E, Chen J. 2009. Synthesis and Urease Inhibitory Properties of Some New N4-Substituted 5-Nitroisatin-3-thiosemicarbazones, et all. // Inorg. Chim. Acta – V. 357.
- 8- Harris, D. C. 2006. Quantitative Chemical Analysis, Eighth Edition, Michelson laboratory, China lake, California.