

## تحضير الخواص التحليلية وتشخيصها ودراساتها ل-1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل) متيلين] (1) بيبرازين-2،5- ديون

عبد القادر الأزرق<sup>(1)</sup> و عبدو عبد الوهاب<sup>(1)</sup>

تاريخ الإيداع 2014/09/30

قبل للنشر في 2014/12/22

### الملخص

حُضِرَ في هذا البحث وشُخِّصَ 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل) متيلين] بيبرازين-2،5- ديون كمشترك جديد ثنائي كيتون للبيبرازين ودرست خواصه التحليلية. يتمتع المركب المحضّر في الوسط الحمضي بلون أصفر، في حين يتحول في الوسط القاعدي إلى اللون البنفسجي تحولاً حاداً ومكرراً. حُسِبَت قيمة  $pK_a$  لهذا المركب بطريقتين وكانت تساوي إلى  $(11.27 \pm 0.07)$  وحدد مجال الـpH للتغير اللوني فراوح بين القيمتين الآتيتين: (10.4-11.7) واستخدم هذا المشعر في تحديد نقطة نهاية معايرة عينات قياسية من محلول حمض كلور الماء بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم، وفي تحديد نقطة نهاية معايرة عينات قياسية من محلول حمض الفسفور بمحلول قياسي من هيدروكسيد الصوديوم، وفُورنت النتائج بطرائق معتمدة لتحديد نقطة نهاية مثل هذه المعايير. بعد إجراء المعالجة الإحصائية للنتائج تبين أن تحديد نقطة نهاية معايرة حمض قوي- أساس قوي باستخدام مشعر 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل) متيلين] بيبرازين-2،5- ديون، ممكنة وأن استخدام هذا المشعر في تحديد نقطة نهاية معايرة حمض كلور الماء بهيدروكسيد الصوديوم أو معايرة حمض الفوسفور بهيدروكسيد الصوديوم لا يقل أهمية من المشعرات المعروفة سابقاً التي تستخدم في معايرات حمض - أساس مماثلة.

الكلمات المفتاحية: 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل) متيلين] بيبرازين-2،5- ديون، معايرات حمض - أساس، مشعرات حمض - أساس، ثابت التآين.

<sup>(1)</sup> أستاذ، قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة دمشق، سورية.

# Preparation, Characterization and Studying Analytical Properties of 1- Acetyl-3-[(5-NitroFuran-2- yl] Methylene Piperazine-2,5-dion

A. Kh. Al-azrak<sup>(1)</sup> and A. abdalwahab<sup>(1)</sup>

Received 30/09/2014

Accepted 22/12/2014

## ABSTRACT

In this paper, 1- Acetyl-3-[(5-NitroFuran-2-yl] Methylene Pip -2, 5-dion, as a new diketonpiperazine derivative was prepared and characterized and studied its analytical properties.

This compound has in acidic media a yellow color, while in basic medium sharply changes to violet color. The  $pK_a$  of this compound has been calculated by a spectrophotometric method and it was  $(11.27 \pm 0.07)$ , the pH transition range was between (10.4- 11.7).

The indicator was used for the end point determination of the titration standard samples of solution (HCl) with a standard solution of NaOH, and in titration standard samples of solution ( $H_3PO_4$ ) with a standard solution of NaOH. The results were compared with the results of titrimetric methods that used known indicators for end point determination. A statistical treatment for all results, shows that the end point of determination titration strong acid with strong base using (1-Acetyl-3-[(5- NitroFuran-2- yl] Methylene Piperazine-2, 5-dion), is possible and this indicator is not less important than previously known indicators for the end point determination.

**Keywords:** 1- Acetyl-3-[(5- NitroFuran-2- yl] Methylene Piperazine -2, 5-dion, Acid – base titrations, Acid – base indicator, constant dissociation.

<sup>(1)</sup> Professor, Department of Chemistry , Faculty of Sciences, Damascus University, Syria.

## المقدمة

مع التقدم التكنولوجي الحاصل في السنوات الأخيرة ، وتقدم الطرائق الحديثة وتطورها لتحديد نقطة نهاية معايير التعديل وتحديد نقطة نهاية معايير تشكيل المعقدات مع الكاتيونات المعدنية بطرائق آلية حديثة، ولكن هذا لم يبلغ أهمية الطرائق التقليدية المستخدمة في السابق التي تحتاج إلى مشعرات تغير لونها عند نقطة نهاية المعايرة أو نتيجة تشكيلها لمعقدات مع كاتيونات المعادن، وحتى وقتنا الحاضر اصطنع ودُرس العديد من الكواشف العضوية التي تحتوي على زمر وظيفية متنوعة ولاقت استخداما واسعا في الكيمياء التحليلية، وما زال البحث جاريا عن مركبات عضوية جديدة يمكن الإفادة منها في مجال الكيمياء التحليلية لاستخدامها كمشعرات في معايير حمض - أساس أو ككواشف تحليلية لتعيين بعض العناصر المعدنية ولاسيما الثقيلة منها والكشف عن نقطة نهاية معايير التعديل، أو الكشف عن نقطة نهاية معايير التعقيد، أو كمواد فعالة بيولوجيا وكمستحضرات صيدلانية وحفازات. إن معظم المركبات العضوية المحضرة سابقا تتمتع بالإنحلالية الضعيفة في الماء وتتحصر استخداماتها التحليلية على استخدام نسب عالية من المذيبات العضوية الغالية الثمن والضارة بالبيئة[1]. من هنا كان هدف البحث تحضير مركبات عضوية لها خواص تحليلية وذات انحلالية جيدة في الماء بحيث يمكن استخدام أقل نسب ممكنة من المذيبات العضوية (قد تصل أحيانا إلى 4% مذيباً عضوياً - ماء) ومن ثمّ يمكن تحضير وتشخيص 1- اسيتل-3- [(5- نتروفوران -2-ايل) متيلين] بييرازين-5،2- ديون كمشتق جديد ثنائي كيتون للبييرازين إذ أبدى هذا المركب خواص تحليلية جيدة.

## مواد البحث وطرقه

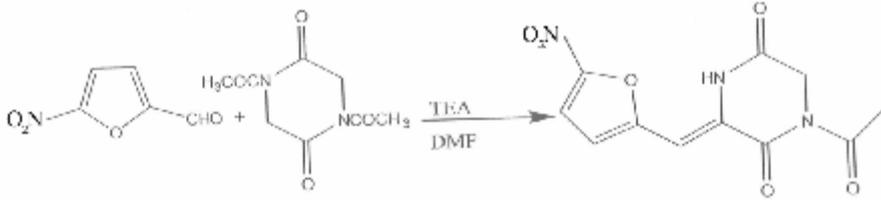
المواد الأولية المستخدمة في تحضير المركب كلها وهي نتروالفورفورال والبييرازين وبلا ماء حمض الخل وحمض الخل وثنائي ميتل فورم اميد والكحول الايتلي ودي ميتيل سلفوكسيد هي من شركة Sigma و Merck. ماء ثنائي التقطير و 1M NaOH, فيكسنال من شركة Normadose و 1M HCL, فيكسنال من شركة Normadose وحمض الفسفور ومشعر الفينول فتالئين ومشعر برتقالي الميتيل.

جهاز FTIR نموذج (Jasco-300E) و جهاز طيف الطنين النووي المغناطيسي 2D-NMR الكربوني والبروتوني وجهاز قياس درجة الانصهار Electrothermol من إنتاج شركة stauart الانكليزية وميزان تحليلي حساسيته 0.1mg (Sartoriosbasic) وجهاز مطيافية (Jasco-V650) spectrophotometer وجهاز مطيافية Optizen 3220 UV وجهاز قياس درجة الحموضة ماركة pH bench Meter (pH Mi 180) MARTINI صنع في كوريا.

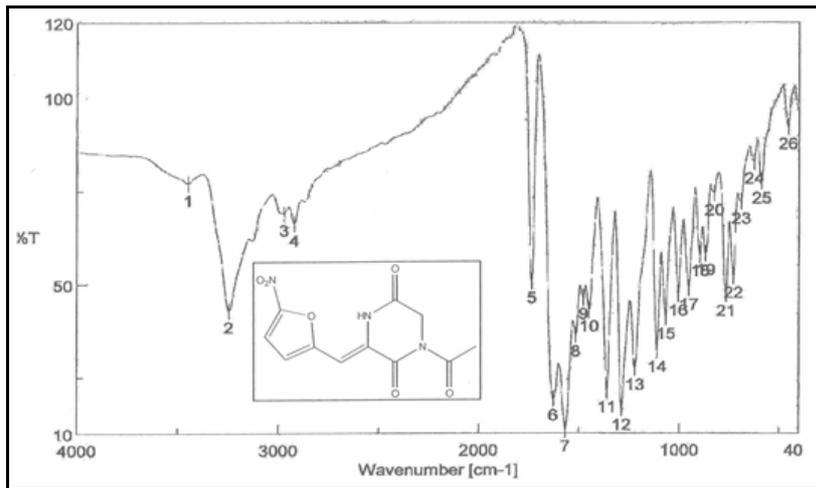
القسم العملي:

أ- تحضير مركب 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل) متيلين] بييرازين-5،2- ديون.

حُضِرَ مركب 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل) متيلين] بييرازين-5،2- ديون بإذابة (0.95 gr, 0.005mol) من 4،1- ثنائي اسيتل بييرازين-5،2- ديون في 50 ml من ثنائي ميثيل فورم أميد أُضيف إليه (0.47 gr, 0.005 mol) من 5- نترو الفورفورال في دورق كروي سعة 100 ml ثم يضاف إلى المزيج التفاعلي 2ml من ثلاثي ايثيل الأمين ويحرك المزيج مدة عشرة ساعات عند درجة حرارة الغرفة، يلاحظ ظهور راسب أحمر آجري وللتخلص من الأملاح المرافقة للتفاعل يضاف إلى الراسب 20ml من الماء ثنائي التقطير مع استمرار التحريك مدة 15 دقيقة. يرشح الراسب المتشكل ويغسل بالايثانول على البارد وتعاد بلورته من محلول دي ميثيل فورم أميد فتتشكل بلورات لونها أحمر آجري [3،2] درجة انصهارها 280C° إذ يجري التفاعل بحسب المعادلة الآتية:

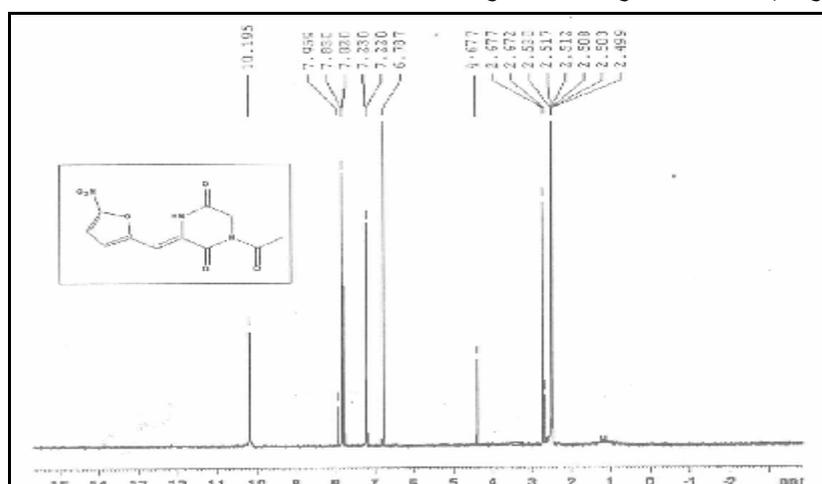


أظهرَ طيف IR لهذا المركب عصابات الامتصاص الآتية:



- 1- عصابة امتصاص في منطقة الاهتزازات التكافؤية (امتطاط) عائدة للرابطة الثنائية الأوليفينية المتشكلة من تفاعل التكاثف عند العدد الموجي  $1715 \text{ cm}^{-1}$ .
  - 2- عصابة امتصاص في منطقة الاهتزازات التكافؤية (امتطاط) عائدة للزمرة الكربونيلية الأמידية في حلقة البييرازين عند العدد الموجي  $1627 \text{ cm}^{-1}$ ، [4].
  - 3- في مجال الأعداد الموجية العالية لطيف IR لوحظت عصابة امتصاص مميزة لاهتزازات امتطاط الرابطة (N-H) عند العدد الموجي  $3244 \text{ cm}^{-1}$ .
  - 4- عصابة امتصاص مميزتان تعودان لاهتزاز امتطاط روابط زمرة  $\text{NO}_2$  المتناظرة وغير المتناظرة عند الأعداد الموجية  $1515 - 1360 \text{ cm}^{-1}$ .
- أظهر طيف UV لهذا المركب في المذيب العضوي ثنائي ميثيل فورم أميد وجود قمتي امتصاص توافقان الانتقالات الالكترونية ( $n \rightarrow \pi^*$  و  $\pi \rightarrow \pi^*$ ) وهذا يتأكد بالانزياح نحو الأحمر لقمم امتصاص  $\pi \rightarrow \pi^*$  للمركب المدروس. وللزمرة الوظيفية في الموقع (5) للحلقة الفورانية تأثير في طيف UV لهذا المركب وبشكل خاص على موضع الامتصاص الأعظمي نحو أطوال الأمواج الأطول (Bathochromic) وهذا الانزياح عائد إلى زمرة النتر الساجبة للألكترونات [5].

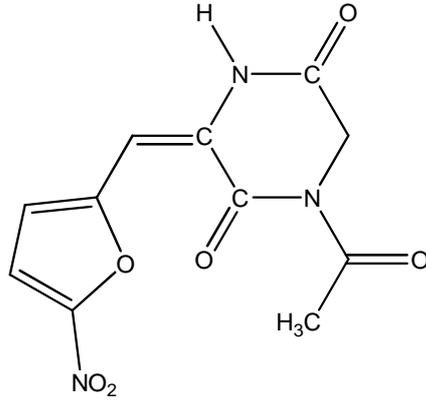
أظهر طيف NMR للمركب المحضر:



وجود الانزياحات الكيميائية الآتية مقدره بالـ PPM

NH	COCH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	H <sub>4</sub>	H <sub>3</sub>	Ha
10.19	2.67	4.65	7.22	7.83	7.90
(1H,S)	(3H,S)	(2H,S)	(1H,d)	(1H,d)	(1H,S)

ومن خلال دراسة طيف NMR تبين أن للمركب المحضر الصيغة البنوية المفصلة الموجودة المبينة في الشكل (1).



الشكل (1) الصيغة البنوية المفصلة لمركب 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل] متيلين [بييرازين-5،2- ديون].

ب- تحضير المحاليل اللازمة لإجراء المعايير:

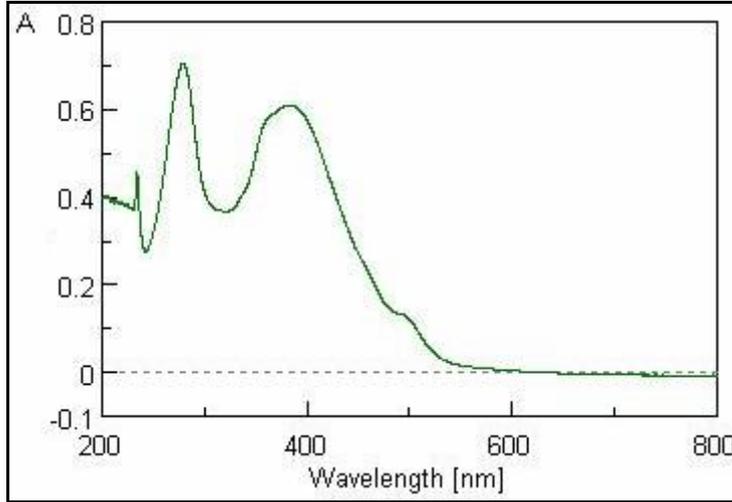
- 1- حُضِرَ محلول من حمض كلور الماء التجاري ذي التركيز بحدود 11.8N وذلك بأخذ 10ml منه إلى دورق حجمي سعة 1L وأتمم الحجم بالماء ثنائي التقطير إلى الإشارة.
- 2- حُضِرَ محلول من حمض  $H_3PO_4$  التجاري ذي التركيز بحدود 41.1N وذلك بأخذ 2ml منه إلى دورق حجمي سعة 1L، وأتمم الحجم بالماء ثنائي التقطير إلى الإشارة.
- 3- حُضِرَ محلول قياسي من NaOH تركيزه 0.1 N من فيكسنال تركيزه 1M بأخذ حجم قدره 25 ml إلى دورق حجمي سعة 250 ml وأتمم الحجم بالماء ثنائي التقطير إلى الإشارة.

ج- دراسة الخواص التحليلية لمركب 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل] متيلين [بييرازين-5،2- ديون]:

اختبرت الذاتية للمركب المحضر في مختلف المذيبات العضوية فهو قليل الذاتية في الكحولات والماء والأسيتون، في حين يذوب في دي مثيل فورم أميد ودي مثيل سلفوكسيد إذ تم الحصول على طيوف هذا المركب في المذيبين السابقين في المجالين فوق البنفسجي والمرئي.

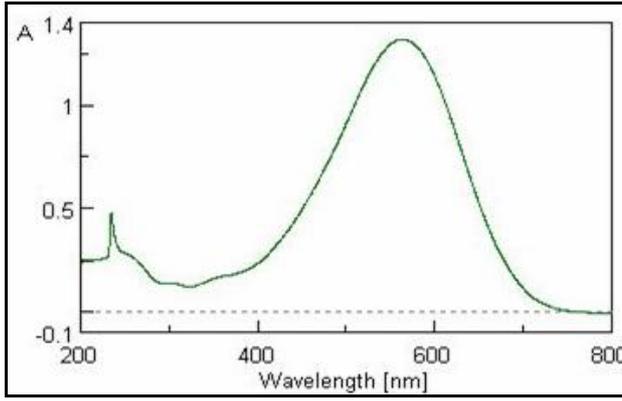
درست الخواص الحمضية - الأساسية لهذا المركب في محاليل مائية حاوية على (DMSO-DMSO 4% دي ميتيل سلفوكسيد) باستخدام مطيافية ما فوق البنفسجي والمرئي.

تميزت طيُوف المركب عند قيم للـ pH راوحت بين (1-10) بعصابتى امتصاص أعظمى عند الطولين الموجيين ( $\lambda_{1max}= 287$ ،  $\lambda_{2max}= 387$  nm)، ومعاملى الامتصاصية الجزيئية على التوالي ( $\epsilon\lambda_{1max}= 17500$ ،  $\epsilon\lambda_{2max}= 14500$  mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>) (الشكل 2) وعند استبدال المذيب السابق بمحاليل مائية حاوية على دي ميثيل فورم أميد بنسبة (W/V) 5% تتغير مواضع هذه العصابتى قليلاً وبحدود (7 nm) تقريباً نحو أطوال الأمواج الأطول.

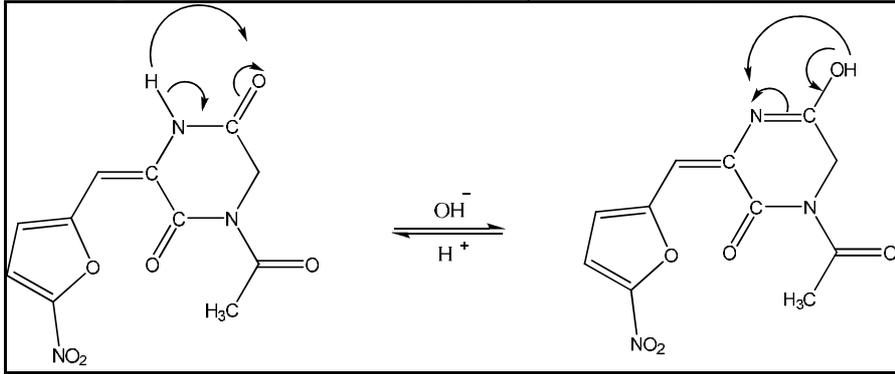


الشكل (2) طيف مركب 1 - اسيتل-3- [5- نتروفوران -2-ايل) ميثيلين] ببيرازين-2، 5- ديون. تركيزه  $4.10^{-5}$  M في محلول 4% DMSO ، عند  $pH = 8$ .

يبقى اللون الأصفر ثابتاً في مجال للـ pH يراوح بين (1-10) وهذا يعود إلى وجود صيغة واحدة للمركب كما هو موجود في الشكل (1)، أمّا عند  $pH \geq 11$  فيتحول لون المركب إلى اللون البنفسجي وتزداد شدة اللون حتى قيمة للـ  $pH=11.5$ ، ويتميز طيف هذا المركب في الوسط الأساسي بظهور عصابة امتصاص جديدة عند طول موجة امتصاص أعظمى ( $\lambda_{max}= 564$  nm) ومعامل امتصاصية جزيئية يساوي ( $\epsilon\lambda_{1max}=30000$  mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>) في حين تتلاشى وتزول العصابة عند الطول الموجي ( $\lambda_{max}= 387$  nm)، كما هو واضح من الشكل (3). تعود التغيرات الحاصلة على الطيف في الوسط الأساسي القوي عما هو عليه في الوسط الحمضي إلى تأين بروتون زمرة الأميد (-NH) الموجودة في المركب كما هو واضح من الشكل (4) وهو ما يتوافق مع [6، 7].



الشكل (3) طيف مركب 1-اسيتل-3- [5- نتروفوران -2-ايل) متيلين] بييرازين-5,2-ديون. تركيزه  $4.10^{-5}$  M في محلول 4% DMSO، عند  $\text{pH} = 12.6$ .



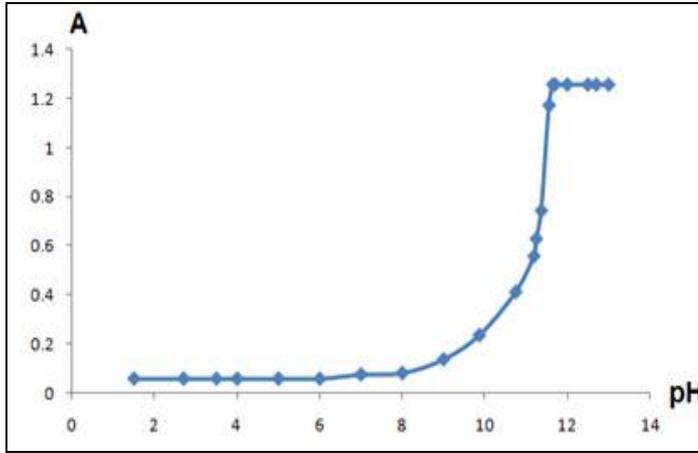
الشكل (4) الصيغة الجزيئية والأيونية ل-1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2-ايل) متيلين] بييرازين-5,2-ديون.

حُسب ثابت التأيّن لهذا المركب في محاليل ماء-DMSO بنسبة 4% وتركيز قدره  $4.10^{-5}$  M بطريقتين بعد أن ضُبُطت قيم الـ pH باستخدام محاليل قياسية من HCl و NaOH وتم التأكد من قيمة الـ pH لكل محلول بعد تحضيره باستخدام مقياس درجة الحموضة. حُسب ثابت التأيّن للمركب من المعادلة الآتية:

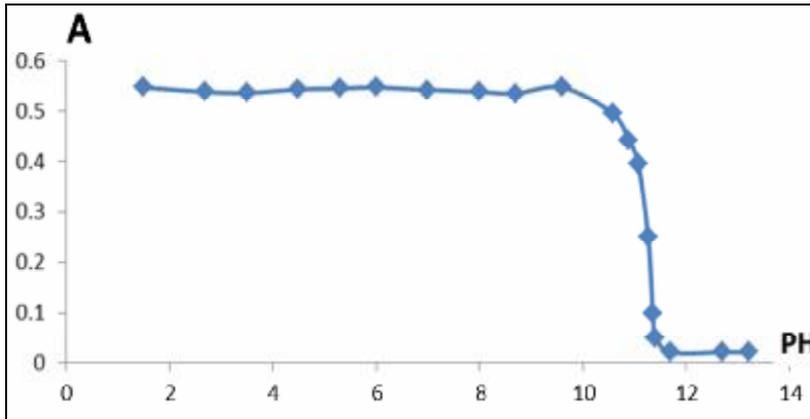
$$K_{HR} = \frac{A_{MIX} - A_{HR}}{A_{R^-} - A_{MIX}} [H^+]$$

إذ:  $A_{MIX}$  هي امتصاصية المزيج و  $A_{HR}$  امتصاصية الشكل الجزيئي و  $A_{R^-}$  امتصاصية الشكل الأيوني.

وكانت قيم الـ  $pK_a$  المحسوبة بهذه الطريقة مساوية إلى  $(11.31 \pm 0.14)$  وهي قريبة جداً من قيم الـ  $pK_a$  التي حصلنا عليها بيانياً  $(11.23)$  كما هو مبين في الشكلين (4) و(5)، وكان المتوسط الحسابي لقيم الـ  $pK_a$   $(11.27 \pm 0.07)$ ، وهذا يتوافق وقيمة الـ  $pK_a$  المحسوبة لمركبات مشابهة حاوية على زمرة الأמיד [8].



الشكل (4) تغيرات الامتصاصية الضوئية لمركب 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل) متيلين] ببيرازين-5،2- ديون. تركيزه  $4.10^{-5} M$  في محلول DMSO 4% بتغير قيم الـ pH عند  $(\lambda_{max} = 564 \text{ nm})$ .



الشكل (5) تغيرات الامتصاصية الضوئية لمركب 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل) متيلين] ببيرازين-5،2- ديون تركيزه  $4.10^{-5} M$  في محلول DMSO 4% بتغير قيم الـ pH عند  $(\lambda_{max} = 387 \text{ nm})$ .

## النتائج والمناقشة

عند دراسة تفاعلات التعقيد لمركب 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل] متيلين [بييرازين-5،2- ديون مع أيونات المعادن الآتية:  $(\text{Sn}^{+4}, \text{Sn}^{+2}, \text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Hg}^{+2}, \text{Ni}^{+2}, \text{CO}^{+2}, \text{Bi}^{+3}, \text{Cu}^{+2})$  تبين أنه لا يمكنه تشكيل معقدات مع مثل هذه الأيونات المعدنية، ويعود السبب في ذلك إلى ثابت تأينها الصغير جداً لذلك أُفيدَ منه كمشعر في معايرات حمض - أساس.

عُيرَ 10 ml من محلول HCl تركيزه 0.1 N، بمحلول قياسي من NaOH تركيزه 0.1N باستخدام 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل] متيلين [بييرازين-5،2- ديون كمشعر، وللمقارنة استخدم المشعران الآتيان (الفينول فتالئين، برتقالي المثيل)، عُولجتِ النتائج بالطريقة الإحصائية الموصوفة في [9]، ووضعت في الجدول (1).

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

المشعر المستخدم لتحديد نقطة نهاية المعايرة	$\bar{V}_{\text{NaOH}}(\text{ml})$ اللازم لتغير لون المشعر	S	RSD	$\frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{V}_{\text{NaOH}} \pm \Delta V(\text{ml})$
Phenolphthalein	11.890	0.035	0.003	0.044	$11.890 \pm 0.044$
Methyl orange	11.780	0.039	0.003	0.048	$11.780 \pm 0.048$
1- Acetyl-3-[(5-NitroFuran-2-yl) Methylene Piperazine -2, 5-dion	11.900	0.042	0.004	0.052	$11.900 \pm 0.052$

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

اختبر المشعر المحضر لتحديد نقطة نهاية معايرة الوظيفة الثانية من حمض  $\text{H}_3\text{PO}_4$  بمحلول قياسي من NaOH تركيزه 0.1N، وذلك بأخذ 5 ml من محلول  $\text{H}_3\text{PO}_4$  تركيزه 0.1 N، باستخدام 1- اسيتل-3- [5- نتروفوران -2- ايل] متيلين [بييرازين-5،2- ديون كمشعر، وللمقارنة استخدم المشعران الآتيان (الفينول فتالئين، برتقالي المثيل)، عُولجتِ النتائج بالطريقة الإحصائية الموصوفة سابقاً، ووضعت في الجدول (2).

الجدول (2) نتائج المعالجة الإحصائية للمعطيات التي تم الحصول عليها عند معايرة 5ml من محلول  $H_3PO_4$  المحضر بمحلول قياسي من (NaOH, 0.1N)، (مستوى الثقة 95%  $t = 2.78$ ,  $n = 5$ )

المشعر المستخدم لتحديد نقطة نهاية المعايرة	$\bar{V}_{NaOH}(ml)$ اللازم لتعديل وظيفتي $H_3PO_4$	S	RSD	$\frac{t.s}{\sqrt{n}}$	$\bar{V}_{NaOH} \pm \Delta V(ml)$
Phenolphthalein	8.260	0.017	0.001	0.021	$8.260 \pm 0.021$
Methyl orange	8.200	0.015	0.001	0.019	$8.200 \pm 0.019$
1- Acetyl-3-[(5-NitroFuran-2-yl) Methylene Piperazine -2, 5-dion	8.290	0.042	0.003	0.004	$8.290 \pm 0.004$

تُبين النتائج الموجودة في الجدول (2) إمكانية استخدام المشعر المحضر لتحديد نقطة نهاية معايرة الوظيفة الثانية من حمض الفسفور، وتثبت النتائج التي تم الحصول عليها أن المشعر المحضر لا يقل أهمية عن المشعرات الأخرى المعروفة، ويكون التغيير اللوني للمشعر من الأصفر إلى البنفسجي تغييراً حاداً.

### الاستنتاجات

- 1- حُضِرَ مركب 1- اسيتل-3- [(5- نتروفوران -2-ايل) متيلين] ببيرازين-2،5-ديون .
- 2- شُخِّصَ هذا المركب باستخدام طرائق طيفية مختلفة، وحُدِّدَت البنية المفصلة له .
- 3- دُرِسَت الخواص التحليلية لهذا المركب، وتبين أنه يُمكن استخدامه كمشعر في معايرات حمض - أساس ولا يقل أهمية عن المشعرات المعروفة المستخدمة لمثل هذه المعايرات .

## REFERENCES

1. Douglas, A., Skoog, D. M., West, Holle, F. J., Stanley, R. C., 2004. Fundamentals of analytical chemistry, Eighth Edition, Stanford University, San Jose State University, University of Kentucky, Michigan State University.
2. Mati, F., Abraham, E, K. 1965. A-Synthesis of cyclic peptides Utilizing high molecular weight carriers, journal of the American Chemistry Society, 87, p.4646.
3. Xi Gong, Xiao Xiao yang, De Xin Wang, 2006. A new route for the Synthesis of N- Substituted diketopiperazine derivatives, Chinese chemical letters, VOL, 17, NO,4, PP . 469- 472.
4. Marcuccio, S. M.; Elix, J. A. Aust. J. chem. 1989. Synthesis of 3-ylidene-piperazine-2, 5-diones. 37, 1791.
5. Abdullah, M, A., 2000. New conjugated systems derived from piperazine-2,5-dione . Molecules, P. 629 – 636.
6. Azzouz, A. S. P. and Al-Bakzo, D. P. 2013. Physical and chemical methods used for determination of structures of some imines derived from different carbonyl compounds (accepted for publication). J. Edu. Sci.
7. Azzouz, A., S., P. and Al Bakzo, D. P., T., 2013. Comparison of values for phenolic and naphthol Schiff bases derived from 2-acetyl pyridine (Part II)\*, Iraqi National of chemistry, volume 50, P. 141–153.
8. Azzouz, A., S., P., and Al-Moula, H., J. 2012. Thermodynamic Study on pKa values of some imines and their acid. J. Edu. Sci., 25(2), 8. A. S. P. Azzouz and M. A. Hussin.
9. Harris, D. C., 2006. Quantitative Chemical Analysis, Eighth Edition, Michelson laboratory, China lake, California