التحديد الميكروئي للأمينو انيدول باستخدام مسرى النحاس الانتقائي

الدكتور عبد العزيز أسعد
أستاذ مساعد في كلية العلوم
جامعة تشرين

اوبتمبرانسكيا . س . ي .
استاذ مساعد في كلية الكيمياء
جامعة موسكو

كاشن . ا . ن .
استاذ مساعد في كلية الكيمياء
جامعة موسكو

لاقت مركبات الانيدول استخدامات كثيرة في الطبه والزراعة . استخدمت طرق المعايرة الكمونية في تعيين الأمينات الاليفانية باستخدام محلول النحاس ومسرى النحاس ، وقد وجد بانه لا يمكن تعيين الامينات العطرية بهذه الطريقة .

ولهذا بحثنا في إمكانية تعيين مجموعة الأمين في المركبات الأنيدولية بطريقة المعايرة الكمونية وباستخدام محلول كبريتات النحاس ومسرى النحاس ، حيث وجدنا أن نقطة التكافؤ توافق النسب *2 : 1* أو *1 : 1* . ويتضمن البحث اقتراح طريقة جديدة للتحديد الميكروئي لمركبات الامينو انيدول في وسط لامائي ، وطريقة تحديد قيم pK_a لبعض مركبات الامينوانيدول ، مع رسم منحنيات المعايرة .

مقدمة :

تتواجد مركبات الانيدول في الطبيعة ، وقد لاقت استخدامات كثيرة في الطب والزراعة وفي مجالات اخرى. ولهذا تُعَّد عملية تعيينها كميّاً من المشاكل المطروحة .

إن العديد من الطرق الكيميائية التي تصلح لتعيين المركبات البنزينية غير مقبولة لتعيين المركبات الانيدولية، وذلك بسبب سهولة اكسدتها وحساسيتها الكبيرة تجاه الحموض .

ولذا كان اهتمامنا بالبحث في استخدام مجموعة الامين القادرة على التساند مع شوارد المعادن ؛ بغية تعيين مركبات الامينو انيدول ، وعلى الاخص ، قدرتها على تشكيل معقدات مع شاردة النحاس Cu^{II} .

لقد استخدمت طريقة المعايرة الكمونية في تعيين الامينات الاليفانية باستخدام محلول النحاس ومسرى النحاس (١ ، ٢ ، ٣ ،) وقد وجد الباحثون بأنه لايمكن تعيين الامينات العطرية بهذه الطريقة ، لانها لا تملك المقدرة على تشكيل معقدات مع النحاس .

ولهذا بحثنا في امكانية تعيين مجموعة الامين في المركبات الانيدولية ، والتي تمثل حلقة بنزينية وحلقة غير عطرية تدخل فيها مجموعة الامين .

لقد درسنا بطريقة المعايرة الكمونية وباستخدام محلول كبريتات النحاس ومسرى النحاس كل من المركبات التالية :

٣ ــ ثنائي ميتيل امنيو انيدول (غرامين) ، ٧ ــ ميتيل ــ ٣ ــ ايتيل امينو انيدول ، ٧ ــ ميتيل تربتامين ، ١ ــ ميتيل ــ ٣ ــ هيبتيل ــ امينو انيدول ، ١ ــ ميتيل ــ ٣ ــ ايتيل امينو انيدول ، تربتوفان .

كما تمكنا باستخدام هذه الطريقة من تعيين pK_a لبعض المركبات الامينو انيدول .

الكواشف والاجهزة :

١ ــ محلول كبريتات النحاس N 0.01 .

٢ ــ محلول EDTA ثنائي الصوديوم N 0.01 .

٣ ــ مسرى النحاس الانتقائي .

٤ ــ مسرى زجاجي .

٥ ــ مسرى كالوميل مقارن .

٦ ــ pH ــ ميتر موديل 340 .

الطريقة :

توضع العينة المراد تحليلها (من ٣ ــ ١٥ ملغ) في بالون معايرة سعة ٢٥مل . وتذاب العينة في الكحول الايتيلي أو في الايزوبروبيلي . ومن ثم يتمم الحجم بالماء المقطر .

يؤخذ من ١ ــ ٣ مل من هذا المحلول ويوضع في وعاء التحليل ، ويمدد حتى ١٠ مل بالماء المقطر . نغطس المسريين الكاشف والمقارن في المحلول ونحرك بواسطة مغناطيس دوار ثابت السرعة . وبعد حصول التوازن (دقيقتين تقريبـاً) نضيف محلول كبريتات النحاس بسرعة 0,5 مل في الدقيقة ، ونقيس الكمون بعد كل اضافة .

بعد انتهاء المعايرة نرسم منحنيات المعايرة (انظر الشكل ــ ١) ومنحنيات تابعية حجم محلول كبريتات النحاس المضاف (ml)لوزن العينة المعايرة (mg)شكل ــ ٢ .

ان الوسط لاجراء المعايرة يجب أن يكون معتدلاً ولذلك عند تعيين هيدروكلوريد امنيو انيدول ، نضيف قبل المعايرة قطرة من الفينول فتالئين ثم نضيف محلول KoH (0,01N) حتى ظهور اللون الوردي الخفيف . ومن ثم نبدأ المعايرة بمحلول كبريتات النحاس .

ــ أما لدى تعيين مركب التربتوفان ، فتذاب العينة في محلول KoH (0,01N) ثم نعدل بمحلول HCl (0,01N) بوجود الفينول فتالئين حتى اللون الوردي الخفيف . ومن ثم نعاير بمحلول كبريتات النحاس.

ــ من أجل تحديد نظامية محلول كبريتات النحاس نعايره بمحلول EDTA ثنائي الصوديوم .

ــ تقع القفزة الكمونية لمعايرة مركبات الامينو انيدول في المجال 60-120 ملي فولط .

قياس Pk_aلمركبات الامينوانيدول :

نحضر محلول M 0,01 من ايزوبوتيل أمين كمحلول عياري (في الاتيانول ٧٠٪) ، نأخذ ٢ مل من هذا المحلول في كأس ثم نعايرها بمحلول N 0,01 من كبريتات النحاس نقيس الكمون الموافق لنقطة نهاية المعايرة P_1 . نعيد العمل لمركبات الامينوانيدول ونسجل في كل مرة كمون نقطة نهاية المعايرة P_2 .

تحسب Pk_a لمركب امينوانيدول من العلاقة :

$$Pk_a = Pk - 0,045\ (P_1 - P_2)$$

نرسم الخط البياني لـ ΔPبدلالة Pk_a شكل ــ ٣ .

مناقشة النتائج :

تبين معايرة مركبات الامينوانيدول بمحلول كبريتات النحاس وباستخدام مسرى النحاس الانتقائي أن نقطة التكافؤ توافقه النسب الجزيئية 1:2 أو 1:1 .

هذا وقد وجد بعض الباحثين أن النسب للامينات الاليفاتية كانت من الشكل :

2 Cu : 1 Am

1 Cu : 1 Am

1 Cu : 2 Am

Am ــ امينو

كما أوضحوا أيضاً (1) أن الأمينات الأليفاتية الأحادية تعطي معقدات من الشكل :

$$Cu^{2+} + 2H_2NR + 2H_2O \rightleftarrows \left[(H_2O)_2\ Cu\ (H_2NR)_2 \right]^{2+}$$

$$Cu^{2+} + 2\ (H_2N)_2\ R \rightleftarrows \left[R'\ (NH_2)_2\ Cu\ (H_2N)_2\ R' \right]^{2+}$$

$$Cu^{2+} + (H_2N)_2\ R'' + 2H_2O \rightleftarrows \left[(H_2O)_2\ Cu\ (H_2N)_2\ R'' \right]^{2+}$$

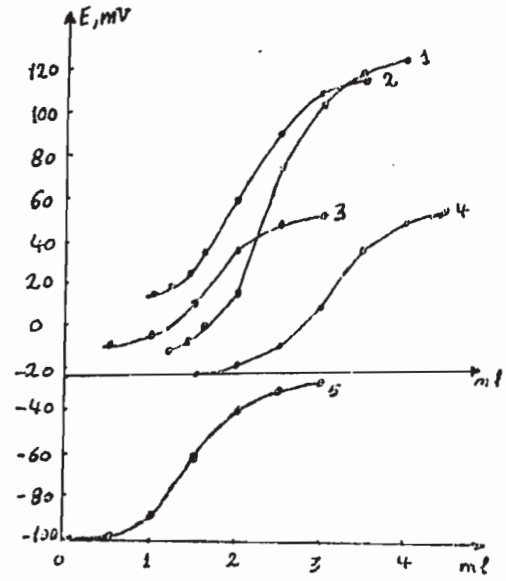
ويمكن باستخدام الشكل ــ ٣ قياس Pk_aلمركبات الامنيوانيدول الاخرى . كما يمكن استخدام قيمه الكمون ايضاً لمقارنة ثبات معقدات امينوانيدول ــ Cu.

ويبين الجدول التالي قيم Pk_a لبعض المركبات الامينوانيدولية :

امينوانيدول	ΔP	Pk_a
١ ــ ميتيل ــ ٣ ــ ايتيل امينوانيدول	40	9.00
١ ــ ميتيل ــ ٣ ــ هيبتيل ــ امينوانيدول	25	9.30
٣ ــ ثنائي ميتيل امينو انيدول	15	9. 50

لقد لاحظنا أن وجود كل من الامينات العطرية والاميدات لا تعيق تحديد الامينوانيدول . كما لا يتشكل معقد امينوانيدول ــ Cu في وسط حمضي . كما يمكن أن تتم معايرة الامينوانيدول في وسط الامونيوم عند PH=10 شكل ــ ٤

إن حساسية الطريقة من مرتبة $10^{-4}M$.



شكل — ١ —

منحنيات المعايرة الكمونية باستخدام مسرى النحاس الانتقائي للمركبات التالية :

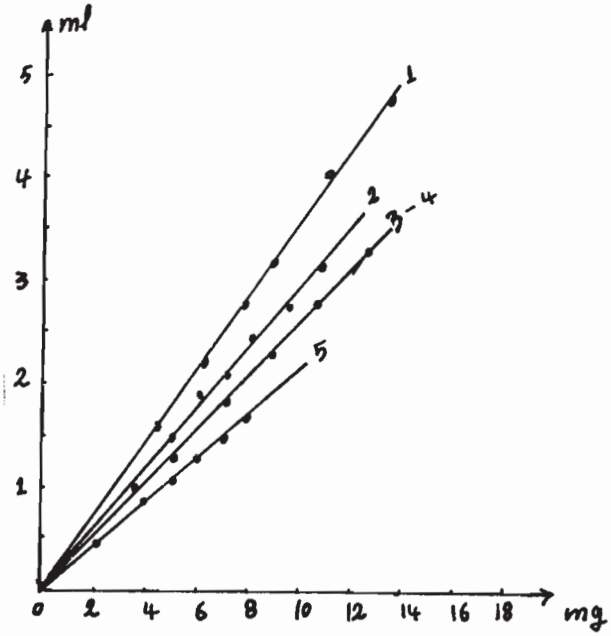
١) ١ — ميتيل — ٣ — هيبتيل — امينوانيدول

٢) ١ — ميتيل — ٣ — ايتيل امينوانيدول

٣) غرامين .

٤) ٧ — ميتيل ترتبامين .

٥) تربتوفان .



شكل — ٢ —

منحنيات تابعية حجم كبريتات النحاس اللازمة للمعايرة الكمية للمواد التالية :

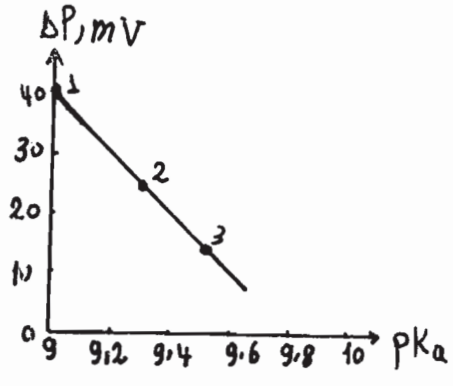
١) غرامين .

٢) ١ — ميتيل — ٣ هيبتيل امينوانيدول

٣) ٧ ميتيل ترتبامين .

٤) ١ — ميتيل — ٣ — ايتيل امينوانيدول

٥) تربتوفان .



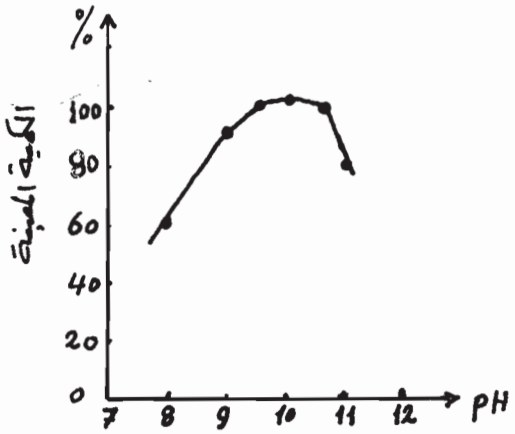
شكل — ٣ —

تابعية ΔP لـ $P^{k}a$ أي $\Delta P = f(P^{k}a)$ للمركبات التالية :

١) ١ — ميتيل — ٣ — ايتيل امينوانيدول

٢) ١ — ميتيل — ٣ — هيبتيل امينوانيدول

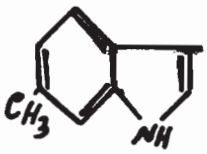
٣) ٣ — ثنائي ميتيل امينوانيدول

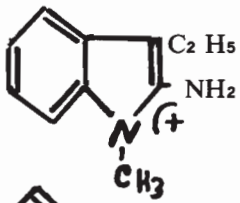


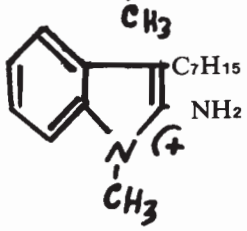
شكل — ٤ —

معايرة للامينوانيدول في وسط الامونيوم .

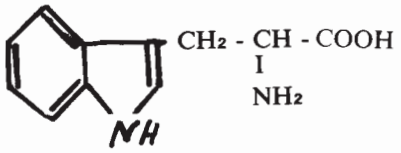
نتائج تعيين الامينوانيدول :







المذيب	النسبة المولية Am:Cu	Sr	الكمية الناتجة mg	الكمية المأخوذة mg	المركب
ايتانول	1:1	0.052	3.57	3.86	
ايتانول	2:1	0.049	13.60	13.25	
ايتانول	2:1	0.037	8.47	8.50	
ايتانول	1:1	0.024	6.78	7.00	
H_2O + KOH	2:1	0.024	6.17	6.00	
كحول ايزوبروبيلي	2:1	0.035	28.70	28.40	N،N،N،N-تترامیتيل ايتيلين ثنائي الامين
كحول ايزوبروبيلي	2:1	0.039	28.26	28.20	N-هكسيل ايتانول امين
كحول ايزوبروبيلي	2:1	0.028	24.70	24.40	١، ٢ــثنائي امينوبروبان



النتيجة :

١) تطوير طريقة جديدة للتحديد الميكروني لمركبات الامينوانيدول بالمعايرة الكمونية في وسط لا مائي من الاتيانول أو الكحول الايزوبروبيلي بمحلول كبريتات النحاس وباستخدام مسرى النحاس الانتقائي .

٢) تحديد قيم pK_a لبعض مركبات الامينوانيدول .

« تم اجراء البحث في مختبر التحليل العضوي في كلية الكيمياء بجامعة موسكو » .

المراجع

1 - Saad S.M.Hassan, Taye Tadzos and Selig Walter. Miecrochem. J. 1981, 26, 426.

2 - Selig Walter Miecrochem J. 1982, 27, N1, 102.

3 - Selig Walter Miecrochem J. 1982, 27, 1200.

4 - Stzeuli , C,. Anal. Chem. 1960, 32, 407.