

## طريقة طيفية غير مباشرة لتقدير الأسيتنايد في المحلول المائي

### باستخدام الكاشف DDQ

ثابت سعيد الغبشة      ضياء نجم الصبحة      غيداء خضر حنا  
قسم الكيمياء - كلية التربية      قسم الكيمياء - كلية التربية      قسم الكيمياء - كلية العلوم  
جامعة الموصل      جامعة الموصل      جامعة الموصل

تاريخ الاستلام      تاريخ القبول  
2005/5/30      2005/7/17

### ABSTRACT

Indirect spectrophotometric method has been described for determination of microgram amounts of acetanilide in aqueous solution. The method based on the acid hydrolysis of acetanilide and the produced aniline is reacted with DDQ reagent as  $\pi$ -acceptor at pH 9 to form charge transfer complex with maximum absorbance of 345 nm. Beer's law obeyed the concentration range of 0.1–4.0  $\mu\text{g} / \text{ml}$  of acetanilide and the molar absorptivity is 13600 l/mol.cm with good precision and accuracy, also, the optimum conditions of the reaction are studied.

### الخلاصة

تم وصف طريقة طيفية غير مباشرة لتقدير كميات مايكروغرامية من الأسيتنايد في الوسط المائي . تعتمد الطريقة على التحلل المائي الحامضي للأسيتنايد ومفاعلة الأنيلين الناتج مع الكاشف 3,2 - ثنائي كلورو-6,5- ثنائي سيانو- بارا - بنزوكوينون كمستقبل للإلكترونات نوع باي لتكوين معقد الشحنة المنتقلة عند دالة حامضية تساوي 9 والذي تم قياس امتصاصه عند 325 نانوميتر ، حيث أمكن تطبيق قانون بيير في حدود 0.1 - 4.0 مايكروغرام/ملتر من الأسيتنايد بامتصاصية مولارية 13600 لتر/مول.سم وبدقة وتوافق جيدتين ، كما تم دراسة الظروف المثلى للتفاعل .

## المقدمة

للأسيتاليد خصائص المضادات الحياتية القوية حيث يدخل ضمن تراكيب أدوية analgesic<sup>(1)</sup> والتي تعتبر مؤثرة بشكل انتقائي لمعظم أمراض الصداع البسيطة . لقد افترقت المصادر العلمية إلى طرائق تقدير المركب أعلاه واقتصرت على بعض الطرائق الطيفية القليلة. حيث أمكن تقدير الأسيتاليد بمعاملته مع كاشف هاملتون (Hamilton reagent) وقياس الناتج عند طول موجي 510 نانوميتر<sup>(2)</sup>، وتم تقديره عن طريق اقترانه مع بارا-نيتروانيلين المؤزوت في محيط قاعدي<sup>(3)</sup>، كما أمكن تقديره أيضا بشكل غير مباشر وذلك من خلال تقدير الأنيلين الناتج من التحلل الحامضي المائي للأسيتاليد بواسطة تكوين معقدات الشحنة المنتقلة باستخدام كاشف الكلورانييل<sup>(4)</sup> والفلورانييل<sup>(5)</sup> عند دالة حامضية تساوي 9 وقياس امتصاصهما عند 355 نانوميتر. ويعد الكاشف DDQ (3,2-ثنائي كلورو-6,5-ثنائي سيانو بارا بنزوكوينون) من الكواشف المستقبلية للإلكترونات نوع باي وقد استخدم حديثا بشكل انتقائي في تقدير عدد من المركبات الأمينية الأليفاتية والأروماتية الأولية وطبق على عدد من المركبات الدوائية ومستحضراتها الصيدلانية<sup>(6,7)</sup>. ونظرا لأهمية الأسيتاليد ولقلة الطرائق الطيفية المستخدمة لتقديره فقد تم في هذا البحث تطوير طريقة طيفية بسيطة وانتقائية وحساسة لتقدير الأسيتاليد في المحلول المائي بشكل غير مباشر باستخدام الكاشف DDQ .

## الجزء العملي

### الأجهزة المستخدمة :

تمت القياسات الطيفية بواسطة جهاز المطياف الضوئي ذو الحزمة الواحدة نوع Cecil Single beam (CE 1021) وجهاز المطياف الضوئي ذو الحزمتين نوع Shimadzu (UV-210) Double beam spectrophotometer باستخدام خلايا سليكا ذات عرض اسم . قيست الدالة الحامضية باستخدام جهاز الدالة الحامضية نوع Philips (PW9420) مزود بقطب نوع CEI 0-12 وتمت عملية الوزن باستخدام ميزان حساس نوع AND (HR-200) .

### المحاليل والمواد الكيميائية المستخدمة :

كانت جميع المواد الكيميائية المستعملة على درجة عالية من النقاوة .

### محلول DDQ ( $10 \times 10^{-3}$ مولاري) :

تم تحضيره أنيا بإذابة 0.0227 غرام من 3,2-ثنائي كلورو-6,5-ثنائي سيانو-بارا-بنزوكوينون (مجهز من شركة BDH) في 100 مللتر ايثانول مطلق (99-100%).

### المحلول المنظم :

تم استخدام محلول البورات المنظم ذو دالة حامضية 9 وذلك بتحضير  $10 \times 5^{-2}$  مولاري من بورات الصوديوم الرباعية (Sodium tetraborate) .

### تحضير الأنيلين الناتج من التحلل المائي للأسيتاليد

تمت عملية التحلل المائي الحامضي للأسيتاليد بإضافة 75 مللتر بتركيز 2000 مايكروغرام/مللتر من الأسيتاليد المحضر في 10:1 ايثانول:ماء مقطر إلى دورق زجاجي سعة 250 مللتر مجهز بمكثف وأضيف إليه 25 مللتر من حامض الهيدروكلوريك المركز (11.8 N) ثم أجريت عملية التصعيد (reflux) لفترات زمنية مختلفة وبدرجة حرارة  $60^{\circ}\text{C}$  باستخدام منظم حراري controller mental، تم تخفيف المحلول بعد عملية التكثيف بالماء المقطر إلى حد العلامة في قنينة حجمية سعة 250 مللتر.

### محلول الأسيتاليد المحلل (100 مايكروغرام/مللتر)

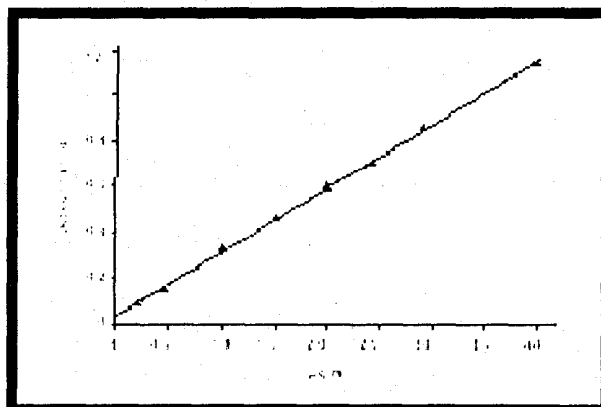
تم اخذ 16.7 مللتر من المحلول المحضر أعلاه في قنينة حجمية سعة 100 مللتر وتمت معادلته بإضافة 20% من محلول كربونات الصوديوم وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر.

### طريقة العمل والمنحنى القياسي

إلى مجموعة قناني حجمية سعة الواحدة 25 مللتر تم إضافة كميات تتراوح بين 0-1.0 مللتر من محلول 100 مايكروغرام/مللتر من الأسيتاليد المحلل تتبعه إضافة 2.0 مللتر من المحلول المنظم (pH9) و 2.5 مللتر من الكاشف DDQ وأكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر. تركت القناني عند درجة حرارة المختبر لمدة 20 دقيقة ، وفي نفس الوقت تم تحضير

## طريقة طيفية غير مباشرة لتقدير الأستيتاليد في المحلول المائي باستخدام...

محلول صوري لا يحتوي على الأستيتاليد تحت نفس الظروف المثلى . تم قياس الامتصاصات مقابل المحلول الصوري عند طول موجي 345 نانوميتر. والشكل (1) يوضح المنحنى القياسي المستقيم المار بنقطة الأصل والذي يتبع قانون بير لكميات تتراوح بين 0.1-4.0 مايكروغرام/مللتر .



شكل(1): المنحنى القياسي لتقدير الأستيتاليد

### النتائج والمناقشة

في إحدى دراساتنا السابقة<sup>(7)</sup> أمكن تقدير الأنيلين في المحلول المائي باستخدام الكاشف DDQ عن طريق تكوين معقد الشحنة المنقولة نوع  $\pi-\pi$ ، لذا تم في هذه الدراسة تقدير الأستيتاليد بشكل غير مباشر بعد تحلله المائي الحامضي وتحويله إلى الأنيلين وتقدير الأخير بالاعتماد على الظروف المثالية المستخدمة في تلك الدراسة والموضحة في جدول (1) . لذا تم دراسة الظروف المثلى للتحلل المائي الحامضي للأستيتاليد وعلى الشكل التالي:

#### تأثير زمن التحلل

تم دراسة تأثير زمن التحلل المائي الحامضي من خلال عملية التصعيد (reflux) وذلك بأخذ 75 مللتر من محلول 2000 مايكروغرام / مللتر المحضر من الأستيتاليد مع 25 مللتر من حامض الهيدروكلوريك المركز وإجراء عملية التصعيد بفترات زمنية مختلفة (5,20,35,50,60,75,90 دقيقة)، بعد ذلك تم تحضير محلول بتركيز 100 مايكروغرام/مللتر

لكل حالة من هذه الأوقات المختلفة بنفس الطريقة المذكورة أعلاه. تم اخذ 1.0 مللتر من المحلول المحضر من الأسيتاليد وتمت معادلته بواسطة كاربونات الصوديوم وأضيف إليه 2.5 مللتر من الكاشف DDQ و1.0 مللتر من المحلول المنظم pH9 وخففت المحاليل إلى حد العلامة بالماء المقطر في قناني حجمية سعة 25 مللتر. تم قياس امتصاص معقد الأنيلين DDQ عند درجة حرارة المختبر عند طول موجي 345 نانوميتر ضد المحلول الصوري . لقد وجد إن أفضل امتصاص يمكن الحصول عليه عندما يكون زمن التصعيد 60 دقيقة ( جدول 2) ، لذا استخدم هذا الزمن في التجارب اللاحقة .

#### تأثير محلول كاربونات الصوديوم

تم دراسة هذا التأثير بتحضير محاليل بحجوم مختلفة (1-5 مللتر) من محلول كاربونات الصوديوم بتركيز 20% المستخدم في معادلة الأسيتاليد الحامضي بعد عملية التحلل المائي. وبتتابع نفس طريقة العمل الموصوفة في الفقرة السابقة وجد إن 3.0 مللتر من هذا المحلول أعطت أعلى امتصاص لذا تم اعتمادها في تحضير المنحنى القياسي للأسيتاليد (جدول 3).

جدول(1) الظروف المثالية لتقدير الأنيلين<sup>(7)</sup>

$\lambda_{max}$ (nm)	Temp. (°C)	Development time (min)	Stability period (min)	pH9 amount (ml)	DDQ amount (ml)
345	R.T*	20	100	2.0	2.5

\*Room temperature

جدول(2) تأثير زمن التحلل المائي الحامضي للأسيتاليد على امتصاص المعقد

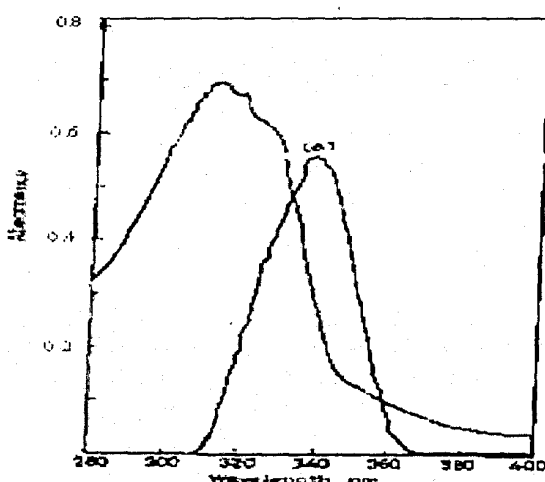
Time/min	5	10	20	30	50	60	70	90
Absorbance	0.490	0.583	0.687	0.700	0.745	0.751	0.735	0.690

جدول(3) تأثير محلول كاربونات الصوديوم على امتصاص المعقد

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (20%) ml	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
Absorbance	0.675	0.732	0.742	0.752	0.745	0.739

### طيف الامتصاص النهائي

تم رسم طيف الامتصاص النهائي لمعقد الاسيتاليد (المحلل) - DDQ عند أطوال موجية تراوحت بين 300 و 600 نانوميتر (شكل 2). لقد وجد أن طيف الامتصاص يتكون بين أطوال موجية تتراوح من 300 إلى 370 نانوميتر وأنه يعطي أقصى امتصاص عند 345 نانوميتر ضد المحلول الصوري. كما وجد أن المحلول الصوري له أقصى امتصاص عند الطول الموجي 313 نانوميتر ضد الماء المقطر.

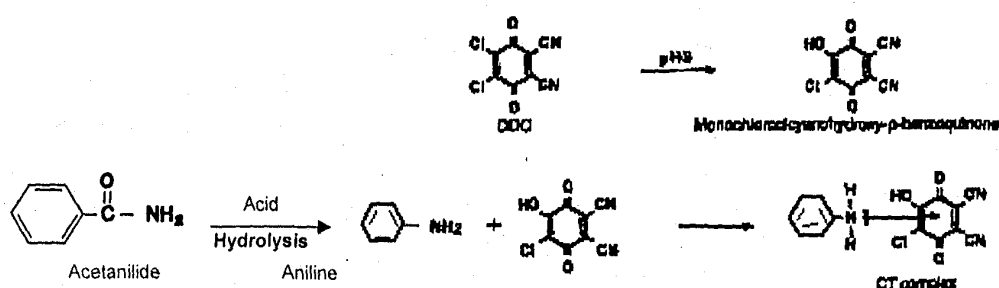


الشكل (2): أطياف امتصاص الأسيتاليد المحلل ( $0.18 \times 10^{-3} M$ ) مقابل (a) المحلول الصوري (b) مقابل الماء المقطر.

### التفاعل الكيميائي المقترح

من المعروف أن التحلل المائي الحامضي للأسيتاليد ينتج عنه الأنيلين<sup>(8)</sup> الذي وجد أنه يكون معقد الشحنة المنتقلة نوع  $n-\pi$  مع الكاشف DDQ ( $n-\pi$  CT complex) وأن طبيعة هذا المعقد الأصفر الباهت غير معروفة لحد الآن، إلا أنه وجد أن امتصاص الكاشف DDQ ( $\lambda_{max}=313nm$ ) يتناقص كنتيجة لتكون حزمة امتصاصية جديدة عند 345 نانوميتر والتي تعزى إلى تكون معقد الشحنة المنتقلة. وعلى هذا الأساس يمكن افتراض إن

الكاشف DDQ يتحول إلى Monochlorodicyanohydroxy-p-benzoquinone في وسط من محلول البورات المنظم وهو العامل المعقد الحقيقي لتكوين معقد الشحنة المنقولة<sup>(9)</sup>. لذا يمكن افتراض التفاعلات بالشكل الآتي:



دقة الطريقة وتوافقها :

تم فحص دقة الطريقة من خلال حساب نسبة الاسترجاعية وفحص توافقيتها من خلال حساب الانحراف القياسي النسبي لثلاثة تراكيز مختلفة ، إن النتائج المبينة في الجدول (4) تدل على أن الطريقة ذات دقة جيدة، إذ أن معدل نسبة الاسترجاع (average recovery) كان 100.84% وذات توافق جيد (RSD) حيث كان أفضل من 1.95%.

جدول (4) دقة وتوافقية الطريقة في تقدير الأسيتاليد

Amount taken µg/ml	Recovery (%)	Average recovery* (%)	RSD* (%)
0.5	103.25	100.84	1.73
2.5	97.72		1.93
4.0	101.54		0.26

\*معدل لخمس قراءات

### دراسة تأثير المتداخلات

تم دراسة تأثير بعض المتداخلات من بعض الأميدات والمركبات العضوية النيتروجينية الأخرى على امتصاص 4.0 مايكروغرام/مللتر من الأستيتاليد تحت الظروف المثلى التي تم التوصل إليها سابقاً . حيث تم إضافة كميات متزايدة من المتداخلات وقراءة الامتصاص عند طول موجي 345 نانوميتر والجدول (5) يوضح النتائج التي تم التوصل إليها .

الجدول (5) : دراسة تأثير المتداخلات

Foreign compound	Fold excess added	Recovery %
Acetamide	100	100.7
Acetone	10	102.5
Allyl thiourea	10	97.5
Ammonium chloride	10	98
Creatine	10	100.6
Nicotinic acid	10	99
Nitrobenzene	100	103.0
Formamide	10	101.5
1,10-Phenanthroline	10	104.5
Glycerol	10	100.7

ويلاحظ من الجدول أعلاه أنه يمكن تقدير الأستيتاليد بوجود 10 مضاعفات وزنية من المركبات العضوية النيتروجينية في حين أمكن تقديره بوجود 100 مضاعف وزني من الأستيتاميد أو النيتروبنزين.

### التطبيقات التحليلية

لقد وجد أن المنحنى القياسي للأنيلين الناتج من التحلل المائي للأستيتاليد ينطبق على المنحنى القياسي للأنيلين بشكله النقي الذي تمت دراسته سابقاً (7) باستخدام الظروف المثالية التي تم التوصل إليها في أعلاه بعد ضرب الامتصاصات بمعامل كيميائي ناتج من قسمة الوزن الجزيئي للأنيلين إلى الوزن الجزيئي للأستيتاليد . كما وجد إن قانون بيير ينطبق بحدود 0.1 - 4.0 مايكروغرام/مللتر وامتصاصية مولارية 13600 لتر/مول.سم وكان معدل



نسبة الاسترجاعية (average recovery %) 100.84 % والانحراف القياسي النسبي (RSD) أفضل من 2.0 % (جدول 4).

### الاستنتاج

تم وصف طريقة طيفية غير مباشرة لتقدير كميات مايكروغرامية من الأسيتاليد في الوسط المائي. تعتمد الطريقة على التحلل المائي الحامضي للأسيتاليد ومفاعلة الأنيلين الناتج كمانح للإلكترونات نوع n مع الكاشف 3,2- ثنائي كلورو-6,5- ثنائي سيانو- بارا- بنزوكوينون كمستقبل للإلكترونات نوع باي لتكوين معقد الشحنة المنتقلة عند دالة حامضية تساوي 9 والذي تم قياس امتصاصه عند 325 نانوميتر ، حيث أمكن تطبيق قانون بيير في حدود 0.1 - 4.0 مايكروغرام/مللتر من الأسيتاليد بامتصاصية مولارية 13600 لتر/مول . سم وبدقة (معدل نسبة الاسترجاع) 100.84% وتوافقية (الانحراف القياسي النسبي) أفضل من 1.95%، كما تم دراسة تأثير بعض المتداخلات من الأميدات والمركبات العضوية النيتروجينية الأخرى وقد وجد أن تلك المركبات لا تسبب تداخلا مع الأسيتاليد عند وجودها بكميات تتراوح بين 100 مضاعف وزني لكل من الأسيتاميد أو النيتروبنزين أو 10 مضاعفات وزنية لكل من المركبات الأخرى.

### المصادر

1. Daniel L. , Lester A.M., "The organic chemistry of drug synthesis" New York, vol. 1,2 p.111(1929).
2. Albert K.S. and Connors K.A., Analytical chemistry, 44,4 (1972).
3. Al-Ghabsha T.S. and Hanna G.K., J.Educ.& Sci. 27,38 (1999).
4. Hanna G.K. "Application of charge transfer technique in trace analysis", M.Sc.Thesis, University of Mosul(1990).
5. Al-Ghabsha T.S., Rahim S.A. and Hanna G.K., J.Educ.& Sci., 23,42 (1995).
6. Al-Ghabsha T.S. and Al-Sabha T.N., Raf.J.Sci, 13,3,19-27(2002).
7. Al-Ghabsha T.S. , Rahim S.A. and Al-Sabha T.N. , J.Educ. & Sci. , 46, 37- 50(2000).
8. Al-Ghabsha T.S., Rahim S.A. and Hanna G.K., J.Educ.& Sci., 22,132(1994).
9. Al-Sabha T.N. "The use of charge transfer complexes in selective spectrophotometric determination of amines and application to pharmaceutical preparations" Ph.D. Thesis , Mosul University , p.40-42 (1997).