

الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك بالطريقة البولاروغرافية

طالب الدراسات العليا: عمران بلال

كلية: العلوم - جامعة: البعث

الدكتور المشرف: ديب باكير + د. صالح الرحيل

الملخص

تم في هذا البحث دراسة الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق:

- أظهرت الدراسة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار , أن حمض البنزويك يُرجع في الوسط المائي المُعتدل بأربعة إلكترونات عند كمون نصف موجة ($E_{\frac{1}{2}} = -1587 \text{ mV}$). و ينتج مركب الكحول البنزيلي.
- في الوسط الحمضي (HCl) , و القلوي (NaOH) لم تظهر أي قمة لإرجاع حمض البنزويك.

- بينت الدراسة الحركية لتفاعل الإرجاع أنّ التفاعل يجري بالآلية الانتشارية.
- بينت الدراسة البولاروغرافية أنّ وجود الزمر الساحبة , أدى إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى القيم الأقل سلبية حيث تمّ الإرجاع عند كمون نصف موجة ($E_{\frac{1}{2}} = -561.05 \text{ mV}$)

كلمات مفتاحية : بولاروغرافية , حمض البنزويك , مسرى الزئبق , كمون الإرجاع , الإرجاع الكهروكيميائي , الآلية الإنتشارية , الزمر الساحبة.

Electrochemical reduction of the carboxylic group of benzoic acid by polarographic method

Summary

In this paper, the electrochemical reduction of the carboxylic group in the compound of benzoic acid was studied by the polarographic method on the mercury electrode:

- Polarographic study using direct current (DC) method on the mercury electrode showed that benzoic acid reduced four electrons in the mild aqueous medium at a half-wave potential ($E_{\frac{1}{2}} = -1587$ mV), and produces benzyl alcohol.
- In acid (HCl) and alkaline (NaOH) mediums, no peak of benzoic acid was shown.
- The kinetic study of the reduced reaction showed that the reaction takes place by the diffusive mechanism.
- The polarographic study showed that the presence of the pull groups led to the shift of the reduced potential of the carboxylic group to the least negative values, where it was reduced at the half-wave potential ($E_{\frac{1}{2}} = -561.05$ mV).

Key words: polarographic, benzoic acid, mercury electrode, reduced potential, electrochemical reduction, diffusion mechanism, pull groups.

المقدمة

في الكيمياء بشكل عام و الكيمياء العضوية بشكل خاص , تأخذ تفاعلات الأكسدة و الإرجاع أهمية كبرى كونها من الطرائق الرئيسية في اصطناع المركبات العضوية إلا أن هذه التفاعلات تمر بعدة مراحل و تحتاج إلى تطبيق شروط قاسية من حرارة و ضغط و زمن تفاعل طويل و الحاجة في إجرائها إلى الحفازات المناسبة هذه النظرة قد تغيرت بدءاً من العام 1922م عندما اكتشف ياروسلاف هيروفسكي الطريقة البولاروغرافية (علم الاستقطاب) كأحدى طرائق التحليل الكهركيميائي حيث تم استبدال الحفازات بالمساري و من خلال تطبيق كمونات محددة بالطرائق الفولتومترية يمكن الحصول على مركبات جديدة و مغايرة في بنيتها لبنية المادة الأولية , كما تمكننا الطرائق الفولتومترية من تحديد الآلية التي تتم وفقها عملية الأكسدة و الإرجاع.

1 - المجموعات العضوية الفعالة قطبياً :

بما أنا طرائق التحليل الكهركيميائي تعتمد على دراسة مركبات قابلة للأكسدة و الإرجاع , فكانت المركبات العضوية الحاوية على زمرة الكربونيل (C=O) و المركبات الحاوية على زمرة النترو (NO₂) من أهم المركبات المدروسة في عمليات الأكسدة و الإرجاع الكهركيميائي , حيث تتميز زمرة الكربونيل بكونها غير مشبعة من جهة , و مستقطبة من جهة أخرى , الأمر الذي جعلها تدخل في تفاعلات الإرجاع الكهركيميائي بسهولة [1-3].

2 - البولاروغرافية (علم الاستقطاب) :

هي من طرائق التحليل الكهركيميائي, يتم من خلالها قياس التيار الناتج عن تسليط كمون معين في خلية التحليل [4] , و مصطلح Voltametry آتٍ من

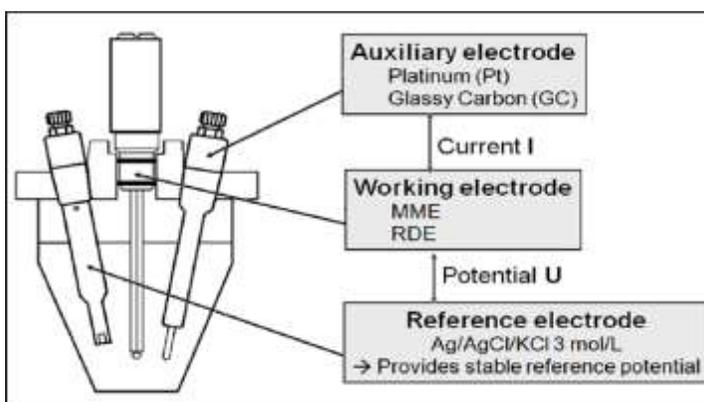
(Volt – amper – metry) أي المتغيرات في هذه الطريقة هي الكمون (E) و التيار (I) و يتراوح مدى التركيز المقاس بين (10^{-2} – 10^{-6} M) و الخطأ النسبي بحدود (2%) [4].

إن انخفاض التكاليف و السرعة و الحساسية العالية , تجعل الطرائق الاستقطابية في مقدمة الطرائق التحليلية المعروفة على الرغم من انتقائيتها المحدودة [5]

3 - البولاروغراف :

يتكون البولاروغراف من الخلية البولاروغرافية (الدارة الكهربائية اللازمة للحصول على منحنى التيار - كمون) تحوي الخلية البولاروغرافية على ثلاثة مساري : [5]

- 1- مسرى صغير مستقطب مثل مسرى الزئبق القطار (DME) يدعى (المسرى العامل),حيث يُغمر الأنبوب الشعري للمسرى في محلول العينة المدروسة.
- 2- المسرى المرجعي (غير المستقطب) , وهو عادة يكون مسرى الكالوميل المشبع
- 3- المسرى المساعد (العداد) , لزيادة و ضبط مقدار التيار المار في المسرى العامل , ويكون عادة من مادة خاملة مثل البلاتين أو الجرافيت. (الشكل 1)



الشكل (1) : الخلية البولاروغرافية

هدف البحث :

- 1- دراسة الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ($\text{C}(\text{OH})$) في مركب حمض البنزويك, باستخدام الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية)
- 2- دراسة تأثير طبيعة و تركيب المحلول على نواتج وسير عملية الإرجاع.
- 3- دراسة تأثير وجود الزمر الساحبة للإلكترونات كمتبادلات مع الحلقة العطرية , على سير و ناتج العملية المسروية.
- 4- دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي من خلال دراسة تأثير سرعة المسح على العملية المسروية.
- 5- تحديد الآلية التي تحدث بها تفاعلات الإرجاع و اقتراح المعادلات المناسبة.

مواد و طرائق البحث :

1 - المحاليل المائية المستخدمة :

حمض البنزويك (BA) , بارا نترو حمض البنزويك (PNBA) , حمض كلور الماء (HCl) , هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) .

تم تحضير جميع المحاليل المستخدمة باستخدام ماء ثنائي التقطير.

2 - الأجهزة المستخدمة :

محطة (فولت - أمبيرومترية) من طراز : (Metrohm computrece 797VA)

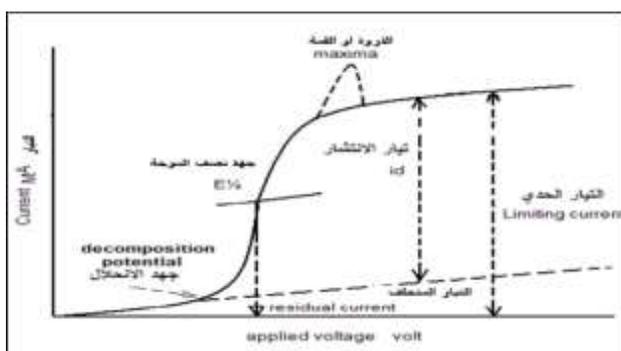


الشكل (2) : المحطة الفولت - أمبيرومترية من طراز : (Metrohm computrace 797VA)

- جهاز الماء المُقَطَّر.
- دوارق , بياشر , ماصات , سلندرات , و زجاجيات مختلفة.

3 - الموجة البولاروغرافية :

عندما نضيف كمية صغيرة من المادة الفعالة كهركيميائياً إلى الكهرليت الداعم الذي طُرد منه الأكسجين في الخلية البولاروغرافية و رسم التمثيل البياني لتغيرات التيار بدلالة الكمون المطبق نلاحظ زيادة في التيار , هذه الزيادة تقابل إرجاع المادة المدروسة , و تُسمى هذه التغيرات في التيار بـ (الموجات) [6] , و يكون للموجة البولاروغرافية شكل حرف (S) و ذلك بطريقة التيار المستمر (DC) :



الشكل (3) : الموجة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC) [4]

4 - طريقة حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة في الطريقة البولاروغرافية , [1-7].

شكل المنحنيات البولاروغرافية مرتبط مباشرة بسرعة انتقال الإلكترون , ومن شكل الموجة البولاروغرافية يمكن تحديد العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العمليات المسروية و ذلك بالاعتماد على معادلة (نرنست) التالية:

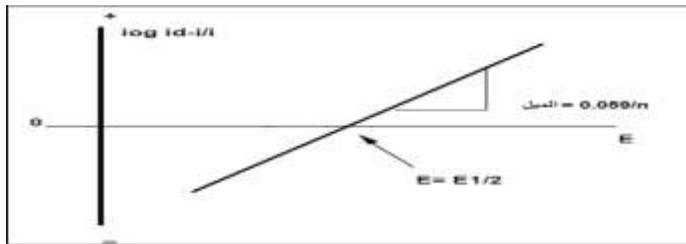
$$(E = E_1 + \frac{0.059}{\alpha n} . \log \frac{i_d - i}{i})$$

E : الكمونات المطبقة , E_1 : كمون نصف الموجة, i : التيار المقابل لكل قيمة من قيم الكمون المختارة, i_d : التيار الحدي .

n : عدد الإلكترونات المتبادلة في أثناء جريان العملية المسروية المولدة للموجة البولاروغرافية

α : معامل التصحيح (معامل نقل الشحنة)

من خلال رسم العلاقة اللوغارتمية $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة قيم الكمونات المطبقة , نحصل على خط مستقيم ميله يساوي $\frac{0.059}{\alpha n}$ ومنه نحدد (n) عدد الإلكترونات المنتقلة كما هو موضح في الشكل (5) التالي :



الشكل (4) : يبين كيفية حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية

4 - خطوات حساب (α) [7],[8].

- 1- نوجد فوق الكمون (η) و هو الفرق بين كمون المسرى العامل (الكمون التوازني) و كمونات التفاعل أو (انزياح كمون المسرى عن القيمة التوازنية)

$$D = E_{eq} - E$$

D : فوق الكمون, E_{eq} : كمون المسرى العامل (الكمون التوازني) , E : الكمون المقاس .

- 2- نحدد قيمة كل من الثابتين (a, b) و هما ثوابت لمعدن ما , من العلاقة :

$$D = a + b \cdot \log(i)$$

تسمى هذه العلاقة بـ علاقة (تافل) و قد حصل عليها عام 1950م عند دراسة تفاعل انطلاق الهيدروجين من المحاليل الحمضية.

نرسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة $\log(i)$ و نحصل على خط مستقيم ميله يساوي (b) و نقطة تقاطعه مع محور (η) تساوي (a) :

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha nF} , a = - \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \ln i_0$$

تتفاوت قيمة (a) بشكل كبير من معدن لمعدن آخر و كانت صغيرة جداً للزئبق و الرصاص , قيمة (b) تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة [5].

- 3- نوجد المقدار $(\log i_0)$ حيث (i_0) تيار التبادل , من العلاقة : $\log(i_0) = \frac{a}{b}$

- 4- باستخدام العلاقة :

$$i_0 = n \cdot F \cdot K_s^m \cdot C_0^{(1-\alpha)} \cdot C_0^\alpha \longrightarrow \log(i_0) = \log(\text{const}) + (1-\alpha) \cdot \log C_0$$

F: ثابت فاراداي و يساوي $(96500 \text{ C.mol}^{-1})$

K_s^m : ثابت سرعة التفاعل المباشر المقاس , C_0^0 : تركيز المادة الأولية في عمق المحلول, C_R^0 : تركيز المادة الناتجة في عمق المحلول .

نرسم التمثيل البياني لتغيرات $(\log i_0)$ بدلالة $(\log C_0)$ و نحصل على خط بياني ميله يساوي $(1 - \alpha)$ و بالتالي الميل $m = (1 - \alpha)$ ومنه نوجد قيمة (α) .

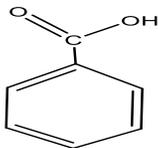
النتائج و المناقشة :

الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار :

1- دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك:

A - في الوسط المائي المعتدل :

قمنا بدراسة الإرجاع الكهروكيميائي لمركب حمض البنزويك $(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH})$:



على مسرى الزئبق القطار و اقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل و معادلة التفاعل الحاصل و ناتج التفاعل , و ذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة (n) باستخدام معادلة (نرنست) .

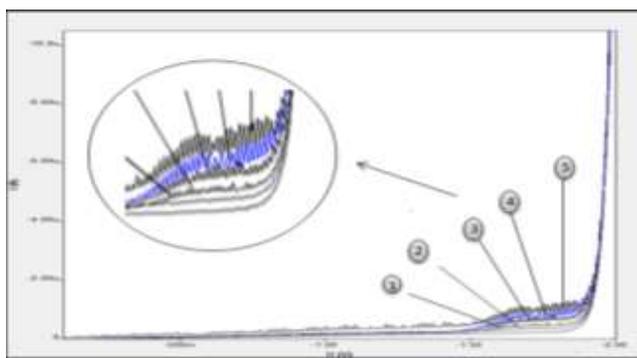
من أجل ذلك كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α) الذي يعبر عن نسبة نقل الإلكترون الزائد في المرحلة المحددة للسرعة .

قمنا بتحضير سلسلة عيارية لحمض البنزويك بالتراكيز الآتية :

$2.43 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ / $4.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ / $9.09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ / $1.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ / $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$
وذلك في خلية تحوي على الكهليلت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) , استُخدم أثناء التحضير ماء ثنائي التقطير , و درسنا الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن (Ag/AgCl) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة , حددنا البارامترات الآتية :

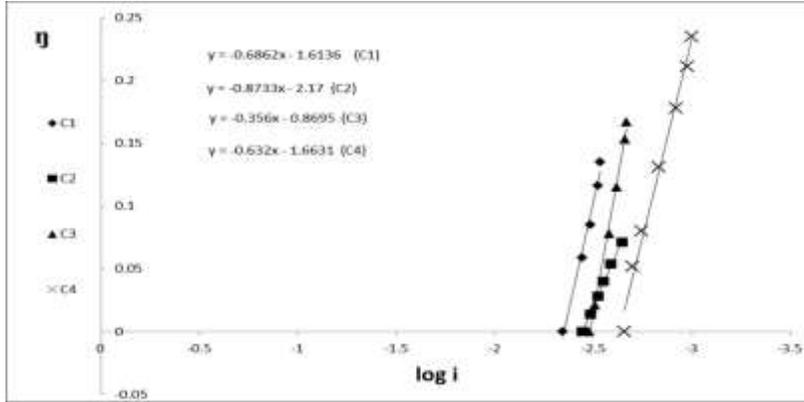
كمون بداية الإرجاع (0.0 V) , كمون نهاية الإرجاع (V -2000) سرعة المسح (100 mV/s) , والقرقرة بغاز الأزوت النقي لمدة عشر دقائق باستخدام جهاز : (Metrohm computrece 797VA) .

على مسرى الزئبق القطار و بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجة بولاروغرافية عند كل تركيز توضح تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق, موضحة بالشكل :



الشكل (5) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لحمض البنزويك في وسط مائي معتدل يحوي الكهليلت الداعم KCl (0.5 M) بطريقة التيار المستمر (DC) : 1- $2.43 \cdot 10^{-5}$ -2 $4.76 \cdot 10^{-5}$ -3 $9.09 \cdot 10^{-5}$ -4 $1.3 \cdot 10^{-4}$ -5 $2 \cdot 10^{-4}$

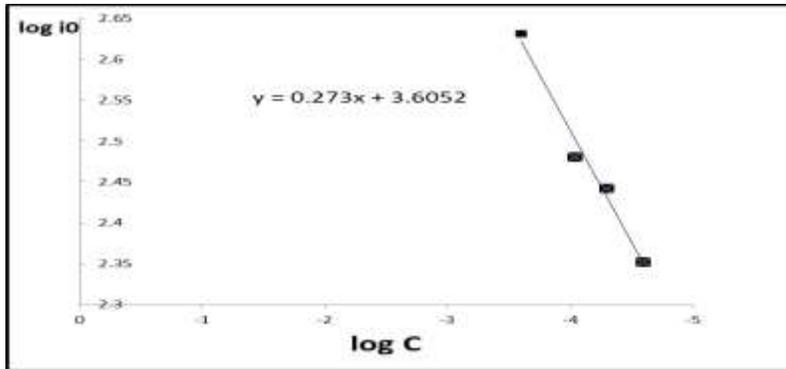
قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز :



الشكل (6) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المار خلال العملية المسروية لإرجاع حمض البنزويك في الوسط المعتدل عند تراكيز :

$$C_1 = 2.43 \times 10^{-5} \text{ M}, C_2 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}, C_3 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}, C_4 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

من معادلات الخطوط في الشكل السابق وكما هو موضح في شرح طريقة حساب (α) تم حساب الثابتين (a , b) ثم حساب المقدار $\log(i_0)$, نمثل بيانياً تغيرات $\log(i_0)$ بدلالة $\log(C_0)$:



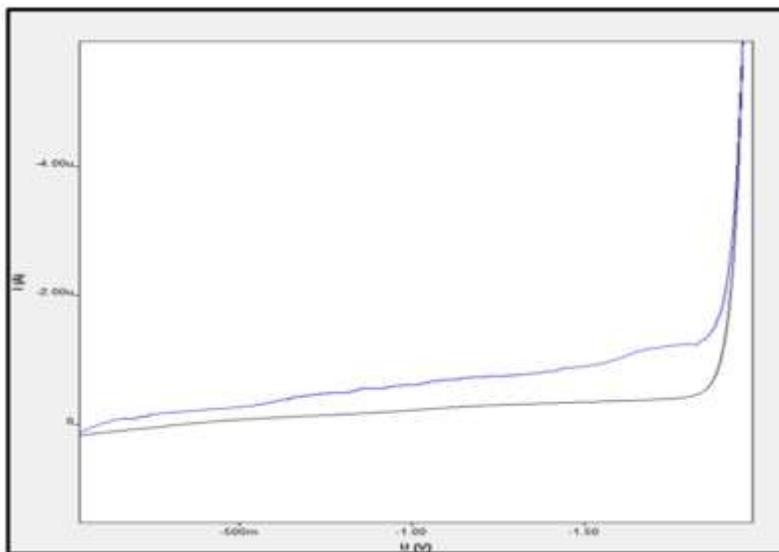
الشكل (6) : تغيرات $\log(C_0)$ بدلالة $\log(i_0)$ لحمض البنزويك في الوسط المائي المعتدل

$$Y = 0.273x + 3.6052, m = 0.273, \alpha = 1 - m = 1 - 0.273 \quad \alpha = 0.727$$

1 - حساب (n) عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية لإرجاع حمض

البنزويك على مسرى الزئبق :

عند تركيز ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) من حمض البنزويك في الخلية ,حصلنا على موجة بولاروغرافية واضحة المعالم , موضحة في الشكل الآتي :



الشكل (8) : إرجاع حمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الأوساط المائية المعتدلة بوجود الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار باستخدام طريقة التيار المستمر (DC)

بدراسة تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) نحصل على الجدول الآتي :

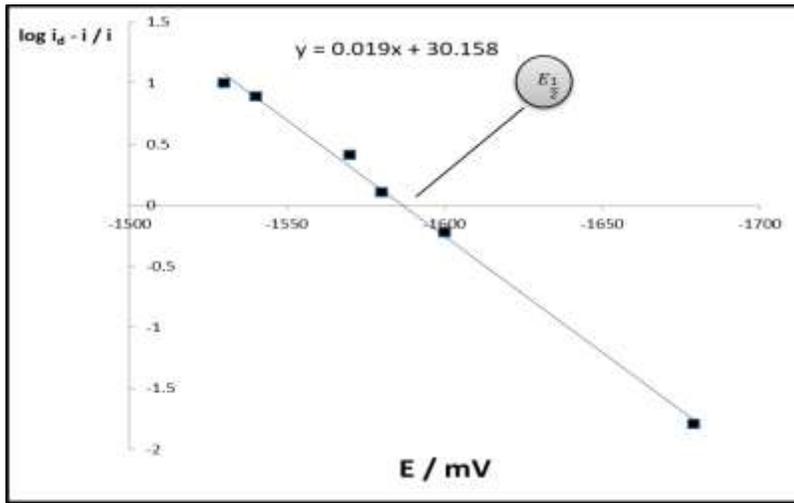
i (nA)	i_d (nA)	$\log \frac{i_d - i}{i}$	E (mV)
-90.644	-995	0.999	-1530
-113.09	-995	0.892	-1540
-278.34	-995	0.411	-1570

-434.87	-995	0.11	-1580
-622.65	-995	-0.223	-1600
-979.3	-995	-1.789	-1679

الجدول (1) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) لحمض البنزوثيك

(1.3 × 10⁻⁴ M) في المحلول المائي المعتدل

لحساب العدد الإجمالي للإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات المقدار $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) فحصلنا على خط مستقيم كما هو موضح في الشكل الآتي :



الشكل (9) : التمثيل البياني لتغيرات $(\log \frac{i_d - i}{i})$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع

الكهروكيميائي لحمض البنزوثيك على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل

يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة من ميل الخط المستقيم السابق حيث :

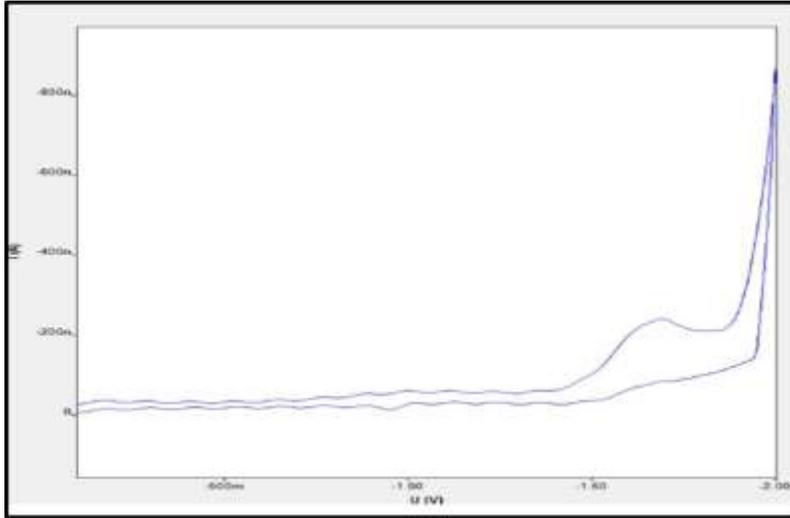
($m = \frac{0.059}{a.n}$) , من معادلة الخط البياني نجد ($m = 0.019$) ووجدنا سابقاً أن

($\alpha = 0.727$) وبالتالي يكون عدد الإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية

للإرجاع الكهروكيميائي لمركب حمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار بالطريقة البولاروغرافية يساوي $(n \approx 4e^-)$.

ومن الشكل (9) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة لحمض البنزويك
($E_{\frac{1}{2}} = -1587 \text{ mV}$) .

درسنا العينة ذاتها على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية , وحصلنا على قمة بولاروغرافية واضحة المعالم (الشكل 10) ولوحظ كمون الإرجاع للوظيفة الكربوكسيلية عند $(E = -1600 \text{ mV})$:

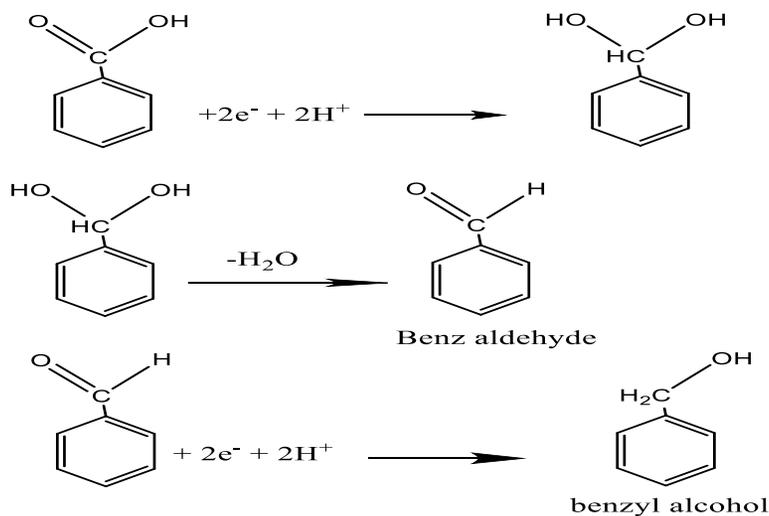


الشكل (10) : الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك $(1.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الأوساط المعتدلة المائية بوجود الكهرليت الداعم $(0.5 \text{ M}) \text{ KCl}$ على قطرة الزئبق المعلقة

2 - المناقشة :

بالاعتماد على المعطيات المرجعية الآتية : لا يمكن إرجاع الحلقات العطرية في المحاليل المائية حيث تحتاج الحلقة العطرية إلى كمونات غاية في السلبية [9] , ويمر إرجاع مجموعة الكربوكسيل عبر الأدهيد الوسيط [9]

وبالتالي من خلال عدد الإلكترونات المحسوب ($n = 4e$) فإن هذه الإلكترونات قد استُهلكت في إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية ($-COOH$) فقط , حيث يمكننا اقتراح آلية للتفاعل تتم بمرحلتين , في المرحلة الأولى يتم إرجاع الحمض الكربوكسيلي إلى الأدهيد الموافق و يُستهلك في هذه المرحلة إلكترونين , و في المرحلة الثانية يُرجع الأدهيد إلى الكحول الموافق و يُستهلك في هذه المرحلة إلكترونين أيضاً , ويكون الناتج النهائي لإرجاع جزيء حمض البنزويك كهركيميائياً بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار هو (الكحول البنزيلي) وفق الآلية الآتية :



ملاحظة : الطريقة الشائعة للحصول على الكحول البنزيلي هي حملة الكلوريد البنزيلي

باستخدام هيدروكسيد الصوديوم

3 - دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك :

درسنا تأثير تغير تركيز حمض البنزويك على الإرجاع الكهروكيميائي معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر DC) بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl و حصلنا على التمثيل البياني الآتي :

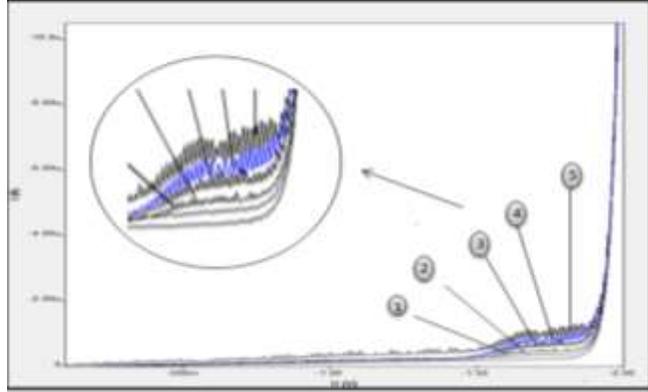
1 - 2.43×10^{-5} M

2 - 4.76×10^{-5} M

3 - 9.09×10^{-5} M

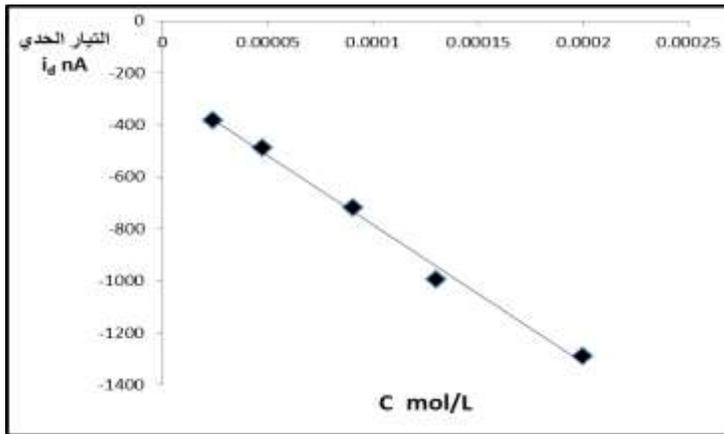
4 - 1.3×10^{-4} M

5 - 2×10^{-4} M



الشكل (11) : تأثير تغير تركيز حمض البنزويك على تيار الإرجاع الكهروكيميائي في الأوساط المائية باستخدام الكهرليت الداعم KCl (0.5M)

تم التمثيل البياني لتغيرات التيار مع التركيز و تم الحصول على علاقة خطية جيدة:



الشكل (12) : التمثيل البياني لتغيرات تركيز حمض البنزويك بدلالة شدة التيار الحدي للإرجاع الكهروكيميائي.

لاحظنا أن إرجاع حمض البنزويك بدأ تقريباً عند نفس الكمون و ذلك ضمن مجال التركيز المدروس ولكن من الجدير بالذكر كيف أن قمة تيار الإرجاع تزداد مع ازدياد التركيز , يعود ذلك إلى زيادة كمية المادة الفعالة الواصلة إلى سطح المسرى.

تنتج القمة نتيجة امتزاز المواد العضوية على مسرى الزئبق و مع ذلك فإن هذه القمة لا يمكن ملاحظتها عند تراكيز منخفضة لحمض البنزويك وذلك بسبب الامتزاز المشترك للشوائب.

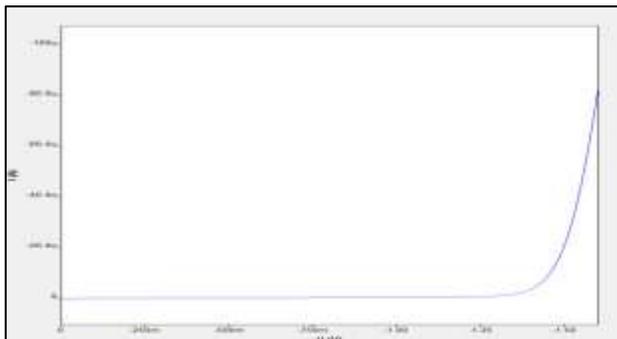
يزداد تيار الامتزاز مع التركيز المتزايد للمواد الفعالة و لكن فقط إلى قيمة معينة و هي تابع لسطح المسرى و لم نلاحظ أي زيادة أخرى في التيار مع زيادة التركيز بعد تلك القيمة و هذا يفترض أن سطح المسرى في هذه الظروف مغطى بطبقة من المادة الممتزة [6]

الإرجاع يسبب تكون الطبقة الممتزة , حيث يمكن تكوين هذه الطبقة إما عن طريق الشكل الكهربائي نفسه أو عن طريق ناتج العملية المسروية أو عن طريق مركب آخر غير نشط يُضاف إلى المحلول [6]

نلاحظ من الشكل (11) أن زيادة تركيز حمض البنزويك تؤدي إلى انزياح طفيف في القمة إلى كمونات أكثر إيجابية و يمكن أن يكون ذلك عائد إلى طاقة الامتزاز التي تسبب تحول كمونات نصف الموجة إلى قيم أكثر إيجابية [6]

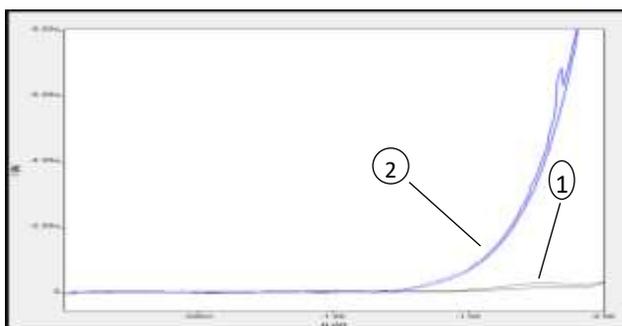
B - في الوسط الحمضي :

درسنا الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك في وسط محمض بحمض (HCl) الذي بلغ تركيزه في الخلية (0.02 M) , و حصلنا على الشكل التالي :



الشكل (13) : الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك (1.3×10^{-4} M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) بوجود وسط حمضي من حمض HCl (0.02 M) بطريقة التيار المستمر (DC).

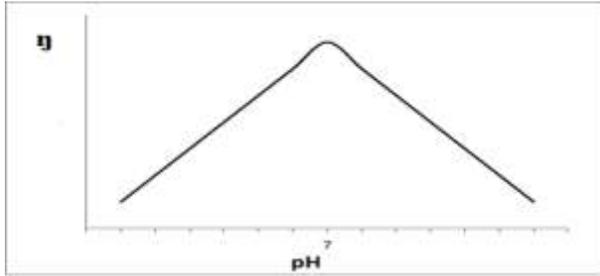
و بالطريقة الفولتومترية الحلقية على قطرة الزئبق المعلقة حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (14) : الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك (1.3×10^{-4} M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) بوجود وسط حمضي من حمض HCl (0.02 M) بالطريقة الحلقية
1 - في وسط مائي معتدل 2 - في وسط حمضي

نلاحظ من الأشكال عدم ظهور أي قمة لتيار إرجاع حمض البنزويك في الوسط الحمضي حيث يتم استهلاك أيونات الهيدروجين القادمة من الحمض القوي في أثناء عملية إرجاع الزمرة الوظيفية على سطح المسرى و بالتالي فإن عدد أيونات الهيدروجين التي تخضع للإرجاع الكهربائي يخفف من قمة التيار المقابل لإرجاع الزمرة المدروسة أو يخفيها تماماً [6].

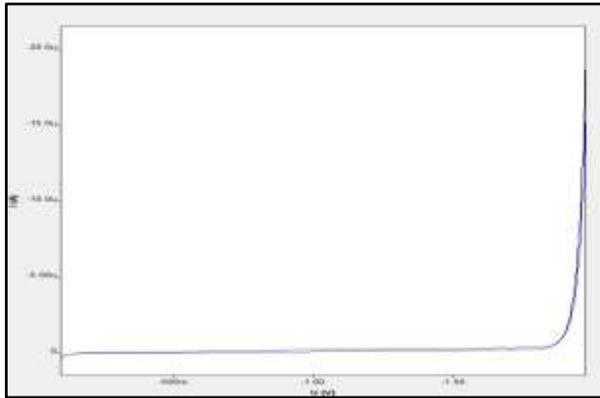
وهذا مفهوم حيث نلاحظ أن الهيدروجين (H^+) الناتج عن تأين الحمض القوي HCl يُرجع عند كمون أقل سلبية من كمون إرجاع حمض البنزوثييك، يعود ذلك إلى تناقص فوق كمون انطلاق الهيدروجين (η) مع تزايد تركيز أيونات الهيدروجين ، وبعبارة أخرى يتناقص فوق الكمون خطياً مع تناقص الـ (pH) للمحلول و العكس صحيح [8].



الشكل (15) : تغيرات فوق كمون انطلاق الهيدروجين بدلالة pH المحلول

C - في الوسط القلوي :

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزوثييك في وسط قلوي يحوي (NaOH) بتركيز (0.02 M) في الخلية ، و حصلنا على الشكل التالي :



الشكل (16) : الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزوثييك ($1.3 \times 10^{-4} M$) في الكهليليت الداعم KCl

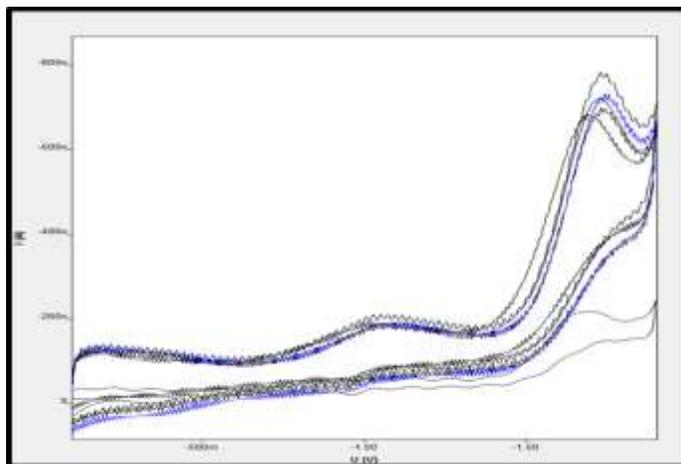
(0.5 M) في وسط أساسي NaOH (0.02M)

نلاحظ من الشكل أيضاً عدم ظهور أي قمة تشير إلى إرجاع حمض البنزويك في الوسط الأساسي.

ويمكن أن نفسر ذلك بأنه من إحدى آليات الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك امتزاز الحمض على سطح مسرى الزئبق و تشكل أنيون البنزوات المستقر . و بوجود الكهليلت (NaOH) يكون امتزاز حمض البنزويك غير محتمل.

دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك في الوسط المعتدل :

من أجل دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهروكيميائي قمنا بدراسة تأثير سرعة المسح على العملية المسروية , وحصلنا على التمثيل البياني الآتي :

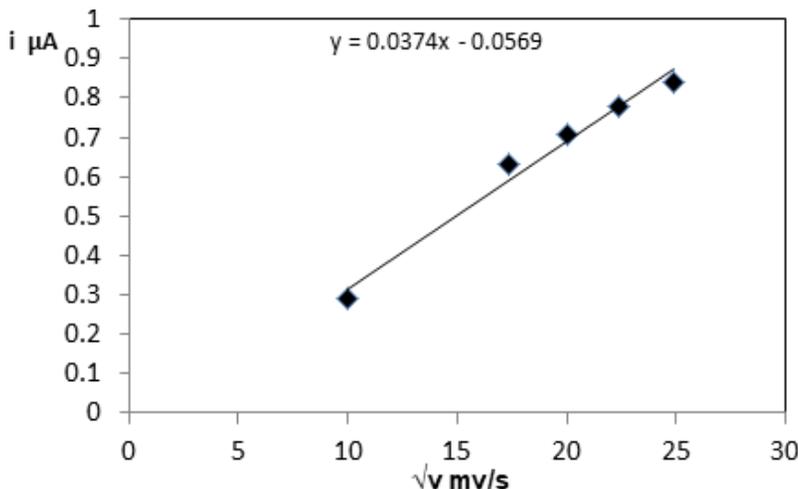


الشكل (17) : دراسة تأثير تغير سرعة المسح على قيمة التيار الحدي للإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك عند سرعات : (100 – 200 – 300 – 400 – 500)mV/s

و بالاعتماد على معادلة (راندليس – سيفيك) : [11,10,1]

$$= 2.686 \cdot 10^5 \cdot n^{\frac{2}{3}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot v^{\frac{1}{2}} i_p$$

مثلنا بيانياً تغيرات التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح و حصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل (18) :

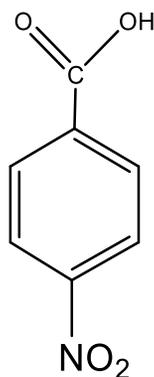


الشكل (18) التمثيل البياني لتغيرات التيار الحدي لإرجاع حمض البنزويك بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح

لاحظنا من الشكل (17) انزياح قمم الإرجاع نحو قيم كمونات أكثر سلبية مع ازدياد سرعة المسح , كما ارتفعت قيم قمم التيار مع زيادة سرعة المسح , وبما أن قيم قمم التيار تتناسب طردياً مع التركيز , هذا يدل على ازدياد تركيز المادة على سطح المسرى مع زيادة سرعة المسح . ومن هنا يمكن القول ان تفاعل الإرجاع يخضع للآلية الانتشارية , ونسمي التيار المار في هذه الحالة بـ (تيار الانتشار) و الذي تقتصر قيمته على معدل انتشار الجسيمات الفعالة كهركيميائياً من الجزء الأكبر في المحلول إلى سطح المسرى الزئبقي , يتم إعطاء القيمة الثابتة لتيار الانتشار الحدي بوساطة عدد معين من الجسيمات يصل إلى سطح قطرة الزئبق خلال فترة الهبوط [6].

دراسة تأثير الزمر الساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك:

من أجل دراسة تأثير وجود زمر ساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في حمض البنزويك , وكمونات الإرجاع و عدد الإلكترونات المتبادلة و النواتج المتوقعة , قمنا باختيار مركب (4- نيترو حمض البنزويك) أو (بارا نيترو حمض البنزويك (PNBA) :

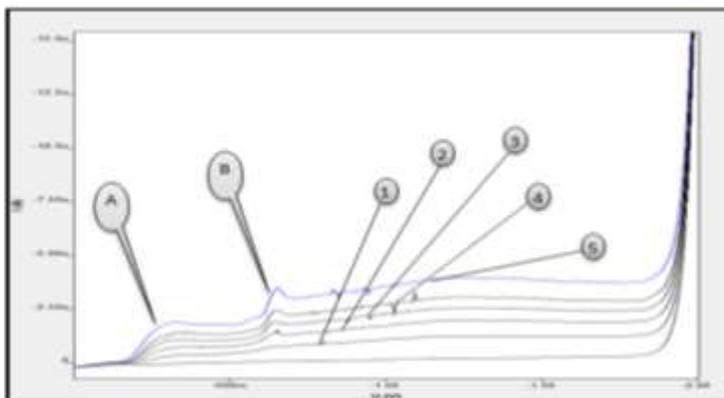


الحاوي على زمرة النترو (NO_2) في الموقع (بارا) من حلقة البنزن , حيث تبدي الزمرة (NO_2) فعل ميزوميري ساحب (-M)

قمنا بتحضير سلسلة عيارية من (PNBA) بالتركيز الآتية :

$$C_{\text{mol.L}^{-1}} = 4.76 \times 10^{-5} / 9.09 \times 10^{-5} / 1.304 \times 10^{-4} / 1.666 \times 10^{-4} / 2.307 \times 10^{-4}$$

على مسرى الزئبق القطار و بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين عند كل تركيز توضح تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) موضحة بالشكل الآتي :



الشكل (19) : الموجتين البولاروغرافيتين الموافقتين لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PNBA) في الأوساط المائية المعتدلة

1- $4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$, 2- $9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$, 3- $1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$, 4- $1.666 \times 10^{-4} \text{ M}$ 5- $2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$

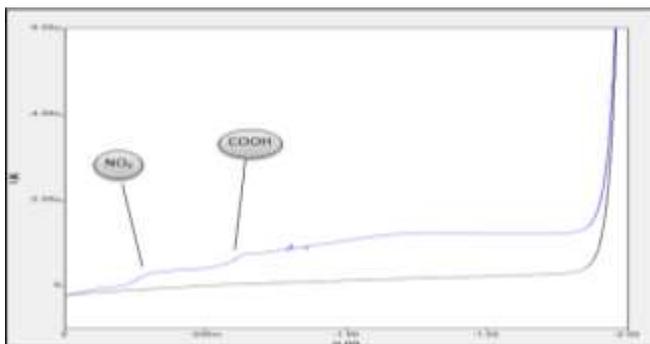
نلاحظ من الشكل ظهور موجتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم , وبالنظر إلى صيغة المركب المدروس , نلاحظ وجود زمرتين وظيفيتين قابلتين للإرجاع على مسرى الزئبق و هما زمرة النترو (NO_2) و الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) .

من المعلوم أنه عند وجود مادتين فعاليتين تظهر موجة كل مادة بشكل منفصل عن المادة الأخرى [6] , وعندما توجد رابطة ($\text{C} - \text{N}$) مجاورة لمجموعة كربونيل تكون الرابطة ($\text{C} - \text{N}$) مستقطبة بشدة لدرجة أنها تُرجع عند كمونات إيجابية أكثر بكثير من مجموعة الكيتون , و بالاعتماد على العديد من الدراسات المرجعية [1] التي درست الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو على مسرى الزئبق , تم إثبات أنه في الأوساط المعتدلة تُرجع زمرة النترو (NO_2) عند كمونات أقل سلبية من زمرة الكربونيل ($-\text{CO}$) لهذا يمكن الجزم أن القمة البولاروغرافية (A) تعود لإرجاع زمرة النترو (NO_2) و القمة الأكثر سلبية (B) تعود لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$)

قمنا بحساب معامل النقل (α) بنفس الطريقة التي أجريناها عند دراسة حمض البنزويك ووجدنا أن ($\alpha = 0.6875$)

1 - حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية لإرجاع (PNBA) في الأوساط المائية المعتدلة :

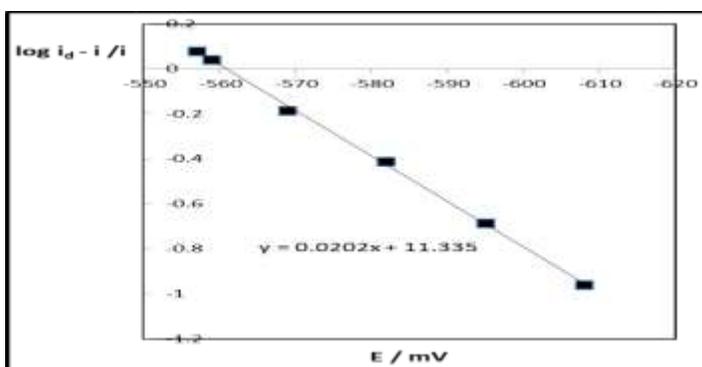
عند تركيز ($2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$) لمركب (PNBA) في الخلية و بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم:



الشكل (20) : إرجاع حمض (PNBA) ($2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$) في الأوساط المائية المعتدلة بوجود

الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار باستخدام طريقة (DC)

بدراسة تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) وذلك بالنسبة للموجة الثانية الموافقة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) نحصل على التمثيل البياني :



الشكل (21) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهروكيميائي لحمض

(PNBA) بتركيز ($0.243 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المائي المعتدل

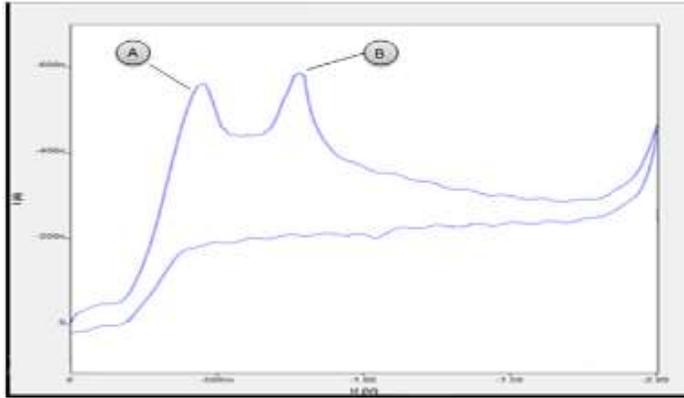
من الشكل نجد أن الخط مستقيم ميله ($m = 0.02$)

يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة (n) من ميل الخط المستقيم :

$$n = \frac{0.059}{a.m} = \frac{0.059}{0.687 \times 0.02} = 4.2 \longrightarrow n \approx 4 e$$

ومن الخط يمكن أيضاً إيجاد كمون نصف الموجة: $E_{\frac{1}{2}} = -561.05 \text{ mV}$

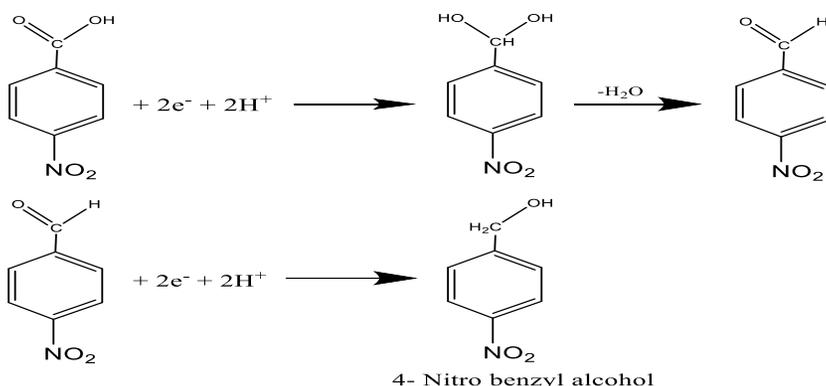
درسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) بتركيز ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة , بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية , وحصلنا على قمتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم الأولى (A) عند كمون ($E_1 = -447.1 \text{ mV}$) تعود لإرجاع زمرة النترو (NO_2), و الثانية (B) عند كمون إرجاع ($E_2 = -776.15 \text{ mV}$) تعود لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) كما هو موضح في الشكل الآتي :



الشكل (22) : الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المائي المعتدل عند تركيز ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) للحمض

سنفصل في مناقشة القمة (B) العائدة للإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية (-COOH).

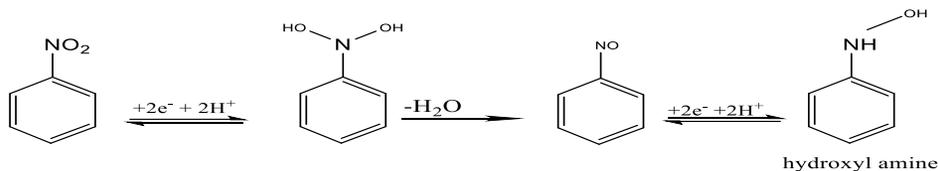
ومن خلال عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية المحسوب سابقاً ($n = 4e^-$) فإن هذه الإلكترونات قد استُهلكت في إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية (-COOH) فقط حيث يمكننا اقتراح آلية للتفاعل تتم بمرحلتين , في المرحلة الأولى يتم إرجاع الحمض الكربوكسيلي إلى الأدهيد الموافق و يُستهلك في هذه المرحلة إلكترونين , وفي المرحلة الثانية يُرجع الأدهيد إلى الكحول الموافق , وفق المعادلات الآتية :



بالنسبة للقمة (A) العائدة إلى إرجاع زمرة النترو (NO_2) كما أشرنا سابقاً , ولمعرفة عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية لإرجاع زمرة (NO_2) نعتد على النتيجة التي تقول : أنه عندما تظهر للمركب موجتان كل منهما عائدة لإرجاع رابطة و كانت إحدى الموجتان معروفة عدد الإلكترونات المنتقلة يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في الموجة الأخرى عن طريق مقارنة الارتفاعات [12].

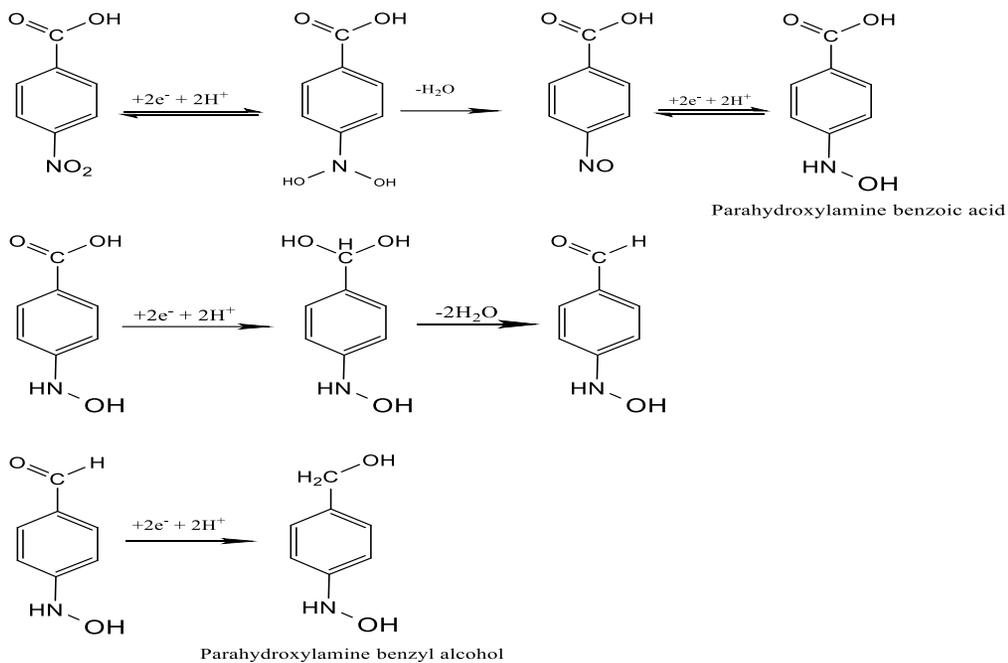
نلاحظ من الشكل (22) أن ارتفاع القمة (A) العائدة لإرجاع زمرة (NO_2) يماثل تقريباً ارتفاع القمة (B) العائدة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية (-COOH) و بما أننا وجدنا حسابياً أن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (B) يساوي ($4e^-$) فإن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (A) يساوي أيضاً ($4e^-$).

و بالاعتماد على العديد من الدراسات المرجعية [15] التي تناولت الإرجاع الكهروكيميائي لزمرة النترو (NO_2) على مسرى الزيتبق القطار في الأوساط المائية المعتدلة , وُجد أن زمرة (NO_2) في الوسط المعتدل تُرجع بأربعة إلكترونات عند كمون ($E = -845 \text{ mV}$) وفق المخطط الآتي :



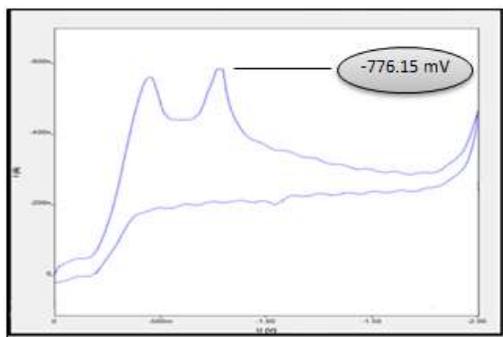
وجدنا من الشكل (22) أن القمة (A) العائدة لإرجاع زمرة (NO_2) تقابل انتقال (4e) في العملية المسروية , وإرجاع زمرة النترو إلى الهيدروكسيل أمين , و القمة (B) العائدة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) تقابل انتقال (4e) في العملية المسروية و إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكحول البنزيلي الموافق , و بالتالي يمكننا اقتراح الآلية العامة لإرجاع مركب (PNBA) حسب المعادلات الآتية :

الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك بالطريقة البولاروغرافية

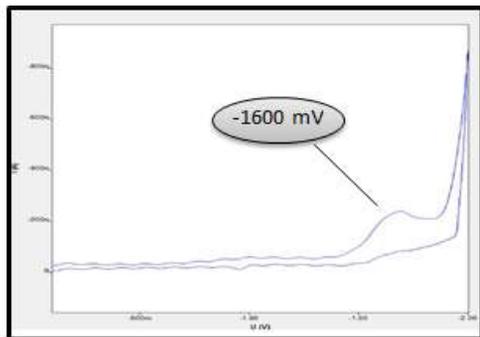


2 - دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو (NO_2) على الإرجاع

الكهروكيميائي لحمض البنزويك :



B



A

الشكل (23) مقارنة بين كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك غير المستبدل

(A) وإرجاعها في مركب حمض البنزويك الحاوي على زمرة النترو الساحبة للإلكترونات (B)

التفسير :

لتفسير الانزياح الحاصل في كمنون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية نحو القيم الأقل سلبية و بالتالي زيادة سهولة الإرجاع عند وجود زمرة (NO_2) الساحبة للإلكترونات ميزوميرياً في الموضوع باراً من الحلقة العطرية سوف تعتمد على النتائج و الحقائق الآتية :

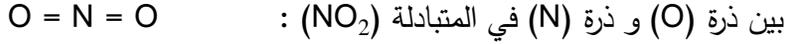
- من المعروف أن زيادة سهولة إرجاع الحمض دليل على زيادة سهولة منح الحمض للبروتون أو استقبله للإلكترون و بالتالي زيادة قوة الحمض.

- و في دراسة منفصلة [13] وُجد أن الزمر ذات الأفعال الساحبة سواء كانت تحريضية أو ميزوميرية تزيد من حموضة المركب و يزداد تأثير الفعل التحريضي بازدياد عدد الزمر المحرّضة و لذلك نلاحظ أن حموضة المركبات تزداد بازدياد الزمر التي تمارس فعل تحريضي ساحب.

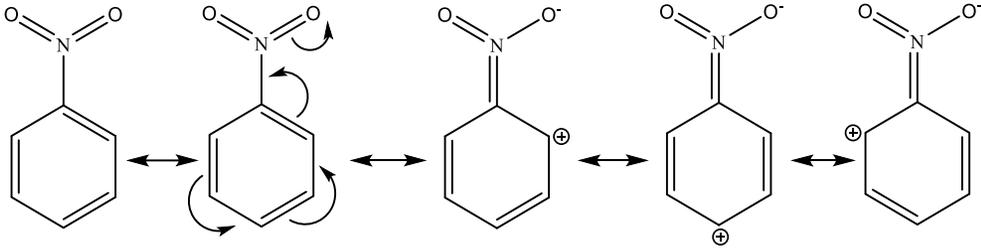
- تزداد قوة الحمض (HA) عموماً بزيادة العوامل التي تزيد من سهولة فصم الرابطة و تحرير البروتونات في الوسط و من أهم هذه العوامل ضعف الرابطة (H-A) حيث تزيد العوامل التي تسهل فصم الرابطة (H-A) من حموضة المركب و بالتالي تزداد سهولة الإرجاع [13]

المتبادلات ذات الفعل التحريضي أو الميزوميري , تعمل على إضعاف الرابطة (O-H) في الحموض الكربوكسيلية مما يساعد على تأين الحموض الكربوكسيلية اي تزيد الحموضة [14] , في المركبات العطرية الحلقية , تعمل المتبادلات ذات الفعل الميزوميري الساحب مثل (NO_2) المرتبطة بالحلقة العطرية على سحب إلكترونات الرابطة الثنائية لذرات كربون الحلقة العطرية لكون ذرة النتروجين (N) ذات كهربية

أعلى من ذرات كربون الحلقة العطرية و لوجود مراكز غير مشبعة بسبب الرابطة الثنائية



ينتج عن ذلك طنين بين الروابط الثنائية للحلقة العطرية و زمرة النترو و ترك شحنات موجبة على مواقع أورثو و بارا بينما لا تتأثر مواقع ميتا بعملية السحب و الشحنات السالبة على ذرتي أكسجين زمرة النترو كما هو موضح في التراكيب الطينية الآتية :



وبالتالي تعمل الزمرة الساحبة على زيادة الحموضة لكونها تسحب الإلكترونات عن طريق الفعل التحريضي أو الميزوميري و ترك شحنة موجبة و بذلك تصبح الرابطة (O - H) في زمرة هيدروكسيل الحمض ضعيفة مما يؤدي إلى سهولة تأين الحمض.

مما سبق يمكن أن نستنتج أن الزمر الساحبة تريح كمون إرجاع الزمرة المدروسة إلى قيم أقل سلبية عند وجود الزمرة المدروسة في الموقعين أورثو و بارا بالنسبة للزمرة الساحبة لأن الزمرة الساحبة تخفف الكثافة الإلكترونية في الموقعين أورثو و بارا و بالتالي تزداد سهولة الإرجاع.

و بالتالي الإنزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية في مركب (PNBA) نحو القيم الأقل سلبية بالمقارنة مع مركب حمض البنزويك (BA) غير المستبدل يعود إلى التأثير الميزوميري الساحب لزمرة النترو و التي عملت على تخفيف الكثافة الإلكترونية في الموقع أورثو حيث توجد الزمرة الكربوكسيلية.

الاستنتاجات و التوصيات :

- 1- يمكن استخدام الطريقة البولاروغرافية بكفاءة عالية في إرجاع المركبات الحاوية على الزمرة الكربوكسيلية على مسرى الزئبق القطار.
- 2- بينت الدراسة البولاروغرافية أنه في الأوساط المائية المعتدلة يُرجع حمض البنزويك كهركيميائياً إلى مركب الكحول البنزيلي باستهلاك أربعة إلكترونات.
- 3- في الأوساط الحمضية و القلوية لم تظهر أية قمة لإرجاع حمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار.
- 4- تزداد قمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك في الأوساط المائية المعتدلة بزيادة تركيز المركب الفعال كهركيميائياً.
- 5- بينت دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك أن الإرجاع يتم بالآلية الإنتشارية.
- 6- يؤدي وجود زمرة النترو الساحبة للإلكترونات كمتبادل في الموقع بارا من الحلقة العطرية إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى القيم الأقل سلبية , و نحصل على مركب (بارا هيدروكسيل أمين الكحول البنزيلي).
- 7- نوصي الباحثين في مجال الكيمياء العضوية الاستفادة من الدراسة الكيميائية- الفيزيائية المنفذة في هذا البحث في استحصال المركبات العضوية الناتجة بالطرائق الكيميائية العضوية المُتَّبعة من قبلهم.

المراجع :

- 1 - Stradins, J. (1964). **Studies on the electrochemical mechanism of reduction of carbonyl compounds**. Electrochimica Acta, 9(6), pp.711-720.
- 2 - Grimshaw. J.(2000), **Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry**, 1st edition, Chapter1, Elsevier, Amsterdam, pp. 1-26.
- 3 - Martins, B., Blaser, M., Feliks, M., Ullmann, G., Buckel, W. and Selmer, T.(2011). **Structural Basis for a Kolbe-Type Decarboxylation Catalyzed by a Glycyl Radical Enzyme**. J. Am. Chem. Soc., 133(37), pp.14666-14674
- 4 – HASAN.S,2014- **Automated Chemical Analysis Electrolysis Methods** . Baghdad University , Iraq , Chapter II , 16.
- 5 - Barek, J., Fogg, A. G., Muck, A., & Zima, J. (2001). **Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes. Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 31(4), 291–309. doi:10.1080/20014091076776
- 6 - ZUMAN, P. (1964). **CHAPTE introduction. Organic Polarographic Analysis**, 1–32. doi:10.1016/b978-0-08-013853-4.50010-8n
- 7 – BAKIR. D, SHEIKH. M, MUALLA.H ,2004 - **Physical Chemistry 3**. Al-Baath University, first edition. Syria, 420
- 8 –BAKIR, D, NAQAR, S, 2010 - **The kinetics of chemical reactions**. Al-Baath University, first edition. Syria, 460.
- 9 -Grimshaw, J. (2000). **REDUCTION OF CARBONYL COMPOUNDS, CARBOXYLIC ACIDS AND THEIR DERIVATIVES. Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry**, 330–370. doi:10.1016/b978-044472007-8/50010-0

- 10 - Bard. A. J, Faulkner. L.R ,(2001), **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, 2nd edition, Chapter1, JOHN WILEY & SONS, INC, NewYork, pp.1-26.
- 11 - Nicholson, R. (1965). **Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics**. Analytical Chemistry, 37(11), pp.1351-1355.
- 12 - ZUMAN, P. (1964). **POLAROGRAPHIC INSTRUMENTATION. Organic Polarographic Analysis**, 32–60. doi:10.1016/b978-0-08-013853-4.50006-6
- 13 – MCMURRY.J,2007-**Fundamentals of Organic Chemistry**. Library of Congress Control Number: 2009938743.USA,677.
- 14 – Issa. F, Bazbouz. A, Lababidi. S, Syria.(2009). **Exercises in organic chemistry**. ALBaath University , Part One – 199.
- 15 - Zuman, P., Fijalek, Z., Dumanovic, D., & Sužnjević, D. (1992). **Polarographic and electrochemical studies of some aromatic and heterocyclic nitro compounds**, part I: General mechanistic aspects. Electroanalysis, 4(8), 783–794.

