

تأثير طبيعة الوسط وتركيز المحلول على الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية

طالب الدراسات العليا: عمران أحمد بلال

كلية: العلوم – جامعة: البعث

الدكتور المشرف: ديب باكير + د. صالح الرحيل

الملخص

تمّ في هذا البحث دراسة تأثير طبيعة الوسط و تركيز المحلول على الإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربونيلية في مركب البنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار:

- أظهرت الدراسة البولاروغرافية أن البنزوفينون يُرجع إلى (ثنائي فينيل ميتانول) في الوسط المائي المعتدل بالكترنين عند كمون نصف موجة (-1008.57 mV).
- بينت الدراسة الحركية لتفاعل الإرجاع أن التفاعل يجري بالآلية الانتشارية .
- في الوسط الحمضي أيضاً يُرجع البنزوفينون بالكترنين إلى (ثنائي فينيل ميتانول) ، وتتزاح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية.
- في الوسط القلوي يحدث الإرجاع بقمة واحدة تقابل إلكترون واحد وتشكّل جذر حر.

كلمات مفتاحية : الإرجاع الكهركيميائي، بولاروغرافية ، مسرى الزئبق ،كمون الإرجاع الآلية الانتشارية.

Effect of the nature of the medium and the concentration of the solution on the electrochemical reduction of benzophenone by the polarographic method

Summary

-The polarographic study showed that benzophenone is reduced to (diphenylmethanol) in a moderate aqueous medium with two electrons at a half-wave potential (-1008.57 mV).

-The kinetic study of the reduce reaction showed that the reaction takes place by the diffusion mechanism.

-In an acidic medium also, benzophenone is reduced to (diphenylmethanol) by two electrons, and the reduce potentials shift to the most positive values.

-In an alkaline medium, the reduction occurs with one peak corresponding to an electron and we obtain a free radical

Key words: electrochemical reduction, polarographic, mercury electrode, reduction potential, diffusion mechanism.

المقدمة

يُعتبر إرجاع الأدهيدات و الكيتونات إلى كحول أحد الموضوعات الهامة في الاصطناع العضوي ، عادة ما يتم تنفيذ ذلك باستخدام الهيدريدات كحفازات أو الهدرجة التحفيزية [1]

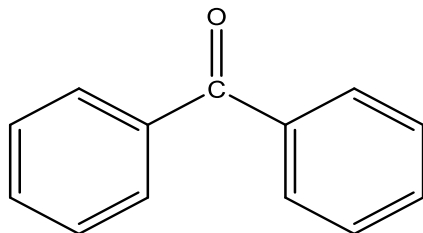
يتم استخدام حفاز المنغيز في تفاعلات الهدرجة للكيتونات و الأدهيدات من أجل الحصول على الكحولات الموافقة ، توفر آلية التفاعل بهذه الطريقة انتقائية لهدرجة الرابطة (C=O) بشكل تفضيلي على الرابطة (C=C) [2] ، حيث تُعتبر الكحولات مواد وسيطة هامة و ركائز أساسية في الاصطناع العضوي [3].

ومع ذلك فإن استخدام كمية قليلة من الحفازات أو الكواشف المعدنية الخطرة أو الأنزيمات باهظة الثمن هو مسألة ذات أهمية اقتصادية و بيئية.

تُعتبر البولاروغرافية من طرائق التحليل الكهركيميائي، يتم من خلالها قياس التيار الناتج عن تسليط كمون معين في خلية التحليل ، و 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%) [4,5].

انخفاض التكاليف و السرعة و الحساسية العالية ، تجعل الطرائق الاستقطابية في مقدمة الطرائق التحليلية المعروفة على الرغم من انتقائيتها المحدودة [6].

البنزوفينون (BF) هو مركب كيميائي عضوي من مجموعة الكيتونات العطرية ، له الصيغة الكيميائية $(C_6H_5)_2CO$:



Benzophenone

و يُعرف باسم ثنائي فينيل كيتون (Diphenyl Ketone) ، وهو مركب صلب بلوري أبيض اللون في الشروط القياسية من الضغط و درجة الحرارة.

يُستخدم البنزوفينون كبادئ للتصوير في تطبيقات المعالجة بالأشعة فوق البنفسجية ، كما يُستخدم في صناعة الأحبار والطلاء الشفاف المُستخدم في الطباعة ، كما يُستخدم كمانع للأشعة فوق البنفسجية من إتلاف الروائح و الألوان في بعض منتجات مثل العطور و الصابون، كما يُضاف للعبوات البلاستيكية كمانع للتحلل الضوئي للبوليميرات بواسطة الأشعة فوق البنفسجية، و في التطبيقات البيولوجية تُستخدم البنزوفينونات على نطاق واسع كمسبار فيزيائي ضوئي لتحديد و تخطيط تفاعلات البيبتيد و البروتين [7]

يُحضر البنزوفينون إما من تفاعل البنزن مع رباعي كلورو الميثان ، ثم إجراء حلمهة لمركب كلوريد البنزيل الناتج ، أو من تفاعل أسيلة (فريدل - كرافت) لمركب كلوريد البنزويل بوجود حمض لويس ، كما يمكن أن يُحضر من أكسدة ثنائي فينيل الميثان بأوكسجين الهواء على حفاز من النحاس [8]

هدف البحث :

- 1- دراسة الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربونيلية (C^-) في مركب البنزوفينون باستخدام الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية).
- 2- دراسة حركية الإرجاع الكهركيميائي من خلال دراسة تأثير سرعة المسح على العملية المسروية.
- 3- دراسة تأثير طبيعة الوسط و تركيز المحلول على سير التفاعل الكهركيميائي و النواتج .
- 4- تحديد الآلية التي تحدث بها تفاعلات الإرجاع و اقتراح المعادلات المناسبة.

المواد و الأجهزة المستخدمة :

- 1- المحاليل المائية المستخدمة :
بنزوفينون (10^{-3} M) (Quali Kems 99%).
حمض كلور الماء (HCl, 0.5 M) ،هيدروكسيد الصوديوم
(NaOH , 0.5 M AVONCHEM 99%) تم تحضير جميع المحاليل باستخدام ماء ثنائي التقطير .
- 2- الأجهزة المستخدمة :
- محطة (فولت-أمبيرومتريّة) من طراز: (Metrohm computrece 797VA).
- جهاز الماء المُقطّر .
- مقياس الـ (pH).
- دوارق ، بياشر ، ماصات ، سلندرات ، و زجاجيات مختلفة.

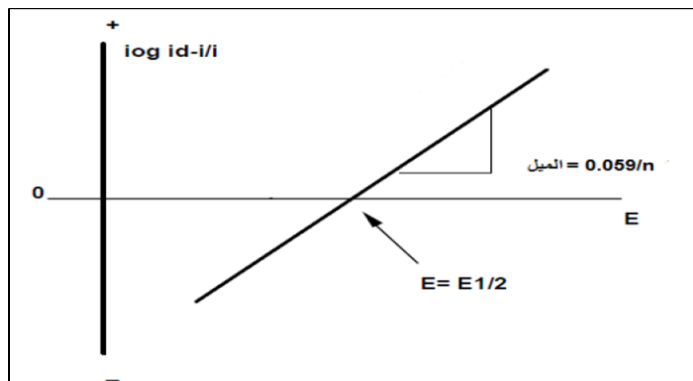
طريقة حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة في الطريقة البولاروغرافية ، [9,10]:

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:

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

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 $\frac{0.059}{an}$ ومنه نحدد (**n**) عدد الإلكترونات المنتقلة كما هو موضح في الشكل التالي :



الشكل (1) : يبين كيفية حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية

خطوات حساب (α) [10 , 11]:

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

$$\eta = E_{eq} - E$$

η : 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 :

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

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) :

$$b = \frac{2,303RT}{anF} , a = - \frac{R.T}{anF} . \ln i_0$$

i_0 : تيار التبادل ، F: ثابت فاراداي و يساوي $(96500 \text{ C.mol}^{-1})$ ، R: ثابت

تفاوتت قيمة (a) بشكل كبير من معدن لمعدن آخر و كانت صغيرة جداً للزئبق و الرصاص ، قيمة (b) تتناسب مع درجة الحرارة المطلقة.

3- نوجد المقدار $(\log i_0)$ حيث (i_0) تيار التبادل ، من العلاقة :

$$\log (i_0) = - \frac{a}{b}$$

4- باستخدام العلاقة :

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

K_s^m : ثابت سرعة التفاعل المباشر المقاس ، C_0 : تركيز المادة الأولية في عمق المحلول، C_R° : 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) .

الدراسة المرجعية:

- درس كل من Jacques simont وآخرين من فرنسا الإرجاع الكهروكيميائي للكيتونات العطرية على مسرى البلاتين ووجدوا أن الأشكال المرجعة يمكن أن تتفاعل على مسرى البلاتين بشكل غير متوقع عند كمونات سلبية وتنتج مركبات عضوية هامة . [17]

- درس كل من Achille inest وآخرين من إيطاليا الألكلة الكهروكيميائية للكيتونات الحلقية والخطية وقاموا باصطناع الكيتونات الألكيلية الحلقية والخطية

عن طريق الإرجاع الكهروكيميائي ووجدوا أن إرجاع هاليدات الألكيل يتضمن تشكل راديكالات وسطية. [18]

- درس كل من Yoshitomo وآخرين من اليابان الإرجاع الكهروكيميائي للكيتونات والألدهيدات على مسرى الغرافيت وانطلقوا في دراستهم من أن الإرجاع الكهروكيميائي للألدهيدات والكيتونات إلى أغوال واحد من الموضوعات الهامة في الاصطناع العضوي وأن هذا النوع من الإرجاع يتم عادة باستخدام محاليل المعادن كحفازات والهدرجة الحفزية وهذا أمر مكلف وملوث والبديل المقترح كان الإرجاع الكهروكيميائي حيث قاموا بإجراء تعديل على مسرى الغرافيت باستخدام معقدات النيكل. [19]

- قام كل من R. KANAKAM and M. S. V. PATHY [20] بدراسة الإرجاع الكهروكيميائي لأحماض المالينيك و الفوراميك باستخدام مسرى الرصاص الدوار، تم الحصول على مردود تفاعل بنسبة 95% عند كثافة تيار 20 A/DC^2 ، و مقارنة النتائج باستخدام مسرى الرصاص الدوار مع تلك التي تم الحصول عليها باستخدام مسرى ثابت تحت ظروف متطابقة من كثافة التيار و درجة الحرارة.

- درس كل من Y. M. TEMERK and A. Z. ABUZUHRI [21] السلوك البولاروغرافي لبعض الهيدروكربونات الأريلية البنزوية على مسرى الزئبق القطار ، مثل:

anisylidene benzoic hydrazide (ABH), furfurylidene benzoichydrazide (FBH) and acetophenone benzoic hydrazide (Acet.BH)

- في محاليل موقية تحوي 40% إيتانول ، في مجال حموضة (8.1 – 3.7) و لوحظ في جميع المركبات موجة إرجاع للزمرة C- N ، في حين أن الزمرة (-CO-) كانت غير نشطة اتجاه تفاعل الإرجاع بسبب التأثير الميزوميري للمجموعة الأمينية المجاورة.
- في الوسط القلوي (pH = 8.3) تظهر موجة ثانية عند كمونات أكثر سلبية بسبب إرجاع زمرة الألهيد أو الكيتون.
- درس كل من:

[22] B. PADUSZEK-KWIATEK and M. K KALINOWSKI

تأثير الحموض الكربوكسيلية على الإرجاع الكهروكيميائي للبنزوفينون في محلول N,N-DIMETHYLFORMAMIDE. ، حيث تمت دراسة تأثير ثمانية أحماض كربوكسيلية على الإرجاع البولاروغرافي للبنزوفينون وُجد أن إرجاع البنزوفينون يتم عند كمونات أكثر إيجابية من تلك المعروفة للبنزوفينون لوحده ، و بالتالي زيادة سهولة إرجاع البنزوفينون.

النتائج و المناقشة :

دراسة تأثير طبيعة الوسط و تركيز المحلول على الإرجاع الكهروكيميائي للبنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار:

1 - في الوسط المائي المعتدل:

قمنا بدراسة الإرجاع الكهروكيميائي للبنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار و اقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل و معادلة التفاعل الحاصل و ناتج التفاعل وذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروبة الحاصلة، من

أجل ذلك قمنا بحساب معامل نقل الشحنة (α)، من خلال تحضير سلسلة عيارية من محلول البنزوفينون بالتراكيز الآتية :

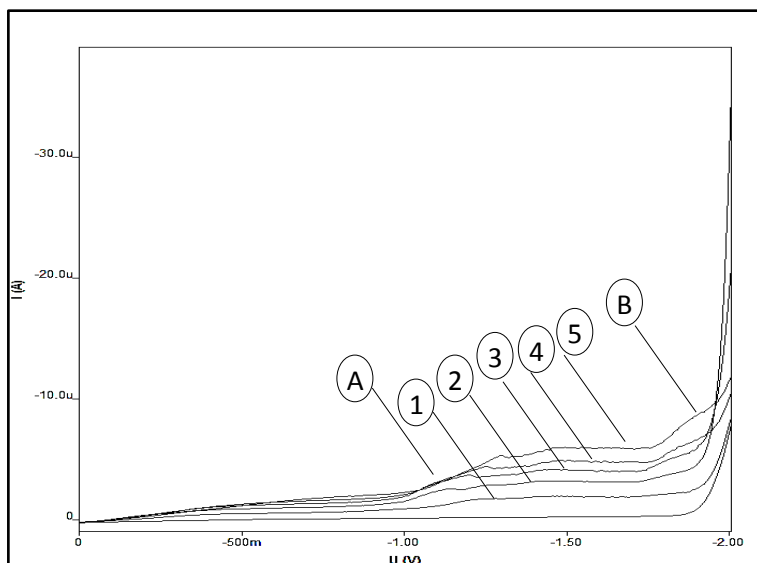
$$C_1=4.76 \times 10^{-5}, C_2=9.09 \times 10^{-5}, C_3=1.304 \times 10^{-4}, C_4=1.66 \times 10^{-4} \\ C_5=2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$$

و ذلك في خلية تحوي على الكهليليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) باستخدام ماء ثنائي التقطير في التحضير.

أجرينا الإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن (Ag/AgCl) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة.

حدّنا البارامترات الآتية: كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-2000 mV) ، سرعة المسح (100 mV.s^{-1}) ، والقرقرة بغاز الآزوت النقي لمدة عشرة دقائق باستخدام جهاز (Metrohm computece 797VA).

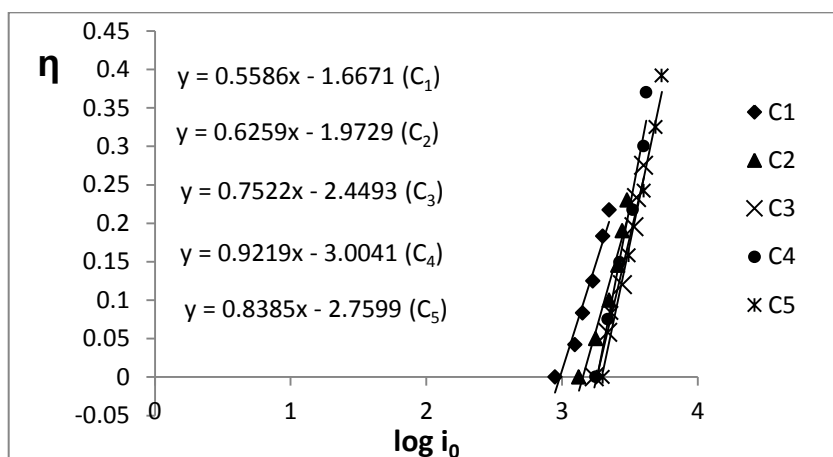
و بالاعتماد على طريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين عند كل تركيز توضحان تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق موضحة بالشكل (2) :



الشكل (2) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (BF) في وسط مائي معتدل بحوي الكهرليت الداعم (0.5 M) KCl بطريقة التيار المستمر (DC)

1 – $4,76 \cdot 10^{-5}$ M ,2- $9,09 \cdot 10^{-5}$ M ,3- $1,304 \cdot 10^{-4}$ M ,4- $1,66 \cdot 10^{-4}$ M ,5 – $2,307 \cdot 10^{-4}$ M

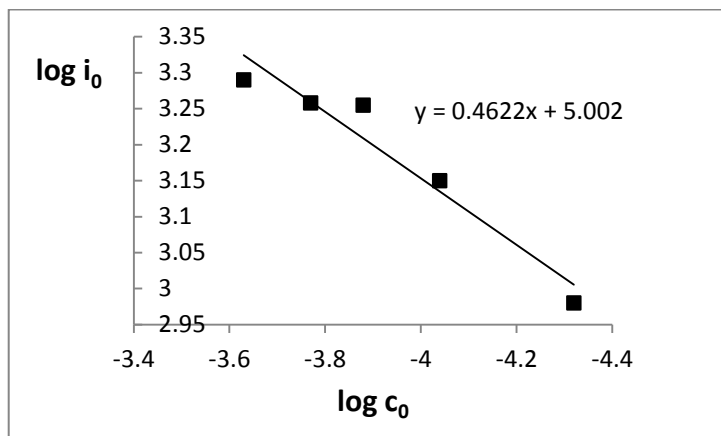
قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز، و ذلك بالنسبة للموجة الأولى (A) ، و حصلنا على الشكل الآتي:



الشكل(3): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المار خلال العملية المسروية لإرجاع البنزوفينون في الوسط المعتدل عند تراكيز :

1- $4,76 \cdot 10^{-5}$ M ,2- $9,09 \cdot 10^{-5}$ M ,3- $1,304 \cdot 10^{-4}$ M ,4- $1,66 \cdot 10^{-4}$ M ,5- $2,307 \cdot 10^{-4}$ M

: لحساب معامل النقل (α) نرسم التمثيل البياني لتغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) :



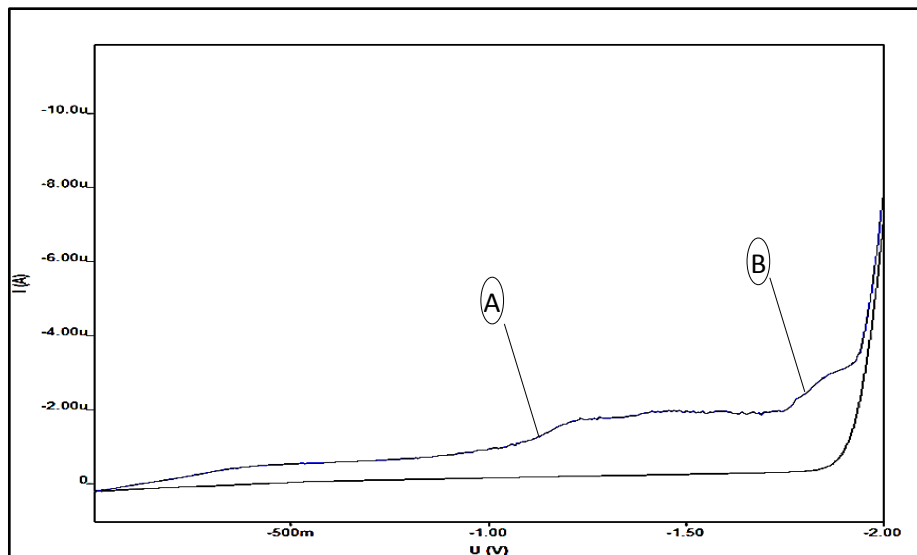
الشكل (4) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) لمركب (BF) في الوسط المائي المعتدل

$$y = 0.4622x + 5.002 , \alpha = 1 - m , \alpha = 0.5378$$

حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهروكيميائي لمركب البنزوفينون على مسرى الزئبق في الوسط المائي المعتدل :

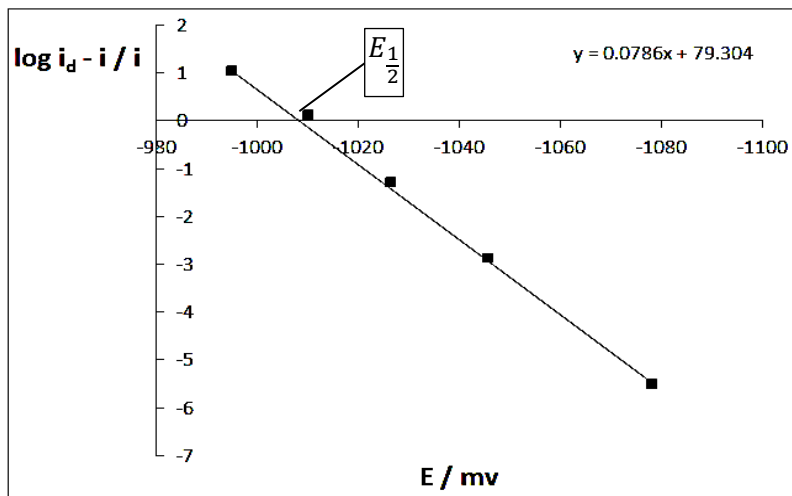
حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحتوي على البنزوفينون بتركيز (10^{-3} M) و الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا في التحضير ماء ثنائي التقطير، درسنا الإرجاع الكهروكيميائي للعينة على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلّقة .

بطريقة التيار المستمر (DC) تم وضع (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl في الخلية و أضفنا إليها (1 ml) من محلول البنزوفينون (10^{-3} M) ليصبح تركيز المادة الفعالة كهروكيميائياً في الخلية ($4,76 \times 10^{-5}$ M) ، وبعد المسح حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين ، كما في الشكل الآتي :



الشكل (5) : الموجتين البولاروغرافيتين الموافقتين لإرجاع البنزوفينون ($4.76 \times 10^{-5} M$) في الوسط المائي المعتدل بوجود الكهرليت الداعم KCl ($0.5 M$) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)

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

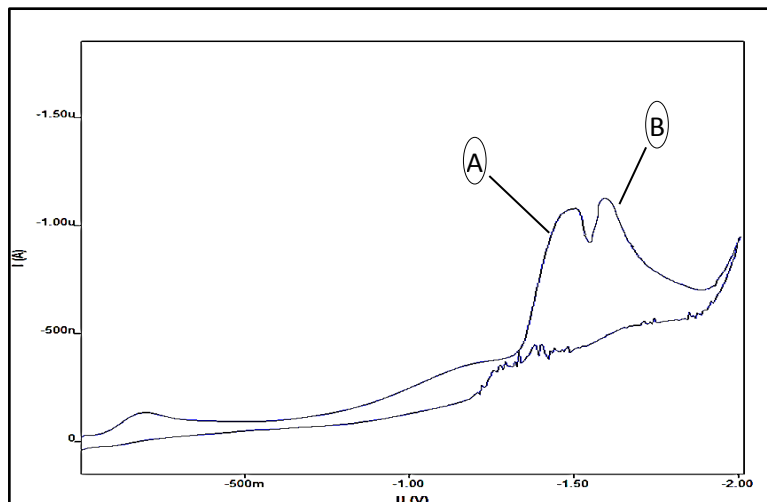


الشكل (6) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون وذلك للقيمة (A) على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل.

$$y = 0.0786x + 79.304 , m = 0.0786 , n = 1.3 \approx 1e^-$$

وبالتالي يكون عدد الإلكترونات المنقولة خلال العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون على مسرى الزئبق القطار بالطريقة البولاروغرافية يساوي ($1e^-$) وذلك من أجل القيمة (A)، ومن الشكل (6) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة للبنزوفينون ($E_{\frac{1}{2}} = -1008.57 \text{ mV}$) ، وذلك للقيمة (A).

درسنا العينة نفسها على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) ، وحصلنا على قمتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم ، ولوحظ كمون الإرجاع للقيمة (A) عند ($E_B = -1583.3 \text{ mv}$) و للقيمة (B) عند ($E_A = -1500 \text{ mv}$) :



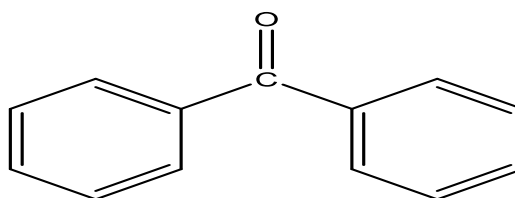
الشكل (7) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($4.76 \times 10^{-4} M$) في الوسط المعتدل بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

يمكننا حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (B) من الشكل (7) ، من خلال مقارنة الارتفاعات ، باعتبار أن القمتين لنفس المركب و في نفس المحلول.

نلاحظ من الشكل (7) أن ارتفاع القمة (B) يساوي تقريباً ارتفاع القمة (A) ، وبما أننا وجدنا حسابياً أن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (A) يساوي ($1e^-$) ، فإن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (B) يساوي أيضاً ($1e^-$).

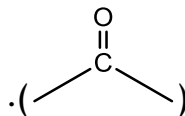
المناقشة :

بالنظر إلى الصيغة النظرية لمركب (BF) :



Benzophenone

نلاحظ أنه و ضمن شروطنا التجريبية ، يحوي المركب على زمرة وحيدة قابلة للإرجاع



الكهركيميائي على مسرى الزئبق القطار و هي زمرة الكربونيل ().

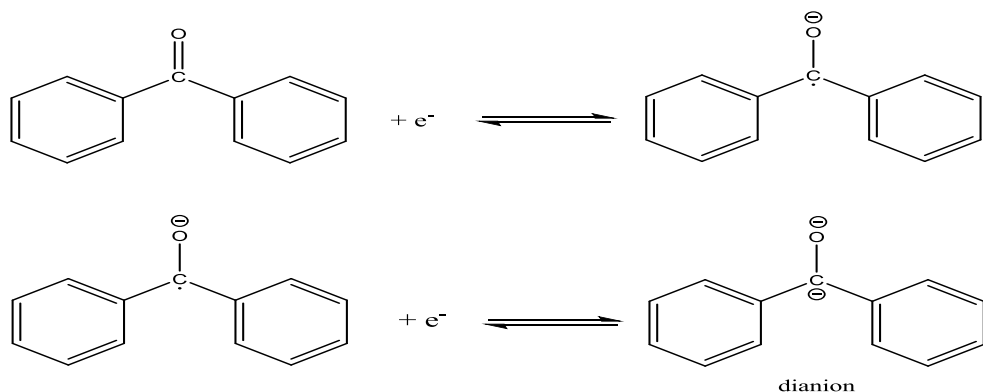
هذا يعني أن القمتين (A , B) الظاهرتين في الشكل (7) عائدتين إلى الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربونيلية فقط، و بالتالي فإن الزمرة الكربونيلية في البنزوفينون تُرجع في خطوتين كل خطوة تقابل انتقال إلكترون واحد.

التقارب الحاصل بين القمتين (A , B) في الشكل (7) يشير إلى سرعة انتقال الإلكترون الثاني إلى الزمرة الكربونيلية.

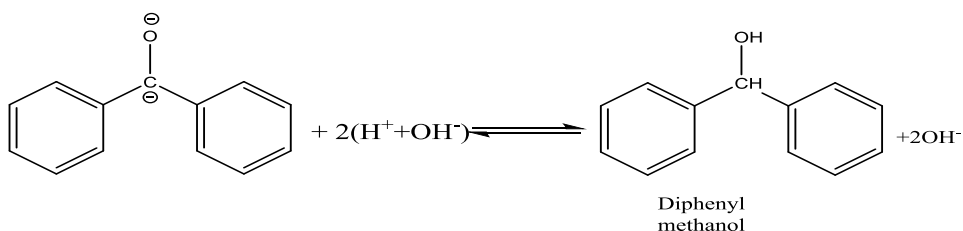
بما أن الخطوة الأولى في إرجاع المركبات الكربونيلية تتم بإضافة إلكترون إلى مجموعة الكربونيل لتكوين جذر أنيوني [12] فإنه و بناء على ما سبق يمكننا اقتراح آليتين لتفاعل الإرجاع الكهركيميائي الحاصل :

الآلية (1) :

تتضمن هذه الآلية انتقال إلكترونين إلى جزيء (BF) يتبعهما انتقال بروتونين حسب الترتيب $(e^- e^- H^+ H^+)$ ، أي في الخطوة الأولى ينتقل إلكترون و نحصل على أنيون جذري و في الخطوة الثانية ينتقل إلكترون ثانٍ و نحصل على ديانيون ، حسب المعادلات



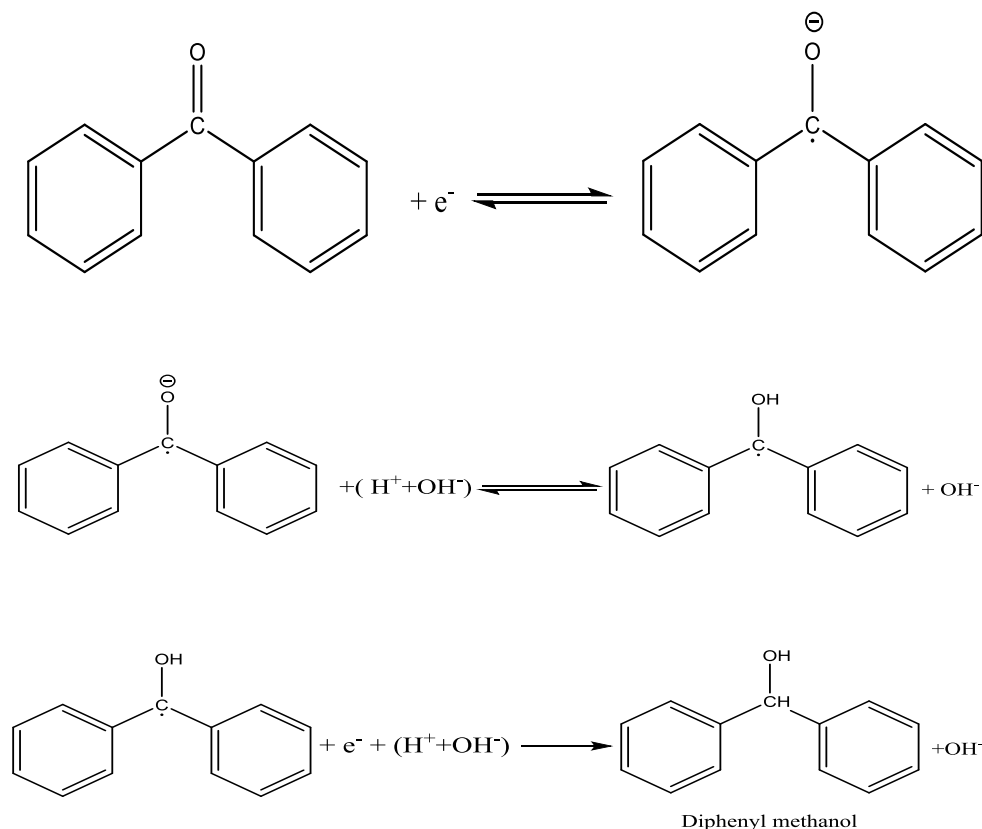
ثم تُضاف البروتونات انطلاقاً من الديانيون :



ويكون الناتج النهائي للإرجاع الكهركيميائي لجزيء (BF) وفق هذه الآلية هو كحول (ثنائي فينيل ميثانول) و هو كحول ثانوي.

الآلية (2) :

تتضمن هذه الآلية انتقال إلكترون و بروتون في الخطوة الأولى ، و إلكترون و بروتون في الخطوة الثانية حسب الترتيب $(e^- H^+, e^- H^+)$ ، أي نحصل في الخطوة الأولى على أنيون جذري يخضع لبروتون ليتحول إلى جذر معتدل ، ثم يُضاف في الخطوة الثانية إلكترون و بروتون آخر و نحصل على الناتج النهائي للتفاعل ، و بالتالي لا تتضمن هذه الآلية تشكل الديانيون حسب المعادلات :

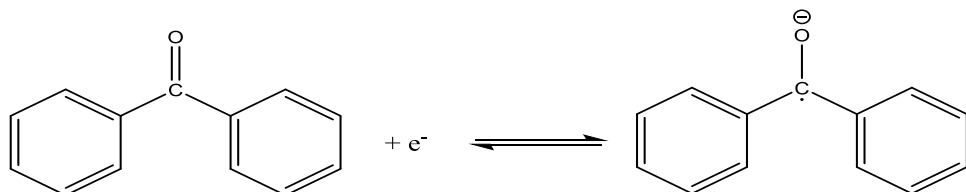


و يكون الناتج النهائي أيضاً كحول (ثنائي فينيل ميثانول).

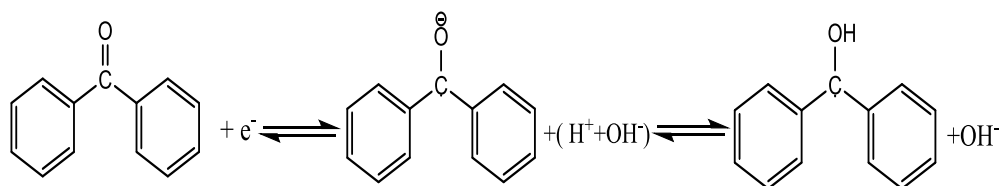
الانتقائية الكمونية :

من الشكل (7) نلاحظ أن القمة (A) الموافقة لانتقال الإلكترون الأول في عملية الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربونيلية في مركب (BF) ، نحصل عليها عند كمون ($E_A = -1500 \text{ mv}$) ، و القمة (B) الموافقة لانتقال الإلكترون الثاني نحصل عليها عند كمون ($E_B = -1583.3 \text{ mv}$) ، و بالتالي لو أخذنا البارامترات الآتية : كمون بداية الإرجاع (0.0 mv) ، كمون نهاية الإرجاع (-1550 mv) عند نفس التركيز و سرعة المسح و الشروط التجريبية الأخرى ، سوف نحصل على القمة (A) فقط الموافقة

لإرجاع الزمرة الكربونيلية بإلكترون واحد ، دون حدوث لانتقال الإلكترون الثاني، و بالتالي يتوقف التفاعل عند الحصول على الانيون الجذري حسب الآلية (1) :



و تشكل الجذر المعتدل حسب الآلية (2) :

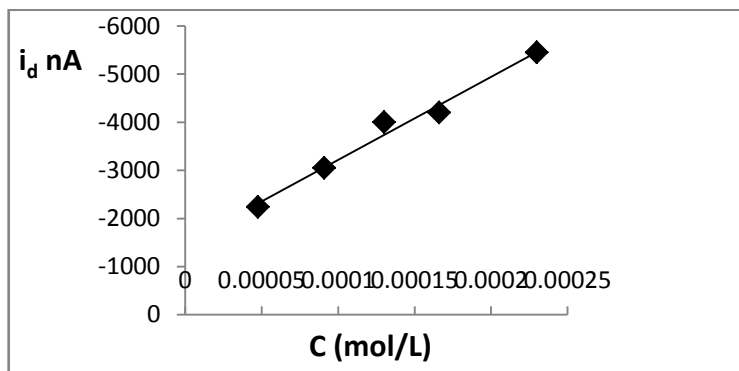


دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المائي المعتدل :

درسنا تأثير تغير تركيز البنزوفينون على إرجاعه الكهركيميائي معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز (10^{-3} M) ، وضعنا (20 ml) من الكهليليت الداعم KCl (0.5 M) في الخلية و أضفنا محلول (BF) بالتدريج (1 ml) في كل دفعة ، ورسم المنحني البياني بعد كل إضافة في وسط مائي معتدل، كما في الشكل (2).

بالنسبة للقمة (A):

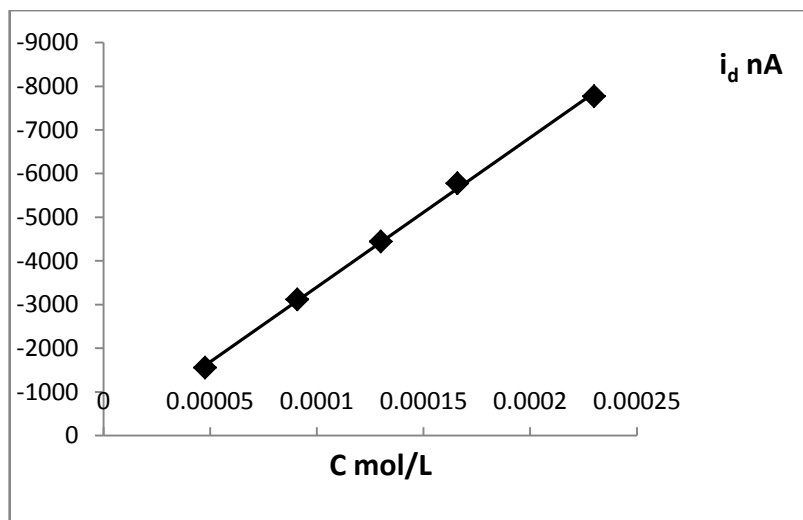
مثلنا بيانياً تغيرات شدة التيار مع التركيز وحصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل :



الشكل (8) : التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز (BF) على شدة التيار الحدي للقمعة (A)

بالنسبة للقمعة (B):

مثلنا بيانياً تغيرات شدة التيار مع التركيز وحصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل :



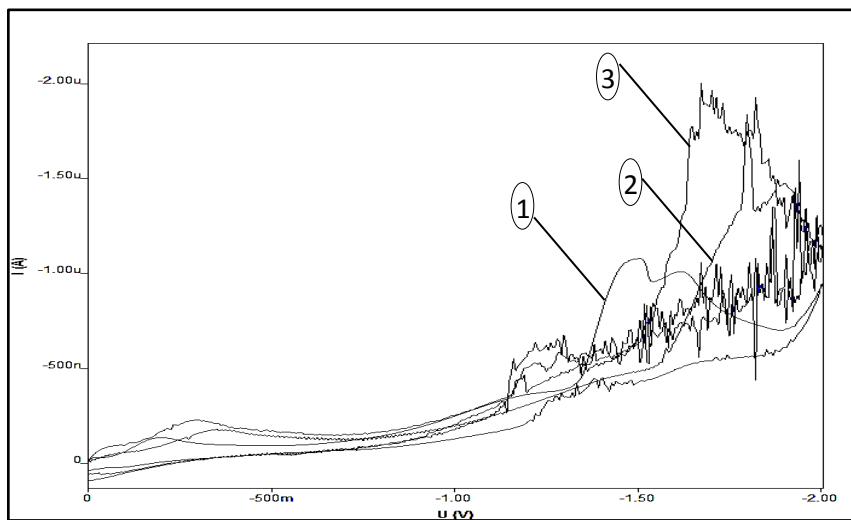
الشكل (9) : التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز (BF) على شدة التيار الحدي للقمعة (B)

المناقشة و التفسير :

نلاحظ أن إرجاع البنزوفينون بدأ تقريباً عند نفس الكمون لكل قمة و ذلك ضمن مجال التركيز المدروس ، و نلاحظ أن قمة تيار الإرجاع تزداد مع ازدياد التركيز ، يعود ذلك إلى زيادة كمية المادة الفعالة كهركيميائياً الواصلة إلى سطح المسرى مع زيادة التركيز كما نلاحظ أن شدة تيار الإرجاع تزداد إلى قيمة معينة فقط ، و لم نلاحظ أي زيادة أخرى في شدة التيار مع زيادة التركيز .

دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل :

درسنا تأثير سرعة المسح على عملية الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى قطرة الزئبق المعلقة ، معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية بوجود المسرى المقارن $Ag/AgCl$ في وسط مائي معتدل ، بوجود الكهليليت الداعم $KCl (0.5 M)$ وحصلنا على الشكل (10) :



الشكل (10) : تأثير تغير سرعة المسح على قمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون بتركيز $(4.76 \times 10^{-5} M)$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

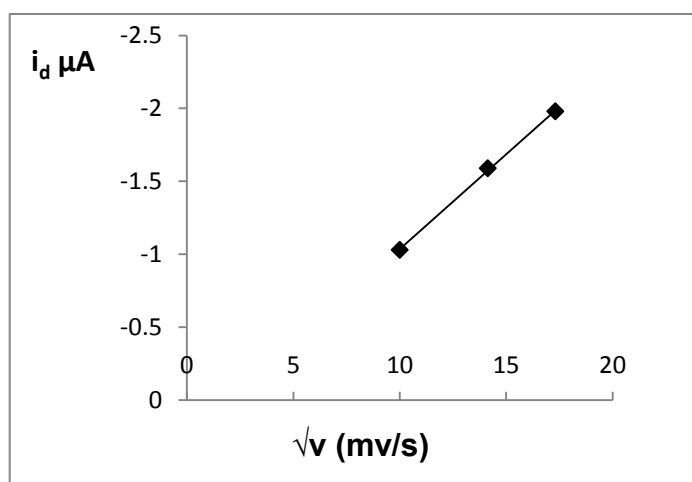
1 – 100 mv/s 2- 200 mv/s 3- 300 mv/s

و بالاعتماد على معادلة (راندليس - سيفك): [13-14]

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

A: مساحة سطح المسرى، D: معامل الانتشار

مثلنا بيانياً تغيرات التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح و حصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة في الشكل التالي :



الشكل(11): تغيرات شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل بدلالة

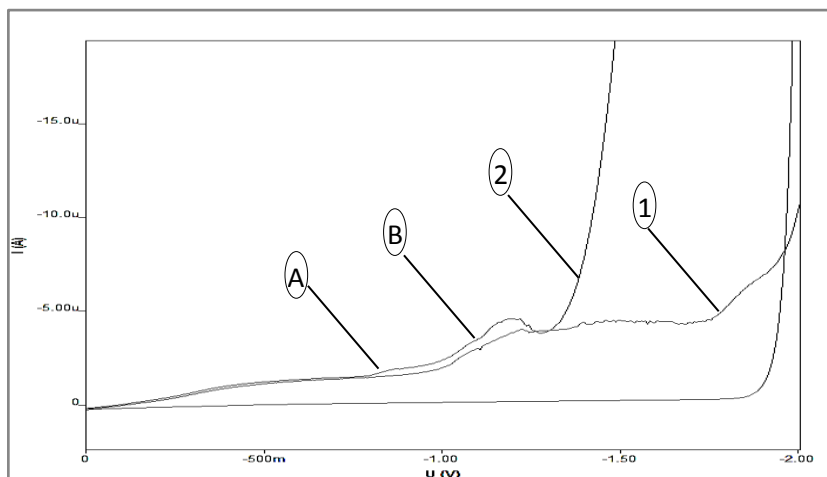
الجذر التربيعي لسرعة المسح بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الشكل (10) انزياح قمم التيار نحو الكمونات الأكثر سلبية مع ازدياد سرعة المسح كما نلاحظ ازدياد ارتفاع القمة مع زيادة سرعة المسح ، وبما أن ارتفاع قمة التيار يتناسب طردياً مع التركيز ، هذا يدل على ازدياد تركيز المادة الفعالة على سطح المسرى مع زيادة سرعة المسح ، كما يمكن أن نرد زيادة ارتفاع قمة التيار مع زيادة سرعة المسح إلى تناقص زمن مرور التيار مع زيادة سرعة المسح ، ومن هنا يمكن القول أن تفاعل

الإرجاع يخضع للآلية الانتشارية و ونسبي التيار المار في هذه الحالة ب (تيار الانتشار).

2- في الوسط الحمضي :

حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز (10^{-3} M) ، أخذنا منها (4 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهليليت الداعم KCl (0.5 M) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية (1.66×10^{-4} M) ، و أضفنا إلى الخلية (0.05 ml) من حمض كلور الماء (0.5M) HCl ليصبح تركيز الحمض في الخلية (1.03×10^{-3} M) لنحصل على محلول فيه (pH=2.98)، ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار معتمدين طريقة التيار المستمر (DC)، وحصلنا على الشكل الآتي:



الشكل (12) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون (1.66×10^{-4} M) في الكهليليت الداعم KCl

في وسط حمضي بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار :

1: وسط معتدل ، 2: وسط حمضي (pH = 2.98)

الجدول (1) : تأثير الوسط الحمضي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$)

ملاحظات	pH	i_d (nA)		E (mV)		الوسط
		B	A	B	A	معتدل
قمتين	7	-7380.79	4095.14	1933.16	1283.22	
قمتين	2.98	-4642.75	-2023.76	-1199.92	-891.51	حمضي $1.03 \times 10^{-3} \text{ M}$ HCl

المناقشة و التفسير :

من الشكل (12) و الجدول (1) الموافق ، و بالمقارنة بين الخط (1) العائد لإرجاع البنزوفينون في وسط مائي معتدل و الذي تظهر فيه قمتي إرجاع كل منها عائدة لإلكترون واحد ، و الخط (2) العائد لإرجاع البنزوفينون في وسط حمضي ، نلاحظ الآتي :

- ظهور قمتي إرجاع في كلا الوسطين.
- انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية.
- انخفاض في قمة تيار الإرجاع في الوسط الحمضي مقارنة مع الوسط المعتدل.

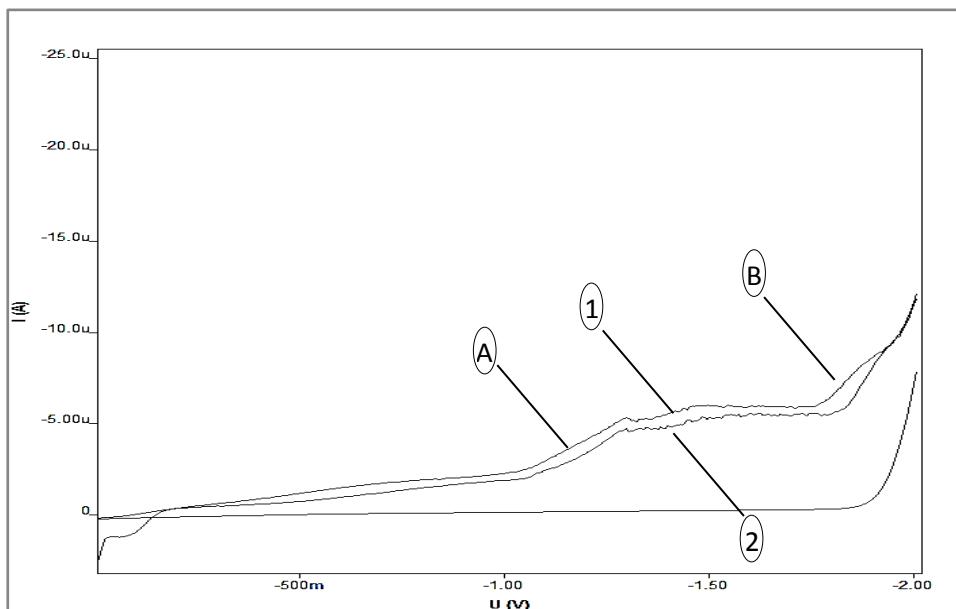
انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية يشير إلى ازدياد سهولة الإرجاع ، وهذا سببه وجود الحمض الذي يلعب دور مانح بروتون قوي حيث يزداد معدل إمداد البروتون الذي يكون سريع كفاية ليتم إرجاع الجذور المتكونة على الفور [15] ، أي أن انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية سببه إرجاع بروتونات الحمض، كما يعود

الانخفاض الحاصل في قمة تيار الإرجاع لكلا القمتين في الوسط الحمضي أيضاً إلى زيادة معدل نقل البروتون نتيجة وجود الحمض المانح القوي للبروتون.

3 - في الوسط القلوي :

حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز (10^{-3} M) ، أخذنا منها (6 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهليليت الداعم KCl (0.5 M) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية (2.307×10^{-4} M) ، و أضفنا إلى الخلية (0.05 ml) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.5 M) ليصبح تركيز الأساس في الخلية (9.5×10^{-4} M) و (pH = 10.9) ، ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار معتمدين طريقة التيار المستمر (DC)، و حصلنا على الشكل الآتي

:



الشكل (13) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم

KCl في وسط أساسي ($9.5 \times 10^{-4} \text{ M}$) NaOH بطريقة التيار المستمر (DC) :

1: وسط معتدل ، 2: وسط أساسي ($\text{pH} = 10.9$)

الجدول (2) : تأثير الوسط القلوي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي

للبنزوفينون ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار

ملاحظات	pH	i_d (nA)		E (mV)		الوسط
		B	A	B	A	
قمتين	7	-9142.79	-5714.27	-1916.5	-1433.16	معتدل
قمة واحدة	10.9	-4714.21		-1543.33		أساسي $9.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ NaOH

المناقشة و التفسير :

من الشكل (13) و الجدول (2) الموافق ، و بالمقارنة بين الخط (1) العائد للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل و الذي تظهر فيه قمتين كل قمة تقابل انتقال إلكترون واحد ، و الخط (2) في الوسط القلوي نلاحظ ما يلي :

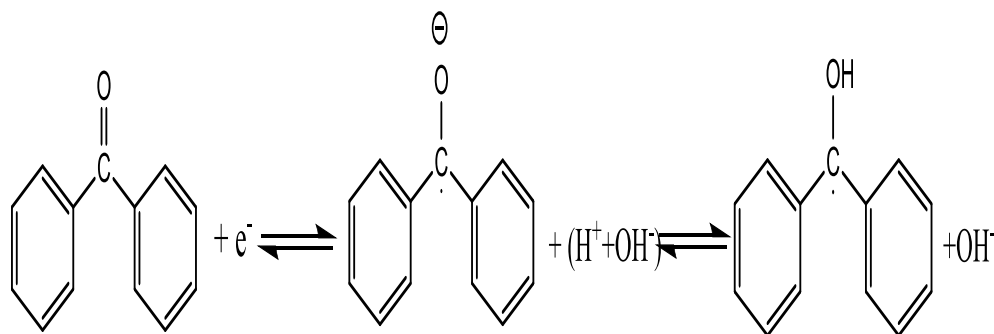
- اختفاء القمة الثانية الظاهرة في الوسط المعتدل.
- يُرجع جزيء البنزوفينون في الوسط القلوي بقمة واحدة عائدة لإلكترون واحد.
- ينزاح كمون الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط الأساسي إلى كمونات أكثر سلبية.

- انخفاض شدة التيار الحدي المقابل للإرجاع في الوسط الأساسي مقارنة مع الوسط المعتدل.

اختفاء القمة الثانية يمكن تفسيره بأنه عند زيادة قيمة الـ pH يكون معدل نقل البروتون إلى الأنيون لم يعد كافياً لتحويل ناتج نقل الإلكترون الأول إلى جذر قابل للإرجاع بسهولة حيث تختفي القمة الثانية أو تُحجب بواسطة التيار الداعم و لا يمكن قياسها [15]

الانزياح الحاصل في كمون إرجاع البنزوفينون إلى الكمونات الأكثر سلبية و كذلك الانخفاض الحاصل في قمة تيار الإرجاع في الوسط الأساسي مقارنة مع الوسط المعتدل يشير إلى ازدياد صعوبة الإرجاع ، ويمكن تفسير ذلك بالاعتماد على معدل نقل البروتون فكلما ازدادت قيمة الـ pH فوق الـ (7) أدى ذلك إلى انخفاض معدل نقل البروتون [16] أي أن إمداد أيونات (H^+) يكون غير كافٍ لذلك يحدث الإرجاع عند كمونات أكثر سلبية أي تزداد صعوبة الإرجاع.

كما أن الانزياح الحاصل في كمون الإرجاع إلى قيم أكثر سلبية في الوسط الأساسي يشير إلى أن نقل البروتون يحدث في خطوة لاحقة لنقل الإلكترون، و بالتالي يمكن اقتراح آلية للإرجاع الكهركيميائي لجزء (BF) على مسرى الزئبق القطار في الوسط الأساسي تشمل انتقال إلكترون واحد و بروتون واحد إلى جزء (BF) حسب التتابع ($e^- H^+$) ، و يكون الناتج النهائي لإرجاع البنزوفينون في الوسط الأساسي هو جذر حر معتدل :



الاستنتاجات و التوصيات :

- 1- يمكن استخدام الطريقة البولاروغرافية بكفاءة عالية في إرجاع المركبات الحاوية على الزمرة الكربونيلية على مسرى الزيتيق القطار.
- 2- بينت الدراسة البولاروغرافية أنه في الأوساط المائية المعتدلة، يُرجع مركب البنزوفينون كهروكيميائياً بالكترولين وبفمتين و ينتج مركب ثنائي فينيل ميتانول.
- 3- في الوسط الحمضي ، تنزاح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية و نحصل على مركب ثنائي فينيل ميتانول.
- 4- في الوسط القلوي ، تختفي القمة الثانية و يُرجع البنزوفينون بقمة واحدة تقابل إلكترون واحد و نحصل على جذر حر.
- 5- بينت الدراسة الحركية أن تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون يحصل بالآلية الانتشارية.
- 6- نوصي بالاستفادة من هذه الدراسة ، في استخلاص المركبات الناتجة و عزلها بالطرائق العضوية المعتمدة.

المراجع :

- 1 - KASHIWAI, Y., KIKUCHI, C., KURASHIMA, F., & ANZAI, J. 2002- **Electrocatalytic reduction of aldehydes and ketones on nickel(II) tetraazamacrocyclic complex-modified graphite felt electrode**, Journal of Organometallic Chemistry, 662(1-2), 9–13. doi:10.1016/s0022-328x(02)01854-
- 2 - OKIN, I., & SIEWERT, I. (2020). **Chemoselective Electrochemical Hydrogenation of Ketones and Aldehydes with a Well- Defined Base-Metal Catalyst. Chemistry** – A European Journal, 26(62), 14137–14143. doi:10.1002/chem.202002075
- 3 - ZHANG, S., LI, L., LI, J., SHI, J., XU, K., GAO, W., ... FINDLATER, M. (2021). **Electrochemical Arylation of Aldehydes, Ketones, and Alcohols: from Cathodic Reduction to Convergent Paired Electrolysis**. Angewandte Chemie International Edition, 60(13), 7275–7282. doi:10.1002/anie.202015230
- 4 - - HASAN.S,2014- **Automated Chemical Analysis Electrolysis Methods** . Baghdad University , Iraq , Chapter II , 16
- 5 - AN, M., KAWAMATA, Y., & BARAN, P. S. (2017). **Synthetic Organic Electrochemical Methods Since: On the Verge of a Renaissance**. Chemical Reviews, 117(21), 13230–13319. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00397
- 6 - 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
- 7 - – Koberstein,J.T(2010),Turro,N.J,Coroll,GT,**Patterning dewettin in thin polymer films by spatially directed photo crasslim King**, Journal of collaid and interface scince,25112 : 556 – 560.
- 8 - Siegel,Hardo,Eggersderfer, Manfred(2005),"**Ketones" ullmannis Encyclopedia of industrial chemistry**, weinheim, Wiley-Vch
- 9 - - STRADINS, J. 1964. **Studies on the electrochemical mechanism of reduction of carbonyl compounds**. Electrochimica Acta, 9(6), pp.711-720.
- 10 - - BAKIR. D, SHEIKH. M, MUALLA.H ,2004 - **Physical Chemistry 3**. Al-Baath University, first edition. Syria, 420.

11 - - BAKIR, D, NAQAR, S, 2010 - **The kinetics of chemical reactions.** Al-Baath University, first edition. Syria, 460.

12 - 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

13 - - Bard. A. J, Faulkner. L.R ,(2001), **Electrochemical Methods Fundamentalsan Applications,** 2nd edition, Chapter1, JOHN WILEY & SONS, INC, NewYork, pp.1-26.

14 - Nicholson, R. (1965). **Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics.** Analytical Chemistry, 37(11), pp.1351-1355.

15 - Spritzer, L., & Zuman, P. (1981). **Polarographic reduction of aldehydes and ketones.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 126(1–3), 21–53. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(81\)80419-6](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(81)80419-6)

16 - Rusling, J. F., Segretario, J. P., & Zuman, P. (1983). **Polarographic reduction of aldehydes and ketones.** Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 143(1–2), 291–321.
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(83\)80270-8](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(83)80270-8)

17 - Charles Cougnon, Jacques Simonet. **Cathodic immobilization of p-acceptors such as aromatic ketones onto platinum interfaces under Dsuperdry conditions .** Journal of Electroanalytical Chemistry 531 (2002) 179 -186.

18 - ANTONELLA CURULLI and ACHILLE INESI. **ELECTROCHEMICAL ALKYLATION OF CYCLIC AND LINEA KETONES.****Electrochimica.** Vol.32,No.7,pp, 1117 - 1119. 1987.

19 - Yoshitomo Kashiwagi, Chikara Kikuchi, Futoshi Kurashima, Jun-ichi Anzai. **Electrocatalytic reduction of aldehydes and ketones on nickel(II) tetraazamacrocyclic complex-modified graphite felt electrode.** Journal of Organometallic Chemistry 662 (2002)

20 - Kanakam, R., Pathy, M. S. V., & Udupa, H. V. K. (1967).

Electroreduction of maleic and fumaric acids at a rotating cathode.

Electrochimica Acta, 12(3), 329–332. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(67\)80010-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(67)80010-0).

21 - Temerk, Y. M., & Abuzuhri, A. Z. (1980). **Polarographic**

behaviour of some arylidene benzoic hydrazides in solutions of varying pH at the dropping mercury electrode. Electrochimica Acta,

25(10), 1287–1291. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(80\)87135-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(80)87135-0)

22 - Paduszek-Kwiatek, B., & Kalinowski, M. K. (1984). **Effect of carboxylic acids on the cathodic reduction of benzophenone in N,N-dimethyl-formamide. Polarographic and CNDO/2 studies.**

Electrochimica Acta, 29(10), 1439–1442. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(84\)87024-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(84)87024-3)
