



دراسة تأثير الشروط التجريبية على الإرجاع الكهركيميائي لبعض الزمر الوظيفية في المركبات العضوية

أطروحة أعدت لنيل درجة الدكتوراه في الكيمياء الفيزيائية (الكيمياء الكهربائية)

إعداد الطالب : عمران أحمد بلال

بإشراف

ومشاركة الأستاذ الدكتور

الأستاذ الدكتور

صالح الرحيل

ديب باكير

كلية العلوم – جامعة البعث

كلية العلوم – جامعة البعث

العام الدراسي : 2021 – 2022م

الملخص

قمنا في هذا البحث بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لثلاث زمر وظيفية عضوية فعالة كهروكيميائياً ، وهي الزمرة الكربوكسيلية ($\text{COOH}-$) ، و زمرة الفورميل (الزمرة الألدهيدية) ($\text{CHO}-$) ، و زمرة الكربونيل (الزمرة الكيتونية) ($\text{CO}-$) ، في المركبات العطرية على مسرى الزئبق القطار في الأوساط المائية.

هدف بحثنا في الدرجة الأولى ، دراسة تأثير طبيعة الوسط و تركيب المحلول ، وبدرجة أهم تأثير وجود المتبادلات ذات الأفعال الإلكترونية الساحبة و المانحة ، و كذلك تأثير وجود ذرة مغايرة (حلقة غير متجانسة) ، على السلوك الكهركيميائي لتفاعل الإرجاع الكهركيميائي للزمر السابقة.

في المرحلة الأولى : درسنا الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ، واخترنا لذلك مركب حمض البنزويك ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) في البداية درسنا تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي لمركب حمض البنزويك ، ووجدنا أنه في الوسط المائي المعتدل تُرجع الزمرة الكربوكسيلية بـ ($4e^-$) ، و نحصل على مركب الفينيل ميتانول (الكحول البنزيلي) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) ، والتفاعل يخضع للآلية الانتشارية ، أما في الوسط الحمضي و الوسط القلوي ، لم تُسجل لدينا أي إشارة في المجال المدروس تدل على حدوث عملية الإرجاع .

من أجل دراسة تأثير وجود الزمر الساحبة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ، اخترنا مركب (4- نيترو حمض البنزويك) ، ووجدنا أن الزمرة الكربوكسيلية في الوسط المائي المعتدل تُرجع بـ ($4e^-$) و ينزاح كمون الإرجاع إلى القيم الأقل سلبية ، ونحصل على مركب (4- هيدروكسيل أمينو الكحول البنزيلي) ، و التفاعل يخضع للآلية الانتشارية و كان من اللافت تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي لمركب (4- نيترو حمض البنزويك) حيث وجدنا انزياح واضح في كمون إرجاع زمري الكربوكسيل و النيترو إلى الكمونات الأقل سلبية في الوسط الحمضي و حصلنا على مركب جديد و هو (4- أنيلين الكحول البنزيلي) ، أما في الوسط القلوي ، لاحظنا انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر سلبية ، و حصلنا على مركب جديد وهو (4- هيدروكسيل أمينو الكحول البنزيلي).

من أجل دراسة تأثير وجود الزمر المانحة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ، اخترنا مركب (4- كلورو حمض البنزويك) و مركب (2- هيدروكسي حمض البنزويك) ، في مركب (4- كلورو حمض البنزويك) تُرجع الزمرة الكربوكسيلية بـ ($4e^-$) و نحصل على مركب (4- كلورو الكحول البنزيلي) كناتج نهائي ، ونلاحظ انزياح واضح في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكمونات الأكثر سلبية و بالتالي تزداد صعوبة الإرجاع.

أما في مركب (2- هيدروكسي حمض البنزويك) (حمض السالسليلك) ، وخلافاً للمتوقع لاحظنا انزياح في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكمونات الأقل سلبية ، ويعود ذلك إلى تأثير الرابطة الهيدروجينية داخل جزيء حمض السالسليلك ، حيث تُرجع الزمرة الكربوكسيلية بـ ($4e^-$) و نحصل على مركب (أورتو هيدروكسي الكحول البنزيلي) كناتج نهائي.

من أجل دراسة تأثير وجود الذرة المغايرة على السلوك الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ، اخترنا مركب (4- بيريدين حمض الكربوكسيليك)، ووجدنا أن الزمرة الكربوكسيلية تُرجع بـ ($4e^-$) ، ونحصل على مركب (4- بيريدين الكحول البنزيلي) ، و أن كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية ينزاح إلى الكمونات الأقل سلبية.

في المرحلة الثانية: درسنا الإرجاع الكهركيميائي لزمرة الفورميل ($-CHO$) ، واخترنا لذلك مركب البنز ألدهيد (C_6H_5CHO) ووجدنا أنه في الوسط المائي المعتدل ، تُرجع الزمرة الألدهيدية بـ ($2e^-$) ، ونحصل على مركب (الفينيل ميتانول) ، و التفاعل يخضع للآلية الانتشارية.

أما في الوسط الحمضي ، انشطرت قمة إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى قمتين ، كل قمة تقابل ($1e^-$) ، و كذلك انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأقل سلبية ، ونحصل أيضاً على ناتج (الفينيل ميتانول) ، أما في الوسط القلوي تُرجع الزمرة الألدهيدية بقمة واحدة تقابل ($2e^-$) ، و تنزاح كمونات الإرجاع إلى قيم أكثر سلبية ، ونحصل على مركب الفينيل ميتانول كناتج رئيسي.

لدراسة تأثير الزمر الساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية ، اخترنا مركب (4- نيترو بنز ألدهيد) ($C_7H_5NO_3$) ، ولاحظنا أنه في الوسط المائي المعتدل تنشطرت قمة إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى قمتين ، تقابل كل قمة ($1e^-$) ، و نحصل على مركب (4- هيدروكسيل امين فينيل ميتانول) كناتج نهائي.

لدراسة تأثير الزمر المانحة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية ، اخترنا مركب (4- ميتوكسي بنز ألدهيد) ووجدنا أن الزمرة الألدهيدية تُرجع بـ ($2e^-$) ، ونحصل على مركب (4- ميتوكسي فينيل ميتانول) ، وبقمة واحدة ، و أن كمونات الإرجاع تنزاح إلى القيم الأكثر سلبية.

أما بالنسبة لدراسة تأثير وجود الذرة المغايرة ، اخترنا مركب (بيرو-2-ألدهيد) ووجدنا أن الزمرة الألدهيدية في الوسط المائي المعتدل ، تُرجع بـ ($2e^-$) ، وبقمة واحدة ونحصل على مركب (بيرو-2-ميتانول) ، و تنزاح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر سلبية.

المرحلة الثالثة : درسنا الإرجاع الكهركيميائي لزمرة الكربونيل ($-CO-$) ، واخترنا مركب البنزوفينون ($C_6H_5)_2CO$ ، ووجدنا أنه في الوسط المائي المعتدل ، تُرجع الزمرة الكربونيلية بقمتين ، كل قمة تُقابل ($1e^-$) ، و نحصل على مركب (ثنائي فينيل ميتانول) والتفاعل يخضع للآلية الانتشارية ، أما في الوسط الحمضي تُرجع الزمرة الكربونيلية بقمتين أيضاً كل قمة تقابل ($1e^-$) ، و لكن كمونات الإرجاع تنزاح إلى القيم الأقل سلبية ، ونحصل أيضاً على مركب (ثنائي فينيل ميتانول) ، أما في الوسط القلوي ، تحتفي القمة الثانية وتُرجع الزمرة الكربونيلية بقمة واحدة تقابل ($1e^-$) ، وتنزاح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر سلبية ونحصل على جذر حر معتدل.

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 ومن خلال تطبيق كمونات محددة بالطرائق الفولتومترية يمكن الحصول على مركبات جديدة و مغايرة في بنيتها لبنية المادة الأولية ، كما تمكنا الطرائق الفولتومترية من تحديد الآلية التي تتم وفقها عملية الأكسدة و الإرجاع.

تُستخدم الطرائق الكهركيميائية ليس فقط في الكيمياء بل في البيولوجية ، الفيزياء ، و الهندسة الإلكترونية.

تدرس هذه الطرائق خواص المحاليل الكهليلتية ، بنية الحد الفاصل بين المسرى و المحلول ، كمونات المساري التوازنية و اللاتوازنية ، تحديد الخواص الترموديناميكية لكثير من المواد ، حالة سطح المسرى عند تماسه مع أطوار مختلفة و حركية التفاعلات المسروية ، و أثبتت فعاليتها المتميزة في التحليل الكيميائي [1].

يمكن تصنيف جميع التفاعلات المسروية في مجموعتين : تفاعلات إرجاع و تفاعلات أكسدة.

تنتقل الإلكترونات في تفاعلات الإرجاع من المسرى إلى الدقائق (أيونات - جزيئات) الموجودة في المحلول بينما في تفاعلات الأكسدة تنتقل الإلكترونات من الدقائق المتفاعلة إلى سطح المسرى .

يُسمى المسرى الذي تحدث على سطحه تفاعلات الإرجاع بالكاتود (المهبط) أما المسرى الذي تحدث على سطحه تفاعلات الأكسدة يسمى بالأنود (المصعد) [1].

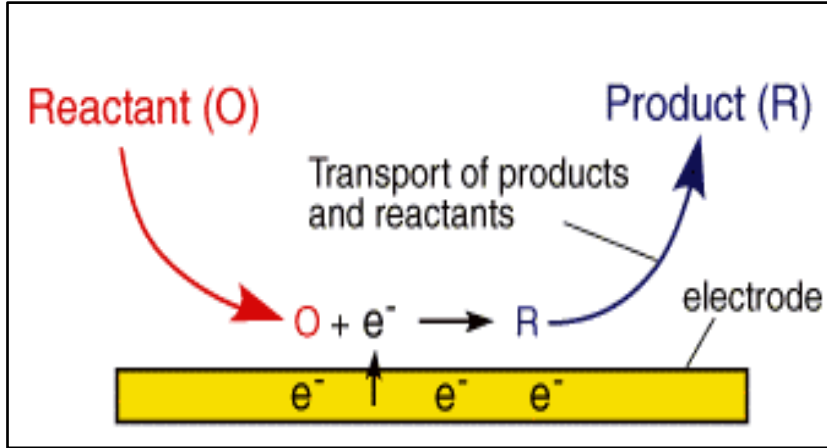
و خلافاً للتفاعل المتجانس العادي الذي يجري في كل نقاط المحلول الذي توجد فيه المواد المتفاعلة ، فإن التفاعل الكهركيميائي يجري على الحد الفاصل بين المسرى و المحلول أي أنه يعد تفاعل غير متجانس [2] [1] ، ومن هنا ينتج أن أي عملية مسروية تتألف دائماً من سلسلة مراحل متعاقبة [1]، وهي :

1- انتقال المواد المتفاعلة من أعماق المحلول إلى سطح المسرى.

2- انتقال الدقائق المشحونة (الإلكترونات ، الأيونات) عبر الحد الفاصل بين المسرى و المحلول و تسمى هذه المرحلة بمرحلة (التفريغ- تشرد)



3- تشكل نواتج التفاعل و ابتعادها عن سطح المسرى لتتيح المجال لدفعات جديدة من المواد لكي تتفاعل على سطح المسرى. [4],[3].



الشكل (1) : المراحل التي تمر بها العملية المسروية

تملك المرحلتان الأولى و الثانية نفس القوانين و تُدرسان تحت اسم مرحلة نقل المادة و هما موجودتان في أي تفاعل لا متجانس (كيميائي أو كهروكيميائي) بينما تتميز المرحلة الثانية بطابع كهروكيميائي خاص لأنها موجودة في التفاعلات الكهروكيميائية دون سواها [1].

تحدد سرعة التفاعل المسروي بسرعة المرحلة البطيئة التي تعتمد على عدة عوامل مثل كثافة التيار على سطح المسرى و كمون المسرى و تركيز المادة [5] ، ويخضع التفاعل عند ذلك لقوانين تلك المرحلة، نميز شكلين للمرحلة البطيئة [1] :

1- حركية التفاعلات المسروية في شروط الانتشار البطيء أي عندما تكون مرحلة انتقال المادة أبطأ من مرحلة انتقال الدقائق المشحونة.

2- حركية التفاعلات المسروية في شروط التفريغ البطيء أي عندما تكون مرحلة انتقال المادة عبر الحد الفاصل بين المسرى و المحلول هي المرحلة البطيئة و المحددة لسرعة التفاعل.

1 - آليات انتقال المادة :

هناك ثلاث آليات تساهم في نقل المواد المتفاعلة و نواتج التفاعل إلى سطح المسرى و بالعكس و هي : [1],[2]

1-1 - الانتشار الجزيئي :

هو انتقال الدقائق المتفاعلة تحت تأثير تدرج التركيز ، عند الكمون التوازني للمسرى يكون تركيز المادة المتفاعلة واحد في جميع نقاط المحلول ، أثناء مرور التيار الكهربائي ينخفض تركيز المادة المتفاعلة عند سطح المسرى بالمقارنة مع تركيزها داخل المحلول مما يؤدي لانتشار المادة المتفاعلة من عمق المحلول إلى سطح المسرى بنفس الوقت يزداد تركيز ناتج التفاعل عند سطح المسرى و نتيجة لذلك ينتشر ناتج التفاعل من سطح المسرى إلى داخل المحلول.

1 - 2 - هجرة الأيونات :

هي انتقال الأيونات تحت تأثير الحقل الكهربائي ، عندما يجري التفاعل على الكاثود تسرع الهجرة حركة الأيونات الموجبة و تبطيء السالبة، ظاهرة الهجرة مميزة فقط للدقائق المشحونة ، أما الانتشار فيلاحظ من أجل الدقائق المشحونة و غير المشحونة.

1 - 3 - الحمل :

هو انتقال المادة مع تيار السائل المتحرك ، تلاحظ هذه الظاهرة بسبب الاختلاف في كثافة السائل مما يؤدي لتحريكه ، أو بواسطة التحريك الميكانيكي للمحلول بواسطة مسرى محرك.

2 - الخلايا الكهروكيميائية : [1]

تُستخدم عادة من أجل إجراء القياسات خلايا كهروكيميائية ثنائية أو ثلاثية المساري ، تحوي الخلية ثنائية المساري على الأقل مسريين : يسمى أحدهما بالمسرى العامل و يُعتبر هدف القياسات لأن التفاعل المدروس يحدث على سطحه، أما المسرى الثاني فإما أن يلعب دور مسرى مقارنة يسمح بقياس كمون المسرى العامل بالنسبة له ، أو يؤدي دور مسرى مساعد من أجل مرور التيار الكهربائي في الخلية و بعبارة أخرى يسمح باستقطاب المسرى العامل من منبع تيار خارجي.

تُستخدم الخلايا الثنائية المساري لقياس الناقلية الكهربائية للمحاليل و قياس القوة المحركة الكهربائية للخلايا الغلفانية و في المعايرة الكمونية و من أجل تنقية المحاليل قبل التحليل الكهربائي.

أما الخلايا ثلاثية المساري تُستخدم عند دراسة بنية الطبقة الكهربائية الثنائية الشحنة ، حركية التفاعلات الكهركيميائية ، تآكل المعادن ، التحليل الكهركيميائي و الاصطناع الكهربائي.

تتكون الخلية ثلاثية المساري من مسرى عامل يُستقطب من منبع كمون خارجي بواسطة مسرى مساعد لا يمكن قياس كمون المسرى العامل بالنسبة لكمون المسرى المساعد لأن مرور التيار الكهربائي يؤدي لتغير كمون المسرى المساعد لذلك يُقاس كمون المسرى العامل بالنسبة لكمون مسرى المقارنة الذي يبقى كمونه ثابت خلال القياس.

يتم وضع المسرى المرجعي (المقارن) في أقرب مكان ممكن من المسرى العامل من أجل تقليل الانخفاض في الكمون الحاصل في الخلية و الذي يؤدي إلى حدوث تفاعلات حيادية [5].

Electrochemical cell	Potential / V
(Pt)/H ₂ , H ₃ O ⁺ (a = 1) KCl (satd.) / AgCl (satd.) / Ag	0.199
(Pt)/H ₂ , H ₃ O ⁺ (a = 1) KCl (1.0 M) / Hg ₂ Cl ₂ (satd.) / Hg	0.283
(Pt)/H ₂ , H ₃ O ⁺ (a = 1) KCl (satd.) / Hg ₂ Cl ₂ (satd.) / Hg	0.244
Aqueous sce 0.1 M NaClO ₄ in CH ₃ CN 0.01 M AgNO ₃ in CH ₃ CN / Ag	0.253
Aqueous sce 0.1 M Et ₄ NClO ₄ Me ₂ CHO NaCl(satd.), CdCl ₂ (satd.) / Cd, Hg	-0.737
Aqueous sce 0.1 M Bu ₄ I in 0.1 M Bu ₄ NI in Me ₂ NCHO / AgI (sat.) / Ag	-0.32
Aqueous sce 0.1 M Et ₄ NI in Me ₂ CHO / AgI (satd.) / Ag	-0.638

الجدول (1) : كمونات بعض المساري المرجعية بالنسبة إلى مسرى الهيدروجين القياسي [5]

يتم ملء الخلية بمحلول مؤين تمر الشحنة عبره بين المساري عن طريق هجرة الأيونات و جهاز التحريك ضروري للتقليل من سمك طبقة الانتشار حول المسرى العامل.

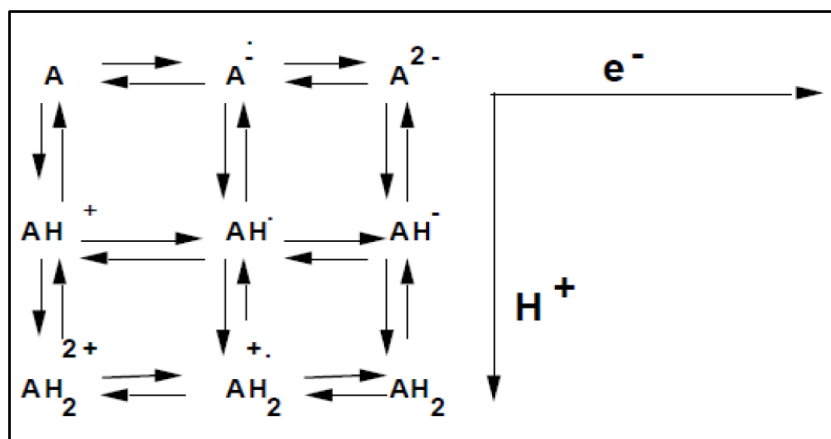
تعتمد كثافة التيار على تركيز المادة و معدل التحريك و درجة الحرارة و كمون المسرى. [5]

3 - آليات نقل الإلكترون :

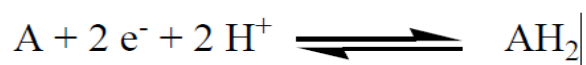
يتم نقل الإلكترونات مفردة إلى أي جزيء في المحلول و ليس أزواج و بالتالي فإن التفاعلات الكهركيميائية العضوية تتضمن مواد وسيطة جذرية.

يؤدي نقل الإلكترون بين المسرى و جزيء المادة المتفاعلة إلى تكون جذر [5] يتم تحويل المركب الوسيط إلى الناتج النهائي من خلال سلسلة من التفاعلات مثل تشكيل رابطة أو تفاعلات شطر رابطة و كثيراً ما توجد خطوات نقل إلكترون أخرى [5] .

لنأخذ مثال [2] مادة A تحتاج إلى إلكترونين و بروتونين ليتم إرجاعها إلى AH_2 وفق الآلية الممثلة بالمخطط الممثل على شكل مربع و الذي يوضح كيف يتم انتقال الإلكترونات عبر خطوط أفقية و جميع التغيرات الكيميائية تُمثل بخطوط عمودية حيث يقوم الحاسوب بالتحليل ليرشدنا إلى النتائج اللاحقة :



الشكل (2) : مخطط يوضح احتمالات آليات التفاعلات الكهركيميائية العضوية



من هنا يمكن ان نستنتج أن طريق التفاعلات العضوية الكهركيميائية يتعلق بعاملين أساسيين :

1- حموضة و أساسية الوسط

2- قطبية المسرى و حركية انتقال الإلكترونات حيث يتم التفاعل وفق عدة احتمالات يتم تفسيرها من خلال المنحنيات التي

يتم الحصول عليها [6]: $(e^-H^+H^+ / e^-H^+e^-H^+ / H^+e^-e^-H^+)$

تم إجراء التجارب الأولى في هذا المجال من خلال ملاحظة ان مركبات نيترو البنزن و مركبات الكربونيل العطرية يتم إرجاعها في

المحلول الحمضي مع معدل انطلاق هيدروجين قليل كتفاعل منافس [5] .

4 - ارتباط الظواهر الكهربائية بالظواهر الامتزازية على الحد الفاصل للأطوار : [1]

على اعتبار ان عبور الإلكترون من المعدن إلى الدقائق الموجودة في المحلول أو بالعكس من الدقائق إلى المسرى يتم على الحد الفاصل للأطوار و يتعلق بكيفية بنائه فإن معرفة هذا البناء يكون له أهمية كبيرة لدى دراسة حركية التفاعلات الكهركيميائية و آليتها هناك ظاهرتين مرتبطتين بشكل الحد الفاصل للأطوار ، إحداهما التوزيع الفراغي للشحنات و الأخرى الامتزاز :

4 - 1 - الامتزاز :

نتيجة لعدم التكافؤ في الحالة الطاقية للجسيمات على السطح و في عمق المحلول ، فإن تركيزها التوازني يتغير مع الاقتراب من الحد الفاصل للأطوار ، و الامتزاز نوعان :

أ- امتزاز موجب :

يُطلق على الحالة التي يزداد فيها تركيز الجسيمات مع الاقتراب من السطح و من أهم أسبابه :

1- دفع الجسيمات من عمق المحلول إلى السطح و هذا تتصرفه المواد العضوية التي تتركها الماء (الهيدروفوبية) في المحاليل المائية حيث تتحطم الروابط الهيدروجينية بين جزيئات الماء في عمق المحلول و الريح في الطاقة الناتج عن استرجاع هذه الروابط لدى عبور الجزيئات العضوية إلى السطح يُعد أيضاً من المسببات التي تدعو إلى طردها (إخراجها) من عمق المحلول.

2- التبادل في التأثير التجاذبي بين سطح المسرى و جسيمات المحلول ، و هذا التبادل في التأثير يمكن أن يكون تجاذب كهرساكن خالص كانجذاب الأيونات الموجبة إلى سطح المعدن المشحون سالباً ، أو نوعياً خاصاً مرتبطاً بتأثير متبادل أكثر تعقيداً (تكافؤي مثلاً) بين سطح المعدن و الجزيئات الممتزة.

ب- امتزاز سالب :

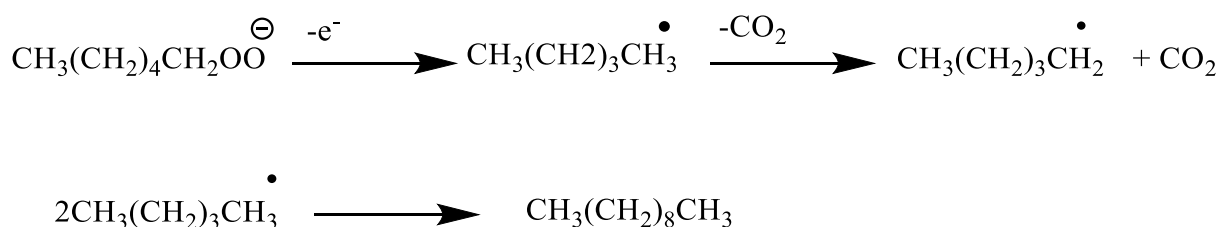
يُطلق على الحالة التي يتناقص فيها تركيز الجسيمات مع الاقتراب من السطح ، أسبابه :

1- سحب أو جذب الجسيمات ذات التناوب القوي من السطح إلى عمق المحلول

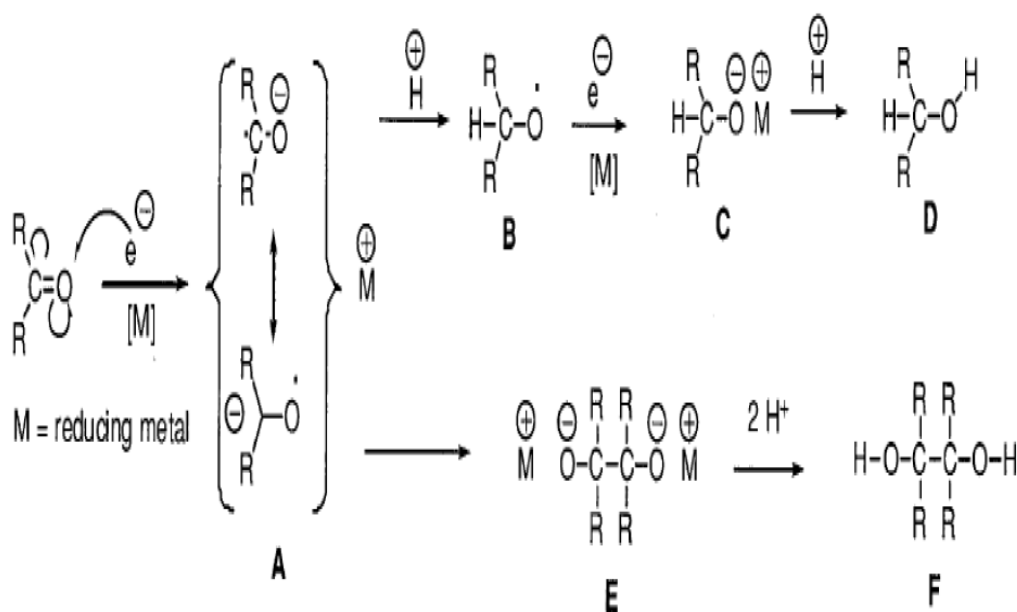
2- تدافع الأيونات مع سطح المسرى الذي إشارة شحنته مشابهة لإشارة الأيونات

5 - 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 ، وكان تفاعل (كولب) الكهربي من أشهر التفاعلات التي درست الأكسدة كهروكيميائياً فهو يُعتبر تفاعل كيميائي كهربي يتم فيه نزع الزمرة الكربوكسيلية و تفاعل ديمرة بالطريقة الجذرية [7],[4] [2] وفق المعادلات:



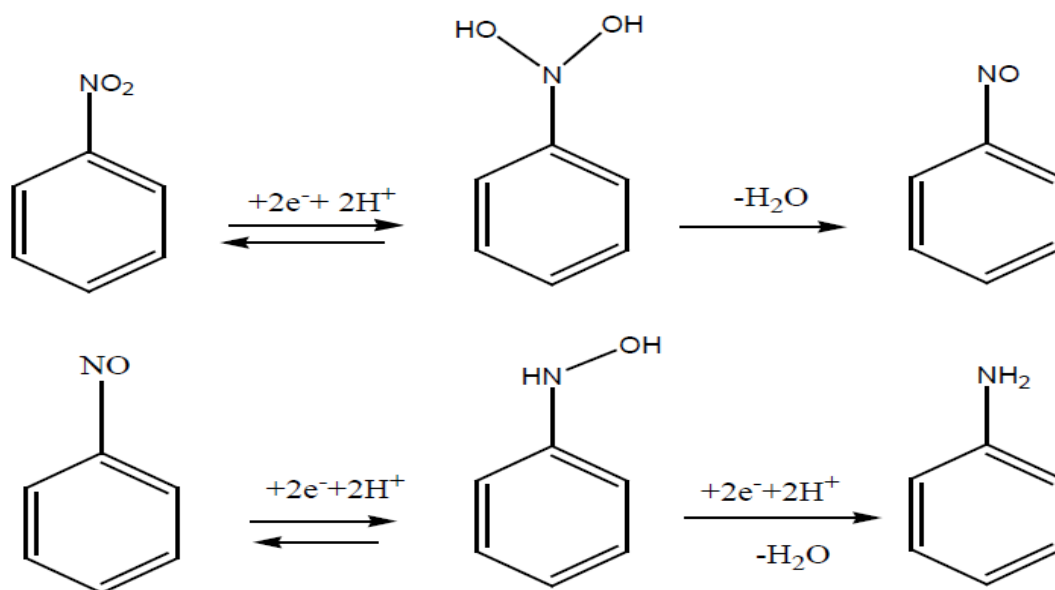
كما تتشكل الجذور كمواد وسيطة فعالة في تفاعل إرجاع زمرة الكربونيل كما هو في تفاعل إرجاع (كليمينسن) وفق الآلية الآتية : [8],[2]



5 - 1- أهمية بعض المركبات الفعالة كهروكيميائياً :

للألدهيدات و الكيتونات أهمية كبيرة ، فمثلاً يُستخدم الأسيتون و خلات الأسيتيل كمُحلات على نطاق واسع ، كما أن محلول الفورم ألدهيد في الماء يُستخدم بكثرة في حفظ الأنسجة الحيوانية ، كما أن زمرة الكربونيل إلى جانب زمر أخرى تدخل في العديد من النواتج الصناعية كالكساكر و الستيرويدات و الهرمونات و غيرها لذا حازت على اهتمام كبير لدراسة عملية إرجاعها إما باستخدام الحفازات أو بالطرائق الكهركيميائية.

ولاقَت أيضاً المركبات الحاوية على زمرة النترو اهتماماً كبيراً لدراستها بالطرائق الكهركيميائية ، فكان نترو البنزن أهم المركبات المدروسة و ذلك بسبب تركيبه الكيميائي حيث أن وجود زمرة النترو الساحبة للإلكترونات و المرتبطة بحلقة البنزن تزيد من صعوبة أكسدته مقارنة بإرجاعه [2],[9] ، و تتضمن آلية إرجاعه عدة مراحل احتاجت فيها زمرة النترو إلى ستة إلكترونات و ستة بروتونات للوصول إلى مادة الأنيلين ، ونبين فيما يلي الآلية المقترحة [2],[10] :



توجد الكثير من الطرائق التي تنطوي تحت مسمى الطرائق الكهركيميائية منها (طرائق الفولت أمبير)

6 - طرائق (الفولت - أمبير) :

يمثل مصطلح (طرائق الفولت - أمبير) جميع الطرائق التي تدرس العلاقة بين التيار و استقطاب المسرى الذي يجري على سطحه التفاعل المدروس.

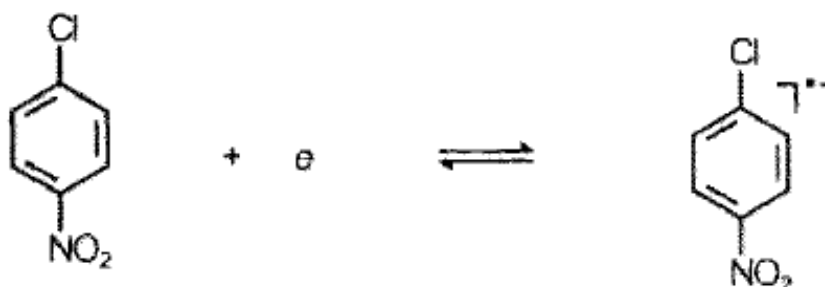
تشغل طرائق الفولت - أمبير حيزاً كبيراً من الطرائق الكهركيميائية و تُستخدم بشكل واسع في التحليل الكيميائي و في الدراسات

الكهركيميائية و الكيميائية و الفيزيائية [1]

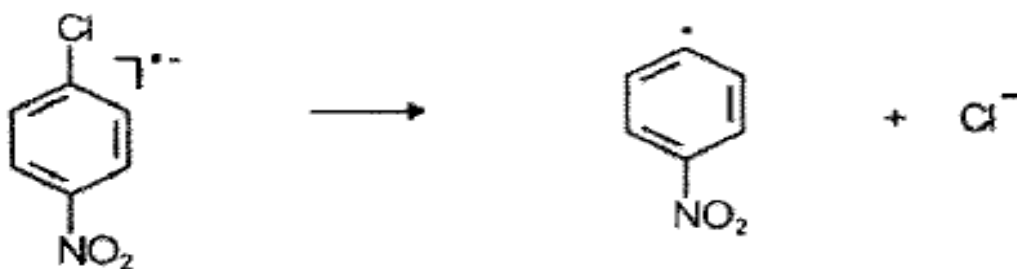
يتم استخدام الطريقة الفولتومترية على نطاق واسع لتوضيح آلية التفاعل في الكيمياء الكهربائية ، مثال على ذلك إرجاع هاليدات

الأريل في المذيبات اللابروتونية ، تتضمن الخطوة الأولى في العملية إضافة إلكترون إلى الركيزة لتشكل أنيون جذري و هذه

المرحلة قابلة للعكس :



الخطوة الثانية هي انقسام الرابطة (C - Cl) وهي عملية غير عكوسة :



تؤدي الخطوات اللاحقة إلى استبدال الهالوجين بالهيدروجين [5].

الأنيون الجذري الأول الذي يتم إنشاؤه عن طريق نقل الإلكترون هو الكاتيون الجذري في الأكسدة أو الأنيون الجذري في الإرجاع

[5].

تُقسم طرائق الفولت - أمبير إلى عدة أنواع منها [1] :

- البولاروغرافيا الكلاسيكية
- مسرى القرص الدوّار
- مسرى القرص الدوّار مع حلقة

6-1- البولاروغرافية (علم الاستقطاب):

في عام 1922 م نشرت المجلة الكيميائية التشيكية (Chemické Listy) ورقة بحثية وصف فيها (ياروسلاف هيروفسكي) لأول مرة بعض الظواهر التي تم تطوير علم الاستقطاب (البولاروغرافية) منها تدريجياً.

في 26 أكتوبر عام 1959م مُنح ياروسلاف هيروفسكي جائزة نوبل لاكتشافه أساليب الاستقطاب في التحليل [11].

6-1-1- تعريف البولاروغرافية :

هي من طرائق التحليل الكهركيميائي يتم من خلالها قياس التيار الناتج عن تطبيق كمون معين في خلية التحليل الكهربائي [12], و مصطلح Voltametry آتٍ من (Volt – amper – metry) أي المتغيرات في هذه الطريقة هي الكمون (E) و التيار (I) و يصل مدى التركيز المقاس إلى (10^{-6} M) و الخطأ النسبي بحدود (2%) [12].

اكتشف هذه الطريقة ياروسلاف هيروفسكي (Herovsky) عام (1920م) بإدخال مسرى الزئبق القطار كمسرى عامل و أطلق اسم (بولاروغراف) على منحنى البولاروغرام المسجل بين التيار و الكمون عام 1922م [12], البولاروغرام يتكون من رسم التيار بدلالة الكمون المطبق على خلية البولاروغراف و يتصل المسرى الدقيق بالنهاية السالبة لمولد التيار لهذا يعطي إشارة سالبة و يعمل ككاتود [12].

كانت المساهمة الجريئة لـ هيروفسكي في علم الاستقطاب هي الإشارة إلى أهمية التحكم في الكمون و قياس التيارات الحدية و إدخال مسرى الزئبق القطار كأداة لا تُقدر بثمن في الكيمياء التحليلية الكهربائية الحديثة [11].

تعتمد طريقة التحليل القطبية (البولاروغرافية) على دراسة التحليل الكهربائي باستخدام المساري الزئبقية و على تفسير و قياس منحنيات الكمون الناتجة [13].

من شكل المنحنيات التي يتم الحصول عليها على مسرى الزئبق أو المساري المعدلة ، يمكننا تحديد بعض مكونات المحلول كميّاً و في بعض الحالات اكتشاف وجود مركب معين [13].

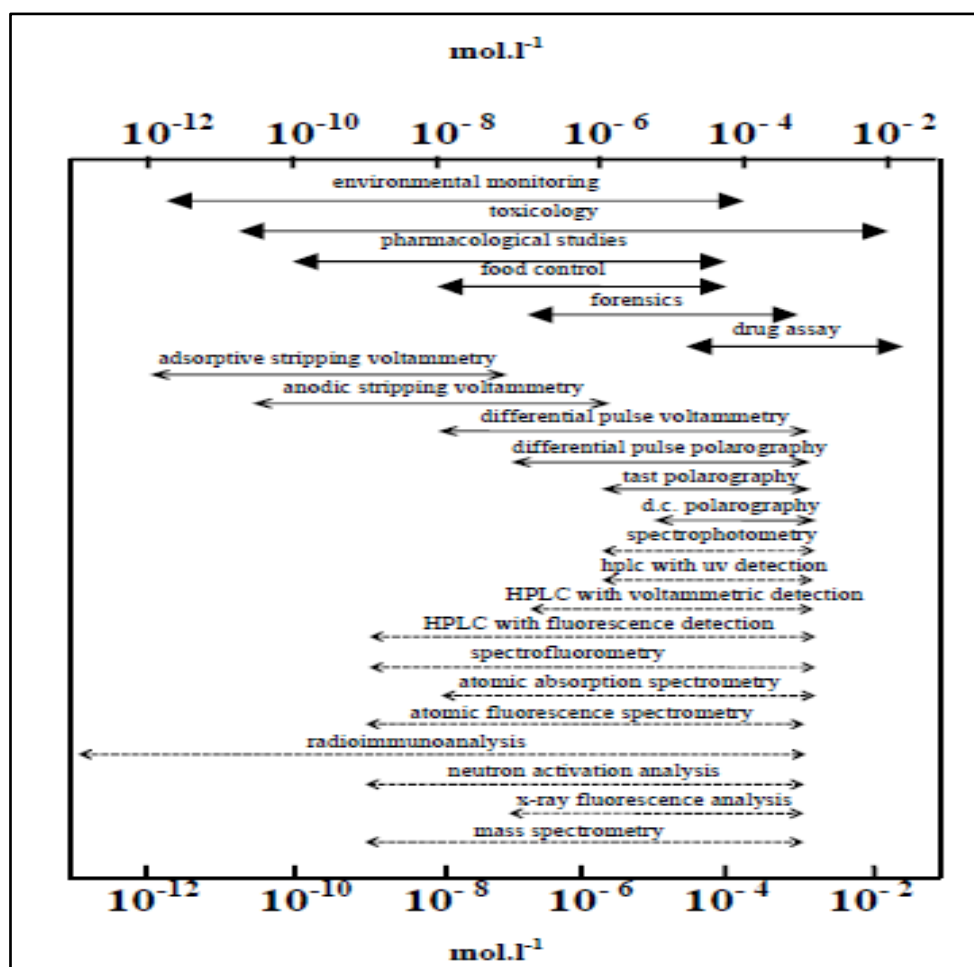
يمكن إجراء التحاليل القطبية عند تراكيز مخففة جداً و في أحجام صغيرة من المحلول الفعال كهروكيميائياً ، يمكن وصف هذه الطريقة بأنها اقتصادية في كل من الوقت و المواد المستخدمة ، تمكنا المنحنيات الاستقطابية المسجلة في هذه الطريقة من الحصول على معلومات تتعلق بالخواص الكهروكيميائية للمواد المدروسة و التفاعل الكهروكيميائي لهذه المركبات [13].

كانت أهم المعالم في التطور النظري للتحليل الاستقطابي هو الاستنتاج الدقيق لمعادلة تيار الانتشار المحدد بواسطة (D.Ilkovic , J.Hyrovsky) و إدخال مفهوم نصف الموجة ($E_{1/2}$) من قبل نفس العالمين [13].

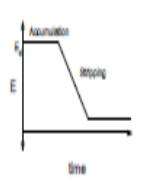
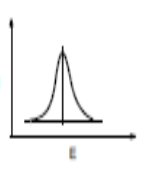
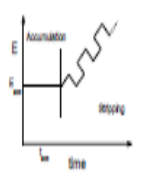
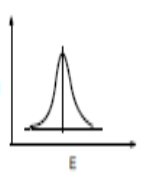
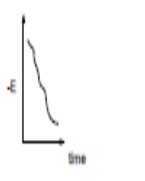
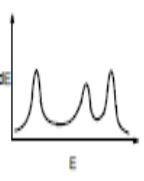
و كذلك تطوير نظرية التيارات الحركية بواسطة (K.Wicsner , R.Prδικ) و مراقبة حركية المحاليل الفعالة كهروكيميائياً بواسطة (H.J.Antweiler) [13].


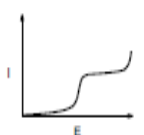
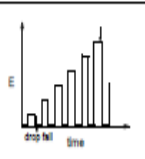
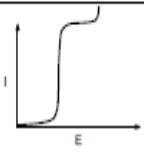
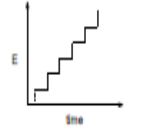
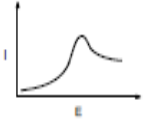
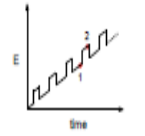
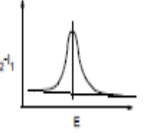
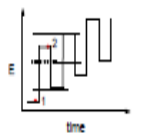
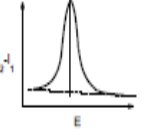
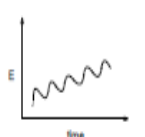
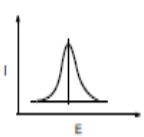
البولاروغرافية كانت أول تقنية تحليل رئيسية و قد تم استخدامها لعقود من الزمن قبل إدخال تقنيات أخرى تعمل مع اقطاب غير زئبقية [11].

حتى في الألفية الثالثة يظل علم الاستقطاب و قياس الكمون عند مساري الزئبق ، أدوات تحليلية غاية في الأهمية و تنافس بقوة تقنيات التحليل الطيفي الحديثة [11].



الشكل (3) : مقارنة بين التقنيات الاستقطابية و التقنيات التحليلية الأخرى [11]

Technique	Applied potential program	Current response	Working electrode	LOD
ASV ^{a,c,d} (CSV) ^{a,b,c,d}			HMDE, MFE	$\sim 10^{-10}$ M ($\sim 10^{-9}$ M)
AdSV ^{b,d}			HMDE, MFE	$\sim 10^{-11}$ M $\sim 10^{-12}$ M
PSA			MFE	$\sim 10^{-12}$ M

Technique	Applied potential program	Current response	Working electrode	LOD
TAST			DME	$\sim 10^{-6}$ M
NPP (NPV)			DME (HMDE)	$\sim 10^{-7}$ M ($\sim 10^{-7}$ M)
SCV			HMDE	$\sim 10^{-7}$ M
DPP (DPV)			DME (HMDE)	$\sim 10^{-7}$ M $\sim 10^{-8}$ M
SWP (SWV)			DME (HMDE)	$\sim 10^{-8}$ M $\sim 10^{-8}$ M
ACP (ACV)			DME (HMDE)	$\sim 10^{-7}$ M ($\sim 10^{-8}$ M)

البارامترت الأساسية لتقنيات الاستقطاب و الفولتومتريّة الحديثة [11]

بالإضافة إلى المزايا العديدة للطرائق الاستقطابية و الفولتومتريّة ، هناك أيضاً بعض العيوب مثل تراكم القمم لأنواع المختلفة الموجودة في العينة ووجود الأكسجين و إزالته من المحاليل و سمية الزئبق المستخدم كمسرى عامل إلا أنه تجدر الإشارة إلى أن هناك العديد من المذيبات التي تكون أكثر خطورة بكثير من الزئبق عندما لا تُستخدم بشكل صحيح ولا تزال تُستخدم وبشكل شائع في المختبرات [11].

إن انخفاض التكاليف و السرعة و الحساسية و الشمولية تجعل الطرائق الاستقطابية في مقدمة الطرائق التحليلية المعروفة على الرغم من انتقائيتها المحدودة، وعلى مدار عشرة عقود لاتزال التقنية في مرحلة النضج ، وجزءاً مهماً من مستودع الأسلحة المستخدمة في التجارب التحليلية الكهركيميائية [11].

6-1-2- البولاروغراف :

التقنيات المُستخدمة في الطرائق الفولتومترية تطورت كثيراً بفضل التقدم السريع في صناعة الأجهزة و المعالجة الحاسوبية للبيانات التحليلية.

تتكون أجهزة التحليل الفولتومترية بشكل عام من دارتين :

الأولى : دائرة استقطاب تطبق كمون على الخلية.

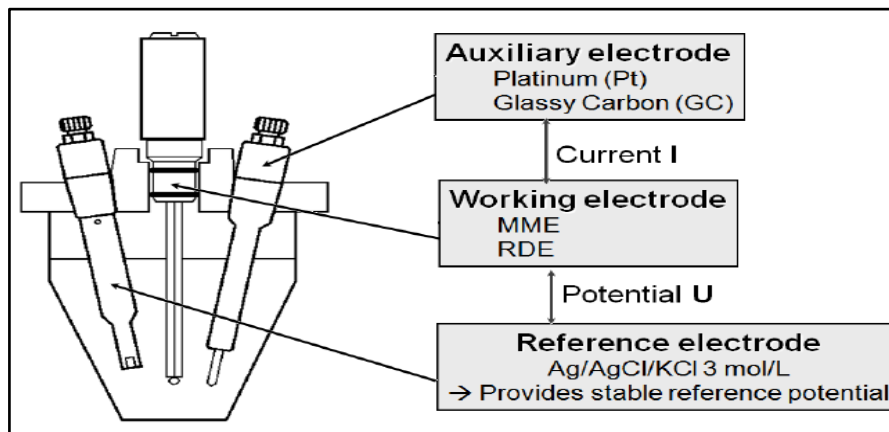
الثانية : دائرة قياس تيار الخلية وتتحكم بشكل فعال في المسرى العامل و هذا يقلل من الأخطاء الناتجة عن مقاومة الخلية.

يمكن برمجة الإجراءات التحليلية الكهركيميائية بالكامل و يمكن تشغيلها تلقائياً عن طريق جهاز كمبيوتر شخصي مع برنامج سهل الاستخدام [11].

في البولاروغرافية يتم القياس باستعمال جهاز البولاروغراف الذي يتكون من الخلية البولاروغرافية و الدارة الكهربائية اللازمة للحصول على منحنى التيار - كمون ، تحوي الخلية البولاروغرافية على ثلاثة مساري :

الأول هو مسرى صغير مستقطب مثل مسرى الزئبق القطار (DME) يُدعى (المسرى العامل) يقع أعلى خلية التحليل و يُغمر الأنبوب الشعري للمسرى في محلول العينة المدروسة ، و المسرى الثاني هو المسرى المرجعي (غير المستقطب) و هو عادة يكون مسرى الكالوميل المشبع (SCE) أو كبريتات الزئبق و يكون معزول عن محلول العينة لمنع تلوث المحلول [11]، كمونات هذا المسرى ($+0.3$ - $+0.4$ V)، بالمقارنة مع مسرى الهيدروجين القياسي [14] ، و المسرى الثالث هو المسرى المساعد (Counter electrode) لزيادة و ضبط مقدار التيار المار في المسرى العامل حيث يمرر التيار إلى المسرى العامل دون المرور بالمسرى المرجعي ، تُستخدم المواد الموصلة الخاملة (سلك البلاتين أو مسرى الجرافيت) كمسرى كهربائي مساعد حيث تسمح بتدفق التيار ، البلاتين مقاوم للتأكسد و الكربون رخيص الثمن [11]، ويمكن التخلص منهما بعد الاستخدام [5].

إن المقاومة الكهربائية لخلية المسرى المرجعي تكون عالية جداً أكبر من ($10^{11}\Omega$) و هذا يجعل مرور التيار الكهربائي غير ممكن في المسرى المرجعي ، لهذا يُحمل التيار الناتج من المصدر إلى المسرى العامل من قبل المسرى المساعد [12].



الشكل (4) : خلية التحليل البولاروغرافي [12]

يُحدد مدى الكمون في هذه الطريقة بنوع المسرى العامل و فيما إذا كان سلوكه آنود أو كاتود في الخلية البولاروغرافية [12].

يتم تطبيق كمون (E) على الخلية ، يجب أن تكون المقاومة في الدارة بما في ذلك الأسلاك و المحلول ، منخفضة و كمونات المسرى المرجعي ثابتة خلال عملية التحليل [13].

6-1-3- المساري البولاروغرافية :

6-1-3-1- المسرى العامل :

يتأثر أداء الفولتومتر بشدة بمواد المسرى العامل ، من الناحية المثالية يجب أن يوفر المسرى العامل نسبة إشارة عالية بالنسبة إلى التشويش في المحلول [11]

يتم اختيار المسرى العامل بحيث يوفر خصائص نقل إلكترون نحو الركيزة مع إظهار طاقة تنشيط عالية لنقل الإلكترون [5].

تُقسم المساري العاملة المُستخدمة في عمليات الإرجاع الكهركيميائي إلى مجموعتين كبيرتين :

1- المجموعة الأولى تضم الدراسات المنفّذة باستخدام المسرى الزئبقي كمسرى عامل (MDE).

2- المجموعة الثانية تضم الدراسات المنفّذة باستخدام المساري الصلبة و هي عبارة عن مجموعة من المساري المصنعة من

المعادن الثمينة كالذهب و البلاتين ، إضافة إلى المساري المُصنعة من الغرافيت بكافة أنماطه لأن الغرافيت هو النمط

التّوصلي الوحيد للكربون الذي ينقل التيار الكهربائي و باتجاه وحيد عمودي على مستوى البلورة، كما يوجد مسرى الغرافيت

الزجاجي و هو عبارة عن غرافيت مُحضر عند درجات حرارة و ضغوط عالية لذلك يمتاز بقساوة عالية و ثبات كيميائي

أفضل [2],[15].

البلاتين الأملس و ثنائي أكسيد الرصاص و الغرافيت هي المواد التي تُستخدم كآنودات في عمليات الأكسدة الكهركيميائية حيث

تُظهر جميعها كمونات عالية لانطلاق الأكسجين في المحلول المائي [5].

يُستخدم الزئبق و الرصاص و الكاديوم و الغرافيت للكاتود و التي تُظهر كمونات عالية لانطلاق الهيدروجين في محلول مائي

[5]. مع ملاحظة أن غالبية الطرائق الاستقطابية تستخدم مساري الزئبق في منطقة الجهد الكاتودي [11].

تتآكل ببطء مواد الكاثود و الأنود بما في ذلك البلاتين وإحدى مزايا هذه المساري أنها تحافظ بعد التآكل على سطح مسرى كهربائي نظيف [5].

في معظم التفاعلات الكهربائية العضوية يكون المسرى العامل مادة خاملة [5].

Electrode material	Solvent	Electrolyte LiClO ₄		Electrolyte Et ₄ NClO ₄	
		Cathodic V vs. sce	Anodic V vs. sce	Cathodic V vs. sce	Anodic V vs. sce
Pt	H ₂ O	-1.1	+1.8	-1.1	+1.8
Pt	CH ₃ CN	-3.2	+2.7	-3.0	+2.7
Pt	Me ₂ CHO	-3.3	+1.5	-2.7	+1.8
Hg	H ₂ O	-2.3	+0.4	-2.7	+0.4
Hg	CH ₃ CN	-1.8	+0.8	-2.8	+0.8
Hg	Me ₂ CHO	-1.8	+0.4	-2.8	+0.2
C	H ₂ O	-1.0	+1.0	-2.8	

الجدول (2) : المحلات المستخدمة في التفاعلات الكهركيميائية مع كل مسرى و مجال كمون كل مسرى [5]

6-1-3-2- مسرى الزئبق القطار :

أكثر الأقطاب الميكروية الدقيقة الشائعة و يكون على شكل قطرات متعاقبة ذات أقطار (0.5 – 1mm) [12].

يتكون مسرى الزئبق القطار من أنبوب زجاجي شعري سميك الجدران قطره الداخلي (0.01 – 0.1 mm) و قطره الخارجي (3 – 6 mm) و طوله (7 – 15 cm) [14],[13] ، تتفصل دورياً من نهايته قطرات الزئبق و هكذا فإن المسرى العامل (الكاثود) عبارة عن قطرات الزئبق التي تنمو عند نهاية الأنبوب الدقيق ثم تتفصل عنه [1] ، يتم تحقيق التدفق البطيء لقطرات الزئبق كل (3 – 5 s) من الفتحة عن طريق ربط الأنبوب الزجاجي بخزان الزئبق [13].

يُعتبر مسرى الزئبق القطار مسرى مثالي عند دراسة البولاروغرافية الكلاسيكية ، لكن باعتبار أبخرة الزئبق شديدة السمية ، فإن العمل مع الزئبق يتطلب تقانة أمان عالية ، بالإضافة إلى أن مسرى الزئبق القطار لا يمكن استعماله في مجال الكمونات الأكثر

إيجابية من الكمون التوازني للزئبق ، لأن الزئبق عند ذلك ينحل (يتأكسد) و بالتالي لا يمكن استخدامه في تفاعلات الأكسدة يعمل مسرى الزئبق في مجال كمون يتراوح بين (0.2 V , -2) : حيث (0.2 V) كمون الانحلال الأنودي للزئبق ، و (2 V-) كمون إرجاع أيونات الهيدروجين في المحاليل المعتدلة [1].

يتم شحن كل قطرة تسقط من المسرى القطر بكمونات معينة بواسطة تيار الشحن الذي لا تتجاوز قيمته (10⁻¹⁰ – 10⁻⁷ A) ، ونظراً لأن التيارات الكهليلتية في المحلول الكهليلتي تكون عادة (10⁻¹⁰ – 10⁻⁵ A) ، يمكن إهمال تيار الشحن في معظم الحالات و ذلك بالأخذ بعين الاعتبار العمل على تراكيز منخفضة للغاية من المادة المراد تحليلها [13].

6-1-2-3-1- مزاي مسرى الزئبق القطر [14] :

1- تقدّم كل قطرة سطح جديد غير متأثر تقريباً بالتحليل الكهربائي على القطرة السابقة ، ومحاطة بطبقة جديدة من المحلول عملياً بحيث يتم تحديد ظروف السطح جيداً ، و استبعاد التأثيرات الزمنية و لهذا لا يمكن أن يتلوّث أو يتلف [12].

2- يمنع فوق الكمون الكبير لإرجاع الهيدروجين على مسرى الزئبق إرجاع الهيدروجين أثناء إرجاع المعادن القلوية من المحاليل المعتدلة باستخدام أملاح رباعي ألكيل الأمونيوم ، يمكن أن تُمدّد الدراسة حتى (2.6 V-) باستخدام مسرى كالوميل كمسرى مرجعي ، يتيح فوق الكمون العالي دراسة إرجاع كثير من المواد في المحاليل الحمضية من دون تدخل أيونات H⁺ الموجودة في المحاليل الكهليلتية و التي تُرجع و تحرر غاز H₂ في المحلول [12].

3- التغيرات في تكوين المحلول تكاد لا تُذكر بسبب القيمة الصغيرة للتيار و بالتالي يمكن تكرار منحنيات الكمون عدة مرات بنتائج متطابقة

4- يؤدي ثبات معدّل سقوط القطرات إلى نتائج قابلة للتكرار و يسمح بمعالجة رياضية دقيقة للمنحنيات.

5- تسمح الأبعاد الصغيرة للقطرة الساقطة ، تحليل أحجام صغيرة جداً ، عادة ما يتم التحليل باستخدام حجوم (1 – 10 ml)

6- يتغير حجم و مساحة القطرة باستمرار و الذي يؤدي إلى تغير منتظم في مقاومتها الكهربية و لهذا نحصل على معدّل تيار مضبوط عند أي كمون مستعمل [12].

الميزة الأكبر للمساري الكهربية الزئبقية هي حقيقة أن القطرات الجديدة أو الأغشية الرقيقة الزئبقية الجديدة يمكن أن تتشكل بسهولة و أن عملية التنظيف هذه تزيل المشاكل التي قد تكون ناجمة عن التلوّث نتيجة للتحليل السابق ، هذا ليس هو الحال عموماً بالنسبة للمساري الكهربية المصنوعة من مواد أخرى مع استثناء محتمل لمساري عجينة الكربون حيث يتم تنظيف المسرى عن طريق قطع طبقة رقيقة من سطح المسرى السابق ، كما أن المجال المحتمل الواسع لمسرى الزئبق (0.3 V , -2.5) وفقاً للكهليلت الداعم مهم أيضاً [11].

1- صعوبة التعامل مع الزئبق، اي العمل مزعج فضلاً عن احتمال انسداد الأنابيب الشعري.

2- كمون تأكسده قليل عندما يكون أنود (+0.2 V) و لهذا لا يُستعمل مع المواد سهلة التأكسد و الإرجاع مثل البروم و إذا طبقنا كمون أعلى من هذا يذوب الزئبق.

6-1-4- الكهرليت الداعم :

يجب أن يحوي المحلول المراد دراسته بالإضافة إلى المادة المدروسة على ما يسمى بـ (الكهرليت الداعم) المذاب في حالة مؤينة و هو عادة ملح لا تشارك أيوناته في العملية المسروية [16].

للكهرليت الداعم ثلاث وظائف [16]:

1- تأمين ناقلية جيدة للمحلول.

2- القضاء على تيار الهجرة.

3- إعداد الظروف التي تعطي أفضل موجة.

يجب أن يكون تركيز الكهرليت الداعم أعلى بعشرين مرة على الأقل من تركيز المادة المراد دراستها ، و كلما كان تركيزه أكبر كلما قلت مقاومة المحلول و بالتالي قل الهبوط الأومي للكمون في المحلول عند تيار ثابت [16]. عادة يتم استخدام محلول بتركيز (1 – 5 M) .

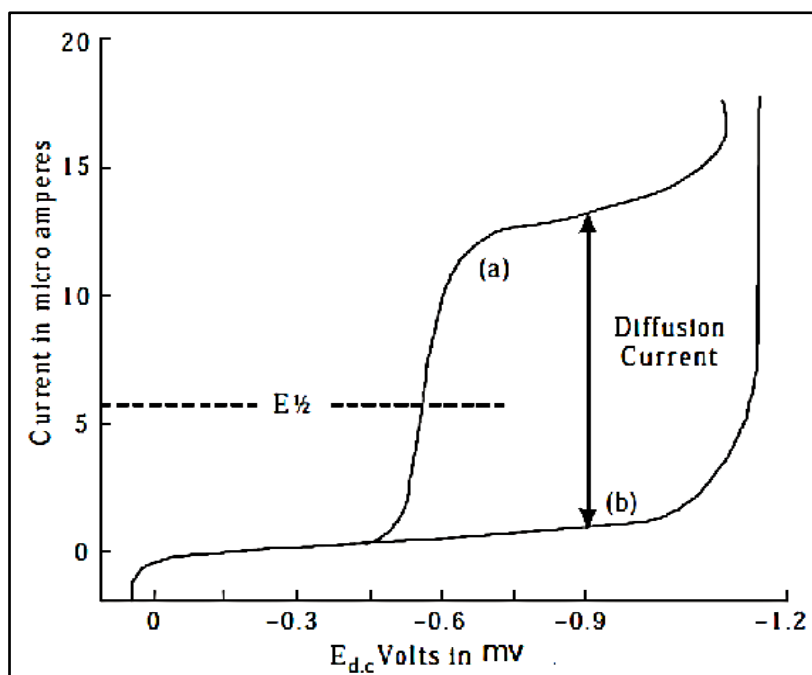
تُستخدم أملاح البوتاسيوم و الصوديوم عادة ككهرليات داعمة حيث تسمح بدراسة المحاليل المعتدلة أو القلوية للموجات ذات الكمونات الأكثر إيجابية من (1.8 V-) ، أما عند كمونات أكثر سلبية تُستخدم أملاح الليثيوم ، و لمزيد من الكمونات السلبية (أكثر من 2.5 V-) مثل تحديد بعض مشتقات الهالوجينات أو الهيدروكربونات غير المشبعة يتم استخدام أملاح أو هيدروكسيدات الأمينات الرباعية مثل $N(CH_3)_4Cl$, $N(C_2H_5)_4OH$ [17].

يجب أن يكون الكهرليت الداعم نقياً و لا يبدي نشاطاً كهروكيميائياً و ناقليته الكهربائية جيدة [2].

تُمأً الخلية البولاروغرافية بالكهرليت الداعم ، يتم إدخال المسرى العامل في المحلول ، ثم نسجل المنحني المميز للكهرليت الداعم بعد أن نقوم بطرد الأكسجين نهائياً من المحلول باستخدام الغازات الخاملة مثل الآزوت و ذلك لكون الأكسجين شديد الانحلال في المحاليل المائية و فعال كهروكيميائياً فهو يُرجع على مسرى الزئبق معطياً موجتين بولاروغرافيتين غير مرغوب بهما [2],[18].

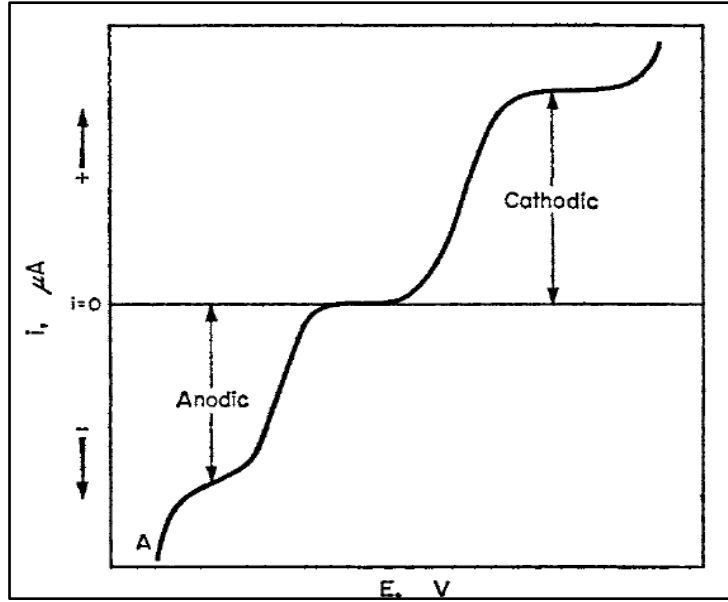
عند اكتمال عملية طرد الأكسجين يتوقف تدفق الغاز الخامل و يصبح المحلول جاهز للتحليل، ندخل البيانات الآتية : كمون البدء كمون النهاية ، سرعة المسح ، الطريقة المتبعة [17].

إذا أضفنا كمية صغيرة من المادة الفعالة إلى الكهرليت الداعم الذي طُرد منه الأكسجين و أعدنا رسم المنحني نلاحظ زيادة في التيار ، هذه الزيادة تقابل إرجاع المادة المدروسة ، و تُسمى هذه التغيرات في التيار بـ (الموجات) [13] ، و يكون للموجة البولاروغرافية شكل حرف (S) و ذلك بطريقة التيار المستمر (DC) :



الشكل (5): شكل الموجة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC) [2]

حيث يمثل (b) المنحني العائد للكهرليت الداعم وحده ، و (a) المنحني العائد للمادة الفعالة كهروكيميائياً

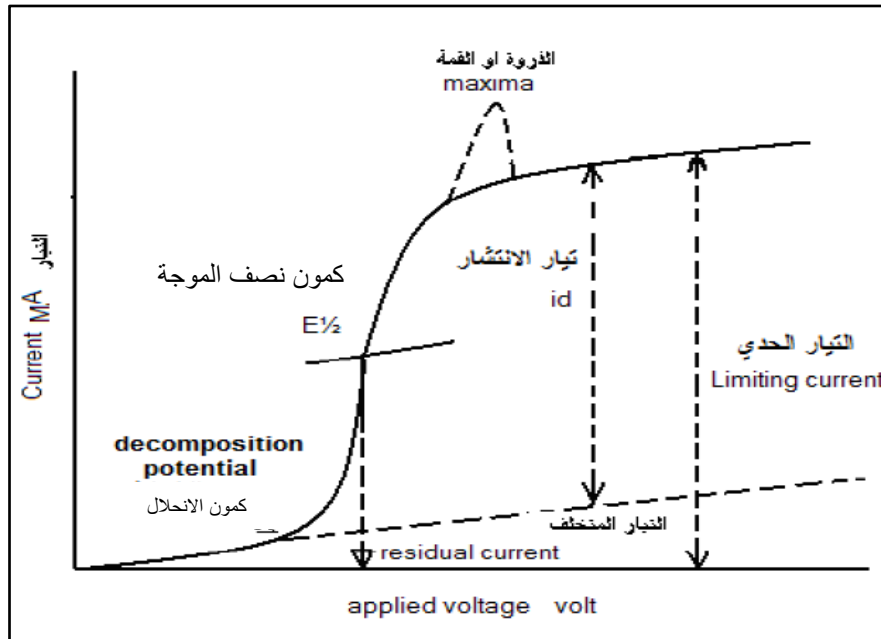


الشكل (6) : مخطط للموجات الأنودية و الكاتودية بطريقة التيار المستمر (DC) [13]

يُسمى المنحني الخاص بالتيار و الفولتية (فولتاموغرام) و إذا كان المسرى العامل هو مسرى الزئبق القطار (DME) يُسمى المنحني (بولاروغرام) و هو يناظر شكل الموجة التي تسمى (الموجة البولاروغرافية) .

يعمل تحريك المحلول في الوعاء على إبقاء تركيز أيونات المادة عند نهاية الأنبوب الشعري ثابت و مساوي لتركيزها في عمق المحلول . [16]

6-1-6- الموجة البولاروغرافية :



الشكل (7) : تفصيل الموجة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC) [12]

عند إضافة كمية قليلة من المادة الفعالة كهروكيميائياً إلى الكهرليت الداعم و إعادة رسم المنحني نلاحظ في البداية انطباق المنحني بوجود المادة الفعالة كهروكيميائياً على منحني الكهرليت الداعم و لكن عند كمون معين يبدأ التيار بالارتفاع فجأة دالاً على جريان العملية المسروية ، و بعد ذلك يدخل التيار في مرحلة الثبات و هي مرحلة التيار الحدي و فيها يكون ما يرد من عمق المحلول يعادل ما يُرجع على سطح المسرى ومن ثم يلتقي مع منحني الكهرليت الداعم و يعود التيار عندئذ لإرجاع أيونات الكهرليت ، نطلق على المنحني الناتج بـ (الموجة البولاروغرافية) و تسمى الطريقة المتبعة عند رسم المنحني بهذا الشكل بطريقة التيار المستمر (Direct current (DC)) [2],[19],[20].

تُسمى التيارات الظاهرة فوق خط الـ(0) بـ (التيارات الكاثودية) و التيارات الظاهرة في الاتجاه المعاكس أي تحت خط الـ (0) بـ (التيارات الأنودية) [13] (الشكل 6)

إذاً في الموجة البولاروغرافية نلاحظ الأقسام الهامة الآتية [13]:

1- قبل بدء الإرجاع الكهروكيميائي يكون التيار متطابق إلى حد كبير مع تيار الشحن (أي التيار الذي يتم الحصول عليه قبل إضافة المادة الفعالة كهروكيميائياً إلى الكهرليت الداعم) و بزيادة الكمون يزداد هذا التيار بشكل خطي.

2- يتبع هذا الجزء زيادة حادة نسبياً في التيار و تصبح الزيادة في التيار غير معتمدة على الكمون المطبق [12].

3- يلي هذه الزيادة الحادة في التيار مرحلة يظل فيها التيار ثابت عملياً و يكون منحني الكمون موازي لتيار الشحن تقريباً.

4- الفرق بين تيار الشحن و جزء الموجة القطبية حيث يبقى التيار ثابت عملياً يسمى (التيار الحدي ، ارتفاع الموجة) و عادة ما يكون التيار الحدي متناسب مع تركيز المادة الفعالة قطبياً.

5- التيار الضئيل الموجود في بداية المنحني قليل الارتفاع يسمى (التيار المتبقي) (Residual current) يعود وجود التيار المتبقي و الموجود حتى في غياب أيونات المادة الفعالة إلى :

أ - إرجاع شوائب أيونات بعض الفلزات الثقيلة أو الملح المستعمل ككهرليت داعم ، أو إرجاع الأكسجين المذاب في الماء المقطر.

ب - تيار الشحن الناتج عن سريان الإلكترونات التي تشحن قطرات الزئبق و بسبب التغير المفاجيء في كمون المسرى حيث يصبح سطح المسرى مشحون بشحنة موجبة و تبتعد الأيونات الموجبة و تقترب الأيونات السالبة ، و بسبب حركة الأيونات

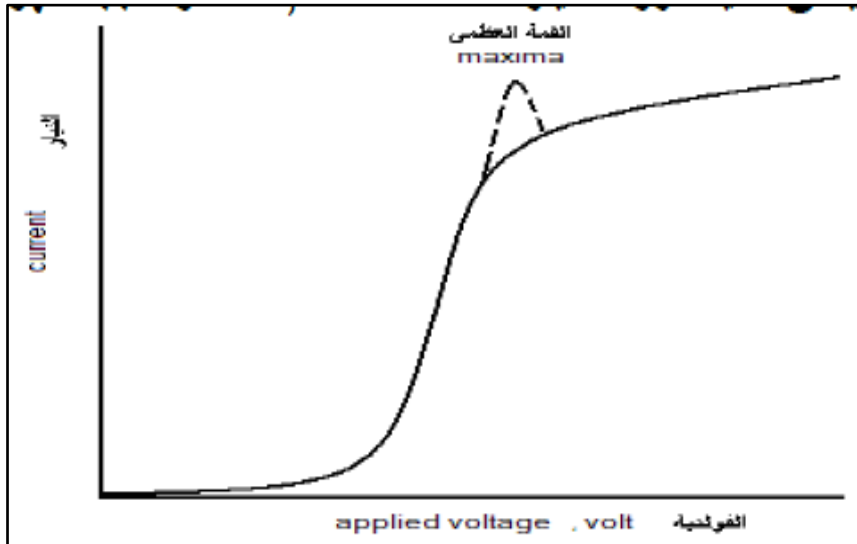
و الإلكترونات يحصل هذا التيار و عند أي تغير في كمون المسرى يحصل تغير في تيار الشحن و يكون مقدار هذا التيار صغير جداً، إن دقة و حساسية طريقة البولاروغرافية تعتمد على قيمة التيار المتبقي.

يُدعى الكمون الذي ينحرف عن منحني التيار المتبقي بـ (كمون الإرجاع) [12].

يُدعى الكمون الذي يصل عنده التيار إلى نصف قيمته الحدية بـ (كمون نصف الموجة $E_{\frac{1}{2}}$) ، تمثل قيمة $E_{\frac{1}{2}}$ في تفاعلات الأكسدة و الإرجاع ، ثابت فيزيائي ، وفي معظم الحالات يكون مستقل عملياً عن تركيز المركب المدروس و تصف المركب الفعال نوعياً ، وتعتمد قيمته على طبيعة المركب الفعال كهروكيميائياً وعلى تكوين المحلول [13].

6-1-7-7- مشاكل البولاروغراف : [12]

6-1-7-1- القمم البولاروغرافية العظمى :



الشكل (8) : القمة البولاروغرافية العظمى

يُلاحظ وجود تشوه في البولاروغراف يُطلق عليه ذروة التيار ، أسباب ظهورها :

في البداية يكون الكمون الابتدائي مخفف حيث تتجمع أو تتراكم أيونات المادة الفعالة ، وعند زيادة الكمون بشكل جيد يظهر تركيز كاذب من هذه الأيونات في منطقة المسرى و لهذا يزداد التيار لفترة قصيرة جداً مسبباً الذروة لحين إرجاع الزيادة من أيونات المادة الفعالة ، وقد يعود سبب ظهورها إلى بطء جريان قطرات الزئبق (الحركة الميكانيكية للزئبق) أو أن تركيز الكهرليت الداعم عالي و تركيز المادة المدروسة أقل من ($1 \times 10^{-3} M$) .

يمكن إزالة ذروة التيار بإضافة مواد ضاغطة للقمة ، وهذه المواد فعالة سطحياً ، غير قابلة للإرجاع ، خافضة للتوتر السطحي، لها أوزان جزيئية كبيرة ، لها القابلية للامتزاز على سطح قطرات الزئبق و يكون تركيزها بين (0.001 - 0.002 %) و لا يجب

إضافة زيادة منها لأنها تقلل من إرجاع أيونات المادة المدروسة أي تقلل من تيار الانتشار ، ومن هذه المواد : الجيلاتين و الصبغات الكيميائية.

6-1-7-2- تداخل الأكسجين :

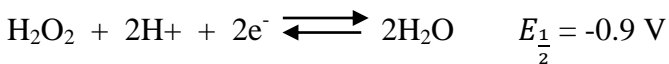
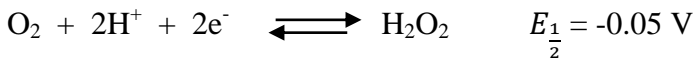
في المحاليل الملامسة للهواء ، يُذاب الأكسجين الجوي بتركيز (8 mg/L) أي (0.001 N) في درجة حرارة الغرفة [17] ، يمكن إرجاع الأكسجين المذاب بسهولة على مسرى الزئبق القطار في المحلول المائي المشبع بالهواء ، وتظهر موجتان متماثلتان بالارتفاع تُعزى لوجوده، هذه الموجات تتداخل مع موجات إرجاع المادة المدروسة و تشوهها و تصعب تقديرها ، لهذا تكون الخطوة الأولى في التحليل البولاروغرافي هي إزالة الأكسجين.

يعتمد شكل التفاعل على قيمة (pH) الوسط كما يلي :

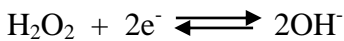
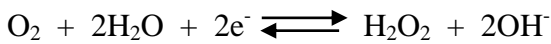
الموجة الأولى ناتجة عن إرجاع الأكسجين إلى بيروكسيد الهيدروجين (H_2O_2) عند كمون نصف موجة $(E_{\frac{1}{2}} = -0.05 \text{ V})$.

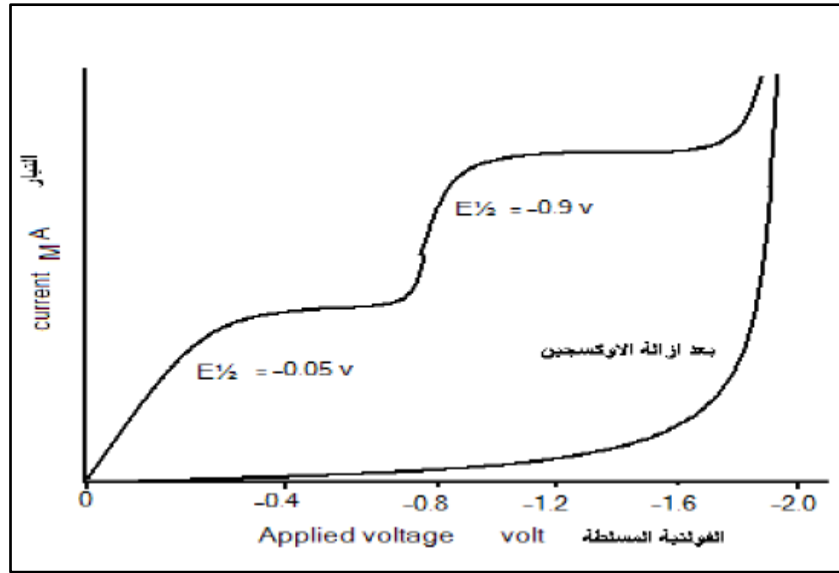
الموجة الثانية ناتجة عن الإرجاع المتواصل لـ (H_2O_2) إلى الماء عند كمون نصف موجة $(E_{\frac{1}{2}} = -0.9 \text{ V})$.

في الوسط الحمضي :



في الوسط الأساسي :





الشكل (9) : موجات إرجاع الأكسجين المنحل في الماء على مسرى الزئبق القطار [12]

تتم إزالة الأكسجين من العينات بإمرار غاز الآزوت أو الأرجون لمدة (5 – 20 min) و الذي يعمل على طرد الأكسجين من المحلول و يُفَضَّل الأرجون على الآزوت لأنه أثقل و بذلك يحمي الخلية البولاروغرافية بشكل ممتاز من الأكسجين الجوي بشكل أكبر و في المحاليل الأساسية تتم إضافة كبريتيت الصوديوم أو البوتاسيوم و الذي يُرجع الأكسجين كميّاً و تكون عملية الإرجاع بطيئة و غير تامة.

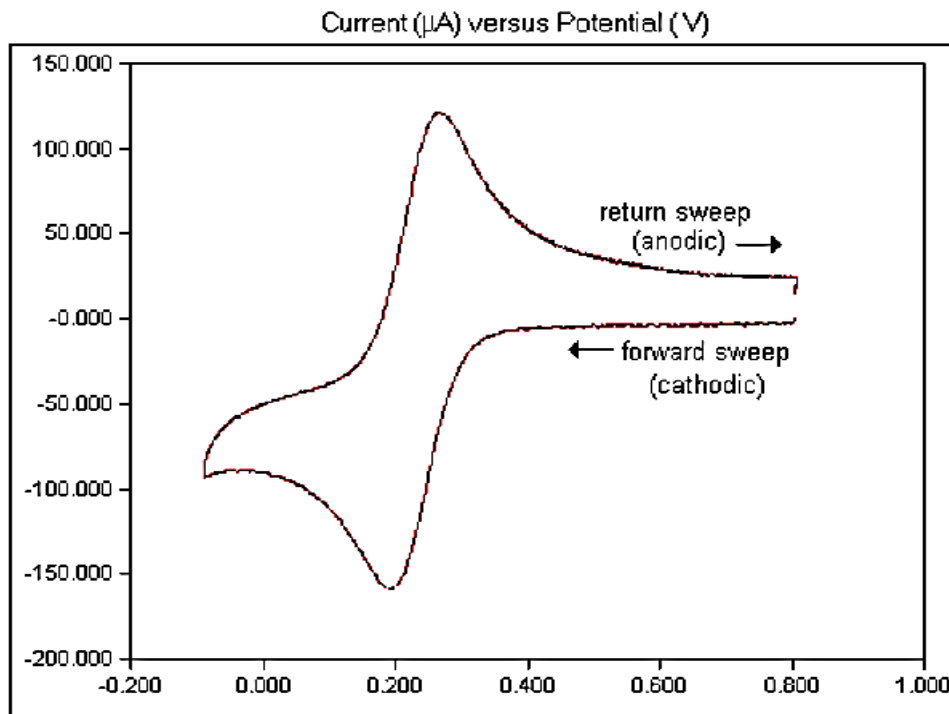
هناك سبب آخر لإزالة الأكسجين و خاصة عند استخدام المحاليل غير الموقية كهربية داعم [17]، أثناء إرجاع الأكسجين يتم استهلاك الهيدروجين تاركاً فائضاً من أيونات (OH^-) في منطقة المسرى ، يمكن أن تتفاعل هذه الأيونات مع المادة المدروسة التي تنتشر من عمق المحلول إلى سطح المسرى و بالتالي يتغير شكل الموجة و ترتفع أكثر.

يتم إدخال الغاز الخامل بشكل تيار في المحلول من خلال أنبوب صغير لتكوين فقاعات صغيرة و متتالية في بضع دقائق حيث يتم تقليل تركيز الأكسجين بشكل كاف حتى لا يتداخل في التحليل [17].

6-1-8- الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV):

يتم استخدام هذه الطريقة من أجل دراسة حركية العمليات المسروية (عكوسة أم غير عكوسة) [2]، تتم هذه الطريقة باستخدام قطرة زئبق ثابتة (معلقة) حيث يتم مسح الكمون بشكل مستمر من الموجب إلى السالب [14] و باستخدام هذه الطريقة يمكن معرفة عدد المواد الفعالة كهروكيميائياً عن طريق عدد الإشارات الظاهرة ، كما يمكن أن يدل عدد الإشارات على عدد المراحل التي

أُرجعت فيها المادة ، ففي حال وجود مادة فعالة تظهر إشارة واحدة كاتودية و أخرى أنودية نتيجة تحرك الكمون ضمن مجال تُرجع فيه المادة و تتأكسد ، حيث يوضح الشكل (10) شكل القمة الفولتومترية الحلقية :



الشكل (10) : منحني يوضح شكل القمة الفولتومترية الحلقية [2]

ومن خلال استخدام معادلة (راندليس - سيفيك) يمكن معرفة قيمة تيار القمة (i_p) الذي يُعطى بالعلاقة :

$$I_p = 2.686 * 10^5 n^{2/3} A D^{1/2} C V^{1/2}$$

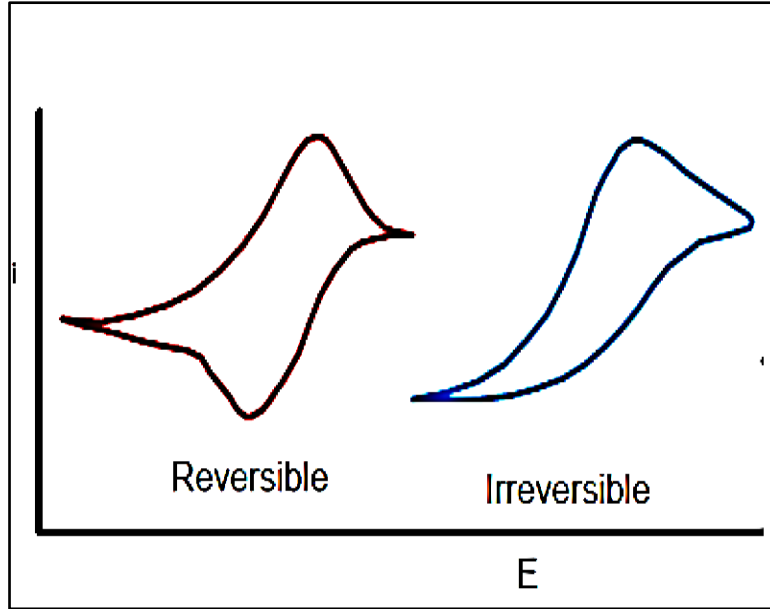
n: عدد الإلكترونات المتبادلة خلال العملية المسروية

A: مساحة سطح المسرى

v: سرعة مسح الكمون (mV/s) [22],[21],[2].

وإعتقاداً على أشكال المنحنيات الفولتومترية الحلقية يمكن معرفة فيما إذا كانت الجملة عكوسة أم غير عكوسة ففي حال اختفاء إحدى القمتين تكون الجملة غير عكوسة ، وعندما تكون القمتين العلوية و السفلية متقابلتين تماماً تكون الجملة عكوسة ، ويوضح

الشكل (11) أشكال القمم العكوسة و الغير عكوسة [23],[2].



الشكل (11) : يوضح أشكال المنحنيات الفولتومترية الحلقية

6-1-9- التحليل النوعي و التحليل الكمي في البولاروغرافية [12]:

في البولاروغرافية لدينا ناتجين :

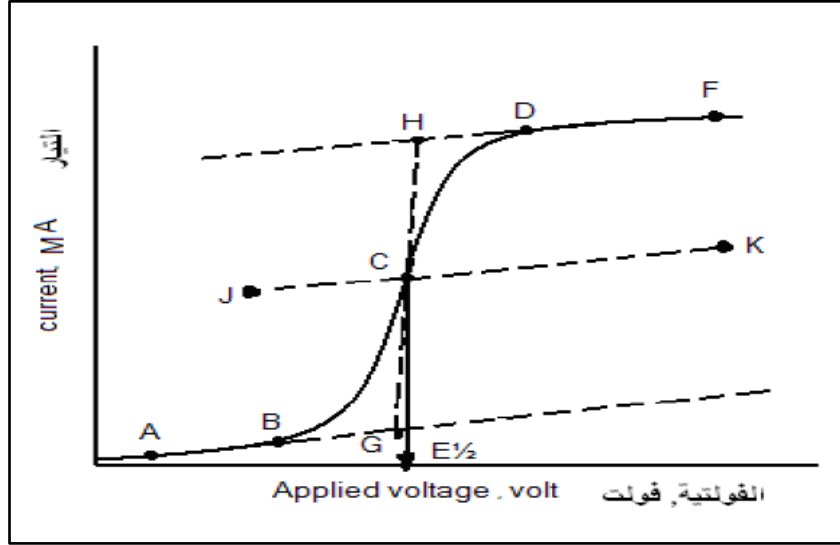
الأول : نوعي وهو كمون نصف الموجة أو كمون القمة $(E_{\frac{1}{2}})$

الثاني : كمي وهو تيار الانتشار.

6-1-9-1- التحليل النوعي (كمون نصف الموجة $E_{\frac{1}{2}}$) :

يُستعمل كمون نصف الموجة $E_{\frac{1}{2}}$ للتحليل النوعي أي التشخيص البولاروغرافي وهو الكمون الذي يحصل عنده الانعطاف في البولاروغرام وهو صفة مميزة للمادة المسؤولة عن إعطاء الموجة البولاروغرافية ، أي المادة التي تعاني أكسدة أو إرجاع على المسرى ، وتكون قيمة التيار هي نصف قيمة تيار الانتشار الحدي (i_d) ولا تعتمد قيمة $E_{\frac{1}{2}}$ على تركيز المواد المتفاعلة ولكن تعتمد على : طبيعة المحلول الكهليلتي (الكهليلت الداعم) المُذاب فيه .

يمكن تقدير قيمة $E_{\frac{1}{2}}$ من الشكل حيث أنها تساوي قيمة الكمون عند النقطة (C) في الشكل [12] :



الشكل (12) : طريقة تحديد كمون نصف الموجة على الموجة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC)

6-1-9-2- التحليل الكمي (تيار الانتشار ، معادلة إيلكوفيتش):

إن سرعة حركة أي من الأيونات بسبب الانتشار يتناسب مع التركيز و الفرق بين التركيزين في نقطتين مقسوماً على المسافة بينهما وهو ما يُعرف بقانون (فيك) الأول :

$$\frac{dC}{dt} = D \cdot \frac{dC}{dX}$$

C: تركيز الأيون المنتشر

D: معامل الانتشار.

تمكن (إيلكوفيتش) عام 1934م من اشتقاق معادلة أساسية تربط عوامل متعددة لها تأثير كبير في قياس مقدار تيار الانتشار باستخدام مسرى الزئبق القطار عند درجة حرارة (25°C)، وهنا يجب الافتراض أن تقاطر الزئبق ثابت ، وأن شكل القطرة كروي إلى أن تنفصل من الانبوب الشعري [5] :

$$i_d = 6,7 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot C$$

i_d : تيار الانتشار ، 6.7: ثابت ناتج عن اتحاد ثوابت متعددة ، n: عدد الالكترونات الداخل في تفاعل المسرى ، D: معامل

الانتشار للمادة الفعالة (cm²/s) ، m: كتلة الزئبق المتدفق (معدل سرعة الجريان mg/s) : t: زمن سقوط القطرة (عمر القطرة s) .

إن أعظم قيمة لتيار الانتشار تكون عندما تملك قطرة الزئبق شكل كروي و لها أعظم حجم.

تطبيق معادلة (إلكوفيك) لا يعطي نتائج جيدة عندما :

يكون تركيز الكهرليت الداعم أقل من (25 مرة) من تركيز المادة المدروسة ، لأنه إذا كان عالياً غالباً يمنع مرور تيار الهجرة. عند نزول قطرات الزئبق بصورة سريعة سوف ترج و تحرك المحلول و يحصل تشويش لأيونات (K^+) و يؤدي إلى دخول تيار الهجرة مع تيار الانتشار و يعطي تركيز أعلى من التركيز الحقيقي ولهذا يُفضل أن يكون عمر القطرة (3 – 5s) . عند زيادة درجة الحرارة يزداد تيار الانتشار بمعدل (1 – 2%) لكل درجة حرارة (تيار الحمل الحراري)

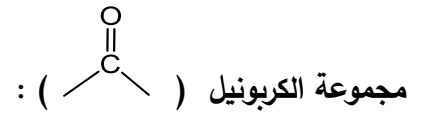
10-1-6- حساسية و دقة الطريقة :

المواد الفعالة قطبياً في تراكيز ($10^{-3} - 10^{-5} M$) تعطي تيارات حدية ($10^{-7} - 10^{-10} A$) ، هذه التيارات تتأثر قليلاً بالتيار المكثف و بالتالي فإن التركيز ($10^{-3} - 10^{-4} M$) هو الأنسب بالنسبة للقياسات القطبية ، فعند تركيز ($10^{-6} M$) نحصل على تيار حدي من رتبة ($10^{-8} - 10^{-9} A$) و هو عبارة عن موجة لا يمكن تمييزها عن تيار السعة [17].

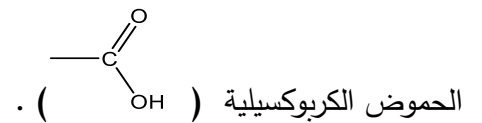
11-1-6- المجموعات العضوية الفعالة قطبياً :

المركبات العضوية القابلة للإرجاع أو الأكسدة ، نشطة كهروكيميائياً ، تعطي هذه المواد تيار فاراداي نتيجة لعملية الأكسدة و الإرجاع ، ويمكن تحديدها بواسطة طرائق الاستقطاب المباشر أو الفولتومتري ، أو التقنيات الكلاسيكية مثل (DC) [11] .

يمكن التوقع أن المركبات العضوية الآتية تعطي موجة أو موجتين بولاروغرافيتين [12]:



و تتضمن مركبات الألدهيدات و الكيتونات التي تعطي موجات فولتومترية ، ويتطلب إرجاع الألدهيدات كمونات أقل من الكيتونات ويحصل انخفاض في كمون نصف الموجة $E_{\frac{1}{2}}$ عند وجود مجموعة الكربونيل مترافقة مع روابط مزدوجة



معظم البيروكسيدات و الايبوكسيدات .: حيث تظهر موجتين بولاروغرافيتين.

مجموعات النترو (NO₂) ، النتروزو ، الآزو و الأكسيد أمين.

المركبات العضوية التي تحوي هالوجينات ، حيث تعطي موجتين بسبب استبدال مجموعة الهالوجين بالهيدروجين.

الألكينات المزدوجة (C = C) تُرجع و تعطي بولاروغرام عندما تكون مقترنة مع روابط مزدوجة أخرى أو مع مجموعة غير مشبعة أو حلقة أروماتية .

الهيدروكربونات و المركبتان ، تعطي موجات أنودية.

بعض الايونات اللاعضوية السالبة التي تكوّن معقدات أو راسب مع أيونات الزئبق تكون مسؤولة عن الموجات البولاروغرافية الأنودية التي تحصل في منطقة الصفرة فولت.

Organic functional groups reducible or oxidizable on mercury electrodes

cathodic waves	<p>aldehydes, ketones,</p> $\begin{array}{ccc} \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} & >\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} & -\text{NO}_2 \\ \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}- & -\text{O}-\text{O}- & -\text{NO} \\ & -\text{S}-\text{S}- & -\text{NHOH} \\ \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\equiv\text{C}- & \text{O}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} & -\text{ONO} \\ & -\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{X} & -\text{ONO}_2 \\ -\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\equiv\text{N} & \text{Ar}-\text{X} & -\text{NH}-\text{NO} \\ -\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}- & -\text{N}=\text{N}- & \\ \text{Ar}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{X} & & \end{array}$ <p>heterocycles (O,S,N) with double bonds, alkaloids, vitamins, hormones, steroids, saccharides</p>
anodic waves	<p>groups reacting with Hg :</p> $\begin{array}{c} -\text{Cl} -\text{Br} -\text{I} -\text{SH} \\ \text{S} \\ \text{C} \\ \text{SH} \end{array}$ <p>oxidizable substances :</p> $\begin{array}{cccc} -\text{NH}-\text{NH}- & \text{OH}-\text{Ar}-\text{OH} & \text{OH}-\text{Ar}-\text{NH}_2 & \\ \text{NH}_2-\text{Ar}-\text{NH}_2 & -\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}- & \text{Ar}-\text{NHOH} & \\ & \text{HO} & \text{OH} & \\ -\text{NH}-\text{NH}_2 & -\text{CS}-\text{NH}-\text{R} & -\text{NH}(\text{R})_2 & -\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}- \\ -\text{NH}-\text{CS}-\text{NH}- & & & \end{array}$

الجدول (3) : المجموعات الوظيفية العضوية القابلة للإرجاع أو الأكسدة على مسرى الزئبق [11]

6-1-12- أنوع التيارات المُقاسة في البولاروغرافية [13]:

6-1-12-1- تيار الانتشار :

هو نوع من التيارات الحدية و الذي يقتصر حجمه على معدل انتشار المادة الفعالة كهركيميائياً من الجزء الأكبر في المحلول إلى سطح المسرى الزئبقي، يتم إعطاء القيمة الثابتة لتيار الانتشار الحدي بواسطة عدد معين من جسيمات المادة الفعالة يصل إلى سطح قطرة الزئبق خلال فترة سقوطها.

تُعطى قيمة تيار الانتشار بواسطة معادلة (I.Ikovic) :

$$i_d = 6,7 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot C$$

يمكن كتابة هذه المعادلة بشكل يدل على التابعة الخطية لتيار الانتشار للتركيز (عملياً) بالشكل :

$$i_d = K.C$$

يزداد معدل الانتشار و بالتالي معامل الانتشار (D) للأنواع النشطة قطبياً مع ارتفاع درجة الحرارة، يؤدي ارتفاع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة إلى زيادة في ارتفاع تيار الانتشار بنحو (5 - 1) % من القيمة الأصلية ، و بالتالي يجب أن لا تتغير درجة الحرارة التي يتم عندها تسجيل المنحنيات .

6-1-12-2- التيارات الحركية (Kinetic current) :

في بعض الحالات و بخلاف المادة الموجودة في عمق المحلول يحدث تفاعل كيميائي على سطح المسرى و بالتالي يحدث إرجاع أو أكسدة في مسرى الزئبق.

في مثل هذه الحالات و عندما تكون سرعة العملية الكيميائية بطيئة بما يكفي لتكون الخطوة المحددة للعملية المسروية فإننا نستخدم مصطلح (الحركية) أو (التيارات التفاعلية ik) ، مثال عن هذه التيارات، عملية الإرجاع التي تكون فيها المادة القابلة للإرجاع من نوع آخر موجودة بكميات كبيرة في الجزء الأكبر من المحلول ، هذا الشكل الآخر إما أن يكون غير نشط قطبياً أو يمكن إرجاعه عند كمونات أكثر سلبية.

6-1-12-3- التيارات التحفيزية (Catalytic Current) :

يتم وصف نوعين من التيارات القطبية كتيارات تحفيزية :

في النوع الأول يزداد التيار الحدي للمادة الفعالة بوجود محفز و الذي يكون إما غير نشط قطبياً أو يُرجع عند كمونات سلبية أكثر.

في النوع الثاني يسبب المحفز غير النشط قطبياً في تحول كمونات إرجاع المادة الفعالة إلى كمونات أكثر إيجابية.

مثال : إرجاع أيونات (Fe^{+2}) أو (Ti^{+2}) بوجود عوامل مؤكسدة من الهيدروبيروكسيد ، الهيدروكسيل أمين ، الكلورات ،..... حيث تزيد التيارات الحدية بوجود العوامل المؤكسدة.

المجموعة الثانية من التيارات التحفيزية ، تعود إلى وجود بعض المواد التي تقلل من كمون إرجاع الهيدروجين ، في مثل هذه الحالات غالباً ما تملك المنحنيات قمم حادة حيث يتم إرجاع أيونات H^+ في محاليل الأحماض القوية أو المحاليل الموقية عند درجة الحرارة المعطاة.

إن التيارات التحفيزية في معظم الحالات لا تتبع خطياً للتركيز ، لكنها تصل إلى قيمة محددة مع زيادة تركيز المادة النشطة و المحفزة.

تزداد معظم التيارات التحفيزية مع انخفاض درجة الحموضة و زيادة تركيز المحلول الموق.

6-1-12-4- تيارات الامتزاز (Adsorption Current) :

يتم امتزاز بعض أشكال المواد الفعالة قطبياً على سطح مسرى الزئبق ، في مثل هذه الحالات يمكن ملاحظة موجتين على المنحني توافق إحداها إرجاع أو أكسدة الشكل الحر ، و الأخرى للمادة في الحالة الممتزة ، يزداد تيار الامتزاز مع التركيز المتزايد للمواد الفعالة و لكن فقط إلى قيمة معينة و هي تابع لسطح المسرى.

لم يُلاحظ زيادة أخرى في التيار مع زيادة التركيز ، وهنا يُفترض أن سطح المسرى تحت هذه الظروف تغطي بطبقة من المادة الممتزة.

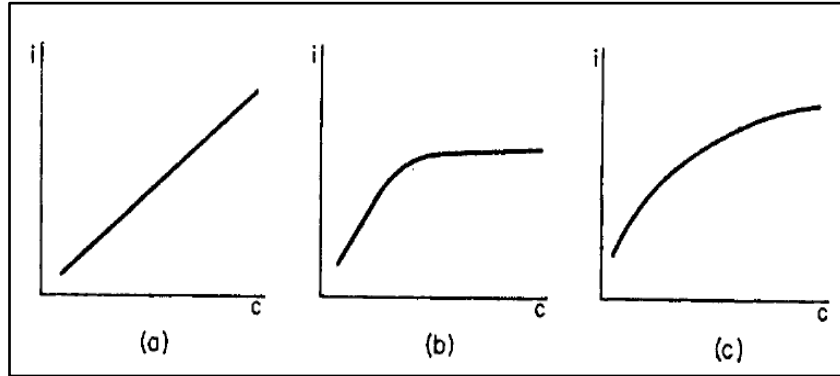
يُعطى تيار الامتزاز بالعلاقة :

$$i_a = 0,85 \cdot n \cdot F \cdot Z \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{-1}{3}}$$

Z: عدد المولات الممتزة على (1 cm^2) من سطح المسرى، الرموز الأخرى هي نفسها الموجودة في معادلة (I.lkovic) .

تسبب طاقة الامتزاز في تحول كمونات نصف الموجة إلى قيم أكثر إيجابية، وفي حالات أخرى تعرقل عملية الإرجاع بسبب تكون الطبقة الممتزة ، يمكن تكوين هذه الطبقة إما عن طريق الشكل الكهربائي نفسه أو عن طريق ناتج العملية المسروية أو عن طريق مركب آخر غير نشط كهربائياً مثل الكحول المضاف إلى المحلول.

تيارات الانتشار و الحركية للتفاعلات من المرتبة الأولى هي عادة تابعة خطياً لتركيز المادة الفعالة حيث يصل ارتفاع الموجات التحفيزية إلى قيمة حدية بزيادة التركيز و عند التراكيز الأعلى تكون الموجات مستقلة عملياً عن التركيز .



الشكل (13) : التمييز بين أنواع التيارات الحدية البولاروغرافية من حيث تابعيتها للتركيز ، (a) : تيارات الانتشار و الحركية (b) : تيارات الامتزاز ، (c) : التيارات الحفازة.

تيارات الانتشار و الامتزاز تكون مستقلة عن تركيز الكهرليت الداعم، التيارات الحركية في بعض الحالات ، و التيارات التحفيزية في الغالب تتبع لتركيز الكهرليت الداعم.

تؤثر درجة (pH) الكهرليت الداعم غالباً على حركية التيارات ، وهي ذات أهمية في تطور الهيدروجين التحفيزي.

لوحظت زيادة كبيرة في بعض التيارات الحركية مع زيادة درجة الحرارة و مع ذلك ليست كل التيارات الحركية تُظهر زيادة مع زيادة درجة الحرارة.

بالنسبة للتفاعلات المحددة بالانتشار و التي تكون فيها كل من الأشكال المؤكسدة و المُرجعة قابلة للذوبان و التي تكون فيها تفاعلات المسرى متحركة ، تكون الموجة على شكل حرف (S) و تكون هناك علاقة خطية بين $\log(i_d - i) / i$ و الكمون (E)

6-1-12-5- أنواع أخرى للتيارات البولاروغرافية [13]

تيار الشحن :

الناتج عن شحن قطرة الزئبق حيث تتم ملاحظته في المحلول الكهربائي النقي ، يعتمد هذا التيار على حجم سطح قطرة الزئبق و بالتالي يتناسب مع ارتفاع عمود الزئبق على غرار تيار الامتزاز.

تيار الهجرة :

يُلاحظ تيار الهجرة بالإضافة إلى تيار الانتشار في المحلول الذي يكون فيه تركيز الكهليليت الداعم غير كافٍ يعود هذا التيار إلى هجرة الأيونات في المجال الكهربائي بين المسريين.

في ظل الظروف العادية ، حيث يكون تركيز الكهليليت الداعم أعلى بأكثر من عشرين مرة من تركيز المادة المدروسة فإن تيار الهجرة لا يُذكر.

يمكن قمع تيار الهجرة باستخدام الجلاتين أو بعض المواد النشطة .

6-2- حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة في الطريقة البولاروغرافية [1],[2].

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 :

$$(E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{\alpha n} \cdot \log \frac{i_d - i}{i})$$

E: الكمونات المطبقة

$E_{\frac{1}{2}}$: كمون نصف الموجة

i: التيار المقابل لكل قيمة من قيم الكمون المختارة.

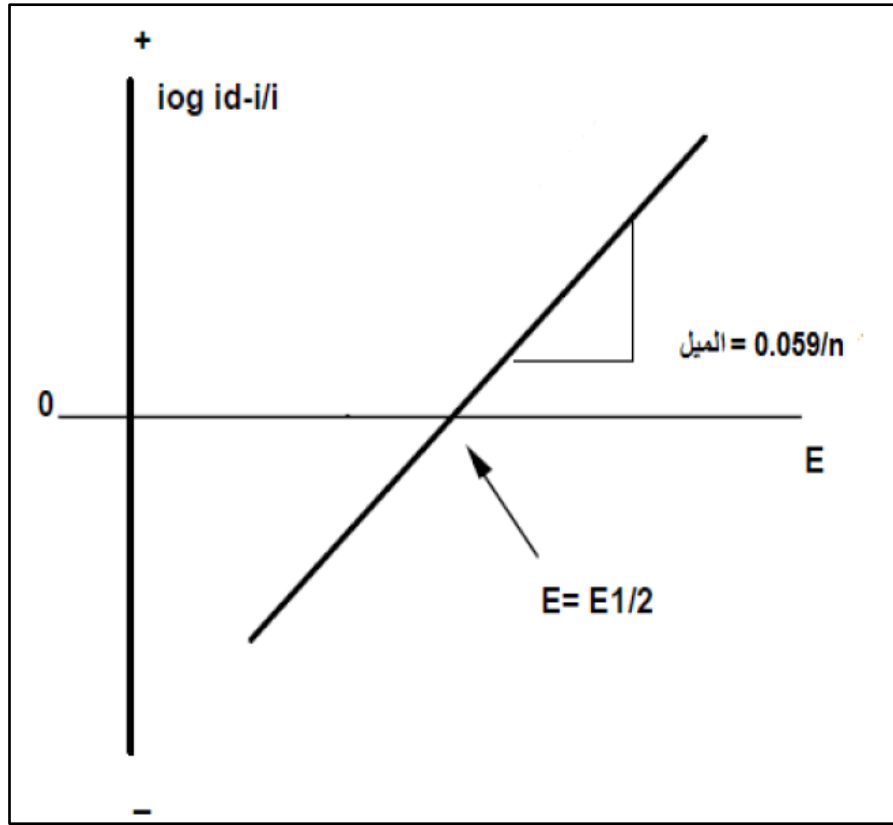
i_d : التيار الحدي

n: عدد الإلكترونات المتبادلة 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 (14) التالي :



الشكل (14) : يبين كيفية حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية

يسمى (α) معامل نقل الشحنة أو نسبة الإلكترونات الزائدة في المرحلة المحددة للسرعة.

تم تقديم معامل نقل الشحنة (α) عام (1930م) باعتباره نسبة نقل الإلكترون الزائد في المرحلة المحددة للسرعة ، توفر الطرائق القائمة على الاستقطاب و قياس الفولتومتر الخطي ، تحديد قيمة (α) في تفاعلات نقل الإلكترون للمركبات العضوية.

3-6- خطوات حساب (α) [1],[16].

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 .

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) :

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

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

نوجد المقدار ($\log i_0$) حيث (i_0) تيار التبادل ، من العلاقة : $\log(i_0) = -\frac{a}{b}$ باستخدام العلاقة [16]:

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

F: ثابت فاراداي و يساوي (96500)

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) .

4-6- تيار التبادل (i_0) : [1]

نفرض أن سرعة التفاعل الكهركيميائي الآتي : $A + ne^- \rightleftharpoons B$ تُحدد بمرحلة التفريغ البطيء و تساوي سرعة التفاعل (i) في هذه الحالة الفرق بين سرعتي التفاعل المباشر (الإرجاع) i^{\rightarrow} و العكسي (الأكسدة) i^{\leftarrow} : ($i = i^{\rightarrow} - i^{\leftarrow}$) في شروط التوازن عندما يأخذ كمون المسرى قيمة توازنية ($E = E_{eq}$) فإن التيار المقاس ($i = 0$) لأن : $i^{\rightarrow} = i^{\leftarrow} = i_0$ حيث (i_0) : تيار التبادل .

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{\alpha nF\eta}{RT}} - e^{\frac{-(1-\alpha)nF\eta}{RT}} \right)$$

يتعلق تيار التبادل بطبيعة المسرى الذي يحدث على سطحه التفاعل و بتركيز المواد الداخلة و الناتجة عن التفاعل.

6-5- فوق الكمون (η) :

يعبر عن انزياح كمون المسرى عن قيمته التوازنية : $\eta = E_{eq} - E$ ، عندما ينزاح كمون المسرى باتجاه القيم الأكثر سلبية ($i^{\leftarrow} > i^{\rightarrow}$) ، ويجري عبر الخلية تيار كاتودي ($i > 0$) و عندما ينزاح كمون المسرى باتجاه القيم الأكثر إيجابية ($i^{\leftarrow} < i^{\rightarrow}$) و يجري في الخلية تيار أنودي ($i < 0$) .

يتناسب تيار التبادل (i_0) عكساً مع فوق الكمون (η) ، أي أنه كلما كان تيار التبادل كبير كان انزياح الكمون عن قيمته التوازنية أقل ، لذلك مسرى المقارنة يجب أن يتمتع بتيار تبادل كبير بالمقارنة مع التيار المار عبر المسرى ، بحيث يمكن إهمال تغير كمونه ، إذا كان تيار التبادل صغير فإن المسرى يُستقطب استقطاباً مثالياً كما هو الحال عند انطلاق الهيدروجين على مسرى الزئبق في المحاليل المائية الخالية من الشوائب .

6-6- طريقة أخرى لتحديد عدد الإلكترونات المنتقلة [14]:

يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في عملية مسرورية ما بالطريقة البولاروغرافية من خلال مقارنة ارتفاع الموجة المدروسة بارتفاع موجة مادة أخرى بنفس التركيز المولي و في نفس المحلول الكهربائي الداعم بحيث يكون عدد الإلكترونات المنتقلة لهذه المادة الأخيرة معروف بدقة.

يجب أن تكون المادة القياسية محددة جيداً ، ويجب أن يكون شكلها الجزيئي ووزنها الجزيئي تقريباً مشابه للمادة المدروسة، ومن الأفضل أيضاً أن تحوي كل من المادة القياسية و المادة المدروسة زمر وظيفية متطابقة.

وأيضاً من المفترض أن تكون معاملات الانتشار لكل من المادة القياسية و المادة المدروسة متطابقة عملياً ومن المستحسن استخدام أكثر من مركب قياسي.

عندما تظهر للمركب موجتان كل منهما عائدة لإرجاع رابطة و كانت إحدى الموجتان معروفة عدد الإلكترونات المنتقلة فيها يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في الموجة الأخرى عن طريق مقارنة الارتفاعات .

6-7- تحديد ناتج العملية المسروية :

يُعتبر التحليل الكهربائي عند كمونات ثابتة من أكثر الطرائق المفيدة و الأكثر أهمية لدراسة العمليات المسروية.

يعطي مسرى الزئبق الثابت (قطرة الزئبق المعلقة) كميات أكبر من ناتج الإرجاع ، لكن الشروط يمكن أن تختلف عن تلك الموجودة في مسرى الزئبق القطار .

يكون الفرق بشكل أساسي في الوقت الذي يبقى فيه ناتج الإرجاع على سطح المسرى ، خلال هذا الوقت يمكن أن تحدث تفاعلات جانبية و تنافسية مختلفة لا تؤثر على العملية المسروية في الشروط القطبية الطبيعية.

عندما يتم استخدام مسرى الزئبق القطار للتحليل الكهربائي عند كمونات ثابتة تكون النواتج متطابقة مع تلك الموجودة في التحليل البولاروغرافي و لكن كميات النواتج تكون أقل.

يمكن تحديد نواتج العملية المسروية بالطرائق المعتادة في الكيمياء العضوية الكلاسيكية مثل قياس الطيف الضوئي ، ويمكن تحديد الناتج مباشرة من شكل الموجة القطبية عن طريق حساب عدد الإلكترونات المتبادلة.

6-8- التطبيقات العملية للبولاروغرافية :

لقيت طريقة البولاروغرافية انتشاراً واسعاً في الكيمياء العضوية ، التحليلية ، الفيزيائية و في مجالات أخرى عديدة بفضل تنوع استخداماتها فهي تسمح بدراسة حركية و آلية التفاعلات المسروية ، تحديد الثوابت الكيميائية-الفيزيائية ، تحديد تركيب و ثبات المعقدات في المحاليل ، دراسة البوليميرات ، التحليل الكيميائي الكمي و الكيفي و دراسات أخرى.[1]

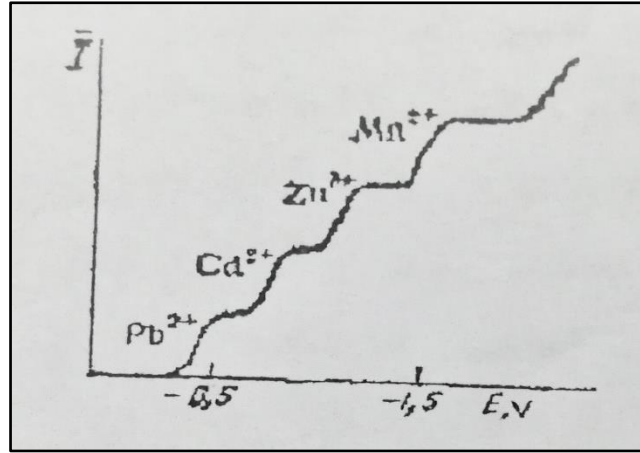
قدمت البولاروغرافية معلومات هامة عن آلية الإرجاع الكهركيميائي للمواد العضوية ، ففي عام 1925م و لأول مرة دُرس تفاعل الإرجاع الكهركيميائي لنترو البنزن و ثم ظهر عدد كبير من الأعمال المكّسة لدراسة إرجاع المركبات العضوية.

يجري تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للمركبات العضوية خلال عدة مراحل مع تشكل مركبات وسيطة متعددة ، و يتعلق عدد الإلكترونات المشتركة في التفاعل بتركيب المحلول ، pH الوسط ، درجة الحرارة و عوامل أخرى.[1]

يمكن بهذه الطريقة تحليل محلول للمادة المدروسة بتركيز يصل إلى 10^{-5} M (5 - 1) و بحجم (1 ml) ، لذلك وجدت

البولاروغرافية استخداماً واسعاً في التحليل الكيميائي الكيفي و الكمي.[1]

يتميز كل أيون في المحلول بعاملين : كمون نصف الموجة ($E_{\frac{1}{2}}$) ، التيار الحدي (i_d) ، فإذا كان المحلول يحوي عدة أيونات تستطيع أن تُرجع على مسرى الزئبق ، فإن البولاروغرام يتكون من منحني متعدد الموجات (الشكل 15) تعطي كل موجة معلومات كمية و كفية عن أحد أيونات المحلول .



الشكل (15) : شكل الموجة البولاروغرافية لمحلول يحوي عدة أيونات قابلة للإرجاع على مسرى الزئبق [1]

يُستخدم التحليل البولاروغرافي على نطاق واسع في الطب و الكيمياء الحيوية و الصيدلة [24]:

6-8-1- الصيدلة :

معظم الأوراق العلمية تهتم بالتطبيقات العملية في مجال الصيدلة و ذلك لعدة عوامل :

العديد من المواد النشطة من الناحية الفسيولوجية نشطة من الناحية القطبية أو يمكن تحويلها إلى مواد نشطة كهربائياً.

تكون المستحضرات الصيدلانية في معظم الحالات مخاليط بسيطة نسبياً و نقية و محددة جداً من ناحية التركيب.

إعداد العينة يكون بسيط ، كتميع عينة سائلة باستخدام كهليليت داعم مناسب ، أو إذابة قرص في محلول.

لا تتداخل الأجزاء غير القابلة للذوبان من الأقراص و المضافات الأخرى.

المواد الفعالة غالباً ما تكون موجودة بتركيز مخففة.

الكشف عن آثار الشوائب السامة.

حساسية الطريقة تسمح باستخدام عينات صغيرة من الأدوية باهظة الثمن.

سرعة التحليل تمكّن من مراقبة المنتج.

من بعض المواد الدوائية التي تم تحديدها بالطريقة البولاروغرافية :

نيكوتياميد ، دولسين ، فيناسيتين ، الفينوبارتال ، المورفين ، الإسترون ، الكودايين ، الروتين ، كيرستين ، سيفالين ، بروكاين ، بنسلين ، حمض الإسكوريك ، بيريدوكسال ، كيتوستيروئيد ، كاروتين ، حمض أمينو سالسليك ، كاردازول ، سالييلات ، ثيامين ، طرطرات ، الجلوسرين ، الديامين ، أدوية السلفا ، البروكسيدات، وغيرها.

6-8-2- الطب و الكيمياء الحيوية :

بالإضافة إلى الدراسات البحثية ، يتم استخدام التحليل البولاروغرافي في الكيمياء السريرية وعلم السموم ، يتم تخصيص البحوث الطبية و الدراسات البيوكيميائية لآليات التفاعلات الحيوية البيوكيميائية سواء في الجسم الحي أو في المختبر لدراسات التمثيل الغذائي و إدارة الادوية و ما إلى ذلك، مثل تحديد البنزن ، التولوين ، النفثالين و الفينولات في الغلاف الحيوي ، هواء التنفس الدم و البول، و تحديد الأحماض الأمينية مثل التيروزين ، التريبتوفان و فينيل آلانين ، الهيستامين ، تحديد الكيتوستيروئيدات ، ثاني كبريت الكربون في الهواء و الدم تحديد الإيتانول و الأسيتون و السكريات والمورفين في الدم.

تحديد المخدرات في السوائل البيولوجية كمثال عن تحديد الأدوية في السوائل البيولوجية كمصل الدم في الجرذان و الأرانب و الخيول و البشر وفي السائل النخاعي.

كما تم تحديد العديد من المواد السامة مثل مركبات النتروزو في دم و بول الأفراد المعرضين لمثل هذه المواد.

6-8-3- الكيمياء الزراعية و الغذائية :

يتم بهذه الطريقة تحليل المبيدات الحشرية ومبيدات الفطريات و مبيدات القوارض و مؤخراً تم تحليل الحفازات الحيوية في المستحضرات التجارية و المخلفات ، تحديد العديد من الفيتامينات ، الأسيتوسين ، ثنائي أستيل في الزبدة ، حمض المالكيك في المشروبات الكحولية ، الفركتوز في الفاكهة .

بعض الأمثلة :

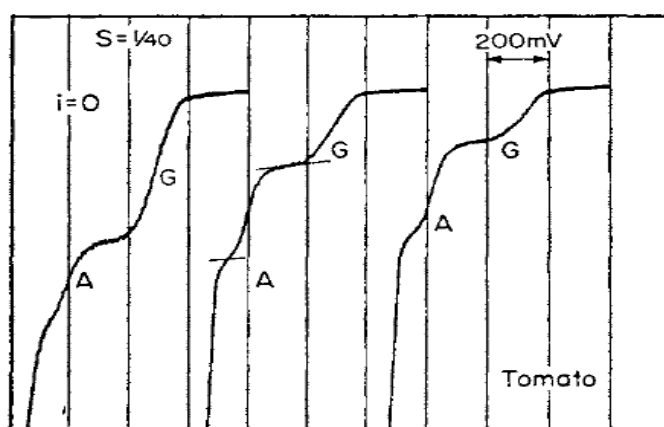
مركبات الكربونيل في المشروبات :

يتم تحديد العديد من الألدهيدات و الكيتونات في مشروبات مختلفة ، مثال البنزaldehid في المشروبات الكحولية (نبيذ الفاكهة) أثناء عمليات التخمير.

تحديد السكرين في الأطعمة.

حمض الأسكوربيك في الفواكه و الخضروات و العصائر.

مركبات التبول في الفواكه و الخضروات.



الشكل (16) : تحديد التبول (G) و حمض الأسكوربيك (A) في عصير البندورة في الطريقة البولاروغرافية

تحديد الهيدروكربونات غير المشبعة.

تحديد (Styrene) في البنزن الخام.

تحديد الانتراسين في قطران الفحم.

تحديد البوليمرات (البلاستيك) بسهولة ، لأن الطرائق القطبية تمكن من متابعة تحليل المونوميرات و المحفزات و المثبطات

في عمليات الصباغة ، يتم تطبيق التحليل البولاروغرافي للتحكم في إنتاج الأصبغة و الإشراف على تطبيقات الأصباغ في صناعة النسيج ، مع الأخذ في الاعتبار أن معظم الأصباغ المستخدمة و العديد من المواد الوسيطة نشطة قطبياً.

تدخل نسبة كبيرة من منتجات الأصباغ إلى البيئة بعد عمليات الصباغة في مياه الصرف الصحي و الرواسب ، تظهر العديد من الأصباغ خصائص سامة للبيئة مما يستلزم مراقبتها في البيئة ، حيث تشمل جميع الأصباغ على مركبات قابلة للإرجاع حيث تم إجراء الإرجاع الكهركيميائي للعديد من أصباغ الآزو و الانتراكينون و الأوكسازين و ثلاثي فينيل ميثان [11].

تُستخدم الطرائق الفولتومترية لتحديد المعادن في المركبات اللاعضوية بنسبة حساسية كبيرة لكل معدن :

HMDE: مسرى قطرة الزئبق المعلقة (Hanging Mercury Drop Electrode)

Ise: المسرى المنتقي للأيونات (ion selective electrode)

LOD: حد الكشف (Linit of Detective)

LSV: المسح الفولتومتري الخطي (Linear Scan Voltammetry)

MFE: مسرى الزئبق المسطح (Mercury Film Electrode)

NPP: البولاروغرافية النبضية العادية (Normal Pulse Polarography)

NPV: الفولتومتري النبضي العادي (Normal Pulse Voltammetry)

SCV: الفولتومتري المتدرج (Stair Case Voltammetry)

SMDE: مسرى الزئبق الثابت (Static Mercury Drop Electrode)

SWP: الموجة البولاروغرافية المربعة (Square Wave Polarography)

SWV: الموجة الفولتومترية المربعة (Square Wave Voltammetry)

7 - مشكلة البحث :

تُعد تفاعلات الإرجاع لبعض الزمر الوظيفية من المراحل الهامة و الرئيسية في تفاعلات الاصطناع العضوي. في الكيمياء العضوية تمر تفاعلات الإرجاع للزمر الوظيفية بالعديد من المراحل الصعبة و التي تُستخدم فيها العديد من الحفازات ، وتتطلب شروط قاسية من الضغط و الحرارة ، مما يجعلها ذات كلفة عالية ، وتتطلب زمن تفاعل طويل بالإضافة إلى التلوث الناتج عنها.

تؤثر طبيعة الوسط و كذلك وجود متبادلات ذات أفعال إلكترونية ساحبة أو مانحة أو وجود ذرة مغيرة ، على آلية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي و كذلك نواتج التفاعل.

8 - هدف البحث :

- دراسة الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية في الحموض الكربوكسيلية ، و زمرة الفورميل في الألدهيدات ، و زمرة الكربونيل في الكيتونات، باستخدام الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية)
- دراسة تأثير تركيب المحلول على نواتج وسير عملية الإرجاع.
- دراسة تأثير وجود المتبادلات التي تمارس أفعال إلكترونية ساحبة أو مانحة على تفاعل الإرجاع الحاصل
- دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي من خلال دراسة تأثير سرعة المسح على العملية المسروية.
- دراسة إمكانية توجيه تفاعلات الإرجاع الكهركيميائي للحصول على نواتج محددة.
- تحديد الآلية التي تحدث بها تفاعلات الإرجاع ، و اقتراح المعادلات المناسبة.

9 - أهمية البحث :

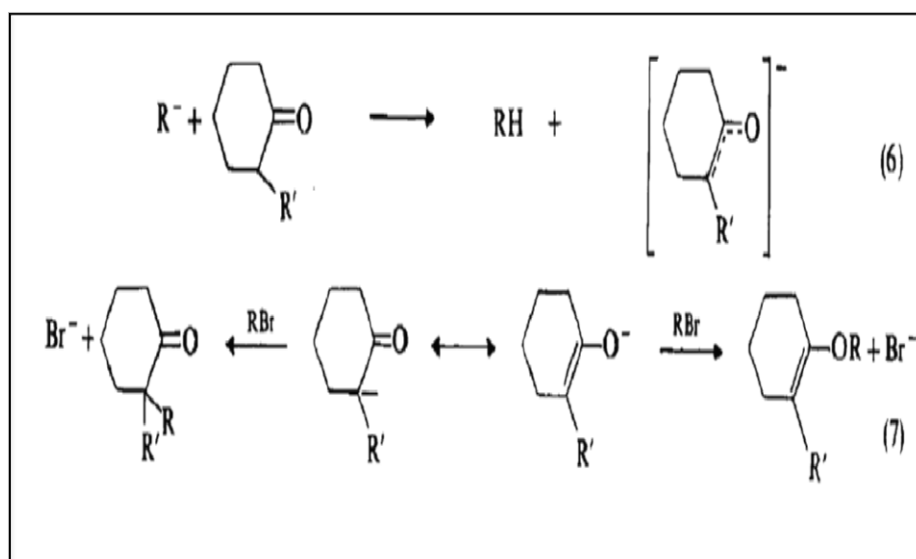
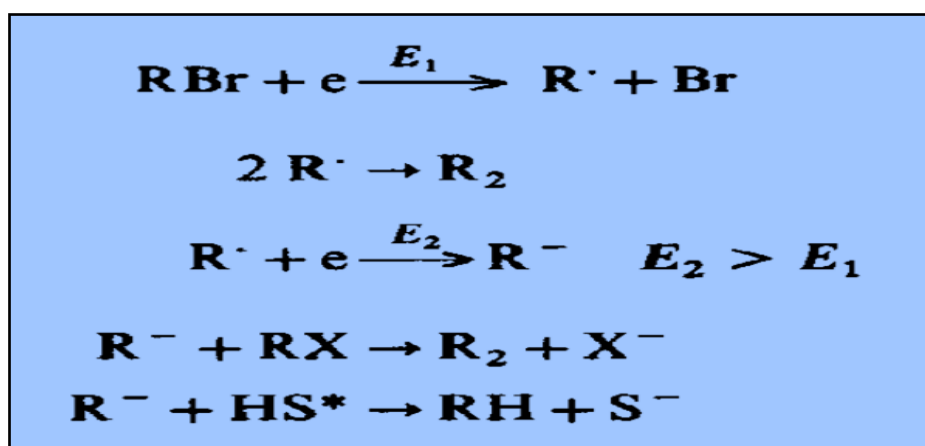
تُعد الطرائق الكهركيميائية المستخدمة في الإرجاع الكهركيميائي ، نظيفة ، صديقة للبيئة ، وأقل كلفة وزمن مقارنة مع الطرائق الأخرى المعتمدة على الحفازات.

الحصول على مواد جديدة مغيرة للمواد الأصلية ، يمكن استخدامها من قبل الكيميائيين العضويين في اصطناع و تحضير العديد من المركبات ذات الأهمية الصناعية و الدوائية.

درس كل من Anna poorna وآخرين من الهند تأثير الاستبدال المتعدد في كمونات إرجاع الرابطة $C=C$ في الكيتونات الفينيلية باستخدام الطريقة الفولتومترية الحلقية. [25]

درس كل من Jacques simont وآخرين من فرنسا الإرجاع الكهركيميائي للكيتونات العطرية على مسرى البلاتين ووجدوا أن الأشكال المُرَجعة يمكن أن تتفاعل على مسرى البلاتين بشكل غير متوقع عند كمونات سلبية وتنتج مركبات عضوية هامة . [26]

درس كل من Achille inest وآخرين من إيطاليا الأكلة الكهركيميائية للكيتونات الحلقية والخطية وقاموا باصطناع الكيتونات الألكيلية الحلقية والخطية عن طريق الإرجاع الكهركيميائي ووجدوا أن إرجاع هاليدات الألكيل يتضمن تشكل جذور وسطية حسب المعادلات : [27]



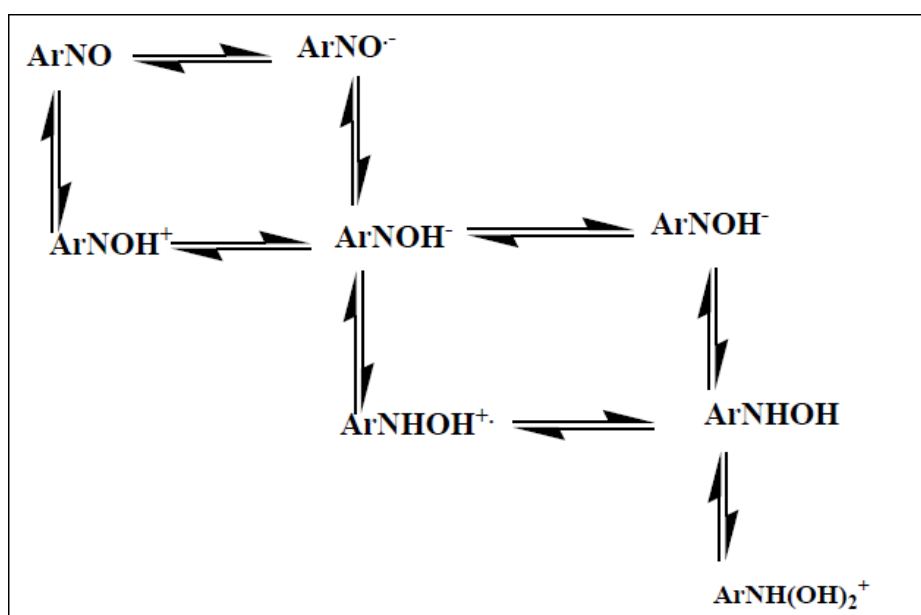
درس كل من Yoshitomo وآخرين من اليابان الإرجاع الكهركيميائي للكيتونات والألدهيدات على مسرى الغرافيت وانطلقوا في دراستهم من أن الإرجاع الكهركيميائي للألدهيدات والكيتونات إلى أغوال واحد من الموضوعات الهامة في الاصطناع العضوي وأن

هذا النوع من الإرجاع يتم عادة باستخدام محاليل المعادن كحفازات والهدرجة الحفزية وهذا أمر مكلف وملوث والبديل المقترح كان الإرجاع الكهركيميائي حيث قاموا بإجراء تعديل على مسرى الغرافيت باستخدام معقدات النيكل.[28].

درس كل من Wei Zho وآخرين من الصين الترسيب الكهركيميائي للكيونات العطرية على مساري التيتانيوم، ووجدوا من معطيات المنحنيات الفولتومترية الحلقية أن انحلال الكيونات العطرية كان يتم عن طريق الأكسدة الكهركيميائية غير المباشرة بواسطة جذور $\cdot\text{OH}$. [29].

دُرس الإرجاع الكهركيميائي لمركبات نتروفورازون ومماكبته بالطريقة الفولتومترية الحلقية باستخدام مسرى الكربون الزجاجي. [30].
دُرس الإرجاع الكهركيميائي لـ 4-نيتروبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار ضمن أوساط فيها $\text{pH} = 14$. [31].

دُرس الإرجاع الكهركيميائي لمركبات نتروزو البنزن إلى هيدركسيل أمين في وسط مائي $\text{pH} = 0.4 - 13$ بواسطة البولاروغرافية و الطريقة الفولتومترية الحلقية [32]



قام كل من Jinwoo Park, Changsun Eun [33] بدراسة تأثير تلوث المسرى الكهربائي الناتج عن تفاعل بلمرة حمض السالسليك (SA) كأحد منتجات التحلل المائي للأسبرين ، مما يقلل بشكل كبير من دقة الكشف الكهركيميائي غير المباشر عن الأسبرين ، ودراسة السلوك الكهركيميائي لحمض السالسليك على مسرى ألياف الكربون باستخدام الطريقة الفولتومترية ووجدوا أن :
الأكسدة الكهركيميائية لحمض السالسليك تفاعل غير عكوس و ينتج حمض ثنائي هيدروكسي بنزويك

مركبات Poly-SA تتمز على سطح المسرى ، وتؤدي إلى تخميله و تقليل حساسية المسرى من أجل تحديد الأسبرين.

يمكن إزالة Poly-SA باستخدام المحاليل الأساسية القوية ، حيث تتحلل البوليميرات لتعطي استرات السالسيلاات و بالتالي تم إيجاد طريقة لتنظيف مساري الكربون.

التحقق الدقيق من السلوك الكهركيميائي للأكسدة الكهركيميائية لـ (SA) و منحنيات الأكسدة الخاصة بها على مساري ألياف الكربون باستخدام الطريقة الفولتومتريّة

كشفت الطريقة الفولتومتريّة عن بلمرة حمض السالسيك مما أدى إلى تلوث سطح المسرى.

يمكن تنظيف سطح مسرى الكربون الهش عن طريق غمسه بمحلول أساسي قوي مثل (NaOH) لمدة (5) دقائق.

نجح هذا الاكتشاف في تعزيز النطاق الخطي لتراكيز حمض السالسيك من (2-3 mM) مما ساهم في تسهيل عملية الكشف غير المباشر عن الاسبرين في المساري الدوّارة.

قام كل من R. KANAKAM, M. S. V. PATHY and H. V. K. UDUPA [34] بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لأحماض المالنيك 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 Ricardo M. Souto, Jose' L. Rodri'guez, Luis Fern'andez-Me'rida, Elena Pastor [35] التفاعلات الكهركيميائية لحمض البنزويك على مساري البلاتين و البلاديوم مقارنة مع الكحول البنزيلي، عن طريق قياس الفولتومتر الحلقي ، و قياس الطيف الكتلي الكهركيميائي التفاضلي (DEMS) في محلول مائي (0.1M) HClO_4 و كان الهدف التحقق من عمليات امتزاز و تفاعل هذا المركب على المعادن النبيلة المختلفة من أجل مقارنة هذه النتائج مع تلك التي تم الحصول عليها للمركبات العطرية ذات الصلة.

أظهر التحليل الطيفي الكتلي للمنتجات المتطايرة أن امتصاص حمض البنزويك لا رجوع فيه على البلاتين بينما يمكن عكسه بشكل أساسي على البلاديوم.

يظهر نشاط تحفيزي مختلف للبلاتين و البلاديوم أثناء عملية الأكسدة الكهربية ، و ينتج عن الفصل الأنودي للمميزات المتكونة من حمض البنزويك ثاني أكسيد الكربون كمنتج أكسدة وحيد على البلاتين .

درس David S. Martin [36] امتزاز حمض البنزويك و حمض التولويك و حمض الساليسليك على سطح مسرى الغرافيت باستخدام مجهر القوة الذرية (AFM) ، وتم إجراء دراسة منهجية لهذه الأحماض المستوية الثلاثة من أجل مراقبة تأثير المجموعة الوظيفية على الامتزاز، واستخدموا المجهر الإلكتروني (AFM) لإجراء تعديلات على سطح المسرى.

قام كل من R.N. Goyal, V. Bansal [37] بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب 2-(4'-hydroxybenzeneazo)benzoic-acid على مساري الغرافيت ضمن مجال حموضة (2 - 0) ، (10 - 4) ، حيث ينتج عن الإرجاع ثنائي الإلكترون ، ثنائي البروتون في الوسط الحمضي مشتق هيدرازو، كما درسوا التأثير المحفز الحمضي لمادة هيدرازو الوسيطية في مجال حموضة (6 - 2) ووجد أن قيمة $[H_3O^+]$ هي $(1.4 \times 10^{-2} M)$ ، وتم عزل المادة و تمييزها بواسطة الأشعة تحت الحمراء.

درس كل من Y. M. TEMERK and A. Z. ABUZUHRI [38] ، 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 لاحظوا 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 الألدهيد أو الكيتون.

قام كل من Biljana Nigovic', Zoran Mandic', Branimir S_imunic', Ines Fistic' [39] بدراسة فولتومتري لمركب 2-hydroxy-5-[(4-sulphophenyl)azo]benzoic acid كدواء أولي جديد لحمض 5-أمينو ساليسليك ، ووجد أن الإرجاع الكهركيميائي لـ (SPSA) تؤدي دائماً إلى انقسام رابطة الآزو ، في الوسط الحمضي يتم إرجاع (SPSA) في عملية ب $(4e^-)$ و $(4H^+)$ ينتج عنها (5-ASA) و حمض السلفانيليك، وفي الأوساط الأساسية الضعيفة يتم إرجاع (SPSA) ب $(2e^-)$ و $(2H^+)$ و ينتج وسيط هيدرازو مستقر .

درس كل من B. PADUSZEK-KWIATEK and M. K. KALINOWSKI [40] تأثير الحموض الكربوكسيلية على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في محلول N,N-DIMETHYLFORMAMIDE. ، حيث تمت دراسة تأثير ثمانية أحماض كربوكسيلية على الإرجاع البولاروغرافي للبنزوفينون ووجد أن إرجاع البنزوفينون يتم عند كمونات أكثر إيجابية من تلك المعروفة للبنزوفينون لوحده ، و بالتالي زيادة سهولة إرجاع البنزوفينون.

قدم كل من M.C. Corredor, J.M. Rodriguez Mellado [41] دراسات بولاروغرافية و فولتومتري حول الامتزاز الكهربي لحمض 6-chloro-2-pyridinecarboxylic acid على مساري الزئبق ضمن مجال حموضة (8 - 1) في محلول

لحمض الكبريت و فوق القيمة (8 = pH) لم يُلاحظ أي إشارات ، وبطريقة التيار المستمر لوحظت موجة إرجاع تتزاح نحو القيم الأكثر سلبية مع زيادة الـ pH ، و أوجدوا قيمة ثابت التفكك (pK) و كانت (1.84) لـ (-COOH) و (3.28) لنتروجين البيريدين كما اقترحوا مسارات التفاعل عند قيم (3.3 < pH) ، حيث يتم إرجاع الأشكال البروتونية لنتروجين الحلقة غير المتجانسة ، ثم يتم إرجاع الألدهيد الناتج إلى الكحول.

قام كل من R. Marin Galvh and J.M. Rodriguez Mellado [42] بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لحلقة البيريدين في مركب N,-methylnicotinamide في المحاليل القلوية، بواسطة طريقة التيار المستمر (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية حصلوا على ثلاث موجات بولاروغرافية ، ضمن نطاق (7 – 13 pH) ، و الموجة الثانية فقط تظهر ضمن المجال (9.5 – 7.5 pH) ، تتوافق الموجتان الثانية و الثالثة مع إرجاع إلكترون واحد و ينتج جذر بروتوني.

درس كل من M. Ruiz Montoyaa, M. Mayenb, R. Rodriguez-Amaroc, J.M. Rodriguez Melladoc [43] السلوك الكهركيميائي لمركب 3,5,6-trichloro-4-methyl-pyridine-2-carboxylic acid على مسرى الزئبق و مسرى الكربون و سجلوا المنحنيات الفولتومترية الحلقية ، و درسوا تأثير الزمن على الامتزاز الكهربائي للمركب السابق ، على مساري الزئبق و الكربون ، كما حصلوا على ثوابت التفكك من أطيف الأشعة فوق البنفسجية .

تمت الدراسة في محلول لحمض الكبريت ضمن مجال حموضة (7 – 1) و فوق القيمة (7) لم يتم الحصول على أي موجات. أجرى كل من L. BAUMANE, J. STRADINS, R. GAVARS and G. DUBLIRS [44] دراسة لآلية و نواتج تفاعل الإرجاع الكهركيميائي لمركب 4-(NITROPHENYL) SUBSTITUTED 1,4- DIHYDROPYRIDINES يؤدي الإرجاع الكهركيميائي لهذه المركبات إلى تكون الجذور الحرة للنيترو و نيترو البنزن .

يحدث الإرجاع الكهركيميائي لمركب دي هيدرو بيريدين في الموقع بارا، و تم مناقشة التفاعلات الكيميائية الأولية و الثانوية التي تحدث أثناء الإرجاع الكهركيميائي، لا يؤدي الامتزاز الكهربائي إلى حدوث تفاعلات أكسدة و إرجاع داخل الجزيء .

درس كل من A.J. Roma'n, J.M. Sevilla, T. Pineda, M. Bla'zque [45] الإرجاع الكهركيميائي لمركب pyridine-4-aldoxime (PA) على مسرى الكربون الزجاجي في محلول dimethylformamide عن طريق قياس الفولتومتر الحلقي ، حيث اختلف السلوك الكهركيميائي للمركب عن السلوك الملاحظ في المحاليل المائية الموقية على الرغم من الحصول على نفس الناتج وهو مركب 4-amino-methyl pyridine (AP) و لوحظ ظهور قمتين للإرجاع تقابلان (4e⁻) ، القمة الأولى توافق نقل إلكترون مفرد و ينتج أنيون جذري متبوع بتفاعل سريع يتضمن انقسام الرابطة (N-O) .

تؤدي إضافة مانح بروتون إلى إحداث تغيرات ليس فقط للأنواع النشطة كهربائياً ، وإنما في الآلية العامة أيضاً حيث يحدث الإرجاع عند كمونات أقل سلبية وفي جميع الظروف التجريبية كان الناتج النهائي مشتق الأمين.

قام كل من M.A. Zbn, M. Angulo and J.M. Rodrigmz Mellado [46] بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لأكاسيد الآزوت للأحماض الكربوكسيلية بطريقة التيار المستمر و الطريقة النبضية التفاضلية على مسرى الزئبق.

كانت نواتج الإرجاع هي الأحماض الكربوكسيلية الموافقة (بيكولينيك ، نيكوتينيك) ، تشير النتائج الاستقطابية الفولتومترية إلى أن امتزاز أكاسيد النيتروجين يحدث على سطح المسرى في حين يتم إرجاع الشكل غير المحفز عند درجة حموضة ($pH > 9$)
درس كل من BARBARA KWIATEK and MAREK K. KALINOWSKI [47] تأثير حمض البنزويك على الإرجاع الكهركيميائي لمركبات النيترو الحلقية في محلول N,N-DIMETHYLFORMAMIDE وذلك من أجل سلسلتين من مركبات النيترو العطرية.

كانت سلسلة التفاعل الأولى عبارة عن مركبات $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$ ، بينما تضمنت السلسلة الثانية مركبات أحادية النترو. ظهرت موجة كاتودية جديدة في الوسط الحمضي قبل الموجة الأصلية عند كمونات أكثر إيجابية من الموجة الأصلية للمادة الفعالة ، ارتبطت الموجة الأولى بإرجاع معقد مرتبط بالهيدروجين ، يتكون بين مجموعة النيتروجين و الحمض في الطبقة الكهربية الثنائية على سطح المسرى ، وتم العثور على ارتباطات خطية بين قيم $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ و pK لكلا السلسلتين .

قام كل من G. Kokkinidis, A. Kelaidopoulou [48] بدراسة السلوك الكهركيميائي لـ nitroindoles و الإرجاع الكهركيميائي لمجموعة النيترو المبلرة و غير المبلرة في مركب 4-nitro and 5-nitroindole .

تشكل nitroindoles أغشية بوليميرية عن طريق البلمرة الكهربية المؤكسدة على سطح مسرى دوار في محلول أسيتون نتريل حيث نمت أغشية poly(S-nitroindole) بشكل فعال و حدث انحلال للركيزة في وقت واحد مع البلمرة الكهربية .

تظهر المركبات الفعالة كهربيًا مخططات بولاروغرافية خاصة و تظهر قمة بولاروغرافية تقابل إرجاع مجموعة النترو في المحاليل المائية ، تظهر مركبات 5-nitroindole قمم إرجاع محددة جداً ، بينما تظهر مركبات 4-nitroindole قمماً غير واضحة المعالم ، كما تمت دراسة إرجاع مجموعة النترو في المونومرات ،تظهر مساري pb و Ti بشكل أقل من Au و Pt تأثير ملحوظ على النشاط التحفيزي و انتقائية هذه الأقطاب الكهربية لمجموعة النترو.

أجرى كل من Isis Ledezma-Yanez, Elena Pérez Gallent, Marc T.M. Koper, Federico [49] دراسة بحثوا فيها

الإرجاع الكهركيميائي للأسيت ألدهيد إلى الإيتانول على مسرى النحاس ، وآثاره الميكانيكية على إرجاع CO و CO₂ .

يُعتبر الإيتانول ناتجاً مفضلاً للغاية في عملية الإرجاع الكهركيميائي للأسيت ألدهيد على النحاس ، على الرغم من أن الإيتانول و

الإيتلين يتشاركان في المواد الوسيطة نفسها في المراحل المبكرة من الإرجاع ، وأن معظم الأسطح النحاسية تفضل تكوين الإيتلين .

قام كل من M. Chandrasekaran, M. Noel and V. Krishnan [50] بدراسة تأثير سطح مسرى الكربون الزجاجي على

الإرجاع الكهركيميائي لمركبات الكربونيل العطرية ، حيث درسوا السلوك الفولتومتري للبنز ألدهيد على مسرى الكربون الزجاجي

(GCA) في المحاليل المائية و مناقشة تأثير المسرى مقارنة مع المسرى الزئبقي في شروط متماثلة .

يخضع البنز ألدهيد للإرجاع بالكترودين ، ويؤدي التفاعل إلى إنتاج أنيونات جذرية للبنز ألدهيد ، و أدى تحميص الوسط على

مسرى الكربون إلى زيادة تركيز الأنيونات الجذرية و بالتالي زيادة سرعة تفاعل الإرجاع ، ولاحظوا موجة بولاروغرافية واحدة على

سطح مسرى الكربون تعتمد على الزمن ، و اشارت الدلائل إلى أن هذه الموجة تعود إلى التفاعل القوي للمجموعات الوظيفية

الحمضية مع المادة الفعالة.

درس كل من G. Seshadri and J. A. Kelber [51] الإرجاع الكهركيميائي لنيتر البنزن على مسرى الموليبيدوم ، و لوحظ

إرجاع نيتر البنزن على مساري (MO) على مدى واسع من ال pH (4.4 – 13) و يُظهر قياس التيار المستمر بالمقارنة مع

قياس الفولتومتر الحلقي أنه في الأوساط القلوية و القلوية المعتدلة يكون ناتج الإرجاع النهائي هو فينيل هيدروكسيل أمين و العملية

تتم بـ (4e⁻) .

درس كل من Cunzhong Zhang, Jing Yang, Zhongda Wu [52] الإرجاع الكهركيميائي لنيTRO البنزن على مسرى التيتانيوم المعالج بالبلاتين ، حيث تم معالجة مسارى التيتانيوم بالبلاتين ، و إجراء دراسة فولتومتريّة حلقيّة لنيTRO البنزن ، أشارت النتائج إلى أن مسارى التيتانيوم المعالجة بالبلاتين كان لها نشاط تحفيزي على تفاعل الإرجاع الكهركيميائي مقارنة مع مسارى التيتانيوم غير المعالجة ، و ينتج عن التفاعل أنيون جذري لنيTRO البنزن بـ ($1e^-$) ، يُرجع بعد ذلك إلى فينيل هيدروكسيل أمين .

أدت معالجة مسرى التيتانيوم بالبلاتين إلى انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية.

ثانياً: القسم العملي

1 - مخطط البحث:

المرحلة الأولى : الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية

المرحلة الثانية : الإرجاع الكهركيميائي لزمرة الفورميل (الزمرة الألدهيدية)

المرحلة الثالثة : الإرجاع الكهركيميائي لزمرة الكربونيل (الزمرة الكيتونية)

1-2- خطوات تنفيذ كل مرحلة :

- دراسة تأثير طبيعة الوسط على تفاعل الإرجاع الكهركيميائي الحاصل.
- حساب عدد الإلكترونات المستهلكة في الإرجاع و تحديد آلية التفاعل و المراحل التي يمر بها ، و اقتراح المعادلات المناسبة ثم تحديد النواتج.
- دراسة حركية تفاعل الإرجاع.
- دراسة تأثير وجود المتبادلات ذات الأفعال الإلكترونية السالبة و المانحة، ووجود ذرة مغايرة على كمونات الإرجاع .

2 - الأجهزة و الأدوات المستخدمة :

1-2- الأجهزة المستخدمة :

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



الشكل (18) : المحطة الفولت - أمبيرومترية المستخدمة

ميزان تحليلي من شركة Preciss السويسرية نموذج XB220A بدقة أربعة أرقام بعد الفاصلة.
جهاز الماء المقطر من إنتاج شركة Milipore الفرنسية ، يقوم بإنتاج ماء ثنائي التقطير منزوع الأيونات ، ذو ناقلية لا تزيد عن 0.066 μs و بطاقة إنتاجية (10 L/h).

سخان و محرك مغناطيسي.

مقياس (pH) و ناقلية كهربائية و درجة حرارة.

2-2- الأدوية : دوارق ، بياشر ، أرلينات ، ماصات ، سلندرات ، وزجاجيات مختلفة.

3 - المواد الكيميائية المستخدمة :

الاختصار	النقاوة (%)	الكتلة المولية g/mol	الصيغة الجزيئية	المادة
-	99.5	122.12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	حمض البنزويك (Benzoic acid)
PNBA	98	167.12	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4-نيترو حمض البنزويك (4-Nitro benzoic acid)
PCBA	99	156.79	$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	4-كلورو حمض البنزويك (4-Chloro benzoic acid)
SA	99	138.12	$2\text{-(OH)C}_6\text{H}_4\text{COOH}$	2-هيدروكسي حمض البنزويك (2-Hydroxy benzoic acid)
PCA	99	123.1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	4-بيريدين حمض كربوكسيليك (4-Pyridine carboxylic acid)
BA	99.5	106.12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	بنز ألدهيد (Benz aldehyde)
PNA	99.5	151.121	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$	4-نيترو بنز ألدهيد (4-Nitro benz aldehyde)
MBA	99	136.15	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	4-ميثوكسي بنز ألدهيد (4-Metoxi benz aldehyde)
PA	98.5	95.1	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$	بيرول-2-ألدهيد (Pyrrol-2-carbaldehyde)
-	99	182.22	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$	بنزوفينون (Benzophenone)
-	99	36.458	HCl	حمض كلور الماء (Hydrochloric acid)
-	99	39.997	NaOH	هيدروكسيد الصوديوم (Soduim hydroxide)

الجدول (4) : المواد الكيميائية المستخدمة في البحث

4 - المرحلة الأولى : الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية:

خطوات تنفيذ المرحلة الأولى :

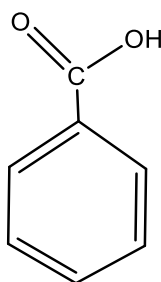
- 1 - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب حمض البنزويك ، و تتضمن :
 - دراسة تأثير طبيعة الوسط على تفاعل الإرجاع الكهركيميائي الحاصل.
 - حساب عدد الإلكترونات المُستهلكة في الإرجاع و تحديد آلية التفاعل و المراحل التي يمر بها ، و اقتراح المعادلات المناسبة ثم تحديد النواتج.
 - دراسة تأثير وجود المتبادلات ذات الأفعال الإلكترونية السالبة و المانحة ، و تتضمن :
 - أ - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب 4- نيترو حمض البنزويك
 - ب - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب 4- كلورو حمض البنزويك.
 - ج - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب 2- هيدروكسي حمض البنزويك
 - دراسة تأثير وجود الذرة المغيرة على تفاعل الإرجاع الكهركيميائي الحاصل ، و تتضمن :
 - أ - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب 4- بيريدين حمض الكربوكسيليك.

4-1- الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار

4-1-1- دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك:

4-1-1-1- في الوسط المُعتدل :

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب حمض البنزويك (C_6H_5-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 المنقلة في العملية المسروية الحاصلة (n) باستخدام معادلة (نرنست) :

$$(E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{an} . \log \frac{i_d - i}{i})$$

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

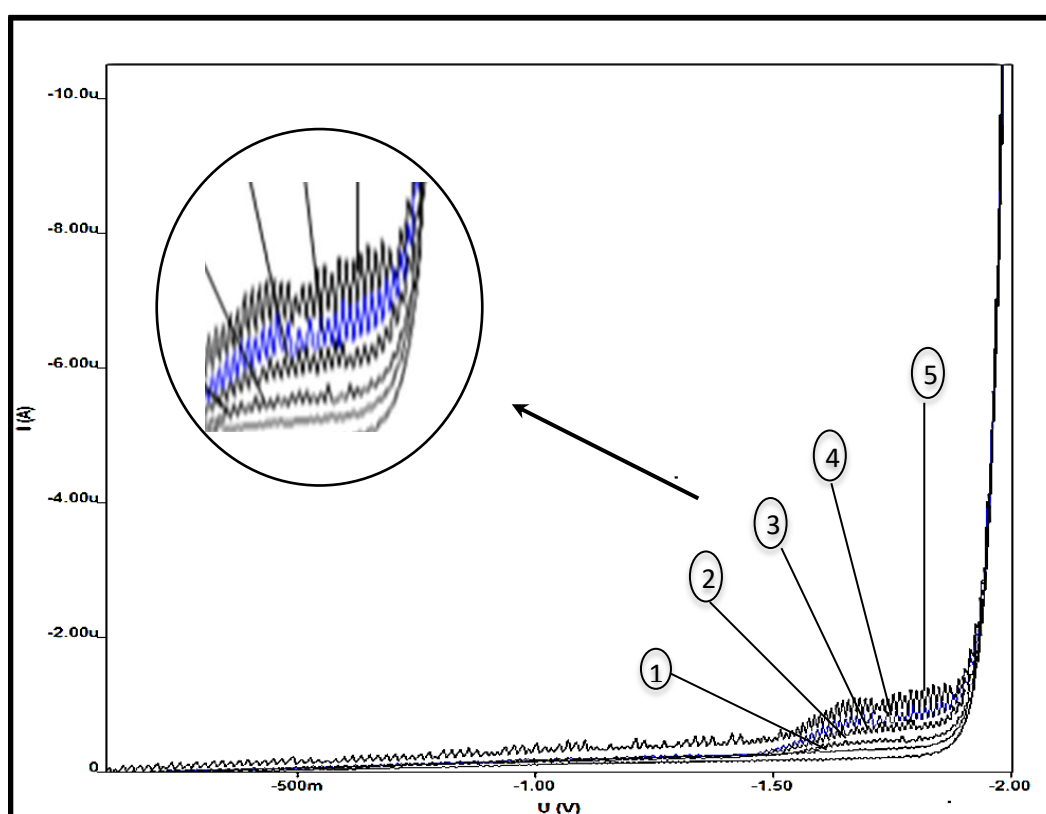
قمنا بتحضير سلسلة عيارية لحمض البنزويك بالتراكيز الآتية :

$$C_1: 2.43 \times 10^{-5} / C_2: 4.76 \times 10^{-5} / C_3: 9.09 \times 10^{-5} / C_4: 1.3 \cdot 10^{-4} / C_5: 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

وذلك في خلية تحوي على الكهرليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، استُخدم أثناء التحضير ماء ثنائي التقطير ، و درسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن (Ag/AgCl/Cl^-) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة .

حددنا المعاملات الآتية : كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-2000 mV) ، سرعة المسح (100 mV/s) والفرقة 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 (19) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لحمض البنزويك في وسط مائي معتدل يحوي الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار :

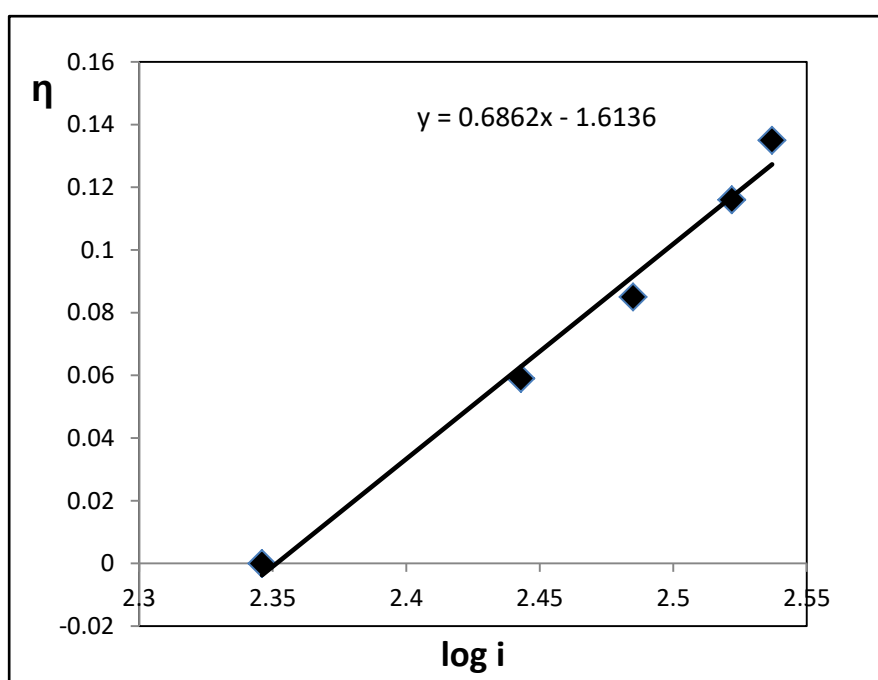
5 - 2×10^{-4} 4- 1.3×10^{-4} 3- 9.09×10^{-5} 2- 4.76×10^{-5} 1- $2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$

قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) الذي يعبر عن الفرق بين كمون المسرى العامل وكمونات التفاعل بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز وحصلنا على الأشكال الآتية :

عند تركيز : $C_1 = 2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$

$i \text{ (nA)}$	$\log(i)$	$E \text{ (V)}$	η
-222.22	2.346	-1.344	0
-277.77	2.443	-1.403	0.059
-305.55	2.485	-1.432	0.0088
-333.33	2.522	-1.557	0.213
-344.44	2.537	-1.479	0.135

الجدول (5) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزويك في وسط معتدل عند تركيز ($2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$)



الشكل (20) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزويك في وسط معتدل عند تركيز ($2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$)

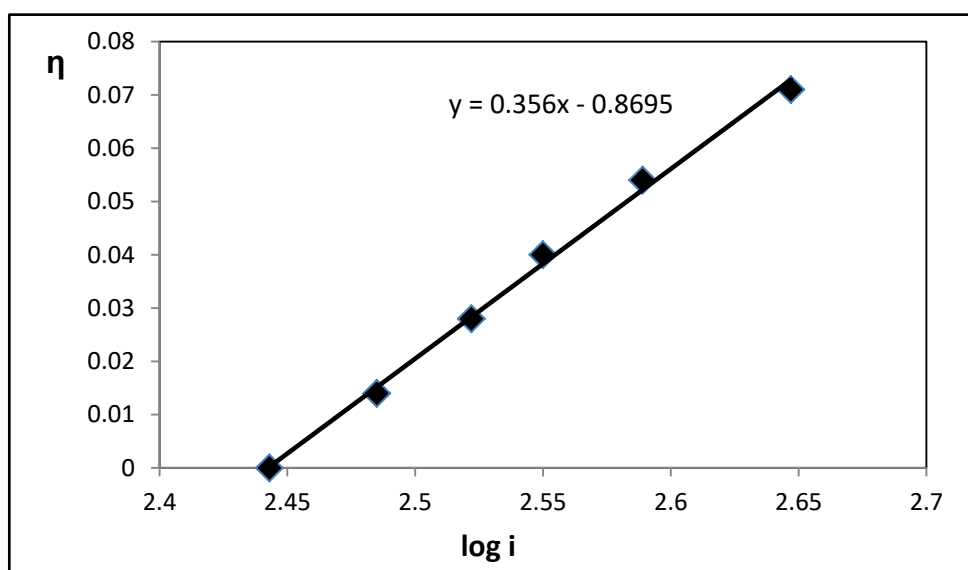
نحدد قيم الثوابت (a , b) :

$$y = 0.6862X - 1.6139 , a = -1.6136 , b = 0.6862 , \log(i_0) = 2.3515$$

عند تركيز : $C_2 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$

i (nA)	log (i)	E (V)	η
-279.77	2.443	-1.557	0
-305.55	2.485	-1.571	0.014
-333.33	2.522	-1.585	0.028
-355.55	2.550	-1.597	0.04
-388.88	2.589	-1.611	0.054
-444.44	2.647	-1.628	0.071

الجدول (6) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزويك في الوسط المعتدل عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$)



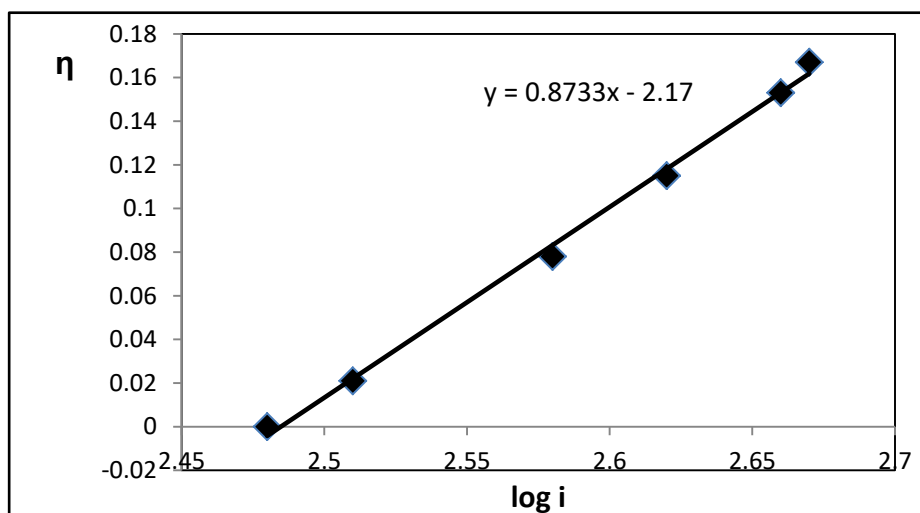
الشكل (21) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزويك في الوسط المعتدل عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$)

$$y = 0.356x - 0.8695, \quad a = -0.8695, \quad b = 0.356, \quad \log i_0 = 2.442$$

عند تركيز : $C_3 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$

i	log (i)	E (V)	η
-301.99	2.48	-1.457	0
-323.59	2.51	-1.478	0.021
-380.18	2.58	-1.535	0.078
-416.86	2.62	-1.572	0.115
-457.08	2.66	-1.61	0.153
-467.73	2.67	-1.624	0.167

الجدول (7) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزويك في الوسط المعتدل عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)



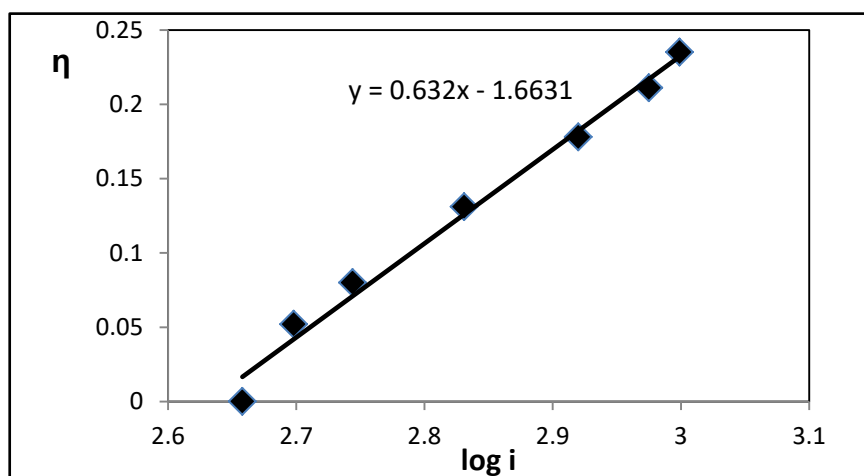
الشكل (22) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزويك في الوسط المعتدل عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)

$$y = 0.8733x - 2.17, \quad a = -2.17, \quad b = 0.8733, \quad \log i_0 = 2.48$$

عند تركيز : $C_4 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$

i	log(i)	E	η
-455.55	2.658	-1.457	0
-499.99	2.698	-1.509	0.052
-555.55	2.744	-1.537	0.08
-677.77	2.831	-1.588	0.131
-833.32	2.920	-1.635	0.178
-944.43	2.975	-1.668	0.211
-999.09	2.999	-1.692	0.235

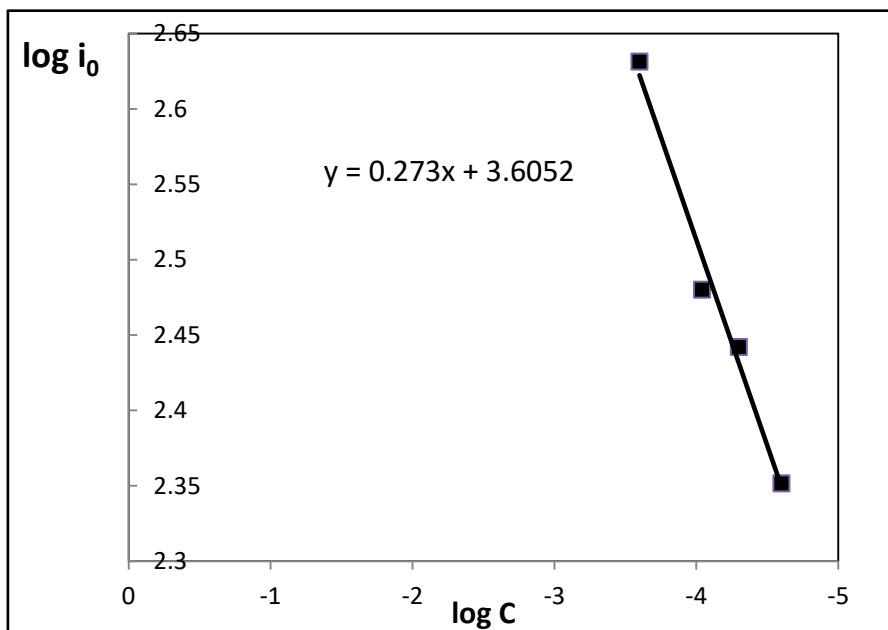
الجدول (8) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزويك في الوسط المعتدل عند تركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$)



الشكل (23) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزويك في الوسط المعتدل عند تركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$)

$$y = 0.632x - 1.6631, \quad a = -1.6631, \quad b = 0.632, \quad \log i_0 = 2.6314$$

لحساب معامل النقل (α) نمثل بيانياً تغيرات $\log(i_0)$ بدلالة $\log(C_0)$:



الشكل (24) : تغيرات $\log(C_0)$ بدلالة $\log(i_0)$ لحمض البنزويك في الوسط المائي المعتدل

$$y = 0.273x + 3.6052 , m = 0.273 , \alpha = 0.727$$

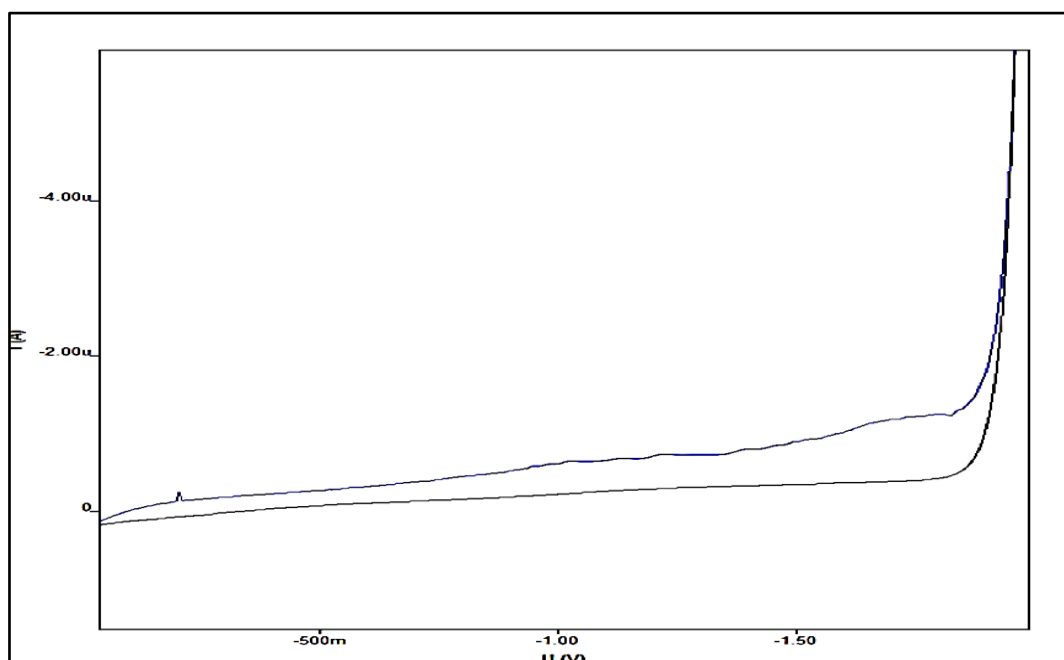
حساب (n) عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية لإرجاع حمض البنزويك على مسرى الزئبق :

حضّرنا عينة بحجم (100 ml) تحتوي على حمض البنزويك بتركيز (1×10^{-3} M) و الكهليلت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا ماء ثنائي التقطير أثناء التحضير ، درسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن $Ag/AgCl/Cl^-$ معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر) (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة .

حددنا المعاملات الآتية :

كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-2000 mV) ، سرعة المسح (100 mV/s) ، و القرقرة بغاز الآزوت النقي لمدة عشر دقائق

بطريقة التيار المستمر (DC) تم وضع (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) في الخلية ، وأضفنا إليها (3 ml) من محلول حمض البنزويك بتركيز (1×10^{-3} M) ليصبح تركيز حمض البنزويك في الخلية (1.3×10^{-4} M) و بعد المسح حصلنا على موجة بولاروغرافية واضحة المعالم ، موضحة في الشكل الآتي :



الشكل (25) : إرجاع حمض البنزويك (1.3×10^{-4} M) في الأوساط المائية المعتدلة بوجود الكهرليت الداعم KCl (0.5M) على مسرى الزئبق القطار باستخدام طريقة التيار المستمر (DC)

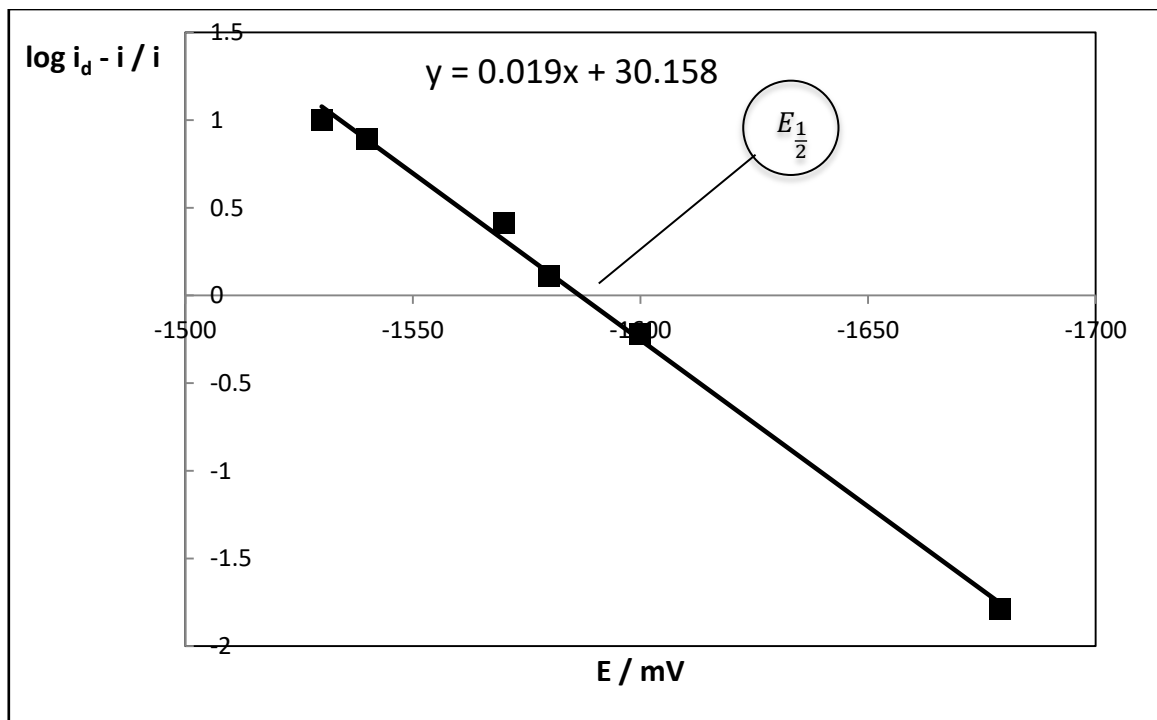
بدراسة تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) نحصل على الجدول الآتي :

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 (9) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) لحمض البنزويك (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 (26) : التمثيل البياني لتغيرات $(\log \frac{i_d - i}{i})$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل

باستخدام معادلة نرنست :

$$(E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{\alpha n} \cdot \log \frac{i_d - i}{i})$$

E: الكمونات المطبقة ، $E_{\frac{1}{2}}$: كمون نصف الموجة ، i: التيار الناتج عن جريان العملية المسروية ، i_d : التيار الحدي

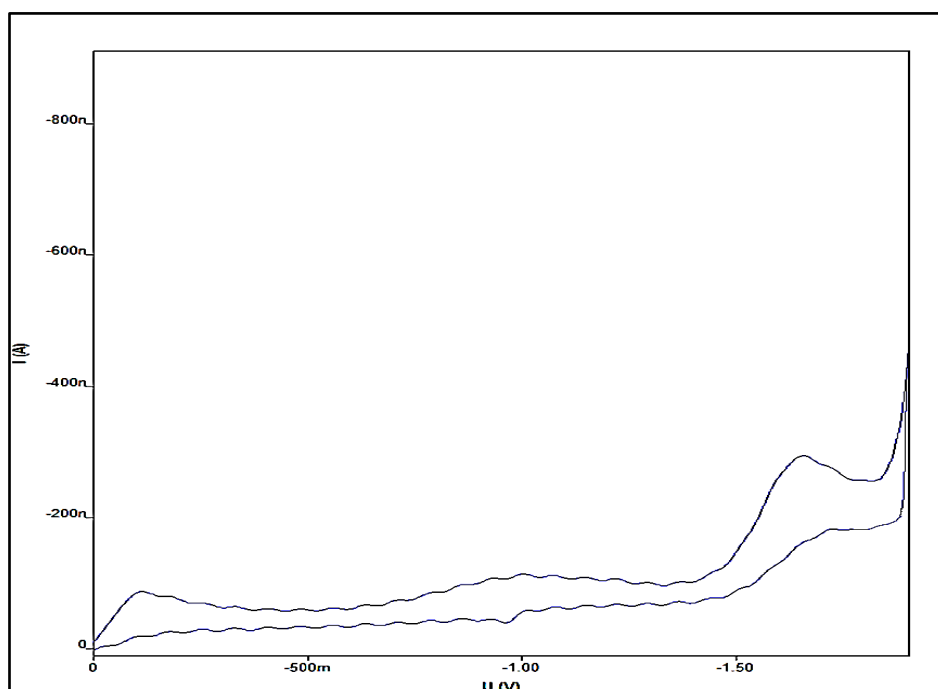
يمكن حساب عدد الالكترونات المنتقلة من ميل الخط المستقيم السابق حيث : $(m = \frac{0.059}{\alpha \cdot n})$ ، من معادلة الخط البياني نجد

(m = 0.019) ووجدنا سابقاً أن $(\alpha = 0.727)$ وبالتالي يكون عدد الالكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية للإرجاع

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

ومن الشكل (26) 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 $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، وحصلنا على قمة بولاروغرافية واضحة المعالم (الشكل 27) ولوحظ كمون الإرجاع للوظيفة الكربوكسيلية عند $(E = -1587 \text{ mV})$:



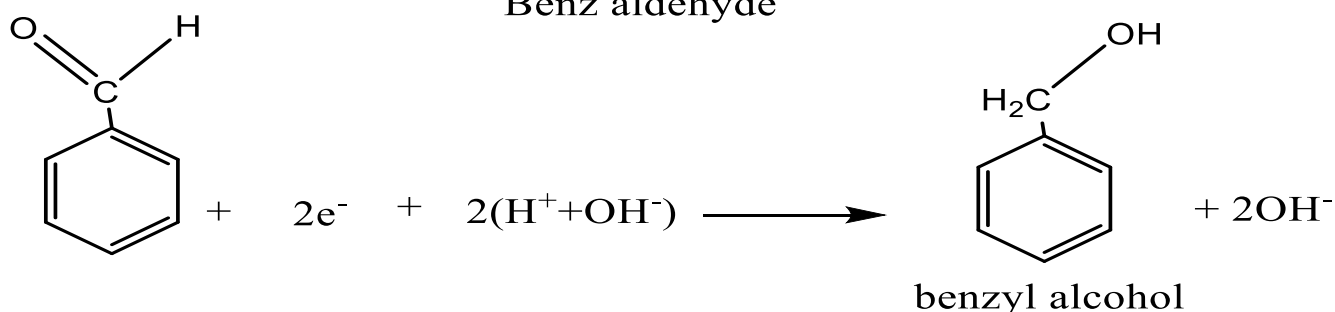
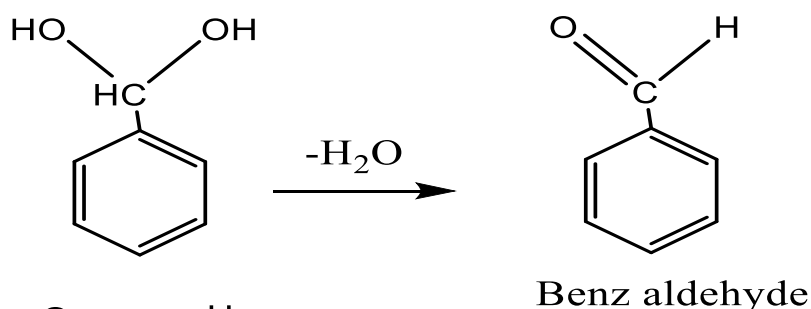
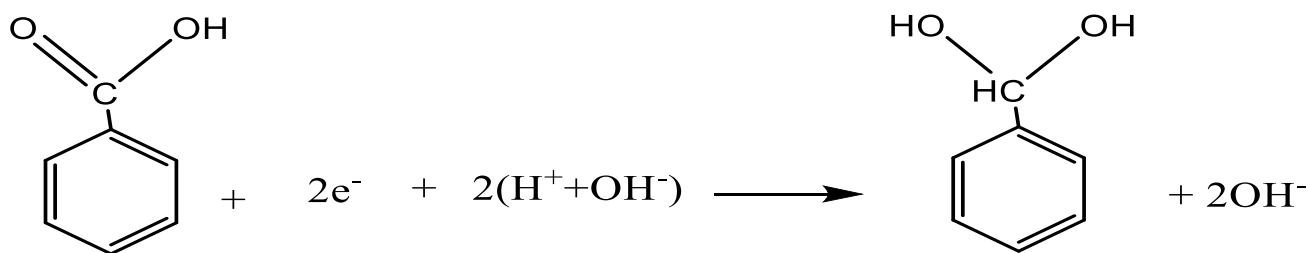
الشكل (27) : الإرجاع الكهروكيميائي لحمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الأوساط المعتدلة المائية بوجود الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

المناقشة :

بالاعتماد على المعطيات المرجعية الآتية :

- لا يمكن إرجاع الحلقات العطرية في المحاليل المائية حيث تحتاج الحلقة العطرية إلى كمونات غاية في السلبية [5]
- يمر إرجاع مجموعة الكربوكسيل عبر الأدهيد الوسيط [5]

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

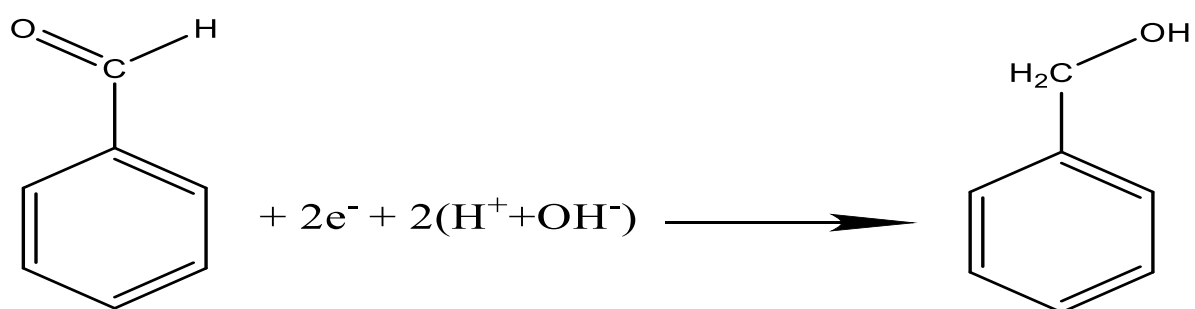
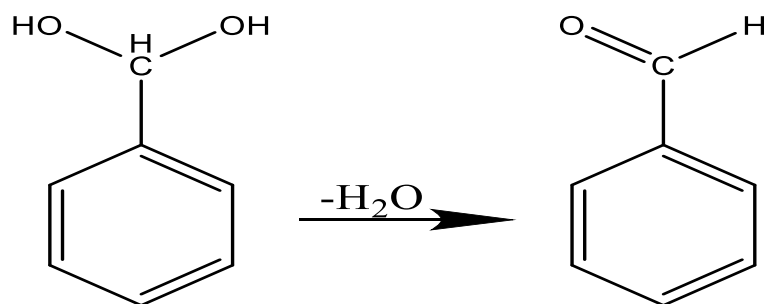
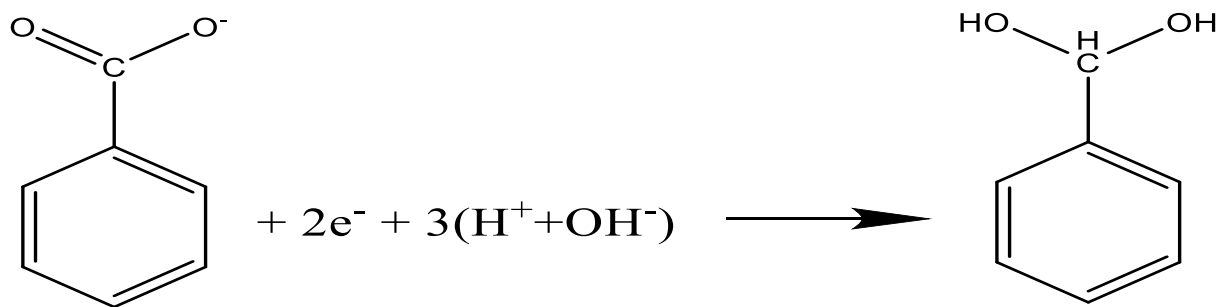


ملاحظة : الطريقة الشائعة للحصول على الكحول البنزيلي هي حملة الكلوريد البنزيلي باستخدام هيدروكسيد الصوديوم ، لذلك يمكن اعتماد طريقة الإرجاع الكهركيميائي في الحصول على هذا المركب و بنقاوة عالية.

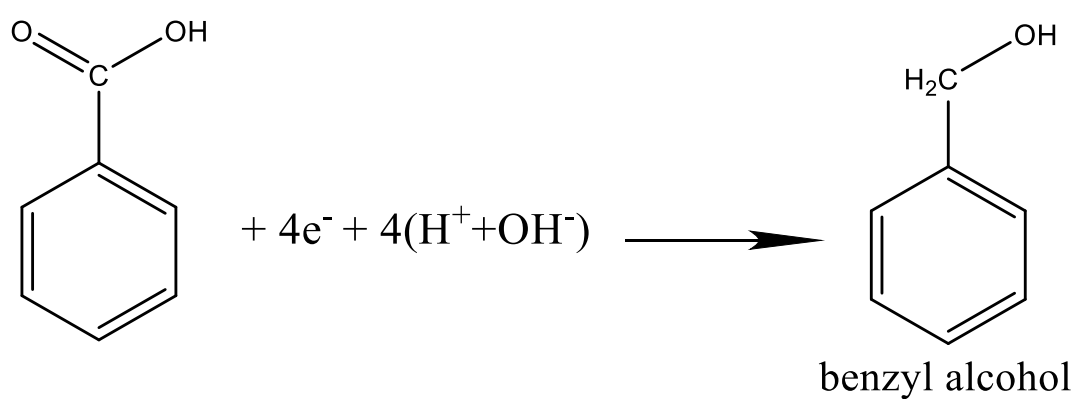
في التفاعل السابق لا يمكن عزل ناتج الألهيد ، ويعود ذلك لأن كمونات إرجاع مجموعة الألهيد أقل سلبية من كمون إرجاع مجموعة الكربوكسيل لذلك عند حدوث إرجاع في الوظيفة الكربوكسيلية للحمض فإن أي ألهيد يتم إنتاجه يتفاعل على الفور لإعطاء الكحول [53]

يمكن أن يسلك التفاعل آلية أخرى :

في الآلية المقترحة أعلاه تمت عملية الإرجاع للحمض المبرتن ، بينما يمكن للتفاعل أن يسلك آلية أخرى تعتمد على إرجاع الحمض غير المبرتن ، علماً أن أي مركب عضوي قادر على تشكيل أنيون جذري له استقرار معين يُستخدم كعامل لنقل الإلكترون [54] ، وبالنسبة لحمض البنزويك يمكن أن ينتج عن الإرجاع أنيون البنزوات ($\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO}^-$) المستقر على سطح المسرى و الذي يعمل كمركز لإضافة هيدروجين ، حيث يتم نقل الإلكترون إلى أنيون البنزوات عند سطح المسرى وفق المعادلات:



ويكون التفاعل الكلي وفق الآلية المقترحة سابقاً :



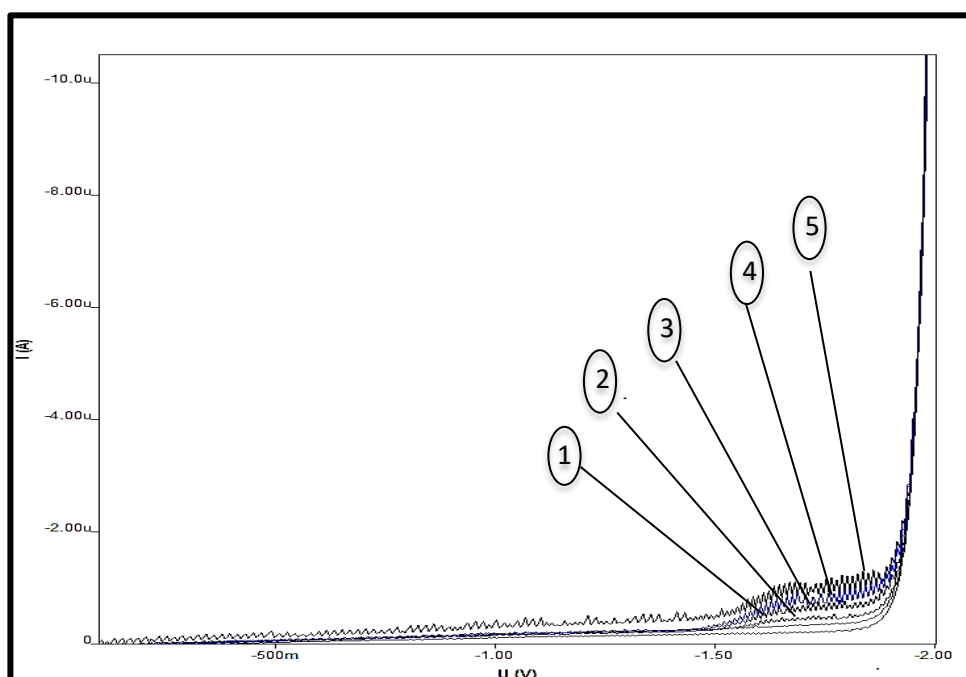
4-1-1-2- دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك :

درسنا تأثير تغير تركيز حمض البنزويك على الإرجاع الكهركيميائي معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر DC) بوجود المسرى المقارن $Ag/AgCl/Cl^-$.

حضرنا محلول لحمض البنزويك بحجم (100 ml) و تركيز ($1 \times 10^{-3} M$) وضعنا (20 ml) من الكهليليت الداعم KCl بتركيز (0.5M) في الخلية و إضافة محلول حمض البنزويك بالتدريج (1 ml) في كل دفعة ، و رسم المنحني البياني عند كل إضافة في وسط مائي مستخدمين الماء ثنائي التقطير و حددنا المعاملات الآتية :

كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-2000 mV) ، سرعة المسح (100 mV/s)

والقرقرة بغاز الأزوت النقي لمدة عشر دقائق وحصلنا على الشكل البياني :

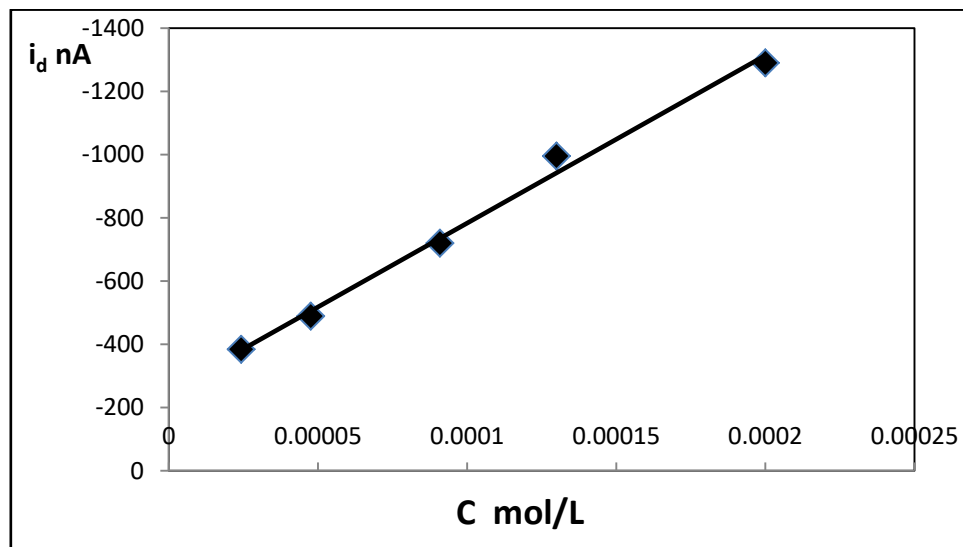


الشكل (28) : تأثير تغير تركيز حمض البنزويك على تيار الإرجاع الكهركيميائي في الأوساط المائية باستخدام الكهليليت الداعم

KCl (0.5M) على مسرى الزئبق القطار

5 - 2×10^{-4} 4- 1.3×10^{-4} 3- 9.09×10^{-5} 2- 4.76×10^{-5} 1- $2.43 \times 10^{-5} M$

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



الشكل (29) : التمثيل البياني لتأثير تغيرات تركيز حمض البنزويك على شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي.

V (ml)	C (mol/L)	i_d (nA)	E (V)
0.5	0.243×10^{-4}	-384	-1.8
1	0.476×10^{-4}	-489	-1.8
2	0.909×10^{-4}	-720	-1.8
3	1.3×10^{-4}	-995	-1.8
5	2×10^{-4}	-1290	-1.8

الجدول (10) : تأثير تغيرات تركيز حمض البنزويك على شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي.

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.

ثبات التيار يعود إلى أن كمية المادة الواصلة إلى سطح المسرى من عمق المحلول تساوي كمية المادة التي يتم إرجاعها على

سطح المسرى.

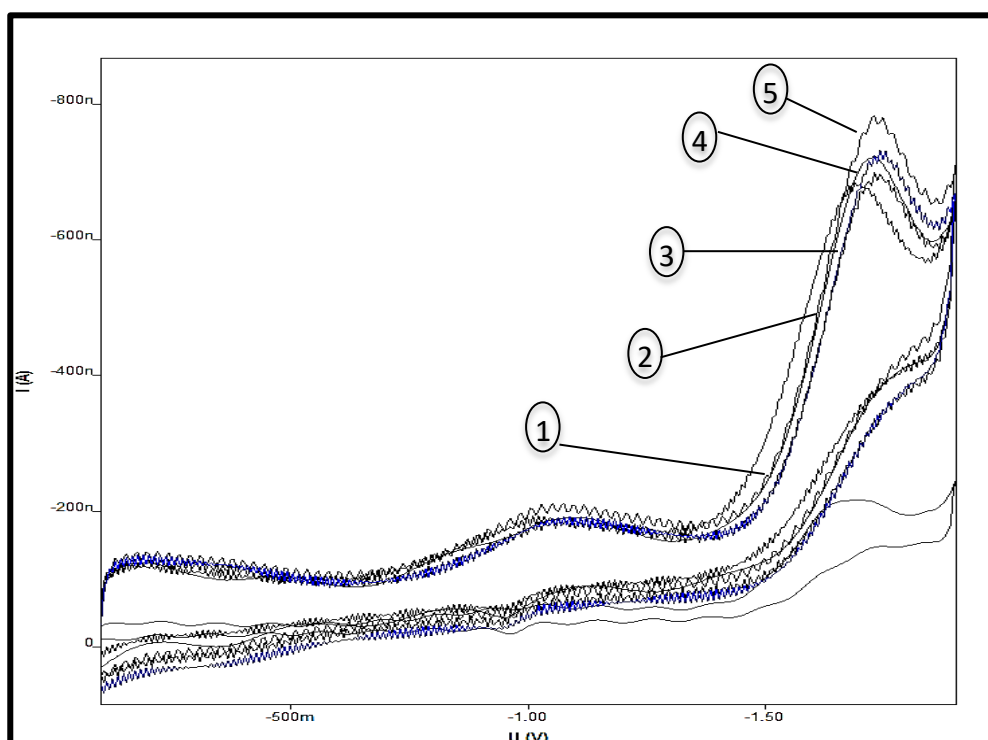
4-1-1-3- دراسة حركية تفاعل الإرجاع الحاصل :

درسنا تأثير سرعة المسح على عملية الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية بوجود المسرى المقارن $Ag/AgCl/Cl^-$ في أوساط مائية معتدلة بوجود الكهرليت الداعم

KCl بتركيز (0.5 M) مستخدمين ماء ثنائي التقطير ، وحددنا المعاملات الآتية :

كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-2000 mV) ، و القرقة بغاز الأزوت النقي لمدة عشر دقائق وحصلنا

على المخطط الموضح بالشكل :



الشكل (30) : تأثير تغيير سرعة المسح على قيمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك بتركيز (1.3×10^{-4} M) في

الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

1- 100 mV/s 2- 200 mV/s 3- 300 mV/s 4- 400 mV/s 5- 500 mV/s

V (ml)	C (M)	$v \text{ mV.s}^{-1}$	\sqrt{v}	$i_{\mu A}$
3	1.3×10^{-4}	100	10	0.29
3	1.3×10^{-4}	300	17.32	0.63
3	1.3×10^{-4}	400	20	0.71
3	1.3×10^{-4}	500	22.36	0.78
3	1.3×10^{-4}	600	24.49	0.84

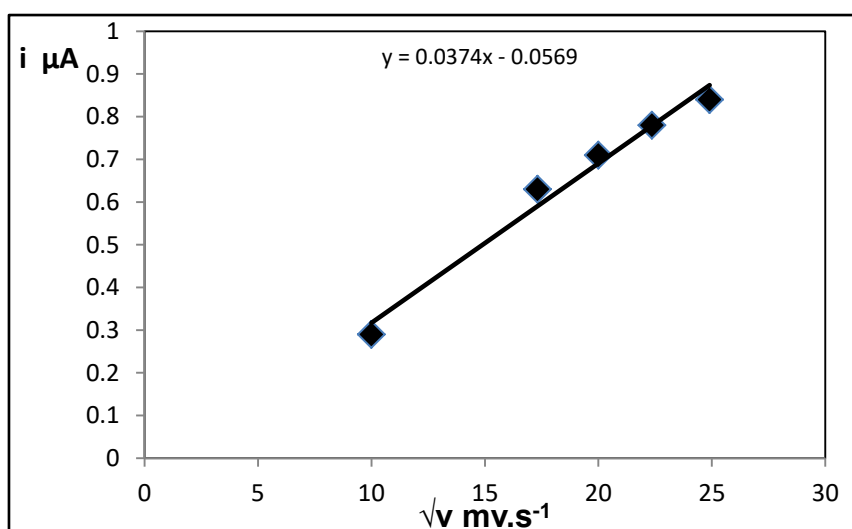
الجدول (11) : تغيرات شدة التيار الحدي لإرجاع حمض البنزويك

في الأوساط المعتدلة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح

و بالاعتماد على معادلة (راندليس - سيفيك) :

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

مثلنا بيانياً تغيرات التيار بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح و حصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل (31) :



الشكل (31) التمثيل البياني لتغيرات التيار الحدي لإرجاع حمض البنزويك

في الأوساط المعتدلة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح

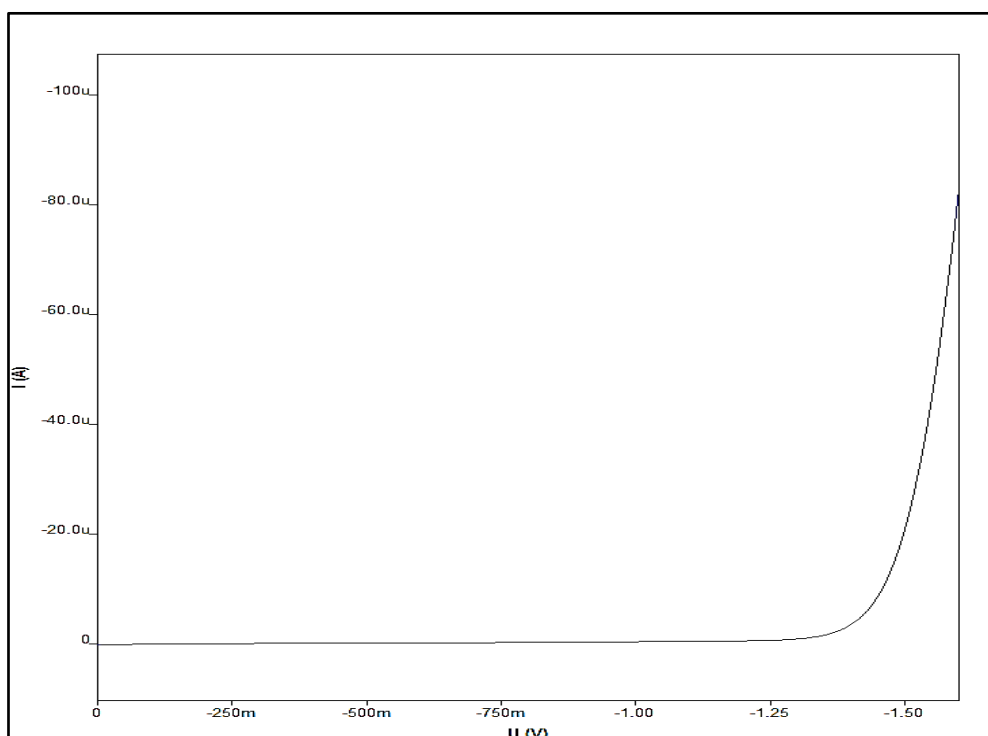
لاحظنا من الشكل (30) انزياح قمم الإرجاع نحو قيم كمونات أكثر سلبية مع ازدياد سرعة المسح ، كما ارتفعت قيم قمم التيار مع زيادة سرعة المسح ، وذلك بسبب تناقص زمن مرور التيار عند زيادة سرعة المسح ، الذي يتناسب عكساً مع شدة تيار الإرجاع حسب العلاقة : $i = \frac{dq}{dt}$.

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 كهربائياً من الجزء الأكبر في المحلول إلى سطح المسرى الزئبقي ، تُعطي القيمة الثابتة لتيار الانتشار الحدي بواسطة عدد معين من الجسيمات يصل إلى سطح قطرة الزئبق خلال فترة الهبوط [13]

4-1-1-4- في الوسط الحمضي :

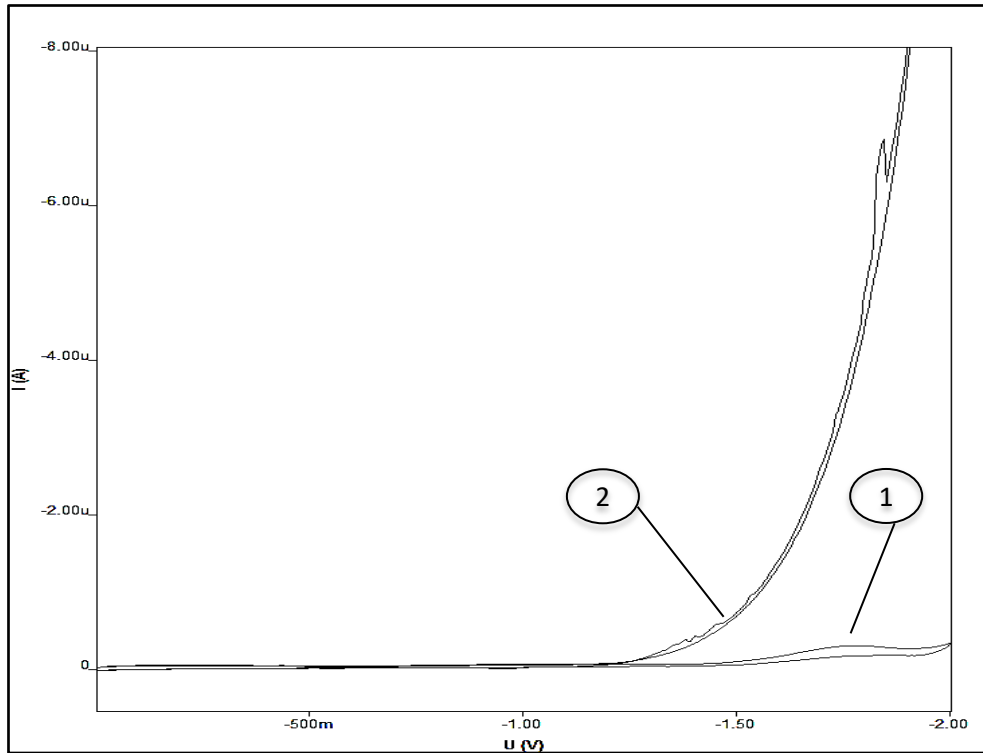
حضرنا عينة لحمض البنزويك بحجم (100 ml) و تركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ M})$ ، أخذنا منها (3 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهرليت الداعم $(0.5 \text{ M}) \text{ KCl}$ و أضفنا إلى الخلية (1 ml) من حمض HCl بتركيز (0.5 M) ليصبح تركيز الحمض في الخلية $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$ و $(\text{pH} = 1.69)$ ، ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار (DME) معتمدين الطريقة الكلاسيكية ، و على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ باعتماد الطريقة الفولتومترية الحلقية

بالطريقة الكلاسيكية (DC) في الوسط الحمضي حصلنا على الشكل الآتي:



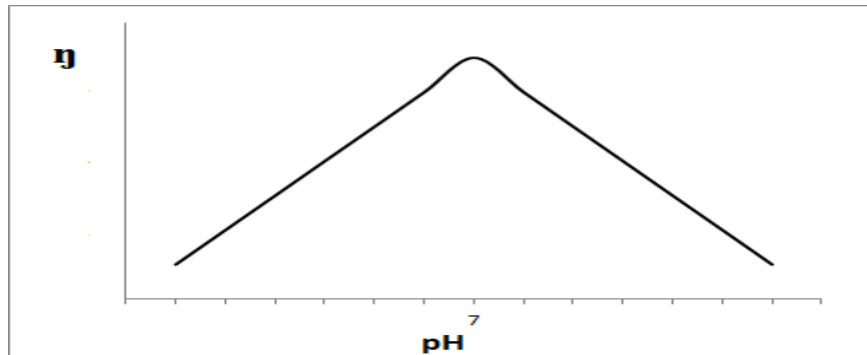
الشكل (32) : الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك $(1.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الكهرليت الداعم $(0.5 \text{ M}) \text{ KCl}$ بوجود وسط حمضي من حمض HCl بتركيز (0.02 M) في الخلية بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار.

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



الشكل (33) : الإرجاع الكهركيميائي 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 على مسرى قطرة الزئبق المعلقة 1 - في وسط مائي معتدل -2 في وسط حمضي (pH=1.69)

نلاحظ من الأشكال عدم ظهور أي قمة لتيار إرجاع حمض البنزويك في الوسط الحمضي ، وهذا مفهوم حيث نلاحظ أن الهيدروجين (H^+) الناتج عن تأين الحمض القوي HCl يُرجع عند كمون أقل سلبية من كمون إرجاع حمض البنزويك ، 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 [16]

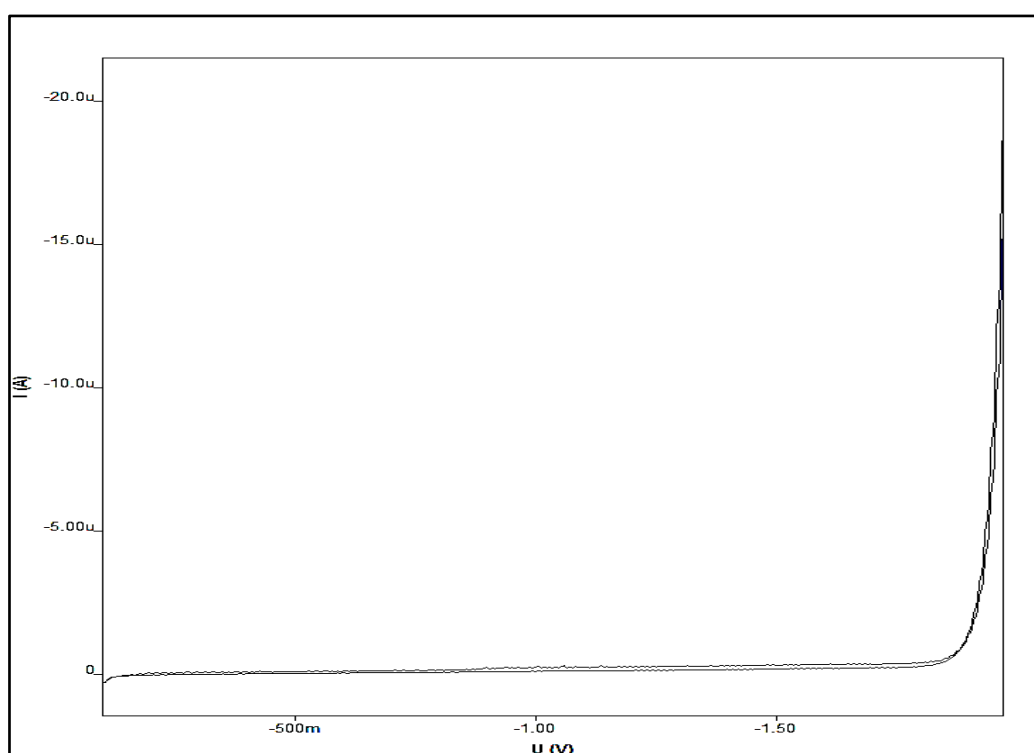


الشكل (34) : تغيرات فوق كمون انطلاق الهيدروجين بدلالة pH المحلول

4-1-1-5- في الوسط القلوي :

حضرنا عينة لحمض البنزويك بحجم (100 ml) و تركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ، أخذنا منها (3ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20ml) من الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) و أضفنا إلى الخلية (1 ml) من الأساس القوي (NaOH) بتركيز (0.5 M) ليصبح تركيز الأساس في الخلية ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) و ($\text{pH} = 12.3$) ، ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار (DME) معتمدين الطريقة الكلاسيكية ، و على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ باعتماد الطريقة الفولتومترية الحلقية ،

بالطريقة الكلاسيكية (DC) في الوسط القلوي حصلنا على الشكل الآتي:



الشكل (35) : الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط أساسي NaOH (0.02 M) على مسرى الزئبق القطار ($\text{pH} = 12.3$)

نلاحظ من الشكل أيضاً عدم ظهور أي إشارة تشير إلى إرجاع حمض البنزويك في الوسط الأساسي، و نفس ذلك أيضاً بالاعتماد على تناقص فوق كمون انطلاق الهيدروجين بتزايد قيمة الـ pH في الوسط القلوي (الشكل 34)

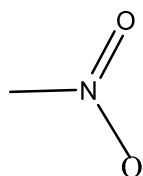
4-2- دراسة تأثير الزمر الساحبة و المانحة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك:

الأفعال الإلكترونية تغير من قطبية الروابط و لذلك سوف يكون لها تأثير على الخواص الحمضية و الأساسية للمركبات العضوية [56] ، مثلاً ننترو الفينول ($pK_a = 7.15$) أكثر حموضة من الفينول ($pK_a = 9$) نتيجة الفعل التحريضي الساحب الذي تمارسه زمرة النترو (NO_2) ، تظهر في حلقة البنزن في المركبات العضوية أفعال ميزوميرية ساكنة [56] ، حيث تعبر الميزوميرية (الطنين) عن تحول المركب الذي يحوي ثنائية إلكترونية (π) إلى أشكال مختلفة من الصيغ الحدية [56] ، يعبر الفعل الميزوميري الساكن عن الأفعال القطبية الساكنة في الجزيئات الحاوية على ثنائية إلكترونية (π) [56]

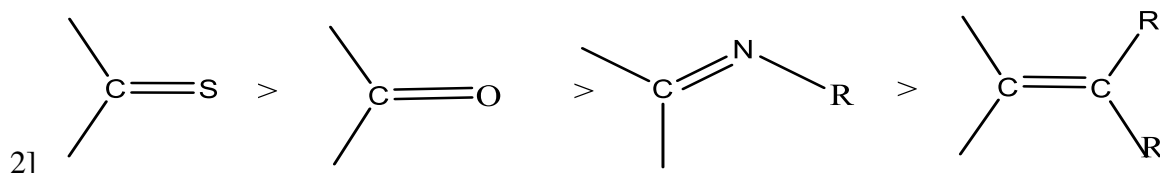
سبب الأفعال الميزوميرية ، إما وجود ذرات حاوية على إلكترونات حرة غير مرتبطة أي تلك الحاملة للثنائيات الإلكترونية الحرة مثل: $-X:$ ، $-N:$ ، $-O:$ أو وجود الزمر الحاوية على الإلكترونات (π) مثل: $C=C$ ، $C=N$ ، $C=O$ يمكن لهذه الذرات أو الزمر أن تعمل على انزياح إلكترونات (π) المجاورة لها بواسطة التأثير الميزوميري مما يؤدي إلى ظهور شحنة كهربائية موجبة و شحنة سالبة على ذرات الجزيء [56]

4-2-1- دراسة تأثير الزمر الساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية في حمض البنزويك :

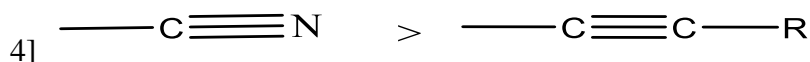
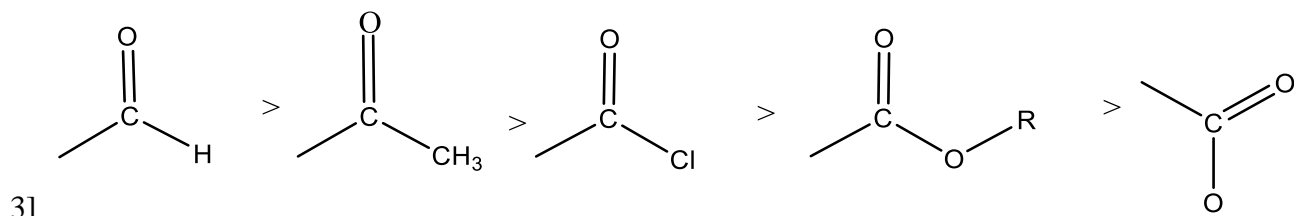
ينتج الفعل الميزوميري الساحب عن الذرات أو الزمر القابلة لاستقبال الزوج الإلكتروني، حيث تزداد شدة هذه الأفعال بازدياد كهربية الذرة أو الزمرة الساحبة [56] ، أهم الزمر التي تبدي أفعال ميزوميرية ساحبة :



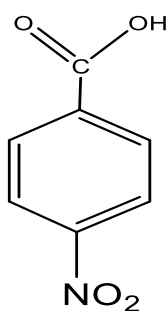
1]



2]



من أجل دراسة تأثير وجود زمر ساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية في حمض البنزويك ، كمونات الإرجاع ، 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 صاحب (-M)

4-1-1-2-1- دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا نترو حمض البنزويك (PNBA)

4-1-1-1-2- في الوسط المعتدل:

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لبارا نيترو حمض البنزويك (PNBA) على مسرى الزئبق القطار ، واقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل و معادلة التفاعل الحاصل و ناتج التفاعل و ذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات (n) المنقلة في العملية المسروية الحاصلة باستخدام معادلة (نرنست) .

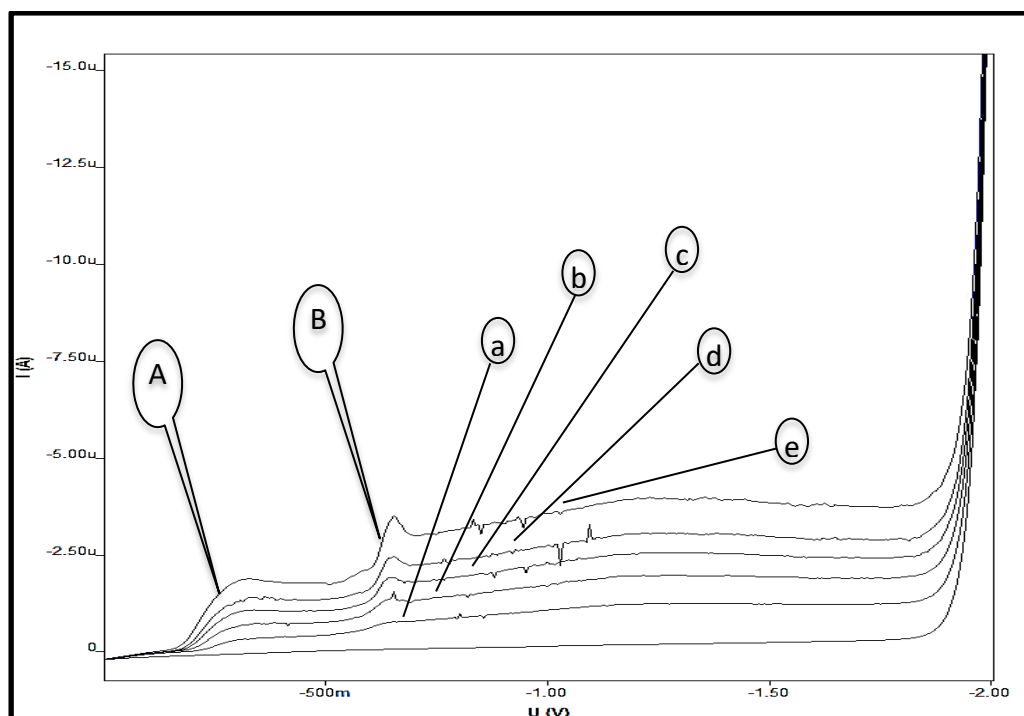
من أجل ذلك كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α)

قمنا بتحضير سلسلة عيارية من (PNBA) بالتراكيز الآتية :

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

وذلك في خلية تحوي الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا ماء ثنائي التقطير أثناء التحضير ، ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة.

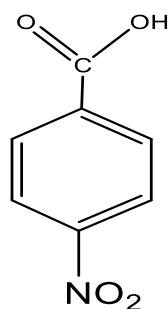
على مسرى الزئبق القطار و بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجة بولاروغرافية عند كل تركيز توضح تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) موضحة بالشكل الآتي :



الشكل (36) : الموجة البولاروغرافية الموافقة لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PNBA) في الأوساط المائية المعتدلة على مسرى الزئبق القطار

a- $4.67 \times 10^{-5} \text{ M}$, b- $9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$, c- $1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$, d- $1.666 \times 10^{-4} \text{ M}$ e- $2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$

نلاحظ من الشكل ظهور موجتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم ، وبالنظر إلى صيغة المركب المدروس:



نلاحظ وجود زميرتين 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 [13] ، 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 .

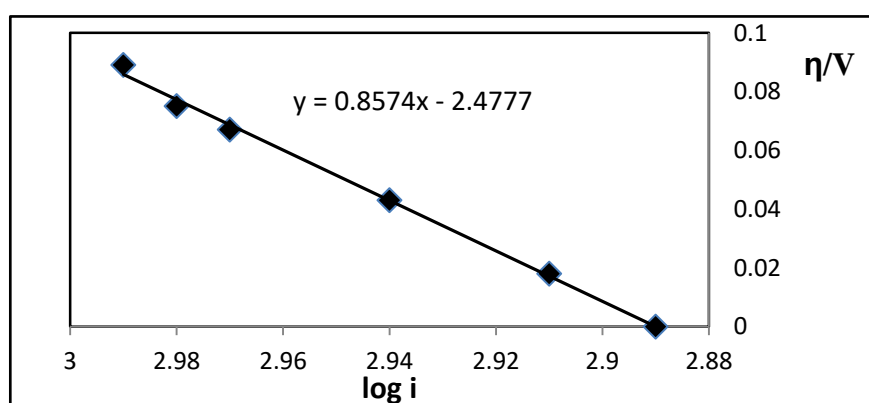
و بالاعتماد على العديد من الدراسات المرجعية [2] التي درست الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو على مسرى الزئبق ، تم إثبات أنه في الأوساط المعتدلة تُرجع زمرة النترو (NO_2) عند كمونات أقل سلبية من زمرة الكربونيل ($-\text{CO}$) لهذا يمكن الجزم أن الموجة البولاروغرافية (A) تعود لإرجاع زمرة النترو (NO_2) و الموجة الأكثر سلبية (B) تعود لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$)

مثلنا بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) عند كل تركيز و ذلك بالنسبة للموجة (B) العائدة للزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) عند كل تركيز :

$$\text{عند التركيز : } C_1 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$$

i (nA)	$\log(i)$	E (V)	η (V)
-776.8	2.89	-0.549	0
-812.8	2.91	-0.567	0.018
-870.9	2.94	-0.592	0.043
-933.2	2.97	-0.616	0.067
-954.9	2.98	-0.624	0.075
-977.2	2.99	-0.638	0.089

الجدول (12) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$



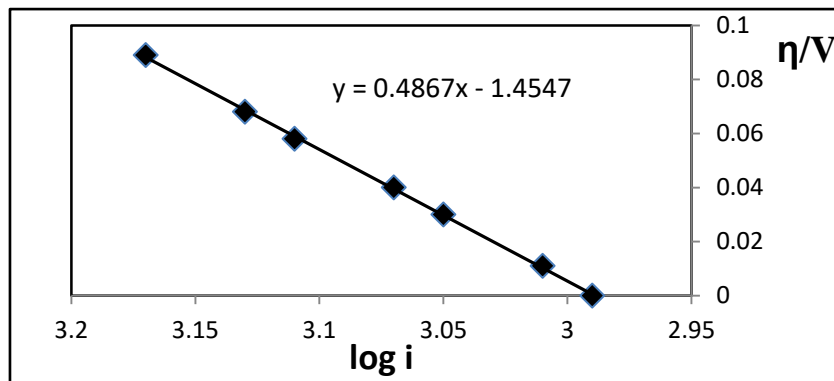
الشكل (37) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$y = 0.8574x - 2.4777 , a = -2.4777 , b = 0.8574 , \log(i_0) = 2.89$$

عند تركيز : $C_2 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$

I (nA)	Log (i)	E (V)	η (V)
-977.2	2.99	-0.549	0
-1023.2	3.01	-0.560	0.011
-1122.0	3.05	-0.579	0.03
-1174.8	3.07	-0.589	0.04
-1288.2	3.11	-0.607	0.058
-1348.9	3.13	-0.617	0.068
-1479.1	3.17	-0.638	0.089

الجدول (13) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$



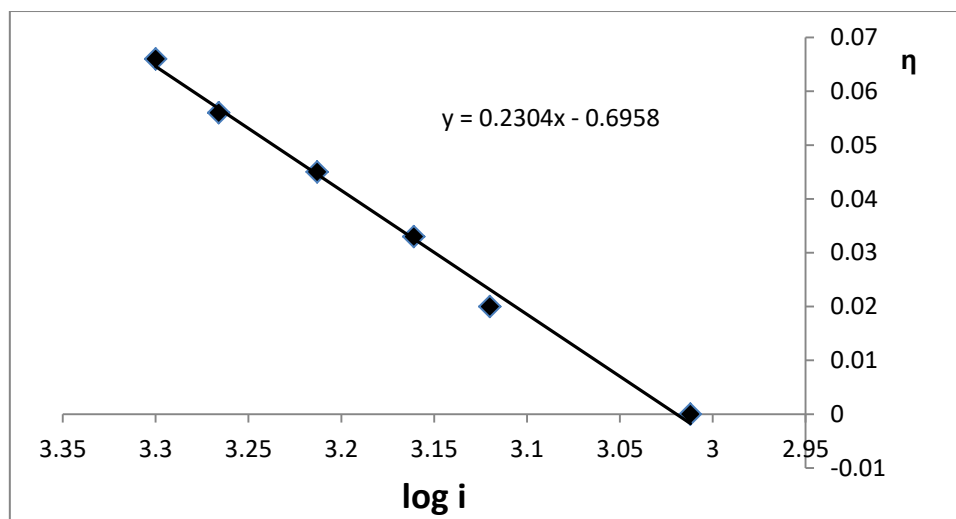
الشكل (38) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$y = 0.4867x - 1.4547, a = -1.4547, b = 0.4867, \log(i_0) = 2.99$$

عند تركيز : $C_3 = 1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$

I (nA)	log (i)	E(V)	η
-1028.0	3.012	-0.566	0
-1318.2	3.12	-0.586	0.02
-1448.7	3.161	-0.599	0.033
-1633.03	3.213	-0.611	0.045
-1845.01	3.266	-0.622	0.056
-1995.2	3.3	-0.632	0.066

الجدول (14) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$



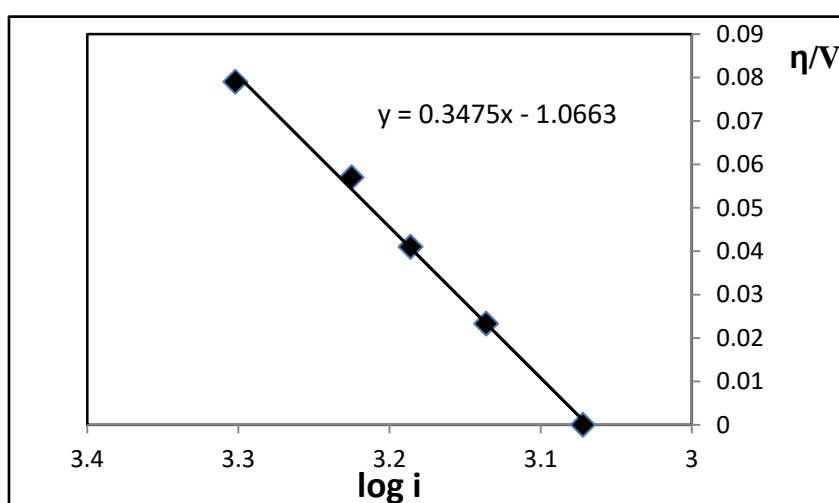
الشكل (39) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$y = 0.2304x - 0.6958, a = -0.6958, b = 0.2304, \log(i_0) = 3.02$$

عند تركيز : $C_4 = 1.666 \times 10^{-4} \text{ M}$

i (nA)	$\log(i)$	$E(V)$	η
-1180.3	3.072	-0.599	0
-1367.7	3.136	-0.622	0.0233
-1534.6	3.186	-0.640	0.041
-1678.8	3.225	-0.656	0.057
-2004.4	3.302	-0.678	0.079

الجدول (15) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $1.666 \times 10^{-4} \text{ M}$



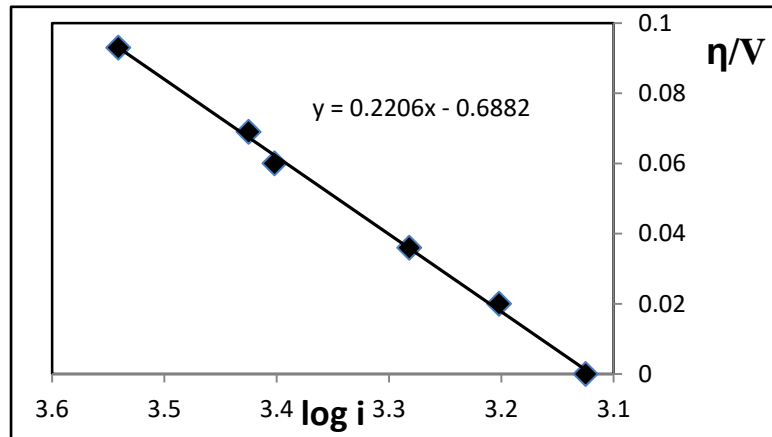
الشكل (40) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $1.666 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$y = 0.3475x - 1.0663, a = -1.0663, b = 0.3475, \log(i_0) = 3.068$$

عند تركيز : $C_5 = 2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$

i (nA)	log (i)	E (V)	η
-1333.5	3.125	-0.591	0
-1592.2	3.202	-0.611	0.02
-1914.2	3.282	-0.627	0.036
-2523.4	3.402	-0.651	0.06
-2660.7	3.425	-0.660	0.069
-3475.3	3.541	-0.684	0.093

الجدول (16) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$

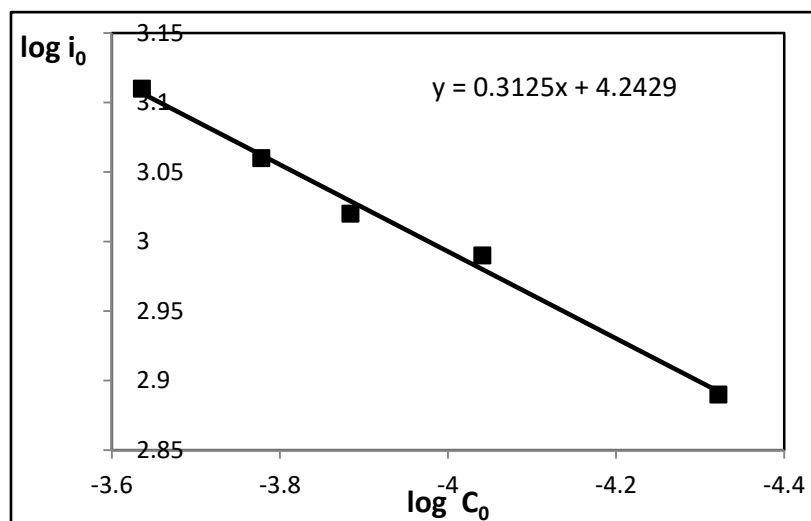


الشكل (41) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$

$$y = 0.2206x - 0.6882, a = -0.6882, b = 0.2206, \log(i_0) = 3.119$$

ثم مثلنا بيانياً تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) من أجل كل تركيز :

وحصلنا على الخط البياني الآتي :



الشكل (42) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) من أجل كل تركيز لمركب (PNBA) في الوسط المائي المعتدل

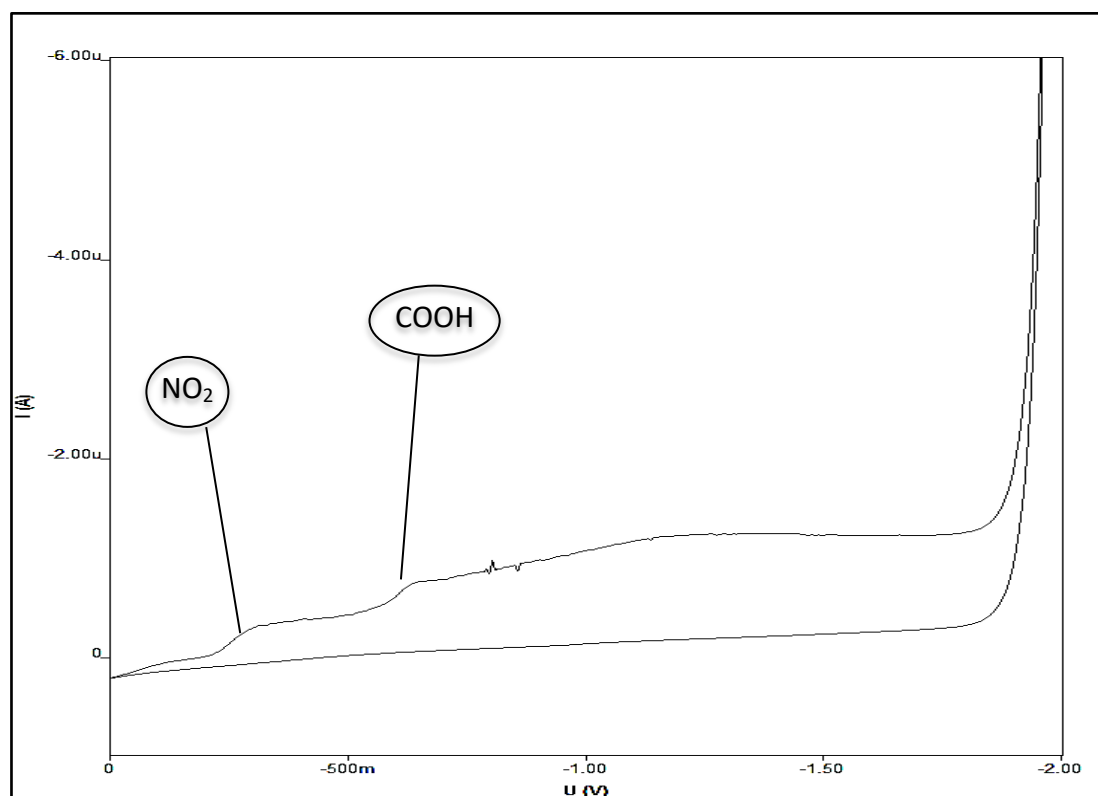
$$y = 0.3125x + 4.2429, m = 0.3125, \alpha = 1 - m = 1 - 0.3125, \alpha = 0.6875$$

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

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحتوي على (PNBA) بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) و الكهرليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا ماء ثنائي التقطير أثناء التحضير :

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl/Cl^- معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV) على مسرى قطرة الزئبق المعقدة

بطريقة التيار المستمر (DC) وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) في الخلية و أضفنا إليها (1 ml) من محلول (PNBA) بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ليصبح تركيز (PNBA) في الخلية ($0.243 \times 10^{-4} \text{ M}$) و بعد المسح حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم موضحة بالشكل الآتي :



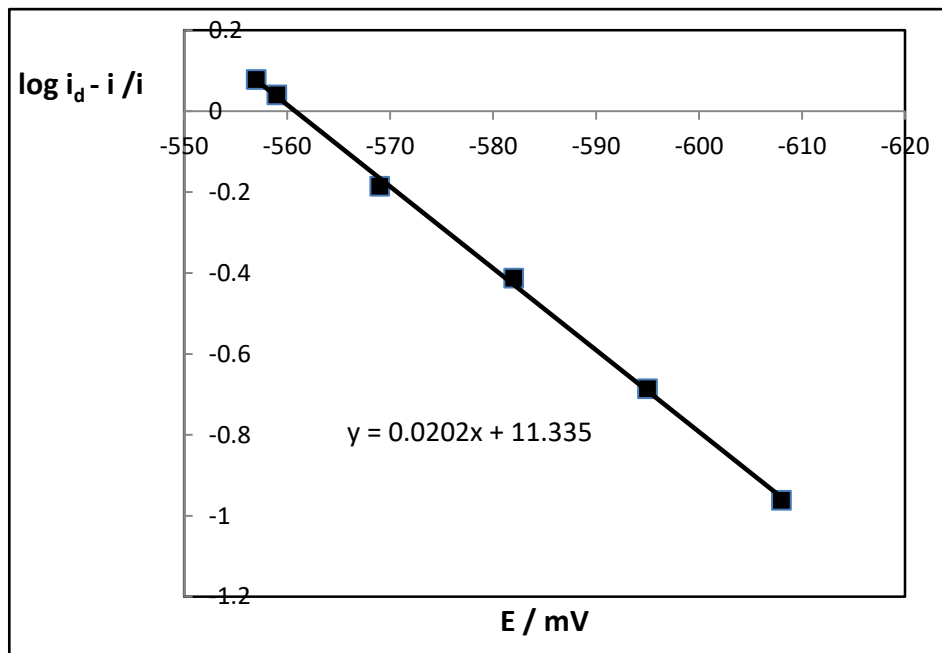
الشكل (43) : إرجاع (PNBA) ($2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$) في الأوساط المائية المعتدلة بوجود الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار باستخدام طريقة (DC)

بدراسة تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) وذلك بالنسبة للموجة الثانية الموافقة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية (-COOH) نحصل على الجدول الآتي :

i (nA)	$\log \frac{i_d - i}{i}$	E (mV)
-450.5	0.078	-557
-502.3	0.0402	-559
-599.4	-0.186	-569
-714	-0.413	-582
-820.3	-0.686	-595
-892.5	-0.962	-608

الجدول (17) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهروكيميائي لحمض (PNBA) بتركيز $(2.43 \times 10^{-5} \text{ M})$ في الوسط المائي المعتدل

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



الشكل (44) : ميل الخط المستقيم لحساب عدد الإلكترونات (n) اللازمة خلال العملية المسروية لإرجاع حمض (PNBA) بالنسبة للموجة الثانية العائدة لإرجاع الزمرة (-COOH)

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

باستخدام معادلة نرنست :

$$(E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{\alpha n} \cdot \log \frac{i_d - i}{i})$$

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

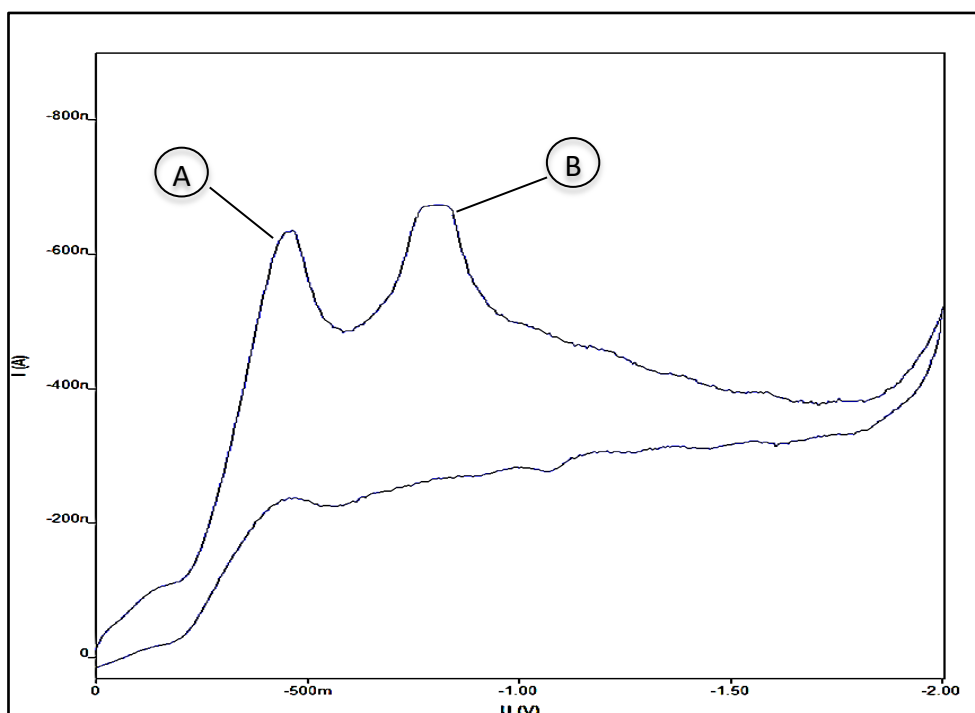
$$n = \frac{0.059}{\alpha \cdot m} = \frac{0.059}{0.687 \times 0.02} = 4.2$$

$$n \approx 4 e^-$$

ومن الخط يمكن أيضاً إيجاد كمون نصف الموجة :

$$E_{\frac{1}{2}} = -600 \text{ mV}$$

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



الشكل (45) : الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNBA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المائي المعتدل عند تركيز ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) للمادة

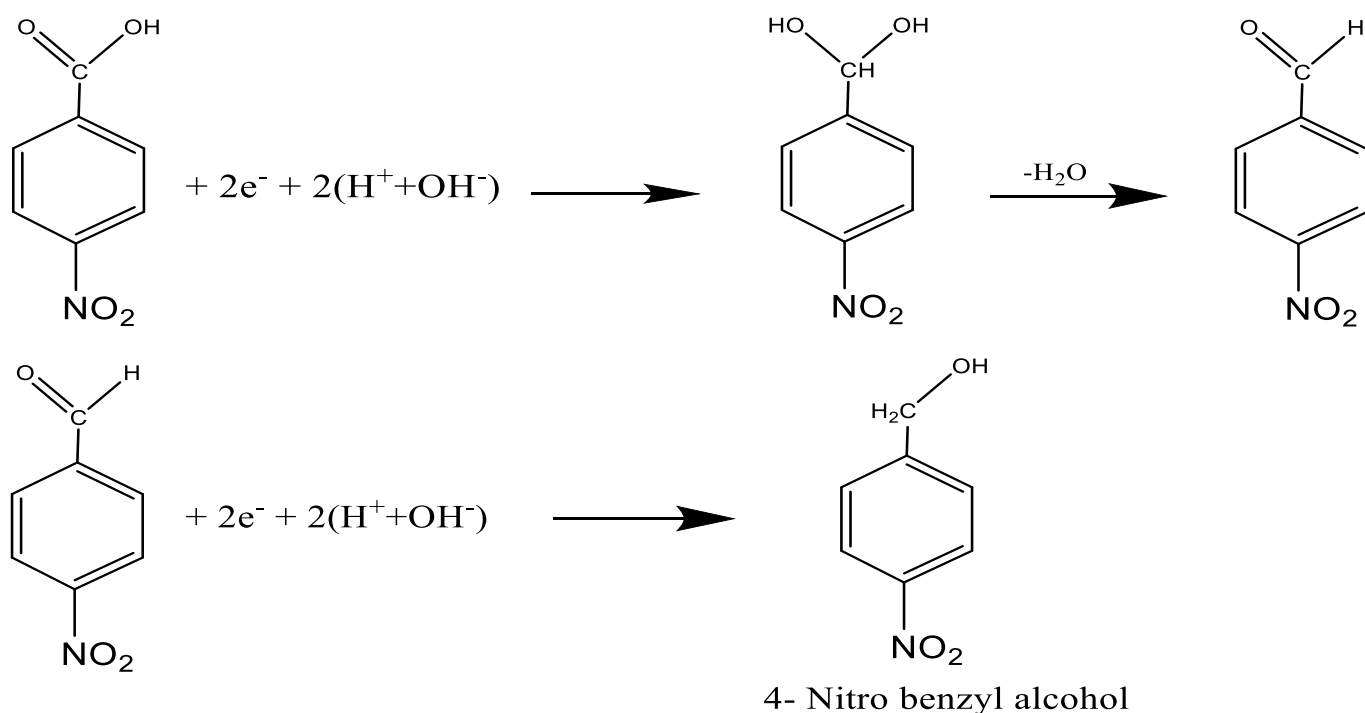
كما أشرنا سابقا نلاحظ من الشكل (45) ظهور قمتين بولاروغرافيتين واضحتي المعالم حيث توافق القمة (A) عند الكمون الأقل سلبية الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو (NO_2) أما القمة (B) عند الكمون الأكثر سلبية توافق الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) (موضوع دراستنا) حيث نلاحظ أن زمرة النترو في مركب (PNBA) تُرجع في الوسط المائي المعتدل عند كمون ($E_A = -447.1 \text{ mV}$) بينما الزمرة الكربوكسيلية تُرجع عند كمون أعلى سلبية ($E_B = -776.15 \text{ mV}$).

سنفصل بدايةً في مناقشة القمة (B) العائدة للإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$).

بالاعتماد على المعطيات المرجعية الآتية :

- لايمكن إرجاع الحلقات العطرية في المحاليل المائية حيث تحتاج الحلقة العطرية إلى كمونات غاية في السلبية [5]
- يمر إرجاع الحمض الكربوكسيلي عبر الأدهيد الوسيط [5]

ومن خلال عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية المحسوب سابقاً ($n = 4e^-$) فإن هذه الإلكترونات قد استُهلكت في إرجاع الوظيفة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) 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 :



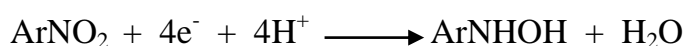
بالنسبة للقمة (A) العائدة إلى إرجاع زمرة النترو (NO_2) كما أشرنا سابقاً ، ولمعرفة عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية لإرجاع زمرة (NO_2) نعتمد على النتيجة التي تقول : أنه عندما تظهر للمركب قمتان كل منهما عائدة لإرجاع رابطة و كانت إحدى القمتان معروفة عدد الإلكترونات المنتقلة يمكن حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة الأخرى عن طريق مقارنة الارتفاعات [14]

نلاحظ من الشكل (45) أن ارتفاع القمة (A) العائدة لإرجاع زمرة (NO_2) يماثل تقريباً ارتفاع القمة (B) العائدة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) 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 التي تناولت الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو (NO_2) على مسرى الزئبق القطار في الأوساط المائية المعتدلة ، وُجد أن زمرة النترو تُرجع بأربعة إلكترونات : $\text{H}^+, e^- / \text{H}^+, e^- / 2\text{H}^+, 2e^-$ حيث تنتج أنيونات جذرية تُعتبر أسس قوية و الحموض المرافقة يتم إرجاعها بسهولة عند كمونات أكثر إيجابية و غالباً ما يحدث نقل بروتون للأنيون قبل نقل الإلكترون . [57]

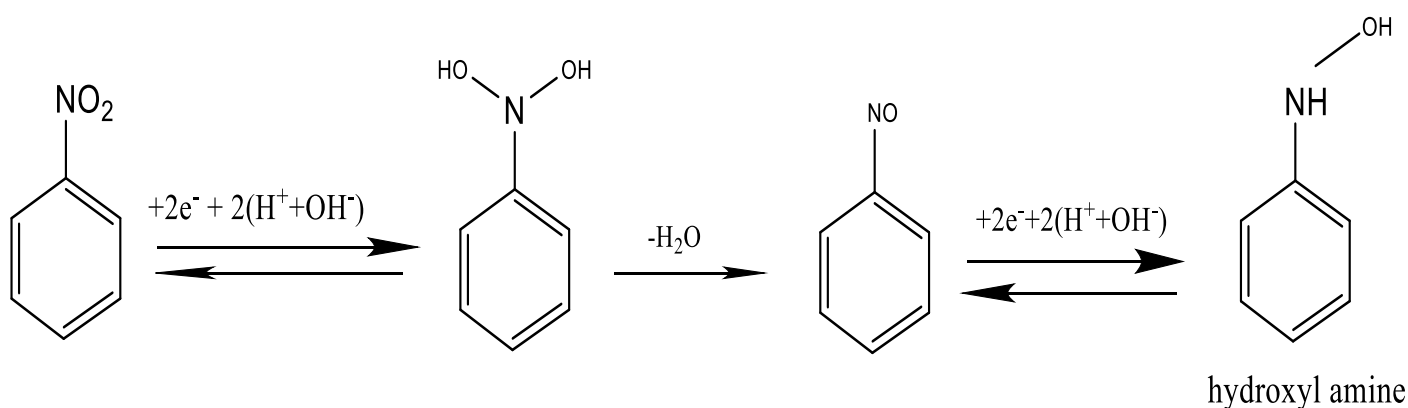
و بما أن البروتون سريع بما فيه الكفاية ، فإن جميع الأنواع يتم تحويلها إلى حمض مرافق يتم إرجاعه

في مركبات النترو العطرية يتم نقل أربعة إلكترونات و أربعة بروتونات في الخطوة الأولى باتباع المخطط العام :



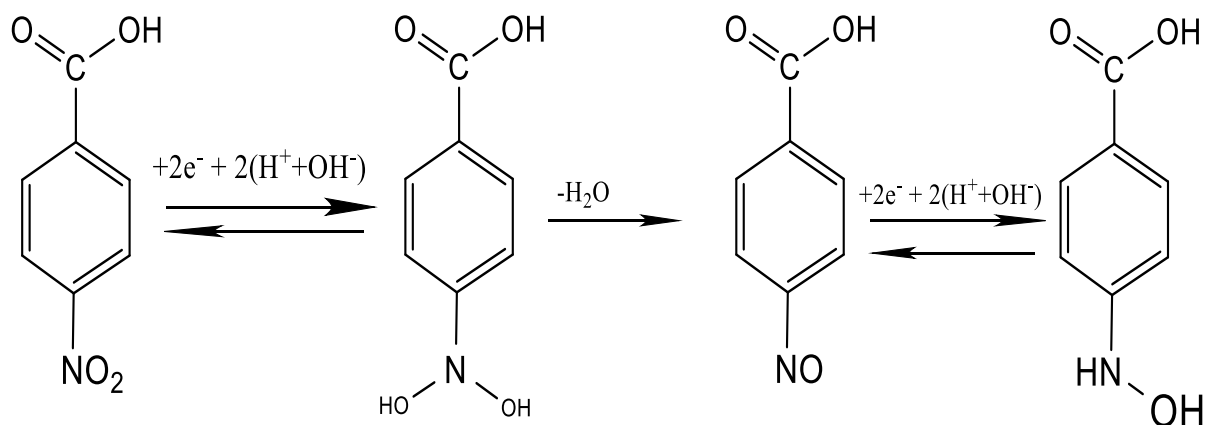
ونحصل على مركب هيدروكسيل أمين ، حيث لوحظت موجة إرجاع واحدة بأربع إلكترونات في المجال (pH = 0-12) [58]

في دراسة أخرى [2] وُجد أن زمرة (NO_2) في الوسط المعتدل تُرجع بأربعة إلكترونات عند كمون ($E = -845 \text{ mV}$) وفق المخطط الآتي :

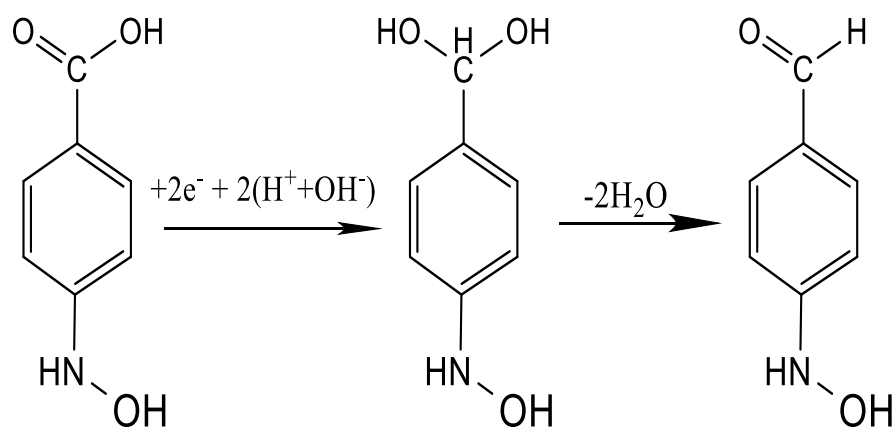


وجدنا من الشكل (45) أن القمة (A) العائدة لإرجاع زمرة (NO_2) تقابل انتقال ($4e^-$) في العملية المسروية ، وإرجاع زمرة النترو إلى الهيدروكسيل أمين ، و القمة (B) العائدة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) تقابل انتقال ($4e^-$) في العملية المسروية و إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكحول البنزيلي الموافق ، و بالتالي يمكننا اقتراح الآلية العامة لإرجاع مركب (PNBA) حسب

المعادلات الآتية :



Parahydroxylamine benzoic acid

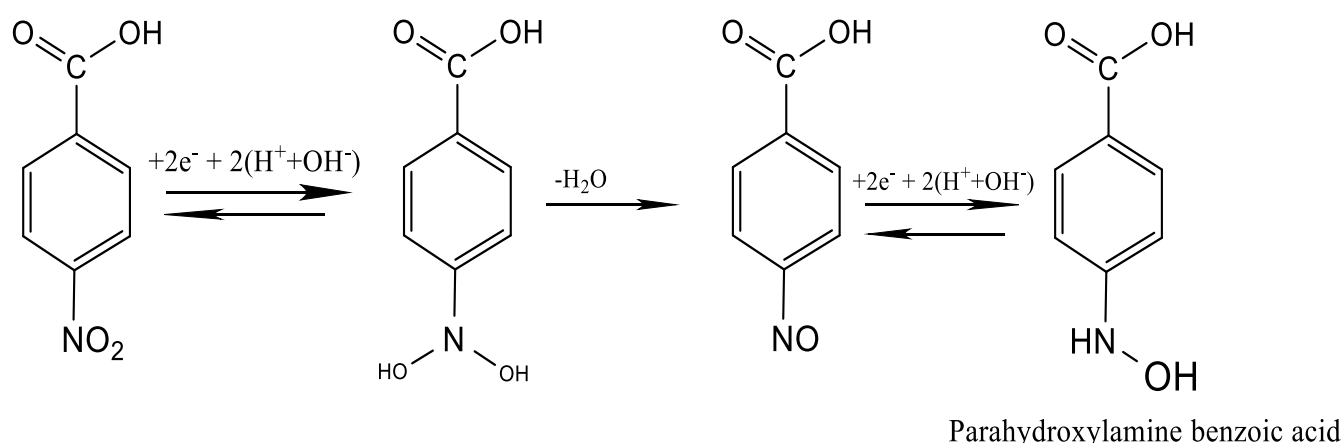


Parahydroxylamine benzyl alcohol

الانتقائية الكمونية :

لاحظنا من الاستنتاجات السابقة أن القمة (A) توافق إرجاع زمرة (NO_2) إلى الهيدروكسيل أمين و نحصل عليها عند كمون ($E_A = -447.1 \text{ mV}$) و القمة (B) الموافقة لإرجاع زمرة الكربوكسيل ($-\text{COOH}$) نحصل عليها عند كمون أكثر سلبية ($E_B = -776.15 \text{ mV}$) و بالتالي لو أخذنا المعاملات الآتية :

كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-600 mV) عند نفس التركيز حصلنا على القمة (A) فقط الموافقة لإرجاع زمرة (NO_2) إلى الهيدروكسيل أمين فقط و بقاء الزمرة ($-\text{COOH}$) دون إرجاع ، و بالتالي يتوقف التفاعل عند الحصول على هيدروكسيل أمين حمض البنزويك حسب الآلية الآتية :

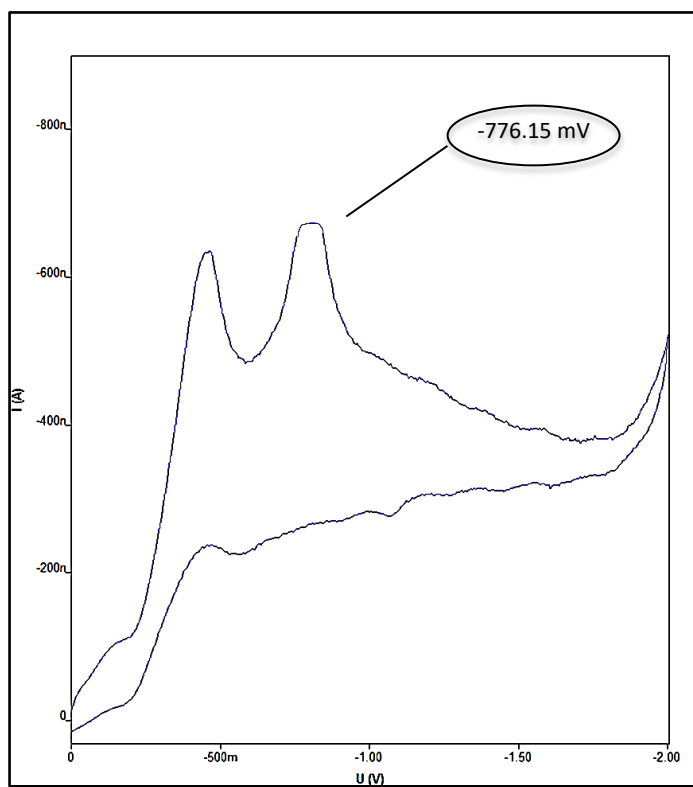


و هذه تُعتبر من التطبيقات الهامة للطريقة البولاروغرافية في الإرجاع الكهركيميائي للمركبات العضوية.

دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو (NO_2) على الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك :

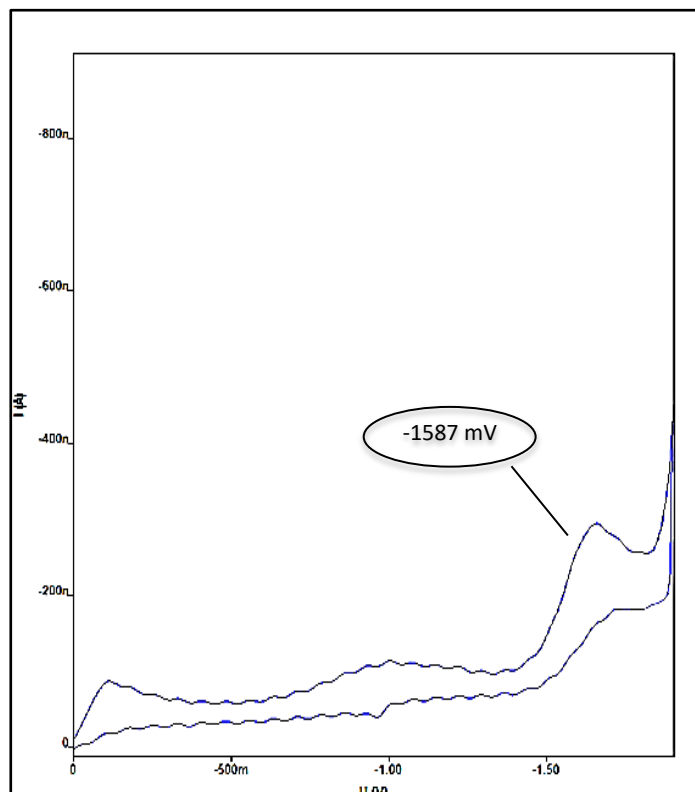
عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك (Ar-COOH) بتركيز ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) غير المستبدل في الأوساط المائية المعتدلة ، وجدنا أن الوظيفة الكربوكسيلية أرجعت بـ ($4e^-$) عند الكمون ($E_1 = -1587 \text{ mV}$) وعند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا نترو حمض البنزويك (Ar-COOH NO_2) (PNBA) عند نفس التركيز و الحاوي على زمرة النترو (NO_2) الساحبة ميزوميرياً في الموقع بارا بالنسبة للزمرة الكربوكسيلية ، وفي نفس الوسط المائي المعتدل وجدنا أن الزمرة الكربوكسيلية تُرجع بـ ($4e^-$) و لكن عند كمون ($E_2 = -776.15 \text{ mV}$) .

بالمقارنة بين الكمونين نلاحظ انزياح واضح في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية نحو القيم الأقل سلبية و ذلك في مركب (PNBA) الحاوي على زمرة (NO_2) مقارنة مع مركب حمض البنزويك غير المستبدل ، كما هو موضح في الأشكال الآتية :



الشكل (47) : الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المائي

المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية



الشكل (46) الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك غير المستبدل بتركيز ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$)

في الوسط المائي المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية

التفسير :

لتفسير الانزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية نحو القيم الأقل سلبية و بالتالي زيادة سهولة الإرجاع عند وجود زمرة (NO_2) الساحبة للإلكترونات ميزوميرياً في الموضع بارا من الحلقة العطرية سوف نعتمد 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.

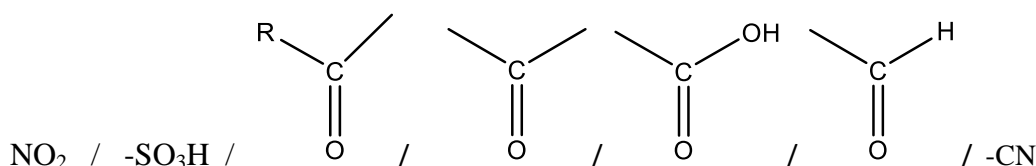
و في دراسة منفصلة [59] وُجد أن الزمر ذات الأفعال الساحبة سواء كانت تحريضية أو ميزوميرية تزيد من حموضة المركب و يزداد تأثير الفعل التحريضي بازدياد عدد الزمر المحرّضة و لذلك نلاحظ أن حموضة المركبات تزداد بازدياد الزمر التي تمارس

فعل تحريضي صاحب ، فمثلاً مركب نيترو الفينول ($pK_a = 7.15$) أكثر حمضية من الفينول ($pK_a = 9$) نتيجة الفعل التحريضي الساحب القوي الذي تمارسه زمرة (NO_2) .

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 [59]

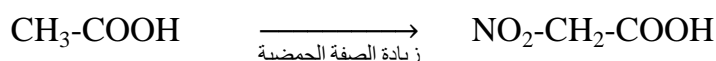
المتبادلات ذات الفعل التحريضي أو الميزوميري الساحب مثل :



تعمل على إضعاف الرابطة (O-H) في الحموض الكربوكسيلية مما يساعد على تأين الحموض الكربوكسيلية اي تزيد

الحموضة [56]

في الحموض الكربوكسيلية الأليفاتية مثلاً تعمل الزمرة الميزوميرية الساحبة (NO_2) على زيادة الحمضية لكونها تسحب الإلكترونات عن ذرة (H) و (O) في زمرة هيدروكسيل الحمض الكربوكسيلي إلى ذرة (N) في زمرة (NO_2) عن طريق الفعل الميزوميري و الطنيني ، و بذلك تترك شحنة موجبة على ذرة (H) و تصبح الرابطة بين (O) و (H) في زمرة (O-H) الحمض ضعيفة مما يؤدي إلى سهولة منح البروتونات أو تأين الحمض كما هو موضح في الحموض الآتية : [56]

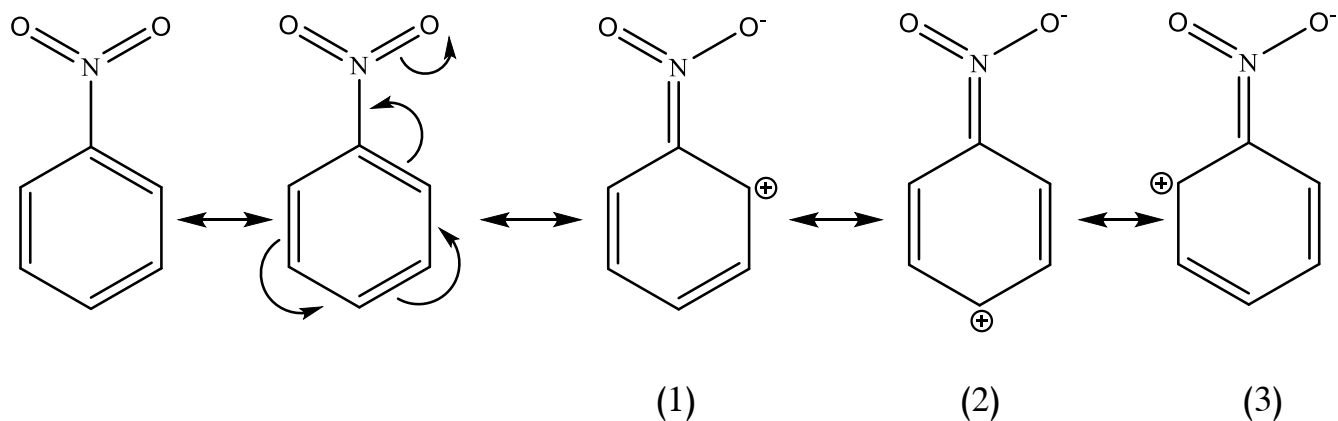


أما في المركبات العطرية الحلقية ، تعمل المتبادلات ذات الفعل الميزوميري الساحب مثل (NO_2) المرتبطة بالحلقة العطرية على سحب إلكترونات الرابطة الثنائية لذرات كربون الحلقة العطرية لكون ذرة الآزوت (N) ذات كهربية أعلى من ذرات كربون الحلقة العطرية و لوجود مراكز غير مشبعة بسبب الرابطة الثنائية بين ذرة (O) و ذرة (N) في المتبادلة (NO_2) :



ينتج عن ذلك طنين بين الروابط الثنائية للحلقة العطرية و زمرة النيترو و تترك شحنات موجبة على مواقع أورثو و بارا بينما لا تتأثر

مواقع ميتا بعملية السحب و الشحنات السالبة على ذرتي أكسجين زمرة النيترو كما هو موضح في التراكيب الطنينية الآتية :



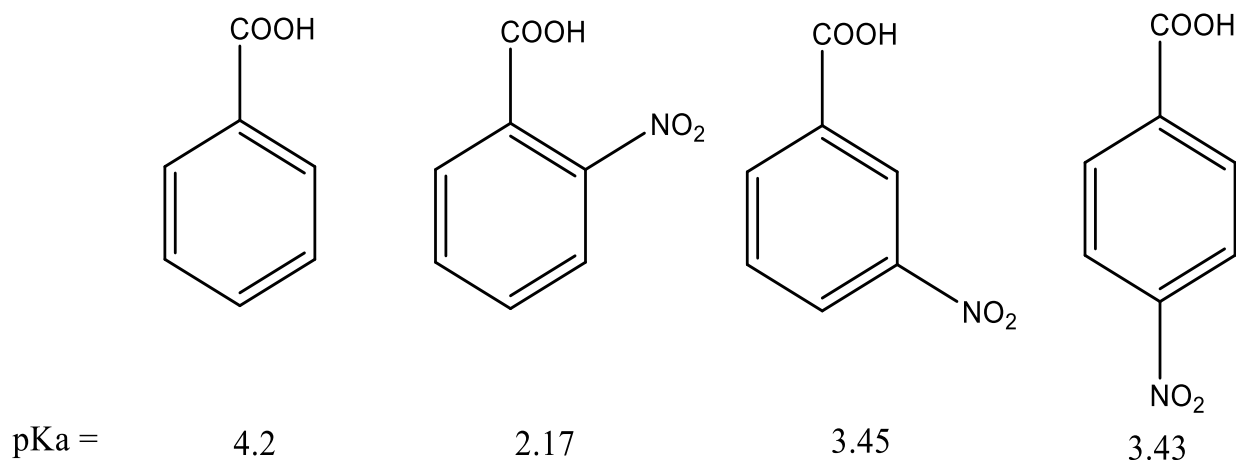
نلاحظ انتقال الرابطة (π) من الحلقة العطرية إلى ذرة (N) و اندفاع الرابطة (π) بين N و O نحو O نظراً لاختلاف الكهروسلبية بين ذرة N و ذرة C الحلقة العطرية و ذرة O ، و نتيجة لذلك ظهرت الشحنة الموجبة على المواقع أورثو و بارا في التراكيب الطينية (1 و 2 و 3) على التوالي أما الموقع ميتا فلا يحمل شحنة موجبة [56]

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 نخرج بنتيجة مفادها أن الزمر الساحبة تزيح 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 غير المستبدل يعود إلى التأثير الميزوميري الساحب لزمرة النترو و التي عملت على تخفيف الكثافة الإلكترونية في الموقع بارا حيث توجد الزمرة الكربوكسيلية.

و كنتيجة منفصلة أيضاً مما سبق نجد أن موقع توضع الزمرة الساحبة على الحلقة في الحموض الكربوكسيلية العطرية يؤثر بشكل كبير في حموضة هذه المركبات كما نلاحظ في الأمثلة الآتية :



يُعد سلوك الحموض المستبدلة في الموقع أورثو شاذاً و هي تظهر أحياناً أقوى بسبب التأثير المتبادل بين الزمر المتجاورة.

تأثير الفعل الميزوميري الساحب للزمرة الكربوكسيلية ($\text{COOH}-$) على الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو في مركب (PNBA)

وجدنا في هذه الدراسة أن زمرة النترو (NO_2) في مركب (PNBA) في الوسط المائي المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة قد أُرْجِعت عند كمون ($E_1 = -447.1 \text{ mV}$) بـ ($4e^-$) بالطريقة الفولتومترية الحلقية، لتعطي الهيدروكسيل أمين.

وفي دراسة مرجعية [2] تناولت الإرجاع الكهركيميائي لمركب نترو البنزن (NB) على مسرى الزئبق بالطريقة البولاروغرافية وجدوا أن زمرة (NO_2) تُرجع بـ ($4e^-$) في الوسط المائي المعتدل ولكن عند كمون ($E_2 = -845 \text{ mV}$) لتعطي الهيدروكسيل أمين أيضاً.

المركب	E (mV)
NB	-845
PNBA	-447.1

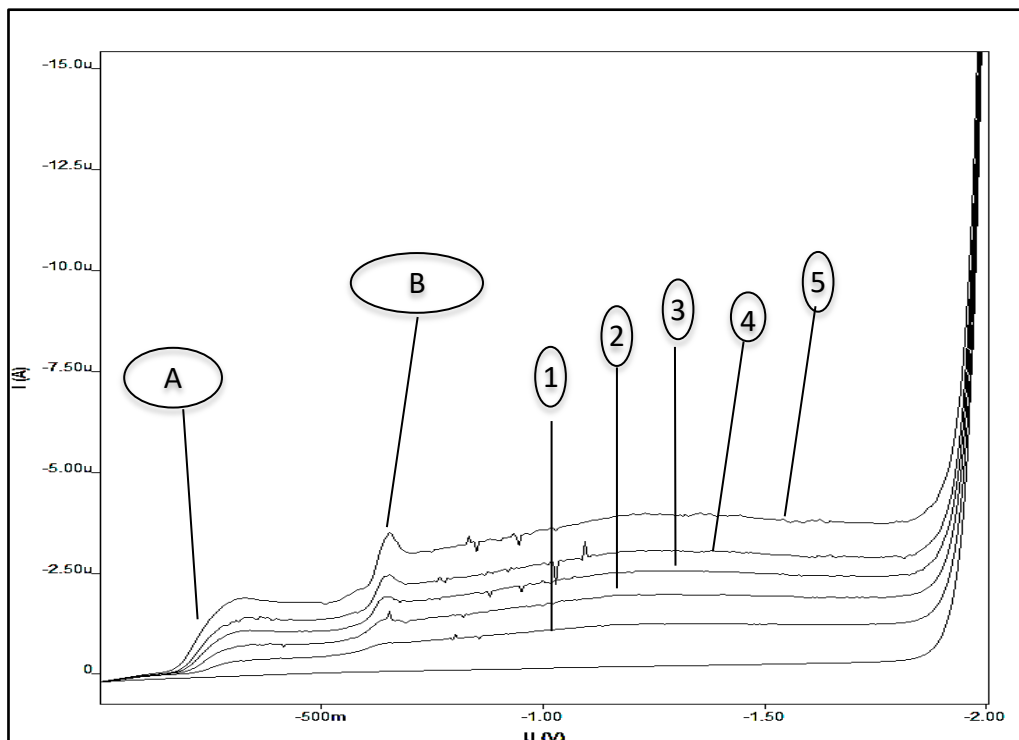
الجدول (18) : كمون إرجاع الزمرة (NO_2) في كل من (NB) و (PNBA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

بالمقارنة بين الحالتين نجد أن كمون إرجاع زمرة النترو في مركب (PNBA) قد انزاح نحو القيم الأقل سلبية أي ازدادت سهولة إرجاع زمرة (NO_2) بالمقارنة مع مركب نترو البنزن غير المستبدل.

نفسر ذلك بنفس الآلية التي فسرنا بها انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($\text{COOH}-$) إلى القيم الأقل سلبية في مركب (PNBA)، في مركب (PNBA) توجد الزمرة (NO_2) في الموقع بارا بالنسبة للزمرة الكربوكسيلية ($\text{COOH}-$)، و بما أن الزمرة ($\text{COOH}-$) تمارس فعل ميزوميري ساحب على الحلقة العطرية ، فهي تقلل الكثافة الإلكترونية في الموضعين أورثو و بارا [56] كما بينا سابقاً مما يؤدي إلى زيادة سهولة إرجاع زمرة (NO_2) الموجودة في الموقع بارا بالنسبة للزمرة ($\text{COOH}-$) و بالتالي انزياح كمون إرجاع (NO_2) إلى قيم أقل سلبية.

4-2-1-1-2-دراسة تأثير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا نترو حمض البنزويك (PNBA) :

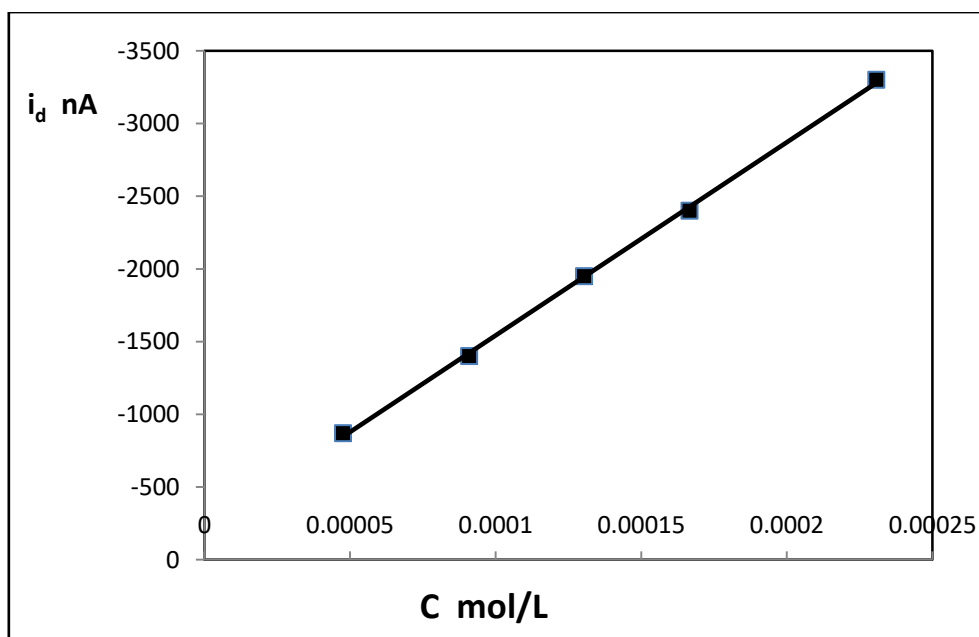
درسنا تأثير تغير تركيز (PNBA) على الإرجاع الكهركيميائي معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المباشر DC) بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ ، حضرنا محلول لحمض (PNBA) بحجم (100 ml) و تركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) وتم وضع (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) في الخلية و إضافة محلول (PNBA) بالتدريج (1 ml) في كل دفعة ، و رسم المنحني البياني عند كل إضافة في وسط مائي مستخدمين الماء ثنائي التقطير



الشكل (48) : تأثير تغير تركيز (PNBA) على تيار الإرجاع الكهروكيميائي في الأوساط المائية باستخدام الكهرليت الداعم (0.5 M) KCl على مسرى الزئبق القطار عند تراكيز :

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- $2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$

مثلنا بيانياً تغيرات شدة التيار بدلالة التركيز بالنسبة للموجة (B) العائدة للزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) و تم الحصول على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل التالي :



الشكل (49) : التمثيل البياني لتأثير تغيرات تركيز (PNBA) على شدة التيار الحدي للإرجاع الكهروكيميائي للزمرة الكربوكسيلية

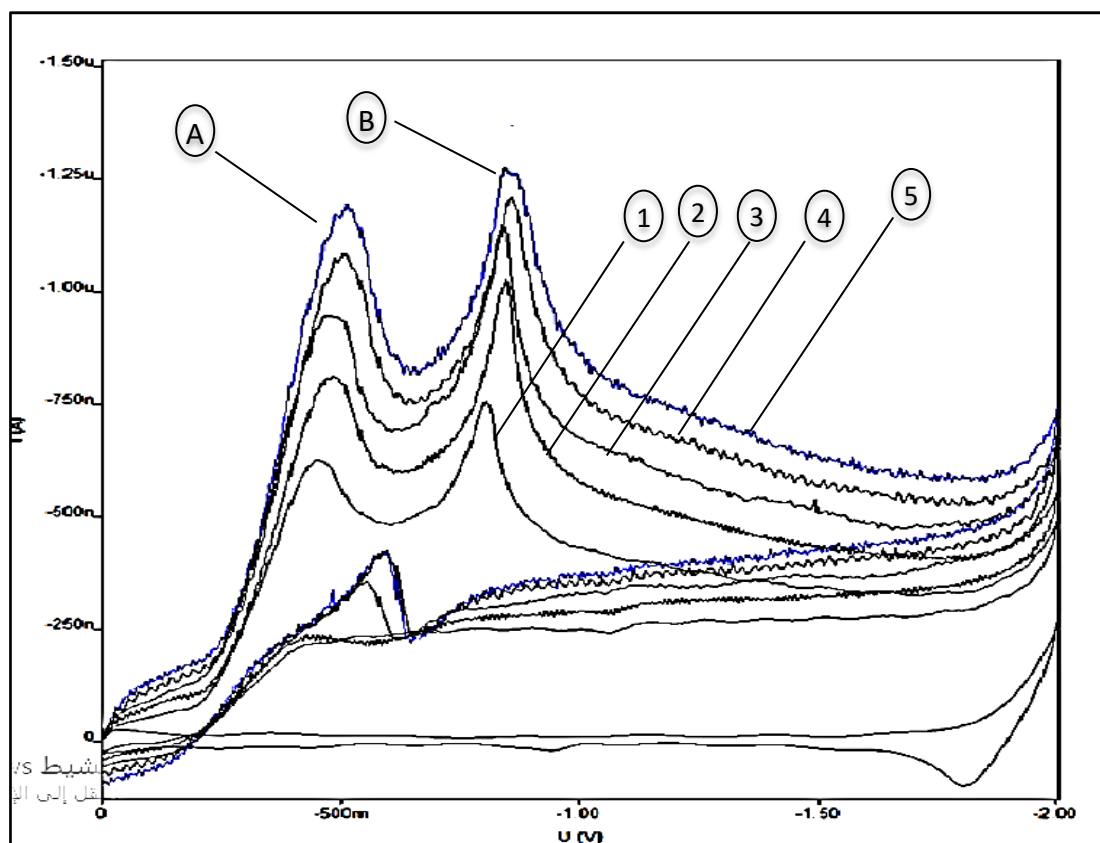
V (ml)	C (mol .L ⁻¹)	i _d (nA)	E (V)
1	4.76 x 10 ⁻⁵	-990	-0.7
2	9.09 x 10 ⁻⁵	-1400	-0.7
3	1.304 x 10 ⁻⁴	-1950	-0.7
4	1.666 x 10 ⁻⁴	-2300	-0.7
6	2.307 x 10 ⁻⁴	-3400	-0.7

الجدول (19) : تأثير تغيرات تركيز (PNBA) على شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي

لاحظنا أن إرجاع (PNBA) (الموجة B) بدأ تقريباً عند نفس الكمون و ذلك ضمن مجال التركيز المدروس، كما نلاحظ أن قمة تيار الإرجاع لكلا القمتين (A , B) تزداد مع ازدياد التركيز و يعود ذلك إلى زيادة كمية المادة الفعالة الواصلة إلى سطح المسرى .

4-2-1-3- دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNBA) :

درسنا تأثير سرعة المسح على عملية الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) على مسرى قطرة الزيت المعلقة (HDME) معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl/Cl⁻ في أوساط مائية معتدلة بوجود الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) مستخدمين ماء ثنائي التقطير :



الشكل (50) : تأثير تغير سرعة المسح على قيمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) بتركيز

(2.307 x 10⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5M)

1- 100 mV/s

2- 200 mV/s

3- 300 mV/s

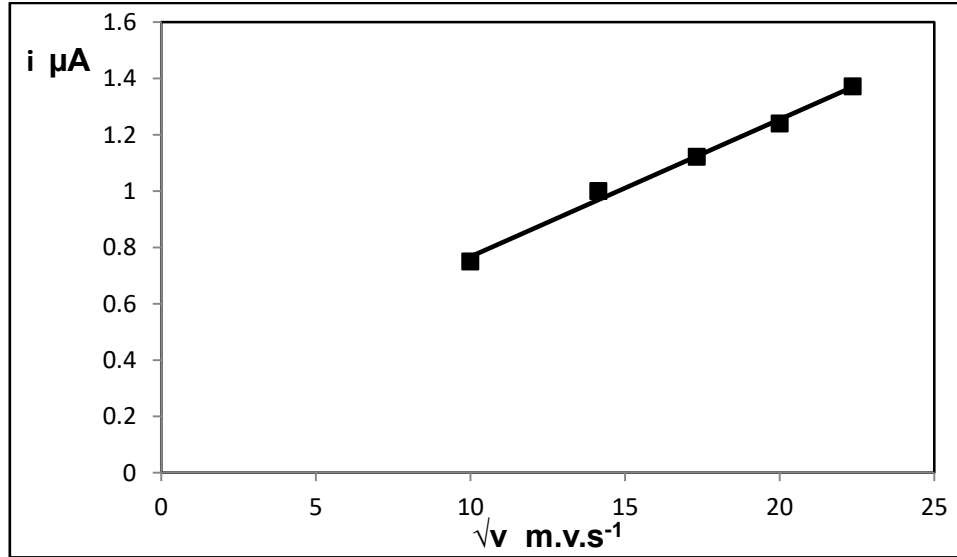
4- 400 mV/s

5- 500 mV/s

و بالاعتماد على معادلة (راندليس - سيفيك) :

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

تم التمثيل البياني لتغيرات التيار الحدي بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح ، بالنسبة للقمّة (B) ، وحصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل الآتي :



الشكل (51) : التمثيل البياني لتغيرات التيار الحدي لإرجاع (PNBA) للقمّة (B) في الأوساط المعتدلة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح

V (ml)	C (mol.L ⁻¹)	v (mV.s ⁻¹)	\sqrt{v}	i (μA)
6	2.307×10^{-4}	100	10	0.750
6	2.307×10^{-4}	200	14.14	1
6	2.307×10^{-4}	300	17.32	1.122
6	2.307×10^{-4}	400	20	1.247
6	2.307×10^{-4}	500	22.36	1.372

الجدول (20) : تغيرات التيار الحدي لإرجاع (PNBA) للقمّة (B) في الأوساط المعتدلة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح

نلاحظ من الشكل (50) انزياح طفيف لقمّة الإرجاع (B) العائدة للزمرة الكربوكسيلية (-COOH) نحو الكمونات الأكثر سلبية مع

ازدياد سرعة المسح ، كما ارتفعت قيم قمم التيار مع زيادة سرعة المسح .

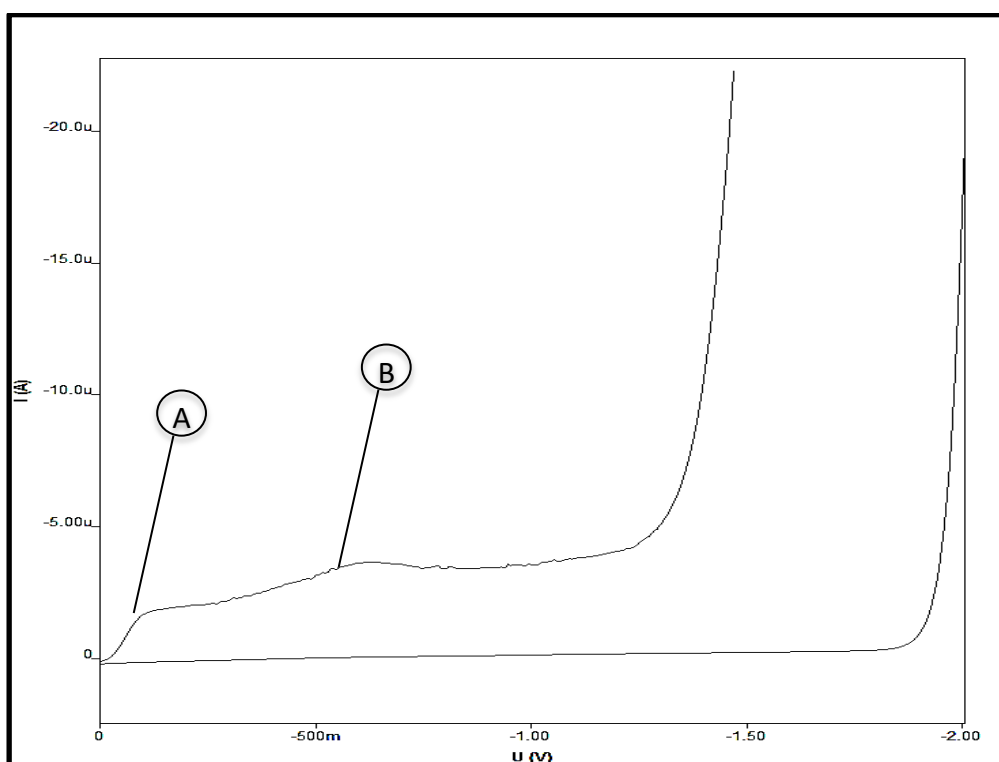
ومن هنا يمكن القول أن تفاعل الإرجاع يخضع للآلية الانتشارية ، نسمي التيار المار في هذه الحالة (تيار الانتشار)، ونلاحظ

السلوك نفسه بالنسبة للقمّة (A) العائدة للإرجاع الكهروكيميائي لزمرة النترو (NO₂) .

4-1-1-2-4- في الوسط الحمضي :

حضرنا عينة لبارا نترو حمض البنزويك (PNBA) بحجم (100 ml) و تركيز (1×10^{-3} M) ، أخذنا منها (6 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) ليصبح تركيز (PNBA) في الخلية (2.3×10^{-4} M) و أضفنا إلى الخلية (1 ml) من حمض HCl بتركيز (0.5 M) ليصبح تركيز الحمض في الخلية (1.85×10^{-2} M) ليصبح الوسط حمضياً ($\text{pH} = 1.73$) ، ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) على مسرى الزئبق القطار (DME) معتمدين الطريقة الكلاسيكية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ باعتماد الطريقة الفولتومترية الحلقية

بالطريقة الكلاسيكية (DC) في الوسط الحمضي حصلنا على الشكل الآتي:

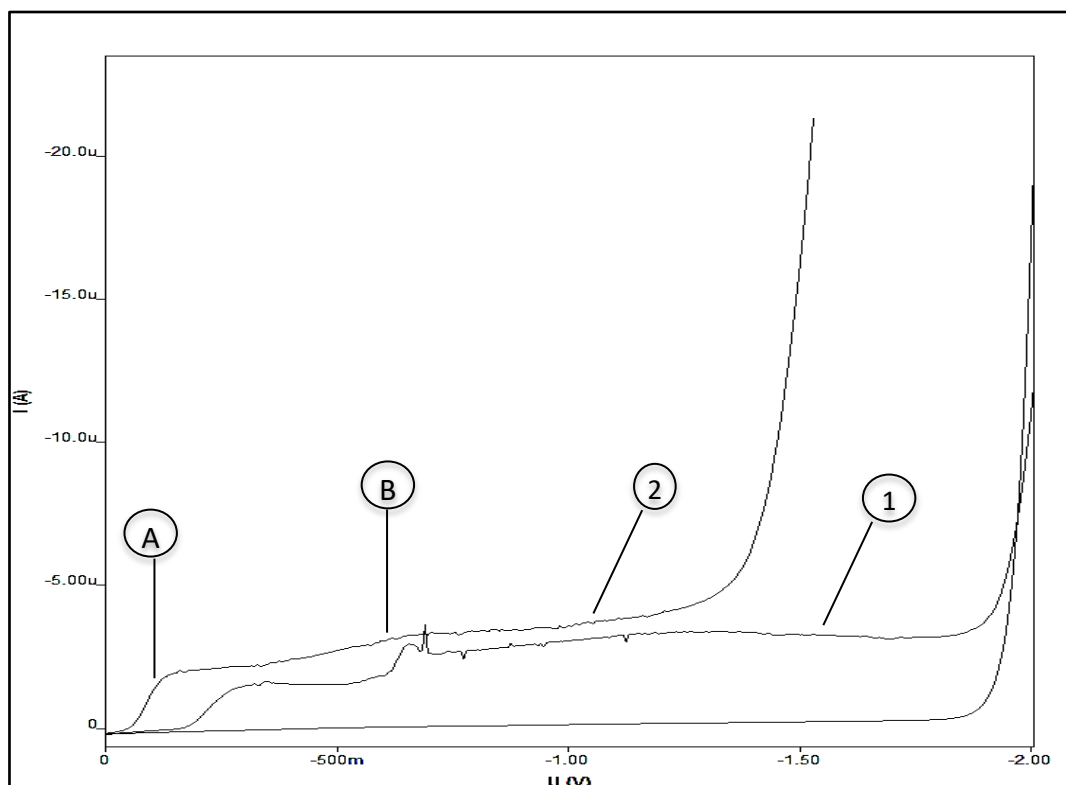


الشكل (52) : الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) (2.3×10^{-4} M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط حمضي ($\text{pH} = 1.73$) (1.85×10^{-2} M HCl) بالطريقة الكلاسيكية (DC) على مسرى الزئبق القطار

نلاحظ من الشكل (52) ، ظهور موجتين للتيار ، الأولى (A) تعود للإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو (NO_2) و الثانية (B) تعود للإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) كما أثبتنا سابقاً ، مع ملاحظة تيار انطلاق الهيدروجين عند كمون أقل (-1229 mV) بالمقارنة مع كمون انطلاق الهيدروجين في الوسط المعتدل عند (-1916.4 mV).

وهذا يمكن تفسيره بوفرة أيونات الهيدروجين (H^+) التي يتم إرجاعها على سطح المسرى و التي يوفرها حمض (HCl) القوي.

من أجل دراسة تأثير تحميض الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ($-COOH$) في مركب (PNBA) أجرينا مقارنة بين المنحني البولاروغرافي الذي حصلنا عليه لمركب (PNBA) في الوسط المعتدل و المنحني الذي حصلنا عليه لنفس المركب و عند نفس التركيز في الوسط المحمض بـ حمض (HCl) وحصلنا على الشكل الآتي :



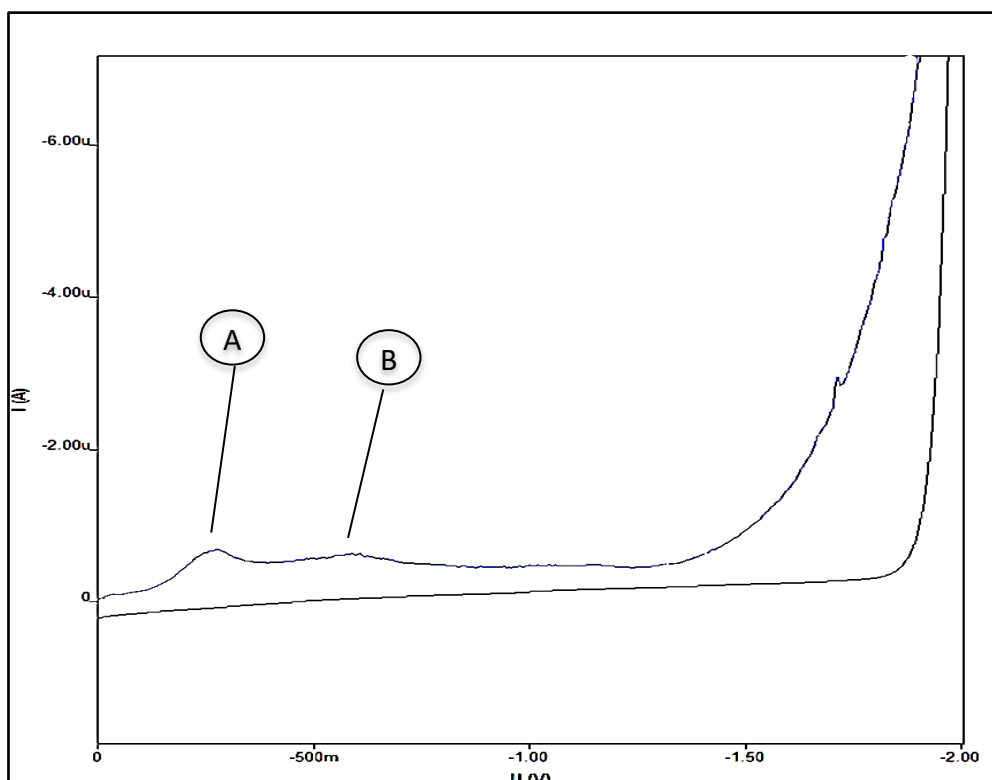
الشكل (53) : الخط (1) الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز ($2.3 \times 10^{-4} M$) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) فقط

الخط (2) الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز ($2.3 \times 10^{-4} M$) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط حمضي

HCl ($1.85 \times 10^{-2} M$) بطريقة التيار المباشر (DC) على مسرى الزئبق القطار

المقارنة بين الخط (1) العائد لإرجاع (PNBA) في الوسط المعتدل ، و الخط (2) العائد لإرجاع (PNBA) في الوسط الحمضي نلاحظ بوضوح الانزياح الحاصل في كمون الموجة (A) العائدة لإرجاع زمرة النترو (NO_2) نحو القيم الأقل سلبية مع زيادة في ارتفاع هذه الموجة ، كما نلاحظ أيضاً انزياح الموجة (B) العائدة لإرجاع الزمرة ($-COOH$) نحو القيم الأقل سلبية أيضاً و لكن مع انخفاض في ارتفاع هذه الموجة، قد يكون سببه إعادة الاتحاد بالنسبة لجزيئات الحمض المتفككة.

درسنا نفس العينة بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة : و حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (54) : الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز $(2.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط حمض بحمض HCl $(1.85 \times 10^{-2} \text{ M})$ بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الشكل (54) ظهور قمتين للتيار ، القمة (A) تعود للإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو (NO_2) ، والقمة (B) تعود للإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) في مركب (PNBA) في وسط حمضي.

نلاحظ من الشكل انزياح واضح في كمون إرجاع كل من القمتين نحو القيم الأقل سلبية ، كما نلاحظ زيادة في ارتفاع القمة (A) وتناقص في ارتفاع القمة (B)، قمنا بمقارنة النتائج بين الإرجاع في وسط حمضي و الإرجاع في وسط معتدل من خلال الجدول :

المركب	الوسط	القمة (A)	
		i_d (nA)	E (mV)
PNBA	معتدل	-565.11	-447.1
		القمة (B)	
		i_d (nA)	E (mV)
		-591.8	-776.15
	حمضي	القمة (A)	
		i_d (nA)	E (mV)
		-740.7	-263.7
		القمة (B)	
		i_d (nA)	E (mV)
		-522.9	-513.56

الجدول (21) : مقارنة النتائج بين الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNBA) في الوسط المعتدل و في الوسط الحمضي عند تركيز

$(2.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية

من الجدول (21) ، نلاحظ أن كمون إرجاع القمة (A) العائدة لزمرة (NO_2) قد انزاح من (-447.1 mV) في الوسط المعتدل إلى (-263.7 mV) في الوسط الحمضي أما قمة التيار قد ارتفعت من (-565.11 nA) في الوسط المعتدل إلى (-740.70 nA) في الوسط الحمضي .

أما القمة (B) العائدة لزمرة ($-\text{COOH}$) ، فإن كمون الإرجاع قد انزاح من (-776.15 mV) في الوسط المعتدل إلى (-513.56 mV) في الوسط الحمضي ، أما قمة التيار قد انخفضت من (-591.18 nA) في الوسط المعتدل إلى (-522.9 nA) في الوسط الحمضي.

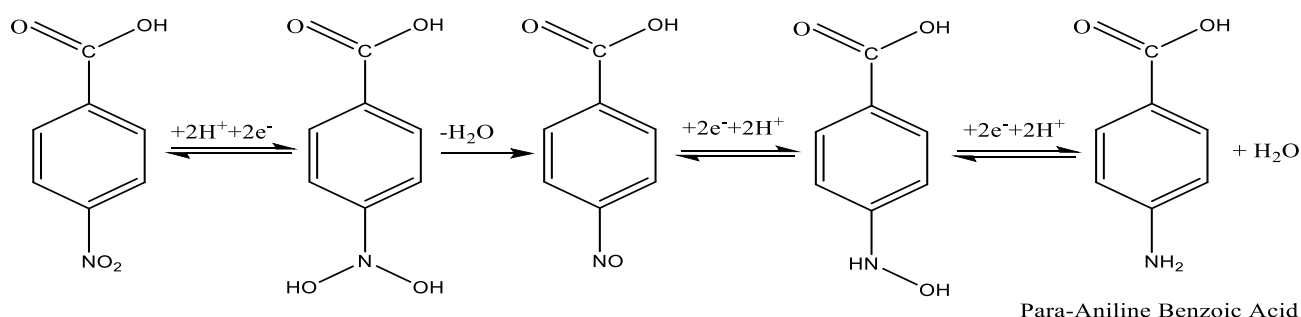
التفسير :

الانزياح الحاصل في كمون الإرجاع لكلا القمتين نحو القيم الأقل سلبية يعني زيادة سهولة الإرجاع في الوسط الحمضي مقارنة مع الوسط المعتدل ، وهذا يمكن تفسيره بوفرة أيونات الهيدروجين (H^+) اللازمة للإرجاع التي يوفرها الحمض القوي تام التأيّن (HCl)

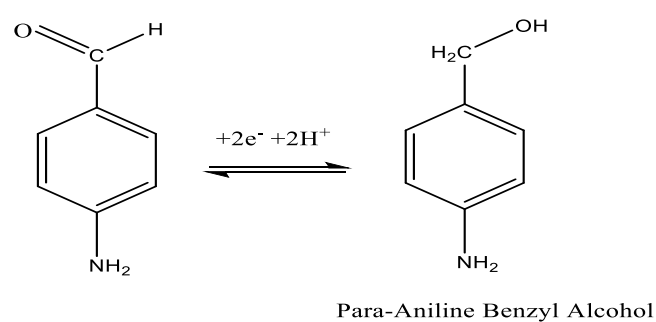
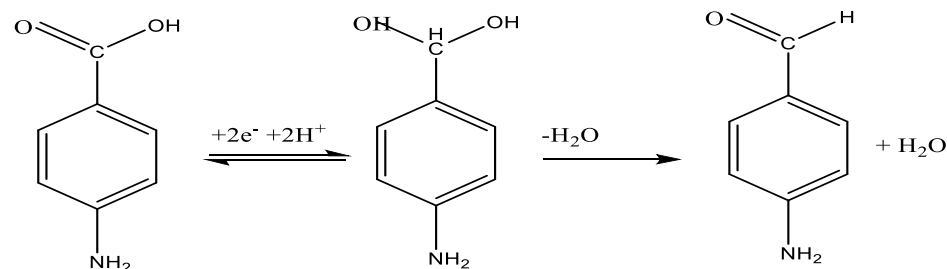
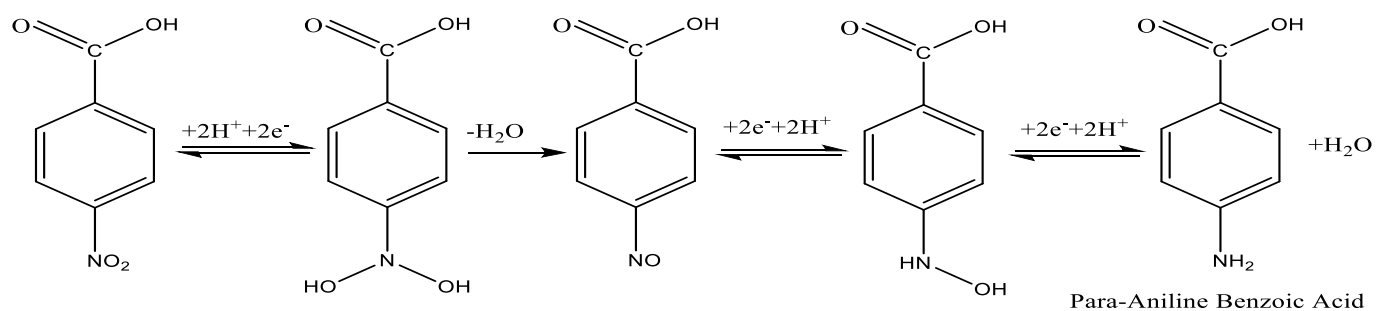
إلا أن الإشكالية تقع في انخفاض تيار القمة (B) مقابل ارتفاع تيار القمة (A)

لتفسير هذا التناقض وجدنا [2] أن زيادة حموضة الوسط تؤدي إلى انزياح الكمونات نحو القيم الأقل سلبية و هذا يتوافق مع ما حصلنا عليه ، إلا أن قمم التيار تنخفض و السبب الأكثر احتمالاً هنا هو الاختلاف في سرعة الانتشار بسبب اختلاف اللزوجة و بالتالي الاختلاف في قيمة معامل الانتشار باختلاف طبيعة الوسط.

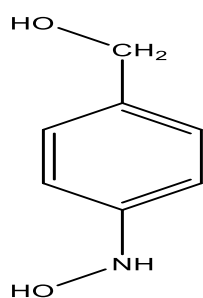
قارنا بين ارتفاع القمة (A) العائدة لزمرة (NO_2) عند (-740.7 nA) و ارتفاع القمة (B) العائدة لزمرة ($-\text{COOH}$) عند (-263.7 nA) ووجدنا أن النسبة هي ($\frac{3}{2}$) ، وبما أن القمة (B) تُرجع ب ($4e^-$) هذا يعني وحسب النسبة ($\frac{3}{2}$) أن القمة (A) تُرجع ب ($6e^-$)، أي أن زمرة (NO_2) في وسط محمض ب (HCl) تُرجع ب ($6e^-$) لتعطي الأنيلين وفق المعادلات :



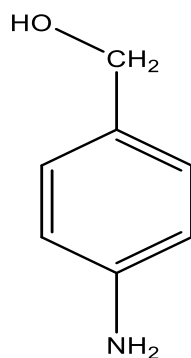
وهذا يفسّر الارتفاع الحاصل في القمة (A)، وبالتالي يكون التفاعل الكلي الحاصل لإرجاع مركب (PNBA) في وسط حمضي ($\text{HCl } 1.85 \times 10^{-2} \text{ M}$) وفق الآلية الآتية :



وبهذا نكون قد حصلنا في الوسط الحمضي على مركب جديد مختلف عن المركب الذي حصلنا عليه في الوسط المعتدل ، حيث حصلنا في الوسط المعتدل على مركب بارا هيدروكسيل أمين الكحول البنزيلي :

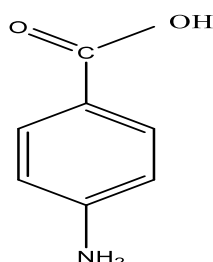


أما في الوسط الحمضي حصلنا على مركب بارا أنيلين الكحول البنزيلي :



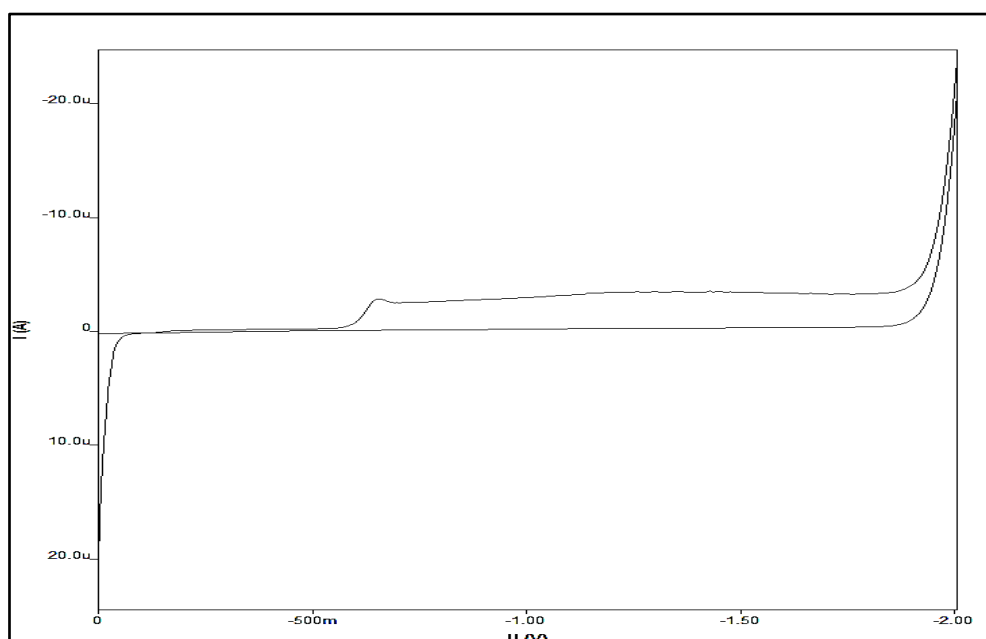
الإنتقائية الكمونية :

لاحظنا من الاستنتاجات السابقة أن القمة (A) العائدة لإرجاع زمرة (NO_2) إلى الأنيلين نحصل عليها عند كمون (-263.7 mV) أما القمة الثانية (B) العائدة لإرجاع زمرة ($-\text{COOH}$) حصلنا عليها عند كمون (-513.56 mV) و بالتالي لو أخذنا المعاملات الآتية : كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-400 mV) ، عند نفس التركيز لحصلنا على القمة (A) فقط العائدة لإرجاع زمرة (NO_2) إلى الأنيلين مع بقاء الزمرة ($-\text{COOH}$) سليمة و بالتالي يتوقف التفاعل عند الحصول على مركب (بارا أنيلين حمض البنزويك) :



4-2-1-1-5- في الوسط القلوي :

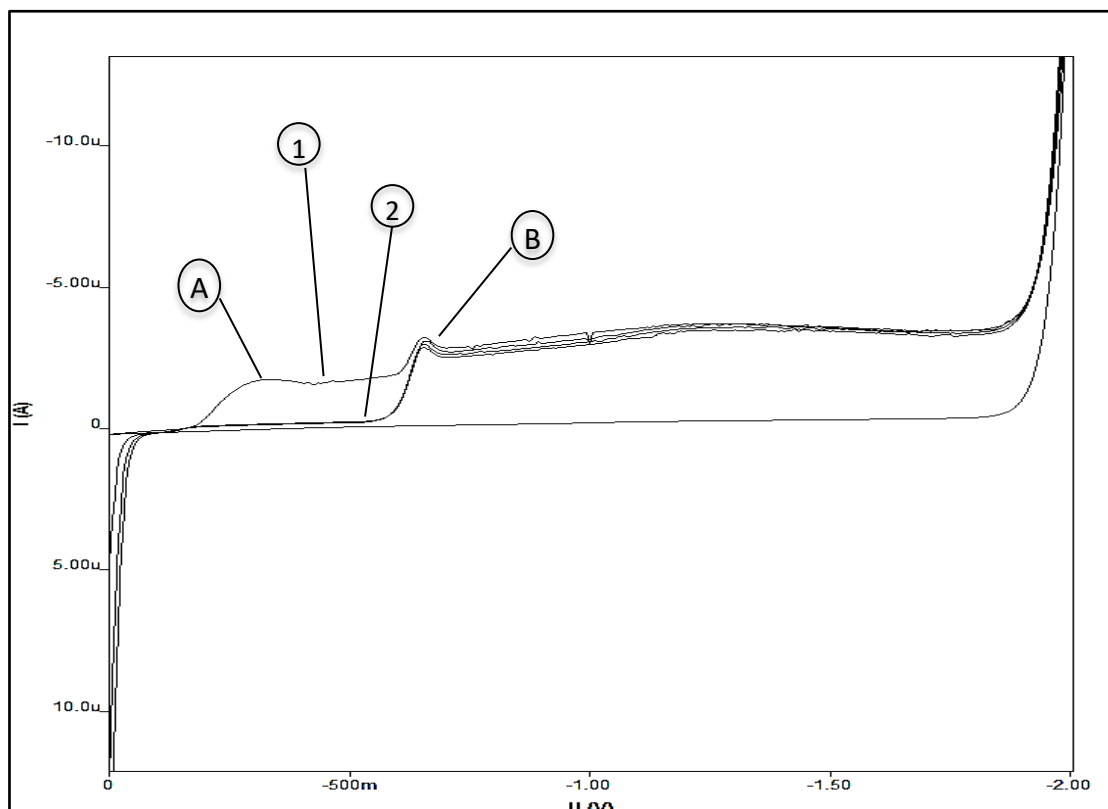
حضرنا عينة لبارا نترو حمض البنزويك (PNBA) بحجم (100 ml) و تركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ، أخذنا منها (6 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) ليصبح تركيز (PNBA) في الخلية ($2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) و أضفنا إلى الخلية (1 ml) من هيدروكسيد الصوديوم بتركيز (0.5 M) ليصبح تركيز الأساس في الخلية ($1.85 \times 10^{-2} \text{ M}$) ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) على مسرى الزئبق القطار (DME) معتمدين الطريقة الكلاسيكية ، و على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ باعتماد الطريقة الفولتومترية الحلقية .



الشكل (55) : الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNBA) ($2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط قلوي (pH=12.2) ($1.85 \times 10^{-2} \text{ M NaOH}$) بالطريقة الكلاسيكية (DC) على مسرى الزئبق القطار

نلاحظ من الشكل (55) انزياح القمة العائدة لإرجاع الزمرة (NO_2) وانطباقها التام على القمة العائدة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) .

من أجل دراسة تأثير قلوية الوسط على الإرجاع الكهركيميائي لزمرة ($-\text{COOH}$) في مركب (PNBA) أجرينا مقارنة بين المنحني البولاروغرافي الذي حصلنا عليه في الوسط المعتدل و المنحني الذي حصلنا عليه في الوسط القلوي لنفس المركب و عند نفس التركيز ، وحصلنا على الشكل الآتي :

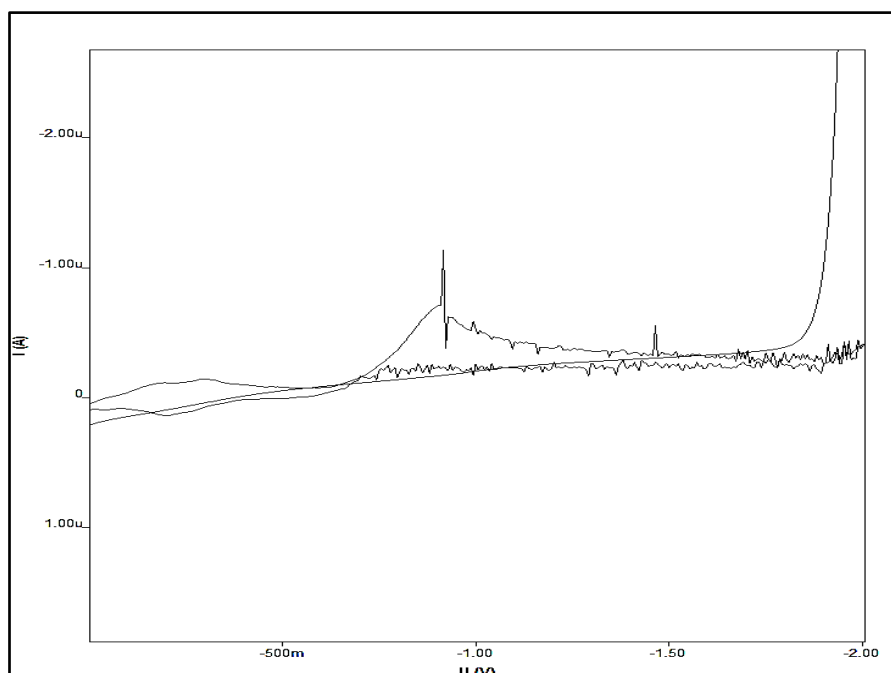


الشكل (56) : الخط (1) الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز ($2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في الوسط المعتدل

الخط (2) الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز ($2.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط قلوي NaOH ($1.85 \times 10^{-2} \text{ M}$) بطريقة التيار المباشر (DC) على مسرى الزئبق القطار

بالمقارنة بين الخط (1) العائد لإرجاع (PNBA) في الوسط المعتدل ، والخط (2) العائد لإرجاع (PNBA) في الوسط القلوي نلاحظ بوضوح الانطباق التام للموجة (A) العائدة لإرجاع الزمرة (NO_2) على القمة (B) العائدة لإرجاع الزمرة ($-\text{COOH}$)، حيث ارتفاع الموجة في الوسط القلوي يساوي مجموع ارتفاعي موجتي إرجاع زمرة النترو و الزمرة الكربوكسيلية، كما نلاحظ بوضوح الانزياح الحاصل في كمون إرجاع القمتين نحو الكمونات الأكثر سلبية .

درسنا الإرجاع الكهركيميائي لنفس العينة بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة ، وحصلنا على الشكل:



الشكل (57) : الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز $(2.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الكهليليت الداعم $(0.5 \text{ M}) \text{ KCl}$ في وسط قلوي NaOH $(1.85 \times 10^{-2} \text{ M})$ بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الشكل (57) ظهور قمة إرجاع واحدة تعود لإرجاع الزمرتين (NO_2) و $(-\text{COOH})$ و انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأكثر سلبية، قمنا بمقارنة النتائج بين الإرجاع الكهركيميائي في وسط معتدل و الإرجاع الكهركيميائي في وسط قلوي من خلال الجدول الآتي :

المركب	الوسط	القمة (A)	
		$i_d \text{ (nA)}$	$E \text{ (mV)}$
PNBA	معتدل	-565.11	-447.1
		القمة (B)	
		$i_d \text{ (nA)}$	$E \text{ (mV)}$
		-591.18	-776.15
	قلوي	القمة (A)	
		$i_d \text{ (nA)}$	$E \text{ (mV)}$
		-	-914.12
		القمة (B)	
		$i_d \text{ (nA)}$	$E \text{ (mV)}$
		-680	-914.12

الجدول (22) : مقارنة النتائج بين الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNBA) في الوسط المعتدل و في الوسط القلوي عند تركيز $(2.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية

من الجدول نلاحظ أن كمون إرجاع القمة (B) العائدة للزمرة (-COOH) قد انزاح من (-776.15 mV) في الوسط المعتدل إلى (-914.12 mV) في الوسط الأساسي، و كمون ارجاع القمة (A) العائدة للزمرة (NO₂) قد انزاح من (-447.1 mV) في الوسط المعتدل، إلى (-914.12 mV) في الوسط القلوي، أما ارتفاع قمة التيار لم يتغير بشكل ملحوظ.

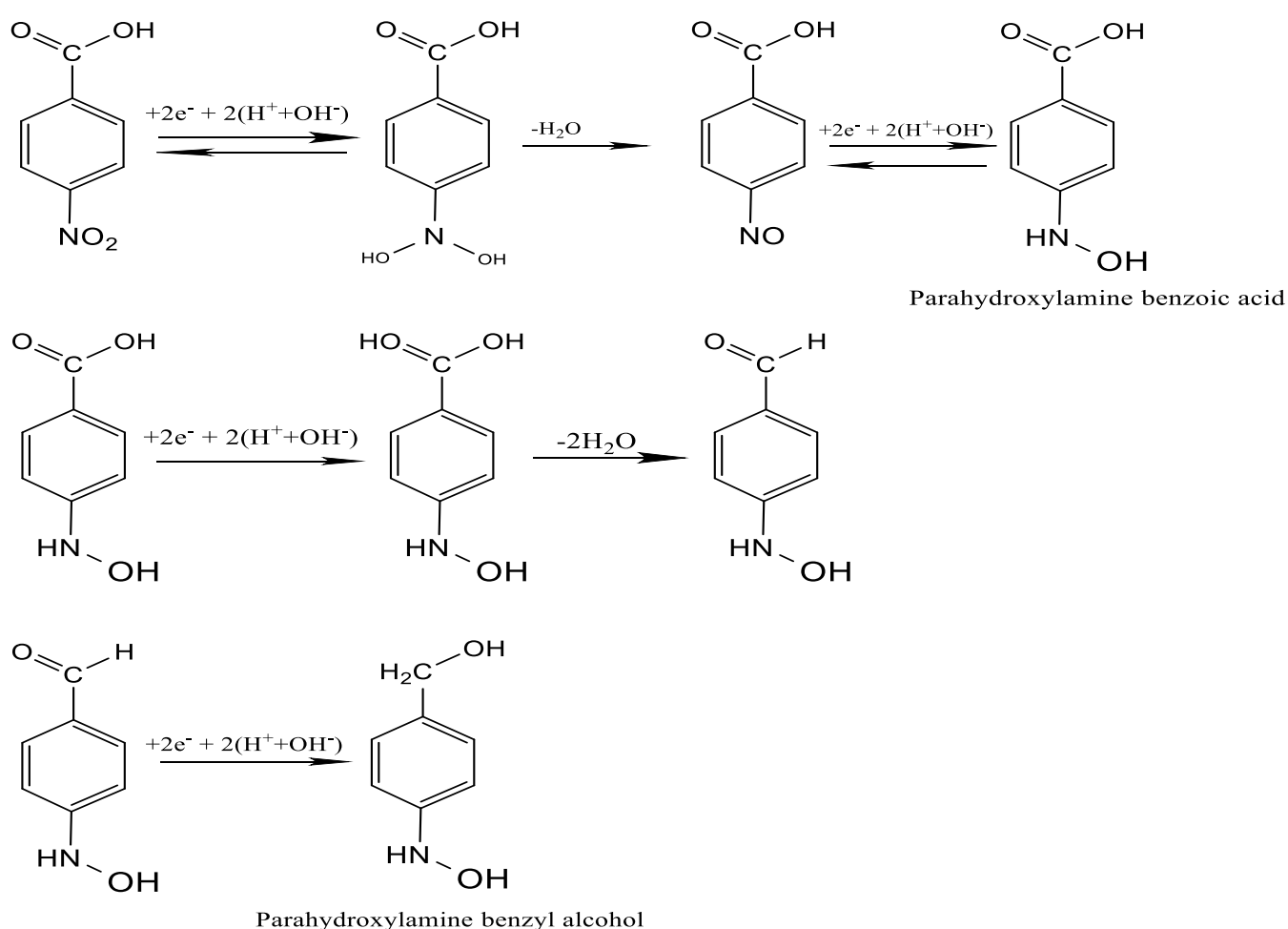
التفسير :

الانزياح الحاصل في كمون الإرجاع نحو القيم الأكثر سلبية يعني ازدياد في صعوبة الإرجاع و هذا نفسره بأنه في الوسط القلوي يكون إمداد أيونات (H⁺) غير كافٍ و يحدث الإرجاع عند كمونات أكثر سلبية ، كما أن معدل نقل البروتون يتناقص بزيادة

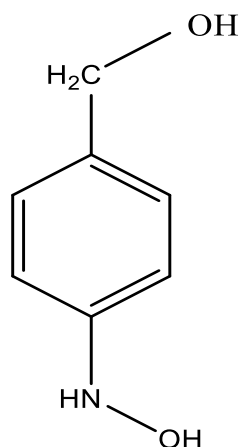
الـ pH [61,60]

عدم حدوث تغير في ارتفاع قمة التيار يؤكد أن عدد الإلكترونات المستهلكة في إرجاع الزمرة (-COOH) لم يختلف عن العدد المحسوب سابقاً في الوسط المعتدل وهو (4e⁻) وبالتالي نحصل على الكحول البنزيلي الموافق.

يمكن اقتراح الآلية الآتية لتفاعل الإرجاع الحاصل في الوسط القلوي:



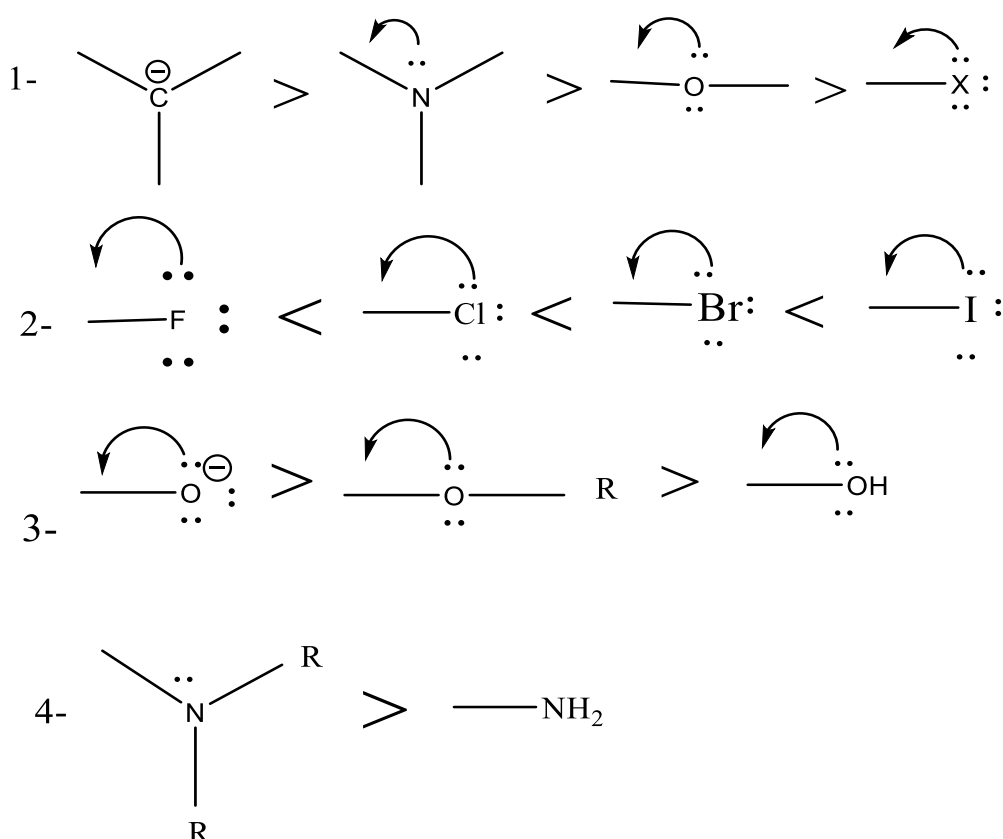
وبهذا نكون في الوسط القلوي قد حصلنا على مركب جديد آخر هو (بارا هيدروكسيل أمين الكحول البنزيلي):



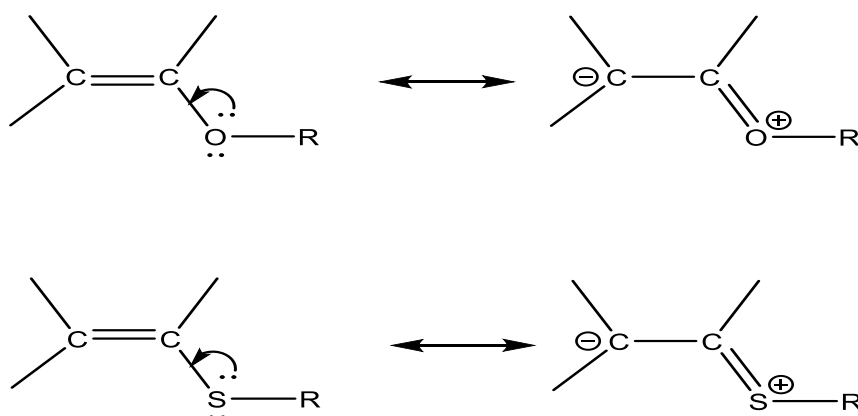
4-2-2- دراسة تأثير الزمر المانحة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك:

ينتج الفعل الميزوميري المانح عن الذرات أو الزمر التي تمنح الشثائية الإلكترونية ، و تزداد شدتها بنقصان كهربية الذرة أو الزمرة [56]

أهم الزمر التي يمكن أن تبدي فعلاً ميزوميرياً مانحاً:

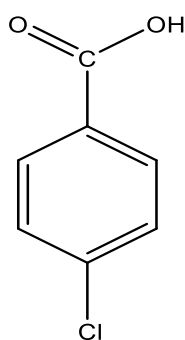


تظهر الأفعال الميزوميرية المانحة أيضاً (+M) في مجموعات تتضمن ذرات مغايرة مثل (O , S , N) مترافقة مع رابطة مزدوجة مثل الإيترات الفينيلية ، و إيتو الإيترات الفينيلية [56] :



من أجل دراسة تأثير وجود زمر مانحة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية في حمض البنزويك وكمونات الإرجاع ، وعدد الإلكترونات المتبادلة ، و النواتج المتوقعة ، قمنا باختيار:

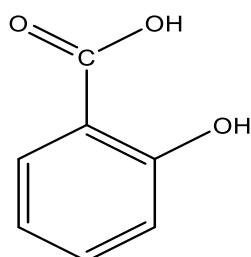
مركب (بارا كلورو حمض البنزويك) :



Parachlorobenzoic acid

الحاوي على ذرة الكلور (Cl) في الموقع (بارا) من حلقة البنزن بالنسبة للزمرة الكربوكسيلية ، حيث تبدي ذرة (Cl) فعل ميزوميري مانح (+M) .

مركب (أورتو هيدروكسي حمض البنزويك) المعروف بـ (حمض الساليسيك) :



salicylic acid

الحاوي على مجموعة الهيدروكسيل (OH) في الموقع أورتو من حلقة البنزن بالنسبة للزمرة الكربوكسيلية ، حيث تبدي المجموعة (OH) فعل ميزوميري مانح (+M).

4-2-2-1- الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا كلورو حمض البنزويك (PCBA) :

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (بارا كلورو حمض البنزويك) (PCBA) على مسرى الزئبق القطار ، و اقترح الآلية التي يتم بها التفاعل ، و معادلة التفاعل الحاصل ، وناتج التفاعل ، وذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات المتبادلة (n) في العملية المسروية الحاصلة.

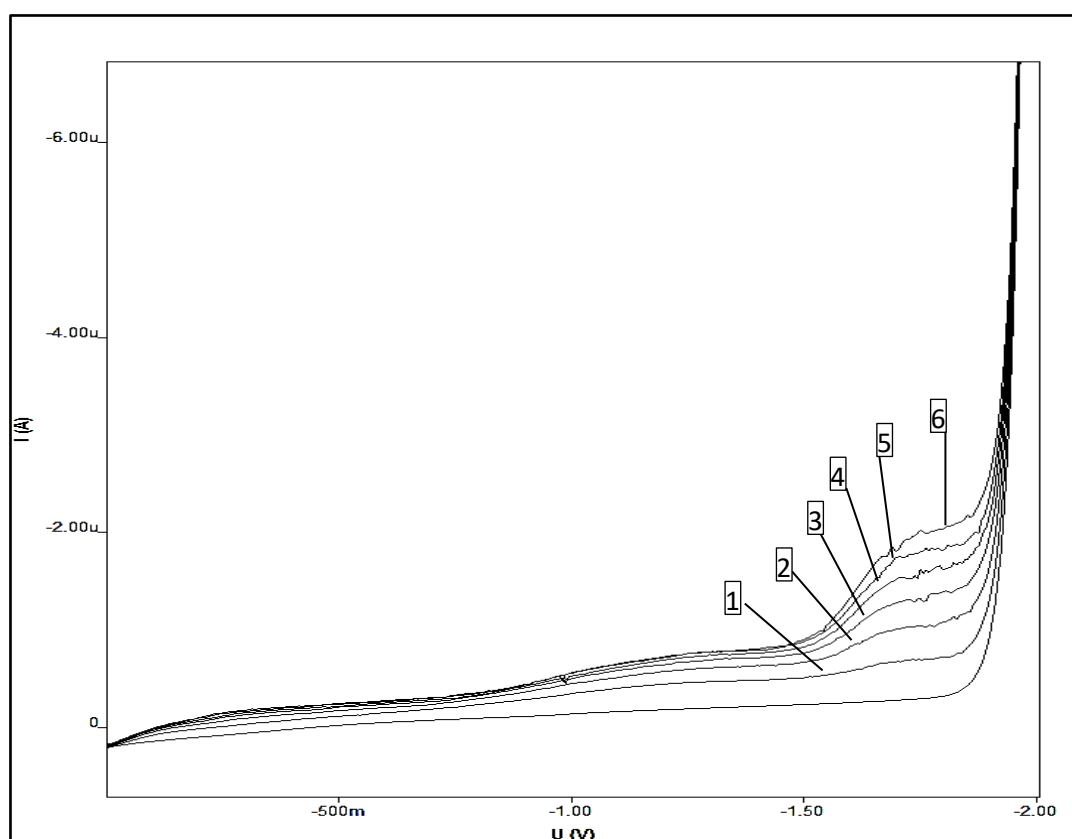
من أجل ذلك قمنا في البداية بحساب معامل نقل الشحنة (α) :

حضرنا سلسلة عيارية من محلول (PCBA) بالتراكيز الآتية :

$$C_1 = 4.76 \times 10^{-5}, C_2 = 9.09 \times 10^{-5}, C_3 = 1.304 \times 10^{-4}, C_4 = 1.66 \times 10^{-4}, C_5 = 2 \times 10^{-4}, C_6 = 2.307 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

و ذلك في خلية تحوي الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا ماء ثنائي التقطير في التحضير و اعتمدنا الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV)

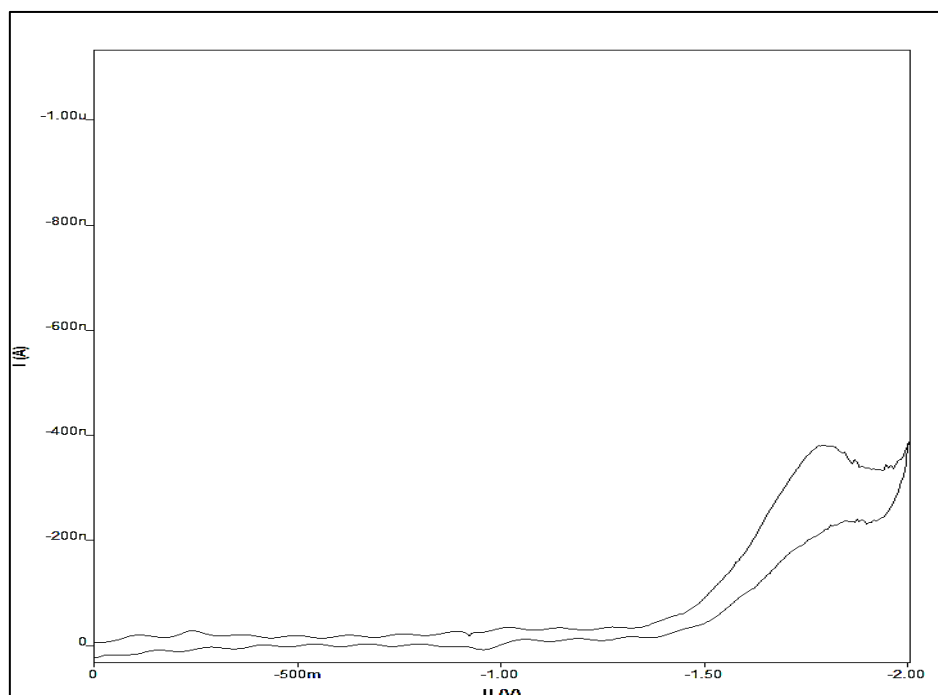
بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (58) : المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PCBA) في الوسط المائي المعتدل على مسرى الزئبق القطار :

$$1- 4.76 \times 10^{-5}, 2- 9.09 \times 10^{-5}, 3- 1.304 \times 10^{-4}, 4- 1.66 \times 10^{-4}, 5- 2 \times 10^{-4}, 6- 2.307 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

على مسرى قطرة الزيت المعلقة بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حصلنا على قمة بولاروغرافية واضحة المعالم ، كما هو موضح في الشكل الآتي:



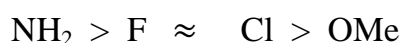
الشكل (59): الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCBA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى قطرة الزيت المعلقة

نلاحظ من الشكلين (58) و (59) ظهور قمة إرجاع واحدة واضحة المعالم ، وذلك عند الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCBA) على مسرى الزيت القطر في الوسط المائي المعتدل ، وعند كمون إرجاع $(E = -1783.22 \text{ mV})$.

بالنظر إلى الصيغة النظرية للمركب (PCBA) ، نلاحظ أنه نظرياً يمكن أن يظهر للمركب موجتان بولاروغرافيتان ، توافق إحداهما الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية ، و الموجة الأخرى توافق استبدال ذرة (Cl) بالهيدروجين، إلا أن المركب تجريبياً أظهر قمة بولاروغرافية واحدة ، عند كمون إرجاع $(E = -1783.22 \text{ mV})$.

في دراسة [53] أجريت على مركب خماسي فلورو حمض البنزويك ، وُجد أنه عند كمون (-1200 mV) تضمن التفاعل استبدال ذرات البارا فلورو فقط بالهيدروجين و الحصول على $(2.3.5.6)$ رباعي فلورو حمض البنزويك ، وعند كمون (-1500 mV) تم الحصول على مزيج من كحول خماسي فلورو بنزيل ، و $(2.3.5.6)$ كحول رباعي فلورو بنزويك ، وكان الناتج الرئيسي الذي لم يتم فيه استبدال ذرة الفلور، و عند الكمونات الأكثر سلبية يتم إنتاج المزيد من الكحول ، وقد جرى استبدال الفلور بالهيدروجين في وسط حمضي عند $(\text{pH} = 3.4)$ حيث يكون لأيونات (H^+) المولدة كهربائياً أثر في هذا .

وبما أن ترتيب البدائل من حيث قابليتها للاستبدال بالهيدروجين يكون بالشكل:



هذا يعني أن سلوك الكلور من حيث قابليته للاستبدال بالهيدروجين يكون مشابه لسلوك الفلور .

نضيف على ماسبق أن كمون القمة الظاهرة عند الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCBA) يقع في مجال قريب من مجال القمة التي حصلنا عليها عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب حمض البنزويك غير المستبدل في الوسط المعتدل.

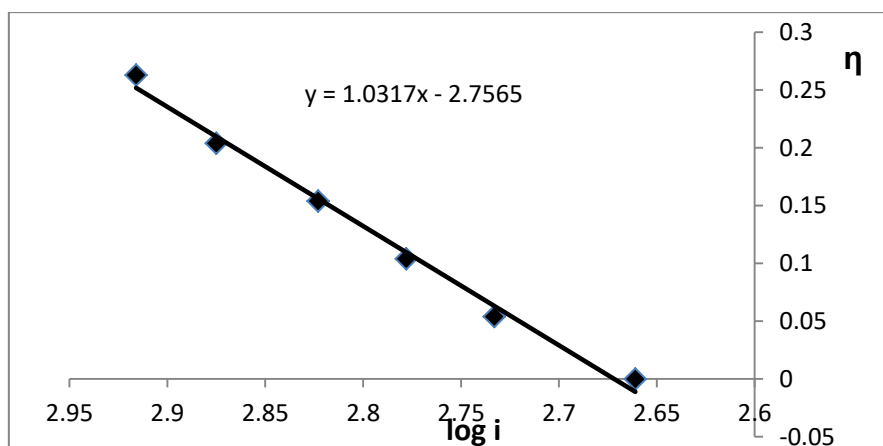
كل ماسبق ذكره يقودنا إلى الحكم بأن القمة الظاهرة في الشكلين (58) و (59) ، تعود لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية فقط دون ظهور قمة تشير إلى استبدال ذرة الكلور بالهيدروجين.

عملية حساب الإلكترونات المنقلة الآتية ، و الموافقة للقمة التي حصلنا عليها ، سيمنحنا المزيد من التأكيد على هوية القمة الظاهرة.

من أجل حساب عدد الإلكترونات سنقوم في البداية بحساب معامل نقل الشحنة (α) :

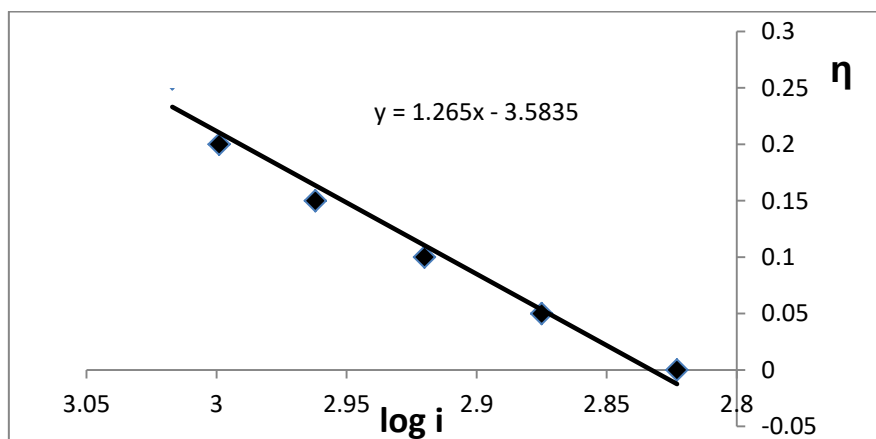
مثلنا بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز :

عند تركيز : $C_1 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$



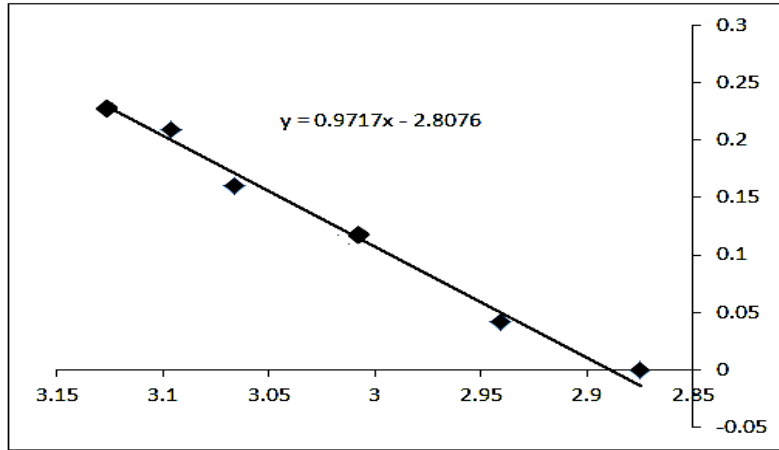
الشكل (60): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCBA) عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_2 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$



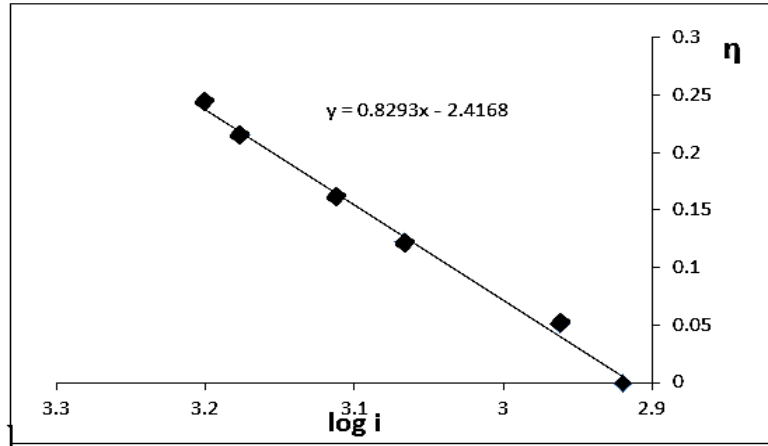
الشكل (61): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCBA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_3 = 1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$



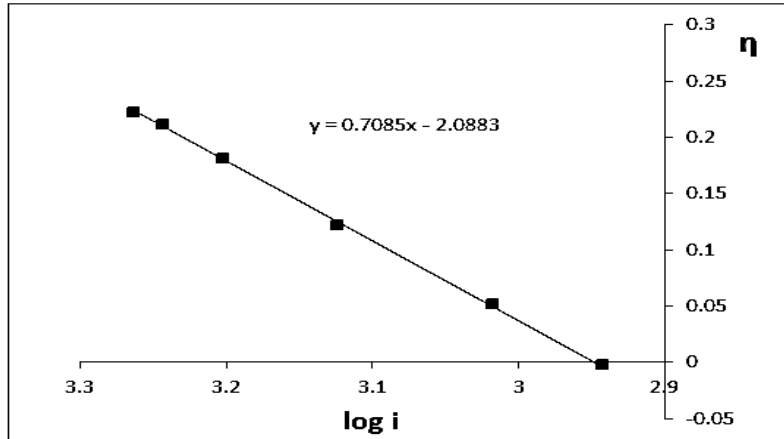
الشكل (62): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCBA) عند تركيز ($1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_4 = 1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$



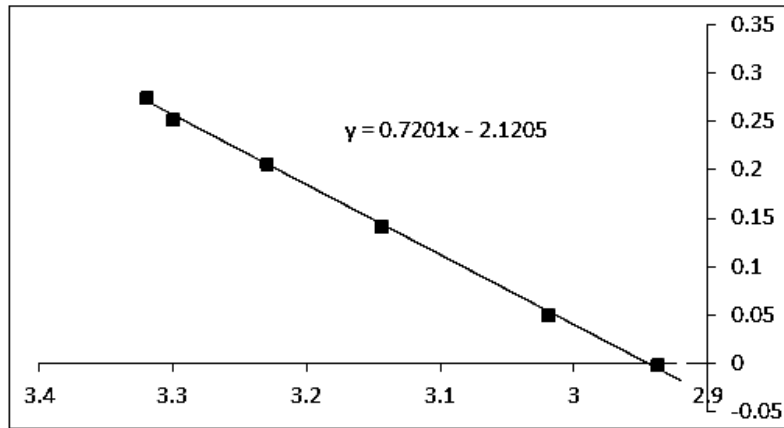
الشكل (63): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCBA) عند تركيز ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_5 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$



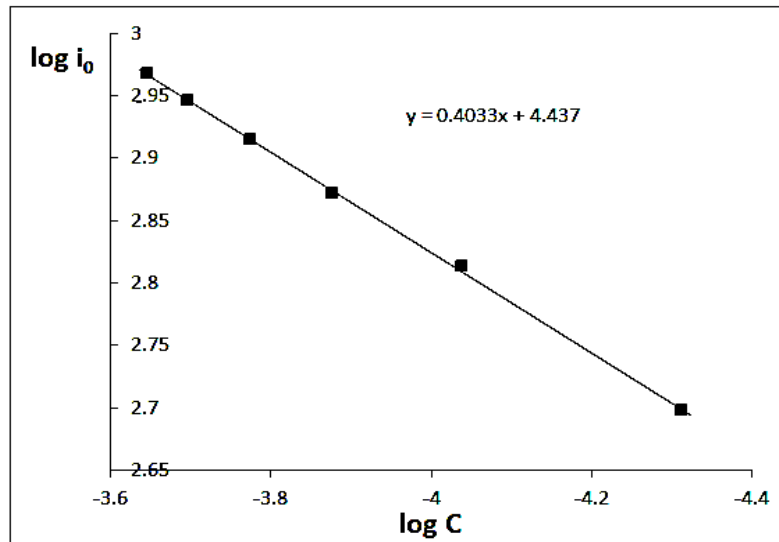
الشكل (64): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCBA) عند تركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_6 = 2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$



الشكل (65): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCBA) عند تركيز ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$)

مثلنا بيانياً تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (PCBA) في الوسط المعتدل:



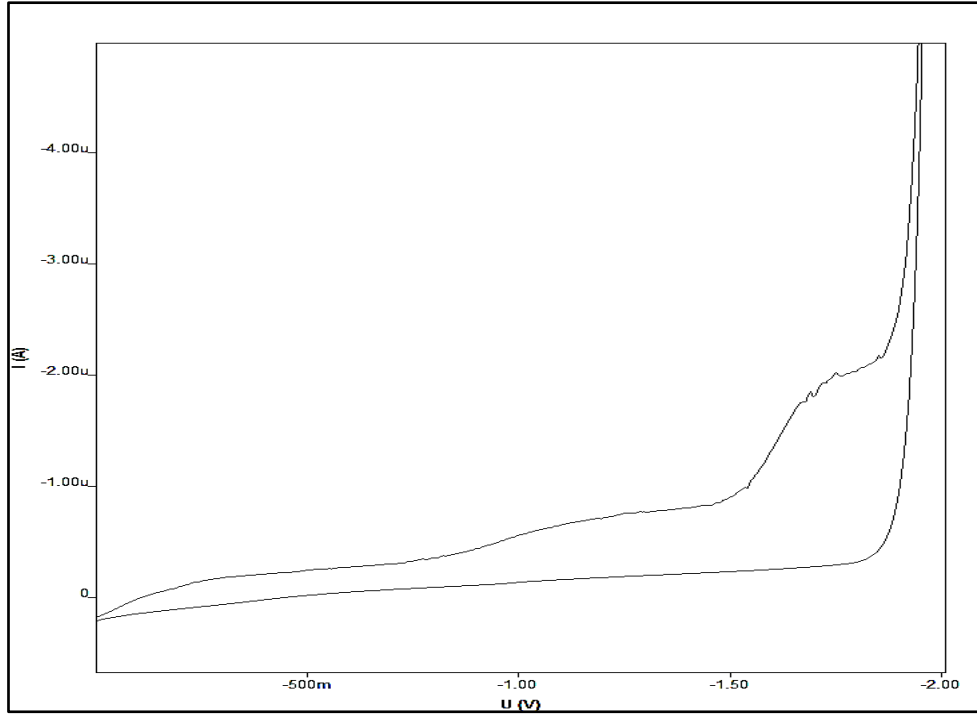
الشكل (66) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (PCBA) في الوسط المعتدل

$$Y = 0.4033x + 4.437 / m = 0.4033/$$

$$\alpha = 0.5967$$

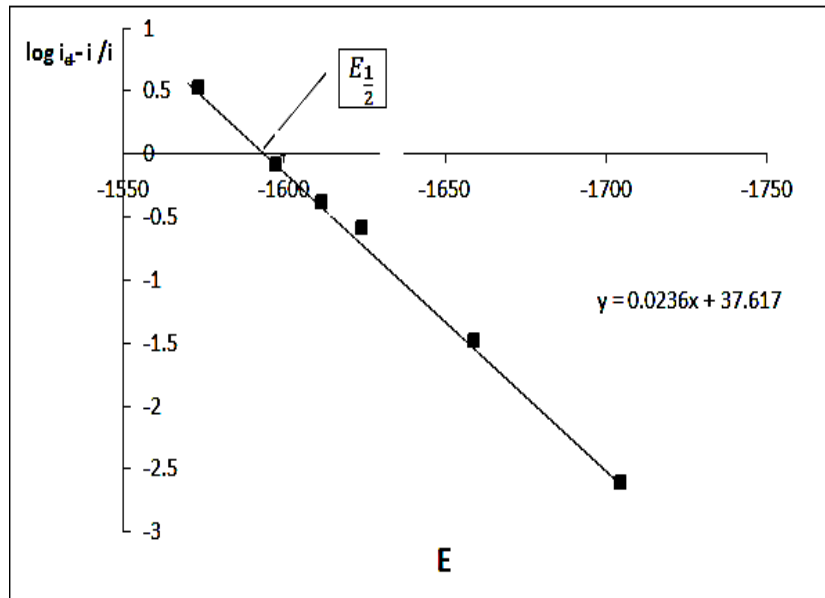
حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCBA) في الوسط المعتدل:

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحوي (PCBA) بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) والكهرليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم في الخلية ، وأضفنا إليها (5 ml) من محلول (PCBA) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) ، وبطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (67) : إرجاع (PCBA) بتركيز $(2.307 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم (KCl 0.5 M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)

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



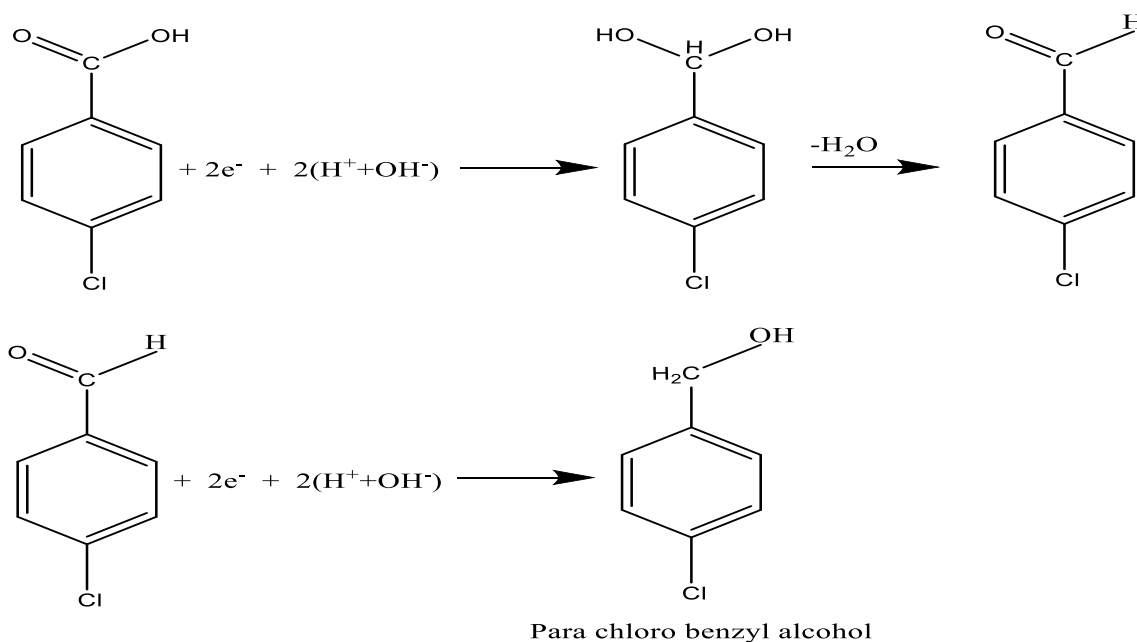
الشكل (68) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهروكيميائي لمركب (PCBA) بتركيز $(2.307 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل

$$y = 0.0236x + 37.617 , m = 0.0236 , n = 4.2 , n \approx 4 e^-$$

ومن الخط البياني نجد أن كمون نصف الموجة : $E_{\frac{1}{2}} = -1594.9 \text{ mV}$

إن عدد الإلكترونات المحسوب ($n = 4e^-$) و المطابق لعدد الإلكترونات المحسوب عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب حمض البنزويك غير المستبدل في الوسط المائي المعتدل ، بالإضافة إلى الدلائل التي أوردناها سابقاً ، يقودنا إلى التأكيد على أن القمة البولاروغرافية الوحيدة الظاهرة عند الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCBA) تعود لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية بـ ($4e^-$) و بمرحلة واحدة ، و التأكيد على عدم حدوث استبدال لذرة الكلور في الموقع بارا بالهيدروجين.

هذا يعني أن الزمرة الكربوكسيلية ($-COOH$) في مركب (PCBA) تُرجع بـ ($4e^-$) و بمرحلة واحدة على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل ، و بالتالي يمكن اقتراح الآلية الآتية لتفاعل الإرجاع الحاصل :



ويكون الناتج النهائي و الرئيسي كحول (بارا كلورو الكحول البنزيلي).

لايمكن عزل ناتج الأدهيد في هذا التفاعل ، لأن كمونات إرجاع مجموعة الأدهيد أقل سلبية من كمون إرجاع مجموعة الكربوكسيل ، لذلك عند حدوث إرجاع في وظيفة الكربوكسيل فإن أي أدهيد يتم إنتاجه يتفاعل على الفور لإعطاء الكحول.

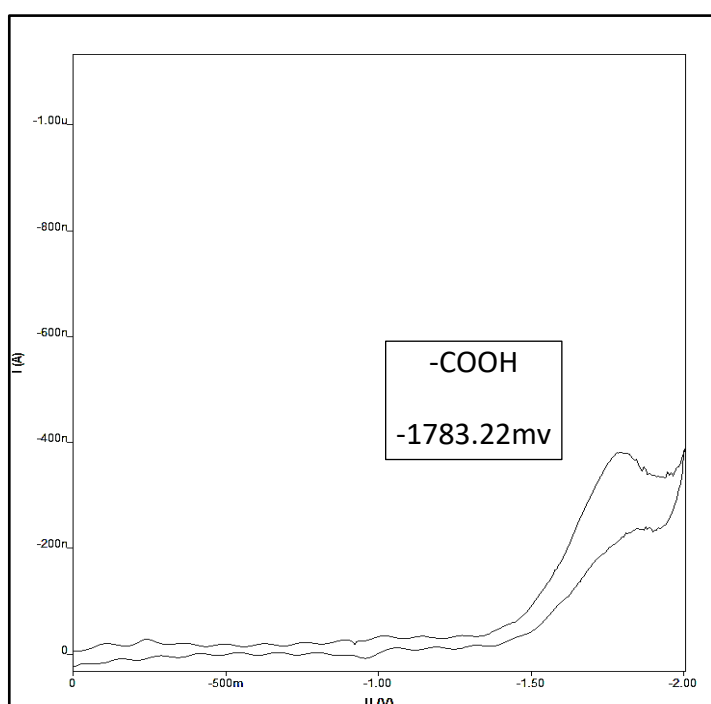
دراسة تأثير الفعل الميزوميري المانع للذرة (Cl) على الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCBA) :

عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب حمض البنزويك غير المستبدل في الوسط المعتدل ، وجدنا أن الزمرة الكربوكسيلية أُرجعت بـ ($4e^-$) عند كمون ($E = -1587 \text{ mv}$) و بمرحلة واحدة ، و عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا كلورو حمض البنزويك (PCBA) في نفس الوسط المائي المعتدل و الحاوي على ذرة (Cl) المانحة للإلكترونات ميزوميرياً في الموقع بارا وجدنا أن الزمرة الكربوكسيلية تُرجع بـ ($4e^-$) أيضاً و بمرحلة واحدة عند كمون ($E = -1783.22 \text{ mv}$) :

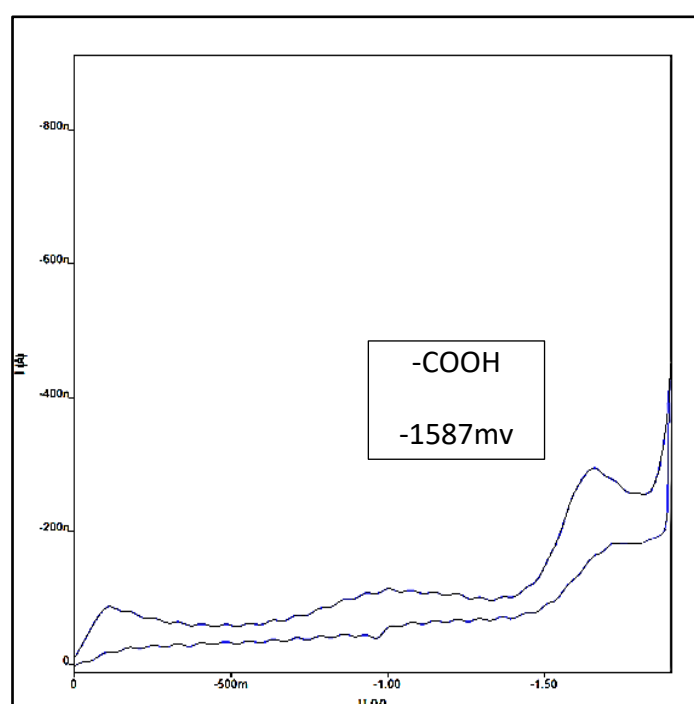
المركب	E (mV) -COOH	ملاحظات
حمض البنزويك	-1587	قمة واحدة
PCBA	-1783.22	قمة واحدة

الجدول (23): مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الكربوكسيلية (-COOH) في مركبات (حمض البنزويك) و (PCBA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

بالمقارنة بين الحالتين نلاحظ انزياح واضح في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية نحو القيم الأكثر سلبية و بمقدار (-196.22 mv) أي ازدياد صعوبة الإرجاع ، و ذلك في مركب (PCBA) الحاوي على ذرة (Cl) المانحة للإلكترونات ميزوميرياً بالمقارنة مع مركب حمض البنزويك غير المستبدل.



الشكل (70) : إرجاع (PCBA) في الوسط المعتدل



الشكل (69) : إرجاع (حمض البنزويك) في الوسط المعتدل

التفسير :

انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى القيم الأكثر سلبية عند وجود الذرة المانحة ميزوميرياً يشير إلى زيادة صعوبة الإرجاع بوجود الزمرة المانحة ، ويمكن أن نفسّر ذلك كما يلي:

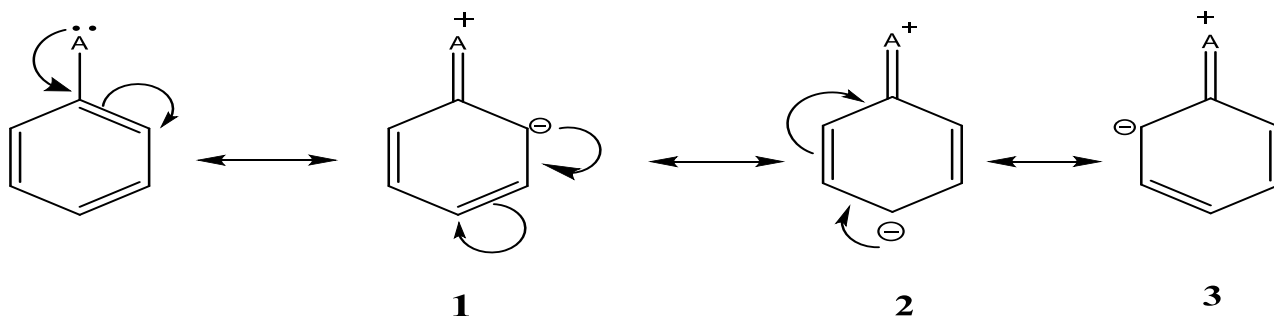
بشكل عام تخفف الزمر ذات الأفعال الإلكترونية المانحة من حموضة المركبات لأنها تعمل على تخفيف ثبات الشرسبة الناتجة ، و بالمقابل تزداد أساسية المركبات بوجود الزمر المانحة لأن الزمر المانحة تزيد من الكثافة الإلكترونية في المركب [56]

كما أن المتبادلات ذات الفعل الإلكتروني المانح تعمل على إعاقة تأين الحموض الكربوكسيلية ، لأن كهسليبيتها أقل من الهيدروجين ، و بالتالي تخفف الحموضة [56]

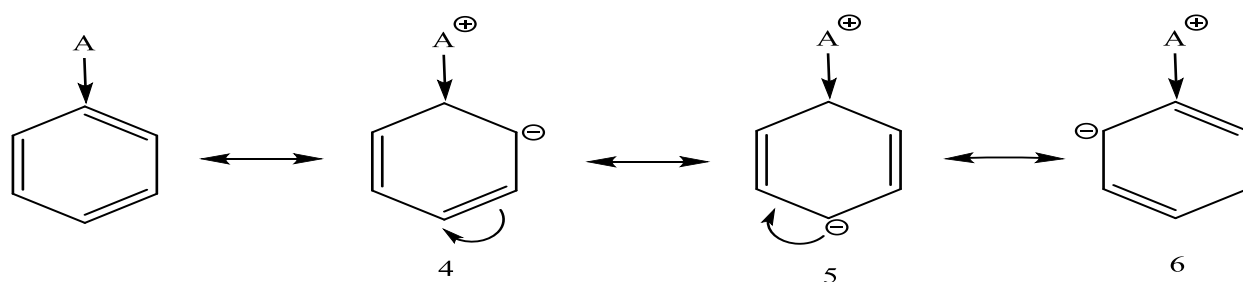
الزمر المانحة (الدافعة) للإلكترونات (مجاميع منشطة للحلقة العطرية) تقوم بدفع الإلكترونات إلى الحلقة العطرية إلى مواقع أورثو و بارا ، و تجعلها ذات شحنة سالبة نسبياً ، أما المواقع (ميتا) فلا تتأثر بعملية المنح (دفع الإلكترونات) ، و يتم ذلك عن طريق تأثيرين هما [56]:

التأثير الميزوميري (الطنيني) نتيجة و جود زوج من الإلكترونات في المجموعة المانحة.

التأثير التحريضي نتيجة للاختلاف في الكهرسلبية بين ذرة الكربون في الحلقة العطرية و الزمرة المانحة.

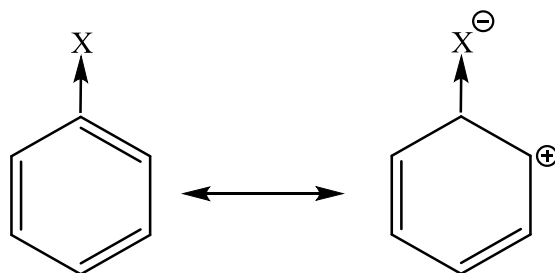


يُلاحظ من التراكيب الطنينية (1 و 2 و 3) أن الشحنة السالبة متركزة في مواقع أورثو و بارا و أورثو على التوالي نتيجة التأثير الميزوميري ، أما الموقع ميتا فلا يتأثر بالعملية



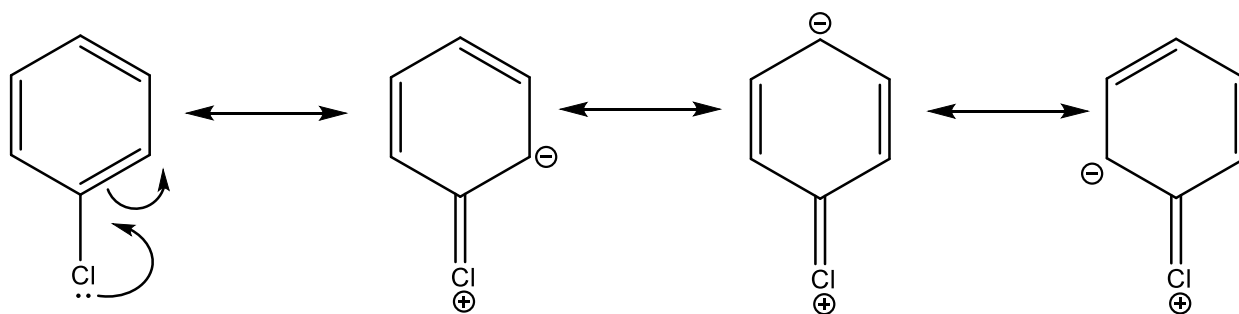
أما في التراكيب الطنينية (4 , 5 , 6) نلاحظ أن الشحنة السالبة الجزئية متركزة في مواقع أورثو و بارا و أورثو على التوالي نتيجة التأثير التحريضي المانح للمجموعة المانحة، أما الموقع ميتا فلا يتأثر في عملية التحريض.

الهالوجينات مثل الكلور (Cl) تُعتبر حالة استثنائية فهي تقلل من نشاط الحلقة العطرية تحت التأثير التحريضي الساحب ، لأنها أكثر كهرسلبية من كربون الحلقة العطرية ، و تعمل على سحب الكثافة الإلكترونية من الحلقة:

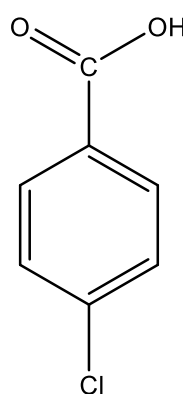


إلا أن لها أزواجاً من الإلكترونات الحرة يمكن أن تتوجه إلى المواقع أورثو و بارا و تجعلها ذات شحنة سالبة تحت التأثير الميزوميري المانح ، الذي يُعتبر أهم من التأثير التحريضي الساحب ، لذلك فإن للهالوجينات تأثير توجيهي للمواقع أورثو و بارا، أي

أن وجود زوج من الإلكترونات الحرة غير الداخلة في تشكيل الرابطة على ذرة الكلور في مركب (PCBA) مجاورة لذرة كربون غير مشبعة في الحلقة العطرية يساعد على دخول زوج الإلكترونات بطنين مع الحلقة العطرية بسبب وجود مراكز غير مشبعة مجاورة مما يجعل كل من مواقع أورثو و بارا ذات كثافة إلكترونية أكثر من مواقع ميتا حيث لا تتأثر بعملية المنح هذه:



في مركب (PCBA) :



Parachlorobenzoic acid

نلاحظ أن الزمرة الكربوكسيلية التي تُعتبر مركز لتفاعل الإرجاع الكهركيميائي ، موجودة في الموقع بارا بالنسبة لذرة (Cl) المانحة ميزوميرياً، و بما أن الذرة المانحة تسبب زيادة في الكثافة الإلكترونية في الموقع بارا من الحلقة العطرية ، هذا يعني وجود كثافة إلكترونية عالية عند الزمرة الكربوكسيلية مركز تفاعل الإرجاع ، الأمر الذي يزيد من صعوبة اكتساب الزمرة الكربوكسيلية للإلكترونات و بالتالي زيادة صعوبة الإرجاع ، و هذا أدى بدوره إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة إلى كمونات أكثر سلبية.

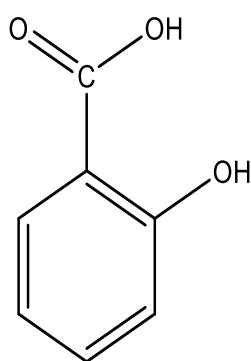
نتيجة:

الزمر المانحة تزيد من كمون إرجاع الزمرة الوظيفية في حال كانت موجودة في الموضعين أورثو و بارا ، أما عندما توجد في الموقع ميتا فإنها لا تتأثر ، لأن الزمرة المانحة تزيد الكثافة الإلكترونية في الموضعين أورثو و بارا الأمر الذي يزيد من صعوبة الإرجاع ، لهذا نحتاج إلى كمونات أكثر سلبية ، أما عند وجود الزمرة المدروسة في الموقع ميتا بالنسبة للزمرة المانحة ، فإن الكثافة الإلكترونية تكون مخففة لذلك لا تتطلب الزمرة المدروسة تطبيق كمونات أعلى.

4-2-2-3- الإرجاع الكهركيميائي لمركب أورثو هيدروكسي حمض البنزويك (حمض الساليسيك SA):

فيما هو مخالف للمتوقع حسب الدراسة السابقة لتأثير الزمر المانحة ميزوميرياً ، فإن مركب أورثو هيدروكسي حمض البنزويك (حمض الساليسيك SA) ، الحاوي على زمرة الهيدروكسيل (-OH) المانحة ميزوميرياً في الموقع أورثو ، أظهر سلوك مخالف عن مركب (بارا كلورو حمض البنزويك) الحاوي على ذرة (Cl) المانحة ميزوميرياً ، حيث كان من المتوقع أنه في مركب (SA) سوف ينزاح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية أيضاً إلى كمونات أكثر سلبية نتيجة التأثير الميزوميري المانح لزمرة (-OH) ، إلا أن الكمون بشكل معاكس انزاح إلى الكمونات الأقل سلبية ، ومن أجل تفسير تغير هذا السلوك قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب أورثو هيدروكسي حمض البنزويك (حمض الساليسيك SA):

دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب أورثو هيدروكسي حمض البنزويك (حمض الساليسيك SA):



salicylic acid

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب أورثو هيدروكسي حمض البنزويك (حمض الساليسيك SA) ، على مسرى الزئبق القطار ، و اقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل ، و معادلة التفاعل الحاصل ، وناتج التفاعل ، وذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات المتبادلة (n) في العملية المسروية الحاصلة.

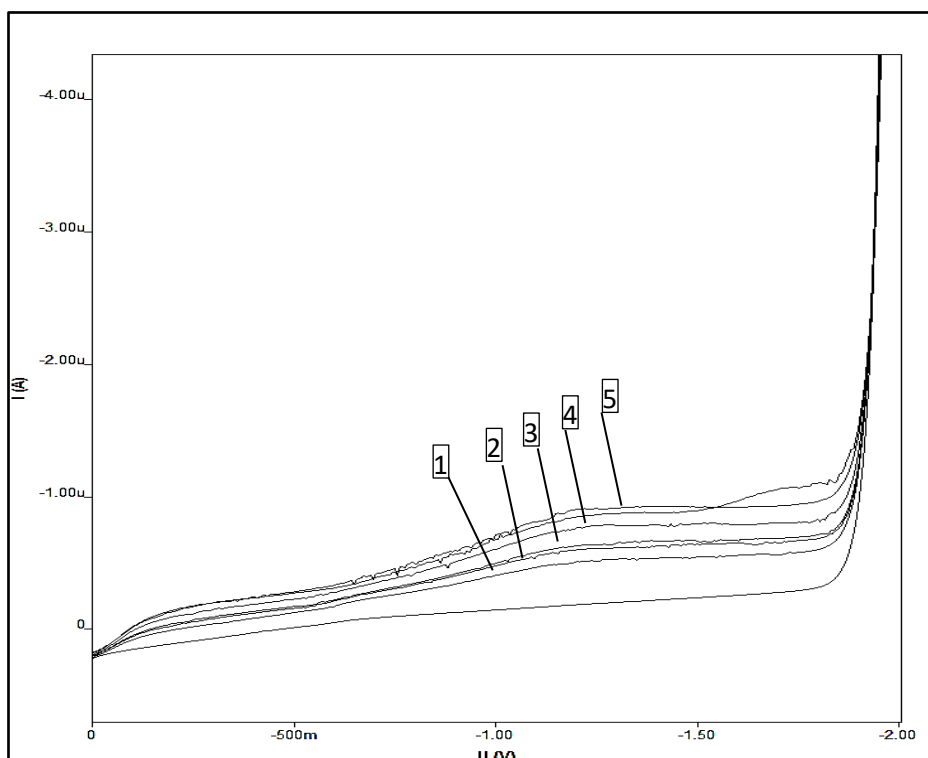
من أجل ذلك قمنا في البداية بحساب معامل نقل الشحنة (α) :

حضرنا سلسلة عيارية من محلول (SA) بالتراكيز الآتية :

$$C_1 = 4.76 \times 10^{-5}, C_2 = 9.09 \times 10^{-5}, C_3 = 2 \times 10^{-4}, C_4 = 2.85 \times 10^{-4}, C_5 = 3.3 \times 10^{-4}, \text{mol.L}^{-1}$$

و ذلك في خلية تحوي الكهليلت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا ماء ثنائي التقطير في التحضير و اعتمدنا الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV)

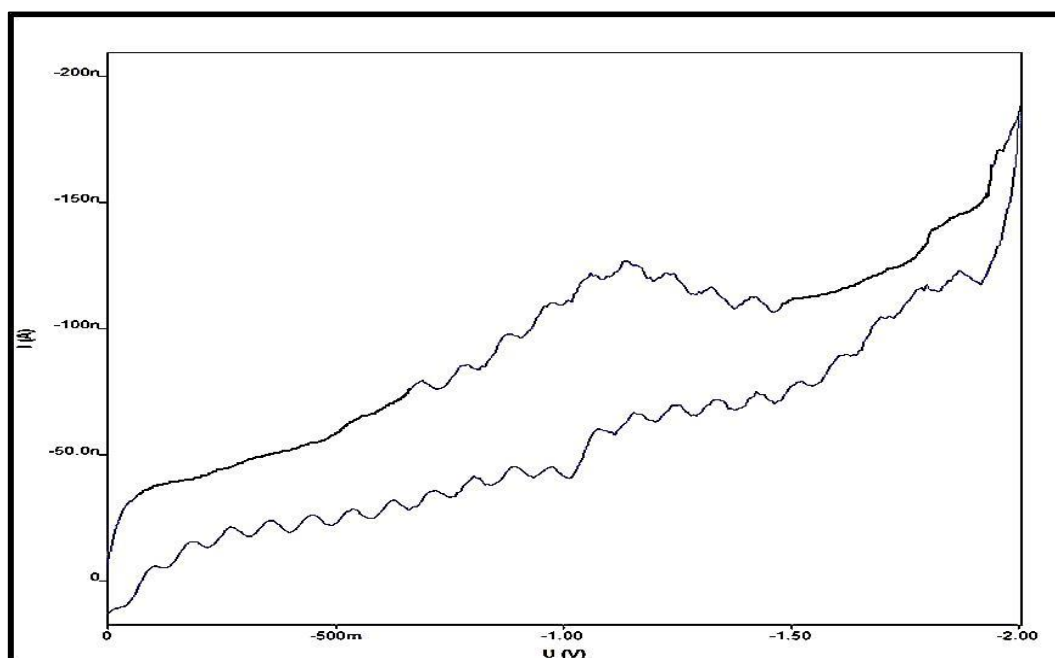
بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (71) : المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (SA) في الوسط المائي المعتدل على مسرى الزئبق القطار :

$$1- 4.76 \times 10^{-5}, 2- 9.09 \times 10^{-5}, 3- 2 \times 10^{-4}, 4- 2.85 \times 10^{-4}, 5- 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl/Cl^- معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حصلنا على قمة بولاروغرافية، كما هو موضح في الشكل الآتي:

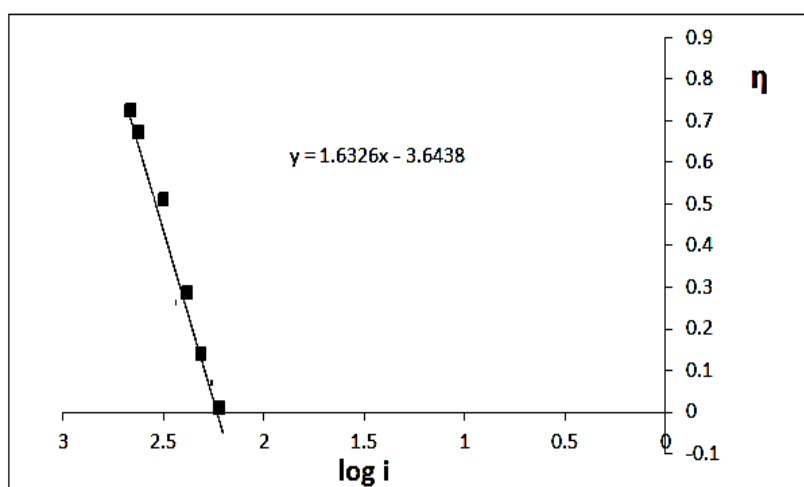


الشكل(72): الإرجاع الكهروكيميائي لمركب (SA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز $(3.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الأشكال (71,72) ظهور قمة إرجاع واحدة واضحة المعالم ، و ذلك عند الإرجاع الكهركيميائي لمركب (SA) على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل ، و عند كمون إرجاع (E = -1049.9 mv) .

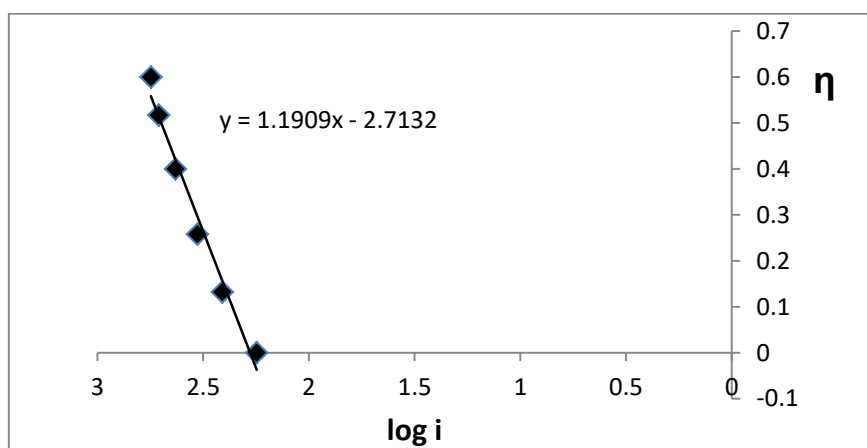
بالنظر إلى الصيغة النظرية للمركب (SA) نلاحظ أنه نظرياً يمكن أن يظهر للمركب موجة بولاروغرافية واحدة توافق الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية، و بالتالي يمكن الحكم أن الموجة الظاهرة في الأشكال (71,72) تعود للإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية. من أجل حساب عدد الإلكترونات سنقوم في البداية بحساب معامل نقل الشحنة (α) ، مثلنا بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز :

عند تركيز : $C_1 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$



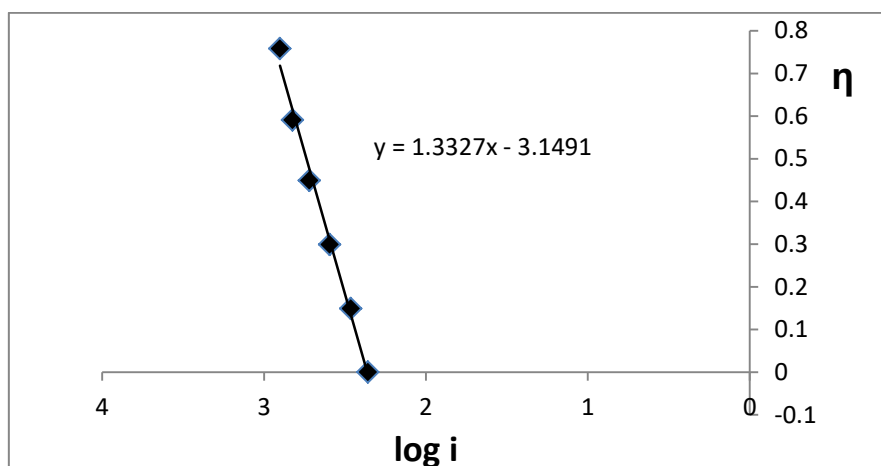
الشكل (73): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_2 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$



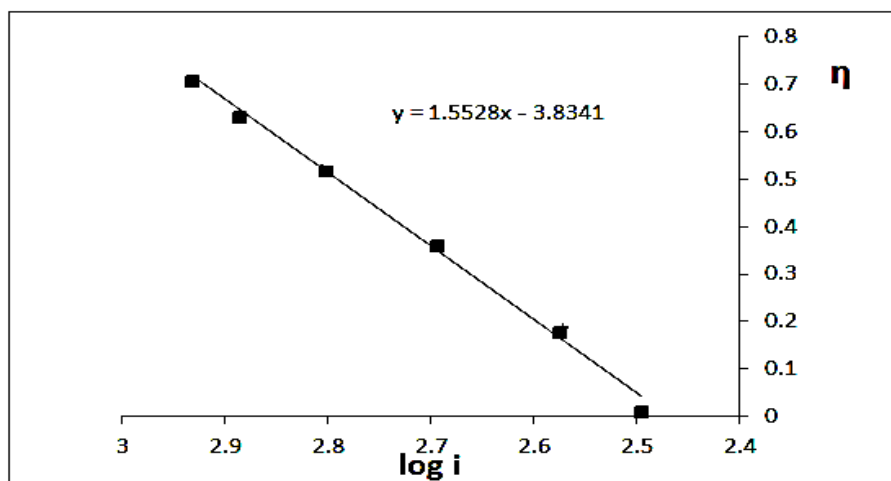
الشكل (74): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_3 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$



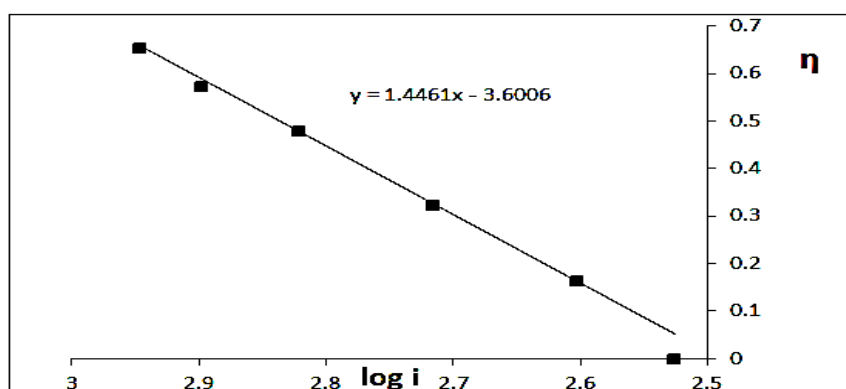
الشكل (75): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_4 = 2.85 \times 10^{-4} \text{ M}$



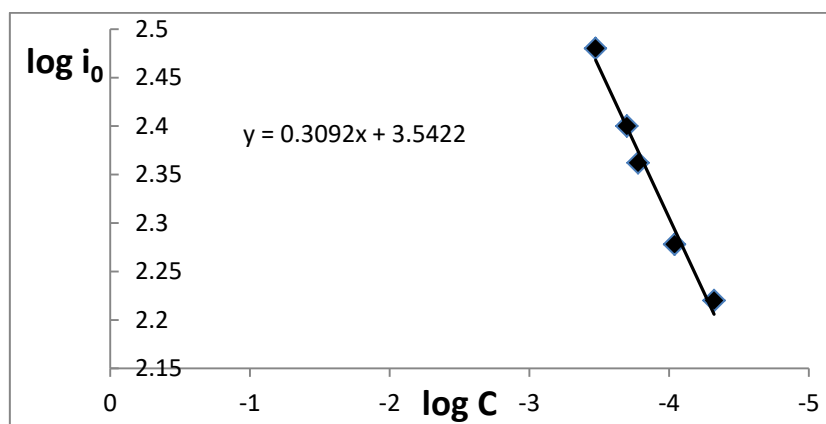
الشكل (76): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز ($2.85 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_5 = 3.33 \times 10^{-4} \text{ M}$



الشكل (77): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز ($3.33 \times 10^{-4} \text{ M}$)

مثّلنا بيانياً تغيرات $(\log i_0)$ بدلالة $(\log C)$ من أجل كل تركيز لمركب (SA) في الوسط المعتدل:

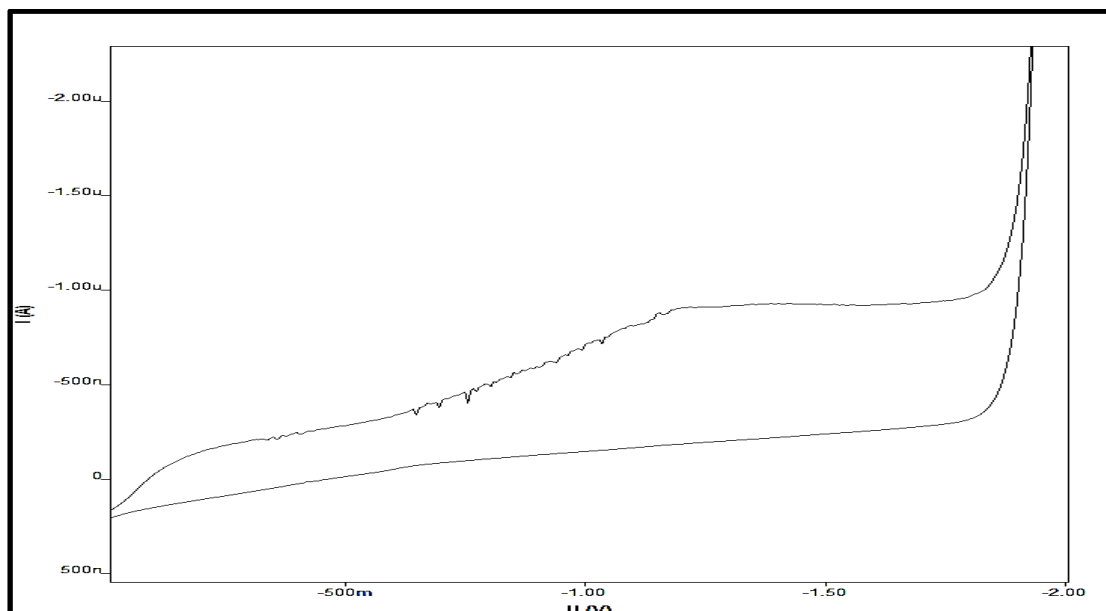


الشكل (78) : تغيرات $(\log i_0)$ بدلالة $(\log C)$ من أجل كل تركيز لمركب (SA) في الوسط المعتدل

$$y = 0.3092x + 3.5422, \quad m = 0.3092, \quad \alpha = 1 - m, \quad \alpha = 0.6908$$

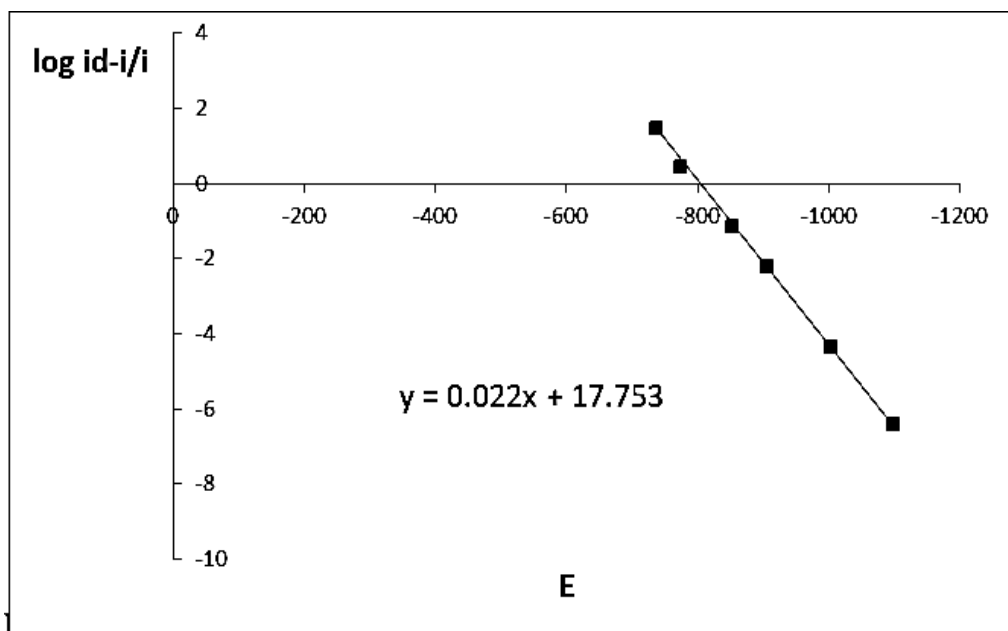
حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب (SA) في الوسط المعتدل:

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحوي (SA) بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ M})$ و الكهرليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم في الخلية ، وأضفنا إليها (5 ml) من محلول (SA) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية $(3.33 \times 10^{-4} \text{ M})$ ، وبطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (79) : إرجاع (SA) بتركيز $(3.33 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم $(\text{KCl } 0.5 \text{ M})$ على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)

و 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 خط مستقيم كما هو موضح في الشكل الآتي :



الشكل (80) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (SA) بتركيز $(3.33 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل

$$y = 0.022x + 17.753, \quad m = 0.022, \quad n = 3.88, \quad n \approx 4 e^-$$

ومن الخط البياني نجد أن كمون نصف الموجة : $E_{1/2} = -861.5 \text{ mV}$.

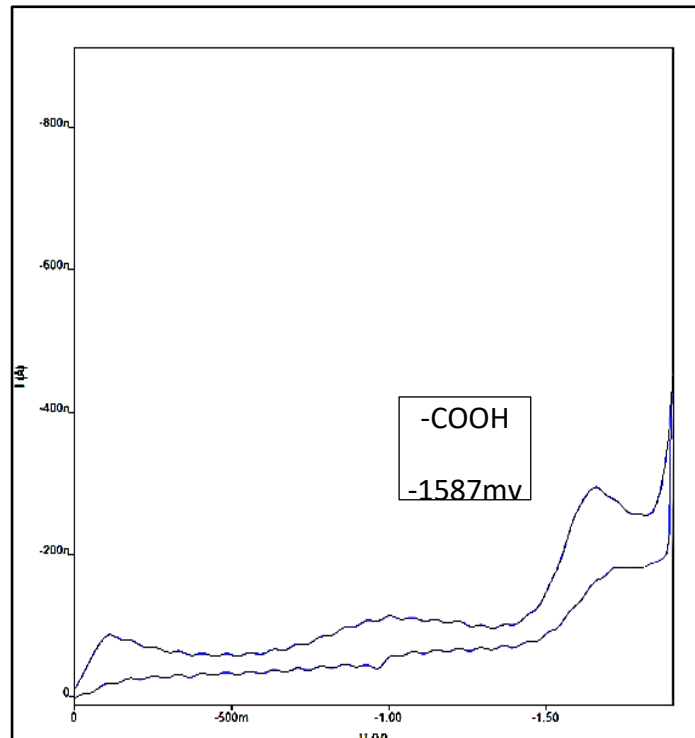
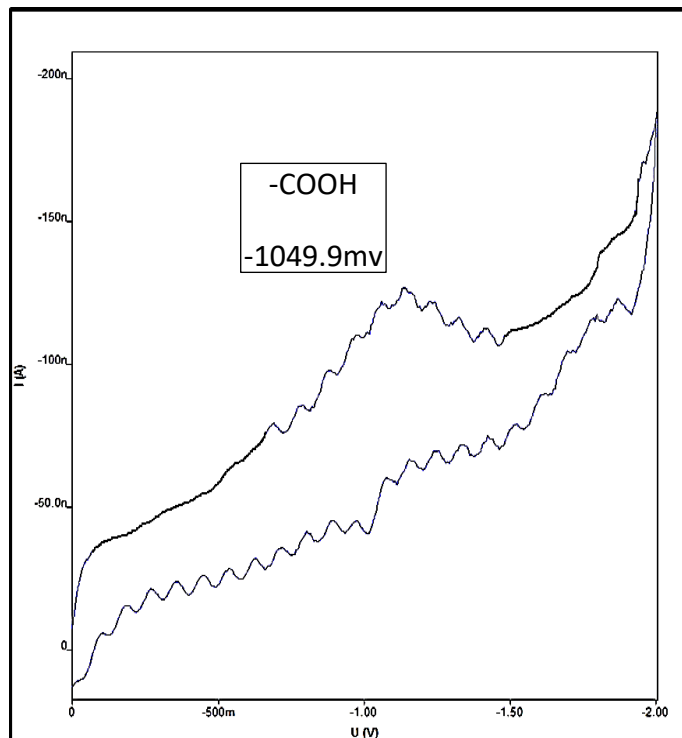
هذا يعني أن الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) في مركب (SA) تُرجع بـ $(4 e^-)$ و بمرحلة واحدة ، على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل .

المناقشة و التفسير :

عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك غير المستبدل في الوسط المائي المعتدل ، وجدنا أن الوظيفة الكربوكسيلية أُرجعت بـ $(4 e^-)$ عند كمون $(E = -1587 \text{ mV})$ و على مرحلة واحدة ، و عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (أورتو هيدروكسي حمض البنزويك SA) في الوسط المائي المعتدل و الحاوي على زمرة الهيدروكسيل ($-\text{OH}$) المانحة للإلكترونات ميزوميرياً في الموقع أورتو بالنسبة للزمرة الكربوكسيلية ، وجدنا أن الزمرة الكربوكسيلية تُرجع بـ $(4 e^-)$ و بمرحلة واحدة عند كمون $(E = -1049.9 \text{ mV})$.

المركب	E (mV) -COOH	ملاحظات
حمض البنزويك	-1587	قمة واحدة
SA	-1049.9	قمة واحدة

الجدول (24): مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-\text{COOH}$) في مركبات (حمض البنزويك) و (SA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة



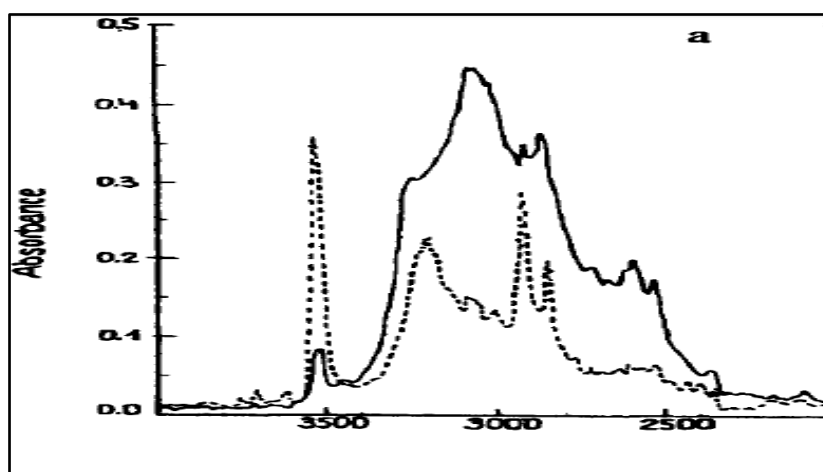
الشكل (82) : إرجاع (SA) في الوسط المعتدل

الشكل (81) : إرجاع (حمض البنزويك) في الوسط المعتدل

بالمقارنة بين الحالتين نلاحظ انزياح واضح في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكمونات الأقل سلبية و ذلك في مركب (SA) بمقدار (-537.1 mv) بالمقارنة مع مركب حمض البنزويك غير المستبدل.

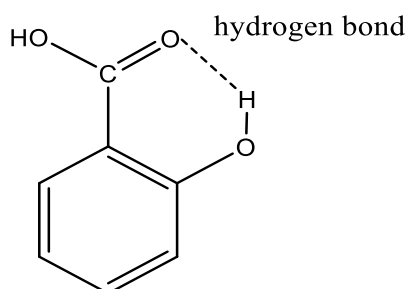
هذا سلوك غير متوقع في مركب (SA) و ذلك لأن الزمرة الكربوكسيلية موجودة في الموقع أورثو بالنسبة لزمرة (-OH) المانحة ميزوميرياً ، وكما أوردنا عند مناقشة الإرجاع الكهروكيميائي لمركب (PCBA) فإن الزمرة المانحة ميزوميرياً تزيد الكثافة الإلكترونية في الموقع أورثو الموجودة فيه الزمرة الكربوكسيلية و هذا نظرياً يجب أن يؤدي إلى انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأكثر سلبية ، و لكن تجريبياً وجدنا أن كمون الإرجاع انزاح إلى القيم الأقل سلبية أي ازدياد في سهولة الإرجاع.

بالاعتماد بشكل رئيسي على الرابطة الهيدروجينية المتشكلة داخل جزيء حمض الساليسليك (SA) و التي تم إثبات تشكلها بواسطة مطيافية (IR)[62]:



الشكل (83): إثبات تشكل الرابطة الهيدروجينية الداخلية في جزيء (SA) بواسطة مطيافية (IR) [62]

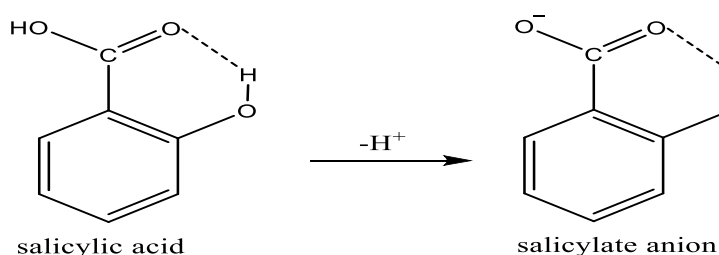
حيث يوافق النطاق الضيق (3540 cm) هيدروكسيل الزمرة الكربوكسيلية ، و النطاق الأوسع بالقرب من (3200 cm) يوافق هيدروكسيل الفينول الداخل في الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيء.



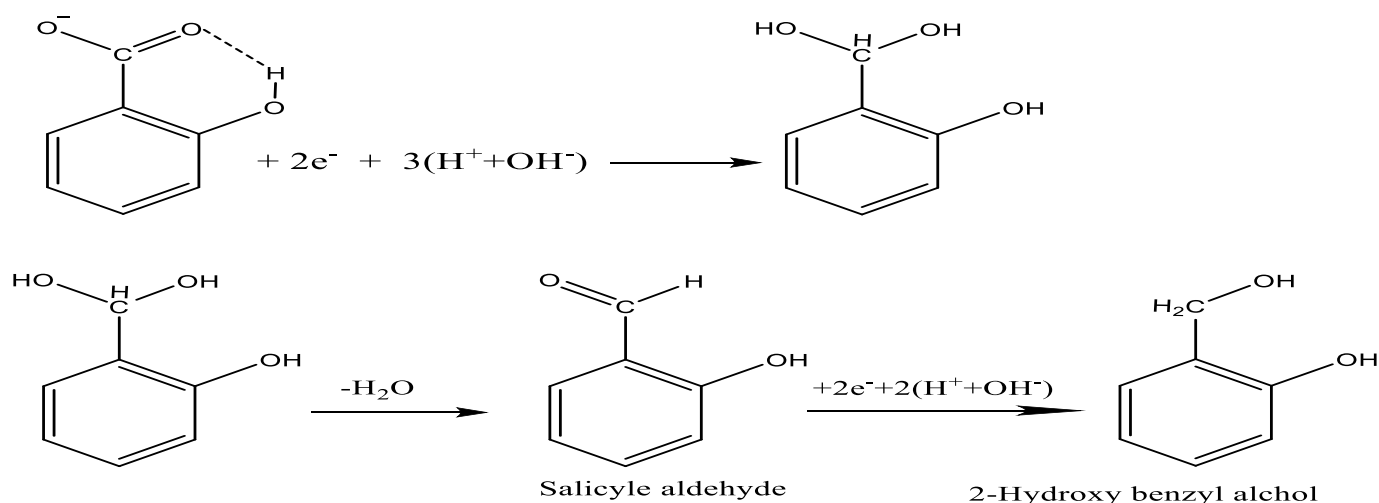
بالاعتماد على ما سبق يمكننا اقتراح آليتين لتفاعل الإرجاع الحاصل للزمرة الكربوكسيلية في مركب (SA) ، وفي كلتا الآليتين يكون الناتج الرئيسي و النهائي مركب (أورتو هيدروكسي الكحول البنزيلي):

الآلية (1):

إن أي مركب عضوي قادر على تشكيل أنيون جذري له استقرار معين يُستخدم لنقل الإلكترون [63] ، في جزيء (SA) تؤدي زيادة الكثافة الإلكترونية في مجموعة الكربوكسيل الناتجة عن الرابطة الهيدروجينية إلى تقوية الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيء و تسهيل نقل بروتون إلى الحالة المثارة و ظهور لأنيون الساليسيلات [62] :

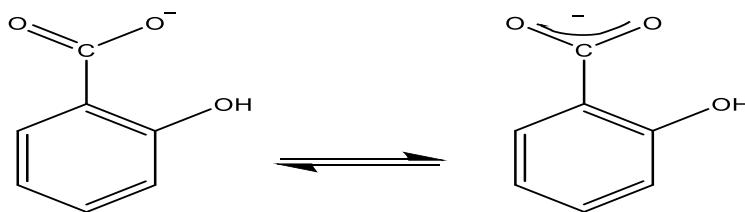


يعمل أنيون الساليسيلات المستقر على سطح المسرى كمركز لإضافة الهيدروجين ، حيث يتم نقل الإلكترون إلى أنيون الساليسيلات المثبت على سطح المسرى ، وفق المعادلات :



يتم تثبيت أنيون السالسييلات عن طريق الرابطة الهيدروجينية بين الزمرة (-OH) و الزمرة ($\text{C}=\text{O}$) داخل الجزيء نفسه ، و يؤدي هذا الاستقرار إلى تغير السلوك الكهركيميائي لهذه المجموعة.

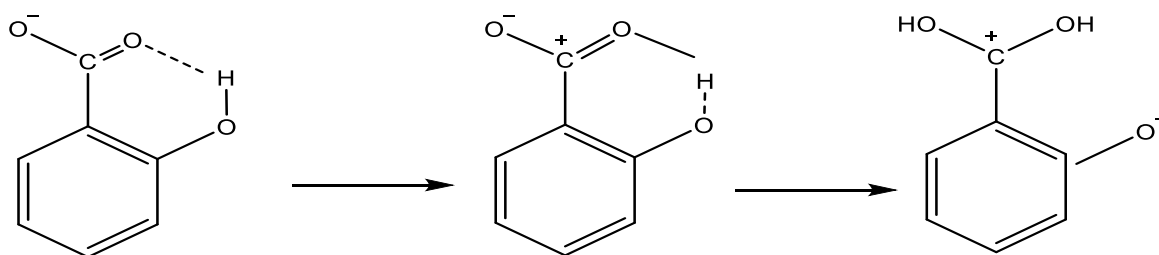
ثبات الأنيون و استقراره ينتج عن عدم تواضع الشحنة مما يزيد الحمضية (قابلية استقبال الإلكترونات) [62]:



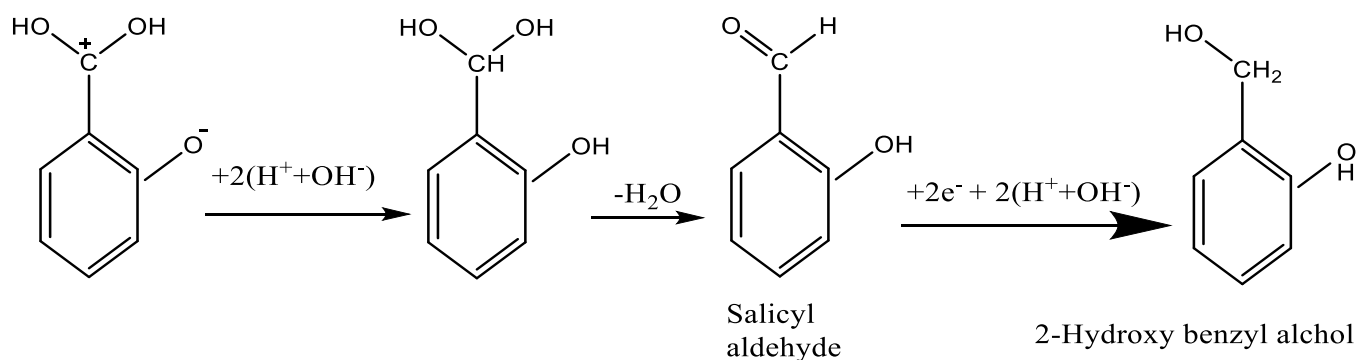
و بالتالي يمكن أن نفسر الإنزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية في مركب (SA) إلى القيم الأقل سلبية بالرغم من الفعل الميزوميري المانع الذي تمارسه الزمرة (-OH) إلى الرابطة الهيدروجينية القوية في أنيون السالسييلات ، و التي تؤدي إلى تثبيت هذا الأنيون و تسهل نقل الإلكترون المباشر إلى الأنيون ، و بالتالي تسهل الإرجاع المباشر مما أدى إلى انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأقل سلبية.

الآلية (2):

يوفر وجود الرابطة الهيدروجينية القوية داخل الجزيء في حمض (SA) و مشتقاته إمكانية نقل البروتون داخل الجزيء [62] :



و بالتالي نحصل على أنيون مستقر على سطح المسرى يعمل كمركز لإضافة الهيدروجين ، حيث يتم نقل الإلكترون إلى الأنيون المثبت على سطح المسرى وفق المعادلات :



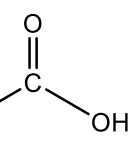
و بالتالي يمكن أن نفسر الإنزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية في مركب (SA) إلى القيم الأقل سلبية ، إلى سهولة نقل البروتون داخل الجزيء و الناتج عن الرابطة الهيدروجينية القوية و الحصول على أنيون مستقر.

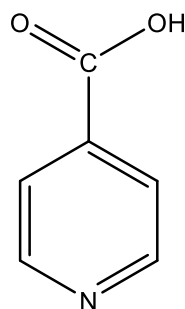
النتيجة :

يؤدي وجود الرابطة الهيدروجينية داخل جزيء حمض السالسليلك (SA) إلى تغير السلوك الكهركيميائي لجزيء (SA) ، فبدلاً من أن يؤدي وجود الزمرة (-OH) المانحة ميزوميرياً في الموقع أورتو إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكمونات الأكثر سلبية و ازدياد صعوبة الإرجاع ، أدت الرابطة الهيدروجينية إلى تغير هذا السلوك و انزياح كمون الإرجاع إلى الكمونات الأقل سلبية و ازدياد سهولة الإرجاع بالمقارنة مع حمض البنزويك غير المستبدل.

4-3- تأثير الذرة المغايرة :

قمنا في هذا الجزء بدراسة تأثير وجود ذرة مغايرة في الحلقة العطرية مثل ذرة الآزوت (N) ، على كمون و آلية إرجاع الزمرة

الكربوكسيلية () ، من أجل ذلك اخترنا المركب: (4-Pyridine carboxylic acid) ونرمز له اختصاراً (PCA) :



(4-Pyridine carboxylic acid)

الحاوي على ذرة الآزوت (N) المغايرة ، بالإضافة للزمرة الكربوكسيلية في الموقع (4) بالنسبة للزمرة المغايرة.

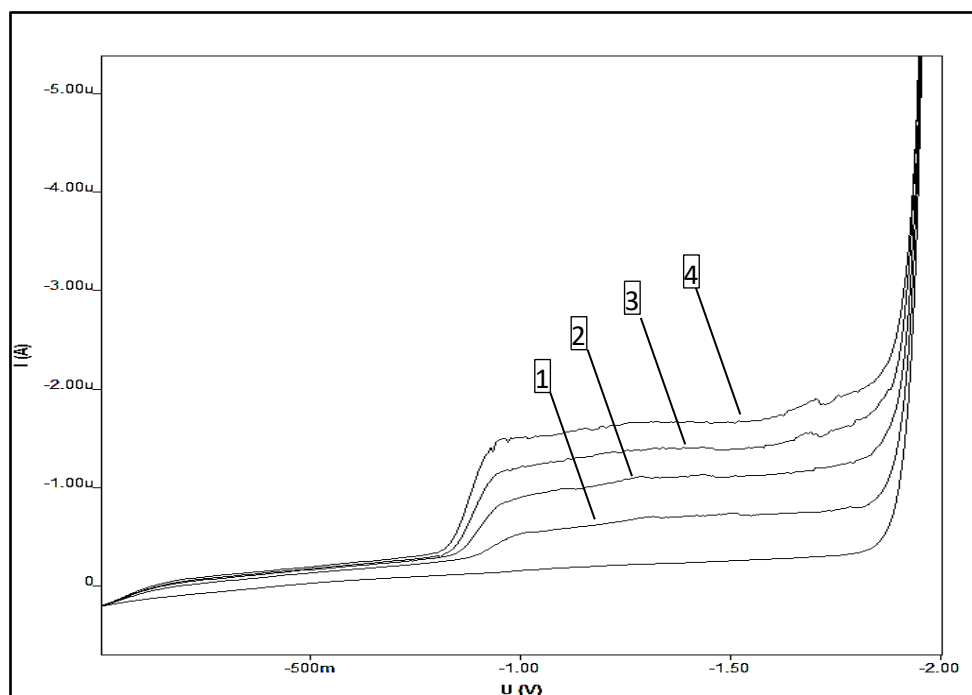
4-3-1- دراسة الإرجاع الكهركيميائية لمركب : (4-Pyridine carboxylic acid) :

قمنا في البداية بحساب معامل نقل الشحنة (α) ، بتحضير سلسلة عيارية من محلول (PCA) وفق التراكيز :

$$C_1 = 4.76 \times 10^{-5} , C_2 = 9.09 \times 10^{-5} , C_3 = 1.304 \times 10^{-4} , C_4 = 1.66 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

و ذلك في خلية تحوي الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومتريّة الحلقية (CV) .

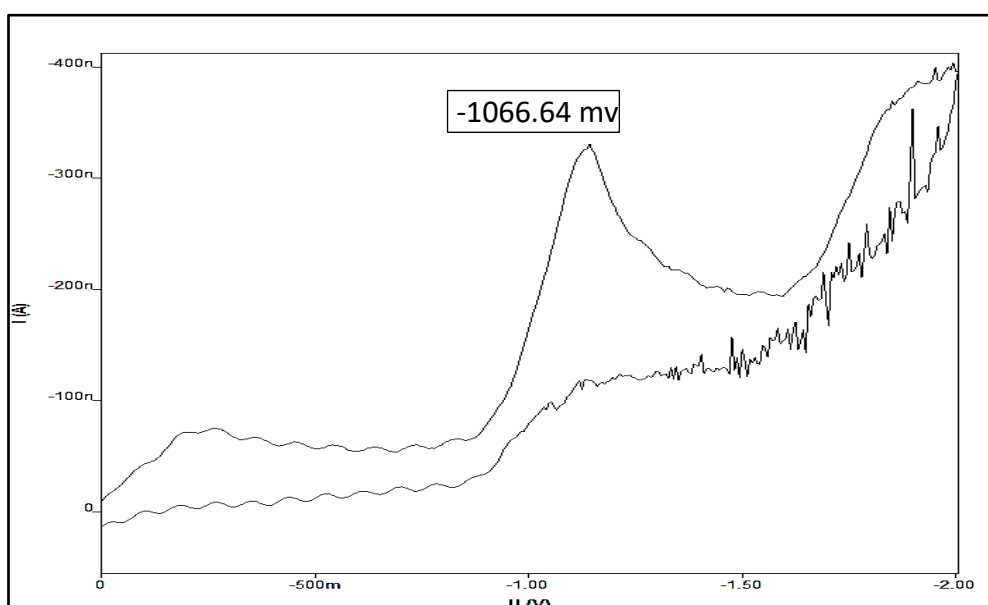
بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (84) : المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PCA) في الوسط المائي المعتدل، على مسرى الزئبق القطار :

1- 4.76×10^{-5} , 2- 9.09×10^{-5} , 3- 1.304×10^{-4} , 4- $1.66 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl/Cl^- معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حصلنا على قمة بولاروغرافية واضحة المعالم ، كما هو موضح في الشكل الآتي:

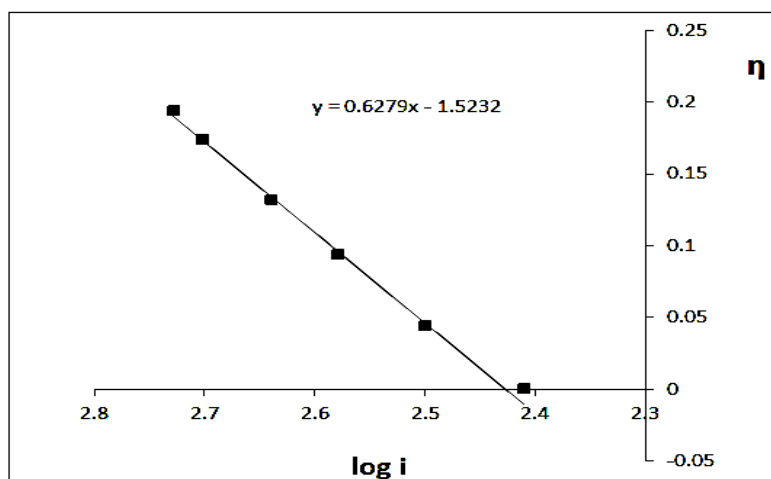


الشكل(85): الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الأشكال (84 و 85) ظهور قمة إرجاع واحدة واضحة المعالم ، و ذلك عند الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCA) في الوسط المائي المعتدل ، و نظراً للطابع العطري لحلقة البيريدين الذي يسبب صعوبة هدرجة الحلقة ضمن مجال الكمون المدروس يمكننا الحكم أن قمة الإرجاع الظاهرة تعود لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية فقط ، وعلى كل حال النتائج الآتية لحساب عدد الإلكترونات تؤكد ذلك.

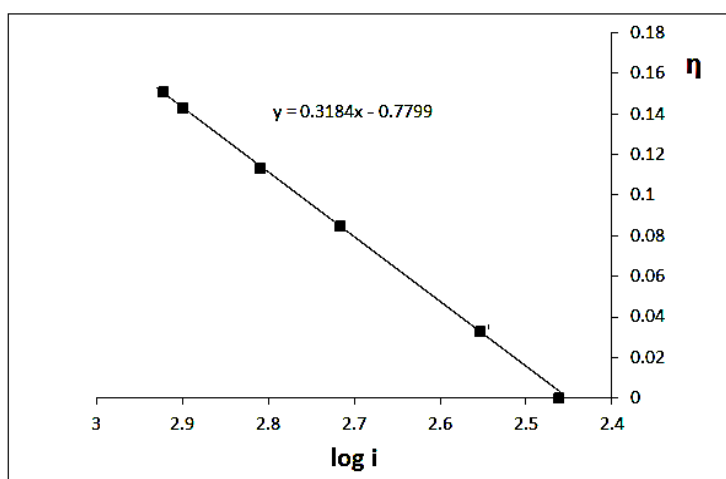
مثلاً بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز :

عند تركيز : $C_1 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$



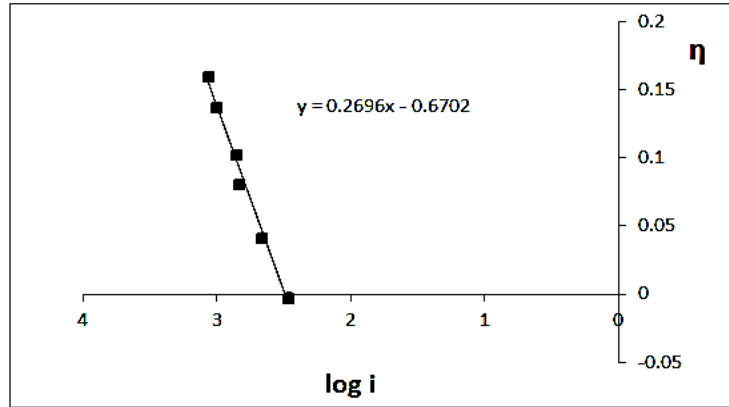
الشكل (86): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCA) عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_2 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$



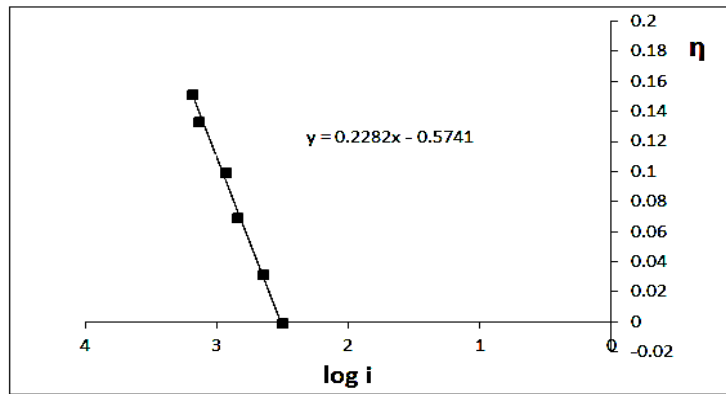
الشكل (87): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_3 = 1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$



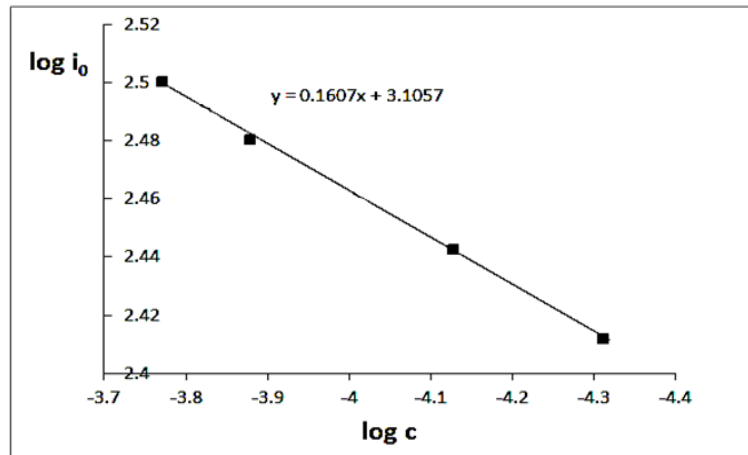
الشكل (88): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCA) عند تركيز ($1.304 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_4 = 1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$



الشكل (89): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCA) عند تركيز ($1.66 \times 10^{-5} \text{ M}$)

مُثلنا بيانياً تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (PCA) في الوسط المعتدل:

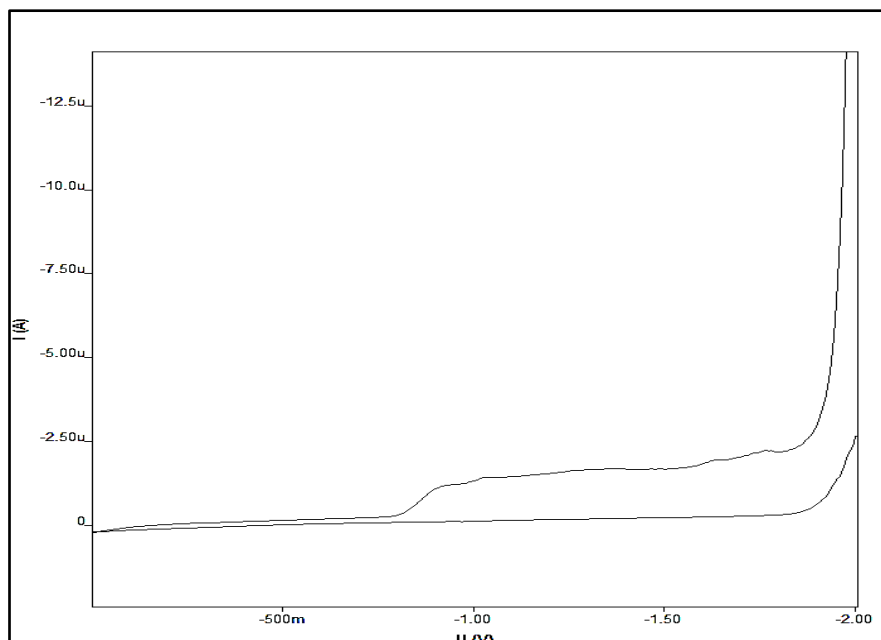


الشكل (90) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (PCA) في الوسط المعتدل

$$y = 0.1607x + 3.1057, \quad m = 0.1607, \quad \alpha = 1 - m, \quad \alpha = 0.8399$$

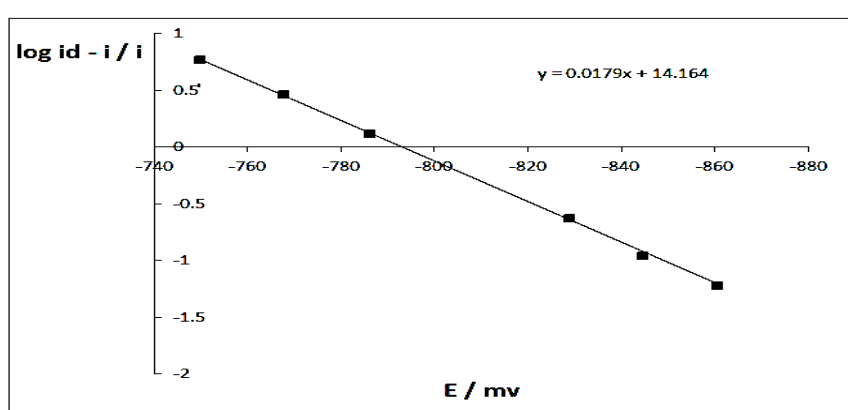
حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCA) في الوسط المعتدل:

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحوي (PCA) بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) و الكهرليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم في الخلية ، وأضفنا إليها (4 ml) من محلول (PCA) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) ، وبطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (91) : إرجاع (PCA) بتركيز ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم (KCl 0.5 M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)

و 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 خط مستقيم كما هو موضح في الشكل الآتي :



الشكل (92) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCA) بتركيز ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل

$$y = 0.0179x + 14.164 , m = 0.0179 , n = 3.93 , n \approx 4e^-$$

من الشكل (92) أيضاً يمكن تحديد كمون نصف الموجة : $E_{\frac{1}{2}} = -793.16 \text{ mV}$

هذا يعني أن الزمرة الكروكسيلية (-COOH) في مركب (4-Pyridine carboxylic acid) تُرجع بـ ($4e^-$) و بمرحلة واحدة على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل.

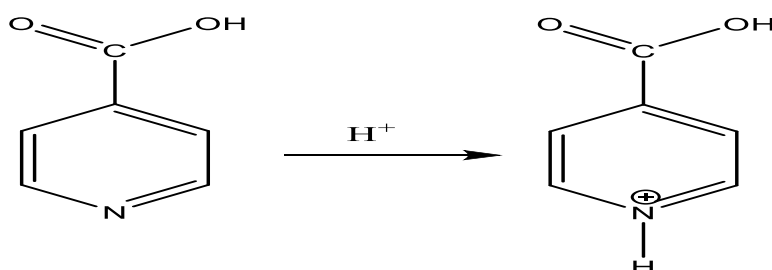
يمكننا اقتراح آليتين لتفاعل الإرجاع الحاصل :

الآلية (1) :

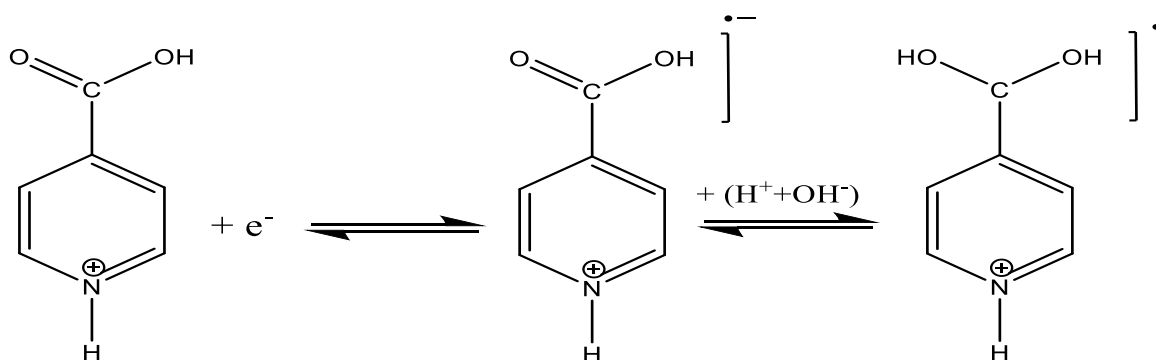
تتضمن هذه الآلية برتنة الذرة (N) في الحلقة غير المتجانسة للمركب ، ويتشكل الحمض المبرتن.

بشكل عام فإن مشتقات البيريدين تعطي أنيونات جذرية مستقرة تدوم طويلاً على سطح المسرى [63] ، بالإضافة إلى أن البيريدين يخضع بسهولة لتفاعل برتنة على ذرة (N) [64] كون الزوج الإلكتروني الحر على ذرة (N) لا يشارك في العطرية.

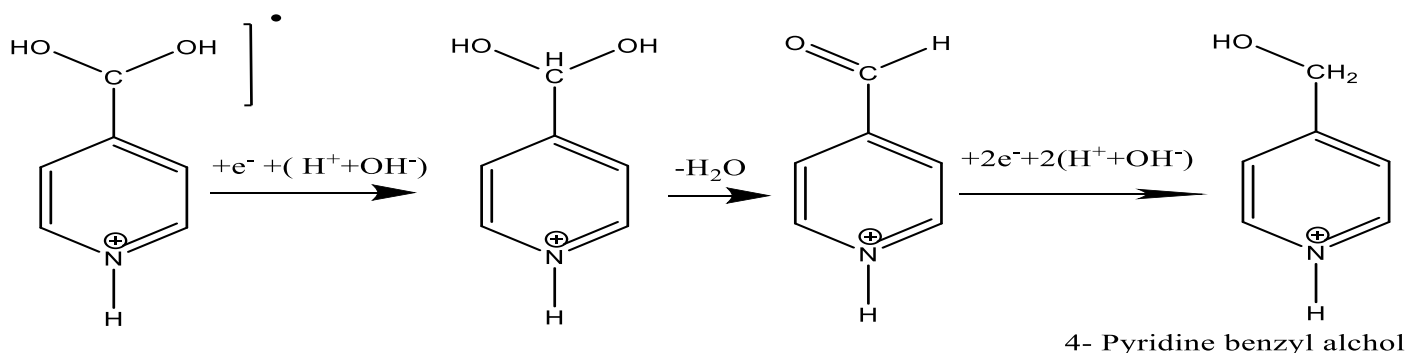
يمكننا بناء على ذلك اقتراح آلية تتضمن في البداية برتنة ذرة الأزوت و الحصول على كاتيون (البيريدينوم) :



يخضع الكاتيون الناتج لإلكترون و ينتج أنيون جذري يخضع بعدها لبروتون ليصبح جذر معتدل :



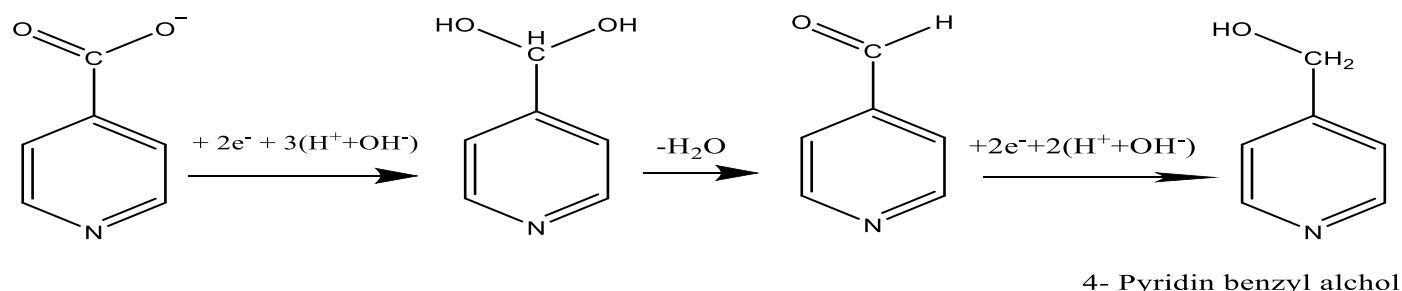
تتضمن المرحلة اللاحقة إزالة الجذر و الحصول على الناتج النهائي للتفاعل :



4- Pyridine benzyl alcohol

الآلية (2) :

يمكننا اقتراح آلية أخرى لا تتضمن برتة ذرة (N) في جزيء (PCA) حيث يتضمن التفاعل في البداية تشكل أنيون مستقر على سطح المسرى يعمل كمركز لإضافة هيدروجين ، حيث يتم نقل الإلكترون إلى الأنيون على سطح المسرى وفق المعادلات :

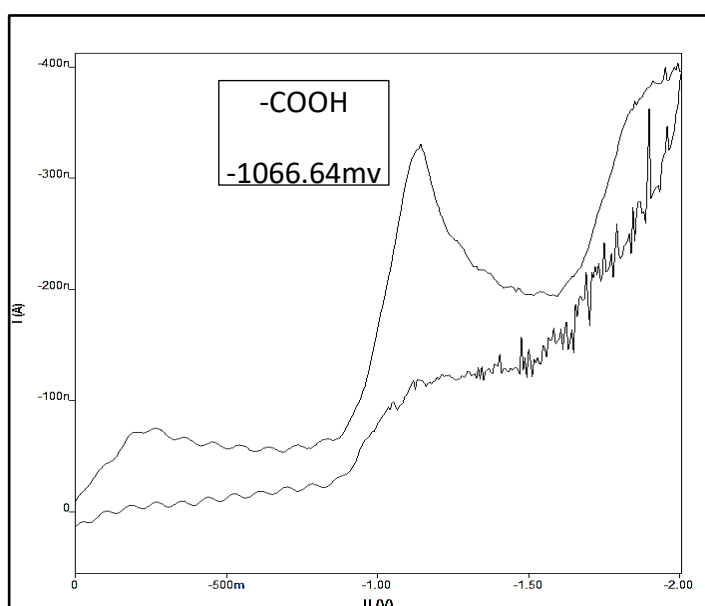


المناقشة و التفسير :

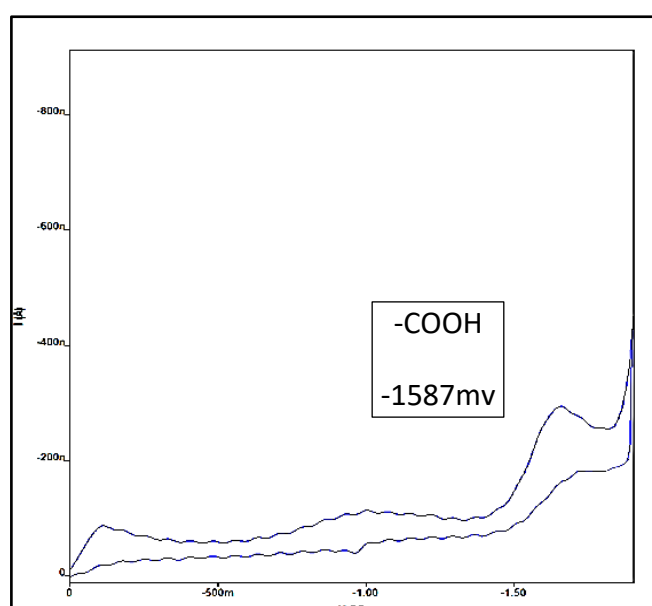
وجدنا أن الزمرة الكربوكسيلية في حمض البنزويك غير المستبدل في الوسط المعتدل ، تُرجع بـ $(4e^-)$ و بقمة واحدة عند كمون $(E = -1587 \text{ mv})$ و عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (4-Pyridine carboxylic acid) الحاوي على الذرة المغايرة (N) ، وجدنا أن الزمرة الكربوكسيلية الموجودة في الموقع (4) بالنسبة للذرة المغايرة ، تُرجع بـ $(4e^-)$ و بقمة واحدة عند كمون $(E = -1066.64 \text{ mv})$:

المركب	E (mV) -COOH	ملاحظات
حمض البنزويك	-1587	قمة واحدة $(4e^-)$
PCA	-1066.64	قمة واحدة $(4e^-)$

الجدول (25): مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الكربوكسيلية (-COOH) في مركبات (حمض البنزويك) و (PCA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزيت المعلقة



الشكل (94) : إرجاع (PCA) في الوسط المعتدل



الشكل (93) : إرجاع (حمض البنزويك) في الوسط المعتدل

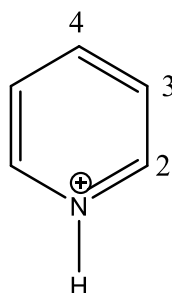
بالمقارنة بين الحالتين ، نلاحظ انزياح واضح في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية نحو القيم الأقل سلبية ، وذلك في مركب (PCA) الحاوي على الذرة المغايرة (N) بالمقارنة مع مركب حمض البنزويك غير المستبدل.

التفسير:

بالنسبة للآلية (1) و التي تتضمن برتنة الذرة (N) ، و تشكل الحمض المبرتن ، فإن البيريدين يُعتبر مستقبل بروتون قوي [62] حيث تُبدي أحماض البيريدين دور تحفيزي في التوصيل الكهركيميائي لأيونات الهيدروجين [54]

في الآلية (1) المُقترحة للإرجاع الكهركيميائي لجزء (PCA) ، تؤدي برتنة ذرة (N) إلى تشكل شحنة موجبة في الحلقة و التي تزيد قابلية البيريدين للخضوع لتفاعلات الأكسدة و الإرجاع [65] ، حيث ينتج عن البرتنة أيون البيريدينوم و تشكل حلقة سحب إلكترون موجبة الشحنة مما يؤدي إلى تنشيط الحلقة اتجاه هجوم الإلكترون [66] .

من جهة أخرى ، ارتباط أيون (H^+) بذرة (N) يقلل من الكثافة الإلكترونية على ذرة (N) مما يعزز من فرص حدوث الاستبدال في الموضعين (2 و 4) ، أي تحدث عملية سحب للكثافة الإلكترونية من هذين الموضعين:



وبما أن الزمرة الكربوكسيلية (مركز تفاعل الإرجاع) موجودة في الموقع (4) من حلقة البيريدينوم ، سوف تؤدي برتنة ذرة (N) إلى انخفاض الكثافة الإلكترونية عن الزمرة الكربوكسيلية ، مما يسهل عملية الإرجاع الكهركيميائي و انتقال الإلكترون.

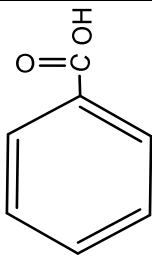
مما سبق ينتج أن انزياح كمونات الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية في جزء الحمض المبرتن إلى الكمونات الأقل سلبية و بالتالي ازدياد سهولة الإرجاع عائد إلى التأثير التنشيطي لحلقة البيريدينوم موجبة الشحنة.

أما في الآلية (2) يمكن تفسير الانزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية نحو الكمونات الأقل سلبية ، بأن ذرة (N) في البيريدين تحمل زوج إلكترون غير رابط (زوج حر) لا يشارك في العطرية [67] ، و بالتالي لا تبدي الذرة (N) في البيريدين أي تأثير ميزوميري لأن الزوج الإلكتروني لا يشارك في العطرية ، مما يعني وجود انخفاض في الكثافة الإلكترونية في حلقة البيريدين [67] ، و بالتالي وجود ذرة (N) ذات الصفة الكهربية يجعل الجزء المدروس يعاني نسبياً من نقص إلكتروني [64] و هذا يؤدي إلى انتقال سهل نسبياً للإلكترون إلى الزمرة الكربوكسيلية ، و ازدياد سهولة الإرجاع ، وانزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأقل سلبية.

النتيجة :

يؤدي وجود الذرة المغايرة (N) في حلقة البنزن غير المتجانسة في جزيء حمض (4- بيريدين كربوكسيليك) إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكمونات الأقل سلبية مقارنة مع الكربوكسيل العطري غير المستبدل في جزيء حمض البنزويك و هذا السلوك عائد إلى برتنة ذرة (N) و تشكل أيون البيريدينوم الذي يكسب الحلقة شحنة موجبة و بالتالي تنشيط عملية سحب الإلكترون ، أو إلى تأثير ذرة (N) ذات الصفة الكهرسلبية و التي تحمل زوج إلكترون حُر لا يشارك في العطرية ، مما يؤدي إلى انخفاض الكثافة الإلكترونية في الحلقة العطرية ، و بالتالي تنشيط عملية سحب الإلكترون ، و في كلتا الحالتين تزداد سهولة الإرجاع الكهركيميائي و انزياح الكمونات إلى القيم الأقل سلبية و يكون الكحول ناتج نهائي.

النتيجة النهائية لدراسة تأثير العوامل المختلفة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية :

ملاحظات	المركب الناتج	كمون إرجاع الزمرة -COOH (mV)	المركب المدروس	من حيث
قمة واحدة (4e ⁻)	Benzoic acid	-1587		معتدل: pH = 7
				حمضي pH = 1.69
				قلوي pH = 12.3
لم تظهر إشارة	-	-	Benzoic acid	حمضي pH = 1.69
لم تظهر إشارة	-	-	Benzoic acid	قلوي pH = 12.3
انزياح موجب قمة (1) = (4e ⁻) قمة (2) = (4e ⁻)	4- hydroxyl amino Benzyl alcohol	-776.15	4-Nitro Benzoic acid	تأثير الزمرة الساحبة pH = 7
انزياح سالب قمة واحدة (4e ⁻)	4- Chloro Benzyl alcohol	-1783.22	4-Chloro Benzoic acid	تأثير الزمرة المانحة pH = 7
انزياح موجب قمة واحدة (4e ⁻)	2-hydroxy benzyl alcohol	-1049.9	Salicylic acid	
قمة واحدة (4e ⁻) انزياح موجب	4-Pyridine benzyl alcohol	-1066.64	4-Pyridine carboxylic acid	تأثير الذرة المغيرة pH = 7

الجدول (26) : النتيجة النهائية لدراسة تأثير العوامل المختلفة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية

5 - المرحلة الثانية : الإرجاع الكهركيميائي لزمرة الفورميل (الزمرة الألدهيدية):

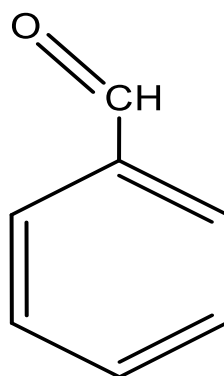
خطوات تنفيذ المرحلة الثانية :

- دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد ، و تتضمن :
 - أ- دراسة تأثير طبيعة الوسط على تفاعل الإرجاع الكهركيميائي الحاصل.
 - ب- حساب عدد الإلكترونات المُستهلكة في الإرجاع و تحديد آلية التفاعل و المراحل التي يمر بها ، و اقتراح المعادلات المناسبة ثم تحديد النواتج.
 - ت- دراسة تأثير وجود المتبادلات ذات الافعال الإلكترونية السالبة و المانحة ، و تتضمن :
 - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب 4- نيترو البنز ألدهيد
 - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب 4- كلورو البنز ألدهيد.
 - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب 4- ميتوكسي البنز ألدهيد
 - ث- دراسة تأثير وجود الذرة المغيرة على تفاعل الإرجاع الكهركيميائي الحاصل ، و تتضمن :
 - دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب بيرول 2- ألدهيد.

5-1- الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد على مسرى الزئبق القطار

إرجاع الألدهيدات و الكيتونات إلى كحول يُعتبر أحد الموضوعات الهامة في الاصطناع العضوي ، عادة ما يتم تنفيذ ذلك باستخدام الهيدريدات كحفازات أو الهدرجة التحفيزية [68]، ومع ذلك فإن استخدام حتى كمية قليلة من الحفازات أو الكواشف المعدنية الخطرة أو الأنزيمات باهظة الثمن هو مسألة ذات أهمية اقتصادية و بيئية، يُعتبر الإرجاع العضوي باستخدام المساري الكهربائية عملية بسيطة الطريقة مع سهولة عزل الناتج عن الكهليليت.

البنز ألدهيد أو (بنز ألدهيد) هو مركب عضوي صيغته الكيميائية (C_6H_5CHO) :



يتألف من حلقة بنزن و مجموعة الفورميل الوظيفية ، و هو أبسط الألهيدات العطرية و أكثرها فائدة في المجالات الصناعية ولهذا السائل عديم اللون رائحة مميزة تشبه اللوز ، وفي الواقع فإن البنز ألدهيد هو المركب الأساسي في زيت اللوز المر و يمكن استخلاصه من عدد من المصادر الطبيعية الأخرى [69,70].

استخلص البنزالدهيد من اللوز المر سنة 1803م على يد الصيدلاني الفرنسي مارتيرز، وفي سنة 1832م تمكن الكيميائيان الألمانيان فريدرش فولر ويوستوس فون ليبغ من تصنيع البنزالدهيد لأول مرة [71,72].

كما يتم تصنيع البنز ألدهيد بطريقة تفاعل ريترو ألدول: حيث يتم تسخين سينامالديهد في محلول مائي كحولي بين 90 درجة مئوية و 150 درجة مئوية باستخدام قاعدة (غالبًا كربونات الصوديوم أو البيكربونات) لمدة 5 إلى 80 ساعة متبوعًا بتقطير البنزالديهد المتشكل. ينتج عن هذا التفاعل أيضًا الأسيتالديهد [73,74].

5-1-1-دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد:

5-1-1-1- في الوسط المائي المعتدل:

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد 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 كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α)، قمنا بتحضير سلسلة عيارية من محلول البنز ألدهيد بالتراكيز الآتية :

V(ml)	1	2	3	5	8
C(mol.L ⁻¹)	4.76×10^{-5}	9.09×10^{-5}	1.304×10^{-4}	2×10^{-4}	2.857×10^{-4}

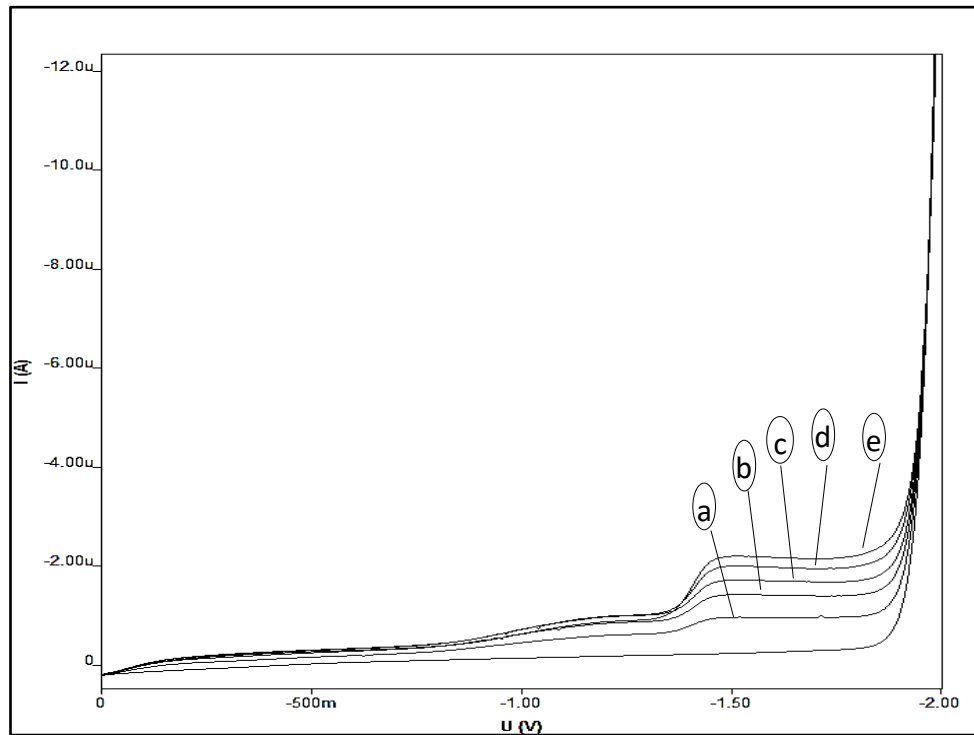
و ذلك في خلية تحوي على الكهليلت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) باستخدام ماء ثنائي التقطير في التحضير.

أجرينا الإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن (Ag/AgCl/Cl⁻) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومتريّة الحلقية (CV) على مسرى قطرة الزئبق المعلّقة.

حدّدنا المعاملات الآتية: كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-2000 mV) ، سرعة المسح (100 mV.s⁻¹) ، والفرقة بغاز الأزوت النقي لمدة عشرة دقائق باستخدام جهاز (Metrohm computrece 797VA).

على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجة بولاروغرافية واحدة عند كل تركيز توضح تغيرات شدة

التيار (i) بدلالة الكمون المطبق ، موضحة بالشكل :

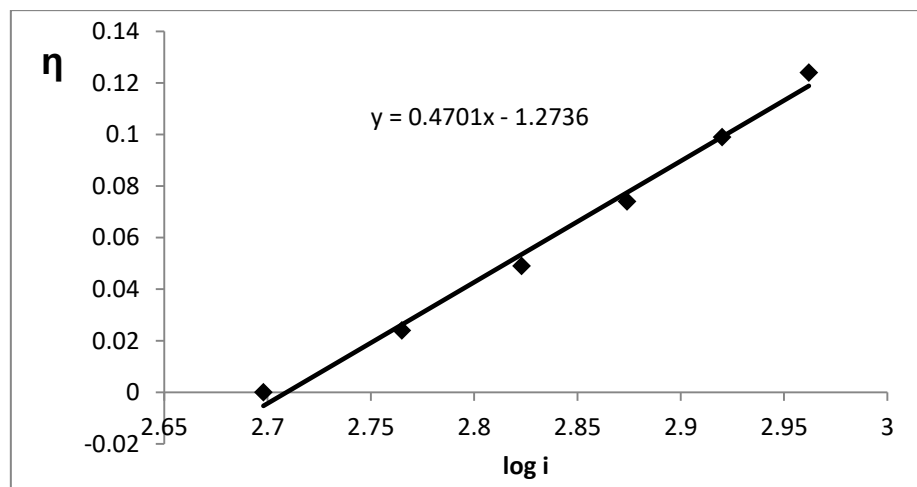


الشكل (95) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل يحوي الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار

a – $4,76.10^{-5}$ M b- $9,09.10^{-5}$ M c- $1,304.10^{-4}$ M d- $2 . 10^{-4}$ M e – $2,857.10^{-4}$ M

قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز ، و حصلنا على الأشكال الآتية :

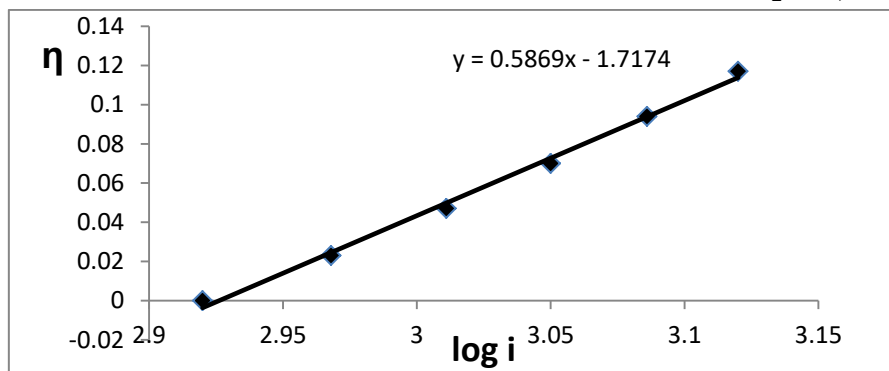
عند تركيز : $C_1 = 4,76.10^{-5}$ M



الشكل (96): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز

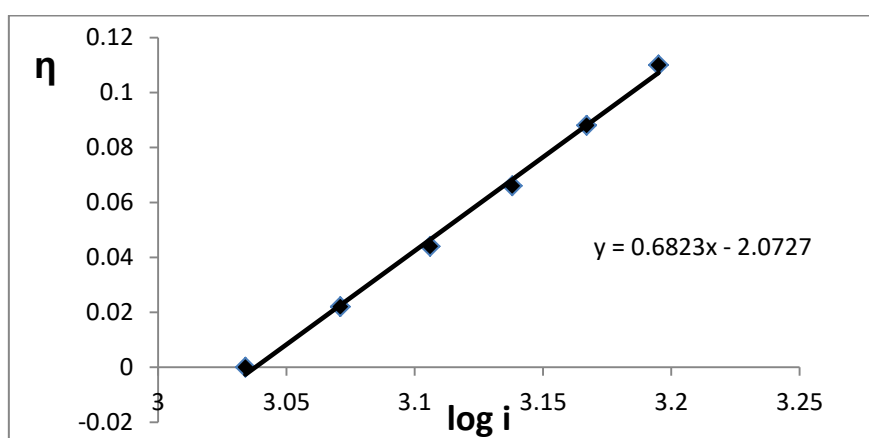
($4,76.10^{-5}$ M)

عند تركيز : $C_2 = 9,09 \times 10^{-5} \text{ M}$



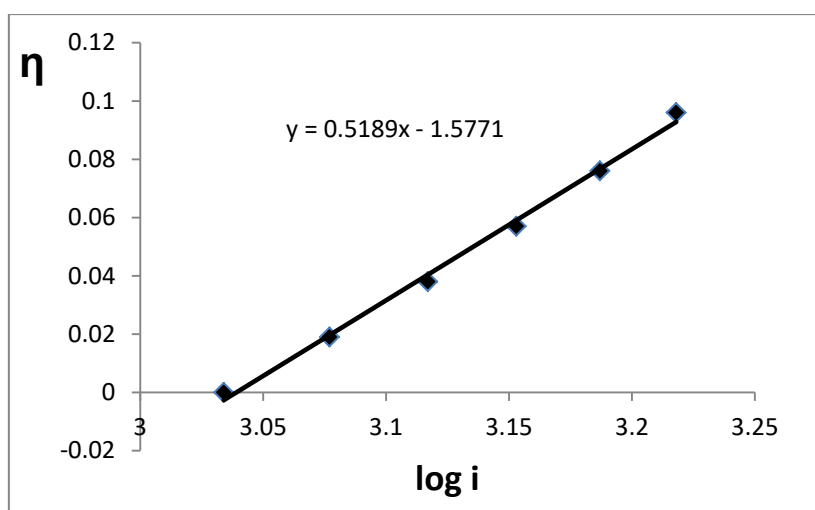
الشكل (97) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز $(9,09 \times 10^{-5} \text{ M})$

عند تركيز : $C_3 = 1,304 \times 10^{-4} \text{ M}$



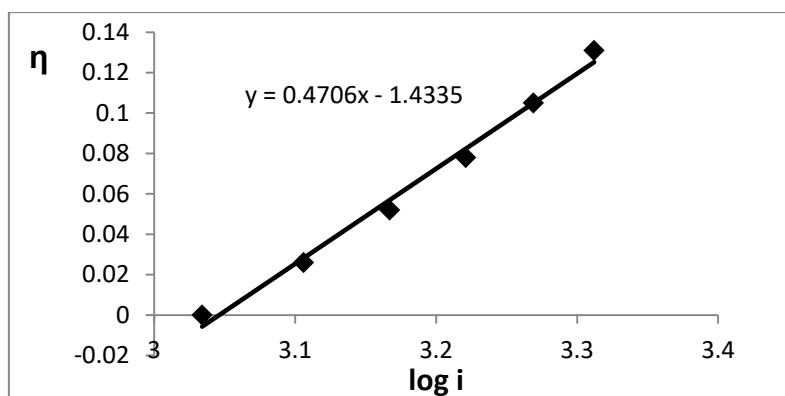
الشكل (98) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز $(1,304 \times 10^{-4} \text{ M})$

عند تركيز : $C_4 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$



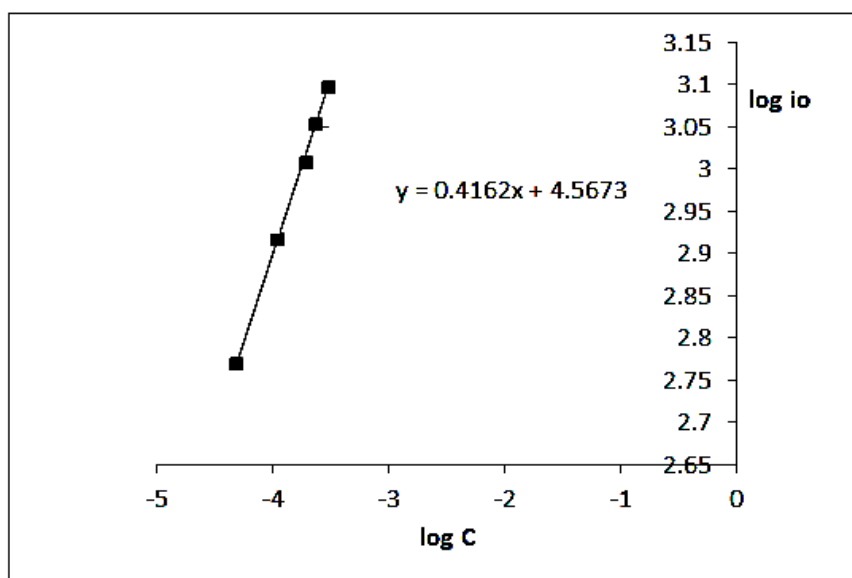
الشكل (99) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$

عند تركيز : $C_5 = 2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$



الشكل (100) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز $(2.857 \times 10^{-4} \text{ M})$

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



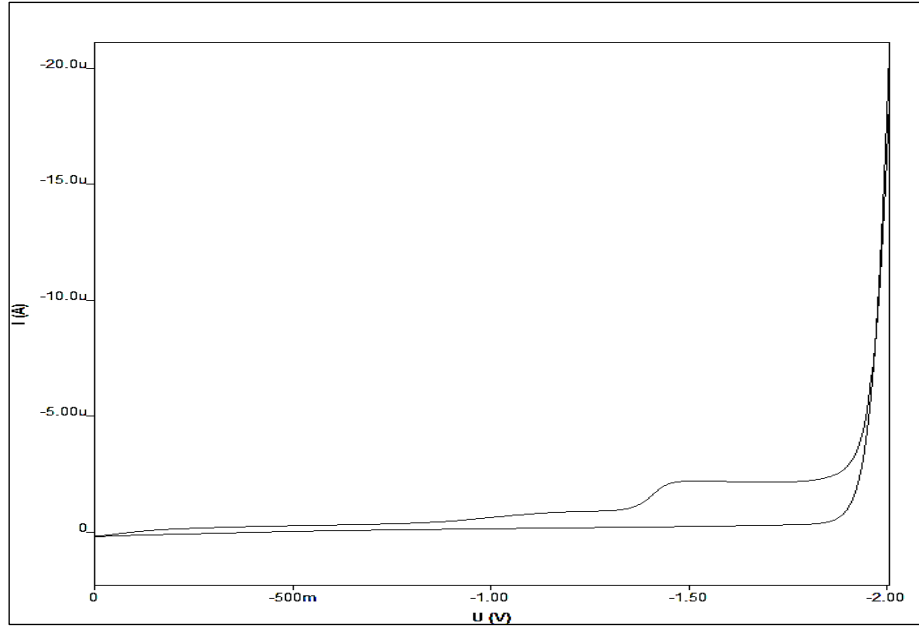
الشكل (101) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) لمركب البنز ألدهيد في الوسط المائي المعتدل

$$y = 0.4162x + 4.5673, \quad m = 0.4162, \quad \alpha = 1 - m \quad \alpha = 0.5838$$

حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد على مسرى الزئبق في الوسط المائي المعتدل :

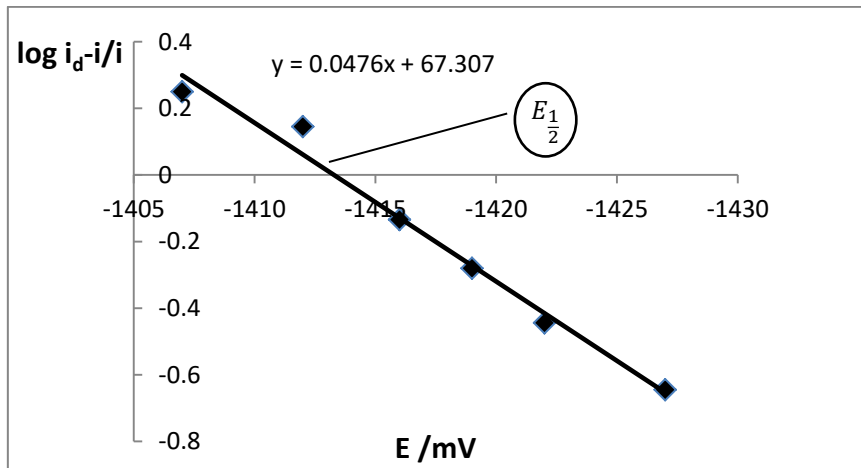
حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحتوي على البنز ألدهيد بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ M})$ و الكهريت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا في التحضير ماء ثنائي التقطير، درسنا الإرجاع الكهركيميائي للعينة على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة .

بطريقة التيار المستمر (DC) تم وضع (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl في الخلية و أضفنا إليها (8 ml) من محلول البنزالدهيد (1×10^{-3} M) ليصبح تركيز المادة الفعالة كهروكيميائياً في الخلية ($2,857 \times 10^{-4}$ M) ، وبعد المسح حصلنا على موجة بولاروغرافية واحدة واضحة المعالم ، مبينة في الشكل الآتي :



الشكل (102) : الموجة البولاروغرافية الموافقة لإرجاع البنزالدهيد (2.857×10^{-4} 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 :



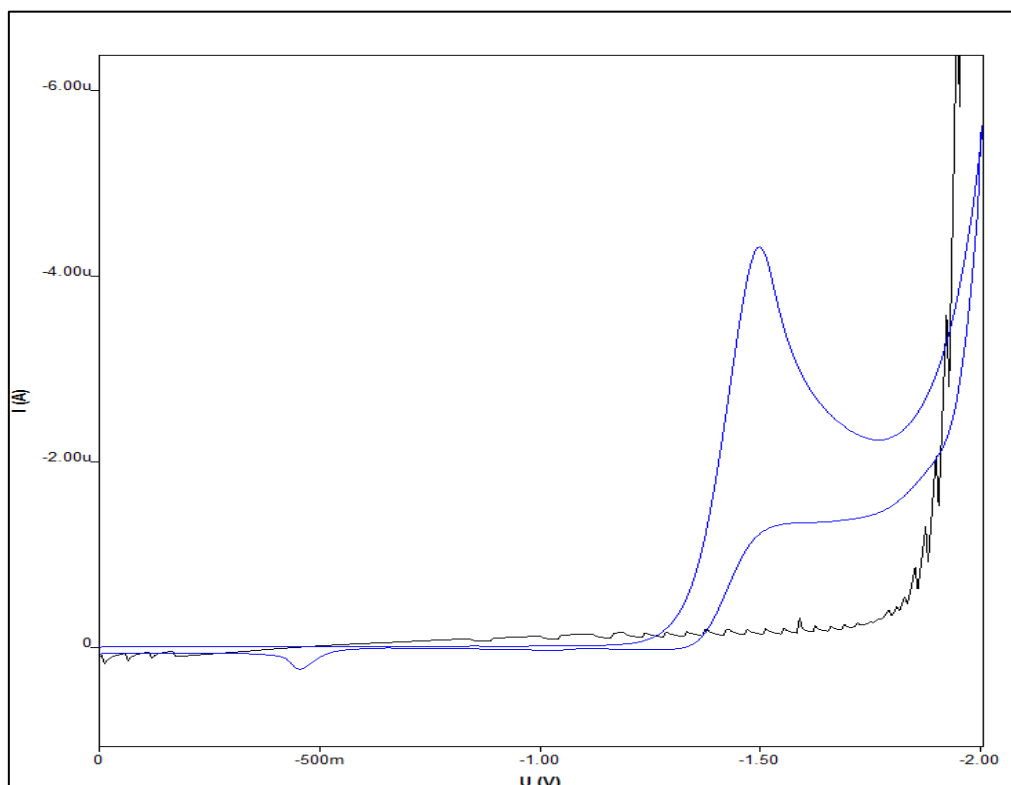
الشكل (103) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهروكيميائي للبنزالدهيد على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل.

$$y = 0.0476x + 67.307 , m = 0.0476$$

باستخدام معادلة نرنست : $(E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{an} \cdot \log \frac{i_d - i}{i})$ ، نجد أن $(n = 2.12 \approx 2e)$.

وبالتالي يكون عدد الإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزالدهيد على مسرى الزئبق القطار بالطريقة البولاروغرافية يساوي ($2e^-$) ، ومن الشكل (104) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة للبنزالدهيد ($E_1 = -1417.35 \text{ mV}$) .

درسنا العينة نفسها على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) ، وحصلنا على قمة بولاروغرافية واضحة المعالم ، ولوحظ كمون الإرجاع للزمرة الأدهيدية عند ($E = -1481.14 \text{ mV}$) .



الشكل (104) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

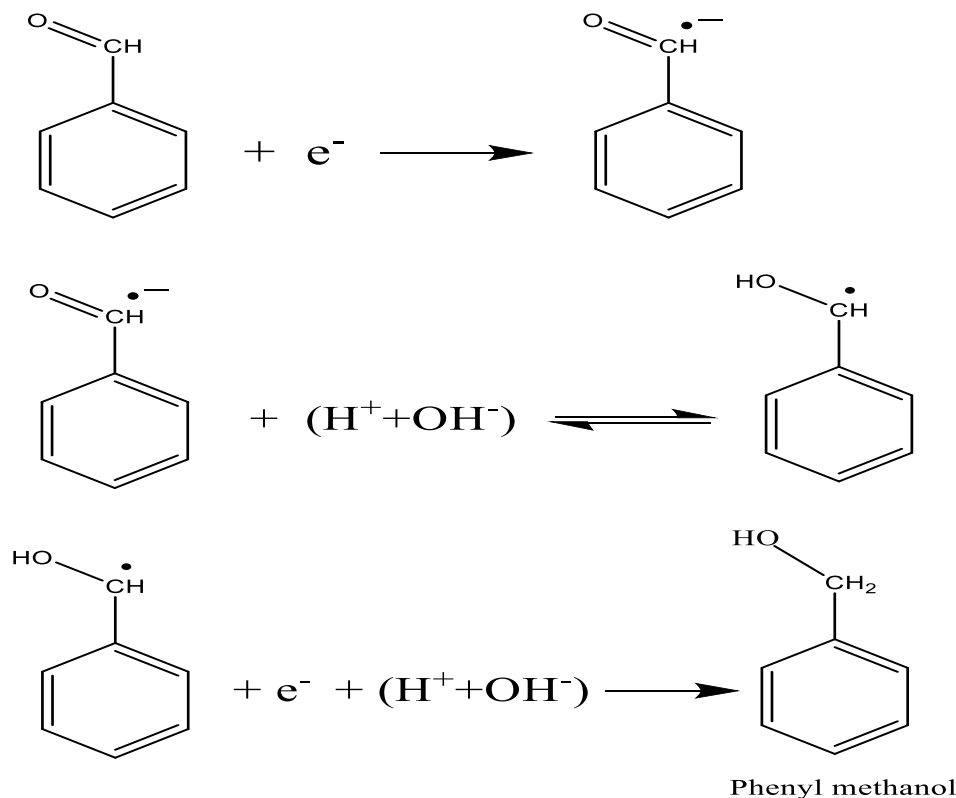
المناقشة :

بما أنه لا يمكن إرجاع الحلقات العطرية في المحاليل المائية حيث تحتاج الحلقة العطرية إلى كمونات غاية في السلبية [6] ، وأن مركبات الكربونيل بما في ذلك الأدهيدات تشكل انيونات جذرية [75] ، وفي حال كان البروتون سريع بما فيه الكفاية يتم إرجاع الجذور المتكونة على الفور [76]، هذا يعني أن عدد الإلكترونات المحسوب ($n = 2e^-$) قد استهلك في إرجاع الزمرة الأدهيدية

(-C(=O)H) فقط ، حيث يمكننا اقتراح آلية للتفاعل الحاصل يتم فيها إرجاع الوظيفة الأدهيدية في مركب البنزالدهيد إلى الكحول

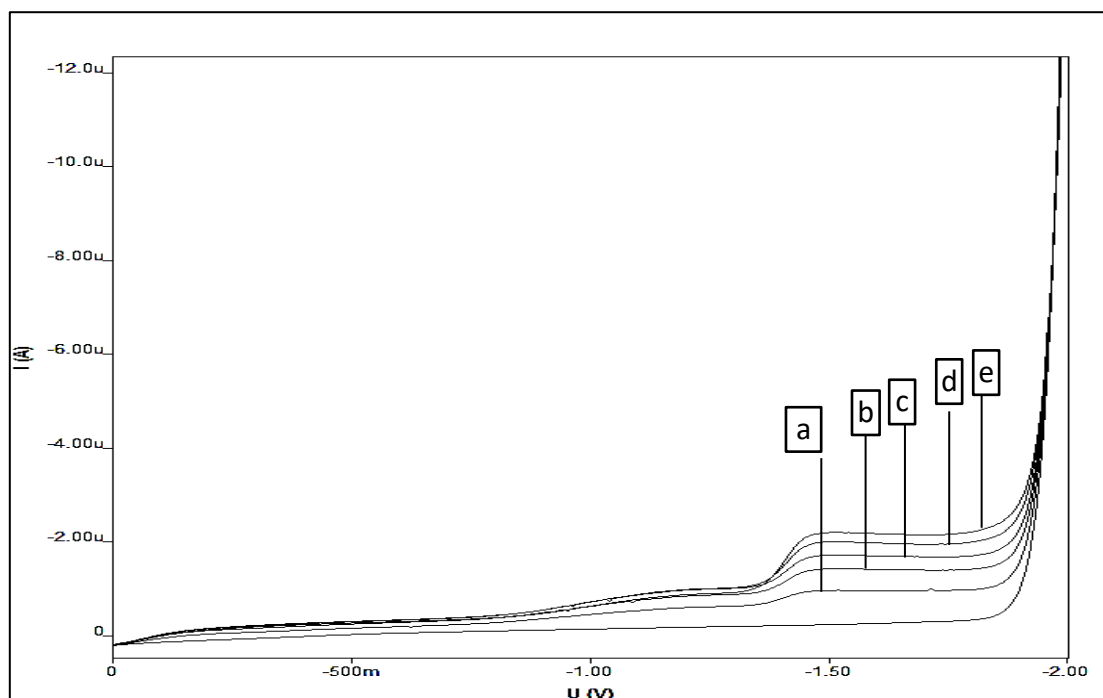
الموافق ، ويكون الناتج النهائي لإرجاع جزيء البنزالدهيد كهروكيميائياً بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار هو

(الفينيل ميتانول) وفق الآلية :



5-1-1-2- دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد في الوسط المائي المعتدل :

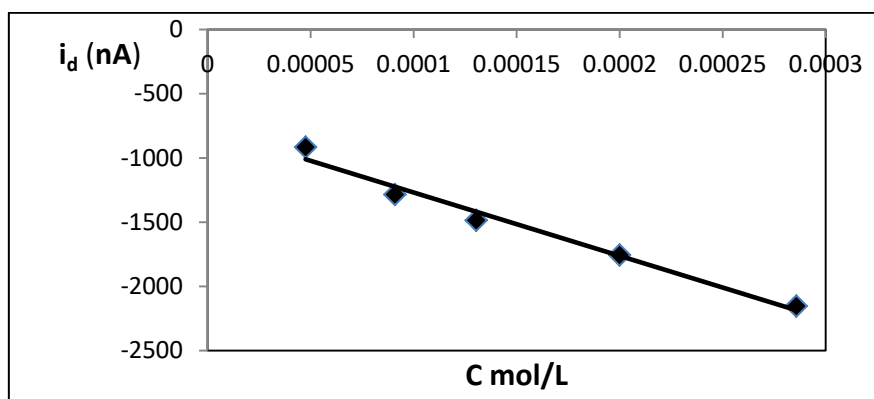
درسنا تأثير تغير تركيز البنزالدهيد على إرجاعه الكهركيميائي معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) ، حضرنا عينة للبنزالدهيد بحجم (100 ml) وتركيز (1×10^{-3} M) ، وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في الخلية و أضفنا محلول البنزالدهيد بالتدريج (1 ml) في كل دفعة ، ورسم المنحني البياني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



الشكل (105): تأثير تغير تركيز البنزالدهيد على تيار الإرجاع الكهركيميائي في الوسط المعتدل على مسرى الزئبق القطار

a – $4,76 \cdot 10^{-5}$ M b- $9,09 \cdot 10^{-5}$ M c- $1,304 \cdot 10^{-4}$ M d- $2 \cdot 10^{-4}$ M e – $2,857 \cdot 10^{-4}$ M

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



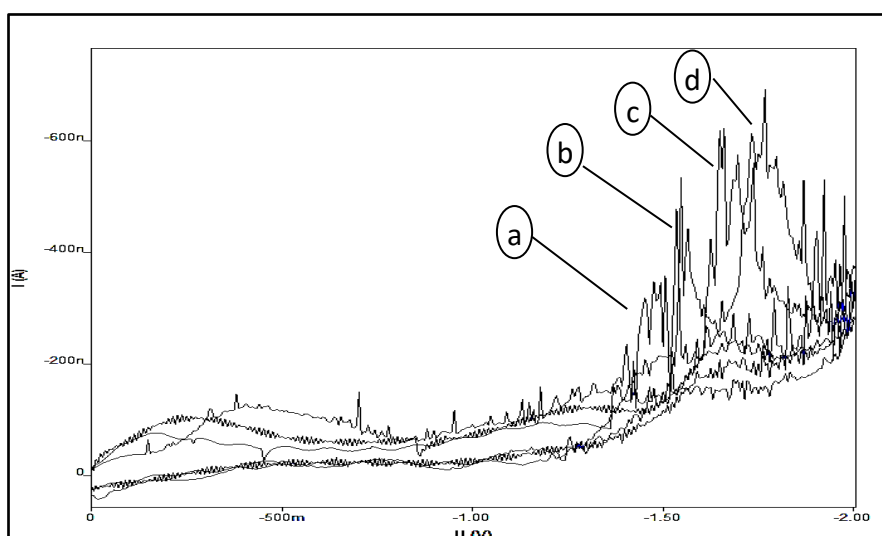
الشكل (106) : التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز البنزالدهيد على شدة التيار الحدي

المناقشة والتفسير :

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

5-1-1-3- دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهروكيميائي للبنزالدهيد في الوسط المعتدل :

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



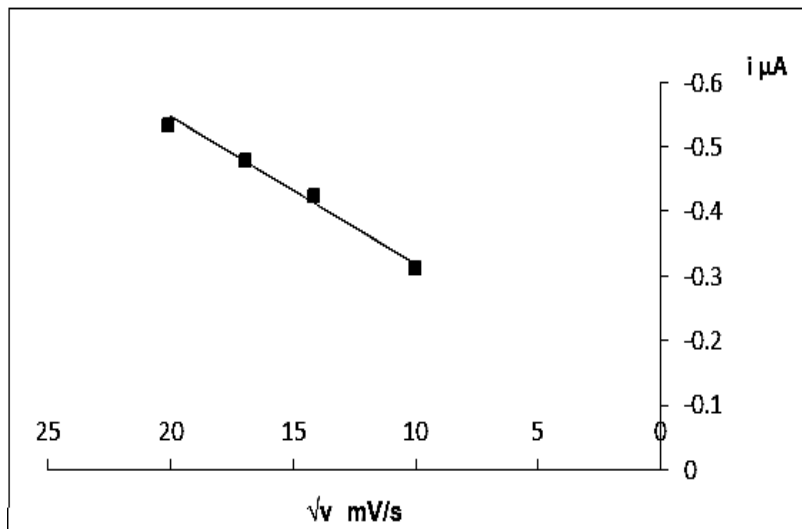
الشكل (107) : تأثير تغير سرعة المسح على قمة التيار الحدي للإرجاع الكهروكيميائي للبنزالدهيد بتركيز $(4.76 \times 10^{-5} M)$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

a – 100 mv/s b– 200 mv/s c– 300 mv/s d– 400 mv/s

و بالاعتماد على معادلة (راندليس - سيفك) :

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

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



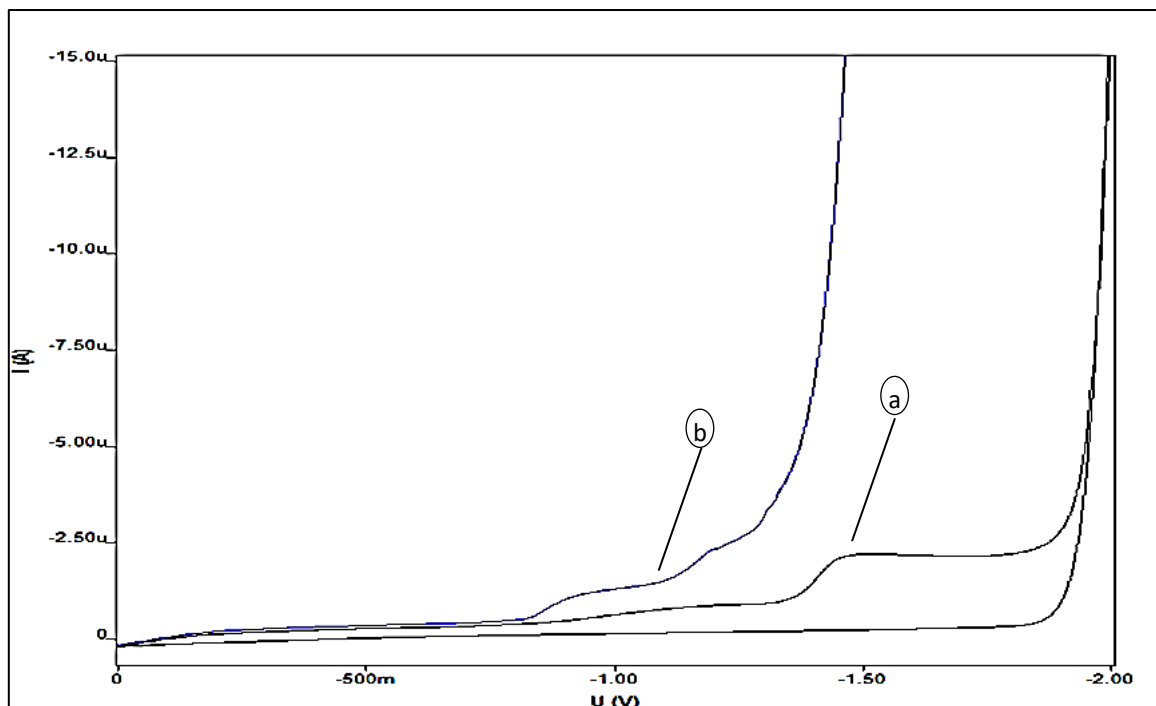
الشكل (108): تغيرات شدة التيار الحدي للإرجاع الكهروكيميائي للبنزالدهيد في الوسط المعتدل بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

المناقشة و التفسير:

نلاحظ من الشكل (107) انزياح قمم التيار نحو الكمونات الأكثر سلبية مع ازدياد سرعة المسح كما نلاحظ ازدياد ارتفاع القمة مع زيادة سرعة المسح ، ومن هنا يمكن القول أن تفاعل الإرجاع يخضع للآلية الانتشارية و ونسمي التيار المار في هذه الحالة ب (تيار الانتشار) و الذي تقتصر قيمته على معدل انتشار الجسيمات الفعالة كهروكيميائياً من الجزء الأكبر في المحلول إلى سطح المسرى الزئبقي.

5-1-1-4- في الوسط الحمضي :

حضرنا عينة للبنزالدهيد بحجم (100 ml) وتركيز (1x10⁻³ M) ، أخذنا منها (8 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهرليت الداعم (0.5 M) KCl ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية (2.857 x 10⁻⁴ M) ، و أضفنا إلى الخلية (1 ml) من حمض كلور الماء (0.5 M) HCl ، ليصبح تركيز الحمض في الخلية (1.7 x 10⁻² M) و نحصل على محلول فيه (pH = 1.76) ، درسنا الإرجاع الكهروكيميائي للبنزالدهيد على مسرى الزئبق القطر معتمدين طريقة التيار المستمر (DC) وحصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (109) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهليليت الداعم KCl في وسط حمضي (HCl, pH = 1.76) بطريقة التيار المستمر (DC) : a: وسط معتدل ، b: وسط حمضي (pH = 1.76)

الوسط	E (mV)	i_d (nA)	pH	ملاحظات
معتدل	-1417	-2288	7	قمة واحدة
حمضي ($1.7 \times 10^{-2} \text{ M HCl}$)	-948.2	-1132.8	1.76	قمتين

الجدول (27) : تأثير الوسط الحمضي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار

المناقشة و التفسير :

من الشكل (109) و الجدول (27) المرافق و و بالمقارنة بين الخط (a) العائد لإرجاع البنزالدهيد في وسط مائي معتدل و والذي تظهر فيه موجة إرجاع واحدة عائدة للإلكترونين ، و الخط (b) العائد لإرجاع البنزالدهيد في وسط حمضي ، نلاحظ الآتي :

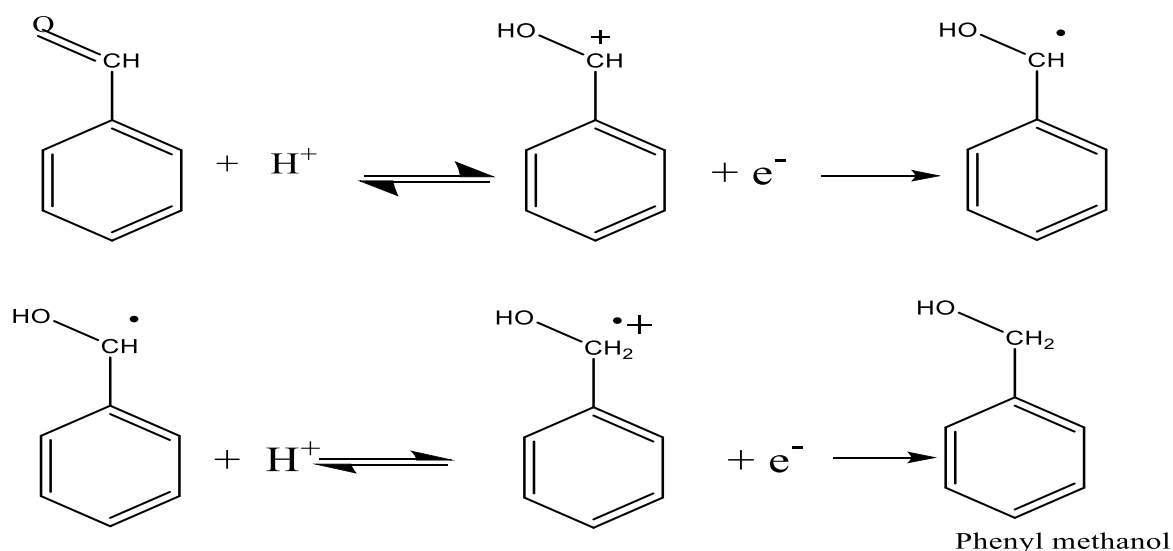
- انشطار موجة الإرجاع إلى موجتين.
- انزياح كمون الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية.

بمقارنة ارتفاعات الأمواج في الشكل (109) نلاحظ أن ارتفاع كل موجة في الخط (b) في الوسط الحمضي ، يساوي تقريباً نصف ارتفاع الموجة في الخط (a) في الوسط المعتدل و وبما أننا وجدنا عند حساب عدد الإلكترونات المستهلكة في الإرجاع

الكهركيميائي للبنزالدهيد في الوسط المعتدل ان الموجة في الخط (a) تعود للإرجاع بالإلكترونين ($2e^-$) ، يمكننا الاستنتاج أن كل موجة من الموجتين في الخط (b) تعود للإرجاع بإلكترون واحد ، و بالتالي نستنتج انه :

في الوسط المائي المعتدل ، يُرجع جزيء البنزالدهيد كهروكيميائيا على مسرى الزئبق القطار بموجة واحدة (مرحلة واحدة) بالإلكترونين و نحصل على الفينيل ميثانول ، كما بيّنا سابقاً، أما في الوسط الحمضي ، يُرجع جزيء البنزالدهيد كهروكيميائيا على مسرى الزئبق القطار بموجتين (مرحلتين) توافق كل موجة إلكترون واحد.

انزياح الموجة في الخط (a) إلى كمونات أكثر سلبية بازدياد ال (pH) يشير إلى أن انتقال البروتون يسبق نقل الإلكترون حسب الشكل (77,78) ($H^+ e^- H^+ e^-$)، كما أنه عندما يكون البروتون سريع كفاية يتم إرجاع الجذور المتكونة على الفور حسب الآلية (76) ($H^+ e^- H^+ e^-$)، وبالتالي يمكن اقتراح الآلية الآتية للإرجاع الكهركيميائي لجزيء البنزالدهيد في الوسط الحمضي :



انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية ، قد يكون سببه وفرة أيونات (H^+) الآتية من الحمض القوي، مما يؤدي إلى زيادة سهولة الإرجاع [17].

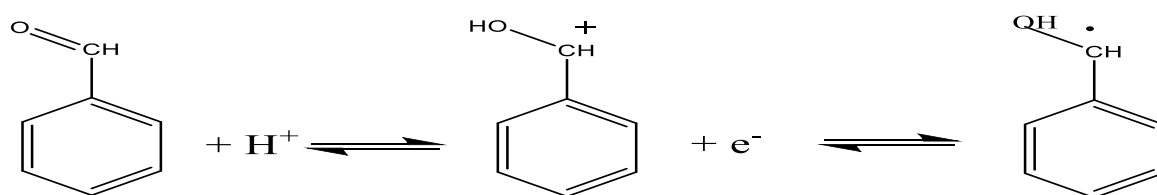
عدم وضوح التيار الحدي في الخط (b) في الوسط الحمضي مقارنة بوضوحه في الخط (a) في الوسط المعتدل ، يمكن تفسيره بأنه في الوسط الحمضي الموجة تكون مصحوبة بهدروجين محفّز يجعل التيار الحدي غير واضح [79]، كما يمكن تفسير الزيادة الطفيفة في شدة تيار الإرجاع في الوسط الحمضي بتحفيز الحمض [77] . وكذلك زيادة القوة الأيونية المرافقة لزيادة تركيز الحمض حيث أن ارتفاع القمة حساس للقوة الأيونية [76].

انشطار موجة الإرجاع إلى موجتين بالتزامن مع الانزياح إلى الكمونات الأكثر إيجابية ، يمكن تفسيره بزيادة سهولة الإرجاع في الوسط الحمضي مقارنة مع الوسط المعتدل ، حيث يوفر الوسط الحمضي الكفاية و السرعة في إمداد أيونات الهيدروجين (H^+) اللازمة للإرجاع، أو أن ناتج الإرجاع بالالكترين الأول يتجمع عند سطح المسرى و تحدث إعاقة في استكمال عملية الإرجاع بالالكترين الثاني مما يؤدي إلى انشطار موجة الإرجاع.

الانتقائية الكمونية في الوسط الحمضي :

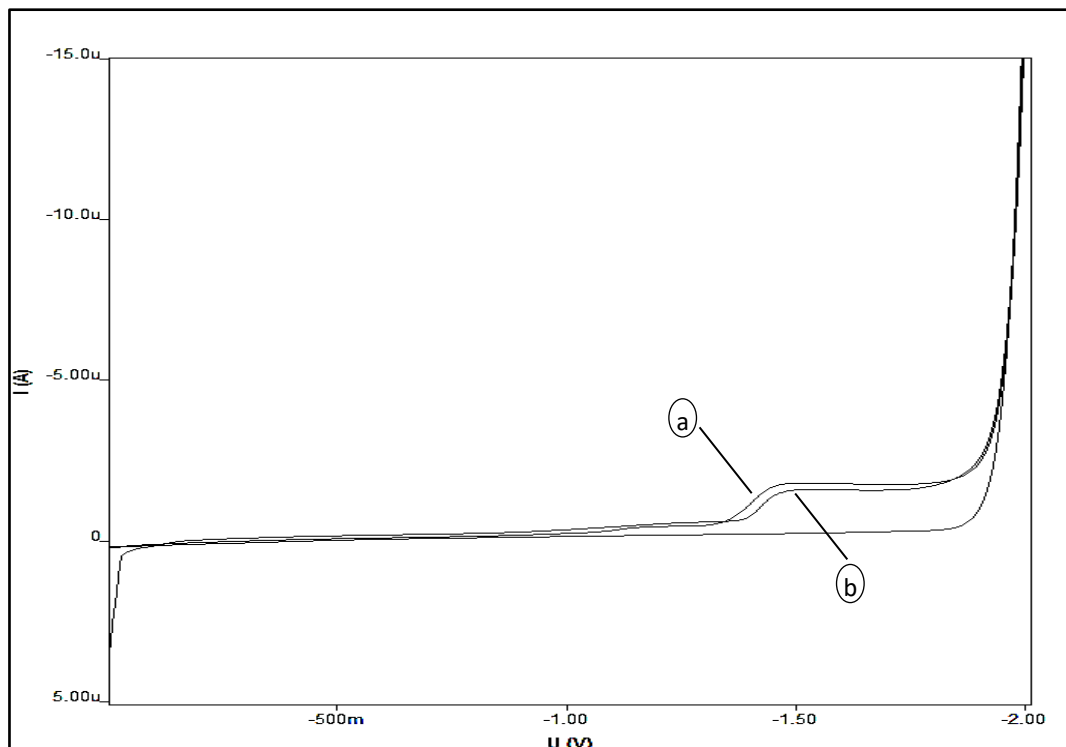
وجدنا أنه في الوسط الحمضي تنشط موجة الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد إلى موجتين تقابل كل موجة انتقال الكترون واحد إلى جزيء البنزالدهيد ، من الشكل (109) و الجدول (27) المرافق نلاحظ أن كمون إرجاع الموجة الثانية في الخط (b) و العائدة إلى انتقال الالكترين الثاني إلى جزيء البنزالدهيد ، بدأ عند (-1083 mV) و بالتالي إذا حددنا عند الدراسة المعاملات الآتية :

كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-1000 mV) ، سرعة المسح (100 mV/s) ، سوف نحصل على الموجة الأولى فقط و العائدة للإرجاع بالالكترين واحد في الوسط الحمضي ، و بالتالي سوف نحصل على سطح المسرى على جذر حر وفق الآلية :



5-1-1-5- في الوسط الأساسي :

حضرنا عينة للبنزالدهيد بحجم (100 ml) وتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ، أخذنا منها (8 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهرليت الداعم (0.5 M) KCl ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) ، و أضفنا إلى الخلية (1 ml) من هيدروكسيد الصوديوم (0.5 M) NaOH ليصبح تركيز الأساس في الخلية ($1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$) و (pH = 12.24) ، درسنا الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد على مسرى الزئبق القطار معتمدين طريقة التيار المستمر (DC) وحصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (110) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهرليت الداعم KCl في وسط أساسي ($\text{NaOH } 1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$) بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار : a: وسط معتدل ، b: وسط أساسي ($\text{pH} = 12.24$)

الوسط	E (mV)	id (nA)	pH	ملاحظات
معتدل	-1400	-2270.3	7	قمة واحدة
أساسي ($1.7 \times 10^{-2} \text{ M NaOH}$)	-1430	-1818.1	12.24	قمة واحدة

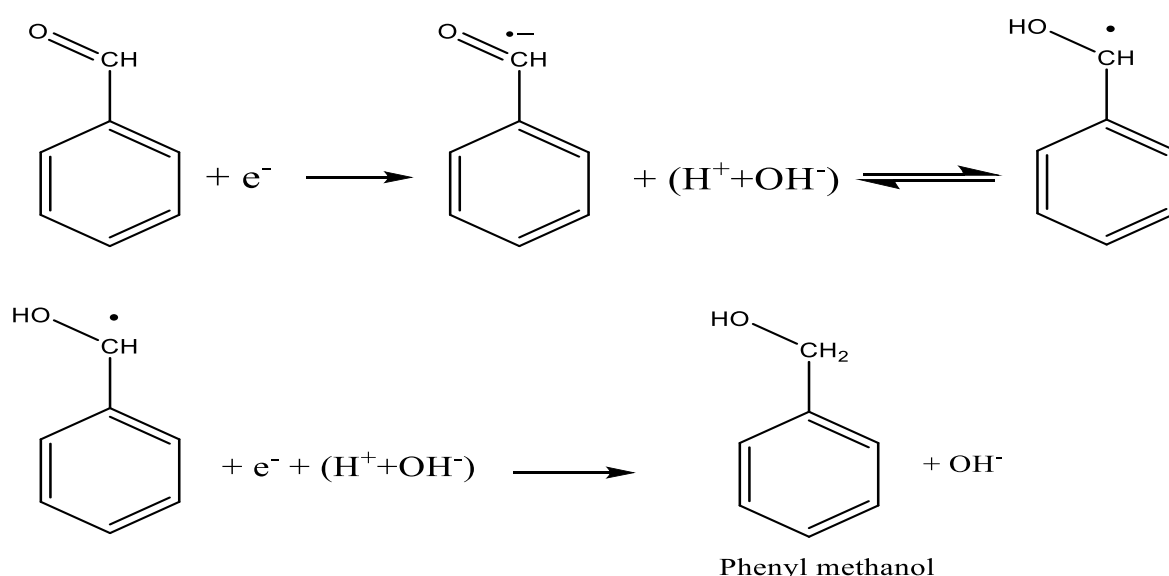
الجدول (28) : تأثير الوسط القلوي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار

المناقشة و التفسير :

من الشكل (110) و الجدول (28) المرافق و بالمقارنة بين الخط (a) العائد للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد في الوسط المعتدل و الذي تظهر فيه قمة واحدة تعود لإلكترونين كما وجدنا سابقاً ، و الخط البياني (b) في الوسط الأساسي ($\text{pH} = 12.24$) نلاحظ ما يلي :

- يُرجع جزيء البنزالدهيد في الوسط القلوي بموجة واحدة.
- ينزاح كمون الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد في الوسط الأساسي إلى الكمونات الأكثر سلبية.
- انخفاض شدة التيار الحدي المقابل للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد في الوسط الأساسي مقارنة مع الوسط المعتدل.

التقارب في ارتفاع الموجة في الوسط المعتدل و العائدة لإلكترونين مع ارتفاع الموجة في الوسط الأساسي ، يشير إلى أن جزيء البنزالدهيد في الوسط الأساسي يُرجع بموجة واحدة عائدة لإلكترونين، و بما أنه في المحاليل الأساسية و بالنسبة للألدهيدات بشكل عام حيث (R = H) يحدث نقل الإلكترون قبل البروتون [78] ، حيث يتكون أنيون جذري ثم يُضاف إليه بروتون سريع [76] كما أن الانزياح الحاصل في كمون الإرجاع إلى قيم أكثر سلبية في الوسط الأساسي يعود إلى أن نقل البروتون يحدث في خطوة لاحقة لنقل الإلكترون [80] ، و بالتالي يمكن اقتراح آلية للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد على مسرى الزئبق القطار في الوسط الأساسي تشمل انتقال إلكترونين و بروتونين إلى جزيء البنزالدهيد حسب التتابع $(e^- H^+ e^- H^+)$ ، ويكون الناتج النهائي لإرجاع البنزالدهيد في وسط قلوي هو كحول الفينيل ميتانول حسب المعادلات :



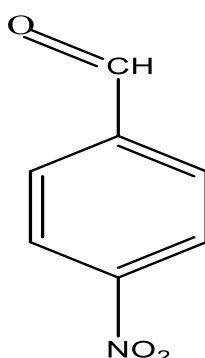
الانزياح الحاصل في كمون إرجاع البنزالدهيد إلى الكمونات الأكثر سلبية ، وكذلك الانخفاض الحاصل في قمة الإرجاع في الوسط الأساسي مقارنة مع الوسط المعتدل يشير إلى ازدياد في صعوبة الإرجاع. يمكن تفسير ذلك بالاعتماد على معدّل نقل البروتون ، فكلما ازدادت قيمة pH الوسط فوق الـ 7 ، أدى ذلك إلى انخفاض في معدّل نقل البروتون [77] ، أي أن إمداد أيونات H^+ يكون غير كافٍ ، لذلك يحدث الإرجاع عند كمونات أكثر سلبية [6] أي تزداد صعوبة الإرجاع.

5-1-2- دراسة تأثير الزمر الساحبة و المانحة للإلكترونات كمتبدلات للحلقة العطرية على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة

الألدهيدية في مركب البنز ألدهيد

5-1-2-1- تأثير الزمر الساحبة (الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا نترو بنز ألدهيد):

من أجل دراسة تأثير وجود الزمر الساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية في مركب البنز ألدهيد وعلى كمونات الإرجاع و عدد الإلكترونات المتبادلة و النواتج ، قمنا باختيار مركب (بارا نترو بنز ألدهيد) (PNA) الحاوي على زمرة النترو (NO_2) في الموقع (بارا) من حلقة البنزن بالنسبة للزمرة الألدهيدية ، حيث تُبدي زمرة النترو فعل ميزوميري ساحب (-M):

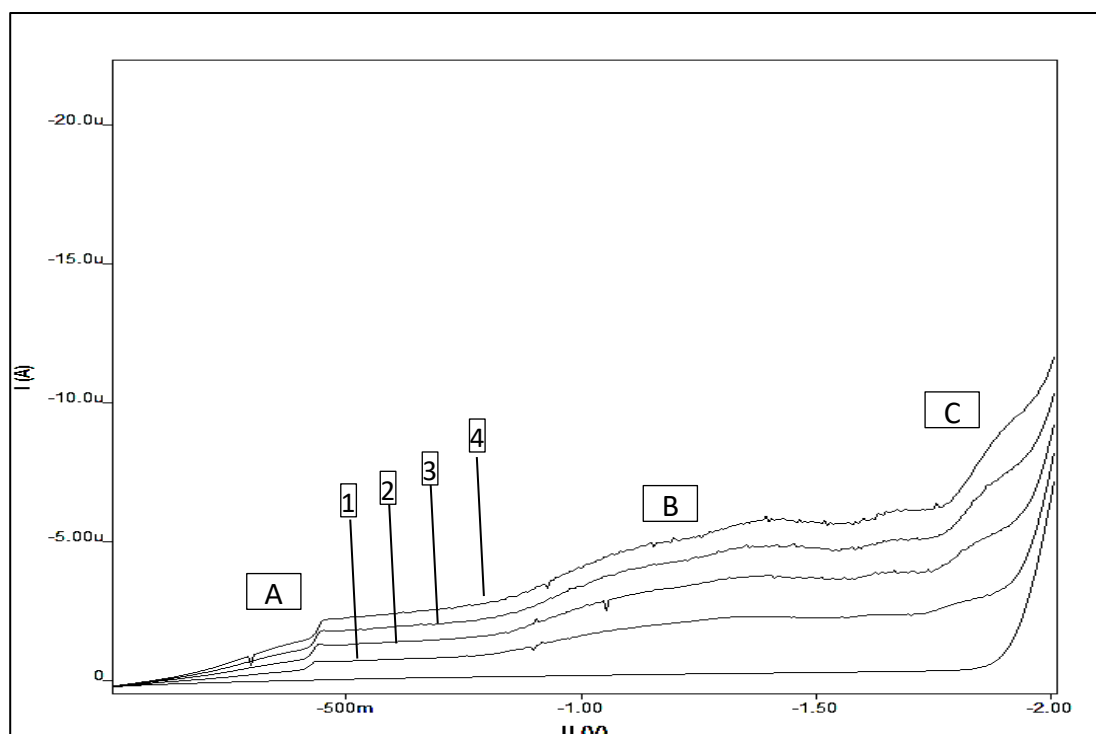


قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) على مسرى الزئبق القطار ، واقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل، و معادلة التفاعل الحاصل ، و ذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات (n) المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة باستخدام معادلة (نرنست) ، من أجل ذلك كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α) ، قمنا بتحضير سلسلة عيارية من (PNA) بالتراكيز الآتية:

$$C_1 = 4.76 \times 10^{-5} , C_2 = 9.09 \times 10^{-5} , C_3 = 1.304 \times 10^{-4} , C_4 = 1.66 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

و ذلك في خلية تحوي الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا ماء ثنائي التقطير في التحضير ، و اعتمدنا الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV)

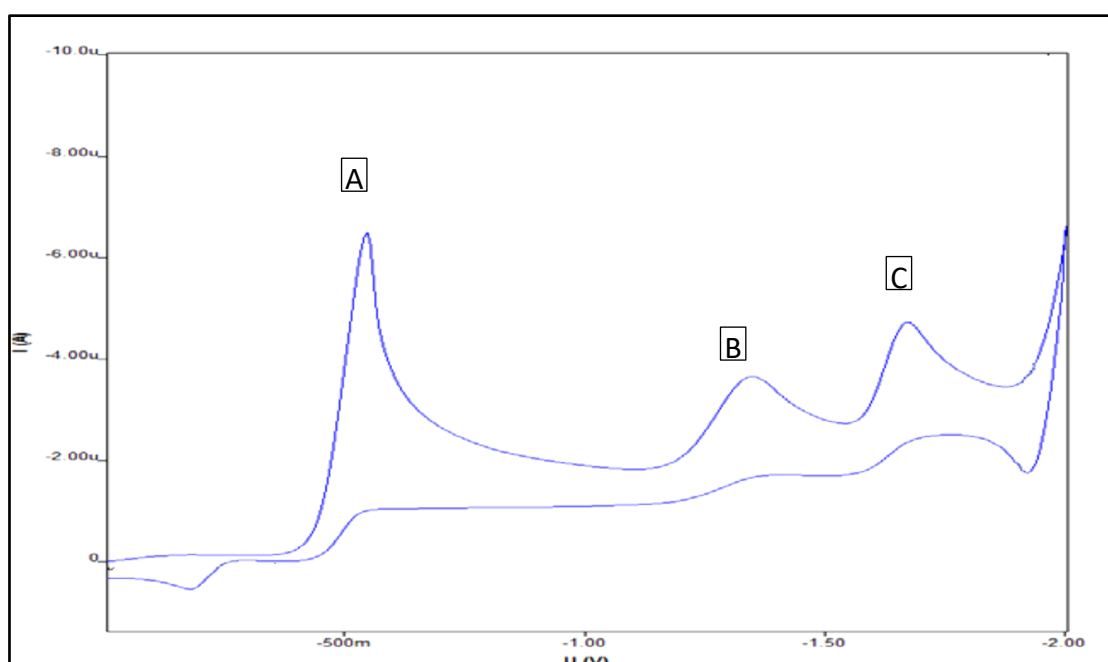
بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (111): المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PNA) في الوسط المائي المعتدل :

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- $1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$

على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حصلنا على ثلاث قمم بولاروغرافية واضحة المعالم (A , B , C) كما هو موضح في الشكل الآتي :



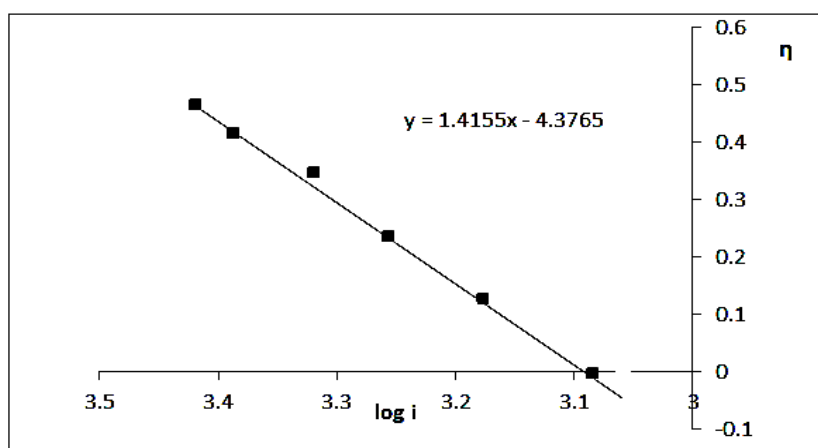
الشكل(112): الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز $(1.66 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الشكلين (111 , 112) ظهور ثلاث قمم بولاروغرافية واضحة المعالم (A , B , C) ،وبالنظر إلى صيغة المركب

المدرّوس نلاحظ وجود زمريتين وظيفيتين قابلتين للإرجاع على مسرى الزئبق و هما الزمرة الألدهيدية (—CH=O) و زمرة النترو (NO_2) ، و بالاعتماد على النتائج التي استخلصناها عند دراسة مركب نترو حمض البنزئيك ، حيث تُرجع زمرة النترو عند كمونات أقل سلبية من الزمرة الكربونيلية ، يمكن الحكم بأن القمة (A) الظاهرة عند كمونات أقل سلبية تعود للإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو ، أما القمتين (B , C) تعودان للإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية.

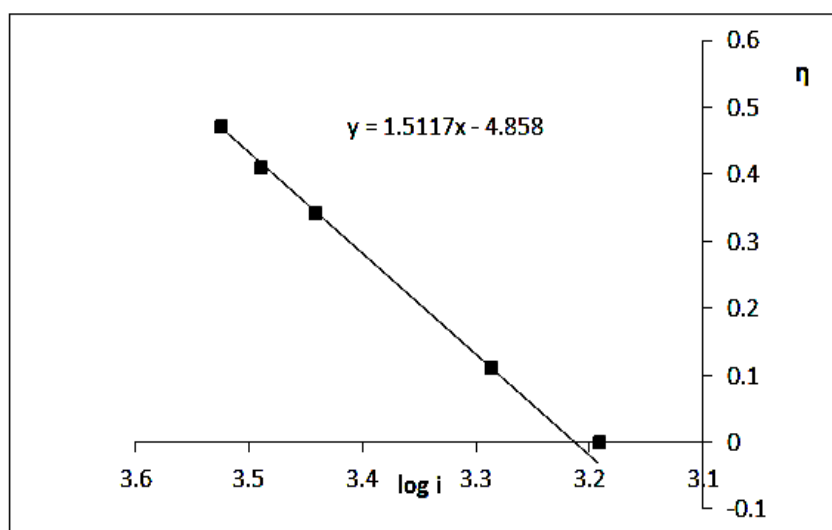
مثلنا بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز ، و ذلك بالنسبة للموجة (B) العائدة للزمرة الألدهيدية :

عند تركيز : $C_1 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$



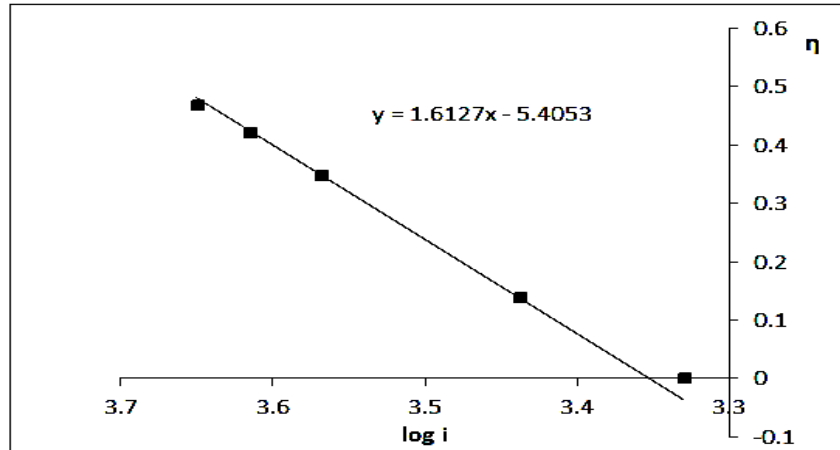
الشكل(113): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PNA) عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) من أجل الموجة B

عند تركيز : $C_2 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$



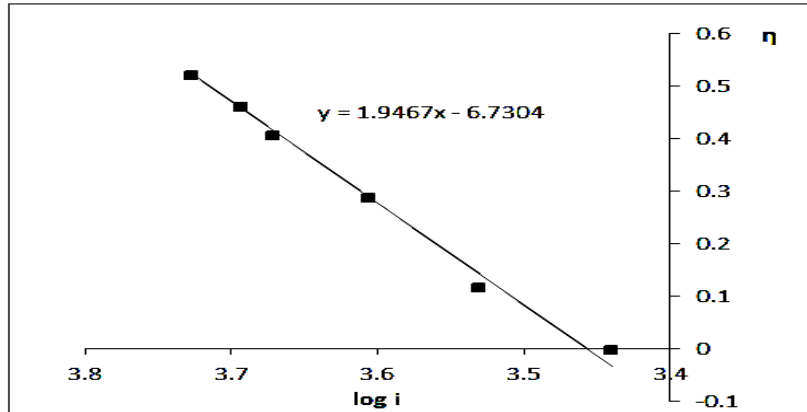
الشكل(114): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PNA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$) من أجل الموجة B

عند تركيز : $C_3 = 1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$



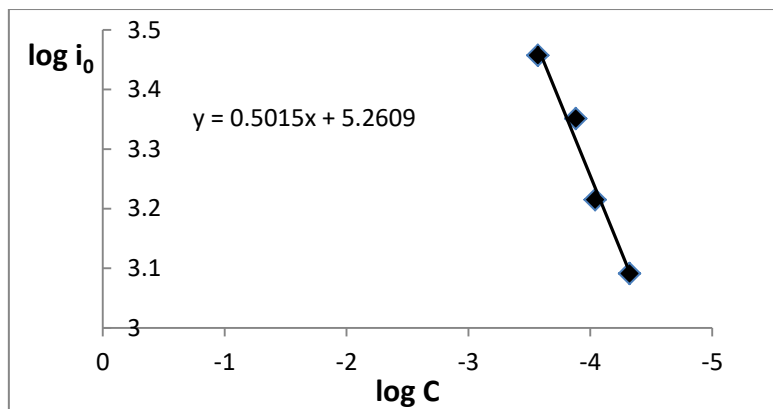
الشكل (115): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PNA) عند تركيز ($1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$) من أجل الموجة B

عند تركيز : $C_4 = 2.66 \times 10^{-4} \text{ M}$



الشكل (116): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PNA) عند تركيز ($2.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) من أجل الموجة B

مثلنا بيانياً تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز :

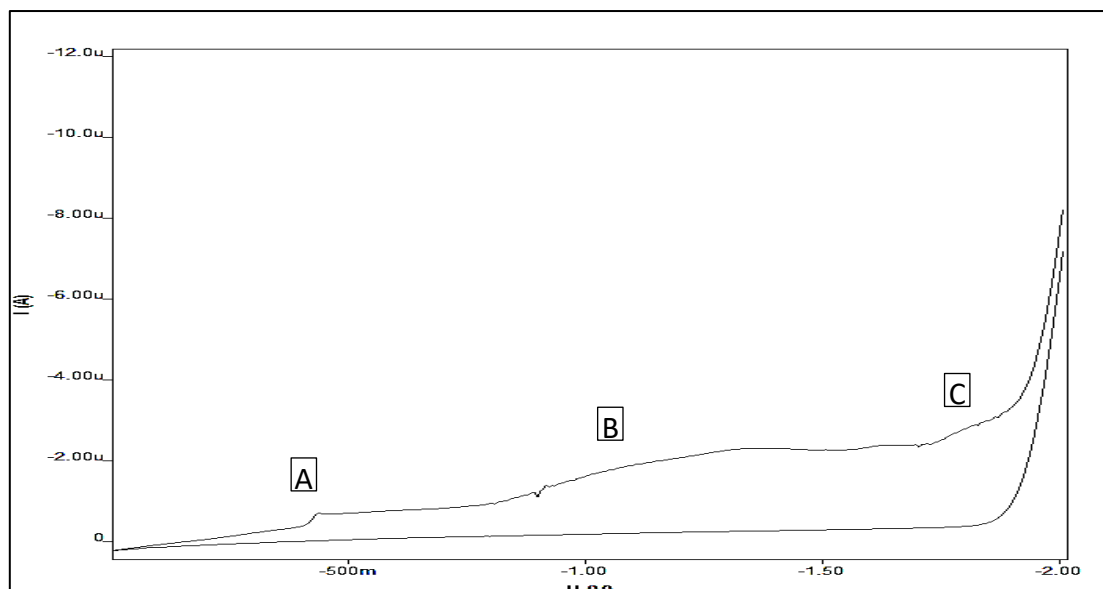


الشكل (117): تغيرات $\log i_0$ بدلالة $\log C$ من أجل كل تركيز لمركب (PNA) في الوسط المعتدل من أجل الموجة B

$$y = 0.5015x + 5.2609, \quad m = 0.5015, \quad \alpha = 0.4985$$

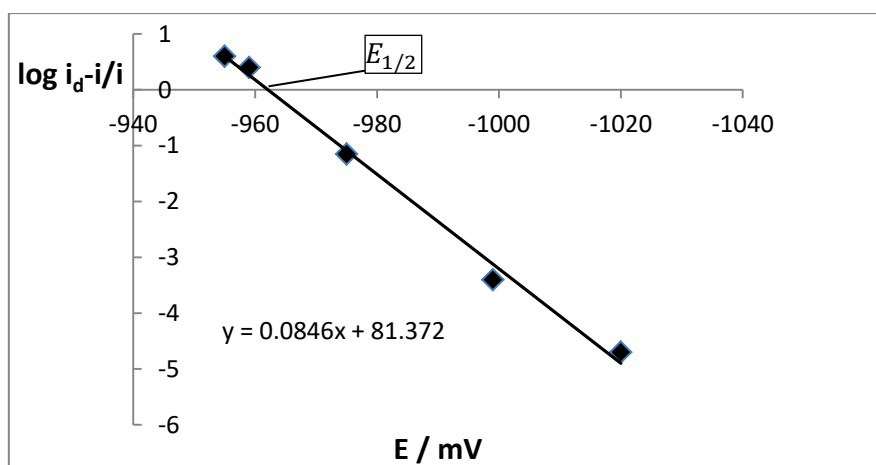
حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) في الوسط المعتدل :

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحوي (PNA) بتركيز $(1 \times 10^{-3} \text{ M})$ و الكهليليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، وضعنا (20 ml) من الكهليليت الداعم في الخلية ، وأضفنا إليها (1 ml) من محلول (PNA) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية $(4.76 \times 10^{-5} \text{ M})$ ، وبطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (118): إرجاع (PNA) بتركيز $(4.76 \times 10^{-5} \text{ M})$ في الوسط المعتدل بوجود الكهليليت الداعم (KCl 0.5M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر DC

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



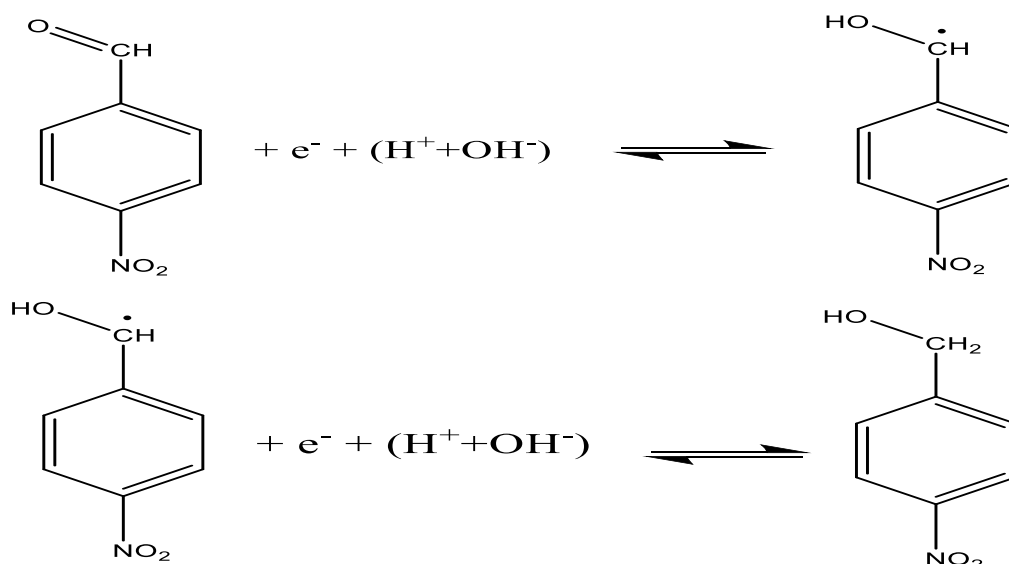
الشكل (119) : : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) بتركيز $(4.76 \times 10^{-5} \text{ M})$ في الوسط المعتدل بالنسبة للموجة (B)

$$y = 0.0846x + 81.372 , m = 0.0846 , n = 1.3 \approx 1 e^-$$

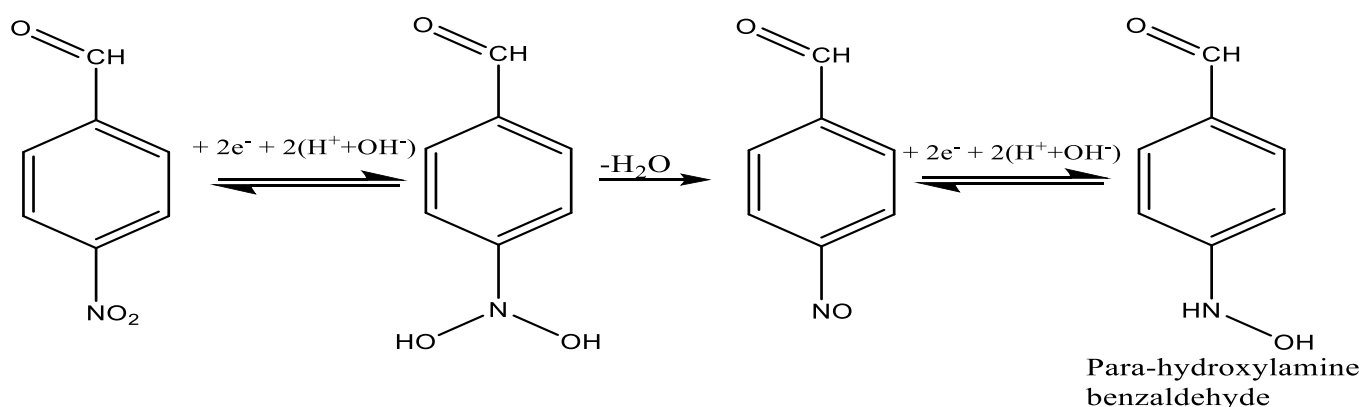
من الشكل (119) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة للقيمة (B) : $E_{1/2} = -963 \text{ mV}$.

إذاً القمة (B) و هي القمة الأولى من القمتين العائدتين لإرجاع الزمرة الألهيدية (—CH=O) تقابل انتقال إلكترون واحد إلى جزيء (PNA)، وبمقارنة الارتفاعات بين القمم من الشكل (112) نلاحظ أن ارتفاع القمة (C) يساوي تقريباً ارتفاع القمة (B) و بالتالي يمكن استنتاج أن عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (C) يساوي عدد الإلكترونات المحسوبة للقمة (B) أي ($1e^-$).

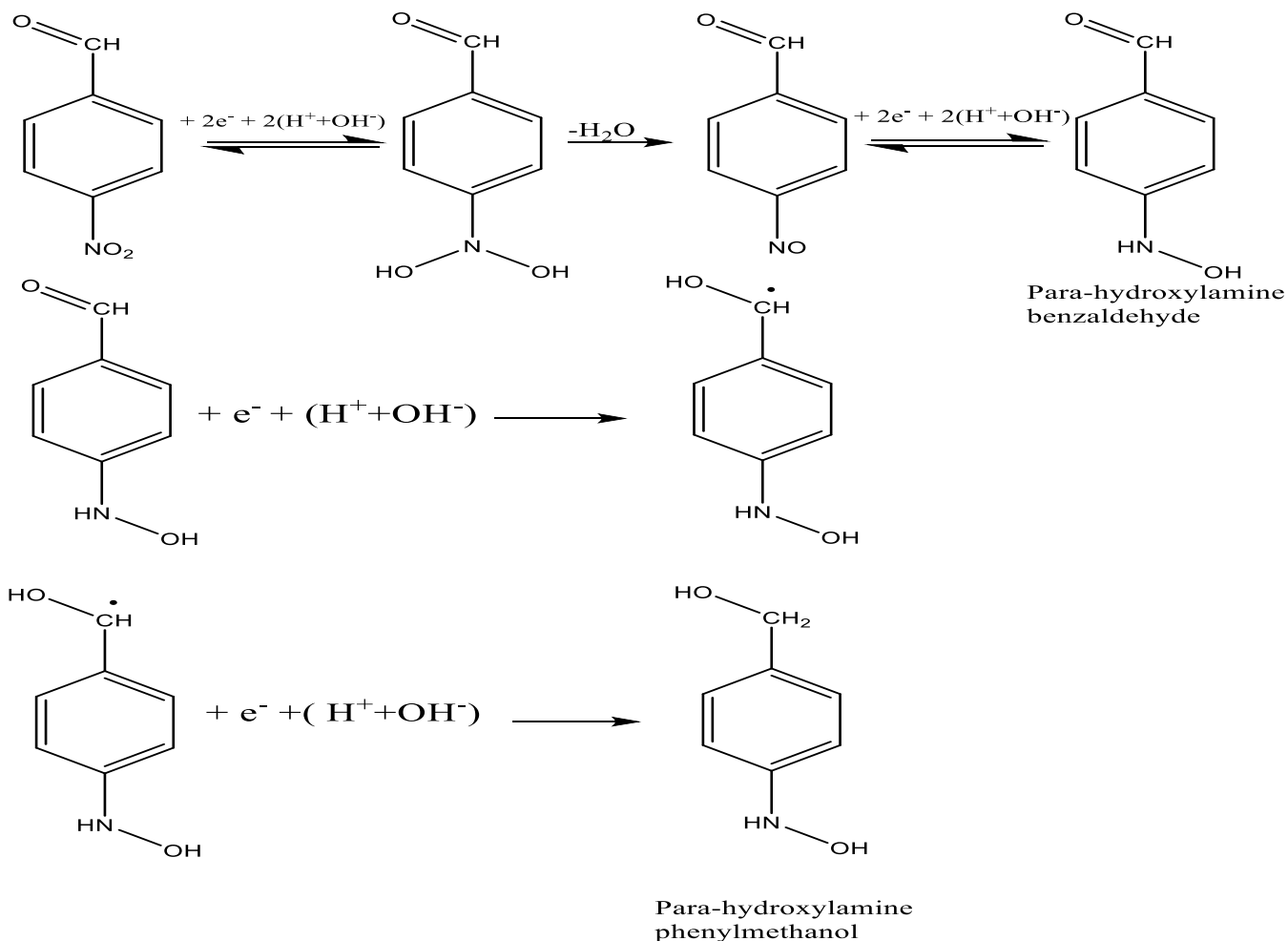
هذا يعني أنه في مركب (PNA) في الوسط المعتدل تنشط قمة إرجاع الزمرة الألهيدية إلى قمتين ، تقابل كل قمة انتقال إلكترون واحد ، أي الزمرة الألهيدية تُرجع بإلكترونين على مرحلتين :



أما بالنسبة للقمة A العائدة للإرجاع الكهركيميائي لزمرة (NO_2) و كما وجدنا سابقاً أنه في الوسط المعتدل (0.5 M KCl) تُرجع زمرة (NO_2) بأربع إلكترونات وفق الآلية :



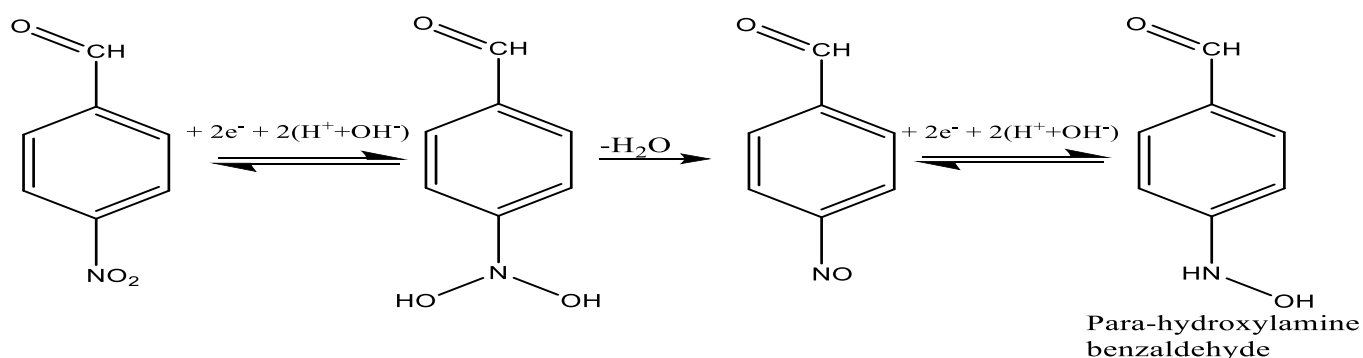
و بالتالي يمكننا اقتراح الآلية العامة الآتية للإرجاع الكهركيميائي لمركب PNA في الوسط المعتدل حسب الآلية :



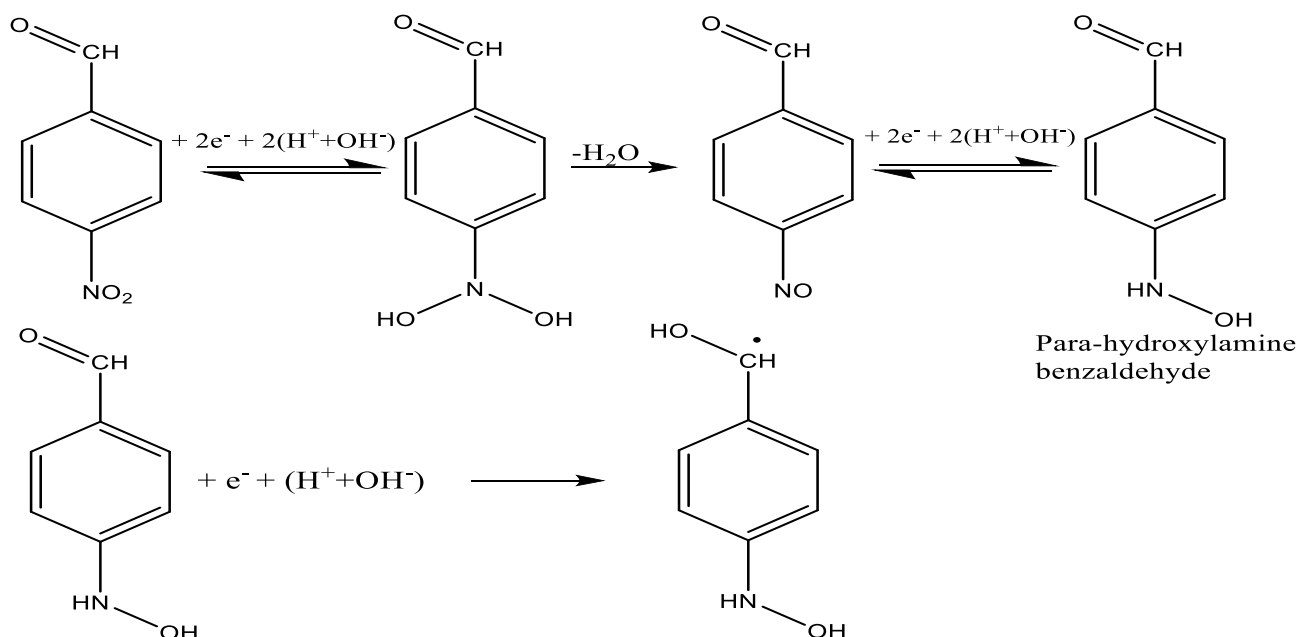
الانتقائية الكمونية:

من الشكل (112) نلاحظ أن القمة A الموافقة لإرجاع زمرة النيترو NO_2 بـ (4e^-) نحصل عليها عند كمون (-558.1 mV) و القمة B العائدة لإرجاع الزمرة الألدهيدية بـ (1e^-) نحصل عليها عند كمون (-1332 mV) ، و القمة C العائدة لإرجاع الزمرة الألدهيدية بـ (1e^-) نحصل عليها عند كمون (-1666 mV) .

وبالتالي لو أخذنا المعاملات الآتية : كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-600 mV) ، عند نفس التركيز و سرعة المسح سوف نحصل على القمة A فقط الموافقة لإرجاع زمرة النيترو NO_2 و بقاء الزمرة CHO دون إرجاع و بالتالي يتوقف التفاعل عند الحصول على مركب (4-هيدروكسيل أمين بنز ألدهيد) وفق الآلية :



و لو أخذنا المعاملات الآتية : كمون بداية الإرجاع (0.0 mV) ، كمون نهاية الإرجاع (-1400 mV) ، عند نفس التركيز و سرعة المسح ، سوف نحصل على القمتين (A , B) فقط الموافقتين لإرجاع زمرة NO₂ بـ (4e⁻) و إرجاع زمرة -CHO بـ (1e⁻) و بالتالي يمكن اقتراح الآلية الآتية:



و نحصل على جذر حر يمكن أن يتفاعل بسهولة لإعطاء نواتج جديدة.

دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو NO₂ على الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA):

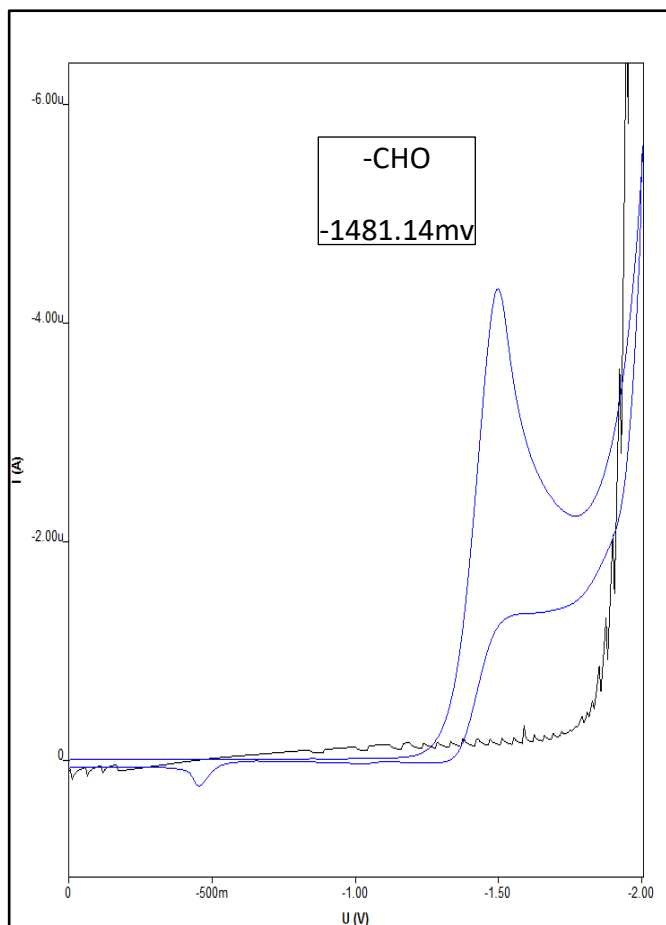
عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد (Ar - CHO) غير المستبدل في الوسط المائي المعتدل ، وجدنا أن الزمرة الألدهيدية تُرجع بـ (2e⁻) و بقمة واحدة (مرحلة واحدة) عند كمون (E = -1481.14 mV) .

وعند دراسة الإرجاع الكهروكيميائي لمركب بارا نترو بنز ألدهيد (Ar - CHO NO₂) الحاوي على زمرة NO₂ الساحبة ميزوميرياً في الموقع (بارا) بالنسبة للزمرة الألدهيدية في الوسط المائي المعتدل، وجدنا أن الزمرة الألدهيدية تُرجع بـ (2e⁻) و على مرحلتين حيث انشطرت القمة إلى قمتين تقابل كل قمة انتقال إلكترون واحد (E₁ = -1332 mV , E₂ = -1666 mV) :

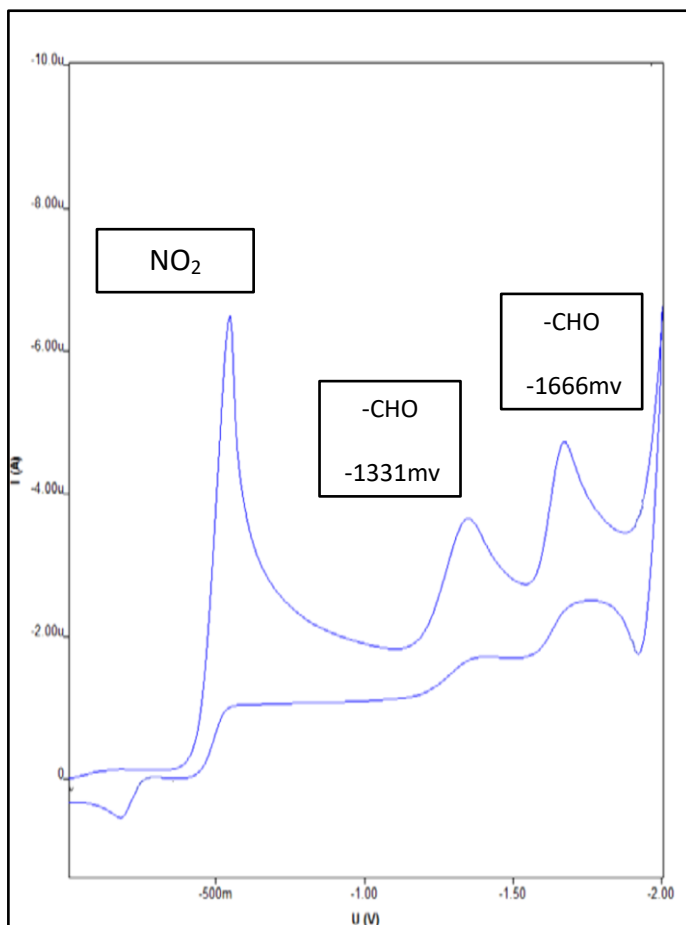
المركب	E (mV) -CHO		ملاحظات
BA	-1481.14		قمة واحدة
PNA	-1332	-1666	قمتين

الجدول (29): كمونات إرجاع الزمرة الألدهيدية (-CHO) في مركبات (BA) و (PNA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة في الوسط المعتدل

بالمقارنة بين الحالتين نلاحظ انزياح في كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية للإلكترون الأول نحو القيم الأقل سلبية ، و ذلك في مركب (PNA) الحاوي على الزمرة الساحبة ، مقارنة مع مركب (BA) غير المستبدل ، كما نلاحظ انشطار قمة الإرجاع إلى قمتين في المركب الحاوي على الزمرة الساحبة :



الشكل (120): إرجاع (BA) في الوسط المعتدل



الشكل (121): إرجاع (PNA) في الوسط المعتدل

التفسير:

نفسر الانزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية للإلكترون الأول نحو القيم الأقل سلبية ، وبالتالي زيادة سهولة الإرجاع عند وجود الزمرة NO_2 الساحبة للإلكترونات ميزوميرياً في الموقع بارا من الحلقة العطرية ، بأن الزمرة NO_2 ذات الفعل الميزوميري الساحب تعمل على سحب إلكترونات الرابطة الثنائية لذرات كربون الحلقة العطرية لكون ذرة (N) ذات كهروسلبية أعلى من ذرات كربون الحلقة العطرية ، و لوجود مراكز غير مشبعة بسبب الرابطة الثنائية ($\text{O}=\text{N}=\text{O}$) ، ينتج عن ذلك طنين بين الروابط الثنائية للحلقة العطرية و زمرة NO_2 و ترك شحنات موجبة على مواقع أورثو و بارا بينما لا تتأثر مواقع ميتا بعملية السحب [56]، و نتيجة لذلك تظهر شحنة موجبة على مواقع أورثو و بارا .

مما سبق نستنتج أن الزمرة الساحبة NO_2 تزيح كمون إرجاع الزمرة المدروسة إلى قيم أقل سلبية عند وجودها في الموقعين أورثو و بارا بالنسبة للزمرة الساحبة لأن الزمرة الساحبة تخفف الكثافة الإلكترونية في الموقعين أورثو و بارا و بالتالي تزداد سهولة الإرجاع.

هذا يعني أن الانزياح الحاصل في كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية للإلكترون الأول في مركب (PNA) نحو القيم الأقل سلبية بالمقارنة مع مركب (BA) غير المستبدل ، يعود إلى التأثير الميزوميري الساحب لزمرة النترو التي عملت على تخفيف الكثافة الإلكترونية في الموقع بارا حيث توجد الزمرة الألدهيدية.

انشطار قمة إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى قمتين ، يمكن أن يُعزى أيضاً لوجود زمرة NO_2 التي أُرجعت عند كمونات أقل سلبية ونتيجة لذلك تكون قد امتزجت بعض جزيئات بارا هيدروكسيل أمين بنز ألدهيد على سطح المسرى ، الأمر الذي يؤدي إلى عرقلة إرجاع الزمرة الألدهيدية ، و إرجاعها على مرحلتين ظهرتتا على شكل قمتين كاتوديتين تعبر كل قمة عن إلكترون واحد.

تأثير الفعل الميزوميري الساحب للزمرة الألدهيدية (-CHO) على الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو (NO_2) في مركب بارا نترو بنز ألدهيد (PNA):

تُرجع زمرة NO_2 في مركب نترو البنزن (NB) غير المستبدل في الوسط المائي المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية بـ ($4e^-$) عند كمون ($E = -845 \text{ mV}$) و نحصل على الهيدروكسيل أمين [2].

أما في المركب المدروس : بارا نترو بنز ألدهيد (PNA) الحاوي على الزمرة الألدهيدية (-CHO) الساحبة ميزوميريا و الموجودة في الموقع بارا بالنسبة لزمرة النترو ، نلاحظ أن الزمرة NO_2 قد أُرجعت بـ ($4e^-$) و لكن عند كمون (-558.1 mV) و نحصل على الهيدروكسيل أمين :

المركب	E (NO_2)/mV
NB	-845
PNA	-558.1

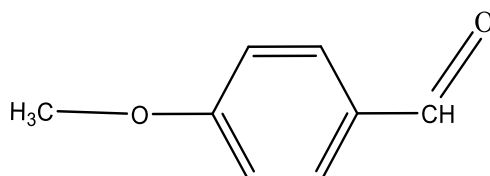
الجدول (30): كمون إرجاع زمرة NO_2 في مركبات (NB) و (PNA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة في الوسط المعتدل

بالمقارنة بين الحالتين ، نجد أن كمون إرجاع زمرة النترو في مركب (PNA) قد انزاح إلى القيم الأقل سلبية أي ازدادت سهولة إرجاع زمرة (NO_2) بالمقارنة مع مركب نترو البنزن غير المستبدل.

نفسر ذلك بوجود زمرة (-CHO) التي تمارس فعل ميزوميري ساحب ، حيث توجد زمرة NO_2 في مركب (PNA) في الموقع بارا بالنسبة للزمرة الساحبة (-CHO) [56] ، و بما أن الزمرة الساحبة (-CHO) تخفف الكثافة الإلكترونية في الموقع بارا ، فإن هذا يؤدي إلى زيادة سهولة إرجاع زمرة NO_2 و بالتالي انزياح كمون الإرجاع نحو القيم الأقل سلبية.

5-1-2-2- تأثير الزمر المانحة (الإرجاع الكهركيميائي لمركب 4- ميتوكسي بنز ألدهيد):

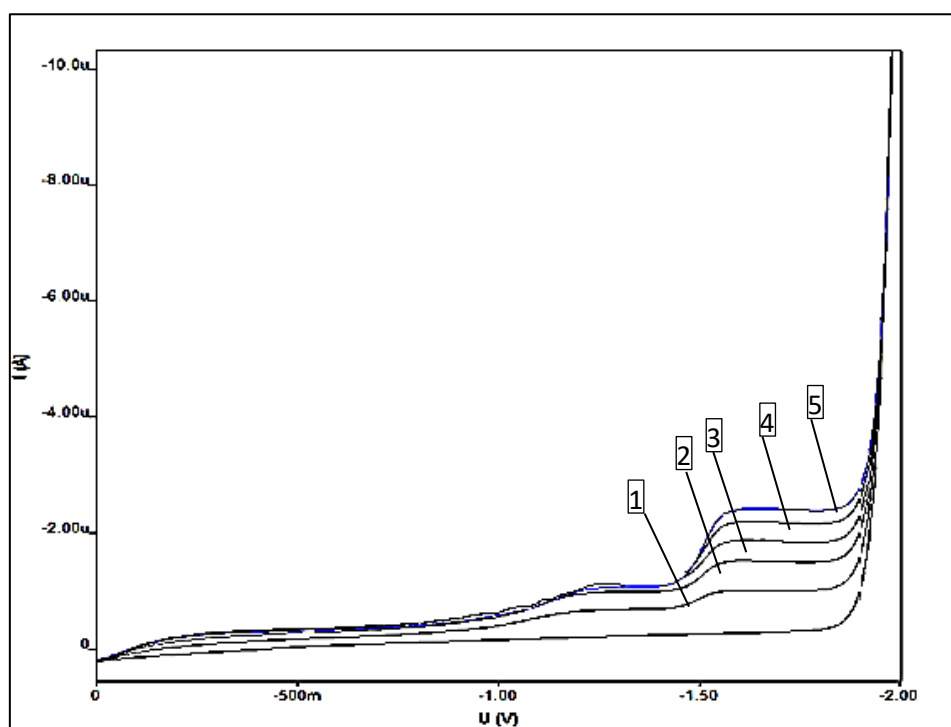
من أجل دراسة تأثير وجود الزمر المانحة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية في مركب البنز ألدهيد و وعلى كمونات الإرجاع ، عدد الإلكترونات المتبادلة و النواتج ، قمنا باختيار مركب (بارا ميتوكسي بنز ألدهيد) (MBA) الحاوي على الزمرة الإيثيرية (O-CH₃) في الموقع (بارا) من حلقة البنزن بالنسبة للزمرة الألدهيدية ، حيث تبدي الزمرة (O-CH₃) فعل ميزوميري مانح (+M).



قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA) على مسرى الزئبق القطار و اقترح الآلية التي يتم بها التفاعل و معادلة التفاعل الحاصل ، وذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات (n) المنقلة في العملية المسروية الحاصلة باستخدام معادلة (نرنست) من أجل ذلك كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α) ، قمنا بتحضير سلسلة عيارية من (MBA) بالتراكيز الآتية:

$$C_1 = 4.76 \times 10^{-5} , C_2 = 9.09 \times 10^{-5} , C_3 = 1.304 \times 10^{-4} , C_4 = 2 \times 10^{-4} , C_5 = 2.85 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

و ذلك في خلية تحوي الكهليلت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا ماء ثنائي التقطير في التحضير و اعتمدنا الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومتريّة الحلقية (CV)، بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :

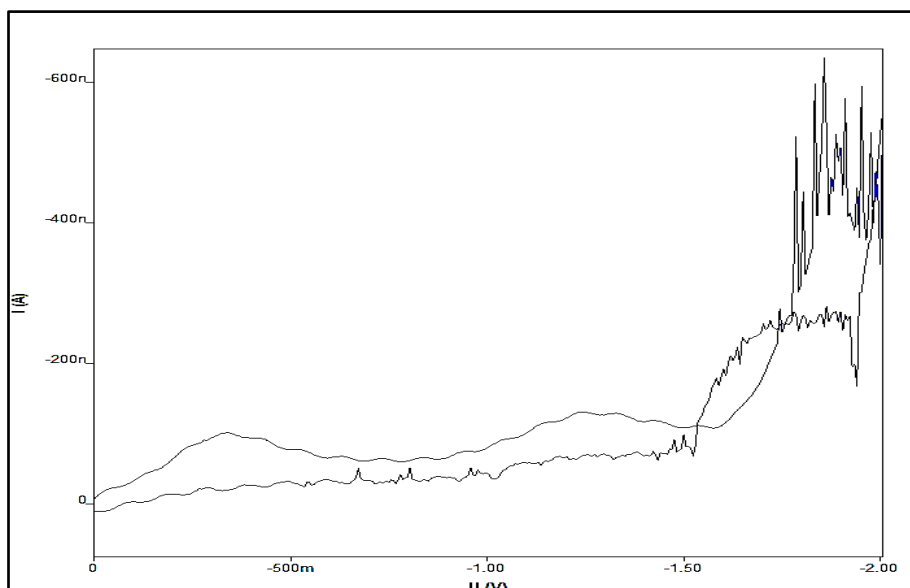


الشكل (122) : المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (MBA) في الوسط المائي المعتدل على

مسرى الزئبق القطار :

$$1- 4.76 \times 10^{-5} , 2- 9.09 \times 10^{-5} , 3- 1.304 \times 10^{-4} , 4- 2 \times 10^{-4} , 5- 2.85 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حصلنا على قمة بولاروغرافية واحدة ، كما هو موضح في الشكل الآتي:

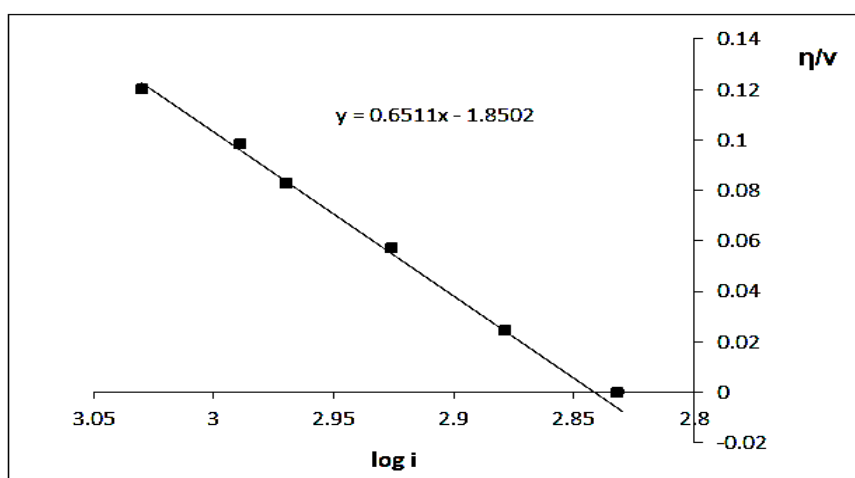


الشكل (123): الإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز $(2.85 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الشكلين (122 و 123) أن مركب (MBA) يُظهر قمة بولاروغرافية واحدة، و بالنظر إلى صيغة المركب المدروس نلاحظ أن المركب يحوي زمرة واحدة قابلة للإرجاع على المسرى الزئبقي ضمن الشروط المختارة ، وهي الزمرة الألدهيدية $(-\text{CH}=\text{O})$ و بالتالي القمة الظاهرة تعود لإرجاع الزمرة الألدهيدية .

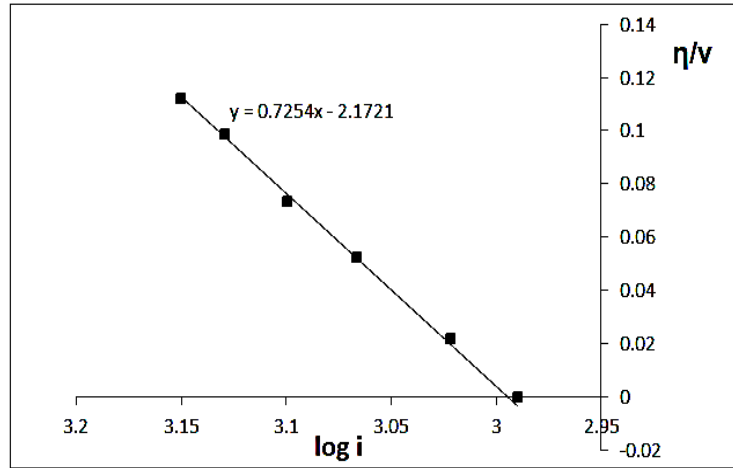
مثّلنا بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز :

عند تركيز : $C_1 = 4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$



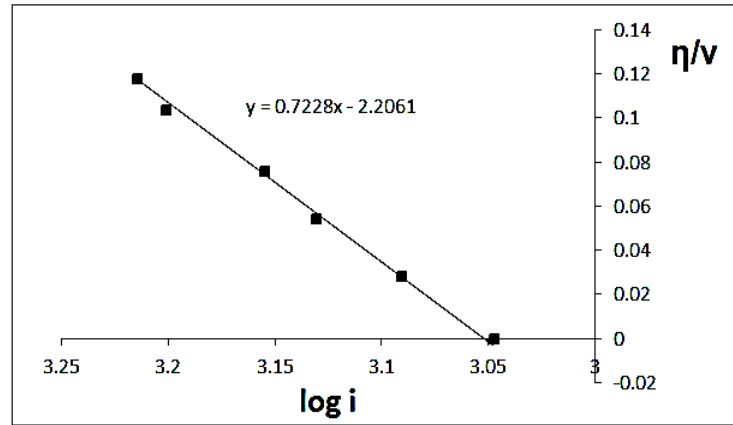
الشكل (124): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (MBA) عند تركيز $(4.76 \times 10^{-5} \text{ M})$

عند تركيز : $C_2 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$



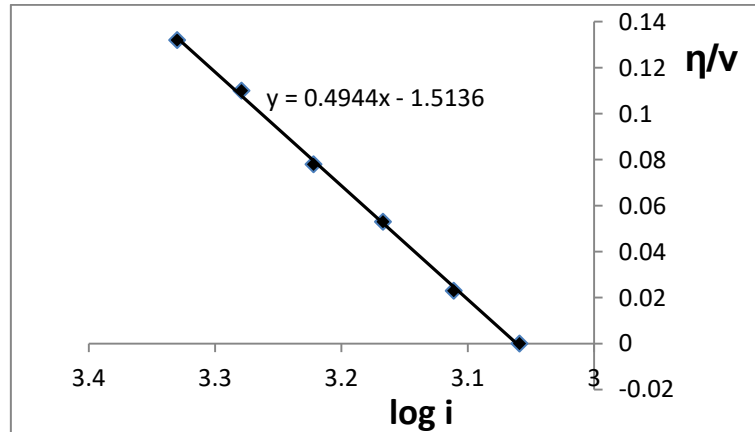
الشكل (125): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (MBA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_3 = 1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$



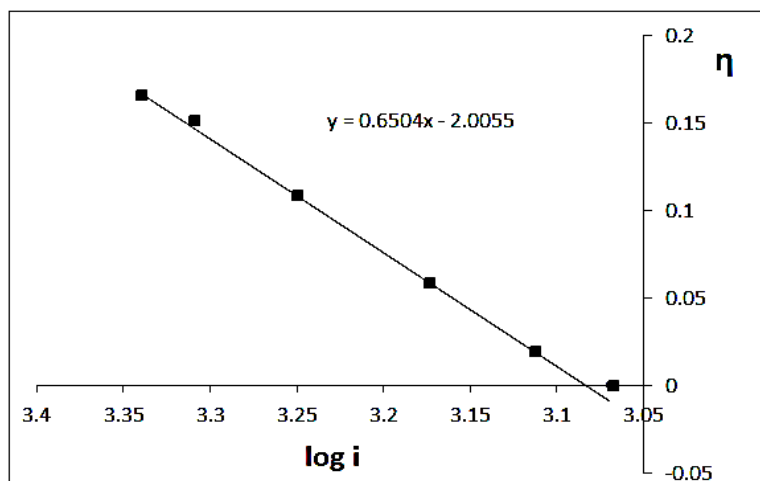
الشكل (126): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (MBA) عند تركيز ($1.304 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_4 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$



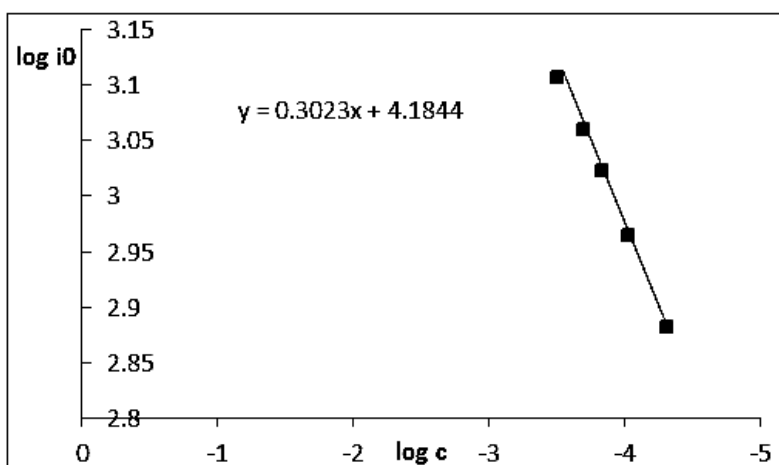
الشكل (127): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (MBA) عند تركيز ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_5 = 2.85 \times 10^{-4} \text{ M}$



الشكل (128): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (MBA) عند تركيز ($2.85 \times 10^{-4} \text{ M}$)

مثلاً بيانياً تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (MBA) في الوسط المعتدل:

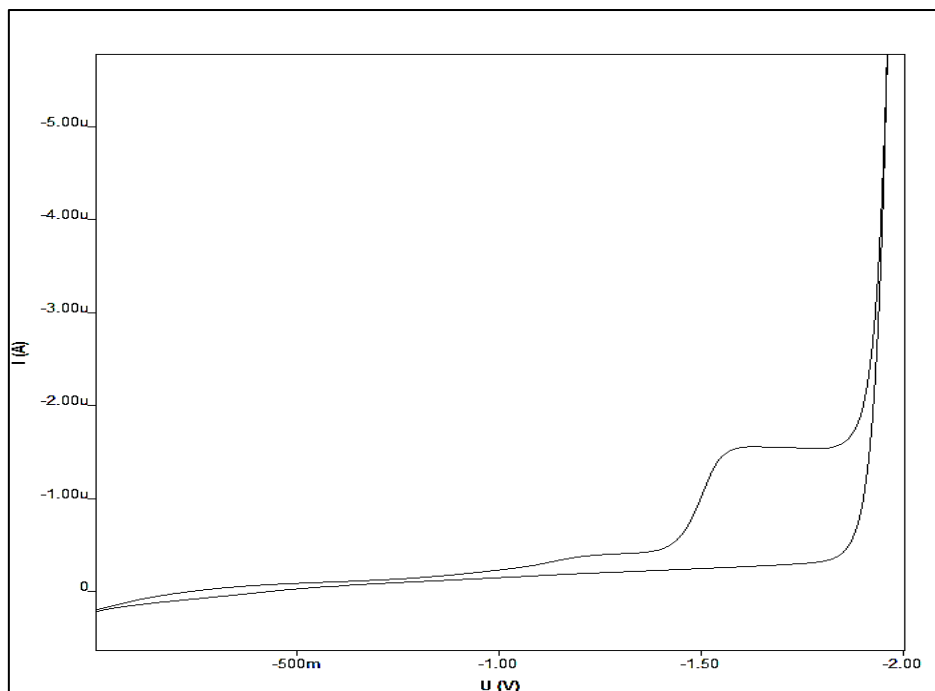


الشكل (129) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (MBA) في الوسط المعتدل

$$y = 0.3023x + 4.1844 / m = 0.3023 / \alpha = 0.6977$$

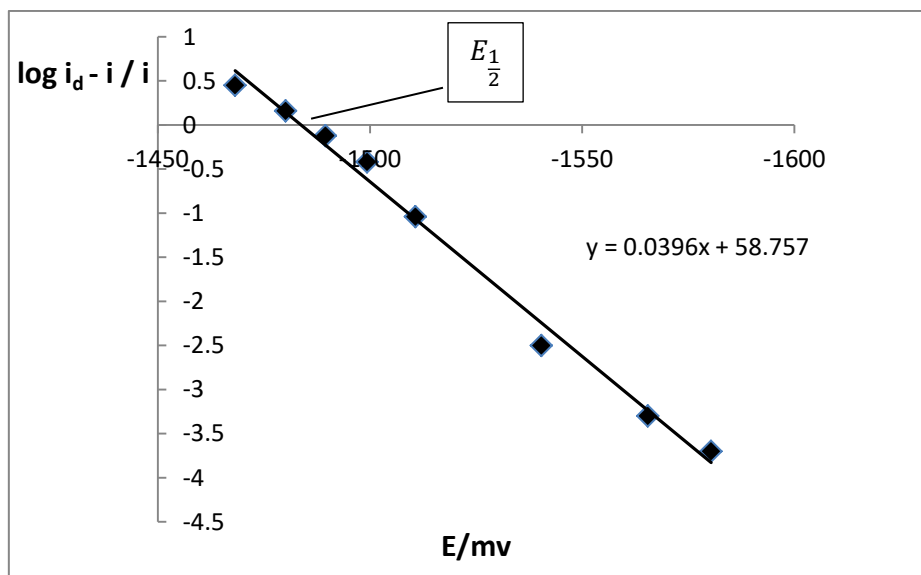
حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA) في الوسط المعتدل:

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحوي (MBA) بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) و الكهروليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، وضعنا (20 ml) من الكهروليت الداعم في الخلية ، وأضفنا إليها (5 ml) من محلول (MBA) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) ، وبطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (130) : إرجاع (MBA) بتركيز $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم (KCl 0.5 M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)

و 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 خط مستقيم كما هو موضح في الشكل الآتي :

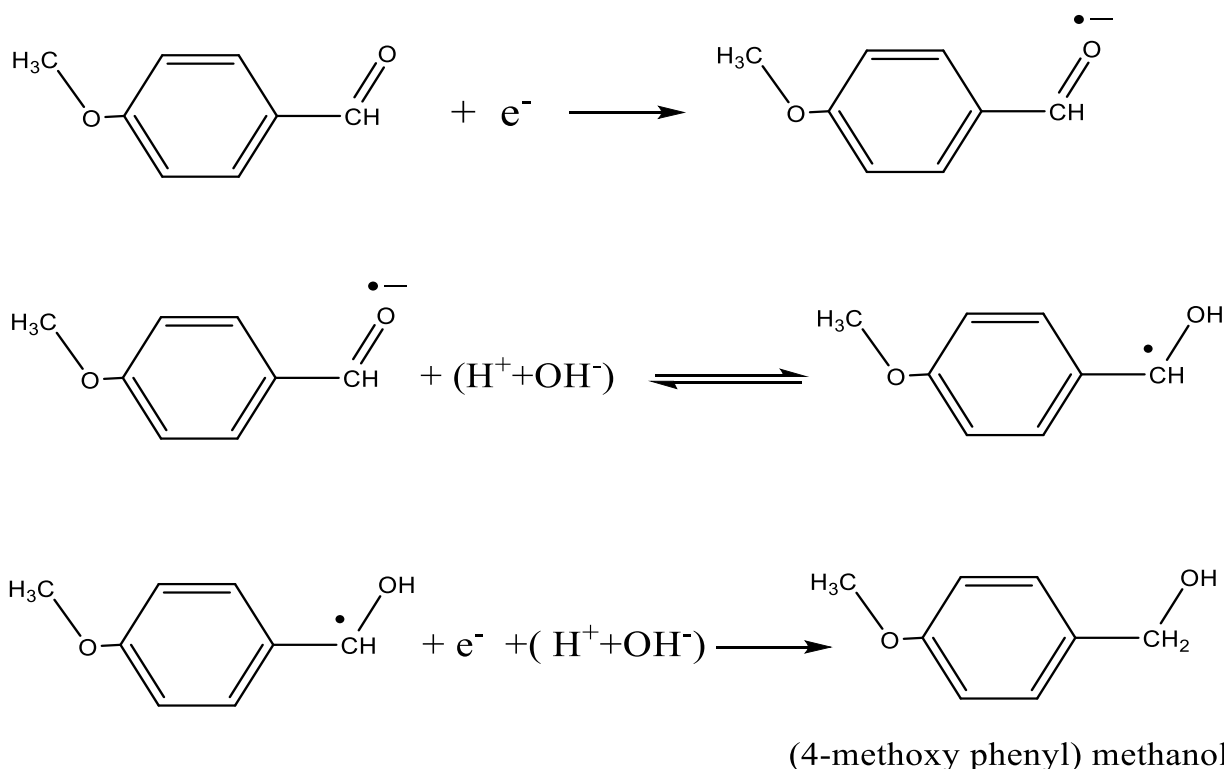


الشكل (131) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA) بتركيز $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل

$$y = 0.0396x + 58.757 \quad / \quad m = 0.0396 \quad / \quad n = 2.13 \approx 2 e^-$$

من الشكل (131) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة : $E_{1/2} = -1484.6 \text{ mV}$.

هذا يعني أن الزمرة الألدهيدية (—CH=O) في مركب (MBA) تُرجع بـ ($2e^-$) و بمرحلة واحدة على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل ، وبالتالي يمكن اقتراح الآلية الآتية لتفاعل الإرجاع الحاصل :



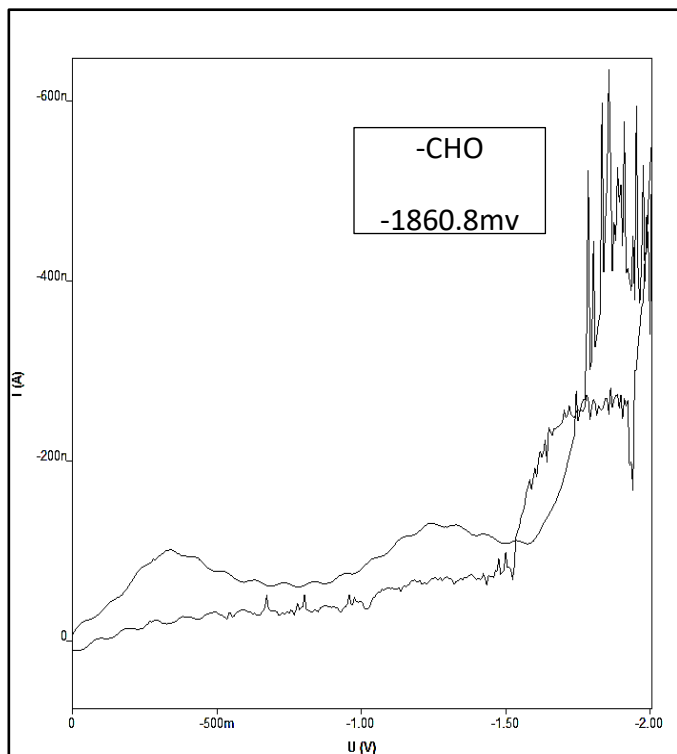
دراسة تأثير الفعل الميزوميري المانع للزمرة ($\text{O}-\text{CH}_3$) على الإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA):

عند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد (BA) غير المستبدل في الوسط المائي المعتدل ، وجدنا أن الزمرة الألدهيدية تُرجع بـ ($2e^-$) و بقيمة واحدة عند كمون ($E = -1481.14 \text{ mV}$) .

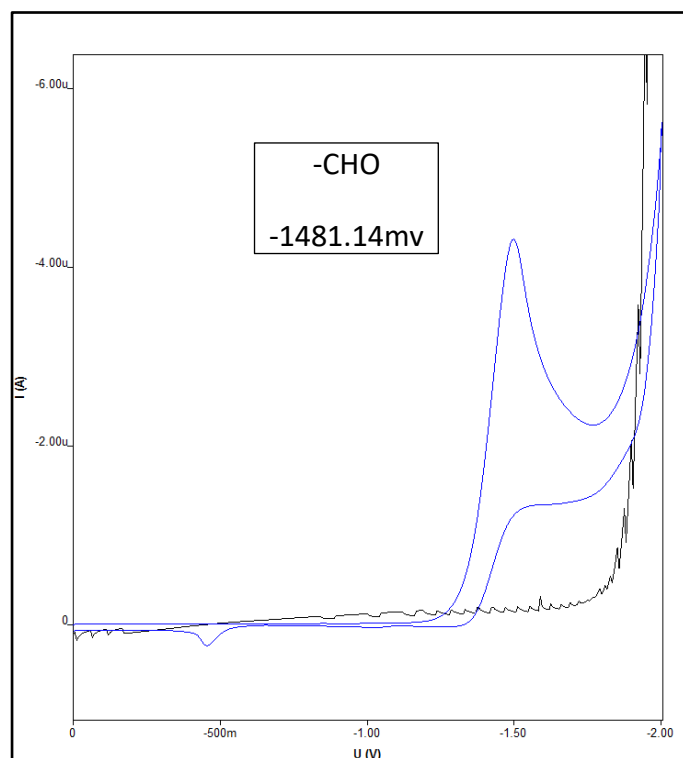
وعند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا ميتوكسي بنز ألدهيد (MBA) الحاوي على زمرة ($\text{O}-\text{CH}_3$) المانحة ميزوميرياً في الموقع (بارا) بالنسبة للزمرة الألدهيدية في الوسط المائي المعتدل ، و جدنا أن الزمرة الألدهيدية تُرجع بـ ($2e^-$) و بمرحلة واحدة و عند كمون إرجاع ($E = -1860.8 \text{ mv}$) :

المركب	E (mV) -CHO	ملاحظات
BA	-1481.14	قمة واحدة
MBA	-1860.8	قمة واحدة

الجدول (31): مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الألدهيدية (—CHO) في مركبات (BA) و (MBA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة



الشكل (133) : إرجاع (MBA) في الوسط المعتدل



الشكل (132) : إرجاع (BA) في الوسط المعتدل

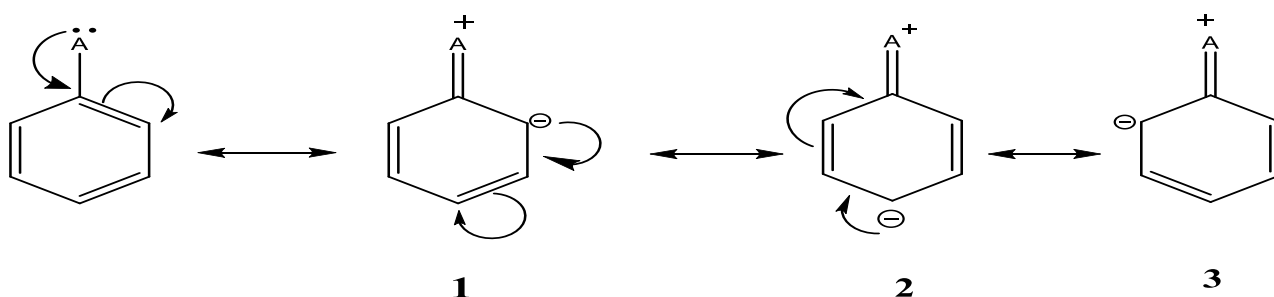
بالمقارنة بين الحالتين نلاحظ انزياح واضح في كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية نحو القيم الأكثر سلبية و ذلك في مركب (MBA) الحاوي على الزمرة المانحة ميزوميرياً مقارنة مع مركب (BA) غير المستبدل.

التفسير :

انزياح كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى القيم الأكثر سلبية عند وجود الزمرة المانحة ميزوميرياً يشير إلى زيادة صعوبة الإرجاع بوجود الزمرة المانحة ، ويمكن أن نفسّر ذلك كما يلي:

وجود زوج من الإلكترونات الحرة غير المشاركة في تشكيل الرابطة في الزمرة ($-O-CH_3$) على ذرة الأكسجين المجاورة لذرات كربون غير مشبعة في الحلقة العطرية ، يساعد على دخول زوج الإلكترونات في طنين مع الحلقة العطرية بسبب وجود مراكز غير مشبعة مجاورة ، ما يجعل كل من المواقع أورثو ، و بارا ذات كثافة إلكترونية أكثر من مواقع ميتا حيث لا تتأثر مواقع ميتا بعملية المنح هذه [56]

إذاً الزمر المانحة (الدافعة) للإلكترونات تقوم بدفع الإلكترونات إلى الحلقة العطرية إلى مواقع أورثو و بارا و تجعلها ذات شحنة سالبة نسبياً أما الموقع ميتا فلا يتأثر بعملية منح (دفع) الإلكترونات:



يُلاحظ من التراكيب الطينية (1 و 2 و 3) أن الشحنة السالبة متركزة في مواقع أورثو و بارا و أورثو على التوالي نتيجة التأثير الميزوميري ، أما الموقع ميتا فلا يتأثر بالعملية، و بما أن الزمرة الألهيدية التي تُعتبر مركز تفاعل الإرجاع لأنها سوف تستقبل البروتون ، تقع في الموقع بارا بالنسبة للزمرة المانحة ($-O-CH_3$) فإن الفعل الميزوميري المانح للزمرة المانحة سوف يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على الزمرة الألهيدية ، و بالتالي سوف تزداد أساسية المركب ، أي تزداد صعوبة اكتساب الزمرة الألهيدية للإلكترونات في عملية الإرجاع ، مما يؤدي إلى زيادة صعوبة الإرجاع وبالتالي انزياح كمون إرجاع الزمرة الألهيدية إلى كمونات أكثر سلبية.

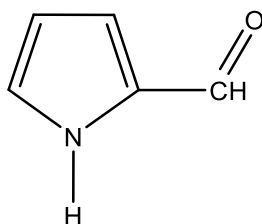
نتيجة :

الزمر المانحة للإلكترونات ، تزيح كمون إرجاع الزمرة الألهيدية نحو الكمونات الأكثر سلبية في حال كانت موجودة في الموضعين أورثو أو بارا ، أما عندما توجد في الموقع ميتا ، فإنها لا تتأثر لأن الزمرة المانحة تزيد الكثافة الإلكترونية في الموقعين أورثو و بارا فقط ، الأمر الذي يزيد من صعوبة الإرجاع لهذا سوف نحتاج إلى تطبيق كمونات أكثر سلبية.

أما عندما توجد الزمرة المدروسة في الموقع ميتا بالنسبة للزمرة المانحة ، فإن الكثافة الإلكترونية تكون مخففة لذلك لا تتطلب الزمرة المدروسة تطبيق كمونات عالية.

5-1-3- تأثير الذرة المغيرة :

قمنا في هذا الجزء بدراسة تأثير وجود ذرة مغيرة في الحلقة العطرية مثل ذرة الآزوت (N) ، على كمون و آلية إرجاع الزمرة الألهيدية ($-CH=O$) ، من أجل ذلك اخترنا مركب (Pyrol-2-carbxaldehyde) :



الحاوي على الذرة المغيرة (N) بالإضافة للزمرة الألهيدية في الموقع (2) بالنسبة للذرة المغيرة.

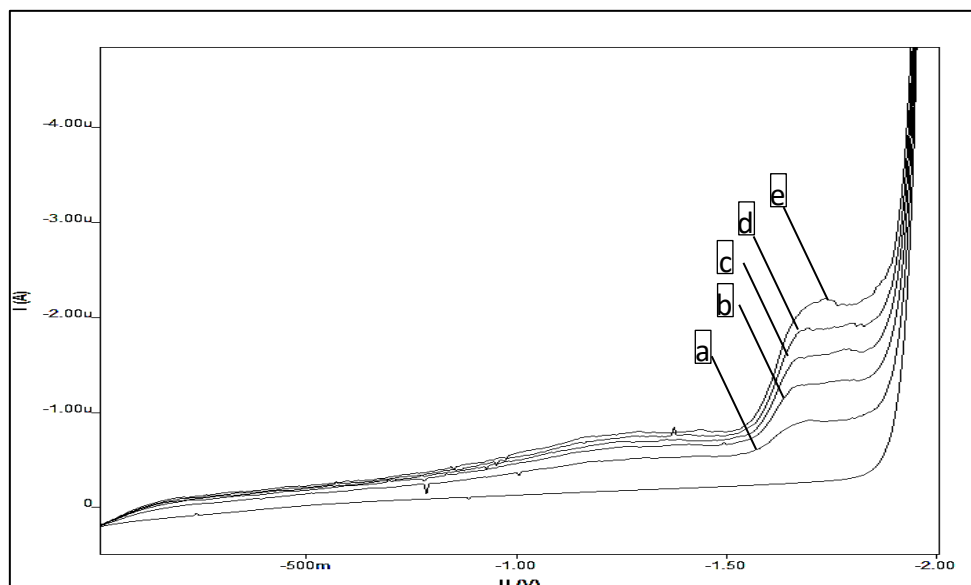
5-1-3-1- دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PA) (Pyrol-2-carbxaldehyde) :

قمنا في البداية بحساب معامل نقل الشحنة (α) ، بتحضير سلسلة عيارية من محلول (PA) وفق التراكيز :

$$C_1 = 4.76 \times 10^{-5} , C_2 = 9.09 \times 10^{-5} , C_3 = 1.304 \times 10^{-4} , C_4 = 1.66 \times 10^{-4} , C_5 = 2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

و ذلك في خلية تحوي الكهليلت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV) .

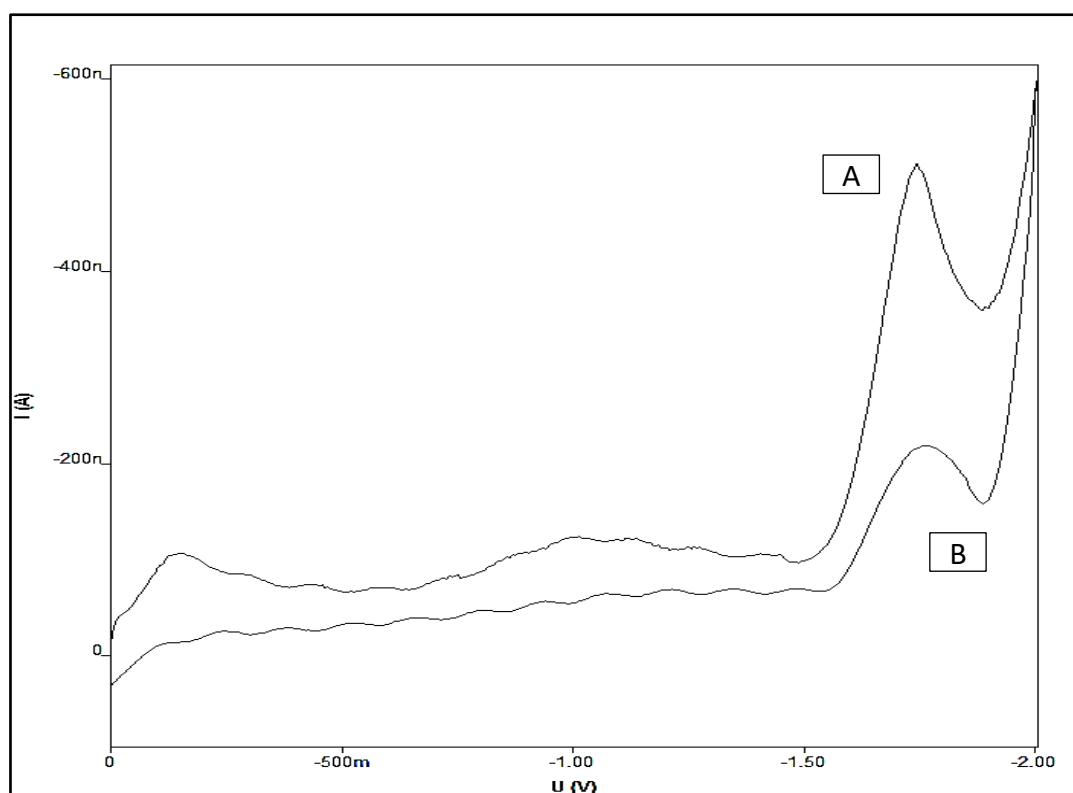
بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (134) : المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PA) في الوسط المائي المعتدل على مسرى الزئبق القطار

a- 4.76×10^{-5} , b- 9.09×10^{-5} , c- 1.304×10^{-4} , d- 1.66×10^{-4} , e- $2 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

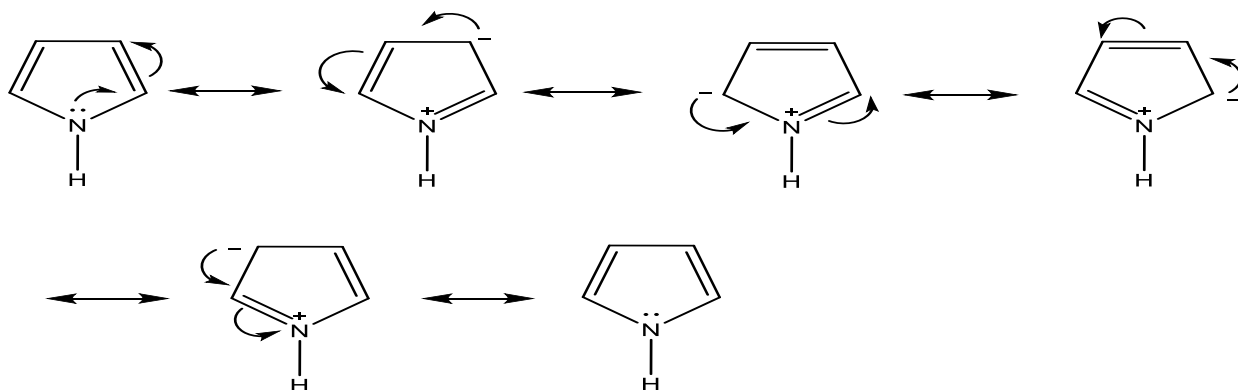
على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl / Cl^- معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حصلنا على قمة بولاروغرافية واضحة المعالم ، كما هو موضح في الشكل الآتي:



الشكل(135): الإرجاع الكهروكيميائي لمركب (PA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى

قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الأشكال (134 و 135) ظهور قمة إرجاع واحدة واضحة المعالم و ذلك عند الإرجاع الكهركيميائي لمركب (Pyrol-2-carbxaldehyde) في الوسط المائي المعتدل، ونظراً للطابع العطري للبيروك الذي يسبب صعوبة هدرجة حلقاته العطرية ضمن مجال الكمون المدروس ، ونظراً لمشاركة الزوج الإلكتروني الحر على ذرة (N) في تشكيل النظام العطري (ستة إلكترونات من النمط π) حسب قاعدة هيوكل ، مما يؤدي إلى فقدان الخاصية العطرية في حال برتنة الذرة (N) :



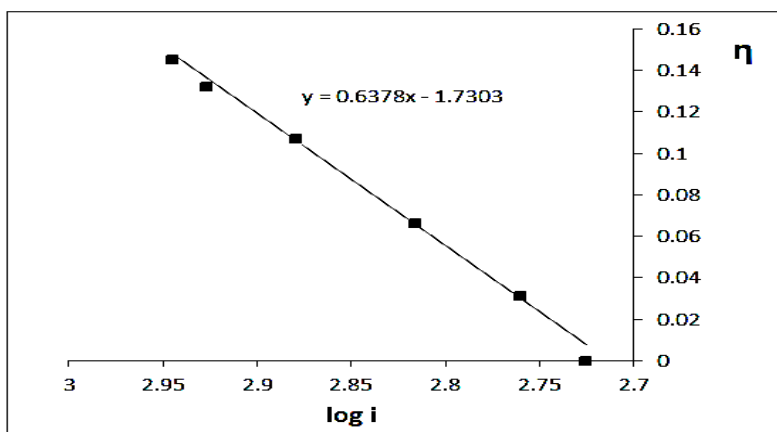
الصيغ الطنينية للبيروك [81]

مما سبق و بالإضافة إلى النتائج السابقة التي حصلنا عليها عند دراسة إرجاع الزمرة الألدهيدية من حيث المجال الكموني الذي ظهرت فيه قمة إرجاع الزمرة الألدهيدية ، يمكننا الحكم أن قمة الإرجاع (A) الظاهرة عند الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PA) تعود لإرجاع الزمرة الألدهيدية فقط .

أما القمة (B) التي تقابل كمون أكسدة يمكن ان تكون عائدة لأكسدة البيروك ، لأنه و بالاعتماد على الأشكال الطنينية للبيروك نلاحظ تولد شحنة موجبة على ذرة (N) و بالتالي يمكن أن تحدث عملية نزع بروتون من ذرة (N) دون فقدان الخاصية العطرية كما أن البيروك الناتج بعد فقدان البروتون (أنيون له الصفة العطرية) مما يؤدي إلى استقراره.

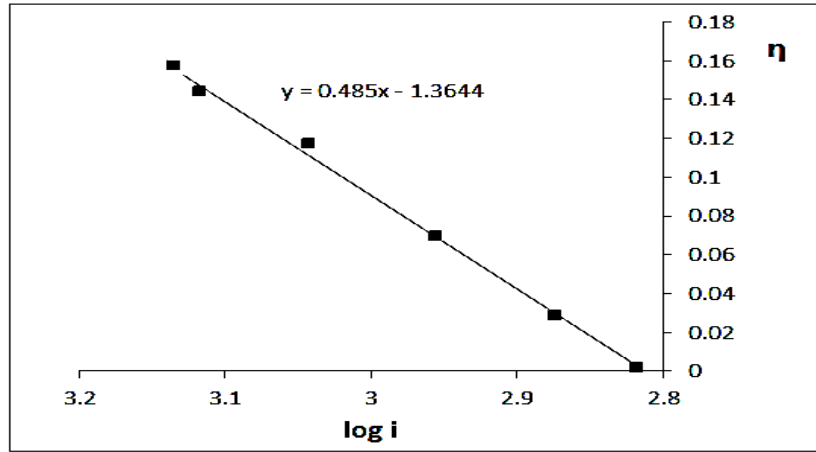
مثلنا بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز :

عند تركيز : $C_1 = 4.76 \times 10^{-5} M$



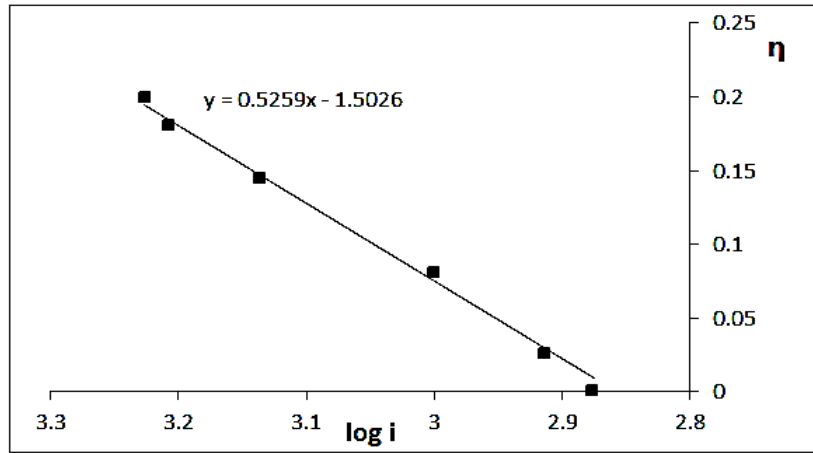
الشكل (136): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} M$)

عند تركيز : $C_2 = 9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$



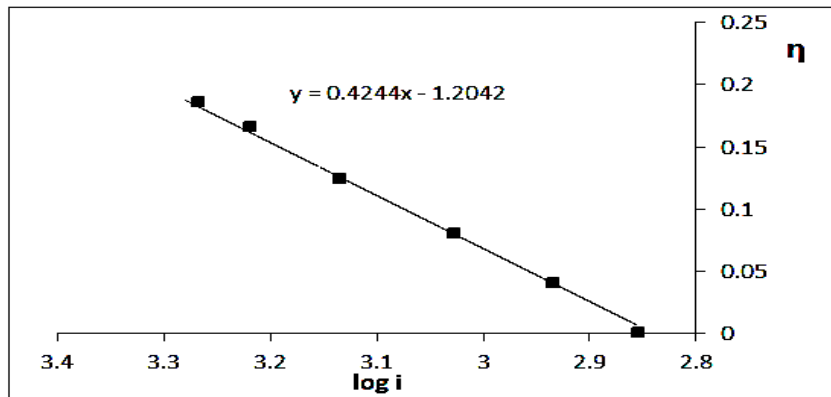
الشكل (137): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_3 = 1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$



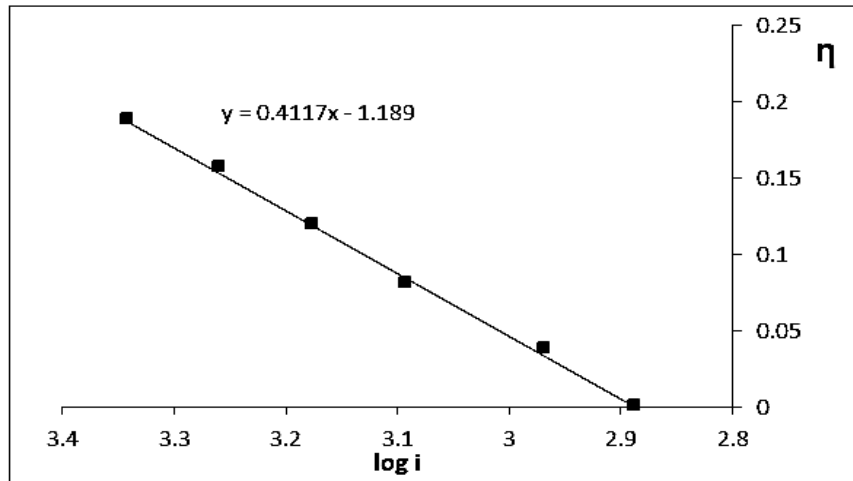
الشكل (138): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_4 = 1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$



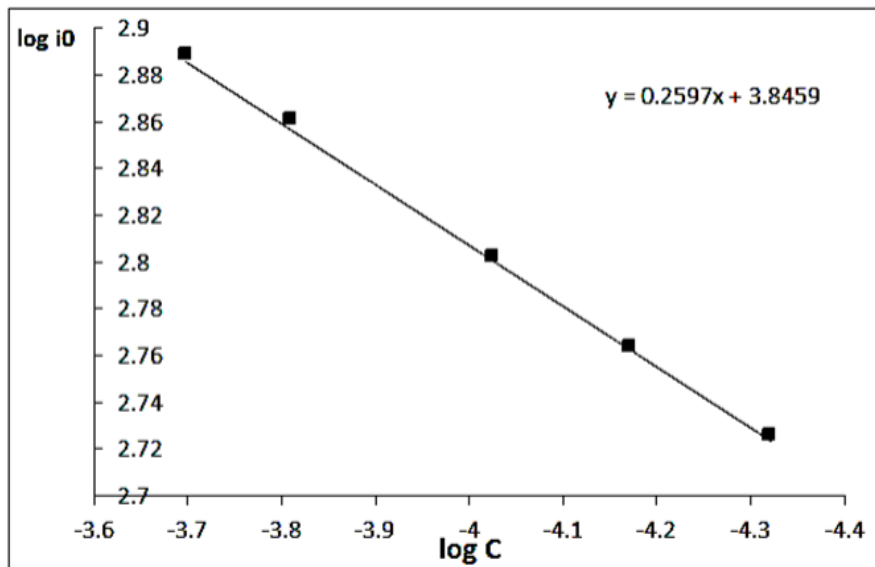
الشكل (139): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_5 = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$



الشكل (140): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$)

مثلاً بيانياً تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (PA) في الوسط المعتدل:

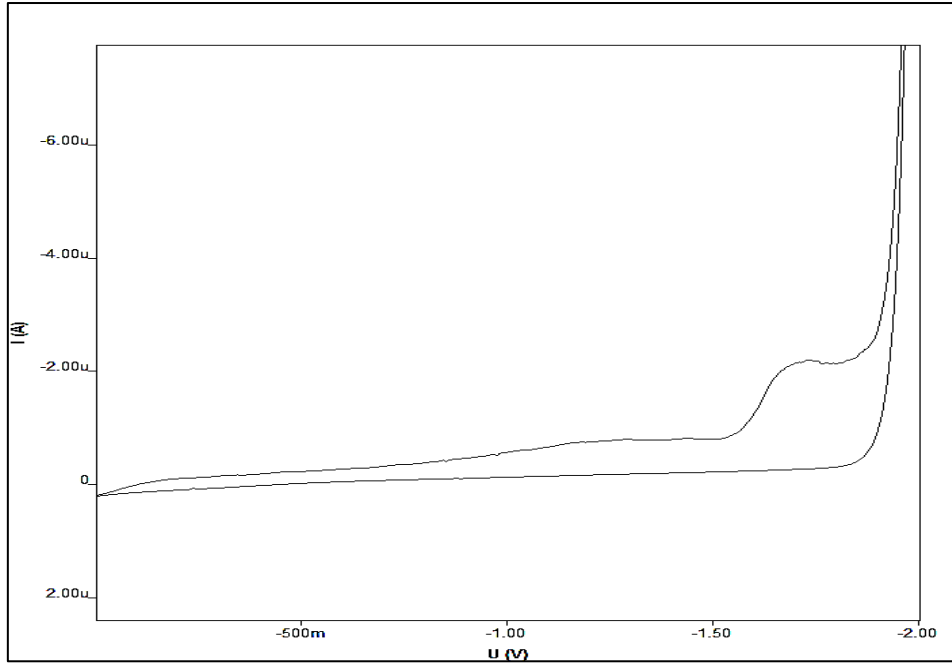


الشكل (141): تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (PA) في الوسط المعتدل

$$y = 0.2597x + 3.8459, m = 0.2597, \alpha = 1 - m, \alpha = 0.7403$$

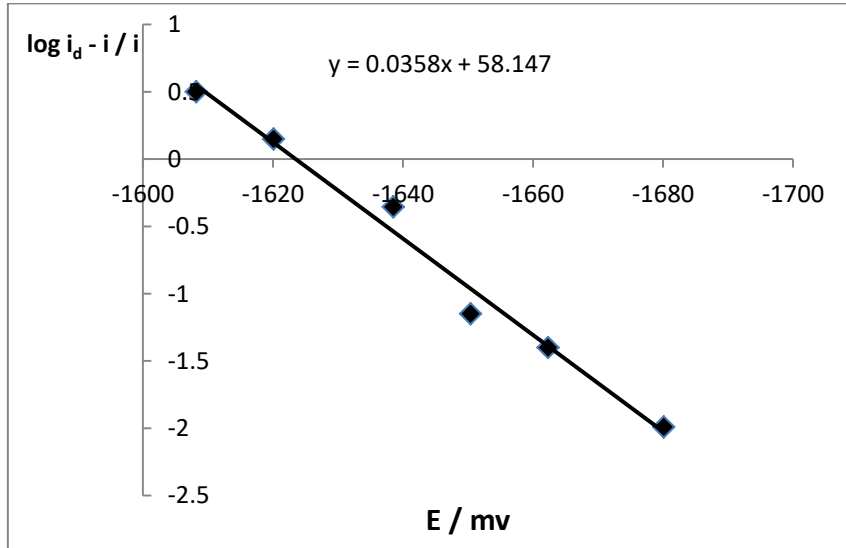
حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PA) في الوسط المعتدل:

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحوي (PA) بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) والكهرليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم في الخلية ، وأضفنا إليها (5 ml) من محلول (PA) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) ، وبطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (142) : إرجاع (PA) بتركيز $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم (KCl 0.5 M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)

و 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 خط مستقيم كما هو موضح في الشكل الآتي :

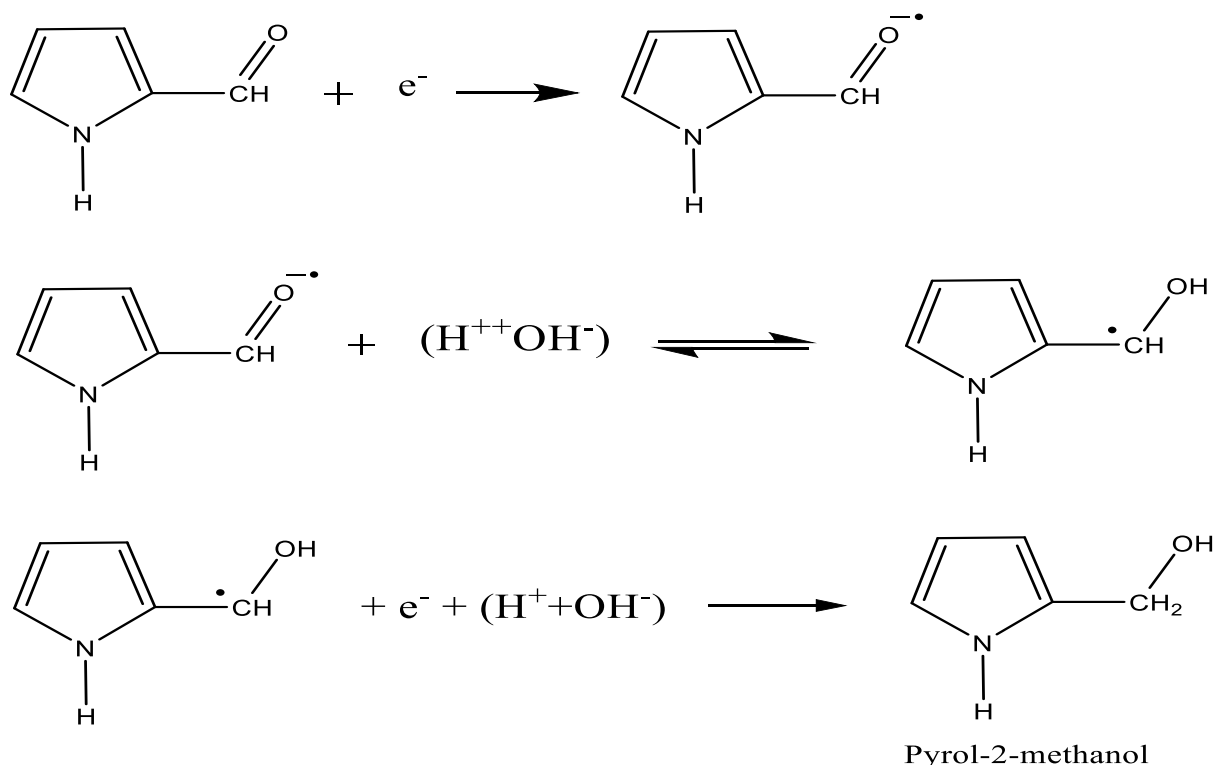


الشكل (143) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهروكيميائي لمركب (PA) بتركيز $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل

$$y = 0.0358x + 58.147, m = 0.0358, n = 2.22 \approx 2 e$$

من الشكل (143) أيضاً يمكن تحديد كمون نصف الموجة : $E_{\frac{1}{2}} = -1624.16 \text{ mV}$

هذا يعني أن الزمرة الألدهيدية (—CH=O) في مركب (PA) (Pyrol-2-carbxaldehyde) تُرجع بـ ($2e^-$) و بمرحلة واحدة على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل ، وبالتالي يمكن اقتراح الآلية الآتية لتفاعل الإرجاع الحاصل :

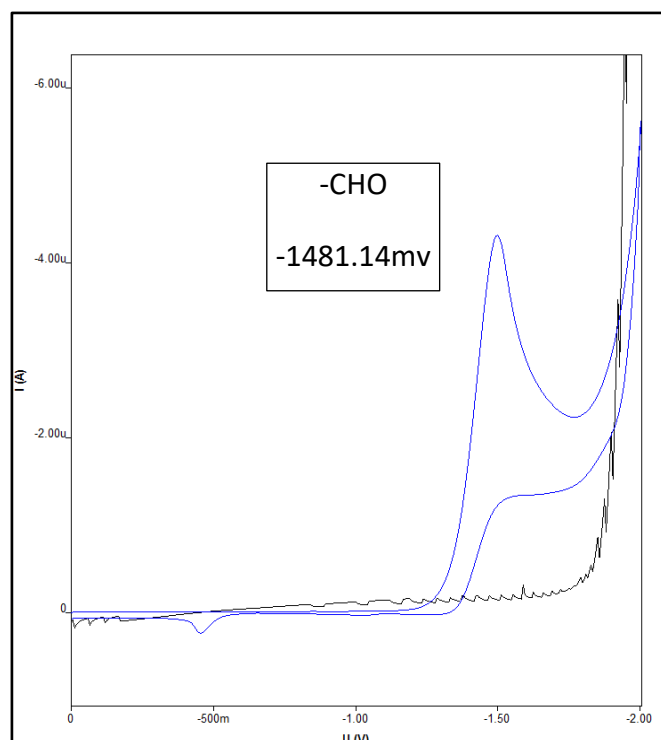
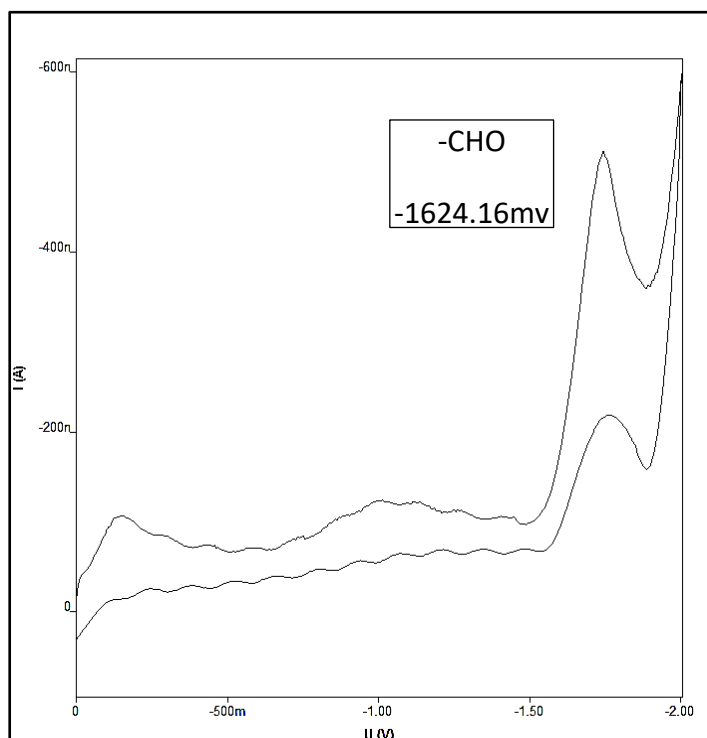


دراسة تأثير وجود الذرة المغيرة (N) على الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PA):

وجدنا أن الزمرة الألدهيدية في مركب البنز ألدهيد (BA) غير المستبدل في الوسط المعتدل ، تُرجع بـ ($2e^-$) و بقمة واحدة عند كمون ($E = -1481.14 \text{ mV}$) ، وعند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PA) (Pyrol-2-carbxaldehyde) الحاوي على الذرة المغيرة (N) ، وجدنا أن الزمرة الألدهيدية الموجودة في الموقع (2) بالنسبة للذرة المغيرة ، تُرجع بـ ($2e^-$) و بقمة واحدة عند كمون ($E = -1721.4 \text{ mV}$):

المركب	E (mV) -CHO	ملاحظات
BA	-1481.14	قمة واحدة
PA	-1624.16	قمة واحدة

الجدول (32): مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الألدهيدية (—CHO) في مركبات (BA) و (PA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة



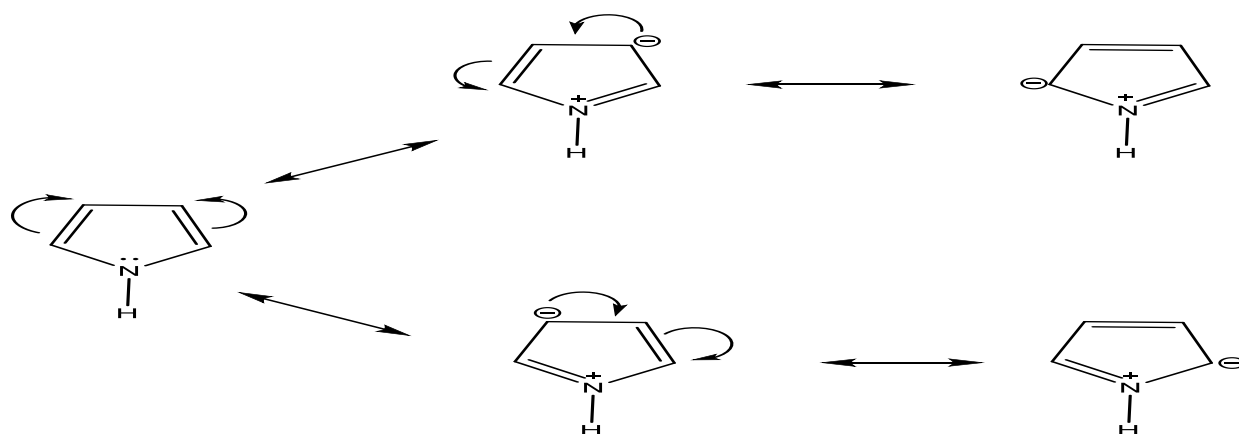
الشكل (145) : إرجاع (PA) في الوسط المعتدل

الشكل (144) : إرجاع (BA) في الوسط المعتدل

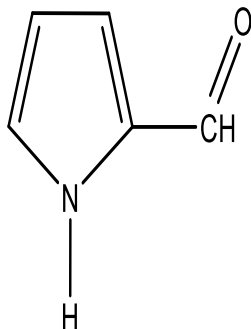
بالمقارنة بين الحالتين نلاحظ انزياح واضح في كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية نحو القيم الأكثر سلبية و ذلك في مركب (PA) الحاوي على الذرة المُغايرة (N) مقارنة مع مركب (BA) غير المستبدل.

التفسير :

يتميز البيرول بوجود زوج من الإلكترونات الحرة على الذرة غير المتجانسة (N) ، ومن المتوقع أن وجود هذا الزوج من الإلكترونات الحرة على الذرة (N) في البيرول يمنح البيرول صفة أساسية كما هو الحال في الأمينات الأليفاتية ، ولكن عند مقارنة أساسية البيرول بأساسية الأمينات الأليفاتية نجد أنها ضعيفة جداً ، وذلك بسبب اشتراك زوج الإلكترونات الحر على ذرة (N) في تكوين الصفة العطرية (الرنين الإلكتروني) للبيرول مما يجعلها مشغولة عن استقبال البروتونات، كما هو موضح في الأشكال الطينية :



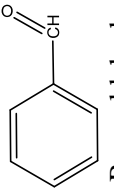
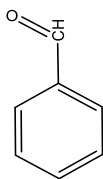
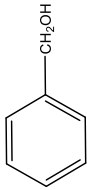
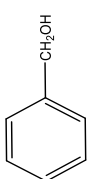
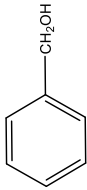
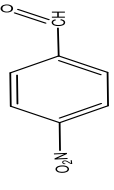
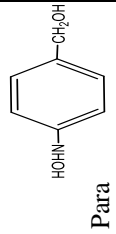
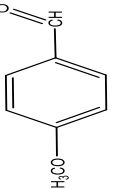
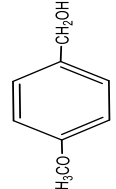
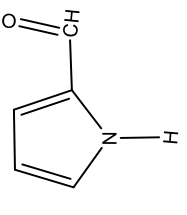
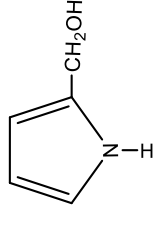
نلاحظ من الصيغ الطنينية للبيروال أن الكثافة الإلكترونية تتركز على المواقع (2,3) و بما أن الزمرة الألهيدية المدروسة في مركب (Pyrol-2-carbxaldehyde) (PA) موجودة في الموقع (2) بالنسبة للذرة المغايرة (N) حيث تكون الكثافة الإلكترونية عظمتى بسبب الطنين :



الأمر الذي يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على الزمرة الألهيدية ، أي تزداد صعوبة اكتساب الزمرة الألهيدية للإلكترونات في عملية الإرجاع مما يؤدي إلى زيادة صعوبة الإرجاع و بالتالي انزياح كمون إرجاع الزمرة الألهيدية إلى كمونات أكثر سلبية. هذا يعني أن وجود الذرة المغايرة (N) في حلقة البيروال العطرية يؤدي إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الألهيدية إلى كمونات أكثر سلبية و بالتالي زيادة صعوبة الإرجاع.

نتيجة: وجود ذرة مغايرة في الحلقة العطرية يؤثر على كمون إرجاع الزمرة الألهيدية و حركية التفاعل بسبب النشاط الإلكتروني الذي تمارسه هذه الذرة المغايرة و المتعلق بالعطرية.

النتيجة النهائية لدراسة تأثير العوامل المختلفة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألهيدية :

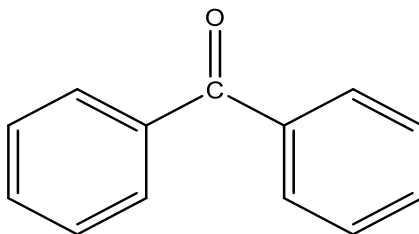
من حيث	طبيعة الوسط			المركب المدروس	كمون إرجاع الزمرة - CHO (mV)	المركب الناتج	ملاحظات		
	قلوي	حمضي	معتدل: pH = 7						
تأثير الزمرة الساحبة pH = 7	pH = 12.24	pH = 1.76	pH = 7	 Benz aldehyde	-1516.6	 Benz aldehyde	-1481.14	 Phenyl methanol	ازدياد سهولة الإرجاع في الاتجاه الموجب قمة واحدة (2e ⁻)
				-1132.8	 Phenyl methanol				
				-948.2	 Phenyl methanol				
تأثير الزمرة المانحة pH = 7	pH = 7	pH = 7	pH = 7	 Para nitro benz aldehyde	-1666	 Para hydroxyl amine phenyl methanol	ازدياد سهولة الإرجاع الموجب انزياح في الاتجاه قمتين (2e ⁻)		
					-1332				
تأثير الذرة المغاورة pH = 7	pH = 7	pH = 7	pH = 7	 Para methoxy benz aldehyde	-1860.8	 4-methoxy phenyl methanol	ازدياد صعوبة الإرجاع انزياح في الاتجاه السالب قمة واحدة (2e ⁻)		
				 Pyrrol-2-carboxaldehyde	-1624	 pyrrol-2-methanol	ازدياد صعوبة الإرجاع انزياح في الاتجاه السالب قمة واحدة (2e ⁻)		

الجدول (33) : النتيجة النهائية لدراسة تأثير العوامل المختلفة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألهيدية

6 - المرحلة الثالثة : الزمرة الكربونيلية :

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربونيلية ($\text{C}=\text{O}$) في مركب البنزوفينون (Benzophenone) .

البنزوفينون (BF) هو مركب كيميائي عضوي من مجموعة الكيتونات العطرية ، له الصيغة الكيميائية $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$:



Benzophenone

و يُعرف باسم ثنائي فينيل كيتون (Dephenyl 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 منتجات مثل العطور و الصابون ، 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 الببتيد و البروتين [82]

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 بأوكسيجين الهواء على حفاز من النحاس [83]

6-1- دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون :

6-1-1- في الوسط المائي المعتدل :

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطار و اقترح الآلية التي يتم بها التفاعل و معادلة التفاعل الحاصل و ناتج التفاعل ، وذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة، من أجل ذلك قمنا بحساب معامل نقل الشحنة (α)، من خلال تحضير سلسلة عيارية من محلول البنزوفينون بالتراكيز الآتية :

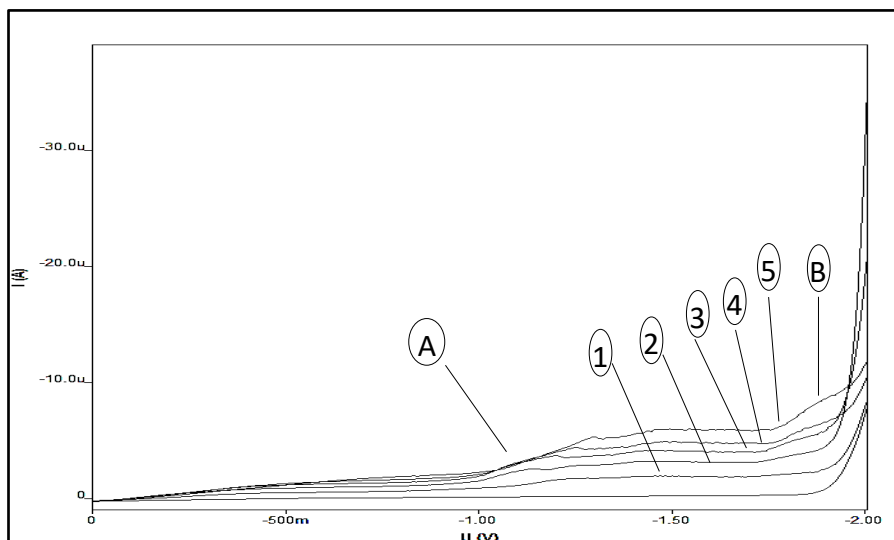
$$C_1=4.76 \times 10^{-5} , C_2= 9.09 \times 10^{-5} , C_3= 1.304 \times 10^{-4} , C_4= 1.66 \times 10^{-4} , C_5= 2.307 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

و ذلك في خلية تحوي على الكهرليت 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/Cl⁻) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة.

حدّدنا المعاملات 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 computrece 797VA).

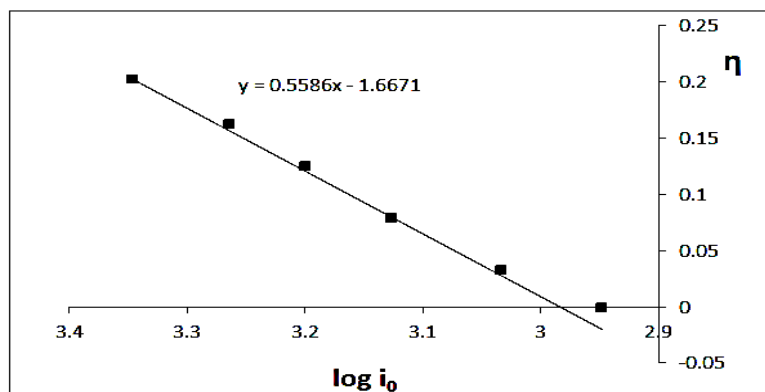
على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين عند كل تركيز توضح تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق ، موضحة بالشكل :



الشكل (146) : تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (BF) في وسط مائي معتدل يحوي الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) بطريقة التيار المستمر (DC)

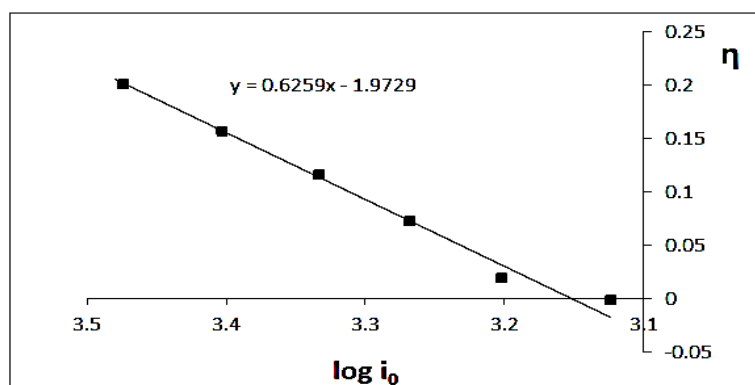
$$1 - 4,76.10^{-5} \text{ M} \quad 2 - 9,09.10^{-5} \text{ M} \quad 3 - 1,304.10^{-4} \text{ M} \quad 4 - 1,66.10^{-4} \text{ M} \quad 5 - 2,307.10^{-4} \text{ M}$$

قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) عند كل تركيز ، وذلك بالنسبة للموجة الأولى (A) ، و حصلنا على الأشكال الآتية : عند تركيز : $C_1 = 4,76.10^{-5} \text{ M}$:



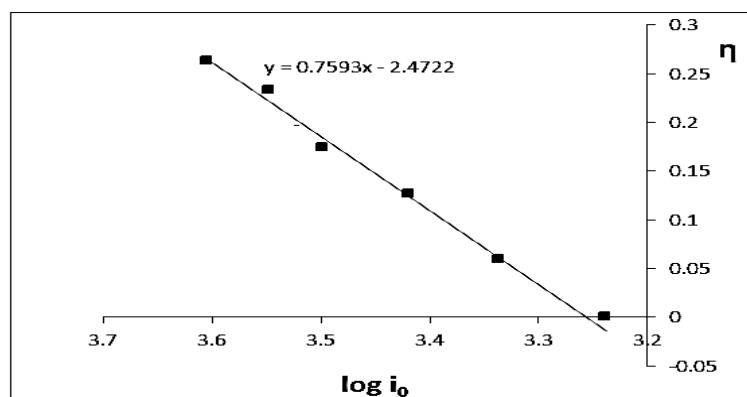
الشكل (147) : : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز (4,76.10⁻⁵ M)

عند تركيز : $C_2 = 9,09 \times 10^{-5} \text{ M}$



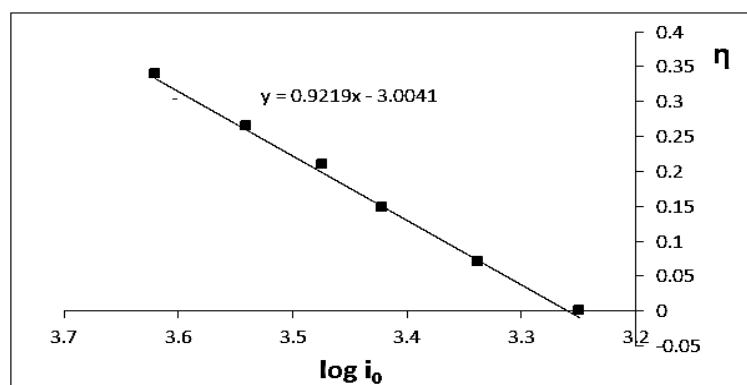
الشكل (148) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز (9,09) ($\times 10^{-5} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_3 = 1,304 \times 10^{-4} \text{ M}$



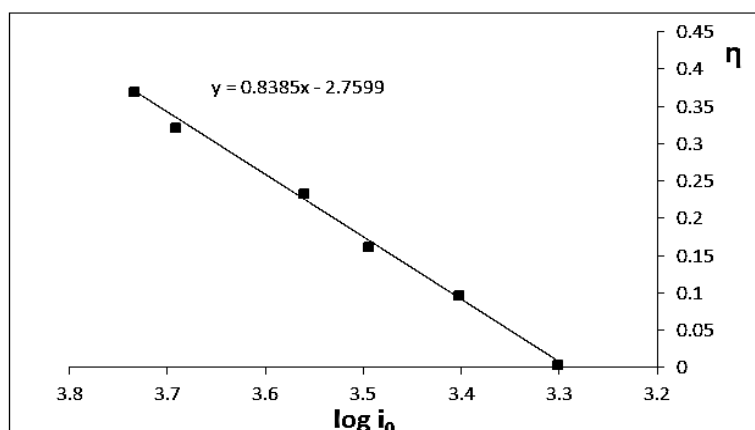
الشكل (149) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز ($1,304 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_4 = 1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$



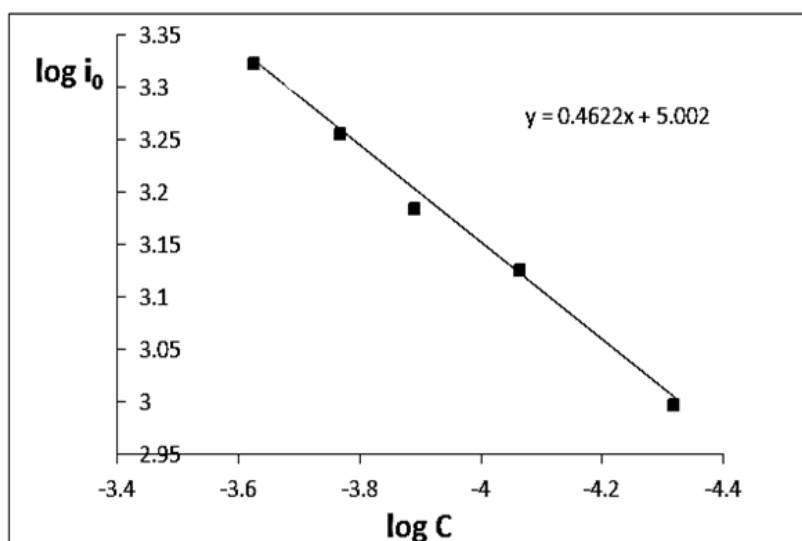
الشكل (150) : تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$)

عند تركيز : $C_5 = 2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$



الشكل (151): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$)

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



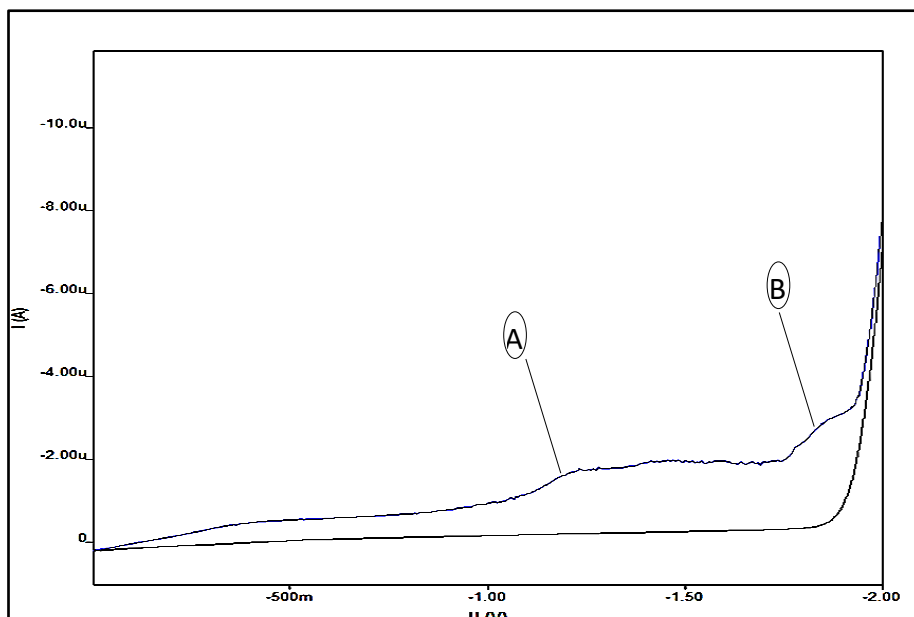
الشكل (152) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) لمركب (BF) في الوسط المائي المعتدل

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

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

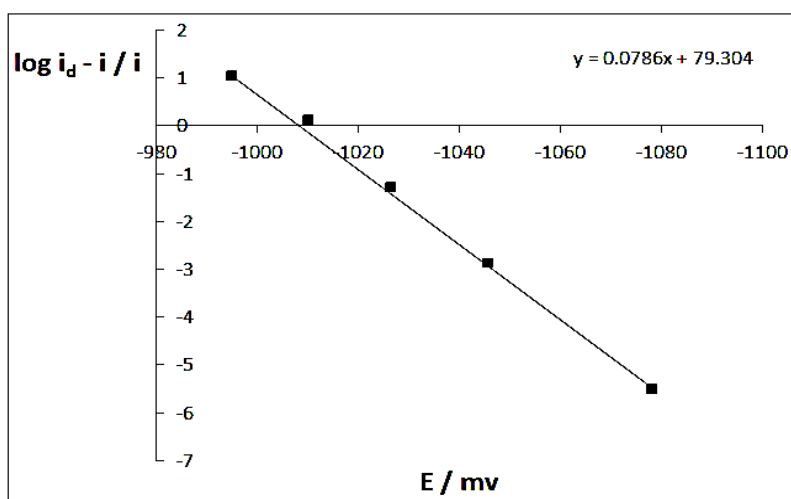
حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحتوي على البنزوفينون بتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) والكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا في التحضير ماء ثنائي التقطير، درسنا الإرجاع الكهركيميائي للعينة على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CV) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة .

بطريقة التيار المستمر (DC) تم وضع (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl في الخلية و أضفنا إليها (1 ml) من محلول البنزوفينون ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ليصبح تركيز المادة الفعالة كهروكيميائياً في الخلية ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) ، وبعد المسح حصلنا على موجتين بولاروغرافيتين ، كما في الشكل الآتي :



الشكل (153) : الموجتين البولاروغرافيتين الموافقتين لإرجاع البنزوفينون ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) 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 :

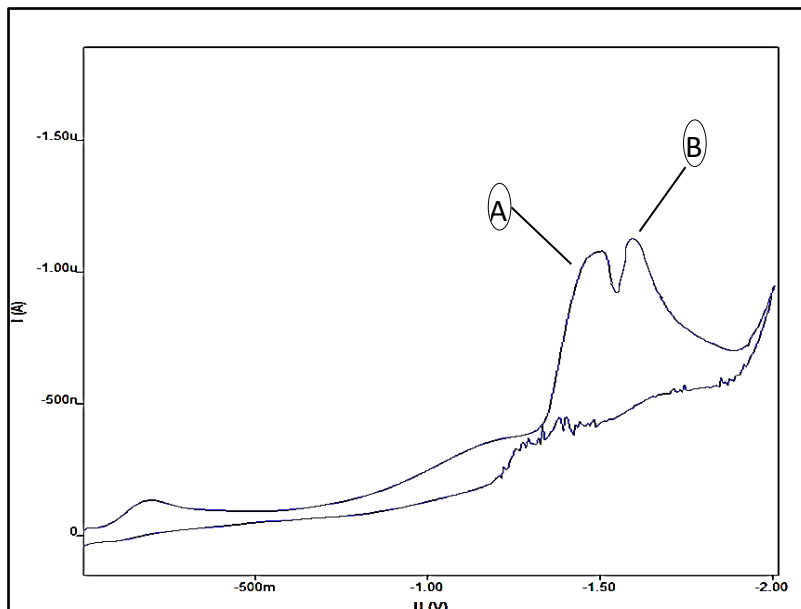


الشكل (154) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهروكيميائي لمركب البنزوفينون وذلك للموجة (A) على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل.

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

وبالتالي يكون عدد الإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون على مسرى الزئبق القطار بالطريقة البولاروغرافية يساوي ($1e^-$) ، وذلك من أجل الموجة (A).

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

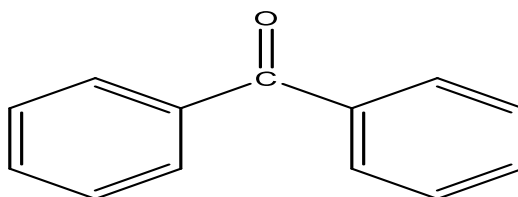


الشكل (155) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($4.76 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة يمكننا حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في القمة (B) من الشكل (155) ، من خلال مقارنة الارتفاعات ، باعتبار أن القمتين لنفس المركب و في نفس المحلول.

نلاحظ من الشكل (155) 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 ($1e^-$).

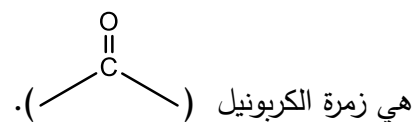
المناقشة :

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



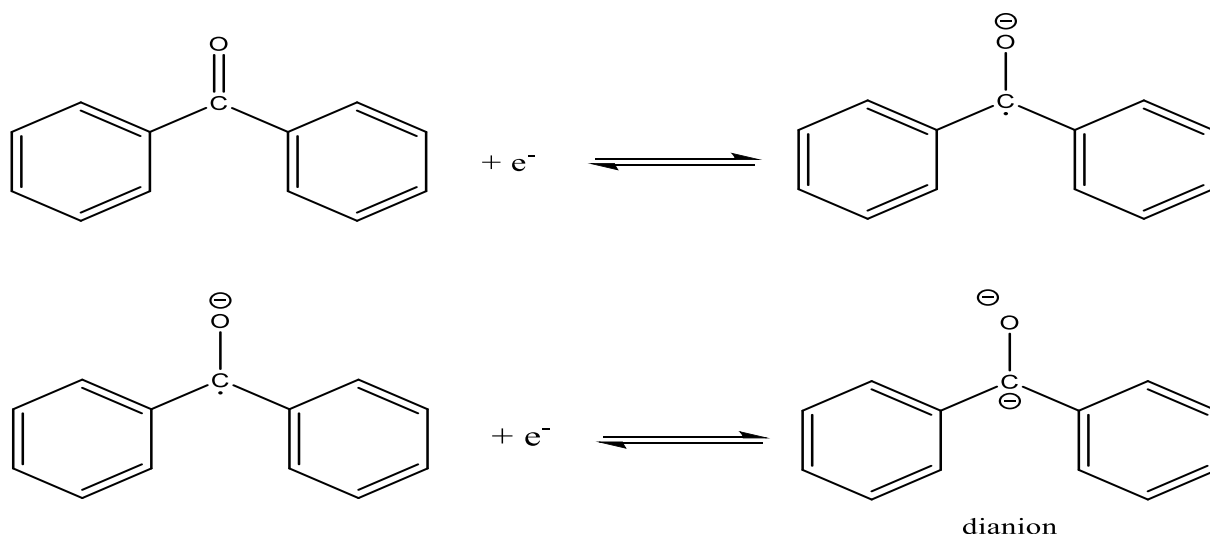
هذا يعني أن القمتين (A , B) الظاهرتين في الشكل (155) عائدتين إلى الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربونيلية فقط، و بالتالي فإن الزمرة الكربونيلية في البنزوفينون تُرجع في خطوتين كل خطوة تقابل انتقال إلكترون واحد.

التقارب الحاصل بين القمتين (A , B) في الشكل (155) يشير إلى سرعة انتقال الإلكترون الثاني إلى الزمرة الكربونيلية.

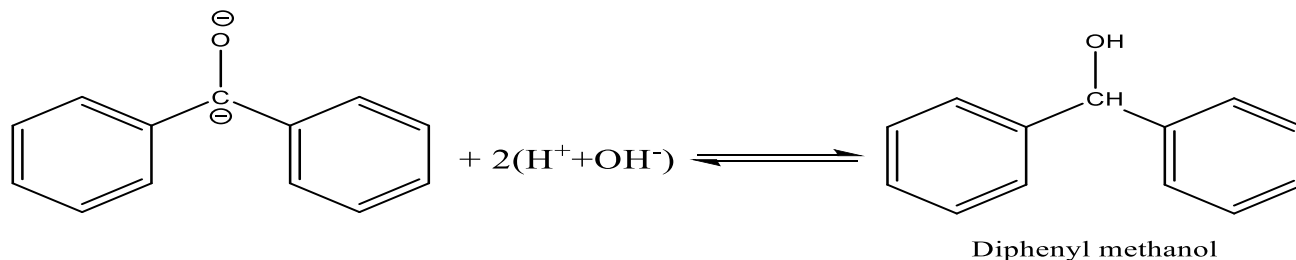
بما أن الخطوة الأولى في إرجاع المركبات الكربونيلية تتم بإضافة إلكترون إلى مجموعة الكربونيل لتكوين جذر أنيوني [5] فإنه و بناء على ما سبق يمكننا اقتراح آليتين لتفاعل الإرجاع الكهركيميائي الحاصل :

الآلية (1) :

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



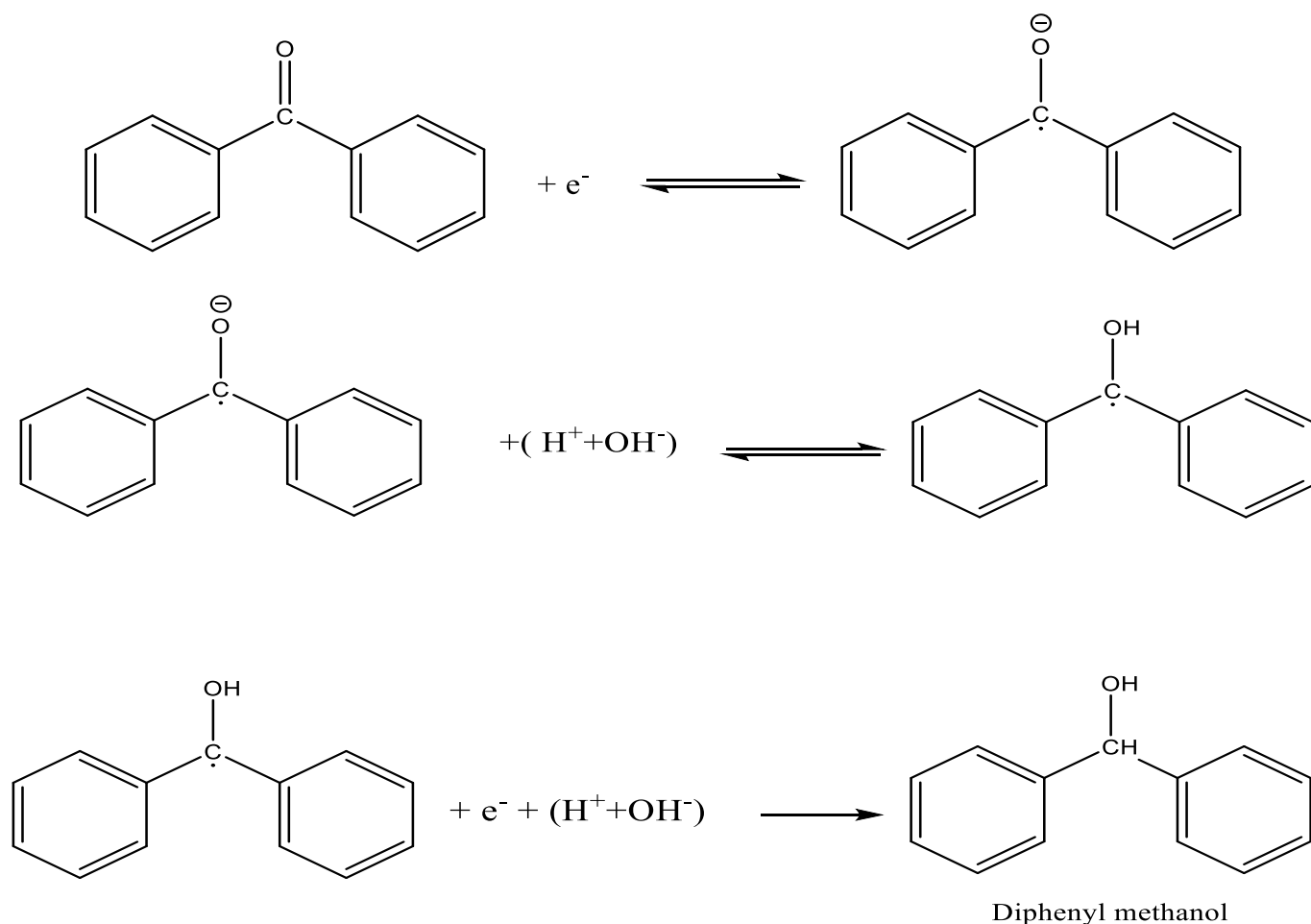
ثم تُضاف البروتونات انطلاقاً من الديانيون :



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

الآلية (2) :

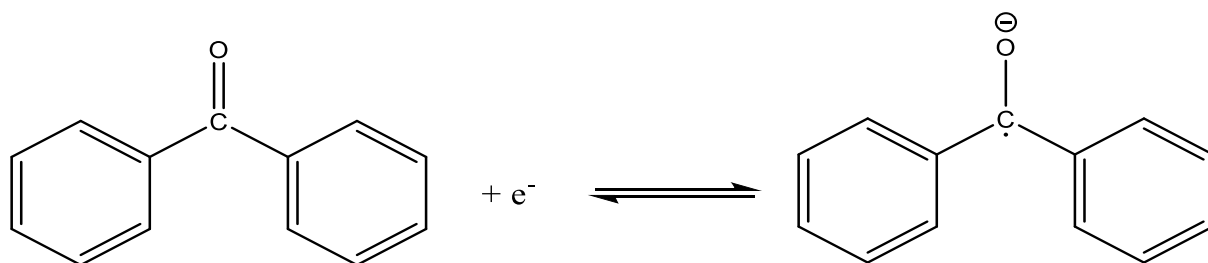
تتضمن هذه الآلية انتقال إلكترون و بروتون في الخطوة الأولى ، و إلكترون و بروتون في الخطوة الثانية حسب الترتيب $(e^- H^+ e^- H^+)$ ، أي نحصل في الخطوة الأولى على أنيون جذري يخضع لبروتون ليتحول إلى جذر معتدل ، ثم يُضاف في الخطوة الثانية إلكترون و بروتون آخر و نحصل على الناتج النهائي للتفاعل ، و بالتالي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



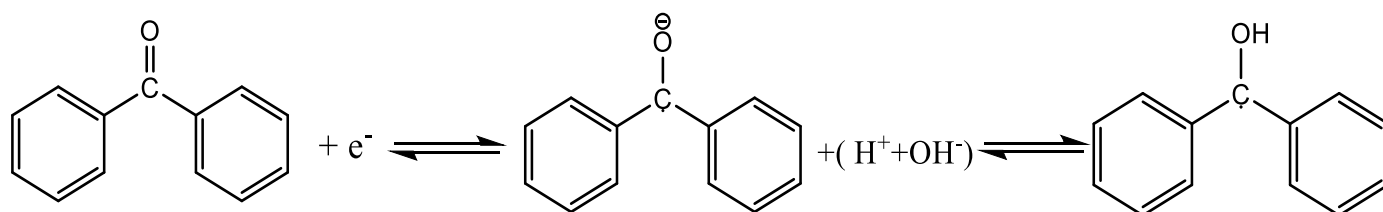
و يكون الناتج النهائي أيضاً كحول (ثنائي فينيل ميثانول).

الانتقائية الكمونية :

من الشكل (155) 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 المعاملات 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) :

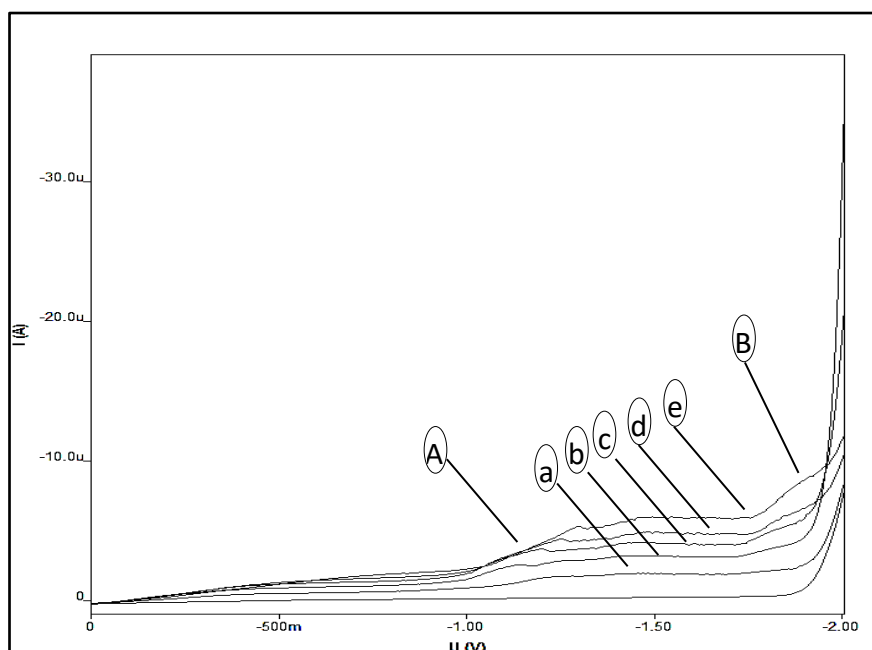


و الحصول على الجذر المعتدل حسب الآلية (2) :



6-1-1-2- دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المائي المعتدل :

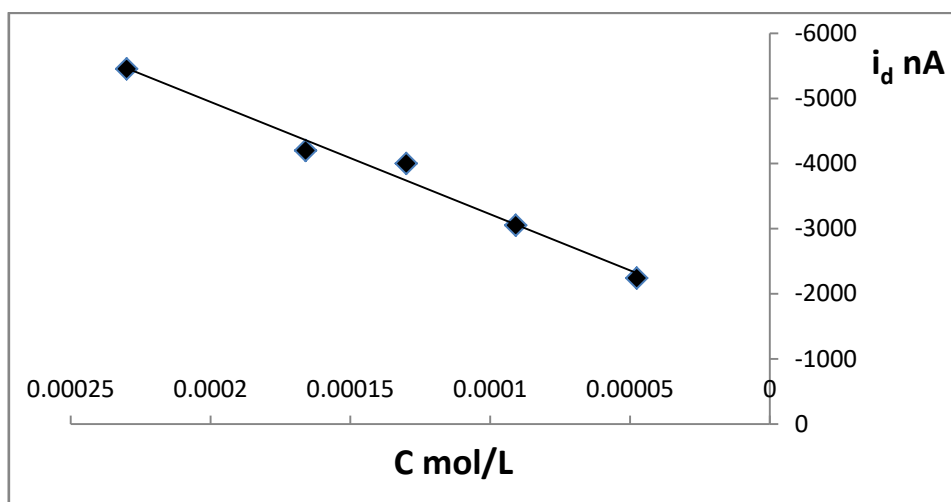
درسنا تأثير تغير تركيز البنزوفينون على إرجاعه الكهركيميائي معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ، وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في الخلية و أضفنا محلول (BF) بالتدريج (1 ml) في كل دفعة ، ورسم المنحني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



الشكل (156): تأثير تغير تركيز البنزوفينون على تيار الإرجاع الكهركيميائي في الوسط المعتدل على مسرى الزئبق القطار

a – $4,76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ b- $9,09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ c- $1,304 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ d- $1,66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ e – $2,307 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

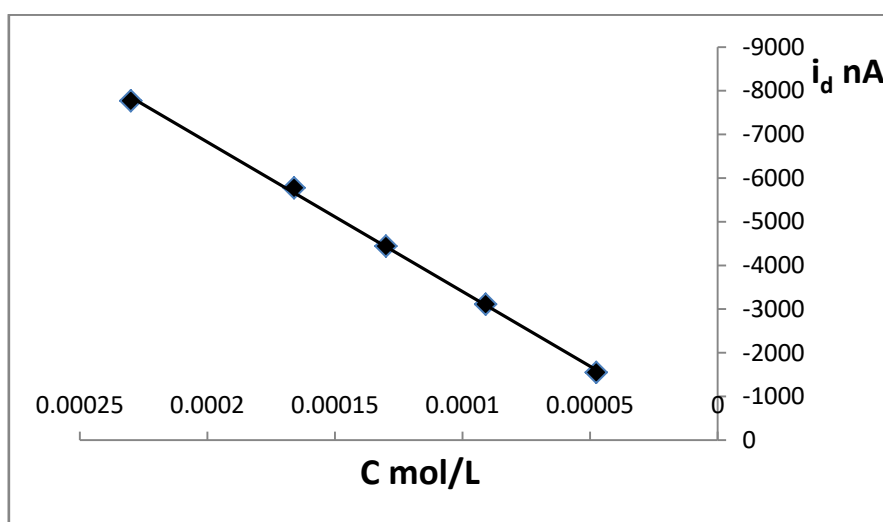
مثلاً بيانياً تغيرات شدة التيار مع التركيز وحصلنا على علاقة خطية جيدة موضحة بالشكل :



الشكل (157) : التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز (BF) على شدة التيار الحدي للموجة (A)

بالنسبة للموجة (B):

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



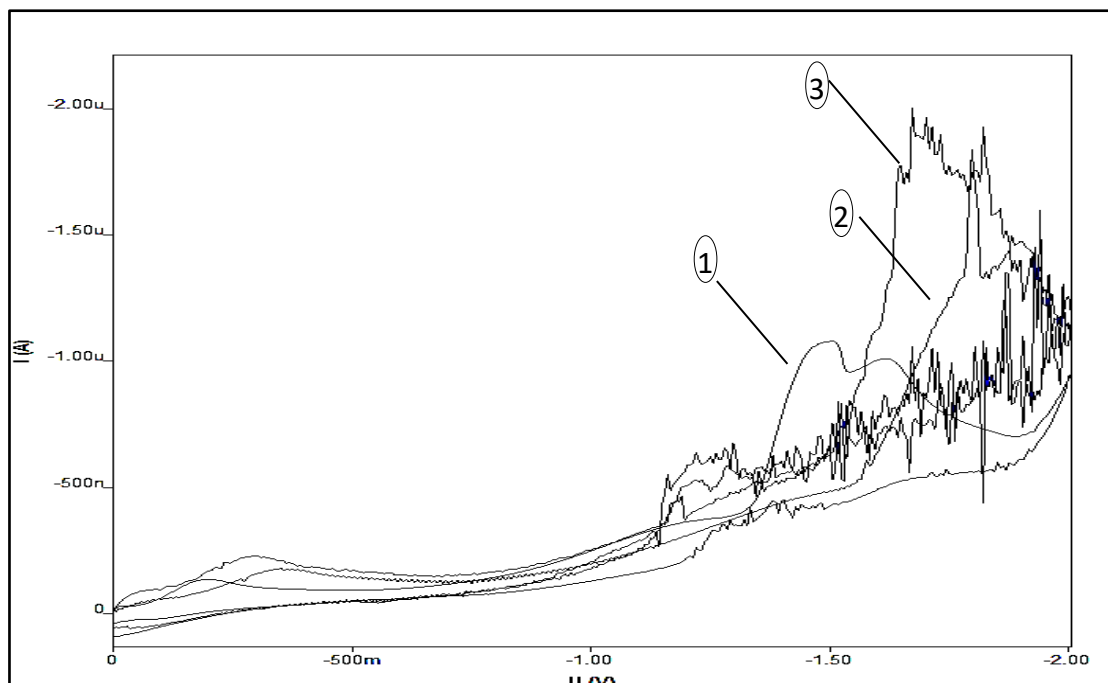
الشكل (158) : التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز (BF) على شدة التيار الحدي للموجة (B)

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 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 .

3-1-1-6- 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 $Ag/AgCl/Cl^-$ في وسط مائي معتدل ، بوجود الكهرليت الداعم $KCl (0.5 M)$ وحصلنا على الشكل :



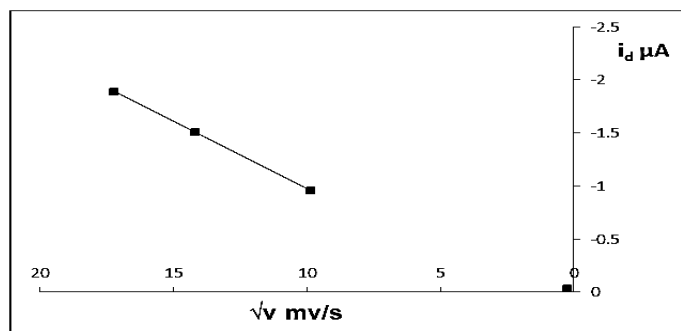
الشكل (159) : تأثير تغير سرعة المسح على قمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون بتركيز $(4.76 \times 10^{-5} M)$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

1 – 100 mv/s 2- 200 mv/s 3- 300 mv/s

و بالاعتماد على معادلة (راندليس – سيفك):

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

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

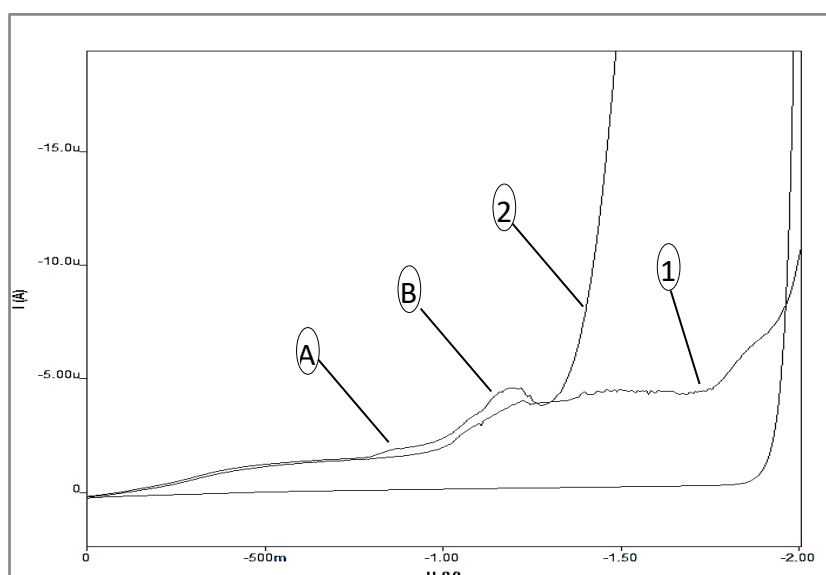


الشكل (160): تغيرات شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الشكل (159) 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 ، ومن هنا يمكن القول أن تفاعل الإرجاع يخضع للآلية الانتشارية و ونسمي التيار المار في هذه الحالة بـ (تيار الانتشار) .

6-1-2- في الوسط الحمضي :

حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ، أخذنا منها (4 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) ، و أضفنا إلى الخلية (1 ml) من حمض كلور الماء HCl (0.5 M) ليصبح تركيز الحمض في الخلية ($2 \times 10^{-2} \text{ M}$) لنحصل على محلول فيه ($\text{pH} = 1.69$) ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار معتمدين طريقة التيار المستمر (DC)، وحصلنا على الشكل الآتي:



الشكل (161) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهرليت الداعم KCl في وسط حمضي بطريقتي التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار : 1: وسط معتدل ، 2: وسط حمضي ($\text{pH} = 1.69$)

الوسط	E (mV)		i_d (nA)		pH	ملاحظات
معتدل	A	-1283.22	B	-1933.16	7	قمتين
حمضي ($2 \times 10^{-2} \text{ M HCl}$)	A	-891.51	B	-1199.92	1.69	قمتين

الجدول (34) : تأثير الوسط الحمضي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار

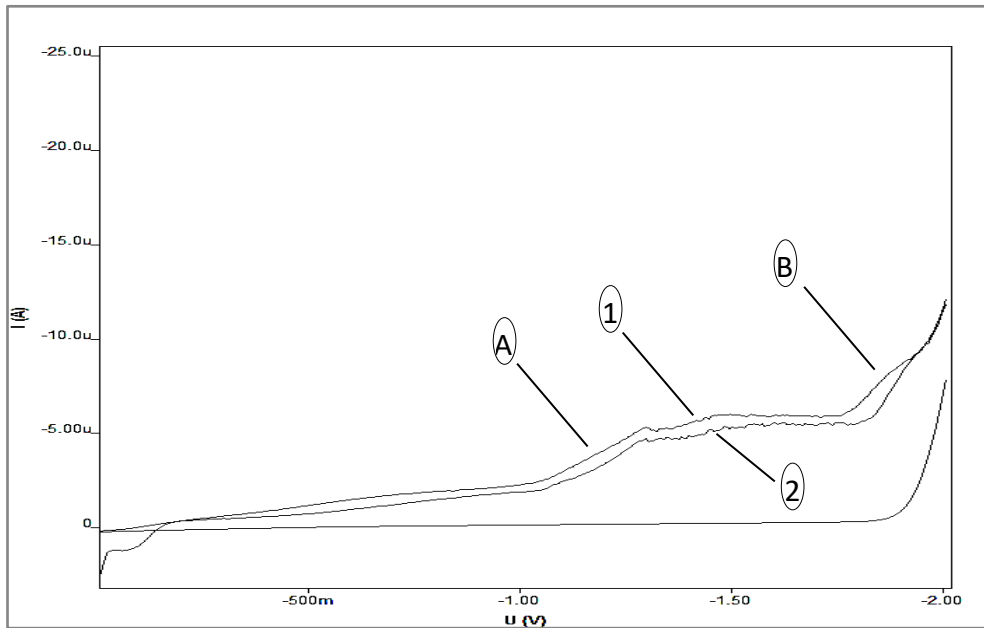
من الشكل (161) و الجدول (34) الموافق ، و بالمقارنة بين الخط (1) العائد لإرجاع البنزوفينون في وسط مائي معتدل و الذي تظهر فيه قمتي إرجاع كل منها عائدة لإلكترون واحد ، و الخط (2) العائد لإرجاع البنزوفينون في وسط حمضي ، نلاحظ الآتي :

- 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 [76] ، أي أن انزياح كمونات الإرجاع إلى القيم الأكثر إيجابية سببه إرجاع بروتونات الحمض، كما يعود الانخفاض الحاصل في قمة تيار الإرجاع لكلا الموجتين في الوسط الحمضي أيضاً إلى زيادة معدل نقل البروتون نتيجة وجود الحمض المانح القوي للبروتون.

6-1-3- في الوسط القلوي :

حضرنا عينة للبنزوفينون بحجم (100 ml) وتركيز ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$) ، أخذنا منها (6 ml) و أضفناها إلى خلية تحوي (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) ، و أضفنا إلى الخلية (1 ml) من هيدروكسيد الصوديوم NaOH (0.5 M) ليصبح تركيز الأساس في الخلية ($1.8 \times 10^{-2} \text{ M}$) و ($\text{pH} = 12.25$) ودرسنا الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون على مسرى الزئبق القطار معتمدين طريقة التيار المستمر (DC)، وحصلنا على الشكل الآتي :



الشكل (162) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهرليت الداعم KCl في وسط أساسي
($\text{NaOH } 1.8 \times 10^{-2} \text{ M}$) بطريقة التيار المستمر (DC) : 1: وسط معتدل ، 2: وسط أساسي ($\text{pH} = 12.25$)

الوسط	E (mV)		i _d (nA)		pH	ملاحظات
معتدل	A	B	A	B	7	قمتين
	-1200.16	-1916.5	-5714.27	-9142.79		
أساسي (1.8 x 10 ⁻² M NaOH)	-1230.33		-4714.21		12.25	قمة واحدة

الجدول (35) : تأثير الوسط القلوي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون (2.307×10^{-4} M) على مسرى الزئبق القطار

المناقشة و التفسير :

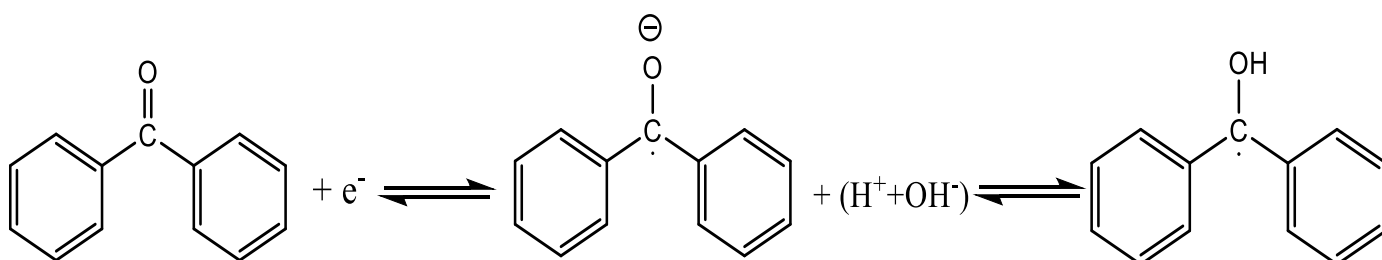
من الشكل (162) و الجدول (35) الموافق ، و بالمقارنة بين الخط (1) العائد للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل و الذي تظهر فيه موجتين كل موجة تقابل انتقال إلكترون واحد ، و الخط (2) في الوسط القلوي نلاحظ ما يلي :

- اختفاء الموجة الثانية الظاهرة في الوسط المعتدل.
- يُرجع جزيء البنزوفينون في الوسط القلوي بموجة 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.

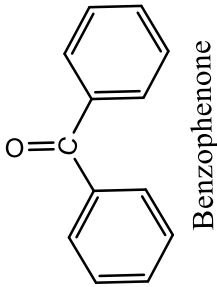
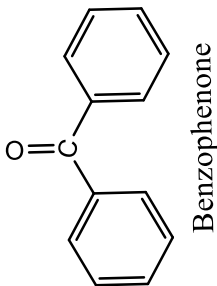
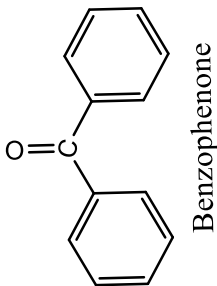
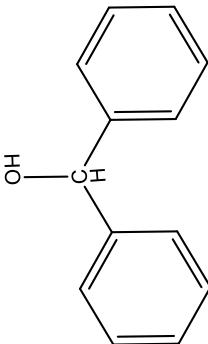
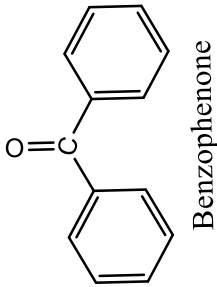
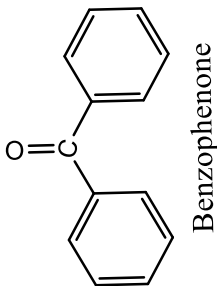
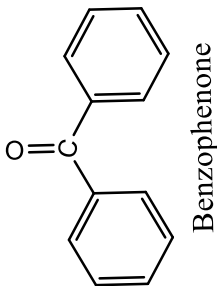
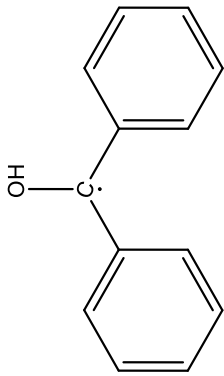
اختفاء الموجة الثانية يمكن تفسيره بأنه عند زيادة قيمة الـ pH يكون معدل نقل البروتون إلى الأنيون لم يعد كافياً لتحويل ناتج نقل الإلكترون الأول إلى جذر قابل للإرجاع بسهولة حيث تختفي الموجة الثانية أو تُحجب بواسطة التيار الداعم ولا يمكن قياسها [76]

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 [77] 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 لجزيء (BF) على مسرى الزئبق القطار في الوسط الأساسي تشمل انتقال إلكترون واحد و بروتون واحد إلى جزيء (BF) حسب التتابع ($e^- H^+$) ، و يكون الناتج النهائي لإرجاع البنزوفينون في الوسط الأساسي هو جذر حر معتدل :



النتيجة النهائية لتأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون :

طبيعة الوسط			من حيث	المركب المدروس	كمون إرجاع الزمرة -CO- (mV)	المركب الناتج	ملاحظات
<p>قلوي pH = 12.25</p>  <p>Benzophenone</p>	<p>حمضي pH = 1.69</p>  <p>Benzophenone</p>	<p>معتدل: pH = 7</p>  <p>Benzophenone</p>			<p>A -1500</p> <p>B -1583.3</p>	 <p>Diphenyl methanol</p>	<p>قمتين كل قمة تقابل (1e⁻)</p> <p>ازدياد سهولة الإرجاع</p> <p>انزياح موجب</p> <p>قمتين كل قمة تقابل (1e⁻)</p>
<p>قلوي pH = 12.25</p>  <p>Benzophenone</p>	<p>حمضي pH = 1.69</p>  <p>Benzophenone</p>	<p>معتدل: pH = 7</p>  <p>Benzophenone</p>			<p>A -1543.33</p>	 <p>Diphenyl methanol</p>	<p>قمة واحدة (1e⁻)</p> <p>انزياح سالب</p> <p>ازدياد صعوبة الإرجاع</p>

الجدول (36) : النتيجة النهائية لتأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون

ثالثاً : الخاتمة

1 - النتائج و التوصيات :

1-1 : النتائج :

(جميع النتائج الواردة أدناه تم تسجيلها على مسرى الزئبق في الاوساط المائية)

1- يمكن استخدام الطريقة البولاروغرافية بفعالية كبيرة ، لإجراء تفاعلات الإرجاع الكهروكيميائي للمركبات العضوية في الأوساط المائية ، دون الحاجة لاستخدام الحفازات أو تطبيق شروط تفاعل قاسية من ضغط و درجة حرارة و زمن تفاعل طويل.

2- في الوسط المعتدل :

- تُرجع الزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك ب ($4e^-$) ، ونحصل على الفينيل ميتانول.

- تُرجع الزمرة الألدهيدية في مركب البنز ألدهيد ب ($2e^-$) و نحصل على الفينيل ميتانول.

- تُرجع الزمرة الكربونيلية في مركب البنزوفينون ب ($2e^-$) ، ونحصل على ثنائي فينيل ميتانول.

3- يسبب الوسط الحمضي انزياح كمونات. إرجاع الزمرتين الألدهيدية و الكيتونية إلى الكمونات الأقل سلبية وبالتالي ازدياد سهولة الإرجاع ، بينما لم تظهر أي إشارة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية في الوسط الحمضي في مركب حمض البنزويك.

4- يسبب الوسط القلوي انزياح كمونات إرجاع الزمرتين الألدهيدية و الكيتونية إلى الكمونات الأكثر سلبية وبالتالي ازدياد صعوبة الإرجاع ، بينما لم تظهر أي إشارة لإرجاع الزمرة الكربوكسيلية في الوسط القلوي في مركب حمض البنزويك.

5- يؤدي وجود زمرة، النترو الساحبة ميزوميرياً إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الوظيفية الفعالة كهروكيميائياً إلى الكمونات الأقل سلبية ، وذلك عندما توجد الزمرة الوظيفية في الموقعين أورثو أو بارا بالنسبة للزمرة الساحبة ميزوميرياً ، أما عندما توجد الزمرة الوظيفية في الموقع ميتا فإن التأثير الميزوميري الساحب لا يؤثر في كمون إرجاع الزمرة الوظيفية.

6- يؤدي وجود المتبادلات المانحة ميزوميرياً (الكلورو ، والميتوكسي) إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الوظيفية الفعالة كهروكيميائياً إلى الكمونات الأكثر سلبية ، وذلك عندما توجد الزمرة الوظيفية في الموقعين أورثو أو بارا بالنسبة للزمرة المانحة ميزوميرياً ، أما عندما توجد الزمرة في الموقع ميتا فإن التأثير الميزوميري المانح لا يؤثر في كمون إرجاع الزمرة الوظيفية.

7- في مركب حمض السالسليك ، أدى وجود الرابطة الهيدروجينية داخل الجزيء إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الكربوكسيلية إلى الكمونات الأقل سلبية على الرغم من التأثير الميزوميري المانح لزمرة الهيدروكسيل.

8- وجود الذرة المغايرة (N) يؤدي إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الوظيفية إلى الكمونات الأقل سلبية في حال لم تشارك إلكترونات الذرة المغايرة في العطرية ، كما في مركب (4- بيريدين حمض الكربوكسيليك) ، أما في حال شاركت إلكترونات الذرة المغايرة في العطرية ، فإن كمون إرجاع الزمرة الوظيفية ينزاح إلى الكمونات الأكثر سلبية ، كما في مركب (بيرول-2-ألدهيد).

- 1- نوصي الكيميائيين العضويين باستخلاص نواتج تفاعلات الإرجاع حسب الآليات التي اقترحناها ، على المستوى الكمي و عزلها و دراسة خصائصها الكيميائية ، و إمكانية الاستفادة منها بالطرائق العضوية المناسبة.
- 2- التحقق أكثر و بوسائل مختلفة مثل مطيافية الـ (UV) من الآلية الأكثر دقة للتفاعلات المقترحة ، وذلك في الحالات التي اقترحنا فيها أكثر من آلية للتفاعل الحاصل.
- 3- دراسة تأثير المزيد من الزمر الساحبة و المانحة للإلكترونات على السلوك الكهركيميائي لتفاعلات الإرجاع على المساري الكهربائية.
- 4- دراسة السلوك الكهركيميائي للزمر الوظيفية الفعالة كهروكيميائياً الأخرى مثل الزمرة الأميدية ، الاستيرية ، الأمينية،....
- 5- دراسة السلوك الكهركيميائي للمركبات العضوية الأليفاتية خاصة التي تحوي روابط مزدوجة مترافقة مع الزمرة الوظيفية الفعالة كهروكيميائياً ، حيث تسلك هذه الروابط المزدوجة سلوك الزمر فعالة كهروكيميائياً.

الصفحة	المحتوى	الشكل
5	المراحل التي تمر بها العملية المسروية	1
8	مخطط يوضح احتمالات آليات التفاعلات الكهركيميائية العضوية	2
14	مقارنة بين التقنيات الاستقطابية و التقنيات التحليلية الأخرى	3
16	خلية التحليل البولاروغرافي	4
21	شكل الموجة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC)	5
22	مخطط للموجات الأنودية و الكاثودية بطريقة التيار المستمر (DC)	6
22	تفصيل الموجة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC)	7
24	القمة البولاروغرافية العظمى	8
26	موجات إرجاع الأكسجين المنحل في الماء على مسرى الزئبق القطار	9
27	منحني يوضح شكل القمة الفولتومتريية الحلقية	10
28	يوضح أشكال المنحنيات الفولتومتريية الحلقية	11
29	طريقة تحديد كمون نصف الموجة على الموجة البولاروغرافية بطريقة التيار المستمر (DC)	12
34	التمييز بين أنواع التيارات الحدية البولاروغرافية من حيث تابعتها للتركيز	13
36	يبين كيفية حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية	14
40	شكل الموجة البولاروغرافية لمحلول يحوي عدة أيونات قابلة للإرجاع على مسرى الزئبق	15
42	تحديد التبول (G) و حمض الأسكوربيك (A) في عصير البندورة في الطريقة البولاروغرافية	16
43	العناصر التي يمكن تحديدها من خلال مختلف الأساليب الاستقطابية و الفولتومتريية	17
54	المحطة الفولت – أمبيرو متريية المستخدمة	18
57	تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لحمض البنزوثييك في وسط مائي معتدل يحوي الكهليليت الداعم KCl (0.5 M) بطريقة التيار المستمر (DC)	19
58	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزوثييك في وسط معتدل عند تركيز ($2.43 \times 10^{-5} M$)	20
59	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزوثييك في الوسط المعتدل عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} M$)	21
60	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزوثييك في الوسط المعتدل عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} M$)	22
60	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزوثييك في الوسط المعتدل عند تركيز ($2 \times 10^{-4} M$)	23
61	تغيرات $\log(C_0)$ بدلالة $\log(i_0)$ لحمض البنزوثييك في الوسط المائي المعتدل	24
62	إرجاع حمض البنزوثييك ($1.3 \times 10^{-4} M$) في الأوساط المائية المعتدلة بوجود الكهليليت الداعم KCl (0.5M) على مسرى الزئبق القطار باستخدام طريقة التيار المستمر (DC)	25
63	التمثيل البياني لتغيرات ($\log \frac{i_d - i}{i}$) بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزوثييك على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل	26

64	الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الأوساط المعتدلة المائية بوجود الكهربية الداعم KCl (0.5 M) على قطرة الزئبق المعلقة	27
67	تأثير تغير تركيز حمض البنزويك على تيار الإرجاع الكهركيميائي في الأوساط المائية باستخدام الكهربية الداعم KCl (0.5M) على مسرى الزئبق القطار	28
68	التمثيل البياني لتأثير تغيرات تركيز حمض البنزويك على شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي	29
69	تأثير تغير سرعة المسح على قيمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك بتركيز ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم KCl (0.5 M) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	30
70	التمثيل البياني لتغيرات التيار الحدي لإرجاع حمض البنزويك في الأوساط المعتدلة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح	31
71	الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم KCl (0.5 M) بوجود وسط حمضي من حمض HCl بتركيز (0.02 M) في الخلية بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار	32
72	الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم KCl (0.5 M) بوجود وسط حمضي من حمض HCl (0.02 M) بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	33
72	تغيرات فوق كمون انطلاق الهيدروجين بدلالة pH المحلول	34
73	الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم KCl (0.5 M) في وسط أساسي NaOH (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار	35
76	الموجة البولاروغرافية الموافقة لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PNBA) في الأوساط المائية المعتدلة على مسرى الزئبق القطار	36
77	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$	37
78	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$	38
79	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$	39
79	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $1.666 \times 10^{-4} \text{ M}$	40
80	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$	41
80	تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) من أجل كل تركيز لمركب (PNBA) في الوسط المائي المعتدل	42
81	إرجاع حمض (PNBA) ($2.43 \times 10^{-5} \text{ M}$) في الأوساط المعتدلة المائية بوجود الكهربية الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار باستخدام طريقة (DC)	43
82	ميل الخط المستقيم لحساب عدد الإلكترونات (n) اللازمة خلال العملية المسروية لإرجاع حمض (PNBA) بالنسبة للموجة الثانية العائدة لإرجاع الزمرة (-COOH)	44
83	الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المائي المعتدل عند تركيز ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) للمادة	45
88	الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك غير المستبدل بتركيز ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المائي المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية	46
88	الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز ($1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المائي المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية	47
92	تأثير تغير تركيز (PNBA) على تيار الإرجاع الكهركيميائي في الأوساط المائية باستخدام الكهربية الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار	48
92	التمثيل البياني لتأثير تغيرات تركيز (PNBA) على شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية	49

93	تأثير تغير سرعة المسح على قيمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) بتركيز (2.307 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5M)	50
94	التمثيل البياني لتغيرات التيار الحدي لإرجاع (PNBA) للقيمة (B) في الأوساط المعتدلة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح	51
95	الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) (2.3 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط حمضي (1.85x10 ⁻² M HCl) بالطريقة الكلاسيكية (DC) على مسرى الزئبق القطار	52
96	الخط (1) الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز (2.3 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) فقط الخط (2) الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز (2.3 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط حمضي (1.85x10 ⁻² M HCl) بطريقة التيار المباشر (DC) على مسرى الزئبق القطار	53
97	الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز (2.3 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط محمض بحمض (1.85x10 ⁻² M HCl) بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	54
100	الإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) (2.3 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط قلوي (1.85x10 ⁻² M NaOH) بالطريقة الكلاسيكية (DC) على مسرى الزئبق القطار	55
101	الخط (1) الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز (2.3 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) فقط الخط (2) الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز (2.3 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط قلوي (1.85x10 ⁻² M NaOH) بطريقة التيار المباشر (DC) على مسرى الزئبق القطار	56
102	الإرجاع الكهركيميائي لـ (PNBA) بتركيز (2.3 x 10 ⁻⁴ M) في الكهرليت الداعم KCl (0.5 M) في وسط قلوي (1.85x10 ⁻² M NaOH) بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	57
106	المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PCBA) في الوسط المائي المعتدل على مسرى الزئبق القطار	58
107	الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCBA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز (2x10 ⁻⁴ M) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	59
108	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (PCBA) عند تركيز (4.76 x 10 ⁻⁵ M)	60
108	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (PCBA) عند تركيز (9.09 x 10 ⁻⁵ M)	61
109	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (PCBA) عند تركيز (1.304 x 10 ⁻⁴ M)	62
109	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (PCBA) عند تركيز (1.66 x 10 ⁻⁴ M)	63
109	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (PCBA) عند تركيز (2 x 10 ⁻⁴ M)	64
110	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) لمركب (PCBA) عند تركيز (2.307 x 10 ⁻⁴ M)	65
110	تغيرات (log i ₀) بدلالة (log C) من أجل كل تركيز لمركب (PCBA) في الوسط المعتدل	66
111	إرجاع (PCBA) بتركيز (2.307 x 10 ⁻⁴ M) في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم (KCl 0.5 M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)	67
111	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCBA) بتركيز (2.307 x 10 ⁻⁴ M) في الوسط المعتدل	68
113	إرجاع (حمض البنزوثيوك) في الوسط المعتدل	69
113	إرجاع (PCBA) في الوسط المعتدل	70
117	المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (SA) في الوسط المائي المعتدل على مسرى الزئبق القطار	71

117	الإرجاع الكهركيميائي لمركب (SA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز $(3.3 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	72
118	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز $(4.76 \times 10^{-5} \text{ M})$	73
118	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز $(9.09 \times 10^{-5} \text{ M})$	74
119	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز $(2 \times 10^{-4} \text{ M})$	75
119	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز $(2.85 \times 10^{-4} \text{ M})$	76
119	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (SA) عند تركيز $(3.33 \times 10^{-4} \text{ M})$	77
120	تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (SA) في الوسط المعتدل	78
120	إرجاع (SA) بتركيز $(3.33 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم $(\text{KCl } 0.5 \text{ M})$ على مسرى الزئبق القطر بطريقة التيار المستمر (DC)	79
121	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (SA) بتركيز $(3.33 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل	80
122	إرجاع (حمض البنزونيك) في الوسط المعتدل	81
122	إرجاع (SA) في الوسط المعتدل	82
122	إثبات تشكل الرابطة الهيدروجينية الداخلية في جزيء (SA) بواسطة مطيافية (IR)	83
126	المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PCA) في الوسط المائي المعتدل، على مسرى الزئبق القطر	84
126	الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز $(1.66 \times 10^{-4} \text{ M})$ على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	85
127	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCA) عند تركيز $(4.76 \times 10^{-5} \text{ M})$	86
127	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCA) عند تركيز $(9.09 \times 10^{-5} \text{ M})$	87
128	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCA) عند تركيز $(1.304 \times 10^{-5} \text{ M})$	88
128	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PCA) عند تركيز $(1.66 \times 10^{-5} \text{ M})$	89
128	: تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (PCA) في الوسط المعتدل	90
129	إرجاع (PCA) بتركيز $(1.66 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم $(\text{KCl } 0.5 \text{ M})$ على مسرى الزئبق القطر بطريقة التيار المستمر (DC)	91
129	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PCA) بتركيز $(1.66 \times 10^{-4} \text{ M})$ في الوسط المعتدل	92
131	إرجاع (حمض البنزونيك) في الوسط المعتدل	93
131	إرجاع (PCA) في الوسط المعتدل	94
137	تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل يحوي الكهرليت الداعم $\text{KCl } (0.5 \text{ M})$ بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطر	95
137	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز $(4.76 \cdot 10^{-5} \text{ M})$	96
138	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز $(9.09 \times 10^{-5} \text{ M})$	97
138	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز $(1.304 \times 10^{-4} \text{ M})$	98

138	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز (2.10^{-4} M)	99
139	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في وسط مائي معتدل عند تركيز ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$)	100
139	تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) لمركب البنز ألدهيد في الوسط المائي المعتدل	101
140	الموجة البولاروغرافية الموافقة لإرجاع البنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المائي المعتدل بوجود الكهربية الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)	102
140	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل.	103
141	الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	104
142	تأثير تغير تركيز البنزالدهيد على تيار الإرجاع الكهركيميائي في الوسط المعتدل على مسرى الزئبق القطار	105
143	التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز البنزالدهيد على شدة التيار الحدي	106
143	تأثير تغير سرعة المسح على قمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد بتركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	107
144	تغيرات شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد في الوسط المعتدل بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح بالطريقة الفولتومتريّة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	108
145	الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم KCl في وسط حمضي (HCl, pH = 1.76) بطريقة التيار المستمر (DC)	109
148	الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم KCl في وسط أساسي (NaOH $1.7 \times 10^{-2} \text{ M}$) بطريقة التيار المستمر (DC) على مسرى الزئبق القطار	110
151	المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PNA) في الوسط المائي المعتدل	111
151	الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) بالطريقة الفولتومتريّة الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	112
152	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PNA) عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) من أجل القمة B	113
152	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PNA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$) من أجل القمة B	114
153	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PNA) عند تركيز ($1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$) من أجل القمة B	115
153	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PNA) عند تركيز ($2.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) من أجل القمة B	116
153	تغيرات $\log i_0$ بدلالة $\log C$ من أجل كل تركيز لمركب (PNA) في الوسط المعتدل من أجل القمة B	117
154	إرجاع (PNA) بتركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بوجود الكهربية الداعم (KCl 0.5M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر DC	118
154	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) بتركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بالنسبة للموجة (B)	119
158	إرجاع (BA) في الوسط المعتدل	120
158	إرجاع (PNA) في الوسط المعتدل	121
160	المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (MBA) في الوسط المائي المعتدل على مسرى الزئبق القطار	122
161	الإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA) بالطريقة الفولتومتريّة الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز ($2.85 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	123

161	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (MBA) عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$)	124
162	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (MBA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)	125
162	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (MBA) عند تركيز ($1.304 \times 10^{-5} \text{ M}$)	126
162	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (MBA) عند تركيز ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$)	127
163	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (MBA) عند تركيز ($2.85 \times 10^{-4} \text{ M}$)	128
163	تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (MBA) في الوسط المعتدل	129
164	إرجاع (MBA) بتركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم ($\text{KCl } 0.5 \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)	130
164	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA) بتركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل	131
166	إرجاع (BA) في الوسط المعتدل	132
166	إرجاع (MBA) في الوسط المعتدل	133
168	المنحني البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PA) في الوسط المائي المعتدل على مسرى الزئبق القطار	134
168	الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	135
169	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$)	136
170	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)	137
170	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($1.304 \times 10^{-5} \text{ M}$)	138
170	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($1.66 \times 10^{-5} \text{ M}$)	139
171	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لمركب (PA) عند تركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$)	140
171	تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C$) من أجل كل تركيز لمركب (PA) في الوسط المعتدل	141
172	إرجاع (PA) بتركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت الداعم ($\text{KCl } 0.5 \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)	142
172	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PA) بتركيز ($2 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل	143
174	إرجاع (BA) في الوسط المعتدل	144
174	إرجاع (PA) في الوسط المعتدل	145
178	تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (BF) في وسط مائي معتدل يحوي الكهرليت الداعم $\text{KCl } (0.5 \text{ M})$ بطريقة التيار المستمر (DC)	146
178	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز ($4.76 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)	147
179	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} \text{ M}$)	148
179	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز ($1.304 \times 10^{-4} \text{ M}$)	149

179	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز ($1.66 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)	150
180	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) للإرجاع الكهركيميائي لمركب (BF) في وسط مائي معتدل عند تركيز ($2.307 \cdot 10^{-4} \text{ M}$)	151
180	تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) لمركب (BF) في الوسط المائي المعتدل	152
181	الموجبتين البولاروغرافيتين الموافقتين لإرجاع البنزوفينون ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) في الوسط المائي المعتدل بوجود الكهربية الداعم KCl (0.5 M) على مسرى الزئبق القطار بطريقة التيار المستمر (DC)	153
181	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنزوفينون وذلك للموجة (A) على مسرى الزئبق القطار في الوسط المائي المعتدل.	154
182	الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($4.76 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الوسط المعتدل بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	155
185	تأثير تغير تركيز البنزوفينون على تيار الإرجاع الكهركيميائي في الوسط المعتدل على مسرى الزئبق القطار	156
186	التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز (BF) على شدة التيار الحدي للموجة (A)	157
186	التمثيل البياني لتأثير تغير تركيز (BF) على شدة التيار الحدي للموجة (B)	158
187	تأثير تغير سرعة المسح على قمة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون بتركيز ($4.76 \times 10^{-5} \text{ M}$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	159
187	تغيرات شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح بالطريقة الفولتومترية الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	160
188	الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم KCl في وسط حمضي	161
189	الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) في الكهربية الداعم KCl في وسط أساسي	162

الجدول	المحتوى	الصفحة
1	كمونات بعض المساري المرجعية بالنسبة إلى مسرى الهيدروجين القياسي أو مسرى الكالوميل المشبع	7
2	المُحلات المُستخدمة في التفاعلات الكهركيميائية مع كل مسرى و مجال كمون كل مسرى	18
3	المجموعات الوظيفية العضوية القابلة للإرجاع أو الأكسدة على مسرى الزئبق	31
4	المواد الكيميائية المستخدمة في البحث	55
5	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزوثييك في وسط معتدل عند تركيز ($2.43 \times 10^{-5} M$)	58
6	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزوثييك في الوسط المعتدل عند تركيز ($4.76 \times 10^{-5} M$)	59
7	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزوثييك في الوسط المعتدل عند تركيز ($9.09 \times 10^{-5} M$)	59
8	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة ($\log i$) لحمض البنزوثييك في الوسط المعتدل عند تركيز ($2 \times 10^{-4} M$)	60
9	تغيرات شدة التيار (i) بدلالة الكمون المطبق (E) لحمض البنزوثييك ($1.3 \times 10^{-4} M$) في المحلول المائي المعتدل	62
10	تأثير تغيرات تركيز حمض البنزوثييك على شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي	68
11	تغيرات شدة التيار الحدي لإرجاع حمض البنزوثييك في الأوساط المعتدلة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح	70
12	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $4.76 \times 10^{-5} M$	77
13	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $9.09 \times 10^{-5} M$	78
14	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $1.304 \times 10^{-4} M$	78
15	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $1.666 \times 10^{-4} M$	79
16	تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المقاس ($\log i$) لمركب (PNBA) عند تركيز $2.307 \times 10^{-4} M$	80
17	تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لحمض (PNBA) بتركيز ($2.43 \times 10^{-5} M$) في الوسط المائي المعتدل	82
18	كمون إرجاع الزمرة (NO_2) في كل من (NB) و (PNBA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	91
19	تأثير تغيرات تركيز (PNBA) على شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي	93
20	تغيرات التيار الحدي لإرجاع (PNBA) للقيمة (B) في الأوساط المعتدلة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح	94
21	مقارنة النتائج بين الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNBA) في الوسط المعتدل و في الوسط الحمضي عند تركيز ($2.3 \times 10^{-4} M$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية	97
22	مقارنة النتائج بين الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNBA) في الوسط المعتدل و في الوسط القلوي عند تركيز ($2.3 \times 10^{-4} M$) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بالطريقة الفولتومترية الحلقية	102
23	مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-COOH$) في مركبات (حمض البنزوثييك) و (PCBA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	113
24	مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الكربوكسيلية ($-COOH$) في مركبات (حمض البنزوثييك) و (SA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	121

131	مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الكربوكسيلية (-COOH) في مركبات (حمض البنزويك) و (PCA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	25
134	النتيجة النهائية لدراسة تأثير العوامل المختلفة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية	26
145	تأثير الوسط الحمضي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار	27
148	تأثير الوسط القلوي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد ($2.857 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار	28
157	كمونات إرجاع الزمرة الألدهيدية (-CHO) في مركبات (BA) و (PNA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة في الوسط المعتدل	29
159	كمون إرجاع زمرة NO_2 في مركبات (NB) و (PNA) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة في الوسط المعتدل	30
165	مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الألدهيدية (-CHO) في مركبات (BA) و (MBA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	31
173	مقارنة كمونات إرجاع الزمرة الألدهيدية (-CHO) في مركبات (BA) و (PA) في الوسط المعتدل على مسرى قطرة الزئبق المعلقة	32
176	النتيجة النهائية لدراسة تأثير العوامل المختلفة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية	33
188	تأثير الوسط الحمضي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($1.66 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار	34
190	تأثير الوسط القلوي على كمون و شدة التيار الحدي للإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون ($2.307 \times 10^{-4} \text{ M}$) على مسرى الزئبق القطار	35
191	النتيجة النهائية لتأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون	36

- 1 - BAKIR. D, SHEIKH. M, MUALLA.H ,2004 - **Physical Chemistry 3**. Al-Baath University, first edition. Syria, 420.
- 2 - Stradins, J. (1964). **Studies on the electrochemical mechanism of reduction of carbonyl compounds**. *Electrochimica Acta*, 9(6), pp.711-720.
- 3 - Lund.H, Hammerich.O,(2001), **Organic Electrochemistry**, 4th edition,Chapter 1, Marcel Dekker INC,New York,PP.15-25.
- 4 - Grimshaw. J,(2000), ***Electrochemical Reactions and Mechanisms in Organic Chemistry***,1st edition, Chapter1,Elsevier,Amsterdam, pp. 1-26
- 5 - 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
- 6 - Mařranovskiř, S. and Zuman, P. (1968). *Catalytic and kinetic waves in polarography*. New York: Plenum Press.
- 7 - 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
- 8 - Nakabayashi, T. (1960). **Studies on the Mechanism of ClemmensenReduction. III. The Relation of Clemmensen Reduction to Electrochemical Reduction**. *J. Am. Chem. Soc.*, 82(15), pp.3909-3913.
- 9 - Zhang, W., Chen, L., Chen, H. and Xia, S. (2007). **The effect of Fe⁰/Fe²⁺/Fe³⁺ on nitrobenzene degradation in the anaerobic sludge**. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), pp.57-64.
- 10 - Laviron, E., Vallat, A. and Meunier-Prest, R. (1994). **The reduction mechanism of aromatic nitro compounds in aqueous medium**. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 379(1-2), pp.427-435.
- 11 - 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.
<https://doi.org/10.1080/20014091076776>
- 12 - HASAN.S,2014- **Automated Chemical Analysis Electrolysis Methods** . Baghdad University , Iraq , Chapter II , 16.
- 13 - ZUMAN, P. (1964). **CHAPTE introduction. Organic Polarographic Analysis**, 1–32.
doi:10.1016/b978-0-08-013853-4.50010-8n

- 14 - ZUMAN, P. (1964). POLAROGRAPHIC INSTRUMENTATION. Organic Polarographic Analysis, 32–60. doi:10.1016/b978-0-08-013853-4.50006-6**
- 15 - Adams, R. (1969). Electrochemistry at solid electrodes. New York: M.Dekker.**
- 16 - BAKIR, D, NAQAR, S, 2010 - The kinetics of chemical reactions. Al-Baath University, first edition. Syria, 460.**
- 17 - ZUMAN, P. (1964). EXPERIMENTAL TECHNIQUES IN ORGANIC POLAROGRAPHY. Organic Polarographic Analysis, 61–82. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-013853-4.50007-8>**
- 18 - Wang, J. (2006). Analytical electrochemistry. Hoboken, N.J.: Wiley-VCH.**
- 19 - Crow, D. (1979). Principles and applications of electrochemistry. London: Chapman and Hall.**
- 20 - Kolthoff, I. (1965). Polarography. New York: Interscience Publ.**
- 21 - Bard. A. J, Faulkner. L.R ,(2001), Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, 2nd edition, Chapter 1, JOHN WILEY & SONS, INC, New York, pp.1-26.**
- 22 - Nicholson, R. (1965). Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. Analytical Chemistry, 37(11), pp.1351-1355.**
- 23 - Gosser, D. (1993). Cyclic voltammetry. New York, N.Y.: VCH.**
- 24 - ZUMAN, P. (1964). PRACTICAL APPLICATIONS. Organic Polarographic Analysis, 185–226. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-013853-4.50007-8>**
- 25 - S.R. Annapoorna, M. Prasada Rao, B. Sethuram. Multiple substituent effects in the C=C reduction of phenyl styryl ketones: cyclic voltammetry as a tool. Journal of Electroanalytical Chemistry 490 (2000) 93–97**
- 26 - Charles Cougnon, Jacques Simonet. Cathodic immobilization of p-acceptors such as aromatic ketones onto platinum interfaces under dry conditions . Journal of Electroanalytical Chemistry 531 (2002) 179 -186**
- 27 - ANTONELLA CURULLI and ACHILLE INESI. ELECTROCHEMICAL ALKYLATION OF CYCLIC AND LINEAR KETONES. Electrochimica. Vol.32, No.7, pp, 1117 - 1119. 1987.**
- 28 - 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)**

- 29 - Wei Zhao, Juntao Xing, Donghui Chen, Dongyuan Jin, Jia Shen. Electrochemical degradation of Musk ketone in aqueous solutions using a novel porous Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ electrodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry. S1572-6657(16)30281-8
- 30 - Lima B .C, Goulart T .G. H, Ferreira .E. I, and Scalea .M. A, ; J. Braz. Chem. Soc., Vol.24, No. 12, 1964-1973, 2013.**
- 31 - Laviron. E, Meunier-Prest .R, Lacasse. R,**Journal of Electroanalytical Chemistry, 375 (1994) 263-274.
- 32 - Laviron. E, Vallat. A, Meunier-Prest.R;** J. Electroanal. Chem. 341 (1992) 227-255
- 33 - Park, J., & Eun, C. (2016). Electrochemical Behavior and Determination of Salicylic Acid at Carbon-fiber Electrodes.** Electrochimica Acta, 194, 346–356.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.103>
- 34 - 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)
- 35 - Souto, R. M., Rodríguez, J. L., Fernández-Mérida, L., & Pastor, E. (2000). Electrochemical reactions of benzoic acid on platinum and palladium studied by DEMS. Comparison with benzyl alcohol.** Journal of Electroanalytical Chemistry, 494(2), 127–135.
[https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(00\)00354-5](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(00)00354-5)
- 36 - Martin, D. S. (2003). The adsorption of aromatic acids onto the graphite basal surface.** Surface Science, 536(1–3), 15–23. [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(03\)00596-x](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(03)00596-x)
- 37 - Goyal, R. N., & Bansal, V. (1995). Electrochemical behaviour of 2-(4'-hydroxybenzeneazo)benzoic-acid at pyrolytic graphite electrodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry, 385(1), 25–32. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03758-u](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03758-u)
- 38 - 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)
- 39 - Nigović, B., Mandić, Z., Šimunić, B., & Fistrić, I. (2001). Voltammetric studies of 2-hydroxy-5-[(4-sulfophenyl)azo]benzoic acid as a novel prodrug of 5-aminosalicylic acid. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 26(5–6), 987–994.
[https://doi.org/10.1016/s0731-7085\(01\)00463-0](https://doi.org/10.1016/s0731-7085(01)00463-0)**
- 40 - Paduszek-Kwiatk, 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)
- 41 - Corredor, M. C., & Rodríguez Mellado, J. M. (2006). Electroreduction of 6-chloro-2-pyridinecarboxylic acid on mercury electrodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry, 586(1), 98–104. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.035>

- 42 - Galvín, R. M., & Mellado, J. M. R. (1989). Electroreduction of the pyridine ring of N1-methylnicotinamide in basic solutions. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 265(1–2), 195–202. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(89\)80189-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(89)80189-5)**
- 43 - Ruiz Montoya, M., Mayén, M., Rodríguez-Amaro, R., & Rodríguez Mellado, J. M. (2013). Electrochemical behaviour of 3,5,6-trichloro-4-methyl-pyridine-2-carboxylic acid on mercury and carbon electrodes. Electrochimica Acta, 102, 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.136>**
- 44 - Bauman`e, L., Stradins, J., Gavars, R., & Duburs, G. (1992). Mechanism and products of electrochemical reduction of 4-(nitrophenyl) substituted 1,4-dihydropyridines. Electrochimica Acta, 37(14), 2599–2610. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87059-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87059-9)**
- 45 - Román, A. J., Sevilla, J. M., Pineda, T., & Blázquez, M. (2000). A voltammetric study of pyridine-4-aldoxime (PA) at a glassy carbon electrode Error! Reference source not found.in dimethylformamide. Journal of Electroanalytical Chemistry, 485(1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(00\)00060-7](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(00)00060-7)**
- 46 - ón, M. A., Angulo, M., & Rodríguez Melladore, J. M. (1994). Study of the reduction mechanism of the N-oxides of pyridine monocarboxylic acids at mercury electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry, 365(1–2), 213–220. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)02990-y](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)02990-y)**
- 47 - Kwiatek, B., & Kalinowski, M. K. (1990). Effect of benzoic acid on the cathodic reduction of aromatic nitro compounds in N,N-dimethylformamide. Electrochimica Acta, 35(2), 399–402. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)87018-w](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)87018-w)**
- 48 - Kokkinidis, G., & Kelaidopoulou, A. (1996). Electrochemical behaviour of nitroindoles: oxidative electropolymerization and reduction of the nitro group of polymerized and non-polymerized 4-nitro and 5-nitroindole. Journal of Electroanalytical Chemistry, 414(2), 197–208. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(96\)04682-7](https://doi.org/10.1016/0022-0728(96)04682-7)**
- 49 - Ledezma-Yanez, I., Gallent, E. P., Koper, M. T. M., & Calle-Vallejo, F. (2016). Structure-sensitive electroreduction of acetaldehyde to ethanol on copper and its mechanistic implications for CO and CO 2 reduction. Catalysis Today, 262, 90–94. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.029>**
- 50 - Chandrasekaran, M., Noel, M., & Krishnan, V. (1991). Glassy carbon surface effects on the electroreduction of aromatic carbonyl compounds. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 303(1–2), 185–197. [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(91\)85125-9](https://doi.org/10.1016/0022-0728(91)85125-9)**
- 51 - Seshadri, G., & Kelber, J. A. (1999). A Study of the Electrochemical Reduction of Nitrobenzene at Molybdenum Electrodes. Journal of The Electrochemical Society, 146(10), 3762–3764. <https://doi.org/10.1149/1.1392546>**
- 52 - Zhang, C., Yang, J., & Wu, Z. (2000). Electroreduction of nitrobenzene on titanium electrode implanted with platinum. Materials Science and Engineering: B, 68(3), 138–142. [https://doi.org/10.1016/s0921-5107\(99\)00519-x](https://doi.org/10.1016/s0921-5107(99)00519-x)**

- 53** - Drakesmith, F. G. (1972). **Electrochemical reduction of fluorinated aromatic carboxylic acids**. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, 184.
<https://doi.org/10.1039/p19720000184>
- 54** - Zheng-Hao, W., & Zhi-Bin, H. (1985). **Studies on the mechanism of electroreduction of isonicotinic acid and its carboxylic isomers on mercury cathode**. Electrochimica Acta, 30(6), 779–787. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(85\)80127-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)80127-4)
- 55** – Library of congress/[https : //loc.gov](https://loc.gov) : amalgamation.
- 56** - Issa. F, Bazbouz. A, Lababidi. S, Syria.(2009). **Exercises in organic chemistry**. ALBaath University , Part One – 199.
- 57** - 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.
- 58** - 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. <https://doi.org/10.1002/elan.1140040808>
- 59** - MCMURRY, J., 2007-**Fundamentals of Organic Chemistry**. Library of Congress Control Number: 2009938743. USA, 677.
- 60** - 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. doi:10.1016/s0022-0728(83)80270-8.
- 61** - 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
- 62** - Denisov, G. S., Golubev, N. S., Schreiber, V. M., Shajakhmedov, Sh. S., & Shurukhina, A. V. (1997). **Effect of intermolecular hydrogen bonding and proton transfer on fluorescence of salicylic acid**. Journal of Molecular Structure, 436–437, 153–160. [https://doi.org/10.1016/s0022-2860\(97\)00136](https://doi.org/10.1016/s0022-2860(97)00136)
- 63** - Zheng-Hao, W., & Zhi-Bin, H. (1985). **Studies on the mechanism of electroreduction of isonicotinic acid and its carboxylic isomers on mercury cathode**. Electrochimica Acta, 30(6), 779–787. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(85\)80127-4](https://doi.org/10.1016/0013-4686(85)80127-4)
- 64** – Milcent.che, F. (2002). **Chimie organique heterocyclique, structures fondamentales**, EDP Sciences p 282-244
- 65** – Sherman, A. R. (2004) **pyridine, paquette, L**, Encyclopedia of Reagents for organic synthesis, e-EROS, Encyclopedia of Reagents for organic synthesis New York K, J Wiley and sons.

- 66 - Sherman, A. R. (2004) **pyridine, paquette, L.** *Encyclopedia of Reagents for organic synthesis, e-EROS, Encyclopedia of Reagents for organic synthesis* Neayork K, J Wiley andsonss.
- 67 – Krygousk, T. M., Szatyowics, it zacharei J. E. (2005) **How H-bonding Modrfies Molezular structure and π -Electron Delocalization in the ring of pyridine/pyridinium, Derivatives involved in H-bond complexation**, *t.org.chem* 70(22)
- 68 - Kashiwagi, 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. [https://doi.org/10.1016/s0022-328x\(02\)01854-5](https://doi.org/10.1016/s0022-328x(02)01854-5)
- 69 - Scott, Howard R. and Scott, Lillian E. (1920) U.S. Patent 1,416,128 "**Process of treating nut kernels to produce food ingredients**".
- 70 - *The Cook's Illustrated Baking Book. America's Test Kitchen. 2013. ISBN 9781936493784*
- 71 - Martrès fils (1819) "**Sur les amandes amères,**" *Journal de Pharmacie*, vol. 5, pages 289–296
- 72 - Wöhler, Friedrich and Liebig, Justus von (1832). "Untersuchungen über das Radikal der Benzoessäure" [**Investigations of the radical of benzoic acid**]. *Annalen der Pharmacie*. 3(3): 249–282. doi:10.1002/jlac.18320030302. hdl:2027/hvd.hxdg3
- 73 - *Innovation in food engineering : new techniques and products*. Passos, Maria Laura., Ribeiro, Claudio P. Boca Raton, Florida: CRC Press. 2010. p. 87. ISBN 9781420086072. OCLC 500683261
- 74 - Brühne, Friedrich and Wright, Elaine (2002) "**Benzaldehyde**" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim. doi:10.1002/14356007.a03_463
- 75 - 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)
- 76 - 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)
- 77- 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)
- 78 - Deshler, L., & Zuman, P. (1974). **Polarographic reduction of aldehydes and ketones**. *Analytica Chimica Acta*, 73(2), 337–354. [https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)85471-4](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)85471-4)

- 79** - Toure, V., Levy, M., & Zuman, P. (1974). Polarographic reduction of aldehydes and ketones. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 56(2), 285–299. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(74\)80334-7](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(74)80334-7)
- 80** - 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. <https://doi.org/10.1002/elan.1140040808>
- 81** – William, M. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, 97, P: 5-96 ISBN 978-1-4987-5428-6
- 82** – Koberstein, J. T. (2010), Turro, N. J., Coroll, G. T., **Patterning dewettin in thin polymer films by spatially directed photo crosslinking**, *Journal of colloid and interface science*, 251(2) : 556 – 560.
- 83** – Siegel, H., Hardo, E., Eggersderfer, M. (2005), **"Ketones"** *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, Wiley-Vch

Summary

In this paper, we study the electrochemical reduction of three electrochemically active organic functional groups, namely the carboxylic group (-COOH), the formyl group (aldehyde group) (-CHO), and the carbonyl (ketogenic group) (-CO-) in aromatic compounds. On the electrode of mercury the train in aquatic circles.

The aim of our research, in the first place, is to study the effect of the nature of the medium and the composition of the solution, and most importantly, the effect of the presence of exchangers with withdrawing and donor electronic actions, as well as the effect of the presence of a heterogeneous atom (heterogeneous ring), on the electrochemical behavior of the electrochemical reduction reaction of the previous groups.

In the first stage: we studied the electrochemical reduction of the carboxylic group, and for this we chose the benzoic acid compound (C_6H_5COOH). At first we studied the effect of the nature of the medium on the electrochemical reduction of the benzoic acid compound, and we found that in the moderate aqueous medium the carboxylic group returns with ($4e^-$), and we get a compound Phenylmethanol (benzyl alcohol) ($C_6H_5CH_2OH$), and the reaction is subject to the diffusion mechanism, but in the acidic medium and alkaline medium, we have not recorded any indication in the studied field indicating the occurrence of the reflux process.

In order to study the effect of the presence of pull groups on the electrochemical reduction of the carboxylic group, we chose the compound (4-nitro-benzoic acid), and we found that the carboxylic group in the moderate aqueous medium returns with ($4e^-$) and the return potential shifts to the lowest negative values, and we get a compound (4 - Hydroxylaminobenzyl alcohol), and the reaction is subject to a diffusion mechanism, and it was remarkable the effect of the nature of the medium on the electrochemical reduction of the compound (4-nitro-benzoic acid). On a new compound, which is (4-aniline benzyl alcohol), while in the alkaline medium, we noticed the shift of the return potentials to the most negative values, and we got a new compound, which is (4-hydroxyl amino benzyl alcohol).

In order to study the effect of the presence of electron-donating groups on the electrochemical reduction of the carboxylic group, we chose the compound (4-chlorobenzoic acid) and the compound (2-hydroxybenzoic acid), in the compound (4-chlorobenzoic acid) the carboxylic group returns with ($4e^-$) And we get a compound (4-chlorobenzyl alcohol) as a final product, and we notice a clear shift in the potential of returning the carboxylic group to the more negative potential and thus the difficulty of the return increases.

As for the compound (2-hydroxybenzoic acid) (salicylic acid), contrary to what we expected, we noticed a shift in the potential of returning the carboxylic group to the less negative potential, due to the effect of the hydrogen bonding inside the salicylic acid molecule, where the carboxylic group returns with ($4e^-$) and we get contains (orto-hydroxybenzyl alcohol) as a final product.

In order to study the effect of the presence of the heter atom on the electrochemical behavior of the carboxylic group, we chose the compound (4-pyridine carboxylic acid), and we found that the carboxylic group returns with ($4e^-$), and we get the compound (4-pyridine benzyl alcohol), and that the cumin returns the group The carboxylic acid shifts to the least negative potential.

In the second stage: we studied the electrochemical reduction of the formalyl group ($-CHO$), and for this we chose the benzaldehyde compound (C_6H_5CHO) and found that in the moderate aqueous medium, the aldehyde group returns with ($2e^-$), and we get the compound (phenylmethanol), and the reaction is subject to the mechanism diffusivity.

In the acidic medium, the return peak of the aldehyde group splits into two peaks, each peak corresponding to ($1e^-$), and the return potential is shifted to the least negative values, and we also get the product (phenylmethanol), but in the alkaline medium the aldehyde group returns with one peak corresponding to ($2e^-$), and the return potentials shift to more negative values, and we get phenylmethanol as the main product.

To study the effect of the electron-withdrawing groups on the electrochemical reduction of the aldehyde group, we chose a compound (4-nitrobenzaldehyde) ($C_7H_5NO_3$), and we noticed that in the moderate aqueous medium the aldehyde return peak splits into two peaks, corresponding to each peak ($1e^-$), and we get a compound (4- Hydroxylamine Phenylmethanol) as final product.

To study the effect of the electron-donating groups on the electrochemical reduction of the aldehyde group, we chose a compound (4-methoxybenzaldehyde) and found that the aldehyde group returns with $2e^-$, and we get a compound (4-methoxyphenylmethanol), with one peak, and that the return potentials are shifted to the most negative values.

As for the study of the effect of the presence of the altered atom, we chose the compound (pyrrole-2-aldehyde) and found that the aldehyde group in the moderate aqueous medium returns with ($2e^-$), and with one peak we get the compound (pyrrole-2-methanol), and the return potentials are shifted to the most negative values.

The third stage: we studied the electrochemical reduction of the carbonyl group ($-CO-$), and we chose the benzophenone compound ($(C_6H_5)_2CO$), and we found that in the moderate aqueous medium, the carbonyl group returns with two peaks, each peak corresponding to ($1e^-$), and we get a compound (diphenylmethanol). The reaction is subject to the diffusion mechanism, but in the acidic medium the carbonyl group returns with two peaks also, each peak corresponding to ($1e^-$), but the return potentials shift to the less negative values, and we also get a compound (diphenylmethanol) but in the alkaline medium, the peak disappears The second returns the carbonyl group with one peak corresponding to ($1e^-$), and the return potentials are shifted to the most negative values and we get a moderate free radical.

الفهرس

2.....	الملخص.....
4.....	المقدمة.....
45.....	مشكلة البحث.....
45.....	هدف البحث.....
45.....	أهمية البحث.....
46.....	الدراسة المرجعية.....
54.....	القسم العملي.....
54.....	مخطط البحث.....
54.....	الأجهزة و الأدوات المستخدمة.....
55.....	المواد الكيميائية المستخدمة.....
56.....	المرحلة الأولى : الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية.....
56.....	الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك على مسرى الزئبق القطار.....
56.....	دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك.....
67.....	دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك.....
69.....	دراسة حركية تفاعل الإرجاع لحمض البنزويك.....
74.....	دراسة تأثير الزمر الساحبة و المانحة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي لحمض البنزويك.....
74.....	دراسة تأثير الزمر الساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية في حمض البنزويك.....
75.....	دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا نترو حمض البنزويك (PNBA).....
	تأثير الفعل الميزوميري الساحب للزمرة الكربوكسيلية (-COOH) على الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو في مركب
91.....	(PNBA).....
91.....	دراسة تأثير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا نترو حمض البنزويك (PNBA).....
93.....	دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNBA).....

- 104.....دراسة تأثير الزمر المانحة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية في مركب حمض البنزويك
- 106.....الإرجاع الكهركيميائي لمركب (بارا كلورو حمض البنزويك)(PCBA) على مسرى الزئبق القطار
- 116.....الارجاع الكهركيميائي لمركب أورثو هيدروكسي حمض البنزويك (حمض الساليسيك SA).....
- 125.....تأثير الذرة المغيرة على الارجاع الكهركيميائي لمركب حمض البنزويك.....
- 134.....النتيجة النهائية لدراسة تأثير العوامل المختلفة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الكربوكسيلية.....
- 135.....المرحلة الثانية : الإرجاع الكهركيميائي لزمرة الفورميل (الزمرة الألدهيدية).....
- 135.....الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد على مسرى الزئبق القطار.....
- 136.....دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد.....
- 142.....دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد في الوسط المائي المعتدل.....
- 143.....دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد في الوسط المعتدل.....
- دراسة تأثير الزمر الساحبة و المانحة للإلكترونات كمتبادلات للحلقة العطرية على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية في مركب البنز ألدهيد.....
- 150.....
- 150.....الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) على مسرى الزئبق القطار.....
- 157.....دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو NO_2 على الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA).....
- تأثير الفعل الميزوميري الساحب للزمرة الألدهيدية ($-\text{CHO}$) على الإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو (NO_2) في مركب بارا نترو بنز ألدهيد
- 159.....(PNA).....
- 160.....دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA) على مسرى الزئبق القطار.....
- 165.....دراسة تأثير الفعل الميزوميري المانح للزمرة ($-\text{O}-\text{CH}_3$) على الإرجاع الكهركيميائي لمركب (MBA).....
- 167.....تأثير الذرة المغيرة على الارجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد.....
- 167.....دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PA) (Pyrol-2-carbxaldehyde).....
- 176.....النتيجة النهائية لدراسة تأثير العوامل المختلفة على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية.....
- 177.....المرحلة الثالثة : الزمرة الكربونيلية.....
- 177.....دراسة تأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون.....

دراسة تأثير تغير التركيز على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المائي المعتدل.....	185
دراسة حركية تفاعل الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون في الوسط المعتدل.....	187
النتيجة النهائية لتأثير طبيعة الوسط على الإرجاع الكهركيميائي للبنزوفينون.....	191
الخاتمة.....	192
النتائج و التوصيات.....	192
فهرس الأشكال.....	194
فهرس الجداول.....	201
المراجع.....	203



Syrian Arab Republic
ALBaath University
faculty of science

Studying the Effect of Experimental Conditions on Electrochemical Reduction of Some Functional Groups in Organic Compounds

dissertation prepared for the degree of doctorate in physical chemistry (electrochemistry)

Prepared by the student: **Omran Ahmed Bilal**

Supervised by

Prof. Dr

Deeb Bakir

faculty of Science - Al-Baath University

And the participation of Prof. Dr

Saleh Alrahil

faculty of Science - Al-Baath University

Academic year: 2021-2022

