تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية

طالــب الدراســات العليــا: عمران أحمد بلال

كلية: العلوم – جامعة: البعث

الدكتور المشرف: ديب باكير + د. صالح الرحيل

الملخّص

تم في هذا البحث دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو (NO_2) على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية في مركب (4- نترو بنز ألدهيد) بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطّار:

- أظهرت الدراسة البولاروغرافية أن البنز ألدهيد يُرجع في الوسط المائي المعتدل بإلكترونين وبقمة واحدة عند كمون نصف موجة (1417.35 mV−) ونحصل على مركب (فينيل ميتانول).
- أدّى وجود زمرة النترو(NO_2) في الموقع بارا من الحلقة العطرية إلى انشطار قمة إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى قمتين تقابل كل قمة إلكترون واحد .
- أدّى وجود زمرة النترو إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى القيم الأكثر إيجابية و نحصل على (بارا هيدروكسيل أمين فينيل ميتانول)

كلمات مفتاحية : الإرجاع الكهركيميائي، بولاروغرافية مسرى الزئبق ،كمون الإرجاع ، الزمرة الساحبة.

Effect of the pulling mesomeric action of the nitro group on the electrochemical reduction of the aldehyde group

Summary

In this research, the effect of the isomerical action of the nitro group (NO_2) on the electrochemical reduction of the aldehyde group in the compound (4-nitrobenzaldehyde) was studied by polarographic method on the mercury distillate electrode:

- The polarographic study showed that benzaldehyde is returned in a moderate aqueous medium with two electrons and one peak at a half-wave potential (-1417.35 mV) and we get a compound (phenylmethanol).

- The presence of the nitro group (NO_2) in the para position of the aromatic ring led to the splitting of the return peak of the aldehyde group into two peaks corresponding to one electron each.

- The presence of the nitro group led to the potential shift of the aldehyde group back to the most positive values, and we get (phenylmethanol)

Key words: electrochemical return, polarographic, mercury electrode, return potential,.

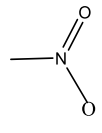
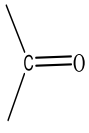
المقدّمة

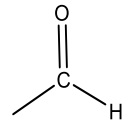
الأفعال الإلكترونية تغير من قطبية الروابط و لذلك سوف يكون لها تأثير على الخواص الحمضية و الأساسية للمركبات العضوية [1] ، مثلاً نترو الفينول (pKa = 7.15) أكثر حموضة من الفينول (pKa = 9) نتيجة الفعل التحريضي الساحب الذي تمارسه زمرة النترو (NO_2) ، تظهر في حلقة البنزن في المركبات العضوية أفعال ميزوميرية ساكنة [1] ، حيث تعبر الميزوميرية (الطنين) عن تحول المركب الذي يحوي ثنائية إلكترونية (π) إلى أشكال مختلفة من الصيغ الحدية، يعبر الفعل الميزوميري الساكن عن الأفعال القطبية الساكنة في الجزيئات الحاوية على ثنائية إلكترونية (π) [1]

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 بوساطة التأثير الميزوميري مما يؤدي إلى ظهور شحنة كهربائية موجبة و شحنة سالبة على ذرات الجزيء [1]

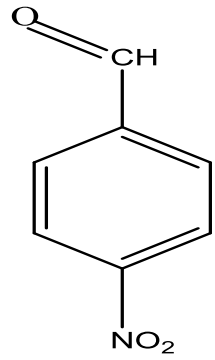
الفعل الميزوميري الساحب :

ينتج الفعل الميزوميري الساحب عن الذرات أو الزمر القابلة لاستقبال الزوج الإلكتروني حيث تزداد شدة هذه الأفعال بازدياد كهرسلبية الذرة أو الزمرة الساحبة [1] ،أهم الزمر التي تبدي أفعال ميزوميرية ساحبة :

زمرة النترو :  ، الزمرة الكربونيلية :  ، الزمرة الألدهيدية :



من أجل دراسة تأثير وجود زمر ساحبة للإلكترونات على الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية، كمونات الإرجاع، عدد الإلكترونات المتبادلة و النواتج المتوقعة ، قمنا باختيار مركب (4- نيترو بنز ألدهيد) أو(بارا نيترو 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-):



Para nitro benz aldehyde

واعتمدنا في دراستنا على الطريقة البولاروغرافية باستخدام مسرى الزئبق القطار ،حيث تُعتبر البولاروغرافية من طرائق التحليل الكهركيميائي، يتم من خلالها قياس التيار الناتج عن تسليط كمون معين في خلية التحليل [2] ، و المتغيرات في هذه الطريقة هي الكمون (E) و التيار (i) و يتراوح مدى التركيز المقاس بين (10^{-2} – 10^{-6} M) و الخطأ النسبي بحدود (2%) [2,3].

هدف البحث :

1- دراسة الإرجاع الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية ($^{O}_{\|}$-C-H) في مركب البنز ألدهيد باستخدام الطرائق الكهركيميائية (البولاروغرافية).

2- دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو على السلوك الكهركيميائي للزمرة الألدهيدية في مركب (4- نترو بنز ألدهيد).

3- حساب عدد الالكترونات المتبادلة لكلا المركبين.

4- تحديد الآلية التي تحدث بها تفاعلات الإرجاع و اقتراح المعادلات المناسبة.

مواد و طرائق البحث :

1- المحاليل المائية المُستخدمة :

بنز ألدهيد (10^{-3} M) ، 4-نيترو بنز ألدهيد (10^{-3} M)، محلول (KCl) (0.5 M) تم تحضير جميع المحاليل باستخدام ماء ثنائي التقطير.

2- الأجهزة المستخدمة :

- محطة (فولت-أمبيرومترية) من طراز:(Metrohm computrece 797VA).
- جهاز الماء المُقطّر ، مقياس الـ (pH).
- دوارق ، بياشر ، ماصات ، سلندرات ، و زجاجيات مختلفة.

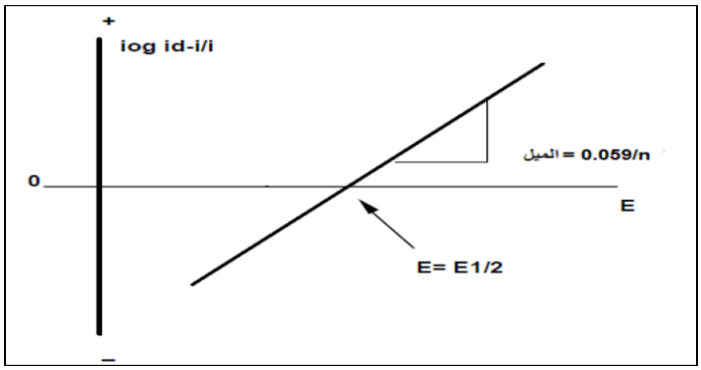
طريقة حساب عدد الإلكترونات المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة في الطريقة البولاروغرافية ، [4,5]:

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:

$$\left(\mathbf{E} = \boldsymbol{E}_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{\alpha n} .\log \frac{i_d - i}{i}\right)$$

E: الكمونات المطبقة , $\boldsymbol{E}_{\frac{1}{2}}$:كمون نصف الموجة, i : التيار المقابل لكل قيمة من قيم الكمون المختارة، $\boldsymbol{i}_d$**:** التيار الحدي ، **n:** عدد الإلكترونات المتبادلة في أثناء جريان العملية المسروية المولدة للموجة البولاروغرافية، **α:** معامل التصحيح (معامل نقل الشحنة)

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



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

خطوات حساب (α) [5 , 6]:

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

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

η: فوق الكمون، E_{eq}: كمون المسرى العامل (الكمون التوازني) ، **E**: الكمون المقاس .

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

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

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) :

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

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

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

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

4- باستخدام العلاقة :

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

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

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) .

النتائج و المناقشة :

1 – الإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد في الوسط المائي المعتدل:

قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطّار و اقتراح 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 كان لابدّ في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α)، قمنا بتحضير سلسلة عيارية من محلول البنز ألدهيد بالتراكيز الآتية :

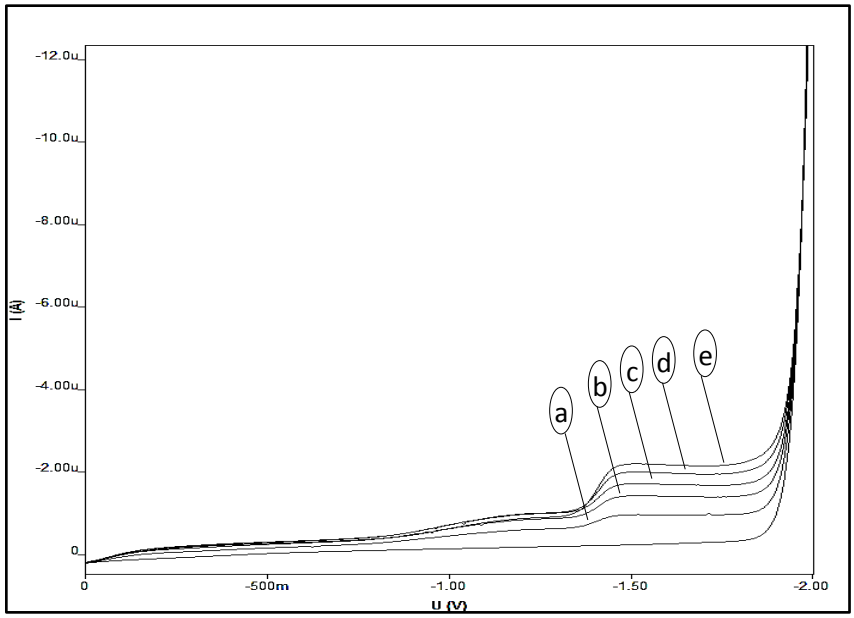
V(ml)	**1**	**2**	**3**	**5**	**8**
C(mol.L^{-1})	4.76×10^{-5}	9.09×10^{-5}	1.304×10^{-4}	2×10^{-4}	2.857×10^{-4}

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

أجرينا الإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد على مسرى الزئبق القطّار (DME) بوجود المسرى المقارن (Ag/AgCl) معتمدين الطريقة الكلاسيكية (DC) و الطريقة الفولتومترية الحلقية (CYV) على مسرى قطرة الزئبق المعلّقة.

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

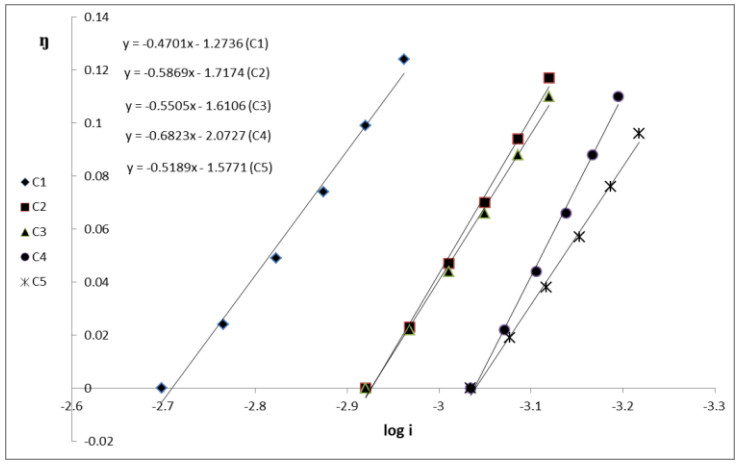
على مسرى الزئبق القطّار بطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على موجة بولاروغرافية واحدة عند كل تركيز توضح تغيرات التيار (i) بدلالة الكمون المطبق:



الشكل (2) : 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

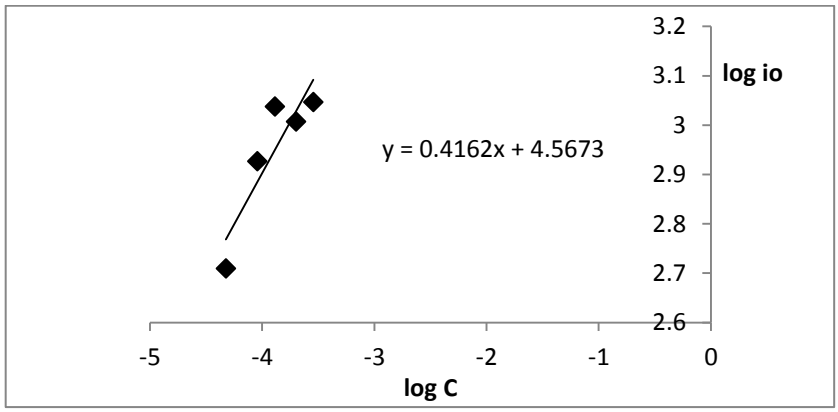
قمنا برسم التمثيل البياني لتغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) عند كل تركيز :



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

$C_1 - 4{,}76.10^{-5}M$, $C_2 - 9{,}09.10^{-5}M$, $C_3 - 1{,}304.10^{-4}M$, $C_4 - 2 \cdot 10^{-4}\ M$, $C_5 - 2{,}857.10^{-4}M$

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



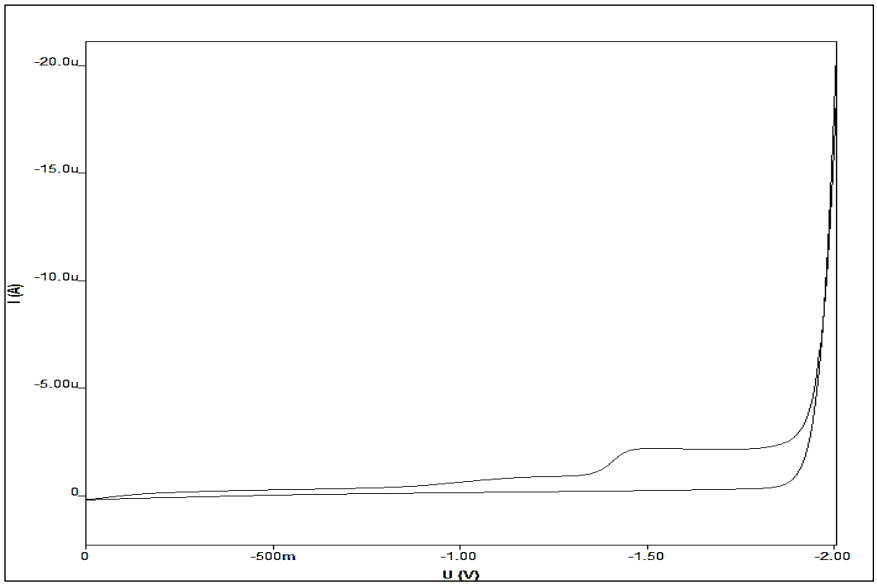
الشكل (4) : تغيرات ($\log i_0$) بدلالة ($\log C_0$) لمركب البنز ألدهيد في الوسط المائي المعتدل

$y = 0.4162x + 4.5673$, $m = 0.4162$ $\alpha = 0.5838$

حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد على مسرى الزئبق في الوسط المائي المعتدل :

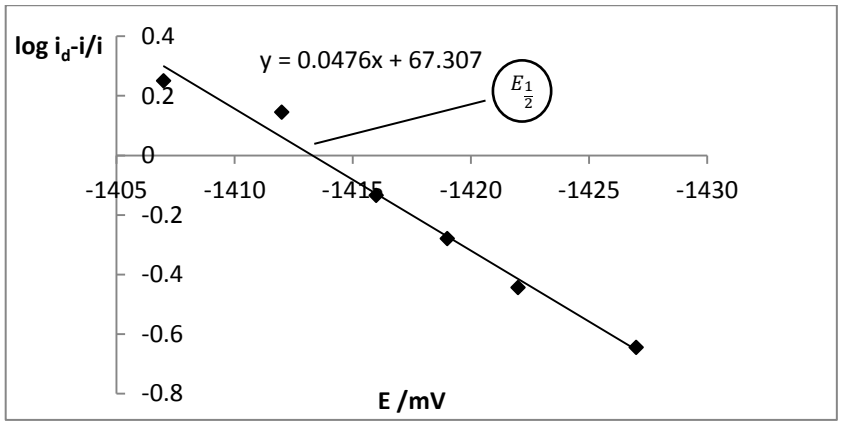
حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحتوي على البنز ألدهيد بتركيز (10^{-3} M) و الكهرليت الداعم KCl بتركيز (0.5 M) حيث استخدمنا في التحضير ماء ثنائي التقطير، درسنا الإرجاع الكهركيميائي للعينة على مسرى الزئبق القطار (DME) بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl معتمدين الطريقة الكلاسيكية (طريقة التيار المستمر DC) و الطريقة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

بطريقة التيار المستمر (DC) تم وضع (20 ml) من الكهرليت الداعم KCl في الخلية و أضفنا إليها (8 ml) من محلول البنزالدهيد (10^{-3} M) ليصبح تركيز المادة الفعالة كهركيميائياً في الخلية ($2,857x10^{-4}$ M) ، وبعد المسح حصلنا على موجة بولاروغرافية واحدة واضحة المعالم ، مبينة في الشكل الآتي :



الشكل (5) : 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 :



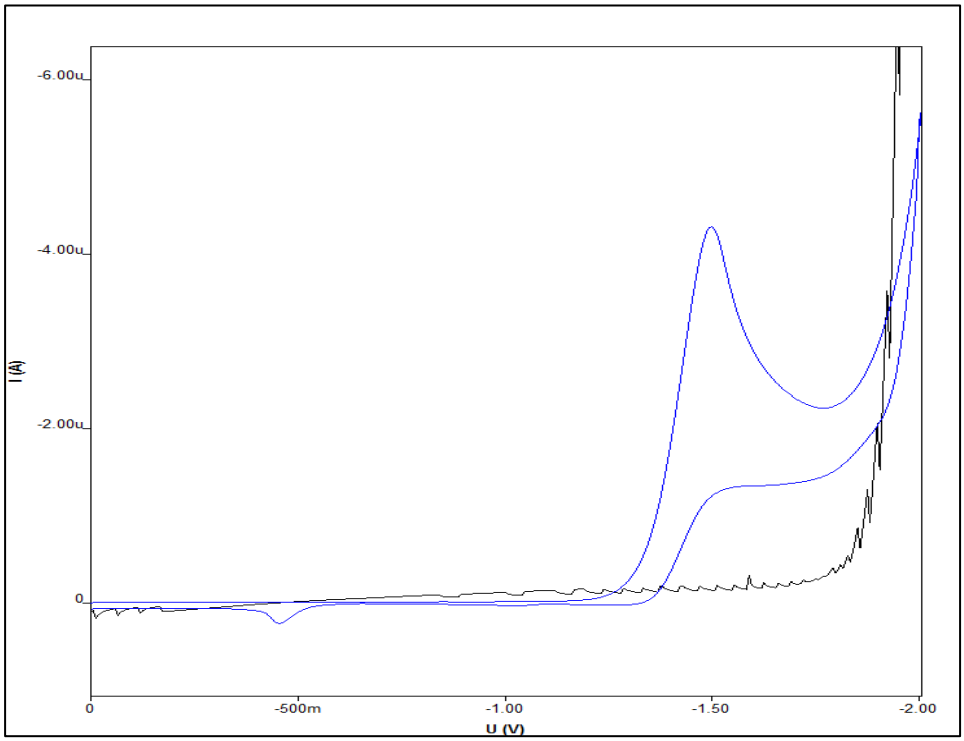
الشكل (6) : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق (E) للإرجاع الكهركيميائي للبنز ألدهيد على مسرى الزئبق القطّار في الوسط المائي المعتدل. $y = 0.0476x + 67.307$, $m = 0.0476$

باستخدام معادلة نرنست :($E = E_{\frac{1}{2}} + \frac{0.059}{\alpha n} . \log \frac{i_d - i}{i}$)،نجد أن ($n = 2.12 \approx 2e$)

وبالتالي يكون عدد الإلكترونات المنتقلة خلال العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب البنز ألدهيد على مسرى الزئبق القطار بالطريقة البولاروغرافية يساوي ($2e^-$) ومن

الشكل(6) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة للبنزألدهيد $(E_{\frac{1}{2}} = -1417.35\ mV)$.

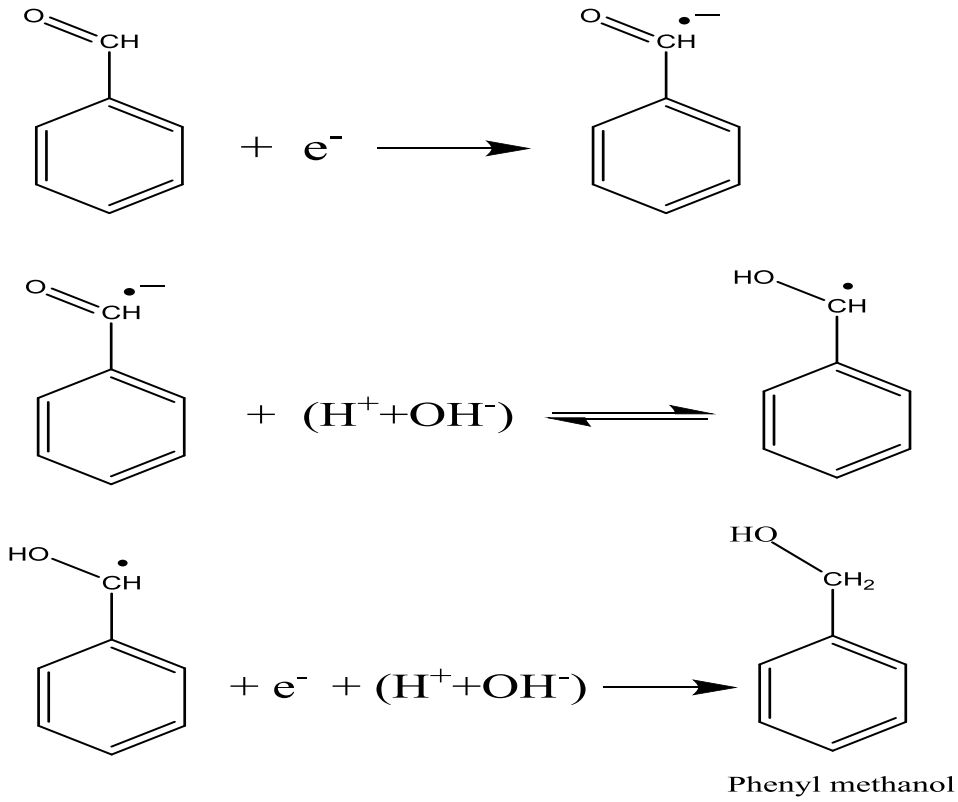
درسنا العينة نفسها على مسرى قطرة الزئبق المعلقة (HDME) ، وحصلنا على قمة بولاروغرافية واضحة المعالم ، ولوحظ كمون الإرجاع للزمرة الألدهيدية عند (E = -1481.14 mV) :



الشكل(7) : الإرجاع الكهركيميائي للبنزالدهيد (2.857×10^{-4} M) في الوسط المعتدل بالطريقة الحلقية على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

المناقشة :

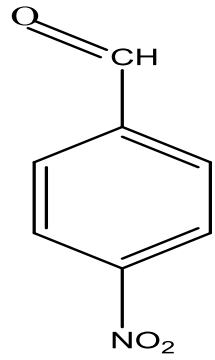
بما أنه لا يمكن إرجاع الحلقات العطرية في المحاليل المائية حيث تحتاج الحلقة العطرية إلى كمونات غاية في السلبية [7] ، وأن مركبات الكربونيل بما في ذلك الألدهيدات تشكل انيونات جذرية [8] ، وفي حال كان البروتون سريع بما فيه الكفاية يتم إرجاع الجذور المتكونة على الفور [9]، هذا يعني أن عدد الإلكترونات المحسوب ($n = 2e^-$) قد استهلك في إرجاع الزمرة الألدهيدية ($-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H$) فقط ، حيث يمكننا اقتراح آلية للتفاعل الحاصل يتم فيها إرجاع الوظيفة الألدهيدية في مركب البنزالدهيد إلى الكحول الموافق ، ويكون الناتج النهائي لإرجاع جزيء البنزالدهيد كهركيميائياً بالطريقة البولاروغرافية على مسرى الزئبق القطّار هو (الفينيل ميتانول) وفق الآلية :



Phenyl methanol

2 – الإرجاع الكهركيميائي لمركب (4- نيترو بنز ألدهيد) في الوسط المائي المعتدل:

يختلف مركب (4- نيترو بنز ألدهيد) (PNA) عن مركب البنز ألدهيد ، بوجود زمرة النترو (NO_2) في الموقع بارا من الحلقة العطرية ، حيث تمارس زمرة النترو فعل ميزوميري ساحب للالكترونات:



Para nitro benz aldehyde

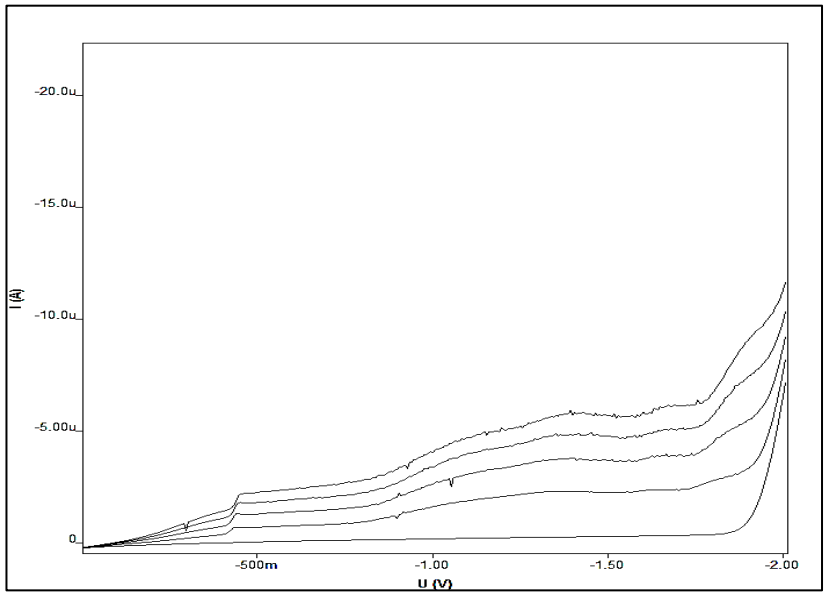
قمنا بدراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) على مسرى الزئبق القطار ، واقتراح الآلية التي يتم بها التفاعل، و معادلة التفاعل الحاصل ، و ذلك من خلال حساب عدد الإلكترونات (n) المنتقلة في العملية المسروية الحاصلة باستخدام معادلة (نرنست) ، من أجل ذلك كان لابد في البداية من حساب معامل نقل الشحنة (α) ، قمنا بتحضير سلسلة عيارية من (PNA) بالتراكيز الآتية:

$C_1 = 4.76x10^{-5}$, $C_2 = 9.09x10^{-5}$, $C_3 = 1.304x10^{-4}$, $C_4 = 1.66x10^{-4}$ $mol.L^{-1}$

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 :

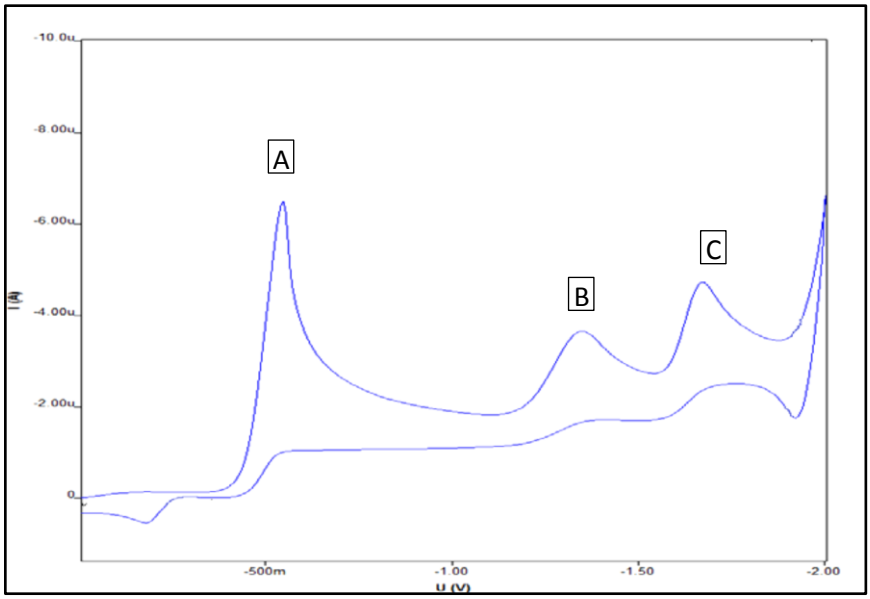
C



الشكل (8): المنحنيات البولاروغرافي الموافق لكل تركيز من تراكيز السلسلة العيارية لمركب (PNA) في الوسط المائي المعتدل :

$1 - 4.76x10^{-5}$ M ، $2- 9.09x10^{-5}$ M ، $3- 1.304x10^{-4}$ M ، $4- 1.66x10^{-4}$ M

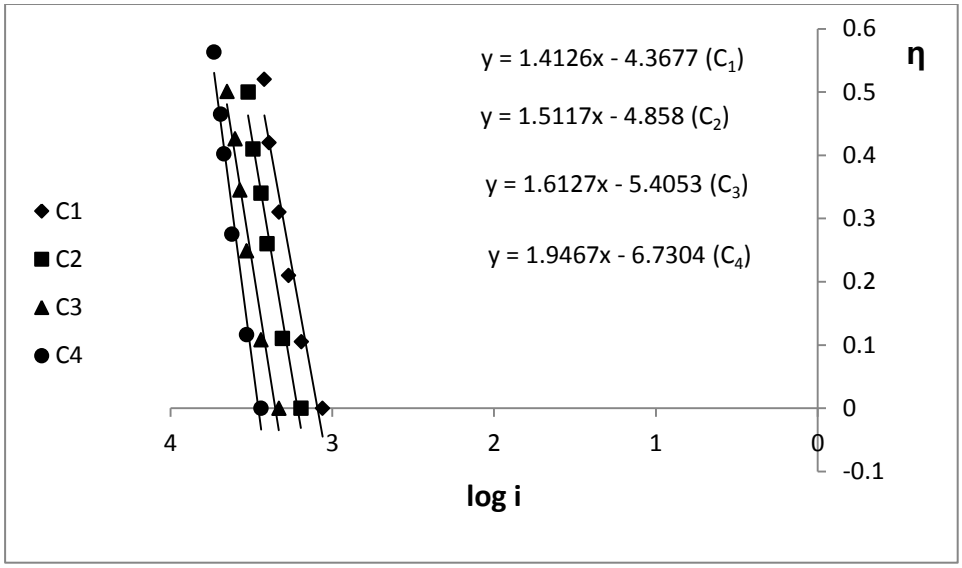
على مسرى قطرة الزئبق المعلقة بوجود المسرى المقارن Ag/AgCl معتمدين الطريقة الفولتومترية الحلقية ، حصلنا على ثلاث قمم بولاروغرافية واضحة المعالم (A , B , C) كما هو موضح في الشكل الآتي :



الشكل(9): الإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) بالطريقة الفولتومترية الحلقية في الوسط المعتدل عند تركيز (1.66×10^{-4} M) على مسرى قطرة الزئبق المعلقة

نلاحظ من الأشكال (8,9) ظهور ثلاث قمم بولاروغرافية واضحة المعالم (A , B , C) وبالنظر إلى صيغة المركب المدروس نلاحظ وجود زمرتين وظيفيتين قابلتين للإرجاع على مسرى الزئبق و هما الزمرة الألدهيدية ($-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$) و زمرة النترو ($NO_2$) ، حيث تُرجع زمرة النترو عند كمونات أقل سلبية من الزمرة الكربونيلية [10] ، يمكن الحكم بأن القمة (A) الظاهرة عند كمونات أقل سلبية تعود للإرجاع الكهركيميائي لزمرة النترو ، أما القمتين (B , C) تعودان للإرجاع الكهركيميائي للزمرة الأدهيدية.

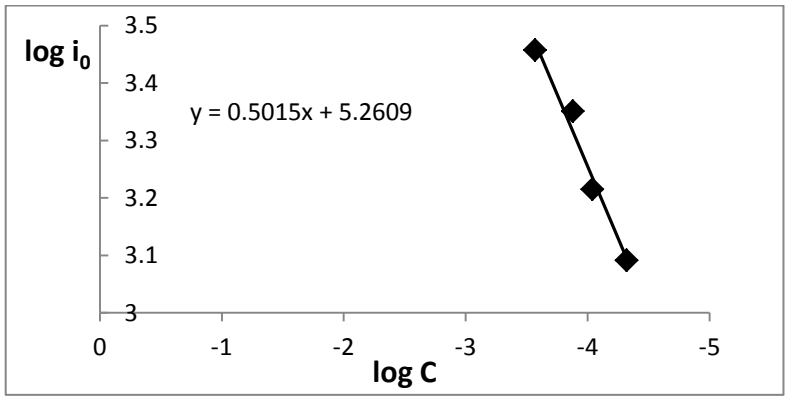
مثلنا بيانياً تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة (log i) عند كل تركيز ، و ذلك بالنسبة للقمة (B) العائدة للزمرة الألدهيدية :



الشكل(10): تغيرات فوق الكمون (η) بدلالة لوغارتم شدة التيار المار خلال العملية المسروية لإرجاع (4–نترو البنز ألدهيد) في الوسط المعتدل عند تراكيز :

$1 - 4.76x10^{-5}$ M , $2- 9.09x10^{-5}$ M , $3- 1.304x10^{-4}$ M , $4- 1.66x10^{-4}$ M

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



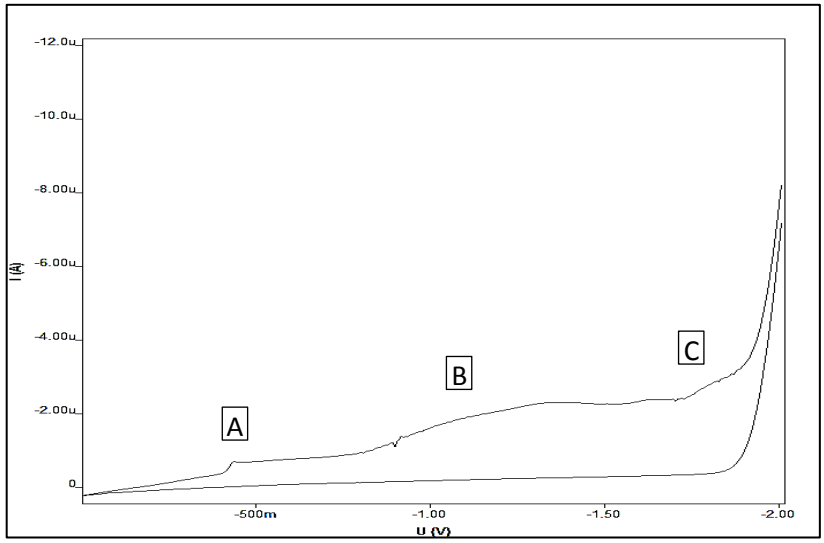
الشكل (10): تغيرات $\log i_0$ بدلالة $\log C$ من أجل كل تركيز لمركب (PNA) في الوسط المعتدل من أجل القمة B

$y = 0.5015x + 5.2609$, m 0.5015 , α=0.4985

=

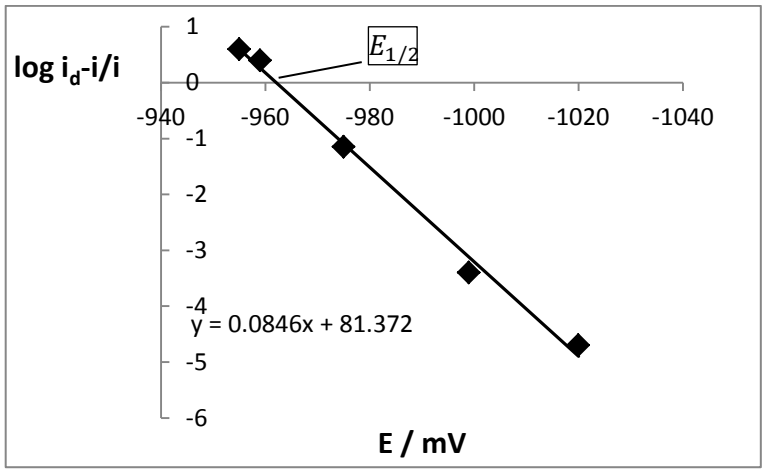
حساب عدد الإلكترونات المتبادلة في العملية المسروية للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) في الوسط المعتدل :

حضرنا عينة بحجم (100 ml) تحوي (PNA) بتركيز (10^{-3} M) و الكهرليت الداعم (KCl) بتركيز (0.5 M) ، وضعنا (20 ml) من الكهرليت الداعم في الخلية ، وأضفنا إليها (1 ml) من محلول (PNA) ليصبح تركيز المادة الفعالة في الخلية (4.76×10^{-5} M) ، وبطريقة التيار المستمر (DC) حصلنا على الشكل الآتي :



الشكل(11): إرجاع (PNA) بتركيز (4.76×10^{-5} M) في الوسط المعتدل بوجود الكهرليت 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 :



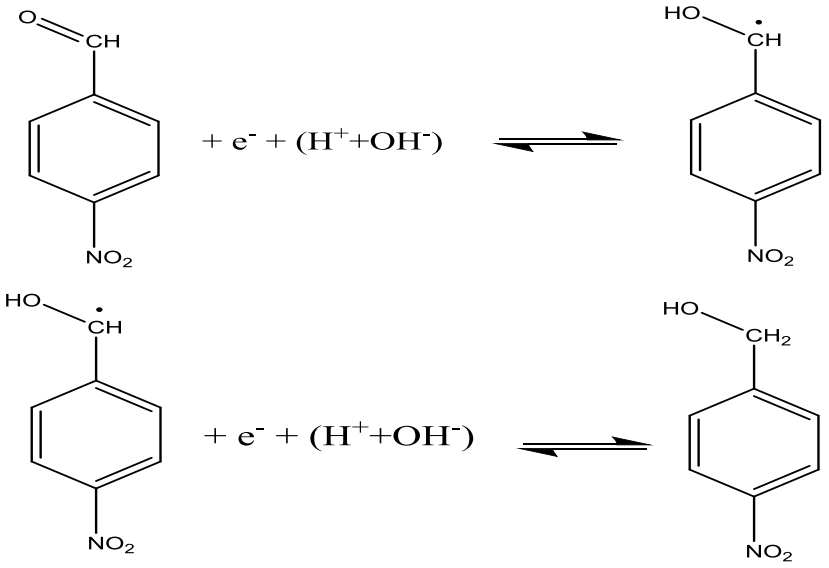
الشكل(12) : : تغيرات $\log \frac{i_d - i}{i}$ بدلالة الكمون المطبق E للإرجاع الكهركيميائي لمركب (PNA) بتركيز (4.76×10^{-5} M) في الوسط المعتدل بالنسبة للموجة (B)

$$y = 0.0846x + 81.372 \ , \ m = 0.0846 \ , \ n = 1.3 \approx 1 \ e^-$$

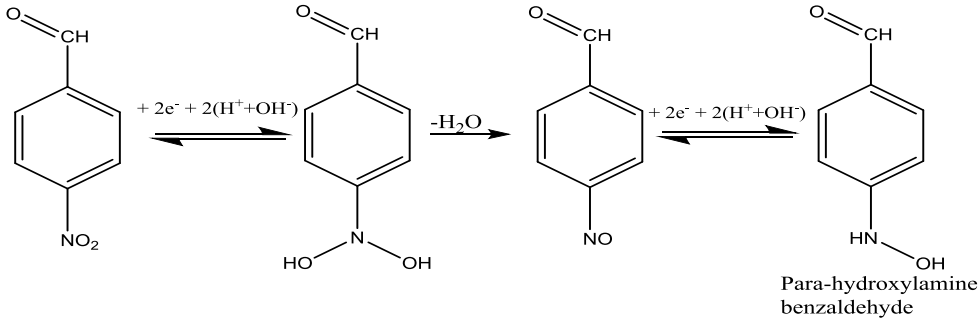
من الشكل (12) أيضاً يمكن إيجاد كمون نصف الموجة للقمة (B) : $E_{\frac{1}{2}}$= -963 mV

إذاً القمة (B) و هي القمة الأولى من القمتين العائدتين لإرجاع الزمرة الألدهيدية ($-\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$) تقابل انتقال إلكترون واحد إلى جزيء (PNA)، وبمقارنة الارتفاعات بين القمم من الشكل (9) 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 ($1e^-$).

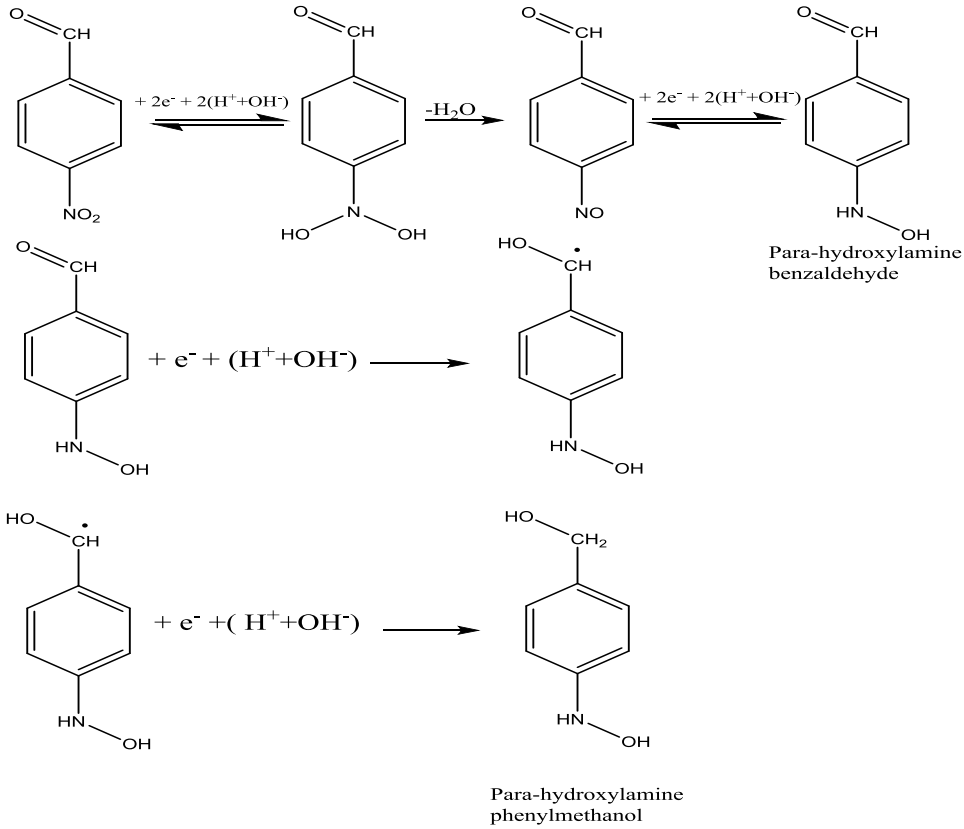
هذا يعني أنه في مركب (PNA) في الوسط المعتدل تنشطر قمة إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى قمتين ، تقابل كل قمة انتقال إلكترون واحد ، أي الزمرة الألدهيدية تُرجع بإلكترونين على مرحلتين :



أما بالنسبة للقمة A العائدة للإرجاع الكهركيميائي لزمرة (NO_2) في الوسط المعتدل (0.5 M KCl) تُرجع زمرة (NO_2) بأربع إلكترونات وفق الآلية [10] :



و بالتالي يمكننا اقتراح الآلية العامة الآتية للإرجاع الكهركيميائي لمركب PNA في الوسط المعتدل حسب الآلية :

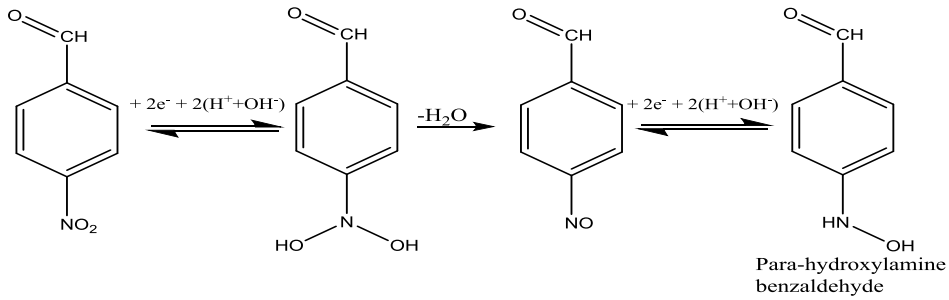


الانتقائية الكمونية:

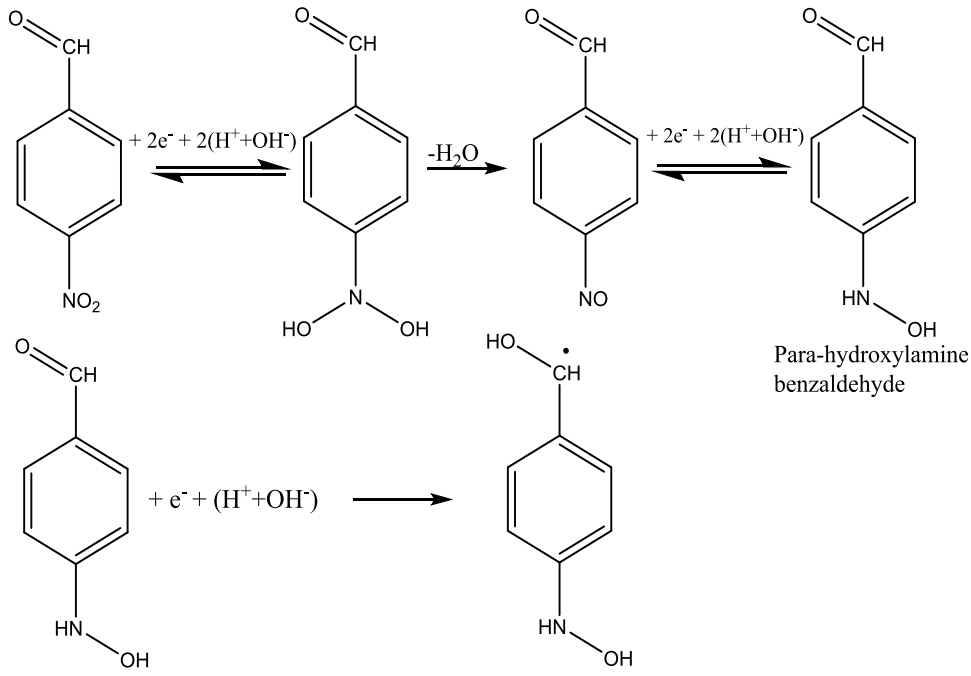
من الشكل (9) نلاحظ أن القمة A الموافقة لإرجاع زمرة النترو NO_2 بـ ($4e^-$) نحصل عليها عند كمون (-558.1 mV) و القمة B العائدة لإرجاع الزمرة الألدهيدية بـ ($1e^-$)

نحصل عليها عند كمون (-1332 mV) ، و القمة C العائدة لإرجاع الزمرة الألدهيدية بـ ($1e^-$) نحصل عليها عند كمون (-1666 mV) .

وبالتالي لو أخذنا البارامترات 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 النترو NO_2 و بقاء الزمرة CHO– دون إرجاع و بالتالي يتوقف التفاعل عند الحصول على مركب (هيدروكسيل أمين بنز ألدهيد) وفق الآلية :



و لو أخذنا البارامترات 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 NO_2 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 جديدية.

دراسة تأثير الفعل الميزوميري الساحب لزمرة النترو NO_2 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) .

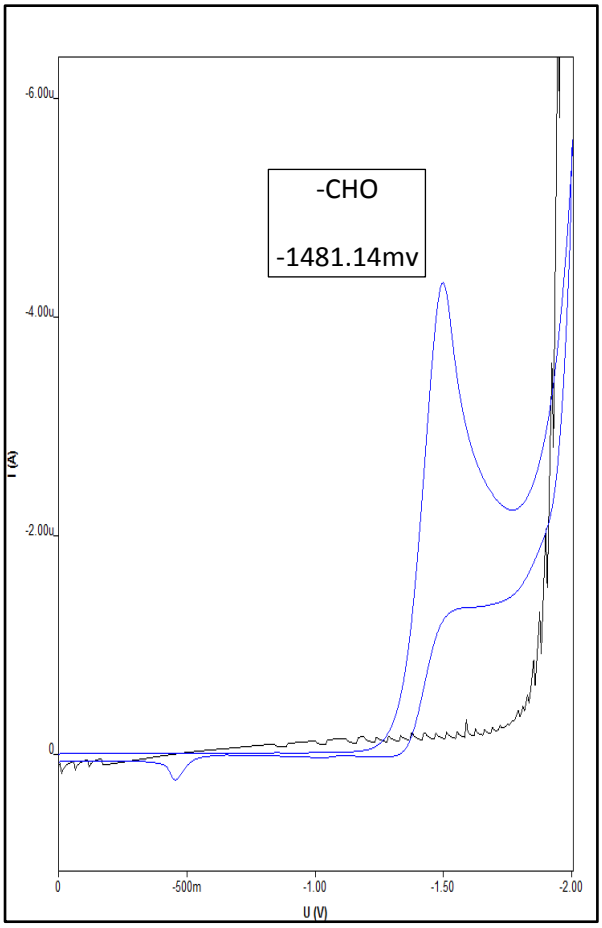
وعند دراسة الإرجاع الكهركيميائي لمركب بارا نترو بنز ألدهيد (Ar – CHO NO_2) الحاوي على زمرة NO_2 الساحبة ميزومير‌ياً في الموقع (بارا) بالنسبة للزمرة الألدهيدية في الوسط المائي المعتدل، وجدنا أن الزمرة الألدهيدية تُرجع بـ ($2e^-$) و على مرحلتين حيث

انشطرت القمة إلى قمتين تقابل كل قمة انتقال إلكترون واحد (E_1 = -1332 mV , E_2 = -1666 mV) :

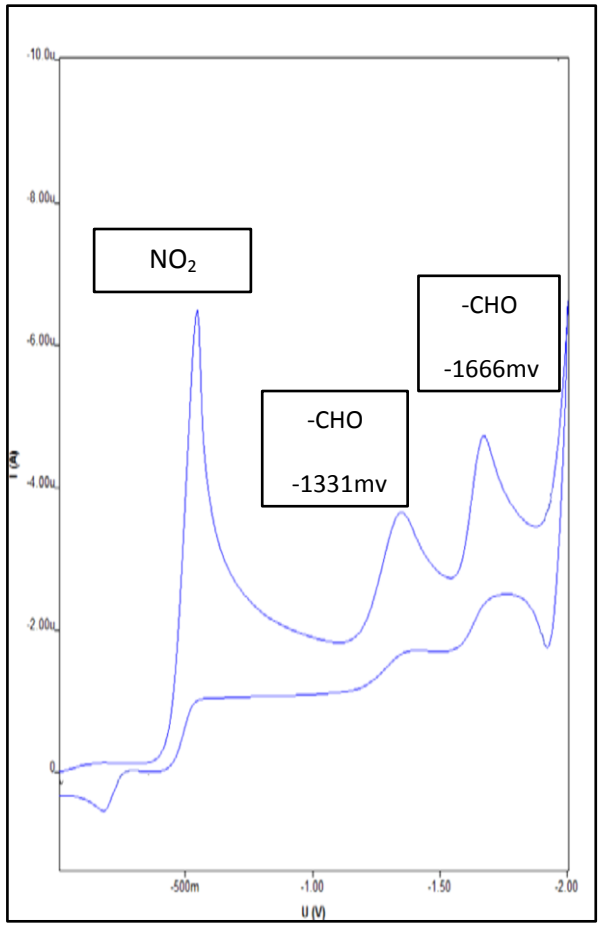
المركب	E (mV) -CHO		ملاحظات
BA	-1481.14		قمة واحدة
PNA	-1332	-1666	قمتين

الجدول(1): 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(13): إرجاع (BA) في الوسط المعتدل

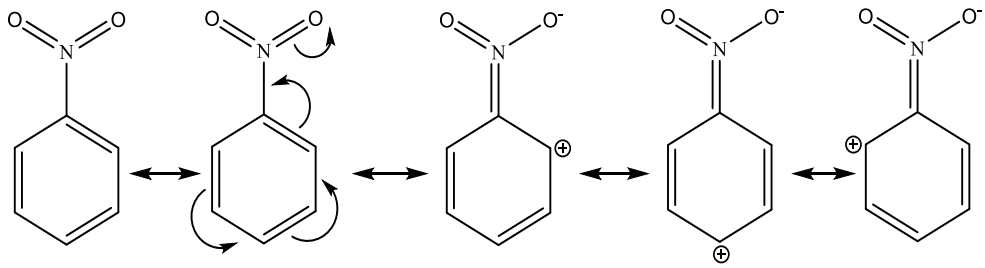


الشكل(14): إرجاع (PNA) في الوسط المعتدل

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 كهرسلبية أعلى من ذرات كربون الحلقة العطرية ، و لوجود مراكز غير

مشبعة بسبب الرابطة الثنائية ($^{O}\!=\!\!-\!N\!-\!\!=\!^{O}$) ، ينتج عن ذلك طنين بين الروابط الثنائية للحلقة العطرية و زمرة NO_2 و ترك شحنات موجبة على مواقع أورتو و بارا بينما لا تتأثر مواقع ميتا بعملية السحب [11]، و نتيجة لذلك تظهر شحنة موجبة على مواقع أورتو و بارا .



مما سبق نستنتج أن الزمرة الساحبة NO_2 تزيح كمون إرجاع الزمرة المدروسة إلى قيم أقل سلبية عند وجودها في الموقعين أورتو و بارا بالنسبة للزمرة الساحبة لأن الزمرة الساحبة تخفف الكثافة الإلكترونية في الموقعين أورتو 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 الالدهيدية.

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 امتزت بعض جزيئات بارا نترو بنز ألدهيد (PNA) على سطح المسرى ، الأمر الذي يؤدي إلى عرقلة إرجاع

الزمرة الألدهيدية ، و إرجاعها على مرحلتين ظهرتا على شكل قمتين كاتوديتين تعبر كل قمة عن إلكترون واحد.

الاستنتاجات و التوصيات :

1- يمكن استخدام الطريقة البولاروغرافية بكفاءة عالية في إرجاع المركبات الحاوية على الزمرة الألدهيدية على مسرى الزئبق القطار.

2- بينت الدراسة البولاروغرافية أنه في الأوساط المائية المعتدلة، يُرجع مركب البنز ألدهيد كهركيميائياً بإلكترونين و بقمة واحدة و ينتج مركب الفينيل ميتانول.

3- يؤدي وجود زمرة النترو الساحبة للالكترونات في الموقع بارا إلى انشطار قمة إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى قمتين تقابل كل قمة انتقال الكترون واحد و نحصل على مركب بارا هيدروكسيل أمين الفينيل ميتانول.

4- يؤدي وجود زمرة النترو الساحبة للالكترونات في الموقع بارا إلى انزياح كمون إرجاع الزمرة الألدهيدية إلى القيم الأكثر إيجابية و ازدياد سهولة الإرجاع.

5- نوصي بالاستفادة من هذه الدراسة ، في استخلاص المركبات الناتجة و عزلها بالطرائق العضوية المعتمدة.

المراجع :

1 - Issa. F, Bazbouz. A, Lababidi. S, Syria.(2009). **Exercises in organic chemistry.** ALBaath University , Part One – 199.

2 - HASAN.S,2014- **Automated Chemical Analysis Electrolysis Methods .** Baghdad University , Iraq , Chapter II , 16

3 - AN, M., KAWAMATA, Y., & BARAN, P. S. (2017). **Synthetic Organic Electrochemical Methods Since: On the Verge of a Renaissance.** Chemical Reviews, 117(21), 13230–13319. doi:10.1021/acs.chemrev.7b00397

4 - STRADINS, J. 1964. **Studies on the electrochemical mechanism of reduction of carbonyl compounds**. Electrochimica Acta, 9(6), pp.711-720.

5 - BAKIR. D, SHEIKH. M, MUALLA.H ,2004 - **Physical Chemistry 3**. Al-Baath University, first edition. Syria, 420.

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

7- Maĭranovskiĭ, S. and Zuman, P. (1968). Catalytic and kinetic waves in polarography. New York: Plenum Press.

8- 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

9- 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

10 – Bilal.O. (Syria).(2021) **Electrochemical reduction of the carboxylic group of benzoic acid by polarographic method.** .Journal of ALBaath University, folder (43).

11 - Issa. F, Bazbouz. A, Lababidi. S, Syria.(2009). **Exercises in organic chemistry.** ALBaath University , Part One – 199.