

پولاروگرافی ترکیبات نیترو حلقوی

نوشته :

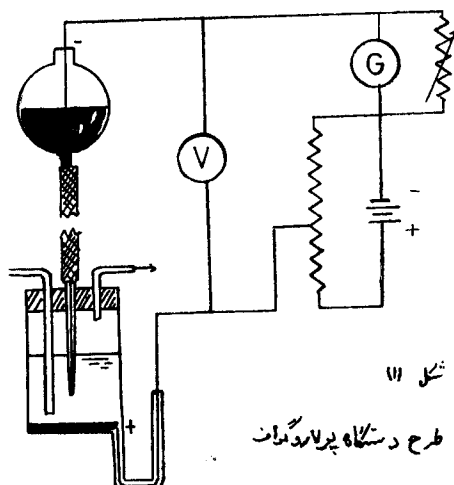
نورالدین حبیبی

(Dr. Ing)

دانشکده فنی

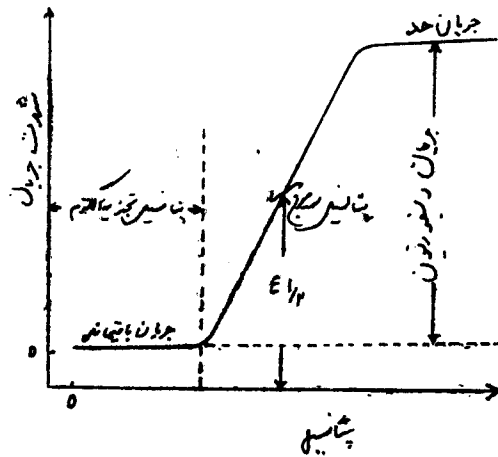
روش پولاروگرافی ابتدا توسط پروفیسور Heyrovsky در سال ۱۹۲۰ پیشنهاد شد و اساس آن بر مبنای مطالعه و نتیجه گیری از منحنیهای شدت جریان - پتانسیل در هنگام الکترولیز بین دو الکتروود ، یکی قابل پلاریزه شدن با سطح کوچک و یک الکتروود شاهد قرار دارد .

بعنوان الکتروود قابل پلاریزه شدن از الکتروود قطره جیوه استفاده مینمایند . زیرا سطوح این الکتروود دائماً تجدید میشود و بعنوان کاتد از آن استفاده میگردد . پلاروگرافهای ثبات مستقیماً منحنی تغییرات شدت جریان را بر حسب پتانسیل با افزودن تدریجی پتانسیل بین دو الکتروود رسم مینماید . مشخصات پلاروگراف را شکل شماره ۱ نشان میدهد .



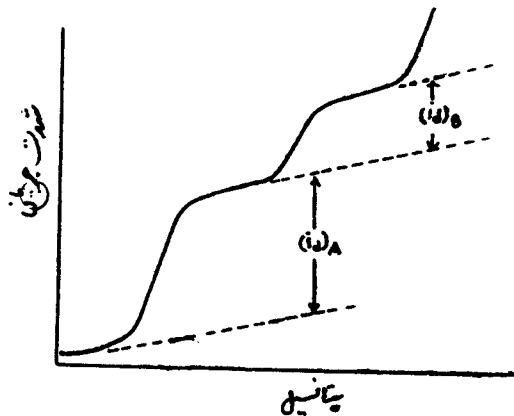
جریانیکه در شروع الکترولیز از ظرف محلول عبور میکند خیلی ضعیف میباشد و بنام جریان باقیمانده (Courant-résiduel) نامیده میشود . بعد هنگامیکه مقدار پتانسیل بین دو الکتروود کافی برای تخلیه کاتیون

موجود باشد جریان با سرعت زیاد میشود و این افزایش ادامه دارد تا هنگامیکه سرعت تخلیه (دشارژ) برابر با سرعت نزدیک شدن کاتیونهای قابل احیاء شدن به اطراف الکتروود برسد. در اینموقع شدت جریان ثابت میماند. این جریان را جریان حد (Courant limite) میمانند. مشخصات پلاروگرام در شکل شماره ۲ مشخص گردیده است.



شکل (۲)

در صورتیکه محلول محتوی عنصر قابل احیای دیگری نیز باشد پدیده مجدداً تکرار میشود. در اینصورت منحنی دارای چندین موج (Vagues) میگردد، شکل شماره ۳ احیای پلاروگرافیک دو جسم A و B را نشان میدهد.



شکل (۳)

معادله منحنی شدت جریان - پتانسیل - در صورتیکه V پتانسیل الکتروود قطره جیوه در مقابل الکتروود رفرنس باشد میتوان چنین نوشت:

$$V = V_{\frac{1}{2}} - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{I}{I_d - I}$$

در شرایطی که بظرف الکترولیز یک الکترولیت بی اثر (indifférent) با غلظت خیلی زیادتر از ایون مورد اندازه گیری (مثلاً . . . مرتبه) اضافه شود، در این صورت میتوان از جریان مهاجرتی (Courant de migration) صرف نظر کرد و فقط جریان دیفوزیون را بحساب آورد زیرا تقریباً کلیه جریان الکترولیتیکی بوسیله ایونهای بی اثر حمل میگردد. و این جریان حد متناسب با غلظت کاتیون مورد نظر خواهد بود. $V_{\frac{1}{2}}$ که پتانسیل نقطه عطف در قسمت صعودی منحنی است مشخصه ایون مورد نظر میباشد و بنام پتانسیل نیمه موج نامیده میشود.

معادله جریان دیفوزیون محدود (Courant de diffusion limite) - با استفاده از قانون Fick

بصورت زیر است:

$$I_d = K_1 n F C \frac{1}{2} m \frac{1}{t^{\frac{1}{2}}}$$

که در آن:

K_1 ضریب دیفوزیون ایون مورد نظر
 m جرم جیوه که در هر ثانیه از لوله موئی خارج میگردد
 t زمان تشکیل یک قطره جیوه میباشد.
 و با در نظر گرفتن معادله Poiseuille میتوان نوشت:

$$I_d = K_2 n F C \frac{1}{2} h^{\frac{1}{2}}$$

که در آن h فشاری است که جیوه در تحت آن جریان دارد.

در عمل مشکل است که با اندازه گیری I_d ، C یعنی غلظت ایون مورد نظر را اندازه گیری نمود و معمولاً با استاندارد کردن ایونها و ثابت نگاه داشتن جریان جیوه غلظت مورد نظر اندازه گیری میشود. باید توجه داشت که بعنوان الکترولیت بی اثر نمکی در نظر گرفته میشود که پتانسیل تخلیه (Potentiel de décharge) ایونهای متشکله آن خیلی بالاتر از ایون مورد نظر اندازه گیری باشد. هنگامیکه پتانسیل تخلیه ایونهای موجود در یک الکترولیت بقدر کافی با یکدیگر اختلاف داشته باشد با یک اندازه گیری میتوان مقدار و نوع آنها را مشخص نمود. در موقعیکه پتانسیل تخلیه ایونها بیکدیگر نزدیک و دو منحنی قابل تفکیک نباشد یک یا چند ایون را بصورت کمپلکس هائی در میآورند که در آن شرایط دارای پتانسیل دور از یکدیگر بوده و قابل اندازه گیری و یا شناسائی باشند.

اندازه گیری اجسام آلی نیز با این روش امکان پذیر میباشد. در حقیقت اجسامیکه قابلیت احیاشدن را دارند مثل ستونها - اسیدها - الکلهای و ترکیبات نیتروآروماتیک که در این گزارش مورد توجه میباشد در

شرایط مناسبی احیا شده و قابل اندازه گیری میباشند . عوامل مؤثر در این احیا بیش از هر چیز pH محلول میباشد و میزان پتانسیل احیا نیز تابعی از عوامل شیمیائی مختلفی است که در مولکول وجود دارد .

در زیر ابتداء عوامل مؤثر در احیا و اندازه گیری ترکیبات نیترو حلقوی بروش پولاروگرافی بررسی میشود و سپس بذکر نمونه هائی چند از ترکیبات نیترو آروماتیک و احیای آنها بوسیله پولاروگراف میپردازیم .

۱- تأثیر pH - احیای ترکیبات نیترو بوسیله پولاروگراف شدیداً تابع pH محلول میباشد باضافه

در ترکیباتیکه دارای عوامل بازیک میباشند تثبیت پروتون بر روی مراکز بازی مولکول تأثیر قابل ملاحظه ای

بر روی احیای گروه نیترو دارد بطوریکه ملاحظه میشود اثر pH محلول بر روی این ترکیبات که مورد

توجه میباشد مهم و قابل بررسی است .

در محیط اسید برای کلیه ترکیبات عمل احیا در دو مرحله انجام میشود . مرحله اول موجی است

که در آن مولکول e^- الکترون جذب کرده و تبدیل به هیدروکسیل آمین میگردد . مرحله دیگر موجی است با λ

الکترون که تبدیل ئیدروکسیل آمین را به آمین نشان میدهد .

ارتفاع موج دوم بتدریج که pH محلول زیاد میشود کم میگردد و در مورد بعضی از ترکیبات در

محیط خنثی موج مربوطه از بین میرود بعنوان مثال اسید بنزوئیک را میتوان نام برد .

در محیط قلیائی : مرحله اول (F) وجود دارد و بر حسب شرایط عمل (مثلاً قدرت باز مصرف

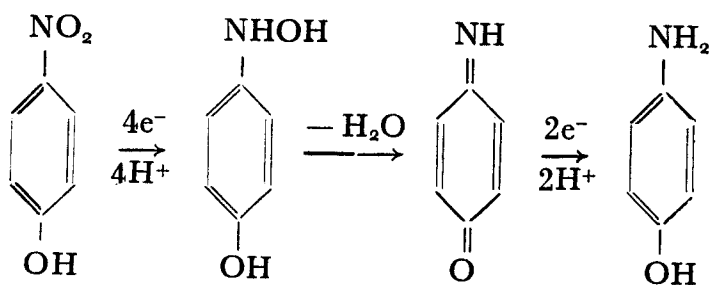
شده) ممکن است یک یا دو موج پولاروگرافی جدید تشکیل شود . ولی در این باره موارد استثنائی یافت

میشود . در مورد احیای ارتوپارا نیترو فنل . پارانیتروانیلین و پارا دی نیترو بنزن یک مرحله اضافی وجود

دارد و مکانیسم عمل از این قرار است که فنیل ئیدروکسیل آمینهای تشکیل شده در مرحله اول احیا میتواند

یک مولکول آب از دست داده و دارای ساختمان کینونیک بشود و احیای جسم اخیر منجر به تشکیل انیلین

استخلاف شده میگردد :



۲- تأثیر گروپمان NO_2 : معمولاً هرچه سطح انرژی در اربیتال مولکولی خالی و پائین تر کم باشد،

اضافه شدن الکترون به آن جدا شدن الکترون از الکتروود قطر جیوه باراحتی بیشتری صورت میگیرد ، موقعیکه

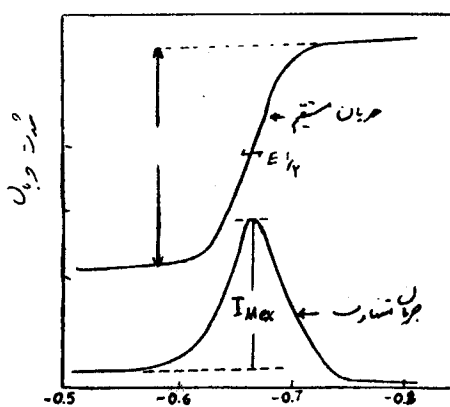
اوربیتال مولکولی گروپمان NO_2 در نظر گرفته شود که بوسیله رزونانس الکترونی هسته آروماتیک تحت تأثیر

قرار دارد میتوان گفت که خاصیت الکترونگاتیفی شدید هسته آروماتیک باعث تثبیت عمیق سطح انرژی در اوربیتال خالی پائین گروپمان نیترو میگردد و نتیجه آن یک جابجا شدن مثبت پتانسیل احیا در مورد گروپمان نیترو میگردد. و این واضح است که احیای یک گروپمان NO_2 متصل بیک هسته حلقوی که از لحاظ الکترونی ضعیف میباشد آسان تر انجام میشود تا آنکه بیک هسته اشباع از الکترون متصل باشد.

بعنوان مثال مقدار پتانسیل نیمه موج ($E_{1/2}$) نیتروپیریدین مثبت تر از نیتروبنزن میباشد. همین توجیه را میتوان در مورد مقایسه پتانسیل ایزومرهای مختلف یک سری ترکیبات همانند حلقوی بیان داشت مثلاً ϵ - نیتروپیریدین دارای $E_{1/2}$ خیلی مثبت تر از $E_{1/2}$ - ۳ نیتروپیریدین میباشد. زیرا اثر نوسانات الکترونی در هسته ازته گروپمان نیترو در حالت ϵ - بیشتر جالب توجه است تا در مورد حالت ۳ - ، بزبان دیگر یک گروپمان NO_2 متصل بیک کربن آروماتیک که بیشتر خاصیت الکتروفیلی داشته باشد قدرت بیشتری در مقابل حمله عوامل نوکلئوفیل دارا خواهد بود و باسانی میتواند الکترون را از الکترودهای منفی دریافت نماید.

۳- اثر نوع جریان پولاروگراف: جنس و نوع جریان پولاروگرافیک بر روی منحنی و پتانسیل احیای ترکیبات آلی مورد مطالعه تأثیر دارد. و منحنیهای بدست آمده در مورد جریان مستقیم (d - c) و یا متناوب (a - c) بایکدیگر کاملاً فرق داشته و متمایز میباشد.

در صورتیکه از جریان مستقیم در پولاروگرافی استفاده شود. منحنی حاصل دارای یک یا چند موج و پلکان میباشد و اگر از جریان متناوب استفاده شود منحنی دارای نقاط اکزیم (pics) میباشد. از روی بلندی این پیکها میتوان غلظت اجسام و از روی پتانسیل مربوطه جنس جسم الکترولیز شده را تعیین نمود. (شکل شماره ۴ مقایسه منحنی دونوع جریان را نشان میدهد).



پتانسیل
شکل (۴)

احیای نیتروفلن با هر دو نوع جریان مطالعه شده است. پلاروگرام بدست آمده با استفاده از جریان متناوب (a-c) دارای دو پیک است که مربوط به احیای متانیتروفلن و تشکیل نسبی امین میباشد. در حالیکه منحنی بدست آمده با جریان مستقیم تنها یک موج با ϵ الکترون دارد که نشان دهنده احیای گروپمان نیترو و تشکیل نیتروکسیل امین میباشد و عمل احیا پس از آن متوقف میگردد.

۴- موجهای جداکننده: میزان اختلاف دو پتانسیل نیمه موج $(E'_{\frac{1}{2}} - E''_{\frac{1}{2}})$ مربوط به احیای ترکیبات نیتروآروماتیک تابعی از اسیدیته محلول میباشد. این تغییر در مورد پلی نیتروبنزن و پلی نیتروتلوئن قابل توجه است و اجسام حاصل از نتیجه احیا را میتوان با سانی تعیین نمود. در مورد این اجسام اولین پتانسیل نیمه موج تحت تأثیر گروپمانهای فعال دیگر موجود در مولکول جسم آلی قرار دارد. هنگامیکه اولین NO_2 مولکول احیا میگردد اثریکه بر روی دومین بنیان NO_2 دارد اثر نیتروکسیل امین خواهد بود. خاصیت الکترون گاتیفی این جسم با pH محلول زیاد تر میگردد، زیرا هر چه pH محیط زیاد تر شود مولکول حاصل کمتر تحت اثر تشکیل ملح میباشد و تأثیر الکترونی آن بر روی سایر گروههای NO_2 بتدریج که عمل احیا صورت میگردد کم میشود و بالتیجه تغییر سرعت $E''_{\frac{1}{2}}$ با pH بیشتر از $E'_{\frac{1}{2}}$ میگردد در ضمن ترکیباتی از قبیل $N'-N$ - دی متیل - پارافنیلن دی امین در احیای پلاروگرافیک ترکیبات نیتروآروماتیک نقش کاتالیز را ایفا مینماید.

۵- اثر الکترولیت های موجود در محلول: نوع و جنس ایونهای الکترولیت بی اثر بر روی پتانسیل نیمه موج مؤثر است و مقدار پتانسیل موقعیکه بترتیب از ایونهای Li^+ , Na^+ , Cs^+ , $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+$ استفاده شود در جهت منفی گرایش مینماید.

تشخیص موج های نیتروبنزن در محلولهای قلیائی امکان پذیر نمیشود مگر در صورتیکه از آنیونهای فعال ویا ترکیباتیکه دارای گروههای منفی باشند استفاده گردد.

بعضی از ترکیبات آلی از قبیل اکسیم ها - نیتریل ها و ترکیبات سولفور نقش کند کننده (inhibiteur) را در هنگام احیای ترکیبات نیترو آلی دارا میباشد.

در مورد ترکیبات اسید بنزوئیک موج مربوط به احیای اولیه گروپمان NO_2 (موج F ؛) در موقعی پدیدار میگردد که الکترولیت حاوی جسمی باشد که قابلیت جذب سطحی باشد. و بالاخره تأثیر قدرت یونی محلول توسط Vanderborgh مورد مطالعه قرار گرفته و تغییرات پتانسیل نیمه موج احیای ترکیبات آلی را بر طبق فرمول زیر نشان داده است:

$$(\Delta E_{\frac{1}{2}})_{\text{abs}} = \frac{5.91}{n} (\text{Log } \gamma_M + 0.00782 \times nV\phi)$$

به میلی ولت

که تغییرات پتانسیل نیمه موج را در مقابل محلولی که دارای قدرت یونی صفر میباشد نشان میدهد .
۶- تأثیر حلال : نوع و جنس حلال بر روی شکل پلاروگرام ترکیبات نیتروآروماتیک و همچنین روی پتانسیل نیمه موج آن تأثیر دارد .

تعداد حلالهاییکه تا کنون مورد بررسی واقع شده اند بسیار زیاد است و محققین بیشتر از حلالهای آلی استفاده کرده و یا بررسی را در مخلوط آب - حلال انجام داده اند .

در بین حلالهاییکه بیشتر از آنها استفاده میشود اجسام زیر را میتوان نام برد .

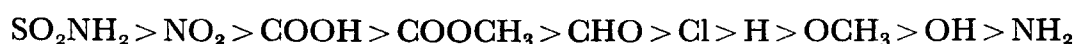
آب	دی متیل فرم اسید
الکلهای متیلک - اتیلک - بوتیلک	N - متیل استامید
اسید استیک	دی متیل فوران
استونیتریل	تترائیدرو فوران
	سیکلو هگزان

در مورد مخلوطهای آب - حلال تأثیر غلظت حلال نیز مطالعه گردیده است . در مورد اتانول Phadke و R. S. Subrahmanaya مقادیر $E_{\frac{1}{2}}$ و $(E_{\frac{3}{4}} - E_{\frac{1}{4}})$ نیترو فنل را برای pH های مختلف حلال در حالیکه از یک جریان دیفوزیون ثابت استفاده کرده اند تعیین نموده اند .

مطالعه مشابهی در مورد مخلوط حلالهای غیر آبی انجام داده اند و تأثیر آنها را بر روی پدیده های احیای پلاروگرافیک و منحنی مربوطه نشان داده اند .

۷- تأثیر عوامل استخلاف شده بر روی هسته حلقوی : مقایسه پتانسیل نیمه موج برای مجموعه های جانشین شده در مورد ترکیبات نیترو بنزوئیک نشان میدهد که عمل احیا در مورد ترکیباتیکه بترتیب زیر قرار گرفته اند مشکل تر میشود .

الف - در مورد ترکیبات پارا



ب - ترکیبات متا



ج - ترکیبات ارتو



این تقسیم بندی با قانون الکترون گاتیویته Tachi و Chikata کاملاً مطابقت دارد .

باید توجه داشت که هرچه مولکول جسم آلی دارای تعداد بیشتری از عوامل الکترونگاتیف باشد . احیای آنها با راحتی بیشتری صورت میگیرد . بنابراین وجود چندین عوامل جانشین شده مختلف در مولکول بر روی احیای پلاروگرافی مؤثر میباشد و برطبق نظریه Kebrmann نیز این عوامل بدلیل بوجود آمدن پدیده‌های رزنانس ممکن است باعث کندی و توقف مراحل احیا گردد .

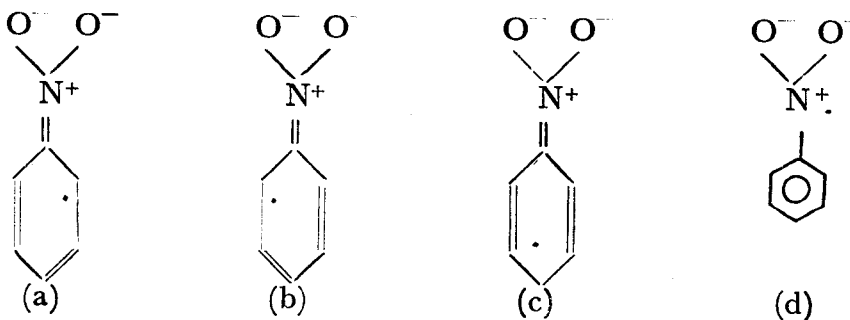
۸- پلکان احیای ترکیبات پلی نیترو متقارن : پلاروگرام احیای گروههای مختلف NO_2 ترکیبات پلی نیترو دارای موجهای زیادی میباشد و بهمین علت یک سری پلکان تشکیل میگردد .

در مورد ترکیبات متقارن مثل دی وتری نیترو بنزن و ۲-۴ دی نیترو تولوئن تمام عوامل دارای پتانسیل احیای مشابه میباشد . زیرا هنگامیکه مولکول جسم به کاتد نزدیک میشود یکی از گروههای NO_2 که هر کدام باشد تفاوتی نخواهد داشت بکاتد نزدیک تر از بقیه میباشد . بنا بر طبیعت قطبی بودن آن جذب کاتد شده و قبل از آنکه گروههای دیگر بکاتد نزدیک شوند احیا خواهد شد . حال گروه ویا گروههای دیگری که در مولکول وجود دارد تحت تأثیر فعال اولین گروه احیاء شده قرار گرفته و بنابراین پتانسیل کمتری خواهند داشت .

۹- پدیده‌های مربوط به پل نیدرژن و رادیکالهای آزاد : مطالعاتیکه بر روی متا - اورتو و پارانیتروفنل انجام گرفته است خواص مربوط به پیدایش رادیکالهای مختلف را در موقع احیا نشان میدهد .

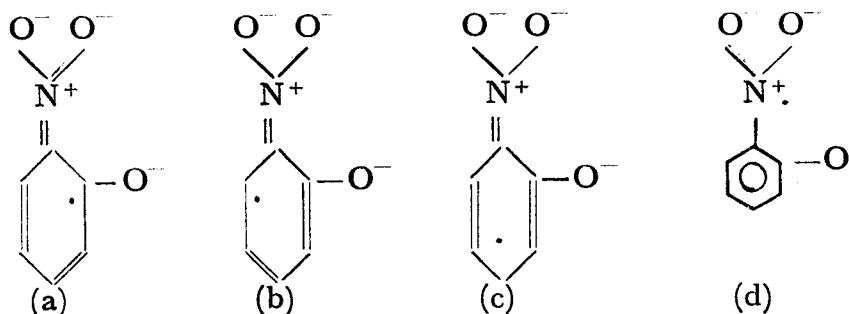
یک پدیده جالب ظهور یک موج جدید یک الکترونی است که در احیای متانیتروفنل با جریان مستقیم وجود دارد در صورتیکه در مورد سایر ایزومرهای مربوطه که با شرایط مشابه عمل شود این پلکان دیده نشده است .

این پدیده را میتوان بوسیله فرم خاص مولکولی و تشکیل ایون رادیکال نیتروفنات توجیه نمود که مشابهی با ایون رادیکال مطالعه شده در مورد نیترو بنزن دارد . با مطالعاتیکه بر روی رزنانس اسپین الکترونی نیترو بنزن در حالیکه تحت شکل ایون رادیکال میباشد انجام شده است نشان داده شده که با توجه به ثابت کوپل هسته پروتونیک فرمهای مختلفی که ممکن است وجود داشته باشد بقرار زیر است :



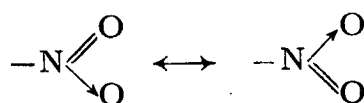
و برای هر یک از سه نیتروفنات میتوان ساختمان مشابه در نظر گرفت ولی با توجه به وضع قرار گرفتن نسبی بارها (اتم اکسیژن بطور منفی دارای بار میباشد و الکترونهاى فرد بر روی اتمهای کربن قرار دارند) قابل قبول

است که ثبات ایون رادیکال را در مورد ترکیبات متا بیش از سایر ایزومرها دانست و شکل رزنانس بصورت زیر است :



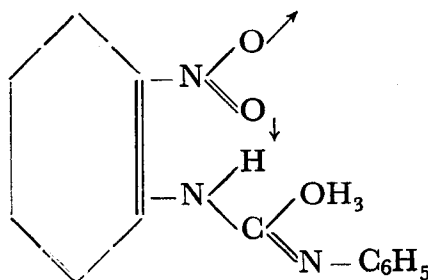
سطح انرژی یک الکترون قابل تشخیص نمیباشد مگر موقعی که احیای پولاروگرافیک در محیط قلیائی انجام گیرد که در این حال فیلمی با سطح فعال تشکیل میدهد که میتواند مانند یک ترکیب آپروتونیک aprotonique عمل نماید .

مطالعاتیکه بر روی پدیده رزنانس بین گروپمان نیترو وبقیه مولکول در مورد ترکیبات نیتروآروماتیک انجام شده نشان میدهد که در گروپمان NO₂ بین دو اتم اکسیژن نیز رزنانس وجود دارد .



تمام عواملی که منجر به رزنانس میگردد بایستی پتانسیل $E_{\frac{1}{2}}$ را کم نماید . زیرا این پدیده عامل اصلی کم شدن پتانسیل نیمه موج ($E_{\frac{1}{2}}$) میباشد .

استفاده از روش پلاروگرافی برای مطالعه واحیای -N - فنیل -N' - اورتو - نیترو فنیل استامیدین و سه ایزومر مربوطه در محیط الکل . ۰٪ وجود یک پل ئیدروژن را بین یک اتم اکسیژن گروپمان نیترو و اتم ئیدروژن موجود بر روی ازت های دیگر را نشان میدهد .

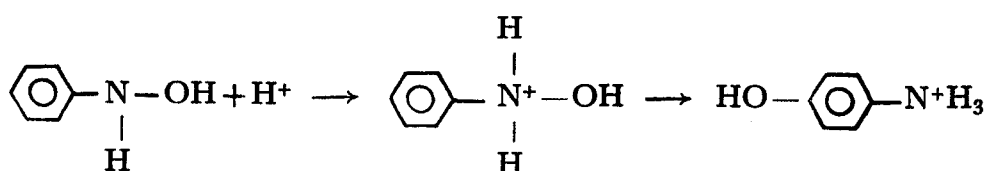


این پدیده در مورد ارتونیتروانیلین و ترکیبات نیترو که دارای گروپمان متیل در وضع اورتو باشند و یا بقیه عواملی که در این وضع بوده و دارای ئیدروژن باشند وجود خواهد داشت .

بررسی چند ترکیب نیترو حلقوی

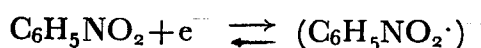
نیتروبنزن: نیتروبنزن جزو اولین ترکیباتی است که بروش پلاروگرافی مورد مطالعه قرار گرفته است. در محیط اسید: ($\text{pH} < 5$) دوسوج که بترتیب مربوط به ϵ الکترون و ρ الکترون میباشد ملاحظه میگردد اولین موج مربوط به تشکیل فنیل نیدروکسیل امین و موج دوم مربوط به احیای جسم اخیر به انیلین میباشد بلندی اولین موج برای محلولهاییکه دارای غلظت کمتر از 10^{-4}M میباشد بطورخطی با غلظت تغییر مینماید. درحالیکه برای موج دوم بلندی پلکان دارای تناسب کمتری نسبت به غلظت میباشد.

در محیط اسید کلریدریک 0.1N : نیدروکسیل امین که از احیای گروپمان نیترو حاصل میشود ثابت میباشد. ولی یک جریان نسبی که مربوط به تغییر وضع مولکولی و تبدیل آن به پارا امینوفنل است ملاحظه میگردد.



در صورتیکه از یک کاتد با ملغمه مس استفاده شود نیتروبنزن در مرحله اول تبدیل به فنیل نیدروکسیل امین میشود که در اثر مهاجرت گروپمان OH به وضع پارا تولید پارا امینوفنل مینماید.

در اسید استیک و استونیتریل: پلاروگرام احیا دارای دو موج میباشد. موج اولیه مربوط به ایجاد یک رادیکال آنیون است که بر حسب فعل و انفعال دوطرفه ذیل یک الکترون وارد عمل میگردد.



و در مراحل بعدی عمل احیا مانند حالت قبل انجام میشود.

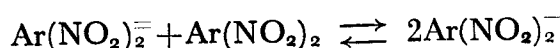
دی نیتروبنزن: وجود دو گروپمان قابل احیا توجیه مطلب را کمی دچار اشکال مینماید زیرا در اثر احیا چندین موج تشکیل میگردد. با وجود این با مقایسه با اسیدهای نیتروبنزنوئیک ملاحظه میشود که برای غلظت های یکسان بلندی اولین موج دقیقاً یکسان میباشد که خود میتواند دلیلی برای تشکیل نیدروکسیل امین باشد.

آسانی احیای این اجسام در مرحله اول بترتیب زیر میباشد. ۱- پارا ۲- ارتو ۳- متا و برای موج دوم کاملاً برعکس ترتیب ذکر شده است. زیرا باید در نظر داشت که احیای گروپمان نیترو دوم در حضور نیدروکسیل امین انجام میشود که خاصیت الکترون گاتیفی آن کمتر از NO_2 میباشد.

از طرف دیگر گروپمان نیدروکسیل امین که در وضع ارتو با NO_2 قرار بگیرد تولید پل نیدروژن

مینماید و ما این نکته را در مورد نیتروفنل قبلاً توضیح داده‌ایم و این عمل خود وسیله‌ای است که احیای ترکیبات ارتو با راحتی بیشتری صورت گیرد .

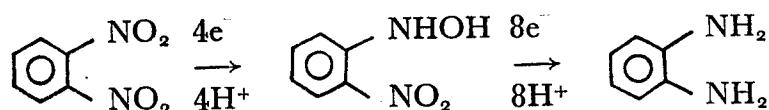
در مورد ترکیبات دی‌نیترو در استونیتریل . احیای اولیه با ۲ الکترون انجام میشود و رادیکال آزاد بر حسب فعل و انفعال تعادلی زیر قابل انجام است .



که امکان تشکیل رادیکالهای آزاد را با استفاده از پولاروگراف نشان میدهد . باید در نظر داشت که این نظریه مورد قبول تمام دانشمندان قرار نگرفته زیرا تعدادی از محققین فقط توانسته‌اند یک مرحله با ۲ الکترون را متمایز سازند .

حالت اختصاصی در مورد ارتونیتروبنزن : ابتدا چنین گمان میکردند که اولین مرحله احیا مربوط

به تشکیل منوئیدروکسیل امین بوده و احیای کامل تبدیل به ارتوفنیلن دی‌امین میگردد .



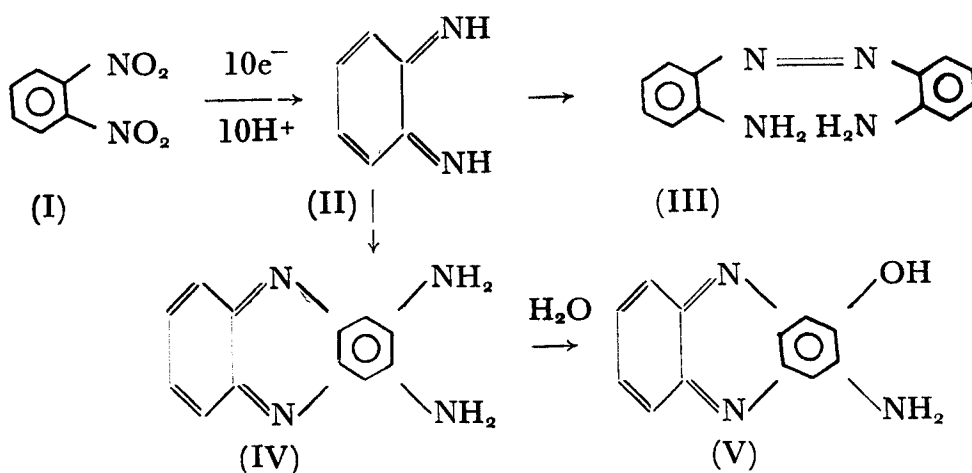
ولی در نتیجه بررسی و در ضمن احیا با پتانسیل کنترل شده مشاهده گردیده که احیای اول منجر به تشکیل ارتو کینون دی‌امین (جسم II) میگردد که ممکن است بدو صورت کندانه گردد .

۱- تشکیل دی‌امینو -۲-۲- آزوبنزن (جسم III) .

۲- تشکیل دی‌امینو ۲ و ۳ فنازین (جسم IV) .

اولین موج احیا مربوط به ترکیب (II) میباشد که کندانه شده و تبدیل به فنازین (اجسام IV

و V) میگردد جسم اخیر بطور نسبی ئیدرولیز شده و بر حسب استفاده از ۲ و یا ۴ الکترون ترکیبات ئیدرژنه تولید مینماید :



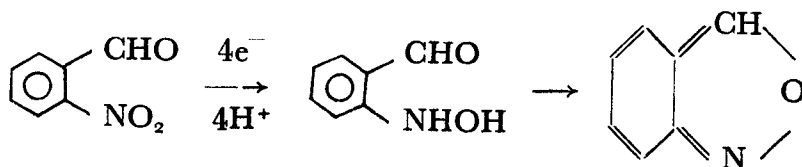
هالونیتروبنزن : این اجسام بصورت نئیدروکسیل آمین مربوطه احیاء میشوند . این ترکیبات در حلال دی متیل فرماید مورد مطالعه قرار گرفته و برحسب یک فعل و انفعال دوجانبه وجود رادیکال ایون را با دخالت یک الکترون مدلل نموده اند پتانسیل این تشکیل در حدود ۱- ولت برای تمام هالونیتروبنزن ها میباشد .

در مورد ارتو ، متا و پارافلوئورونیتروبنزن و پارا کلرو وستابرومونیتروبنزن نئیدروکسیل آمین در پتانسیلی حدود ۲- ولت تشکیل میگردد فعل و انفعال مربوطه یکطرفه و با شرکت ۳ الکترون انجام میشود . در مورد متا و پارایدونیتروبنزن موجی یکطرفه در حدود ۱۰۷- ولت مشاهده میگردد که مربوط به خروج هالوژن از مولکول جسم آلی میباشد (déhalogénéation) . این عمل را در مورد کلیه ترکیبات هالونیتروبنزن در ترتیب زیر میتوان عمومیت داد $I > Br > Cl > F$ و ترکیبات متا $> پارا > ارتو$ مطالعاتیکه در محیط آب و سایر جلالها انجام شده مشابعت وهم آهنگی نتایج را باحلال ذکر شده نشان میدهد .

نیتروبنزوالدئیدها : برای ایزومرهای ارتو و متا دوموج و برای ایزومر پارا سه موج وجود دارد . اولین موج مربوط به تشکیل نئیدروکسیل آمین و میزان پتانسیل نیمه موج $(\frac{E_1}{2})$ برابر با پتانسیل نیمه موج نیتروبنزن میباشد .

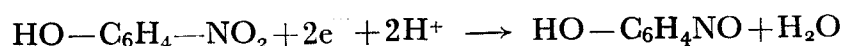
دومین موج در محلولهای اسیدی مجموعه ای از احیای نئیدروکسیل آمین به آمین و احیای گروپمان الدئید به کرینول میباشد و در هر مرحله ۴ الکترون جابجا میگردد . در محلول مقاوم $pH=5$ وضع پلاروگرام جز در مورد ایزومر متا وضع طبیعی ندارد و موج مربوطه در این مورد فقط مؤید احیای بنیان الدئیدی به کرینول است . جریان نفوذ بطور غیرطبیعی برای ایزومر ارتو اضافه میشود . برای ایزومر پارا دوموج مربوط به فعل و انفعالات فرعی بین مولکول اصلی و عناصر حاصل از احیا بدست میآید .

حالت مخصوص در مورد ارتونیتروبنزوالدئید : احیای پلاروگرافیک منجر به تشکیل آنترانیلین برحسب فعل و انفعال حلقوی شدن زیر میشود . مقدار پتانسیل های نیمه موج برای دومین موج نیز مؤید این نظر میباشد .

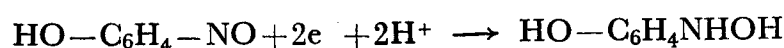


نیتروفنل‌ها : ارتو ، متا و پارانیتروفنل توسط اشخاص مختلف و در محیط‌های مختلفی از نظر pH ، حلال و جریان پلاروگرافیک مورد بررسی قرار گرفته است و خلاصه مطالعات بقرار زیر است .
در محیط اسیدی و محیط‌های خنثی : میتوان احیا را بسه مرحله تقسیم نمود .

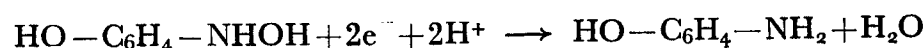
الف - انتقال یک مرحله ابتدائی بادوالکترون از ترکیب نیترو به نیتروزه در اثر تثبیت پروتون و جدا شدن یک مولکول آب و احیای یک رادیکال داخلی که دارای طول عمر کوتاهی میباشد .



ب - احیای ترکیب نیتروزه به نیدروکسیل امین



ج - احیای نیدروکسیل امین به امین

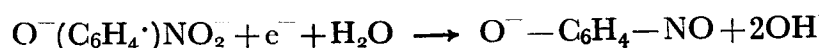


در محیط قلیائی : عمل احیا را میتوان بمراحل زیر تقسیم بندی کرد .

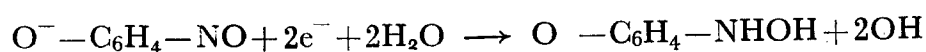
الف - انتقال اولین الکترون و تبدیل نیترو فئات به رادیکال ایون



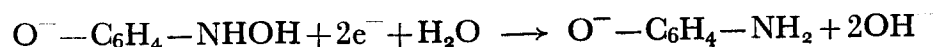
ب - احیا و نیدرولیز رادیکال ایون به ایون نیتروزوفیات



ج - احیای فرم نیتروزه به نیدروکسیل امین با انتقال ۲ الکترون و عمل نیدرولیز



د - احیای نیدروکسیل امین به امین مربوطه :

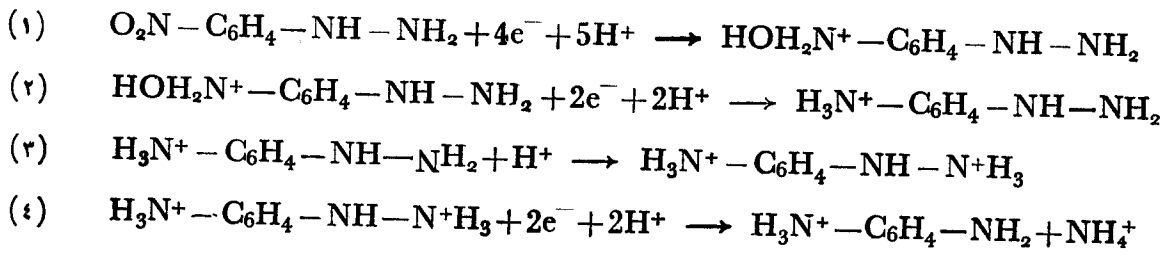


باید باین نکته توجه داشت که در تمام موارد ذکر شده در بالا بااستثنای قسمت (ب) مرحله اول عمل همیشه با فعل و انفعال اجسام تشکیل شده با حلال و یا ایون H^+ همراه میباشد .

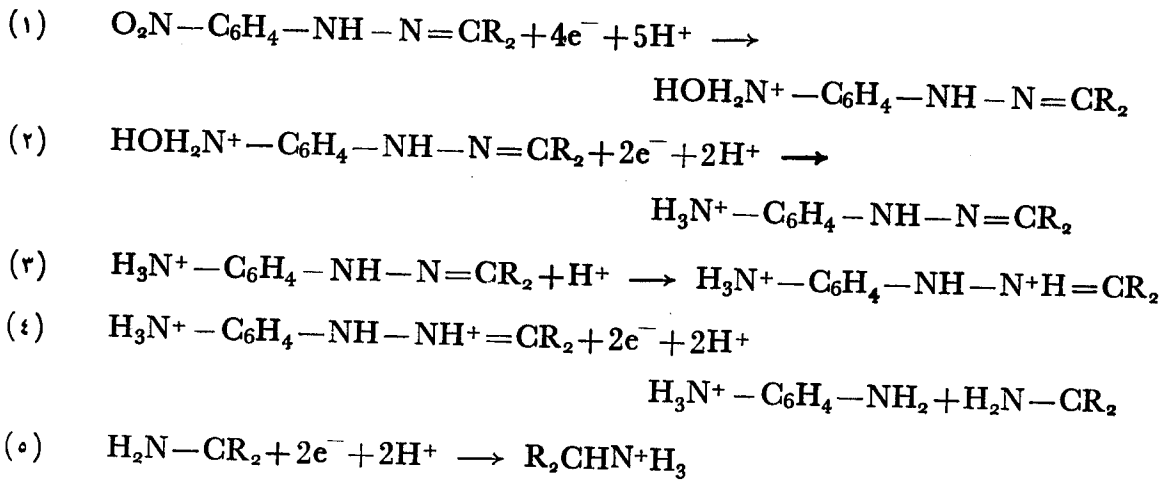
درغیاب کاتالیزرهای منفی احیای اورتونیتروفنل در 14 تا $\text{pH}=12$ دریک مرحله انجام شده و جسم حاصل نیز امین است . درحالیکه برای متا و پارانیتروفنل عمل احیا در دو مرحله صورت میگیرد .

نیتروفنیل نیدرازین و نیتروفنیل نیدرازون : احیای پلاروگرافیک منونیترو و ۲-۴ دی نیترو و ۲-۴-۶

تری نیتروفنیل نیدرازین در pH های بین ۲ تا ۱۲ مطالعه شده و فعل و انفعالات زیر انتقال الکترون را بر ترتیب نشان میدهد .



چگونگی احیای پارانیترو- ارتونیترو و ۲-۴-۶ تری نیترو فنیل ئیدرازون را میتوان بوسیله فعل و انفعالات زیر مشخص نمود :



که در آن R میتواند Me₂ و Co و MecoEt و Ach و H₂CO₂ و EcCHO باشد .

بنابراین در پولاروگرام های حاصله برای ئیدرازین ها سه موج و برای ئیدرازون ها چهار موج احیا

وجود دارد .

β- نیترواستیرن ها (β-nitrostyrenes) و ترکیبات مشابه آنها : در آب β نیترواستیرن بوسیله ع الکترون احیا میگردد . اگر pH محلول بین ۳ تا ۱۱ باشد عمل احیا در یک مرحله صورت میگردد و در ۳ تا ۱ pH احیای دیگری وجود دارد که با انتقال ۲ الکترون همراه است .

در مخلوط آب و اتانول : پتانسیل نیمه موج β نیترواستیرن در ۷ تا ۱ pH با pH محلول تغییر

مینماید و این تغییرات را میتوان بوسیله رابطه زیر تعیین نمود :

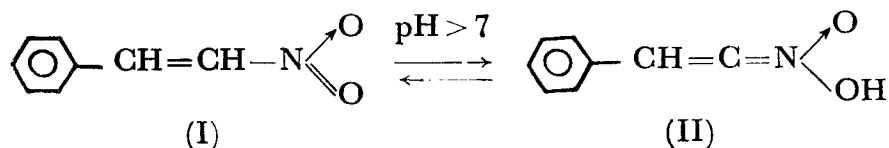
$$E_{\frac{1}{2}} = -0.023 - 0.063\text{pH}$$

در pH های بالاتر از هفت $E_{\frac{1}{2}}$ تغییر نکرده و ثابت میماند و مقدار آن برابر با ۶ ع. ولت میباشد .

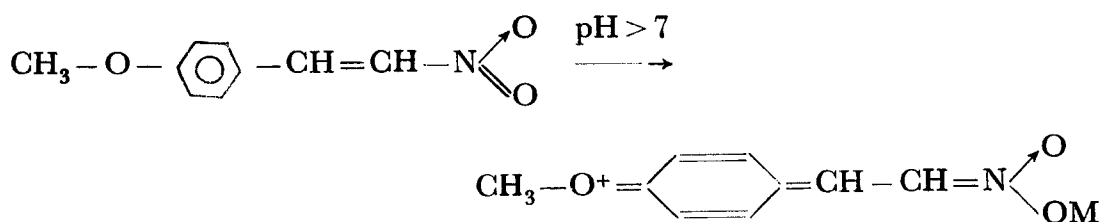
موج مربوط به ع الکترون مربوط به تشکیل ئیدروکسیل امین مربوطه و موج دو الکترونی تشکیل

بتا امینو استیرن را مشخص مینماید .

در مورد pH هفت سوجهای β نیترواستیرن با زمان کم میشود ولی سه موج تازه دیگر ظاهر میگردد که مربوط به پلیمرهای مربوطه است. از طرف دیگر در محیط قلیائی در اثر تغییر وضع ساختمانی ایزومری بوجود میآید که قابل احیا شدن نمیشد.

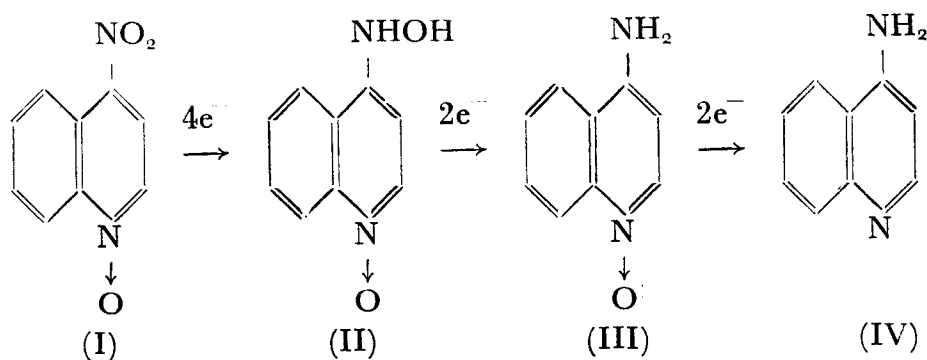


ولی با توجه به انرژی لازم برای ایجاد اتصالهای مضاعف نسبت بوجود ترکیبی (II) میتوان شک نمود در حالیکه برای ترکیبات مشابه ϵ -متوکسی β -نیترواستیرن وجود یک فرم غیرقابل احیا امکانپذیر است.



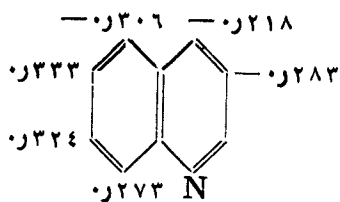
وبهین دلیل هنگامیکه گروپمانهای دهنده الکترون در وضع اورتو و پارا قرار میگیرند احیا را مشکل مینمایند. ترکیبات نیتروکینولین: احیای پلاروگرافیک نیتروکینولین دارای یک موج مشخص بین ۱.۱ ر. - و ۰.۰ ر. - ولت است که مشخص تبدیل NO_2 به NH_2 است.

در مورد ترکیب N^- اکسید دوموج دیگر ملاحظه میگردد که مربوط به تبدیل NH_2 به N^- است. به همین و از دست دادن اکسیژن (désoxygénation) گروپمان N^- اکسید است.



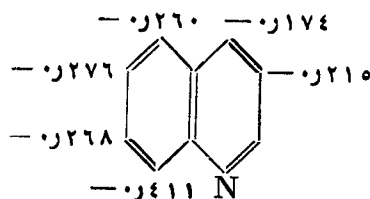
احیای گروپمان NO_2 در وضع ϵ در مولکول N^- اکسید با راحتی بیشتری صورت میگیرد، تا گروپمان NO_2 در همین وضعیت در نیتروکینولین آزاد. و این خود دلیلی است که وضعیت ϵ در مولکول N^- اکسید در مقابل عوامل نوکلئوفیل فعالیت بیشتری دارا میباشد.

مقایسه پتانسیل نیمه موج ($E_{\frac{1}{2}}$) خاصیت دیگری است که مدلل میسازد که یک گروپمان NO_2 که در هر وضعیت ممکن در مولکول N - اکسید داخل گردد همیشه دارای پتانسیل ضعیفتری است تا ایزومر مشابه مربوط در مورد کینولین آزاد. این توجیه فقط در مورد وضعیت ۸ صادق نمیباشد.



(نیتروکینولین)

$$[E_{\frac{1}{2}}] = 4 < 8 < 3 < 5 < 7 < 6$$



(N-اکسید)

$$[E_{\frac{1}{2}}] = 4 < 3 < 5 < 7 < 6 < 8$$

مقادیر $E_{\frac{1}{2}}$ ذکر شده در بالا برای $\text{pH} = 6.98$ محاسبه و اندازه گیری شده است. داخل شدن یک گروپمان NO_2 دیگر در وضعیت ۲ در N - اکسید ۴- نیتروکینولین باعث

تغییر قابل ملاحظه $E_{\frac{1}{2}}$ میگردد.

ترکیبات مشابه سری پیریدین و ۲- ۳- پیروکولین بروش مشابهی مورد مطالعه قرار گرفته است.

برای مطالعه بیشتر در مورد خواص پولاروگرافی و معادلات مربوطه به کتابهای شیمی فیزیک و شیمی

تجزیه متد دستگای مراجعه فرمایند.

Bibliographie

- 1—M. Tachibana, S.Souwakie et Co., Chem, Pharm. Bull. 15, (8), 112 (1967).
- 2—T. Takahanski et H. Shirai, Talanta, 8, 177 (1961).
- 3—D. Jannakoudakis et Co., J. electro anal. Chem. 15, (11), 83, (1967) .
- 4—B. Jakrijenski, R. Baleslav, Cznki. Chem., 40, (4) 625 (1966) .
- 5—Vanderborgh, Dissert, Abstr. U.S.A., 25 (9), 4935 (1965) .
- 6—R.S. Phadke et R.S. Subrahmanya, Proc. Ind. Acad. Sci, 6, 376 (1966).
- 7—M. Shikata et I.Tachi, J. Chem. Soc. Japan, 53, 834, (1932) .
- 8—E.D. Tcheah et Co. Australian J. Chem. 19. (7), 1117, (1966) .
- 9—LeQuillantou, Bull. Soc. Chim Fr. 2369, (1963).
- 10—H.V.K. Uduka et M.V. R So. Electro Chimica Acta, 1213 353, (1967).
- 11—M. Pearson, Bull. Soc. Chim Fr. 16, 1832, (1966) .
- 12—S.F. Dennis et Co. J. Am. Chem. Soc. 71, 1484 (1949) .
- 13—L. Halleck et Co. Natur Sch. 46, 625, (1959) .
- 14—M. Pearson, Trans. Far. Soc. 44, 692, (1948) .
- 15—C. Prévost, P. Souchay et Co. Bull. Soc. Chim Fr. 79 (1923) .
- 16—T. Fujinaya Denkiyaki, 34(2), 135, (1966) .
- 17—D. Jannakodakis et Co. Z. Naturforsh B. 22, 118, (1967) .
- 18—M. Legryader, Cpts-Rds. Acad. Sci. 262 (18), 1383, (1966) .
- 19—Astle et Mac Connell. J. Am. Chem. Soc. 65, 35, (1943) .
- 20—Y.P. Kitaev et I.M. Shrebkoba, Z. Obsch. 37, (6), 1198 (1967) .
- 21—Y.P. Kitaev et I.M. Shrebkoba. Z. obsch. 37. (6), 1204 (1967) .
- 22—R.F. Silver et G.L. Holmes, Canddian J.Chem., 44, (9), 1301, (1966) .
- 23—T. Kubeta et Co. Bull. Chem. Soc. Japan, 40, (2), 245, (1968) .
- 24—E.G. Navikov et Co. Z. Prikl Khem, 40, (1), 217, (1967) .
- 25—IM. Kolthoff et J. J. Lingane Polarographie 2nd edition 1970 .

interscience publishers.

Polarographie des dérivés nitrés Aromatiques.

Par - N - Habibi

La méthode polarographique mise au point par le Professeur Heyrovsky en 1920 est basée sur l'interprétation des courbes tension-courant obtenues par électrolyse entre une électrode polarisable de très petite surface et une électrode de référence.

Habituellement, l'électrode polarisable est une électrode à goutte de mercure qui permet un renouvellement continu de la surface; elle fonctionne généralement comme une cathode. Les polarographes enregistrent directement la courbe tension-courant obtenu en faisant croître régulièrement la différence de potentiel entre ces deux électrodes. Cette courbe présente l'allure indiquée dans la figure 2 :

L'intensité du courant traversant l'électrolyte est d'abord très faible, c'est le courant dit résiduel; puis lorsque l'on atteint le potentiel de décharge du cation, elle croit rapidement et linéairement, c'est le courant ohmique. L'intensité augmente jusqu'à ce que la vitesse de décharge soit compensée par la vitesse avec laquelle les cations réductibles sont amenés au voisinage de l'électrode; alors, l'intensité reste constante, c'est le courant limite.

Si la solution contient un autre élément réductible, le phénomène se produit à nouveau; on dit alors que le polarogramme présente plusieurs vagues (fig. No. 3)

On choisit comme électrolyte indifférent un sel dont le potentiel de décharge est plus électro-négatif que celui de l'ion à doser.

Quand les potentiels de décharge des ions d'une solution sont suffisamment différents, la polarographie permet de les déterminer en une seule opération, ainsi que la nature des ions et leur concentration. Quand les ions ne sont pas séparables directement on peut les complexer en choisissant une solution de base correcte.

Des dosages de substances organiques ont été mis au point :

En effet, quant il ya possibilité de réduction, ce qui est le cas des cétones, des acides, des alcools et des dérivés nitrés aromatique, ce qui nous intéresse dans ce travail, la réduction peut avoir lieu dans certaines conditions en particulier de pH, le potentiel de réduction dépendant des groupements dans la molécule.

En milieu acide et pour l'ensemble des dérivés nitrés aromatiques la réduction se fait en deux stades :

une vague à 4F, correspondant à la formation d'hydroxylamine et une vague à 2F correspondant au passage de l'hydroxylamine à l'amine.

En milieu alcalin, le stade de réduction à 4F peut donner en outre naissance, selon les conditions, à une ou deux vagues polarographiques.

En conclusion, la méthode d'analyse polarographique permet de mettre en évidence certains phénomènes intervenant dans le processus de réduction des dérivés nitrés aromatiques.

Etant donné le nombre de facteurs importants qui peuvent importer sur le comportement polarographique de composés organique, la variété des conditions expérimentales et la précision des résultats obtenus, l'étendue de l'application de cette méthode s'explique facilement.