

دراسة الخصائص الكهروكيميائية للفيروسين في المذيبين

ثنائي كلوروميثان والكلوروفورم

* العجيلي عثمان أبودريالة * عمر على الديب

*** يزيد موسى بن شعبان

الملخص

تمت دراسة الخصائص الكهروكيميائية للفيروسين في المذيبات اللابروتونية، الكلوروفورم وثنائي كلوروميثان ومحاليل هذين المذيبين عند خلطهم بالنسب 1:3، 1:1 و 3:1 حجما على التوالي . استخدم الفيروسين كمجموعة استكشاف من خلال تعيين طاقات أكسدته واختزاله ومعامل انتشاره في هذه المذيبات والمحاليل الناتجة من خلط هذين المذيبين في مدى من التراكيز تراوح ما بين $10 \times 3.3 - 10 \times 2.1$ مول دسم⁻³. استخدمت تقنية الفولتامترية الدائرية لتعيين المعاملات الكهروكيميائية المذكورة عند معدلات مسح للطاقة تراوح ما بين $0.01 - 0.5$ فولت ثانية⁻¹. أوضحت النتائج ثبوت قيم معامل الانتشار للفيروسين في مخلوط المذيبين وتطابقها مع قيمته في المذيب ثنائي كلور الميثان النقي .

الكلمات الدالة : الفولتامترية الدائرية، نافذة الطاقة، معامل الانتشار، الفيروسين،

الكلوروفورم، ثنائي كلوروميثان

*عضو هيئة تدريس كلية العلوم جامعة طرابلس

** عضو هيئة تدريس كلية العلوم جامعة طرابلس

*** عضو هيئة تدريس كلية العلوم جامعة طرابلس

المقدمة

المذيبات العضوية هي صنف من المركبات الكيميائية التي تستخدم بشكل روتيني في المجالات الطبية، الزراعية، الصناعية والتجارية .

إن اتساع استخدامها يرجع إلى قدرة هذه المذيبات على إذابة مختلف المواد والمركبات الكيميائية مثل : الزيوت والدهون والراتنج والبلاستيك [1-4] . تشكل هذه المذيبات أحد أهم عناصر القياسات في الطرق الكهروكيميائية، وتختلف فيما بينها في عديد النواحي، تأتي طبيعة التركيب في مقدمة هذه الاختلافات وهي انعكاس مباشر لخصائص المذيب الفيزيائية والكيميائية.

يعتبر اختيار المذيب من أهم مقومات نجاح الدراسة الكهروكيميائية . ويعتمد هذا الاختيار على جملة من المعايير تأتي في مقدمتها خاصية الخمول الكيميائي أو الثبوتية في نطاق عريض لنافذة الطاقة [5]، إذ لا فائدة ترجى من مذيب يمكنه أن يحدث تفاعلاً كيميائياً مع المادة أو المواد المستهدفة للدراسة. كما أن قوة الإذابة تلعب دوراً آخر مهماً في اختيار المذيب. أما إمكانية الحصول على المذيب في صورته النقية وتكلفته فهي من المتطلبات المكتملة لاختيار المذيب المناسب.

تتطلب الدراسات الكهروكيميائية نظام إذابة غير خاضع لإحداث تفاعل كيميائي أو كهروكيميائي مع مكونات نظام الدراسة وذلك في مدى واسع لنافذة الطاقة للمذيب (تعرف الطاقة التي يحدث عندها التفاعل الكهروكيميائي للمذيب بطاقة تكسر المذيب أو طاقة تحلل المذيب أو حد التكسر للمذيب) والتي تبدأ من أقصى حد لسالبية المذيب أي عند حد الاختزال القوي، إلى أقصى حد لموجبية المذيب أي عند حد الأكسدة القوية. يواجه العديد من الباحثين صعوبة في تحقيق معايير كاملة لاختيار المذيب المناسب . بعبارة أخرى لم يتوصلوا بشكل كامل إلى الجمع بين اتساع مدى كل من : نافذة الطاقة وقدرة المذيب على الإذابة. لذلك شكلت هذه الصعوبات عائقاً أمام تحقيق دراسات متكاملة، حيث حُلّت بعض هذه الصعوبات باللجوء إلى خلط بعض المذيبات لتكوين محاليل ثنائية . في هذه الورقة البحثية تم اختبار خصائص المذيبين الكلوروفورم وثنائي كلورو الميثان كلاً على حدة كما تمت دراسة خصائص محاليلهم الثنائية المكونة من النسب 1:1، 3:1، 1:3 حجماً على التوالي. استعمل الفيروسين كمركب استكشافي [6-9] حيث تم اختبار خصائصه الكهروكيميائية من خلال قياس معاملات طاقات وتيارات الأكسدة والاختزال في المذيبات المذكورة أعلاه.

الجانب العملى

المواد الكيميائية

استخدمت المذيبات الجافة : ثنائى كلوروميثان والكلوروفورم بعد تنقيتها بالتقطير التجزيئى وحفظت بالطرق المعتادة وذلك لإذابة الكميات المطلوبة من مادة رباعى بيوتيل الامونيوم سداسى فلور الفوسفات الذى أستخدم كقاعدة اكترولتيية للتوصيل الكهربى وبتركيز 100 مللى مول/دسم³.

للمحافظة على خصائص محلول القاعدة الاكترولتيى، استخدمت المحاليل المحضرة منه كمذيب عضوى فى تحضير مدى التركيز المستهدف للمحاليل الفيروسين فى كل من محاليل ثنائى كلوروميثان والكلوروفورم النقية والمحاليل الثنائية المتكونة من النسب 1:1، 3:1، 1:3 حجما على التوالى. وبصرف النظر عن تفاصيل القياسات التى اجريت للتجارب فإنه يمكن تقسيم مراحل القياسات إلى ثلاث مراحل رئيسية حيث سجلت البيانات الفولتومترية للمحاليل موضوع الدراسة المراحل القياسية التالية :

■ وضع محلول القاعدة الاكترولتيى المستهدف داخل الخلية الكهروكيميائية وحقنه بكمية من غاز الارجون ثم إجراء مسح أولى خلال نافذة الطاقة للتأكد من خلو العينة من الأكسجين.

■ إضافة الكمية المطلوبة من محلول الفيروسين .

■ تزويد النظام بالطاقة المختارة ، وإجراء مسح خلال نافذة الطاقة المطلوبة وتسجيل النتائج.

■ رفع القطب العامل لتطفيفه وتلميعه ثم إرجاعه إلى سابق وضعه وتكرار الخطوات السابقة.

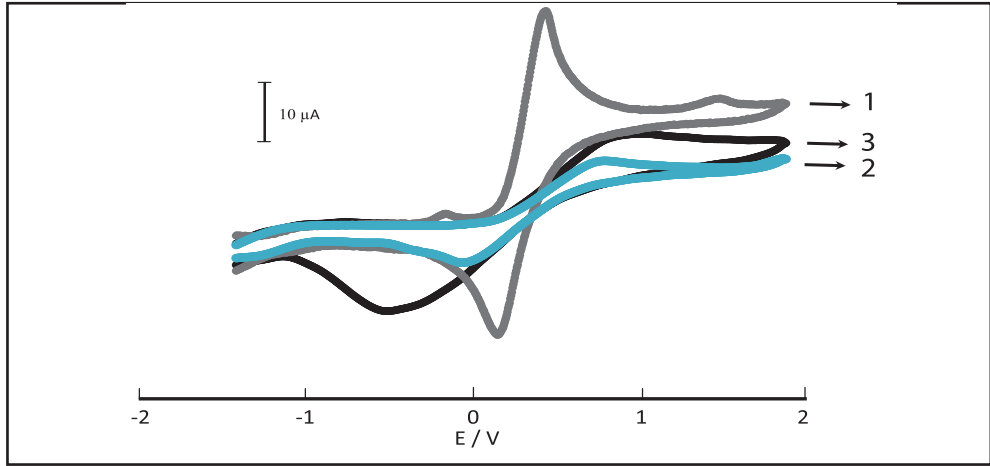
استخدمت التقنية الفولتامتريية للحصول على المعلومات المتعلقة بالخصائص الكهروكيميائية لمركب الاستكشاف (الفيروسين) تحت تأثير نوعية محلول القاعدة الاكترولتيى . من أهم الخصائص الكهروكيميائية التى جرى قياسها هى التيار الكهربى الناتج عن عمليتى الأكسدة والاختزال والطاقة اللازمة والنتيجة من هذه العمليات الكهروكيميائية. وقد تم انجاز ذلك باستعمال الخلية الكهروكيميائية ثلاثية الأقطاب، والتى استخدم فيها قطب البلاتين (2مم²) كقطب عامل. أما القطب المرجع فاستخدم له سلك من الفضة تم غمره فى نفس محلول الاكتروليت وبنفس التركيز . أما القطب

المساعد أو قطب التصريف فاستخدم له سلك من البلاتين. وصلت جميع هذه المكونات بجهاز منظم الطاقة (e corder potentiostat model 410) المصنع فى شركة eDAQ باستراليا. تمت القياسات بمعامل قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة طرابلس.

النتائج والشرح

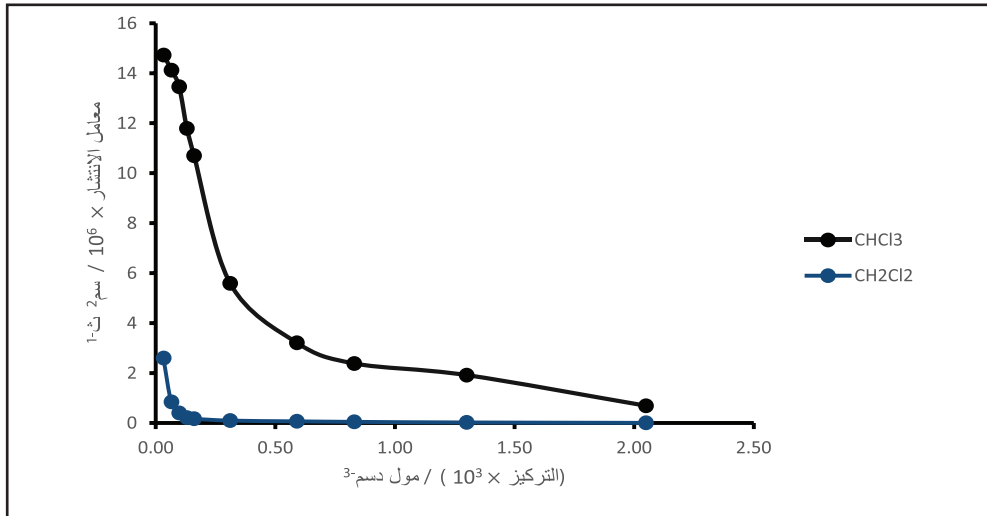
قيست طاقات وتيارات الأكسدة والاختزال للمجموعة الفيروسية الاستكشافية عند درجة حرارة الغرفة . استخدمت هذه المعاملات الكهروكيميائية فى حساب معدل الانتشار للفيروسين باستخدام معادلة رندل - سافيك [10]. يوضح الشكل (1) صورة ترسيم الفولتامترية الدائرية لمركب الفيروسين فى المذيبين ثنائى كلوروميثان والكلوروفورم ومحلولة فى المخلوط المتكون بنسبة 1:1 من هذين المذيبين المقاسة عند معدل المسح 50 مللى فولت / ثانية . يظهر الشكل الانخفاض الواضح فى قيمتى تيار الأكسدة والاختزال للفيروسين فى الكلوروفورم عند إضافة 50% من ثنائى كلوروميثان ويستمر الانخفاض ليصل إلى أدنى قيمة له فى المحلول المتكون من الفيروسين فى ثنائى كلوروميثان النقى. نافذة الطاقة المطبقة ابتدأت من (-1) فولت إلى (2) فولت ومن خلالها ظهرت ثلاث عمليات كهروكيميائية للفيروسين فى الكلوروفورم : الأولى تمثل أكسدة الفيروسين اللانعكاسية عند طاقة أكسدة مقدارها (0.7 -) فولت وعلى الأرجح أن هذه الأكسدة هى نتاج تفاعل بعض مكونات الفيروسين مع الكلوروفورم . العملية الكهروكيميائية الثانية وهى عملية انعكاسية ذات نظام إلكترونى واحد، توضح أكسدة واختزال الفيروسين فى الكلوروفورم عند طاقة أكسدة مقدارها (0.512) فولت وطاقة اختزال مقدارها (0.221) فولت. العملية الثالثة توضح أكسدة الكلور اللانعكاسية عند 1.6 فولت .

يوضح الشكل المذكور أعلاه طاقات الأكسدة والاختزال للفيروسين فى كل من ثنائى كلوروميثان النقى ومحلول مخلوطهما بالنسب المذكورة أعلاه وهو يشير إلى أن الفيروسين يتأكسد عند طاقة أعلى من طاقة تأكسده فى الكلوروفورم النقى . أما اختزاله فإنه يحدث عند طاقة سالبة أقل من طاقة اختزاله فى الكلوروفورم. بعبارة أخرى، توضح نتائج الفولتامترية الدائرية أن المقاومة الكهربائية لمحلول الفيروسين فى الكلوروفورم أقل من مثيلتها فى كل من محلول الفيروسين فى ثنائى كلوروميثان النقى ومحلول المخلوط لهذين المذيبين.

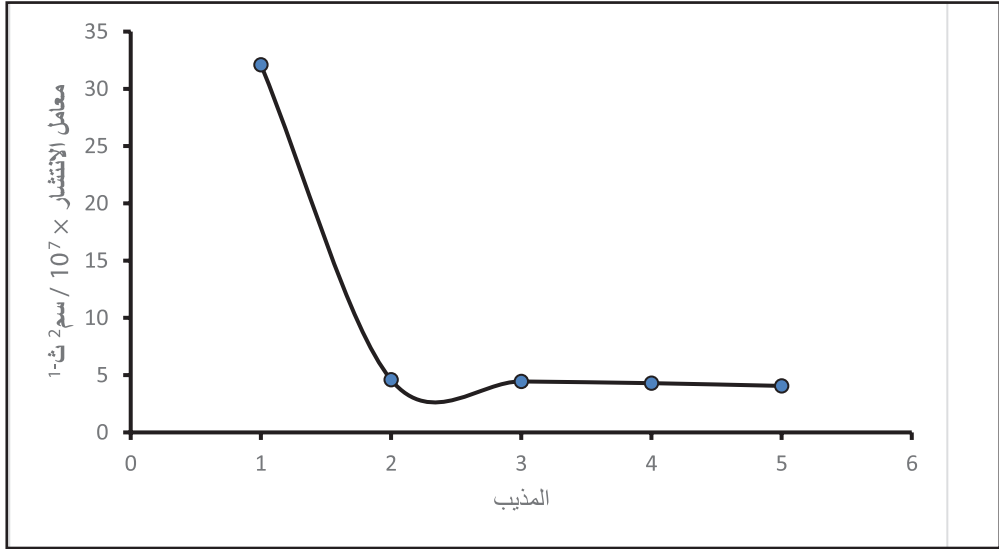


شكل 1. الفولتمترية الدائرية للفيروسين فى المذيبين الكلوروفورم (1) وثنائى كلوروميثان (2) ومخلوطهما بنسبة 1:1 حجما على التوالي (3)، المقاسة عند معدل المسح 50 مللى فولت/ ثانية باستخدام القطب المرجع Ag/Ag_2O عند درجة حرارة الغرفة.

يمثل الشكل (2) العلاقة البيانية لمعامل الانتشار للفيروسين كدالة لتغير تركيزه فى كل من الكلوروفورم وثنائى كلوروميثان . كما نلاحظ فى الشكل، الانخفاض الحاد فى قيم معامل الانتشار للفيروسين فى الكلوروفورم مقارنة بالانخفاض البسيط فى حالة ثنائى كلوروميثان. يمثل هذا السلوك تعزيزا للتفسير المذكور أعلاه فى صدد الاختلاف فى قطبية المكونات موضوع الدراسة.



شكل 2. يوضح العلاقة بين قيم معامل الانتشار لمركب الفيروسين بتركيزه المختلفة فى المذيبين الكلوروفورم وثنائى كلوروميثان

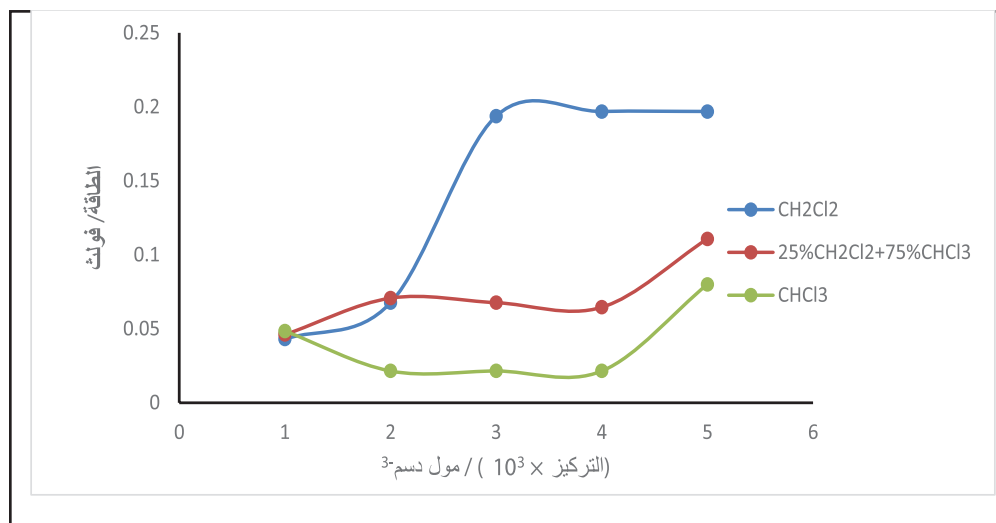


شكل 3. العلاقة بين معامل الانتشار (D) للفيروسين في المذيبات : الكلوروفورم النقي (1) : 75% كلوروفوروم مع 25% ثنائي كلور الميثان (2) : 50% كلوروفوروم مع 50% ثنائي كلور الميثان (3) : 25% كلوروفوروم مع 75% ثنائي كلور الميثان (4) : ثنائي كلور الميثان النقي (5) .

يمثل الشكل (3) العلاقة بين معامل الانتشار لمركب الفيروسين في المذيبات كلوروفورم وثنائي كلور الميثان والمخاليط الثنائية لهذين المذيبين بالنسب 1:3 ، 1:1 ، 1:3 حتما على التوالي. يلاحظ الانخفاض الحاد في قيمة معامل الانتشار المتحصل عليها للفيروسين في الكلوروفورم النقي مقارنة بقيمته في المخلوط المتكون بنسبة 1:3 كلوروفورم، ثنائي كلور الميثان على التوالي. قد يكون اختلاف قيم اللزوجة (لزوجة الكلوروفورم تبلغ 0.563 cP)، بينما لزوجة المذيب ثنائي كلور الميثان هي (0.430 cP)، سببا في اختلاف قيم معامل الانتشار لمركب الفيروسين في هذين المذيبين.

إضافة لما ذكر أعلاه فإن قطبية المذيبين ليست بمنأى عن سبب الاختلاف في قيمة معامل الانتشار للفيروسين في هذين المذيبين. حيث أوضحت النتائج أن جزئيات الفيروسين لا تتأثر بقطبية الكلوروفورم بمثل تأثيرها بقطبية ثنائي كلور الميثان، يظهر الشكل (3) انخفاضاً حاداً بين قيم معامل الانتشار للفيروسين في محلول الكلوروفورم النقي والمحلول المتكون بنسبة 1:3 كلوروفورم، ثنائي كلور الميثان على التوالي،. يمكن تفسير هذا السلوك من خلال الاختلاف في قطبية كل من الفيروسين والكلوروفورم وثنائي كلور الميثان والتي تجعل جزئيات الفيروسين تتحرك بحرية أكثر في داخل الكلوروفورم في حين أن حركتها قد تكون مقيدة نسبياً في ثنائي كلور الميثان الأقل قطبية من الكلوروفورم. وهذا ما يفسر

ارتفاع قيم معامل الانتشار المتحصل عليها للفيروسين فى الكلوروفورم وانخفاضها لنفس المركب فى ثنائى كلوروميثان.



شكل 4. يوضح العلاقة بين طاقة التأكسد للفيروسين بتركيزه المختلفة فى محاليل الكلوروفورم وثنائى كلوروميثان النقيين ومحلولة المتكون بنسبة 1:3 ثنائى كلوروميثان - كلوروفورم .

توضح العلاقة البيانية بالشكل (4) تأثير إضافة الكلوروفورم إلى ثنائى كلوروميثان ليعمل كمذيب ووسط كهروكيميائى لأكسدة واختزال مركب الفيروسين. كما نلاحظ بالشكل أن قيم طاقة التأكسد متساوية للفيروسين فى المذيبات الكلوروفورم وثنائى كلوروميثان النقيين والمخلوط المتكون بنسبة 1:3 كلوروفورم - ثنائى كلوروميثان حجما على التوالى. هذا التوافق يلاحظ فقط عند التركيز المنخفض . بزيادة التركيز تظهر الاختلافات فى قيم طاقة التأكسد. لذلك فارتفاع قيم طاقة التأكسد للفيروسين فى ثنائى كلوروميثان يمكن أن يعكس صعوبة أكسدة هذا المركب فى هذا المذيب. من ناحية أخرى يلاحظ انخفاض فى قيم طاقة التأكسد لنفس المركب فى الكلوروفورم وهو أيضا قد يعكس سهولة الأكسدة . الملاحظة الجديرة بالاهتمام تكمن فى تأثير إضافة الكلوروفورم ليصبح المحلول 1:3 كلوروفورم - ثنائى كلوروميثان حجما على التوالى. قيم طاقة التأكسد للفيروسين فى هذا المحلول انخفضت لتقترب من قيمة طاقة تأكسد الفيروسين فى الكلوروفورم النقى. يمكن أن يدل ذلك على أن إضافة الكلوروفورم إلى ثنائى كلوروميثان وبالنسبة المئوية المذكورة يسهل عملية أكسدة الفيروسين . بعبارة أخرى، هذه الإضافة قد تعمل

على زيادة نافذة الطاقة (Potential window) لهذا المذيب وتجعله قادراً على تمديد خاصية الخمول الكيميائي أو الثبوتية في نطاق عريض لنافذة الطاقة.

الخلاصة والاستنتاج

تمت دراسة السلوك الكهروكيميائي للفيروسين في المذيبات اللابروتونية، الكلوروفورم وثنائي كلوروميثان ومحاليل هذين المذيبين عند خلطهم بالنسب 1:3، 1:1 و 1:3 حجماً على التوالي. أظهرت النتائج أنه ليست هناك زيادة معتبرة لنافذة الطاقة للكلوروفورم عند تكوين محاليل ثنائية وبنسب مختلفة مع ثنائي كلوروميثان كما اتضح كذلك أن عمليتي الأكسدة والاختزال للفيروسين في الكلوروفورم تعتبر عمليات ذات درجة انعكاسية أكثر من مثيلاتها في ثنائي كلوروميثان، وإنها ذات نظام انتقال إلكتروني أحادي وتخضع لتحكم معامل الانتشار.

References

- (1) Lund, H. in "Organic Electrochemistry", pp 161233-, Baizer, M., Lund, H., Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, 1983.
- (2) Fry, A. J. and Britton, W. E. in "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", pp 367382-, Kissinger, P. T., Heineman, W. R., Eds. Marcel Dekker, Inc., New York, 1984.
- (3) Mann, C. K. in "Electroanalytical Chemistry", Vol. 3, pp 57134-, Bard, A. J., Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1969.
- (4) Dennis K. H., Dave S. W., Libby M., and Geraldine L. R.; *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 88328842-
- (5) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Laboratory Techniques In Electroanalytical Chemistry*; Marcel Dekker; New York, **1996**.
- (6) Ce'line Cannes, Fr'ed'ric Kanoufi, Allen J. Bard ; *Journal of Electroanalytical Chemistry* 547 (2003) 83 – 91
- (7) Nikos G. Tsierkezos; *J Solution Chem* ; (2007) 36:289–302
- (8) Kealy, T.J., Paulson, P.L.; *Nature* 168, 1039–1040 (1951)
- (9) Seibold, E.A., Sutton, L.E.; *J. Chem. Phys.* 23, 1967–1967 (1955)
- (10) Bard A. J., Faulkner L. R.; *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, New York, John Wiley & Sons, 1980.
- (11) J. Brillo,* A. I. Pommrich, and A. Meyer; *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 107, 165902 (2011)
- (12) A. Einstein; *Ann. Phys. (Leipzig)* 322, 549 (1905).