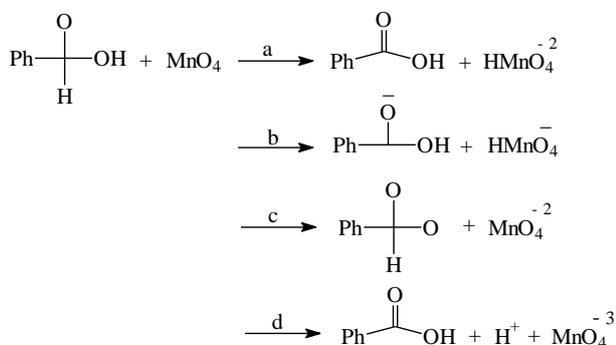


## دراسة حركية اكسدة السينامالديهيد بواسطة برمنكنات البوتاسيوم في الوسط المائي

صفوان عبد الستار الدبوني

قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة الموصل، الموصل، جمهورية العراق

Greenzaid (٧) ميكانيكية اكسدة الالديهيدات في الاوساط الحامضية وكما يلي:



وفي دراسة عامة قام بها باحثون اخرون (١٠) توصلوا من خلالها إلى ان اكسدة الالديهيدات في الوسط القاعدي تمر من خلال تهشم اصرة كاربون-كاربون في الالديهيد لتعطي الحامض الكاربوكسيلي في نهاية التفاعل. ووضح اخرون (١٢) عملية اكسدة الالديهيدات باستخدام حامض الكروميك، ودرست مجموعة اخرى (٦) ظروف عملية اكسدة الكوينولين بواسطة البرمنكنات وطبقت ظروف هذه العملية على العديد من الالديهيدات الالفاتية واقترحت ميكانيكية معينة لتكوين الحامض الكاربوكسيلي من خلال كسر اصرة كاربون-كاربون. وقد بين Shaabani & Lee (١٥) ان اكسدة المركبات العضوية بواسطة البرمنكنات في مذيب خالي من الرطوبة يؤدي إلى المركبات الاوكسجينية المقابلة. وقد توصل الباحثان من خلال دراستهم إلى افضل النتائج التي يمكن الحصول عليها من خلال اضافة كبريتات النحاس المائية إلى البرمنكنات لتعطي كاشف اكسدة انتقائي.

واشتمل البحث (١٩) اخر على دراسة حركية اكسدة الامينات الاولية العطرية بواسطة البرمنكنات وبوجود كبريتات النحاس والتي تعطي مركبات النترو في النهاية وقد تضمنت الدراسة اقتراح ميكانيكية التفاعل.

واعتمدت دراسة اخرى (١٣) عملية اكسدة حامض الكروتونيك باستخدام البرمنكنات على تغيير موقع وشدة حزم الامتصاص للمواد المتفاعلة والنتيجة مع الزمن، اذ ظهر امتصاص عند طول موجي قدره (525 nm) في بداية التفاعل والذي تلاشى تدريجياً رافقه ظهور حزمة جديدة عند طول موجي قدره (424 nm) تعود للمادة الناتجة والذي تزداد شدته مع الزمن. وقد بين الباحث ان السبب في هذا التغيير في الطول الموجي والامتصاصية يعود إلى عملية الاكسدة التي تحدث اثناء التفاعل.

وقد تضمن هذا البحث دراسة حركية اكسدة السينامالديهيد في الوسط المائي باستخدام البرمنكنات كعامل مؤكسد وعند درجات حرارية مختلفة.

## الجزء العملي:

١. تحضير محلول (1 × 10<sup>-3</sup> M) من حامض الاوكزاليك المائي



الكلمات الدالة: دراسة حركية، اكسدة السينامالديهيد، الوسط المائي

## المخلص:

في هذا البحث تم دراسة حركية اكسدة السينامالديهيد بواسطة برمنكنات البوتاسيوم في الوسط المائي. وقد تم انجاز التفاعل بمتابعته كتفاعل من المرتبة الاولى الكاذبة مرة بالنسبة للبرمنكان ومرة بالنسبة للسينامالديهيد. كذلك حسبت رتبة التفاعل عند درجات حرارية وتراكيز مختلفة للبرمنكنات والسينامالديهيد على الترتيب. اظهرت النتائج ان التفاعل في كل حالة يخضع لمعادلة المرتبة الاولى وهذا يدل على ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز كل من السينامالديهيد وبرمنكنات البوتاسيوم. ووجد ان عملية الاكسدة للسينامالديهيد تحدث على مجموعة الكاربونيل اذ يتم تحويلها إلى مجموعة الكاربوكسيل وتم التاكيد من ذلك من خلال مقارنة طيف ال IR لنتائج الاكسدة للسينامالديهيد مع حامض السيناميك النقي والذي اوضح تشابه كبير إلى حد التطابق. وكذلك حسبت القيم الترموديناميكية للتشيط للتفاعل وعند درجات حرارية تتراوح بين (288-323 °K) وبالإضافة إلى هذا تم دراسة تأثير الشدة الايونية من خلال اضافة الملح (NaCl) على حركية التفاعل وقد وجد انه عند اضافة تراكيز عالية من الملح فان لوغاريتم قيم ثابت سرعة التفاعل تتغير بعلاقة خطية طردية مع قيمة الشدة الايونية للمحلول.

## المقدمة:

تعتمد عملية الاكسدة للمركبات العضوية باستخدام عوامل مؤكسدة متنوعة على طبيعة المركب العضوي المراد اكسدته. وقد وجد العديد من العوامل المؤكسدة القوية والضعيفة مثل البرمنكنات والدايكرومات والكرومات وحامض النتريك (١٧،١٦،٥،١) وعند استعراض الادبيات وجد ان هنالك العديد من الدراسات والبحوث التي تناولت اكسدة الالديهيدات ومنها دراسة حركية الاكسدة بواسطة البرمنكنات لبعض الالديهيدات ومنها مركب البنزالديهيد وقد تمت الدراسة في وسط حامضي وتم من خلالها قياس سرعة التفاعل وحساب المتغيرات الترموديناميكية الاخرى (٢١). ودرس باحثون اخرون (١٨) اكسدة البنزالديهيد في الوسط الحامضي والقاعدي واقترحوا ميكانيكية للاكسدة في الوسط الحامضي. وفي دراسة اخرى (١٤). استخدمت مركبات الفورمالديهيد والاستالديهيد في عملية الاكسدة، ووضحت دراسة حركية الاكسدة للفورمالديهيد والاستالديهيد (٢٠،١) باستخدام احد املاح الفسفور ان عملية الاكسدة تتأثر بطبيعة الوسط الحامضي وان التفاعل يمر بواسطة ايون الاوكزونيوم (٣).

$$\text{RCH}_2\text{CHO} + \text{H}^+ \xrightleftharpoons{\text{fast}} \text{RCH}_2\text{CH}=\text{OH}^+ \rightleftharpoons \text{RCH}=\text{CHOH} + \text{H}^+$$

واظهرت دراسة اخرى (٢) ان عملية اكسدة الاسيتوفينون بواسطة البرمنكنات في الوسط الحامضي تؤدي إلى تحول المركب إلى الاحماض المقابلة وتم في هذه الدراسة حساب المتغيرات الترموديناميكية. ولقد اقترح الباحث

الحرارية المطلوبة ولمدة (30) دقيقة إلى حين وصول المحلولين إلى الدرجة الحرارة المطلوبة.

3. مزج المحلولان الموجودان داخل الدورقين مع تشغيل ساعة التوقيت.

4. بعد عملية المزج يكون تركيز كل من برمنغنات البوتاسيوم والسينامالديهيد مساويا إلى  $(1 \times 10^{-3} M)$  و  $(1 \times 10^{-2} M)$  أي ان تركيز السينامالديهيد (10) مرات اكبر من تركيز برمنغنات البوتاسيوم.

5. بعد مرور زمن قدره (5) دقائق على عملية المزج وضع (10 مل) من المزيج في دورق التسحيح واضيف اليه (1-2) قطرة من حامض الكبريتيك ورجت محتويات الدورق ثم سححت مقابل حامض الاوكزاليك المائي ذو التركيز  $(1 \times 10^{-3} M)$  لحين اختفاء اللون البني فيتم الحصول على قيمة  $(a-x)$ .

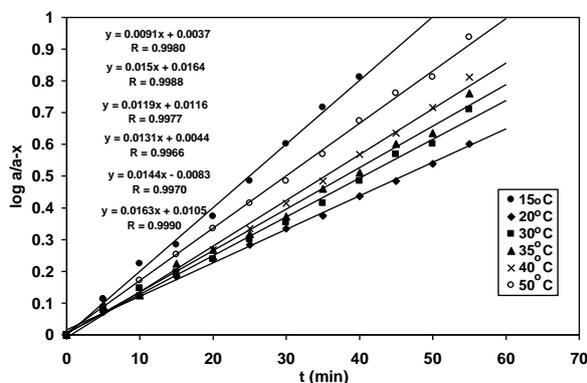
6. اعيدت الخطوة رقم (5) كل خمسة دقائق ولمدة ساعة كاملة.

7. لدراسة تأثير الملح على سرعة التفاعل، اعيدت خطوات العمل السابقة ذاتها عند درجة الحرارة  $(30^\circ C)$  مع اضافة الملح لدورق التفاعل وحسب النسب الاتية:

رقم الدورق	الحجم (مل)		
	ماء مقطر	NaCl (10 M)	[برمنغنات البوتاسيوم] $(2 \times 10^{-3} M)$
1	0	0	30
2	8	2	25
3	6	4	25
4	4	6	25

#### 8. النتائج والمناقشة:

درست حركية تفاعل السينامالديهيد مع برمنغنات البوتاسيوم وذلك عن طريق متابعة تركيز برمنغنات البوتاسيوم مع الزمن. ومن اجل تبسيط التفاعل تم اجراء التفاعل كمرتببة اولى كاذبة بزيادة تراكيز السينامالديهيد لحوالي (10) مرات اكثر من البرمنغنات. ومن خلال رسم العلاقة بين  $\log \frac{a}{a-x}$  مقابل الزمن لوحظ ان هذه العلاقة خطية وكما موضح في الشكل رقم (1) مما يثبت على ان التفاعل من الرتبة الاولى الكاذبة بالنسبة للبرمنغنات وقد تم حساب ثابت سرعة التفاعل عند درجات حرارية مختلفة وادرجت هذه النتائج في الجدول رقم (1).



الشكل (1): العلاقة بين  $\log a/a-x$  مقابل الزمن

الجدول (1): قيم ثابت سرعة التفاعل الظاهري k

k (min <sup>-1</sup> )	° K
0.0209	288

يذاب (0.012 غم) من حامض الاوكزاليك المائي مع كمية قليلة من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة (100 مل) ثم يكمل الحجم إلى حد العلامة.

2. تحضير محلول  $(0.2 M)$  من  $KH_2PO_4$  بوتاسيوم ثنائي هيدروجين فوسفات:

يذاب (6.95 غم) من هذه المادة بالماء المقطر داخل قنينة حجمية سعة (250 مل) بعد ذلك يكمل الحجم إلى حد العلامة.

3. تحضير محلول  $(0.2 M)$  من  $K_2HPO_4$ :

يذاب (8.7 غم) من مادة  $K_2HPO_4$  بوتاسيوم هيدروجين فوسفات في كمية من الماء المقطر في قنينة حجمية سعة (250 مل) بعد ذلك يكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر.

4. تحضير محلول منظم  $(pH 7.0)$ :

في قنينة حجمية سعة (100 مل) يضاف (30.5 مل) من  $K_2HPO_4$   $(0.2 M)$  و (9.5 مل) من  $KH_2PO_4$   $(0.2 M)$  ويكمل الحجم إلى حد العلامة بالماء المقطر (9).

5. تحضير محلول  $(2 \times 10^{-3} M)$  من برمنغنات البوتاسيوم  $KMnO_4$ : في قنينة حجمية سعة (100 مل) يضاف (0.0316 غم) من مادة برمنغنات البوتاسيوم الجافة ثم يضاف المحلول المنظم  $(pH 7.0)$  إلى حد العلامة.

6. تحضير محلول  $(2 \times 10^{-2} M)$  من السينامالديهيد:

يذاب (0.264 غم) من السينامالديهيد بكمية قليلة من الماء المقطر بعد ذلك توضع في قنينة حجمية سعة (100 مل) ويكمل الحجم بالماء المقطر إلى حد العلامة.

#### دراسة متغيرات التفاعل:

1. درجة الحرارة:

درس تأثير التغير في درجة الحرارة على عملية الاكسدة باستخدام حمام مائي وفي مدى  $(15-50^\circ C)$  و تم استخدام محرار زئبقي للتأكد من درجة الحرارة.

2. تأثير التركيز:

درس تأثير التغير في تركيز السينامالديهيد على عملية الاكسدة في الوسط المائي وعند التراكيز  $(5 \times 10^{-3} M, 1-4 \times 10^{-2} M)$  وعند درجة حرارة  $(30^\circ C)$ .

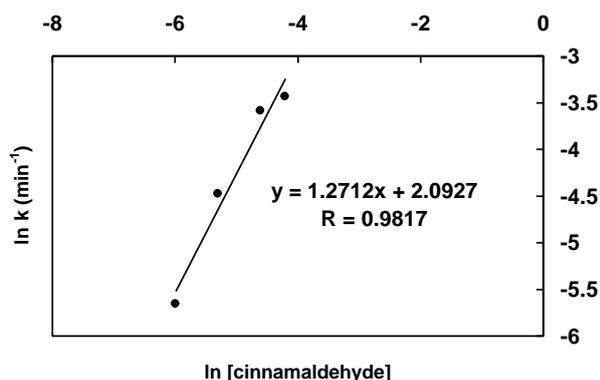
3. تأثير الملح:

درس تأثير اضافة الملح NaCl على سرعة التفاعل لاكسدة السينامالديهيد في الوسط المائي وعند درجة حرارة  $(30^\circ C)$ .

#### طريقة العمل:

1. وضع (10 مل) من محلول  $(2 \times 10^{-3} M)$  برمنغنات البوتاسيوم داخل دورق التسحيح واضيف اليه (1-2) قطرة من حامض الكبريتيك المركز وسححت محتويات الدورق مقابل حامض الاوكزاليك  $(1 \times 10^{-2} M)$  الى حين اختفاء اللون البني لايجاد قيمة (a).

2. وضع (40 مل) من محلول  $(2 \times 10^{-3} M)$  برمنغنات البوتاسيوم في دورق زجاجي واضيف (40 مل) من محلول السينامالديهيد  $(2 \times 10^{-2} M)$  في دورق اخر. ووضع كلا الدورقين في حمام مائي مثبت عند الدرجة

الشكل (٢): العلاقة بين  $\ln k_0$  مقابل  $\ln$  [السينامالديهيد]

وهذا يدل على ان السينامالديهيد والبرمنكنات يدخلان في الخطوة المحددة للتفاعل وقد وجد في الادبيات ان ميكانيكية عملية الاكسدة بواسطة البرمنكنات تتم عن طريق انتقال الكترولون من المادة المختزلة إلى المادة المؤكسدة (١١) في الخطوة المحددة للتفاعل وان هذه النتيجة تعزز ما تم الحصول عليه في بحثنا هذا حيث ان سرعة التفاعل تعتمد على تركيز كل من السينامالديهيد والبرمنكنات. وقد تم التأكد من تحول المركب من صيغة الالديهيد إلى صيغة الحامض الكاربوكسيلي من خلال طيف IR الموضح في الشكل رقم (٣) لمزيج التفاعل ومقارنته مع حامض السيناميك ووجد ان الطيفان متطابقان.

0.0240	293
0.0274	303
0.030	308
0.033	313
0.037	323

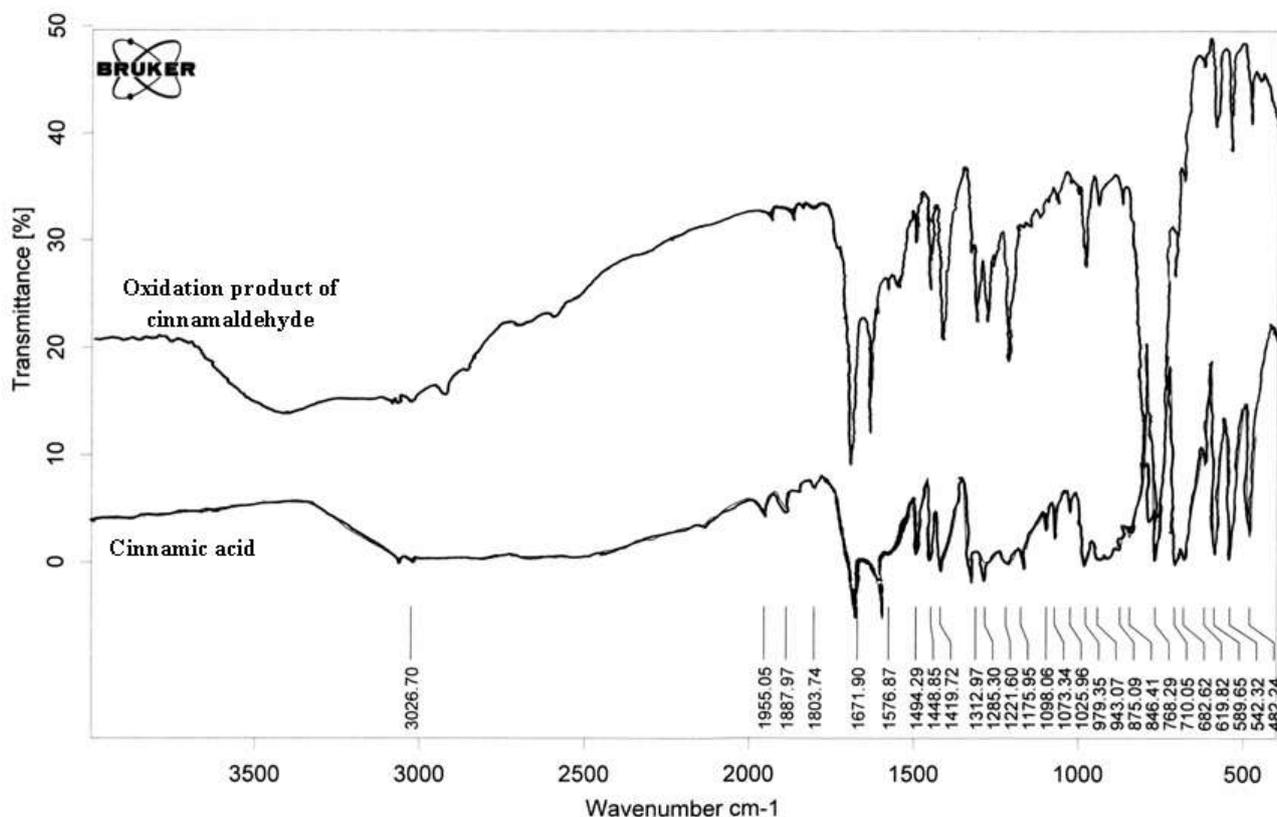
ومن اجل حساب رتبة التفاعل بالنسبة للسينامالديهيد تم دراسة سرعة التفاعل عند تراكيز مختلفة من السينامالديهيد وكما موضح في الجدول (٢) وتم حساب ثابت سرعة التفاعل عند كل تركيز.

الجدول (٢): ثابت سرعة التفاعل عند تراكيز مختلفة من السينامالديهيد

log[السينامالديهيد]	$\ln k$	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	[السينامالديهيد] (M)
- 7.600	- 5.66	0.0039	$5 \times 10^{-3}$
- 6.90	- 4.48	0.0119	$1 \times 10^{-2}$
- 6.214	- 3.59	0.0274	$2 \times 10^{-2}$
- 5.80	- 3.45	0.0317	$3 \times 10^{-2}$
- 5.52	- 3.40	0.0333	$4 \times 10^{-2}$

ومن رسم العلاقة بين  $\ln k$  مقابل  $\ln$  [السينامالديهيد] تم الحصول على خط مستقيم بانحدار مساوي إلى (١,٢٧١) مما يدل على ان التفاعل بالنسبة للسينامالديهيد من الرتبة الاولى وكما موضح في الشكل رقم (٢) وهذا يؤكد على ان التفاعل يسير وفق المعادلة الاتية:

$$R = K[\text{السينامالديهيد}][\text{MnO}_2]$$



الشكل (٣): مقارنة لطيف الاشعة تحت الحمراء (IR) لنتاج اكسدة السينامالديهيد مع حامض السيناميك

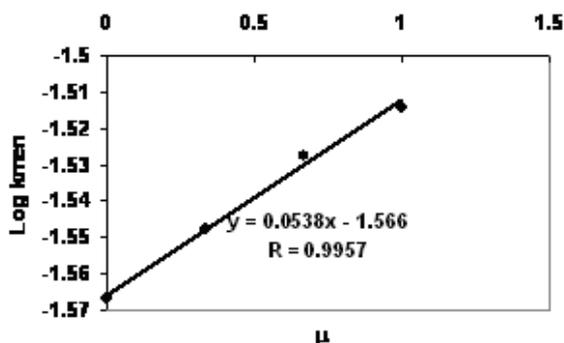
وكذلك تم دراسة التفاعل عند درجات حرارية مختلفة في المدى (288-323)  $^{\circ}\text{K}$  وقد وجد ان تفكك البرمنكنات عند هذه الدرجات الحرارية يكاد يكون معدوم مما سهل دراسة التفاعل عند درجات حرارية مختلفة وحساب طاقة تنشيط التفاعل باستخدام علاقة ارهينيوس كما في المعادلة رقم (١).

$$\ln K = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad \dots \dots \dots (1)$$

( $\mu$ ) وان هذا التغير متطابق مع المعادلة التالية المقترحة للتراكيز العالية للملح المضاف (٢٠).

$$\log k = \log k_0 + (b_0 + b_A - b^*) M$$

حيث ان  $b_0$  و  $b_A$  و  $b^*$  هي ثوابت رقمية وهكذا عند رسم العلاقة بين  $\log k$  و  $\mu$  وحسب المعادلة اعلاه حصلنا على خط مستقيم وكما في الشكل (٥) مما يدل على انطباق المعادلة اعلاه وهذا يؤكد على ان التفاعل يحدث بين جزيئين متعادلتين أو بين جزيئة متعادلة وايون في الخطوة المحددة لسرعة التفاعل وهذا مطابق للميكانيكية المقترحة لأكسدة المواد العضوية بواسطة  $KMnO_4$  (٤).



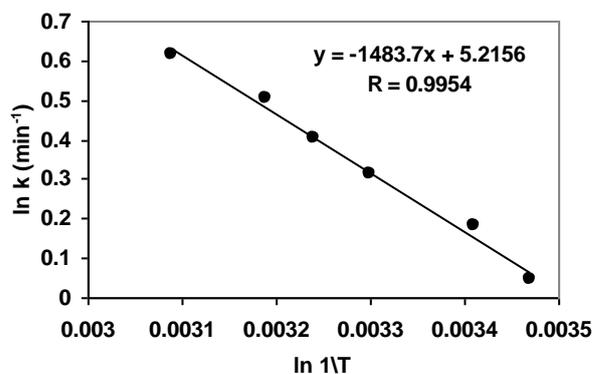
الشكل (٥): العلاقة بين  $\log k_{men}$  والشدة الايونية ( $\mu$ )

$k_{men}$  = تمثل ثوابت سرعة التفاعل عند اضافة ٠ و ٢ و ٤ و ٦ مل من الملح الى المركب عند درجة ٣٠°م

#### المصادر:

1. Ben Son D., "Mechanisms of Oxidation by Metal Ions", Elsevier Amsterdam, 1976, p. 14.
2. Cullis C.f. and Ladbury J.W., "Oxidation of formaldehyde and acetaldehyde", J. Chem. Soc., 1955, 2850.
3. Drummond A.Y. and Andwaters W.A., "Oxidation of formaldehyde and acetaldehyde", J. Chem. Soc., 1953, 440.
4. Freeman F. and Fuselier C.D., J. Am. Chem. Soc., 1981, 103, 1154-1159.
5. Freeman F., "Oxidation of particular groups compounds hydrocarbon", Rev. React Spcies Chem. Ract., 1976, 1, 179.
6. Girijas; Chaubey; Simidas and Mahendra Mahanti K., "Kinetic study quinolinium dichromate oxidation of aliphatic aldehydes", Croatica Chemica Acta, Receiver June 11, 2001, Revised April, 14, 2003, Accepted May 2, 2003.
7. Greenzaid P., "Kinetic isotope effect in the oxidation of benzaldehyde", J. Org. Chem., 1973, 38, 3164.
8. Laidler, "Chemical Kinetics", Copyright, 1955, McGraw-Hill, Inc., New York.
9. Perrin D.D., "Buffer for pH and Metal Ion Control", 1974, Printed in Great Britain, pp. 138-139.
10. Rahuff J.R., Org. Synth. Coll., Cited by Chaubey G.S., Das S. and M.K. Mahanti, "Quinolinium dichromate oxidation of aliphatic aldehydes: A kinetic study", 1943, 11, 315-316.
11. Ramachandran M.S. and Vivekanandans T.S., "Kinetic and mechanism of the oxidation of amino acid by peroxomon sulphate", J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1984, 1341.

حيث ان  $K$  = ثابت سرعة التفاعل،  $E_a$  = طاقة التنشيط،  $R$  = ثابت الغاز،  $T$  = درجة الحرارة،  $A$  = عامل التردد ويرسم العلاقة بين  $\ln k$  مقابل  $(\ln 1/T)$  حصلنا على خط مستقيم كما في الشكل رقم (٤) مما يدل على انطباق معادلة ارهينيوس على التفاعل المدروس ومن قيم كل من المقطع والانحدار تم حساب القيم الترموديناميكية للتنشيط وباستخدام العلاقات الموجودة في المعادلة (٢) (٣) (٤).



الشكل (٤): العلاقة بين  $\ln k_0$  و  $\ln 1/T$

$$A = e^{\frac{KT}{h}} e^{\Delta S^*/R} \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta H^* = E_a - RT \dots \dots \dots (3)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \dots \dots \dots (4)$$

حيث ان  $h$  = ثابت بلانك  $(6.626 \times 10^{-34} \text{ J/S})$

$K$  = ثابت بولتزمان  $(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$

$R$  = ثابت الغاز،  $e = 2,70$

تم حساب القيم الترموديناميكية للتنشيط في الجدول رقم (٣).

الجدول (٣): يمثل القيم الترموديناميكية للتفاعل عند pH7.0

ودرجات حرارية (٢٩٣-٣٢٣)

$\Delta G^*$ (KJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol)	$\Delta H^*$ (KJ/mol)	$E_a$ (KJ/mol)	$A$ ( $\text{min}^{-1}$ )
73.971	- 210.06	9.7955	12.335	184.122

ويبدو من القيم الترموديناميكية للتنشيط ان كلا من  $E_a$  و  $A$  و  $\Delta H^*$  و  $\Delta G^*$  هي قيم موجبة مما يدل على ان المعقد المنشط يمتاز بطاقة اعلى من المتفاعلات وان هذا يتماشى مع ما موجود في الادبيات (٨). اما بالنسبة لقيمة  $\Delta S^*$  نلاحظ انها تظهر بقيمة سالبة وان هذا ايضا يؤكد الميكانيكية المقترحة للتفاعل حيث ان انتقال الالكترون من السينامالديهيد الى البرمنكنات يزيد من الشحنة الكهربائية للمعقد المنشط ويزيادة الشحنة الكهربائية يزداد المعقد المنشط ترتيبا مما يؤدي إلى نقصات في قيمة  $\Delta S^*$  وهذا ما ظهر في الجدول (٤) وبهذا نكون قد درسنا التفاعل حركيا، وبذلك فان رتبة التفاعل هي الاولى لكل من السينامالديهيد والبرمنكنات. وان رتبة التفاعل الكلية هي المرتبة الثانية.

اما بالنسبة لتاثير الملح (NaCl) على حركية التفاعل فلا يوجد تاثير حركي اولي واضح للملح المضاف مما يوحي بعدم ضرورة تطبيق معادلة برونشتد وبيجيرم ولكن عند اضافة تراكيز عالية من الملح المتعادل نجد ان لوغاريتم قيم ثابت التفاعل يتغير بعلاقة خطية مع القوة الايونية للمحلول

17. Stewart R., "Oxidation in Organic Chemistry", Wiberg, K.B., Ed., Academic Press, New York, 1985, p. 1.
18. Tompkins F.C., "Oxidation by permanganate of groups aldehyde and ketones", Trans. Faraday Soc., 1943, 39, 280.
19. Varma R.S. and Dahiya R., "Oxidation by permanganate of aromatic amines", Synth. Commun., 1998, 28, 4087.
20. Wahawan A.K., Sankhla P.S. and Mehrotra R.N., "Kinetics and mechanism of oxidation of L-arginine by potassium permanganate in moderately concentration sulphuric acid medium", Indian J. Chem., 1, 1973, 11, 567.
21. Wiberg K.B. and Freeman F., "Kinetics of the base catalyzed permanganate of benzaldehyd", J. Org. Chem., 2000, 65, 573-576.
12. Rocek J. and Patai S. (ed). "The Chemistry of the Carbonyl Group", Vol. 1, Interscience, London, 1966, pp. 467-470.
13. Roush P.B. and Musker W.K., "Oxidation of aliphatic aldehydes", J. Org. Chem., 1978, 43, 4295.
14. Seijoo M., "Oxidation of formaldehyde and acetaldehyde", Anales. Asoc. Qufm. Argentina, 1923, 11, 151; Chem. Abstr., 18, 3517, 1924.
15. Shaabani A. and Lee D.G., "Solvent free permanganate oxidations", Tetrahedron Letters, 2001, 42, 5833-5836.
16. Simandi L.I.; Jaky M.; Freeman F.; Fuselier C.O. and Karchefski E.M., "Oxidation of organic groups", Chim. Acta, 1978, 31, L457.

## Study of Kinetic of Cinnamaldehyde Oxidation by Potassium Permanganate in Aqueous Solution

Safwan A.M. Al-Dobony

*Department of Chemistry, College of Education, University of Mosul, Mosul, Iraq*

### Abstract:

The reaction was carried out as pseudo first order reaction for the first time for permanganate and the second one for cinnamaldehyde. Reaction order was calculated at different concentration and temperature for both reactants. The results revealed that the reaction followed first order reaction. The reaction speed depend on the concentration of both cinnamaldehyde and permanganate. The reaction was followed by IR spectroscopy. The oxidation of aldehyde to carboxylate proceed through C=O (using IR). The spectra of the

oxidation of product and authentic acid was measured and found to be almost similar.

Thermodynamic values of activation for the reaction were measured at different temperature (288-323 °K). In addition the effect of ionic strength through NaCl adding was studied which showed a certain effect observed at high concentration. The value of reaction constant were changed in at high concentration of the added salt and the logarithm value of the reaction constant changed linearly with the ionic strength of the solution.