

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه
گاوزنگ - زنجان



اصلاح ساختارهای مزوحفره سیلیکایی تثبیت شده در سطح الکتروود با مشتق‌های هیدروکینونی، استفاده در اکسایش‌های الکتروشیمیایی

پایان نامه کارشناسی ارشد

سمانه فرخ زاده

اساتید راهنما: دکتر محمد رفیعی و دکتر بابک کریمی

تیر ۱۳۹۱



تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

سپاس از خدا که همواره مبهوت حکمتش بوده و هستم.

اکنون که با عنایت پروردگار تدوین و نگارش این رساله پایان یافته است از استاد گرامی جناب دکتر محمد رفیعی برای تمام درسهایی که در عرصه علم و زندگی به من آموختند و همراهی و مساعدت ایشان در طی تحقیق و تدوین پایان نامه کمال امتنان را دارم.

از استاد ارجمند جناب دکتر بابک کریمی که سهم بسیار مهمی در پیشبرد پایان نامه بر عهده داشتند و صبورانه پذیرای تمامی مشکلات مربوط به پایان نامه و کار آزمایشگاهی بودند نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از خانواده عزیزم به پاس تمام حمایت‌ها و الطاف بی‌دریغشان خالصانه تقدیر و تشکر می‌کنم.
از اساتید گرانقدر جناب آقایان دکتر حقیقی، دکتر عبداللهی، دکتر کمپانی، دکتر کاظمی، دکتر کبودین، دکتر لشگری، دکتر عمادی و استاد عزیز جناب آقای رحمانی که در طول تحصیل از کلاس درسشان بهره‌ها برده‌ام نهایت تشکر را دارم.

در نهایت از تمامی دوستان محترم به خاطر عنایاتی که در تمامی این مدت به من داشتند سپاس‌گزار می‌م‌کنم.

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

به رغم این که انجام بسیاری از واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است ولی در شرایط عادی با سرعت مناسبی انجام نمی‌شوند. لذا برای افزایش سرعت این نوع واکنش‌ها در بسیاری از موارد می‌توان از کاتالیزور استفاده کرد. کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت یک واکنش را از طریق کاهش انرژی فعالسازی بدون این که خودش در واکنش مصرف شود، افزایش می‌دهد.

۱-۱ انواع کاتالیزور

کاتالیزورها با توجه به نحوه تماس آن‌ها با واکنشگرها به سه دسته کاتالیزور همگن^۱، کاتالیزور ناهمگن^۲ و کاتالیزور بین‌فازی^۳ تقسیم بندی می‌شوند.

۱-۱-۱ کاتالیزورهای همگن

دسته‌ای از کاتالیزورها هستند که با مخلوط واکنش یک فاز را تشکیل می‌دهند و یا به عبارتی در محیط واکنش حل می‌شوند. ویژگی‌های این دسته از کاتالیزورها در زیر آورده شده است.

۱- دارای مراکز فعال کاتالیزوری یکنواخت می‌باشند.

۲- دارای انتخاب‌گری بالایی می‌باشند.

۳- از سرعت و تکرارپذیری خوبی برخوردار هستند.

^۱ Homogenous Catalysis

^۲ Hetrogenous Catalysis

^۳ Inter phase Catalysis

از آنجایی که این کاتالیزورها در محیط واکنش به صورت محلول هستند، در اغلب موارد قابل بازیافت نبوده و در پایان واکنش وارد محیط زیست شده و باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی می‌شوند. بزرگی این نقص بیشتر در سیستم‌هایی مشاهده می‌شود که در آنها از کاتالیزورهای همگن گران قیمت و سمی مانند کمپلکس‌های فلزات واسطه استفاده شود [۱].

۲-۱-۱ کاتالیزورهای ناهمگن

این کاتالیزورها که کاتالیزورهای سطحی نامیده می‌شوند با مواد واکنش‌دهنده در دو فاز مجزا کنار هم قرار دارند. در حقیقت در این سیستم‌ها کاتالیزور از طریق جذب سطحی مواد واکنش‌دهنده بر روی سطح خود واکنش را کاتالیز می‌کند. در فرایند با کاتالیزور ناهمگن واکنش در مرز جدایی بین دو فاز نظیر سطح مشترک گاز- جامد و یا مایع- جامد رخ می‌دهد. در این واکنش‌ها گونه جامد به عنوان کاتالیزور تلقی می‌شود.

از آنجایی که در این سیستم‌ها واکنش در سطح کاتالیزور صورت می‌گیرد و با توجه به اینکه سرعت به برخورد واکنش‌دهنده‌ها در تماس با سطح خارجی بستگی دارد بنابراین مهم است که جامد دارای سطح خارجی بزرگ جهت افزایش سرعت واکنش باشد. از جمله ویژگی‌های واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن می‌توان به بازیافت ساده و امکان استفاده مجدد کاتالیزور در واکنش اشاره کرد. با این وجود این دسته از کاتالیزورها معایبی نیز دارند که از جمله آنها عبارتند از:

۱- تنها بخش کوچکی از کاتالیزور به عنوان مرکز فعال کاتالیزوری نقش ایفا می‌کند و بخش عمده آن بدون استفاده باقی می‌ماند.

۲- در برخی موارد حلال واکنشگرها و یا محصولات واکنش باعث مسموم شدن مکان‌های فعال و در نتیجه از بین رفتن این کاتالیزورها می‌شود.

۳- مراکز فعال کاتالیزوری یکنواخت نمی‌باشد و این عیب باعث کاهش تکرارپذیری آنها می‌شود.

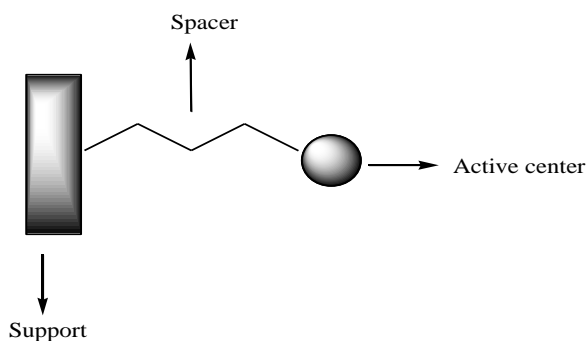
۴- دارای انتخابگری و فعالیت کمتری نسبت به سیستم‌های کاتالیزوری همگن می‌باشد.

در ادامه تحقیقات برای رفع معایب کاتالیزورهای بحث شده دسته جدیدی از کاتالیزورها تحت عنوان کاتالیزورهای بین فازی کشف شدند.

۳-۱-۱ کاتالیزورهای بین فازی

کاتالیزورهای بین فازی که کاتالیزورهای همگن- ناهمگن شده نیز نامیده می‌شوند دسته‌ای هستند که ضمن بر طرف کردن برخی معایب کاتالیزورهای همگن و ناهمگن امتیازات آنها را به طور همزمان دارا می‌باشند. کاتالیزورهای بین فازی از دو فاز ثابت و متحرک تشکیل یافته‌اند. در این سیستم‌ها در حقیقت مرکز فعال

کاتالیزوری با اینکه به سطح جامد متصل است به صورت شبه همگن عمل می‌کند. اصطلاح بین فاز را می‌توان به عنوان ناحیه‌ای که در آن فاز ثابت و متحرک در سطح مولکولی در هم نفوذ می‌کنند تعریف کرد. در واقع در مرز مشترک فاز ثابت و متحرک دو فاز چنان در هم فرو می‌روند که به نظر می‌رسد در هم حل شده‌اند و خاصیتی شبه همگن در کاتالیزورهای جامد ایجاد می‌کنند [۲]. کاتالیزور بین فازی از سه بخش تشکیل شده است که شامل بستر^۱، فاصله دهنده^۲ و مرکز فعال^۳ کاتالیزوری می‌باشد.



شکل ۱-۱ شمای کاتالیزور بین فازی و اجزای تشکیل دهنده آن

- از جمله ویژگی‌های کاتالیزورهای بین فازی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد.
- ۱- وجود فاصله بین مرکز فعال کاتالیزوری و بستر باعث کاهش ممانعت ناشی از بستر و در نتیجه افزایش فعالیت کاتالیزور می‌شود.
 - ۲- اتصال کووالانسی کاتالیزور بر روی سطح جامد باعث از بین رفتن فروشویی^۴ آن در محیط واکنش می‌شود.
 - ۳- وجود فاصله دهنده‌ها موجب می‌شود کاتالیزور بتواند شبیه ماده حل شونده در محیط واکنش عمل کند و در نتیجه دسترسی واکنش‌گرها به مراکز فعال کاتالیزوری را افزایش می‌دهد.
 - ۴- در خیلی از موارد این کاتالیزورها دارای توزیع مراکز فعال یکنواخت و تکرارپذیری خوبی می‌باشند.
 - ۵- بازیافت و استفاده مجدد در این کاتالیزورها راحت است.

^۱ Support
^۲ Spacer
^۳ Active center
^۴ Leaching

۱-۲ واکنش‌های الکتروشیمیایی معمولی

۱-۲-۱ واکنش‌های الکتروشیمیایی برگشت پذیر^۱

در واکنش‌های الکتروشیمیایی، با روبش^۲ پتانسیل منحنی جریان بر حسب پتانسیل رسم می‌شود. در ناحیه نزدیک به سطح الکتروود که لایه انتشار نرنست^۳ نامیده می‌شود گرادیان‌های غلظتی خطی حاصل می‌شود به طوری که نسبت غلظت گونه‌های اکسایشی و کاهش‌ی برای واکنش برگشت پذیر با معادله نرنست داده می‌شود. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برگشت پذیر فقط زمانی مشاهده می‌شوند که گونه‌های OX و Red هر دو پایدار باشند و سینتیک فرایند انتقال الکترون سریع باشد، به طوری که در تمام پتانسیل‌ها و سرعت‌های روبش، فرایند انتقال الکترون در سطح در حال تعادل باشد (این تعادل یک عبارت نسبی است که بستگی به مقایسه سرعت‌های رفت و برگشت واکنش‌های انتقال الکترون با سرعت انتشار ماده به طرف الکتروود یا از سطح الکتروود دارد) بنابراین غلظت‌ها در سطح از معادله نرنست تبعیت می‌کنند.

آزمون‌های تشخیصی^۴ برای ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فرایندهای برگشت پذیر

- ۱- مقادیر ΔE_p که اختلاف پتانسیل دماغه اکسایشی و کاهش‌ی است بایستی در حد $(56/n)$ میلی ولت باشد. (n تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش الکتروشیمیایی است).
- ۲- مقادیر اختلاف پتانسیل بین پتانسیل دماغه جریان (E_p) و پتانسیل دماغه در نصف ارتفاع $(E_{1/2})$ بایستی حدود $(29/n)$ میلی ولت باشد.
- ۳- نسبت جریان اکسیدی (I_p^A) به جریان احیایی (I_p^C) برابر ۱ می‌باشد.
- ۴- E_p مستقل از سرعت روبش است.

۱-۲-۲ واکنش‌های الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر^۵

سرعت انتقال الکترون برای سیستم برگشت پذیر در تمام پتانسیل‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از سرعت انتقال جرم است و بنابراین تعادل نرنستی همیشه در سطح الکتروود حفظ می‌شود. در صورتیکه سرعت انتقال الکترون برای نگهداری تعادل نرنستی در سطح الکتروود کافی نباشد، شکل ولتاموگرام تغییر خواهد کرد. در سرعت‌های روبش کم سرعت انتقال الکترون بیشتر از سرعت انتقال جرم است و ولتاموگرام چرخه‌ای ثبت شده برگشت پذیر خواهد بود. به محض اینکه سرعت روبش زیاد شود سرعت انتقال جرم قابل مقایسه با سرعت انتقال الکترون می‌-

^۱ Reversible

^۲ Sweep

^۳ Nernst Diffusion Layer

^۴ Diagnostic Criteria

^۵ Irreversible

گردد. اثر چشمگیر این پدیده مربوط به افزایش فاصله دماغه‌های^۱ پیک است. یک راه مطلوب برای مطالعه داده‌ها نرمال کردن جریان برای تغییر در سرعت انتشار یعنی رسم $I/v^{1/2}$ بر حسب E است. برای سیستم‌های برگشت پذیر این نوع ولتاموگرام‌های نرمال شده در تمام سرعت‌های روبش روی هم قرار می‌گیرند (مشروط بر اینکه از آثار باردار شدن لایه دوگانه الکتریکی صرف‌نظر شود). در سیستم‌های برگشت ناپذیر علاوه بر افزایش فاصله دو دماغه با افزایش سرعت روبش پتانسیل، ارتفاع دماغه نیز نسبت به سیستم برگشت پذیر کاهش می‌یابد. کوچکتر شدن دماغه ناشی از شکل دماغه است. وقتیکه دماغه برای فرایند برگشت ناپذیر بسیار کشیده می‌شود، غلظت سطحی اکسند (OX) به آرامی با پتانسیل تغییر می‌کند و در لحظه‌ای که غلظت سطحی عملاً به صفر می‌رسد، پروفیل غلظتی برای OX از شیب کمتری برخوردار است و شار ماده به سطح الکتروود کمتر است. خصوصیت بارز ولتاموگرام چرخه‌ای برای سیستم برگشت ناپذیر، ظاهر نشدن جریان دماغه برگشت است. اما این خصوصیت به تنهایی لزوماً دلیلی بر وجود فرایند انتقال الکترون برگشت ناپذیر نیست، ولی می‌تواند مربوط به واکنش شیمیایی مؤخر سریع باشد. بنابراین سایر آزمون‌ها باید انجام شود.

آزمون‌های تشخیصی برای سیستم‌های کاملاً برگشت ناپذیر

- ۱- جریان دماغه برگشت مشاهده نمی‌شود.
 - ۲- جریان دماغه متناسب با جذر سرعت روبش پتانسیل می‌باشد.
 - ۳- پتانسیل دماغه کاتدی به اندازه $30/\alpha_c n_\alpha$ میلی ولت به ازای هر ده برابر افزایش در سرعت روبش پتانسیل، جابجا می‌شود.
 - ۴- اختلاف پتانسیل دماغه در نصف ارتفاع از پتانسیل دماغه اصلی برابر است با مقدار $48/\alpha_c n_\alpha$ -
- سیستمی که در سرعت‌های روبش پایین برگشت پذیر است، در سرعت‌های روبش بالا پس از عبور از مقادیر میانی موسوم به شبه برگشت پذیر، برگشت ناپذیر می‌شود. عبور از برگشت پذیری وقتی اتفاق می‌افتد که سرعت نسبی انتقال الکترون نسبت به سرعت انتقال جرم برای نگهداشتن تعادل در سطح الکتروود کافی نباشد. در ناحیه شبه برگشت پذیر هر دو واکنش رفت و برگشت در جریان مشاهده شده سهیم هستند.

آزمون‌های تشخیصی برای سیستم‌های شبه برگشت پذیر

- ۱- جریان‌های دماغه با جذر سرعت روبش پتانسیل افزایش می‌یابد ولی متناسب با آن نیست.
- ۲- در صورتیکه $\alpha_c = \alpha_a = 0.5$ باشد نسبت دو جریان دماغه اکسایشی و احیایی برابر یک می‌باشد.
- ۳- اختلاف پتانسیل دماغه بزرگتر از $56/n$ میلی ولت است و با افزایش سرعت روبش پتانسیل افزایش می‌یابد.

^۱ Peak separation

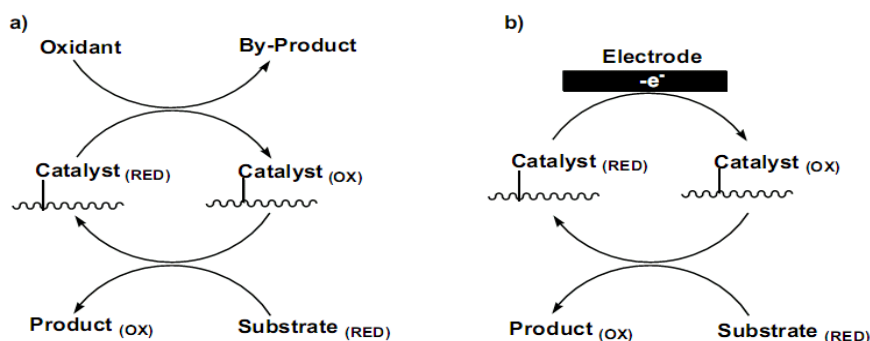
۴- پتانسیل دماغه احیایی با افزایش سرعت رویش پتانسیل در جهت منفی جابجا می‌شود.

۳-۱ کاتالیزور در واکنش‌های الکتروشیمیایی

خاصیت الکتروکاتالیزوری در یک الکتروود اصلاح شده شیمیایی باعث کاهش پتانسیل مازاد^۱ و یا افزایش جریان کاهشی یا اکسایشی گونه الکتروفعال می‌شود [۳]. الکتروکاتالیزورها به دو صورت کاتالیزورهای تسریع کننده انتقال الکترون^۲ و واسطه انتقال الکترون^۳ بر واکنش‌های انتقال الکترون تأثیر می‌گذارند. با تثبیت کاتالیزورهای تسریع کننده روی سطح و یا در برخی موارد با تغییر سطح الکتروود خواص الکتروودهای اصلاح شده به گونه‌ای تغییر می‌کند که فعالیت الکتروشیمیایی سطح الکتروود نسبت به مبادله الکترون بین گونه الکتروفعال و سطح الکتروود افزایش می‌یابد. واسطه‌های انتقال الکترون کاتالیزوری به عنوان واسطه انتقال الکترون بین گونه الکتروفعال و سطح الکتروود عمل می‌کنند [۴].

۱-۳-۱ واکنش الکتروکاتالیزوری در فاز محلول

وقتی که از کاتالیزورهای الکتروشیمیایی همگن در واکنش‌های الکتروشیمیایی غیر مستقیم استفاده شود (در واکنش-های الکتروشیمیایی الکتروود در نقش اکسنده انتهایی است که برای اکسایش ترکیب الکتروفعال بکار می‌رود) ابتدا کاتالیزور طی یک واکنش الکتروودی در سطح الکتروود فعال می‌شود، سپس کاتالیزور فعال شده با سوبسترا درون محلول واکنش می‌دهد، طبق واکنش‌های اکسایش-کاهش آن را اکسید یا احیا می‌کند و پس از انجام این واکنش به حالت اولیه خود برمی‌گردد. شمایی از کاتالیزورهای شیمیایی و الکتروشیمیایی همگن در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲ شمای اکسایش‌های کاتالیزوری همگن (a) اکسایش شیمیایی و (b) اکسایش الکتروشیمیایی

^۱ Over Voltage

^۲ Electron transfer accelerator

^۳ Mediators

۲-۳-۱ واکنش الکتروکاتالیزوری ناهمگن

در صورتی که از کاتالیزور الکتروشیمیایی ناهمگن استفاده شود، یعنی کاتالیزور الکتروشیمیایی در ساختار یا روی سطح الکتروود قرار گیرد، بعد از فعال شدن کاتالیزور در سطح الکتروود سوپسترا با نفوذ در سطح الکتروود با کاتالیزور فعال شده واکنش می‌دهد و بعد از انجام این واکنش کاتالیزور به حالت اولیه خود باز می‌گردد. در واکنش‌های شیمیایی در رسیدن ماده اولیه از یک طرف و اکسند از طرف دیگر به کاتالیزور محدودیت وجود دارد. واکنش‌های الکتروشیمیایی با رسیدن واکنشگر الکتروفعال به سطح الکتروود انجام می‌شوند و در کارهای الکتروشیمیایی ناهمگن علاوه بر مزایایی که مشابه واکنش‌های شیمیایی هتروژن دارا هستند با تثبیت کاتالیزور روی سطح الکتروود دسترسی گونه به سطح بهتر شده و این حالت حتی نسبت به سیستم‌های کاتالیزور شیمیایی ناهمگن یک حسن محسوب می‌شود. (شکل ۱-۲)

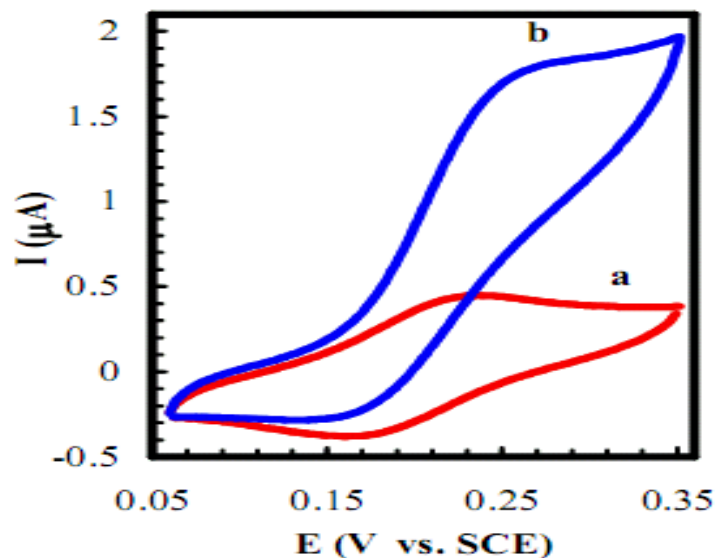
۴-۱ مکانیسم‌های کاتالیزوری (EC')



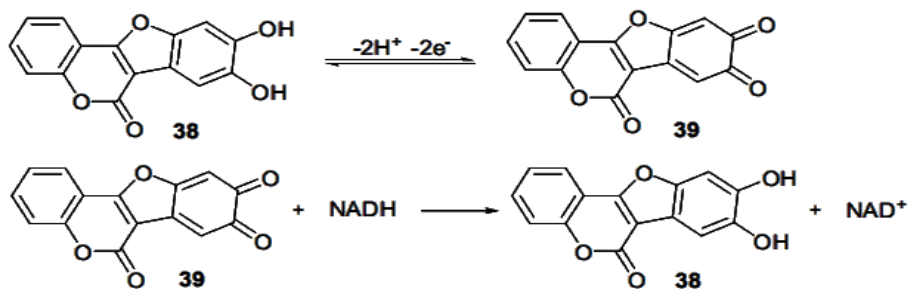
واکنش بالا نوع خاصی از مکانیسم واکنش شیمیایی مؤخر است که واکنشگر در آن به طور شیمیایی تولید می‌شود. معمولاً در این سیستم‌ها، آزمایش‌ها را با شرط $\text{C}_x^\infty \gg \text{C}_0$ انجام می‌دهند. در نتیجه غلظت X در حین آزمایش اساساً ثابت می‌ماند و واکنش شیمیایی به صورت شبه مرتبه اول عمل می‌کند. وقتی که در شرایط شبه مرتبه اول ثابت سرعت واکنش شیمیایی (k) کوچک یا سرعت روبش پتانسیل (v) بزرگ است، واکنش شیمیایی تأثیری نداشته و رفتار برگشت‌پذیر ساده مشاهده خواهد شد. وقتی که k بزرگ است یا v کاهش می‌یابد، واکنشگر به طور مؤثری تولید می‌شود و بنابراین مقادیر جریان پیک بیشتر از مقداری است که از معادله زیر موسوم به معادله راندلز-سویک^۱ پیش‌بینی می‌شود [۵].

$$i_p = - \left(\frac{2}{19} \times 10 \right) n \quad \overset{0}{\text{A}} \quad \overset{3/2}{\text{C}} \quad \overset{1/2}{\text{D}} \quad \overset{1/2}{\text{v}} \quad \text{معادله ۱-۱}$$

^۱ Randles-Sevick



شکل ۳-۱ منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکترود اصلاح شده با ترکیب الکتروفعال در (a) عدم حضور NADH و (b) در حضور ترکیب NADH [۵]



واکنش ۱-۱ مثالی از مکانیسم واکنش الکتروکاتالیزوری EC' مربوط به شکل ۱-۳ [۵]

مقادیر $I_p/v^{1/2}$ با کاهش سرعت روبش افزایش می‌یابد و دماغه کمتر قابل تشخیص می‌شود. سرانجام دماغه ناپدید می‌شود و سکوی مستقل از سرعت روبش به جای آن قرار می‌گیرد.

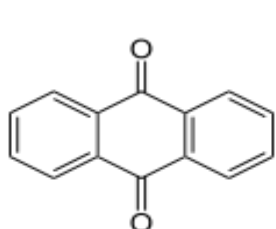
آزمونهای عمومی تشخیصی برای واکنش‌های احیایی کاتالیزوری

۱- با افزایش v نسبت $I_p/v^{1/2}$ کاهش می‌یابد.

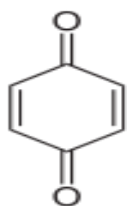
۲. مقادیر I_{pc} بیشتر از مقدار پیش‌بینی شده از معادله راندلز- سویک است. $[I_{pA}/I_{pc}] \ll 1$.

۱-۵ کینون‌ها

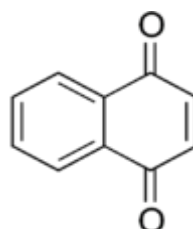
کینون‌ها (Q) دسته‌ای از ترکیبات آلی هستند که از ترکیبات آروماتیک مانند بنزن و یا نفتالن به دست می‌آیند. مهمترین عضو این گروه ترکیب ۴،۱-بنزوکینون^۲ یا سیکلوهگزا دی‌ان دی‌اون^۳ است که اغلب پاراکینون نامیده می‌شود. از اعضای مهم دیگر این گروه می‌توان به ترکیبات ۲،۱-بنزوکینون^۴، ۴،۱-نفتوکینون^۵ و ۱۰،۹-آنتراکینون^۶ اشاره کرد.



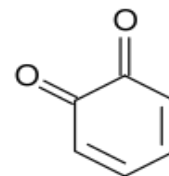
۱۰،۹-آنتراکینون



۴،۱-بنزوکینون

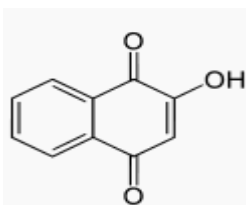


۴،۱-نفتوکینون

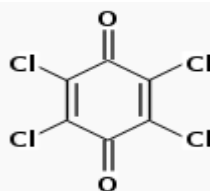


۲،۱-بنزوکینون

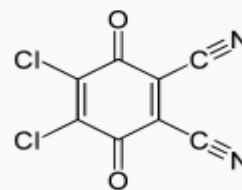
اصطلاح کینون همین‌طور برای گروه بزرگی از ترکیبات مشتق شده از ترکیبات آروماتیک از طریق جانشینی برخی از اتم‌های هیدروژن توسط اتم‌ها یا رادیکال‌های دیگر استفاده می‌شود.



لاسون^۹



کلرانیل^۸



دی‌کلرودی‌سیانوبنزوکینون^۷

^۱ Quinone

^۲ ۱,۴-Benzoquinone

^۳ Cyclohexadienedione

^۴ ۱,۲-Benzoquinone

^۵ ۱,۴-Naphthoquinone

^۶ ۹,۱۰-Anthraquinone

^۷ DDQ

^۸ Chloranil

^۹ Lawsone

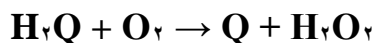
بنزوکینون در شیمی آلی به عنوان یک عامل اکسنده استفاده می‌شود.

اسامی کینون‌ها معمولاً با یک پیشوند همراه است که هیدروکربن آروماتیک مادر ("بنزو -" بنزن، "فتو" -فتالن، "آنترا" برای آنتراسن) را نشان می‌دهد و عبارت کینون است که به دنبال آن می‌آید. موقعیت گروه کربونیل را می‌توان قبل از پیشوند (به عنوان مثال: "۸،۵،۴،۱-فتو دی‌کینون") و یا پس از آن ("آنترا ۴،۱-کینون") نشان داد. ۲،۱-بنزوکینون یا ارتوبنزوکینون و یا ۳-هگزا ۵،۳-دی‌ان-۲،۱-دی‌اون^۱ یک کتون با فرمول C_۶H_۴O_۲ است. این ترکیب یکی از دو ایزومر کینون است (دیگری ۴،۱-بنزوکینون است). ۲،۱-بنزوکینون از اکسایش کتکول در محلول آبی در معرض هوا و یا توسط اکسایش موقعیت ارتو فنول تولید می‌شود. ماده‌ای قرمز رنگ محلول در آب و نامحلول در اتیل‌اتر است. باکتری سودوموناس مندوسینا^۲ می‌تواند ۲،۱-بنزوکینون را از بنزوئیک اسید (از طریق کتکول) متابولیز کند.

کینون‌ها دارای سیستم پیوندی مزدوج می‌باشند ولی آروماتیک نیستند. آنها ترکیبات پذیرنده واکنش الکتروفیلی مایکل^۳ هستند که به وسیله سیستم مزدوج پایدار می‌شوند. کینون‌ها طی فرایند کاهش به ساختار مزدوجشان یعنی هیدروکینون تبدیل می‌شوند و ساختار هیدروکینون یک ترکیب آروماتیک می‌باشد.

۱-۵-۱ کاربردهای از کینون‌ها

از مهمترین کاربردهای کینون‌ها این است که در مقیاس‌های بزرگ صنعتی برای تولید هیدروژن پراکسید استفاده می‌شوند. ۲-آلکیل‌آنتراکینون^۴ به هیدروکینون (HQ) متناظر هیدروژنه می‌شود که می‌تواند هیدروژن را به اکسیژن منتقل منتقل کرده تا هیدروژن پراکسید تولید شود.



با این روش سالیانه چندین میلیون تن هیدروژن پراکسید تولید می‌شود [۶].

مشتقات کینون از ترکیبات مشترک سازنده اکثر مولکول‌های زیستی به عنوان مثال ویتامین K_۱ هستند. برخی دیگر به عنوان پذیرنده الکترون در زنجیره انتقال الکترون در فتوسیستم ۱ و ۲ فتوسنتز و تنفس هوازی خدمت می‌کنند.

^۱ Cyclohexa-۳,۵-diene-۱,۲-dione

^۲ Bacterium Pseudomonas Mendocina

^۳ Electrophilic Michael Acceptors

^۴ Alkylanthraquinones

کینون‌های طبیعی یا مصنوعی فعالیت‌های زیستی یا دارویی از خود نشان می‌دهند و برخی از آنها فعالیت ضد سرطانی نیز نشان می‌دهند. از جمله کاربردها در پزشکی می‌توان به استفاده در طب گیاهی^۱، پاکساز^۲، ضد تومور، مهار کننده بیوستنز نامناسب و داروهای ضد بیماری قلبی و عروقی اشاره کرد [۷].

بسیاری از ترکیبات طبیعی و مصنوعی رنگ (رنگ‌ها و رنگدانه‌ها) از مشتقات کینون هستند. آنها بعد از رنگ‌های آزو^۳ در اهمیت دوم در رنگدانه‌ها به خصوص در رنگ‌های آبی قرار دارند. آلیزارین^۴ (۲،۳-دی هیدروکسی ۹،۱۰-آنتراکینون^۵) استخراج شده از گیاه روناس، اولین رنگ طبیعی است که از قطران زغال سنگ تولید می‌شود.

۱-۵-۲ الکتروشیمی کینون‌ها در سطح الکتروود

زوج الکتروشیمیایی کینون و هیدروکینون مثال‌های جالبی از سیستم‌های اکسایش-کاهش آلی از شروع قرن بیستم بوده‌اند که اکسایش و کاهش راحت و تقریباً برگشت پذیری دارند [۸]. رفتار الکتروشیمیایی همراه شده با تعادل الکترون-پروتون و سینتیک آن اطلاعاتی را از ساختار مولکولی و محیط فرایند اساسی فراهم می‌کند. علاوه بر سیستم‌های شیمیایی، این ترکیبات در زیست شیمی سلول‌های زنده در زنجیره‌های انتقال الکترون مطرح هستند. ترکیبات آنتراکینونی و پاراکینونی در محیط بافر آبی، تحت شرایط اسیدی، خنثی و قلیایی یک فرایند برگشت پذیر کاهش یافته دو الکترونی دارند و پتانسیل احیایی آنها با pH تغییر می‌کند. قطبیت حلال، طبیعت الکترولیت حامل، پیوند هیدروژنی درون مولکولی یا بین مولکولی، جفت یون و تعادل پروتونه و غیر پروتونه شدن نقش اساسی در پایدار کردن فرم‌های احیا شده دارد. همچنین موقعیت گروه‌های عاملی رفتار ردوکس ساختار را تغییر می‌دهد [۹]. (تشکیل پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی در گونه‌های کاهش یافته پتانسیل اکسایش-کاهش گونه را جابجا می‌کند)

۱-۲-۵-۱ کاهش الکتروشیمیایی کینون‌ها در محیط بافر آبی

در محیط آبی بافری، زوج کینون-هیدروکینون یک فرایند الکتروشیمیایی تک مرحله‌ای شامل دو الکترون-دو پروتون دارد به طوریکه پتانسیل آن مطابق رفتار نرنستی با pH تغییر می‌کند [۱۰]. مکانیسم احیا در محلول آبی طبق زیر دنبال می‌شود.

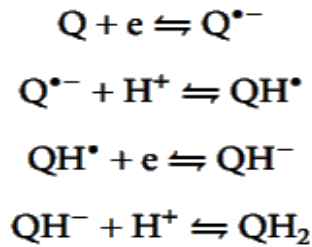
^۱ Herbal Medicine

^۲ Purgative

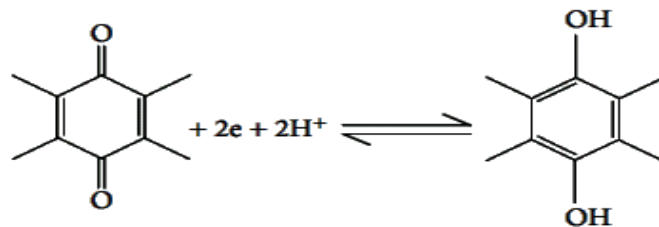
^۳ Azo Dyes

^۴ Alizarin

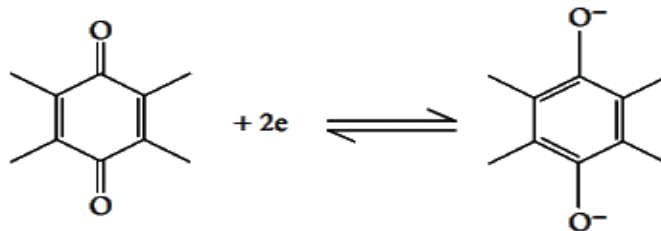
^۵ ۲,۳-Dihydroxy-۹,۱۰-anthraquinone



مکانیسم واکنش به صورت ECEC یا EHEH می‌باشد. در غیاب پروتون، Q به حالت دی‌انیون تبدیل می‌شود (Q^{2-}). وقتی که قدرت اسیدی محیط زیاد می‌شود دو مرحله پروتونه شدن سریع می‌باشد که در واکنش کلی، محصول H_2Q ایجاد می‌شود.



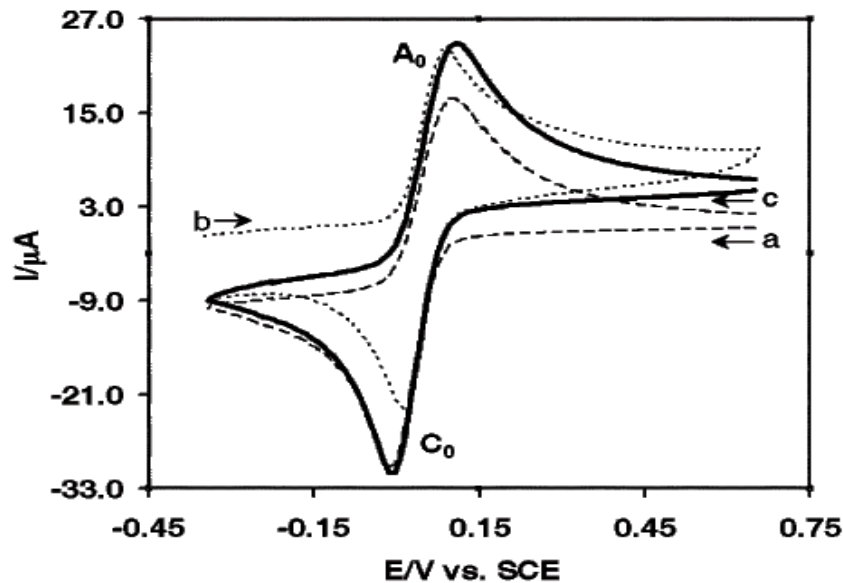
واکنش ۱-۲ احیای دو الکترونی Q در محیط بافری آبی



واکنش ۱-۳ احیای Q در محیط آبی غیر بافری

وقتی که غلظت پروتون با غلظت کینون برابر است نتایج مشابه با رویدادها در ناحیه آبی بافری می‌باشد اما گاهی توضیحات متفاوت هستند. در اکثر موارد کاهش دو الکترون - دوپروتونی و یا تنها دو الکترونی است. بسته به pK_a ترکیب، گونه‌های QH_2 ، QH^- و $Q^{\bullet -}$ تشکیل می‌شود. مونو و دی‌انیون‌ها توسط پیوند هیدروژنی با مولکول‌های حلال پایدار می‌شوند. از اینرو پتانسیل کاهش وابسته به pH محیط متغیر می‌باشد. در شکل زیر ولتامتری چرخه‌ای

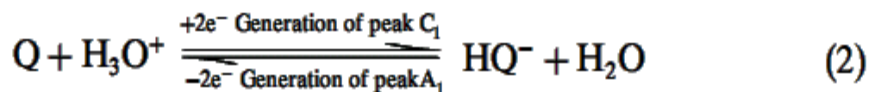
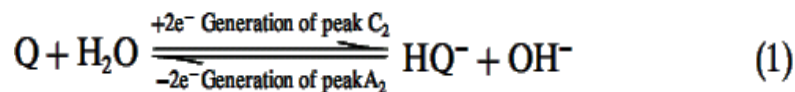
گونه H_2Q ، Q و QH^+ در محلول آبی بافری با $pH=7$ نشان داده شده است که برای هر سه حالات یک دماغه اکسیدی (A_0) و یک دماغه احیایی (C_0) به ترتیب ناشی از اکسایش H_2Q به Q و احیای Q به H_2Q مشاهده می-شود. پتانسیل‌های نیمه موج ($E_{1/2}$) برای تمام ترکیبات با افزایش pH با شیب 59 mV/pH جابجا می‌شود [۱۱].



شکل ۱-۴ ولتامتری چرخه‌ای ترکیب (a) Q ، (b) H_2Q (c) و HQ در محلول آبی بافری با $pH=7$ روی الکترود کربن شیشه‌ای

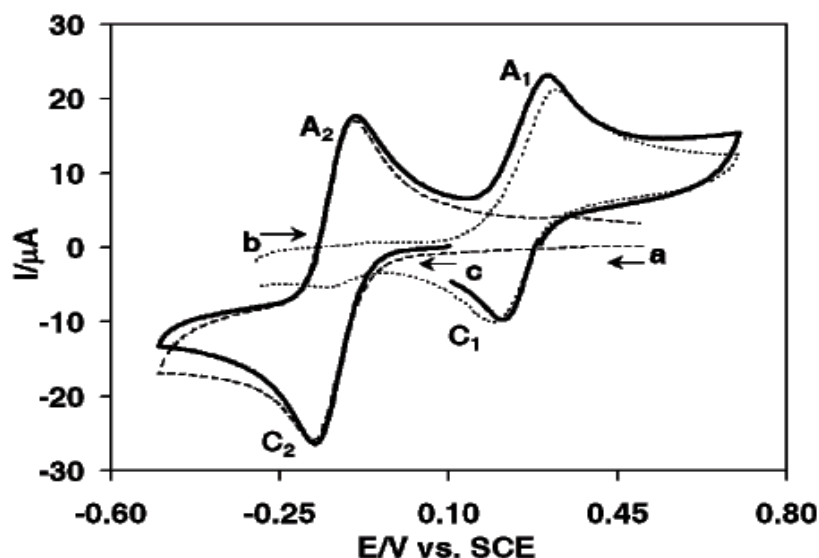
۱-۲-۵-۲ احیای الکتروشیمیایی ترکیبات کینونی در محلول‌های غیر بافری

در محلول‌های آبی غیر بافری معادلات زیر جهت اکسایش و یا احیای زوج ردوکس H_2Q/Q پیشنهاد می‌شود.



^۱ Quinhydrone

مطابق با معادله پیشنهادی (۱) آب به عنوان یک دهنده پروتون در احیای کینون عمل می‌کند (دماغه C_2 در شکل ۵-۱) اما در حالتی که یون هیدرونیوم در سطح الکتروود موجود است به عنوان یک دهنده پروتون قوی باعث ایجاد دماغه احیایی (C_1) می‌شود. به عبارت دیگر آب به عنوان گیرنده پروتون عمل می‌کند که در اکسایش $HQ^-(A_1)$ ایجاد می‌شود [۱۲]. وقتی که یون هیدروکسید در سطح الکتروود موجود است به عنوان یک گیرنده پروتون قویتر دماغه A_2 را تولید می‌کند. شکل زیر ولتامتری چرخه‌ای ترکیبات مورد نظر را در محیط غیر بافری نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱ ولتامتری چرخه‌ای $Q(a)$ ، $H_2Q(b)$ و $HQ(c)$ درون محلول آبی غیر بافری KCl روی الکتروود کربن شیشه‌ای [۱۲]

۱-۵-۲-۳ کاهش الکتروشیمیایی کینون‌ها در محیط غیر آبی

در محیط‌های غیر آبی فرایند احیا به صورت دو مرحله احیایی تک الکترونی می‌باشد که دو موج کاتدی جدا حاصل می‌شود که موج اول برگشت پذیر و موج دوم شبه برگشت پذیر می‌باشد. جریان‌های هر دو دماغه متناسب با جذر سرعت روبش هستند که فرایند کنترل نفوذی را تأیید می‌کند. مرحله اول شامل تشکیل رادیکال سمی کینون و مرحله دوم شامل تشکیل دی آنیون کینونی می‌باشد.

۱-۵-۳ مشتقات ۱، ۴ بنزوکینونی به عنوان کاتالیزور

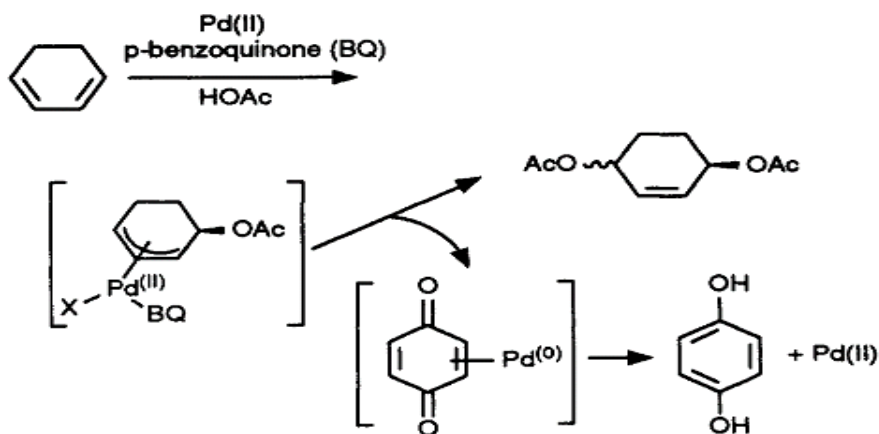
یکی از مولکول‌هایی که نقش کاتالیزور را به خصوص در واکنش‌های آلی بازی می‌کند گونه ۱، ۴-بنزوکینون^۱ می‌باشد که در واکنش‌های اکسایش-کاهش در کنار مولکول‌های کمک کاتالیزوری^۱ نقش کاتالیزور را در قابلیت

^۱ ۱، ۴-Benzoquinone

اکسایش اعمال می‌کند. رفتار الکتروشیمیایی زوج آن ساده و برگشت پذیر می‌باشد. این مولکول در نقش اکسید کننده و حامل الکترون^۲ در واکنش‌های اکسایش هوازی کاتالیز شده با گونه‌هایی نظیر پالادیم استات استفاده می‌شود.

۱-۳-۵-۱ مثال‌هایی از مشتقات ۴،۱- بنزوکینونی به عنوان کاتالیزور

در شیمی آلی مثال‌های زیادی درباره نقش زوج ردوکس Q و HQ در سیستم‌های اکسایش هوازی کاتالیز شده چند جزئی که یک جز آن شامل این زوج است بیان شده است. اکسایش مستقیم HQ به Q با مولکول اکسیژن خیلی آهسته است. برای اکسایش راحت این ترکیب با مولکول اکسیژن از واسطه‌های انتقال الکترون نظیر کمپلکس‌های فلزی استفاده می‌شود. واکنش ۴،۱- دی‌استوکسی‌دار کردن ترکیب‌های ۳،۱- دی‌ان‌های مزدوج در حضور برخی از سیستم‌های کاتالیزوری چند جزئی انجام پذیر است. سرعت و گزینش‌گری واکنش به استخلاف‌های کینونی وابسته است زیرا استخلافات روی اثرات الکترونی، فضایی و در نتیجه پتانسیل اکسایش-کاهش تأثیر دارد. در اکثر واکنش‌های اکسایش هوازی ساختارهای دی‌انی در حضور زوج نامبرده شده با حضور پالادیم استات مکانیسم زیر مطرح است.



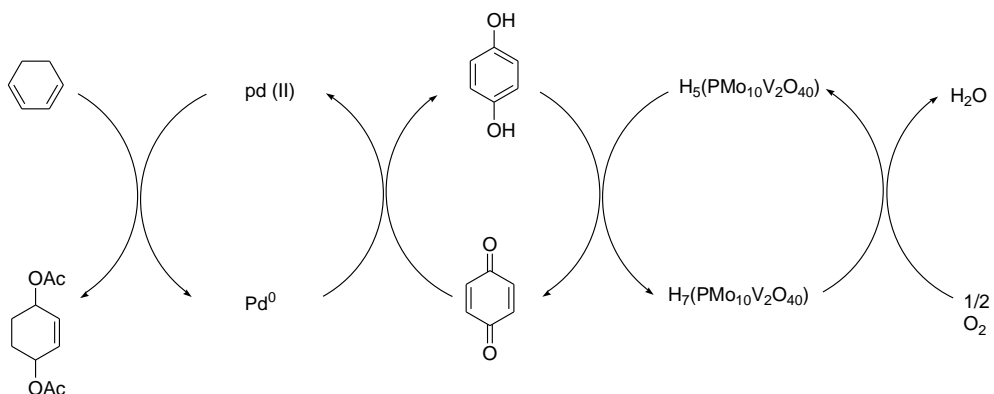
واکنش ۴-۱ مکانیسم سیستم اکسیداسیون هوازی در حضور ترکیب کینونی

مثال‌های زیادی در زمینه فرایندهای اکسایش هوازی کاتالیز شده با ترکیبات کینونی وجود دارد که به ذکر پاره‌ای از آنها اشاره شده است.

اکسایش هوازی دی‌ان‌های مزدوج با استفاده از سیستم کاتالیزوری سه جزئی پالادیم(II)/کینون/هتروپولی‌اسید برای انتقال الکترون از ترکیب آلی به مولکول اکسیژن یکی از این سیستم‌ها می‌باشد [۱۳].

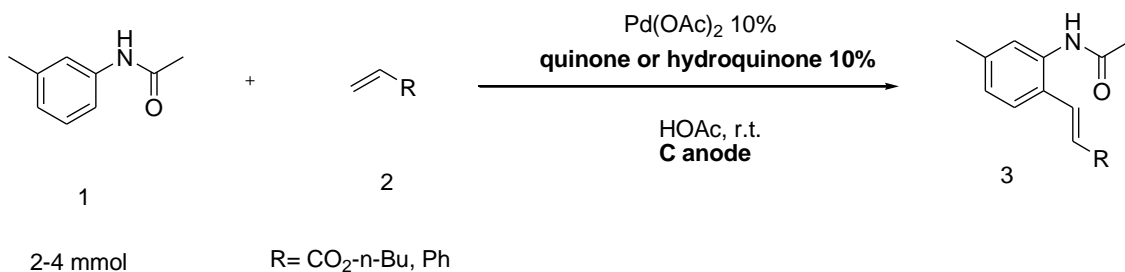
^۱ Co-catalysis

^۲ Electron Carrier



واکنش ۵-۱ اکسیداسیون هوازی در حضور سیستم کاتالیزوری سه جزئی با هتروپلی اسید [۱۳]

چرخه الکتروشیمیایی که در حضور کاتالیزور پالادیم استات از مقداری ترکیب کاتالیزوری هیدروکینون در واکنش- های از نوع واکنش اکسایش هک استفاده شده است می توان نام برد [۱۴]. در این واکنشها همانطور که در شکل زیر نشان داده شده است ابتدا ساختار هیدروکینونی در سطح الکتروود اکسید می شود و کینون حاصل شده Pd(۰) را به Pd(II) اکسید می کند و این فرم اکسایشی پالادیم پیوند Ar-H را فعال می کند.



واکنش ۶-۱ واکنش الکتروشیمیایی اجرا شده روی آرنها در حضور مقدار کاتالیزوری Pd(OAc)_۲ و هیدروکینون [۱۴]