



دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان:

**مطالعه الکترواکسایش و اندازه گیری ولتامتری برخی آمینو
اسیدهای گوگرد دار نظیر D- پنی سیلامین و N- استیل - L
- سیستئین در حضور کاتکول در سطح الکتروود خمیر کربن**

استاد راهنما:

دکتر جهانبخش رئوف

استاد مشاور:

دکتر رضا اوجانی

نگارنده:

محدثه امیری عارف

اسفند ۱۳۸۷

تشکر و قدردانی

از استاد راهنمای محترم، آقای دکتر جهانپخش رئوف و استاد مشاور گرامی، آقای دکتر

رضا اوجانی تشکر و قدر دانی می نمایم.

از اساتید مدعو محترم، آقای دکتر محمد مسین فاطمی و آقای دکتر عبد الرؤوف صمدی

میبدی و از نماینده محترم تمصیلات تکمیلی، آقای دکتر ناصر عزیزی

سپاسگزارم.

از دانشجویان آزمایشگاه الکتروشیمی تجزیه ای و دوستانم در دوران تمصیل نیز تشکر

می نمایم.

محدثه امیری عارف

تقدیم به

پدر و مادر بزرگوارم

و

همسر عزیزم

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده فارسی
	فصل اول - مقدمه
۳	مقدمه
	فصل دوم - مبانی نظری
۸	۱-۲-انواع واکنش های الکتروشیمیایی از نظر سینتیکی
۸	۱-۱-۲-واکنش های الکتروشیمیایی برگشت پذیر
۹	۲-۱-۲-واکنش های الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر
۱۰	۳-۱-۲-واکنش های الکتروشیمیایی شبه برگشت پذیر
۱۱	۲-۲-مطالعه مکانیسم واکنشها
۱۶	۳-۲-الکتروکاتالیز (کاتالیز الکتروشیمیایی)
۱۷	۱-۳-۲-الکتروکاتالیز ناهمگن
۱۷	۲-۳-۲-الکتروکاتالیز ردوکس ناهمگن
۱۸	۳-۳-۲-الکتروکاتالیز ردوکس همگن
۱۹	۴-۲-الکترودهای اصلاح شده شیمیایی
۱۹	۱-۴-۲-الکترودهای اصلاح شده سطحی

۱۹	۲-۴-۱-۱-الکترودهای اصلاح شده با تک لایه
۲۰	۲-۴-۱-۲-الکترودهای اصلاح شده با مواد زیستی
۲۰	۲-۴-۱-۳-الکترودهای اصلاح شده با چند سازه ها و ساختارهای چند لایه ای
۲۱	۲-۴-۱-۴-الکترودهای اصلاح شده با پلیمرهای هادی
۲۱	۲-۴-۲-الکترودهای اصلاح شده توده ای
۲۲	۲-۴-۱-۲-الکترودهای خمیر کربن
۲۲	۲-۵-کینون ها

فصل سوم - بخش تجربی

۲۶	۳-۱-مواد شیمیایی
۲۷	۳-۲-بافرهای مورد استفاده برای مطالعه تاثیر pH
۲۸	۳-۳-وسایل و تجهیزات
۲۸	۳-۴-الکترودها
۲۹	۳-۴-۱-تهیه الکترودهای خمیر کربن

فصل چهارم - مطالعه اکسایش الکتروشیمیایی محلول کاتکول در حضور

D-پنی سیلامین در سطح الکترودهای خمیر کربن

۳۱	۴-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کاتکول به روش ولتامتری چرخه ای و کروماتوگرافی
۳۶	۴-۲- تعیین pH بهینه برای فرایند الکترو اکسایش کاتکول در حضور D-پنی سیلامین

۳-۴- مطالعه اکسایش الکتروشیمیایی کاتکول در حضور D-پنی سیلامین در سطح الکترودمیر کربن

۳۹

۴-۴- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر اکسایش الکتروشیمیایی کاتکول در حضور D-پنی سیلامین

۴۲

۵-۴- بررسی اکسایش الکتروشیمیایی کاتکول در حضور D-پنی سیلامین به روش کروئوآمپری با پله

۴۴

پتانسیل دوگانه

۶-۴- محاسبه ضریب انتقال الکترون در اکسایش الکتروشیمیایی کاتکول در حضور D-پنی سیلامین به

۴۵

کمک نمودار تافل

۴۷

۷-۴- ارزیابی سینتیک واکنش شیمیایی

۴۸

۸-۴- تعیین محدوده خطی غلظتی D-پنی سیلامین و حد تشخیص روش

۵۱

۹-۴- اندازه گیری D-پنی سیلامین در نمونه حقیقی

فصل پنجم - مطالعه اکسایش الکتروشیمیایی محلول کاتکول در حضور

N-استیل - L - سیستئین در سطح الکترودمیر کربن

۱-۵- تعیین pH بهینه برای اکسایش الکتروشیمیایی کاتکول در حضور N-استیل - L - سیستئین ۵۴

۲-۵- بررسی اکسایش الکتروشیمیایی کاتکول در حضور N - استیل - L - سیستئین در سطح

۵۶

الکترودمیر کربن

۳-۵- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر اکسایش الکتروشیمیایی کاتکول در حضور

۵۸

N - استیل - L - سیستئین

- ۴-۵- مطالعه فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی کاتکول در حضور N-استیل -L-سیستئین به روش
کرونوآمپرومتری با پله پتانسیل دو گانه ۵۹
- ۵-۵- ارزیابی سینتیک واکنش شیمیایی ۶۱
- ۶-۵- تعیین حد تشخیص روش و دامنه خطی غلظتی N-استیل -L-سیستئین ۶۲
- ۷-۵- اندازه گیری N-استیل -L-سیستئین در نمونه حقیقی ۶۴
- ۸-۵- بررسی امکان اندازه گیری همزمان D-پنی سیلامین و N-استیل -L-سیستئین ۶۶

فصل ششم - نتیجه گیری کلی

- ۱-۶- نتیجه گیری کلی ۶۹
- ۲-۶- پیشنهادات ۷۲
- منابع ۷۳
- چکیده انگلیسی ۷۹

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
	شکل ۱-۲- ولتاموگرام های با روبش خطی پتانسیل برای واکنش الکترودی $O + e \rightleftharpoons R$ در
۹	سرعت های مختلف روبش پتانسیل
	شکل ۲-۲- نمودار تغییرات جریان دماغه بر حسب جذر سرعت روبش پتانسیل که تغییر فرایند
۱۰	الکترودی با $\alpha = 0.5$ را از برگشت پذیر به برگشت ناپذیر با افزایش سرعت روبش پتانسیل نشان می دهد
۲۷	شکل ۳-۱- (a) پنی سیلامین و (b) N-استیل-L-سیستین
	شکل ۱-۴- ولتاموگرام چرخه ای محلول کاتکول با غلظت ۱ mM در محلول بافر فسفات ۱ M / (pH = 7.0) در
۳۲	سطح الکتروود خمیر کربن در سرعت روبش 20 mV s^{-1} .
	شکل ۲-۴- الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول ۱ mM کاتکول در محلول های بافر فسفات با pH های
	مختلف: (a) ۲/۰۰، (b) ۳/۰۰، (c) ۴/۰۰، (d) ۵/۰۰، (e) ۶/۰۰، (f) ۷/۰۰، (g) ۸/۰۰ و (h) ۹/۰۰. سرعت روبش
	پتانسیل 50 mV s^{-1} است. ب) نمودار تغییرات $E_{1/2}$ کاتکول بر حسب pH. داده ها از ولتاموگرام های چرخه ای
۳۳	قسمت الف استخراج شده اند
	شکل ۳-۴- الف- کرونوآمپروگرام با پله پتانسیل دوگانه محلول کاتکول با غلظت ۱ mM در محلول بافر فسفات M
	۱ / (pH = 7.0) دارای کلرید پتاسیم ۱/۰ M در سطح الکتروود خمیر کربن. پله پتانسیل اول ۳۴۰ mV و پله پتانسیل
	دوم ۴۰ mV نسبت به الکتروود شاهد به مدت ۱۰ s به الکتروود خمیر کربن اعمال شد. ب- نمودار کنترل برای اکسایش
۳۵	کاتکول بر مبنای کرونوآمپروگرام ارائه شده در قسمت الف.
	شکل ۴-۴- ولتاموگرامهای چرخه ای کاتکول (۱/۰ mM : a) در غیاب و (b) در حضور ۱/۰ mM-D پنی سیلامین،
	(c) ولتاموگرام محلول ۱/۰ mM-D پنی سیلامین در غیاب کاتکول در محلول بافر فسفات ۱/۰ M و در مقادیر مختلف

pH: الف) ۴/۰۰، ب) ۵/۰۰، ج) ۶/۰۰، د) ۷/۰۰ و ذ) ۸/۰۰ در سطح الکتروود خمیر کربن با سرعت روبش 20 mV s^{-1} .

۳۸

شکل ۴-۵- نمودار تغییرات جریان الکترواکسایش محلول کاتکول در حضور **D**- پنی سیلامین توسط کاتکول در سطح

الکتروود خمیر کربن بر حسب تغییرات pH. ۳۹

شکل ۴-۶- ولتاموگرامهای چرخه ای: **a**) محلول بافر فسفات 0.1 M واجد کلرید پتاسیم 1.0 M **b**) نظیر **a**) در

حضور 1.0 mM **D**- پنی سیلامین، **c**) نظیر **a**) و **d**) نظیر **b**) در حضور 1.0 mM کاتکول در سرعت روبش 20 mV s^{-1}

۴۰ در سطح الکتروود خمیر کربن.

شکل ۴-۷- الف- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول کاتکول 1.0 mM در حضور 1.0 mM **D**- پنی سیلامین در بافر

فسفات 0.1 M واجد کلرید پتاسیم 1.0 M ($\text{pH} = 7.0$) در سرعتهای روبش پتانسیل **a**) 10 ، **b**) 20 ، **c**) 50 ، **d**) 100 ،

e) 200 ، **f**) 400 و **g**) 600 mV s^{-1} . در سطح الکتروود خمیر کربن. ب- نمودار تغییرات شدت جریان دماغه آندی

نسبت به جذر سرعت روبش پتانسیل. ۴۳

شکل ۴-۸- الف- کرونوآمپروگرام با پله پتانسیل دو گانه محلول کاتکول با غلظت 1.0 mM در بافر فسفات 0.1 M

0.1 ($\text{pH} = 7.0$) دارای کلرید پتاسیم 1.0 M در سطح الکتروود خمیر کربن در حضور غلظت های مختلف **D**- پنی

سیلامین: **a**) 0.0 ، **b**) 0.2 ، **c**) 0.4 و **d**) 1.0 mM ، پله پتانسیل اول 340 mV و پله پتانسیل دوم 40 mV نسبت به

الکتروود شاهد به مدت 10 s به الکتروود خمیر کربن اعمال شد. ب- منحنی تغییرات بار محاسبه شده از سطح زیر منحنی

کرونوآمپروگرام های **d** و **a** از قسمت الف بر حسب زمان های مختلف اعمال پله پتانسیل آندی و کاتدی ۴۵

شکل ۴-۹- نمودار تغییرات E_p بر حسب $\log v$ برای محلول 1.0 mM کاتکول در حضور 1.0 mM **D**- پنی

سیلامین در بافر فسفات 0.1 M ($\text{pH} = 7.0$) دارای کلرید پتاسیم 1.0 M در سطح الکتروود خمیر کربن. ۴۶

شکل ۴-۱۰- نمودار تغییرات نسبت جریان الکتروشیمیایی کاتکول در حضور **D**- پنی سیلامین به جریان حد بر حسب

جذر زمان. بر اساس داده های استخراج شده از کرونوآمپروگرامهای **d** و **a** از شکل ۴-۹- الف ۴۸

شکل ۴-۱۱- الف- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول کاتکول 1.0 mM در بافر فسفات 0.1 M واجد کلرید پتاسیم 1.0 M

1.0 ($\text{pH} = 7.0$) در حضور غلظتهای مختلف **D**- پنی سیلامین: **a**) 0.0 ، **b**) 0.1 ، **c**) 0.4 ، **d**) 0.6 ، **e**) 0.8

و (f) ۱/۱۰۰ میلی مولار در سرعت روبش 20 mV s^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن. ب- نمودار تغییرات جریان دماغه

آندی بر حسب غلظت D- پنی سیلامین

شکل ۴-۱۲- پالس ولتاموگرامهای تفاضلی محلول کاتکول $1/0 \text{ mM}$ در بافر فسفات $0/1 \text{ M}$ واجد کلرید پتاسیم M

$1/0$ (pH = 7/00) در حضور غلظتهای مختلف D- پنی سیلامین: (a) $0/100$ (b) $0/107$ (c) $0/20$ (d) $0/40$ (e) $0/60$ (f) $0/80$

و (g) ۱/۱۰۰ میلی مولار در سرعت روبش پتانسیل 20 mV s^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن. ب- نمودار تغییرات

جریان دماغه آندی بر حسب غلظت D- پنی سیلامین

شکل ۴-۱۳- الف- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول کاتکول $1/0 \text{ mM}$ در بافر فسفات $0/1 \text{ M}$ واجد کلرید پتاسیم M

(pH = 7/00) در حضور غلظتهای مختلف D- پنی سیلامین: (a) $0/100$ (b) $0/20$ (c) $0/42$ (d) $0/65$ (e) $0/80$ ،

(f) ۱/۱۰۰ میلی مولار و (*: نمونه مجهول) در سرعت روبش 20 mV s^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن. ب- نمودار

تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت D- پنی سیلامین.

شکل ۵-۱- ولتاموگرامهای چرخه ای کاتکول $1/0 \text{ mM}$ (a) در غیاب و (b) در حضور $1/5 \text{ mM}$ N- استیل - L - سیستین

، (c) ولتاموگرام محلول $1/5 \text{ mM}$ N- استیل - L - سیستین در غیاب کاتکول در محلول بافر فسفات $1/0 \text{ M}$

و در مقادیر مختلف pH: الف) $2/00$ ، ب) $5/00$ ، ج) $6/00$ ، د) $7/00$ و ذ) $8/00$ در سطح الکتروود خمیر کربن با سرعت

رویش 20 mV s^{-1} .

شکل ۵-۲- نمودار تغییرات جریان الکترواکسایشی N- استیل - L - سیستین توسط کاتکول در سطح الکتروود خمیر

کربن بر حسب تغییرات pH.

شکل ۵-۳- ولتاموگرامهای چرخه ای (a) محلول بافر فسفات $0/1 \text{ M}$ واجد کلرید پتاسیم 1 M (b) نظیر (a) در حضور

$1/5 \text{ mM}$ N- استیل - L - سیستین، (c) نظیر (a) و (d) نظیر (b) در حضور $1/0 \text{ mM}$ کاتکول در سرعت روبش

20 mV s^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن.

شکل ۵-۴- الف- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول کاتکول $1/0 \text{ mM}$ در حضور N- استیل - L - سیستین $1/5 \text{ mM}$

در بافر فسفات $1/0 \text{ M}$ واجد کلرید پتاسیم $1/0 \text{ M}$ (pH = 6/00) در سرعتهای روبش: (a) 10 ، (b) 20 ، (c) 50 ، (d) 100 ،

(e, ۲۰۰, f) ۴۰۰ و (g) 600 mV s^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن. ب- نمودار تغییرات شدت جریان دماغه آندی

نسبت به جذر سرعت روبش پتانسیل. ۵۹

شکل ۵-۵-الف- کرونوآمپروگرام با پله پتانسیل دوگانه محلول کاتکول با غلظت $1/0 \text{ mM}$ در بافر فسفات M

$0/1$ (pH = ۶/۰۰) دارای کلرید پتاسیم M $1/0$ در سطح الکتروود خمیر کربن در حضور غلظت های مختلف N -

استیل - L - سیستین: (a) $0/00$, (b) $0/20$, (c) $0/40$ و (d) $1/00$ ، پله پتانسیل اول 550 mV و پله پتانسیل دوم

60 mV نسبت به الکتروود شاهد به مدت 10 s به الکتروود خمیر کربن اعمال شد. ب- منحنی تغییرات بار محاسبه شده از

سطح زیر منحنی کرونوآمپروگرام های **d** و **a** از قسمت الف بر حسب زمان های مختلف اعمال پله پتانسیل آندی و

کاتدی. ۶۱

شکل ۵-۶- نمودار تغییرات نسبت جریان الکتروشیمیایی کاتکول در حضور N -استیل - L - سیستین به جریان حد بر

حسب جذر زمان. بر اساس داده های استخراج شده از کرونوآمپروگرامهای **d** و **a** از شکل ۵-۴-الف. ۶۲

شکل ۵-۷-الف- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول کاتکول 1 mM در بافر فسفات $0/1 M$ واجد کلرید پتاسیم M $1/0$

(pH = ۶/۰۰) در حضور غلظتهای مختلف N -استیل - L - سیستین: (a) $0/00$, (b) $0/08$, (c) $0/10$ و (d) $0/20$ ،

(e) $0/50$, (f) $0/80$ و (g) $1/00$ میلی مولار در سرعت روبش 20 mV s^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن. ب- نمودار

تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت N -استیل - L - سیستین. ۶۳

شکل ۵-۸- پالس ولتاموگرامهای تفاضلی محلول کاتکول 1 mM در بافر فسفات M $0/1$ واجد کلرید پتاسیم M $1/0$

(pH = ۶/۰۰) در حضور غلظتهای مختلف N -استیل - L - سیستین: (a) $0/00$, (b) $0/03$, (c) $0/04$ و (d) $0/07$ (e)

$0/20$, (f) $0/40$, (g) $0/60$ و (h) $1/00$ و (i) $2/00$ میلی مولار سرعت روبش 20 mV s^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن.

ب- نمودار تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت N -استیل - L - سیستین. ۶۴

شکل ۵-۹- ولتاموگرامهای چرخه ای محلول کاتکول 1 mM در بافر فسفات $0/1 M$ واجد کلرید پتاسیم M $1/0$ (pH =

$6/00$) در حضور غلظتهای مختلف N -استیل - L - سیستین: (a) $0/00$, (b) $0/42$, (c) $0/50$ و (d) $0/60$ (e) $0/70$ ،

(f) $0/86$ میلی مولار و (* : نمونه مجهول) در سرعت روبش 50 mV s^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن. ب- نمودار

تغییرات جریان دماغه آندی بر حسب غلظت N -استیل - L - سیستین. ۶۵

شکل ۱۰-۵- ولتاموگرام چرخه ای محلول کاتکول $1/0 \text{ mM}$ در بافر فسفات $0/1 \text{ M}$ واجد کلرید پتاسیم $1/0 \text{ M}$ ($6/00$) در حضور N -استیل - L -سیستین 2 mM و D -پنی سیلامین 1 mM در سرعت روبش 20 mVs^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن.

شکل ۱۱-۵- پالس ولتاموگرامهای تفاضلی محلول کاتکول $1/0 \text{ mM}$ در بافر فسفات $0/1 \text{ M}$ واجد کلرید پتاسیم $1/0 \text{ M}$ ($6/00$) در حضور N -استیل - L -سیستین 2 mM و D -پنی سیلامین 1 mM در سرعت روبش 20 mVs^{-1} در سطح الکتروود خمیر کربن.

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۱۵	جدول ۱-۲- مکانیسم‌های الکتروشیمیایی دارای واکنش‌های شیمیایی همراه
۲۶	جدول ۱-۳- مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در این کار تحقیقاتی
۵۲	جدول ۱-۴- مقادیر درصد بازیابی و انحراف استاندارد نسبی (RSD)
۶۶	جدول ۱-۵- مقادیر درصد بازیابی و انحراف استاندارد نسبی (RSD)
	جدول ۱-۶- مقایسه کارایی برخی از اصلاح‌گرهای استفاده شده در اکسایش الکتروشیمیایی
۷۱	D- پنی سیلامین
	جدول ۲-۶- مقایسه کارایی برخی از اصلاح‌گرهای استفاده شده در اکسایش الکتروشیمیایی
۷۱	N- استیل -L- سیستین

فهرست شمای (Scheme)

صفحه	عنوان
	شمای ۱-۴- مکانیسم پیشنهادی برای افزایش مایکل D- پنی سیلامین به محصول الکترواکسایش کاتکول در سطح
۴۲	الکتروود خمیر کربن.

چکیده

در این کار تحقیقاتی، استفاده از کاتکول به عنوان یک معرف الکتروشیمیایی همگن برای اکسایش الکتروشیمیایی D-پنی سیلامین و N-استیل-L-سیستین در محلول های آبی در سطح الکتروود خمیر کربن مورد بررسی قرار گرفت.

اکسایش الکتروشیمیایی D-پنی سیلامین و N-استیل-L-سیستین در حضور کاتکول و اثر عوامل مختلف روی اکسایش الکتروشیمیایی آنها نیز مطالعه شد. نتایج نشان دادند که pH بهینه برای اکسایش الکتروشیمیایی D-پنی سیلامین و N-استیل-L-سیستین در حضور کاتکول به ترتیب $pH = 7/00$ و $pH = 6/00$ است و تحت این شرایط، پتانسیل اضافی برای اکسایش D-پنی سیلامین و N-استیل-L-سیستین بطور قابل ملاحظه ای کاهش می یابد. جریان های دماغه اکسایش الکتروشیمیایی D-پنی سیلامین و N-استیل-L-سیستین بطور خطی به غلظت آنها وابسته هستند که منحنی های معیارگیری¹ در محدوده های غلظتی $M - 1/0 \times 10^{-3}$ تا $M - 1/0 \times 10^{-5}$ و $M - 1/0 \times 10^{-3}$ تا $M - 1/0 \times 10^{-5}$ برای سیلامین و $M - 1/0 \times 10^{-3}$ تا $M - 1/0 \times 10^{-5}$ و $M - 1/0 \times 10^{-3}$ تا $M - 2/0 \times 10^{-5}$ و $M - 1/0 \times 10^{-3}$ تا $M - 3/0 \times 10^{-5}$ از غلظت N-استیل-L-سیستین به ترتیب با روش های ولتامتری چرخه ای (CV) و ولتامتری پالس دیفرانسیلی (DPV) خطی هستند. حدود تشخیص (بر مبنای 2δ) معادل $M - 5/8 \times 10^{-5}$ و $M - 5/0 \times 10^{-5}$ برای D-پنی سیلامین و $M - 6/0 \times 10^{-5}$ و $M - 3/0 \times 10^{-5}$ برای N-استیل-L-سیستین به ترتیب با روش های CV و DPV تعیین شدند.

همچنین، برخی پارامترهای سینتیکی مانند ضریب انتقال الکترون (α)، ثابت سرعت واکنش شیمیایی (k) و ضریب انتشار (D) این ترکیبات در محیط های آبی با استفاده از روش های الکتروشیمیایی تعیین شد.

فصل اول

مقدمه

مقدمه

پنی سیلامین (۲- آمینو-۳- مرکاپتو-۳- متیل بوتانوئیک اسید)، یک آمینواسید گوگرددار غیرفیزیولوژیکی است که به خانواده آمینو تیولها تعلق دارد [۱، ۲]. این ترکیب به دو فرم انانتیومری D و L وجود دارد که خواص بیولوژیکی متفاوتی نشان می‌دهد. D-پنی سیلامین (ایزومر-S)، به عنوان یک معرف درمانی نیرومند بر علیه بسیاری از بیماری‌ها نظیر روماتیسم، بیماری‌های کبدی، پوستی و مسمومیت ناشی از فلزات سنگین بکار رفته است [۳]. آمینواسید D-پنی سیلامین (D-PA)، به عنوان یک ماده کلیدی در سنتز کلی پنی سیلین هاست که در درمان دراز مدت روماتیسم بکار می‌رود.

N - استیل - L - سیستئین (NAC) یک مشتق استیله شده از L - سیستئین است و عموماً بعنوان دارو مصرف می‌گردد. این ترکیب بعنوان عامل مخاطی کاهش دهنده گرانروی ترشح ریوی در بیماری تنفسی مزمن، همچنین بعنوان پادزهر برای مسمومیت کبدی ناشی از مصرف بیش از اندازه استامینوفن مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین برای درمان آنفلوانزا، هپاتیت C، صرع و عفونت HIV^۱ نیز مؤثر می‌باشد [۴]. از اینرو، اندازه‌گیری این ترکیبات از اهمیت بالایی برخوردار است. برای اندازه‌گیری این دو ترکیب روش‌های شیمیایی و دستگاهی متعددی گزارش شده است که می‌توان به روش‌هایی نظیر کروماتوگرافی [۵]، کالریمتری [۶]، فلوریمتری [۷، ۸] و الکتروفورز [۹] برای اندازه‌گیری D-PA و

^۱Human immunodeficiency virus

اسپکتروفوتومتری [۱۰-۱۳]، فلوریمتری [۱۴] و کروماتوگرافی [۱۷-۱۵] برای اندازه گیری NAC اشاره کرد.

در میان این روش ها، تجزیه الکتروشیمیایی دارای مزایایی همچون سادگی، حساسیت بالا و قیمت ارزان می باشد. با این حال، اندازه گیری الکتروشیمیایی این ترکیبات به دلیل کند بودن فرایند انتقال الکترون آنها در سطح الکترودهای جامد، محدود می شود [۱۸، ۱۹]. از اینرو راهبردهایی برای بهبود پاسخ الکتروشیمیایی آنها مورد بررسی قرار گرفت که در این راستا از اصلاح گره های موجود در سطح و یا پیکره الکترودهای اصلاح شده شیمیایی جهت الکتروکاتالیز ناهمگن این ترکیبات و یا الکتروکاتالیز همگن آنها توسط گونه های ردوکس نظیر: ۴- ترسیو بوتیل کاتکول [۲۰]، کبالت سالوفن [۲۱]، فروسن کربوکسیلیک اسید و مشتقات آن [۲۲، ۲۳] برای اندازه گیری الکتروشیمیایی *D-PA* و استیل فروسن [۲۴] و هگزاسیانوفرات (III) مس (II) [۲۵] برای تجزیه الکتروشیمیایی NAC می باشد.

سیستم های ردوکس ارتو و پارا کینون - هیدروکینون به سه دلیل به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند [۲۶]. اول اینکه کینون ها از اهمیت فوق العاده ای در شیمی آلی برخوردار هستند به گونه ای که تشکیل دهنده یکی از مهمترین و قدیمی ترین واکنش های ردوکس می باشند [۲۷-۳۰]. سینتیک و تقدم و تأخر انتقال الکترون و پروتون در این سیستم ها هنوز موضوع بسیاری از تحقیقات را تشکیل می دهد [۳۱]. دوم اینکه، نقش گسترده کاتکول آمین ها در شیمی عصب توجه بسیاری از محققین را برای مطالعه و اندازه گیری الکتروشیمیایی این ترکیبات، به منظور یافتن روشی مناسب برای اندازه گیری آنها در محیط

های بیولوژیکی، به خود جلب نموده است [۳۲-۳۷] و سوم اینکه الکتروشیمی کینون ها به میزان بسیار وسیعی به شرایط محلول و جنس الکتروود بستگی دارد [۳۸، ۳۹]. بنابراین مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کینون ها در حضور یک هسته دوست از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

در این کار تحقیقاتی از کاتکول که پس از الکترواکسایش به ترکیب ارتوکینونی مربوطه تبدیل می شود، برای اندازه گیری ولتامتری *D-PA* و *NAC* که بسیار مستعد حمله نوکلئوفیلی بر مبنای مکانیسم ۱ و ۴ افزایش مایکل^۱ می باشد، استفاده گردید. از طرف دیگر، ترکیبات کاتکول بنابر قابلیت بالای انتقال الکترون، برگشت پذیری ردوکس بسیار خوب و قیمت ارزان به عنوان یک حد واسط انتقال الکترون مناسب در ساخت الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی برای الکتروکاتالیز فرایندهای الکتروشیمیایی کند نیز استفاده شده است [۴۰-۴۲]. در این راستا، کاتکول و برخی از مشتقات آن بوسیله روش هایی نظیر جذب سطحی [۴۳] و یا مخلوط کردن با پودر گرافیت در ساختار خمیر کربن [۴۴]، بر سطح و یا پیکره الکتروود وارد می شوند و یا به سادگی به محلول واجد گونه آزمایشی مورد نظر اضافه گردیده [۴۵] تا به عنوان الکتروکاتالیست همگن برای تسریع فرایندهای ردوکس کند و در نتیجه اندازه گیری آنها بکار روند. زیرا اکسیداسیون الکتروشیمیایی کاتکول ها منجر به ایجاد ترکیبات ارتوکینونی فعال می شود که در صورت وجود هسته دوست های مناسب در محیط تحت واکنش افزایشی ۱ و ۴ یا مایکل قرار می گیرند. *D-PA* و *NAC* را می توان جزء هسته دوست های گوگرد دار

^۱ Michael addition-۱،۴

(R-SH) طبقه بندی کرد که در واکنش افزایشی مایکل با فرم اکسید شده کاتکول در اثر الکترواکسایش شرکت می کنند و مشتقات کینونی گوگرددار ایجاد می شود که این ترکیبات آسان تر از کاتکول در سطح الکتروود خمیر کربن اکسید می شوند. در واقع اکسیداسیون مجدد محصول منجر به افزایش جریان الکترواکسایشی کاتکول متناسب با غلظت های *D-PA* و NAC خواهد شد [۴۵، ۴۶] که اندازه گیری این ترکیبات را امکان پذیر می سازد.

مطالعات کتابخانه ای نشان می دهد که تا کنون روشی برای اندازه گیری الکتروشیمیایی این ترکیبات بر مبنای واکنش افزایشی مایکل با کاتکول ارائه نشده است. از اینرو، یک روش نسبتاً انتخابی برای تعیین ولتامتری *D-PA* سیلامین و *N-استیل - L - سیستین* در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات انجام شده به کمک روش های ولتامتری چرخه ای و کرنوآمپرومتری، مناسب بودن روش پیشنهادی برای اندازه گیری الکتروشیمیایی *D-PA* و NAC در محیط آبی با pH های مختلف را تایید می کند.

فصل دوم

مبانی نظری