

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

وزارت اطلاعات و امور علمی ایران
وزارت اطلاعات و امور علمی ایران

دانشگاه الزهراء
دانشکده علوم

۱۳۸۰ / ۲ / ۲۰

پایان نامه
جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد
رشته شیمی تجزیه

عنوان

بررسی رفتار الکتروشیمیایی برخی ترکیبات تیوهتروسیکل
در بافر استات با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای

استاد راهنما

دکتر لیدا فتوحی

استاد مشاور

دکتر مجید هروی

013508

۳۷۴۲۴

دانشجو

فاطمه حاجیلاری

تیر ۱۳۸۰

تقدیم به

پدر و مادر عزیز

و

همسر مهربانم

تقدیر

از میان تمام واژه‌هایی که می‌شناسم، نام تو را ای بزرگ، بر زبان می‌رانم. هرگاه که در تاریکی کورسویی می‌جستم، تو پنجره‌ای از آفتاب را به رویم می‌گشودی و هنگامیکه قطره‌ای می‌طلبیدم، تو دریا دریا کرامتت را بر من ارزانی می‌داشتی. تو را سپاس می‌گویم که از لحظه عزیمت تا هنگام رسیدن، هر گشایشی که در راه بود با نام و یاد بی‌مانند تو بود. و اینک در پایان راه، از زحمات اساتید خستگی‌ناپذیرم قدردانی می‌نمایم، عزیزانی که امروز سپاس بایسته‌شان در این مجمل نمی‌گنجد.

نهایت سپاسم نثار:

سرکار خانم دکتر لیدا فتوحی، به پاس همدلی و صبوری و مساعدت‌های همه‌جانبه، که با زحمات و تلاش‌های وصف‌ناپذیرشان همواره مرا یار و یاور بوده‌اند،
سرکار خانم دکتر ژیلآ آزاد، به پاس آموخته‌های بسیارم از ایشان و همراهی و رهنمودهای ارزنده‌شان،

جناب آقای دکتر مجید هروی، به پاس همکاری‌های نزدیک و صمیمانه‌شان،
و نیز تمامی اساتید محترم گروه شیمی که در طول دوران تحصیل مشوق و راهنمای اینجانب بوده‌اند.

و صادقانه‌ترین قدردانی‌ها نثار:

تمامی مسئولین و کارکنان دانشگاه الزهراء(س)، خصوصاً دانشکده علوم و گروه شیمی که با حمایت‌های خود، امکان انجام این تحقیق را فراهم آوردند.
دوستان و همکاران در آزمایشگاه‌های شیمی، مرکز کامپیوتر و ... که همواره مرا یاری نموده‌اند.

چکیده:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۴-آمینو-۳-تیو-۵-متیل-۱ و ۲-۴-تری آزول (I)، ۴-آمینو-۳-تیو-۵-فنیل-۱ و ۲-۴-تری آزول (II) و ۳-تیو-۵-فنیل-۱ و ۲-۴-تری آزول (III) در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با استفاده از روش‌های ولتامتری کلاسیک (DC)، ولتامتری پالس تفاضلی (DP) و ولتامتری چرخه‌ای (CV) در بافر استات با pH برابر ۴/۶ مورد مطالعه قرار گرفته است. هر سه ترکیب در روبش مثبت یک موج آندی در پتانسیل حدود ۰/۹ تا ۱/۱۳ ولت نشان داده، بدون اینکه هیچ موج کاتدی در روبش معکوس ظاهر گردد. رابطه جریان موج با غلظت و سرعت روبش ماهیت انتشاری فرایند الکتروودی را تأیید نموده است. ضریب انتقال برای این ترکیبات با استفاده از سه روش متفاوت حدود $\alpha=0/5$ بدست آمده است. همچنین رسم تابع جریان نسبت به سرعت روبش، وجود واکنش شیمیایی همراه (مکانیسم EC) را تأیید کرده است.

مطالعات pH هر سه ترکیب در گستره pH برابر ۱-۱۲ در بافر برایتون-راینسون با استفاده از دو روش ولتامتری کلاسیک (DC) و ولتامتری پالس تفاضلی (DP) انجام گرفته است. با افزایش pH پتانسیل موج به سمت مقادیر کمتر مثبت جابه‌جا شده که شاهدهی بر حضور اجزای اکسیدی به شکل پروتونه می‌باشد. وابستگی پتانسیل و جریان موج به pH، به شکل یک منحنی تفکیکی می‌باشد که دارای یک نقطه شکست (pK_a) در حدود pH برابر ۷/۵-۸/۵ است. در pHهای بین ۲-۶ برای تمام ترکیبات رسم پتانسیل موج برحسب pH منجر به خط راستی با شیب حدود ۰/۰۵۹ می‌شود که نشان می‌دهد انجام مراحل اکسیدی از طریق مکانیسمی صورت می‌پذیرد که نسبت پروتون به الکترون در آن یک می‌باشد.

کرونوآمپرومتری و ولتامتری در سطح الکتروود چرخان نیز وجود مکانیسم EC را تأیید می‌کنند. کولومتری در پتانسیل کنترل‌شده برای سه ترکیب، تعداد الکترون را برابر یک نشان داده است.

بر اساس مطالعات انجام شده نتیجه می‌شود مکانیسم احتمالی بصورت اکسید شدن و تولید رادیکال در یک مرحله، سپس دیمر شدن دو رادیکال و تشکیل یک دیمر در مرحله بعدی می‌باشد.

فهرست مطالب

فصل ۱: مقدمه	۱
فصل ۲: بررسی منابع	۵
فصل ۳: بررسی روش‌های الکتروشیمیایی	۱۷
۱-۳ ولتامتری	۱۹
۱-۱-۳ ولتامتری کلاسیک	۲۰
۲-۱-۳ پالس ولتامتری	۲۲
۳-۱-۳ ولتامتری روبش خطی	۲۳
۴-۱-۳ ولتامتری چرخه‌ای	۲۳
۲-۳ واکنش‌های شیمیایی همگن همراه	۲۸
۱-۲-۳ مکانیسم CE	۲۸
۲-۲-۳ مکانیسم EC	۲۹

- ۳۰..... ۳-۲-۳ مکانیسم کاتالیتیکی
- ۳۰..... ۴-۲-۳ ECE مکانیسم
- ۳۱..... ۳-۳ کولومتري
- ۳۲..... ۴-۳ کرونوآمپرومتری
- ۳۲..... ۵-۳ سیستم‌های انتشار توام با همرفت-الکترودهای چرخان

فصل ۴: مطالعات تجربی..... ۳۵

- ۳۵..... ۱-۴ مقدمه
- ۳۷..... ۲-۴ شرایط تجربی
- ۳۷..... ۱-۲-۴ مواد شیمیایی
- ۳۷..... ۲-۲-۴ دستگاہوری
- ۳۹..... ۳-۲-۴ مراحل انجام کار
- ۴۱..... ۳-۴ اکسیداسیون الکتروشیمیایی لیگاند I
- ۴۱..... ۱-۳-۴ مطالعات ولتامتری کلاسیک
- ۴۳..... ۲-۳-۴ مطالعات ولتامتری پالس تفاضلی
- ۴۵..... ۳-۳-۴ مطالعات ولتامتری چرخه‌ای
- ۴۹..... ۴-۳-۴ مطالعات تاثیر pH
- ۵۲..... ۵-۳-۴ مطالعات کرونوآمپرومتری
- ۵۳..... ۶-۳-۴ مطالعات ولتامتری در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای چرخان
- ۵۴..... ۷-۳-۴ مطالعات کولومتري
- ۵۶..... ۴-۴ اکسیداسیون الکتروشیمیایی لیگاند II
- ۵۶..... ۱-۴-۴ مطالعات ولتامتری کلاسیک
- ۵۸..... ۲-۴-۴ مطالعات ولتامتری پالس تفاضلی
- ۶۰..... ۳-۴-۴ مطالعات ولتامتری چرخه‌ای

- ۶۴..... ۴-۴-۴ مطالعات تاثیر pH
- ۶۷..... ۵-۴-۴ مطالعات کرو نوآمپرومتری
- ۶۸..... ۶-۴-۴ مطالعات ولتامتری در سطح الکترو دکرین شیشه ای چرخان
- ۶۹..... ۷-۴-۴ مطالعات کولومتری
- ۷۱..... ۵-۴ اکسیداسیون الکتروشیمیایی لیگاند III
- ۷۱..... ۱-۵-۴ مطالعات ولتامتری کلاسیک
- ۷۳..... ۲-۵-۴ مطالعات ولتامتری پالس تفاضلی
- ۷۵..... ۳-۵-۴ مطالعات ولتامتری چرخه ای
- ۷۹..... ۴-۵-۴ مطالعات تاثیر pH
- ۸۲..... ۵-۵-۴ مطالعات کرو نوآمپرومتری
- ۸۳..... ۶-۵-۴ مطالعات ولتامتری در سطح الکترو دکرین شیشه ای چرخان
- ۸۴..... ۷-۵-۴ مطالعات کولومتری
- ۸۶..... ۶-۴ اکسیداسیون الکتروشیمیایی لیگاندهای IV و V

فصل ۵: بحث و نتیجه گیری ۸۹

- ۸۹..... ۱-۵ مقدمه
- ۹۰..... ۲-۵ مطالعات اثر غلظت
- ۹۰..... ۱-۲-۵ ولتامتری کلاسیک
- ۹۲..... ۲-۲-۵ ولتامتری پالس تفاضلی
- ۹۴..... ۳-۲-۵ ولتامتری چرخه ای
- ۹۶..... ۳-۵ مطالعات اثر سرعت روبش
- ۹۶..... ۱-۳-۵ بررسی لیگاند I
- ۱۰۰..... ۲-۳-۵ بررسی لیگاند II
- ۱۰۳..... ۳-۳-۵ بررسی لیگاند III

- ۴-۵ بررسی رفتار نرنستی..... ۱۰۸
- ۵-۵ مطالعات اثر pH..... ۱۱۰
- ۶-۵ مطالعات کروئوآمپرومتری..... ۱۲۲
- ۷-۵ مطالعات ولتامتری در سطح الکتروُدکربن شیشه‌ای چرخان..... ۱۲۷
- ۸-۵ مطالعات کولومتری..... ۱۳۳
- ۹-۵ مطالعات اسپکتروفتومتری..... ۱۳۴
- ۱۰-۵ نتیجه‌گیری..... ۱۳۶

منابع..... ۱۴۳

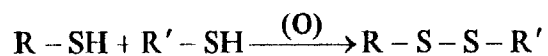
فصل یک

مقدمه

فصل یک

مقدمه

ترکیبات حاوی سولفور، خصوصاً آنهایی که حاوی گروه‌های تیول، تیون و دی‌سولفید در یک ساختار هتروسیکلیک پنج اتمی هستند، طی سالیان متمادی، مورد توجه شیمی‌دانها قرار گرفته‌اند [۱-۴] و تعداد زیادی از این ترکیبات بصورت شیمیایی سنتز شده‌اند [۵-۸]. تیول‌ها آنالوگ‌های سولفور الکل‌ها هستند و حاوی گروه‌های سولفو هیدریل، -SH، می‌باشند که نقش مهمی در شیمی بیومولکول‌ها دارند. دو گروه سولفو هیدریل به‌سادگی اکسید می‌شوند و تشکیل دی‌سولفید، -S-S-، را می‌دهند که واکنش عمومی آنها بصورت زیر است:



به دلیل اینکه سیستمین، یکی از آمینواسیدهای دارای گروه عاملی تیول می‌باشد، این واکنش در بدن مهم است. عوامل اکسید کننده می‌توانند باعث مجاور شدن گروه‌های -SH و تبدیل

شدن آنها به دی‌سولفیدها شوند که ممکن است تغییراتی در پروتئین‌ها چه از نظر شکل و چه از نظر کارایی عمل ایجاد کنند [۹].

از آنجایی که اسکلت ساختمانی ترکیبات تیو هتروسیکل نیتروژن مشابه اسیدهای نوکلئیک است، دارای اهمیت بیوشیمیایی و بیولوژی قابل ملاحظه‌ای هستند [۱۰-۱۲]. آنها در بسیاری از فرآیندهای بیولوژیکی دارای نقش حیاتی می‌باشند و در طبیعت بیشتر در مولکولهای درشت مانند نوکلئوتیدها و نوکلئوزیدها وجود دارند. بسیاری از این ترکیبات امروزه بعنوان مواد دارویی کاربرد دارند. در داروهای آنتی‌نئوپلاستیک به‌عنوان ضدسرطان مورد استفاده قرار می‌گیرند و در درمان سرطان‌های خون، پوست، سینه، معده، پروستات، روده و... بکار می‌روند [۱۳-۱۸]. همچنین فعالیت‌های آنتی‌باکتریال و آنتی‌پروتوزون آنها نیز گزارش شده است [۱۹].

در سال‌های اخیر درخواست برای روش‌های انتخابی و بسیار حساس برای تعیین اینگونه ترکیبات در حال ازدیاد است، روش‌هایی که هم قابل اعتماد باشند و هم مقرون‌به‌صرفه. در این زمینه روش‌های تجزیه‌ای اغلب برای تعیین مقادیر بسیار کم (Ultra-trace) بکار می‌روند. بویژه روش‌های الکتروشیمیایی سهم بسیار زیادی در تعیین و مطالعه اینگونه ترکیبات دارند. کاربرد این روش‌ها در فهم عوامل ضدسرطان و در فارماکولوژی سرطان گزارش شده است [۲۰]. کاربردهای عملی الکتروشیمی عبارت از تعیین مکانیسم اکسایش یا کاهش الکتروودی است که با توجه به تشابه بین واکنش‌های بیولوژیکی و الکتروشیمیایی می‌توان پیشنهاد کرد که مکانیسمی که در سطح الکتروود انجام می‌شود، با آنچه که در بدن اتفاق می‌افتد، دارای اصول مشابهی است. از سوی دیگر بررسی داروهای که در درمان بیماران مورد استفاده قرار می‌گیرند ضروری است تا از بروز اثرات سمی در بیماران اجتناب شود، بنابراین استفاده از روش‌هایی که توانایی تعیین داروها را در حداقل غلظت، چه در ترکیبات دارویی و چه در مایعات بیولوژیکی نظیر خون داشته باشند لازم است. یکی دیگر از کاربردهای عملی روش‌های الکتروشیمیایی در این زمینه می‌باشد.

در این تحقیق به بررسی الکتروشیمیایی سه ترکیب تیوهتروسیکل نیتروژن از نوع تری آزول و دو ترکیب هتروسیکل نیتروژن از نوع تری آزین پرداخته شده است.

تری آزولها ترکیبات هتروآروماتیک π -electron-rich هستند. اغلب بی‌رنگ و نم‌نما می‌باشند و در مقابل معرف‌های اکسند و کاهنده مقاومند. دانسیته الکترون π بر روی اتم‌های کربن آنها کمتر از پیروول، پیرازول و ایمیدازول می‌باشد، لذا واکنش‌های الکتروفیلی به سختی بر روی آنها انجام می‌شود [۲۱].

در کار حاضر، اکسیداسیون الکتروشیمیایی این ترکیبات در بافر استات با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای مطالعه شده است. از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV)، ولتامتری کلاسیک (DC) و ولتامتری پالس تفاضلی (DP) برای انجام بررسی‌های pH، غلظت، سرعت روبش و ... استفاده شده است و در نهایت با استفاده از نتایج حاصله مکانیسمی برای اکسایش این ترکیبات پیشنهاد گردیده است.

فصل دو

بررسی منابع

فصل دو

بررسی منابع

کاربردهای آلی پلاروگرافی و ولتامتری بطور گسترده توسط زومان (Zuman) در سالهای ۱۹۶۴ و ۱۹۶۷ و توسط الوین (Elving) در سال ۱۹۷۴ مورد بازنگری قرار گرفته است [۲۲-۲۴].

رابنشتین (Rabensteine) و ساتر (Saetre) اولین کسانی بودند که از الکتروکود استخر جیوه برای تشخیص تیولها در سال ۱۹۷۷ استفاده کرده‌اند [۲۵]. این روش در سال ۱۹۸۳ توسط آلیسون (Allion) و شاپ (Shoup) توسعه یافته است [۲۶]. آنها یک سل حاوی دو الکتروکود ملقمه جیوه-طلا را طراحی نمودند. در جریان رفت (پتانسیل منفی) دی سولفید به تیول کاهش می‌یابد [۲۷ و ۲۸].

