۱۲۸۶۲

دانشکـــده شیمی

پایان‌نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی(گرایش تجزیه)

عنوان:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول‌ها در حضور برخی از آزاکراون اترها

استاد راهنما:

پروفسور داود نعمت‌الهی

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل تماری

مرکز اطلاعات مدارک علمی دانشگاه
تاریخ مدارک
۱۳۸۸/۱۰/۲۰

پژوهشگر:

لیلا محمدی بهزاد

دی ۸۷

۱۲۸۶۸۳

همه امتیازهای این پایان‌نامه به دانشگاه بوعلی‌سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان‌نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی‌سینا (استاد راهنمای پایان‌نامه) و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز رسمی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود، در غیر اینصورت پیگرد قانونی خواهد داشت.

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

شیمی تجزیه

تحت عنوان:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول‌ها در حضور برخی از آزاکراون اترها

استاد راهنما:

پروفسور داود نعمت الهی

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل تماری

پژوهشگر:

لیلا محمدی بهزاد

کمیته ارزیابی پایان نامه:

۱- استاد راهنما: **پروفسور داود نعمت الهی** استاد شیمی تجزیه

۲- استاد مشاور: **دکتر اسماعیل تماری** استادیار شیمی تجزیه

۳- استاد مدعو: **پروفسور عباس افخمی** استاد شیمی تجزیه

۴- استاد مدعو: **دکتر طیبه مدرکیان** دانشیار شیمی تجزیه

۵- استاد مدعو: **دکتر مهدی هاشمی** استادیار شیمی تجزیه

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده شیمی

جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

لیلا محمدی بهزاد در رشته شیمی (گرایش تجزیه)

تحت عنوان:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول‌ها در حضور برخی از آزاکراون اترها

به ارزش ۸ واحد در روز دوشنبه ۱۳۸۷/۱۰/۳۰ ساعت ۱۰ صبح در سالن آمفی تئاتر (۲) دانشکده شیمی، با حضور اعضای هیأت داوران برگزار گردید و با نمره ۲۰ درجه عالی به تصویب رسید.

هیأت داوران:

۱- استاد راهنما: **پروفسور داود نعمت الهی** — استاد شیمی تجزیه

۲- استاد مشاور: **دکتر اسماعیل تماری** — استادیار شیمی تجزیه

۳- استاد مدعو: **پروفسور عباس افخمی** — استاد شیمی تجزیه

۴- استاد مدعو: **دکتر طیبه مدرکیان** — دانشیار شیمی تجزیه

۵- استاد مدعو: **دکتر مهدی هاشمی** — استادیار شیمی تجزیه

پروردگارا

به پیشگاه پاک و مقدست تقدیم می دارم،

که بندگی فقط و فقط تو را سزد،

آنچه داده ای بیشتر از شایستگی من است،

گر چه در خور بخشندگی تو.

تقدیم به پدر و مادرم

سایه‌بانان آرامش

تکیه‌گاهان زندگی

به زیباترین آفرینش‌های خالق

به دورشته محبت

که پرستش را از ایشان آموختم.

و تقدیم به

همه آنان که از فیض وجودشان بهره‌ها برده‌ام،

همه آنان که سخاوتمندانه، سرمایه علم و

معرفتشان را در اختیارم قرار داده‌اند.

به نام یکتای هستی بخش

اینک بر خود لازم می‌دانم سپاس خود را تقدیم بدارم به همه اساتید و دوستانی که در راه رشد و تعالی این جانب باری بر دوش کشیده‌اند. در آغاز صمیمانه‌ترین سپاس و تشکرهایم را به استاد عزیزم جناب آقای پروفسور نعمت الهی تقدیم می‌دارم، چرا که بدون صبر و حوصله، دلسوزی‌های بیدریغ و راهنمایی‌های سودمند ایشان، انجام این پروژه غیر ممکن بود.

از اساتید بزرگوارم جناب آقای پروفسور افخمی، سرکار خانم دکتر مدرکیان و جناب آقای دکتر هاشمی که قضاوت این پژوهش را بعهده گرفته و با دقت نظر موجب کیفیت کار گردیدند، و همچنین از استاد عزیزم سرکار خانم دکتر حسنی سپاسگزارم. همچنین از جناب آقای دکتر تماری به خاطر تمام راهنمایی‌های ارزنده‌شان تشکر و قدردانی می‌کنم.

از دوستان بسیار عزیزم خانم‌ها: فاطمه زارع، فائزه حجتی، مریم سعادتی، معصومه محمدی، رویا اسماعیلی، فهیمه ورمقانی، آمنه امانی، الهه بزرگ‌زاده، مژده لیاقتی، شیما مرتضوی، طاهره آزادبخت، راضیه موسوی، اعظم صیادی، سمیه ملکی، خدیجه حجازی، زهرا قره‌داغی، فاطمه عباسی، شیلا جعفری، عاطفه شمسیان، معصومه محمدنژاد، مریم عباسی، فرشته امامی و آقایان: شایانی‌جم، ملکی، خوش‌سفر، آل‌سید، موسوی، سیری، حبیبی، دریانورد و شوشتری تشکر و قدردانی کرده و برای این عزیزان از آرزوی موفقیت و سربلندی می‌کنم.

در پایان از دو دوست مهربانم سارا حیدری و گلاره سلطانی به خاطر همه خوبیهایشان سپاسگزارم و برای این دو عزیز آرزوی سلامتی و سربلندی می‌کنم.

نام خانوادگی: محمدی بهزاد **نام:** لیلا

عنوان پایان‌نامه: اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول‌ها در حضور برخی از آزاکراون اترها

استاد راهنما: پرفسور داود نعمت‌الهی **استاد مشاور:** دکتر اسماعیل تماری

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** تجزیه

دانشگاه: بوعلی‌سینا **دانشکده:** شیمی **تاریخ دفاعیه:** ۱۳۸۷/۱۰/۳۰

تعداد صفحه: ۱۲۲ صفحه

واژه‌های کلیدی: ولتامتری چرخه‌ای، کتکول، آزاکراون اتر، شبیه سازی، ثابت سرعت هموژن، کاتیون، ثابت تشکیل کمپلکس

چکیده:

در قسمت اول، اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول‌ها در حضور برخی آزاکراون اترها به عنوان نوکلئوفیل در محیط آبی با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری در پتانسیل کنترل شده مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که مشارکت ارتوبنزوکینون طی واکنش افزایشی مایکل با آزاکراون اتر منجر به تشکیل ترکیب جدید ارتوبنزوکینون- آزاکراون اتر می‌شود. براساس مکانیسم ECE، ثابت سرعت‌های هموژن ارتوبنزوکینون‌ها با آزاکراون اترها به وسیله شبیه سازی دیجیتالی تخمین زده شده است. مقدار ثابت سرعت هموژن به نوع و موقعیت گروه‌های استخلافی روی حلقه کتکول، تعداد اتم‌های نیتروژن روی حلقه آزاکراون اتر، فاصله اتم‌ها از یکدیگر و pH محیط وابسته می باشد.

در قسمت دوم، اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول در حضور آزاکراون اترها و یون‌هایی همچون Zn^{2+}، Cd^{2+}و Ni^{2+} در استونیتریل مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که در حضور این کاتیون‌ها، یک کمپلکس قوی بین آزاکراون اترها و کاتیون‌ها تشکیل می‌شود و از خاصیت نوکلئوفیلی آزاکراون اتر کاسته می‌شود. بر اساس مکانیسم ECCE(E)C، ثابت سرعت‌های هموژن بین کاتیون رادیکال حاصل از اکسیداسیون کتکول و آزاکراون اترها در حضور و عدم حضور کاتیون به وسیله شبیه سازی دیجیتالی تخمین زده شد. سپس از نسبت ثابت سرعت‌های هموژن به دست آمده، ثابت تشکیل کمپلکس بین کاتیون‌ها و آزاکراون اترها محاسبه شده است. مقدار عددی ثابت تشکیل کمپلکس با مقادیرگزارش شده توسط روش‌های دیگر مقایسه شد.

فهرست مطالب

عنوان | صفحه

مقدمه i

فصل اول: مقدمه

۱- ۱- مقدمه‌ای بر الکتروشیمی ۲

۱- ۲- ولتامتری چرخه‌ای ۲

۱- ۳- کاربرد ولتامتری چرخه‌ای برای مطالعه واکنش‌های شیمیایی همراه ۴

۱- ۴- فرایند اکسیداسیون کتکول ۵

۱- ۵- مروری بر کارهای اخیر ۷

۱- ۶- کراون اترها ۱۲

۱- ۷- پارامترهای مؤثر بر تشکیل کمپلکس ۱۳

۱-۷-۱- پارامترهای مربوط به کراون اتر ۱۴

۱-۷-۲- پارامترهای مربوط به کاتیون ۱۷

۱-۷- ۳- پارامترهای مربوط به حلال ۱۷

۱- ۸- اثر چند کراونی ۱۸

فصل دوم: مواد شیمیایی و دستگاهها

۲-۱- مواد شیمیایی ۲۱

۲-۲- دستگاهها ۲۱

۲-۳- تهیه محلول‌ها و بافرهای مورد استفاده ۲۲

۲-۴- روش خشک کردن استونیتریل ۲۳

فصل سوم: بررسی‌های الکتروشیمیایی در محیط آبی

۳-۱- مقدمه ۲۵

۳-۲- بهینه‌سازی pH در حضور و عدم حضور آزاکراون اترها ۲۵

۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور

و عدم حضور آزاکراون اترها با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای ۳۱

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۳-۳- ۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و در عدم حضور آزاکراون اترها ۳۱

۳-۳-۱-۱- تأثیر غلظت آزاکراون اترها ۴۰

۳-۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳- متیل کتکول در حضور و در عدم حضور آزاکراون اترها ۴۲

۳-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳- متوکسی کتکول در حضور و در عدم حضور آزاکراون اترها ۴۶

۳-۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۴- متیل کتکول در حضور و در عدم حضور آزاکراون اترها ۵۰

۳-۳- ۵- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳،۲- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور

و در عدم حضور آزاکراون اترها ۵۳

۳-۴- مکانیسم واکنش ۵۷

۳-۵- تعیین ثابت سرعت واکنش ۵۸

۳- ۵-۱- تعیین ثابت سرعت واکنش از روش‌های تجربی ۵۸

۳- ۵-۲- تعیین ثابت سرعت واکنش از روش شبیه سازی ۵۸

۳- ۶- مکانیسم ECE ۵۹

۳- ۷- اثر پارامترهای مؤثر بر مکانیسم ECE در شبیه‌سازی ۶۰

۳- ۷-۱- اثر ثابت ظاهری سرعت هموژن ۶۰

۳- ۷-۲- اثر غلظت گونه‌ها (الکترواکتیو و غیر الکترواکتیو) ۶۱

۳- ۷-۳- تأثیر سرعت روبش پتانسیل ۶۳

۳- ۸- تعیین ثابت سرعت واکنش شیمیایی ۶۴

۳- ۹- بحث و نتیجه‌گیری ۷۱

فصل چهارم: بررسی‌های الکتروشیمیایی در استونیتریل

۴-۱- مقدمه ۷۴

۴-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور

آزاکراون اترها و کاتیون‌های Zn^{2+}، Ni^{2+} و Cd^{2+} ۷۴

۴-۲-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور

آزاکراون اترها و کاتیون‌ها در محیط آبی ۷۵

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۴-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور آزاکراون اترها و کاتیون‌ها در استونیتریل ۷۹

۴-۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور آزاکراون اترها و یون Zn^{2+} ۷۹

۴-۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور آزاکراون اترها و یون Ni^{2+} ۹۳

۴-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور آزاکراون اترها و یون Cd^{2+} ۹۶

۴-۴- مکانیسم اکسیداسیون کتکول در حضور آزاکراون اترها ۹۸

۴-۵- توجیه رفتار اکسیداسیون کتکول در حضور آزاکراون اترها و کاتیون‌ها ۱۰۲

۴-۶- شبیه‌سازی در ولتامتری چرخه‌ای ۱۰۳

۴- ۷- مکانیسم ECCE(E)C ۱۰۴

۴- ۸- اثر پارامترهای مؤثر بر روی مکانیسم ECCE(E)C در شبیه‌سازی ۱۰۴

۴- ۸-۱- اثر ثابت ظاهری سرعت هموژن ۱۰۵

۴- ۸-۲- اثر غلظت گونه‌ها (الکترواکتیو و غیر الکترواکتیو) ۱۰۷

۴- ۸-۳- تأثیر سرعت روبش پتانسیل ۱۰۹

۴- ۹- تعیین ثابت سرعت واکنش شیمیایی ۱۱۰

۴- ۱۰- تعیین ثابت تشکیل کمپلکس بین آزاکراون اترها با کاتیون‌ها ۱۱۱

۴- ۱۱- بحث و نتیجه‌گیری ۱۱۳

پیوست ۱۱۶

منابع ۱۱۸

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱- ۱- ساختار شیمیایی آزاکراون اترها ۱۹

شکل ۳- ۱- ولتاموگرام کتکول در حضور DA18C6 در pHهای مختلف ۲۶

شکل ۳- ۲- ولتاموگرام کتکول در حضورDA15C5 در pHهای مختلف ۲۸

شکل ۳- ۳- ولتاموگرام کتکول در حضورA15C5 در pHهای مختلف ۲۹

شکل ۳- ۴- نمودار تغییرات نسبت جریان برای کتکول در حضور و عدم حضور در pHهای مختلف ۳۰

شکل ۳- ۵- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول و ولتاموگرام چرخه‌ای DA18C6 به تنهایی ۳۲

شکل ۳- ۶- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور DA18C6 ..... ۳۳

شکل ۳- ۷- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول در حضور DA18C6 درسرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۳۴

شکل ۳- ۸ - نمودار تغییر نسبت جریان‌ها برای کتکول در حضور DA18C6 ..... ۳۵

شکل ۳- ۹- نمودار تابع جریان برای کتکول در حضور DA18C6 ..... ۳۶

شکل ۳- ۱۰- ولتاموگرام‌های کولومتری کتکول در حضور DA18C6 ..... ۳۷

شکل ۳- ۱۱- نمودار جریان قله آندی A_1 بر حسب کولن مصرف شده در طی کولومتری

کتکول در حضورDA18C6 ..... ۳۸

شکل ۳- ۱۲- اسپکتروالکتروشیمی پیوسته در طی کولومتری کتکول در حضورDA18C6 ..... ۳۹

شکل ۳- ۱۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول در حضور غلظتهای مختلف DA18C6 ..... ۴۱

شکل ۳- ۱۴- ولتاموگرام چرخه‌ای ۳- متیل کتکول در حضور DA18C6 ..... ۴۲

شکل ۳- ۱۵- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳- متیل کتکول در حضور DA18C6

درسرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۴۳

شکل ۳- ۱۶- نمودار تابع جریان برای ۳- متیل کتکول در حضور DA18C6 ..... ۴۴

شکل ۳- ۱۷- نمودار تغییر نسبت جریان‌ها برای ۳- متیل کتکول در حضور DA18C6 ..... ۴۴

شکل ۳- ۱۸- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳- متیل کتکول در حضور غلظتهای مختلف DA18C6 ..... ۴۵

شکل ۳- ۱۹- ولتاموگرام چرخه‌ای ۳- متوکسی کتکول در حضور DA18C6 ..... ۴۷

شکل ۳- ۲۰- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳- متوکسی کتکول در حضور DA18C6

درسرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۴۷

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۳- ۲۱- نمودار تابع جریان برای ۳- متوکسی کتکول در حضور DA18C6 ..... ۴۸

شکل ۳- ۲۲- نمودار تغییر نسبت جریان‌ها برای ۳- متوکسی کتکول در حضور DA18C6 ..... ۴۸

شکل ۳- ۲۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظتهای مختلف DA18C6 ..... ۴۹

شکل ۳- ۲۴- ولتاموگرام چرخه‌ای ۴- متیل کتکول در حضور DA18C6 ..... ۵۰

شکل ۳- ۲۵- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۴- متیل کتکول در حضور DA18C6

درسرعت‌های مختلف روبش پتانسیل..... ۵۱

شکل ۳- ۲۶- نمودار تابع جریان برای ۴- متیل کتکول در حضور DA18C6 ..... ۵۱

شکل ۳- ۲۷- نمودار تغییر نسبت جریان‌ها برای ۴- متیل کتکول در حضور DA18C6 ..... ۵۲

شکل ۳- ۲۸- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۴- متیل کتکول در حضور غلظتهای مختلف DA18C6 ..... ۵۲

شکل ۳- ۲۹- ولتاموگرام چرخه‌ای ۳،۲-دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید در حضور DA18C6 ..... ۵۴

شکل ۳- ۳۰- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳،۲-دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید در حضور DA18C6

درسرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۵۴

شکل ۳- ۳۱- نمودار تابع جریان برای ۳،۲-دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید در حضور DA18C6 ..... ۵۵

شکل ۳- ۳۲ - نمودار تغییر نسبت جریان‌ها برای ۳،۲-دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید در حضور DA18C6 ..... ۵۵

شکل ۳- ۳۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳،۲-دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید در حضور غلظتهای مختلف DA18C6 ..... ۵۶

شکل ۳- ۳۴- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده برای مکانیسم ECE در سرعت‌های مختلف واکنش شیمیایی ۶۱

شکل ۳- ۳۵- بررسی نسبت غلظت گونه‌های C با A بر شکل ولتاموگرام چرخه‌ای شبیه‌سازی شده ۶۲

شکل ۳- ۳۶- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده برای مکانیسم ECE در سرعت‌های روبش متفاوت ۶۳

شکل ۳- ۳۷- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده و تجربی برای کتکول در حضور آزاکراون اترها با نسبت۱:۱..... ۶۵

شکل ۳- ۳۸- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده و تجربی برای ۳- متیل کتکول در حضور آزاکراون اترها با نسبت ۱:۱.... ۶۵

شکل ۳- ۳۹- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده و تجربی برای ۲، ۳-دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید

در حضورآزاکراون اترها با نسبت ۱:۱..... ۶۶

شکل ۳- ۴۰- نمودار تغییرات لگاریتمی ثابت سرعت هموژن کتکول در حضورآزاکراون اترهابر حسب pH ۶۹

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۳- ۴۱- نمودار تغییرات لگاریتمی ثابت سرعت هموژن ۳- متیل کتکول در حضورآزاکراون اترهابر حسب pH ... ۶۹

شکل ۳- ۴۲- نمودار تغییرات لگاریتمی ثابت سرعت هموژن ۳- متوکسی کتکول

در حضورآزاکراون اترهابر حسب pH ۷۰

شکل ۳- ۴۳- نمودار تغییرات لگاریتمی ثابت سرعت هموژن ۳،۲-دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک‌اسید

در حضورآزاکراون اترهابر حسب pH ۷۰

شکل۴- ۱- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول به تنهایی و ولتاموگرام کتکول در حضور DA18C6 در pH= ۷/۵ ..... ۷۶

شکل۴- ۲- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول به تنهایی و ولتاموگرام کتکول در حضور DA15C5 در pH= ۷/۵ ..... ۷۶

شکل۴- ۳- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول به تنهایی و ولتاموگرام کتکول در حضور A15C5 در pH= ۷/۵ ..... ۷۷

شکل۴- ۴- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور آزاکراون اترها و یون Zn^{2+} در pH ۷/۵..... ۷۸

شکل ۴- ۵- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول به تنهایی در حلال استونیتریل..... ۸۰

شکل ۴- ۶- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضور DA18C6 در حلال استونیتریل ۸۲

شکل ۴- ۷- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضورDA18C6 و یون Zn^{2+} در حلال استونیتریل ۸۳

شکل ۴- ۸- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضورDA18C6 در حلال استونیتریل ۸۴

شکل ۴- ۹- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول در حضور DA18C6 درسرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۸۶

شکل ۴- ۱۰- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضورDA18C6 و یون Zn^{2+} در حلال استونیتریل ۸۷

شکل ۴- ۱۱- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضور یون Zn^{2+} در حلال استونیتریل ۸۸

شکل ۴- ۱۲- نمایش ساختار شیمیایی ترکیب حاصل از واکنش آزاکراون اترها با کاتیون رادیکال ۸۹

شکل ۴- ۱۳- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضورDA15C5 در حلال استونیتریل ۹۰

شکل ۴- ۱۴- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضورDA15C5 و یون Zn^{2+} در حلال استونیتریل ۹۰

شکل ۴- ۱۵- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول در حضور DA15C5 درسرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۹۱

شکل ۴- ۱۶- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضورA15C5 در حلال استونیتریل ۹۲

شکل ۴- ۱۷- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضور A15C5 و یون Zn^{2+} در حلال استونیتریل ۹۲

شکل ۴- ۱۸- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول در حضور A15C5 درسرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۹۳

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۴- ۱۹- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضور آزاکراون اترها و یون Ni^{2+} در حلال استونیتریل ۹۴

شکل ۴- ۲۰- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضور یون Ni^{2+} در حلال استونیتریل ۹۶

شکل۴- ۲۱- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضور آزاکراون اترها و یون Cd^{2+} در حلال استونیتریل ۹۷

شکل ۴- ۲۲- ولتاموگرام چرخه‌ای کتکول در حضور و عدم حضور یون Cd^{2+} در حلال استونیتریل ۹۸

شکل ۴- ۲۳- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده برای مکانیسم ECCE(E)C در ثابت سرعت‌های مختلف واکنش شیمیایی ۱۰۶

شکل ۴- ۲۴- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده برای مکانیسم ECCE(E)C در سرعت‌های مختلف واکنش شیمیایی ۱۰۷

شکل ۴- ۲۵- بررسی تأثیر نسبت غلظت گونه‌های D به B بر شکل ولتاموگرام چرخه‌ای شبیه‌سازی شده ۱۰۸

شکل ۴- ۲۶- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده برای مکانیسم ECCE(E)C در سرعت‌های روبش متفاوت ۱۰۹

شکل ۴- ۲۷- ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده و تجربی برای کتکول در حضور DA18C6 و A15C5 با نسبت۱:۱ در حلال استونیتریل..... ۱۱۰

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۳- ۱- ثابت ظاهری سرعت هموژن برای کتکول با آزاکراون اترها بر اساس تغییر pH ۶۷

جدول ۳- ۲- ثابت ظاهری سرعت هموژن برای ۳- متیل کتکول با آزاکراون اترها بر اساس تغییر pH ۶۷

جدول ۳- ۳- ثابت ظاهری سرعت هموژن برای ۳- متوکسی کتکول با آزاکراون اترها بر اساس تغییر pH ۶۸

جدول ۳- ۴- ثابت ظاهری سرعت هموژن برای ۲،۳- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید

با آزاکراون اترها بر اساس تغییر pH ۶۸

جدول ۴- ۱- ثابت ظاهری سرعت هموژن برای کتکول با آزاکراون اترها در حلال استونیتریل ۱۱۱

جدول ۴-۲- ثابت تشکیل کمپلکس آزاکراون اترها و کاتیون‌ها ۱۱۳

مقدمه

رشد الکتروشیمی تجزیه‌ای در سالهای اخیر، به عنوان شاخه‌ای با دو ویژگی بنیادی و کاربردی از شیمی تجزیه، در مقایسه با اکثر شاخه‌های آن بسیار وسیع و چشمگیر بوده است. این امر از یک سو به ماهیت تلفیق پذیری الکتروشیمی تجزیه‌ای با دیگر رشته‌های علوم، مانند زیست شناسی، پزشکی و الکترونیک مربوط می‌شود و از سوی دیگر از ویژگی‌های کاربردی شیوه‌های مبتنی بر الکتروشیمی تجزیه‌ای، نظیر دقت، حساسیت بالا، سهولت اجرا، برگزیدگی، سرعت عمل و کم هزینه بودن، در مقایسه با برخی روش‌ها، نشأت می‌گیرد [۱]. روش‌های الکتروشیمیایی به طور گسترده‌ای برای مطالعه انواع واکنش‌های ترکیبات آلی و معدنی با بدست آوردن اطلاعات ترمودینامیکی و سینتیکی، در خیلی از حلال‌ها قابل کاربردند. از طرفی به وسیله این روش‌ها می‌توان گونه‌های مطلوب را در نزدیکی سطح الکترود (توسط واکنش‌های انتقال الکترون) سنتز و سپس فوراً شناسایی و تجزیه نمود [۲].

این پایان‌نامه شامل چهار فصل می‌باشد: در فصل اول، چگونگی استفاده از ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی واکنش‌های شیمیایی همراه با واکنش‌های الکتروشیمیایی و مروری بر واکنش‌های الکتروشیمیایی کتکول‌ها توضیح داده شده است. در فصل دوم به طور مختصر به مواد شیمیایی و دستگاههای مورد نیاز اشاره شده است. در فصل سوم رفتار الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور برخی آزاکراون اترها به عنوان نوکلئوفیل در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است و پارامتر ثابت سرعت شیمیایی هر یک از واکنش‌ها با استفاده از شبیه‌سازی شرایط تجربی و تئوری، با کمک برنامه شبیه‌سازی موجود (Digielch) تخمین زده و ارائه شده‌اند. در فصل چهارم نیز رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور برخی از آزاکراون اترها و یون‌های فلزی در استونیتریل مورد بررسی قرار گرفته است و همچنین ثابت تشکیل کمپلکس بین کاتیون‌ها و آزاکراون اترها محاسبه شده است.

فصل اول

مقدمه