

صلى الله عليه وسلم

دانشگاه یزد

درجه کارشناسی ارشد

شیمی تجزیه

در حضور بررسی رفتار الکتروشیمیایی برخی مشتقات کتکول
نوکلئوفیلها و الکتروسنتز مشتقات جدید کتکول

اساتید راهنما:

دکتر محمد مظلوم اردکانی

دکتر داود نعمت‌الهی

استاد مشاور: دکتر علی بنویدی

پژوهش و نگارش: علیرضا خوشرو

شهریور ۱۳۸۹

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

آنان که وجودم برایشان همه نبع بود و وجودشان برایم همه مهر. آنان که فروغ نگاهشان، گرمی کلامشان و روشنی

رویشان سرمایه جاودانی زندگیم است. آنان که راستی قائم در سلگتی قاتشان تجلی یافت. در برابر وجود کریشان بادی

ملو از عشق و محبت بردستانشان بوسه می زنم.

و تقدیم به خواهر و برادران عزیزم

که شریک لحظه های تلخ و شیرین زندگی ام بودند.

شکر و قدردانی:

سپاس پروردگار مهربان را که به یاری او هیچ تلاشی به بار نمی‌نشیند. صمیمانه‌ترین شکر خود را به استاذ راهنمای بزرگوارم جناب آقای

دکتر محمد مظلوم اردکانی و جناب آقای دکتر داود نعمت الهی تقدیم می‌کنم که مرا از راهنمایی‌های خود بهره‌مند ساخته و از هیچ کمک و

مساعدتی دریغ نفرمودند.

از استاد مشاور ارجمندم جناب آقای دکتر علی بنویدی کمال شکر را دارم.

از استاذ محترم جناب آقای دکتر حمید رضا زارع مهرجردی و دکتر محمد عبداللہی که زحمات داور این پایان نامه را بر عهده

داشتند، شکر می‌کنم.

بمخنین از دوستان عزیزم که مراد طی این دوره همراهی و تشویق نموده‌اند.

چکیده

امروزه الکتروشیمی به عنوان یک شاخه از علم شیمی توانسته است خود را در تمامی گرایش‌های این علم به ویژه شیمی تجزیه به خوبی نشان دهد. از جمله زمینه‌های مطرح در الکتروشیمی استفاده از آن در سنتز ترکیبات مختلف به ویژه ترکیبات آلی است که تحت عنوان الکتروسنتز شناخته می‌شود. بررسی الکتروشیمیایی ترکیبات آلی در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف و استفاده از نتایج آن در سنتز الکتروشیمیایی ترکیبات آلی به دلیل مزیت‌های ویژه، مورد توجه بوده است.

در این کار پژوهشی اکسایش الکتروشیمیایی یک مشتق سنتزی جدید به تنهایی و در حضور β -دی‌کتون‌ها با استفاده ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری بررسی شده است. نتایج نشان داد که ارتوکینون حاصل از اکسایش، ترکیب ناپایداری است و می‌تواند به عنوان یک پذیرنده مایکل تحت تاثیر نوکلئوفیل‌های مختلف قرار بگیرد و در چارچوب واکنش افزایشی ۱ و ۴ مایکل به ترکیبات مختلفی تبدیل گردد. الکترولیز این ترکیبات نیز با استفاده از اطلاعات ولتامتری چرخه‌ای انجام شد. مکانیسم اکسایش با اطلاعات مربوط به ولتاموگرام‌ها و کولومتری استخراج شد.

در قسمت بعدی با داده‌های تجربی و داده‌های حاصل از شبیه‌سازی ولتاموگرام‌ها ثابت سرعت واکنش شیمیایی با β -دی‌کتون‌ها بررسی شد. و از آن برای مقایسه قدرت هسته‌دوستی استفاده شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول.....
۲	۱-۱- تاریخچه.....
۳	۲-۱- اهمیت و مزایای الکتروسننتز.....
۵	۳-۱- مطالعه واکنش‌های الکترودی.....
۵	۱-۳-۱- ولتامتری چرخه‌ای.....
۷	۲-۳-۱- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای به دست آمده برای سیستم‌های مختلف.....
	۴-۱- مطالعه مکانیسم واکنش‌های همگن همراه در الکتروسننتز ترکیبات آلی با استفاده از تکنیک
۸	ولتامتری چرخه‌ای.....
۱۰	۱-۴-۱- مکانیسم CE.....
۱۱	۲-۴-۱- مکانیسم EC.....
۱۳	۳-۴-۱- مکانیسم ECE.....
۱۴	۵-۱- کتکول‌ها.....
۱۴	۱-۵-۱- برخی خواص بیولوژیکی کتکول‌ها.....
۱۶	۲-۵-۱- فرایند اکسیداسیون کتکول و واکنش‌های همراه آن.....

- ۱-۵-۳- پارامترهای تعیین کننده مکانیسم واکنش کتکولها.....۱۹
- ۱-۶- بنزوفورانها: ساختار و خواص.....۱۹
- ۱-۷-۱- β دی کتونها.....۲۰
- ۱-۸- مروری بر کارهای انجام شده بر روی کتکولها.....۲۲
- ۱-۸-۱- تشکیل پیوند C-C.....۲۲
- ۱-۸-۲- تشکیل پیوند C-N.....۲۳
- ۱-۸-۳- تشکیل پیوند C-S.....۲۳
- ۱-۸-۴- تشکیل پیوند C-P.....۲۴
- ۱-۸-۵- تشکیل پیوند C-O.....۲۴
- ۱-۸-۶- تشکیل پیوند C-C C-O.....۲۵
- ۱-۸-۷- تشکیل پیوند C-N C-S.....۲۶
- ۱-۸-۸- تشکیل پیوند C-O C-O.....۲۶
- ۱-۸-۹- تشکیل پیوند C-N C-N.....۲۷
- ۱-۹- استفاده از روشهای ریاضی برای ارائه نظریه‌ای در مورد آزمایش‌های الکتروشیمیایی.....۲۷
- ۱-۹-۱- روش‌های کامپیوتری (محاسباتی).....۲۸
- ۱-۹-۲- شبیه سازی کامپیوتری ولتاموگرامها و تعیین ثابت سرعت واکنش شیمیایی.....۲۹
- ۱-۱۰- اهداف پروژه.....۳۰

۳۱	فصل دوم.....
۳۳	۱-۲- مواد شیمیایی.....
۳۳	۲-۲- دستگاه‌ها.....
۳۴	۳-۲- تهیه محلول‌ها و بافرهای مورد استفاده.....
۳۵	۴-۲- شبیه سازی ولتاموگرام‌های تجربی.....
۳۷	فصل سوم.....
۳۹	۱-۳- سنتز 4-(1,3-dithiolan-2-yl)benzene-1,2-diol.....
۳۹	۲-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی DITHBD.....
۳۹	۱-۲-۳- مقایسه رفتار الکتروشیمیایی DIBZ با DITHBD.....
۴۲	۲-۲-۳- بررسی تاثیر pH.....
	۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی 4-(1,3-dithiolan-2-yl)benzene-1,2-diol در حضور
۴۷	β-دی‌کتون‌ها.....
	۱-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی 4-(1,3-dithiolan-2-yl)benzene-1,2-diol در حضور
۴۷	استیل استون.....
۴۷	۱-۱-۳-۳- بررسی تاثیر pH.....
۵۵	۲-۱-۳-۳- بررسی واکنش با آزمون‌های تشخیصی.....
۵۹	۳-۱-۳-۳- پیشنهاد مکانیسم.....

۲-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی 4-(1,3-dithiolan-2-yl)benzene-1,2-diol در حضور

دایمدون.....۶۳

۳-۳-۲-۱- بررسی تاثیر pH.....۶۳

۳-۳-۲-۲- بررسی واکنش با آزمون‌های تشخیصی.....۶۹

۳-۳-۲-۳- پیشنهاد مکانیسم.....۷۳

۳-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی 4-(1,3-dithiolan-2-yl)benzene-1,2-diol در حضور

۴- هیدروکسی کومارین.....۷۷

۳-۳-۳-۱- بررسی تاثیر pH.....۷۷

۳-۳-۳-۲- بررسی واکنش با آزمون‌های تشخیصی.....۸۲

۳-۳-۳-۳- پیشنهاد مکانیسم.....۸۷

۴-۳- شبیه‌سازی کامپیوتری ولتاموگرام‌ها و تعیین ثابت سرعت واکنش شیمیایی β -دی‌کتونها و

DITHBD.....۸۸

۳-۵- مقایسه رفتار استیل‌استون، دایمدون و ۴-هیدروکسی کومارین به عنوان هست دوست.....۹۱

۳-۶- نتیجه‌گیری.....۹۴

پیوست.....۹۵

مراجع.....۱۰۳

فهرست طیف‌ها

عنوان	صفحه
طیف شماره ۱- طیف FT-IR ترکیب ۱.	۹۷
طیف شماره ۲- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱.	۹۷
طیف شماره ۳- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱.	۹۸
طیف شماره ۴- طیف FT-IR ترکیب ۱۰.	۹۸
طیف شماره ۵- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۰.	۹۹
طیف شماره ۶- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۰.	۹۹
طیف شماره ۷- طیف FT-IR ترکیب ۱۴.	۱۰۰
طیف شماره ۸- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۴.	۱۰۰
طیف شماره ۹- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۴.	۱۰۱
طیف شماره ۱۰- طیف FT-IR ترکیب ۱۶.	۱۰۱
طیف شماره ۱۱- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۶.	۱۰۲
طیف شماره ۱۲- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۱۶.	۱۰۲

فصل اول

مقدمه‌ای بر واکنش‌های الکتروشیمیایی و

الکتروسنتز

تاریخ الکتروشیمی ترکیبات آلی به کاربرد الکتروشیمی به عنوان ابزاری برای مطالعه واکنش‌های آلی برمی‌گردد. واکنش کلب^۱ که در جریان آن از دکربوکسیلاسیون الکتروشیمیایی یون‌های کربوکسیلات رادیکال‌های آزاد بوجود می‌آیند، سرآغازی بر سنتزهای الکتروشیمیایی است. در سال ۱۹۴۰ در یک تکنگاشت تدوین شده توسط فیچر^۲ [۱] اطلاعات مهمی در ارتباط با سنتزهای الکتروشیمیایی ارائه شد. در جریان سالهای ۶۵-۱۹۵۵، تلاش‌های چشمگیری برای معرفی مفاهیم الکتروشیمی برای سنتز مواد آلی به عمل آمد. نمونه‌هایی از نتایج تحقیقات در زمینه سنتزهای الکتروشیمیایی، طراحی و ایجاد کارخانجات بزرگی توسط مونسانتو^۳ برای تولید آدیپونیتریل از طریق جفت شدن آکریلونیتریل کاهش یافته به طریقه الکتروشیمیایی و تولید موفقیت‌آمیز و تجاری تترااتیل سرب توسط نالکو^۴ بود. در سال ۱۹۶۰ پیشرفت‌های مهمی در تئوری واکنش‌های الکتروارگانیک بوجود آمد که به اندازه‌گیری ثابت‌های الکتروشیمیایی ترکیبات آلی و تعیین مکانیسم واکنش‌های الکتروارگانیک منجر گردید. نتایج جالب بدست آمده در این دهه در تکنگاشت‌های متعددی ارائه شده است [۲-۵].

در سال ۱۹۷۰ مفاهیم و روش‌های جدید دیگری نیز در زمینه‌ی سنتزهای آلی بوجود آمد. این مفاهیم شامل «تبدیل دو قطبی» ارائه شده که توسط سیبج^۵ و کوری^۶ است که از اهمیت اساسی برخوردار است و به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. از سال ۱۹۸۰ با روشن شدن کارآیی روش‌های الکتروشیمیایی در سنتز ترکیبات آلی، بسیاری از روش‌های شیمیایی با روش‌های مستقیم یا غیرمستقیم الکتروشیمیایی جایگزین شدند که در روش‌های غیرمستقیم از حامل‌های الکترون استفاده می‌گردد [۳].

-
1. Kolb
 2. Fischeer
 3. Monsaunto
 4. Nalco
 5. Seebach
 6. Corey
 7. Randles-sevcik equation

با این روش‌ها می‌توان گونه‌های مطلوب را در نزدیکی سطح الکتروود (توسط واکنش‌های انتقال الکترون) سنتز و سپس شناسایی و تجزیه نمود. کارآیی روش‌های الکتروشیمی در سنتز ترکیبات آلی سبب شده است تا بسیاری از روش‌های شیمیایی با روش‌های مستقیم الکتروشیمیایی جایگزین شوند. با پیشرفت تکنولوژی الکترولیز، شامل به وجود آوردن انواع سل‌ها و روش‌های اجرایی گوناگون سنتز الکتروشیمیایی ترکیبات پیچیده ممکن شده است.

۱-۲- اهمیت و مزایای الکتروسنتز

مهمترین دلایلی که باعث شده است الکتروسنتز به عنوان یک روش قدرتمند در سنتز ترکیبات آلی به کار برده شود عبارتند از:

۱- واکنش‌های الکتروشیمیایی تحت شرایط ملایم نظیر دمای اتاق، فشار اتمسفر و با استفاده از جریان الکتریکی انجام می‌شوند [۶].

۲- الکتروسنتز تکنیکی سازگار با محیط زیست است. در الکتروسنتز فرآیند انتقال الکترون در سطح الکتروود جایگزین معرف‌های اکسنده و کاهنده می‌شود. این معرف‌ها در سنتزهای شیمیایی معمولی استفاده می‌شوند و در بسیاری موارد خطرناک و سمی می‌باشند. بنابراین الکتروسنتز این امکان را می‌دهد که ترکیبات آلی بدون تولید ضایعات و مواد آلوده کننده محیط زیست تولید شوند [۷].

۳- محصولات تولید شده توسط روش الکتروسنتز بسیار برجسته و مهم هستند، بدین معنی که بسیاری از موادی که به وسیله روش‌های شیمیایی تولید نشده یا بسیار مشکل تولید می‌شوند و برای تهیه آنها به مراحل زیادی نیاز است، به راحتی تولید می‌شوند. رادیکال‌های آنیونی بسیار واکنش‌پذیر مثل: رادیکال‌های هیدروکسیل یا پراکسید، رادیکال‌های آنیونی CO_2 ، اتم‌های

هیدروژن، هیدریدهای فلزی و هالوژن‌ها که تولید آنها با روش‌های شیمیایی بسیار مشکل است، با روش‌های الکتروشیمیایی به راحتی تولید می‌شوند [۸].

۴- شرایط واکنش می‌تواند با اصلاح سطح الکتروود بهبود یابد که همین امر باعث بهتر شدن پیشرفت واکنش می‌شود.

۵- به وسیله کنترل پتانسیل اعمال شده در الکترولیز، تنوع در تشکیل محصول امکان پذیر می‌گردد [۹].

۶- راندمان انرژی بسیار بالا است و محصولات تولید شده اغلب خالص‌ترند [۱۰].

۷- گزینش پذیری بی‌نظیر، هم‌چون گزینش‌پذیری شیمیایی و فضایی در واکنش‌های الکتروارگانیک، به علت تشکیل گونه‌های فعال در ناحیه حد واسط بین محلول-الکتروود ممکن می‌گردد، همچنین از طریق اصلاح الکتروود می‌توان گزینش‌پذیری شیمیایی و فضایی را ممکن کرد [۱۱].

۸- به دلیل متغیر بودن سابستریت در نتیجه مبادله الکترون، انجام واکنش بین یک الکترون دوست با الکترون دوست دیگر و یا یک هسته دوست با هسته دوست دیگر، امکان پذیر می‌گردد [۱۲].

۹- الکتروودها به عنوان کاتالیزورهای هتروژن بعد از واکنش به راحتی از محیط واکنش جدا می‌گردند.

۱۰- مقیاس واکنش به راحتی قابل کنترل است.

۱۱- می‌توان موادی در مقیاس نانو به طریق پلیمر شدن الکتروشیمیایی تهیه کرد، بدین ترتیب الکتروشیمی با نانو تکنولوژی ارتباط می‌یابد.

البته همان‌گونه که از موارد ذکر شده در بالا برمی‌آید عوامل زیادی می‌توانند در این‌گونه سنتزها دخالت داشته باشند که در نتیجه، این اندازه مزایا و گوناگونی را سبب شده‌اند. عوامل مهم

در سنتزهای الکتروشیمیایی تحت عنوان عوامل کلیدی شناخته شده‌اند عبارتند از: جنس الکتروُد، حلال و الکترولیت، غلظت گونه الکترواکتیو، دما و فشار، سیستم انتقال جرم و طرح سل.

۱-۳- مطالعه واکنش‌های الکتروُدی

۱-۳-۱- ولتامتری چرخه‌ای

در میان بسیاری از تکنیک‌های ارائه شده برای مطالعه واکنش‌های شیمیایی، ولتامتری چرخه‌ای تکنیک پرکاربردتری است. کاربرد آن آسان است، در بین دستگاه‌های تجاری به راحتی قابل دسترس است و وسیله مناسبی برای به دست آوردن اطلاعات درباره سیستم‌های پیچیده می‌باشد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مشابه استفاده از طیف NMR برای مشخص کردن ساختار، امروزه اغلب برای تعیین خواص ردوکس ترکیبات آلی به کار می‌روند [۱۳]. بازده زمانی ولتامتری چرخه‌ای با سرعت روبش تعیین می‌شود، برای مثال، افزایش سرعت روبش بازه زمانی تجربی را کاهش می‌دهد. بنابراین، یک پارامتر مهم در تعیین اثر واکنش شیمیایی نسبت ثابت سرعت واکنش شیمیایی به سرعت روبش، k/v ، است و اثر سرعت روبش در ولتاموگرام‌های مکانیسم‌های الکتروشیمیایی، متفاوت ظاهر می‌شود. ولتامتری چرخه‌ای شامل روبش خطی پتانسیل یک الکتروُد کار ساکن (در یک محلول بی حرکت) با استفاده از یک برنامه پتانسیلی مثلثی است (شکل ۱-۱).

در طی روبش پتانسیل، پتانسیواستات جریان را گزارش می‌کند و منحنی جریان-پتانسیل یک ولتاگرام چرخه‌ای نام می‌گیرد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای یک تابعی از زمان و یک سری پارامترهای فیزیکی و شیمیایی هستند. فرض شده که در اول فقط فرم O وجود دارد. بنابراین در ابتدا یک روبش پتانسیل منفی برای نیم سیکل اول انتخاب می‌شود. یک جریان کاتدی شروع می‌شود، سپس افزایش یافته تا اینکه به شکل یک پیک می‌شود. سپس جهت روبش پتانسیل عکس شده و