

۱۰۲۱



دانشکده شیمی

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
در رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان:

اکسیداسیون مشتقات کتکول در حضور

$N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین

استاد راهنما:

پروفسور داود حبیبی

۱۳۸۸/۱۱/۱۵

استاد مشاور:

پروفسور داود نعمت‌اللهی

وزارت اطلاعات مرکز علمی آزاد  
تبریز

پژوهشگر:

پریسا ابوالفتحی

اسفند ۱۳۸۶

۱۳۱۵۰۲

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان نامه در مجلات، کنفرانس‌ها و یا سخنرانی‌ها، باید نام دانشگاه بوعلی سینا یا اساتید راهنمای پایان نامه و نام دانشجو با ذکر ماخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



دانشگاه علی سینا

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد  
شیمی آلی

تحت عنوان:

اکسیداسیون مشتقات کتکول در حضور  
 $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین

استاد راهنما:

پروفسور داود حبیبی

استاد مشاور:

پروفسور داود نعمت‌اللهی

توسط:

پریسا ابوالفتحی

کمیته ارزیابی پایان‌نامه:

استاد شیمی آلی

۱- استاد راهنما: پروفسور داود حبیبی

استاد شیمی تجزیه

۲- اساتید مشاور: پروفسور داود نعمت‌اللهی

استاد شیمی آلی

۳- استاد مدعو: پروفسور محمد علی زلفی گل

دانشیار شیمی آلی

۴- استاد مدعو: دکتر رامین قربانی واقعی

استادیار شیمی تجزیه

۵- استاد مدعو: دکتر مهدی هاشمی

اسفند ۱۳۸۶



جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد  
پریسا ابوالفتحی در رشته شیمی (گرایش آلی)

تحت عنوان:

## اکسیداسیون مشتقات کتکول در حضور N-ایزوپروپیل اتیلن دی آمین

به ارزش ۸ واحد در روز سه شنبه ۱۳۸۶/۱۲/۷ ساعت ۱۰ در محل سالن آمفی تئاتر (۲)  
دانشکده علوم و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره ۱۷/۲  
و درجه عالی به تصویب رسید.

هیأت داوران:

- ۱- استاد راهنما: پروفسور داود حبیبی
  - ۲- استاد مشاور: پروفسور داود نعمت‌اللهی
  - ۳- استاد مدعو: پروفسور محمد علی زلفی گل
  - ۴- استاد مدعو: دکتر رامین قربانی واقعی
  - ۵- استاد مدعو: دکتر مهدی هاشمی
- استاد شیمی آلی  
استاد شیمی تجزیه  
استاد شیمی آلی  
دانشیار شیمی آلی  
استادیار شیمی تجزیه

اسفند ۱۳۸۶

## به نام خدای بزرگ

سپاس مهربان خدای را که ناگفته را می شنود، نادیده را می بیند و پنهان بر او آشکار است.  
پروردگاری که از حضورش زندگیم عطر آگین شده و به نورش راهم روشن و با پرستشش،  
جان را آرام می کنم. یگانه خالق که آفرید مرا، رشد داد مرا و هدایت می کند

مرا به سوی خودش و بالم می دهد برای رسیدن به اوج

مقصودی که نیست از او هست می شود

و پایان از او آغاز می یابد.

خداوند بخشنده مهربان

تقدیم به:

پدر بزرگوارم

که لحظه لحظه زیستتم را در سایه بزرگواری و دانایی اش آسودم و وجود پر افتخارش  
سایه ایست جاودانه بر فراز سر بلندیهای من.

و مادر مهربانم

که مفهوم بی دریغ مهربانی و صداقت است. او که دلخوشی های امروزم را مدیون دلوایسی های  
همیشگی اش هستم.

باتشکر از:

برادر عزیزم، رضا

به پاس همراهی ها

پشتیبانی ها

ودلگرمی هایش

## پروردگارا

به پیشگاه پاک و مقدست تقدیم می‌دارم که بندگی فقط و فقط تو را سزده، آنچه داده‌ای بیشتر از شایستگی من است، گر چه در خور بخشندگی تو است.

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای پروفیسور حبیبی به خاطر تمام محبت‌ها، راهنمایی‌های ارزنده و سعه صدرشان و زحمات فراوانی که برای من کشیدند و به خاطر هر آنچه که از ایشان یاد گرفته‌ام بینهایت سپاسگزارم.

از استاد مشاور بزرگوارم، جناب آقای پروفیسور نعمت‌اللهی به خاطر راهنمایی‌ها و محبت‌هایشان سپاسگزارم.

از اساتید گرانقدر جناب آقای پروفیسور زلفی‌گل، جناب آقای دکتر قربانی و جناب آقای دکتر هاشمی که زحمت دآوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند، سپاسگزارم.

از دوستان بسیار عزیزم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی تجزیه، شیمی فیزیک، شیمی آلی، شیمی معدنی و شیمی کاربردی، به خاطر همراهی‌های همیشگی‌شان بسیار سپاسگزارم.

از اساتید گروه شیمی و همکاری صمیمانه خانم رنجبران و آقای زبر جدیان سپاسگزارم.

و با تشکر از همه عزیزانی که ذکر نامشان مقدور نیست.



نام خانوادگی: ابوالفتحی	نام: پریسا
عنوان پایان نامه: اکسیداسیون کتکول ها در حضور ان-ایزوپروپیل اتیلن دی آمین	
استاد راهنما: پروفسور داود حبیبی	استاد مشاور: پروفسور داود نعمت الهی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
دانشگاه: بوعلی سینا همدان	دانشکده: شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۶/۱۱/۷	گرایش: آلی
	تعداد صفحه: ۵۳
کلید واژه ها: کتکول ها، $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین، کینوکسالیلن دی اون ها	
<p><b>چکیده</b></p> <p>بررسی های انجام شده در زمینه اکسیداسیون کتکول و مشتقات آن نشان می دهد که ارتوکینون های حاصل، ترکیبات ناپایداری هستند و می توانند به عنوان یک پذیرنده مایکل، تحت تأثیر نوکلئوفیل های مختلف قرار گیرند. بر این اساس و در این کار تحقیقاتی، اکسیداسیون کتکول، ۳-متوکسی کتکول و ۳-متیل کتکول در محلول آبی و در حضور <math>N</math>-ایزوپروپیل اتیلن دی آمین با استفاده از روش های الکتروشیمیایی و شیمیایی (با پتاسیم هگزا سیانو فرات به عنوان اکسنده) مطالعه شده اند. نتایج این بررسی نشان داد که کتکول ها در محیط بافری به کار رفته به ارتوکینون های مربوطه اکسید می شوند. ارتوکینون ها سپس با <math>N</math>-ایزوپروپیل اتیلن دی آمین وارد واکنش شده و مشتقات کینوکسالیلن دی اون ها را تشکیل می دهند. در تمام بررسی های انجام شده محصولات نهایی پس از جداسازی و خالص سازی، با روش های مختلف اسپکتروسکوپی همچون IR، NMR و Mass شناسایی شده اند.</p>	

فصل اول: مقدمه ای بر الکتروشیمی ترکیبات آلی

- ۱-۱- تاریخچه الکتروسننتز..... ۲
- ۲-۱- اهمیت مطالعه مشتقات کتکول و کینون و کینوکسالین دی اون ..... ۳
- ۳-۱- واکنش های افزایشی به گروه های کربونیلی  $\alpha$  و  $\beta$  ..... ۴
- ۴-۱- تعریف واکنش های الکتروشیمیایی ..... ۶
- ۵-۱- انواع واکنش های الکتروشیمیایی ..... ۶
- ۵-۱-۱- اکسیداسیون آندی ..... ۶
- ۵-۱-۲- احیای کاتدی ..... ۷
- ۶-۱- روش های الکترولیز ..... ۷
- ۶-۱-۱- الکترولیز در پتانسیل ثابت ..... ۷
- ۶-۱-۲- الکترولیز در جریان ثابت ..... ۷
- ۷-۱- مراحل واکنش الکتروسننتز ..... ۸
- ۷-۱-۱- مرحله انتقال الکترون ..... ۸
- ۷-۱-۲- مرحله انجام واکنش شیمیایی ..... ۸
- ۸-۱- مطالعه مکانیسم واکنش ها ..... ۸
- ۸-۱-۱- مکانیسم EC ..... ۸
- ۸-۱-۲- مکانیسم ECE ..... ۹
- ۸-۱-۳- مکانیسم ECEC ..... ۹
- ۹-۱- عوامل موثر در الکتروسننتز ..... ۱۰
- ۹-۱-۱- پتانسیل الکتروود ..... ۱۱

۱۱	۱-۹-۲- الکترولیت
۱۱	۱-۹-۳- حلال
۱۲	۱-۹-۴- جنس الکتروود
۱۲	۱-۱۰- کاربرد ولتامتری چرخه‌ای
۱۳	۱-۱۱- برخی مزایای واکنش‌های الکتروسنتز

### فصل دوم: کارهای تجربی

۱۵	۲-۱- مواد شیمیایی
۱۵	۲-۲- وسایل و تجهیزات
۱۶	۲-۳- تهیه محلول و بافرهای مورد استفاده

### فصل سوم: سنتز مشتقات جدیدی از کینوکسالیین دی اون ها

۱۸	۳-۱- مقدمه
۱۹	۳-۲- بررسی‌های الکتروشیمیایی
۱۹	۳-۲-۱- بهینه‌سازی pH
	۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین با
۲۲	استفاده از تکنیک‌های ولتامتری
	۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳-متیل کتکول در غیاب و در حضور $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی
۲۷	آمین

## فهرست مطالب

عنوان

صفحه

۳-۵- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳-متوکسی کتکول در غیاب و در حضور  $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی

آمین ..... ۳۲

۳-۶- سنتز شیمیایی ..... ۳۷

۳-۷- بحث و نتیجه گیری ..... ۳۷

طیفها ..... ۴۰

منابع ..... ۵۱

چکیده انگلیسی .....  
.....

- ۱-۳- ولتاموگرامهای کتکول در حضور و عدم حضور  $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین در  
 pH=۳..... ۱۹
- ۲-۳- ولتاموگرامهای کتکول در حضور و عدم حضور  $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین در  
 pH=۵..... ۲۰
- ۳-۳- ولتاموگرامهای کتکول در حضور و عدم حضور  $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین در  
 pH=۷..... ۲۰
- ۴-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی مولار کتکول در حضور و عدم حضور  $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی  
 آمین..... ۲۳
- ۵-۳- ولتاموگرامهای کتکول ۱ میلی مولار در حضور و عدم حضور  $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین در  
 سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل..... ۲۳
- ۶-۳- نمودار تابع نسبت جریان‌ها برای کتکول..... ۲۴
- ۷-۳- نمودار تابع نسبت جریان پیک  $C_0$  به  $C_1$ ..... ۲۴
- ۸-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور و عدم حضور  
 $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین..... ۲۷
- ۹-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور و عدم حضور  
 $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین در سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل..... ۲۸
- ۱۰-۳- نمودار تابع نسبت جریان‌ها برای ۳-متیل کتکول..... ۲۸
- ۱۱-۳- نمودار تابع نسبت جریان پیک  $C_0$  به  $C_1$  برای ۳-متیل کتکول..... ۲۹
- ۱۲-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در حضور و عدم حضور  
 $N$ -ایزوپروپیل اتیلن دی آمین..... ۳۲

## فهرست شکل ها

عنوان

صفحه

- 
- ۱۳-۳- ولتاموگرام چرخه ای محلول ۱ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در حضور و عدم حضور  
N-ایزوپروپیل اتیلن دی آمین در سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ..... ۳۳
- ۱۴-۳- نمودار تابع نسبت جریان‌ها برای ۳-متوکسی کتکول ..... ۳۳
- ۱۵-۳- نمودار تابع نسبت جریان پیک  $C_0$  به  $C_1$  برای ۳-متوکسی کتکول ..... ۳۴

# فهرست طیف ها

عنوان

صفحه

---

۴۰	طیف حلال (CDCl <sub>3</sub> )	.....
۴۱	طیف شماره ۱: <sup>1</sup> H NMR محصول ۷a	.....
۴۲	طیف شماره ۲: MS محصول ۷a	.....
۴۳	طیف شماره ۳: FT-IR محصول ۷a	.....
۴۴	طیف شماره ۴: <sup>1</sup> H NMR محصول ۷b	.....
۴۵	طیف شماره ۵: MS محصول ۷b	.....
۴۶	طیف شماره ۶: FT-IR محصول ۷b	.....
۴۷	طیف شماره ۷: <sup>1</sup> H NMR محصول ۷c	.....
۴۸	طیف شماره ۸: MS محصول ۷c	.....
۴۹	طیف شماره ۹: FT-IR محصول ۷c	.....

# فصل اول

## مقدمه و تئوری



## ۱-۱- تاریخچه الکتروسننتز

اولین واکنش الکتروسننتز ترکیبات آلی در سال ۱۸۴۳ توسط کلب<sup>۱</sup> بررسی شد. واکنش شامل اکسیداسیون کربوکسیلیک اسیدها در حلال دی فرمامید با آندی از جنس پلاتین بود [۱]. در سال ۱۹۴۰ در یک بررسی انجام شده توسط فیشر<sup>۲</sup> اطلاعات مهمی در ارتباط با سننتزهای الکتروشیمیایی ارائه شده است. در طی سالهای ۶۵-۱۹۵۵ تلاشهای زیادی جهت معرفی مفاهیم الکتروشیمی برای سننتز مواد آلی توسط بایزر<sup>۳</sup> و همکاران به عمل آمده است، که نمونه‌ای از این پژوهش‌ها در زمینه الکتروشیمیایی، طراحی و ایجاد کارخانجات بزرگی توسط مونسائوتو<sup>۴</sup> برای تولید آدیپو نیتریل از طریق جفت شدن الکتروشیمیایی آکریلونیتریل احیا شده و تولید موفقیت آمیز و تجاری تترا اتیل سرب توسط نالکو<sup>۵</sup> بوده است. 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 [۲-۶]. در سال ۱۹۷۰ مفاهیم و روشهای جدیدی در زمینه سننتزهای آلی بوجود آمد. این مفاهیم شامل تبدیل دو قطبی<sup>۶</sup> ارائه شده توسط سیباخ<sup>۷</sup> و کوری<sup>۸</sup> است که از اهمیت اساسی برخوردار بوده و بطور گسترده مورد توجه قرار گرفته است. از سال ۱۹۸۰ با روشن شدن کارایی روش‌های الکتروشیمیایی در سننتز ترکیبات آلی، بسیاری از روشهای شیمیایی با روشهای مستقیم یا غیر مستقیم الکتروشیمیایی جایگزین شدند که در روش‌های غیر مستقیم از حاملین الکترون استفاده می شود [۷].

- 
1. Kalb
  2. Fichter
  3. Baizer
  4. Monsauto
  5. Nalco
  6. Dipole
  7. Seebach
  8. Corey

پیشرفت در فن آوری الکترولیز نیز در این سالها انجام شد. این پیشرفت ها شامل بوجود آمدن انواع مختلف سل ها و روش های اجرایی گوناگون است که سنتز الکتروشیمیایی ترکیبات آلی پیچیده را ممکن می سازند. در سال ۱۹۶۴ طبقه بندی جالبی توسط نیکولسون<sup>۱</sup> و شاین<sup>۲</sup> با استفاده از نتایج حاصل از مطالعات ولتامتری چرخه ای (CV)<sup>۳</sup> و ولتامتری با روبش خطی (LSV)<sup>۴</sup> روی واکنش های الکترودی صورت گرفت [۸].

### ۱-۲- اهمیت مطالعه مشتقات کتکول و کینون و کینوکسالین دی اون

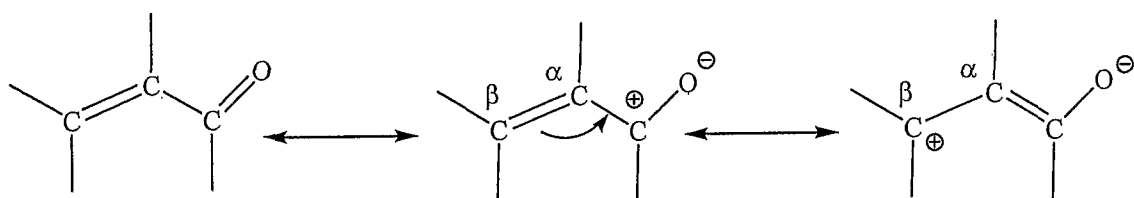
به طور کلی دی ال های آروماتیک و از آن جمله ارتو و پارا دی هیدروکسی بنزن ها به خاطر دارا بودن دو اتم هیدروژن قابل تعویض در ساختار خود به عنوان مولکولهای فعال بیولوژیکی عمل می کنند و می توانند خواص آنتی اکسیدانت داشته باشند [۹ و ۱۰]. کتکول به عنوان یک ارتو دی هیدروکسی بنزن کاربرد های متنوعی در فوتوگرافی، تولیدات لاستیک و رزین و صنعت داروسازی دارد. به علاوه مشتقات کتکول نقش مهمی را در متابولیسم پستانداران ایفا کرده و برخی از آنها به عنوان متابولیت های ثانویه در گیاهان عمل می کنند [۱۱]. اکسید شدن کتکول ها منجر به تولید ترکیبات کینونی می شود که تعداد زیادی از آنها با ساختارهای بزرگ و متنوع در طبیعت یافت شده اند. برخی از کینون ها نقش مهمی را در زنجیره ردوکس انتقال الکترون در سیستم های زنده ایفا می کنند. همچنین برخی از داروهای ضد سرطان مانند دوگسوروبایسین<sup>۵</sup> دانوروبایسین<sup>۶</sup> میتومایسین<sup>۷</sup> شامل ترکیبات کینونی هستند [۱۲-۱۴].

- 
1. Nicholson
  2. Shain
  3. Cyclic Voltammetry
  4. Linear Sweep Voltammetry
  5. Doxorubicin
  6. Danorubicin
  7. Mitomycin

کینوکسالین دی اونها و مشتقاتشان به طور گسترده‌ای در عوامل دارویی مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال این ترکیبات می‌توانند در درمان برخی از بیماری‌های سیستم اعصاب مرکزی از قبیل شیزوفرنی، صرع، درد، اضطراب، آلزایمر و تشنج به کار گرفته شوند [۱۵].

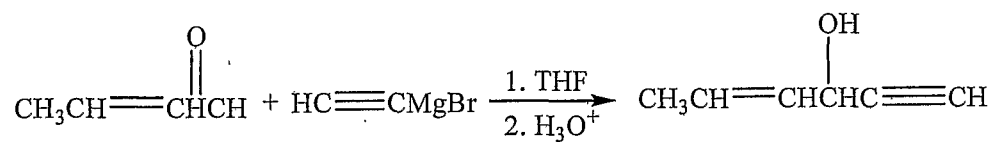
### ۱-۳- واکنش‌های افزایشی به گروه‌های کربونیلی $\alpha$ و $\beta$ سیر نشده [۱۶]

یکی از واکنش‌های مهم شیمی آلی افزایش یک گونه نوکلئوفیلی به یک پیوند چند گانه الکتروفیلی می‌باشد. این واکنش‌ها برای گستره زیادی از انولات‌ها و انامین‌ها کاربرد دارد. بخش الکتروفیلی واکنش معمولاً یک کتون، آلدهید یا استر یا نیتریل  $\alpha$  و  $\beta$  سیر نشده می‌باشد. اینگونه واکنش‌ها، واکنش مایکل خوانده می‌شوند. در این قسمت به بررسی کتون‌های  $\alpha$  و  $\beta$  سیر نشده می‌پردازیم. این دسته از ترکیبات دارای خواص جالبی می‌باشند که نتیجه مزدوج شدن پیوند دو گانه کربن با گروه کربونیل می‌باشد. پیوندهای دو گانه کربن-کربن و کربن-اکسیژن با هم همپوشانی کرده و یک سیستم غیر مستقر را در سطح مولکول به وجود می‌آورند. در ترکیبات کربونیلی  $\alpha$  و  $\beta$  سیر نشده دو محل نوکلئوفیلی وجود دارد، اتم کربن  $\beta$  و اتم کربن کربونیلی، شکل (۱-۱) فرم‌های رزونانسی یک کتون  $\alpha$  و  $\beta$  سیر نشده را نشان می‌دهد.



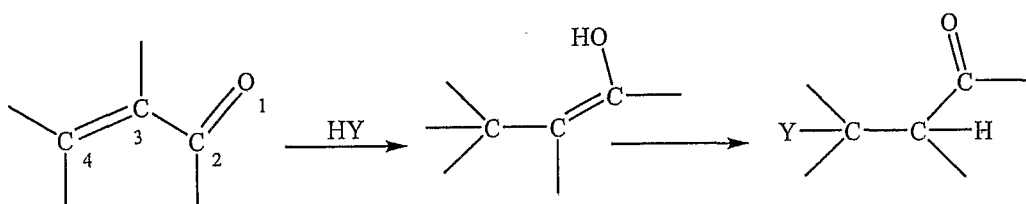
شکل (۱-۱): فرم‌های رزونانسی یک کتون  $\alpha$  و  $\beta$  سیر نشده

همانطور که در شکل مشاهده می شود، گروه کربونیل دانسیته بار الکترونی  $\pi$  پیوند دوگانه و گروه کربونیلی را به سمت خود می کشد و همین امر سبب مثبت شدن کربن  $\beta$  می شود. نوکلئوفیل هایی از قبیل واکنشگرهای گرینیارد و ترکیبات آلی فلزی، گروه کربونیلی را مورد واکنش قرار می دهند، اینگونه واکنش ها به افزایش ۱ و ۲ معروف هستند. معادله (۱-۱) مثالی از این دسته از واکنش هاست.



معادله (۱-۱)

دسته ای دیگر از نوکلئوفیل ها مانند آمین ها و آنیون های سولفید، پیوند کربن-کربن را مورد حمله قرار می دهند، این واکنش ها به کمک حد واسط انول پیش می روند و به افزایش مایکل یا افزایش ۱ و ۴ معروف هستند شکل (۲-۱).

شکل (۲-۱): واکنش یک کتون  $\alpha$  و  $\beta$  سیر نشده