



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی تجزیه

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی داروی دی پیریدامول در حضور
و غیاب ۲- مرکاپتوبنزنوتیازول

نگارش:

جعفر احمدی نو

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل تماری

استاد مشاور:

پروفسور داود نعمت الهی

بهمن ماه ۱۳۸۹

الحمد لله رب العالمين
والصلاة والسلام على
سيدنا محمد وآله الطيبين
الطاهرين المعصومين
الاجم
الحمد لله رب العالمين
والصلاة والسلام على
سيدنا محمد وآله الطيبين
الطاهرين المعصومين
الاجم



دانشکده علوم پایه

مرکز همدان

پایان نامه

برای دریافت مدرک کارشناسی ارشد

رشته شیمی تجزیه

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی داروی دی پیریدامول در حضور
و غیاب ۲- مریکاپتوبنزنوتیازول

نگارش:

جعفر احمدی نو

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل تماری

استاد مشاور:

پروفسور داود نعمت الهی

بهمن ماه ۱۳۸۹

تاریخ:/...../.....

شماره:



بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

جلسه دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد آقای جعفر احمدی نو دانشجوی رشته شیمی تجزیه به شماره دانشجویی ۸۷۰۰۰۳۷۱۲ تحت عنوان « اکسیداسیون الکتروشیمیایی داروی دی پیریدامول در حضور و غیاب ۲-مرکاپتوبنزوتیازول» با حضور هیات داوران در روز دوشنبه مورخ ۱۳۸۹/۱۱/۱۸ ساعت ۱۰ صبح در محل سالن دفاع ساختمان جدید آموزش مرکز پیام نور همدان برگزار شد و پس از بررسی، پایان نامه مذکور با نمره به عدد ۱۹/۶۴ به حروف نوزده و شصت و چهارصدم با درجه عالی مورد تایید واقع شد.

ردیف	نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبہ علمی	دانشگاه	امضاء
۱	دکتر اسماعیل تماری	استاد راهنما	استاد یار	پیام نور	
۲	پروفسور داود نعمت الهی	استاد مشاور	استاد	بوعلی سینا	
۳	دکتر رضا آزادبخت	استاد داور داخلی	استاد یار	پیام نور	
۴	دکتر عباس امینی منش	استاد داور داخلی	استاد یار	پیام نور	
۵	دکتر زهرا رستمی	نماینده گروه علمی	استاد یار	پیام نور	
6	دکتر عباس امینی منش	مدیر تحصیلات تکمیلی	استاد یار	پیام نور	

با تمام وجود تقدیم به:

مادر عزیزم به خاطر محبت های بی دریغش

پدرم

ای کاش می بود

همسر مهربانم که شمیم دل انگیز عطر محبتش رحم و راهم بود

و فرزندان عزیزم پوریا و پارسا که زیبایی بنجدایشان امید بخش راهم بود

نخستین سپاس به پیشگاه حضرت دوست، که هر چه داریم از سر لطف اوست.

سپاس بی پایان خود را نثار کسانی می نمایم که در پناه مهر و محبت و با حمایت هایشان، راه زندگی برایم هموار و موفقیت ها دست یافتنی گشت.

سزاوار است از تمامی عزیزانی که در انجام این پروژه مرا یاری کردند سپاسگزاری نمایم.

از مادر عزیزم که دلخوشی های امروزم را مدیون دلواپسی ها و انتظارهای همیشگی شان هستم، نهایت احترام و سپاس را دارم.

از همراهان همیشگی زندگی ام، همسر مهربانم و فرزندان دلبندم پوریا و پارسا که در سایه سار مهربانی شان راه را هموار دیدم بی نهایت سپاسگزارم.

حس می کنم چیزی ورای یک وظیفه عادی مرا تشویق به امتنان از فردی می نماید که مرا به سوی درست فکر کردن، درست عمل کردن و درست نتیجه گرفتن سوق داد: استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر اسماعیل تماری که خالصانه از ایشان سپاسگزارم.

از استاد مشاور بزرگوارم، جناب آقای پروفیسور داود نعمت الهی به خاطر تمام محبت ها و کمک هایشان سپاسگزارم.

از مدیر محترم تحصیلات تکمیلی، جناب آقای دکتر عباس امینی منش که زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را پذیرفتند، تشکر می نمایم.

از اساتید بزرگوار، جناب آقای دکتر رضا آزاد بخت و خانم دکتر زهرا رستمی که به عنوان داوران داخلی زحمت مطالعه و داوری این پایان نامه را پذیرفتند، قدردانی می نمایم.

از اساتید محترم، دکتر یگانه، دکتر حبیبی، دکتر صابونچی و دکتر کی پور، تشکر و قدردانی می کنم.

در پایان از دوستان عزیزم در آزمایشگاه کنترل کیفیت و واحد تحقیق و توسعه مجتمع آب سنگین اراک، بخصوص خانم دادپو، سپاسگزارم.

جعفر احمدی نو

بهمن ۱۳۸۹

چکیده

عنوان:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی داروی دی پیریدامول در حضور و غیاب ۲-مرکاپتوبنزوتیازول

هدف:

هدف از انجام این پژوهش، بررسی رفتار و مکانیسم اکسیداسیون و احیای داروی دی پیریدامول در حضور ۲-مرکاپتوبنزوتیازول در محیط آلی و تعیین تعداد الکترون های در گیر در واکنش های الکتروشیمیایی می باشد

روش تحقیق و نتیجه گیری:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی داروی دی پیریدامول در حضور و غیاب ۲-مرکاپتوبنزوتیازول به وسیله ولتامتری چرخه ای بر روی الکتروود پلاتین و کولومتری در پتانسیل ثابت، در حلال آلی اتانول/استونیتریل (۱+۴) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج ولتامتری با استفاده از سرعت های روبش مختلف و غلظت های متفاوت دی پیریدامول و نوکلئوفیل نشان داد که یک اکسیداسیون دو مرحله ای و یک احیای دو مرحله ای در یک روبش رفت و برگشت اتفاق می افتد. الکترولیز توده ای دی پیریدامول با استفاده از تکنیک کولومتری در پتانسیل ثابت و کنترل شده، یک فرایند اکسیداسیون دو الکترونی را نشان داد. بررسی های بیشتر ولتامتری و کولومتری نشان داد که ۲-مرکاپتوبنزوتیازول به فرم اکسید شده دی پیریدامول حمله می کند و طی یک مکانیسم الکتروشیمیایی EC یک محصول جدید تشکیل می شود.

در این پژوهش برای تأیید مکانیسم پیشنهادی EC از روش های اسپکتروسکوپی استفاده شد و با توجه به شواهد الکتروشیمیایی موجود و تصدیق طیف های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ ، FT-IR، دی پیریدامول در واکنش مایکل و تحت مکانیسم EC با مصرف دو الکترون به ازای هر مول، به مشتقات جدید دی پیریدامول تبدیل می شود.

واژه های کلیدی:

دی پیریدامول، ۲-مرکاپتوبنزوتیازول، ولتامتری چرخه ای، حلال آلی، کولومتری

فصل اول: تئوری و مبانی الکتروشیمی

۱-۱ واکنش های الکترودی و شیمی پیل	۲
۲-۱ طبیعت واکنش های الکترودی	۵
۱-۲-۱ واکنش های شیمیایی همراه	۶
۲-۲-۱ جذب سطحی	۷
۳-۲-۱ تشکیل فاز	۷
۳-۱ انتقال الکترون	۷
۴-۱ انتقال جرم	۹
۱-۴-۱ انتشار	۹
۲-۴-۱ مهاجرت	۹
۳-۴-۱ همرفت	۱۰
۵-۱ حالت ایستا و روشهای پله پتانسیل	۱۰
۱-۵-۱ کنترل پتانسیل برای الکترولیز توده محلول	۱۳
۲-۵-۱ روشهایی برای بررسی واکنشهای انتقال الکترون سریع	۱۶
۱-۲-۵-۱ روشهای هیدرودینامیک	۱۶
۲-۲-۵-۱ روشهای گذرا	۱۷
۳-۲-۵-۱ میکروالکترودها	۱۸

۱۸	۳-۵-۱ روشهای پله پتانسیل
۱۸	۶-۱ روشهای روبش پتانسیل و ولتامتری چرخه ای
۲۱	۱-۶-۱ واکنشهای برگشت پذیر
۲۶	۲-۶-۱ سیستمهای برگشت ناپذیر
۲۹	۳-۶-۱ واکنشهای همگن همراه
۲۹	۱-۳-۶-۱ مکانیسم CE
۳۱	۲-۳-۶-۱ واکنش EC
۳۳	۳-۳-۶-۱ مکانیسم کاتالیتیکی
۳۴	۷-۱ الکترولیت حامل

فصل دوم: مروری بر تحقیقات گذشته و کارهای انجام شده

۳۶	۱-۲ توصیف ساختار اتمی مولکول دی پیریدامول
۴۰	۲-۲ بررسی طیف ولتامتری چرخه ای دی پیریدامول
۴۱	۳-۲ کاربرد و خصوصیات ۲- مرکاپتوبنزوتیازول
۴۲	۴-۲ کاربرد و خصوصیات دی پیریدامول

فصل سوم: بخش تجربی

۴۴	۱-۳ مقدمه
۴۵	۲-۳ واکنشگرها و محلول ها

۳-۳ الکترودها	۴۵
۴-۳ دما	۴۵
۳-۵ دستگاه ها و روش ها	۴۶
۳-۶ استخراج دی پیریدامول از قرص	۴۶
۳-۷ انتخاب حلال آلی مناسب	۴۸
۳-۷-۱ نوع الکترولیت حامل	۴۹
۳-۸ انجام آزمایشهای ولتامتری چرخهای	۴۹
۳-۸-۱ بررسی رفتار دیپیریدامول در سرعتهای روبش مختلف	۵۱
۳-۸-۲ کنترل پتانسیل برای الکترولیز توده محلول و تعیین تعداد کل الکترونها در فرایند اکسیداسیون دی پیریدامول	۵۶
۳-۸-۳ بررسی اکسیداسیون دی پیریدامول در حضور ۲-مرکاپتوبنزوتیازول	۵۹
۳-۸-۴ بررسی اکسیداسیون دی پیریدامول در حضور غلظتهای مختلف از ۲-مرکاپتوبنزوتیازول	۶۲
۳-۸-۵ بررسی رفتار دی پیریدامول در حضور ۲-مرکاپتوبنزوتیازول در سرعتهای روبش مختلف	۶۳
۳-۸-۶ مطالعات کولومتری دی پیریدامول در حضور ۲-مرکاپتوبنزوتیازول در پتانسیل ثابت	۶۷
۳-۹ سنتز الکتروشیمیائی مشتقات جدید دی پیریدامول حاصل از افزایش ۲-مرکاپتوبنزوتیازول	۶۹
۳-۹-۱ شناسایی ترکیب سنتز شده	۷۰
۳-۹-۱-۱ اندازه گیری نقطه ذوب	۷۱

۷۱	۳-۹-۱-۲ شناسایی و اندازه گیری توسط دستگاه FTIR-----
۷۴	۳-۹-۱-۳ شناسایی و بررسی ترکیب سنتز شده توسط دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته-----
۷۵	۳-۹-۱-۴ طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H-NMR}$)-----
۷۸	۳-۹-۱-۵ طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن ($^{13}\text{C NMR}$)-----

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۸۱	۴-۱ مقدمه-----
۸۲	۴-۲ مشخصات فیزیکی-----
۸۲	۴-۳ نتیجه گیری-----
۸۷	پوست:-----
۹۰	منابع:-----

فصل اول

تئوری و مبانی الکتروشیمی

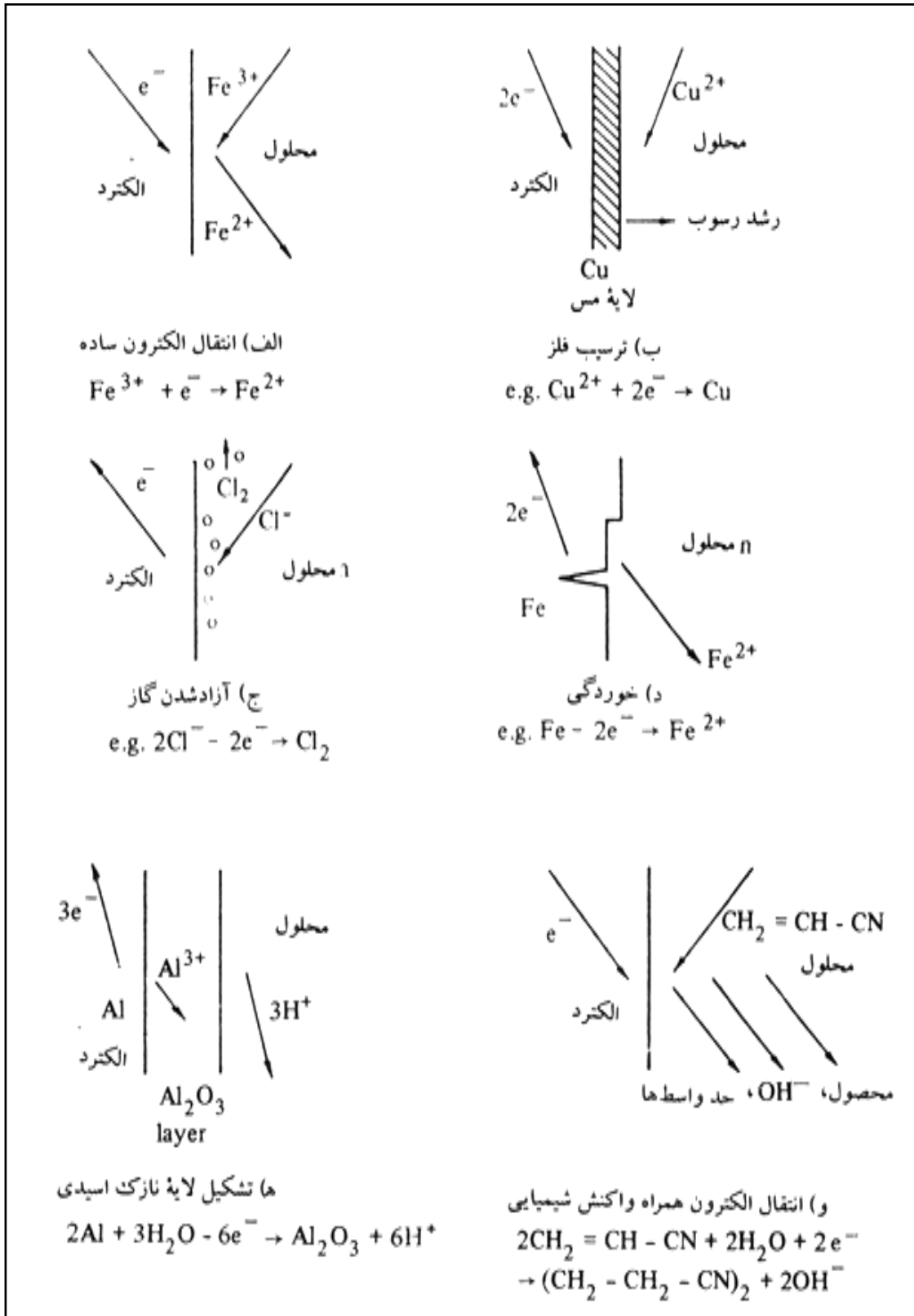
تئوری و مبانی الکتروشیمی

۱-۱ واکنشهای الکترودی و شیمی پیل

واکنش الکترودی یک فرآیند شیمیایی غیرهمگن است که شامل انتقال الکترون ها به سطح یا از سطح الکتروود، که عموماً یک فلز یا نیمه هادی است، می شود . واکنش الکترودی ممکن است فرایند آندی باشد که در آن گونه ها با از دست دادن الکترون ها به سطح الکتروود ، اکسید می گردد که بر اساس قرارداد (آیوپاک) مقدارچگالی جریان برای فرایند آندی مثبت است، اما انتقال بار ممکن است مربوط به واکنش کاتدی باشد که در آن گونه ها با گرفتن الکترون ها از الکتروود کاهش می یابد، چگالی جریان برای فرایند کاتدی مقدار منفی دارد .

گونه های الکتروفعال ممکن است آلی یا معدنی، خنثی یا باردار، قابل حل در محلول، خود حلال، یک لایه نازک در سطح الکتروود یا بواقع خود الکتروود باشد. همچنین ممکن است محصول در محلول حل شود و یا یک گاز یا یک فاز جدید در سطح الکتروود باشد . تعدادی از انواع واکنشهای الکترودی در شکل (۱-۱) به صورت نمایشی نشان داده شده است [۱].

الکتروولیز فقط در پیل حاوی آند و کاتد امکانپذیر است؛ زیرا این کار به تثبیت موازنه بار نیاز دارد؛ یعنی مقدار احیا در کاتد و اکسیداسیون در آند باید مساوی باشد. تغییرات شیمیایی کلی با افزودن دو واکنش الکترودی به دست می آید. همچنین وقتی الکتروولیز انجام می شود، علاوه بر انتقال الکترون در سطوح آند و کاتد، یونها باید بین الکتروودها در محلول و الکترونها در سیم خارجی رابط بین دو الکتروود (به منظور تثبیت خنثی بودن الکتریکی در تمام نقاط سیستم) عبور کنند. از این رو، جریان (i) در موارد خارجی با رابطه (۱-۱) نشان داده می شود:



شکل (۱-۱) نمایش طرح گونه تعدادی از انواع واکنش های الکترودی [۱].

$$i = AI \quad (1-1)$$

(A سطح الکتروود و I چگالی جریان است). سرعت واکنش پیل به آسانی قابل اندازه گیری است و بار عبوری (q) در فاصله زمانی t بر مقدار کل واکنش شیمیایی در حال انجام دلالت دارد (1-2).
 بواقع بار لازم برای تبدیل m مول از ماده اولیه به محصول، در واکنش الکتروودی شامل انتقال n الکترون (یا مولکول) به آسانی با قانون فاراده قابل محاسبه است :

$$q = \int_0^t i dt = mnF \quad (2-1)$$

وقتی که دو الکتروود پیل به وسیله مدار خارجی به هم وصل شوند، واکنش در صورتی خودبخودی است که تغییر انرژی آزاد واکنش خالص پیل منفی باشد. این حالت، در واکنش پیل مولد کلر و سود-سوزآور وجود ندارد (خود به خودی نیست)؛ یعنی انرژی آزاد واکنش (1-3) مثبت است و برای انجام واکنش فوق، انرژی لازم باید به وسیله اعمال پتانسیل بین دو الکتروود تأمین شود.



این پتانسیل قطعاً بیشتر از اختلاف بین پتانسیلهای برگشت پذیر آند و کاتد، $(E_e^c - E_e^A)$ ، در پیل است که از رابطه (1-4) محاسبه می شود:

$$\Delta G = - nF (E_e^c - E_e^A) \quad (4-1)$$

ΔG تغییر انرژی آزاد واکنش کلی پیل در شرایط الکتروولیز است.

حتی اگر شرایط واکنش از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب باشد (یعنی انرژی آزاد واکنش کلی پیل منفی

باشد یا نیروی محرکه ترمودینامیکی را از طریق اعمال پتانسیل خارجی تأمین کنیم (سرعت الکترولیز (یعنی چگالی جریان، I) بستگی به سنیتیک واکنش دو الکتروود دارد. معمولاً استفاده از پتانسیل مازاد (η) برای افزایش سرعت انجام واکنش در سطح الکتروود ضروری است . همچنین برای حرکت یونها در الکتروولیت پیل انرژی لازم باید فراهم شود . از این رو ولتاژ کل (V) برای انجام تغییر شیمیایی به وسیله الکترولیز با رابطه زیر داده می شود:

$$V = E_e^c - E_e^A - |\eta_A| - |\eta_C| - iR \quad (5-1)$$

R مقاومت محلول الکتروولیت بین الکتروودها است . این معادله به منزله قلب الکتروشیمی کاربردی است. زیرا در همه پیلها، جملات مربوط به پتانسیل مازاد و iR نماینده کمبودهایی در انرژی است که باید آنها را به حداقل برسانیم [۱].

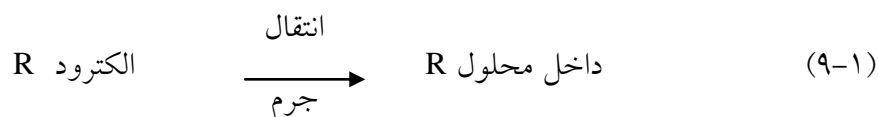
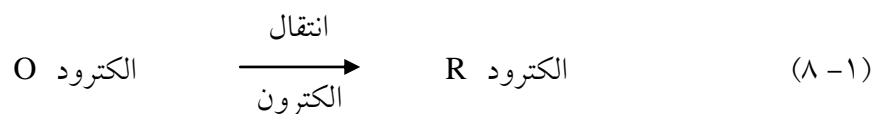
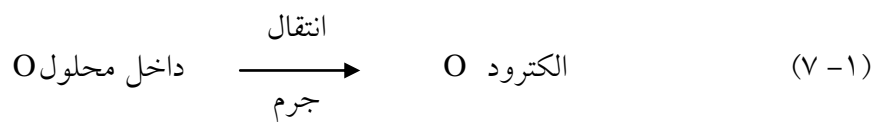
۲-۱ طبیعت واکنش های الکتروودی

شاید ساده ترین واکنش الکتروودی تبدیل گونه های O و R به یکدیگر در سطح الکتروودی بی اثر باشد (۶-۱)، گونه هائی که کاملاً پایدار بوده، در محیط الکترولیز حاوی مازاد الکتروولیت غیرالکتروفعال حل شده اند.



واکنش الکتروودی حتی در این حالت شامل بیش از یک مرحله اساسی است . برای بقای جریان لازم است واکنشگر به سطح الکتروود برسد، محصول از سطح الکتروود دور شود و نیز واکنش انتقال

الکترون در سطح الکتروود انجام شود. از این رو وقتی در شرایط آزمایش، مثلاً O به R احیا می شود، واکنش الکتروودی سه مرحله دارد:



بنابراین سرعت احیا و در نتیجه جریان کاتدی از روی سرعت کلی مراحل واکنش تعیین می شود که بستگی به سرعت کندترین مرحله دارد. به همین سبب برای درک رفتار مشخصه واکنش الکتروودی باید درباره انتقال جرم و انتقال الکترون اطلاعاتی داشته باشیم.

معمولاً واکنش های الکتروودی عموماً ساده نیستند و ضمن انتقال چندین الکترون ممکن است حداقل شامل سه مرحله اساسی دیگر نیز باشند:

۱-۲-۱ واکنش های شیمیایی همراه

واکنش شیمیایی به طور کلی وقتی همگن است که محصول حاصل از انتقال الکترون (R) در حالت احیا) از سطح الکتروود دور شود و اگر گونه، R به سطح الکتروود جذب سطحی شود، فرایند غیر همگن است.

۲-۲-۱ جذب سطحی

بعضی واکنشها بدون در نظر گرفتن تأثیر متقابل خاص بین سطح الکتروود و گونه های O و R فقط به انتقال الکترون در سطح الکتروود توجه دارند . ممکن است برای پیشرفت واکنش لازم باشد واکنشگرها، حد واسطها یا محصولات، روی سطح الکتروود جذب سطحی شوند. علاوه بر این، جذب سطحی نقش مهمی در صنعت الکتروشیمی دارد . جذب سطحی حد واسط در الکتروکاتالیز یک مرحله کلیدی است؛ زیرا حضور آنها در سطح (الکتروود) مسیر دیگری با انرژی کمتر را بوجود می آورد.

همچنین از جذب سطحی گونه هایی که مستقیماً در فرایند انتقال الکترون مشارکت ندارند، برای اصلاح واکنش الکتروودی، تغییر محصول، اصلاح ساختار فلزات رسوب کرده و کند کردن واکنشهای انتقال الکترون (مانند ممانعت از خوردگی) استفاده می شود.

۳-۲-۱ تشکیل فاز

واکنش الکتروودی ممکن است شامل تشکیل فاز جدید (برای مثال ترسیب الکتریکی فلزات در آبکاری، تصفیه و حباب سازی یا تشکیل حباب در صورت گازی بودن محصول) یا تبدیل یک فاز جامد به فاز جامد دیگری باشد. چون واکنش های الکتروودی معمولاً شامل انتقال چند الکترون است، مراحل (۱-۲-۱) تا (۳-۲-۱) ممکن است قبل یا بعد از واکنش انتقال الکترون صورت گیرد.

۳-۱ انتقال الکترون

انتقال الکترون در موارد خاصی ممکن است بین مولکولها یا یونها در فازهای مجاور انجام گیرد؛ برای

مثال در سیستمهای غشایی یا در سطح مشترک بین دو مایع غیر قابل اختلاط چنین حالتی اتفاق می افتد.

برای یک الکترون موجود در یک جامد، فصل مشترک بین الکتروود و یک الکتروولیت همانند یک ناپیوستگی تند در محیط آن الکترون است؛ برای مثال، الکترونهای نوار هدایتی در یک فلز اساساً غیر مستقرند و تا حدودی آزادانه، در محیط با نظم متناوب شبکه بلورین، حرکت می کنند؛ در صورتی که در ناحیه محلول فصل مشترک، وضعیت کاملاً متفاوت است؛ زیرا الکترونها در اربیتالهای گونه های یونی یا مولکولی منفرد قرار دارند و هدایت شامل مهاجرت یونهاست [۲]. در عین حال فقدان، ترتیبی با برد بلند در یک محلول الکتروولیت، محیطی را به وجود می آورد که در معرض نوسانات حرارتی تصادفی قرار دارد. یونها برای حرکت آزادند و به وسیله یونهای دیگر و دو قطبی هایی که در آشفتهگی حرارتی ثابت قرار دارند احاطه می شوند . این تغییرات پلاریزاسیون موجب می شود که سطوح انرژی الکترونی یک یون خاص متناسب با زمان و در داخل محدوده ای از مقادیر تعیین شده به وسیله تأثیر متقابل یون با محیط موضعی آن تغییر کند و محدودیتهای مهمی در احتمال انتقال الکترون به سطوح انرژی در الکتروود مجاور و بالعکس ایجاد گردد.

فرایندهای انتقال بار در معرض محدودیتهای «اصل فرانک کوندون»^۱ قرار دارد. به موجب این اصل، احتمال انتقال الکترون هنگامی بیشتر است که حالتی الکترونی ابتدایی و انتهایی شرکت کننده دارای انرژی برابر باشند. چنانچه حالتی الکترونی، انرژیهای متفاوت داشته باشند، انتقال الکترون ممکن است فقط با جذب یا نشر همزمان انرژی حرارتی همراه باشند و در نتیجه به طور چشمگیری احتمال

1. Franck Condon Principle

چنین رخدادی را کاهش می دهد.

۴-۱ انتقال جرم

به طور کلی در سیستمهای الکتروشیمیایی باید به سه طریق انتقال جرم توجه کرد:

۴-۱-۱ انتشار^۱

انتشار تحرک یک گونه بر اثر گرادیان غلظت است و قاعدتاً باید هنگامی رخ دهد که یک تغییر

شیمیایی در سطح الکتروود وجود دارد. واکنش الکتروودی ماده اولیه را به محصول تبدیل می کند.

$(O \rightarrow R)$ و در نتیجه همواره در مجاورت سطح الکتروود یک لایه مرزی (به ضخامت کمتر از ^{-۲}

۱۰ سانتیمتر) پدید می آید که در آن غلظتهای O و R تابعی از فاصله از سطح الکتروود است. غلظت O

در سطح الکتروود کمتر از درون محلول است؛ در صورتی که در مورد R عکس این حالت وجود دارد

و در نتیجه O به سوی الکتروود و R به دور از الکتروود منتشر خواهد شد [۳].

۴-۱-۲ مهاجرت

مهاجرت تحرک گونه باردار بر اثر گرادیان پتانسیل است، مکانیسمی که به سبب آن بار از درون

محلول می گذرد و جریان الکتروونها از خلال مدار بیرونی با عبور یونها از درون محلول و بین

الکتروودها (کاتیونها به سوی کاتد و آنیونها به سوی آند) موازنه می شود. با این حال مهاجرت الزاماً

شکل مهمی از انتقال جرم برای گونه های الکتروفعال نیست، حتی اگر گونه الکترو فعال باردار باشد.

1. Diffusoin