In the Name of God

۶۵۹۲۳

دانشگاه بوعلی‌سینا

دانشکـــده علوم پایـــه

گروه شیمی

پایان‌نامه:

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

عنوان:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی مشتقات کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین

استاد راهنما:
دکتر داود نعمت‌الهی ۲ ۲ /۸۰/ ۱۳۸۳

استاد مشاور:
پروفسور عباس افخمی

پژوهشگر:
مهدی حصاری

پاییـز ۱۳۸۳

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده علوم

جلسه دفاع از پایان‌نامه کارشناسی ارشد

آقای **مهدی حصاری** در رشته ***شیمی*** *(گرایش تجزیه)*

تحت عنوان:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی مشتقات کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین

به ارزش ۸ واحد در روز سه‌شنبه ۸۳/۸/۵ ساعت ۱۰ صبح در محل سالن آمفی‌تئاتر (۲) دانشکده علوم و با حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره ۲۰ درجه **عالی** به تصویب رسید.

هیأت داوران:

۱- استاد راهنما: **دکتر داود نعمت‌الهی** (رئیس کمیته) — دانشیار شیمی تجزیه

۲- استاد مشاور: **پروفسور عباس افخمی** — استاد شیمی تجزیه

۳- استاد مدعو: **دکتر داود حبیبی** — دانشیار شیمی آلی

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

دانشگاه بوعلی سینا

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد
شیمی تجزیه

تحت عنوان:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی مشتقات کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین

استاد راهنما:
دکتر داود نعمت‌الهی

استاد مشاور:
پروفسورعباس افخمی

توسط:
مهدی حصاری

کمیته ارزیابی پایان‌نامه:

۱- استاد راهنما: **دکتر داود نعمت‌الهی** (رئیس کمیته) — دانشیار شیمی تجزیه

۲- استاد مشاور: **پروفسور عباس افخمی** — استاد شیمی تجزیه

۳- استاد مدعو: **دکتر داود حبیبی** — دانشیار شیمی آلی

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

کار ما نیست شناسایی راز گل سرخ

کار ما شاید این است

که در افسون گل سرخ شناور باشیم

پشت دانایی اردو برتیم

دست در جذبه یک برگ بشوییم و سر خوان برویم

تقدیم به

پدرم ای کاش می بود

مادرم

به خاطر گذشت ها

و

محبت های بی دریغش

و برادران عزیزم

حامد و هومن

To make a present of:

My mom

My princes

And

my accompaniment

SARA

For all of your kindness

And

all of your favour

سپاس

از خداوند بزرگ که قدرت داد تا در مسیر علم و حقیقت استوار باشم.

سپاس

از استاد عزیز و بزرگوارم جناب آقای دکتر نعمت الهی که همواره در علم و اخلاق الگوی من بوده و زحمات بیشماری را در طی دوران تحصیل و تحقیق تحمل کرده اند.

سپاس

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر افخمی که در طی دوران تحصیل از محضر ایشان استفاده کرده و لطف و محبت خاص نسبت به بنده داشته اند.

سپاس

از اساتید محترم جناب آقای دکتر حبیبی و جناب دکتر هاشمی که قبول زحمت مطالعه پایان نامه را کشیدند و از نظرات ایشان استفاده نمودم.

همچنین از مدیر محترم گروه شیمی، کلیه اساتید گروه شیمی بخصوص جناب مهدس قادری، سرکار خانم دکتر مدرکیان، سرکار خانم دکتر حسنی وسرکار خانم قائمی که زحمات زیادی در طی دوران تحصیل قبول کرده اند تشکر می نمایم.

از دوستان بسیار عزیزم جناب آقای تماری و جناب آقای علیزاده به خاطر تمام محبت و برادری که در حق بنده داشتند، کمال تشکر را می نمایم.

محبت دوستان عزیزم

آقایان ، رفیعی ، شایان، ملکی ، آمی سما، زبردست ، بهرام ، اکبری صحت ، اکبری

و

خانمها، خلفی ، آریاپاد، شریعت منش، محمد نژادو صیام پور

را فراموش نخواهم کرد

نام خانوادگی: حصاری نام: مهدی

عنوان پایان‌نامه:

اکسیداسیون الکتروشیمیائی مشتقات کتکول در حضور دی بنزیل آمین

استاد راهنما: دکتر داود نعمت الهی استاد مشاور: پرفسور عباس افخمی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: تجزیه

دانشگاه: بوعلی‌سینا همدان دانشکده: علوم پایه تاریخ فارغ‌التحصیلی: ۱۳۸۳/۸/۵

تعداد صفحه: ۱۱۱ صفحه

واژه‌های کلیدی:الکتروسنتز، آمینوکینون، کتکول، شبیه سازی

چکیده:

تعدادی از کینون ها با تنوع ساختاری گسترده ای در طبیعت یافت شده اند. همچنین برخی از آنها نقش عمده ای در زنجیره انتقال الکترون سیستمهای زنده دارند. مخصوصاً، آلکیل آمین های مشتق شده از کینون ها بطور قابل توجهی جالب بوده و فعالیت ضد سرطانی و ضد مالاریا را نشان داده اند. همچنین برخی دیگر دارای خاصیت کند کنندگی و اتصالات DNA هستند. مشتقات ۱،۲-بنزوکینون نسبت به مشتقات ۱،۴-بنزوکینون ها بسیار کمتر مطالعه شده اند، زیرا بطور کلی آنها در شرایط ملایم بسیار مشکل تهیه می شوند.

در این پایان نامه ، اکسیداسیون الکتروشیمیائی مشتقات کتکول در حضور دی بنزیل آمین در مخلوط آب / استونیتریل (به نسبت ۹۰ به ۱۰) با استفاده از روشهای الکتروشیمیائی و اسپکتروالکتروشیمیائی مطالعه شده است. نتایج این بررسی نشان دادند که کتکول ها در مخلوط آب/استونیتریل به ارتوکینون وابسته اکسید می شوند. ارتوکینون سپس با دی بنزیل آمین وارد واکنش شده و مشتقات آمینوکینون را تشکیل می دهد. مهمترین نتیجه استفاده از دی بنزیل آمین به عنوان نوکلئوفیلی بزرگ و حجیم، تشکیل محصول مونو-آمینو-ارتو-کینون بود. کار حاضر تحولی در سنتز الکترولیتیک تک مرحله ای مشتقات جدید آمینوکینون به عنوان محصولات نهائی با راندمان و خلوص بالا به شمار می رود.

فهـرست مطالب

عنوان **صفحه**

مقدمه .....

فصل اول: مقدمه‌ای بر الکتروشیمی ترکیبات آلی

۱-۱- معرفی ارگانوالکتروشیمی ۲

۱-۱-۱- تاریخچه ۲

۱-۲- دسته‌بندی واکنش‌های آلی الکتروشیمیایی ۴

۱-۲-۱- اکسیداسیون آندی ۶

۱-۲-۲- احیاء کاتدی ۶

۱-۳- روش‌های پتانسیل ۷

۱-۴- ولتامتری چرخه‌ای ۷

۱-۴-۱- اصول و کاربرد ۷

۱-۴-۲- برگشت‌پذیر، شبه برگشت‌پذیر، برگشت‌ناپذیر ۱۱

۱-۵- سینتیک هموژن و مطالعه مکانیسم واکنش‌های همراه ۱۵

۱-۵-۱- مکانیسم CE (C_rE_r) ۱۶

۱-۵-۲- مکانیسم EC (E_rC_r) ۱۸

۱-۵-۳- مکانیسم EC′ (E_rC_r) ۱۹

۱-۵-۴- مکانیسم ECE ۲۰

۱-۶- شرایط مختلف مکانیسم ECE ۲۲

۱-۶-۱- حالت (I) ۲۲

۱-۶-۲- حالت (II) ۲۲

فصل دوم: نگاهی بر تئوری و کاربردهای ولتامتری چرخه‌ای

۲-۱- الکتروسنتز و کاربردهای ولتامتری چرخه‌ای ۲۵

۲-۲-۱- روش‌های تقسیم‌بندی الکترولیز توده ۲۵

۲-۱-۲- پارامترهای مؤثر در الکتروسنتز ۲۵

۲-۱-۲-۱- پتانسیل الکترود ۲۶

۲-۱-۲-۲- انتخاب جنس الکترود ۲۶

عنوان **صفحه**

۲-۱-۲-۳- غشاء یا جداکننده ۲۷
۲-۱-۲-۴- حلال و الکترولیت حامل ۲۷
۲-۱-۲-۵- مقدار واکنش و غلظت ماده اولیه ۲۸
۲-۱-۲-۶- دما ۲۸
۲-۲- کنترل پتانسیل برای الکترولیز توده و کاربردهای ولتامتری چرخه‌ای ۲۸
۲-۳- اکسیداسیون فنل‌ها، کینون‌ها ۳۱
۲-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول و مروری بر کارهای انجام شده ۳۲
۲-۵- واکنش آمین‌ها ۳۶
۲-۵-۱- واکنش آمین‌ها در برابر آلدئیدها و کتون‌ها ۳۶
۲-۵-۲- دی‌بنزیل آمین: ساختار و واکنش‌ها ۳۷
۲-۶- آمینوکینون‌ها: ساختار و خواص ۳۸
۲-۶-۱- ساختار آمینوکینون‌ها ۳۸
۲-۶-۲- خواص آمینوکینون‌ها ۳۹

فصل سوم: بخش تجربی و مطالعات الکتروشیمیایی

۳-۱- بخش تجربی ۴۲
۳-۱-۱- مواد شیمیایی ۴۲
۳-۱-۲- دستگاهها ۴۲
۳-۲- تهیه محلول‌ها و بافرهای مورد استفاده ۴۳
۳-۳- بررسی‌های الکتروشیمیایی ۴۴
۳-۳-۱- بهینه‌سازی pH در حضور و عدم حضور دی‌بنزیل‌آمین ۴۴
۳-۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی و ارائه مکانیسم الکترواکسیداسیون کتکول
و مشتقات کتکول با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری ۴۸
۳-۳-۲-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور
دی‌بنزیل‌آمین ۴۸
۳-۳-۲-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳- متیل‌کتکول در حضور و عدم حضور
دی‌بنزیل‌آمین ۵۷
۳-۳-۲-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳- متوکسی‌کتکول در حضور و عدم
حضور دی‌بنزیل‌آمین ۶۵

عنوان	صفحه

۳-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی و ارائه مکانیسم الکترواکسیداسیون مشتقات بنزوئیک اسید با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری ۷۰

۳-۳-۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳، ۴- دی‌هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۷۱

۳-۳-۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۲، ۳- دی‌هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۷۶

۳-۳-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۲، ۵- دی‌هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۸۱

۳-۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۴- ترسیوبوتیل‌کتکول و ۴-متیل کتکول ۸۶

۳-۳-۴-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۴- ترسیوبوتیل‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۸۶

۳-۳-۴-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۴- متیل‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۸۷

۳-۴- خالص‌سازی ترکیبات سنتز شده ۹۲

۳-۵- بحث و نتیجه‌گیری ۹۳

فصل چهارم: شبیه‌سازی و مطالعات سینتیکی

۴-۱- ولتامتری چرخه‌ای و شبیه‌سازی ۹۶

۴-۱-۱- اساس ولتامتری چرخه‌ای ۹۷

۴-۲- اثر پارامترهای شبیه‌سازی بر روی مکانیسم ECE ۹۸

۴-۲-۱- اثر ثابت سرعت هموژن ۹۸

۴-۲-۲- اثر غلظت گونه‌ها (الکترواکتیو و غیرالکترواکتیو) ۱۰۰

۴-۲-۳- تأثیر سرعت روبش پتانسیل ۱۰۱

۴-۳- تعیین ثابت سرعت واکنش شیمیایی ۱۰۲

۴-۴- ارائه ولتاموگرام‌های شبیه‌سازی شده و مقایسه آنها با شرایط تجربی ۱۰۴

۴-۵- بحث و نتیجه‌گیری ۱۰۶

منابع ۱۰۸

طیف‌ها .....

چکیده انگلیسی .....

فهـــرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول ۱-۱- مقایسه شرایط واکنش‌های الکتروشیمیایی آلی و معدنی..... ۵

جدول ۱-۲- شرایط بکار رفته در واکنش کولمب..... ۶

جدول ۱-۳- مشخصه‌های سیستم‌های برگشت‌پذیر، شبه برگشت‌پذیر

و برگشت‌ناپذیر..... ۱۴

جدول ۳-۱- مشخصات ترکیبات سنتز شده..... ۹۳

جدول ۴-۱- نتایج ثابت سرعت شیمیایی و ثابت سرعت ناپایداری

محصولات در بافر مشتقات..... ۱۰۳

فهـــرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- پروفیل پتانسیل ـ زمان برای ولتامتری روبش خطی ۷
شکل ۱-۲- یک دسته از ولتاموگرام‌ها با روبش خطی ۷
شکل ۱-۳- الف) برنامه پتانسیل ـ زمان اعمال شده به الکترود کار، ب) منحنی جریان
ـ زمان حاصل، ج) ولتاموگرام چرخه‌ای بدست آمده از اعمال برنامه الف ۸
شکل ۱-۴- طرح شماتیک یک ولتاموگرام چرخه‌ای برگشت‌پذیر ۹
شکل ۱-۵- دیاگرام‌های کیفی پروفیل غلظت ـ فاصله از سطح الکترود در مراحل
مختلف ولتاموگرام شکل (۱-۴) ۱۰
شکل ۱-۶- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۱۲
شکل ۱-۷- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فرایند برگشت‌پذیر ۱۲
شکل ۱-۸- منحنی وابستگی جریان دماغه به جذر سرعت روبش ۱۴
شکل ۱-۹- منحنی کاری ۱۵
شکل ۱-۱۰- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نظری برای مکانیسم CE ۱۷
شکل ۱-۱۱- منحنی کاری ارائه شده توسط نیکلسون و شاین ۱۹
شکل ۱-۱۲- ولتاموگرام واکنش ECE در شرایطی که تمام اجزاء در محلول وجود
دارند ۲۱
شکل ۱-۱۳- مقادیر نظری برای پتانسیل فرمال اول و دوم در یک مکانیسم ECE ۲۲
شکل ۲-۱- ساختار فضایی دی‌بنزیل‌آمین ۳۷
شکل ۳-۱- ولتاموگرام‌های کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین در pH=۲ ..... ۴۴
شکل ۳-۲- ولتاموگرام‌های کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین در pH=۴/۸ ..... ۴۵
شکل ۳-۳- ولتاموگرام‌های کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین در pH=۷ ..... ۴۵
شکل ۳-۴- ولتاموگرام‌های کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین در pH=۸/۵ ..... ۴۶
شکل ۳-۵- تغییرات نسبت جریان $I_p^{C_1} / I_p^{A_1}$ برای کتکول در pHهای مختلف ۴۷
شکل ۳-۶- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی‌مولار کتکول و دی‌بنزیل‌آمین ۴۹
شکل ۳-۷- ولتاموگرام چرخه اول و دوم کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۵۰
شکل ۳-۸- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین در سرعت‌های
مختلف روبش پتانسیل ۵۰
شکل ۳-۹- نمودار تابع نسبت جریان‌ها برای کتکول ۵۱
شکل ۳-۱۰- نمودار تابع جریان برای کتکول ۵۲
شکل ۳-۱۱- ولتاموگرام‌های کولومتری کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین و ولتاموگرام
محصول ۵۴

عنوان	صفحه

شکل ۳-۱۲- نمودار جریان قله آندی برحسب کولن مصرف شده در طی کولومتری کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۵۵
شکل ۳-۱۳- اسپکتروالکتروشیمی پیوسته کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۵۶
شکل ۳-۱۴- طیف ماوراء بنفش دی‌بنزیل‌آمین، کتکول و آمینوکینون در استونیتریل ۵۷
شکل ۳-۱۵- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی‌مولار ۳- متیل‌کتکول و دی‌بنزیل‌آمین ۵۸
شکل ۳-۱۶- ولتاموگرام چرخه اول و دوم ۳- متیل‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۵۸
شکل ۳-۱۷- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳- متیل‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین در سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۵۹
شکل ۳-۱۸- نمودار تابع نسبت جریان‌ها برای ۳- متیل‌کتکول ۵۹
شکل ۳-۱۹- نمودار تابع جریان برای ۳- متیل‌کتکول ۵۹
شکل ۳-۲۰- ولتاموگرام‌های کولومتری ۳- متیل‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین و ولتاموگرام محصول ۶۰
شکل ۳-۲۱- نمودار جریان قله آندی برحسب کولن مصرف شده در طی کولومتری ۳- متیل‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۶۱
شکل ۳-۲۲- ساختارهای سه‌بعدی محصولات 5a و 5b ۶۴
شکل ۳-۲۳- (I) ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی‌مولار ۳- متوکسی‌کتکول، (II) ولتاموگرام چرخه‌ای اول و دوم ۳- متوکسی‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۶۵
شکل ۳-۲۴- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳- متوکسی‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین در سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۶۶
شکل ۳-۲۵- نمودار تابع نسبت جریان‌ها برای ۳- متوکسی کتکول ۶۶
شکل ۳-۲۶- نمودار تابع جریان برای ۳- متوکسی‌کتکول ۶۶
شکل ۳-۲۷- ولتاموگرام‌های کولومتری ۳- متوکسی‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین و ولتاموگرام محصول ۶۷
شکل ۳-۲۸- نمودار جریان قله آندی برحسب کولن مصرف شده در طی کولومتری ۳- متوکسی‌کتکول در حضور دی‌بنزیل‌آمین ۶۸
شکل ۳-۲۹- ساختار سه‌بعدی محصول 5c ۷۰
شکل ۳-۳۰- (I) ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۱ میلی‌مولار ۳، ۴- دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک اسید، (II) ولتاموگرام چرخه‌ای اول و دوم ۳، ۴- دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک اسید در حضور دی‌بنزیل‌آمین ... ۷۱
شکل ۳-۳۱- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ۳، ۴- دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک اسید در حضور دی‌بنزیل‌آمین در سرعت‌های مختلف روبش پتانسیل ۷۲
شکل ۳-۳۲- نمودار تابع نسبت جریان‌ها برای ۳، ۴- دی‌هیدروکسی‌بنزوئیک اسید ۷۲