

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

**سنتز مشتقات دی هیدروکسی تیا دی آزا-فلورن -۲-اون به عنوان داروهای**

**ضد باکتری به روش الکتروشیمیایی به عنوان یک روش شیمی سبز**

حسن دانشی نژاد

استاد راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

استاد مشاور:

دکتر محمد باخرد

شهریور ۹۱

تقدیم به پدر و مادر عزیزم:

آنان که توانشان رفت، تا به توانایی برسم و موهایشان  
سپید شد تا رویم سفید بماند. آنان که فروغ نگاهشان،  
گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه‌های جاودانی  
زندگانی من است

آنان که راستی قامت‌م در شکستگی قامتشان تجلی  
یافت.

در برابر وجود گرامیشان زانوی ادب بر زمین میزنم و با  
دلی مملوء از عشق، محبت و خضوع بر دستانشان بوسه  
میزنم.

قبل از هرچیز بر خودم لازم و واجب می‌دانم که از استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر منصور عرب چم جنگلی که مرا در راه به انجام رسانیدن این اثر، کمک و همراهی نمودند و در تمامی مراحل کار مرا از راهنمایی‌های بی‌دریغ، بی‌شائبه و دلسوزانه‌ی خود به‌رمند نمودند تشکر و قدردانی نمایم.

همچنین از استاد مشاور بسیار بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد باخرد بخاطر تمام لطف‌ها، محبت‌ها و کمک‌های بیدریغ ایشان بسیار سپاسگزارم.

همینطور از دوستان گرانقدر، صمیمی و مهربانم، آقایان: احمد قوچانی مقدم، محسن عامری، محسن پویان، امین پوربهرامیان و مختار گنجعلی به خاطر محبت‌های بی‌دریغ و حضور گرم خود در کنار من، مرا روحیه‌ای دوچندان بخشیدند تشکر و قدردانی می‌کنم.

از خداوند می‌خواهم یکایک این بزرگواران را در پناه لطف واسعه‌ی خویش قرار داده و بهترین سرنوشت‌ها را برای آنان رقم زند.

## تعهد نامه

اینجانب حسن دانشی نژاد دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز مشتقات دی هیدروکسی تیا دی آزا-فلورن -۲-اون به عنوان داروهای ضد باکتری به روش الکتروشیمیایی به عنوان یک روش شیمی سبز تحت راهنمایی دکتر منصور عرب چم جنگلی متعهد می شوم :

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است ) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطالب نباید به نحو مقتضی در تمایلات علمی منبسطه ذکر شود .

سنتز مشتقات دی هیدروکسی تیا دی آزا -فلورن -۲-اون به عنوان داروهای ضد باکتری به  
روش الکتروشیمیایی به عنوان یک روش شیمی سبز

چکیده:

در سال‌های اخیر از الکتروسنتز به عنوان یک روش مفید برای سنتز گزینشی ترکیبات بیولوژیکی و ساختارهای دارویی استفاده شده است. از طرف دیگر واکنش افزایش مایکل به عنوان یک واکنش آلی مفید اهمیت خود را در سال‌های اخیر نشان داده است. در این جا بر طبق کارهای قبلی انجام شده بر روی تولید الکتروشیمیایی کینون‌ها در حضور نوکلئوفیل‌های متفاوت، ما اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول، ۳-متیل کتکول و ۳-متوکسی کتکول را در حضور ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل به عنوان یک نوکلئوفیل گزارش می‌کنیم. مشتقات کتکول در بافر فسفاتی (غلظت ۰/۱۵ مولار، pH=6/8) در محلول ۹۰ به ۱۰ آب در DMF با افزایش مایکل در اثر اعمال پتانسیل و با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری با پتانسیل کنترل شده، واکنش می‌دهند. بررسی‌های انجام گرفته نشان می‌دهد که کتکول و

مشتقات آن در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل طی مکانیسم ECEC واکنش داده و منجر به تولید محصول می‌گردند. محصول واکنش بوسیله TLC, طیف‌های IR,  $^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$  و نقطه ذوب شناسایی شد.

**کلمات کلیدی:** الکتروسنتز- افزایش مایکل- کتکول- کینون- کولومتری

**مقالات مستخرج از این پایان‌نامه که در همایش‌ها ارائه شده است:**

(۱) اولین همایش ملی شیمی سبز - کرمان، آذر ۱۳۹۰

Electrochemical synthesis of some heterocyclic compounds using catechol derivatives and propylthiouracil (green chemistry method in Aqueous media)

(۲) دهمین سمینار دوسالانه الکتروشیمی ایران - دانشگاه رازی کرمانشاه، تیر ۱۳۹۱

Electrochemical oxidation Of 3,4-Dihydroxybenzoic acid in the presence of thiouracil derivatives

## فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- مقدمه..... ۲
- ۲-۱- الکترو سنتز..... 2
- ۱-۲-۱- تاریخچه الکترو سنتز..... ۲
- ۱-۲-۲- علل عدم توجه اولیه به توسعه الکترو سنتز..... ۳
- ۱-۲-۳- مزایای الکترو سنتز مواد آلی..... ۴
- ۱-۲-۴- نارسایی های الکترو سنتز مواد آلی..... ۷
- ۱-۲-۵- روش های متداول الکتروشیمی در سنتز ترکیبات آلی..... ۸
- ۱-۲-۵-۱- ولتامتری..... ۸
- ۱-۲-۵-۱-۱- ولتامتری چرخه ای..... ۹
- ۱-۲-۵-۲- الکترو لیز..... ۱۰



- ۱-۲-۵-۳-کولومتری.....۱۱
- ۱-۲-۶-واکنش‌های همگن همراه.....۱۱
- ۱-۲-۶-۱-مکانیسم EC.....۱۲
- ۱-۲-۶-۲-مکانیسم ECE.....۱۴
- ۱-۲-۷-مروری بر مهمترین الکتروسنتز ترکیبات آلی بر پایه کتکول.....۱۵
- فصل دوم: بخش تجربی
- ۲-بخش تجربی.....۲۲
- ۱-۲-مواد و دستگاه‌های مورد استفاده.....۲۲
- ۲-۲-تهیه محلول‌ها.....۲۳
- ۳-۲-سیستم الکتروشیمیایی بکار گرفته شده.....۲۴
- ۲-۴-بررسی و بهینه سازی شرایط واکنش.....۲۵
- ۲-۴-۱-بهینه سازی pH در حضور و عدم حضور نوکلئوفیل.....۲۶
- ۲-۴-۲-بهینه سازی غلظت محلول الکترولیت مورد استفاده.....۳۰
- ۲-۴-۳-بهینه سازی پتانسیل الکتروود کار.....۳۲
- ۲-۴-۴-تعیین زمان افزودن نوکلئوفیل.....۳۳
- ۲-۵-بررسی رفتار شبه برگشت پذیری کتکول و مشتقات آن در شرایط بهینه.....۳۴
- ۲-۶-روش عمومی سنز و جداسازی و خالص سازی محصول مورد نظر.....۳۶
- ۲-۷-شواهد طیفی.....۳۸
- ۲-۷-۱-شواهد طیفی مربوط به سنتز محصول واکنش کتکول با ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۳۸

۲-۷-۲- شواهد طیفی مربوط به سنتز محصول واکنش ۳-متیل کتکول با ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۴۳

۲-۷-۳- شواهد طیفی مربوط به سنتز محصول واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۴۸

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۵۳

۳-۱-۱- بررسی ولتامتری چرخه‌ای کتکول در حضور ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۵۳

۳-۱-۲- بررسی کولومتری واکنش کتکول با ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۵۶

۳-۱-۳- مکانیسم پیشنهادی.....۵۸

۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳-متیل کتکول در حضور ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۵۹

۳-۲-۱- بررسی ولتامتری چرخه‌ای ۳-متیل کتکول در حضور ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۵۹

۳-۲-۲- بررسی کولومتری واکنش ۳-متیل کتکول با ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۶۲

۳-۲-۳- مکانیسم پیشنهادی.....۶۵

۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳-متوکسی کتکول در حضور ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۶۶

۳-۳-۱- بررسی ولتامتری چرخه‌ای ۳-متوکسی کتکول در حضور ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۶۶

۳-۳-۲- بررسی کولومتری واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل ۲-تیوراسیل.....۶۹

۳-۳-۳- مکانیسم پیشنهادی.....۷۲

۲-۸- آینده نگری.....۶۷

منابع

چکیده لاتین

## فهرست شکل‌ها

- شکل (1-1) پروفیل‌های پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای..... ۹
- شکل (2-1) ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرایند برگشت‌پذیر..... ۹
- شکل (1-2) ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل در pHهای الف) ۴/۰، ب) ۵/۰، ت) ۶/۰، پ) ۷/۰، ج) ۸/۰..... ۲۷
- شکل (2-2) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل در pHهای مختلف..... ۲۸
- شکل (3-2) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار نوکلئوفیل در pHهای مختلف..... ۲۹
- شکل (4-2) الف) برآیند منحنی‌های ب) کتکول و ج) کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۳۰
- شکل (5-2) الف) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول، ب) غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور ۲ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل و ج) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محلول بافر فسفات (pH=۶/۸ و ۰/۱۵ مولار) در آب/DMF به نسبت ۱۰/۹۰ با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۳۲
- شکل (6-2) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محلول بافر فسفات (pH=۶/۸ و ۰/۱۵ مولار) الف) زمان صفر ب) بعد از ۱۰ دقیقه..... ۳۴

- شکل (۷-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت اسکن‌های الف (۲۵، ب) ۵۰، پ) ۱۰۰ (ت) ۲۰۰  
 ج) ۵۰۰، د) ۱۰۰۰..... ۳۵
- شکل (۸-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متیل کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت اسکن‌های الف (۲۵، ب) ۵۰، پ)  
 ۱۰۰ (ت) ۲۰۰، ج) ۵۰۰، د) ۱۰۰۰..... ۳۵
- شکل (۹-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت اسکن‌های الف (۲۵، ب) ۵۰، پ)  
 ۱۰۰ (ت) ۲۰۰، ج) ۵۰۰..... ۳۶
- شکل (۱۰-۲) طیف FT-IR مربوط به محصول واکنش کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۳۹
- شکل (۱۱-۲) طیف  $^1\text{HNMR}$  مربوط به محصول واکنش کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۴۰
- شکل (۱۲-۲) طیف  $^{13}\text{CNMR}$  مربوط به محصول واکنش کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۴۱
- شکل (۱۳-۲) طیف FT-IR مربوط به محصول واکنش ۳-متیل کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۴۴
- شکل (۱۴-۲) طیف  $^1\text{HNMR}$  مربوط به محصول واکنش ۳-متیل کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۴۵
- شکل (۱۵-۲) طیف  $^{13}\text{CNMR}$  مربوط به محصول واکنش ۳-متیل کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۴۶
- شکل (۱۶-۲) طیف FT-IR مربوط به محصول واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۴۹
- شکل (۱۷-۲) طیف  $^1\text{HNMR}$  مربوط به محصول واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۵۰
- شکل (۱۸-۲) طیف  $^1\text{HNMR}$  مربوط به محصول واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۵۱
- شکل (۱-۳) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در الف) در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل، ب) در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل و ج) ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت  
 بر ثانیه..... ۵۴
- شکل (۲-۳) ولتاموگرام چند چرخه ای ۲/۰ میلی مولار کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در  
 محیط بهینه..... ۵۵
- شکل (۳-۳) نمایش ولتاموگرام های مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴۵ ولت، غلظت ۳/۵ میلی مولار کتکول در  
 حضور ۳/۵ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه پس از مصرف ۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۵۰ و ۸۰ کولن  
 الکتروسیته..... ۵۶
- شکل (۴-۳) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی..... ۵۷

شکل (۵-۳) نمایش مکانیسم واکنش بین کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۵۹

شکل (۶-۳) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متیل کتکول در الف) در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل ، ب) در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل و ج) ۲ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۱

شکل (۷-۳) ولتاموگرام چند چرخه ای ۲ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور ۲ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه..... ۶۲

شکل (۸-۳) نمایش ولتاموگرام های مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴۵ ولت، غلظت ۳/۵ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور ۳/۵ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه پس از مصرف ۰ و ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۵۰ کولن الکتریسیته..... ۶۳

شکل (۹-۳) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی..... ۶۴

شکل (۱۰-۳) نمایش مکانیسم واکنش بین ۳-متیل کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۶۶

شکل (11-3) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در الف) در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل ، ب) در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل و ج) ۲ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۶۸

شکل (۱۲-۳) ولتاموگرام چند چرخه ای ۲/۰ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه..... ۵۹

شکل (۱۳-۳) نمایش ولتاموگرام های مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴۵ ولت، غلظت ۳/۵ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در حضور ۳/۵ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه پس از مصرف ۰ و ۱۰ و ۲۵ و ۴۵ و ۶۵ کولن الکتریسیته..... ۷۰

شکل (۱۴-۳) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی..... ۷۱

شکل (۱۵-۳) نمایش مکانیسم واکنش بین ۳-متوکسی کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل..... ۶۶

## فهرست جدول‌ها

جدول (1-1) آزمون‌های تشخیصی برای واکنش‌های EC.....	۱۳
جدول (2-1) آزمون‌های تشخیصی برای واکنش‌های ECE.....	۱۵
جدول (3-1) مهمترین الکتروسنتزهای انجام شده در سال‌های اخیر.....	۱۶
جدول (1-2) دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایشات.....	۲۳
جدول (2-2) مواد شیمیایی استفاده شده در آزمایشات.....	۲۳
جدول (3-2) بررسی اثر غلظت الکتروولیت حامل در فرایند الکتروسنتز.....	۳۱
جدول (4-2) مشخصات محصول.....	۴۲
جدول (5-2) مشخصات محصول.....	۴۷
جدول (6-2) مشخصات محصول.....	۵۱



# فصل اول

## مقدمه



## ۱-۱ مقدمه

رشد الکتروشیمی در سال‌های اخیر، به عنوان شاخه‌ای با دو ویژگی بنیادی و کاربردی از شیمی تجزیه، در مقایسه با اکثر شاخه‌های آن بسیار سریع و گسترده بوده است. این امر از یک سو به ماهیت تلفیق پذیر الکتروشیمی تجزیه‌ای با دیگر رشته‌های علوم و فناوری، و از سوی دیگر به ویژگی‌های کاربردی این روش‌ها مانند دقت، حساسیت بالا، سهولت اجرا، برگزیدگی، سرعت عمل و کم هزینه بودن در مقایسه با دیگر روش‌ها، مربوط می‌شود. یکی از پرکاربردترین زمینه‌های الکتروشیمی، روش‌های الکتروسنتر است که در اینجا به بررسی آن می‌پردازیم.

## ۱-۲-۱ الکتروسنتر

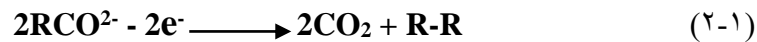
کلمه‌ی الکتروسنتر به معنی سنتر ترکیبات مختلف شیمیایی با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. با اجرای الکتروسنترها می‌توان محصولات آلی متعددی بدست آورد. در واقع دامنه کاربرد الکتروشیمی، بسیار وسیع است. به طور کلی کلیه گونه‌هایی که قادر به دریافت الکترون یا از دست دادن الکترون باشند، باید آمادگی مشارکت در یک عمل الکترولیز را داشته باشند. به عبارت دیگر، تمام واکنش‌های اکسایش و کاهش مواد آلی به روش شیمیایی باید با روش‌های الکتروشیمیایی نیز امکان پذیر باشند [1].

## ۱-۲-۱-۱ تاریخچه الکتروسنتر

الکتروسنتر سابقه‌ای بسیار قدیمی دارد. در سال ۱۸۳۴، فاراده تشکیل اتان را از اکسیداسیون استات در محیط آبی را گزارش نمود.



بلافاصله در سال ۱۸۵۴، کلب<sup>۱</sup> واکنش مشابه بر روی تعدادی از یون‌های کربوکسیلات را گزارش نمود.



در ابتدای قرن بیستم نتایج تحقیقاتی در زمینه، تغییرات الکتروشیمیایی بسیاری از مواد آلی در کتب و مجلات منتشر گردید که برخی از این تحقیقات عبارتند از:

۱. تحقیقات هابر<sup>۲</sup>، بومبرگر<sup>۳</sup> و گترمن<sup>۴</sup> در مورد احیای نیتروبنزن‌ها.

۲. تحقیقات تافل<sup>۵</sup> در اجرای کاهش کاتدی کتون‌ها و آلدئیدها.

۳. تحقیقات فیشر<sup>۶</sup> در موضوع اکسیداسیون هیدروکربورهای آروماتیک.

با این وجود الکتروشیمی به عنوان یک روش متداول در سنتز مواد آلی به کار گرفته نشد و در ابتدا الکتروسنتز توسعه چندانی پیدا نکرد [1].

## ۱-۲-۲- علل عدم توجه اولیه به توسعه الکتروسنتز

علل عدم توجه اولیه به الکتروسنتز در صنعت شامل دلایل تکنیکی و نظری می‌باشد. به عنوان مثال، تحقیقات اولیه در زمینه الکتروسنتز با امکانات ناقص صورت می‌پذیرفت. بدین معنی که الکترودها را در یک محلول الکترولیت شامل مواد آلی غوطه‌ور می‌ساختند و الکترودها به یک باطری متصل می‌شدند. در نتیجه، در اکثر موارد مخلوطی از چند جسم، با راندمان کم حاصل می‌گشت. ضرورت تحمیل یک پتانسیل معین به منظور اجرای یک واکنش خاص، در سال ۱۹۰۰

---

1-kolbe

2-Haber

3-bomberger

4-gattermann

5-Tafel

6-Fischer

توسط هابر اعلام گردید ولی به علت فقدان تجهیزات به ناچار مطالعات تجربی فقط به صورت مقایسه‌ای صورت می‌پذیرفت تا آنکه توسعه پلازموگرافی (هیروسکی، ۱۹۲۲) به منزله روح تازه در الکتروسنتر مواد آلی آشکار گردید. با این وجود تنها در سال ۱۹۵۰ به بعد الکتروشیمی آلی، با واسطه توسعه وسایل الکترونی و ظهور پتانسیوآستات‌ها که امکان الکترولیز را در هر پتانسیل دلخواهی را فراهم می‌کنند، پیشرفت چشمگیر و پر دامنه‌ای را آغاز نمود.

از طرف دیگر توجه نظری چگونگی سرعت و مکانیسم واکنش‌های انجام یافته در الکتورها با تاخیر، و از ابتدای سال ۱۹۳۰ معمول گردید و مطالعه سیستماتیک در خصوص مکانیسم واکنش‌های آلی از سال ۱۹۵۰ توسعه یافت.

با توجه به مجلات و کتب گوناگونی که در زمینه الکتروشیمی آلی انتشار می‌یابد، می‌توان اظهار داشت که الکتروشیمی آلی، در حال حاضر در آستانه شکوفایی می‌باشد. با این وجود برای آنکه قضاوت دقیق‌تری داشته باشیم بدون آنکه در جزئیات امر وارد شویم به اختصار مزایا و مشکلات پیشرفت و توسعه الکتروشیمی آلی را یادآور می‌شویم [1].

## **۱-۲-۳- مزایای الکتروسنتر مواد آلی**

آنچه که امروزه باعث ترویج و افزایش کاربرد الکتروسنتر در علم شیمی شده است مزایای زیاد این روش‌ها می‌باشد. این مزایا عبارتند از:

۱- سرعت یک واکنش الکتروشیمی به پتانسیلی بستگی دارد که الکترون مبادله می‌شود. نقش پتانسیل می‌تواند معادل عملکرد درجه حرارت در واکنش‌های شیمیایی در فاز یکنواخت تلقی شود. به عبارت دیگر برای افزایش سرعت یک واکنش الکتروشیمی به جای بالا بردن درجه حرارت کافی است که پتانسیل اعمال شده را در اکسیداسیون‌ها افزایش و در واکنش‌های کاتدی کاهش داد.

۲- یک روش الکتروشیمی می‌تواند انتخابی باشد. هنگامی که یک مولکول دارای یک یا چند عامل می‌باشد که می‌توانند در مراحل مختلف اکسید یا احیاء شوند در این حالت بسیار مشکل می‌باشد که بتوان یک اکسید کننده یا کاهنده شیمیایی را پیدا نمود تا آنکه دارای نقش انتخابی باشد یعنی به کمک آن بتوان واکنش اکسیداسیون و یا احیاء را، تنها تا مرحله دلخواهی پیشرفت داد. اما در الکتروشیمی با تحمیل یک مقدار پتانسیل معین به الکتروود مورد نظر می‌توان واکنش اکسیداسیون و یا احیا را تا مرحله مورد نظر پیشرفت داد و بدین ترتیب موادی را به دست آورد که تهیه آنها بسیار مشکل و یا حتی به روش‌های دیگر امکان پذیر نمی‌باشد.

به عنوان مثال می‌توان واکنش (۳-۱) را با اعمال پتانسیل ۰/۲۵ ولت نسبت به الکتروود استاندارد کالومل، در محیط اسیدی در سطح کاتد جیوه عملی ساخت در حالی که اگر کاهش نیترو بنزن به طریق شیمیایی انجام شود، محصول واکنش عملاً آنیلین می‌باشد.



یا اینکه می‌توان یک دی نیترو بنزن را به روش الکتروشیمی بصورت انتخابی در پتانسیل ۰/۰۸- ولت نسبت به الکتروود استاندارد کالومل، در محیط اتانول/اسید سولفوریک به نسبت حجمی ۳ به ۱ در سطح کاتد جیوه احیاء نمود، واکنش (۴-۱). در حالی که کاهش شیمیایی دی نیترو بنزن منجر به ایجاد فنیلن-دی آمین و محصولات دیگر می‌گردد.



۳- معمولاً جداسازی و تخلیص محصولات واکنش پس از اجرای الکترولیز آسان می‌باشد زیرا به منظور اجرای واکنش اکسیداسیون یا کاهش، از مواد شیمیایی دیگر استفاده نمی‌شود و به علاوه

غالبا راه اندازی یک روش الکتروشیمی ارزان تر از روش های شیمیایی می باشد زیرا به منظور اجرای واکنش های شیمیایی به کاهنده ها یا اکسید کننده ها نیاز داریم.

۴- کاربرد تکنیک های الکتروشیمی، باعث انجام روش های انتخابی در مطالعه مکانیسم واکنش- های اکسیداسیون و یا کاهش می شود. در این خصوص کاربردهای الکتروشیمی، اهمیت فراوانی دارد. شناخت تعداد و ماهیت واکنش های انجام یافته در مراحل مختلف، این امکان را می دهد که نقش انتخابی یک مرحله را مشخص و در نتیجه بهره واکنش اکسیداسیون و یا کاهش را در مرحله مورد نظر، در صورت امکان بالا برد.

۵- الکترولیز تکنیکی است که به نحو بهتری می تواند مواد خیلی فعال نظیر رادیکال های خنثی یا رادیکال های دارای بار، کربوکاتیون ها و کربوآنیون ها را تولید سازد.

۶- در الکتروشیمی انتخاب محیط برای اجرای الکترولیز خیلی آسان تر از روش شیمیایی می باشد زیرا اکسید کننده و یا کاهنده ای به عنوان معرف به کار برده نمی شود تا قابلیت انحلال آنها مطرح باشد.

۷- واکنش های الکتروشیمی که در سطح الکتروود عملی می شوند احتمالا می توانند خاصیت انتخابی فضایی مغایر نسبت به فاز یکنواخت داشته باشد که بطور خلاصه، روش های الکتروشیمی، تکنیک هایی انتخابی، تمیز و مطلوب هستند [1].

## ۱-۲-۴- نارسایی های الکتروستنز مواد آلی

روش های الکتروستنز با دارا بودن مزایای بسیار دارای معایبی نیز می باشند، که عبارتند از:

۱- انتقال الکترون در تماس با الکتروود اجرا می شود یعنی در الکتروشیمی مبادله الکترون در سطح و به صورت دو بعدی عمل می گردد و حال آنکه در مورد واکنش های شیمیایی در فاز یکنواخت یعنی در فضا و به صورت سه بعدی، صورت می پذیرد. در نتیجه سرعت واکنش های الکتروشیمی باید کمتر از فاز یکنواخت و در ظرف اجرای واکنش باشد. البته این مشکل را می توان با استفاده از الکتروودهای متخلخل، که دارای وسعتی به مراتب خیلی بیشتر از الکتروودهای مسطح صاف هستند، در بسیاری از موارد برطرف ساخت.

۲- دامنه پتانسیل قابل دسترس در حلال های موجود عملاً محدود به  $-3$  تا  $+3$  ولت نسبت به الکتروود استاندارد کالومل است، بنابراین امکان تغییر ماهیت مواد تا همین مقدار محدود می شود.

۳- وسایل مورد احتیاج گران قیمت هستند، برای اجرای پتانسیل های کنترل شده به یک دستگاه پتانسیواستات نیاز می باشد که در زمره گرانترین وسایل الکتروشیمی می باشند. علاوه بر این ظرف الکتروولیز به نحوی که در همه موارد قابل استفاده باشد، وجود ندارد و در هر مورد، بر حسب نیاز باید ظرف الکتروولیز خاص ساخته شود و بالاخره برای آنکه محصولات به دست آمده توسط الکتروود کار در سطح الکتروود دیگر، تغییر شکل و ماهیت پیدا نکند در اکثر موارد لازم است مناطق کاتدی و آندی را توسط جدار مناسب جدا نمود.

۴- محلول الکتروولیت باید هدایت الکتریکی داشته باشد. در انتخاب حلال، بیشتر متوجه حلال های قطبی می شوند که قادر به انحلال الکتروولیت ها می باشند. لذا امکان استفاده از غشاهای

تعویض یون فرصت می‌دهند تا الکترولیز را در محیط‌های با قابلیت هدایت الکتریکی اندک و در نتیجه در حلال‌های غیر قطبی نیز عملی ساخت [1].

## ۱-۲-۵- روش‌های متداول الکتروشیمی در سنتز ترکیبات آلی

الکتروشیمی شامل تکنیک‌های متفاوتی می‌باشد که هر کدام از این تکنیک‌ها کاربردهای خاصی را دارا می‌باشند. تکنیک‌های پتانسیومتری، آمپرومتری، کولومتری، ولتامتری، کروئوپتانسیومتری، کروئوآمپرومتری و الکترولیز از جمله مهمترین روش‌هایی هستند که در علم الکتروشیمی کاربردهای گسترده‌تری را نسبت به سایر روش‌ها دارا می‌باشند. تکنیک‌های الکتروشیمیایی که در الکتروسنتز ترکیبات آلی کاربرد بیشتری دارند شامل ولتامتری، الکترولیز و کولومتری می‌باشند که به همین منظور به توضیح این سه تکنیک یاد شده می‌پردازیم.

### ۱-۲-۵-۱- ولتامتری

ولتامتری شامل گروهی از روش‌های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای است که اطلاعات مربوط به آنالیت از طریق اندازه‌گیری جریان به صورت تابعی از پتانسیل اعمال شده، تحت شرایطی که قطبش الکتروود نشان‌دهنده<sup>۱</sup> یا کار را ترغیب می‌کند به دست می‌آید. یکی از پرکاربردترین روش‌های ولتامتری در الکتروسنتز ترکیبات آلی ولتامتری چرخه‌ای<sup>۲</sup> می‌باشد.

---

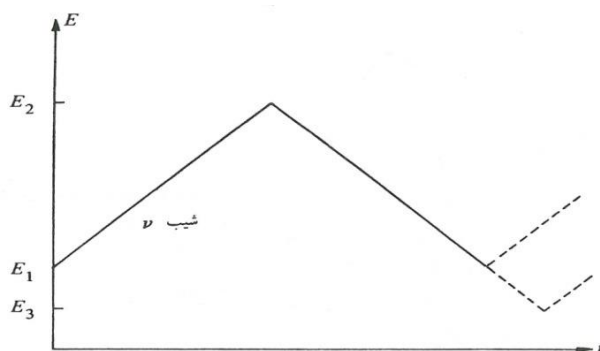
<sup>۱</sup>- Indicator electrode

<sup>۲</sup>- Cyclic voltammetry

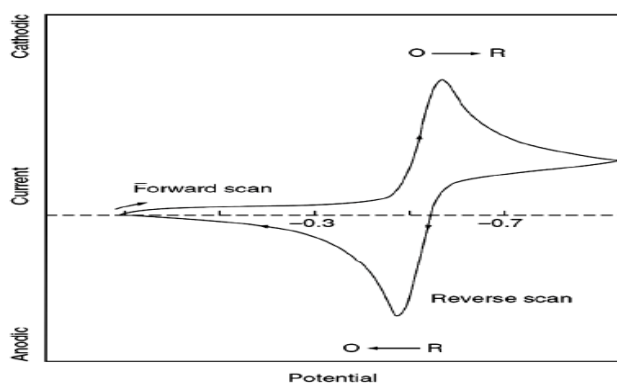
## ۱-۲-۵-۱-۱-ولتامتری چرخه‌ای

روش ولتامتری چرخه‌ای، یکی از بهترین شیوه‌ها در زمینه بررسی مکانیسم واکنش‌ها بر پایه روبش پتانسیل<sup>۱</sup> است. ولتامتری چرخه‌ای به دلیل این قابلیت‌ها تقریباً همیشه به عنوان یک روش مفید برای سیستم‌هایی که اولین بار مطالعه می‌شوند، به کار برده می‌شود [۲].

در روش ولتامتری چرخه‌ای پتانسیل از مقدار اولیه  $E_1$  به  $E_2$  روبش می‌شود و سپس مطابق شکل (۱-۱) جهت اعمال پتانسیل تا مقدار  $E_1$  یا  $E_3$  عکس می‌شود. پاسخ ولتامتری چرخه‌ای برای یک زوج برگشت‌پذیر در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۲].



شکل (۱-۱) پروفیل‌های پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای [3]



شکل (۲-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرایند برگشت‌پذیر [3]

<sup>۱</sup> - Potential sweep



در این روش، برای تعیین مکانیسم واکنش‌ها، محدوده روبش پتانسیل و نیز جهت و سرعت آن را تغییر می‌دهند و از روی تاثیر آن بر شکل ولتاموگرام<sup>۱</sup> و پارامترهای وابسته به آن، به مکانیزم فرایند الکترودی پی می‌برند [2].

## ۱-۲-۵-۲- الکترولیز

انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در مقیاس وسیع را الکترولیز می‌نامند. در جریان الکترولیز غلظت ترکیب الکترولیز شونده با گذشت زمان کاهش یافته، بر مقدار محصول واکنش الکترودی افزوده می‌شود و الکترولیز تا مصرف کامل ترکیب الکترولیز شونده ادامه خواهد داشت.

چنانچه هدف از الکترولیز، جداسازی گونه الکترولیز شونده از محیط یا تولید محصول واکنش باشد، نیازی به آگاهی از مقدار الکتروسیته مصرف شده در جریان الکترولیز نیست و تنها کافی است که فرایند را در لحظه‌ای که به پایان الکترولیز معروف است و در آن بخش قابل قبولی از گونه مورد نظر الکترولیز و یا از محصول واکنش تولید شده است، قطع گردد [۳].

## ۱-۲-۵-۳- کولومتری

یکی از روش‌های الکترولیز که در آن اندازه‌گیری الکتروسیته مهم بوده و با اندازه‌گیری آن تعداد الکترون‌های درگیر در فرایند و غلظت گونه الکترولیز شونده و یا محصول واکنش مشخص می‌شود، کولن سنجی یا کولومتری گفته می‌شود. از نظر اجرایی، روش‌های کولومتری را به دو صورت پتانسیل ثابت و جریان ثابت می‌توان انجام داد. در روش پتانسیل ثابت، پتانسیل الکتروود کار را نسبت به الکتروود مرجع در مقداری معین تثبیت می‌کنند. در روش جریان ثابت از شدت جریان ثابت برای انجام واکنش‌های الکترودی بهره می‌گیرند. برای انجام کولومتری در پتانسیل کنترل شده، از سه الکتروود کار، کمکی و مرجع استفاده می‌شود. در روش کولومتری با شدت

---

<sup>1</sup>-Voltamogram

جریان ثابت، از دو الکتروود کار و کمکی استفاده کرده و جریان ثابتی بین آنها برقرار می‌کنند [3].

با استفاده از منحنی جریان بر حسب زمان در کولومتری می‌توان مقدار الکتریسیته مصرفی را بدست آورد و سپس با استفاده از رابطه (۵-۱) می‌توان تعداد الکترون‌های مبادله شده توسط یک مول از گونه الکترواکتیو را تعیین نمود. در این پایان نامه برای بدست آوردن تعداد الکترون‌ها و اثبات مکانیسم مورد نظر از این روش استفاده شده است.

$$N = Q \div [F \times C] \quad (5-1)$$

C : مقدار مول ماده الکترواکتیو

N : تعداد الکترون

Q : کل بار مصرفی واکنش

F : عدد فاراد ۹۶۴۶۷

### ۱-۲-۶- واکنش‌های همگن همراه

گونه‌های تشکیل شده به وسیله انتقال الکترون ممکن است در محیط الکترولیز پایدار نباشند و فقط حد واسطی باشند که با تغییر شیمیایی به محصول نهایی تبدیل می‌شوند. این واکنش‌های همراه می‌توانند همگن و یا غیر همگن باشند. یک 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.

ولتامتری چرخه‌ای شاید قوی‌ترین روش برای بررسی واکنش‌های شیمیایی همراه باشد. برای مطالعات اولیه مکانیسمی مانند تشخیص و شناسایی حد واسط‌های واکنش، ولتامتری چرخه‌ای نیز مطلوب است [3].

همراه شدن یک واکنش شیمیایی با یک واکنش الکتروشیمیایی می‌تواند با مکانیسم‌های مختلفی انجام شود. ما در اینجا به شرح دو مکانیسم EC و ECE خواهیم پرداخت. E نماد واکنش الکتروشیمیایی و C نماد واکنش شیمیایی است.

### ۱-۲-۶-۱- مکانیسم EC

طرح EC که مکانیسم بسیار متداول در الکتروشیمی آلی است که با معادلات (۱-۶) و (۱-۷) توصیف می‌شود. ولتاموگرام چرخه‌ای مشاهده شده بستگی به سرعت‌های نسبی دو مرحله دارد. ساده‌ترین حالت آن است که انتقال الکترون کاملاً برگشت ناپذیر باشد. در این حالت حضور واکنش شیمیایی اثری بر ولتاموگرام حاصل ندارد و هیچ داده سینتیکی مربوط به واکنش شیمیایی را نمی‌توان به دست آورد. حالتی را در نظر می‌گیریم که مقدار k در واکنش شیمیایی بسیار کوچک باشد. در این حالت نیز واکنش شیمیایی تاثیر چندانی روی شکل ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نخواهد داشت. البته در این حالت بسته به نوع واکنش الکترودی شکل این ولتاموگرام‌ها تغییر خواهد کرد [2].



حالت دیگر، واکنش شیمیایی یک واکنش برگشت ناپذیر با یک k خیلی بزرگ باشد، در این حالت واکنش الکترودی به هر شکلی چه برگشت پذیر باشد چه برگشت ناپذیر باشد ما پیک برگشت را مشاهده نخواهیم کرد. در این حالت وقتی که گونه O به گونه R تبدیل می‌شود چون گونه R فرصتی برای انجام واکنش برگشت ندارد و سریعاً به گونه Y تبدیل می‌شود که گونه Y

یک گونه الکترواکتیو نیست، بنابراین این حالت از ناحیه انتشاری دور و پیک برگشت در ناحیه سینتیکی وارد می‌شود. و حالت دیگری که ممکن است، مقدار  $k$  نه خیلی بزرگ باشد و نه خیلی کوچک. در اینجا نیز سرعت روبش پتانسیل کاملاً موثر بر شکل ولتاموگرام‌های چرخه‌ای است. اگر سرعت روبش پتانسیل کم باشد در اینجا گونه R فرصت کافی برای شرکت در واکنش شیمیایی را خواهد داشت، لذا در این حالت پیک برگشت دیده نمی‌شود. اگر سرعت روبش پتانسیل را افزایش دهیم مقداری از گونه R تبدیل به گونه Y خواهد شد و مقداری نیز در واکنش برگشت الکترودی شرکت خواهد کرد، که دیگر در این حالت شکل ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با حالت‌های قبلی متفاوت خواهد بود و پیک برگشت کاملاً حذف نخواهد شد ولی نسبت شدت جریان پیک رفت به شدت جریان پیک برگشت دیگر برابر یک نخواهد شد. در این حالت پیک برگشت کاهش یافته و نسبت  $I_{P(a)}/I_{P(c)}$  از یک کوچکتر است. وقتی سرعت روبش پتانسیل را به مقدار زیادی افزایش می‌دهیم به طوری که این افزایش سرعت به مقداری باشد که گونه R فرصت شرکت در انجام واکنش شیمیایی را نداشته باشد، یک ولتاموگرام چرخه‌ای دارای نسبت  $I_{P(a)}/I_{P(c)}$  برابر یک بدست می‌آید. البته شرط این حالت، برگشت پذیر بودن واکنش الکترودی خواهد بود [۴]. آزمون‌های تشخیص برای واکنش‌های EC در جدول (۱-۱) آورده شده است.

جدول (۱-۱) آزمون‌های تشخیصی برای واکنش‌های EC [۲].

۱	$ I_P^A / I_P^C $ کمتر از یک است، اما با افزایش $v$ به یک میل می‌کند.
۲	$ I_P^C / v^{1/2} $ با افزایش $v$ اندکی کاهش می‌یابد.
۳	مقدار $E_P^C$ نسبت به حالت برگشت پذیر مثبت تر است.
۴	$E_P^C$ با افزایش $v$ ، در جهت منفی جا به جا می‌شود و در ناحیه سینتیکی محض به ازای $10$ برابر افزایش $v$ به اندازه $30/n$ میلی ولت جا به جا می‌شود.

## ۱-۲-۶-۲- مکانیسم ECE

این مکانیسم شامل دو مرحله الکتروشیمیایی و یک مرحله شیمیایی می‌باشد. ابتدا یک واکنش الکتروودی انجام می‌شود که منجر به تولید گونه (R) می‌شود که در یک فرآیند شیمیایی تبدیل به گونه دیگری (O') می‌شود. (O') یک گونه الکترواکتیو دیگر می‌باشد که در یک واکنش الکتروودی دیگر شرکت می‌کند.



در این حالت دو پتانسیل وجود دارد که یکی مربوط به واکنش الکتروودی اول و دیگری مربوط به واکنش الکتروودی دوم می‌باشد که با توجه به مقدار این پتانسیل‌ها و نوع واکنش شیمیایی ولتاموگرام‌های چرخه‌ای شکل‌های مختلفی خواهند داشت. در یک دسته از این واکنش‌ها، واکنش الکتروودی اول راحت‌تر از واکنش الکتروودی دوم انجام می‌شود. در این شرایط شکل ولتاموگرام چرخه‌ای هیچ تفاوتی با مکانیسم EC ندارد فقط یک گونه الکترواکتیو دیگر تولید می‌شود که شکل آن وابسته به نوع واکنش الکتروودی می‌باشد. در واقع در این حالت یک مکانیسم EC یا EC همراه با یک مکانیسم E ایجاد می‌گردد.

دسته دیگر از این واکنش‌ها، آنهایی هستند که واکنش الکتروودی دوم راحت‌تر از واکنش الکتروودی اول انجام می‌شود. در این جا نسبت به حالت قبلی تفاوت‌هایی وجود دارند. در حالت رفت مربوط به چرخه اول یک پیک مشاهده می‌شود اما در حالت برگشت دو پیک مشاهده می‌شود، که پیک رفت در چرخه اول و پیک برگشتی که دارای پتانسیل نزدیک به همان پیک رفت در چرخه اول می‌باشد مربوط به گونه‌های درگیر در واکنش الکتروودی اول می‌باشد. حال اگر

چرخه دوم به صورت متوالی با چرخه اول روبش را انجام دهد، در حالت رفت یک پیک دیگر ظاهر خواهد شد که این پیک با پیک برگشت نزدیک به آن مربوط به گونه‌های درگیر در واکنش الکترودی دوم می‌باشد. در این مکانیسم با کاهش سرعت روبش پتانسیل جریان پیک آندی اول در واکنش الکترودی اول کاهش پیدا می‌کند ولی جریان پیک آندی دوم در واکنش الکترودی دوم افزایش پیدا می‌کند. هر چقدر سرعت روبش کاهش یابد این اختلاف بیشتر می‌شود تا این که جریان پیک واکنش اول کاملاً حذف می‌شود یعنی با کاهش سرعت، ورود به ناحیه سینتیکی اتفاق می‌افتد [۴]. آزمون‌های تشخیصی برای واکنش‌های ECE در جدول (۱-۲) آورده شده است.

جدول (۱-۲) آزمون‌های تشخیصی برای واکنش‌های ECE [۲].

۱	$ I_P^C / v^{1/2} $ با سرعت روبش تغییر می‌کند اما ممکن است در سرعت-های روبش زیاد یا کم به مقادیر حد برسد. $ I_P^C / v^{1/2}  (کم) >  I_P^C / v^{1/2}  (زیاد)$
۲	$ I_P^A / I_P^C $ با سرعت روبش زیاد می‌شود و در سرعت‌های روبش زیاد به یک میل می‌کند.

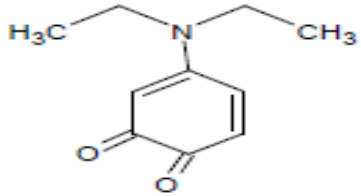
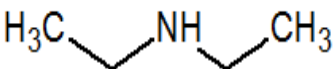
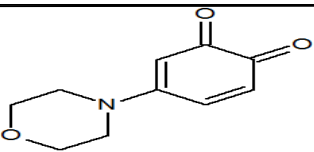
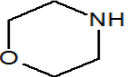
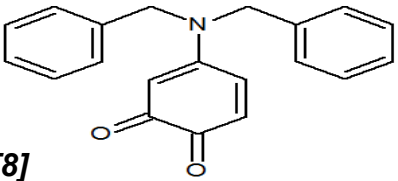
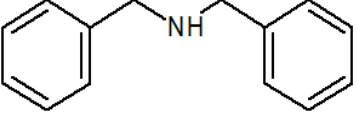
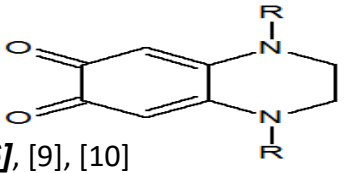
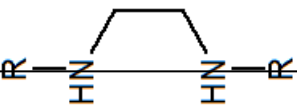
### ۱-۲-۷- مروری بر مهمترین الکتروسنز ترکیبات آلی بر پایه کتکول

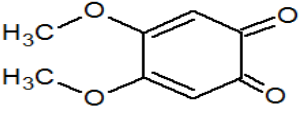
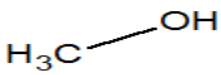
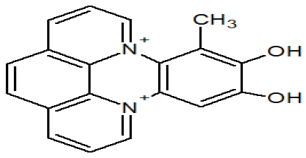
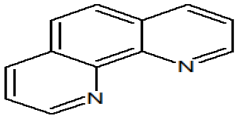
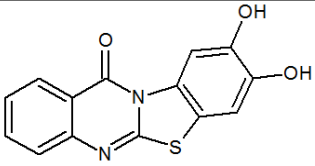
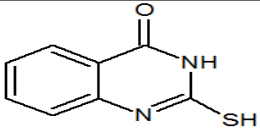
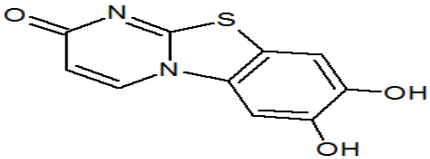
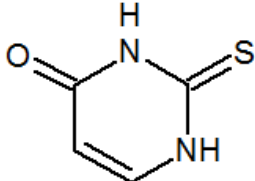
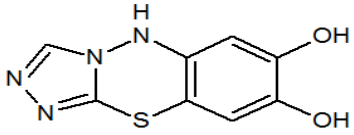
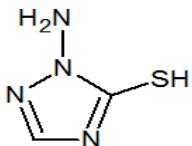
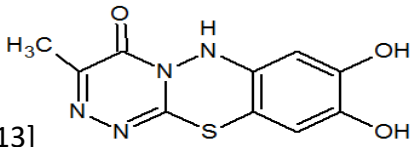
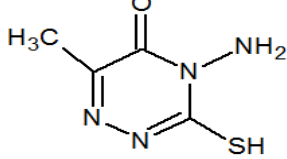
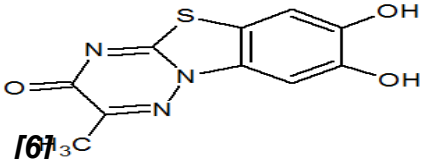
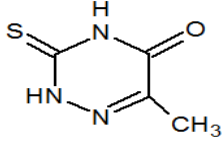
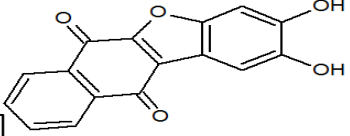
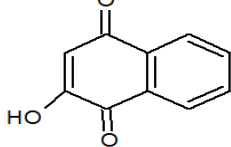
در این گزارش رفتار الکتروشیمیایی مشتقات کتکول در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف بررسی شده است. بر اساس مطالعات انجام شده، اکسیداسیون کتکول در ابتدا منجر به تشکیل ارتوکینون می‌شود که مورد حمله نوکلئوفیل قرار می‌گیرد. اگر در محیط نوکلئوفیل قوی تر از آب وجود نداشته باشد، آب یا یون هیدروکسید، کینون تولید شده را مورد حمله نوکلئوفیل قرار می‌دهد.

کتکول‌ها رفتاری کاملاً شبه برگشت پذیر را از خود نشان می‌دهند که البته این رفتار در محیط-های خنثی و اسیدی مشاهده می‌گردد زیرا در محیط‌های بازی کتکول‌ها امکان دimer شدن و

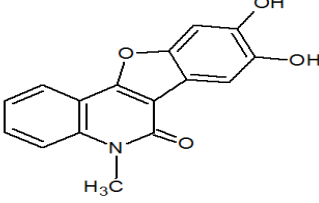
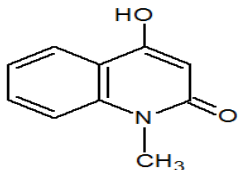
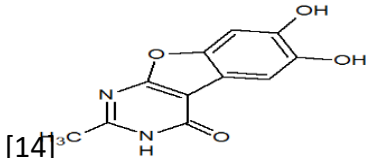
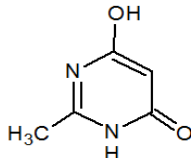
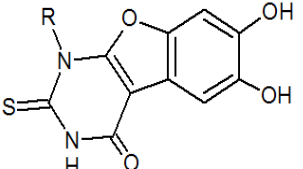
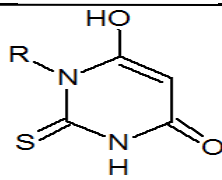
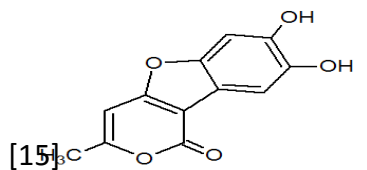
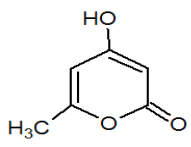
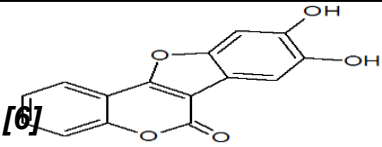
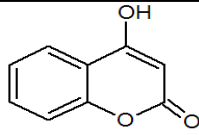
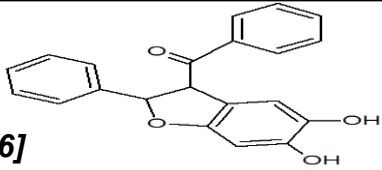
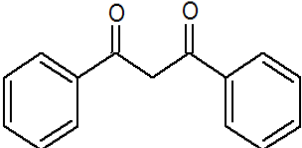
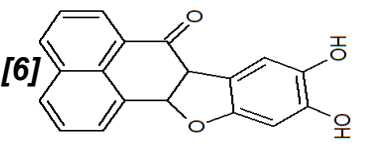
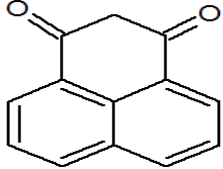
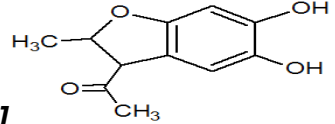
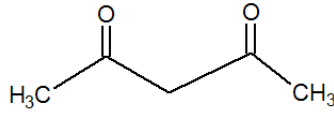
پلیمر شدن را دارا می‌باشند [۵]. در سال‌های اخیر کتکول‌ها تحت مکانیسم‌های مختلف از جمله EC، ECE، ECEC و ECECEC با نوکلئوفیل‌های مختلف وارد واکنش شده‌اند [۶] و محصولات مختلفی سنتز شده است که در جدول (۳-۱) به تعدادی از مهمترین‌های آن‌ها اشاره شده است.

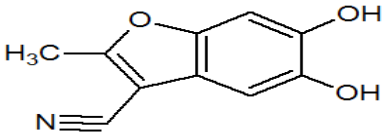
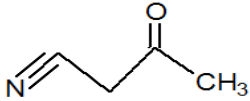
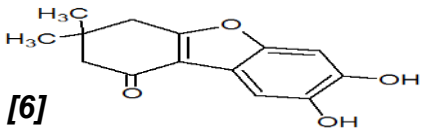
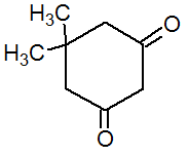
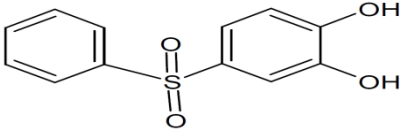
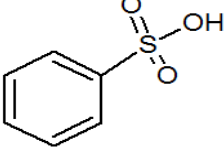
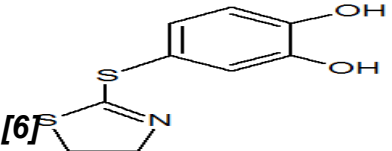
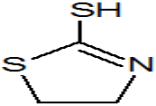
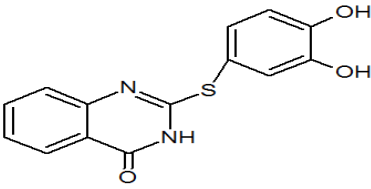
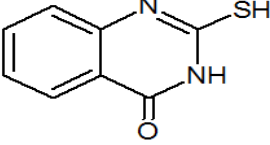
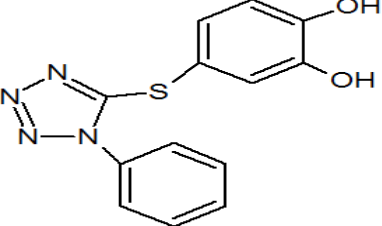
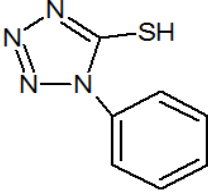
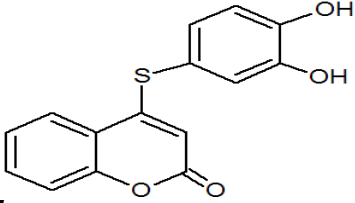
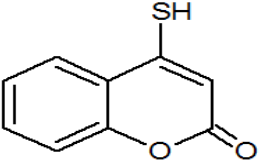
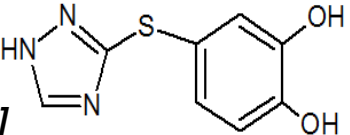
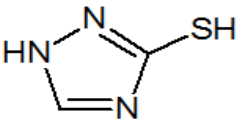
جدول (۳-۱) مهمترین الکتروسنتزهای انجام شده در سال‌های اخیر

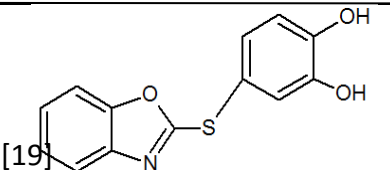
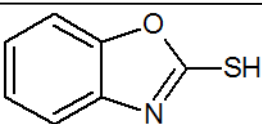
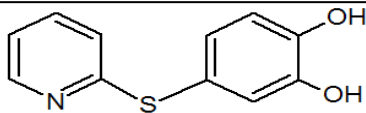
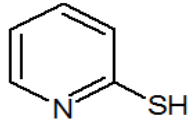
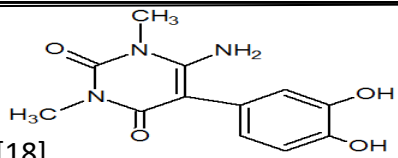
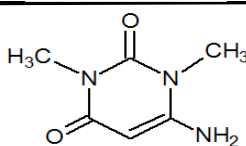
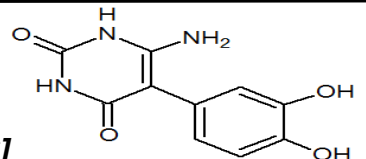
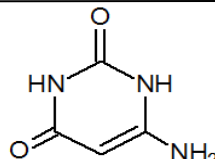
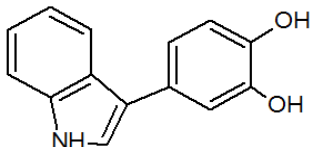
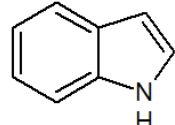
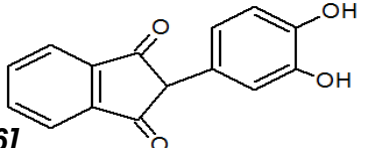
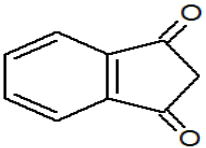
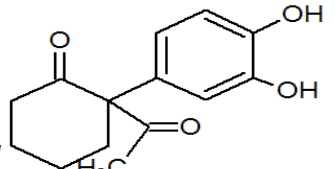
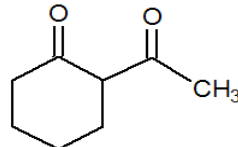
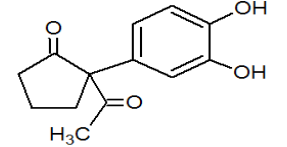
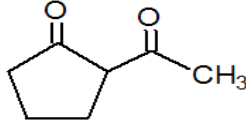
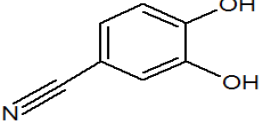
محصول	نوکلئوفیل	مکانیسم
 [6]		ECE
 [7]		ECE
 [8]		ECE
 [6], [9], [10]		ECECE

<p>[6]</p> 		ECECE
<p>[11]</p> 		ECEC
<p>[6]</p> 		ECEC
<p>[12]</p> 		ECEC
<p>[6]</p> 		ECEC
<p>[13]</p> 		ECEC
<p>[6]</p> 		ECEC
<p>[6], [22]</p> 		ECEC



<p>[6]</p> 		ECEC
<p>[14]</p> 		ECEC
<p>[6]</p> 		ECEC
<p>[15]</p> 		ECEC
<p>[6]</p> 		ECEC
<p>[6]</p> 		ECEC
<p>[6]</p> 		ECEC
<p>[6]</p> 		ECEC

 <p>[16]</p>		ECEC
 <p>[6]</p>		ECEC
 <p>[17]</p>		EC
 <p>[6]</p>		EC
 <p>[6]</p>		EC
 <p>[6]</p>		EC
 <p>[6]</p>		EC
 <p>[6]</p>		EC

[19] 		EC
[20] 		EC
[18] 		EC
[6] 		EC
[6] 		EC
[6] 		EC
[6] 		EC
[21] 		EC
[6] 	CN	EC

سنتز مشتقات دی هیدروکسی تیا دی آزا-فلورن-۲-اون در محیط آبی و به روش الکتروشیمی به عنوان یک روش شیمی سبز تا کنون گزارش نشده است. در این کار تحقیقاتی رفتار

الکتروشیمیایی مشتقات کتکول در حضور نوکلئوفیل، ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل به منظور سنتز این مشتقات بررسی شده است. این تحقیق اولین گزارش در زمینه بکارگیری الکتروشیمی در سنتز مشتقات ذکر شده در دنیا می‌باشد. این روش مشکلات زیست محیطی موجود در سنتز داروها که در روش‌های معمولی وجود دارند را حذف می‌کند.

## فصل دوم

### بخش تجربی

## ۲- بخش تجربی

مطالعات انجام شده در خصوص اکسایش الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن بیانگر آن است که ارتوکینون حاصل از اکسایش کتکول‌ها ترکیب ناپایداری بوده و می‌تواند به عنوان پذیرنده مایکل تحت تاثیر حلال، الکترولیت حامل و مواد افزودنی قرار گرفته و در غالب واکنش افزایشی 1 و 4 مایکل به ترکیبات مختلفی تبدیل گردد [23]. بر این اساس در این پایان‌نامه، اکسایش الکتروشیمیایی مشتقات کتکول در حضور نوکلئوفیل ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل مورد بررسی قرار گرفت. در این بخش به روند کلی انجام آزمایش‌ها جهت سنتز مشتقات دی‌هیدروکسی تیا دی آزا-فلورن-۲-اون با استفاده از اکسیداسیون الکتروشیمیایی مشتقات کتکول در حضور نوکلئوفیل ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل می‌پردازیم.

### ۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده

دستگاه‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌های این پروژه در جدول (۲-۱) و (۲-۲) ذکر گردیده است. همچنین از گاز نیتروژن جهت گاززدائی، آون جهت خشک کردن نمونه‌ها استفاده شده است. سل الکتروشیمیایی مورد استفاده، یک سل شیشه‌ای معمولی بدون جدار جداسازی خانه‌های آندی و کاتدی می‌باشد.

جدول (۱-۲) دستگاه های مورد استفاده در آزمایشات

شماره	دستگاه	شرکت سازنده	مدل	کشور سازنده
۱	پتانسیوآستات/گالوانوآستات	بهپژوه <sup>۱</sup>	۲۰۶۳	ایران
۲	PHمتر	متراهم <sup>۲</sup>	۷۸۰	سوئیس
۳	همزن مغناطیسی	هیدولف <sup>۳</sup>	MR3001K	آلمان
۴	الکتروود GC	آذرالکتروود	-----	ایران
۵	الکتروود پلاتین	آذرالکتروود	-----	ایران
۶	الکتروود Ag/AgCl	آذرالکتروود	-----	ایران
۷	الکتروود گرافیت میله‌ای	آذرالکتروود	-----	ایران
8	دستگاه الکتروشیمی متراهم	متراهم	۷۴۶	سوئیس

جدول (۲-۲) مواد شیمیایی استفاده شده در آزمایشات

شماره	نام ماده	فرمول شیمیایی	کاربرد ماده	شرکت تولیدکننده
۱	کتکول	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	سوبسترا	مرک <sup>۴</sup>
۲	۳- متیل کتکول	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	سوبسترا	مرک
۳	۳- متوکسی کتکول	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	سوبسترا	مرک
۴	۴-پروپیل-۲-تیوراسیل	C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O S	نوکلئوفیل	مرک
۵	پودر آلومینا	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	پودر پولیش	مرک
۶	دی متیل فرمامید	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	حلال	مرک
۷	استن	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	حلال تبلور مجدد	مرک
۸	سدیم دی هیدروژن فسفات	NaH <sub>2</sub> pO <sub>4</sub>	ساخت بافر	مرک
۹	سدیم هیدروژن فسفات	Na <sub>2</sub> HpO <sub>4</sub>	ساخت بافر	مرک
<b>10</b>	سدیم هیدروکسید	NaOH	ساخت بافر	مرک
<b>11</b>	استیک اسید	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	ساخت بافر	مرک

## ۲-۲- تهیه محلول‌ها

<sup>1</sup> -Behpajoo

<sup>2</sup> - Metrohm

3 - Hidolph

4 -Merck

تمامی واکنش‌ها و بررسی‌ها در محلول بافر فسفاتی، به عنوان الکترولیت حامل و تنظیم کننده pH محیط (جهت کار در pH کنترل شده)، انجام گردید. برای تهیه تمام محلول‌ها از آب مقطر استفاده گردید.

محلول‌های ساخته شده عبارتند از:

محلول مادر  $2/0 \times 10^{-2}$  مولار کتکول از حل کردن  $0/0220$  گرم کتکول در بافر در یک بالن حجمی ده میلی‌لیتری به طور روزانه تهیه می‌گردید.

محلول مادر  $2/0 \times 10^{-2}$  مولار ۳-متیل کتکول از حل کردن  $0/0248$  گرم ۳-متیل کتکول در بافر در یک بالن حجمی ده میلی‌لیتری به طور روزانه تهیه می‌گردید.

محلول مادر  $2/0 \times 10^{-2}$  مولار ۳-متوکسی کتکول از حل کردن  $0/0280$  گرم ۳-متوکسی کتکول در بافر در یک بالن حجمی ده میلی‌لیتری به طور روزانه تهیه می‌گردید.

محلول‌های بافر فسفاتی<sup>1</sup> از طریق انحلال دی‌سدیم هیدروژن فسفات و پتاسیم‌دی‌هیدروژن-فسفات، هر کدام با غلظت  $0/067$  مولار در آب مقطر تهیه گردید [24].

محلول بافر استاتی<sup>2</sup> از مخلوط کردن محلول استیک اسید یک مولار و محلول سدیم هیدروکسید با غلظت یک مولار تهیه گردید [24].

لازم به ذکر است که پس از بهینه‌سازی pH، محلول‌های مادر مشتقات کتکول در بافر با pH بهینه تهیه می‌گردید.

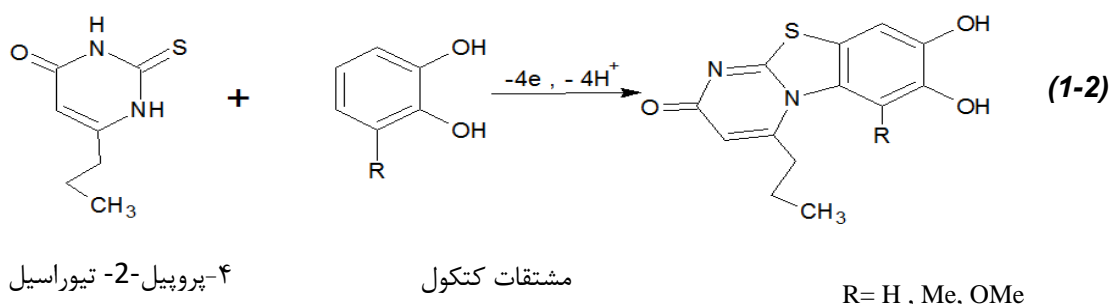
---

<sup>1</sup> Phosphate buffer

<sup>2</sup> Acetate buffer

## ۲-۳- سیستم الکتروشیمیایی بکار گرفته شده

بررسی‌های انجام یافته در ارتباط با الکترواکسیداسیون کتکول و مشتقات آن نشان می‌دهد که ارتوکینون حاصل از اکسیداسیون کتکول‌ها ترکیب ناپایداری است و می‌تواند به عنوان یک پذیرنده مایکل<sup>۱</sup> تحت تأثیر حلال، الکترولیت حامل و افزودنی‌ها قرار گیرد و در چارچوب واکنش افزایشی 1 و 4 مایکل به ترکیبات مختلفی تبدیل گردد [23]. بر این اساس در این کار تحقیقاتی الکترواکسیداسیون کتکول و مشتقاتی از آن همچون ۳-متیل کتکول و ۳-متوکسی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل به عنوان نوکلئوفیل، مورد بررسی قرار گرفت. واکنش کلی در معادله شیمیایی (۱-۲) را نشان داده شده است:



## ۲-۴- بررسی و بهینه سازی شرایط واکنش

به منظور فراهم نمودن بهترین واکنش‌پذیری و در نتیجه بیشترین بازده، متغیرهای مؤثر بر سنتز مورد بررسی قرار گرفتند. در بررسی متغیرهای مؤثر، از روش بهینه‌سازی یک متغیر در یک زمان استفاده گردید. با توجه به این که کتکول و مشتقات آن رفتار الکتروشیمیایی مشابهی دارند، لذا بهینه‌سازی فقط برای کتکول انجام شده و شرایط بدست آمده برای سایر مشتقات هم استفاده گردید. پارامترهایی که در این پروژه مورد بررسی قرار گرفته‌اند عبارت‌اند از: غلظت محلول الکترولیت، pH، پتانسیل الکتروود و زمان اضافه کردن نوکلئوفیل.

<sup>1</sup> Michael acceptor

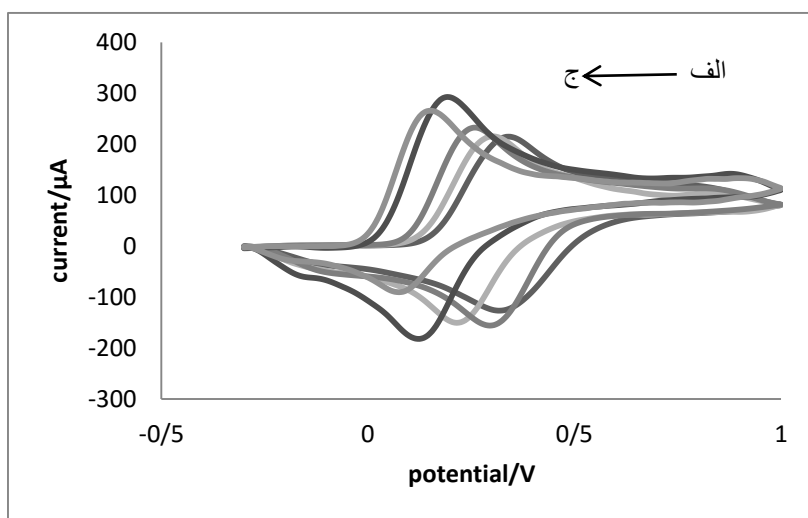


## ۲-۴-۱- بهینه سازی pH در حضور و عدم حضور نوکلئوفیل

بررسی‌های انجام یافته در ارتباط با الکترواکسیداسیون کتکول و مشتقات آن نشان می‌دهد که ارتوکینون حاصل از اکسیداسیون کتکول‌ها ترکیب ناپایداری است که ناشی از رفتار شبه برگشت-پذیری کتکول می‌باشد. از طرفی اکسیداسیون کتکول‌ها با از دست دادن  $H^+$  همراه است و همچنین کتکول‌ها در pH‌های بالا می‌توانند در واکنش‌هایی از قبیل پلیمریزاسیون و واکنش با آب شرکت کنند [5]. حذف شدن پیک کاتدی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل به عنوان نوکلئوفیل، نشان دهنده واکنش شیمیایی بین ارتوکینون و نوکلئوفیل می‌باشد. میزان کاهش پیک کاتدی نشان دهنده میزان واکنش‌پذیری نوکلئوفیل می‌باشد. از طرف دیگر، pHی که در آن کتکول بیشترین رفتار برگشت‌پذیری و بیشترین واکنش‌پذیری را از خود نشان می‌دهد، مورد توجه می‌باشد. لذا لازم است اثر pH در فرایند الکتروسنتز مورد بررسی قرار گیرد.

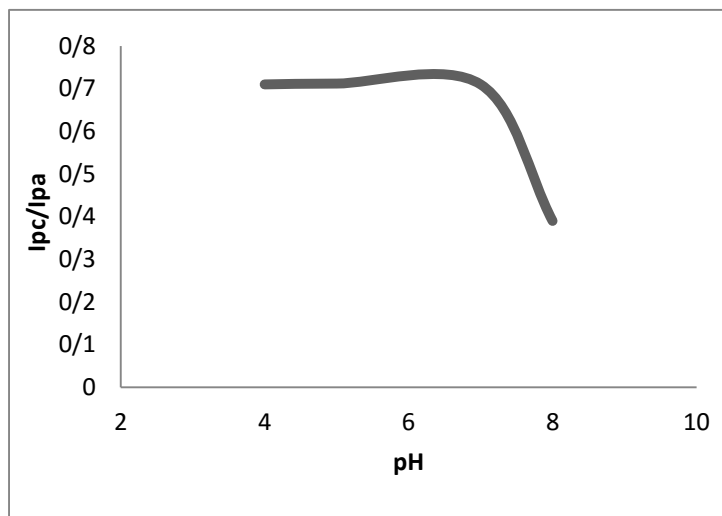
به منظور بررسی pH رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و عدم حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محلول بافر/ DMF با نسبت ۹۰ به ۱۰ (کمترین نسبت بافر/ DMF برای انحلال نوکلئوفیل) در pH‌های ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰ و ۸/۰ مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه pH‌های ناحیه بازی از بافر استاتی و برای pH‌های ناحیه اسیدی از بافر فسفاتی در قدرت یونی ۰/۱۵ مولار استفاده گردید.

روش کار به این صورت بود که، ولتاموگرام چرخه‌ای برای غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در حضور و عدم حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محلول بافر DMF با نسبت ۹۰ به ۱۰ در pH های ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰ و ۸/۰ در محدوده -۰/۳۰ تا ۱/۰ ولت نسبت به الکتروود استاندارد نقره/نقره کلرید با سرعت روبش ۱۰۰ mV/sec ثبت گردید. ولتاموگرام چرخه‌ای برای غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در pH های ۴/۰، ۵/۰، ۶/۰، ۷/۰ و ۸/۰ در شکل (۱-۲) نشان داده شده است.



شکل (۱-۲) ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل در pH های الف) ۴/۰، ب) ۵/۰، ت) ۶/۰، پ) ۷/۰، ج) ۸/۰

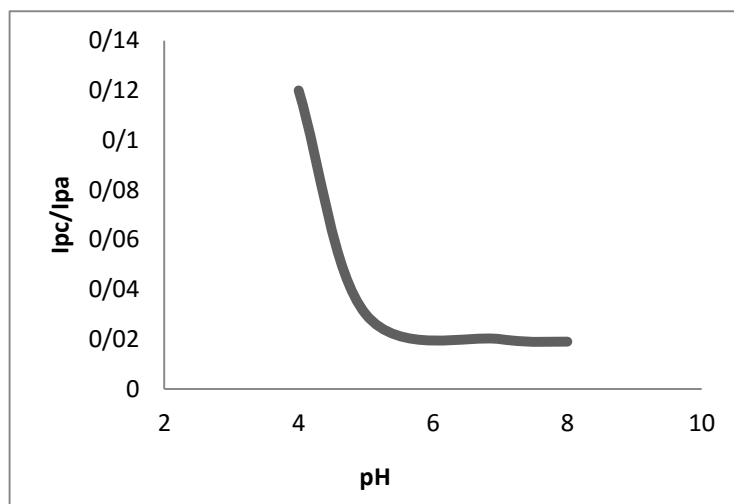
سپس به منظور بدست آوردن pH که در آن کتکول بیشترین رفتار برگشت پذیری را داراست، شدت جریان‌های آندی و کاتدی هر ولتاموگرام در هر pH استخراج شد و نمودار  $I_{pc}/I_{pa}$  نسبت به pH رسم شد. که نمودار حاصل در شکل (۲-۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل در pH های مختلف

همانطور که در شکل (۲-۲) مشاهده می‌شود در محیط‌های اسیدی و خنثی میزان  $I_{pc}/I_{pa}$  نسبت به محیط‌های بازی بیشتر می‌باشد، کتکول‌ها رفتار برگشت پذیری بیشتری در این ناحیه pH از خود نشان می‌دهند.

به منظور بدست آوردن pH ای که در آن کتکول بیشترین واکنش پذیری را نشان می‌دهد، شدت جریان‌های آندی و کاتدی از ولتاموگرام‌های ۲/۰ میلی مولار کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار نوکلئوفیل در هر pH استخراج گردید و نمودار  $I_{pc}/I_{pa}$  نسبت به pH رسم شد. که نمودار حاصل در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در حضور ۲ میلی مولار نوکلئوفیل در pH های مختلف

پس از رسم دو منحنی، شکل های (۲-۲) و (۳-۲) منحنی برآیند، شکل (۴-۲) رسم گردید و

مناسب ترین pH برای سنتز انتخاب شد، به این ترتیب که pH ای مناسب تر است که در آن کتکول

دارای بیشترین رفتار شبه برگشت پذیری در غیاب نوکلئوفیل، یعنی بیشترین مقدار  $I_{pc} / I_{pa}$  و

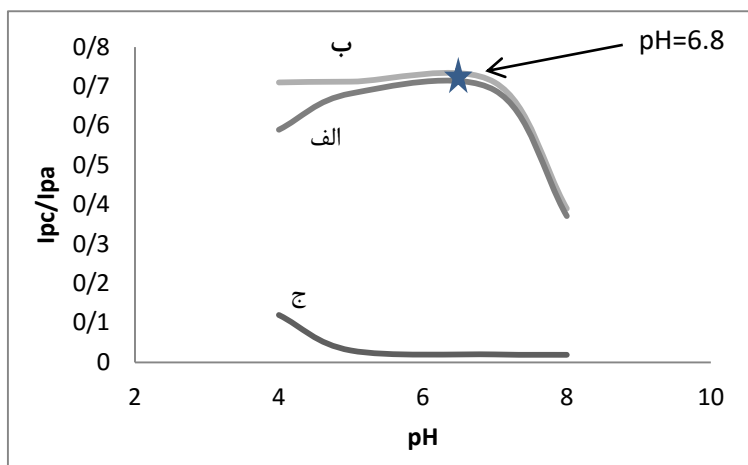
همچنین بیشترین واکنش پذیری کتکول در حضور 4-پروپیل-۲-تیوراسیل، یعنی کمترین مقدار  $I_{pc}$

$I_{pa}$  می باشد به عبارت دیگر اختلاف  $I_{pc} / I_{pa}$  در دو حالت حضور و عدم حضور 4-پروپیل-۲-

تیوراسیل بیشترین مقدار باشد. منحنی اختلاف  $I_{pc} / I_{pa}$  در دو حالت را منحنی برآیند گویند. در

شکل (۴-۲)، منحنی (ب) مربوط به کتکول در غیاب نوکلئوفیل، منحنی (ج) در حضور نوکلئوفیل و

منحنی (الف) برآیند دو منحنی (ب) و (ج) نشان داده شده است.



شکل (۲-۴) الف) برآیند منحنی‌های (ب) کتکول و (ج) کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل.

نتایج حاصل از نمودار شکل (۲-۴) بیانگر آن است که کتکول در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در PH‌های نسبتاً اسیدی و خنثی بیشترین رفتار برگشت پذیری را از خود نشان می‌دهد، ولی در PH‌های قلیایی به دلیل انجام واکنش‌های دیمیریزاسیون و پلیمریزاسیون کتکول رفتار برگشت پذیری کمتر مشاهده می‌شود [۵]. در  $PH=6/8$  بهترین نتایج حاصل گردید، زیرا کتکول به تنهایی رفتار شبه‌برگشت پذیری خود را حفظ کرده و در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل پیک کاتدی برگشت به میزان زیادی تقلیل می‌یابد که این امر تأیید کننده مداخله واکنش ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل با ارتوکینون می‌باشد. لذا بافر فسفاتی با غلظت  $0/15$  مولار با  $PH=6/8$  برای بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

## ۲-۴-۲- بهینه سازی غلظت محلول الکترولیت مورد استفاده

با توجه به اینکه حضور الکترولیت حامل در محلول، باعث تثبیت قدرت یونی و هدایت الکتریکی محلول می‌گردد و از طرف دیگر قدرت یونی می‌تواند در انجام واکنش‌های الکتروسنتز آلی تاثیر داشته

باشد، لذا لازم است اثر غلظت الکترولیت حامل در فرایند الکتروسنترز مورد بررسی قرار گیرد. به این منظور اثر غلظت‌های ۰/۱۰، ۰/۱۵ و ۰/۲۰ بافر فسفات، pH=۶/۸ بر واکنش مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار به این صورت بود که، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول به تنهایی و در حضور ۴- پروپیل-۲-تیوراسیل که نسبت به هر کدام با غلظت  $2/0 \times 10^{-3}$  مولار می‌باشد، ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل به علت عدم امتزاج پذیری با آب در محلول بافر فسفات / DMF به نسبت ۹۰ به ۱۰ حل گردید، این نسبت حداقل میزان DMF لازم برای حل کردن نوکلئوفیل می‌باشد.

در غلظت‌های متفاوت از بافر (۰/۱۰، ۰/۱۵ و ۰/۲۰ مولار) با pH=6/8، در محدوده ۰/۳۰- تا ۱/۰ ولت نسبت به الکتروستندارد نقره/نقره کلرید با سرعت روبش ۱۰۰ mV/sec ثبت گردید. ولتاموگرام‌های ثبت شده در غلظت‌های متفاوت از الکترولیت حامل کتکول در غیاب نوکلئوفیل، نسبت جریان پیک کاتدی به آندی مشابهی را نشان داد. در نتیجه رفتار شبه برگشت‌پذیری کتکول در غلظت‌های متفاوت از الکترولیت حامل ثابت می‌باشد. ولتاموگرام‌های ثبت شده در غلظت‌های متفاوت از الکترولیت حامل کتکول در حضور نوکلئوفیل، نسبت جریان پیک آندی به کاتدی مشابهی را نشان داد. در نتیجه واکنش‌پذیری کتکول در حضور نوکلئوفیل در غلظت‌های متفاوت از الکترولیت حامل یکسان می‌باشد، نتایج در جدول (۲-۳) خلاصه شده است.

جدول (۲-۳) بررسی اثر غلظت الکترولیت حامل در فرایند الکتروسنترز

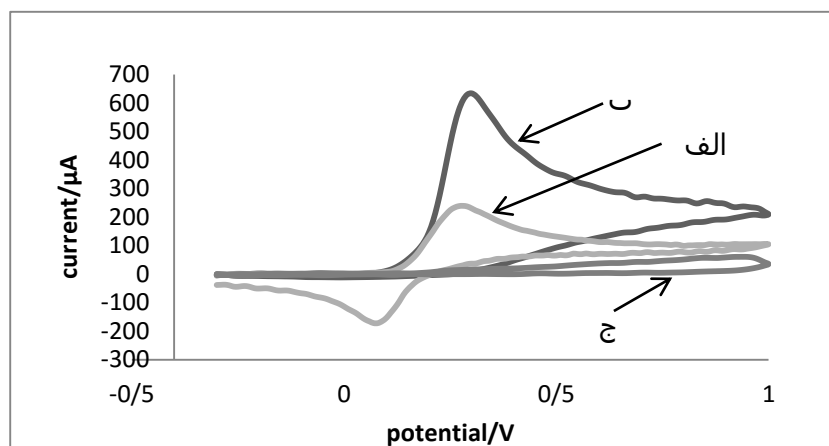
غلظت الکترولیت حامل (مولار)	۰/۱۰	۰/۱۵	۰/۲۰
$I_{pc}/I_{pa}$ ، $2/0 \times 10^{-3}$ مولار کتکول	۰/۷۰۵	۰/۷۱۰	۰/۷۰۸
$I_{pc}/I_{pa}$ ، کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل با غلظت $2/0 \times 10^{-3}$ مولار نسبت به هر کدام	۰/۰۰۵۶۶	۰/۰۰۵۶۸	۰/۰۰۵۷۱

نتایج نشان می‌دهد که غلظت‌های متفاوت بافر فسفات‌ی با  $\text{pH}=6/8$  تاثیر چندانی بر روی سنتز ندارد. لذا بافر فسفات‌ی با غلظت  $0/15$  مولار به محیط واکنش در بررسی‌های بعدی انتخاب گردید.

## ۲-۴-۳- بهینه سازی پتانسیل الکتروود کار

با توجه به این که، سنتز طی فرایند الکتروولیز با پتانسیل کنترل شده انجام می‌شود، لازم است پتانسیل مناسب جهت اعمال به الکتروود کار انتخاب گردد. در این پتانسیل باید کتکول اکسید و به فرم فعال کینونی تبدیل شود، در حالی که اعمال این پتانسیل نباید باعث اکسایش یا کاهش نوکلئوفیل گردد.

به منظور بررسی پتانسیل الکتروود کار، رفتار الکتروشیمیایی  $2/0$  میلی مولار کتکول در حضور و عدم حضور  $2/0$  میلی مولار نوکلئوفیل (۴-پروپیل-۲-تیوراسیل) و نوکلئوفیل به تنهایی در محلول بافر فسفات‌ی / DMF با نسبت ۹۰ به ۱۰ در  $\text{pH}$  بهینه توسط ولتامتری چرخه‌ای در محدوده  $-0/30$  تا  $1/0$  ولت نسبت به الکتروود استاندارد نقره/نقره کلرید با سرعت روبش  $100 \text{ mV/sec}$  مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام‌های ثبت شده در شکل (۲-۵) نشان داده شده است.



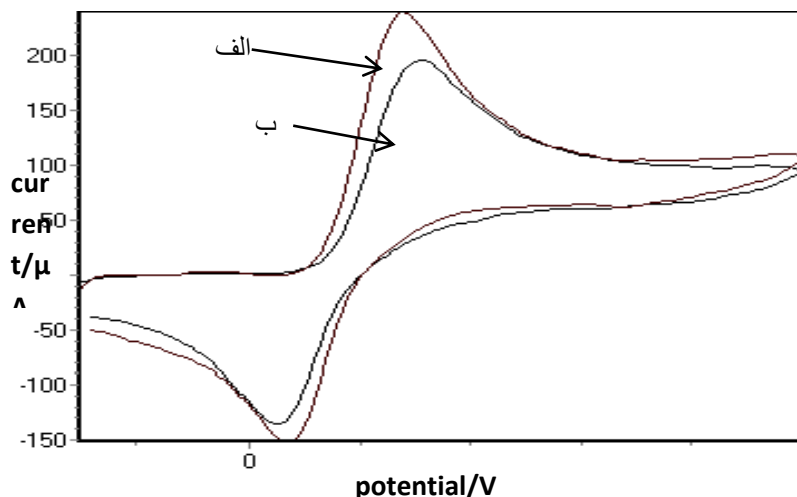
شکل (۲-۵) الف) غلظت  $2$  میلی مولار کتکول، ب) غلظت  $2/0$  میلی مولار کتکول در حضور  $2/0$  میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل و ج) غلظت  $2/0$  میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محلول بافر فسفات  $\text{pH}=6/8$  و  $0/15$  مولار) در آب/DMF به نسبت  $10/90$  با سرعت اسکن  $100$  میلی ولت بر ثانیه

همانطور که در شکل (۲-۵) مشاهده می‌شود، پیک اکسایش کتکول در پتانسیل ۰/۲۸ ولت و برای نوکلئوفیل پیکی مشاهده نمی‌شود. در حضور نوکلئوفیل پیک برگشت کتکول به میزان زیادی کاهش یافته که این خود نشان از واکنش پذیری بالای ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل با کتکول می‌باشد. در نتیجه برای اکسایش کتکول باید پتانسیل مثبت‌تر از ۰/۲۸ ولت اعمال شود، که برای مرحله الکترولیز پتانسیل ۰/۴۵ ولت انتخاب شد. پتانسیل تعیین شده برای سایر مشتقات کتکول هم به علت رفتار الکتروشیمیایی مشابه با کتکول ۰/۴۵ ولت می‌باشد.

## **۲-۴-۴- تعیین زمان افزودن نوکلئوفیل**

برای انجام سنتز مورد نظر باید کتکول ابتدا اکسید شود و به فرم کینونی تبدیل شود، سپس توسط نوکلئوفیل مورد حمله قرار بگیرد، نوکلئوفیل می‌تواند در محیط وجود داشته باشد یا این که پس از اکسید شدن کتکول به محیط اضافه گردد. به منظور بررسی تعیین زمان افزودن نوکلئوفیل به محیط واکنش، غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل در شرایط بهینه تحت الکترولیز با پتانسیل ثابت ۰/۴۵ ولت قرار داده شد. قبل از شروع الکترولیز و پس از ۱۰ دقیقه الکترولیز، ولتاموگرام در محدوده ۰/۳۰- تا ۱/۰ ولت نسبت به الکتروود استاندارد نقره/نقره کلرید با سرعت روبش  $100 \text{ mV/sec}$  ثبت گردید، شکل (۲-۶). ولتاموگرام (الف) قبل از شروع الکترولیز و ولتاموگرام (ب) پس از ۱۰ دقیقه الکترولیز تحت پتانسیل ۰/۴۵ ولت می‌باشد.





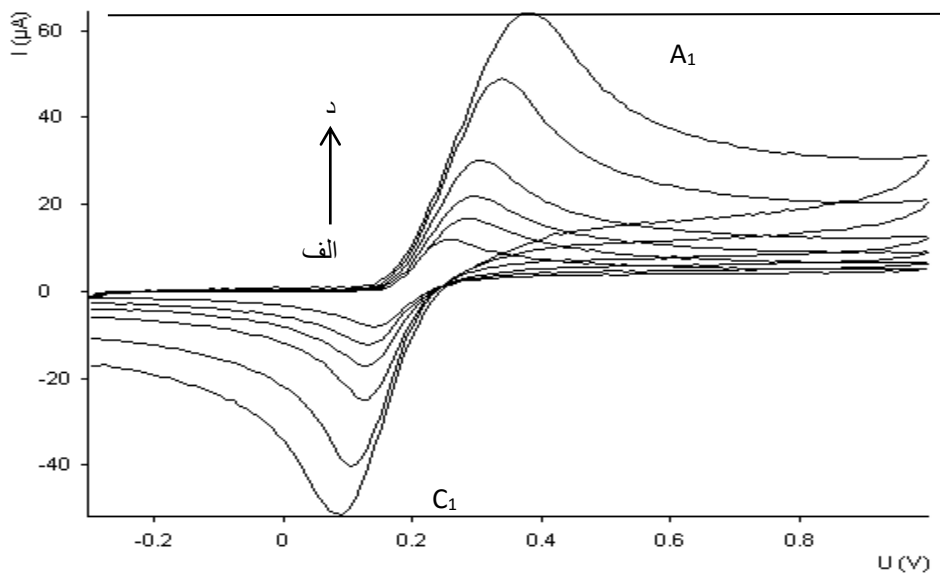
شکل (۶-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محلول بافر فسفات (pH=۶/۸) و ۰/۱۵ مولار) الف) زمان صفر ب) بعد از ۱۰ دقیقه

کاهش جریان طی ۱۰ دقیقه الکترولیز، واکنش جانبی یا حمله به خود کتکول را نشان می‌دهد. با توجه به سرعت بالای واکنش نوکلئوفیل با کتکول نسبت به واکنش جانبی، اضافه شدن نوکلئوفیل بصورت همزمان با کتکول به محیط واکنش باعث حذف واکنش جانبی می‌گردد. در نتیجه در سنتز، نوکلئوفیل و مشتقات کتکول بصورت همزمان به محیط واکنش اضافه گردید.

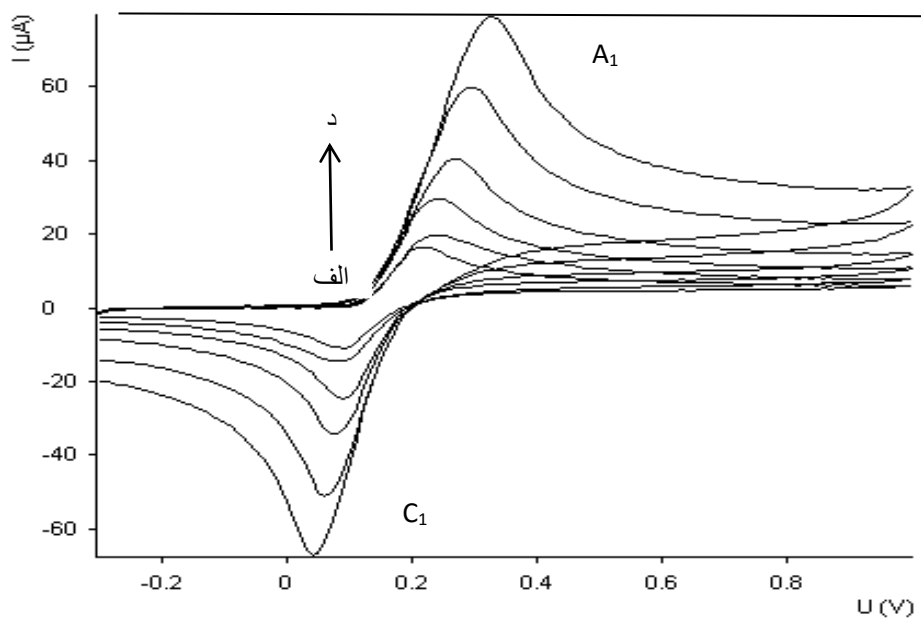
## ۲-۵- بررسی رفتار شبه برگشت پذیری کتکول و مشتقات آن در شرایط بهینه

رفتار شبه برگشت پذیری کتکول، ۳-متیل کتکول و ۳-متوکسی کتکول در شرایط بهینه توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت.

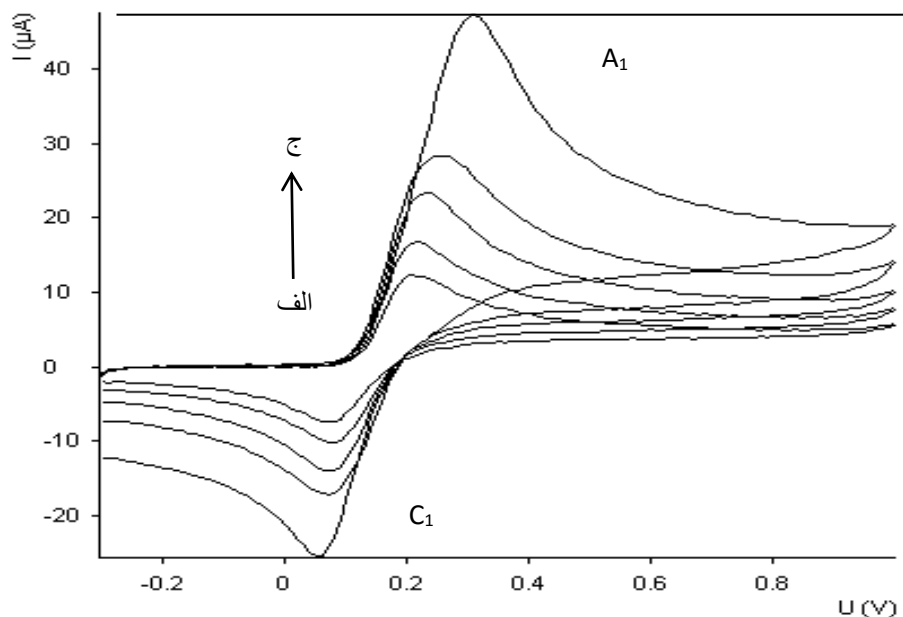
به منظور بررسی رفتار شبه برگشت پذیری مشتقات کتکول، ولتاموگرام‌های مشتقات کتکول در سرعت‌های روبش مختلف ثبت گردید. ولتاموگرام‌های ثبت شده در شکل‌های (۲-۷)، (۲-۸) و (۲-۹) نشان داده شده است.



شکل (۷-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت اسکن‌های الف) ۲۵، ب) ۵۰، پ) ۱۰۰، ت) ۲۰۰، ج) ۵۰۰، د) ۱۰۰۰.



شکل (۸-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متیل کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت اسکن‌های الف) ۲۵، ب) ۵۰، پ) ۱۰۰، ت) ۲۰۰، ج) ۵۰۰، د) ۱۰۰۰.



شکل (۹-۲) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت اسکن‌های الف (۲۵، ب) ۵۰، (پ) ۱۰۰ (ت) ۲۰۰، (ج) ۵۰۰

با توجه به شکل‌های (۷-۲)، (۸-۲) و (۹-۲) ولتاموگرام‌ها دارای یک دماغه آندی ( $A_1$ ) و یک دماغه کاتدی ( $C_1$ ) با نسبت جریان ( $I_{pc1}/I_{pa1}$ ) نزدیک به یک می‌باشند، اختلاف پتانسیل بین دو پیک اکسایش ( $A_1$ ) و کاهش ( $C_1$ ) بزرگتر از  $0.059/n$  ولت می‌باشد و افزایش سرعت اسکن باعث افزایش این مقدار می‌گردد که در نتیجه‌ی رفتار شبه‌برگشت پذیری مربوط به زوج ردوکس مشتقات کتکول / ارتوکینون می‌باشد. به عبارت دیگر به علت کند بودن سرعت واکنش دیمیرزاسیون و پلیمرزاسیون و جفت شدن کتکول‌ها در pH مورد استفاده اثری از این واکنش‌ها دیده نمی‌شود. وجود استخلاف‌های الکترون دهنده مانند گروه‌های متیل و متوکسی در موقعیت سه حلقه کتکول موجب بروز رفتار بهتر برگشت پذیری نسبت به کتکول و همچنین کاهش سرعت واکنش افزایش مایکل می‌شود.

## ۲-۶- روش عمومی سنتز و جداسازی و خالص سازی محصول مورد نظر

با توجه به نتایج حاصل از بهینه سازی شرایط، روش کار کلی زیر برای سنتز ترکیبات ارائه گردید. در یک سل بدون جدار جداکننده محفظه‌های آندی و کاتدی، ۷۲ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی (۰/۱۵ مولار با  $\text{pH}=6/8$ ) منتقل گردید. سپس به مدت ۸۰۰ ثانیه بافر تحت پتانسیل سنتز ۰/۴۵ ولت نسبت به نقره/نقره کلرید تا رسیدن به جریان ثابت، پیش الکترولیز گردید. عمل پیش الکترولیز به منظور اکسید و احیا ناخالصی‌ها صورت می‌گیرد. پس از پیش الکترولیز مقدار ۱/۰ میلی مول کتکول و یا هر یک از مشتقات آن را به همراه ۱/۰ میلی مول ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل که در ۸ میلی لیتر DMF حل شده است، به بافر اضافه گردید. محلول توسط همزن مغناطیسی یکنواخت و الکترولیز تحت پتانسیل ثابت ۰/۴۵ ولت آغاز گردید. در تمام مدت انجام الکترولیز محلول توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا همگن سازی در داخل محلول صورت بپذیرد. از آنجائیکه ترسیب محصول در طی انجام واکنش در سطح الکترودهای کربن باعث کاهش کارایی آن می‌شود، لازم است که در طول الکترولیز چندین بار الکترودها به کمک استون شستشو داده شوند، تا سطح آن‌ها فعال شود [۲۵]. پایان سنتز، زمانی است که جریان اولیه به مقدار ۹۵ درصد کاهش یافته و این فرایند در حدود ۴ تا ۵ ساعت به طول می‌انجامد.

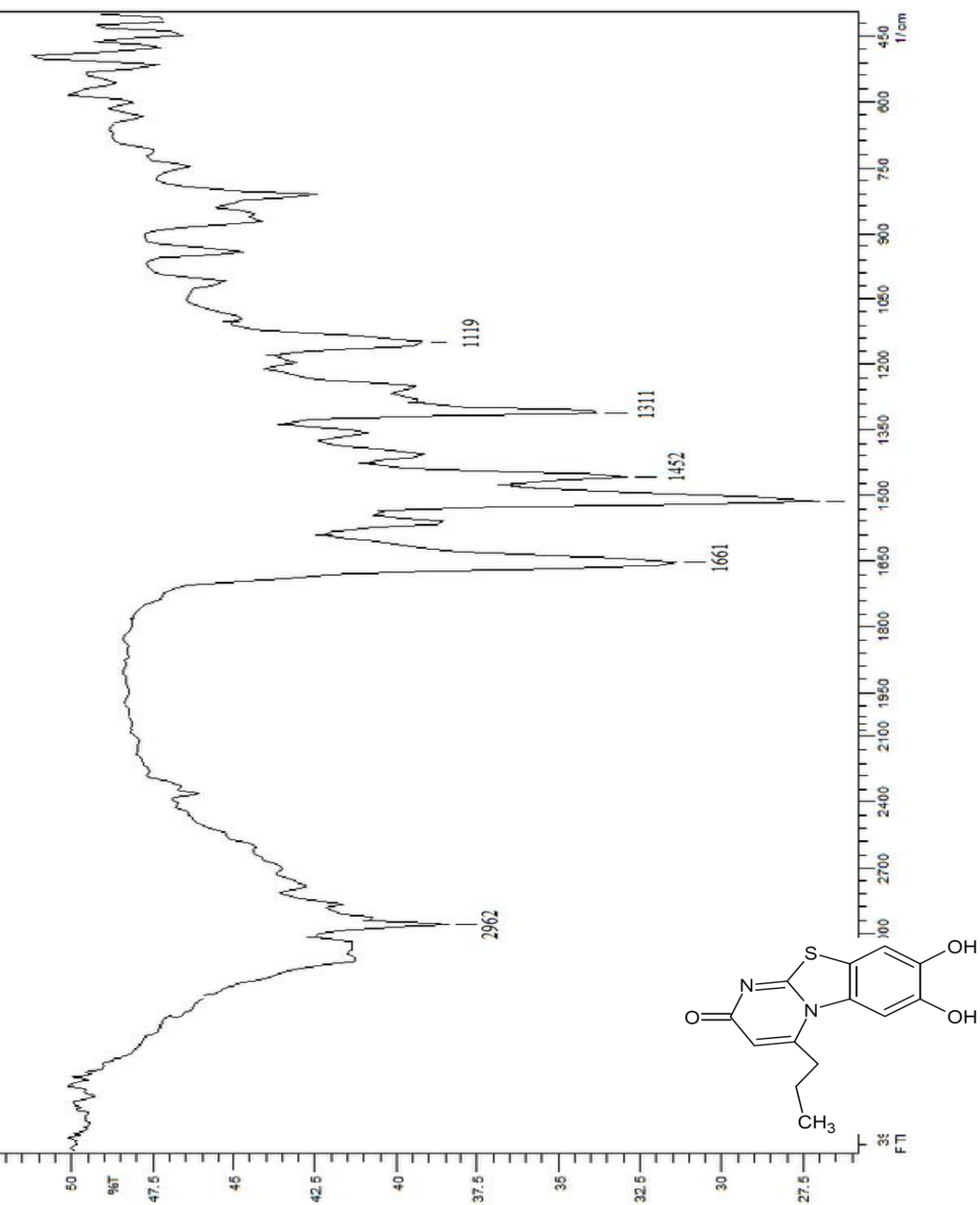
پس از اتمام واکنش، محلول سل را به منظور کریستاله شدن به یک ظرف منتقل و به مدت یک شبانه روز در یخچال نگهداری شد. سپس رسوب بر روی کاغذ صافی جمع آوری گردید و چندین بار توسط آب مقطر شستشو داده شد. پس از خشک کردن رسوب، از مخلوط استون/ متانول برای خالص سازی به روش تبلور مجدد استفاده گردید. ترکیبات پس از خالص سازی با استفاده از روش‌های تعیین نقطه ذوب، TLC، IR،  $^1\text{HNMR}$  و  $^{13}\text{CNMR}$  شناسایی شدند.

## ۲-۷- شواهد طیفی

### ۲-۷-۱- شواهد طیفی مربوط به سنتز محصول واکنش کتکول با ۴-پروپیل-۲-

#### تیوراسیل

پس از اتمام واکنش، رسوب بر روی کاغذ صافی جمع آوری گردید و چندین بار با آب مقطر شسته شد و پس از خشک کردن رسوب، برای خالص سازی از مخلوط استون/ متانول به منظور تبلور مجدد استفاده گردید. سپس محصول واکنش با استفاده از تعیین نقطه ذوب، طیف‌های IR، TLC،  $^{13}\text{C}$ NMR و  $^1\text{H}$ NMR شناسایی گردید. طیف‌های IR،  $^{13}\text{C}$ NMR و  $^1\text{H}$ NMR محصول واکنش در شکل‌های (۲-۱۰)، (۲-۱۱) و (۲-۱۲) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۰) طیف FT-IR مربوط به محصول واکنش کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل

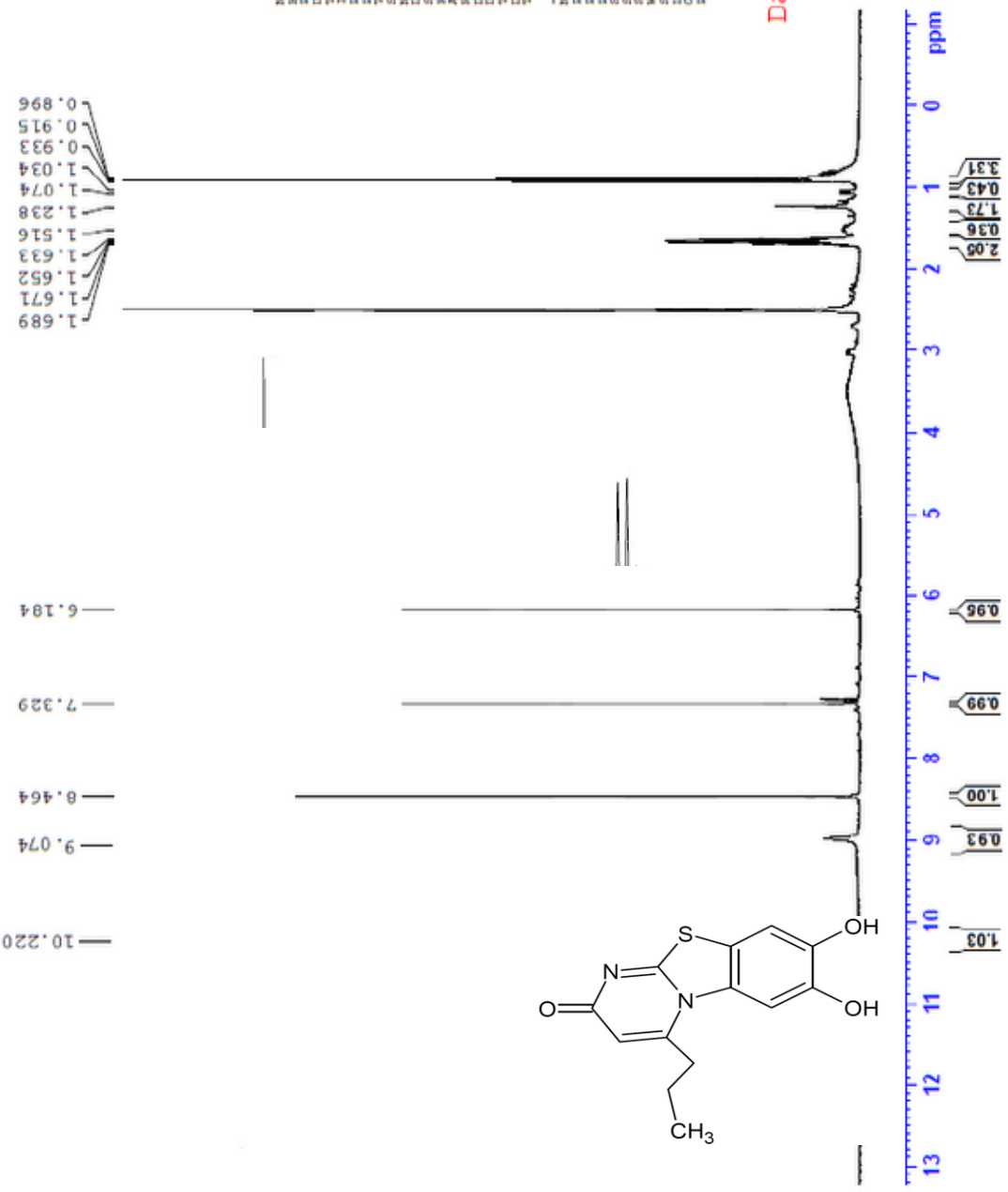


Advanced Spectroscopy  
NMR Spectrometer JNM-EX 400, Avance 400  
(Date: 1397/02/22)

Type of experiment:  
1H Spectrum

NAME: 13971202-19-.24  
EXPNO: 20  
PROCNO: 1  
Date\_ : 20120222  
Time: 12:00:00  
INSTRUM: spect  
PROBHD: 5 mm PABBO BB-  
PULPROG: zgpg30  
TD: 65536  
SOLVENT: DMSO  
DS: 4  
DE: 2  
SHE: 8223.485 Hz  
FIDRES: 0.225483 Hz  
AQ: 3.9846387 sec  
RG: 60.000 USAC  
DE: 6.50 USAC  
TE: 294.1 K  
D1: 1.00000000 sec  
TD0: 1  
===== CHANNEL f1 =====  
NUC1: 1H  
P1: 11.00 USAC  
PL1: -2.00 dB  
PL12: 17.5167100 W  
SFO1: 400.1363400 MHz  
SF: 400.1363400 MHz  
NORM: EN  
SFO2: 0  
LB: 0.30 Hz  
GB: 0  
PC: 1.00

Danesh - 2



شکل (۲-۱۱) طیف  $^1\text{H-NMR}$  مربوط به محصول واکنش کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل

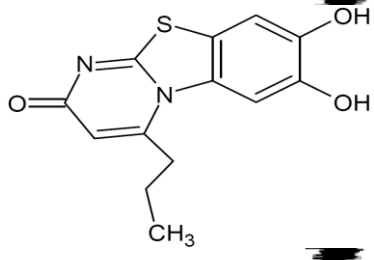
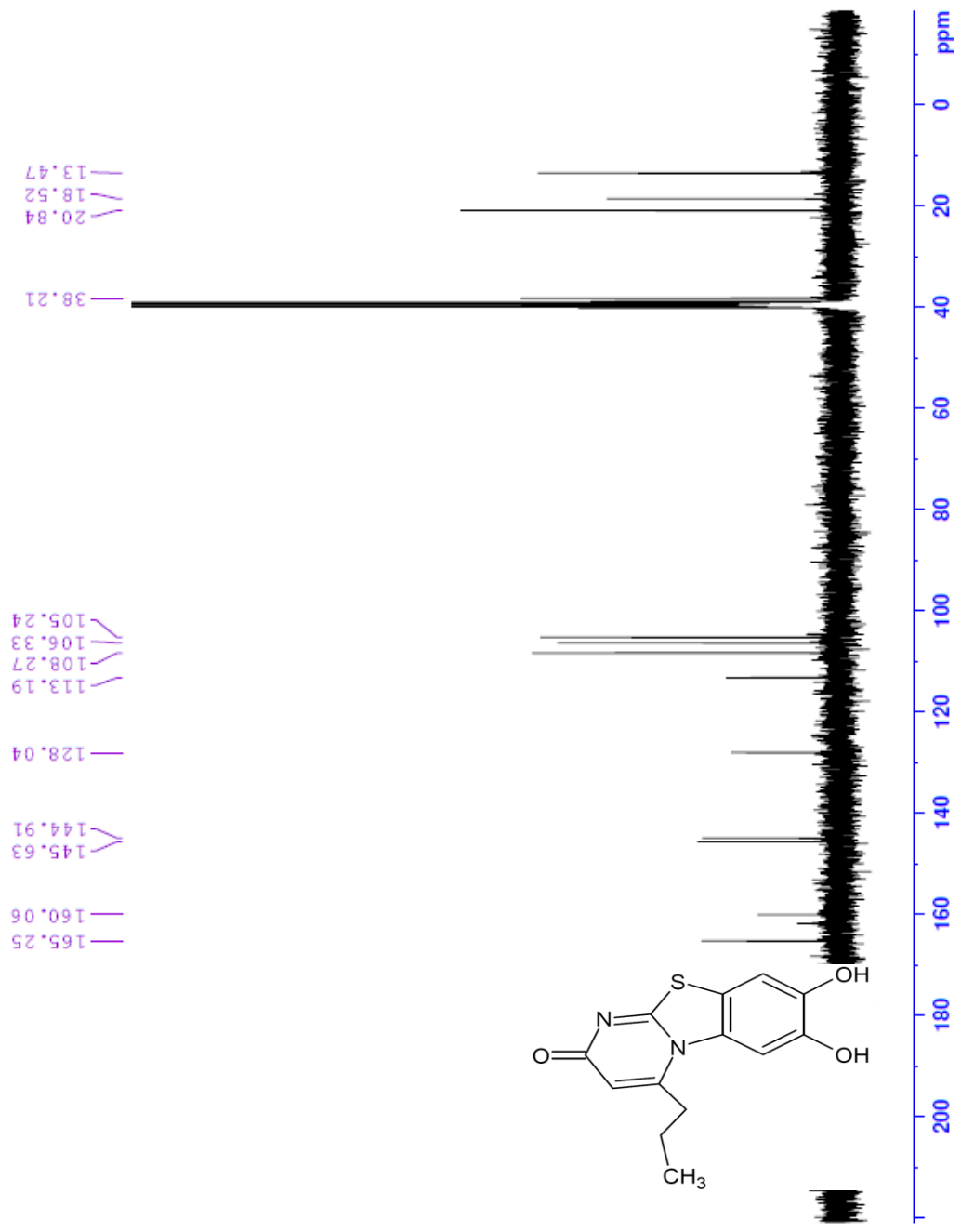


Instrument Specifications  
 Model Spectrometer JNM-MX Avance # 430  
 JNM-MX Avance # 430

Type of experiment  
 1H Decoupled 13C Spectrum

NAME: 20120301-19\_134\_C  
 REFNO: 1  
 PROCNO: 1  
 F2 - F1: 20120301  
 Time: 11.11  
 INSTRUM: spect  
 PULPROG: zgpg30  
 SOLVENT: DMSO  
 NS: 3200  
 DS: 4  
 SWH: 24041.666 Hz  
 FIDRES: 0.794729 Hz  
 AQ: 0.6292050 sec  
 RG: 2050  
 CW: 19.250 uSARC  
 TR: 2.56 sec  
 TE: 300.2 K  
 D1: 1.00000000 sec  
 D11: 0.03000000 sec  
 T2: 1  
 CHANNEL F1: 13C  
 NUC1: 13C  
 P1: 8.70 uSARC  
 PL1: 42.69075012 W  
 SFO1: 100.6283164 MHz  
 CHANNEL F2: 1H  
 NUC2: 1H  
 P2: 8.00 uSARC  
 PL2: 12.20 uSARC  
 SFO2: 500.1364500 MHz  
 P13: 11.00 uSARC  
 PL13: 11.00 uSARC  
 SFO13: 400.1463600 MHz  
 ZF: 100.6283164 MHz  
 ZF2: 500.1364500 MHz  
 ZF3: 100.6283164 MHz  
 LB: 1.00 Hz  
 GB: 0  
 PC: 1.40

2



شکل (۲-۱۲) طیف  $^{13}\text{C}$  NMR مربوط به محصول واکنش کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل



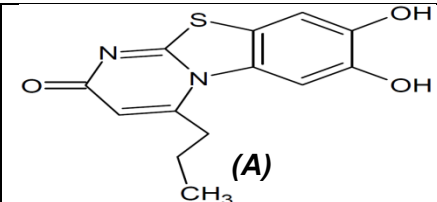
در طیف IR که به صورت قرص KBr گرفته شده است، شکل (۲-۱۰) پیک په‌ن در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۲۰۰<sup>۱</sup> نشان دهنده گروه هیدروکسی و پیک در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۶۰ وجود گروه کربونیل را تأیید می‌کند.

در طیف <sup>1</sup>HNMR که در حلال DMSO-d<sub>6</sub> گرفته شده است (شکل (۲-۱۱)). پروتون‌های گروه متیل در ۰/۹ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون‌های گروه متیلن با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۱/۲ ppm، پروتون‌های گروه متیلن متصل به حلقه پیریمیدین با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۱/۶ ppm مشاهده می‌شوند. همچنین در این طیف پروتون روی حلقه پیریمیدین با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه ۶/۱۸ ppm، پروتون‌های روی حلقه بنزن در ناحیه‌های ۷/۳۲ ppm و ۸/۴۶ با سطح زیر پیک یک پروتون برای هر کدام و در نهایت پروتون‌های دو گروه هیدروکسی با سطح زیر پیک یک پروتون برای هر گروه در ناحیه‌های ۹/۰۷ ppm و ۱۰/۲۲ ppm مشاهده می‌شوند که نشان دهنده سنتز ترکیب (A) در جدول (۲-۴) می‌باشد.

در طیف <sup>13</sup>CNMR که در حلال DMSO-d<sub>6</sub> گرفته شده است (شکل (۲-۱۲)). کربن مربوط به گروه کربونیل حلقه پیریمیدین در ۱۶۵ ppm و کربن‌های متصل به گروه‌های هیدروکسی حلقه بنزن در ۱۴۴ و ۱۴۵ ppm مشاهده می‌شود.

نتایج بررسی‌های دیگر در جدول (۲-۴) نشان داده شده است.

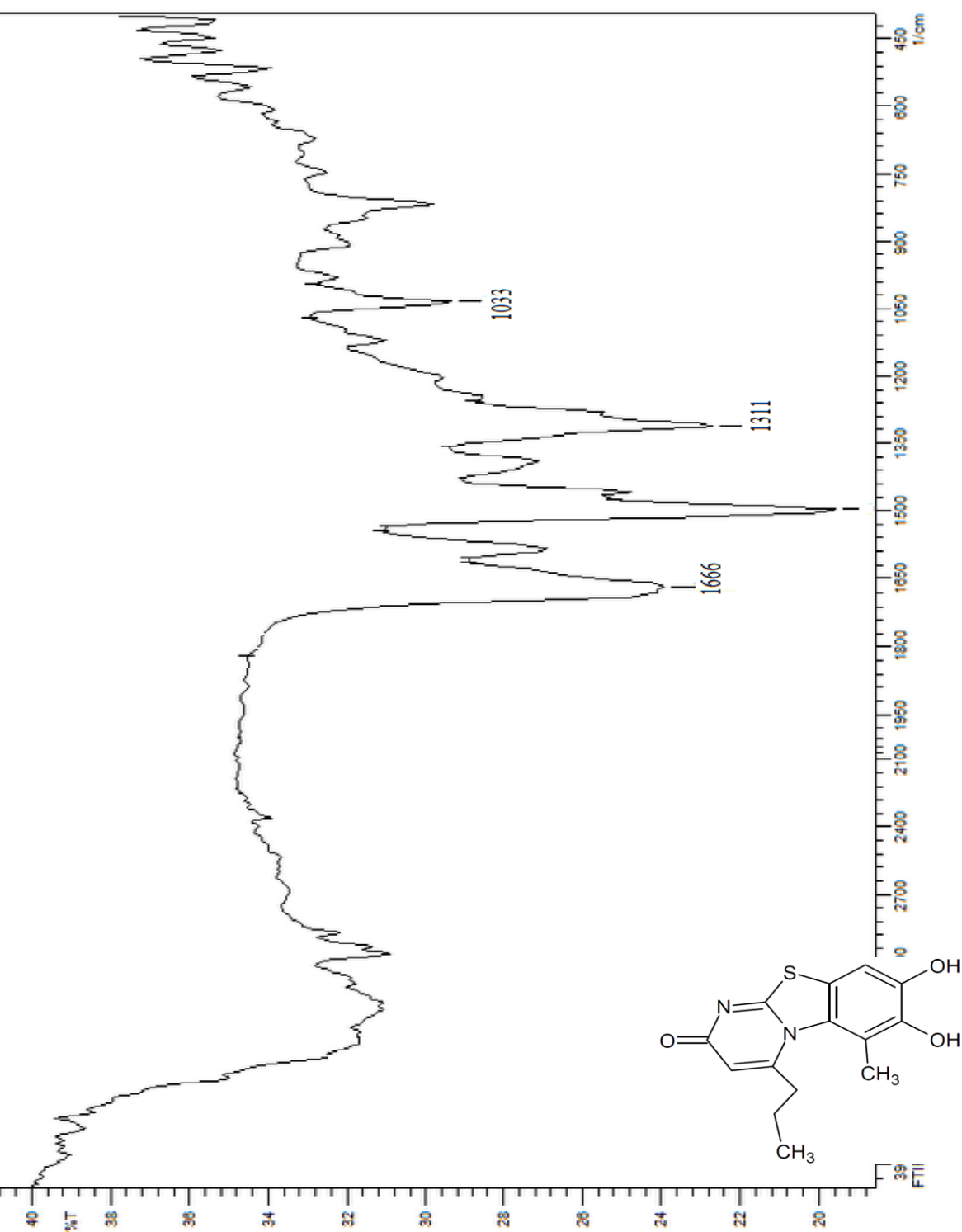
جدول (۲-۴) مشخصات محصول

 <p>(A)</p>	۲۸۰ تا ۳۲۰ تجزیه شد.	دمای ذوب
	قهوه ای روشن	رنگ
	٪۸۰	بازده

## ۲-۷-۲- شواهد طیفی مربوط به سنتز محصول واکنش ۳-متیل کتکول با ۴-

### پروپیل-۲-تیوراسیل

پس از اتمام واکنش رسوب بر روی کاغذ صافی جمع آوری گردید و چندین بار با آب مقطر شسته شد و پس از خشک کردن رسوب، برای خالص سازی از مخلوط استون/ متانول به منظور تبلور مجدد استفاده گردید. سپس محصول واکنش با استفاده از تعیین نقطه ذوب، طیف‌های IR، TLC،  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  شناسایی گردید. طیف‌های IR،  $^1\text{H-NMR}$  و  $^{13}\text{C-NMR}$  محصول واکنش در شکل‌های (۲-۱۳)، (۲-۱۴) و (۲-۱۵) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱۳) طیف FT-IR مربوط به محصول واکنش ۳-متیل کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل



Instrument Specifications:  
 Model: Bruker Avance III  
 Name: Danesh - 3

Type of experiment:  
 1H Spectrum

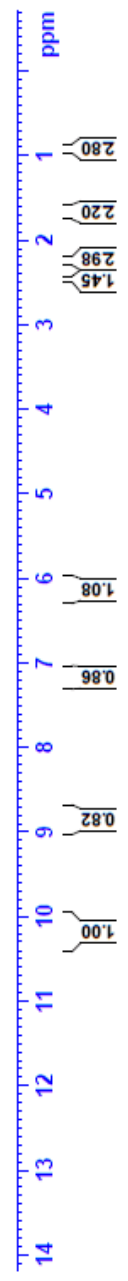
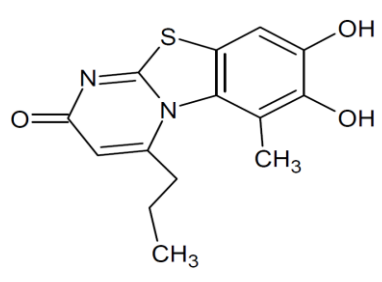
NAME: EN011202-19\_24  
 PROXY: 1  
 PROCNO: 1  
 DATE\_: 20120222  
 TIME: 18.24  
 INSTRUM: spect  
 PROBHD: 5 mm DAIKO BB-  
 PULPROG: zgpg30  
 TD: 65536  
 SOLVENT: DMSO  
 NS: 16  
 DS: 2  
 SWH: 8203.63 Hz  
 FIDRES: 0.126483 Hz  
 AQ: 3.9846387 sec  
 RG: 181  
 DW: 60.800 usec  
 DE: 5.50 usec  
 TE: 29.9 usec  
 D1: 1.00000000 sec  
 TDO: 1

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1: 1H  
 P1: 11.00 usec  
 PL1: -2.00 dB  
 P1LW: 17.51671600 W  
 SFO1: 400.1324710 MHz  
 ZGPG: 30  
 SF: 400.1324710 MHz  
 WDM: SM  
 SSB: 0  
 LB: 0.30 Hz  
 CB: 0  
 PC: 1.00

Danesh - 3

2.476  
 2.457  
 2.251  
 1.682  
 1.663  
 1.645  
 1.626  
 0.941  
 0.922  
 0.904

6.104  
 7.184  
 8.867  
 10.120



شكل (٢-١٤) طيف <sup>1</sup>HNMR مربوط به محصول واكنش ٣-متيل كتنكول با ٤-پروپيل-٢-تيوراسيل



Instrument Used: Bruker  
 Name: Spectrometer 400 MHz, Avance 400  
 Model: spect

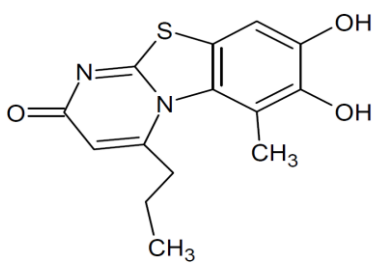
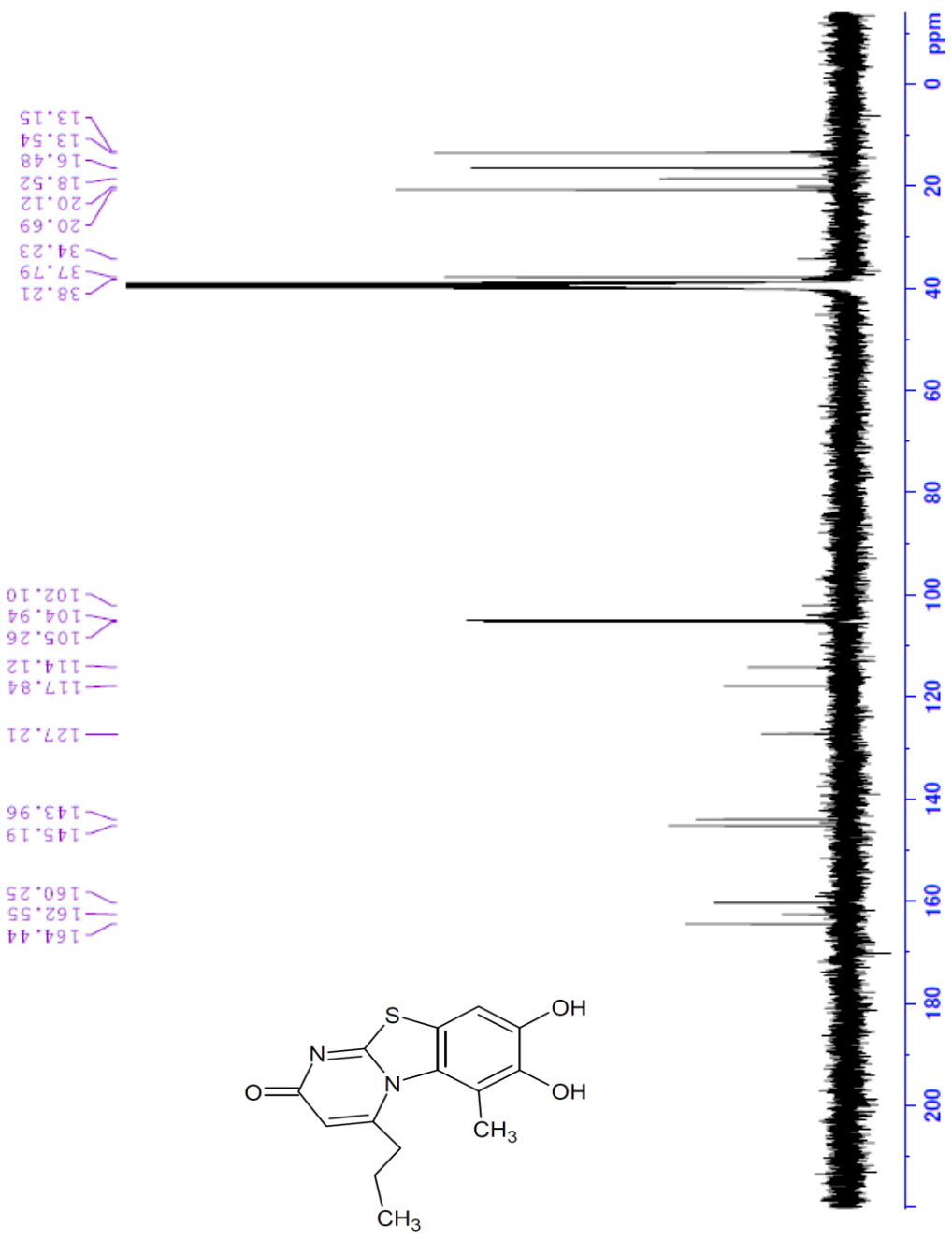
Type of experiment:  
 1H Decoupled 13C Spectrum

NAME: 88001202-19-24 C  
 REFNO: 10  
 EXPNO: 20120315  
 Time: 15.19  
 PROCNO: 1  
 F2 - F1: 5 mm HADQPC  
 PULPROG: zgpg30  
 SOLVENT: DMSO  
 NS: 800  
 DS: 4  
 SWH: 24041.645 Hz  
 FIDRES: 0.78429 Hz  
 AQ: 0.62970000 sec  
 RG: 2560  
 DM: 37.500 umsec  
 DE: 2.000 umsec  
 TE: 296.2 K  
 D1: 1.00000000 sec  
 D11: 0.10000000 sec  
 D12: 0.10000000 sec  
 TD0: 1

===== CHANNEL f1 =====  
 NUC1: 13C  
 P1: 12.00 umsec  
 PL1: -1.20 dB  
 SFO1: 42.6972002 MHz  
 SF01: 100.626184 MHz

===== CHANNEL f2 =====  
 NUC2: 1H  
 P2: 12.00 umsec  
 PL2: 19.00 dB  
 SFO2: 400.146401 MHz  
 SF02: 400.146401 MHz  
 SFO12: 11.8220045 MHz  
 SFO13: 0.22789408 MHz  
 SFO14: 0.22789408 MHz  
 SFO15: 400.1316005 MHz  
 SFO16: 400.1316005 MHz  
 SFO17: 100.6128186 MHz  
 SFO18: 100.6128186 MHz  
 SFO19: 1.70 GHz  
 SFO20: 1.40 GHz

3



شکل (۲-۱۵) طیف <sup>13</sup>CNMR مربوط به محصول واکنش ۳-متیل کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل

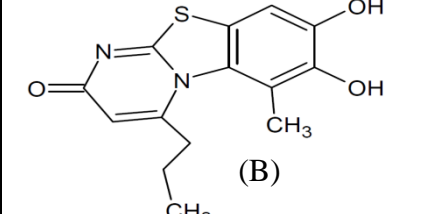
در طیف IR که به صورت قرص KBr گرفته شده است، شکل (۲-۱۳) پیک په‌ن در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$   $3250^1$  نشان دهنده گروه هیدروکسی و پیک در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$   $1660$  وجود گروه کربونیل را تأیید می‌کند.

در طیف  $^1\text{H NMR}$  که در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  گرفته شده است، شکل (۲-۱۴). پروتون‌های گروه متیل در  $0.92\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون‌های گروه متیلن با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه  $1.64\text{ ppm}$ ، پروتون‌های گروه متیلن متصل به حلقه پیریمیدین با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه  $2.25\text{ ppm}$ ، پروتون‌های گروه متیل متصل به حلقه بنزنی با سطح زیر پیک سه پروتون در  $2.45\text{ ppm}$  مشاهده می‌شوند. همچنین در این طیف پروتون روی حلقه پیریمیدین با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه  $6.80\text{ ppm}$ ، پروتون روی حلقه بنزن در ناحیه  $7.2\text{ ppm}$  با سطح زیر پیک یک پروتون، در نهایت پروتون‌های دو گروه هیدروکسی با سطح زیر پیک یک پروتون برای هر گروه در ناحیه‌های  $8.86\text{ ppm}$  و  $10.12\text{ ppm}$  مشاهده می‌شوند که نشان دهنده سنتز ترکیب (B) در جدول (۲-5) می‌باشد.

در طیف  $^{13}\text{C NMR}$  که در حلال  $\text{DMSO-d}_6$  گرفته شده است (شکل (۲-15)). کربن مربوط به گروه کربونیل حلقه پیریمیدین در  $164\text{ ppm}$  و کربن‌های متصل به گروه‌های هیدروکسی حلقه بنزن در  $143\text{ ppm}$  و  $145\text{ ppm}$  مشاهده می‌شود.

نتایج بررسی‌های دیگر در جدول (۲-5) نشان داده شده است.

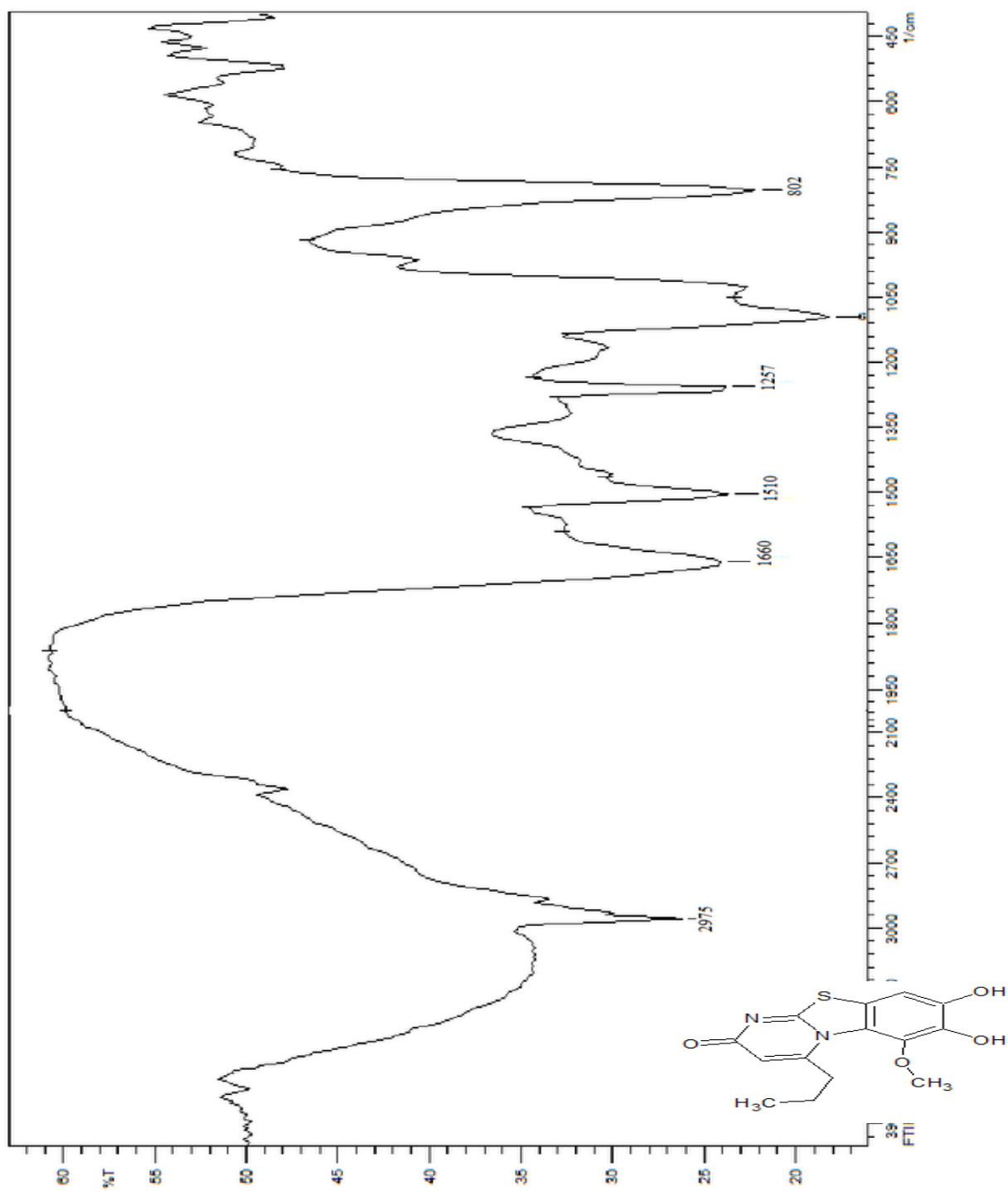
جدول (۲-5) مشخصات محصول

 <p>(B)</p>	۲۸۰ تا 300 تجزیه شد.	دمای ذوب
	قهوه ای	رنگ
	٪۷۵	بازده

## ۲-۷-۳- شواهد طیفی مربوط به سنتز محصول واکنش ۳-متوکسی کتکول با

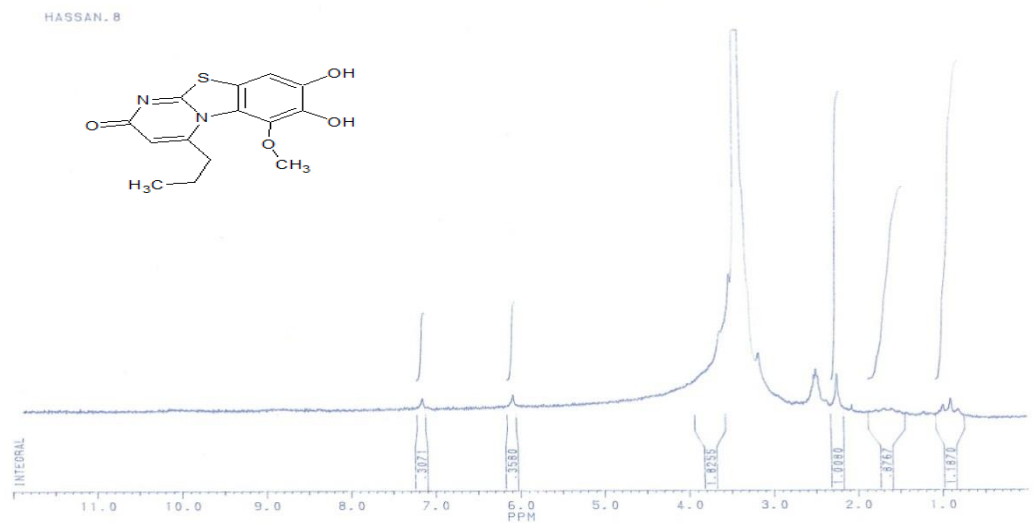
### ۴- پروپیل-۲- تیوراسیل

پس از اتمام واکنش رسوب بر روی کاغذ صافی جمع آوری گردید و چندین بار با آب مقطر شسته شد و پس از خشک کردن رسوب، برای خالص سازی از مخلوط استون/ متانول به منظور تبلور مجدد استفاده گردید. سپس محصول واکنش با استفاده از تعیین نقطه ذوب، IR و  $^1\text{HNMR}$  شناسایی گردید. طیف‌های IR و  $^1\text{HNMR}$  محصول در شکل‌های (۲-۱۶) و (۲-۱۷) نشان داده شده است.

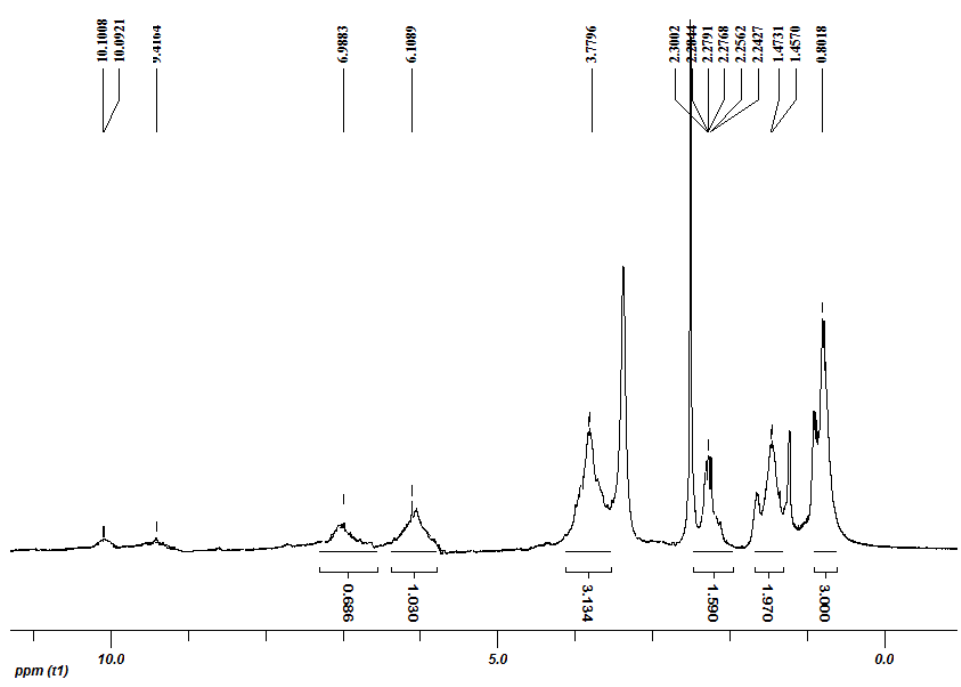


شکل (۲-۱۶) طیف FT-IR مربوط به محصول واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل





شکل (۱۷-۲) طیف  $^1\text{H NMR}$  (80 MHz) مربوط به محصول واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل



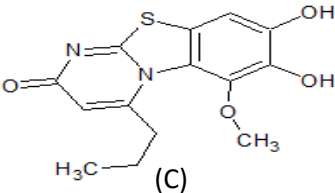
شکل (۱۸-۲) طیف  $^1\text{H NMR}$  (400MHz) مربوط به محصول واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل

در طیف IR که به صورت قرص KBr گرفته شده است، شکل (۲-۱۶) پیک پهن در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۳۰۰<sup>۱</sup> نشان دهنده گروه هیدروکسی و پیک در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۶۶۰ وجود گروه کربونیل را تأیید می-کند.

در طیف <sup>1</sup>HNMR که در حلال DMSO-d<sub>6</sub> گرفته شده است، (شکل‌های (۲-۱۷) و (۲-۱۸)). پروتون‌های گروه متیل در ۰/۹ ppm با سطح زیر پیک سه پروتون، پروتون‌های گروه متیلن با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۱/۲ ppm، پروتون‌های گروه متیلن متصل به حلقه پیریمیدین با سطح زیر پیک دو پروتون در ناحیه ۲/۲ ppm، پروتون‌های گروه متیل گروه متوکسی متصل به حلقه بنزنی با سطح زیر پیک سه پروتون در ۳/۷۰ ppm مشاهده می‌شوند. همچنین در این طیف پروتون روی حلقه پیریمیدین با سطح زیر پیک یک پروتون در ناحیه ۶/۱۰ ppm، پروتون روی حلقه بنزن در ناحیه ۷/۲ ppm با سطح زیر پیک یک پروتون، در نهایت پروتون‌های دو گروه هیدروکسی در ناحیه‌های ۹ و ۱۰ ppm مشاهده می‌شوند که نشان دهنده سنتز ترکیب (c) در جدول (۲-۶) می‌باشد.

نتایج بررسی‌های دیگر در جدول (۲-۶) نشان داده شده است.

جدول (۲-۶) مشخصات محصول

 <p>(C)</p>	۲۸۰ تا ۳۱۰ تجزیه شد.	دمای ذوب
	قهوه ای تیره	رنگ
	٪۵۴	بازده

## فصل سوم

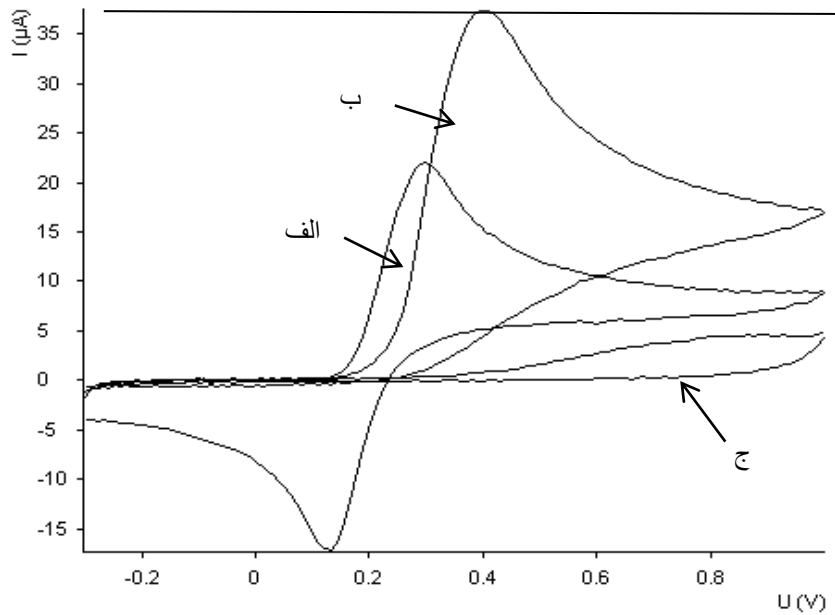
### بحث و نتیجه گیری

در این فصل به روند کلی انجام آزمایش‌ها جهت سنتز مشتقات دی هیدروکسی تیا دی آزا-فلورن-۲-اون در شرایط بهینه با استفاده از اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول، ۳-متیل کتکول و ۳-متوکسی کتکول در حضور نوکلئوفیل ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل می‌پردازیم.

### **۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل**

#### **۳-۱-۱- بررسی ولتامتری چرخه‌ای کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل**

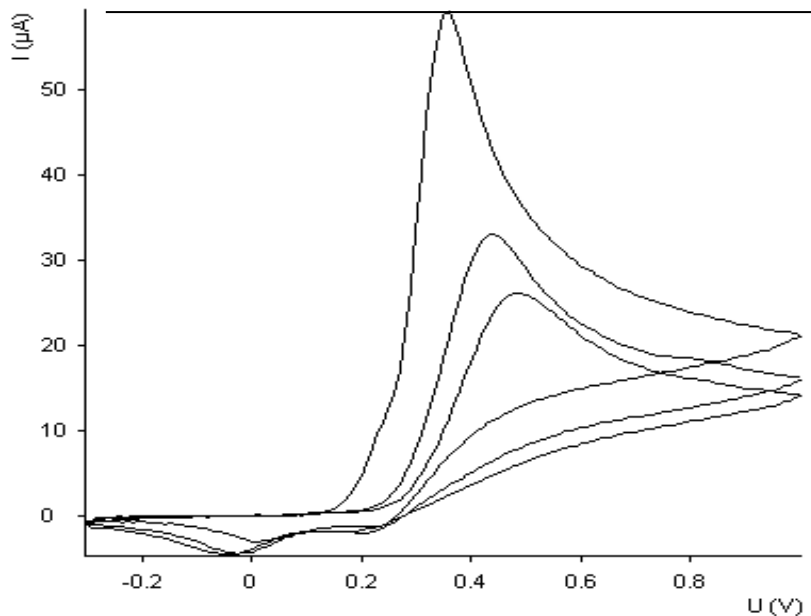
رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل با نسبت غلظتی یک به یک در شرایط بهینه توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ولتاموگرام چرخه‌ای برای غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در حضور و عدم حضور ۲/۰ میلی مولار نوکلئوفیل (۴-پروپیل-۲-تیوراسیل) و نوکلئوفیل به تنهایی در محلول بافر فسفاتی (۰/۱۵ مولار با pH=۶/۸) / DMF با نسبت ۹۰ به ۱۰ در محدوده -۰/۳۰ تا ۱/۰ ولت نسبت به الکتروود استاندارد نقره/نقره کلرید با سرعت روبش ۱۰۰ mV/sec ثبت گردید. ولتاموگرام‌های ثبت شده در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۳) غلظت ۲/۰ میلی مولار کتکول در الف) در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل ، ب) در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل و ج) ۲ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

همانطور که در شکل (۱-۳) مشاهده می‌شود، کتکول پس از اکسید شدن و تبدیل به فرم کینونی با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل وارد واکنش می‌شود و پیک برگشت کتکول به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. کاهش در پیک برگشت کتکول نشان دهنده انجام یک واکنش همراه می‌باشد. برای نوکلئوفیل پیک در این محدوده از پتانسیل مشاهده نمی‌شود.

ولتاموگرام چند چرخه‌ای ۲/۰ میلی مولار کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام ثبت شده در شکل (۲-۳) نشان داده شده است.



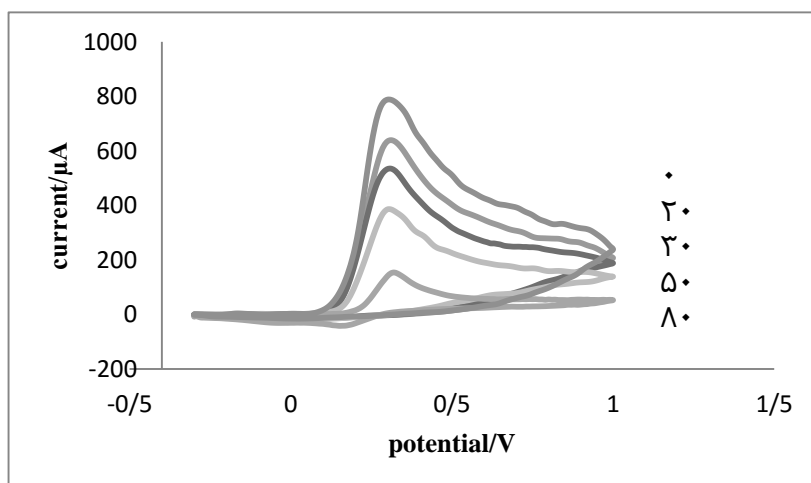
شکل (۲-۳) ولتاموگرام چند چرخه ای ۲/۰ میلی مولار کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه

همانطور که در شکل (۲-۳) مشاهده می‌شود، سیکل‌های دوم و سوم به علت ترسیب محصول در سطح الکتروود، جریان به مقدار زیادی کاهش یافته و پتانسیل اکسایش و کاهش نیز به سمت مقادیر مثبت و منفی جابه‌جا می‌شوند. با توجه به عدم مشاهده پیک اکسایش جدید در سیکل‌های دوم و سوم امکان ECE بودن واکنش کاهش می‌یابد [6].

نتایج حاصل از ولتاموگرام‌های شکل (۱-۳) نشان دهنده واکنش شیمیایی فرم کینونی کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل می‌باشد. همچنین جابجایی مشاهده شده در پتانسیل دماغه آندی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل را به ترسیب محصول در سطح الکتروود و کاهش کارایی الکتروود نسبت داده می‌شود.

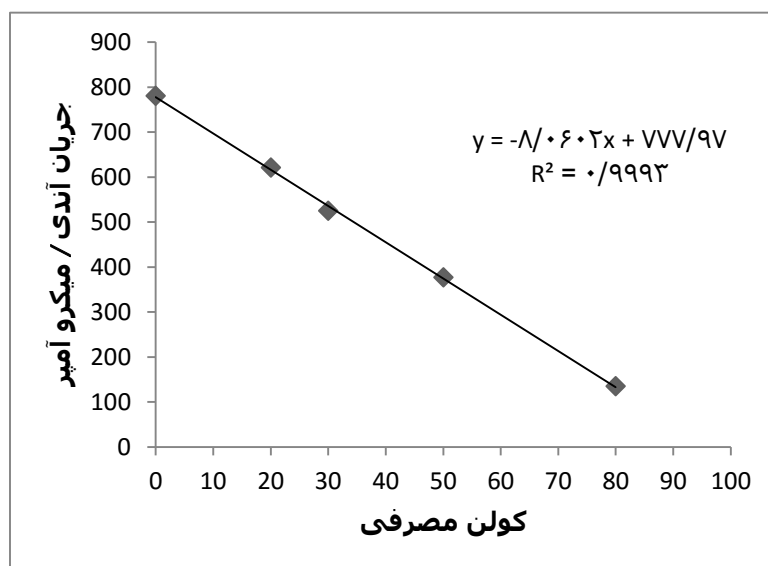
### ۳-۱-۲- بررسی کولومتری واکنش کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل

به منظور بدست آوردن تعداد الکترون‌های مبادله شده در الکترو اکسیداسیون کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل، ۸۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی (۰/۱۵ مولار با  $\text{pH}=6/8$ ) / DMF به نسبت ۹۰ به ۱۰ را با اعمال پتانسیل ۰/۴۵ ولت (نسبت به نقره/نقره کلرید) پیش الکترولیز شد، تا جریان به مقدار ثابتی کاهش یابد. سپس محلول نسبت به کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل ۳/۵ میلی مولار گردید و الکترولیز در پتانسیل ۰/۴۵ ولت (نسبت به نقره/نقره کلرید) آغاز شد. برای بدست آوردن اطلاعات در مورد محصول تولید شده ولتاموگرام چرخه‌ای این محلول در طی کولومتری ثبت گردید، که در شکل (۳-۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۳) نمایش ولتاموگرام های مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴۵ ولت، غلظت ۳/۵ میلی مولار کتکول در حضور ۳/۵ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه پس از مصرف ۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۵۰ و ۸۰ کولن الکتروسیته

همانطور که در شکل (۳-۳) ملاحظه می‌شود با گذشت زمان در طول الکترولیز میزان پیک آندی کتکول کاهش می‌یابد که این نشان دهنده میزان کتکول مصرف شده در طی الکترولیز می‌باشد. از رسم نمودار جریان آندی کتکول بر حسب کولن مصرفی و برون‌یابی این نمودار میزان کل کولن مصرفی بدست می‌آید شکل (۳-۴). و با استفاده از معادله (۱-۵) تعداد الکترون مبادله شده برای یک مول کتکول بدست می‌آید. به علت صد در صد نبودن راندمان واکنش‌ها کولن کل مصرفی، توسط برون‌یابی بدست می‌آید. همانطور که در ولتاموگرام‌ها نیز قابل مشاهده می‌باشد، پیک برگشت کتکول به صورت کامل حذف نشده لذا مقداری از کتکول به صورت واکنش نداده باقی خواهد ماند.



شکل (۳-۴) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی

$$0 = -8/0602X + 777/97$$

$$X = 96.52$$

$$N = 96/52 \div [96467 \times 0/00028]$$

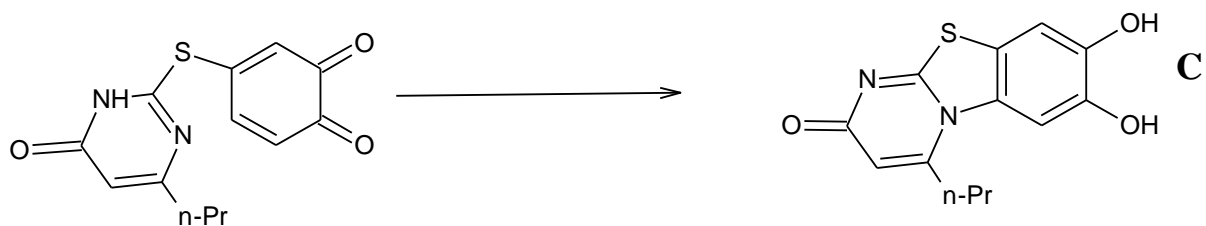
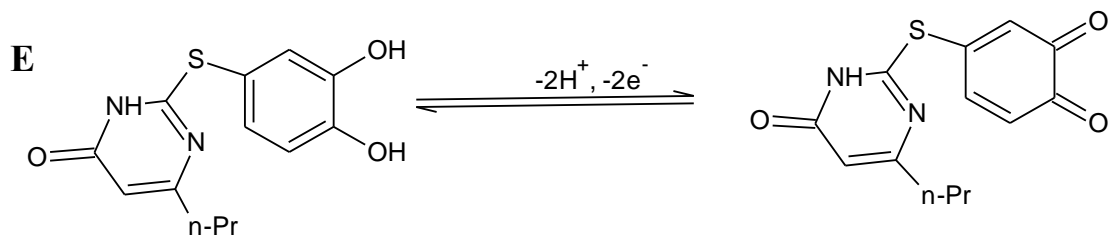
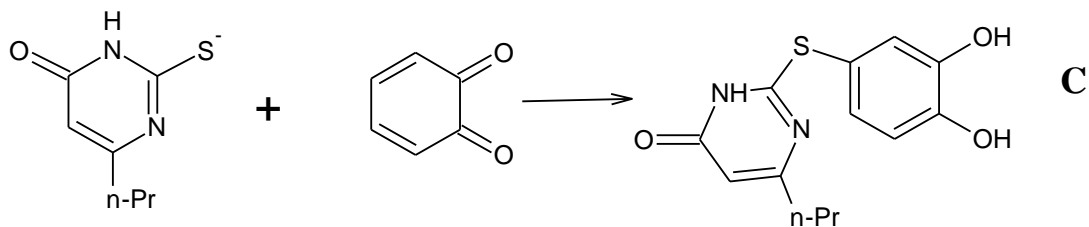
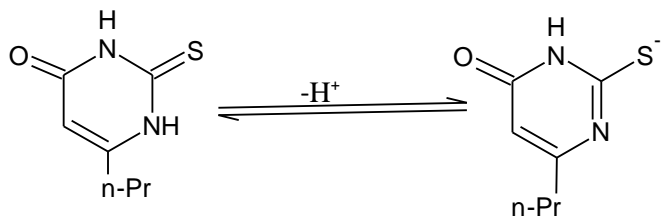
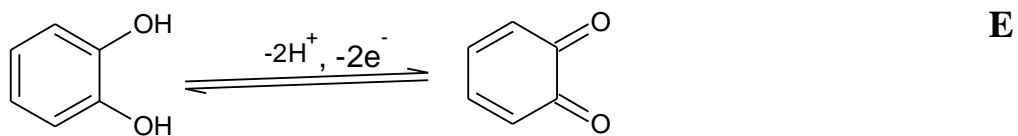
$$N \cong 4$$



با توجه به شکل (۳-۴) تعداد الکترون مبادله شده توسط یک مول کتکول، چهار الکترون بدست می‌آید که خود نشان دهنده چهار الکترونی بودن مکانیسم واکنش می‌باشد.

### ۳-۱-۳- مکانیسم پیشنهادی

با توجه به شکل (۳-۴) مکانیسم واکنش چهار الکترونی پیش بینی می‌شود، که می‌تواند مکانیسم واکنش ECE یا ECEC باشد. در بررسی الکتروشیمیایی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در ولتاموگرام چند چرخه‌ای، در شکل (۳-۲) پیک آندی جدیدی در چرخه دوم به بعد مشاهده نگردید که وجود مکانیسم ECE را رد می‌کند [6]. بررسی طیف‌های IR و  $^1\text{HNMR}$  محصول، شکل‌های (۲-۱۰) و (۲-۱۱) وجود گروه‌های هیدروکسی را در محصول نشان می‌دهد که خود تأیید کننده مکانیسم ECEC می‌باشد در نتیجه مکانیسم واکنش بصورت ECEC پیشنهاد می‌گردد. مکانیسم واکنش بین کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در شکل (۳-۵) نمایش داده شده است.



شکل (۳-۵) نمایش مکانیسم واکنش بین کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل

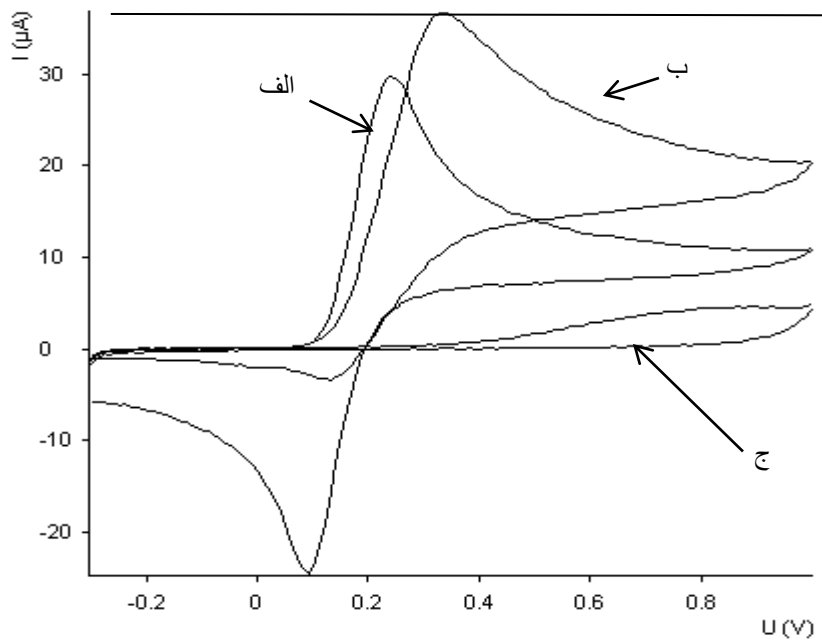
### ۳-۲- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳-متیل کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-

#### تیوراسیل

### ۳-۲-۱- بررسی ولتامتری چرخه‌ای ۳-متیل کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-

#### تیوراسیل

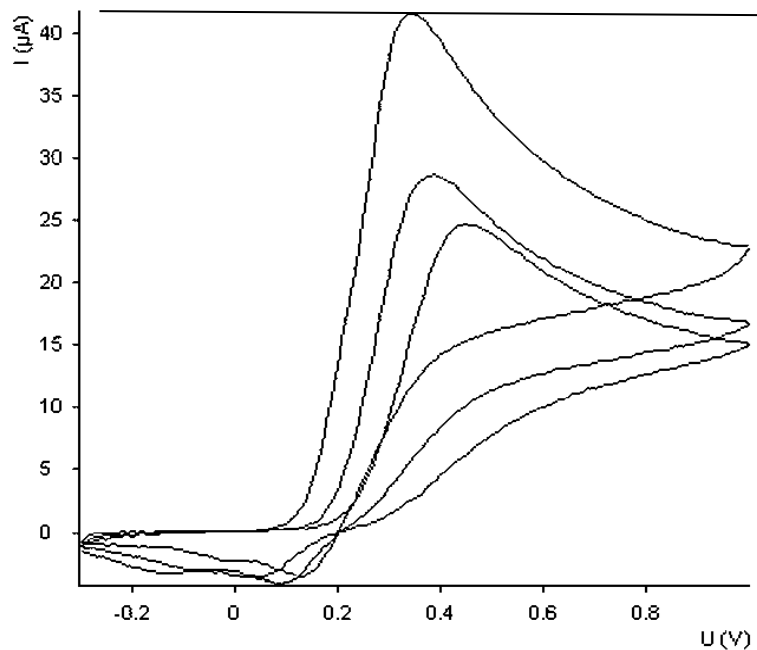
رفتار الکتروشیمیایی ۳-متیل کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل با نسبت غلظتی یک به یک در شرایط بهینه توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ولتاموگرام چرخه‌ای برای غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور و عدم حضور ۲/۰ میلی مولار نوکلئوفیل (۴-پروپیل-۲-تیوراسیل) و نوکلئوفیل به تنهایی در محلول بافر فسفاتی (۰/۱۵ مولار با DMF / (pH=۶/۸ با نسبت ۹۰ به ۱۰ در محدوده -۰/۳۰ تا ۱/۰ ولت نسبت به الکتروود استاندارد نقره/نقره کلرید با سرعت روبش ۱۰۰ mV/sec ثبت گردید. ولتاموگرام‌های ثبت شده در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.



شکل (۶-۳) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متیل کتکول در الف) در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل ، ب) در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل و ج) ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

همانطور که در شکل (۶-۳) مشاهده می‌شود، ۳-متیل کتکول پس از اکسید شدن و تبدیل به فرم کینونی با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل وارد واکنش می‌شود و پیک برگشت ۳-متیل کتکول به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. کاهش در پیک برگشت ۳-متیل کتکول نشان دهنده انجام یک واکنش همراه می‌باشد. برای نوکلئوفیل پیکی در این محدوده از پتانسیل مشاهده نمی‌شود.

ولتاموگرام چند چرخه‌ای ۲/۰ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام ثبت شده در شکل (۷-۳) نشان داده شده است.



شکل (۷-۳) ولتاموگرام چند چرخه ای ۲/۰ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه

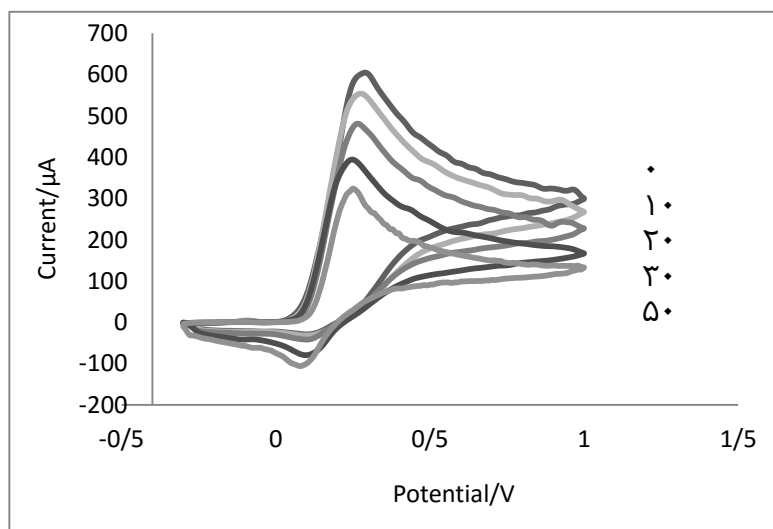
همانطور که در شکل (۷-۳) مشاهده می‌شود، سیکل‌های دوم و سوم به علت ترسیب محصول در سطح الکتروود، جریان به مقدار زیادی کاهش یافته و پتانسیل اکسایش و کاهش نیز به سمت مقادیر مثبت و منفی جابه‌جا می‌شوند. با توجه به عدم مشاهده پیک اکسایش جدید در سیکل‌های دوم و سوم امکان ECE بودن واکنش کاهش می‌یابد [6].

نتایج حاصل از ولتاموگرام‌های شکل (۶-۳) نشان دهنده واکنش شیمیایی فرم کینونی ۳-متیل کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل می‌باشد. همچنین جابجایی مشاهده شده در پتانسیل دماغه آندی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل را به ترسیب محصول در سطح الکتروود و کاهش کارایی الکتروود نسبت داده می‌شود.

### ۳-۲-۲- بررسی کولومتری واکنش ۳-متیل کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-

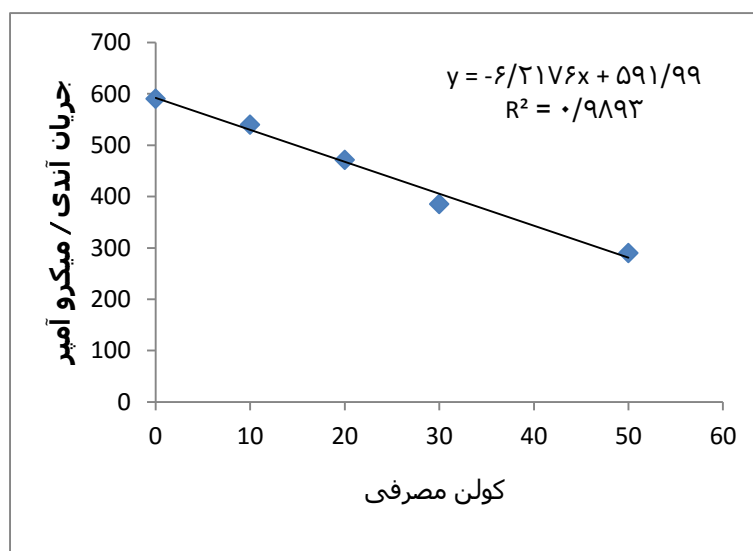
#### تیوراسیل:

به منظور بدست آوردن تعداد الکترون‌های مبادله شده در الکترو اکسیداسیون ۳-متیل کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل، ۸۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی (۰/۱۵ مولار با pH=۶/۸) / DMF به نسبت ۹۰ به ۱۰ را با اعمال پتانسیل ۰/۴۵ ولت (نسبت به نقره/نقره کلرید) پیش الکترولیز شد، تا جریان به مقدار ثابتی کاهش یابد. سپس محلول نسبت به ۳-متیل کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل ۳/۵ میلی مولار گردید و الکترولیز در پتانسیل ۰/۴۵ ولت (نسبت به نقره/نقره کلرید) آغاز شد. برای بدست آوردن اطلاعات در مورد محصول تولید شده ولتاموگرام چرخه‌ای این محلول در طی کولومتری ثبت گردید، که در شکل (۳-۸) نشان داده شده است.



شکل (۳-۸) نمایش ولتاموگرام های مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴۵ ولت، غلظت ۳/۵ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور ۳/۵ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه پس از مصرف ۰ و ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۵۰ کولن الکتریسیته

همانطور که در شکل (۸-۳) ملاحظه می‌شود با گذشت زمان در طول الکترولیز میزان پیک آندی ۳-متیل کتکول کاهش می‌یابد که این نشان دهنده میزان ۳-متیل کتکول مصرف شده در طی الکترولیز می‌باشد. از رسم نمودار جریان آندی ۳-متیل کتکول بر حسب کولن مصرفی و برون‌یابی این نمودار میزان کل کولن مصرفی بدست می‌آید شکل (۹-۳). و با استفاده از معادله (۵-۱) تعداد الکترون مبادله شده برای یک مول ۳-متیل کتکول بدست می‌آید. به علت صد در صد نبودن راندمان واکنش‌ها کولن کل مصرفی، توسط برون‌یابی بدست می‌آید. همانطور که در ولتاموگرام‌ها نیز قابل مشاهده می‌باشد، پیک برگشت ۳-متیل کتکول به صورت کامل حذف نشده لذا مقداری از ۳-متیل کتکول به صورت واکنش نداده باقی خواهد ماند.



شکل (۹-۳) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی

$$0 = -6/2176X + 591/99$$

$$X = 95/21$$

$$N = 95/21 \div [96467 \times 0/00028]$$

$$N \cong 4$$

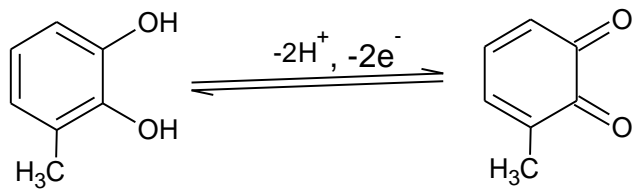
با توجه به شکل (۹-۳) تعداد الکترون مبادله شده توسط یک مول ۳-متیل کتکول، چهار

الکترون بدست می‌آید که خود نشان دهنده چهار الکترونی بودن مکانیسم واکنش می‌باشد.

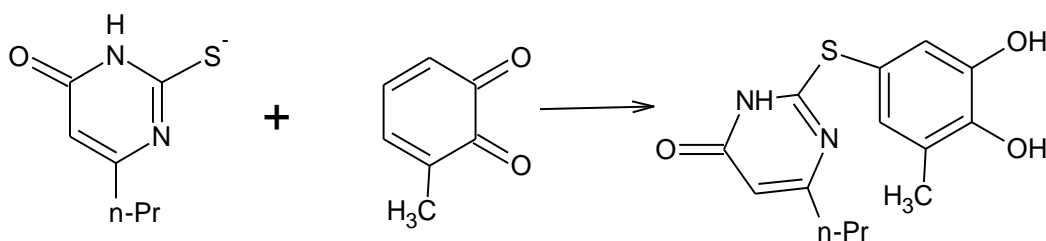
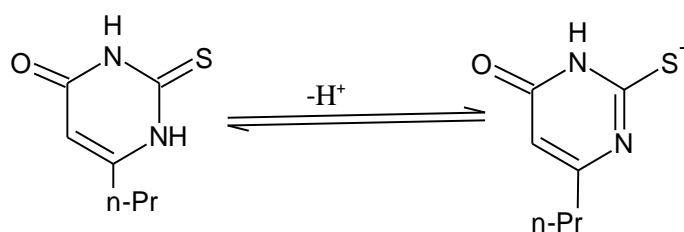
### ۳-۲-۳- مکانیسم پیشنهادی

با توجه به شکل (۹-۳) مکانیسم واکنش چهار الکترونی پیش بینی می‌شود، که می‌تواند مکانیسم واکنش ECE یا ECEC باشد. در بررسی الکتروشیمیایی ۳-متیل کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در ولتاموگرام چند چرخه‌ای، در شکل (۷-۳) پیک آندی جدیدی در چرخه دوم به بعد مشاهده نگردید که وجود مکانیسم ECE را رد می‌کند [6]. بررسی طیف‌های IR و  $^1\text{HNMR}$  محصول، شکل‌های (۱۳-۲) و (۱۴-۲) وجود گروه‌های هیدروکسی را در محصول نشان می‌دهد که خود تائید کننده مکانیسم ECEC می‌باشد. در نتیجه مکانیسم واکنش بصورت ECEC پیشنهاد می‌گردد. مکانیسم واکنش بین ۳-متیل کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در شکل (۱۰-۳) نمایش داده شده است.

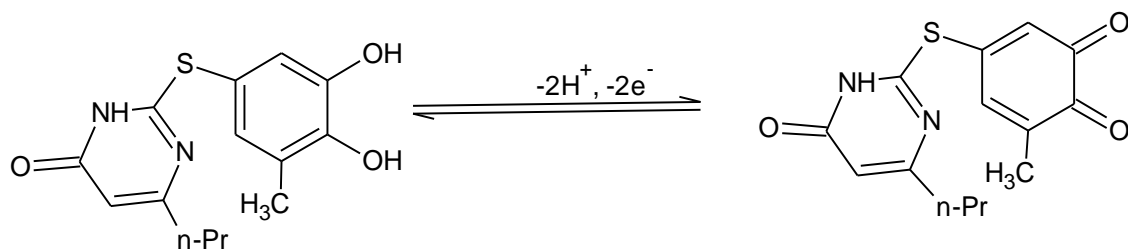




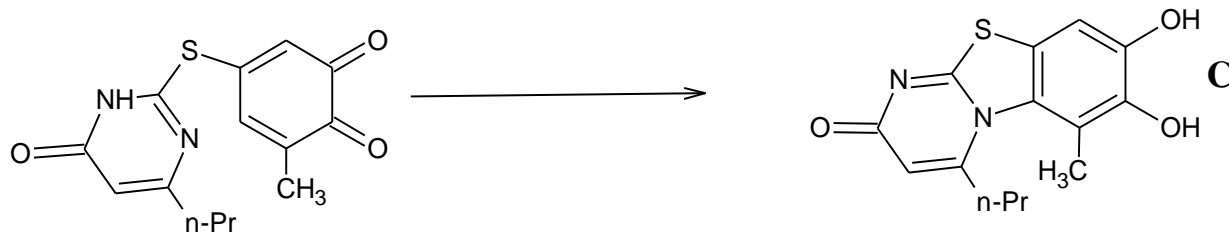
**E**



**C**



**E**



**C**

شکل (۱۰-۳) نمایش مکانیسم واکنش بین ۳-متیل کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل

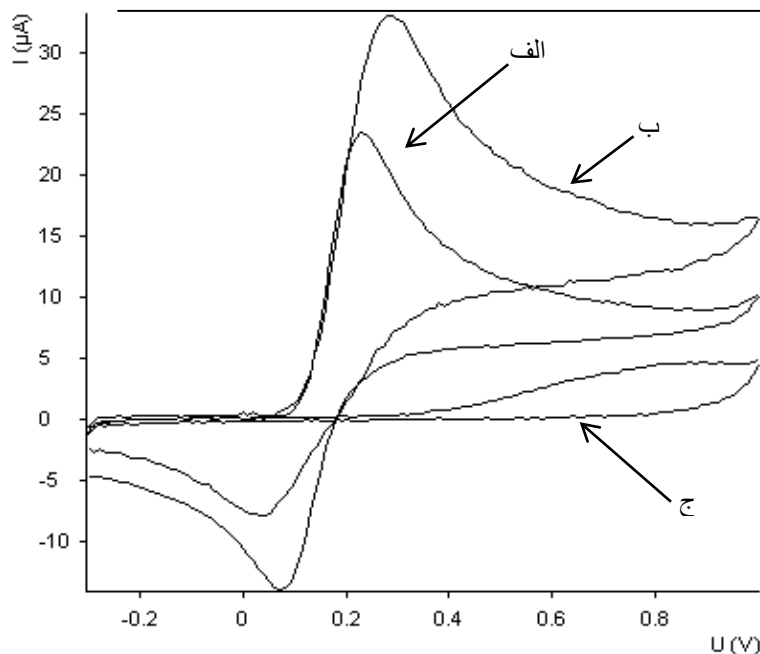
### ۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳-متوکسی کتکول در حضور ۴-پروپیل-

#### ۲-تیوراسیل

### ۳-۳-۱- بررسی ولتامتری چرخه‌ای ۳-متوکسی کتکول در حضور ۴-پروپیل-

#### ۲-تیوراسیل

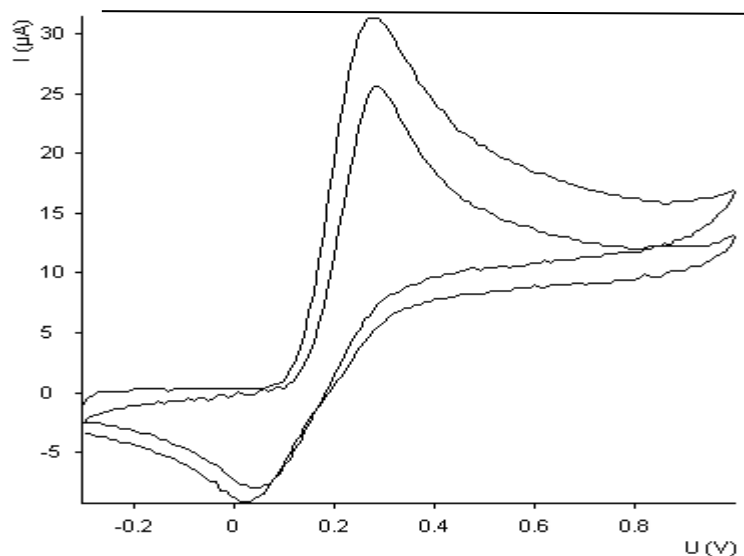
رفتار الکتروشیمیایی ۳-متوکسی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل با نسبت غلظتی یک به یک در شرایط بهینه توسط ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور ولتاموگرام چرخه‌ای برای غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در حضور و عدم حضور ۲/۰ میلی مولار نوکلئوفیل (۴-پروپیل-۲-تیوراسیل) و نوکلئوفیل به تنهایی در محلول بافر فسفاتی (۰/۱۵ مولار با DMF / pH=۶/۸ با نسبت ۹۰ به ۱۰ در محدوده ۰/۳۰- تا ۱/۰ ولت نسبت به الکتروود استاندارد نقره/نقره کلرید با سرعت روبش ۱۰۰ mV/sec ثبت گردید. ولتاموگرام‌های ثبت شده در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است.



شکل (۱۱-۳) غلظت ۲/۰ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در الف) در غیاب ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل ، ب) در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل و ج) ۲ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه با سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه

همانطور که در شکل (۱۱-۳) مشاهده می‌شود، ۳-متوکسی کتکول پس از اکسید شدن و تبدیل به فرم کینونی با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل وارد واکنش می‌شود و پیک برگشت ۳-متوکسی کتکول به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. کاهش در پیک برگشت ۳-متوکسی کتکول نشان دهنده انجام یک واکنش همراه می‌باشد. برای نوکلئوفیل پیک در این محدوده از پتانسیل مشاهده نمی‌شود.

ولتاموگرام چند چرخه‌ای ۲/۰ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام ثبت شده در شکل (۱۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۱۲-۳) ولتاموگرام چند چرخه ای ۲/۰ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در حضور ۲/۰ میلی مولار ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه

همانطور که در شکل (۱۲-۳) مشاهده می‌شود، سیکل دوم به علت ترسیب محصول در سطح الکتروود، جریان به مقدار زیادی کاهش یافته. با توجه به عدم مشاهده پیک اکسایش جدید در سیکل دوم و امکان ECE بودن واکنش کاهش می‌یابد [6].

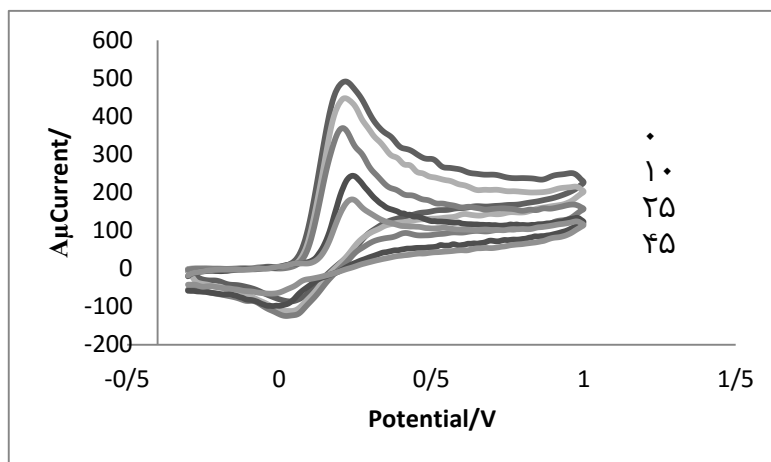
نتایج حاصل از ولتاموگرام‌های شکل (۱۱-۳) نشان دهنده واکنش شیمیایی فرم کینونی ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل می‌باشد.

### ۳-۲-۳- بررسی کولومتری واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۴-پروپیل-۲-

#### تیوراسیل:

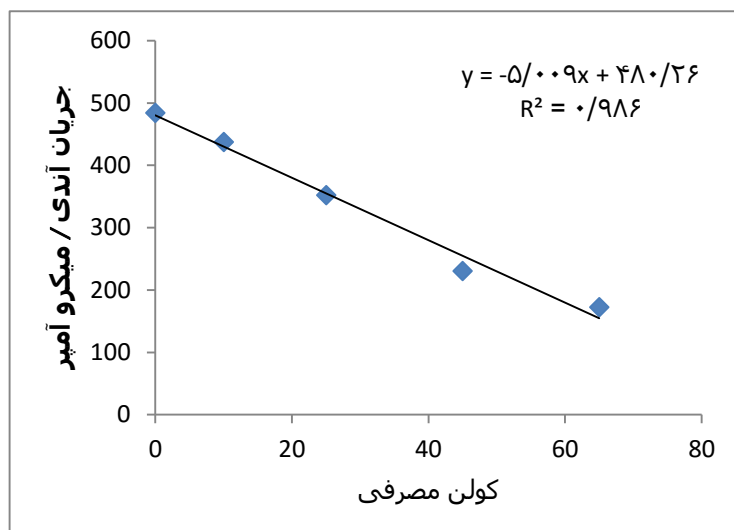
به منظور بدست آوردن تعداد الکترون‌های مبادله شده در الکترو اکسیداسیون ۳-متوکسی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل، ۸۰ میلی لیتر محلول بافر فسفاتی (۰/۱۵ مولار با DMF / pH=۶/۸ به نسبت ۹۰ به ۱۰ را با اعمال پتانسیل ۰/۴۵ ولت (نسبت به نقره/نقره کلرید) پیش الکترولیز شد، تا جریان به مقدار ثابتی کاهش یابد. سپس محلول نسبت به ۳-متوکسی کتکول و

۴- پروپیل-۲-تیوراسیل ۳/۵ میلی مولار گردید و الکترولیز در پتانسیل ۰/۴۵ ولت (نسبت به نقره/نقره کلرید) آغاز شد. برای بدست آوردن اطلاعات در مورد محصول تولید شده ولتاموگرام چرخه‌ای این محلول در طی کولومتری ثبت گردید، که در شکل (۳-۱۳) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۳) نمایش ولتاموگرام های مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴۵ ولت، غلظت ۳/۵ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور ۳/۵ میلی مولار ۴- پروپیل-۲-تیوراسیل در محیط بهینه پس از مصرف ۰ و ۱۰ و ۲۵ و ۴۵ و ۶۵ کولن الکتریسیته

همانطور که در شکل (۳-۱۳) ملاحظه می‌شود با گذشت زمان در طول الکترولیز میزان پیک آندی ۳- متوکسی کتکول کاهش می‌یابد که این نشان دهنده میزان ۳-متوکسی کتکول مصرف شده در طی الکترولیز می‌باشد. از رسم نمودار جریان آندی ۳-متوکسی کتکول بر حسب کولن مصرفی و برون‌یابی این نمودار میزان کل کولن مصرفی بدست می‌آید شکل (۳-۱۴). و با استفاده از معادله (۱-۵) تعداد الکترون مبادله شده برای یک مول ۳-متوکسی کتکول بدست می‌آید. به علت صد در صد نبودن راندمان واکنش‌ها کولن کل مصرفی، توسط برون‌یابی بدست می‌آید. همانطور که در ولتاموگرام‌ها نیز قابل مشاهده می‌باشد، پیک برگشت ۳-متوکسی کتکول به صورت کامل حذف نشده لذا مقداری از ۳- متوکسی کتکول به صورت واکنش نداده باقی خواهد ماند.



شکل (۳-۱۴) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی

$$0 = -5/009X + 480/26$$

$$X = 95/89$$

$$N = 95/89 \div [96467 \times 0/00028]$$

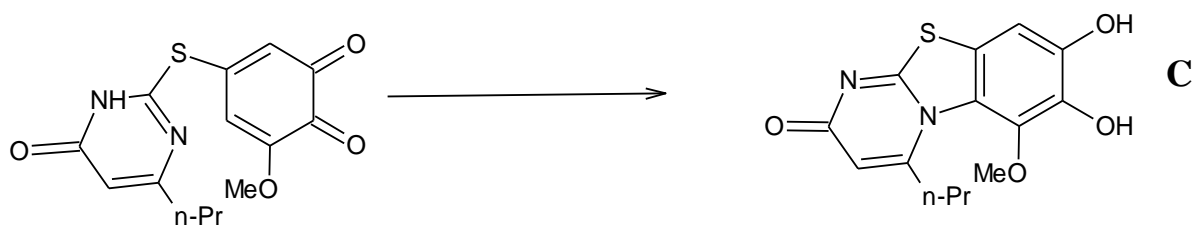
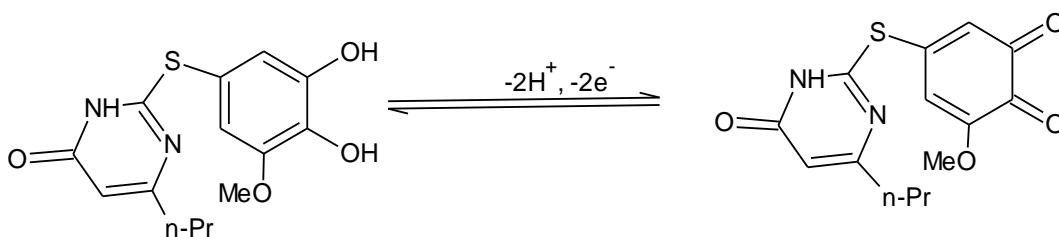
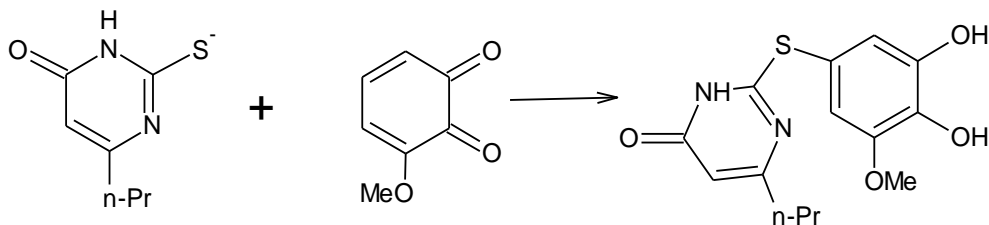
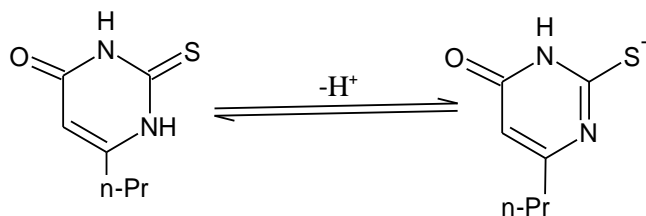
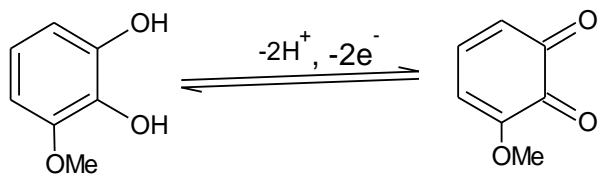
$$N \cong 4$$

با توجه به شکل (۳-۱۴) تعداد الکترون مبادله شده توسط یک مول ۳-متوکسی کتکول، چهار

الکترون بدست می آید که خود نشان دهنده چهار الکترونی بودن مکانیسم واکنش می باشد.

**۳-۳-۳- مکانیسم پیشنهادی**

با توجه به شکل (۳-۱۴) مکانیسم واکنش چهار الکترونی پیش بینی می‌شود، که می‌تواند مکانیسم واکنش ECE یا ECEC باشد. در بررسی الکتروشیمیایی ۳-متوکسی کتکول در حضور ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در ولتاموگرام چند چرخه‌ای، در شکل (۳-۱۲) پیک آندی جدیدی در چرخه دوم به بعد مشاهده نگردید که وجود مکانیسم ECE را رد می‌کند [6]. بررسی طیف‌های IR و  $^1\text{HNMR}$  محصول، شکل‌های (۲-۱۶) و (۲-۱۷) وجود گروه‌های هیدروکسی را در محصول نشان می‌دهد که خود تأیید کننده مکانیسم ECEC می‌باشد. در نتیجه مکانیسم واکنش بصورت ECEC پیشنهاد می‌گردد. مکانیسم واکنش بین ۳-متوکسی کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل در شکل (۳-۱۵) نمایش داده شده است.



شکل (۳-۱۵) نمایش مکانیسم واکنش بین ۳-متوکسی کتکول و ۴-پروپیل-۲-تیوراسیل



### ۳-۲- آینده نگری:

- ۱- استفاده از روش الکترو سنتز در شرایط شیمی سبز برای سنتز ترکیبات آلی دیگر.
- ۲- کاهش مشکلات زیست محیطی موجود در سنتز داروها که در روشهای معمولی وجود دارند.
- ۳- استفاده از محصول واکنش در ساخت سنسورهای الکتروشیمیایی به عنوان گونه حدواسط جهت اندازه گیری داروها.
- ۴- استفاده از سوبستراهای جدید جهت الکتروسنتز ترکیبات آلی.
- ۵- استفاده از نوکلئوفیل‌های جدید در حضور مشتقات کتکول.

## منابع

- [۱] جمشید مفیدی، "الکتروشیمی صنعتی" (۱۳۸۸)، چاپ هفتم.
- [۲] م. موسوی کوزه‌کنان. "روش‌های دستگامی در الکتروشیمی" (۱۳۷۶)، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.
- [۳] م. گلابی. (۱۳۸۷) "مقدمه‌ای بر الکتروشیمی تجزیه" چاپ چهارم، انتشارات ستوده.
- [4] A. J. Bard, L. R. Faulkner. (2001). "*Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*", John Wiley & Sons. New York.
- [5] D. Nematollahi, M. Malekzadeh, Electrochemical oxidation of quercetin in the presence of benzenesulfonic acids, *Electro. Anal. Chem.*, 547 (2003) 191-195.
- [6] D. Nematollahi, M. Rafiee, L. Fotouhi, Mechanistic Study of Homogeneous Reactions Coupled with Electrochemical Oxidation of Catechols, *J. Iran. Chem. Soc.*, 6 (2009) 448-476.
- [7] D. Nematollahi, E. Tammari, S. Sharifi, M. Kazemi, Mechanistic study of the oxidation of catechol in the presence of secondary amines by digital simulation of cyclic voltammograms, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 591-595.
- [8] D. Nematollahi, M. Hesari, Electrochemical synthesis of amino-substituted 1,2-benzoquinone derivatives, *J. Electroanal. Chem.*, 577 (2005) 197-203.
- [9] D. Habibi, D. Nematollahi, Z. Seyyed Al-Hoseini, S. Dehdashtian, A facile galvanostatic method for the synthesis of quinoxalinediones, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1234-1239.
- [10] D. Habibi, D. Nematollahi, S. Azimi, Chemical and electrochemical procedures for the synthesis of diisopropyltetrahydroquinoxalinedione derivatives, *Tetrahedron Lett.*, 49 (2008) 5043-5046.
- [11] D. Nematollahi, B. Dadpou, A promising green method in cyclization reaction. Oxidation of 3-methylcatechol in the presence of 1,10-phenanthroline, *Chin. Chem. Lett.*, 22 (2011) 1067-1070.
- [12] S. Shahrokhian, A. Hamzehloei, Electrochemical oxidation of catechol in the presence of 2-thiouracil: application to electro-organic synthesis, *Electro. Commun.*, 5 (2003) 706-710.
- [13] L. Fotouhi, M. Mosavi, M. M. Heravia, D. Nematollahi, Efficient electrosynthesis of 1,2,4-triazino[3,4-b]-1,3,4-thiadiazine derivatives, *Tetrahedron Lett.*, 47 (2006) 8553-8557.
- [14] A. R. Fakhari, D. Nematollahi, A. Bayandori Moghaddam, Electrochemical study of catechols in the presence of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine, *J. Electroanal. Chem.*, 577 (2005) 205-210.
- [16] M. Rafiee, D. Nematollahi, Electrochemical oxidation of catechols in the presence of cyanoacetone and methyl cyanoacetate, *J. Electroanal. Chem.*, 626 (2009) 36-41.
- [17] D. Nematollahi, R.A. Rahchamani, Electro-oxidation of catechols in the presence of benzenesulfonic acid. Application to electro-organic synthesis of new sulfone derivatives, *J. Electroanal. Chem.*, 520 (2002) 145-149.

- [18] S.S. Hosseiny Davarani, N. Sheijooni Fumani, H. Arvin-Nezhad, F. Moradi, Electrochemical synthesis of 6-amino-5-(3,4-dihydroxyphenyl) Pyrimidine, *Tetrahedron Lett.*, 49 (2008) 710–714.
- [19] E. Tammari, N. Mirazi, D. Nematollahi, Synthesis of catecholthioethers by the selective oxidation of catechols in competition with 2-mercaptobenzoxazole, *Mendeleev Commun.*, 16 (2006), 285–286.
- [20] M. Shamsipur, S.S. Hosseiny Davarani, M. Nasiri-Aghdam, D. Nematollahi, A new facile electrochemical method for the synthesis of 4-(pyridine-2-ylthio)benzene-1,2-diols, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 3327–3331.
- [21] D. Nematollahi, M. Alimoradi, S. Waqif Husain, Electrochemical synthesis of new catechol derivatives, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2620–2624.
- [22] L. Fotouhi, D. Nematollahi, M. M. Heravia, E. Tammari, An efficient electrochemical method for a unique synthesis of new derivatives of 7H-thiazolo[3,2-b]-1,2,4-triazin-7-one, *Tetrahedron Lett.*, 47 (2006) 1713–1716.
- [23] D. Nematollahi, H. Goodarzi, Electrochemical study of 4-tert-butylcatechol in the presence of 1,3-dimethylbarbituric acid and 1,3-diethyl-2-thiobarbituric acid. Application to the electro-organic synthesis of new corresponding spiropyrimidine derivatives, *J. Electroanal. Chem.*, 517 (2001) 121–125.
- [24] J. Lurie. (1975) "*Handbook of Analytical chemistry*", English translation. MIR Publishers. Moscow.
- [25] D. Nematollahi, Z. Forooghi, ECEC and ECE-Type Mechanisms in Electrochemical Oxidation of 4-Substituted Catechols in the Presence of 4-Hydroxy-6-methyl-2-Pyrone, *Electro. Ana.* 15 (2003) 1639-1644.

## Synthesis of dihydroxy-thia-diazafluoren-2-one as antibacterial agents based on electro-synthesis methods as a green chemistry method

### Abstract

In recent years it has been proved that electro-synthesis is an efficient reagent-free method for selective synthesis of biological and pharmaceutical compounds. On the other hand, Michael addition reaction, as one of the effective organic reactions, has been shown its importance during last years. Herein, following on the previous works on electrochemical generation of quinones in the presence of various nucleophiles, we report the electrochemically oxidation of catechol, 3-Methoxycatechol and 3-Methylcatechol in the presence of 4-propyl-2-thiouracil as a possible nucleophile. The catechol derivatives react with through Michael addition reaction by applying potential at buffer (0.15 M, PH=6/8), water / DMF(90/10) solution and using cyclic voltammetry and controlled-potential coulometry. The results indicate that catechol and its derivatives react with 4-propyl-2-thiouracil under ECEC mechanism and give products. The product has been characterized by IR, <sup>13</sup>CNMR, <sup>1</sup>HNMR and TLC and melting point.

Keywords: electro-synthesis, Michael addition, quinone, catechol, coulometry



Shahrood University of Technology  
Faculty of Science College of Chemistry

**Synthesis of dihydroxy-thia-diazafluoren-2-one as antibacterial agents  
based on electrosynthesis methods as a green chemistry method**

Hassan Daneshinejad

Supervisor:

Dr. Mansour Arab Chamjangali

Advisor:

Dr. M. Bakherad

September 2012