

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

سنتز الکتروشیمیایی تعدادی از مشتقات لاکتون در حضور
مشتقات کتکول در محیط آبی

دانشجو: محسن عامری

اساتید راهنما:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

دکتر محمد باخرد

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۰

چکیده

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 ۱ و ۴ مایکل به ترکیبات مختلفی تبدیل گردد. بر این اساس در این پایان‌نامه، ابتدا اکسایش الکتروشیمیایی کتکول، ۳- متوکسی کتکول و ۳- متیل کتکول در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفت. سپس رفتار الکتروشیمیایی کتکول‌های ذکر شده در حضور نوکلئوفیل ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در شرایط مناسب در هر مورد ارزیابی گردید. بررسی‌های انجام گرفته نشان داد که کتکول‌های ذکر شده می‌توانند در حضور ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محلول بافر فسفات ۰/۱۵ مولار با $\text{pH}=6/8$ در آب/ اتانول به نسبت ۱۰/۹۰ طی مکانیسم EC مشتقات جدیدی از لاکتون‌ها را تولید کنند. در تمامی مراحل برای بهینه‌سازی شرایط الکترولیز و تعیین مکانیسم، از ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری در پتانسیل کنترل شده، استفاده شد. محصولات نهایی پس از جداسازی، بوسیله روش‌های مختلفی همچون IR، HNMR، نقطه ذوب و TLC مورد شناسایی قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: کتکول - نوکلئوفیل - افزایش مایکل - ولتامتری چرخه‌ای

فهرست مطالب

۱	فصل اول (مقدمه)
۲	۱-۱- الکتروشیمی
۲	۱-۱-۱- واکنش‌های الکتروشیمیایی
۴	۱-۱-۲- فرآیندهای درگیر در یک واکنش الکتروشیمیایی
۴	۱-۲-۱-۱- فرآیندهای انتقال جرم
۴	۱-۱-۲-۱-۱- مهاجرت
۵	۱-۲-۱-۲- همرفت
۵	۱-۲-۱-۳- انتشار
۶	۱-۲-۲-۱-۱- فرآیندهای انتقال الکترون
۷	۲-۱- معرفی انواع مکانیسم‌ها
۸	۳-۱- تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی
۸	۱-۳-۱- الکترولیز
۸	۱-۳-۱-۱- روش‌های الکترولیز
۹	۲-۳-۱- کولومتری
۹	۱-۲-۳-۱- مزایای روش‌های کولومتری
۱۰	۲-۲-۳-۱- انواع روش‌های کولومتری
۱۰	۳-۳-۱- ولتامتری
۱۱	۱-۳-۳-۱- سیستم سه الکترودی
۱۳	۲-۳-۳-۱- ولتامتری چرخه‌ای

- ۱-۳-۳-۳- ولتاموگرام چند چرخه‌ای ۱۶
- ۱-۴- بررسی برگشت پذیری و برگشت ناپذیری با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای ۱۷
- ۱-۴-۱- سیستم‌های برگشت پذیر ۱۷
- ۱-۴-۲- سیستم‌های برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر ۱۷
- ۱-۵- بررسی مکانیسم واکنش‌های الکترودی با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای ۱۸
- ۱-۵-۱- مکانیسم CE ۱۸
- ۱-۵-۲- مکانیسم EC ۲۰
- ۱-۵-۳- مکانیسم ECE ۲۲
- ۱-۶- تاریخچه الکتروسنتز ۲۵
- ۱-۶-۱- عوامل الکتروفعال اساسی در الکتروسنتز ۲۶
- ۱-۶-۳- مروری بر مهمترین الکتروسنتزهای انجام گرفته در سال‌های اخیر ۲۹
- فصل دوم (کار تجربی) ۳۵**
- ۱-۲- بخش تجربی ۳۶
- ۱-۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها ۳۶
- ۲-۱-۲- تهیه محلول‌ها ۳۶
- ۲-۲- واکنش کلی الکتروسنتز انجام شده ۳۷
- ۳-۲- بررسی و بهینه سازی شرایط واکنش ۳۸
- ۱-۳-۲- بهینه سازی محلول الکترولیت ۳۸
- ۲-۳-۲- بهینه سازی pH ۳۸
- ۳-۳-۲- بهینه سازی پتانسیل الکتروود ۴۰

- ۴۳-۳-۴- تعیین تقدم و تاخر افزودن نوکلئوفیل ۴۳
- ۴۴-۲-۴- روش سنتز و جداسازی محصول ۴۴
- ۴۵-۲-۵- بررسی رفتار شبه برگشت پذیری کتکول و مشتقات آن ۴۵
- ۴۸-۲-۶- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور لاکتون ۴۸
- ۵۳-۲-۷- تعیین مکانیسم سنتزها ۵۳
- ۵۳-۲-۷-۱- بررسی مکانیسم واکنش با استفاده از سرعت اسکن ۵۳
- ۵۸-۲-۷- بررسی کولومتری واکنش و شناسایی طیفی محصولات واکنش ۵۸
- ۵۸-۲-۷-۱-۲- واکنش کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون ۵۸
- ۶۴-۲-۷-۲- واکنش ۳-متیل کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون ۶۴
- ۶۹-۲-۷-۲-۳- واکنش ۳-متوکسی کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون ۶۹
- ۷۴- فصل سوم (نتیجه گیری) ۷۴
- ۷۵-۱-۳- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و غیاب ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در pHهای مختلف ۷۵
- ۷۵-۲-۳- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول، ۳-متیل کتکول و ۳-متوکسی کتکول در غیاب لاکتون ۷۵
- ۷۶-۳-۳- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول، ۳-متیل کتکول و ۳-متوکسی کتکول در حضور ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون ۷۶

منابع

چکیده لاتین

فصل اول

مقدمه

۱-۱- الکتروشیمی^۱:

شاخه‌ای از علم شیمی که ارتباط بین تاثیرات الکتریکی و شیمیایی مواد را بررسی می‌کند. بخش بزرگ این زمینه به تغییرات بوجود آمده به وسیله شاخص‌های الکتریکی و یا بدست آمدن انرژی الکتریکی بوسیله واکنش‌های شیمیایی می‌پردازد. در حقیقت الکتروشیمی شامل پدیده‌های مختلفی است که باعث شده دانشمندان سیستم‌های اندازه‌گیری الکتروشیمیایی مختلفی بسازند. آنها توانسته‌اند بوسیله این اندازه‌گیریها به اطلاعات زیادی در مورد چگونگی انجام این واکنش‌ها چه به لحاظ کمی و چه به لحاظ کیفی دست یابند. همچنین با استفاده از این روشها به اندازه‌گیری فلزات، گونه‌های معدنی و یا گونه‌های آلی پرداخته‌اند.

امروزه الکتروشیمی به عنوان یک شاخه از علم شیمی توانسته است خود را در تمامی گرایش‌های این علم به ویژه شیمی تجزیه و شیمی فیزیک به خوبی نشان دهد. همچنین ولتامتری چرخه‌ای به عنوان ابزاری قدرتمند در بررسی واکنش‌های شیمی آلی و معدنی توسط دانشمندان به کار برده شده است و الکتروسنتز به عنوان یک روش مناسب و تمیز برای سنتز ترکیبات آلی و معدنی پیشرفت قابل ملاحظه‌ای داشته است [۱].

۱-۱-۱- واکنش‌های الکتروشیمیایی

واکنش‌های الکتروشیمیایی به بخش عمده‌ای از فرآیندهای مبادله‌ی الکترون گفته می‌شوند که در سطح مشترک الکتروود و محلول انجام می‌گیرد. الکتروودها، اجزای رسانایی هستند که نقش دهنده یا گیرنده الکترون را در جریان واکنش‌های الکتروشیمیایی ایفا می‌کنند. هر الکتروودی که بتواند در نقش دهنده الکترون عمل کند در سطح آن واکنش احیاء یا کاهش انجام می‌گیرد. چنین الکتروودی را بنا به قرارداد کاتد می‌نامند. بر عکس الکتروودی که بتواند نقش گیرنده‌ی الکترون را ایفا کند جایگاه واکنش اکسیداسیون یا اکسایش بوده و آند نام دارد.

¹.Electrochemistry



در معادلات بالا Ox و Red به ترتیب فرم‌های اکسیدی و احیایی را نشان می‌دهد. غالباً همین فرآیند اساسی توسط سایر تغییرات شیمیایی شکل پیچیده‌ای به خود می‌گیرد. با توجه به مفهوم واکنش‌های مبادله‌ی الکترون شیمیایی، می‌توان هر واکنش الکتروشیمیایی را همانند یک نیم واکنش مبادله‌ی الکترون شیمیایی در نظر گرفت. بطوری که از جمع کردن دو واکنش الکتروشیمیایی مناسب، یک واکنش مبادله الکترون شیمیایی کامل بوجود می‌آید. بدیهی است یکی از این دو واکنش الکتروشیمیایی آندی و دیگری کاتدی خواهد بود.

اهمیت یک واکنش اکسیداسیون و احیاء در مفهوم حاضر، به این واقعیت مربوط می‌شود که انتقال الکترون‌ها از احیاء کننده به اکسید کننده را می‌توان با ارتباط دو الکتروود به یک منبع جریان الکتریکی خارجی به وجود آورد (آند)، احیاء کننده یک یا چند الکترون به الکتروود فلزی منتقل نموده، در صورتی که برای حفظ موازنه الکتریکی در مجموع، تعداد برابری از الکترون‌ها باید الکتروود را ترک کنند و از درون مدار خارجی بگذرند. بطور هم زمان کاتد نیز تعداد مشابهی از الکترون‌ها را به اکسید کننده واگذار می‌کند. همه اینها، یک مدار الکتریکی کامل را بوجود می‌آورند و وسعت فرآیند اکسایش و کاهش را می‌توان به کمک عملیات الکترونیکی در قسمت بیرونی مدار، گسترش داده و یا محدود کرد لذا امکان کنترل وسعت و جهت یک واکنش با استفاده از وسایل الکتریکی باعث ایجاد اهمیتی منحصر به فرد برای الکتروشیمی شده است. به منظور بررسی یک واکنش، لازم است که از ارتباط مستقیم اکسیدکننده و احیاء کننده با یکدیگر جلوگیری شود برای این منظور استفاده از ظرف مخصوصی که مجهز به یک غشا یا دیواره باشد، ضروری می‌باشد.

تفاوت واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی در منابع مختلف الکترون‌ها می‌باشد. در واکنش‌های شیمیایی منبع الکترون ترکیب اکسید شونده می‌باشد ولی در واکنش‌های الکتروشیمیایی الکترون از یک منبع خارجی مانند پیل تامین می‌گردد.

۱-۱-۲- فرآیندهای درگیر در یک واکنش الکتروشیمیایی

در یک واکنش الکتروشیمیایی ساده فرآیندهای مختلفی درگیر می‌باشند که می‌تواند شامل انتقال الکترون و انتقال جرم^۱ باشد.

۱-۱-۲-۱- فرآیندهای انتقال جرم

در بررسی واکنش‌های مبادله الکترون در الکترودها اصولاً با لایه‌ای از محلول که بسیار نزدیک به سطح الکتروده می‌باشد سروکار داریم. باید توجه داشت که یک اکسید کننده و یا احیاء کننده در محلول به منظور انجام انتقال الکترون مجبور است به هر طریقی خود را به نزدیکی الکتروده برساند. راه‌های متعددی از جمله مهاجرت^۲، همرفت^۳ و انتشار^۴ برای انجام این کار وجود دارد.

۱-۱-۲-۱-۱- مهاجرت

مهاجرت، حرکت اجسام باردار تحت میدان الکتریکی می‌باشد. میزان انتقال مواد به طریق مهاجرت، حتی اگر جسم تبدیل شونده دارای بار الکتریکی باشد ممکن است در بعضی شرایط قابل ملاحظه نباشد.

¹ -Mass transfer

² -Migration

³ -Convection

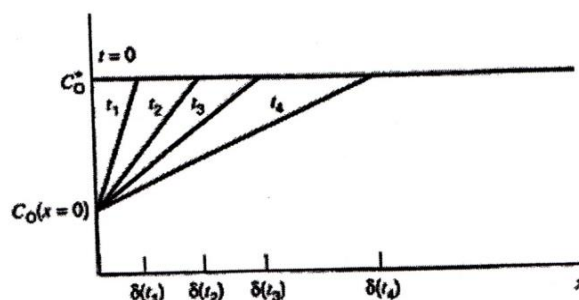
⁴ -Diffusion

۱-۱-۲-۱-۲-همرفت

همرفت، انتقال مواد تحت تاثیر نیروهای مکانیکی است و زمانی که محلول توسط یک همزن به هم زده می‌شود و یا محلول الکترولیت از درون ظرف الکترولیز عبور داده می‌شود ایجاد می‌گردد.

۱-۱-۲-۱-۳-انتشار [۳و۲]

فرآیند اکسیداسیون- احیاء در سطح الکتروود در یک محلول بی‌حرکت، موجب اتمام یکی از تشکیل دهنده‌های محلول مثلاً گونه Ox و تراکم غلظت گونه Red می‌گردد. در نتیجه انتشار می‌تواند برای انتقال گونه Ox به سوی الکتروود و گونه Red از سطح الکتروود به سمت محلول به کار برود. نیروی محرکه انتشار اختلاف موجود بین غلظت‌های محلول و سطح الکتروود است. چنین وضعیتی در شکل (۱-۱) نمایش داده شده است [۴].



شکل (۱-۱) چگونگی تغییرات گونه Ox در سطح الکتروود بر حسب زمان [۴]. با پیشرفت زمان، از شیب پروفایل‌های^۱ غلظتی کاسته می‌شود و این سرعت انتشار را تحت تاثیر خود قرار می‌دهد.

بر اساس قانون فیک^۲، شار ماده مستقیماً با گرادیان غلظت متناسب است [۵و۶]

$$\frac{\bar{i}(s)}{nFA} = Do \left[\frac{\partial \bar{C}_O(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (۴-۱)$$

در این رابطه Do ضریب انتشار، i جریان، F عدد فاراد، A سطح الکتروود، n اکی والان بر مول و C غلظت گونه Ox می‌باشد. این رابطه همچنین برای گونه Red صادق می‌باشد.

¹ -Concentration profiles

² -Fick law

هنگامی که تبعیت شار انتشار از گرادیان غلظت را به حساب آوریم، ملاحظه می‌شود که شار متناسب با زمان کاهش می‌یابد. با استفاده از آن می‌توان جریان رادر شرایط کاترلی^۱ یعنی در شرایطی که انتقال ماده از سطح الکتروود به داخل محلول و برعکس آن فقط تابع انتشار است، به دست آورد [۴].

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (5-1)$$

۱-۱-۲-۲- فرآیندهای انتقال الکترون



معادله (۶-۱) ساده‌ترین واکنش الکتروودی تبدیل گونه‌های Ox، Red به یکدیگر در سطح الکتروود می‌باشد. برای آنکه واکنش الکتروودی فوق انجام گیرد، واکنش‌گر باید از چندین مرحله عبور کند. برای ایجاد جریان باید واکنش‌گر به سطح الکتروود رسیده و انتقال الکترون صورت گیرد و سپس محصول به توده محلول باز گردد. واکنش‌های الکتروودی عمدتاً ساده نیستند و ضمن انتقال چندین الکترون ممکن است حداقل شامل سه مرحله اساسی دیگر نیز باشد:

الف) واکنش‌های شیمیایی همراه:^۲ گونه‌های تشکیل شده به وسیله انتقال الکترون ممکن است در محیط الکتروولیز پایدار نباشند و فقط حد واسطی باشند که با تغییر شیمیایی به محصول نهایی تبدیل می‌شوند.

ب) جذب سطحی: جذب سطحی نقش مهمی در الکتروشیمی صنعتی دارد و ممکن است برای پیشرفت واکنش لازم باشد که واکنش‌گرها، حد واسط‌های محصولات روی سطح الکتروود جذب سطحی شوند. زیرا حضور آنها در سطح الکتروود مسیر دیگری با انرژی کمتر را بوجود می‌آورد.

ج) تشکیل فاز: واکنش الکتروودی ممکن است شامل تشکیل فاز جدید باشد. تشکیل فاز جدید شامل فرآیند چند مرحله‌ای هسته زایی و رشد است.

¹-Catalytic condition

²-Coupled chemical reaction

۱-۲- معرفی انواع مکانیسم‌ها

همانطور که گفته شد واکنش‌های شیمیایی همراه که قبل و یا بعد از واکنش‌های الکتروشیمیایی می‌توانند انجام بگیرند باعث ایجاد انواع مختلفی از مکانیسم‌ها می‌گردند که این مکانیسم‌ها عبارتند از: ECECE, ECEC, ECE, CE, EC, که مکانیسم‌های یاد شده نسبت به بقیه کاربردهای بیشتری را دارا می‌باشند که در اینجا ما به بیان برخی از آن‌ها می‌پردازیم.

مکانیسم EC

مکانیسم یاد شده یکی از مکانیسم‌های بسیار مهم در سنتزهای الکتروشیمیایی محسوب می‌شود که در این مکانیسم ابتدا یک واکنش الکتروشیمیایی شامل انتقال الکترون صورت می‌پذیرد که حرف E نشانگر همین واکنش می‌باشد. پس از انجام واکنش الکتروشیمیایی حد واسطی تولید می‌گردد که این حد واسط تحت تأثیر یک واکنش شیمیایی همراه قرار می‌گیرد و ایجاد محصول می‌کند. حرف C نشانگر واکنش شیمیایی همراه می‌باشد.

مکانیسم ECE

این نوع مکانیسم نیز یکی از مکانیسم‌های مهم در روش‌های الکتروشیمیایی محسوب می‌گردد. در اینجا یک انتقال بار وجود دارد. پس از تشکیل حدواسط، یک واکنش شیمیایی همراه انجام شده و پس از آن مجدداً یک واکنش انتقال الکترون رخ می‌دهد. به این ترتیب این واکنش طی سه مرحله انجام می‌پذیرد.

مکانیسم CE

آخرین مکانیسمی که در اینجا به آن اشاره می‌شود CE می‌باشد. در این نوع مکانیسم ابتدا یک واکنش شیمیایی انجام می‌شود و سپس به دنبال آن یک واکنش شامل انتقال الکترون صورت می‌پذیرد. تفاوت این مکانیسم با مکانیسم EC در ترتیب رخ دادن واکنش شیمیایی و واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد.

۳-۱- تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی

در الکتروشیمی با تکنیک‌های متفاوتی سروکار داریم 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 مورد استفاده در این پایان‌نامه عبارتند از الکترولیز، کولومتری و ولتامتری که به همین منظور به توضیح این سه تکنیک یاد شده بسنده می‌شود.

۳-۱-۱- الکترولیز

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

۳-۱-۱-۱- روش‌های الکترولیز

الکترولیز عمدتاً به سه طریق انجام می‌شود:

- الکترولیز در چگالی جریان ثابت (که چگالی جریان معیاری از سرعت الکترولیز است) در این روش از شدت جریان ثابت برای انجام واکنش‌های الکترودی بهره می‌گیرند.
- الکترولیز در پتانسیل ثابت: در این روش طی الکترولیز پتانسیل اعمال شده بر سیستم در مقدار مشخص ثابت نگه داشته می‌شود.
- الکترولیز در پتانسیل کنترل شده: در این روش پتانسیل الکترودی کار نسبت به الکترود مرجع که در آن محلول معلوم و ثابت است، اندازه‌گیری می‌شود. که در این صورت پتانسیل اعمال شده بین الکترود کار و الکترود مقابل آن را طوری می‌توان تنظیم کرد که پتانسیل مورد نظر

را به کاتد(یا آند) نسبت به الکتروود مرجع بدهد. تا چندی پیش منحصرأ الکتروولیز در جریان ثابت به دلیل سادگی استفاده می شد. در این روش جریان ثابتی برقرار می شود و برای این کار از یک منبع تغذیه با ولتاژ متغیر که با سل مورد نظر سری می شود، استفاده می گردد. در روش پتانسیل ثابت، پتانسیل اعمال شده به سیستم در مقدار مشخص ثابت نگه داشته می شود و جریان با تولید محصول به تدریج کاهش می یابد و در پایان الکتروولیز جریان به حدود صفر می رسد. هم چنین با کاهش جریان که به صورت نمایی می باشد میزان انجام واکنش نیز کمتر شده و در نتیجه زمان انجام الکتروولیز طولانی تر می گردد.

۱-۳-۲- کولومتری

کولومتری روشی است که با استفاده از آن می توان اطلاعات زیادی درباره فرآیندهای الکتروودی و شیمیایی، همراه با هم بدست آورد. مثلاً می توان غلظت و یا تعداد الکترون های درگیر در واکنش مورد نظر را بدست آورد یا اینکه مکانیسم فرآیندهای الکتروودی را با استفاده از آن تعیین نمود [۷]. در این روش با استفاده از مقدار کولن مصرفی منحنی های مختلفی رسم می شود که هر کدام کارایی خاص خود را داراست. با استفاده از منحنی جریان بر حسب زمان در کولومتری می توان مقدار الکتریسیته مصرفی را بدست آورد و سپس با استفاده از یک سری روابط می توان غلظت را تعیین نمود ولی در این پایان نامه هدف بیشتر به دست آوردن تعداد الکترون ها و اثبات مکانیسم مورد نظر با استفاده از این روش است.

۱-۳-۲-۱- مزایای روش های کولومتری

- ۱) صحت روش های کولومتری غالباً به اندازه صحت روش های وزنی و حجمی است
- ۲) روش های کولومتری معمولاً سریعتر و راحتتر از روش های وزنی و حجمی است
- ۳) روش کولومتری را به سهولت می توان با دستگاه خودکار انجام داد.

۱-۳-۲-۲- انواع روش‌های کولومتری

تجزیه‌های کولومتری به یکی از دو روش زیر انجام می‌شوند :

۱) روش اول شامل نگاه داشتن پتانسیل الکتروود کار در سطحی ثابت توسط یک پتانسیل پای است به نحوی که اکسایش یا کاهش کمی آنالیت بدون درگیری گونه‌های کمتر واکنش پذیر موجود در نمونه حلال صورت گیرد. در این حالت جریان در آغاز زیاد است و همچنان که آنالیت از محلول خارج می‌شود جریان به سرعت کم می‌شود و به صفر می‌رسد. مقدار الکتریسیته مورد نیاز بوسیله انتگرال گیری از منحنی جریان - زمان اندازه‌گیری می‌شود .

۲) روش دوم از یک جریان ثابت استفاده می‌شود و الکتروولیز تا زمانی ادامه می‌یابد که یک شناساگر کامل شدن واکنش را نشان دهد. سپس مقدار الکتریسیته مورد نیاز برای رسیدن به نقطه پایانی را از روی جریان و زمان انجام بدست می‌آوریم. روش اخیر کاربرد وسیعتری از روش قبلی دارد و تیتراسیون کولومتری نامیده می‌شود. لازمه تمام روش‌های کولومتری این است که گونه‌های مورد اندازه‌گیری باید با راندمان ۱۰۰٪ واکنش بدهند، یعنی هر فاراد الکتریسیته باید یک تغییر شیمیایی مطابق با یک هم ارز آنالیت را به وجود آورد. البته این شرط دلالت بر این ندارد که آنالیت باید لزوماً به طور مستقیم در فرآیند انتقال الکترون در سطح الکتروود شرکت کند.

۱-۳-۳- ولتامتری^۱

یکی از روش‌های اعمال پتانسیل ولتامتری می‌باشد که همان اندازه‌گیری شدت جریان در حین تغییر پتانسیل است. شرایط لازم برای انجام ولتامتری این است که پتانسیل الکتروود در محدوده مناسب اعمال شود و همچنین به طور مداوم ماده از درون محلول به سطح الکتروود انتقال یابد. ولتامتری به دو صورت روش‌های وابسته و یا ناوابسته به سرعت روبش پتانسیل انجام می‌شود. روش مورد مطالعه در این پایان‌نامه ولتامتری چرخه‌ای^۲ است که از دسته‌ی روش‌هایی است که جریان به

¹-Voltammetry

²-Cyclic voltammetry

دست آمده وابسته به سرعت روبش پتانسیل می باشد. علت استفاده از این روش توانایی بالای آن در تعیین و بررسی مکانیسم واکنش مورد نظر می باشد که در ادامه به توضیح بیشتر روش ولتامتری چرخه ای پرداخته می شود. دستگاه های اساسی مورد نیاز برای آزمایش های پتانسیل کنترل شده نسبتاً ارزان بوده و به طور تجاری کاملاً در دسترس می باشند. نیازهای اساسی شامل یک ظرف آزمایشی (با یک سیستم سه الکترودی)، یک تجزیه کننده ولتامتری که شامل یک پتانسیل پای و یک ثبات می باشد.

۱-۳-۳-۱- سیستم سه الکترودی

۱-۳-۳-۱-۱- الکترودهای کار^۱

الکترودهای کار طرح های گوناگونی دارند که متداول ترین آنها در آزمایش های مربوط به مطالعه مکانیسم و سینتیک در آزمایشگاه، شامل الکترود کار به صورت کره کوچک، قرص کوچک یا میله کوتاه است. نکته مهم این است که الکترود نباید به طور شیمیایی با حلال یا تشکیل دهنده های محتوی وارد واکنش شود. از طرفی تعیین محدوده کاری مفید دشوار است زیرا این محدوده از فرآیندهای مختلفی مانند تشکیل اکسید یا کمپلکس، تولید هیدروژن یا اکسیژن و یا تخریب حلال و نیز از واکنش گرها و محصولات سیستم مورد مطالعه متاثر می شود. اصولاً الکترودها می توانند بزرگ یا کوچک باشند ولی عموماً به دلیل تجربی مساحت الکترودها باید نسبتاً کوچک (۰/۲۵ سانتی متر مربع) و سطح آن باید ترجیحاً صاف باشد زیرا در این صورت از نظر هندسی و انتقال ماده بهتر توصیف می شوند. گستره وسیعی از مواد جامد به منزله الکترود به کار می رود ولی متداول ترین الکترودهای جامد بی اثر شامل سرب، کربن شیشه ای، طلا و پلاتین می باشد.

¹-Working electrode

۲-۱-۳-۳-۱- الکتروود مخالف^۱

استفاده از الکتروود مخالف، فراهم ساختن جریان مورد نیاز برای الکتروود کار است بدون آنکه پاسخ اندازه‌گیری شده سل را دچار محدودیت کند. برای یک فرآیند سنتز الکتروشیمیایی باید به محصولات واکنش الکتروود مخالف همیشه توجه کرد زیرا نباید با واکنش مورد مطالعه تداخل نماید. این امر به ویژه در محیط‌های بدون پروتون مسئله دشواری است که در آن‌ها واکنش الکتروود مخالف غالباً به تخریب حلال و پیدایش مخلوط پیچیده‌ای از گونه‌ها در محلول منجر می‌شود. در عمل چنین تداخلی شاید با جداسازی آنولیت و کاتولیت با یک شیشه گداخته یا غشای مبادله‌کننده‌ی یون به خوبی تقلیل یابد. بدین ترتیب هدایت یونی حفظ می‌شود ولی از اختلاط محلولهای مربوط جلوگیری می‌گردد. چنان که در بالا یادآوری شد الکتروود مخالف هیچ گونه تأثیری را نباید روی داده‌های اندازه‌گیری شده اعمال کند و در نتیجه باید مساحت بزرگی در مقایسه با الکتروود کار داشته باشد. همچنین شکل و موقعیت آن نیز حائز اهمیت است زیرا این‌ها معین می‌کند که الکتروود کار دارای یک سطح هم‌پتانسیل است.

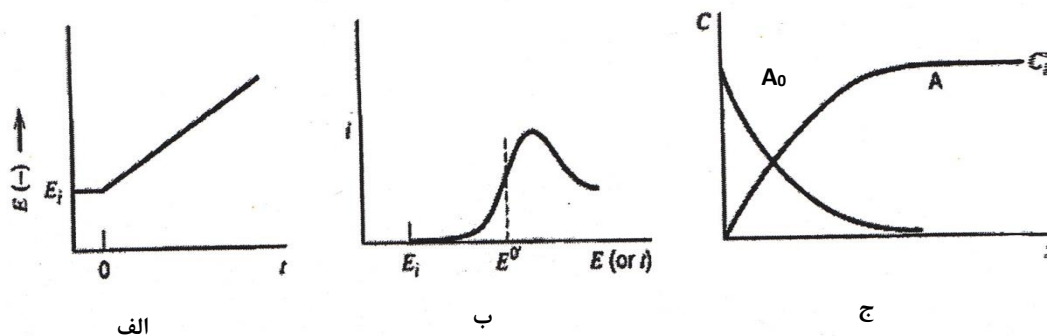
۳-۱-۳-۳-۱- الکتروودهای شاهد یا مرجع

نقش الکتروود شاهد فراهم ساختن پتانسیل ثابتی است که در طول آزمایش تغییر نکند. الکتروود شاهد برای دو منظور فرآیند ساختن یک مرجع ترمودینامیکی و نیز جداسازی الکتروود کار به عنوان سیستم تحت بررسی به کار می‌رود. با این حال در عمل هر وسیله اندازه‌گیری باید جریان را از خود عبور دهد تا بتواند اندازه‌گیری کند. بنابراین یک الکتروود شاهد خوب باید قادر باشد پتانسیل ثابت را حتی در صورت عبور چند میکروآمپر جریان از خلال سطح آن حفظ نماید.

¹-Counter electrode

۱-۳-۲- ولتامتری چرخه‌ای

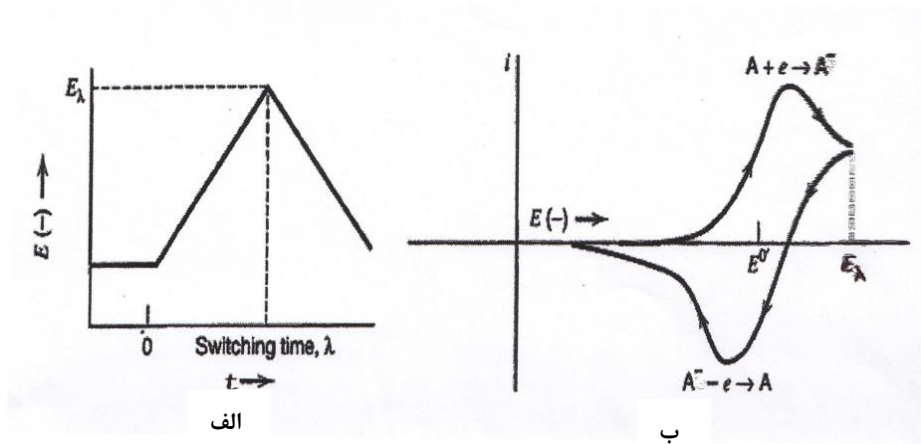
در ولتامتری روبش خطی^۱ طبق برنامه‌ای خاص پتانسیل با زمان افزایش یا کاهش می‌یابد که در آن گونه یا گونه‌های خاص اکسید یا احیاء می‌شوند و همزمان با این اکسید و احیاء شدن، شدت جریان افزایش می‌یابد و این روند ادامه پیدا می‌کند تا این که جریان به یک مقدار ماکسیمم می‌رسد که به جریان در این نقطه جریان پیک^۲ گفته می‌شود که با I_P نشان داده می‌شود و به پتانسیل در این نقطه پتانسیل پیک گفته می‌شود که با E_P نشان داده می‌شود و پس از آن دوباره شدت جریان کاهش پیدا می‌کند شکل (۲-۱).



شکل (۲-۱) (الف) منحنی پتانسیل بر حسب زمان برای انجام فرآیند مورد نظر. (ب) منحنی جریان بر حسب پتانسیل (ج) چگونگی تغییر پروفایل‌های غلظتی برای فرآیند مورد نظر [۴]

حال با سوئیچ کردن پتانسیل در پتانسیل انتهایی ولتاموگرام روبش خطی برگشت به دست می‌آید. اگر واکنش برگشت پذیر باشد ولتاموگرام روبش خطی تقریباً مشابه حالت رفت بوجود خواهد آمد که نمونه‌ای از آن در شکل (۳-۱) آمده است.

¹ Linear sweep voltammetry
² Pick current

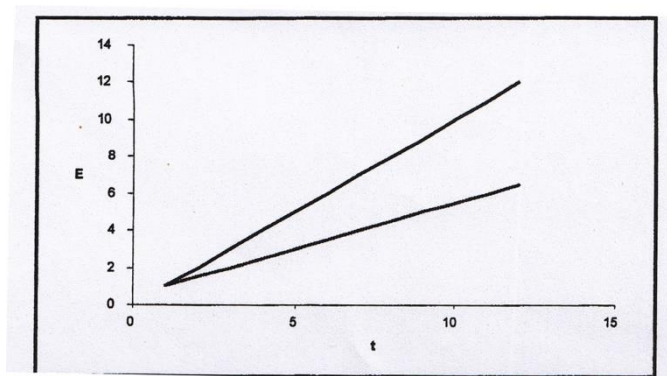


شکل (۳-۱) (الف) منحنی پتانسیل- زمان. (ب) ولتاموگرام چرخه‌ای برای گونه A که دارای یک واکنش اکسیداسیون - احیاء کاملاً برگشت پذیر می‌باشد [۴].

در ولتامتری پارامتری به نام سرعت روبش^۱ پتانسیل وجود دارد که بیان می‌کند پتانسیل با چه سرعتی از پتانسیل اولیه به پتانسیل انتهایی روبش می‌شود. همان طور که در شکل (۴-۱) ملاحظه می‌شود یک رابطه خطی بین پتانسیل و زمان برقرار است که شیب این خط بیانگر سرعت روبش پتانسیل می‌باشد.

$$E(t) = E_i - vt$$

(۸-۱)



شکل (۴-۱) منحنی پتانسیل بر حسب زمان برای نمایش سرعت روبش پتانسیل در ۲ سرعت روبش مختلف [۴]

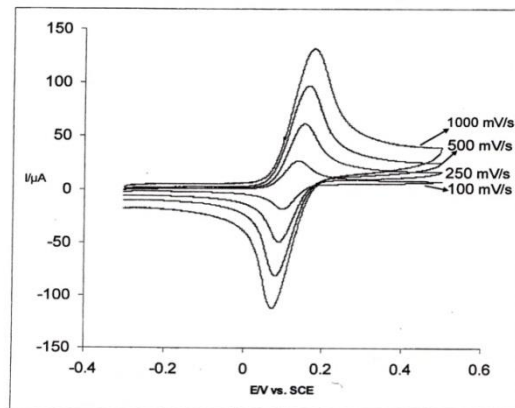
¹.Scan rate

با تغییر سرعت روبش پتانسیل سه تغییر مشاهده خواهیم کرد، حال اگر این تغییرات در راستای افزایش سرعت روبش پتانسیل باشد:

- جریان زمینه‌ای افزایش می‌یابد چون سرعت تغییر پتانسیل نسبت به زمان بیشتر می‌شود.
- جریان پیک یا I_p افزایش پیدا می‌کند و این افزایش متناسب است با جذر سرعت روبش پتانسیل است.

- سرعت انجام واکنش شیمیایی همراه کاهش پیدا می‌کند.

این سه مورد را در شکل (۵-۱) ملاحظه می‌کنید.

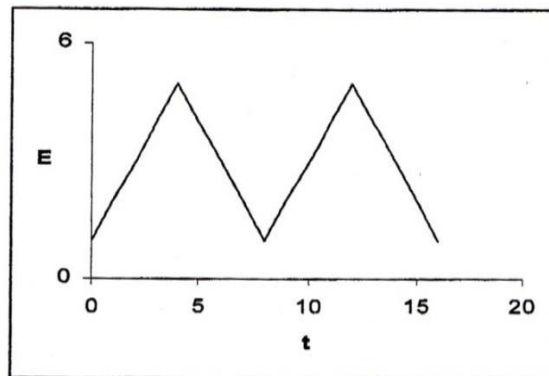


شکل (۵-۱) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای غلظت یک میلی مولار کتکول در بافر فسفاتی ۰/۱۵ مولار با $pH=7$ با سرعت روبش‌های مختلف

۱-۳-۳-۳- ولتاموگرام چند چرخه‌ای

در بعضی حالات هنگامی که چرخه اول ترسیم می‌شود ممکن است بعضی از رویدادها در همان چرخه اول مشخص نشود و با زدن سیکل‌های بعدی اثبات شود که یا پدیده‌ای رخ نداده است و یا اینکه رخ داده‌های جدیدی ملاحظه می‌شود که این شیوه در اثبات بعضی مکانیسم‌ها کمک شایانی می‌کند.

هنگامی که پتانسیل از E_i به E_f و از E_f به E_i روبش می‌شود و این کار دوباره تکرار شود یک ولتاموگرام دو چرخه‌ای ایجاد می‌شود. در شکل (۶-۱) نحوه پیمایش این پتانسیل مشاهده می‌شود.



شکل (۶-۱) نحوه پیمایش پتانسیل برای یک ولتاموگرام دو چرخه‌ای [۸]

۱-۴- بررسی برگشت پذیری^۱ و برگشت ناپذیری^۲ با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای

۱-۴-۱- سیستم های برگشت پذیر

در این سیستم‌ها همان‌گونه که در شکل (۱-۵) ملاحظه می‌شود ما دو جریان پیک موازی داریم که مقدار جریان در این دو پیک تقریباً برابر با هم و دارای نسبت حدوداً برابر با یک می‌باشند. فاصله پتانسیل پیک ها یعنی ΔE ها برای این دو تقریباً برابر با $n/60$ میلی ولت می‌باشد و جریان پیک در یک سیستم برگشت پذیر با استفاده از معادله راندلس-سریک^۳ بیان می‌شود [۴].

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} \quad (9-1)$$

که در آن n تعداد الکترون ها، A مساحت سطح الکتروود $(cm)^2$ ، C غلظت (mol/cm^3) ، D ضریب انتشار (cm^2/s) و v سرعت روبش پتانسیل (v/s) می‌باشد. براساس این معادله ملاحظه می‌شود شدت جریان مستقیماً با غلظت و جذر سرعت روبش متناسب است.

۱-۴-۲- سیستم‌های برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر^۴

در سیستم‌های برگشت ناپذیر I_p برگشت دیده نمی‌شود و در این سیستم ها واکنش مبادله الکترون کند می‌شود و جریان پیک یا I_p مطابق رابطه زیر محاسبه می‌شود [۴].

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n (ca_n)^{1/2} A C_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} \quad (10-1)$$

که در آن α ضریب انتقال، n تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله کند می‌باشد. در سیستم‌های شبه برگشت پذیر حالتی مابین دو حالت قبلی مشاهده می‌شود و دیگر نسبت دو جریان پیک برابر یک نخواهد بود و پتانسیل پیک‌ها از همدیگر فاصله می‌گیرند و اختلاف آنها بیشتر از $n/60$ میلی ولت خواهد بود. در این سیستم‌ها مقدار الکترون‌ها را نمی‌توان به شکلی که در سیستم

1 - Reversible systeme

2 - Ireversible system

3 -Randels-serick

4 -Quasireversible system

های برگشت پذیر بود محاسبه کرد. در این سیستم افزایش سرعت رویش پتانسیل علاوه بر اینکه زیاد می‌شود قدر مطلق پتانسیل نیز افزایش پیدا می‌کند.

حال اگر جریان پیک را برحسب جذر سرعت رویش پتانسیل برای سه حالت برگشت پذیر برگشت ناپذیر و برگشت پذیر رسم شود مشاهده می‌شود که در حالت برگشت پذیر شیب آن زیاد و در حالت برگشت ناپذیر شیب آن کم و در شبه برگشت پذیر شیب مابین دو حالت برگشت پذیر و برگشت ناپذیر است.

۵-۱- بررسی مکانیسم واکنش‌های الکترودی با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای

در این قسمت ما به توجیه مکانیسم‌هایی می‌پردازیم که یک واکنش شیمیایی با یک واکنش اکسیداسیون - احیاء همراه شده است بسته به اینکه این واکنش‌ها تحت چه شرایطی انجام می‌شوند مکانیسم‌های متفاوتی خواهیم داشت که به شرح تعدادی از این مکانیسم‌ها خواهیم پرداخت.

۱-۵-۱- مکانیسم CE

در این مکانیسم ابتدا یک واکنش شیمیایی انجام می‌شود که منجر به تولید یک گونه الکترواکتیو می‌شود و سپس این گونه در مرحله بعد در یک واکنش اکسیداسیون - احیاء شرکت خواهد کرد. با توجه به اینکه این واکنش‌ها چه الکترودی و چه شیمیایی چگونه انجام می‌شوند حالت‌های متفاوتی وجود دارد که در اینجا به چند مورد از آنها اشاره می‌کنیم .



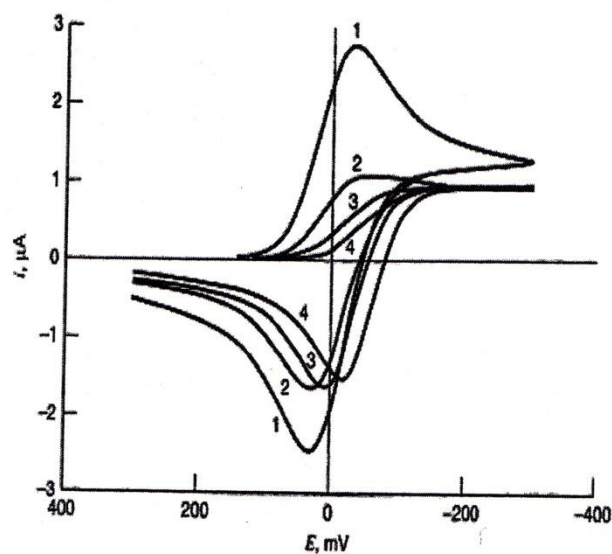
اگر یک واکنش داشته باشیم که مقدار k در آن خیلی بزرگ باشد یعنی واکنش شیمیایی تمایل به تولید گونه O داشته باشد، در نتیجه مقدار تولید گونه O زیاد خواهد بود، حال با توجه به برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر بودن یا شبه برگشت پذیر بودن واکنش الکترودی ولتاموگرام‌های چرخه‌ای متفاوتی وجود دارد. در واقع در اینجا شکل ولتاموگرام چرخه‌ای به دست آمده مستقل از واکنش

شیمیایی بوده و کاملاً تحت تاثیر واکنش الکترودی می‌باشد. ولتاموگرام شماره ۱ در شکل (۷-۱) نشانگر این حالت می‌باشد.

حال اگر مقدار k در واکنش شیمیایی کوچک باشد در نتیجه مقدار تولید گونه O زیاد نخواهد بود. در این حالت در ولتاموگرام چرخه‌ای رفت به جای اینکه یک پیک ببینیم یک سکو مشاهده خواهیم کرد. اما در پیک برگشت ما هیچ تغییری مشاهده نمی‌کنیم و یک پیک انتشاری طبیعی خواهیم دید. در حالت رفت جریان تابع سینتیک واکنش شیمیایی است. ولتاموگرام شماره ۴ در شکل (۷-۱) نشانگر این حالت می‌باشد.

حالت دیگر مقدار k نه خیلی بزرگ و نه خیلی کوچک باشد. در این حالت شکل ولتاموگرام چرخه‌ای کاملاً وابسته به سرعت‌های روبش پتانسیل است. اگر سرعت روبش پتانسیل کم باشد یعنی به واکنش شیمیایی فرصت کافی برای انجام داده شده و گونه O به مقدار کافی تولید شده است در این حالت با توجه به مکانیسم واکنش الکترودی ولتاموگرام‌های چرخه‌ای متفاوتی خواهیم دید. اما اگر سرعت روبش پتانسیل زیاد باشد واکنش شیمیایی فرصت کافی برای انجام نخواهد داشت، شبیه حالتی است که در آن مقدار k کوچک بوده، در نتیجه مقدار تولید گونه O کم خواهد شد و در این حالت به جای پیک رفت باز هم سکو مشاهده می‌شود. با استفاده از همین تغییرات می‌توان داده‌های مفیدی درباره این واکنش به دست آورد [۴].

بررسی $I_{P(A)}/I_{P(C)}$ نسبت به سرعت روبش پتانسیل نشان می‌دهد که می‌توان با افزایش سرعت روبش پتانسیل از ناحیه انتشاری دور و به ناحیه سینتیکی نزدیک شد.



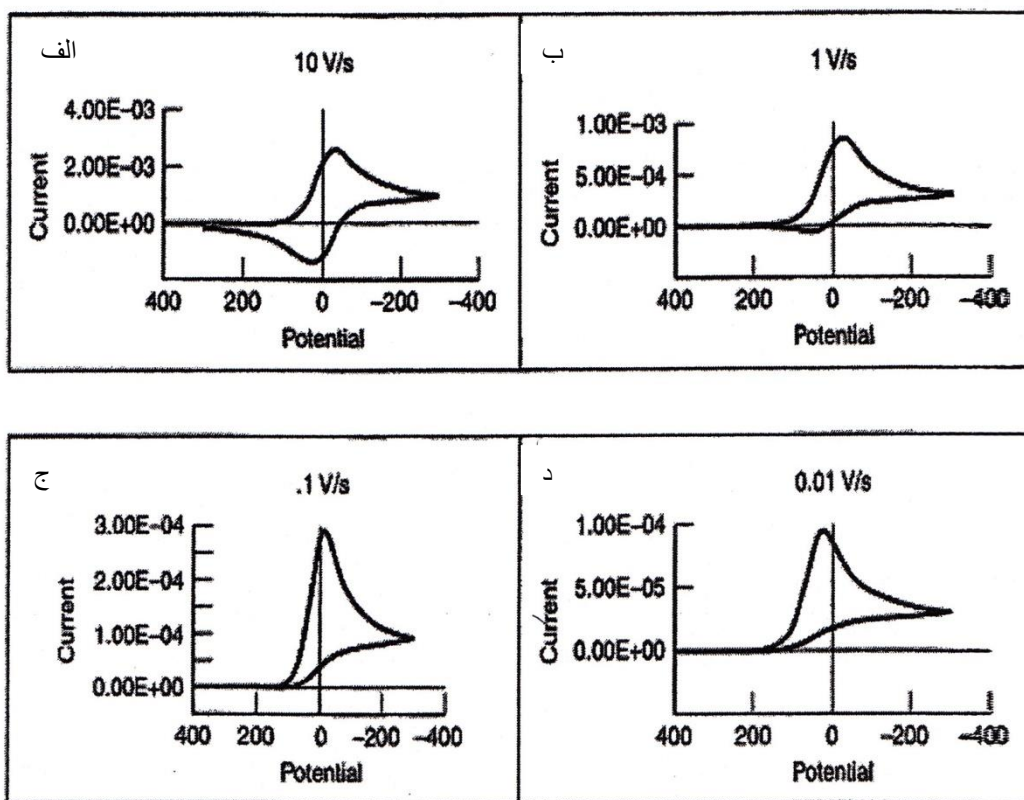
شکل (۷-۱) ولتاموگرام چرخه ای مربوط به مکانیسم CE. ولتاموگرام چرخه ای شماره ۱ مربوط به حالتی که مقدار k بزرگ بوده و یا اینکه سرعت روبش پتانسیل پایین بوده است. ولتاموگرام شماره ۴ مربوط به حالتی است که مقدار k کوچک بوده و یا سرعت روبش پتانسیل زیاد باشد [۴].

۱-۵-۲- مکانیسم EC



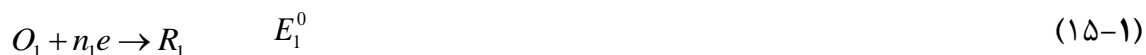
در این مکانیسم ابتدا یک واکنش اکسیداسیون - احیاء انجام می‌شود که منجر به تولید یک گونه فعال خواهد شد که می‌تواند در یک واکنش شیمیایی شرکت کند. در اینجا نیز واکنش شیمیایی می‌تواند به شکل‌های مختلفی انجام شود. واکنش شیمیایی می‌تواند برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر و دارای درجات مختلف باشد که برای هر کدام از این حالات توجیهی خاص وجود دارد. ساده ترین حالت، حالتی است که در آن واکنش الکترودی برگشت ناپذیر باشد در این حالت انجام یا عدم انجام واکنش شیمیایی هیچ تاثیری در شکل ولتاموگرام چرخه‌ای نخواهد داشت. حال به بررسی حالت‌های حدی می‌پردازیم.

ابتدا 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. در حالت دوم 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 تبدیل به گونه Y می‌شود که گونه Y یک گونه الکترواکتیو نیست، بنابراین این حالت از ناحیه انتشاری دور و پیک برگشت در ناحیه سینتیکی وارد می‌شود. در حالت سوم 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 حالت-های قبلی متفاوت خواهد بود و پیک برگشت کاملاً حذف نخواهد شد ولی نسبت جریان پیک رفت و 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 این افزایش سرعت به مقداری باشد که گونه R فرصت شرکت در انجام واکنش شیمیایی را نداشته باشد، یک ولتاموگرام چرخه‌ای خواهیم داد که دارای یک پیک رفت و برگشت کاملاً برابر که دارای نسبت یک می‌باشند، بدست می‌آید. البته شرط این حالت، برگشت پذیر بودن واکنش الکترودی خواهد بود (شکل (۱-۸)).



شکل (۸-۱) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای مکانیسم EC در سرعت روبش‌های متفاوت [۴]

۱-۵-۳- مکانیسم ECE

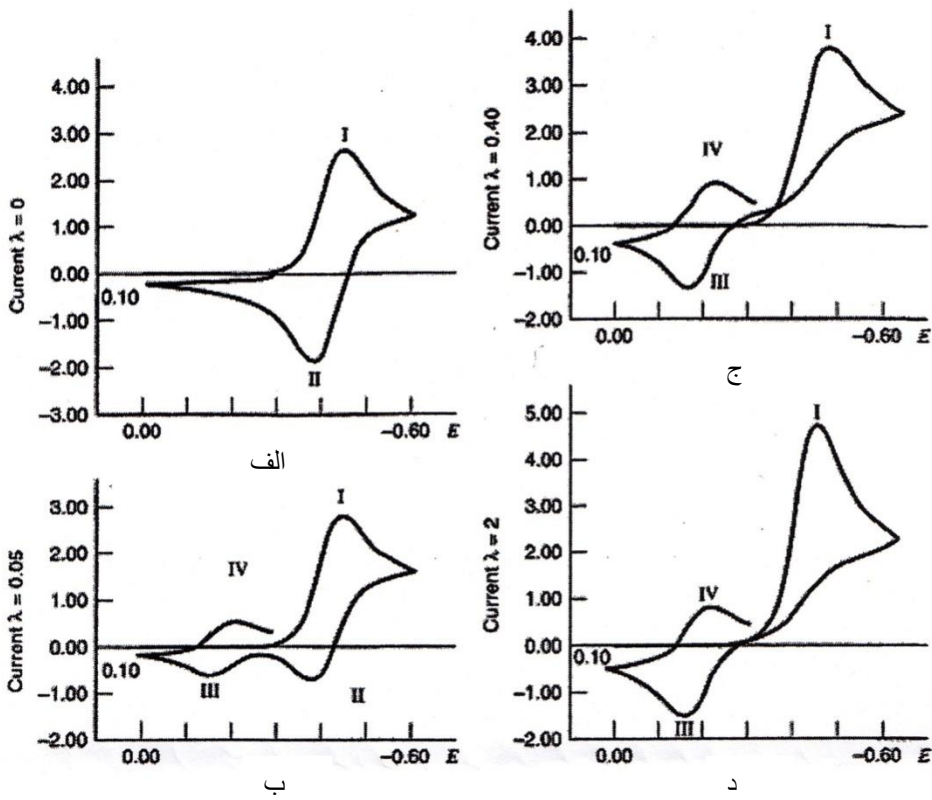


در این مکانیسم ابتدا یک واکنش الکترودی انجام می‌شود که منجر به تولید یک گونه می‌شود که آن گونه در یک فرآیند شیمیایی تبدیل به گونه دیگر می‌شود که این گونه جدید یک گونه الکترواکتیو دیگر می‌باشد که در یک واکنش الکترودی دیگر شرکت می‌کند.

در این حالت دو پتانسیل وجود دارد که یکی مربوط به واکنش الکترودی اول و دیگری مربوط به واکنش الکترودی دوم می‌باشد که با توجه به مقدار این پتانسیل‌ها و نوع واکنش شیمیایی ولتاموگرام-

های چرخه‌ای شکل‌های مختلفی خواهند داشت. در یک دسته از این واکنش‌ها واکنش الکترودی اول راحت‌تر از واکنش الکترودی دوم انجام می‌شود یعنی واکنش اول بزرگتر یا مثبت‌تر نسبت به واکنش الکترودی دوم است. 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 الکترودی 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 الکترودی دوم راحت‌تر از واکنش الکترودی 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 الکترودی 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 در یک سرعتی جریان پیک واکنش اول کاملاً حذف می‌شود یعنی با کاهش سرعت ورود به ناحیه سینتیکی اتفاق می‌افتد که در شکل (۱-۹) مشاهده می‌شود.



شکل (۹-۱) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای مکانیسم ECE [۴]

۱-۶- تاریخچه الکتروسنتر

عبارت الکتروسنتر به معنی سنتر ترکیبات مختلف شیمیایی با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد. اولین واکنش الکتروسنتر ترکیبات آلی در سال ۱۸۴۳ توسط کولب^۱ بررسی شد. واکنش شامل اکسیداسیون کربوکسیلیک اسیدها در حلال دی متیل فرمامید با آندی از جنس پلاتین بود. در سال ۱۹۴۰ در یک بررسی انجام شده توسط فیچر^۲ اطلاعات مهمی در ارتباط با سنتزهای الکتروشیمیایی ارائه شده است. در طی سال‌های ۱۹۶۵-۱۹۵۵، تلاش‌های زیادی جهت معرفی مفاهیم الکتروشیمی برای سنتر مواد آلی توسط بایزر^۳ و همکارانش به عمل آمده است. در سال ۱۹۶۰ نیز پیشرفت‌های مهمی در تئوری واکنش‌های الکتروارگانیک به وجود آمد که به اندازه‌گیری ثابت‌های الکتروشیمیایی ترکیبات آلی و تعیین مکانیسم واکنش‌های الکتروارگانیک منجر گردید. همچنین در سال ۱۹۷۰ مفاهیم و روش‌های جدید دیگری در زمینه سنتزهای آلی به وجود آمد. از سال ۱۹۸۰ با روشن شدن کارایی روش‌های الکتروشیمیایی در سنتر ترکیبات آلی، در بسیاری از روش‌های شیمیایی مستقیم یا غیر مستقیم از حاملین الکترون استفاده شد. پیشرفت در فن آوری الکترولیز در سال‌های نه چندان دور باعث به وجود آمدن انواع مختلف سل‌ها و روش‌های اجرائی گوناگون شده است که سنتر الکتروشیمیایی ترکیبات آلی پیچیده را ممکن می‌سازد. آنچه که امروزه باعث ترویج و افزایش کاربرد الکتروسنتر در علم شیمی شده است مزایای زیاد این روش‌ها است. این مزایا عبارتند از:

الف- استفاده از کمترین مقدار از حلال‌های آلی

ب- عدم نیاز به حرارت

ج- گزینشی بودن روش‌های الکتروشیمیایی

د- بازده بالای محصولات

¹ -Kolbe

² -Fichter

³ -Baizer

ه- آسان بودن انتخاب محیط واکنش

و- آسان بودن جداسازی محصولات پس از پایان الکترو سنتز

ی- امکان تشخیص مکانیسم واکنش قبل از جداسازی محصول الکترو سنتز

البته روش‌های الکترو سنتز دارای معایبی نیز می‌باشند که نسبت به مزایای آن کمترند. این معایب عبارتند از:

الف- بیشتر بودن سرعت واکنش سنتزهای شیمیایی نسبت به سنتزهای الکتروشیمیایی

ب- گران قیمت بودن ابزار و دستگاه‌های الکتروشیمیایی

ج- محدود بودن دامنه پتانسیل مورد استفاده، لذا ممکن است خیلی از مواد در این محدوده قرار نگیرند

۱-۶-۱- عوامل الکترو فعال اساسی در الکترو سنتز

۱- واسطه‌های فعال

۲- عوامل کاهش پذیر

۳- عوامل اکسید شونده

واسطه‌های فعال:

واسطه‌های فعال عبارتند از رادیکال‌های آنیونی یا کاتیونی که می‌توانند وارد واکنش شوند. رادیکال

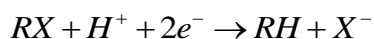
های آنیونی طی واکنش‌های زیر ایجاد می‌گردد



ترکیبات آنیونی خاصیت بازی داشته و می‌توانند پروتون دریافت کنند، بدین ترتیب در محیط‌های

پروتیک امکان دارد هیدروژن دار شوند و نیز امکان انجام یک واکنش استخلافی را دارند مثلاً یک X

را برداشته و یک H را جایگزین کنند.



ترکیبات آنیونی نوکلئوفیل نیز می‌باشند و لذا برای آن‌ها این امکان وجود دارد تا در محیط‌های

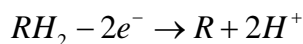
آپروتیک در واکنش‌های افزایشی با مواد الکتروفیل شرکت نمایند



همانطور که گفته شد واسطه‌های کاتیونی نیز وجود داشته که طبق مکانیسم‌های زیر تهیه می‌شوند

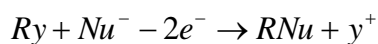
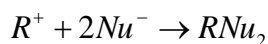


واسطه‌های کاتیونی خاصیت اسیدی داشته و می‌توانند پروتون از دست بدهند.



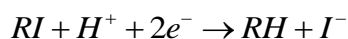
همچنین این واسطه‌ها الکتروفیل بوده و می‌توانند در واکنش‌های استخلافی و یا افزایشی با

نوکلئوفیل‌ها شرکت کنند



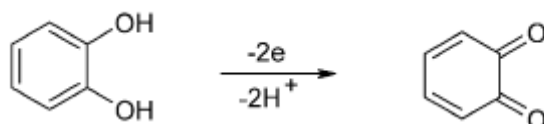
عوامل کاهش پذیر

این گونه عوامل عبارتند از ترکیباتی که می‌توانند با استفاده از اعمال پتانسیل یا روش‌های دیگر الکتروشیمیایی کاهش یافته و پس از کاهش به صورت گونه‌های فعال در آمده که امکان انجام واکنش‌های شیمیایی مختلف را فراهم می‌کنند. از جمله این ترکیبات می‌توان به: استرها، نیتروبنزن-ها، آلکیل برمیدها و آلکیل یدیدها اشاره نمود. برای مثال



عوامل اکسید پذیر

این گونه عوامل عبارتند از ترکیباتی که می‌توانند با استفاده از اعمال پتانسیل یا سایر روش‌های الکتروشیمیایی اکسید شده و پس از اکسایش می‌توانند تحت واکنش‌های شیمیایی مختلف قرار بگیرند. از جمله این ترکیبات می‌توان به فنل‌ها، اسیدهای کربوکسیلیک، تیواترها و کتکول‌ها اشاره نمود. برای مثال اکسایش الکتروشیمیایی کتکول عبارت است از



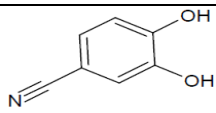
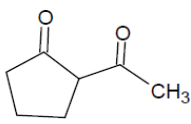
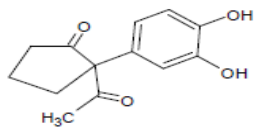
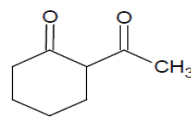
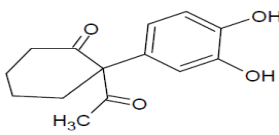
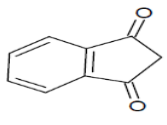
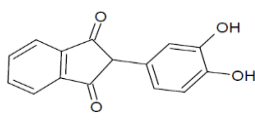
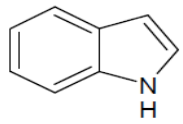
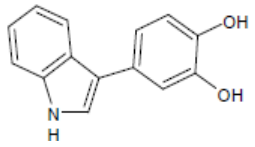
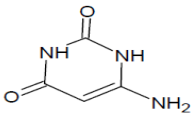
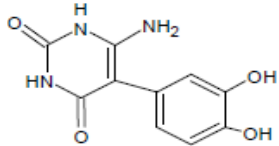
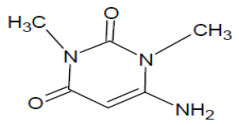
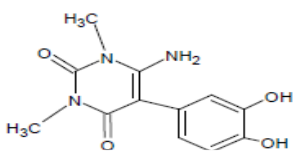
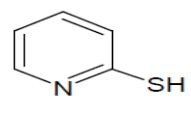
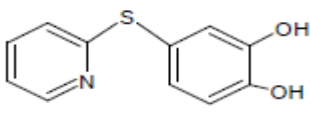
شکل (۱۰-۱) اکسایش کتکول [۱۰]

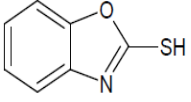
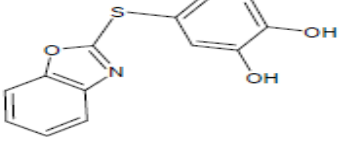
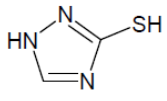
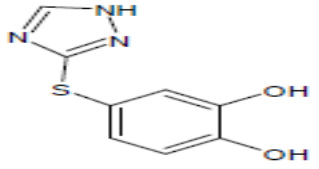
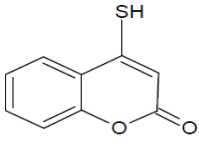
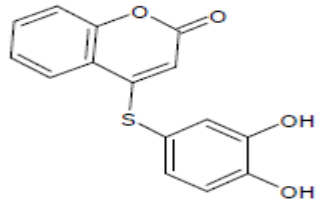
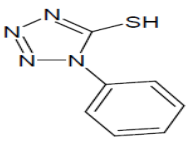
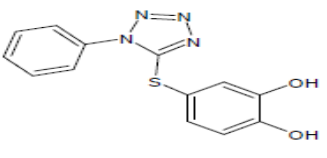
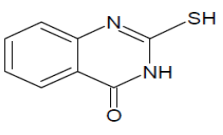
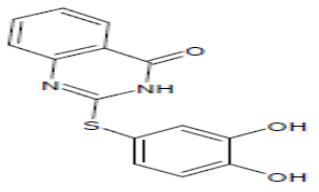
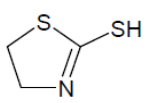
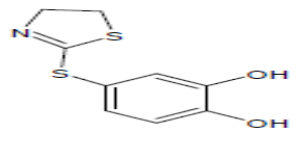
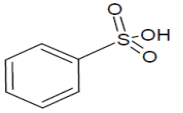
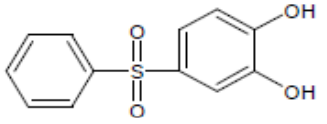
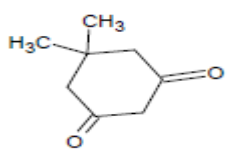
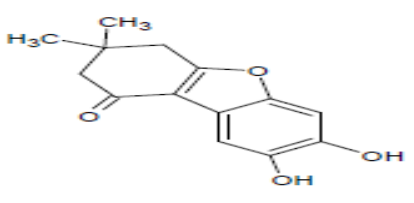
همانطور که ملاحظه می‌شود کتکول‌ها طی یک فرآیند الکتروشیمیایی دو الکترونی اکسید شده و تشکیل ارتوکینون‌ها را می‌دهند که پذیرنده‌های بسیار خوب افزایش ۱ و ۴ مایکل هستند که در این پایان نامه به بررسی اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول‌ها و مشتقات آن در حضور یک نوکلئوفیل می‌پردازیم.

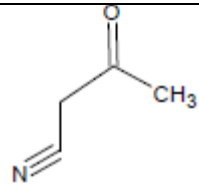
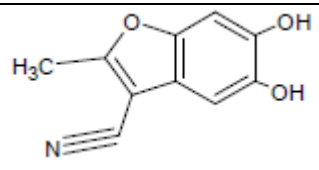
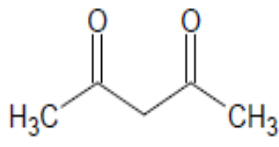
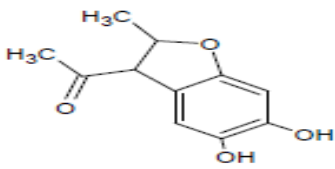
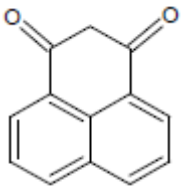
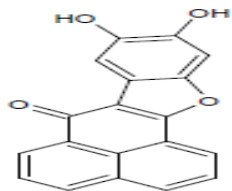
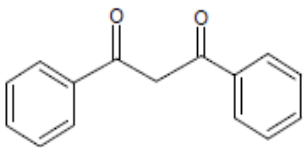
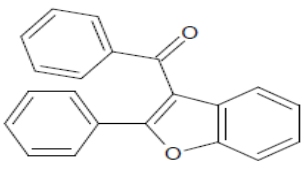
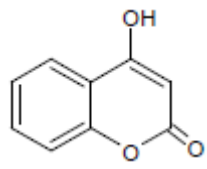
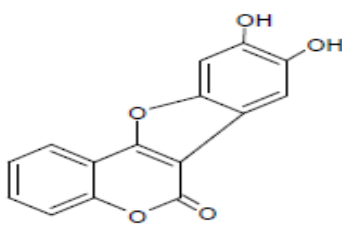
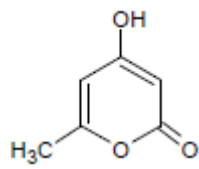
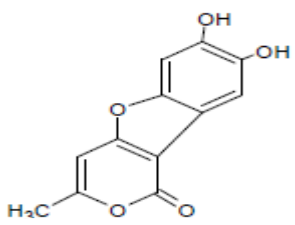
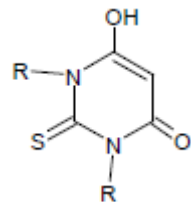
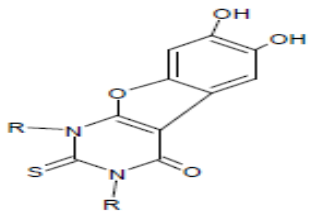
۱-۶-۳- مروری بر مهمترین الکتروسنتزهای انجام گرفته در سال‌های اخیر

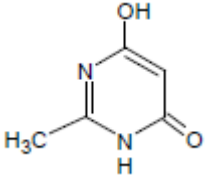
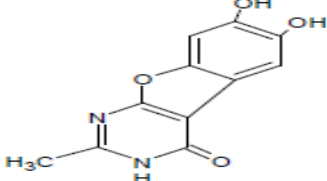
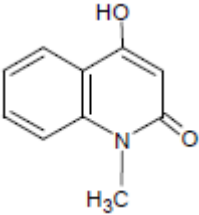
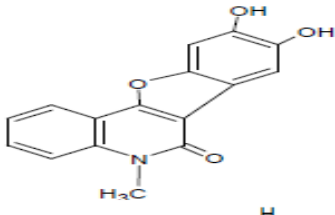
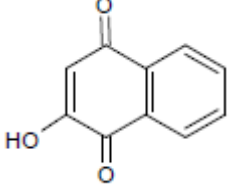
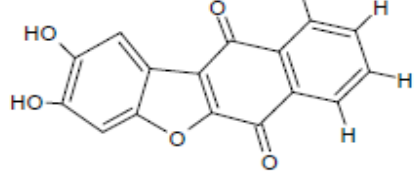
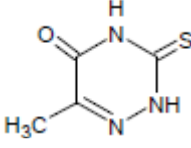
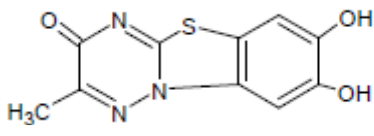
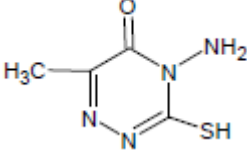
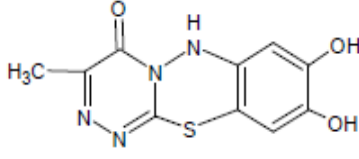
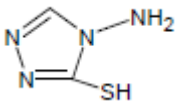
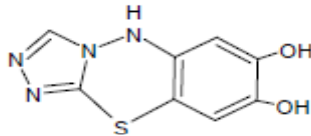
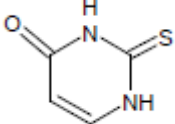
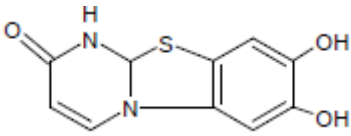
در سال‌های اخیر از کتکول و مشتقات آن به عنوان یک عامل اکسید شونده برای انجام الکتروسنتز ترکیبات آلی، بسیار استفاده شده است که علت این امر خصلت الکتروشیمیایی ایده‌آل کتکول و مشتقات آن می‌باشد. کتکول‌ها رفتاری کاملاً شبه برگشت پذیر را از خود نشان می‌دهند که البته این رفتار در محیط‌های خنثی و اسیدی مشاهده می‌گردد زیرا در محیط‌های بازی کتکول‌ها امکان دایمر شدن و پلیمر شدن را دارا می‌باشند [۹]. در سال‌های اخیر کتکول‌ها تحت مکانیسم‌های مختلف از جمله EC، ECE، ECEC و ECECEC با نوکلئوفیل‌های مختلف وارد واکنش شده‌اند [۱۰] و محصولات مختلفی سنتز شده است. در جدول (۱-۱)، مهمترین الکتروسنتزهای ارائه شده در سال‌های اخیر با استفاده از گونه اکسید پذیر کتکول خلاصه شده‌اند.

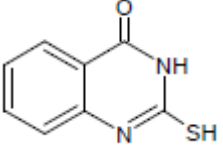
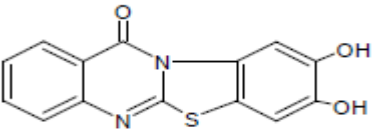
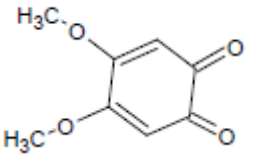
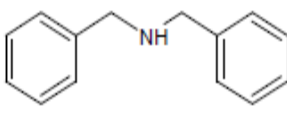
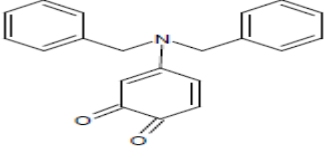
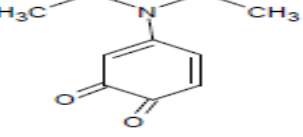
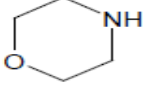
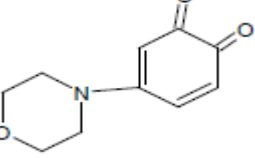
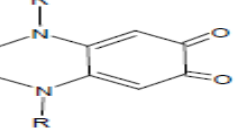
جدول (۱-۱) مهمترین الکتروسننتز های انجام شده در سال های اخیر [۱۰]

نوکلئوفیل	محصول	مکانیسم
CN		EC
		EC
		EC
		EC
		EC
		EC
		EC
		EC

		EC
		EC
		EC
		EC
		EC
		EC
		EC
		ECEC

		<p>ECEC</p>
		<p>ECEC</p>
		<p>ECEC</p>
		<p>ECEC</p>
		<p>ECEC</p>
		<p>ECEC</p>
		<p>ECEC</p>

		ECEC
		ECEC
		ECEC
		ECEC
		ECEC
		ECEC
		ECEC

		ECEC
<p>H₃C—OH</p>		ECECE
		ECE
<p>H₃C—NH—CH₃</p>		ECE
		ECE
<p>R—NH—NH—R</p>		ECECE

فصل دوم

کار تجربی

۲-۱- بخش تجربی

۲-۱-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده که شامل کتکول و مشتقات آن می‌باشد، همگی ساخت شرکت‌های مرک^۱ و آلفا ایسر^۲ بوده و بدون خالص سازی استفاده شده است. همچنین ۲- استیل گاما بوتیرو لاکتون و نمک‌های فسفات برای تهیه بافر و پودر آلومینا برای پولیش الکتروود کربن شیشه^۳ (GC) همگی ساخت شرکت مرک می‌باشند.

برای انجام بررسی‌های ولتامتری و کولومتری از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات به‌پژوه^۴ مدل ۲۰۶۳ استفاده شده است. در ولتامتری الکتروود کار GC، الکتروود مخالف از جنس پلاتین و الکتروود شاهد Ag/AgCl می‌باشد و در کولومتری الکتروودهای گرافیت میله‌ای به طول ۴ سانتی‌متر و قطر ۶ میلی‌متر استفاده شده است. همچنین سل الکتروشیمیایی مورد استفاده یک سل شیشه‌ای معمولی بدون جداسازی خانه‌های آندی و کاتدی می‌باشد.

۲-۱-۲- تهیه محلول‌ها

تمامی واکنش‌ها و بررسی‌ها در محلول با قدرت یونی ۰/۱۵ مولار بافر فسفاتی صورت گرفته است و برای کار در pH کنترل شده، از رابطه هندرسن- هسل- باخ محاسبه شده و سپس pH محلول با pH متر کنترل شده است.

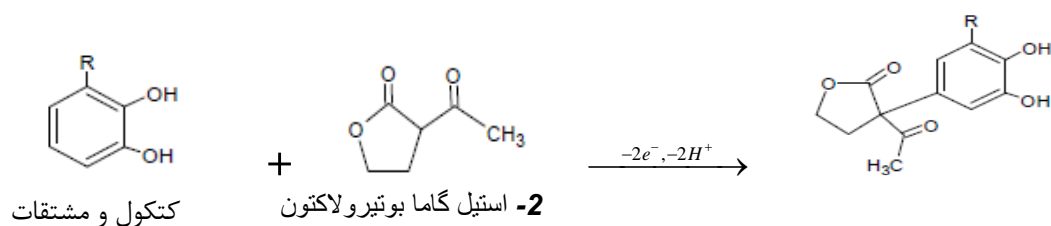
¹ -Merck

² -Alfa accer

³ -Glassy carbon electrode

⁴ -Behpajoo

۲-۲- واکنش کلی الکترو سنتز انجام شده



R= H , Me , OMe

در اثراکسایش الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور ۲- استیل گاما بوتیرو لاکتون طی مکانیسم EC سه محصول بدست می‌آید که نوع محصول، دمای ذوب و راندمان تشکیل هر یک از محصولات در جدول (۱-۲) مشاهده می‌شود.

جدول (۱-۲) نتایج بدست آمده از اکسایش الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور لاکتون

محصول واکنش	راندمان	دمای ذوب (بر حسب سانتی گراد)	مکانیسم الکترو سنتز
	٪۸۰	۱۸۶	EC
	٪۷۲	۱۴۸	EC
	٪۵۲	۱۷۶	EC

۲-۳- بررسی و بهینه سازی شرایط واکنش

۲-۳-۱- بهینه سازی محلول الکترولیت مورد استفاده

هدف از استفاده‌ی الکترولیت در سنتزهای الکتروشیمیایی انتقال بار می‌باشد. غلظت بافر فسفات‌ای که در این الکتروسنتز استفاده شده $0/15$ مولار می‌باشد. به منظور بهینه سازی قدرت یونی، سنتز در سه قدرت یونی متفاوت $0/1$ و $0/15$ و $0/2$ مولار انجام شد و نتایج نشان داد که قدرت یونی (غلظت بافر) در سنتز و بازده محصول تغییری ایجاد نمی‌کند. لذا قدرت یونی $0/15$ مولار به عنوان محلول الکترولیت استفاده گردید.

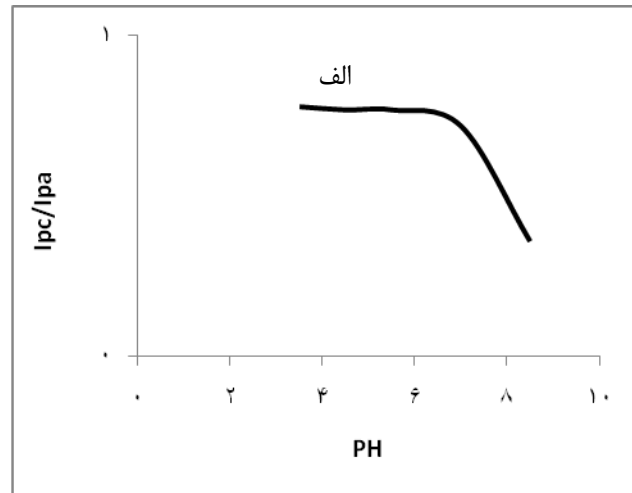
۲- استیل گاما بوتیرولاکتون که همان نوکلئوفیل می‌باشد به علت عدم امتزاج پذیری با آب در محلول بافر فسفات ($0/15$ مولار و pH بهینه) در آب / اتانول به نسبت ۹۰ به ۱۰ حل گردید که این نسبت حداقل میزان اتانول لازم برای حل کردن نوکلئوفیل می‌باشد. حجم محلول الکترولیت نیز ۸۰ میلی لیتر انتخاب گردید تا اینکه تمام سطح الکترودهای کار یعنی گرافیت‌های میله‌ای در داخل محلول قرار بگیرند.

۲-۳-۲- بهینه سازی pH

به منظور بررسی pH و دست یابی به pH مناسب برای انجام الکتروسنتز، ابتدا الکتروسنتز در محیط بافری با pH های $3/5$ ، $4/5$ ، $5/5$ ، 7 و $8/5$ انجام شد. سه pH اول توسط بافر استاتی و pH های 7 و $8/5$ توسط بافر فسفات ساخته شدند. تمامی محیط‌های الکتروسنتز دارای قدرت یونی یکسان و برابر با $0/15$ مولار به صورت مخلوط آب/ اتانول با نسبت حجمی ۹۰ به ۱۰ بودند.

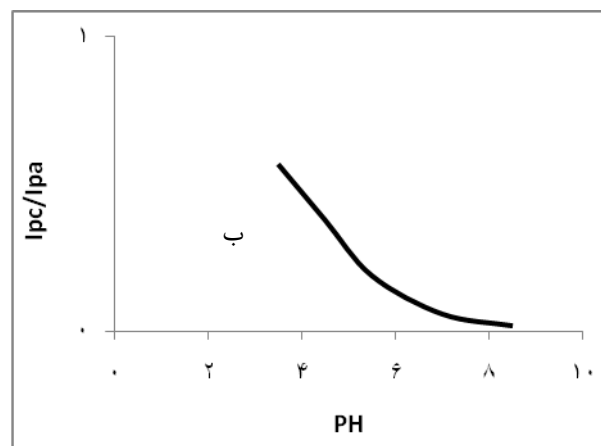
پس از فراهم ساختن محلول‌های ذکر شده، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۲ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل در هر یک از pH های ذکر شده با سرعت رویش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید. همانطور که در شکل (۱-۲) مشاهده می‌شود در محیط‌های اسیدی و خنثی میزان I_{pc}/I_{pa}

بیشتر از مقدار آن در محیط‌های بازی می‌باشد. لذا در محیط‌های اسیدی و خنثی کتکول‌ها رفتار برگشت پذیری بیشتری را از خود نشان می‌دهند که برای الکتروسنز مناسب تر است.



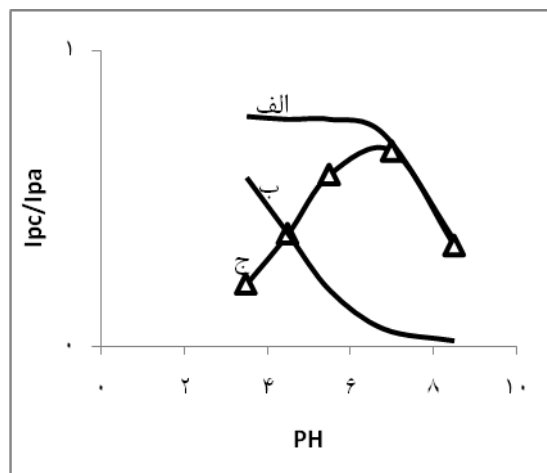
شکل (۱-۲) نسبت جریان کاتدی به جریان آندی برای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل در pH های مختلف

سپس CV های کتکول را در حضور نوکلئوفیل مربوطه (۲- استیل گاما بوتیرولاکتون) با سرعت روبش یکسان و برابر با ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید. همانطور که مشاهده می‌شود در محیط‌های بازی I_{pc} / I_{pa} کمتر از مقدار آن در محیط‌های خنثی و اسیدی می‌باشد. شکل (۲-۲) این نتایج را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۲) نسبت جریان کاتدی به جریان آندی برای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور ۲ میلی مولار نوکلئوفیل در PH های مختلف

پس از رسم دو منحنی بالا، منحنی برآیند این دو شکل نیز رسم گردید و به کمک آن pH بهینه انتخاب شد. به این ترتیب که pH ای مناسب‌تر است که دارای بیشترین رفتار برگشت پذیری کتکول در غیاب نوکلئوفیل، یعنی بیشترین مقدار I_{pc}/I_{pa} و همچنین کمترین رفتار برگشت پذیری کتکول در حضور نوکلئوفیل، یعنی کمترین مقدار I_{pc}/I_{pa} باشد. به عبارت دیگر اختلاف I_{pc}/I_{pa} در دو حالت حضور و غیاب نوکلئوفیل بیشترین مقدار باشد. همانطور که در شکل (۳-۲) مشاهده می‌شود، اختلاف I_{pc}/I_{pa} در دو حالت حضور و غیاب نوکلئوفیل، با منحنی (ج) نمایش داده شده است که در $pH=6/8$ مقدار آن حداکثر می‌باشد لذا برای انجام الکتروسنز و بررسی‌های دیگر، $pH=6/8$ انتخاب گردید.

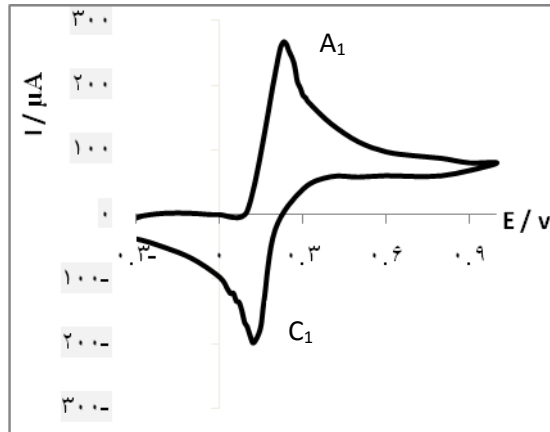


شکل (۳-۲) منحنی ج برآیند منحنی‌های الف و ب می‌باشد

۳-۳-۲- بهینه سازی پتانسیل الکتروود کار

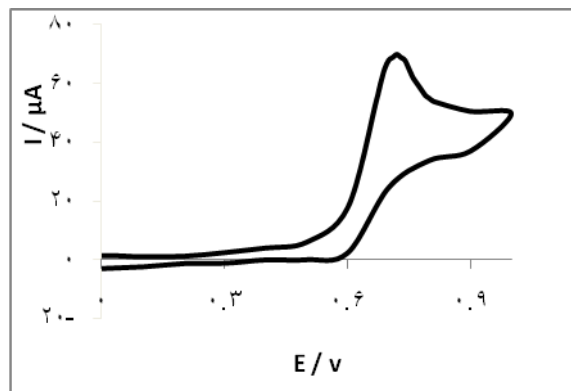
به منظور تعیین پتانسیل الکتروود کار باید در pH بهینه ولتاموگرام چرخه‌ای هر یک از واکنشگرها یعنی کتکول و ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در غیاب و در حضور هم ثبت گردد. به همین منظور ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در غیاب ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون، در محلول بافر فسفات ($pH=6/8$ و $0/15$ مولار) در آب/اتانول به نسبت $10/90$ و با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید و نتایج حاصل از آن در شکل (۴-۲) آمده است. همانطور که در شکل (۴-۲)

مشاهده می‌شود کتکول در $\text{pH}=6/8$ رفتار شبه برگشت پذیر از خود نشان می‌دهد و دارای پیک اکسایش A_1 در پتانسیل $0/25$ ولت می‌باشد.



شکل (۲-۴) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار کتکول در محلول بافر فسفات ($\text{pH}=6/8$ و $0/15$ مولار) در آب/اتانول به نسبت $10/90$ در غیاب لاکتون با سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه.

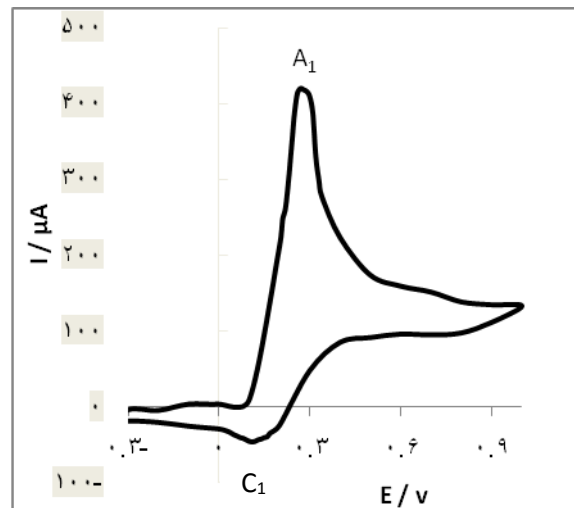
پس از ثبت ولتاموگرام مربوط به کتکول، ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محلول بافر فسفات ($\text{pH}=6/8$ و $0/15$ مولار) در آب/اتانول به نسبت $10/90$ نیز ثبت گردید. همانطور که در شکل (۲-۵) مشاهده می‌شود پیک اکسایش لاکتون در پتانسیل $0/72$ ولت قرار دارد.



شکل (۲-۵) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محلول بافر فسفات ($\text{pH}=6/8$ و $0/15$ مولار) در آب/اتانول به نسبت $10/90$ در غیاب کتکول با روبش 100 میلی ولت بر ثانیه.

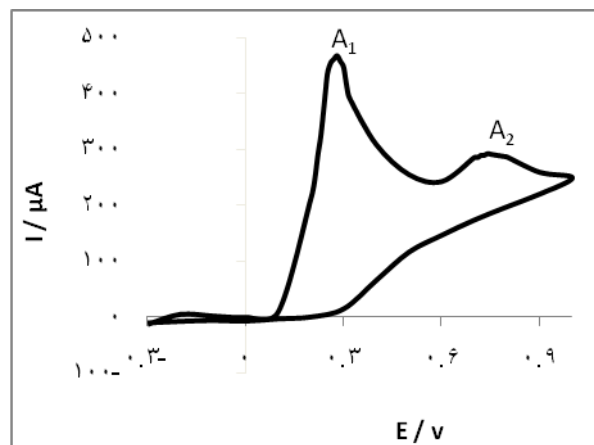
در مرحله آخر پس از مشخص شدن پیک اکسایش کتکول و لاکتون، به منظور تعیین پتانسیل الکتروود کار، ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور غلظت ۲ میلی

مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محلول بافر فسفات (pH=۶/۸ و ۰/۱۵ مولار) در آب/اتانول به نسبت ۱۰/۹۰ نیز ثبت گردید که نتایج حاصل از آن در شکل (۶-۲) آمده است.



شکل (۶-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور ۲ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محلول بافر فسفات (PH=۶/۸ و ۰/۱۵ مولار) در آب/اتانول به نسبت ۱۰/۹۰ با روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

همانطور که در شکل (۶-۲) مشاهده می‌شود در حضور لاکتون پیک برگشت کتکول به میزان زیادی کاهش یافته که این خود نشان از واکنش پذیری بالای لاکتون با کتکول دارد. شکل (۶-۲) حضور کتکول و لاکتون را با نسبت ۱ به ۱ نشان می‌دهد. در این شکل پیک اکسایش لاکتون چون دارای جریان کمتری نسبت به کتکول می‌باشد به طور کامل نمایان نشده است لذا برای بهتر مشخص شدن آن و تعیین پتانسیل الکتروود، ولتاموگرام چرخه‌ای مخلوط کتکول و لاکتون با نسبت ۱ به ۲ غلظتی در حضور هم ثبت گردید که نتایج آن در شکل (۷-۲) آمده است. در این شکل با تفکیک شدن کامل دو پیک به راحتی می‌توان پتانسیل الکتروود کار را تعیین کرد.



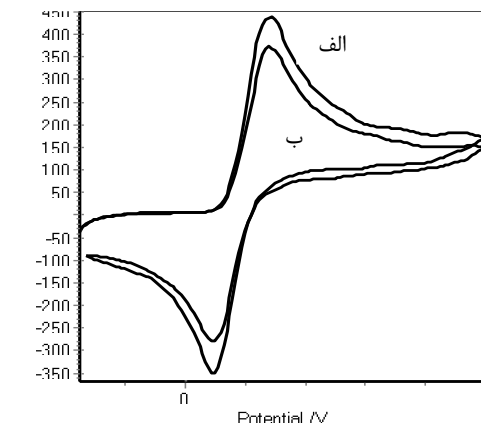
شکل (۷-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور ۴ میلی مولار ۲-استیل گاما بوتیرولاکتون در محلول بافر فسفات (PH=۶/۸ و ۰/۱۵ مولار) در آب/تانول به نسبت ۱۰/۹۰ با روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه.

با توجه به نتایج حاصل از شکل (۷-۲) پتانسیل الکتروود کار بعد از پیک اکسایش کتکول (A₁)، و قبل از پیک اکسایش لاکتون (A₂)، یعنی ۰/۴ ولت قرار داده شد تا واکنش مورد نظر انجام شود. پتانسیل تعیین شده برای سایر مشتقات کتکول هم به علت رفتار الکتروشیمیایی مشابه با کتکول ۰/۴ ولت در نظر گرفته شد.

۲-۳-۴- تعیین تقدم و تأخر افزودن نوکلئوفیل

برای انجام الکتروسنتز مورد نظر کتکول باید اکسید و به فرم کینونی تبدیل شود و سپس توسط نوکلئوفیل مورد حمله قرار بگیرد. دو روش برای افزودن نوکلئوفیل وجود دارد. روش اول افزودن همزمان نوکلئوفیل و کتکول به داخل محلول الکترولیت بهینه و سپس آغاز اکسایش الکتروشیمیایی کتکول توسط اعمال پتانسیل ۰/۴ ولت می‌باشد و روش دوم اکسایش الکتروشیمیایی کتکول در داخل محلول الکترولیت بهینه تحت اعمال پتانسیل ۰/۴ ولت و سپس افزودن نوکلئوفیل به داخل محلول می‌باشد. به منظور تعیین روش مناسب تر، غلظت ۴ میلی مولار از کتکول در داخل محلول الکترولیت بهینه فراهم شد قبل از اعمال پتانسیل ولتاموگرام چرخه‌ای آن ثبت گردید که همان ولتاموگرام (الف) در شکل (۸-۲) می‌باشد.

پس از ثبت ولتاموگرام (الف)، به مدت ۱۰ دقیقه عمل اکسایش الکتروشیمیایی غلظت ۴ میلی مولار کتکول تحت پتانسیل ثابت ۰/۴ ولت در محلول بهینه انجام شد و پتانسیل اعمالی قطع، مجدداً ولتاموگرام چرخه‌ای ثبت گردید که همان ولتاموگرام (ب) می‌باشد. سرعت روبش برای هر دو ولتاموگرام چرخه‌ای (الف) و (ب) برابر با ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه می‌باشد.



شکل (۲-۸) ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۴ میلی مولار کتکول در الکترولیت بهینه قبل و بعد از اعمال پتانسیل

با بررسی ولتاموگرام‌های (الف) و (ب) این نتیجه حاصل خواهد شد که کاهش جریان آندی و کاتدی در ولتاموگرام (ب) نسبت به (الف)، به منزله‌ی کاهش غلظت کتکول در داخل محلول الکترولیت می‌باشد و می‌توان این طور نتیجه گرفت که کتکول تحت یک واکنش جانبی مانند پلیمریزاسیون، دیمریزاسیون و هیدروکسیلاسیون قرار گرفته است لذا برای جلوگیری از تشکیل محصولات جانبی باید نوکلئوفیل و کتکول به صورت همزمان به داخل الکترولیت ریخته شده و سپس عمل اکسایش الکتروشیمیایی کتکول صورت گیرد.

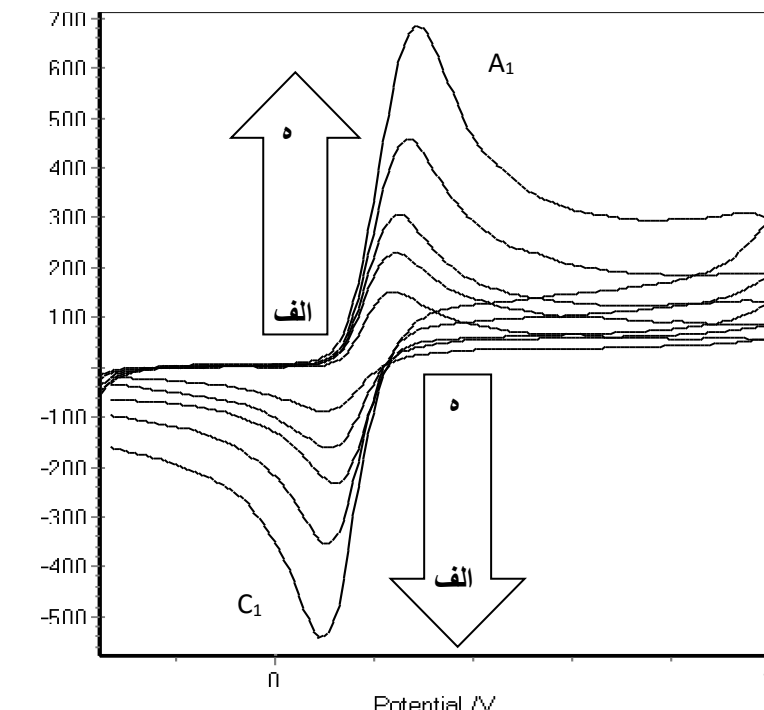
۲-۴- روش سنتز و جداسازی محصول مورد نظر

برای انجام سنتز، ابتدا مقدار ۸۰ میلی لیتر محلول بافر فسفات ($\text{PH}=6/8$ و ۰/۱۵ مولار) در آب / اتانول به نسبت ۱۰/۹۰ را در داخل سل الکتروشیمی ریخته شد. سپس به مدت ۸۰۰ ثانیه محلول بافر تحت پتانسیل ۰/۴ ولت پیش الکترولیز گردید. عمل پیش الکترولیز به منظور اکسید و احیا شدن ناخالصی‌ها صورت می‌گیرد. پس از پیش الکترولیز مقدار ۱/۰ میلی مول کتکول و یا هر یک از

مشتقات آن به همراه ۱/۰ میلی مول ۲-استیل گاما بوتیرولاکتون به داخل بافر اضافه شد و همزن نیز روشن گردید. پس از آن الکترولیز و کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴ ولت آغاز می‌شود و در تمام مدت انجام کولومتری همزن به منظور همگن سازی در داخل محلول روشن می‌باشد. کولومتری آنقدر ادامه یافت تا جریان به میزان ۹۵ درصد مقدار اولیه کاهش یابد. این عمل به زمانی در حدود ۴ تا ۵ ساعت نیاز دارد. در طی انجام واکنش نیز در فواصل معین الکترودهای کار با استون شسته می‌شد تا سطح آن‌ها فعال تر شود. در حین واکنش، پیشرفت واکنش و تشکیل محصول با TLC دنبال گردید. پس از اتمام واکنش، حلال را تبخیر کرده تا حجم محلول به نصف کاهش یابد. سپس رسوب ایجاد شده صاف و پس از شستشو با آب خشک گردید.

۲-۵- بررسی رفتار شبه برگشت پذیری کتکول و مشتقات آن

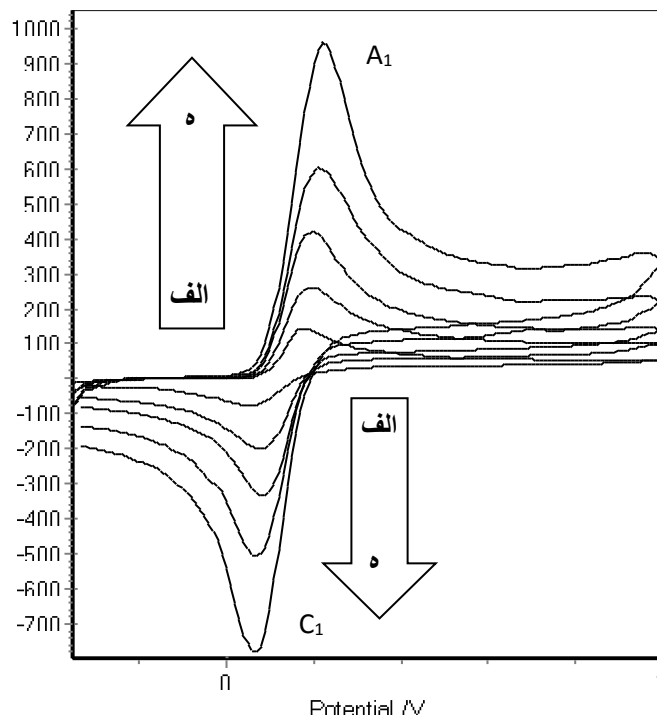
برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول، ۳- متیل کتکول و ۳- متوکسی کتکول، از غلظت ۲ میلی مولار آن‌ها در محیط بافری بهینه شده با سرعت‌های روبش مختلف CV گرفته شد که ولتاموگرام های چرخه‌ای حاصل در شکل‌های (۲-۹) تا (۲-۱۱) آمده است.



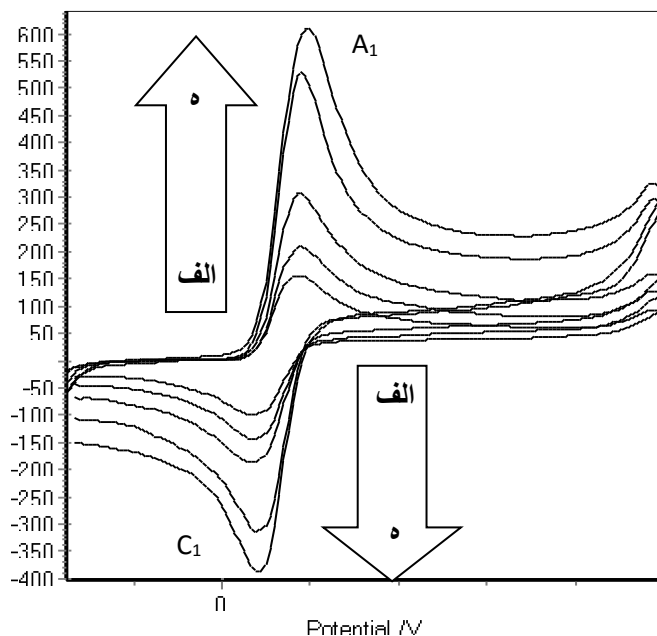
شکل (۲-۹) ولتاموگرام های چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت‌های روبش الف) ۵۰، ب) ۱۰۰، ج) ۲۰۰، د) ۴۰۰ و ه) ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه

همانطور که می دانیم شرط اول شبه برگشت پذیری این است ΔE یا اختلاف پتانسیل بین دو پیک اکسید و احیاء بزرگتر از $n / 0.059$ ولت باشد و با افزایش سرعت روبش این مقدار افزایش یابد. همانطور که در شکل (۲-۹) ملاحظه می شود این شرط برقرار می باشد. شرط دوم این است که نسبت I_{pc} / I_{pa} برابر با یک نباشد که این شرط نیز رعایت شده است. شرط سوم افزایش I_p (جریان پیک) با افزایش مجذور سرعت روبش می باشد که این شرط هم رعایت شده است و با افزایش سرعت روبش از A به E جریان نیز افزایش یافته است. لذا اکسید و احیاء کتکول در شرایط آزمایش، رفتار شبه برگشت پذیر دارد.

شکل های (۲-۱۰) و (۲-۱۱) CVهای مشتقات کتکول در سرعت روبش های مختلف را نشان می دهد که خود گواهی بر شبه برگشت پذیر بودن رفتار الکتروشیمیایی ۳- متیل کتکول و ۳- متوکسی کتکول می باشد. شرط های یاد شده برای کتکول و مشتقات آن صدق می کند.



شکل (۲-۱۰) ولتاموگرام های چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳-متیل کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت روبش‌های (الف) ۲۵، (ب) ۱۰۰، (ج) ۲۰۰، (د) ۵۰۰ و (ه) ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه

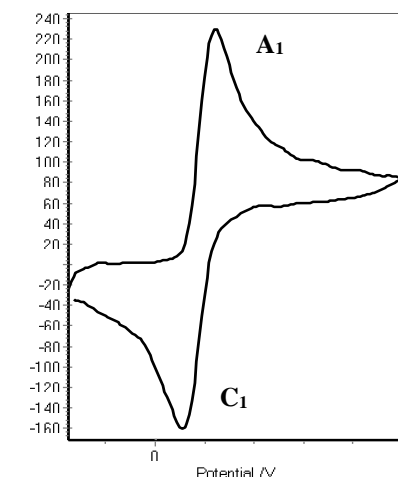


شکل (۲-۱۱) ولتاموگرام های چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳-متوکسی کتکول در غیاب نوکلئوفیل با سرعت روبش‌های (الف) ۵۰، (ب) ۱۰۰، (ج) ۲۰۰، (د) ۵۰۰ و (ه) ۱۰۰۰ میلی ولت بر ثانیه

۲-۶- بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور ۲- استیل

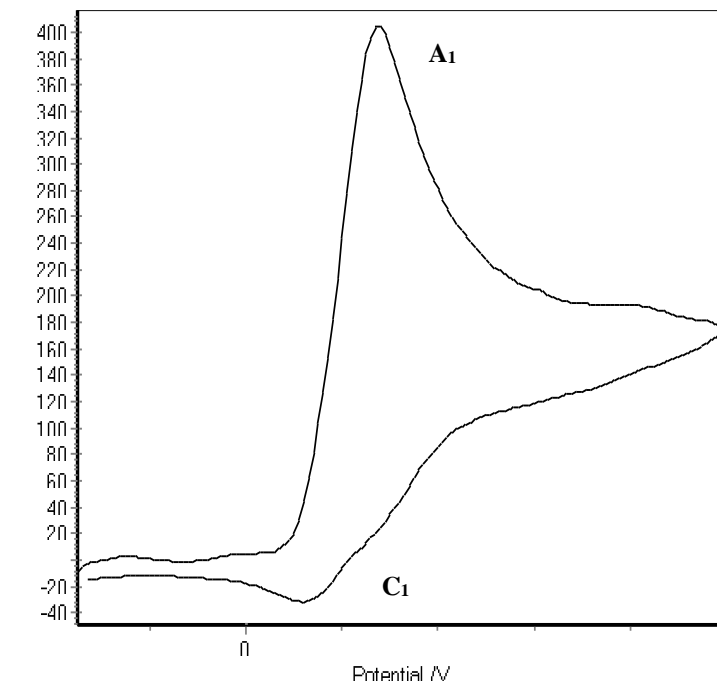
گاما بوتیرولاکتون

به منظور بررسی رفتار، ابتدا ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در الکترولیت بهینه و در غیاب نوکلئوفیل (لاکتون)، با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید. ولتاموگرام حاصل شکل (۲-۱۲) می‌باشد و رفتار شبه برگشت پذیری در ولتاموگرام کتکول مشاهده می‌شود.



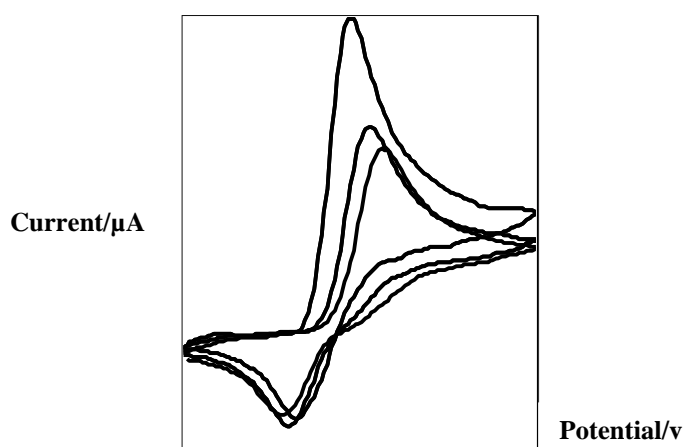
شکل (۲-۱۲) ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در غیاب لاکتون در محیط بهینه

پس از ثبت ولتاموگرام غلظت ۲ میلی مولار کتکول در غیاب نوکلئوفیل، برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور لاکتون، ولتاموگرام مربوط به غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در الکترولیت بهینه شده با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید که در شکل (۲-۱۳) قابل مشاهده می‌باشد.



شکل (۲-۱۳) ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور ۲ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محیط بهینه

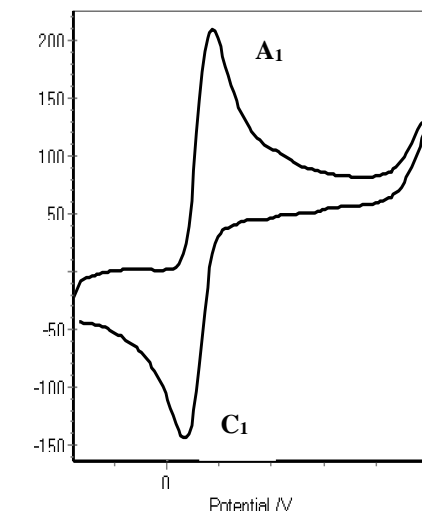
همانطور که در شکل (۲-۱۳) مشاهده می‌شود کتکول پس از اکسید شدن و تبدیل به فرم کینونی با لاکتون وارد واکنش می‌شود و پیک برگشت کتکول (C₁) به مقدار زیادی کاهش می‌یابد. این کاهش پیک برگشت کتکول در حضور نوکلئوفیل (۲- استیل گاما بوتیرولاکتون)، نشانگر انجام یک واکنش شیمیایی همراه پس از الکترو اکسیداسیون کتکول می باشد.



شکل (۲-۱۴) ولتاموگرام چند چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه

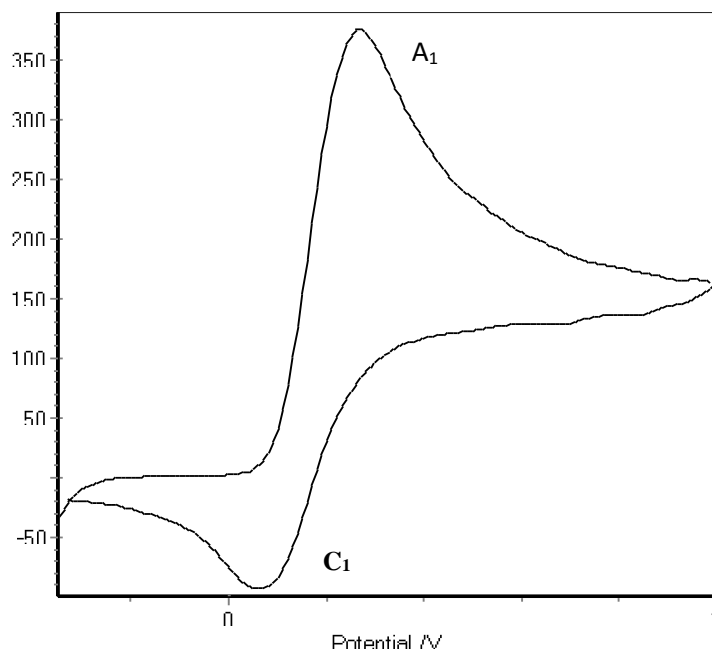
ولتاموگرام چند چرخه‌ای در شکل (۲-۱۴) حاکی از آن است که در سیکل‌های دوم و سوم به علت ترسیب محصول در سطح الکتروود جریان به مقدار زیادی کاهش یافته و پتانسیل اکسید و احیاء نیز به سمت مقادیر مثبت و منفی جابجا می‌شوند، و همچنین امکان ECE بودن واکنش با عدم مشاهده پیک اکسید محصول در سیکل دوم و سوم رد می‌شود.

ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در الکتروولیت بهینه و در غیاب لاکتون با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، نشان دهنده رفتار شبه برگشت پذیر این مشتق از کتکول می‌باشد که در شکل (۲-۱۵) آمده است.



شکل (۲-۱۵) ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در غیاب لاکتون در محیط بهینه

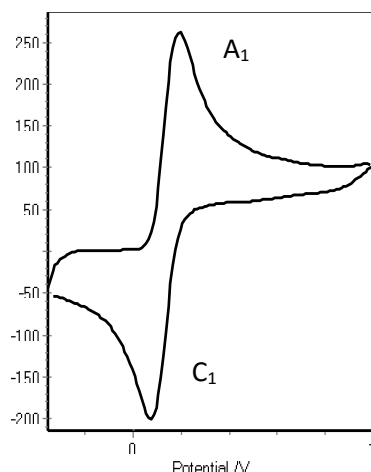
با ثبت ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در الکتروولیت بهینه و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه، انجام واکنش شیمیایی همراه برای ۳- متوکسی کتکول نیز اثبات می‌شود.



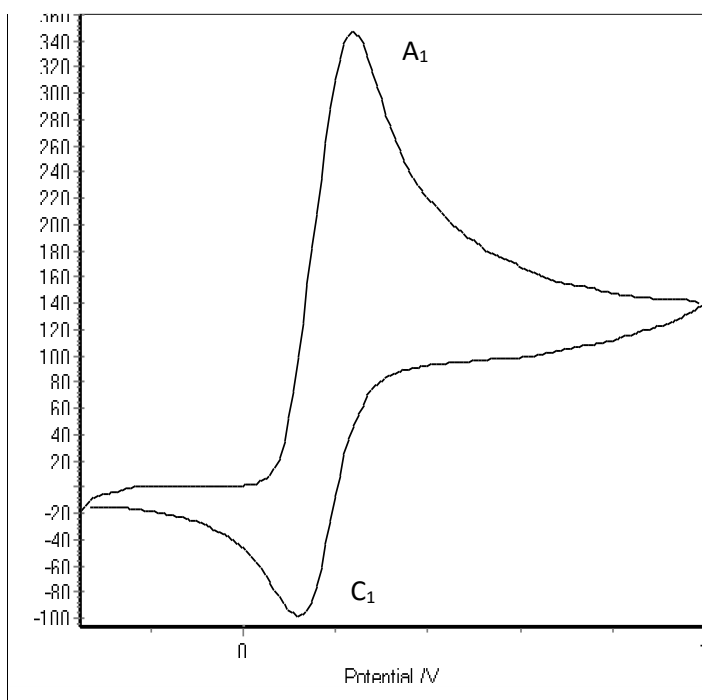
شکل (۲-۱۶) ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محیط بهینه

همانطور که در شکل (۲-۱۶) مشاهده می‌شود کاهش در پیک برگشت ۳- متوکسی کتکول (C1) در حضور نوکلئوفیل (۲- استیل گاما بوتیرولاکتون) نشان دهنده‌ی انجام واکنش شیمیایی همراه می‌باشد.

به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳- متیل کتکول، ابتدا ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار از ۳- متیل کتکول در محیط بهینه ثبت گردید. نتایج در شکل (۲-۱۷) آمده است و رفتار شبه برگشت پذیر ۳- متیل کتکول مشاهده می‌شود. سپس به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی ۳- متیل کتکول در حضور نوکلئوفیل، ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به غلظت ۲ میلی مولار ۳- متیل کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید. نتایج در شکل (۲-۱۸) مشاهده می‌شود.



شکل (۱۷-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متیل کتکول در غیاب لاکتون در محیط بهینه



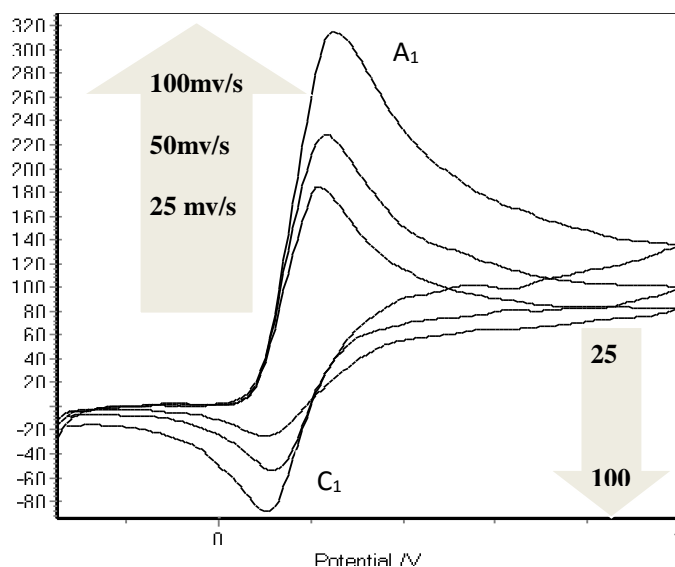
شکل (۱۸-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متیل کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محیط بهینه

همانطور که در شکل (۱۸-۲) مشاهده می‌شود، کاهش پیک برگشت ۳- متیل کتکول (C₁) در حضور لاکتون نشانگر انجام یک واکنش شیمیایی همراه پس از اکسایش الکتروشیمیایی ۳- متیل کتکول می‌باشد.

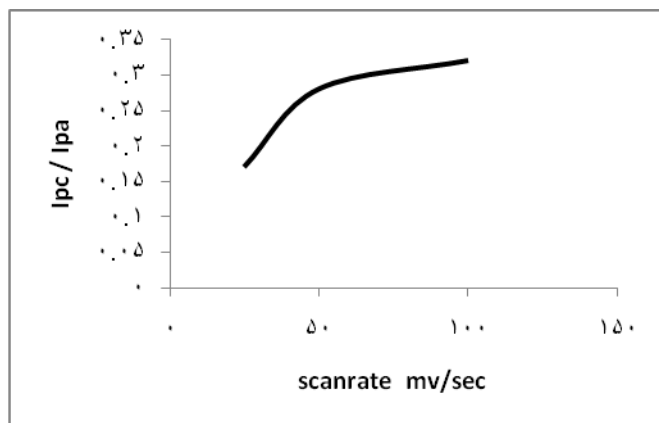
۷-۲- تعیین مکانیسم سنتزها

۷-۲-۱- بررسی مکانیسم واکنش با استفاده از سرعت اسکن

برای تشخیص مکانیسم واکنش الکتروسنتز مورد نظر از غلظت ۲ میلی مولار کتکول و مشتقات آن در حضور غلظت ۲ میلی مولار ۲-استیل گاما بوتیرولاکتون، با سرعت روبش‌های متفاوت در محیط بهینه ولتاموگرام چرخه‌ای گرفته شد. با بررسی ولتاموگرام‌های بدست آمده در سرعت روبش‌های متفاوت و رسم منحنی‌های مربوطه و مقایسه نتایج با شروط لازم برای هر یک از مکانیسم‌ها، می‌توان مکانیسم واکنش را تشخیص داد. به همین منظور ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه و با سرعت روبش‌های ۲۵، ۵۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید. ولتاموگرام‌های حاصل شده در شکل (۲-۱۹) مشاهده می‌شود.



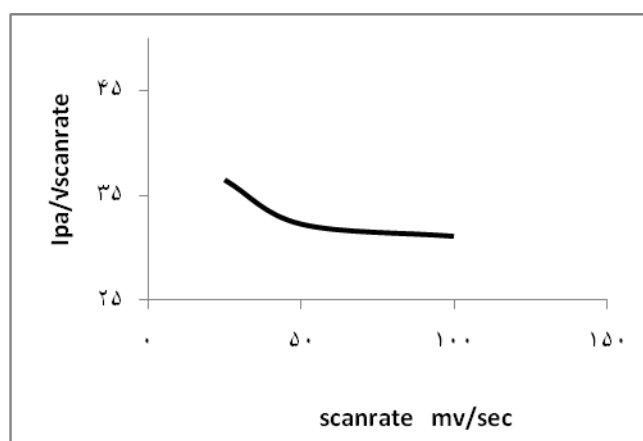
شکل (۲-۱۹) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون با سرعت روبش‌های متفاوت در محیط بهینه شده



شکل (۲۰-۲) نمودار نسبت جریان کاتدی به آندی برحسب سرعت روبش برای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متیل کتکول

در حضور ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه شده

شکل (۲۰-۲) افزایش نسبت پیک کاتدی به آندی را با افزایش سرعت روبش به صورت غیر خطی نشان می‌دهد که این امر گواه بر EC بودن مکانیسم واکنش ۳- متیل کتکول با لاکتون می‌باشد. همچنین جابجایی پتانسیل پیک اکسایش به سمت مقادیر مثبت و جابجایی پتانسیل پیک احیاء به سمت مقادیر منفی در اثر افزایش سرعت روبش، از دلایل دیگر EC بودن مکانیسم مورد نظر می‌باشد.

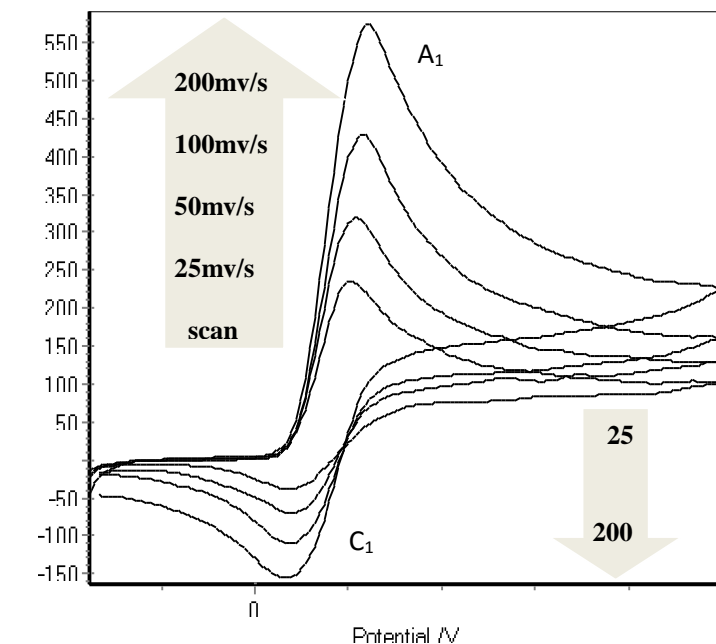


شکل (۲۱-۲) نمودار نسبت جریان آندی به مجذور سرعت روبش را برحسب سرعت روبش برای غلظت ۲ میلی مولار

۳- متیل کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه شده

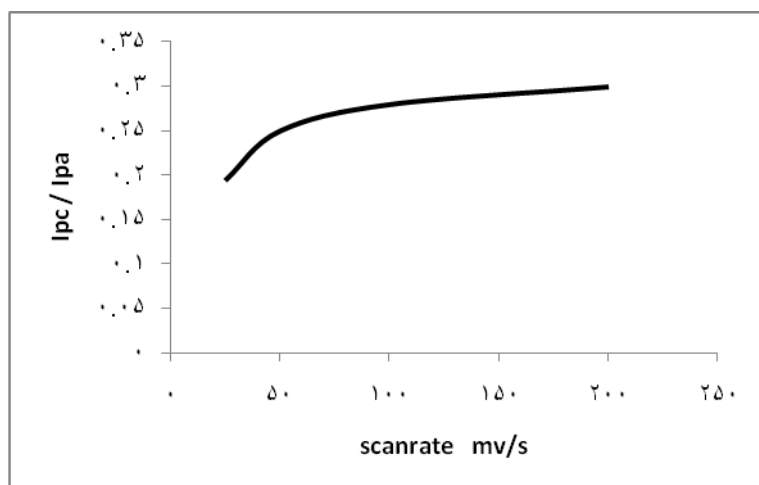
کاهش جزئی با افزایش سرعت اسکن در منحنی شکل (۲۱-۲) EC بودن مکانیسم را اثبات می‌کند.

به منظور بررسی مکانیسم واکنش بین ۳- متوکسی کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون، ولتاموگرام چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه و با سرعت روبش‌های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید که در شکل (۲-۲۲) مشاهده می‌شود.

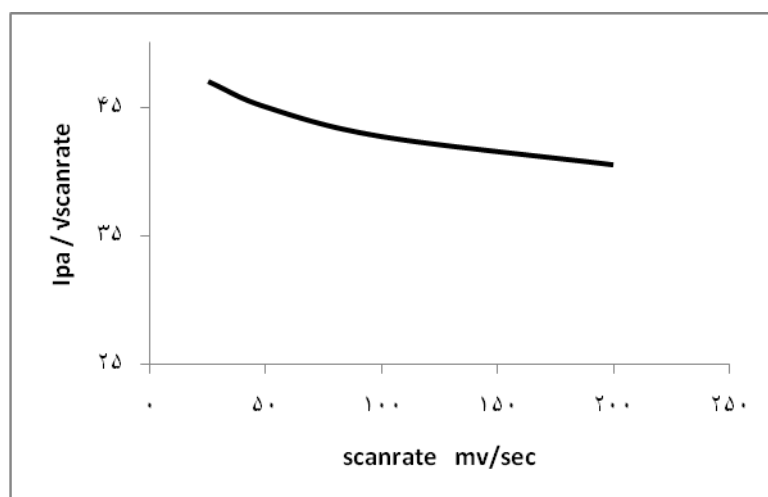


شکل (۲-۲۲) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون با سرعت روبش‌های متفاوت در محیط بهینه

جابجایی پتانسیل پیک اکسایش به سمت مقادیر مثبت و جابجایی پتانسیل پیک احیاء به سمت مقادیر منفی در اثر افزایش سرعت روبش، یکی از دلایل EC بودن مکانیسم واکنش ۳- متوکسی کتکول با لاکتون می‌باشد.



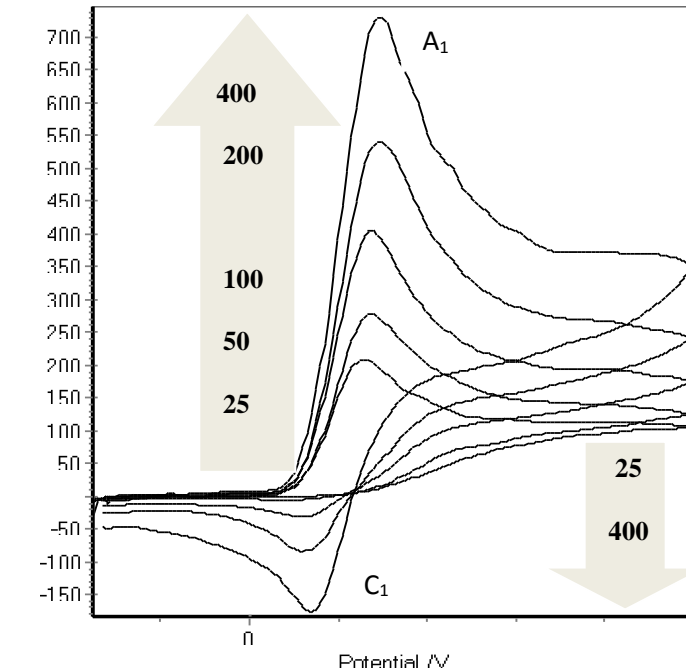
شکل (۲۳-۲) نمودار نسبت جریان کاتدی به آنودی برحسب سرعت روبش برای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه شده



شکل (۲۴-۲) نمودار نسبت جریان آنودی به مجذور سرعت روبش را برحسب سرعت روبش برای غلظت ۲ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه شده

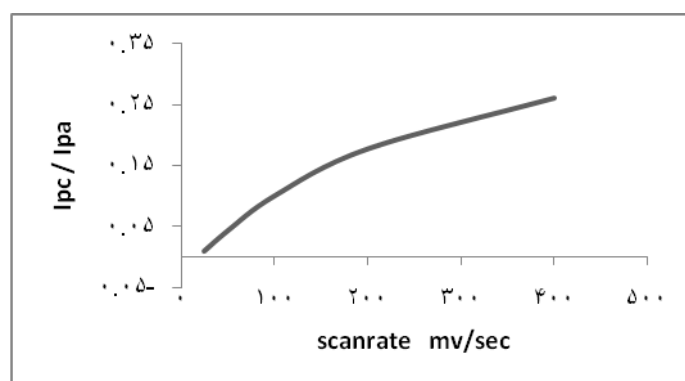
همانطور که در شکل‌های (۲۳-۲) و (۲۴-۲) ملاحظه می‌شود شرط‌های لازم برای EC بودن مکانیسم واکنش که در قسمت قبل گفته شد در مورد واکنش بین ۳- متوکسی کتکول و ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون هم صدق می‌کند.

برای تعیین مکانیسم واکنش بین کتکول و ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون ابتدا ولتاموگرام مربوط به غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه و با سرعت روبش- های ۲۵، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید. نتایج در شکل (۲-۲۵) آمده است.



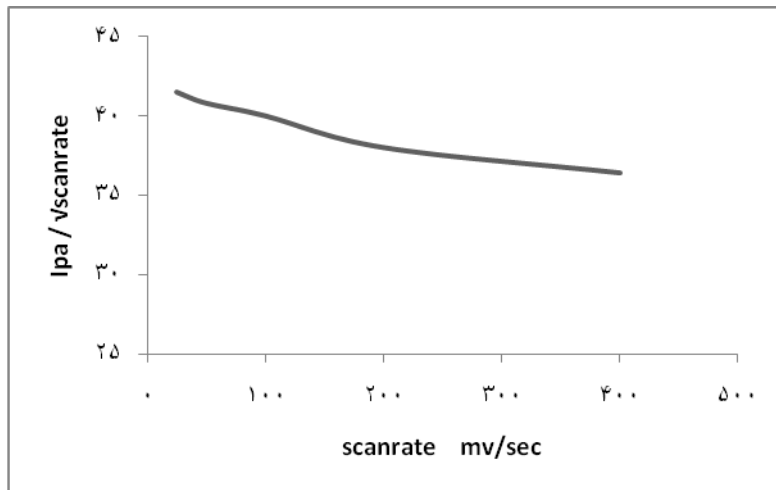
شکل (۲-۲۵) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون با سرعت روبش‌های مختلف در محیط بهینه.

شرط جابجایی پتانسیل پیک اکسایش به سمت مقادیر مثبت و جابجایی پتانسیل پیک احیاء به سمت مقادیر منفی در اثر افزایش سرعت روبش، در مورد کتکول نیز به وضوح قابل مشاهده می‌باشد.



شکل (۲-۲۶) نمودار نسبت جریان کاتدی به آنودی برحسب سرعت روبش برای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه شده

شرط دوم یعنی افزایش نسبت جریان کاتدی به جریان آندی با افزایش سرعت روبش، برای کتکول رعایت گشته است و رعایت شروط اول و دوم تا حدودی EC بودن مکانیسم واکنش را تأیید می کند.



شکل (۲-۲۷) نمودار نسبت جریان آندی به مجذور سرعت روبش بر حسب سرعت روبش برای غلظت ۲ میلی مولار کتکول در حضور غلظت ۲ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه شده

شرط آخر مبنی بر EC بودن واکنش بین کتکول و لاکتون که کاهش جزئی در نمودار بالا می باشد نیز رعایت گشته است لذا EC بودن واکنش تأیید می گردد.

۲-۷-۲- بررسی کولومتری واکنش و شناسایی طیفی محصولات واکنش

۲-۷-۲-۱- واکنش کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون

با استفاده از کولومتری می توان تعداد الکترون مصرفی واکنش را بدست آورد. در این پایان نامه تعداد الکترون مصرفی برای واکنش بین کتکول و هر یک از مشتقات کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون را با نسبت غلظتی ۱ به ۱، با استفاده از کولومتری بدست آورده شد. به این صورت که نمودار جریان پیک آندی بر حسب کولن بار مصرفی رسم شد و از روی برون یابی نمودار، کل بار مصرفی بر حسب کولن بدست آورده شد. سپس بار بدست آمده در رابطه (۲-۱) قرار داده شد و تعداد الکترون درگیر در واکنش بدست آمد.

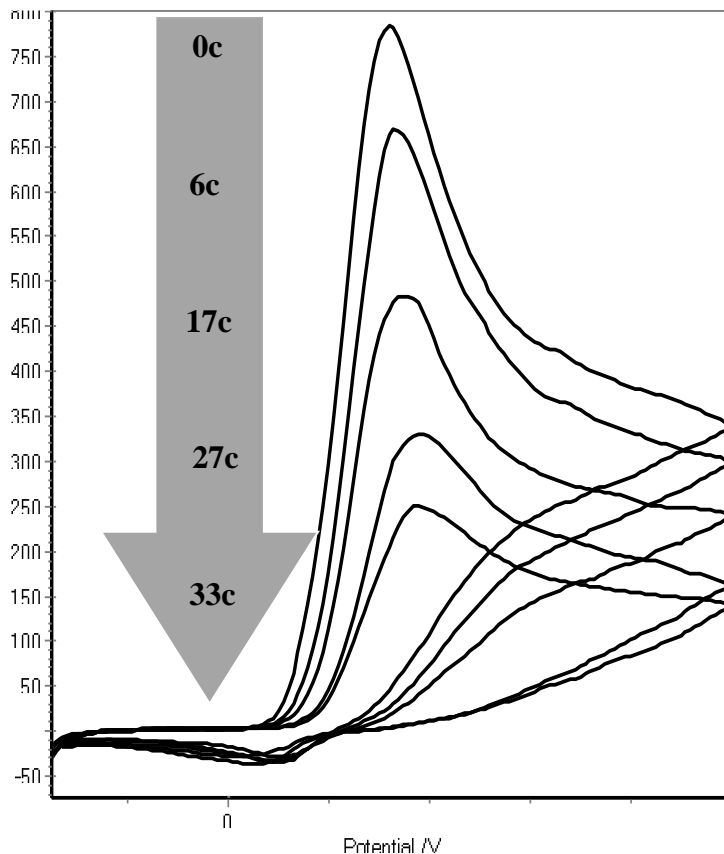
$$N = \frac{q}{F * Mol} \quad (۲-۱)$$

Mol : مقدار مول ماده اولیه

N : تعداد الکترون

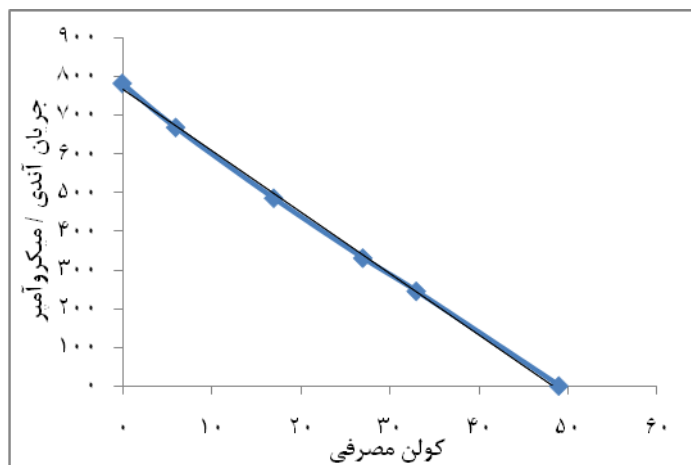
Q : کل بار مصرفی واکنش

F : عدد فاراد ۹۶۴۶۷



شکل (۲۸-۲) نمایش ولتاموگرامهای چرخه‌ای مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴ ولت، غلظت ۳/۵ میلی مولار کتکول در حضور غلظت ۳/۵ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محیط بهینه پس از مصرف ۰، ۶، ۱۷، ۲۷ و ۳۳ کولن الکتروسیته. سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه می‌باشد.

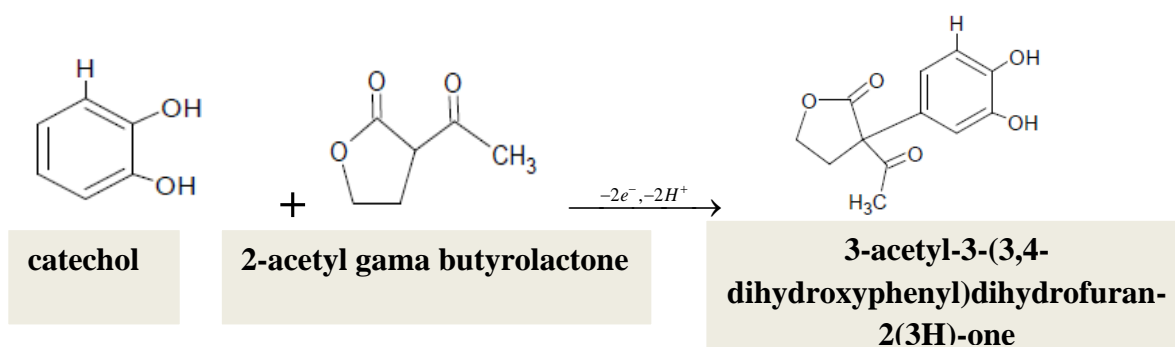
همانطور که در شکل (۲۸-۲) ملاحظه می‌شود با گذشت زمان و مصرف الکتروسیته و پیشرفت کولومتری از میزان پیک آندی کتکول کاسته می‌شود که این نشانگر مصرف کتکول و انجام واکنش مورد نظر می‌باشد. از رسم نمودار جریان آندی کتکول بر حسب کولن مصرفی و برون‌یابی این نمودار میزان کل کولن مصرفی بدست می‌آید. علت انجام عمل برون‌یابی برای بدست آوردن کل الکتروسیته مصرفی در اینجا صد در صدی نبودن راندمان واکنش‌های الکتروسنتز می‌باشد. 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.



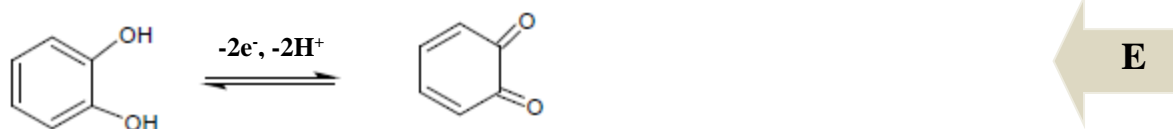
شکل (۲-۲۹) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی برای غلظت ۳/۵ میلی مولار کتکول در حضور ۳/۵ غلظت میلی مولار لاکتون در محیط بهینه

با بدست آمدن عدد ۲ برای تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش مورد نظر ما مکانیسم پیشنهادی برای انجام این واکنش EC می‌باشد، چون اکسایش کتکول‌ها ۲ الکترونی می‌باشد. شمای کلی واکنش بین کتکول و ۲-استیل گاما بوتیرولاکتون در شکل (۲-۳۰) و مکانیسم این واکنش در شکل (۲-۳۱) مشاهده می‌شود. همچنین طیف IR و HNMR مربوط به محصول واکنش یاد شده در شکل های (۲-۳۲) و (۲-۳۳) آمده است.

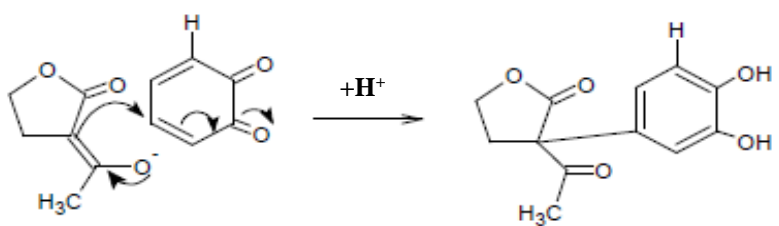
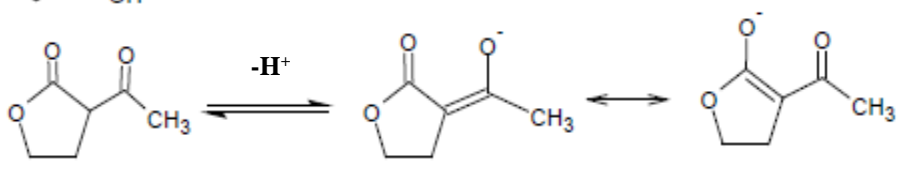
$$N = \frac{50}{96467 * 0.00028} = 2$$



شکل (۲-۳۰) شمای کلی واکنش بین کتکول با ۲-استیل گاما بوتیرولاکتون

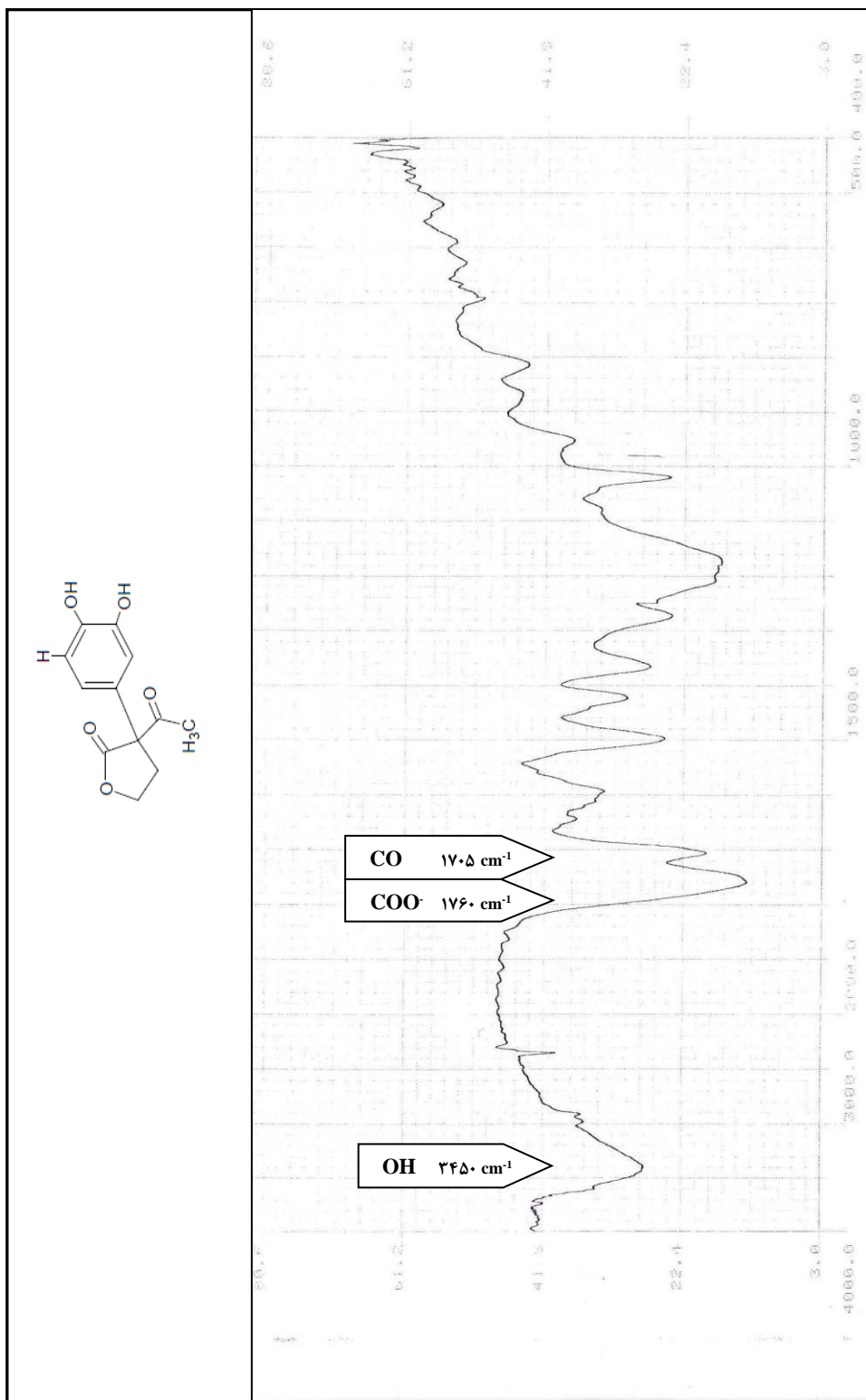


E

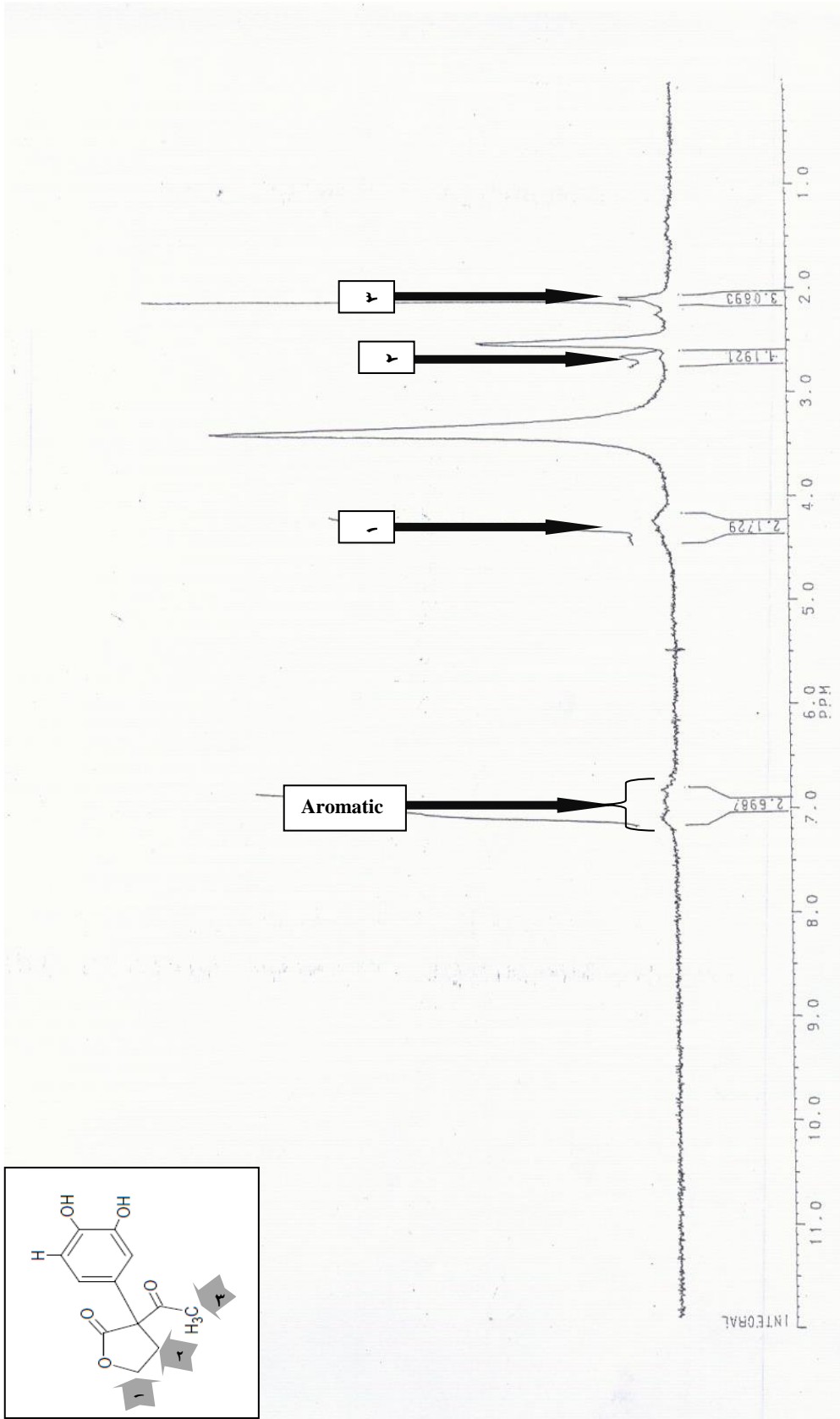


C

شکل (۲-۳۱) نمایش مکانیسم واکنش بین کتکول و لاکتون



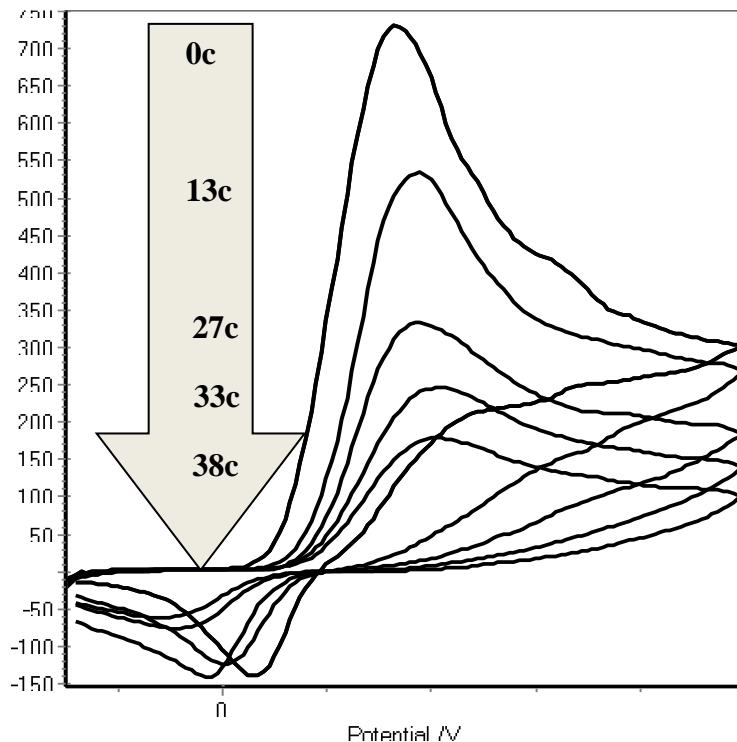
شکل (۳۲-۲) طیف مادون قرمز مربوط به محصول ۳-استیل-۳-دی هیدروکسی فنیل) دی هیدروفوران



شکل (۳۳-۲) طیف HNMNR مربوط به محصول ۳- استیل - ۳ - دی هیدروکسی فنیل) دی هیدروفوران

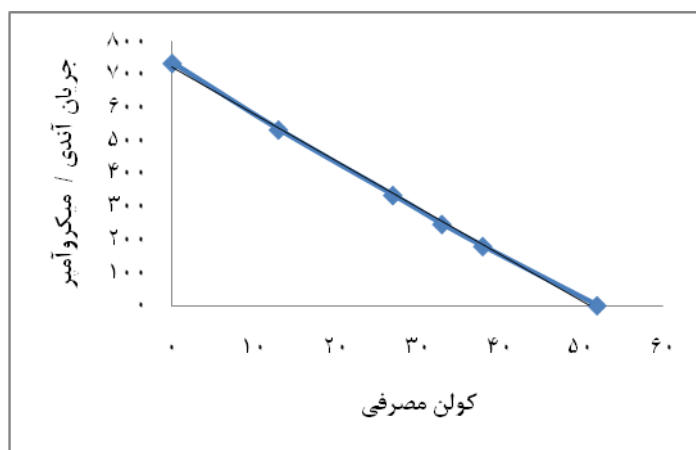
۲-۷-۲-۲- واکنش ۳- متیل کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون

بررسی‌های صورت گرفته در مورد مشتق ۳- متیل کتکول نیز ۲ الکترونی بودن سنتز را از روی کولومتری تأیید می‌کند و این دلیل محکمی بر EC بودن مکانیسم واکنش بین ۳- متیل کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون می‌باشد.



شکل (۲-۳۴) نمایش ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴ ولت، غلظت ۴ میلی مولار ۳- متیل کتکول در حضور غلظت ۴ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محیط بهینه پس از مصرف ۰، ۱۳، ۲۷، ۳۳ و ۳۸ کولن الکتروسیسته. سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه می‌باشد.

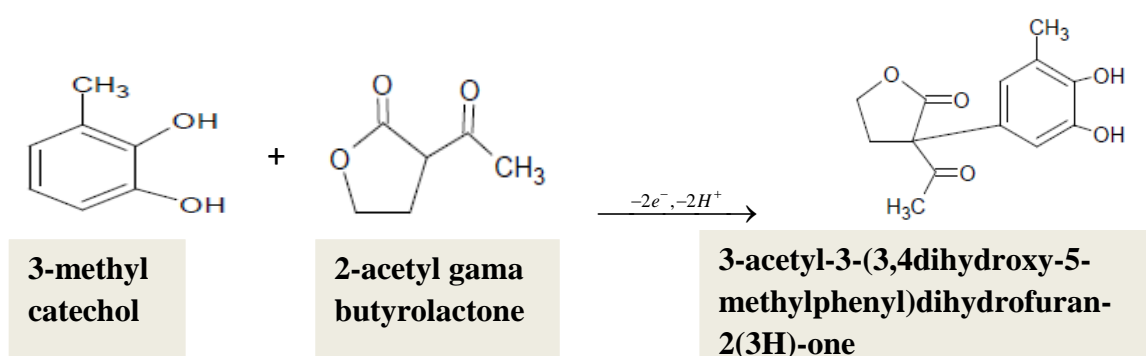
همانطور که در شکل (۲-۳۴) مشاهده می‌شود با مصرف کولن الکتروسیسته میزان جریان آندی ۳- متیل کتکول کاهش یافته، که این به معنی واکنش دادن آن با لاکتون می‌باشد. از روی برون‌یابی مقدار کل کولن مصرفی بدست می‌آید. در مورد ۳- متیل کتکول جابجایی در پیک کاتدی و آندی مدتی پس از شروع واکنش، مربوط به ترسیب محصول در توده‌ی محلول می‌باشد. شکل (۲-۳۵) میزان کل الکتروسیسته مصرفی برای انجام واکنش الکتروسنتز مورد نظر را نشان می‌دهد که از روی آن می‌توان به تعداد الکترون مبادله شده در واکنش پی برد.



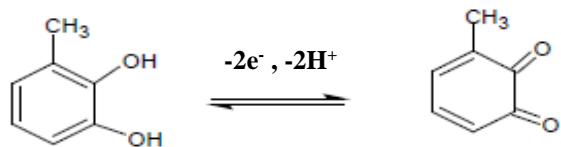
شکل (۲-۳۵) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی برای غلظت ۴ میلی مولار ۳-متیل کتکول در حضور غلظت ۴ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه

$$N = \frac{52}{96467 \times 0/00032} \cong 2$$

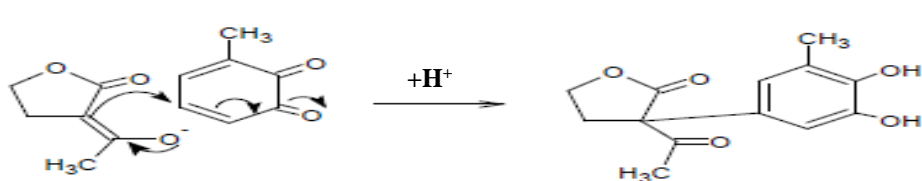
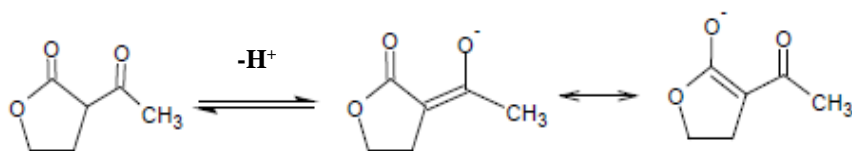
با بدست آمدن عدد ۲ برای تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش مورد نظر مکانیسم پیشنهادی برای انجام این واکنش EC می‌باشد، چون اکسایش کتکول‌ها و مشتقات آن‌ها ۲ الکترونی می‌باشد. شمای کلی واکنش بین ۳-متیل کتکول و ۲-استیل گاما بوتیرولاکتون در شکل (۲-۳۶) و مکانیسم این واکنش در شکل (۲-۳۷) مشاهده می‌شود. همچنین طیف IR و HNMR مربوط به محصول واکنش یاد شده در شکل‌های (۲-۳۸) و (۲-۳۹) آمده است.



شکل (۲-۳۶) شمای کلی واکنش بین ۳-متیل کتکول با لاکتون

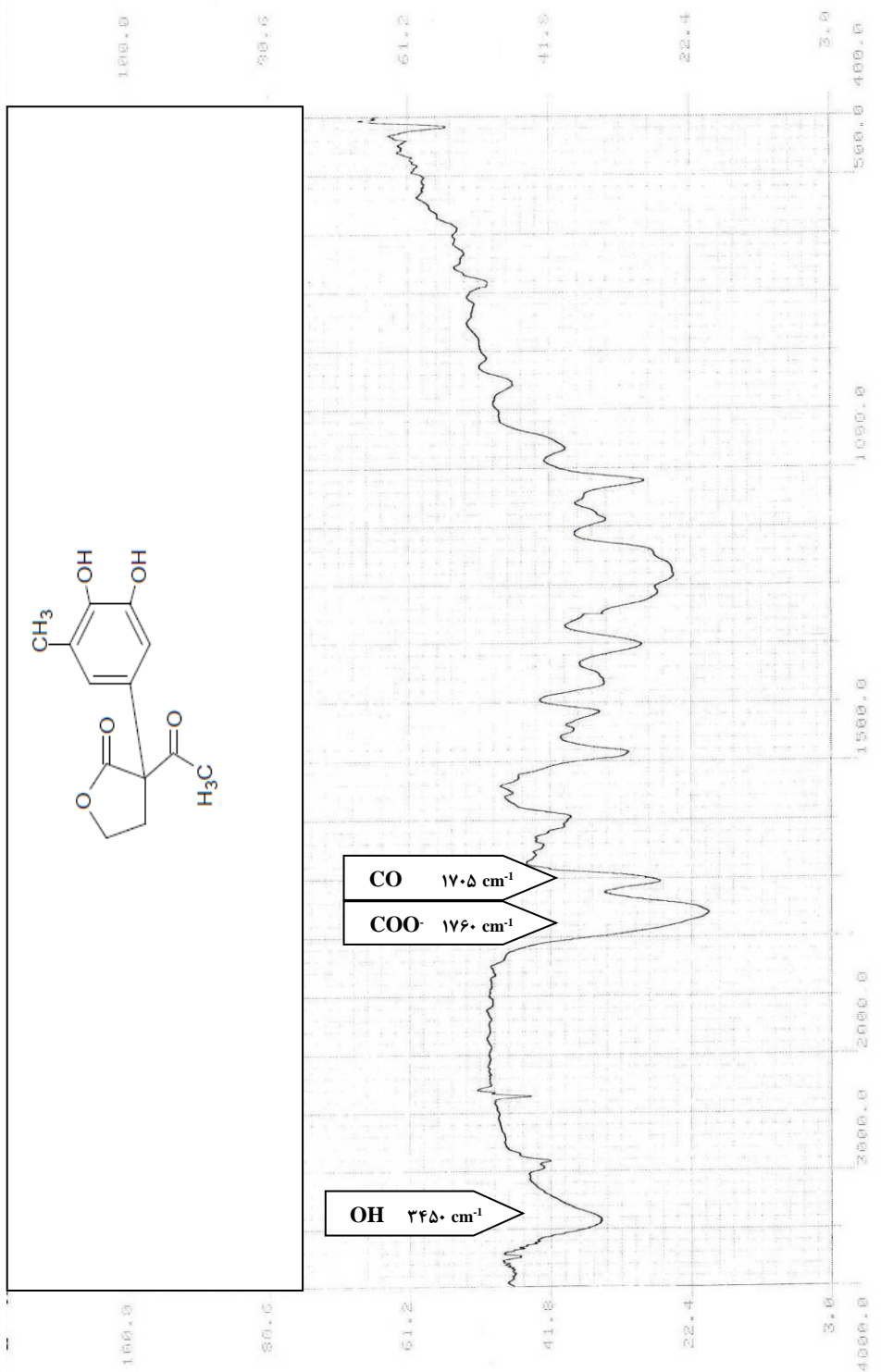


E

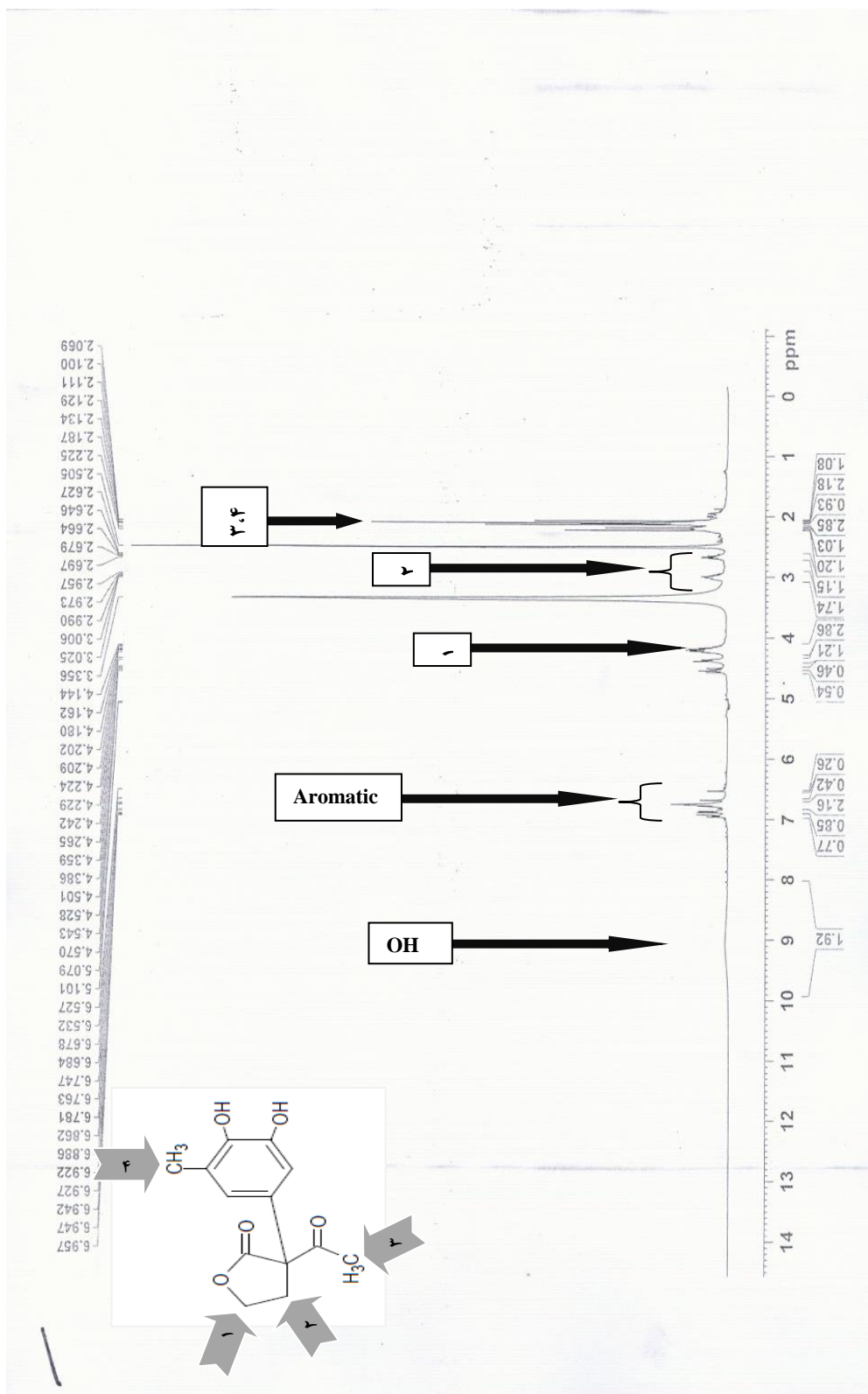


C

شکل (۳۷-۲) نمایش مکانیسم واکنش بین ۳-متیل کتکول و لاکتون



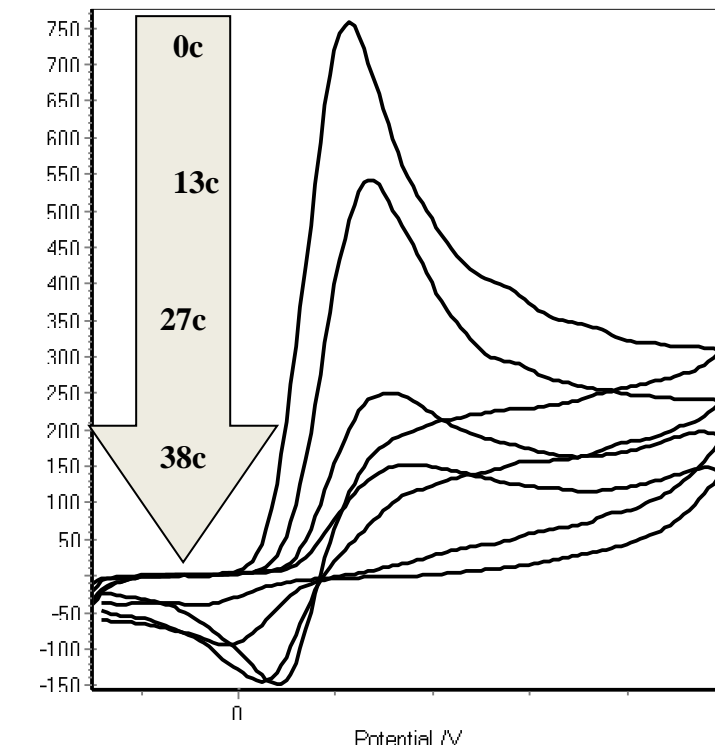
شکل (۳۸-۲) طیف مادون قرمز مربوط به محصول ۳-استیل-۳-دی هیدروکسی-۵-متیل فنیل) دی هیدروفوران



شکل (۳۹-۲) طیف HNMR مربوط به محصول ۲-استیل-۳- (۴-دی هیدروکسی-۵-متیل فنیل) دی هیدروفوران

۲-۷-۳- واکنش ۳- متوکسی کتکول با ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون

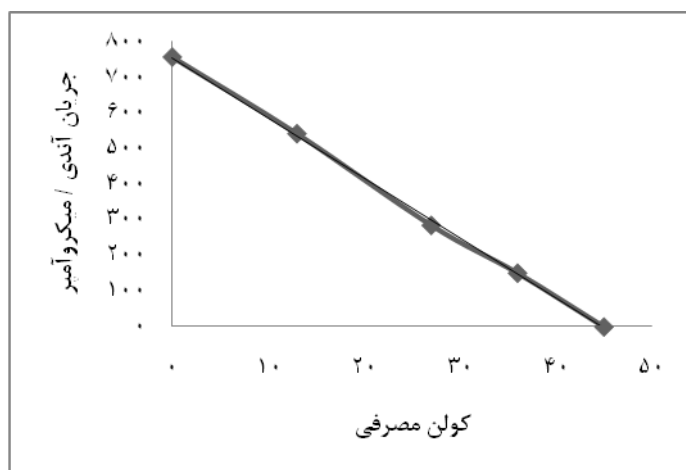
اما آخرین مشتق کتکول که مورد بررسی قرار گرفت ۳- متوکسی کتکول می‌باشد، که کولومتری این ترکیب نیز در حضور ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون بررسی شد و ۲ الکترونی بودن این واکنش، EC بودن این الکتروسنتز را اثبات می‌کند و نتایج کولومتری به شرح زیر می‌باشد.



شکل (۲-۴۰) نمایش ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به کولومتری تحت پتانسیل ثابت ۰/۴ ولت، غلظت ۴ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظت ۴ میلی مولار ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در محیط بهینه پس از مصرف ۰ و ۱۳ و ۲۷ و ۳۸ کولن الکتریسیته. سرعت اسکن ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه می‌باشد.

همانطور که در شکل (۲-۴۰) مشاهده می‌شود با مصرف کولن الکتریسیته میزان جریان آندی ۳- متوکسی کتکول کاهش یافته، که این به معنی واکنش دادن آن با لاکتون می‌باشد. از روی برون‌یابی مقدار کل کولن مصرفی بدست می‌آید. در مورد ۳- متوکسی کتکول نیز جابجایی در پیک کاتدی و آندی مدتی پس از شروع واکنش، مربوط به تشکیل محصول در توده‌ی محلول می‌باشد.

شکل (۲-۴۱) میزان کل الکتریسیته مصرفی برای انجام واکنش الکتروسنتز مورد نظر را نشان می‌دهد که از روی آن می‌توان به تعداد الکترون مبادله شده در واکنش پی برد.

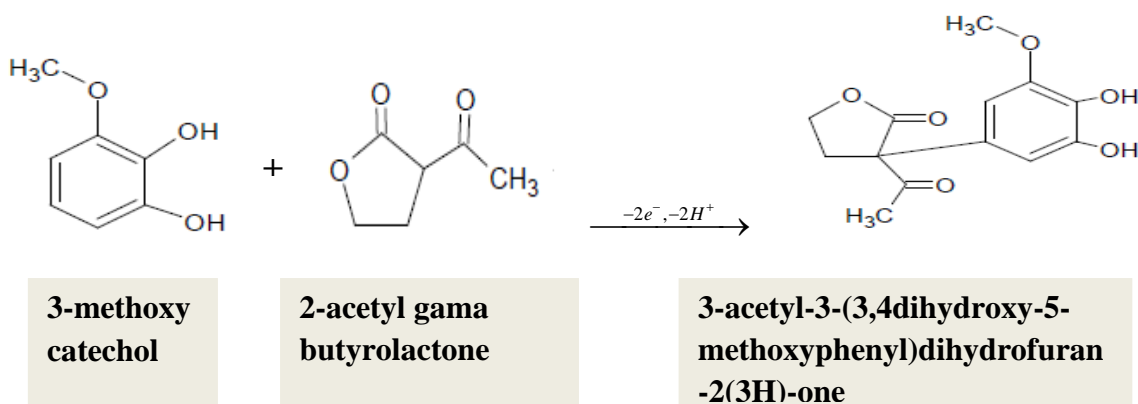


شکل (۲-۴۱) نمودار جریان آندی بر حسب کولن مصرفی برای غلظت ۴ میلی مولار ۳- متوکسی کتکول در حضور غلظت ۴ میلی مولار لاکتون در محیط بهینه

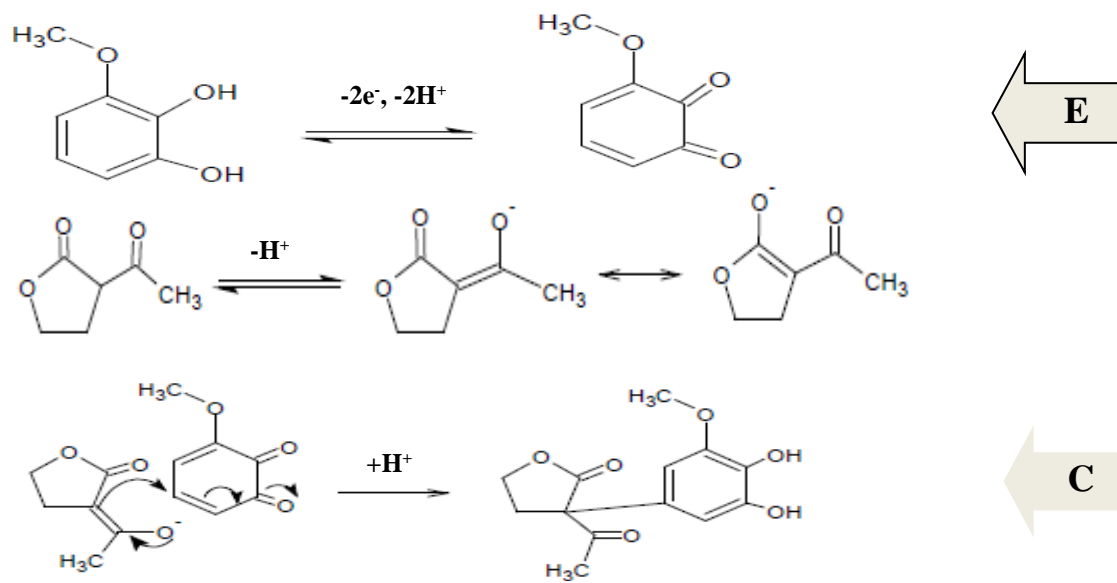
با انجام عمل برون یابی مقدار کل کولن مصرفی برای واکنش، ۴۶ کولن بدست آمد.

$$N = \frac{46}{96467 \times 0.00032} \cong 2$$

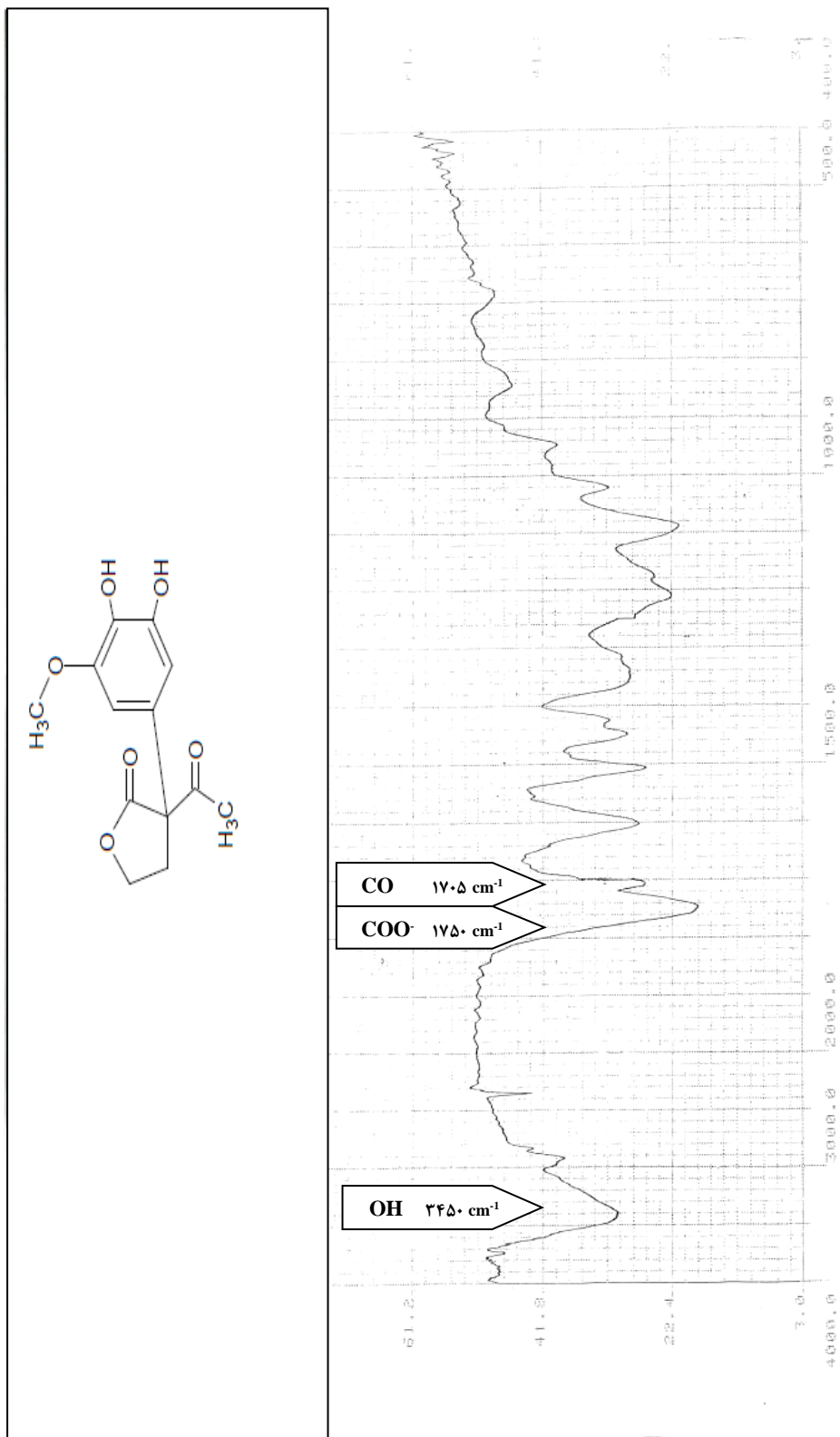
با بدست آمدن عدد ۲ برای تعداد الکترون‌های مبادله شده در واکنش مورد نظر مکانیسم پیشنهادی برای انجام این واکنش نیز EC می‌باشد چون اکسایش کتکول‌ها و مشتقات آن‌ها ۲ الکترونی می‌باشد. شمای کلی واکنش بین ۳- متوکسی کتکول و ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون در شکل (۲-۴۲) و مکانیسم این واکنش در شکل (۲-۴۳) مشاهده می‌شود. همچنین طیف IR و HNMR مربوط به محصول واکنش یاد شده در شکل های (۲-۴۴) و (۲-۴۵) آمده است.



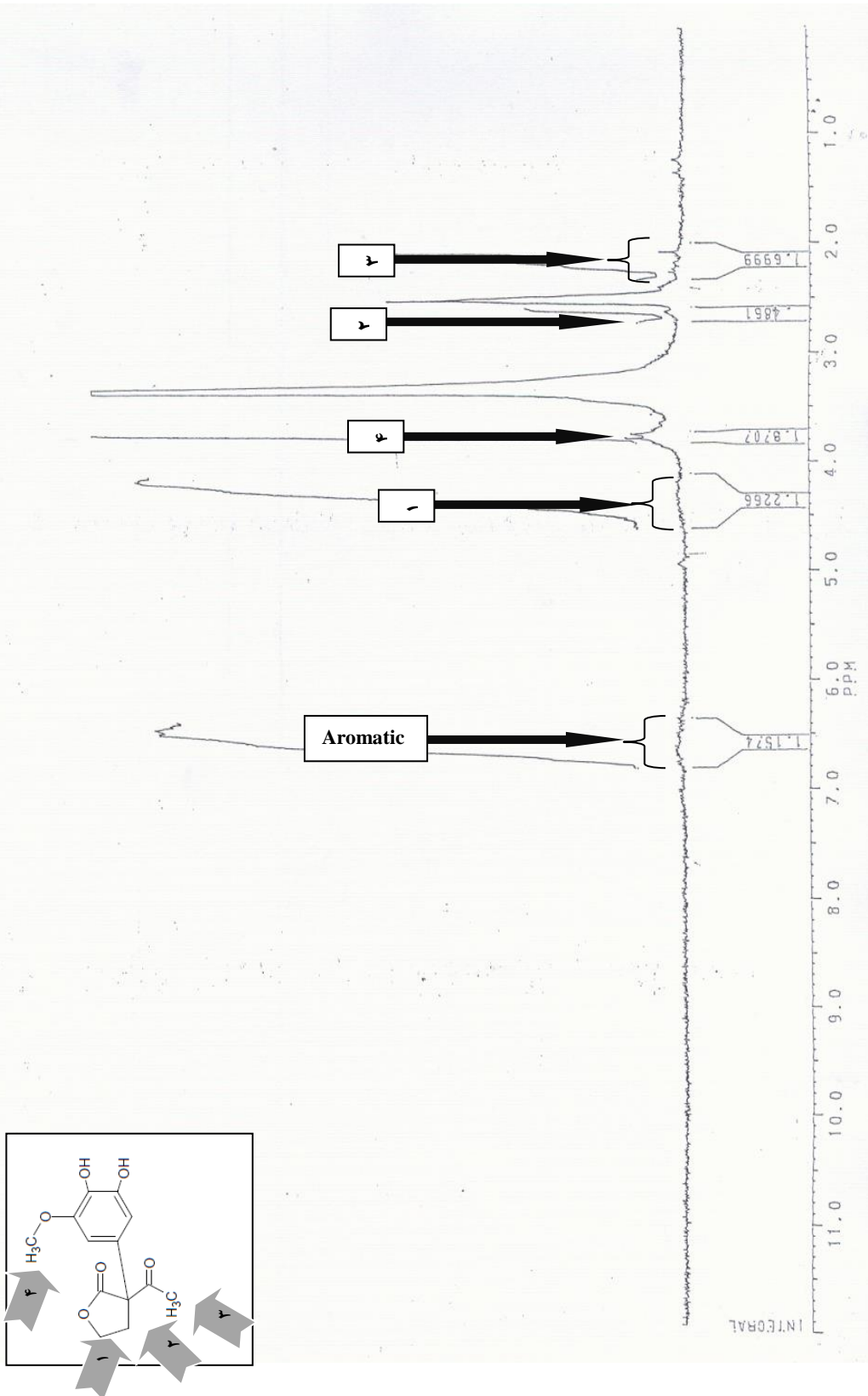
شکل (۲-۴۲) شمای کلی واکنش بین ۳- متوکسی کتکول با لاکتون



شکل (۲-۴۳) نمایش مکانیسم واکنش بین ۳-متوکسی کتکول و لاکتون



شکل (۴۴-۲) طیف مادون قرمز مربوط به محصول ۳-استیل-۳- (۴^۳) دی هیدروکسی-۵- متوکسی فیل) دی هیدروفران



شکل (۲-۳۹) طیف HNMR مربوط به محصول ۳-استیل-۵-متوکسی فنیل) دی هیدرو فوران

فصل سوم

نتیجه گیری

۳-۱- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول در حضور و غیاب ۲- استیل

گاما بوتیرولاکتون در pH های مختلف

نتایج حاصل از ولتاموگرام‌ها بیانگر آن است که کتکول در غیاب لاکتون در pH های نسبتاً اسیدی و خنثی بهترین رفتار برگشت پذیری را از خود نشان می‌دهد ولی در pH های قلیایی به دلیل انجام واکنش‌های دیمیریزاسیون و پلیمریزاسیون کتکول [۹] رفتار برگشت پذیری کمتر مشاهده می‌شود و پیک کاتدی در غیاب لاکتون کوتاه‌تر می‌شود که نشانه‌ی سرعت بالای واکنش جفت شدن کتکول‌ها می‌باشد. در $pH=6/8$ بهترین نتایج بدست می‌آید، زیرا کتکول به تنهایی رفتار برگشت پذیری خود را حفظ کرده و فقط در حضور لاکتون پیک کاتدی برگشت به میزان زیادی تقلیل می‌یابد که این امر تأیید کننده مداخله واکنش لاکتون با ارتوکینون می‌باشد (شکل ۲-۶). لذا کلیه واکنش‌ها در $pH=6/8$ انجام گشته است.

۳-۲- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول، ۳- متیل کتکول و ۳-

متوکسی کتکول در غیاب لاکتون

ولتاموگرام‌ها دارای یک دماغه آندی (A_1) و دماغه کاتدی (C_1) با نسبت جریان (I_{pc1}/I_{pa1}) تقریباً برابر با یک می‌باشند و نشان دهنده‌ی یک فرآیند ردوکس شبه برگشت پذیر مربوط به زوج ردوکس کتکول / ارتوکینون می‌باشد (شکل ۱-۱۰). به عبارت دیگر به علت کند بودن سرعت واکنش دیمیریزاسیون و پلیمریزاسیون و جفت شدن کتکول‌ها در pH مورد استفاده اثری از این واکنش‌ها دیده نمی‌شود. وجود استخلاف‌های الکترون دهنده مانند گروه‌های Me و OMe بر روی حلقه کتکول موجب بروز رفتار بهتر برگشت پذیری نسبت به کتکول و همچنین کاهش سرعت واکنش افزایش مایکل می‌شود. نتایج حاصل از ولتاموگرام‌های شکل‌های (۲-۹) و (۲-۱۰) و (۲-۱۱) بیانگر این قضیه می‌باشد که با افزایش زمان توقف در پتانسیل‌های مختلف از یک سو از میزان جریان کاتدی (C_1) کاسته شده و از طرف دیگر بر ΔE_p افزوده شده است، که نتایج مذکور را می‌توان به تشکیل پلیمر در

سطح الکتروود مربوط دانست [۹]. فرم آنیونی یا دی آنیونی کتکولها نیز می‌توانند به عنوان یک نوکلئوفیل با ارتو کینون حاصل وارد واکنش شوند.

۳-۳- نتیجه بررسی رفتار الکتروشیمیایی کتکول، ۳- متیل کتکول و ۳-

متوکسی کتکول در حضور ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون

از مقایسه شکل های (۲-۱۳) و (۲-۱۶) و (۲-۱۸) با ولتاموگرام های مربوط به کتکول، ۳- متوکسی کتکول و ۳- متیل کتکول در غیاب لاکتون، متوجه واکنش شیمیایی بین لاکتون با فرم کینونی کتکول و مشتقات آن می‌شویم، چرا که در حضور لاکتون دماغه کاتدی (C_1) کاهش یافته است. وجود استخلاف‌های الکترون دهنده همانند متیل و متوکسی بر روی حلقه کتکول موجب کند شدن واکنش همراه افزایشی می‌شود و این کند شدن واکنش از روی کاهش دماغه کاتدی (C_1) قابل تشخیص می‌باشد چرا که در حضور ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون دماغه کاتدی ۳- متیل کتکول و ۳- متوکسی کتکول نسبت به خود کتکول کاهش کمتری می‌یابد و این به معنی واکنش پذیری کمتر آن‌ها نسبت به خود کتکول می‌باشد. علت این واکنش پذیری کمتر مربوط به کاهش چگالی بار مثبت در موقعیت چهارم حلقه کتکول و آمادگی کمتر برای پذیرش نوکلئوفیل بر طبق افزایش مایکل می‌باشد. همچنین جابجایی مشاهده شده در پتانسیل دماغه آندی (A_1) کتکول و مشتقات آن در حضور لاکتون را به ترسیب محصول در سطح الکتروود و کاهش کارایی الکتروود نسبت می‌دهیم.

از مقایسه بین ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کتکول و مشتقات آن در حضور و غیاب ۲- استیل گاما بوتیرولاکتون می‌توان این طور نتیجه گرفت که واکنش افزایشی لاکتون به کتکول و مشتقات آن از سرعت بیشتری نسبت به واکنش های جانبی هیدروکسیلاسیون و دیمیریزاسیون برخوردار است. افزایش سرعت روبش پتانسیل در شرایط اخیر همچون کاهش غلظت لاکتون در محلول، سبب افزایش جریان دماغه (C_1) می‌شود شکل‌های (۲-۱۹) و (۲-۲۲) و (۲-۲۵). همچنین افزایش نسبت (I_{pc1}/I_{pa1}) با افزایش سرعت روبش پتانسیل، شکل‌های (۲-۲۰) و (۲-۲۳) و (۲-۲۶) تأیید کننده

واکنش پذیری ارتوکینون با لاکتون می‌باشد، به طوری که با افزایش سرعت روبش و در واقع کاهش درجه زمانی روبش، فرصت لازم برای انجام واکنش افزایشی ۱ و ۴ مایکل بین ارتوکینون و لاکتون از بین می‌رود و در نتیجه از ارتوکینون‌های باقی مانده در سطح الکتروود در روبش وارون پتانسیل، دماغه C_1 را که مربوط به احیای ارتوکینون به کتکول است را بوجود می‌آورند. از طرف دیگر رسم منحنی جریان آندی نسبت به مجذور سرعت روبش بر حسب سرعت روبش شکل‌های (۲-۲۱) و (۲-۲۴) و (۲-۲۷) کاهش را با افزایش سرعت روبش نشان می‌دهد که چنین رفتاری معیاری از مکانیسم EC می‌باشد [۴۱ و ۴].

منابع

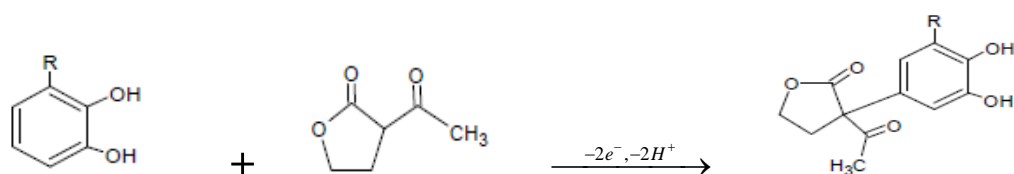
References:

- [1]. R. Ojani, J. Raoof, R. Hooseinzadeh, A. Alinezhad, **Monatsh Chem** (2009) **140:503-508**.
- [2]. L. R. Faulkner, **J. Chem. Educ.** **60** (1983) **269**.
- [3]. W. Jost, **Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.**, **3** (1964) **713**.
- [4]. A. J. Bard, "**Electrochemical Methods**", John Wiley and Sons, New York, **Chap.1** (1980).
- [5]. Crawford, L. V., and P. H. Black, **Virology**, **24**, (1964) **388**.
- [6]. Ghuysen, J. M., D. J. Tipper, and J. L. Strominger, Abstracts, **Sixth International Congress of Biochemistry**, New York (1964), p. **508**.
- [7]. L. R. Faulkner in "**Physical Methods in Modern Chemical Analysis**," Vol. 3, T. Kuwana, Ed., Academic, New York, **1983**, pp. **137-248**.
- [8]. J. Wang, "**Analytical Electrochemistry**", 2nd ed., Willey-VCH, New York, **2000**.
- [9]. D. Nematollahi, M. Malekzadeh, **Electro Anal Chem.**, **547** (2003) **191-195**.
- [10]. D. Nematollahi, M. Rafiee and L. Fotouhi, **J. Iran. Chem. Soc.**, **6** (2009) **448-476**.

۱۱. آر. گریف، آر. بیت، ال. ام. پترو و دی. پلتچر، ترجمه: سید مهدی گلایی، میر فضل اله موسوی، ۱۳۷۶، "روش‌های دستگاهی در الکتروشیمی"، دانشگاه تربیت مدرس، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس

ABSTRACT

Electrochemistry has emerged as a powerful tool for the synthesis of complex organic molecules. The investigation of electro-oxidation of catechol and its derivative show that the formed o-quinones are quite reactive. O-quinones can be attacked as the Michael acceptors by solvent, supporting electrolyte and additives to producing various compounds through the 1,4-addition Michael reaction. In this direction, the electro-oxidation of catechol has been studied in the presence of 2-Acetyl- γ -butyrolactone at pH= 6.8 (0.15 M phosphate buffer) and in the presence of water:ethanol (90:10) as solvent. The results indicate that catechol and its derivatives react with 2-Acetyl-Gama-butyrolacton under EC mechanism and give products. The cyclic voltammetry and controlled potential coulometry were selected as methods for electrochemical studies and synthesis. The product has been characterized by IR, HNMR, TLC and melting point.



R= H , Me , OMe

Cyclic Voltammetry - Michael Reaction – Catechol



دانشگاه صنعتی شاهرود

Shahrood University of Technology

**Electrochemical Synthesis of Some of Lacton
Derivatives in the Presence of Catechol
Derivatives in Aqueous Media**

Mohsen Ameri

Supervisors:

Dr. M. Arab ChamJangali

Dr. M. Bakherad

September 2011