

مطالعه تئوری و تجربی مکانیسم اکسایش الکتروشیمیایی بعضی دی هیدروکسی

بنزوئیک اسیدها در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف

هادی بیگی نژاد^{۱*}، داوود نعمت الهی^۲، صادق خزل پور^۳^۱استادیار شیمی تجزیه، دانشکده علوم پایه، دانشگاه ملایر^۲استاد شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان^۳استادیار شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۶/۰۴

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۶/۰۲

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۳/۱۴

چکیده

در این تحقیق مکانیسم اکسایش الکتروشیمیایی دو ترکیب ۲،۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید (2,5-DHBA) و ۲،۳-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید (2,3-DHBA) در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف از دو دیدگاه تئوری و تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این تحقیق با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای، ولتامتری روبش خطی، کولومتری در پتانسیل کنترل شده و تئوری چگالی دانسیته الکترون حاصل آمد. نتایج تئوری با استفاده از روش B3LYP و BP86 و همچنین پایه $6-311+g(p,d)$ بدست آمد. نتایج نشان داد به دنبال اکسایش الکتروشیمیایی ۲ الکترونی، افزایش مایکل نوکلئوفیل‌ها رخ داده و ترکیبات جدید دی هیدروکسی بنزوئیک اسید تولید می‌شوند. بررسی مکانیسم‌های مختلف اکسایش الکتروشیمیایی 2,5-DHBA و 2,3-DHBA در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف نشان داد پتانسیل اکسایش الکتروشیمیایی وابسته به ΔG_{10T} بوده و محصولات تولیدی در سطح الکتروستاتیک به ΔG_{10T} در واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی مؤخر شرکت می‌کنند. این تحقیق نشان داد مطالعه تئوری واکنشها در کنار بررسی‌های تجربی، برای تشریح مکانیسم واکنشهای الکتروشیمیایی مفید است.

کلمات کلیدی: کولومتری در پتانسیل کنترل شده، تئوری تابعی دانسیته، تغییر انرژی آزاد گیس.

۱- مقدمه

دی هیدروکسی بنزوئیک اسیدها جزء آن دسته از ترکیبات هستند که به عنوان واسطه در تهیه داروها و سنتز مواد آلی کاربرد دارند [۱-۲]. کمپلکس‌های حاصل از ۲،۳-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید (2,3-DHBA) و ۲،۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید (2,5-DHBA) به عنوان بازدارنده رادیکال‌های آزاد مورد استفاده قرار گرفته است [۴]. از 2,5-DHBA(1) به عنوان مدل برای یونیزاسیون پپتیدها، پروتئینها و کربوهیدراتها استفاده شده است [۵]. 2,3-DHBA(2) در بسیاری از واکنشهای بیولوژیک بدن انسان نقش واسطه دارد و همچنین این ترکیب به عنوان یک عامل ضد تومور مورد مطالعه قرار گرفته است [۶]. اهمیت دی هیدروکسی بنزوئیک اسیدها باعث شده است تا بسیاری از محققان به سمت مطالعه این ترکیبات گرایش داشته باشند [۷-۱۰].

با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی می‌توان انواع واکنش‌ها و مکانیسم حاکم بر آن‌ها را بررسی نمود. مزایای روش‌های الکتروشیمی باعث شده است تا تولید سنسورها و بیوسنسورها برای تعیین مقادیر کم گونه‌های بیولوژیکی به شکل گسترده استفاده گردد [۱۴-۱۱]. از روش‌های مختلف الکتروشیمی نیز در مطالعه واکنش‌های دی هیدروکسی بنزوئیک اسیدها استفاده شده و همچنین ترکیبات جدیدی از آنها سنتز گردیده است [۱۷-۱۵]. نتایج حاصل شده در سنتزهای الکتروشیمیایی نشان داد که تنها اکسایش الکتروشیمیایی یک الکتروفیل در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف مکانیسم‌های مختلف دارد، بلکه اکسایش الکتروشیمیایی الکتروفیل‌های مختلف در حضور یک نوکلئوفیل خاص نیز متفاوت می‌باشد [۱۹ و ۱۸]. بعضی از دی هیدروکسی بنزوئیک اسیدها ترکیباتی هستند که می‌توانند طی فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی به عنوان یک پذیرنده عمل کرده و در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف به محصولات مختلفی تبدیل شوند. اکسایش الکتروشیمیایی دی هیدروکسی بنزوئیک اسیدها در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف منجر به سنتز محصولات مختلفی با مکانیسم‌های مختلف شده است مانند $ECECE$, $ECEC$, ECE , EC [۱۷-۱۵]. در این تحقیق، اکسایش الکتروشیمیایی $2,5\text{-DHBA}(1)$ و $2,3\text{-DHBA}(2)$ در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در مقابل یک اکسایش الکتروشیمیایی ۲ الکترونی، افزایش مایکل نوکلئوفیل‌ها رخ داده و ترکیبات جدیدی از دی هیدروکسی بنزوئیک اسیدها تولید می‌شوند. بررسی مکانیسم‌های مختلف نشان داد اکسایش الکتروشیمیایی $2,5\text{-DHBA}(1)$ و $2,3\text{-DHBA}(2)$ در کولومتری با پتانسیل کنترل شده و در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف مکانیسم‌های مختلفی را دارد. این تحقیق بر آن است تا به این سؤال پاسخ دهد که چرا یک الکتروفیل در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف دارای مکانیسم‌های مختلفی است. تحقیقات قبلی ما نشان داد که پتانسیل اکسایش الکتروشیمیایی وابسته به ΔG_{tot} می‌باشد بطوری که هرچه ΔG_{tot} بیشتر باشد پتانسیل اکسایش آن گونه نیز مقداری مثبت تر خواهد بود [۲۰]، به عبارت دیگر ΔG_{tot} واکنش اکسایش الکتروشیمیایی تعیین می‌کند که واکنش چه مکانیسمی را دنبال کند. برای گونه‌های ۱ و ۲ با استفاده از دو روش B3LYP و BP86 و همچنین پایه 6-311+g(p,d) بدست آمد. نتایج گزارش شده در طرح‌های این تحقیق با استفاده از روش B3LYP بدست آمده است. نتایج حاصل از روش BP86 به علت کمبود فضا ارائه نشده است اما همین روند را تأیید می‌کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

مواد استفاده شده و مشتقات دی هیدروکسی بنزوئیک اسیدها از شرکت مرک آلمان تهیه شد. برای انجام بررسی‌های ولتامتری از دستگاه میکروآتولب استفاده شد. همچنین در بررسی‌های ولتامتری از الکتروکربن شیشه‌ای (GC) با قطر مقطع ۱/۸ میلی متر ساخت شرکت آذر الکتروکود به عنوان الکتروکود کار، از سیم پلاتین ساخت کارخانه متروهم به عنوان الکتروکود مخالف و از الکتروکود

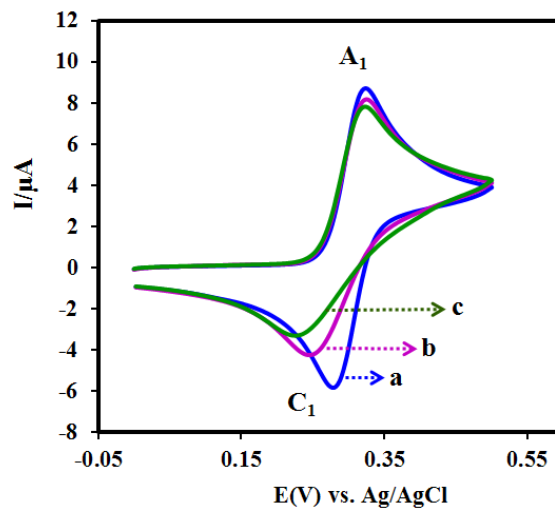
ساخت کارخانه متروهم به عنوان الکتروود شاهد استفاده شد. برای تهیه بافرهای مورد نظر از رابطه‌ی هندرسن-هسل باخ استفاده شد و سپس توسط pH متر با دقت ۰/۱، pH بافرهای مورد نظر اندازه‌گیری و تنظیم گردید. همچنین در الکتروستنز از ۴ میلی‌گرافیتی با مساحت 31 cm^2 به عنوان آند استفاده شد.

۲-۲- محاسبات کامپیوتری

حالت بهینه‌ی تمام گونه‌ها با روش‌های B3LYP و BP86 و پایه 6-311+g (p,d) با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۳ بدست آمد [۲۱]. همچنین فرکانس‌های ارتعاشی برای تمام گونه‌ها نیز با روش‌های بیان شده بدون داشتن فرکانس منفی بدست آمد. ساختارهای مولکول‌ها ابتدا با نرم افزار Hyperchem 5.02 بهینه شده و سپس از آن‌ها به عنوان فایل ورودی نرم افزار گوسین استفاده شد. با استفاده از روش CPCM و با استفاده از کلید واژه SCFVAC انرژی آزاد گیبس در فاز محلول بدست آمد. مقادیر $\Delta G^0(\text{g}, \text{H}^+) = -6.22 \text{ kcal/mol}$ و $\Delta G^0(\text{s}, \text{H}^+) = -262.5 \text{ kcal/mol}$ برای یون H^+ در محاسبات مورد استفاده قرار گرفته شد [۲۰].

۳- بحث و نتیجه گیری

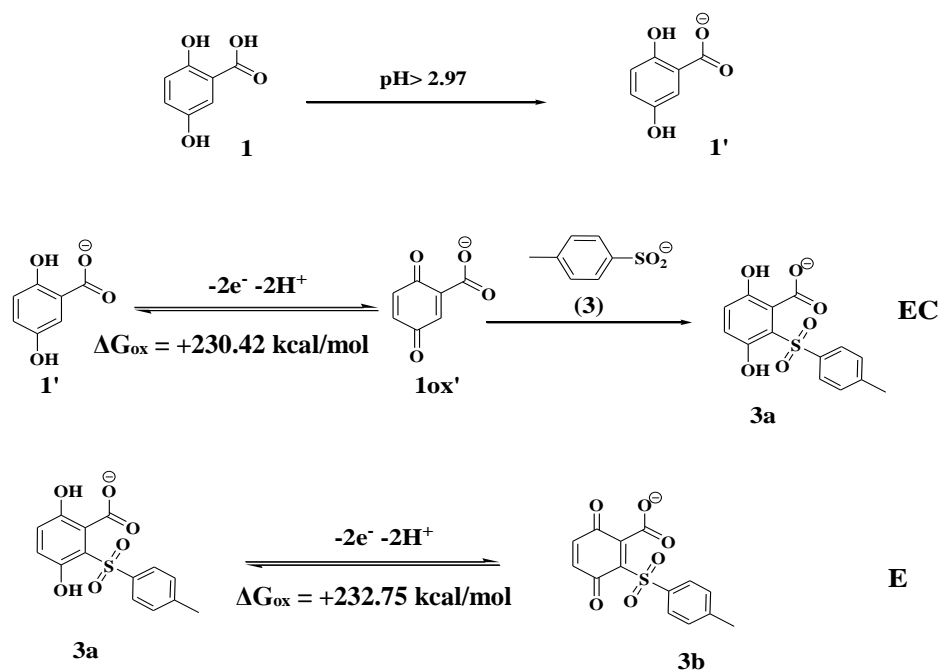
شکل ۱ منحنی a ولتاموگرام چرخه‌ای را برای محلول یک میلی‌مولار از 2,5-DHBA در بافر استات ($\text{pH} = 5/0$) نشان می‌دهد. ولتاموگرام یک پیک آندی A_1 و یک پیک کاتدی C_1 را به ترتیب در پتانسیلهای ۰/۳۱ و ۰/۲۷ نشان می‌دهد. پیک آندی A_1 مربوط است به اکسایش (1) 2,5-DHBA به پارابنزوکینون مربوطه (1ox) و پیک کاتدی C_1 مربوط است به کاهش 1ox به 1 (طرح ۱). نسبت پیک کاتدی به پیک آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) به یک نزدیک است، این رفتار بدین معنی است که 1ox در این شرایط و در بازه‌ی زمانی ولتامتری چرخه‌ای پایدار می‌باشد. با استفاده از روشهای ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری در پتانسیل کنترل شده، اکسایش الکتروشیمیایی (1) 2,5-DHBA در حضور پارا تولوئن سولفونیک اسید (TSA) مورد بررسی قرار گرفت. ولتاموگرام‌های b و c در شکل ۱ به ترتیب مربوط هستند به محلول یک میلی‌مولار (1) 2,5-DHBA در حضور ۲ و ۴ میلی‌مولار (3) TSA می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود به موازات افزایش غلظت TSA ارتفاع پیک C_1 کاهش یافته است. این کاهش به این دلیل است که پارابنزوکینون (1ox) تولید شده در سطح الکتروود با نوکلئوفیل (3) TSA واکنش داده و غلظت آن در سطح الکتروود کاهش یافته و در نتیجه ارتفاع پیک کاتدی نیز کاهش می‌یابد. با تغییر سرعت روبش پتانسیل، نشان داده شد که نسبت پیک کاتدی به آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) افزایش می‌یابد. علت این رفتار نیز مربوط است به زمان واکنش بین 1ox و 3، به طوری که با افزایش سرعت روبش زمان انجام واکنش هم‌وزنی کاهش می‌یابد.



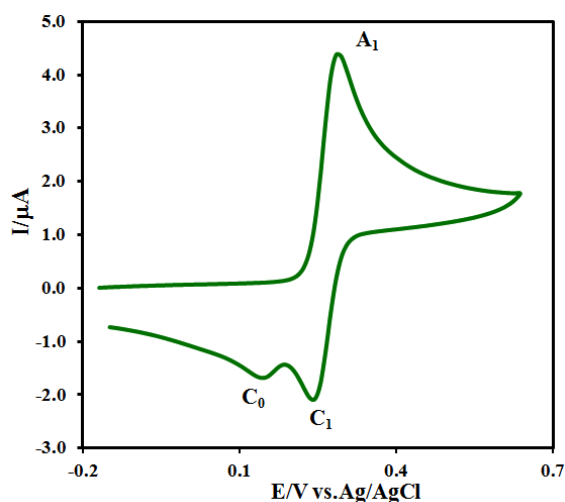
شکل ۱) ولتاموگرام چرخه ای 2,5-DHBA در حضور: (a) ۰، (b) ۱ و (c) ۴ میلی مولار از TSA، سرعت روبش برابر با ۲۵ میلی ولت بر ثانیه

با استفاده از کولومتری در پتانسیل کنترل شده ۸۰ میلی لیتر از محلول حاوی بافر استات (pH=۵/۵) که حاوی ۰/۵ میلی مول از (1) 2,5-DHBA و ۰/۵ میلی مول از TSA(3) نیز بود، در پتانسیل ۰/۲۸ ولت الکترولیز شده و پیشرفت آن با ولتامتری چرخه ای دنبال گردید. نتایج نشان داد به موازات پیشرفت الکترولیز ارتفاع پیک A_1 کاهش یافته و پس از مصرف تقریباً ۲ الکترون به ازاء هر مولکول از 1، پیک A_1 تقریباً حذف می شود. با استفاده از نتایج ولتامتری و کولومتری حاصل شده و همچنین با استفاده از تجربیات گذشته در اکسایش گونه های مختلف در حضور TSA(3) [۲۲ و ۲۰] می توان نتیجه گرفت 1ox تولید شده در اثر واکنش با 3 و طی یک مکانیسم EC به 3a به عنوان محصول نهایی تبدیل می شود (طرح ۱). شایان ذکر است با توجه به اینکه ثابت تفکیک اسیدی ترکیب (1) 2,5-DHBA برابر ۲/۹۷ می باشد و نظر به اینکه مطالعات انجام شده در pH های بالاتر از ۲/۹۷ می باشد، در نتیجه چه در طرح های رسم شده و چه در محاسبات کامپیوتری ساختار آنیونی (1') مورد استفاده قرار گرفت.

با استفاده از روشهای ولتامتری چرخه ای و کولومتری در پتانسیل ثابت، اکسایش الکتروشیمیایی (1) 2,5-DHBA در حضور ایندول (4) به عنوان نوکلئوفیل مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۳ ولتاموگرام محلول حاوی بافر استات (pH=۵/۰) که نسبت به (1) 2,5-DHBA و هم چنین ایندول (4) یک میلی مولار است را نشان می دهد. ولتاموگرام یک پیک آندی A_1 و دو پیک کاتدی C_0 و C_1 را نشان می دهد. پیک آندی A_1 مربوط است به اکسایش (1) 2,5-DHBA به پارابنزوکینون مربوطه (1ox) و پیک کاتدی C_1 مربوط است به کاهش 1ox به 1 (طرح ۲). نسبت پیک کاتدی به پیک آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) برابر واحد نبوده و مقدار آن نیز با کاهش سرعت روبش کاهش می یابد. این رفتار نشان دهنده ناپایداری 1ox تولید شده در سطح الکتروود و در بازه زمانی ولتامتری چرخه ای است. پیک کاتدی C_0 نیز به کاهش محصول تولیدی در سطح الکتروود مربوط می باشد.



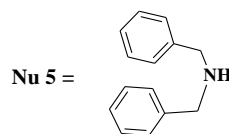
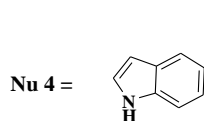
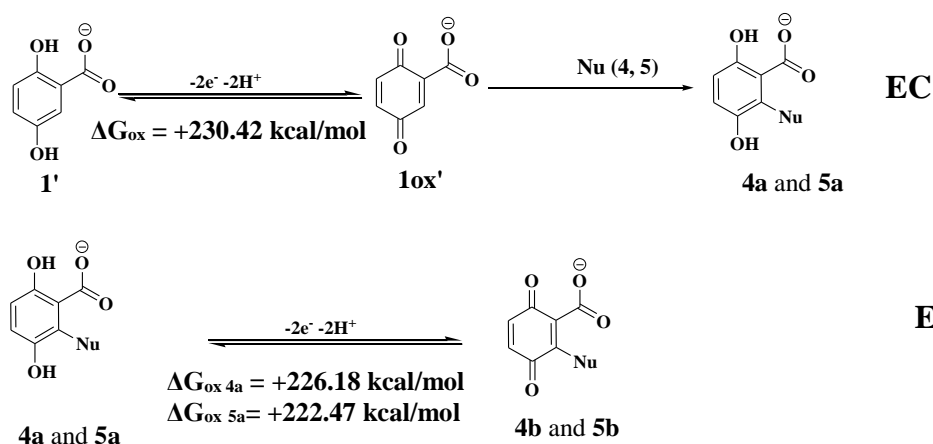
طرح (۱) مکانیسم اکسایش (1) 2,5-DHBA در حضور (3) TSA



شکل (۲) ولتاموگرام چرخه ای 2,5-DHBA در حضور ۱ میلی مولار از ایندول، سرعت روبش برابر با ۲۵ میلی ولت بر ثانیه

۸۰ میلی لیتر از محلول حاوی بافر استات (pH=۵/۵) که حاوی ۰/۲۵ میلی مول از (1) 2,5-DHBA و ۰/۲۵ میلی مول از ایندول (4) نیز بود، در پتانسیل ۰/۲۸ ولت و با استفاده از کولومتری در پتانسیل کنترل شده الکترولیز شد. دنبال کردن پیشرفت کولومتری با ولتامتری چرخه ای نشان داد ارتفاع پیک A_1 کاهش یافته و پس از مصرف تقریباً ۴ الکترون به ازاء هر مولکول از 1، پیک A_1 حذف می گردد. نتایج حاصل از ولتامتری، کولومتری و محصول سنتز شده از اکسایش 1 در حضور 4 به ما این امکان را می دهد که مکانیسم طرح ۲ را پیشنهاد دهیم. بر مبنای این طرح 1ox تولید شده با 4 واکنش داده و تبدیل به 4a می شود، گونه 4a در شرایط آزمایش اکسید شده و به 4b که عنوان محصول نهایی تبدیل می شود [۱۵]. به عبارت دیگر محصول طی یک

مکانیسم *ECE* تولید می‌شود. پیک C_0 در شکل ۳ مربوط است به کاهش 4b به 4a در سطح الکتروود. همچنین اکسایش (1) 2,5-DHBA در حضور دی بنزیل آمین (5) مطالعه شده و نشان داده شد، مشابه اکسایش در حضور ایندول (4)، محصول 5b نیز طی یک مکانیسم *ECE* تولید می‌گردد [۲۳] (طرح ۲). مقایسه نتایج حاصل از اکسایش 1' در حضور سه نوکلئوفیل گفته شده نشان می‌دهد نتیجه اکسایش در حضور 3 متفاوت از نتایج در حضور 4 یا 5 می‌باشد.



(طرح ۲) مکانیسم اکسایش (1) 2,5-DHBA در حضور ایندول (4) و دی بنزیل آمین (5)

برای بررسی اینکه چرا مکانیسم های اکسایش الکتروشیمیایی گفته شده با هم متفاوت است از محاسبات کامپیوتری کمک گرفته شد. معادله ۱ ارتباط بین تغییر انرژی آزاد گیبس و پتانسیل سلول را نشان می‌دهد.

$$\Delta G = -nFE_{cell} \longrightarrow \Delta G = -nF(E_c - E_a) \quad (1)$$

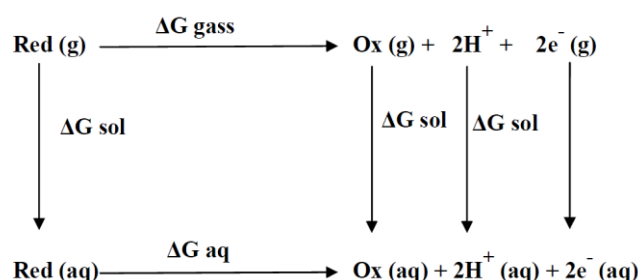
در آند گونه‌های مورد بررسی اکسید شده و در کاتد آب کاهش پیدا می‌کند، می‌توان در حالت مقایسه‌ای، پتانسیل آب را در شرایط برابر برای گونه‌های مختلف یکسان در نظر گرفت. از آنجا که پتانسیل اکسایش گونه‌ها (E_a) متغیر است می‌توان معادله ۲ را نوشت:

$$\Delta G = K + nFE_a \quad (2)$$

در این رابطه K یک ثابت است و n تعداد الکترون، F ثابت فاراده و E_a پتانسیل اکسایش گونه های مختلف در آند است. می‌توان نتیجه گرفت که هر چه ΔG اکسایش الکتروشیمیایی بیشتر باشد پتانسیل اکسایش الکتروشیمیایی نیز مثبت‌تر خواهد بود و برعکس هر چه ΔG کمتر باشد پتانسیل اکسایش نیز کمتر خواهد بود. با استفاده از محاسبات کامپیوتری و با استفاده از روش‌های B3LYP و BP86 و پایه 6-311+G (p,d)، بر اساس آنچه که در طرح ۳ نشان داده شده است (چرخه بورن-هابر)،

ΔG_{tot} اکسایش الکتروشیمیایی برای هرگونه بدست آمد. جمع تغییرات انرژی آزاد گیبس در شرایط گازی و محلول است (رابطه ۳).

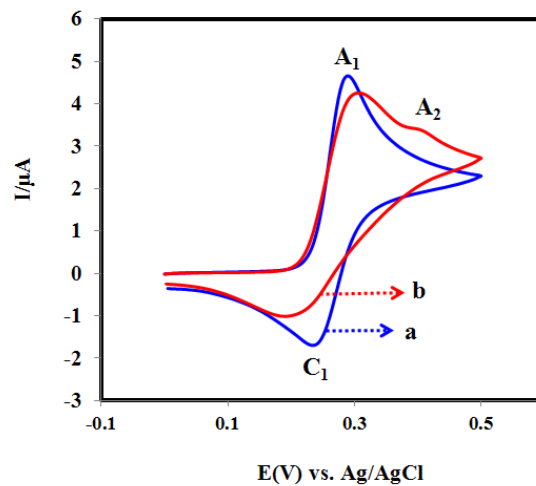
$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{ox(gass)} - \Delta G_{red(gass)} + \Delta G_{sol} \quad (۳)$$



طرح ۳) چرخه بورن-هابر استفاده شده برای بدست آوردن ΔG_{tot} اکسایش الکتروشیمیایی.

ΔG_{tot} برای 1' و گونه های 3a-5a محاسبه شده و در طرح های ۱ و ۲ نشان داده شد. همانطور که مشاهده می شود ΔG_{tot} برای اکسایش الکتروشیمیایی 3a بیشتر از ΔG_{tot} مربوطه برای 1' می باشد. بیشتر بودن ΔG_{tot} منجر به مثبت تر شدن پتانسیل اکسایش 3a در کولومتری با پتانسیل کنترل شده می گردد و محصول 3a طی مکانیسم EC تولید می گردد. اما همانطور که در طرح ۲ نیز نشان داده شده است ΔG_{tot} برای اکسایش الکتروشیمیایی 4a و 5a کمتر از ΔG_{tot} برای 1' است در نتیجه پتانسیل اکسایش هر دو گونه 4a و 5a کمتر از 1' گردیده و هر دو گونه در پتانسیل الکترولیز اکسید می شوند و در نهایت محصول 4b و 5b طی مکانیسم ECE تولید می گردند.

شکل ۴ منحنی a ولتاموگرام چرخه ای را برای محلول یک میلی مولار از ۲،۳-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید (2,3-DHBA) در بافر استات (pH= ۷/۰) نشان می دهد. ولتاموگرام یک پیک آندی A_1 و یک پیک کاتدی C_1 را به ترتیب در پتانسیلهای ۰/۳۱ و ۰/۲۷ ولت نشان می دهد. پیک آندی A_1 مربوط است به اکسایش (2) 2,3-DHBA به پارابنزوکینون مربوطه (2ox) و پیک کاتدی C_1 مربوط است به کاهش 2ox به (۴) 2. نسبت پیک کاتدی به پیک آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) به یک نزدیک است، این رفتار بدین معنی است که 2ox در این شرایط و در بازه ی زمانی ولتامتری چرخه ای پایدار می باشد. با استفاده از روشهای ولتامتری چرخه ای و کولومتری در پتانسیل کنترل شده، اکسایش الکتروشیمیایی (2) 2,3-DHBA در حضور پارا تولوئن سولفینیک اسید (TSA) مورد بررسی قرار گرفت.



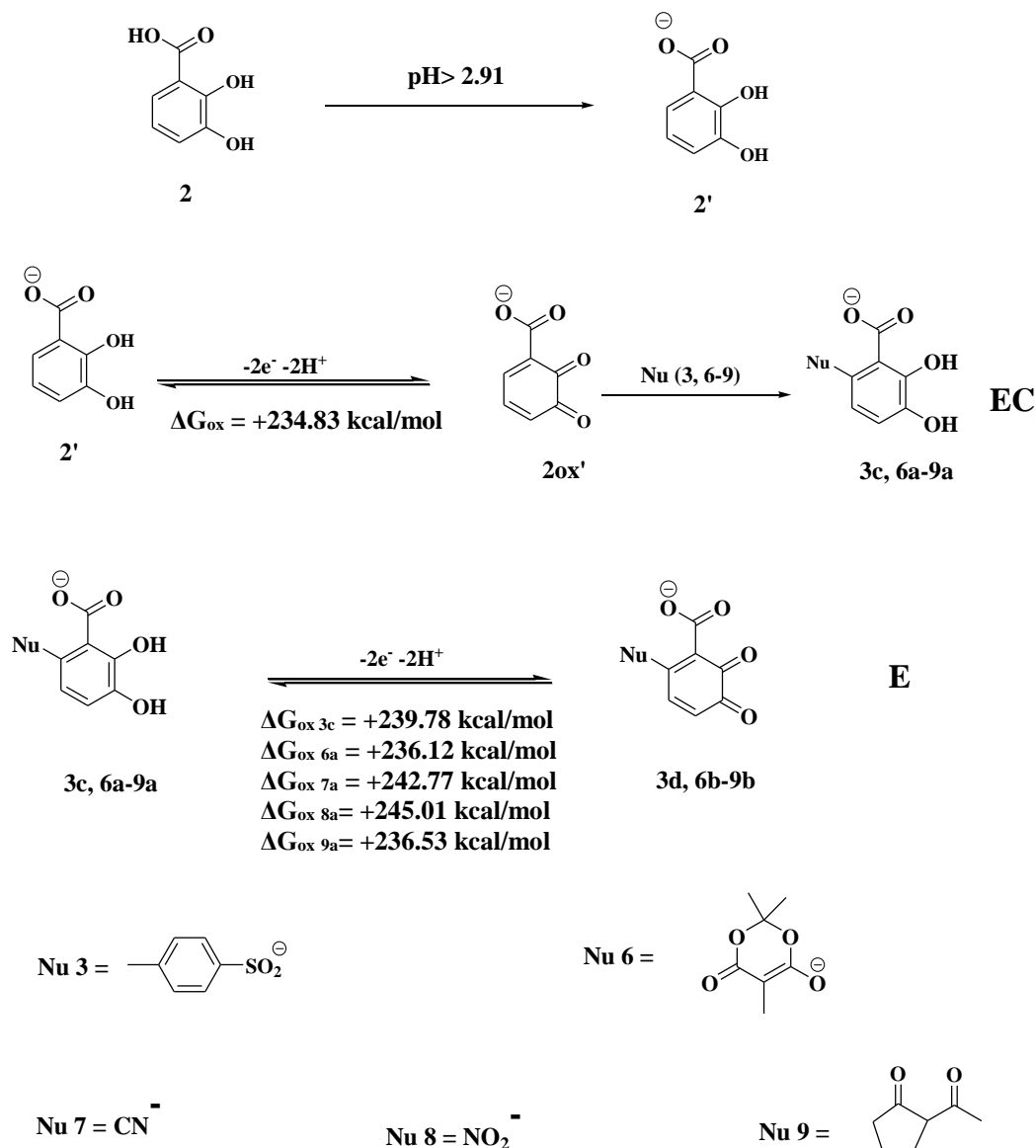
شکل ۳) ولتاموگرام چرخه ای 2,3-DHBA در حضور: a) ۰ و b) ۱ میلی مولار از TSA، سرعت روبش برابر با ۲۵ میلی ولت بر ثانیه ولتاموگرام b در شکل ۴ مربوط است به محلول یک میلی مولار 2' در حضور ۰/۱ میلی مولار پارا تولوئن سولفونیک اسید (TSA). همان طور که مشاهده می شود ارتفاع پیک C₁ کاهش یافته و یک پیک A₂ و در پتانسیل های مثبت تر ظاهر می گردد. ولتاموگرامهای بدست آمده در حضور غلظتهای مختلف نوکلئوفیل نشان داد که با افزایش غلظت (3) TSA، نسبت پیک کاتدی به آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) کاهش می یابد. با تغییر سرعت روبش پتانسیل، اطلاعات بیشتری به دست آمد و نشان داده شد که افزایش سرعت روبش بر روی نسبت پیک کاتدی به آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) اثر معکوس دارد به طوری که با افزایش سرعت روبش، نسبت پیک کاتدی به آندی افزایش می یابد.

با استفاده از شواهد زیر می توان نتیجه گرفت اورتوبنوزو کینون تولیدی (2ox) با (3) TSA وارد واکنش شیمیایی می شود:

(۱) ظهور پیک A₂ در پتانسیل های مثبت تر نسبت به A₁.

(۲) در حضور نوکلئوفیل نسبت پیک کاتدی به پیک آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) کمتر از یک بوده و با افزایش سرعت روبش افزایش می یابد.

(۳) با افزایش غلظت نوکلئوفیل (3) TSA، نسبت I_{pC1}/I_{pA1} کاهش می یابد که نشان دهنده ی افزایش واکنش پذیری 2ox با افزایش غلظت نوکلئوفیل است. این واکنش طبیعی است چرا که واکنش افزایشی نوکلئوفیل یک واکنش مرتبه دوم و وابسته به غلظت گونه ها می باشد.

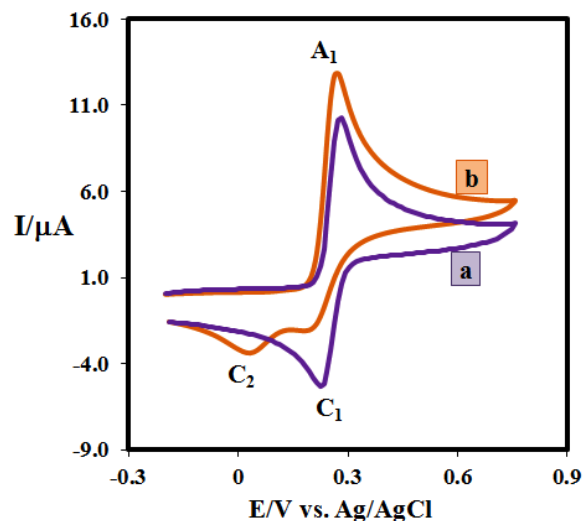


طرح (۴) مکانیسم اکسایش (1) 2,3-DHBA در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف

۸۰ میلی لیتر از محلول بافر فسفات (pH=۷/۰) که حاوی ۰/۵ میلی مول از 2,3-DHBA (2) و ۰/۵ میلی مول از TSA (3) بود، با استفاده از کولومتری در پتانسیل کنترل شده (در پتانسیل ۰/۲۶ ولت) الکترولیز شده و پیشرفت آن با ولتامتری چرخه ای دنبال گردید. نتایج نشان داد پس از مصرف تقریباً ۲ الکترون به ازاء هر مولکول از 2، پیک A₁ تقریباً حذف می‌شود. نتایج ولتامتری و کولومتری انجام شده و همچنین تجربیات گذشته ما در مطالعه اکسایش الکتروشیمی کتکولها در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف [۲۰ و ۲۲] این امکان را به ما می‌دهد که طرح ۴ را برای اکسایش الکتروشیمیایی (2) 2,3-DHBA در حضور TSA(3) پیشنهاد دهیم. به عبارت دیگر 2ox تولید شده در اثر واکنش با 3 و طی یک مکانیسم EC به 3c به عنوان محصول نهایی تبدیل می‌گردد (طرح ۴). مطالعات مشابهی برای اکسایش الکتروشیمیایی (2) 2,3-DHBA در حضور متیل ملدرام اسید، یون سیانید،

یون نیتريت و استیل سیکلو پنتانون نیز انجام شد. نتایج حاصله نشان داد محصول نهایی اکسایش الکتروشیمیایی 2 در حضور این نوکلئوفیلها نیز طی مکانیسم EC بوجود می آید [۱۷، ۱۶، ۲۲ و ۲۴]. با توجه به اینکه ثابت تفکیک اسیدی ترکیب (2) 2,3-DHBA برابر ۲/۹۱ می باشد [۲۵] و نظر به اینکه مطالعات انجام شده در pH های بالاتر از ۲/۹۱ می باشد در نتیجه چه در طرح های رسم شده و چه در محاسبات کامپیوتری ساختار آنیونی (2') مورد استفاده قرار گرفت. ΔG_{tot} برای 2' و گونه های 3c و 6a-9a محاسبه گردید که در طرح ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود ΔG_{tot} برای اکسایش الکتروشیمیایی محصولات 3c و 6a-9a بیشتر از ΔG_{tot} مربوطه برای 2' می باشد. این بیشتر بودن ΔG_{tot} منجر به مثبت تر شدن پتانسیل اکسایش محصولات 3c و 6a-9a در کولومتری با پتانسیل کنترل شده گشته و محصولات ذکر شده طی مکانیسم EC تولید می گردند.

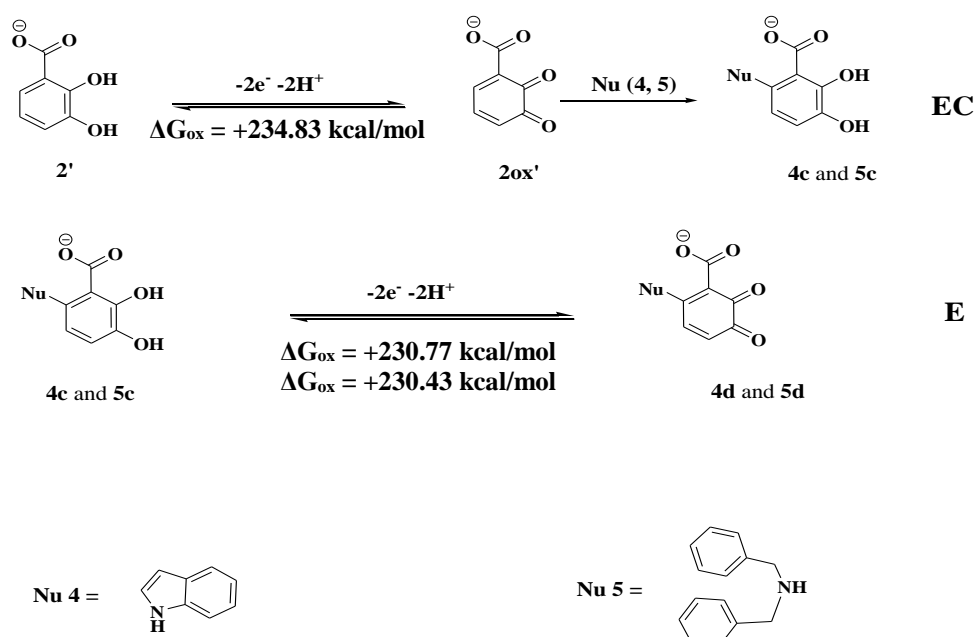
اکسایش الکتروشیمیایی (2) 2,3-DHBA در حضور دی بنزیل آمین مورد مطالعه قرار گرفت. ولتاموگرام b در شکل ۵ مربوط است به محلول یک میلی مولار (2) 2,3-DHBA در حضور یک میلی مولار دی بنزیل آمین (5).



شکل ۴) ولتاموگرام چرخه ای 2,3-DHBA در حضور: (a) و (b) ۱ میلی مولار از دی بنزیل آمین، سرعت روبش برابر با ۲۵ میلی ولت بر ثانیه

همان طور که مشاهده می شود ارتفاع پیک C_1 کاهش یافته و یک پیک C_2 در پتانسیل های منفی تر ظاهر می گردد. افزایش ارتفاع پیک آندی A_1 ، کاهش نسبت پیک کاتدی به پیک آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) در اثر افزودن دی بنزیل آمین و ظهور پیک کاتدی C_2 نشانه هایی هستند مبنی بر اینکه 2ox طی یک واکنش افزایشی با دی بنزیل آمین (5) واکنش داده و غلظت آن در سطح الکتروود کاهش می یابد. پیک C_2 نیز مربوط به کاهش محصول تولید شده در سطح الکتروود می باشد. الکتروولیز ۸۰ میلی لیتر محلول مخلوط بافر فسفات (pH= ۷/۰) و استونیتریل با نسبت حجمی (۱۰:۹۰) که حاوی 2,3-DHBA و دی بنزیل آمین (5) بود در پتانسیل ۰/۳ ولت با استفاده از کولومتری با پتانسیل کنترل شده انجام گردید. ولتاموگرامهای گرفته شده در حین آزمایش

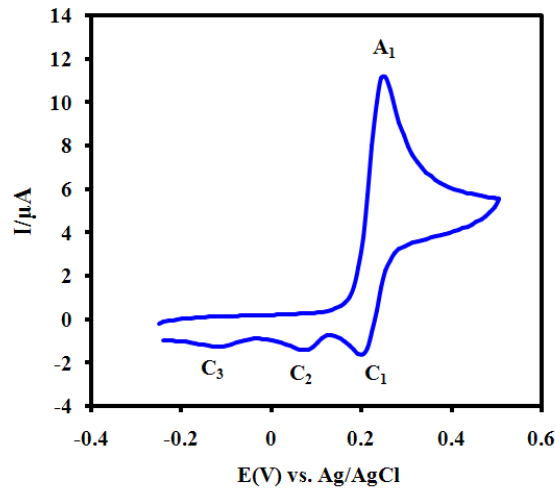
نشان داد پس از مصرف ۴ الکترون به ازاء هر مولکول از ۲ الکترولیز به اتمام رسید. با استفاده از نتایج حاصله و محصول استخراج شده از الکترولیز [۲۳] می‌توان نتیجه گرفت محصول 5d طی یک مکانیسم *ECE* تولید می‌گردد (طرح ۶). همانطور که در طرح ۶ نشان داده شده است 2ox تولید شده در سطح الکتروود با نوکلئوفیل 5 واکنش داده و گونه واسطه 5c تولید می‌شود. در شرایط آزمایش مجدد اکسید شده و به 5d به عنوان محصول نهایی تبدیل می‌گردد. محاسبات کامپیوتری نشان داد که ΔG_{Tot} برای اکسایش الکتروشیمیایی 5c کمتر از ΔG_{Tot} مربوطه برای 2' می‌باشد، در نتیجه پتانسیل اکسایش 5c کمتر از 2' بوده و در کولومتری با پتانسیل کنترل شده، اکسید شده و محصول نهایی 5d طی مکانیسم *ECE* تولید می‌گردد.



طرح ۵) مکانیسم اکسایش (2) 2,3-DHBA در حضور ایندول (4) و دی بنزیل آمین (5)

شکل ۷ ولتاموگرام چرخه‌ای برای محلول یک میلی‌مولار از 2,3-DHBA در بافر فسفات (pH= ۷/۰) در حضور یک میلی‌مولار ملدرام اسید (10) را نشان می‌دهد. ولتاموگرام یک پیک آندی A_1 و سه پیک کاتدی C_1 ، C_2 ، C_3 را به ترتیب در پتانسیلهای ۰/۳۱ و ۰/۲۷ و ۰/۳۱ نشان می‌دهد. پیک آندی A_1 مربوط است به اکسایش (2) 2,3-DHBA به پارابنزوکینون مربوطه (2ox) و پیک کاتدی C_1 مربوط است به کاهش 2ox به 2 (طرح ۵). همانطور که مشاهده می‌شود در حضور نوکلئوفیل نسبت پیک کاتدی به پیک آندی ($I_{\text{PC1}}/I_{\text{PA1}}$) کمتر از یک می‌باشد. تغییر سرعت روبش نشان داد مقدار $I_{\text{PC1}}/I_{\text{PA1}}$ با کاهش سرعت روبش کاهش می‌یابد. این رفتار نشان‌دهنده ناپایداری 2ox تولید شده در سطح الکتروود و در بازه‌ی زمانی ولتامتری چرخه‌ای است. دو پیک کاتدی C_2 و C_3 نیز به کاهش محصولات تولیدی در سطح الکتروود مربوط می‌باشد. ۸۰ میلی لیتر محلول مخلوط بافر فسفات (pH= ۷/۰) که حاوی (2) 2,3-DHBA و ملدرام اسید (10) بود در پتانسیل ۰/۲۸ ولت با استفاده از کولومتری با پتانسیل کنترل شده انجام شد. پیشرفت واکنش با ولتامتری چرخه ای دنبال شد. نتایج نشان داد پس از مصرف ۶ الکترون به

ازاء هر مولکول از 2، الکترولیز به اتمام رسید. نتایج حاصله از ولتامتری، کولومتری و محصول استخراج شده از الکترولیز این امکان را می‌دهد که طرح ۷ برای اکسایش 2 در حضور ملدرام اسید (10) پیشنهاد گردد.



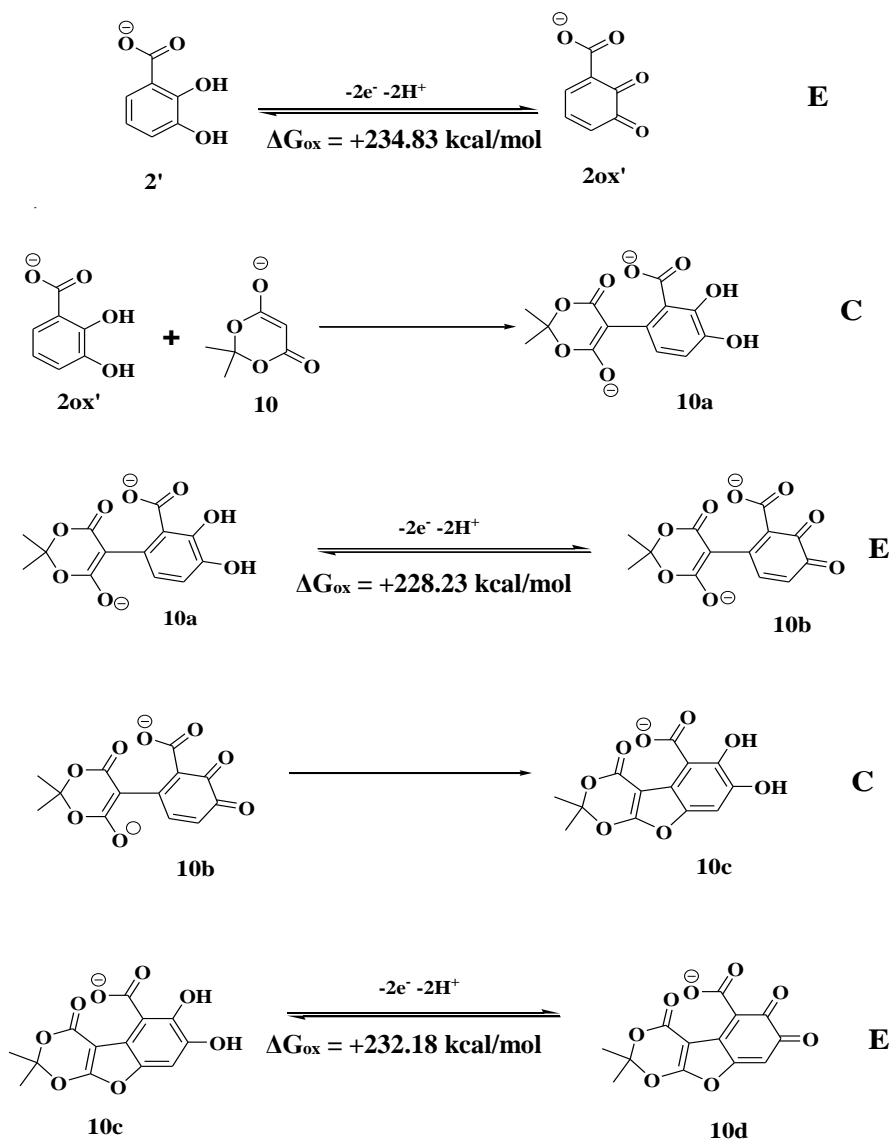
شکل ۵) ولتاموگرام چرخه ای 2,3-DHBA در حضور ۱ میلی مولار از ملدرام اسید، سرعت روبش = ۲۵ میلی ولت بر ثانیه

همانطور که در این طرح مشاهده می‌شود 20x تولید شده در سطح الکتروود با نوکلئوفیل 10 واکنش داده و گونه واسطه 10a تولید می‌شود. گونه 10a اکسید شده و طی یک واکنش افزایشی درون مولکولی تبدیل به 10c می‌گردد. در شرایط آزمایش 10c نیز اکسید شده و به 10d که محصول نهایی است تبدیل می‌گردد [۱۶]. محاسبات کامپیوتری نشان داد که ΔG_{tot} برای اکسایش الکتروشیمیایی 10a و 10c کمتر از ΔG_{tot} مربوطه برای 2' بوده که باعث می‌شود تا پتانسیل اکسایش این دو گونه از پتانسیل اکسایش 2' کمتر بوده و در کولومتری با پتانسیل کنترل شده اکسید گشته و در نهایت محصول نهایی 10c طی مکانیسم ECECE تولید می‌گردد.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق مکانیسم اکسایش الکتروشیمیایی دو ترکیب 2,5-DHBA(1) و 2,3-DHBA(2) در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف بررسی و مکانیسم اکسایش‌های آنها از دو دیدگاه تئوری و تجربی مورد مطالعه قرار گرفت. در این تحقیق تلاش شد تا به این سؤال پاسخ داده شود که چرا یک الکتروفیل در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف دارای مکانیسم‌های مختلفی است. بدین منظور اکسایش الکتروشیمیایی 2,5-DHBA(1) در حضور پارا تولوئن سولفونیک اسید (3) و ایندول (4) و همچنین اکسایش الکتروشیمیایی 2,3-DHBA(2) در حضور متیل ملدرام اسید، یون سیانید، یون نیتريت، استیل سیکلو پنتانون و ملدرام اسید به عنوان نوکلئوفیل مورد مطالعه قرار گرفت. با استفاده از محاسبات کامپیوتری و با استفاده از روش B3LYP و BP86 و همچنین پایه 6-311+g (p,d) تمام گونه‌های مورد مطالعه بدست آمد. مطالعات انجام شده نشان داد پتانسیل اکسایش

الکتروشیمیایی وابسته به ΔG_{tot} بوده و محصولات تولیدی در سطح الکترود بسته به ΔG_{tot} در واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی مؤخر شرکت می‌کنند. این تحقیق نشان داد مطالعه تئوری واکنشها در کنار بررسی‌های تجربی، برای تشریح مکانیسم واکنشهای الکتروشیمیایی مفید است.



طرح ۶) مکانیسم اکسایش (2) 2,3-DHBA در حضور ملدرام اسید (10)

۵- مراجع

- [1] V.P. Kotsaki-Kovatsi, A.J. Vafiadou, G. Koehler-Samuilidou and A. Kovatsis, *Vet. Hum. Toxicol.* **39**, (1997) 211.
- [2] R.H. Lima Leite, P. Cognet, A.M. Wilhelm and H. Delmas, *J. Appl. Electrochem.* **33**, (2003) 693.
- [4] C. Litos, A. Terzis, C. Raptopoulou, A. Rontoyianni and A. Karaliota, *Polyhedron* **25**, (2006) 1337.
- [5] D. M. Price, S. Bashir and P. R. Derrick, *Thermochim. Acta* **327**, (1999) 167.

- [6] W.P. Griffith, H.I.S. Nogueira, B.C. Parkin, R.N. Sheppard, A.J.P. White and D.J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1995) 1775.
- [7] H.K. Chae, W.G. Klemperer and T.A. Marquart, *Coordin. Chem. Rev.* **128**, (1993) 209.
- [8] S. Vecchio, B. Brunetti, *Thermochim. Acta* **515**, (2011) 84.
- [9] D. Orhon, E. U. Cokgor, T. Katipoglu, G. Insel and O. Karahan, *Bioresource Technology* **101**, (2010) 2665.
- [10] C. Litos, V. Aletras, D. Hatzipanayioti, M. Kamariotaki and A. Lymberopoulou-Karaliota, *Inorg. Chim. Acta* **360**, (2007) 2321.
- [11] H. Karimi-Maleh, A. L. Sanati, V. K. Gupta, M. Yoosefian, M. Asif, A. Bahari, *Sensors and Actuators B* **204**, (2014) 647.
- [12] H. Karimi-Maleh, M. Moazampour, A. A. Ensafi, S. Mallakpour, M. Hatami, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21**, (2014) 5879.
- [۱۳] عربعلی، وحید، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۰ (۱۳۹۵) ص ۹.
- [۱۴] حسنی نژاد درزی، سید کریم؛ شجیع، فرشاد، مجله شیمی کاربردی، شماره ۴۳ (۱۳۹۶) ص ۱۲۱.
- [15] D. Nematollahi, S. Dehdashtian, A. Niazi, *J. Electroanal. Chem.* **616**, (2008) 79.
- [16] D. Nematollahi, H. Shayani-jam, *J. Org. Chem.* **73**, (2008) 3428.
- [17] D. Nematollahi, M. Alimoradi, S. Waqif-Husainc, *Electroanalysis* **16**, (2004) 1359.
- [18] A. Amani, D. Nematollahi, *J. Org. Chem.* **77**, (2012) 11302.
- [19] D. Nematollahi, E. Tammari, *J. Org. Chem.* **70**, (2005) 7769.
- [20] H. Beiginejad, D. Nematollahi, M. Bayat, F. Varmaghani and A. Nazaripour, *J. Electrochem. Soc.* **160**, H693 (2013).
- [21] M. J. Frisch et al., Gaussian 03, revision B. 04, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA (2003).
- [22] D. Nematollahi, A. Ariapad, M. Rafiee, *J. Electroanal. Chem.* **602**, (2007) 37.
- [23] D. Nematollahia, M. Hesaria, S. S. Hosseiny-Davarani, *ARKIVOC* **x**, (2006) 129.
- [24] D. Nematollahi, M. Alimoradi, S. Waqif Husain, *Electrochim. Acta* **51**, (2006) 2620.
- [25] S. Yannai, *Dictionary of food compounds*, 2nd edn (2010). CRC Press, Boca Raton.