

اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول در حضور ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول ها و سنتز مشتقات جدید ارگانوسولفور

آمنه امانی*^۱، سارا ترابی^۲

^۱دانشگاه بوعلی سینا، مجتمع آموزش عالی نهاوند(ویژه دختران)

^۲همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۹/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۹/۰۶/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۰/۳۰

چکیده

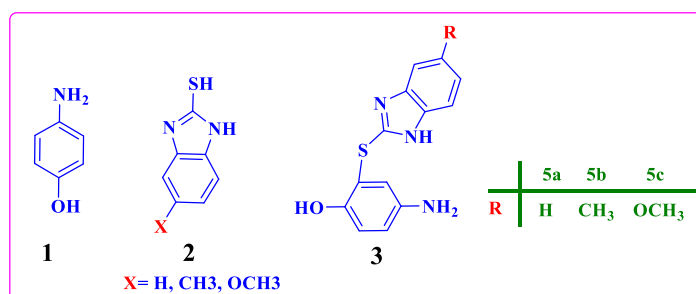
در این پژوهش اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول (1) در حضور و عدم حضور ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (3a)، ۲-مرکاپتو ۵-متیل بنزایمیدازول (3b) و ۲-مرکاپتو ۵-متوکسی بنزایمیدازول (3c) با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای و کولومتری در پتانسیل ثابت در مخلوط آب/تانول (نسبت حجمی ۳۰/۷۰) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان دهنده شرکت پاراکینون ایمین حاصل از اکسایش ۴-آمینو فنول در واکنش‌های افزایش مایکل با 3a-c با مکانیسم EC میباشد. به منظور تایید مکانیسم پیشنهادی، سنتز الکتروشیمیایی اکسایش ۴-آمینو فنول در حضور ۲-مرکاپتو بنزایمیدازولها (3a-c) انجام شد و محصولات به دست آمده توسط طیف‌های $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ ، FTIR و طیف سنجی جرمی شناسایی شد. در این کار محصولات متنوعی با راندمان خوب بوسیله اکسایش الکتروشیمیایی در پتانسیل کنترل شده در سطح الکتروود کربن سنتز شده است. کلمات کلیدی: ۴-آمینو فنول، ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول، ولتامتری چرخه‌ای، واکنش افزایشی مایکل.

۱-مقدمه

امروزه توسعه و پیشرفت روش‌های مختلف الکتروشیمیایی و اسپکتروسکوپی، به افزایش دانش در مورد سرنوشت مولکول‌های آلی در طی فرآیند اکسایش و کاهش کمک بسیاری نموده است. تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی به دلیل عملکردشان (انتخابی بودن، سرعت مناسب، حساسیت و دقت بالا) کاربردهای گسترده‌ای در بررسی انواع ترکیبات دارویی و زیستی دارند. در سه دهه اخیر روش‌های روبش پتانسیل مانند ولتامتری چرخه‌ای برای محدوده وسیعی از سیستمها بکار رفته و در عین حال توصیف ریاضی این روشها نیز به قدر کافی توسعه یافته است، به طوری که این امکان فراهم شده است که پارامترهای سینتیکی برای گستره وسیعی از مکانیسمها تعیین شود [۱].

ولتاژمتری چرخه‌ای احتمالاً مفیدترین شیوه در زمینه بررسی‌های مکانیسمی بر پایه روش^۳های روبش پتانسیل است. در سال ۱۹۶۰ پیشرفتهای مهمی در تئوری واکنش^۳های الکتروارگانیک بوجود آمد که به اندازه‌گیری ثابت‌های الکتروشیمیایی ترکیبات آلی و تعیین مکانیسم واکنش^۳های الکتروارگانیک منجر گردید [۴-۲]. روش‌های الکتروشیمیایی با توجه به کارایی خوبشان از نقطه نظر صحت و دقت بالا و ارزان قیمت بودن و سرعت مناسب جمع آوری داده‌ها، تکنیکی مناسب برای آنالیز سریع و صحیح نمونه‌های مورد نظر می‌باشند.

از سوی دیگر حلقه بنزایمیدازول نیز یک ساختار مهم هتروسیکل آلی در داروهای جدید است. گزارشات اخیر نشان می‌دهد که ترکیبات حاوی بنزایمیدازول فعالیت‌های متنوع بیولوژیک دارند. مشتقات آنها و به ویژه ۲-مرکاپتو بنزایمیدازولها به دلیل خواص مهم بیولوژیکی و دارویی از قبیل آنتی باکتریال، آنتی اکسیدان، ضد تشنج، ضد میکروبی، آنتی بیوتیکی، ضد سل و ضد درد توجه بسیاری از محققان را خود جلب کرده است. همچنین در سایر کاربردهای غیر بیولوژیکی نیز به عنوان تنظیم کننده رشد گیاه، به عنوان لاستیک طبیعی و به عنوان مهار کننده خوردگی استفاده می‌شود [۵-۷]. اخیراً، اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۴-آمینوفنول و مشتقات آن در حضور و نیز عدم وجود هسته‌های مختلف به تفصیل مورد بررسی قرار گرفته است [۱ و ۹-۷].



شماتیک ۱- ساختار شیمیایی ۴-آمینو فنول (۱)، نوکلوفیل‌های گروه ۲-مرکاپتوبنزایمیدازول (۳) و محصولات سنتز شده در این تحقیق

در این تحقیق، اکسایش الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول (۱) در حضور و عدم حضور ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (۳a)، ۲-مرکاپتو ۵-متیل بنزایمیدازول (۳b) و ۲-مرکاپتو ۵-متوکسی بنزایمیدازول (۳c) مورد بررسی قرار گرفت. (شماتیک ۱) نتایج نشان داد به دنبال یک اکسایش الکتروشیمیایی ۲ الکترونی، افزایش ۱ و ۴ مایکل نوکلئوفیل رخ داده و ترکیبات جدیدی از ارگانو سولفون ها تولید می‌شوند.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

۴-آمینو فنول با درجه خلوص ۹۹ در صد، ساخت شرکت مرک^۱ میبا شد. مشتقات مرکاپتوبنزایمیدازول با درجه خلوص بیش از ۹۸ در صد از شرکت آلدریچ^۲ تهیه شده اند. مواد مورد نیاز جهت تهیه محلولهای بافر شامل سدیم فسفات، سدیم هیدروژن فسفات، سدیم دی هیدروژن فسفات، سدیم استات، اسید فسفریک و اسید استیک و حلال مورد استفاده اتانول نیز ساخت شرکت مرک می‌باشند.

۲-۲-وسایل و تجهیزات

بررسی های ولتامتری، الکترولیز و سنتز با استفاده از دستگاه پتانسیواستات گالوانواستات بهیژوه مدل BHP-2062 انجام شد. به منظور انجام ولتامتری چرخه‌ای از الکتروکربن شیشه ای (GC) با قطر سطح مقطع ۲ میلی‌متر ساخت شرکت آذر الکتروده عنوان الکتروکربن کار، از سیم پلاتین به عنوان الکتروکربن مخالف و از الکتروکربن نقره /نقره کلرید ساخت شرکت آذر الکتروکربن به عنوان الکتروکربن شاهد استفاده شد. کلیه اندازه گیریهای وزنی با استفاده از ترازوهای دیجیتالی AND و Sartorius مدل ED224S با دقت ۴ رقم اعشار انجام گرفته است. برای تنظیم بافرهای مورد استفاده از دستگاه pH مترساخت کارخانه مترواوم مدل ۸۲۷ با دقت ۰/۰۰۱ واحد استفاده شد. نقطه ذوب با استفاده از دستگاه Digital Melting Point ساخت شرکت Electrothermal تعیین گردید.

۲-۳-تهیه محلول ها

جهت بررسی های ولتامتری چرخه‌ای، ابتدا از ماده مورد نظر (۴-آمینو فنول (۱)، ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (۳a)، ۲-مرکاپتو ۵-متیل بنزایمیدازول (۳b) و ۲-مرکاپتو ۵-متوکسی بنزایمیدازول (۳c)) محلول مادر با غلظت ۰/۰۱ مولار ساخته شد. سپس ۱ میلی لیتر از محلول مذکور برداشته و در سل ولتامتری با بافر مورد نظر به حجم ۱۰ میلی لیتر رسانده شد. بدین صورت محلول با غلظت ۰/۰۰۱ مولار جهت انجام ولتامتری مورد استفاده قرار گرفت. شایان ذکر است برای بررسی ولتاموگرام ها، ولتاموگرام ۴-آمینو فنول به تنهایی، ولتاموگرام هر یک از ترکیبات ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول، ۲-مرکاپتو ۵-متیل بنزایمیدازول و ۲-مرکاپتو ۵-متوکسی بنزایمیدازول، به عنوان نوکلئوفیل، به تنهایی و در پایان ولتاموگرام ۴-آمینو فنول در حضور نوکلئوفیل ها رسم شد.

¹ Merk

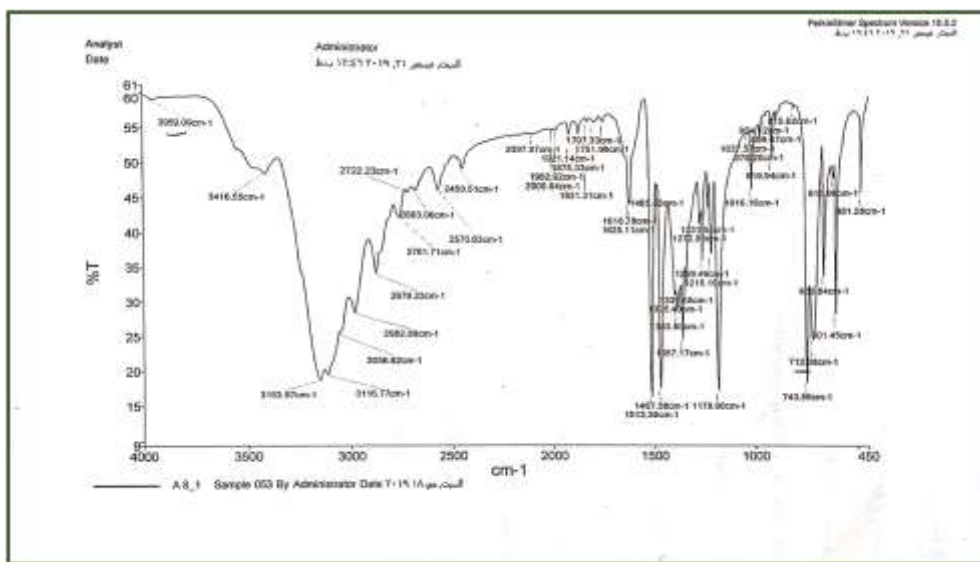
² Aldrich

۴-۲- تهیه محلولهای مورد نیاز جهت سنتز الکتروشیمیایی

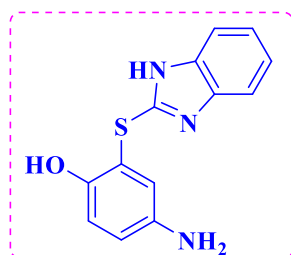
برای انجام سنتز الکتروشیمیایی، ابتدا ۱ میلی مول ۴-آمینو فنول و ۱ میلی مول ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول ، ۲-مرکاپتو ۵-متیل بنزایمیدازول و ۲-مرکاپتو ۵-متوکسی بنزایمیدازول (به عنوان نوکلئوفیل) را به ظرف حاوی ۸۰ میلی لیتر مخلوط آب/اتانول با نسبت حجمی ۷۰ به ۳۰ حاوی بافر فسفات (۰/۲ مولار، pH=۶) اضافه کرده و سپس الکترولیز با تثبیت پتانسیل الکتروکار در ۰/۴ V Ag/AgCl انجام شد. هنگامی که جریان به ۱۰ درصد مقدار اولیه اش رسید الکترولیز متوقف شد. از آنجا که ترسیب محصول بر روی سطح الکترودهای کربن باعث کاهش کارایی آنها می شود لازم بود که در مدت الکترولیز و در فاصله های زمانی کوتاه الکترودها با استون و آب مقطر شستشو داده شود. پس از اتمام الکترولیز و صاف کردن محلول، رسوب بدست آمده با آب مقطر شستشو داده شد و سپس خشک گردید. در پایان الکترولیز محصولات **5a-c** توسط ستون کروماتوگرافی حاوی سیلیکاژل با نسبت ترکیب حلالهای اتیل استات/*n*-هگزان (۲۵/۷۵) خالص سازی شدند. در همه موارد پس از خالص سازی، محصولات توسط روش های اسپکتروسکوپی چون FTIR، ¹H NMR، MS و اندازه گیری نقطه ذوب شناسایی شدند.

۲-۵- مشخصات طیفی محصولات سنتز شده

۲-۵-۱- مشخصات طیفی محصول 5a

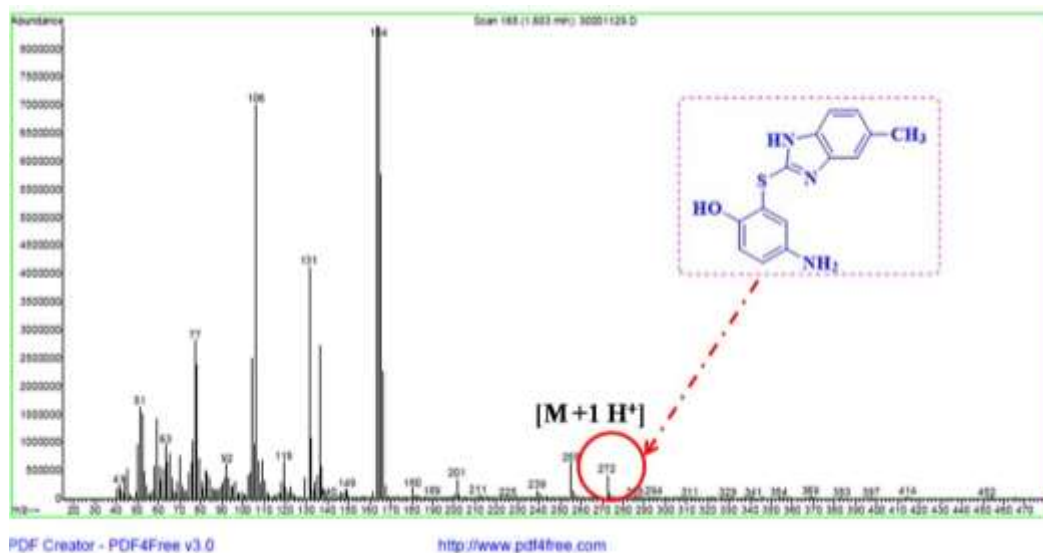


شکل ۱: طیف FTIR محصول 5a در KBr

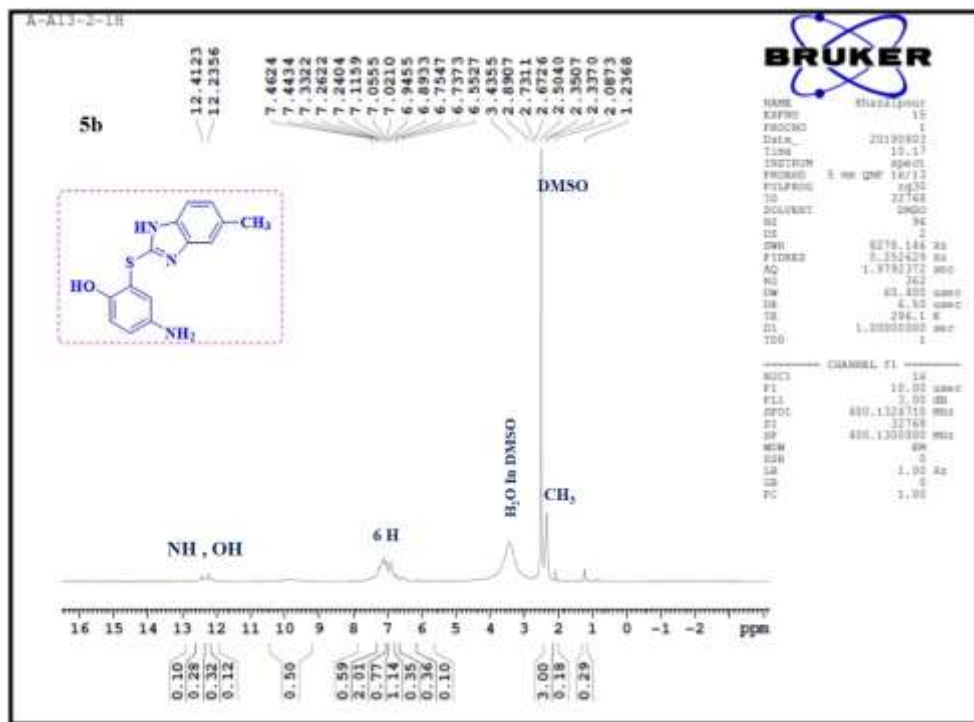


2-((1H-benzo[d]imidazol-2-yl)thio)-4-aminophenol (**5a**): Mp: 277-278 (Dec.), $^1\text{H NMR}$, δ ppm (400 MHz, DMSO): 3.4 (broad, NH_2), 6.55-7.46 (m, 7H aromatic), 12.2 (broad, OH), 12.3 (broad, NH), $\text{IR}_{(\text{KBr})}$: 712, 743, 1179, 1357, 1467, 1513, 2570, 2879, 3056, 3116, 3153, 3416, 3959 cm^{-1} . MS: m/z (relative intensity) = 259 ($\text{M}+2\text{H}^+$), 225 (7.7), 201 (4.3), 164 (14.5), 150 (65), 133 (76.1), 109 (100), 80 (79.5).

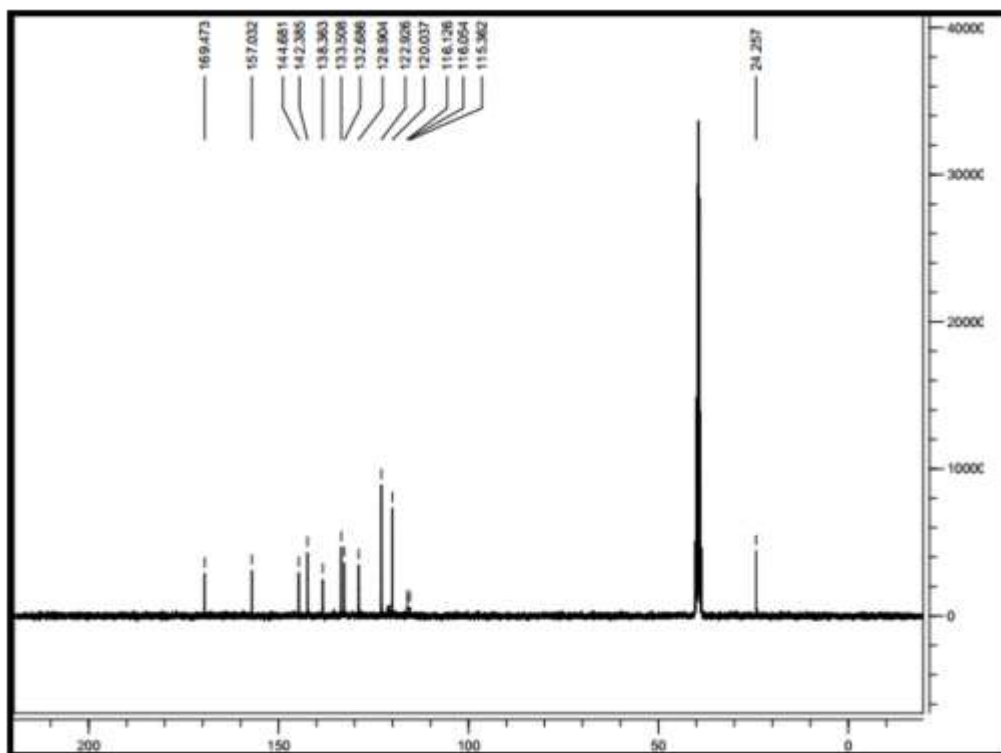
۲-۵-۲ مشخصات طیفی محصول 5b



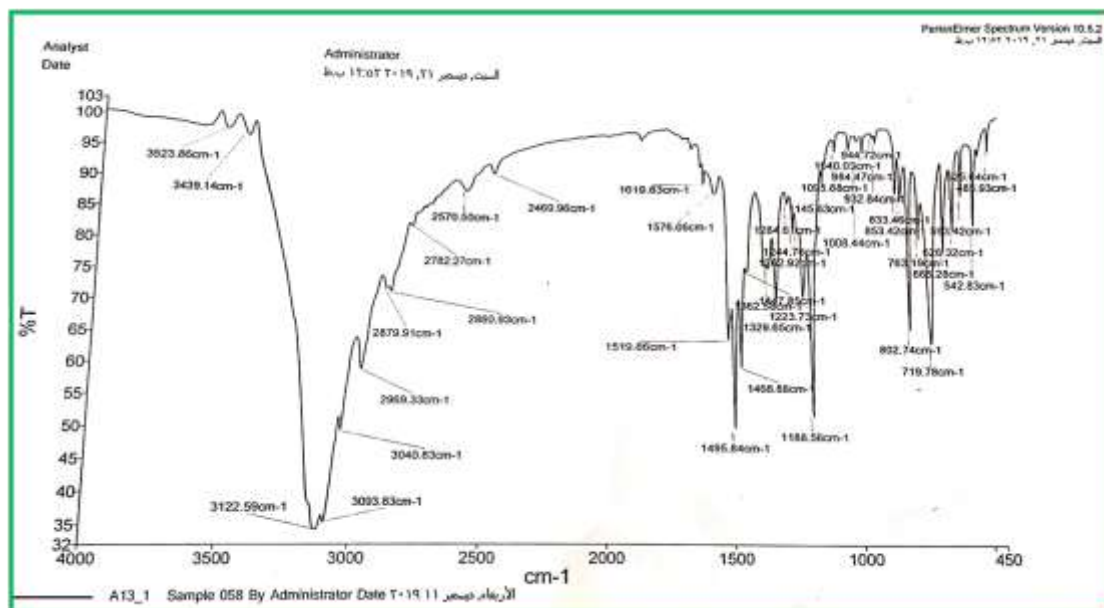
شکل ۲: طیف جرمی محصول 5b



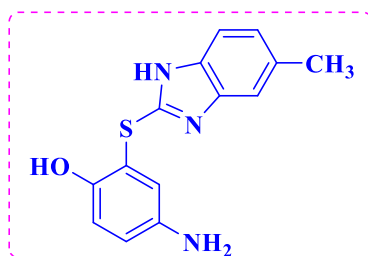
شکل ۳: طیف ^1H NMR محصول **5b**



شکل ۴: طیف ^{13}C NMR محصول **5b**

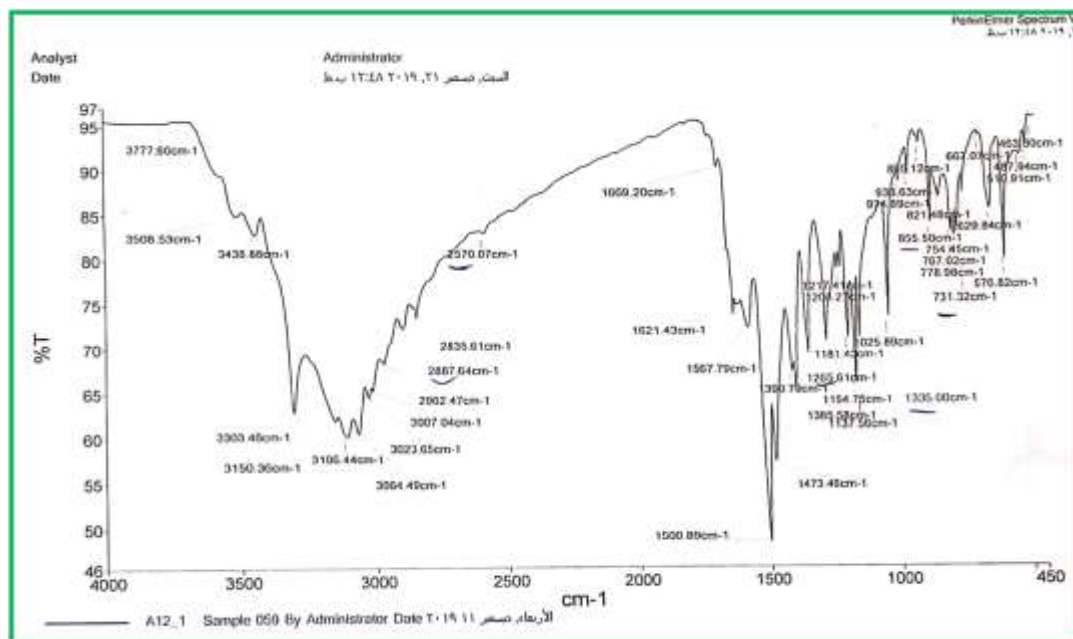


شکل ۵: طیف FTIR محصول **5b** در KBr

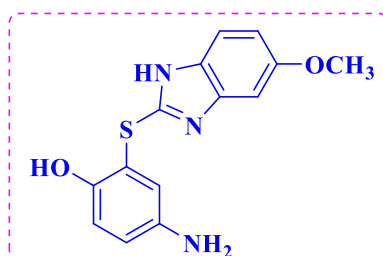


4-amino-2-((5-methyl-1H-benzodimidazol-2-yl)thio)phenol (5b): Mp: 283-285 (Dec.), ^1H NMR, δ ppm (400 MHz, DMSO): 3.34 (s, 3H: CH_3), 5.8 (broad, NH_2), 6.55-7.46 (m, 6H aromatic), 9.8 (broad, OH), 12.3 (broad, NH), ^{13}C NMR, δ (300 MHz DMSO d_6): 24.3, 115.4, 116.0, 120.0, 123.0, 128.9, 132.7, 133.5, 138.4, 142.4, 144.7, 157.0, 169.5. IR(KBr): 542, 719, 1188, 1468.8, 1495.8, 1519, 1576, 2570, 2969, 3093, 3122, 3439, 3523 cm^{-1} . Mass: 272 $[\text{M}+1 \text{H}]^+$, 255 (7.6), 201 (4.2), 164 (100), 131 (50), 106 (83), 77 (33.9).

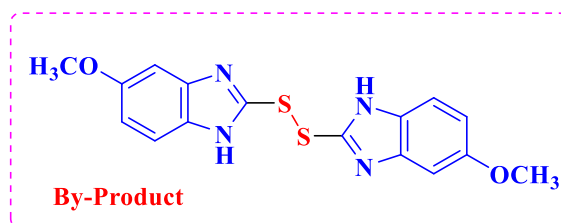
۲-۵-۳ مشخصات طیفی محصول 5c



شکل ۶: طیف FTIR محصول 5c در KBr

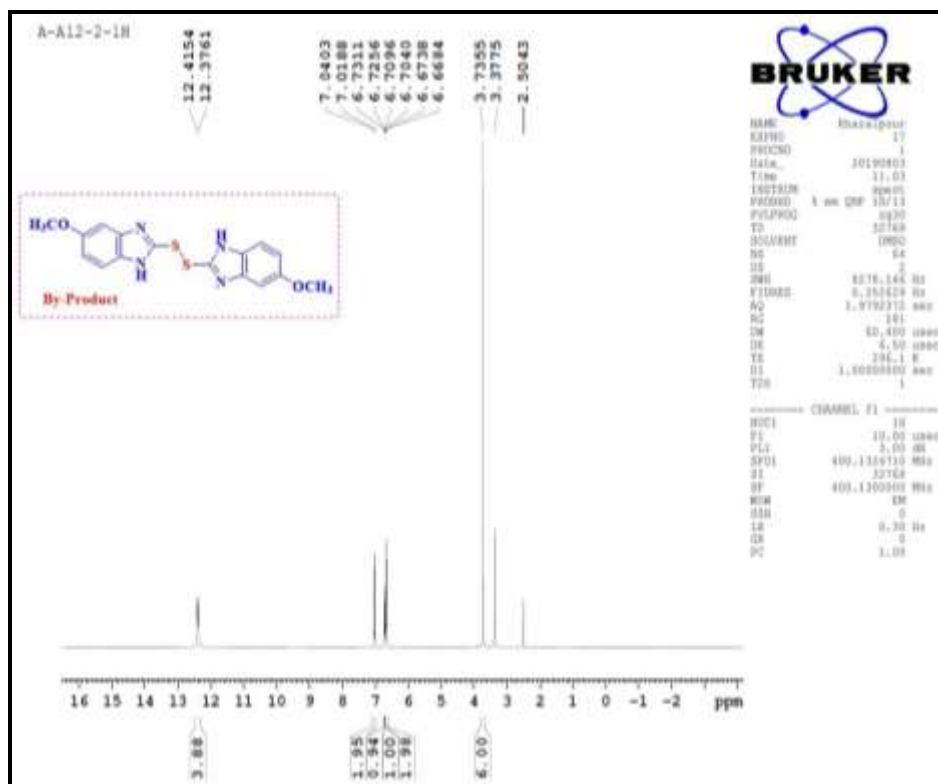


4-amino-2-((5-methoxy-1H-benzodimidazol-2-yl)thio)phenol (5c): MP: 224-226°C (Dec.), IR_(KBr): 731, 855, 1025.9, 1335, 1265, 1399, 1473, 1500.9, 1567, 2570, 2887, 3064.5, 3106, 3303, 3508 cm⁻¹. Mass: 288 [M+1 H]⁺, 280 (2.5), 239 (2.5), 201 (6.8), 180 (97.5), 165 (100), 137 (29.7), 109 (66.1), 80 (27.1).



1,2-bis(5-methoxy-1H-benzodimidazol-2-yl)disulfane (6c) : Mp: 188-190°C (Dec.), ¹H NMR, δ ppm (400 MHz, DMSO): 3.74 (s, 6H: OCH₃), 6.67 (broad, 2H), 6.71, 6.72 (dd, 2H

aromatic), 7.0 (s, 1H), 7.04 (s, 1H), 12.38 (s, NH), 12.42 (s, NH), IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3477, 3386, 1617, 1473, 1445, 1301, 1246, 1155, 863, 753, 627 cm⁻¹.

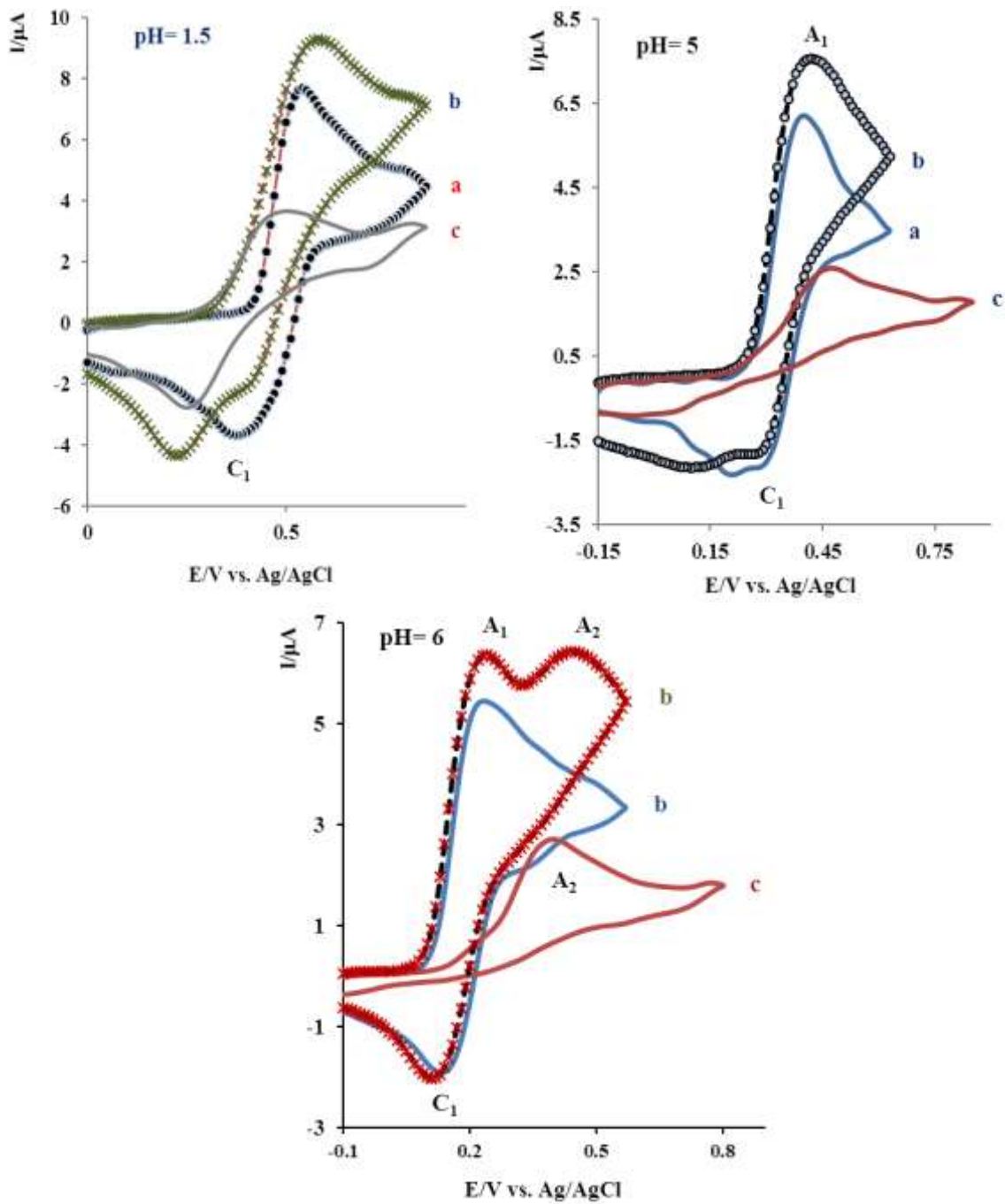


شکل ۷: طیف HNMR محصول جانبی 6c در KBr

۳-بحث و بررسی

۳-۱- مطالعه اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول در غیاب و در حضور ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول

شکل ۳-۱ منحنی a اکسیداسیون الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول (۱) را در محلول آب-اتانول (۷۰/۳۰) در pH های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که از ولتاموگرام های مربوطه مشخص است یک پیک آندی در جهت روبش آندی (پیک A₁)، و یک پیک کاتدی وابسته (پیک C₁) در جهت روبش کاتدی مشاهده می‌شود. این پیک‌ها به ترتیب مربوط به اکسیداسیون ۴-آمینو فنول (۱) طی یک فرایند شبه برگشت پذیر و دو الکترونی و تبدیل آن به فرم اکسیدی مربوطه *p*-بنزو کینون (۲) و بالعکس می‌باشد [۷-۱۰]. با توجه به ولتاموگرام ها، نسبت جریان کاتدی به آندی برابر تقریباً یک بوده که نشان دهنده پایداری *p*-بنزو کینون (۲) تولید شده در سطح الکتروود تحت شرایط آزمایش ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد.

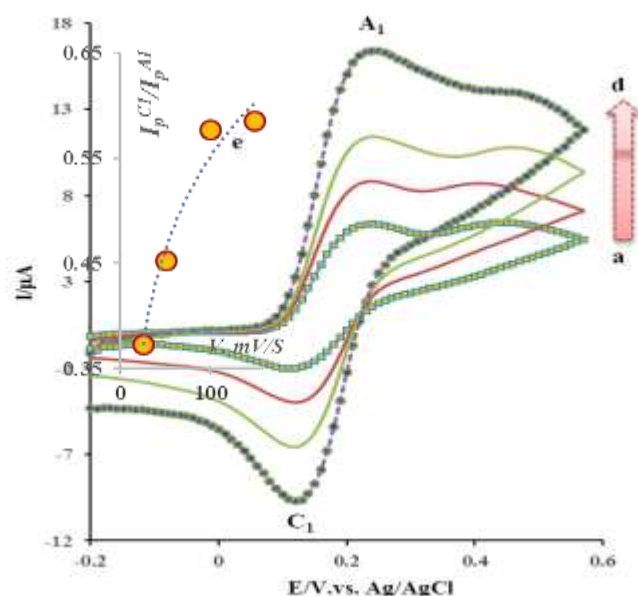


شکل ۸- ولتاموگرام های چرخه ای محلول ۴-آمینو فنول (۱) در حضور ۱ میلی مولار ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (۳)، در محلول آب-اتانول (۷۰/۳۰) در pH های ۱/۵، ۵ و ۶ و دمای 25 ± 1 درجه سانتی گراد.

اکسایش الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول (۱) در حضور ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول توسط ولتامتری چرخه ای انجام شد. شکل ۸، منحنی b ولتاموگرام چرخه ای محلول ۱ میلی مولار ۱ را در حضور ۱ میلی مولار ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول در مخلوط آب-اتانول (۷۰/۳۰) در pH های ۱، ۵ و ۶ نشان می دهد. در همین شکل ولتاموگرام c مربوط به اکسایش الکتروشیمیایی ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول به تنهایی و در غیاب ۴-آمینو فنول (۱) است. همانطور که مشاهده می شود در pH اسیدی برابر با ۱/۵

به دلیل اینکه اکسایش ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول قبل از اکسایش ۴-آمینو فنول (۱) انجام می شود عملاً احتمال انجام واکنش افزایشی بین الکتروفیل و نوکلئوفیل کمتر می شود. همچنین تداخل پیکهای اکسایشی ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول و ۴-آمینو فنول (۱) مانع از عملکرد مطلوب ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول به عنوان نوکلئوفیل می شود. در pH های بالاتر (۵ و ۶/۵) فاصله بین پتانسیل اکسایش ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول و ۴-آمینو فنول (۱) بیشتر می گردد. به نحوی که در pH برابر با ۶ پیک آندی A_2 را (با حداقل همپوشانی با پیک آندی A_1) می توان به اکسایش الکتروشیمیایی ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول نسبت داد. افزایش جریان پیک آندی A_1 در حضور نوکلئوفیل ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (شکل ۸-۲ منحنی b) در pH اسیدی (۱/۵)، ناشی از همپوشانی پیکهای اکسیدی A_1 و A_2 است. در pH های بالاتر، افزایش جریان پیک آندی A_1 نشاندهنده انجام واکنش شیمیایی بین p -کینون ایمین تولید شده از اکسایش الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول (۱) و نوکلئوفیل (۲) و در نتیجه رسیدن مقدار بیشتری از ۱ به سطح الکتروود است. لازم به ذکر است که اکسیداسیون ۱ در حضور ۲-مرکاپتو ۵- متیل بنزایمیدازول و ۲-مرکاپتو ۵- متوکسی بنزایمیدازول نیز رفتار مشابهی را نشان می دهد.

اثر تغییر سرعت روبش پتانسیل بر ولتامتری چرخه ای ۴-آمینو فنول (۱) در حضور ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول نیز مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۹ نشان می دهد، که با افزایش سرعت روبش پتانسیل، نسبت جریان پیک کاتدی به آندی (I_p^{Cl}/I_p^{Al}) افزایش می یابد که این مشاهدات وقوع واکنش بین p -کینون-ایمین تولید شده در سطح الکتروود و ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول موجود در محیط را تأیید می کند.



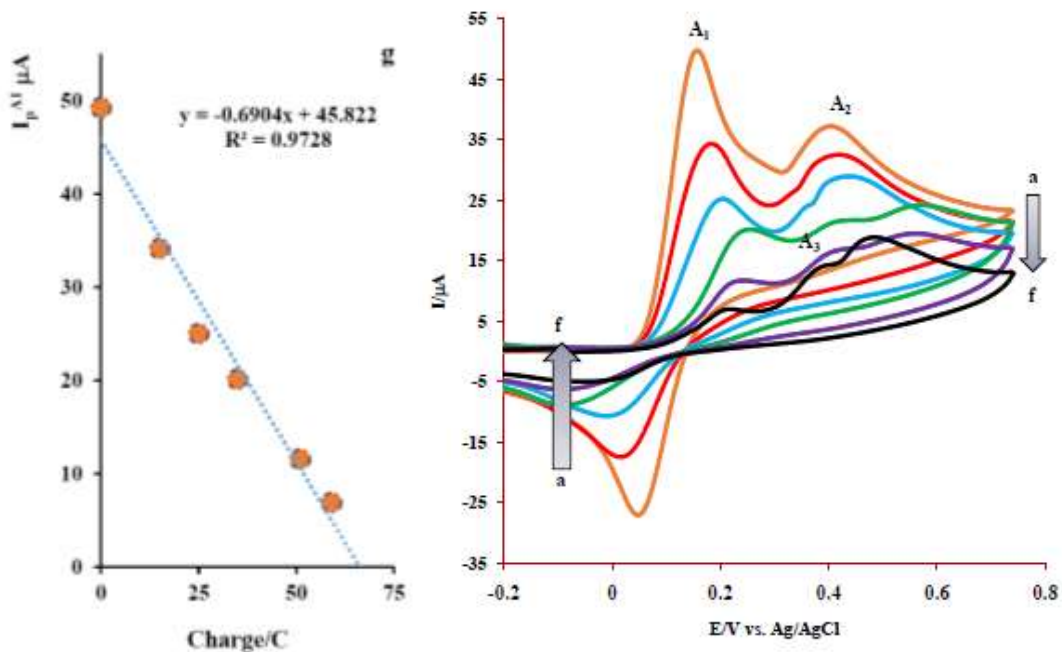
شکل ۹- ولتاموگرام های چرخه ای محلول ۴-آمینو فنول (۱) در حضور ۱ میلی مولار ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (۳). سرعت های روبش از (a) تا (d) به ترتیب عبارتند از: ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی ولت بر ثانیه. (e) نمودار تغییر نسبت جریان دو پیک C_1 و A_1 برحسب سرعت روبش پتانسیل در محلول آب-تانول (۷۰/۳۰) در $pH = 6$ و دمای 25 ± 1 درجه سانتی گراد.

همانطور که در شکل ۹ مشخص است، با افزایش سرعت روبش پتانسیل، نسبت جریان پیک کاتدی به آندی (I_{pC1}/I_{pA1}) افزایش می یابد. در سرعت پایین روبش پتانسیل **1a** تولید شده در سطح الکتروود با ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (۲) واکنش داده و باعث کاهش ارتفاع پیک مربوط به احیاء این ترکیب می گردد. با افزایش سرعت روبش پتانسیل، زمان لازم برای واکنش **2a** با ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (۲) کاهش یافته و مقدار بیشتری از محصول اکسید شده در سطح الکتروود باقی می ماند، و باعث افزایش ارتفاع پیک کاتدی C_1 می گردد.

۲-۳- مطالعات کولومتری

به منظور بررسی بیشتر مکانیسم حاکم بر اکسایش الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول (۱) در حضور ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول، کولومتری در پتانسیل کنترل شده در محلولی حاوی ۰/۲۵ میلی مول ۴-آمینو فنول (۱) و ۰/۲۵ میلی مول ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول در پتانسیل پیک A_1 انجام و پیشرفت الکترولیز با استفاده از ولتامتری چرخه ای دنبال شد (شکل ۱۰) نتایج نشان می دهد که متناسب با پیشرفت الکترولیز ارتفاع پیک های آندی (A_1 و A_2) کاتدی کاهش می یابد. پیک آندی A_2 مربوط به اکسایش نوکلئوفیل بوده که با پیشرفت الکترولیز و کم شدن غلظت آن در ظرف واکنش، ارتفاع آن به تدریج کاهش می یابد. پیک آندی A_3 که با پیشرفت الکترولیز ظاهر می شود مربوط به اکسایش بخشی از محصول واکنش است که در محیط به حالت محلول قرار دارد.

بعد از به دست آوردن کولن های تئوری طبق رابطه ۱ تعداد الکترون های درگیر در فرآیند الکتروشیمیایی محاسبه می شود. تعداد کولن های مصرف شده در طی اکسایش تقریباً برابر ۲ الکترون به ازای هر مولکول می باشد. مصرف بیش از ۲ الکترون الکتروسیته در کولومتری ناشی از اکسایش نوکلئوفیل در محیط واکنش به دلیل نزدیک بودن پتانسیل اکسایش آن به اکسایش ۱ است.



شکل ۱۰- ولتاموگرام‌های روبش خطی در جریان کولومتری ۰/۲۵ میلی مول ۴-آمینو فنول (۱) در حضور ۰/۲۵ میلی مول ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (۳) پس از مصرف (a) ۰، (b) ۱۵، (c) ۲۵، (d) ۳۵، (e) ۵۱ و (f) ۵۹ کولن الکتروسیته. سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح الکتروود کربن شیشه ای در محلول آب- اتانول (۸۰/۲۰) حاوی بافر فسفات با غلظت ۰/۲ مولار و pH=۶/۰. دما ۲۵±۱ درجه سانتیگراد. منحنی (g) جریان پیک آندی A₁ برحسب کولن مصرف شده در طی کولومتری.

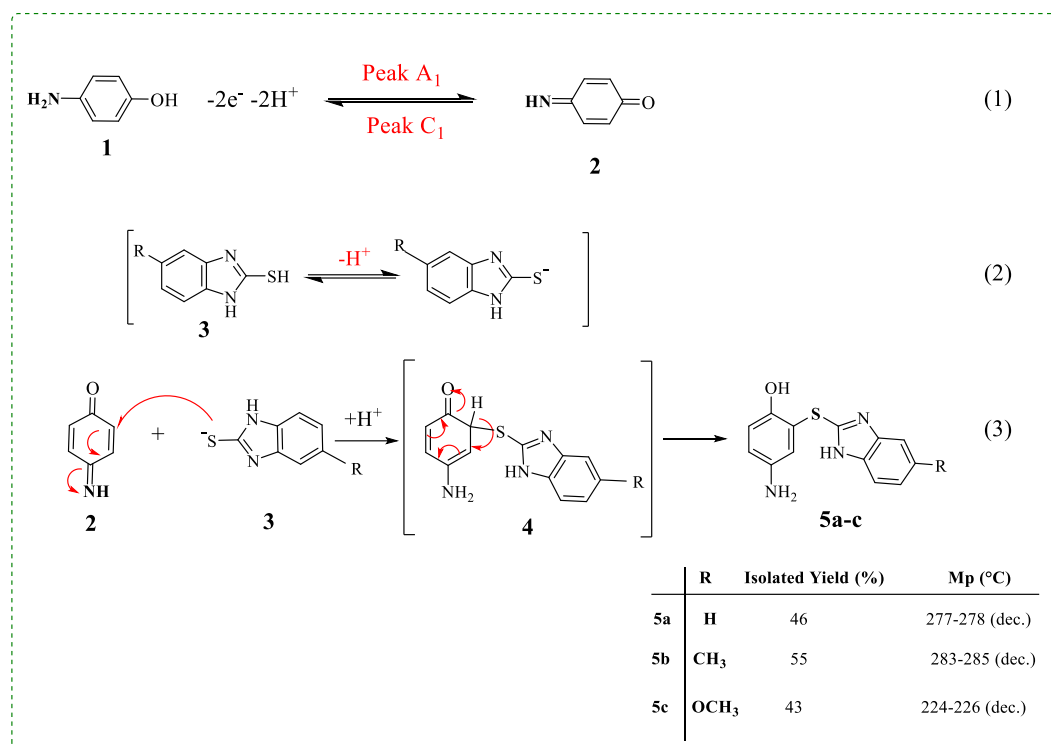
$$\text{تعداد الکترون (n)} = \frac{\text{مقدار کولن مصرف شده در جریان کولومتری (Q)}}{۹۶۵۰۰ \times \text{مول ماده الکترواکتیو}}$$

$$\text{تعداد الکترون (n)} = \frac{۵۹}{۰/۲۵ \times ۰/۰۰۱ \times ۹۶۵۰۰} \sim ۲$$

رابطه ۱: محاسبه تعداد الکترونها مصرف شده در کولومتری ۰/۲۵ میلی مول ۴-آمینو فنول (۱) در حضور ۰/۲۵ میلی مول ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول

۳-۳- پیشنهاد مکانیسم

با استفاده از نتایج ولتامتری چرخه‌ای، کولومتری، و داده‌های اسپکتروسکوپی می‌توان مکانیسم شماتیک ۲ را ارائه داد. با توجه به طرح ۳، 2a تولید شده در سطح الکتروود وارد واکنش افزایشی مایکل با ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول شده و محصولات 5a-c در سطح الکتروود تولید می‌شود [۱۱، ۱۲]. با توجه به مکانیسم می‌توان پیشنهاد کرد که پیکهای A₁ و A₂ در ولتاموگرامهای مورد بررسی مطابق با اکسایش ۴-آمینو فنول (۱) و نوکلئوفیلهای 3a-c می‌باشد. پس از جداسازی، خالص سازی و شناسایی محصول با استفاده از طیف های ¹H NMR، ¹³CNMR، FTIR و MS و با استفاده از منحنی تابع جریان و نتیجه کولومتری می‌توان مکانیسم EC و شماتیک ۲ را برای این واکنش پیشنهاد داد.

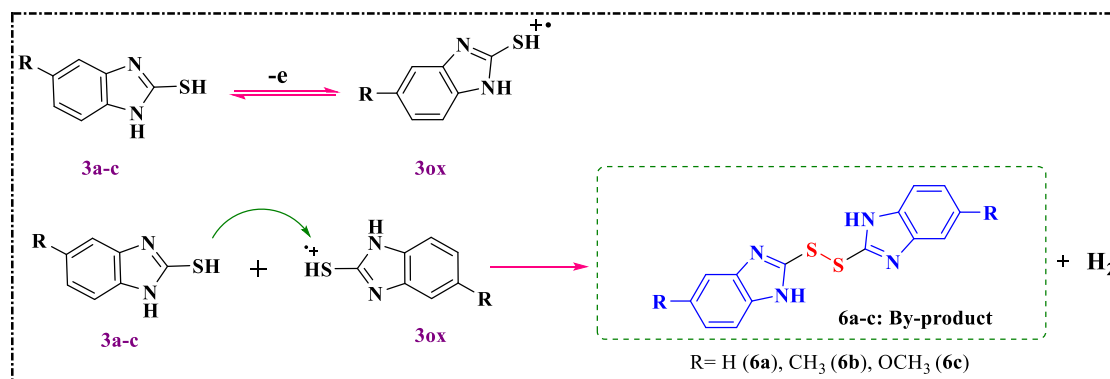


شماتیک ۲- مکانیسم EC برای سنتز ارگانوسولفورهای 5a-c

۴-آمینو فنول (1) در اثر اکسایش به پارا کینون-ایمین مربوطه یعنی پارا کینون ایمین (2a) تبدیل می شود. کینون-ایمین تولید شده که یک حد واسط ناپایدار است، وارد واکنش افزایشی شبه مایکل با ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (3a) به عنوان هسته دوست می شود و 5a به عنوان محصول نهائی سنتز می شود.

بر اساس نتایج گرفته شده، پیک آندی A₁ در ولتاموگرام های چرخه ای ارائه شده در شکل ۱-۳ مربوط به اکسایش ۴-آمینو فنول (1) به کینون-ایمین مربوطه، یعنی پارا کینون ایمین (2b) و پیک آندی A₂ مربوط به اکسایش ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول ۳ می باشد. پیک کاتدی C₁ نیز مربوط به احیا پارا کینون ایمین (2) به ۴-آمینو فنول (1) می باشد. اکسایش محصول 5a بدلیل وجود گروه الکترون دهنده ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول راحت تر از ترکیب اولیه ۱ است اما به دلیل نامحلول بودن محصول واکنش (5a) در بافر فسفات pH=6/0، اکسایش 5a اتفاق نمی افتد و واکنش در این مرحله متوقف شده و سولفونامیدهای 5a-c به عنوان محصول نهایی تولید میشوند. همچنین نتایج مشابهی از اکسایش الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول (1) در حضور ۵-متیل-۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (3b) و اکسایش الکتروشیمیایی ۴-آمینو فنول (1) در حضور ۵-متوکسی-۲-مرکاپتو بنزایمیدازول (3c) بدست آمد.

تشکیل دایمر ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول طی سنتز الکتروشیمیایی محصولات 5a-c به دلیل همپوشانی پیکهای اکسیداسیون 1 با پیک اکسایشی 3a-c است. دایمر دی سولفاید در هر سه سنتز الکتروشیمیایی به عنوان محصول جانبی در کنار محصول اصلی تولید و طی مراحل خالص سازی، از محصول اصلی جداسازی گردید (شماتیک ۳) [۱۳].



شماتیک ۳- مکانیسم EC برای سنتز دایمرهای دی سولفاید به عنوان محصول جانبی در اکسایش الکتروشیمیایی 3a-c در سطح الکتروود

۴- نتیجه گیری

نتایج این کار نشان می دهد، که ۴-آمینو فنول (1) در سطح الکتروود اکسید می شود. محصولات حاصل از اکسایش مورد حمله ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول ها (3a-c) قرار می گیرند. محصولات نهائی با مصرف دو الکترون به ازای هر مولکول ۴-آمینو فنول (1) تولید می شوند. محصولات به دست آمده توسط طیف FTIR، ¹HNMR و طیف سنجی جرمی شناسایی شدند.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان از دانشگاه نهاوند که زمینه لازم جهت انجام آزمایشات مورد نیاز این تحقیق را فراهم نموده است تشکر و قدردانی می نمایند.

۶-مراجع

- [1] D. Nematollahi and A. Maleki. *Electrochem. Commun.* **11** (2009) 488.
- [2] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. 2nd ed. New York, Wiley (2001).
- [3] E. Tammari. A. Amani. D. Nematollahi. R. Jalili and M. Kazemi. *Res. J. Chem. Environ.* **17** (2013) 41.
- [4] E. Tammari. M. Kazemi and A. Amani. *J. Electrochem. Soc.* **161** (2014) G69.
- [5] S. A. Nevade. S. G. Lokapure. and N. V. Kalyane. *J. Korean. Chem Soc.* **57**(2013) 755.
- [6] M. V. Dealmeida. S. H. Cardoso. J. V. Deassis. M. V. N. Desouza. *J. Sulfur Chem.* **28** (2007) 17.
- [7] M. Joudaki. D. Nematollahi. *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018) G133.
- [8] H. Beiginejad. D. Nematollahi. S. Khazalpour. *J. Of Applied Chemistry* **13** (2018) 75. in Persian.

-
- [9] A. Asghari. M. Ameri. S. Radmannia. M.Rajabi. M. Bakherad and D.Nematollahi *J. Electroanal. Chem.* **733** (2014) 47.
- [10] M. Bashiri. E. Tammari. F. Ganjeizadeh Rohani. *J. Of Applied Chemistry* **14** (2019) 177. in Persian.
- [11] A. Amani. D. Nematollahi, *J. Org. Chem.* **77** (2012) 11302.
- [12] E. Salahifar, D. Nematollahi, M. Bayat, A. Mahyari, and H. Amiri Rudbari, *Org. Lett.* (2015) DOI: 10.1021/acs.orglett.5b01837.
- [13] M. R. Vinutha. T. V. Venkatesha. C. Nagaraja. *Int. J. Ind. Chem.* **9** (2018)185.