

ارائه یک روش سبز در سنتز الکتروشیمیایی مشتق جدید نیتروپروپان بر پایه مفنایمیک اسید

پروانه عموشاهی¹، صادق خزل پور^{1*} و آمنه امانی²

¹دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

²مجمع آموزش عالی نهاوند، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

(تاریخ دریافت: 1400/4/22 تاریخ پذیرش: 1400/11/20)

پژوهش حاضر به بررسی رفتار الکتروشیمیایی مفنایمیک اسید (MFA) در حضور 2-نیتروپروپان (2-NP) به عنوان هسته دوست و سنتز الکتروشیمیایی محصولات جدید بر پایه مفنایمیک اسید می‌پردازد. در این پژوهش با استفاده از کولومتری در پتانسیل کنترل شده، محصول 2-((2،3-دی‌متیل-6-(2-نیتروپروپان-2-یل)فنیل)آمینو)بنزونیتریک اسید (MNP) سنتز شده است. رفتار الکتروشیمیایی محصول MNP و ویژگی‌های رنگی آن بررسی و به عنوان یک رنگ اسیدی نساجی تأیید شد. دو بلور از اکسایش الکتروشیمیایی 2-نیتروپروپان در غیاب و در حضور مفنایمیک اسید تهیه و شناسایی شدند.

کلید واژه: الکتروسنتز، مفنایمیک اسید، 2-نیتروپروپان، ولتامتری چرخه‌ای

مقدمه

الکتروشیمیایی 2-نیتروپروپان در غیاب و در حضور مفنایمیک اسید به عنوان یک رنگ اسیدی نساجی تأیید شدند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و معرف‌های مورد استفاده

مفنایمیک اسید و 2-نیتروپروپان با درجه خلوص 99 درصد، ساخت شرکت مرک می‌باشد. مواد مورد نیاز جهت تهیه محلول بافر با pH برابر 10/0 و حلال مورد استفاده اتانول نیز ساخت شرکت مرک می‌باشند و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

وسایل و تجهیزات

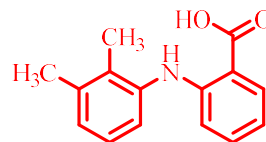
برای انجام بررسی‌های ولتامتری چرخه‌ای از دستگاه اتولب مدل PGSTAT 204 استفاده شد. در آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای از الکتروکد کربن شیشه‌ای (GC) با قطر سطح مقطع 2/0 میلی‌متر به عنوان الکتروکد کار، از سیم پلاتین به عنوان الکتروکد مقابل و از الکتروکد نقره/نقره کلرید همگی ساخت شرکت آذر الکتروکد به عنوان الکتروکد شاهد استفاده شد. برای فعال‌سازی الکتروکد کربن شیشه‌ای، سطح آن با آلومینا (ذراتی در ابعاد میکرون) ساییده و صاف شد. در این روش با برداشتن یک لایه نازک از سطح الکتروکد، سطحی جدید و تمیز برای واکنش حاصل می‌شود. البته در این روش نیز به تمیز بودن تجهیزات، خلوص مواد استفاده شده و نوع این مواد باید بسیار دقت نمود تا ناخواسته باعث غیرفعال شدن سطح الکتروکد نشود. جهت انجام کولومتری با روش پتانسیل کنترل شده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات به‌پژوه مدل PGS2051 استفاده شد. در فرآیند کولومتری در پتانسیل کنترل شده، از الکتروکد نقره/نقره کلرید به عنوان الکتروکد شاهد، از توری پلاتین به عنوان الکتروکد کمی و از 4 عدد میله گرافیت به ارتفاع 6 سانتی‌متر و قطر 6 میلی‌متر به عنوان الکتروکد کار، همچنین از غشا سفالی برای جداسازی خانه کاتدی و آندی استفاده شد. کلیه اندازه گیری‌های وزنی با استفاده از ترازوهای دیجیتال سارتریوس مدل ED224S با دقت 4 رقم اعشار انجام گرفت. برای اندازه‌گیری pH بافرهای مورد استفاده از دستگاه pH مترساخت شرکت متروهم مدل 827 با دقت 0/001 واحد استفاده شد.

تهیه محلول‌ها

برای بررسی‌های ولتامتری چرخه‌ای، ابتدا از 2-نیتروپروپان و

مفنایمیک اسید (شکل 1) متعلق به مشتقات آنترانیلیک اسید و عضو گروه فنات‌ها است و در دسته داروهای ضدالتهاب غیراستروئیدی قرار می‌گیرد، به این معنی که فاقد کورتون است (NSAIDS) [1]. این دارو به صورت پودر سفید ریزبلوره شده فعالیت‌های ضدتیب، ضدالتهاب و ضد درد از خود نشان می‌دهد، به همین دلیل به صورت گسترده ای برای بهبود بیماری‌هایی همانند روماتیسم غیرعصبی، آرتریت روماتوئید، آسیب‌های ورزشی و استئوآرتریت مورد استفاده قرار می‌گیرد [1-3]. مفنایمیک اسید دارای ترکیبی مسکن است که برای تسکین دردهایی از جمله دندان درد، گوش درد، دردهای ناشی از اختلالات قاعدگی، دردهای عضلانی، میگرن، دردهای ناشی از زخم و جراحت، دردهای پس از عمل و پس از زایمان و همچنین کاهش تب در بیماری‌هایی همانند آنفولانزا استفاده می‌شود [4].

از سوی دیگر 2-نیتروپروپان (2-NP) به عنوان یک حلال صنعتی، ماده شیمیایی صنعتی، یکی از اجزاء رنگ‌ها و لاک‌ها، ماده افزودنی در مواد منفجره و سوخت‌ها و ماده واسطه در برخی داروها و حشره‌کش‌ها به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرد [5]. 2-نیتروپروپان برای سنتز الکتروشیمیایی 2،3-دی‌متیل-6-(2-دی‌نیترو بوتان (2-DNP) در شرایط مختلف مورد استفاده قرار گرفته است [6]. در پژوهش حاضر از 2-نیتروپروپان به عنوان هسته دوست برای سنتز الکتروشیمیایی ترکیب 2-((2،3-دی‌متیل-6-(2-نیتروپروپان-2-یل)فنیل)آمینو)بنزونیتریک اسید (MNP) استفاده شده است. همچنین محصول‌های حاصل از اکسایش

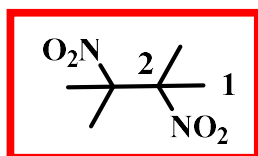


MFA: 2-((2,3-dimethylphenyl)amino)benzoic acid

شکل 1. ساختار شیمیایی مفنایمیک اسید (MFA).

δ 14.43 (C-15), 15.27 (C-16), 18.82 (C-14), 71.9 (C-17), 111.25 (C-2), 112.77 (C-6), 115.97 (C-4), 118.05 (C-11), 123.06 (C-10), 125.76 (C-13), 127.16 (C-8), 130.65 (C-3), 132.65 (C-5), 138.05 (C-12), 143.36 (C-9), 145.85 (C-7), 153.65 (C-1). IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3423 (brad, N-H, O-H), 3067 (weak, C-H, aromatic), 2923, 2860 (weak, C-H, aliphatic), 1731 (sweak C=O), 1620, 1497 (strong, C=C), 1497, 1384 (strong, N=O), 1290 (strong, C-O), 1145, 1028, 828, 752. MS (EI, 70 eV): m/z (relative intensity) 327 (M^+ , 4), 208 (8.7), 91 (64), 77 (46), 43 (100).

DNP: 2,3-Dimethyl-2,3-dinitrobutane. ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$): Isolated yield: 45%. M.p: 187-189 °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 1.67 (s, 6H, aliphatic). ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ 22.24 (C-1), 92.32 (C-2). IR (KBr) ν (cm^{-1}): 2961, 2870 (weak, C-H, aliphatic), 1547, 1384 (strong, N=O), 1136 (strong, C-N), 1145, 1028, 828, 752.



شکل 4. ساختار ترکیب 2-DNP.

بحث و نتیجه گیری

مطالعه الکتروشیمیایی مفنمیک اسید در حضور 2-نیتروپروپان
 رفتار الکتروشیمیایی مفنمیک اسید با ولتامتری چرخه‌ای در مقاله قبلی گروه پژوهشی ما مورد بررسی قرار گرفت و با توجه به شواهد الکتروشیمیایی به دست آمده تأیید شد که مفنمیک اسید تحت یک اکسایش الکتروشیمیایی برگشت ناپذیر E_{ir} (احتمالاً به دلیل رخ دادن واکنش گسست) اکسید می‌شود [7]. از آنجا که اکسایش الکتروشیمیایی مفنمیک اسید فرایندی وابسته به pH است و متناسب با افزایش pH محلول، پتانسیل پیک آندی اکسایش مفنمیک اسید، (E_{PA1}) به سمت مقادیر کمتر مثبت جابه‌جا می‌شود، در این کار به دلیل کاهش همپوشانی اکسایش مفنمیک اسید با اکسایش هسته-دوست (2-نیتروپروپان)، pH برابر با 10 به عنوان pH مناسب جهت بررسی های الکتروشیمیایی و الکترولیز انتخاب شد.

ولتاموگرام چرخه‌ای محلول 1/0 میلی‌مولار مفنمیک اسید در محیط اتانول: آب (30:70) در بافر کربنات pH = 10/0 با قدرت یونی 0/2 مولار در شکل 5 الف (منحنی a) نشان داده شده است. در این ولتاموگرام، پیک آندی A_1 مرتبط با اکسایش الکتروشیمیایی مفنمیک اسید می‌باشد. در ولتاموگرام b (شکل 5، الف) دیده می‌شود که که افزودن 2-نیتروپروپان به محلول فوق موجب ظهور پیک آندی A_2 می‌شود.

برای بررسی بیشتر پیک A_2 ، ولتاموگرام‌های محلول 1/0 میلی‌مولار مفنمیک اسید در حضور غلظت‌های مختلف 2-نیتروپروپان بررسی شد (شکل 5، ب). نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت 2-نیتروپروپان

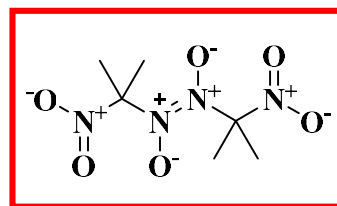
مفنمیک اسید محلول مادر با غلظت 0/01 مولار ساخته شد. سپس 1 میلی‌لیتر از این محلول در سل ولتامتری با بافر مورد نظر به حجم 10 میلی‌لیتر رسانده شد. بدین صورت محلول با غلظت 0/001 مولار جهت انجام ولتامتری به دست آمد. گفتنی است برای بررسی ولتاموگرام‌ها، ولتاموگرام مفنمیک اسید به تنهایی، ولتاموگرام 2-نیتروپروپان، به عنوان هسته دوست، به تنهایی و در پایان ولتاموگرام مفنمیک اسید در حضور 2-نیتروپروپان رسم شد.

مشخصات طیفی محصول‌های سنتز شده

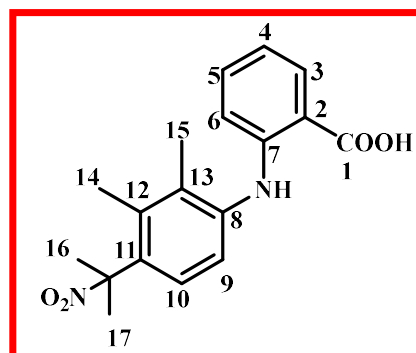
مشخصات طیفی محصول ANP

ANP: (E)-1,2-Bis(l-nitro-1-methylethy)diazene-1,2-dioxide. ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6$): Isolated yield: 19%. M.p: 62-65 °C. IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3036, 2898 (weak, C-H), 1578 (strong, N=O), 1342 (medium, N=O), 1450, 1379 (medium, C-H), 1304 (strong C-N), 1233 (medium nitroso dimer), 856, 666, 718, 584.

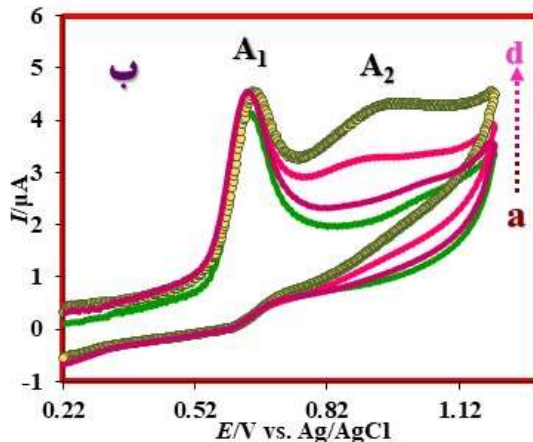
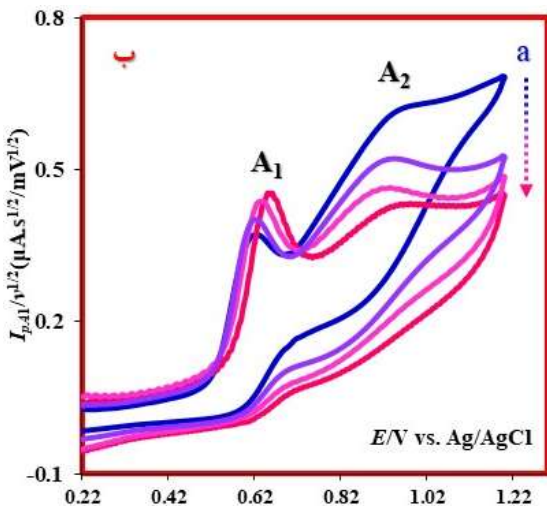
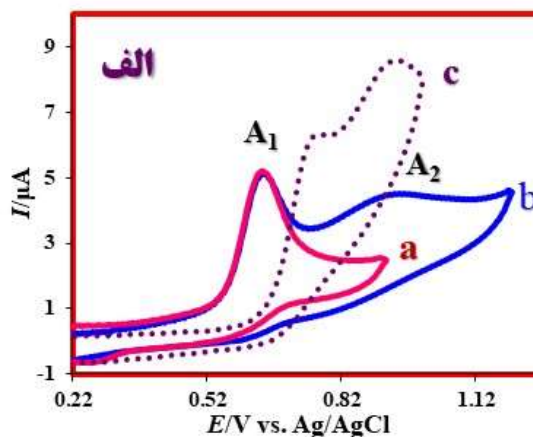
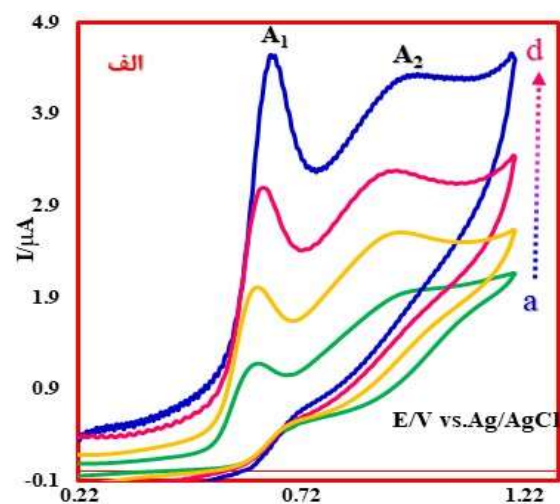
MNP: 2-((2,3-Dimethyl-6-(2-nitropropan-2-yl) phenyl) amino)benzoic acid. ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$): Isolated yield: 69%. M.p: 118-120 °C. ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD): δ 2.25 (s, 6H, aliphatic), 2.27 (s, 3H, aliphatic), 2.39 (s, 3H, aliphatic), 6.81 (d, $J=8.0$ 1H, aromatic), 7.01 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, aromatic), 7.21 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, aromatic), 7.27 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, aromatic), 7.67 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, aromatic). ^{13}C NMR (125 MHz, CD_3OD):



شکل 2. ساختار محصول ANP.



شکل 3. ساختار محصول MNP.



شکل 5. الف: ولتاموگرام محلول 1/0 میلی مولار منگنیک اسید (a) در غیاب و (b) در حضور 9/0 میلی مولار 2-نیتروپروپان (c) محلول 9/0 میلی مولار 2-نیتروپروپان. ب: ولتاموگرامهای چرخهای محلول 1/0 میلی مولار منگنیک اسید در حضور (a) 0/0، (b) 1/0، (c) 5/0 و (d) 9/0 میلی مولار 2-نیترو پروپان در 30 درصد اتانول: بافر کربنات 10/0 pH و سرعت روبش پتانسیل 100 میلی ولت بر ثانیه، در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای و دمای اتاق.

شکل 6. الف: ولتاموگرامهای چرخهای محلول 1/0 میلی مولار منگنیک اسید در حضور محلول 9/0 میلی مولار 2-نیتروپروپان در 30 درصد اتانول: بافر کربنات 10/0 pH در سرعت‌های روبش از (a) تا (d) به ترتیب عبارتند از: 10، 25، 50 و 100 میلی ولت بر ثانیه. ب: ولتاموگرام-های چرخهای نرمال شده محلول منگنیک اسید 1/0 میلی مولار در حضور محلول 9/0 میلی مولار 2-نیترو پروپان، سرعت‌های روبش از (a) تا (d) به ترتیب عبارتند از: 10، 25، 50 و 100 میلی ولت بر ثانیه سطح الکتروود کربن شیشه‌ای و دمای اتاق.

محصول اکسایش منگنیک اسید و 2-نیتروپروپان، آزمایش کولومتری در پتانسیل کنترل شده انجام شد. شکل 7 ولتاموگرامهای چرخهای محلول 0/25 میلی مول منگنیک اسید در حضور 2/5 میلی مول از 2-نیتروپروپان در محیط اتانول: آب (30:70) در محلول بافر کربنات 10/0 pH با قدرت یونی 0/2 مولار در حین کولومتری و در پتانسیل 0/55 ولت (نسبت به Ag/AgCl) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش کولن مصرفی جریان پیک A₁ در حال کاهش و جریان پیک A₂ در حال افزایش

جریان پیک آندی A₂ نیز در حال افزایش است.

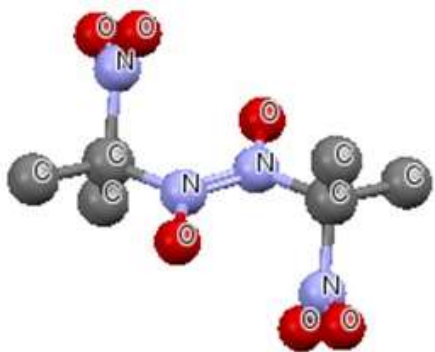
بررسی‌های بیشتر با آزمون تغییر سرعت روبش پتانسیل در محلول 1/0 میلی مولار منگنیک اسید در حضور محلول 5/0 میلی مولار 2-نیتروپروپان انجام شد (شکل 6، الف). نتایج نشان می‌دهد که نسبت جریان پیک‌های (I_{pA2}/I_{pA1}) وابسته به سرعت روبش پتانسیل بوده و با کاهش آن افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده واکنش پذیری محصول اکسایش منگنیک اسید تولید شده در سطح الکتروود، نسبت به 2-نیتروپروپان می‌باشد. با افزایش سرعت روبش پتانسیل و کاهش بازه زمانی آزمایش، محصول اکسایش منگنیک اسید فرصت کمتری برای انجام واکنش شیمیایی با 2-نیتروپروپان دارد و بنابراین I_{pA2} کاهش می‌یابد [7 و 8].

آزمایش کولومتری در پتانسیل کنترل شده

برای به دست آوردن اطلاعات تکمیلی درباره سازوکار واکنش بین



شکل 9. روند تغییر رنگ محلول ANP با تغییر در pH



شکل 10. تصویر ساختار محصول ANP حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس تک بلور.

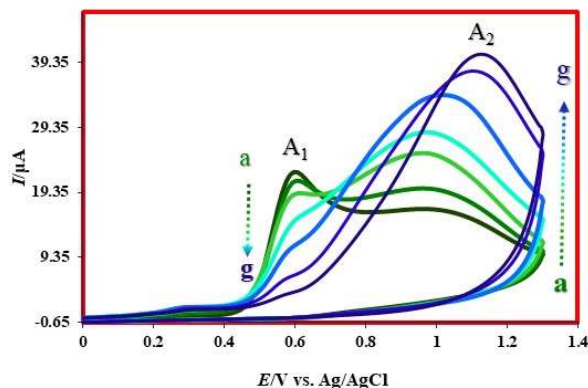
پس از تغییر pH محلول به 4/0، محصول توسط اتیل استات استخراج شد. پس از تبخیر حلال، رسوب قهوه‌ای به دست آمده حاوی بلورهای بیرنگ بود که پس از شستشو با اتانول خالص‌سازی و در کلروفرم نوبلورسازی شد و بلور محصول ANP با استفاده از روش پراش پرتو ایکس تک بلور شناسایی شد (شکل 10). بلور محصول ANP با استفاده از دیمر شدن 2-نیترو-2-نیتروزو پروپان قبلاً گزارش شده است [9].

باقی مانده رسوب قهوه‌ای با کروماتوگرافی لایه نازک بر روی سیلیکاژل و با ترکیب حلال نرمال هگزان/اتیل استات (50/50) خالص سازی و محصول MNP با روش‌های طیف‌سنجی همچون FT-IR، ^{13}C NMR، ^1H NMR و نقطه ذوب شناسایی شد.

با استفاده از اطلاعات حاصل از ولتامتری چرخه‌ای، کولومتری در پتانسیل کنترل شده، داده‌های طیف‌سنجی FT-IR، ^{13}C NMR، ^1H NMR و اندازه‌گیری نقطه ذوب، سازوکار اکسایش الکتروشیمیایی مفنمیک اسید در حضور 2-نیتروپروپان و تشکیل محصول MNP در طرح 1 پیشنهاد شد.

بررسی رفتار الکتروشیمیایی محصول سنتز شده MNP

ولتاموگرام چرخه‌ای محلول اشباع از محصول MNP در بافر کربنات $\text{pH} = 10/0$ با قدرت یونی 0/2 مولار در شکل 11 نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، اکسایش الکتروشیمیایی محصول MNP نسبت به ماده اولیه مفنمیک اسید در پتانسیل مثبت‌تر اتفاق می‌افتد. دلیل این اتفاق

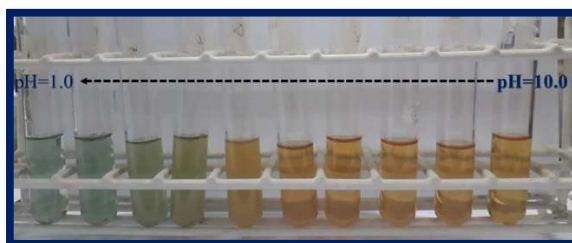


شکل 7. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در جریان کولومتری محلول 0/25 میلی‌مولار مفنمیک اسید در حضور 2/5 میلی‌مول 2-نیتروپروپان در محیط اتانول:آب (30:70) در محلول بافر کربنات $\text{pH} = 10/0$ پس از مصرف: (a) 0، (b) 25، (c) 50، (d) 75، (e) 100، (f) 125 و (g) 150 کولن الکتروسیسته. سرعت روبش پتانسیل 50 میلی‌ولت بر ثانیه در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای و دمای اتاق.

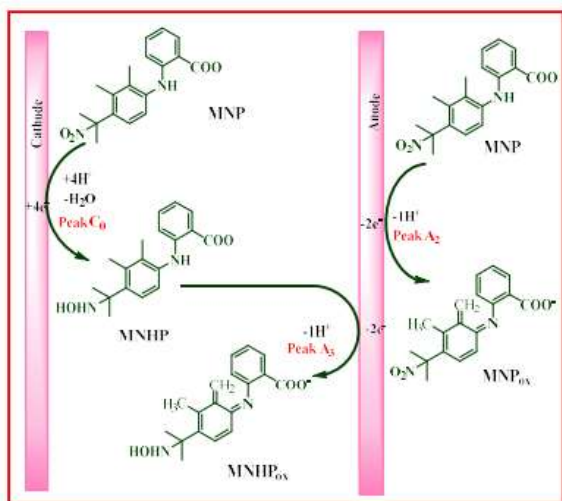
می‌باشد و پس از مصرف 150 کولن به ازای 0/25 میلی‌مول مفنمیک اسید، کولومتری به پایان می‌رسد. تعداد الکترون مبادله شده 6/2 به دست آمد که برابر با مقدار صحیح 6 الکترون در نظر گرفته شد.

در پایان کولومتری و پس از تبخیر حلال آلی مورد استفاده، برای جداسازی بهتر محصول‌ها، با استفاده از محلول کلریدریک اسید رقیق، pH محیط اسیدی شد. شکل 8 روند تغییر رنگ محلول سنتزی در طی تغییر pH را نشان می‌دهد. رنگ محلول از زرد به سبز در ناحیه pH بین 4/0 و 5/0 تغییر می‌کند که بیان‌کننده خاصیت شناساگری محلول در این دامنه pH می‌باشد.

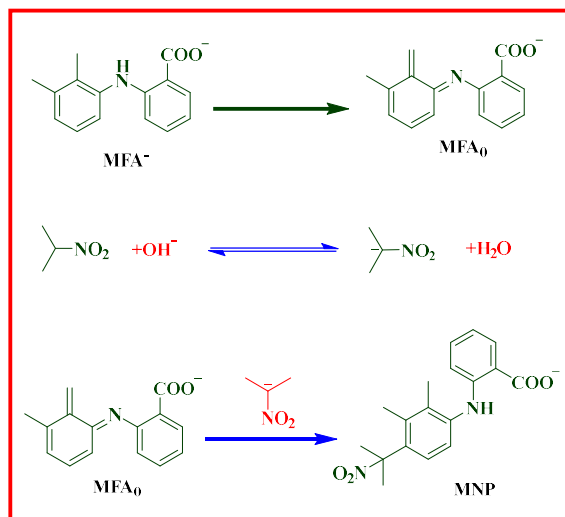
گفتنی است که از آنجا که محلول حاصل از کولومتری (قبل از جداسازی)، شامل دو جزء ANP و MNP می‌باشد. این تغییر رنگ، حاصل رنگ هر دو جزء موجود در محیط است. محلول ANP در محیط بازی بیرنگ و در محیط اسیدی آبی رنگ می‌باشند (شکل 9). از طرفی MNP جداسازی شده نیز به رنگ زرد می‌باشد. ترکیب این دو ماده در سل کولومتری به رنگ زرد در محیط‌های بازی و سبز در محیط‌های اسیدی مشاهده می‌شود.



شکل 8. روند تغییر رنگ محلول پایانی کولومتری 0/25 میلی‌مولار مفنمیک اسید در حضور 2/5 میلی‌مول 2-نیتروپروپان با تغییر در pH.



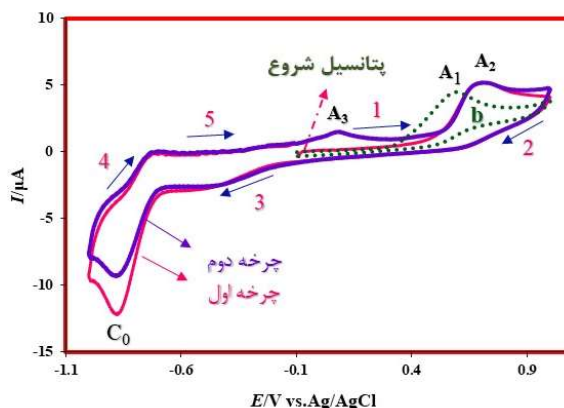
طرح 2. سازوکار اکسایش-کاهش MNP.



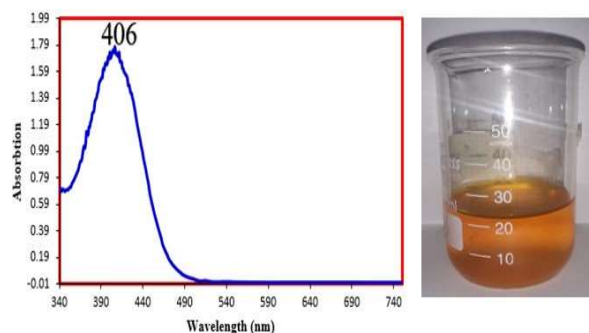
طرح 1. سازوکار حاکم بر اکسایش الکتروشیمیایی مفنامیک اسید در حضور 2- نیتروپروپان.



شکل 12. نتایج آزمون رنگ MNP بر روی الف) انواع پارچه قبل و بعد از رنگرزی، ب) پارچه نایلون قبل و بعد از شستشو.



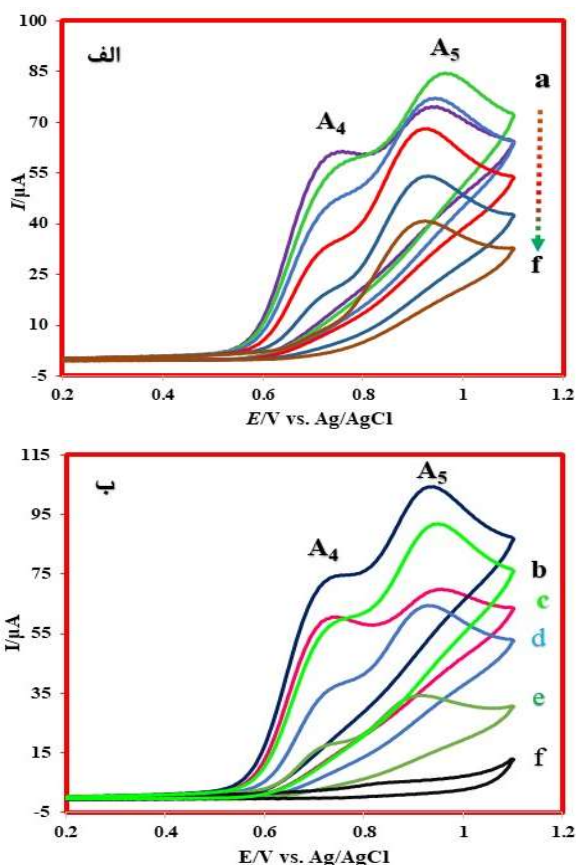
شکل 11. (a) ولتاموگرام چرخه‌ای محلول اشباع MNP (چرخه اول و دوم) و (b) ولتاموگرام محلول 0/4 میلی‌مولار مفنامیک اسید در محلول بافر pH = 10/0 با قدرت یونی 0/2 مولار، سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای و دمای اتاق.



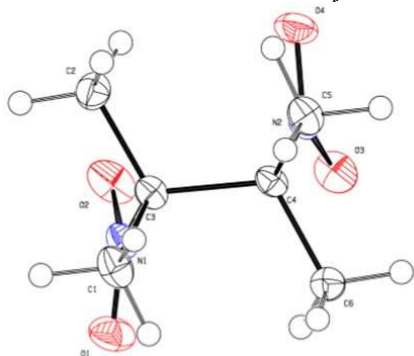
شکل 13. تصویر و طیف جذبی فرابنفش/مرئی محلول MNP در آب مقطر و در دمای اتاق.

در شکل 13 طیف جذبی محصول با پیک جذبی با $\lambda_{max} = 406$ نانومتر مشاهده می‌شود که با توجه به ارتباط میان رنگ نور جذب‌شده توسط یک ترکیب و رنگ مشاهده شده آن، با رنگ زرد همخوانی دارد [12].

پس از تکمیل فرآیند رنگرزی، پارچه از حمام رنگ خارج و با آب سرد زیاد شسته و در دمای محیط خشک شدند. همان‌طور که نتایج رنگرزی در شکل 12-الف نشان می‌دهد، رنگرزی بر روی پارچه با جنس نایلون بالاترین بازده را داراست و این نکته بیانگر این است که رنگ سنتز شده در دسته رنگ‌های اسیدی قرار می‌گیرد و می‌توان گفت برهمکنش یونی بار منفی رنگ سنتزی با بار مثبت ایجاد شده در پشم و نایلون (در آب و شرایط اسیدی) و دیگر برهمکنش‌های قوی همچون پیوند هیدروژنی بین رنگ و الیاف باعث رنگرزی سریع شده است [12]. علاوه بر این، ثابت شستشویی پارچه نایلون رنگ‌شده مورد بررسی قرار گرفت که دارای ثابت شستشویی به نسبت خوبی می‌باشد (شکل 12-ب). در کنار آزمون رنگ انجام شده،



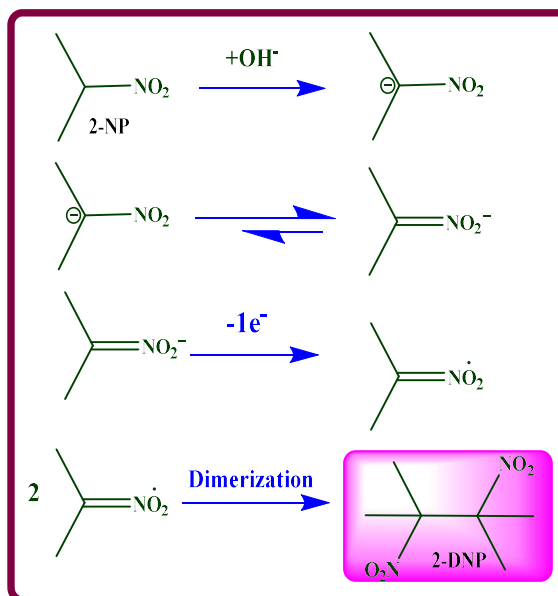
شکل 14. الف: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در حین کولومتری محلول 10/5 میلی‌مولار 2-نیتروپروپان در پتانسیل 0/65 ولت (نسبت به مصرف 0، 156 (b)، 265 (c)، 365 (d)، 465 (e) و 520 (f) (Ag/AgCl) در 30 درصد اتانول: بافر کربنات 10/0 pH پس از کولن الکتروسیسته و ب: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در حین کولومتری محلول 10/5 میلی‌مول 2-نیتروپروپان در پتانسیل 0/9 ولت (نسبت به مصرف 0، 230 (b)، 460 (c)، 690 (d)، 820 (e) و 1110 (f) (Ag/AgCl) در 30 درصد اتانول: بافر کربنات 10/0 pH پس از کولن الکتروسیسته در سرعت روبش پتانسیل 50 میلی‌ولت بر ثانیه در سطح الکتروکد کربن شیشه‌ای و دمای اتاق.



شکل 15. تصویر ORTEP ساختار محصول 2-DNP حاصل از روش پراش پرتو ایکس تک بلور.

کولومتری 2-نیتروپروپان در پتانسیل کنترل‌شده

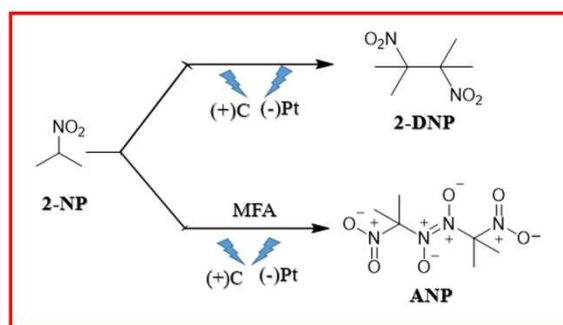
با توجه به مشاهده دو پیک در ولتاموگرام چرخه‌ای محلول 9/0 میلی‌مولار 2-نیتروپروپان در شکل 5-الف، منحنی c، دو آزمایش کولومتری در پتانسیل کنترل‌شده از محلول 10/5 میلی‌مولار 2-نیتروپروپان در شرایط کاملاً یکسان و با اعمال دو پتانسیل 0/65 و 0/9 ولت (نسبت به Ag/AgCl) انجام شد. (شکل 14: الف و ب) روند هر دو کولومتری با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای دنبال شد. طی اعمال پتانسیل 0/65 مشاهده می‌شود که جریان پیک اکسایشی اول A₄ با افزایش کولن مصرفی کاهش و جریان پیک اکسایشی A₅ افزایش می‌یابد و پس از مصرف 530 کولن الکتروسیسته، کولومتری متوقف شد (شکل 14، الف). اما در اثر اعمال پتانسیل 0/9 (نسبت به Ag/AgCl) طی کولومتری، جریان هر دو پیک اکسایشی A₄ و A₅ به موازات هم در حال کاهش هست و پس از مصرف 1110 کولن الکتروسیسته، جریان هر دو پیک به کمتر از 5% جریان اولیه می‌رسد (شکل 14، ب). در حین انجام کولومتری بلورهای سفید دندان‌های در هر دو محلول ظاهر شد. بلورها پس از شستشو با آب مقطر توسط حلال DMF نوبلورسازی شدند. نتایج حاصل از روش‌های طیف‌سنجی همچون، FT-IR، ¹³C NMR، ¹H NMR، MS و نقطه ذوب نشان داد که هر دو محصول سنتزی یکسان می‌باشند و در نهایت ساختار بلور باروش پراش پرتو ایکس تک بلور شناسایی (شکل 15) و سازوکار پیشنهادی جهت سنتز آن ارائه شد (طرح 3) [14].



طرح 3. مکانیسم پیشنهادی سنتز 2-DNP.

با توجه به اطلاعات بالا می‌توان بیان کرد که محصول حاصل از اکسایش الکتروشیمیایی 2-نیتروپروپان در حضور و غیاب مفاکامیک اسید دو بلور با ساختار متفاوت می‌باشد (طرح 4).

- R.C. Man, S.Z. Sulaiman, Z.I.M. Arshad, S.M. Shaarani, MATEC Web Conf. 150 (2018) 02004.
- 3) N. Cimolai, Expert Rev. Clin. Pharmacol. 6 (2013) 289.
 - 4) N.P. Shetti, D.S. Nayak, S.J. Malode, R.R. Kakarla, S.S. Shukla, and T.M. Aminabhavi, Anal. Chim. Acta 1051 (2019) 58.
 - 5) World Health Organization. 2-Nitropropane-Environmental Health Criteria 138, 1992.
 - 6) Y.D. Smirnov, A.P. Tomilov, Russ. J. Electrochem. 36 (2000) 211.
 - 7) P. Amooshahi, S. Khazalpour, A. Amani, J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 045503.
 - 8) A.J. Bard, L.R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 2nd edn, 2001.
 - 9) Y. Kai, P. Knochel, S. Kwiatkowski, J.D. Dunitz, J.F. Oth, D. Seebach, H.O. Kalinowski, Helv. Chim. Acta 65 (1982) 137.
 - 10) E. Salahifar, D. Nematollahi, A. Mahyari, and K. Nosratzadegan, J. Electrochem. Soc. 162 (2015) G19.
 - 11) E. Salahifar, D. Nematollahi, M. Bayat, A. Mahyari, H. Amiri Rudbari, Org. Lett. 17 (2015) 4666.
 - 12) M. Mirjalili, L. Karimi, Iran J. Org. Chem. 6 (2014) 1247.
 - 13) K. Hunger, ed. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. John Wiley & Sons, 2007.
 - 14) S. Limatibul, J.W. Watson, J. Org. Chem. 37 (1972) 4491.



طرح 4. محصول‌های حاصل از اکسایش الکتروشیمیایی 2-نیتروپروپان در حضور و غیاب مفا میک اسید.

نتیجه گیری

در این پژوهش، بررسی رفتار الکتروشیمیایی مفا میک اسید در حضور 2-نیتروپروپان بررسی شد. با استفاده از کولومتری در پتانسیل کنترل شده محصول MNP سنتز و رفتار الکتروشیمیایی محصول و ویژگی‌های رنگی آن مورد بررسی قرار گرفت و به عنوان یک رنگ اسیدی نساجی تأیید شد. دو بلور از اکسایش الکتروشیمیایی 2-نیتروپروپان در شرایط مختلف به دست آمده و شناسایی شدند.

مراجع

- 1) A. Tarushi, G.D. Geromichalos, D.P. Kessissoglou, G. Psomas, J. Inorg. Biochem. 190 (2019) 1.
- 2) S.K.A. Mudalip, M.R.A. Bakar, P. Jamal, F. Adam,