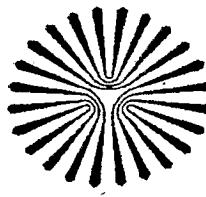




١٢٤٥١



دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی (گرایش آلی)

دانشکده: علوم پایه

گروه علمی: شیمی

عنوان پایان نامه:

اکسیداسیون شیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور ۲-
مرکاپتوبنزو تیازول

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل تماری

استاد مشاور:

دکتر لطفعلی سقط فروش

۱۳۸۸/۰۷/۱۸

نگارش:

جابر رنجبر قراجه

دی ۱۳۸۷

دانشگاه پیام نور
شهرستان شهرک

همه امتیاز های این پایان نامه به دانشگاه پیام نور مرکز همدان تعلق دارد در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب این پایان نامه در مجلات یا کنفرانس ها و یا سخنرانی ها باید نام دانشگاه پیام نور یا استاد راهنمای پایان نامه و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تكمیلی دانشگاه ثبت شود. در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.

دانشگاه پیام نور

پایان نامه
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی (گرایش آلبی)

دانشکده: علوم پایه
گروه علمی: شیمی
عنوان پایان نامه:

اکسیداسیون شیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور ۲-
مرکاپتوبنزو تیازول

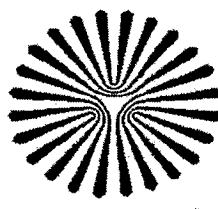
استاد راهنما:
دکتر اسماعیل تماری

استاد مشاور:
دکتر لطفعلی سقط فروش

نگارش:

جابر رنجبر قراجه

۱۳۸۷ دی



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالیٰ

تصویب پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان کنترل سیستم سبد دستگاه آسان رکاب با استفاده از
که توسط جابر رنجبر قراجه در مرکز پیام نور همدان تهیه و به هیأت داوران ارائه گردیده
است

مورد تایید می باشد. تاریخ دفاع: امروز ۱۷/۰۶/۹۴ درجه ارزشیابی: خان

اعضای هیئت داوران:

نام نام خانوادگی	هیأت داوران	مرتبه علمی	امضاء
۱- دکتر اسماعیل تماری	استاد راهنمای	استاد دارم	
۲- دکتر لطفعلی سقط فروش	استاد مشاور	استاد دارم	
۳- پروفسور اردشیر خزانی	استاد داور	نمائنده گروه علمی	
۴- دکتر علی یگانه فعال	نمائنده تحصیلات تکمیلی	استاد دارم	
۵- دکتر عباس امینی منش	نمائنده تحصیلات تکمیلی	استاد دارم	

لقد کم بز

پدر و مادرم که همه وجودم

هستند و رسیدن من به این مرحله

مدبیون زحمات و تلاش های ایشان

می باشد.

و اسوه صبر و شکیبایی همسرم

با سپاسگزاری از:

- *جناب آقای دکتر تماری بعنوان استاد راهنما که زحمات بسیاری را در اجرای این پایان نامه کشیدند.
- *جناب آقای دکتر سقط فروش بعنوان استاد مشاور که راهنمایی های بسیار ارزشمند ایشان در پیشرفت هر چه بهتر این کار مورد استفاده قرار گرفت.
- *جناب آقای دکتر علی امین خانی که زحمات بسیاری را در موارد آزمایشگاهی کشیده اند.
- *سرکار خانم کبیری که زحمات گرفتن طیف های مختلف بر عهده ایشان بوده است.
- *جناب آقای دکتر پیام رحمنی که من را در راه اندازی اولیه پایان نامه یاری نموده اند.
- *جناب آقای خداوردی زاده بعنوان مسئول آزمایشگاه که زحمات اصلی آزمایشگاهی بر عهده ایشان بوده است.
- *سرکار خانم شرفلو که ایشان نیز بعنوان مسئول آزمایشگاه مرا یاری نمودند.
- *جناب آقای علیزاده که بعنوان دوست مرا یاری نمودند.
- *جناب آقای هاشم پور که در این کار زحمات بسیاری بر عهده ایشان بوده است.
- *جناب آقای مهدی گل صنم لو که زحمات زیادی را در مورد تهیه مواد بر عهده داشتند.
- *جناب آقای ناصر تقی لو که زحمات زیادی را در کمک به من بر عهده داشته اند.
- *جناب آقای هادی رنجبر که زحمت تایپ پایان نامه را کشیدند.

چکیده:

در این کار اکسیداسیون شیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور ۲-مرکاپتوبنزوتیازول بعنوان نوکلئوفیل بررسی شده است. از $K_3Fe(CN)_6$ بعنوان یک اکسیدان ملایم استفاده شده است. نشان داده شده است که این اکسیدان کتکولها را بطور انتخابی اکسید می کند در حالی که ۲-مرکاپتوبنزوتیازول را اکسید نمی کند. محصول واکنش که یک کتکول تیو اتر است طی یک واکنش افزایش ۱۰۴ مایکل تشکیل می شود. محصولات به روش اسپکتروسکوپی شناسایی شده اند.

..... چکیده.....

فصل اول: مقدمه

۱	- اهمیت ترکیبات کتکولی:
۲	- اهمیت ترکیبات تیولی:
۳	- بررسی تحقیقات انجام شده بر روی اکسیداسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی کتکول
۴	در حضور نوکلئوفیل های مختلف:
۱۹	-۴-۲- مرکاپتو بنزو تیازول:
۲۲	-۵-۱- اکسیداسیون کتکول در آب بدون حضور نوکلئوفیل های خارجی
۲۳	-۶-۱- واکنش مایکل

فصل دوم: کارهای تجربی

۲۵	-۱-۲- مواد شیمیایی:
۲۵	-۲- روش تهیه محلول ها و بافرهای مورد استفاده:
۲۵	-۳-۲- دستگاهها
۲۵	-۴-۲- روش کلی انجام واکنش اکسیداسیون کتکول در حضور ۲-مرکاپتو بنزو تیازول توسط پتابسیم هگزا سیانوفرات:
۲۶	-۵-۲- روش انجام اکسیداسیون کتکول در حضور ۲-مرکاپتو بنزو تیازول توسط پتابسیم هگزا سیانوفرات به عنوان اکسیدان:
۲۷	-۶-۲- روش انجام اکسیداسیون ۳-متیل کتکول در حضور ۲-مرکاپتو بنزو تیازول توسط پتابسیم هگزا سیانوفرات به عنوان اکسیدان:
۲۸	-۷-۲- روش انجام اکسیداسیون ۴-متیل کتکول در حضور ۲-مرکاپتو بنزو تیازول توسط پتابسیم هگزا سیانوفرات به عنوان اکسیدان:
۲۹	-۸-۲- روش انجام اکسیداسیون ۴-ترشیوبوتیل کتکول در حضور ۲-مرکاپتو بنزو تیازول توسط پتابسیم هگزا سیانوفرات به عنوان اکسیدان:
	-۹-۲- روش انجام اکسیداسیون ۳ او ۴ دی هیدروکسی بنزوئیک اسید، ۳- متوكسی کتکول و ۲ او ۵ دی هیدروکسی بنزوئیک اسید در حضور ۲-مرکاپتو بنزو تیازول توسط پتابسیم هگزا سیانوفرات به

عنوان اکسیدان و تشکیل محصول ۲-(بنزو[۴-۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید ، ۵-(بنزو[۴-۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید : ۳۰..... ایل تیو) ۳۶- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید ۳۰

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۲.....	۱-۳ - مقدمه
۳۲.....	۲-۳ - اهداف پژوهش
۳۳.....	۳-۳ - اکسید کننده مناسب کتکول ها
۳۳.....	۴-۳ - بررسی واکنش کلی بین ۲-مرکاپتو بنزوتیازول و مشتقات کتکول در حضور پتاسیم هگزا سیانو فرات
۳۵.....	۵-۳ - بررسی واکنش بین کتکول و ۲-مرکاپتو بنزوتیازول
۳۸.....	۶-۳ - بررسی واکنش بین ۳-متیل کتکول و ۲-مرکاپتو بنزوتیازول
۴۰.....	۷-۳ - بررسی واکنش بین ۴-متیل کتکول و ۲-مرکاپتو بنزوتیازول
۴۲.....	۸-۳ - بررسی واکنش بین مشتق ۳ او ۴ دی هیدروکسی بنزوئیک اسید و ۲-مرکاپتو بنزوتیازول
۴۴.....	۹-۳ - بررسی واکنش بین مشتق ۴-ترشیو بوتیل کتکول و ۲-مرکاپتو بنزوتیازول
۴۶.....	۱۰-۳ - بررسی واکنش بین مشتق ۳-متوکسی کتکول و ۲-مرکاپتو بنزوتیازول
۴۸.....	۱۱-۳ - بررسی واکنش بین ۲ او ۵ دی هیدروکسی بنزوئیک اسید و ۲-مرکاپتو بنزوتیازول
۵۳.....	۱۲-۳ - نتیجه گیری

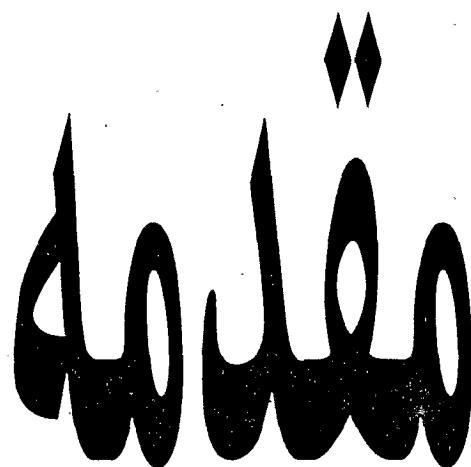
پیوست ها و منابع

۵۴.....	منابع
	طیفها

- طیف ^{13}C NMR ۴-(بنزو[۴-۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید ، ۵-(بنزو[۴-۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید : ۳۰..... ایل تیو) ۳۶- دی هیدروکسی بنزوئیک اسید ۳۰ در حلول $(^{13}\text{C}$ NMR 5a) DMSO

-طیف ^1H NMR ۴-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) بنزن-۱ و ۲-دی اول گرفته شده در حلال	۶۴.....
.....(۱ H NMR5a) DMSO	
-طیف ^1H NMR بزرگ شده ۴-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) بنزن-۱ و ۲-دی اول گرفته شده در	۶۵.....
حلال	(۱ H NMR5a) DMSO
-طیف IR ۴-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) بنزن-۱ و ۲-دی اول (IR5a)	۶۶.....
-طیف MS ۴-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) بنزن-۱ و ۲-دی اول (MS5a)	۶۷.....
-طیف ^{13}C NMR ۱۳ اکسیداسیون-۵-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۳-متیل بنزن-۱ و ۲-دی اول گرفته	۶۸.....
شده در حلال	(۱ C NMR5d) DMSO
-طیف ^1H NMR ۵-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۳-متیل بنزن-۱ و ۲-دی اول گرفته شده در	۶۹.....
حلال	(۱ H NMR5d) DMSO
-طیف ^1H NMR بزرگ شده ۵-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۳-متیل بنزن-۱ و ۲-دی اول گرفته	۷۰.....
شده در حلال	(۱ H NMR5d) DMSO
-طیف IR محصول اکسیداسیون-۵-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۳-متیل بنزن-۱ و ۲-دی اول	۷۱.....
.....(IR5d)	
-طیف ^{13}C NMR ۴-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۵-متیل بنزن-۱ و ۲-دی اول گرفته شده در	۷۲.....
حلال	(۱ C NMR 5b) DMSO
-طیف ^1H NMR ۴-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۵-متیل بنزن-۱ و ۲-دی اول گرفته شده در	۷۳.....
حلال	(۱ H NMR5b) DMSO
-طیف ^1H NMR بزرگ شده ۴-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۵-متیل بنزن-۱ و ۲-دی اول گرفته	۷۴.....
شده در حلال	(۱ H NMR5b) DMSO
-طیف IR ۴-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۵-متیل بنزن-۱ و ۲-دی اول	۷۵.....
.....(IR5b)	
-طیف ^{13}C NMR ۲-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۴ و ۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید گرفته	۷۶.....
شده با حلال	(۱ C NMR5e) DMSO
-طیف ^1H NMR ۲-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۴ و ۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید گرفته	۷۷.....
شده در حلال	(۱ H NMR5e) DMSO
-طیف بزرگ شده ۲-(بنزو[d][تیازول-۲-ایل تیو) ۴ و ۵-دی هیدروکسی بنزوئیک اسید	۷۸.....
گرفته شده در حلال	(۱ H NMR5e) DMSO

فصل اول

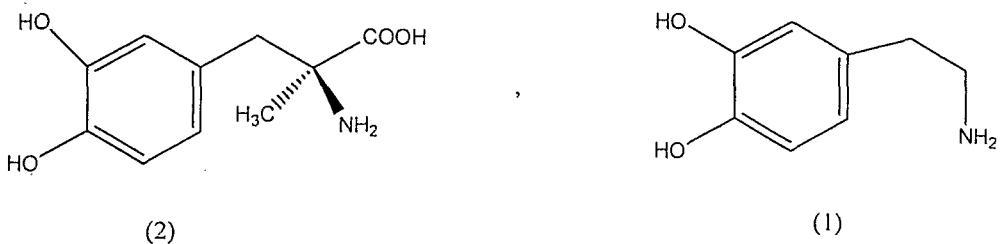


هدف:

این پژوهه باهدف ارائه یک روش سریع و سبز برای سنتز کتکول تیو اترها بوسیله اکسیداسیون کتکولها با استفاده از یک اکسید کتنده انتخابگر و ملایم در حضور یک نوکلئوفیل تعریف شده است.

۱-۱- اهمیت ترکیبات کتکولی:

در سالهای اخیر رشد وسیعی در مطالعه واکنش بین کینونهای حاصل از اکسیداسیون کتکولها و سایر نوکلئوفیل ها به دلیل اهمیت مکانیسمی و سنتزی این ترکیبات مشاهده شده است. تعداد زیادی از کینونها با تنوع ساختاری زیاد در طبیعت تولید می شوند. تعدادی از آنها نقش مهمی را در انتقال الکترون در سیستم های حلقوی زنده ایفا می کنند [۴]. تعداد زیادی از داروها مانند داکسی روپیسین، دامونوروبیسین و متیومایسین که در شیمی درمانی مورد استفاده قرار می گیرند، حاوی مولکول های کینون هستند. کتکولها به طور گسترده در محیط زیست به خصوص به عنوان سازندگان اصلی گیاهان خوراکی استفاده می شوند. همچنین کتکول در دامنه گسترده ای کاربرد دارد، برای مثال در عکاسی، رنگ کردن خز، تولید لاستیک و پلاستیک و در صنعت دارو سازی استفاده می شود [۵]. مشتقات کتکول نیز نقش مهمی را در فرایند های سوخت و ساز پستانداران ایفا می کنند [۶]. بنابراین رفتارهای الکتروشیمیایی کتکول در حضور نوکلئوفیل ها و در برخی موارد سنتز گروه جدیدی از ترکیبات مورد توجه بوده است. واکنش های کتکول در حضور نوکلئوفیل ها و در برخی موارد سنتز گروه جدیدی از ترکیبات مورد توجه بوده است. واکنش های کتکول ها و هیدروکینون ها غالبا شامل اکسیداسیون آنها به کینون و واکنش های افزایشی با نوکلئوفیلی می باشد [۷-۹]. علاوه بر کتکول و مشتقات تک استخلافی آن (OCH_2 ، OCH_2CH_3 ، CH_3 ، ...)، کتکول آمین ها نیز رفتار قابل توجهی از خود نشان می دهند. ترکیبات کتکول آمین ها نیز گروهی از ترکیبات هستند که خواص دارویی دارند. علت اصلی توجه به این گروه از کتکولها این است که برخی از این ترکیبات در فرایند های انتقال عصبی در بدن دخالت دارند. از میان کتکول آمین ها، دوپامین (شکل ۱) و متیل دوپا (شکل ۲) موزد توجه قرار گرفته اند.



دوپامین به عنوان پیش ماده ای برای نوراپی نفرین در درمان حالات شوک عصبی استفاده می شود. ال دوپا پیش ماده دو پامین است که برای کنترل نشانه های بیماری پارکینسون استفاده می شود و متیل دوپا نیز به متیل دو پامینو متیل نوراپی نفرین تبدیل می شود که در درمان فشار خون بالا استفاده می شود[۱۰]. رفتار شیمیایی کتکول آمین ها با افزایش ردوکسی این ترکیبات در بافت های عصبی تشابهاتی دارند. از این رو کتکول آمین ها به طور گسترده به وسیله برخی از آنزیم های اکسید کننده مانند سیتوکروم پروکساید ها به ارتوکینونها اکسید شوند. در میان کتکول ها، ۴-آلکیل کتکول ها نیز خواص ویژه ای دارند. یک نمونه ساده از ۴-آلکیل کتکول ها، ۴-متیل کتکول است که خواص بیولوژیکی و درمانی ویژه ای از خود نشان می دهد. کتکول و برخی از مشتقهای آن در گیاهان یافت می شود و می توان آنها را از تجزیه مواد طبیعی روش همچون چوب به دست آورد این ترکیبات را همچنین می توان از اکسیداسیون سالیسیل آلدھید به داکین تهیه نمود[۱۱].

کاربرد ترکیبات کینونی در داروها از توانایی خاص آنها برای طی یک واکنش انتقال الکترون ناشی می شود. بنابراین رادیکالهای واکنش پذیر شکل می گیرند. رادیکال اولیه تشکیل شده رادیکال نیمه کینونی است که بوسیله اسپکتروسکوپی رزونانس مغناطیس الکترون قابل تشخیص است[۱۲].

کتکول با تعداد زیادی از عناصر فلزی مخصوصاً کاتیون های الکترون دوست همچون Zr, Ti, Sb, Pb, Sn, As, Mn, Cr, Nb, V, Hf تشکیل کمپلکس می دهد[۱۳]. به طور کلی دی ال های آروماتیک و از آن جمله ارتو و پارا دی هیدروکسی بنزن ها به خاطر دارا بودن دو اتم هیدروژن قابل تعویض در ساختار خود به عنوان مولکولهای فعال بیولوژیکی عمل می کنند و می توانند خواص آنتی اکسیدان داشته باشند. با توجه به مطالب ذکر شده مطالعه بر روی ترکیبات کتکولی کاملا حائز اهمیت می باشد.

۱-۲- اهمیت ترکیبات تیولی:

ترکیبات دارای سولفور، به خصوص آنهایی که دارای گروه تیول، تیون و دی سولفید در یک ساختار هتروسیکلیک ۵ اتمی هستند، طی سالیان متعددی مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته اند [۱۷-۱۴]. و تعداد زیادی از این ترکیبات به صورت شیمیایی سنتز شده اند [۲۱-۱۸].

تیول ها آنالوگ های سولفور الکل ها هستند و حاوی گروه های سولفوهیدریل (SH) می باشند که نقش مهمی در شیمی بیومولکول ها دارند. دو گروه سولفوهیدریل به سادگی اکسید می شوند و تشکیل دی سولفید، -S-S- را می دهند.

سیستئین یک مثال از مولکول های تیولی بیولوژیک است. این آمینو اسید دارای گروه عاملی تیول می باشد و می تواند تحت اثر آنزیم های اکسیده به شکل دی مرسخ اکسید شود. این واکنش در بدن حائز اهمیت می باشد. عوامل اکسید کننده می توانند باعث مجاور شدن گروههای (SH-) و تبدیل شدن آنها به دی سولفیدها شوند که ممکن است تغییراتی را در پروتئین ها چه از نظر شکل و چه از نظر کارایی عمل ایجاد کنند [۲۲]. از آنجایی که اسکلت ساختمانی ترکیبات تیو هتروسیکل نیتروژن مشابه اسید های نوکلئیک است، در فرایند بیوشیمیایی و بیولوژیکی دارای نقش حیاتی هستند [۲۳-۲۵]. در طبیعت بیشتر مولکولهای درشت مانند نوکلئوتید ها وجود دارند. بسیاری از این ترکیبات امروزه به عنوان ضد سرطان مورد استفاده قرار می گیرند و در درمان سرطان های خون، پوست، سینه، معده، پروستات، روده وغیره به کار می روند [۲۶-۳۱]. آزاسیتیدین یکی از آنتی متابولیت هایی می باشد که در واکنش های بیوشیمیایی برای شیمی درمانی سرطان ها استفاده می شود [۳۲]. تری اتیل ملامین با نام تجاری تری آمیلین یک تری آزین دیگر است که دارای خاصیت ضد سرطانی است [۳۳]. همچنین فعالیت های آنتی باکتریال و آنتی پروتوزئون این ترکیبات در متون علمی گزارش شده است [۳۴].

تری آزول ها و بخصوص هسته های ۴-۲ او-۴- تری آزول خواص درمانی از قبیل ضد التهاب، مسکن، ضد اضطراب و ضد میکروبی دارند [۳۵-۳۶]. یک نوع جدید از این گروه مواد با خواص ضد توموری شناخته شده اند [۳۷]. این ترکیبات و همچنین مشتقات آنها خواص ضد باکتریایی، ضد قارچی و ضد سرطانی دارند [۳۸-۴۱]. و همچنین به عنوان حد واسطی در تشکیل کاپرولاکتان های استخلاف شده که در مان بیماری ایدز مفید هستند، عمل می کنند [۴۲]. ترکیبات گوگردی یک دسته از ترکیباتی هستند که به عنوان داروهای کشنده انگل های خارجی استفاده می شود، از جمله این ترکیبات تیابند تزول و ایزو بوتیل تیوسیانو استات می باشند [۴۳].

از جمله کاربردهای دیگر این ترکیبات خاصیت آفت کشی و علف کشی آنها است. مونوتیوکارباماتها و دی‌تیو کارباماتها به عنوان آفت کش استفاده می‌شود [۴۴]. پرمتین که یک ترکیب تیوتی‌آزین است و مشتقات ۲-متیل‌تیو ۴-و ۶-دی‌الکیل‌آمینو-S-تری‌آزین از دسته علف کش‌های بسیار موثر برای کنترل علف‌های هرز به صورت انتخابی در کشاورزی هستند [۴۵].

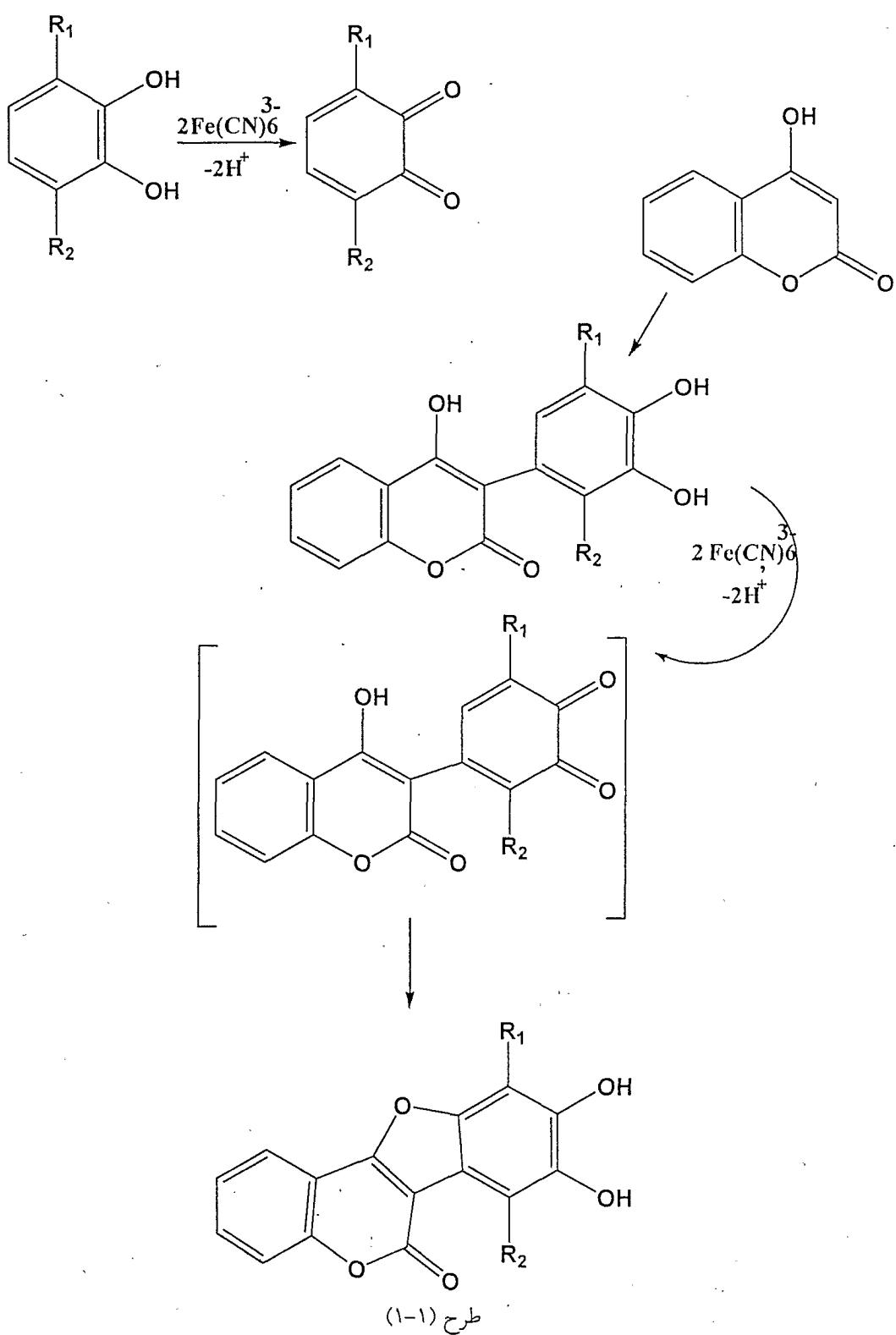
همچنین ۱۰۲-۴-تری‌آزین‌ها دارای خواص بیولوژیکی قابل توجهی از قبیل ایدز، ضد باکتری [۴۶-۴۸]، ضد مالاریا [۴۹-۵۰]، ضد میکروب [۵۱]، ضد سرطان [۵۲] و علف کش [۵۳-۵۵] می‌باشند.

از جمله ترکیبات دیگری که خاصیت آفت کشی دارند متامیترون و متربیوزین هستند که به طور وسیع به عنوان عامل کننده علف‌های هرز به کار می‌روند [۵۶-۵۷].
به طور کلی در سالهای اخیر رشد وسیعی در مطالعه واکنش‌بین کینون‌های حاصل از اکسیداسیون کتکول و نوکلئوفیل‌ها به دلیل اهمیت مکانیسمی و سنتزی این واکنش‌ها مشاهده شده است. تعداد زیادی از این کینون‌ها با ساختارهای متنوع توسط طبیعت تولید می‌شوند. بسیاری از این ترکیبات نقش مهمی را در انتقال الکترون در سیستمهای حلقوی زنده ایفا می‌کنند [۵۸-۶۱].

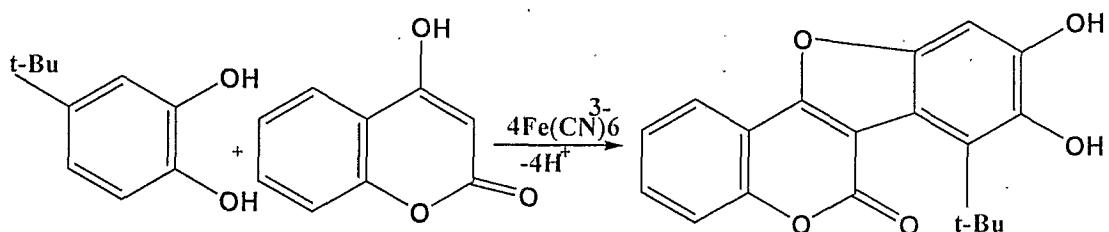
۱-۳- بررسی تحقیقات انجام شده بر روی اکسیداسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی کتکول در حضور نوکلئوفیل‌های مختلف:

در این قسمت به مرور چند سنتز شیمیایی و الکتروشیمیایی می‌پردازیم که محصول طی مکانیسم اکسیداسیون یک ترکیب کتکولی به کینون آن و سپس افزایش یک نوکلئوفیل به کینون ایجاد شده است.

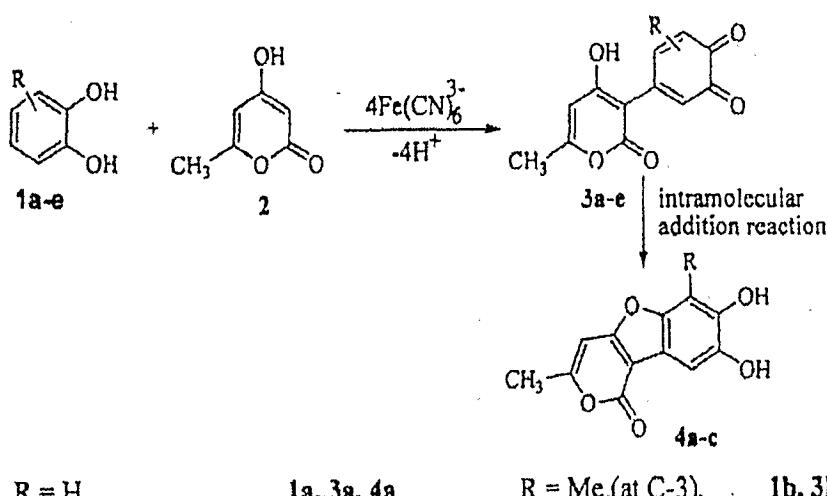
نمونه از اکسیداسیون شیمیایی کتکول‌ها میتوان به واکنش ۴-هیدروکسی کومارین و واکنش ۴-ترشیو بوتیل کتکول با ۴-هیدروکسی کومارین اشاره کرد. این واکنش‌ها در حضور اکسیداسیون مناسب پتابسیم هگزاسیانو فرات انجام می‌گیرد و با ایجاد یک حد واسط به محصولات اصلی تبدیل می‌شوند: طرح (۱-۱)



واکنش کلی بدین ترتیب است:



دکتر حبیبی و همکارانش، واکنش جفت شدن اکسایشی اورتو بنزوکینون با ۴-هیدروکسی-۶-متوکسی-۲-پیرون که با استفاده از یک روش کوتاه و آسان برای سنتز دسته ای از پیرون ها [۳,۴] بنزو فوران-۱- اون در حضور اکسید کننده پتاسیم هگزا سیانو فرات II انجام دادند. نتایج نشان داده اند که اورتو بنزوکینون ها با ۴-هیدروکسی-۶-متوکسی-۲-پیرون در واکنش جفت شدن اکسایشی درون مولکولی و بروون مولکولی منجر به تولید درصد بالایی از محصول می شود [۶۲]. (طرح ۲-۱)



$\begin{array}{l} \text{R = H,} \\ \text{R = OMe (at C-3),} \\ \text{R = }tert\text{-Bu (at C-4),} \end{array}$

$\begin{array}{l} 1\text{a}, 3\text{a}, 4\text{a} \\ 1\text{c}, 3\text{c}, 4\text{c} \\ 1\text{e}, 3\text{e} \end{array}$

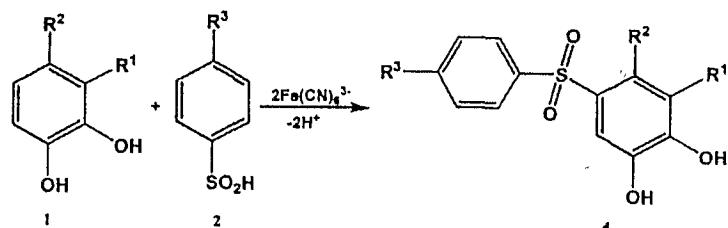
$\begin{array}{l} \text{R = Me (at C-3),} \\ \text{R = COOH (at C-4)} \end{array}$

$\begin{array}{l} 1\text{b}, 3\text{b}, 4\text{b} \\ 1\text{d}, 3\text{d}, 4\text{d} \end{array}$

(طرح ۲-۱)

دکتر حبیبی و همکارانش، واکنش جفت شدن اکسایشی کنکول ها و آریل سولفونیک اسید ها از طریق دی آریل سولفون ها که با استفاده از یک روش ساده و موثر در حضور

پتاسیم هگزاسیانو فرات II انجام دادند. درصد محصول بالا، زمان کوتاه واکنش و شرایط انجام راحت از مهمترین مزیت های این روش می باشد [۶۳]. طرح (۱-۳)



	R ¹	R ²	R ³
a	H	H	H
b	Me	H	H
c	MeO	H	H
d	H	t-butyl	H
e	H	H	Me
f	Me	H	Me
g	MeO	H	Me
h	H	t-butyl	Me

طرح (۳-۱)

اکسیداسیون شیمیایی کتکول و مشتقات آن در حضور N-N-دی بنزیل اتیلن دی آمین در محلول بافر فسفات با قدرت یونی ۱/۱۵ به همراه استونیتریل بررسی شد که مقدار استونیتریل در این محلول ۳۰ درصد بود علت استفاده از استونیتریل این بود که آمین مورد بررسی در آب حل نمی شد و استونیتریل حلال مناسبی برای این کار بود.

در این روش شیمیایی الکترودی وجود ندارد و لذا تبادل الکترونی هم نداریم بنابراین استفاده از یک ماده اکسید کننده برای پیشرفت واکنش ضروری است و در این کار از پتاسیم هگزاسیانو فرات استفاده شده است زیرا پتانسیل میانه این ماده به پتانسیل میانه کتکول نزدیک است لذا محدوده اکسایش و کاهش آن مطابق با کتکول ها است.

در این قسمت نیز سنتز با شرایط اپتیمم شده برای کتکول انجام شد و پس از خالص سازی شناسایی آنها با استفاده از داده های اسپکترومتری مکانیسم زیر پیشنهاد شد: (طرح ۴-۱)

