واکنش فلزات قلیایی با ۱. ۳. ۵- تری متیل -۲. ۴. ۶- تری اکسان

دکتر مسعود رفیع‌زاده

گروه شیمی ـ دانشکده علوم ـ دانشگاه تربیت معلم

چکیده:

واکنش مستقیم ترکیب ۱. ۳. ۵- تری متیل -۲. ۴. ۶- تری اکسان با فلزات قلیایی منجر به تشکیل نمک فلز هیدروژن‌ـدی استات می‌شود. آنالیز عنصری، بررسی خواص شیمیایی و روش طیف‌سنجی IR ساختار این ترکیب را تایید می‌کنند. محلول نمکهای بی‌رنگ این ترکیبها رفتار محلولهای باقر یک مولار نمک استات آنها را از خود نشان می‌دهد. بلور این نمکها را می‌توان از مجاور کردن محلول اشباع اتانولی بااتر نفت تهیه کرد. مطالعه مکانیسم این واکنش نشان می‌دهد که رادیکال حدواسط پراکسی استیک اسید به عنوان یک محصول حالت پایا از طریق رادیکال حدواسط تری متیل تری اکسان ایجاد می‌شود و تشکیل نمک مذکور را سبب می‌گردد.

مقدمه:

همواره باور بر این بوده است که ترکیب ۱. ۳. ۵ـتری متیل‌ـ ۲. ۴. ۶ـتری اکسان فقط به صورت یک منبع اولیه برای تهیه استالدهید عمل می‌کند و از نقطه نظر محصول واکنش تفاوتی با استالدهید ندارد[۱]، پس این ترکیب تری اکسان باید در نتیجه تجزیه به ماده اولیه با فلزات قلیایی در یک واکنش آلدول کندانسیون شرکت کند[۲]. در حالی که در بررسیهای متون علمی شیمی گزارشی از واکنش تری متیل‌ـ تری اکسان با فلزات دیده نمی‌شود، تحقیقات ما نشانگر رفتار غیر عادی این ترکیب با خیلی از فلزات غیرواسطه، واسطه و واسطه داخلی می‌باشد[۳].

آزمایشها نشان می‌دهند که رفتار این ترکیب در مقابل فلزات مختلف متفاوت است به عنوان مثال در مقابل فلزات قلیایی خاکی یا ترکیبهای آنهابی اثر است، ولی با فلزات قلیایی و بعضی از ترکیبهای فلزات گروه سوم به خوبی واکنش می‌دهند. مقاله حاضر نتایج آزمایشهای بعمل آمده با فلزات قلیایی است که منجر به تشکیل نمک فلز استات‌ـ منواستیک اسید می‌شود.

نمکهای بدست آمده از طریق آنالیز عنصری، مقایسه طیفهای IR و انجام واکنشهای ویژه آنها شناسایی شده اند. البته تهیه نمک سدیم استات‌ـ منو استیک اسید از حل کردن نمک سدیم استات در محلول استیک اسید با نسبتهای یک مولار به روش رسوبگیری گزارش شده است[۴]، ولی در مقالا حاضر تهیه نمک مضاعف تمامی فلزات قلیایی از طریق یک فرایند شیمیایی گزارش می‌شود.

نتایج آزمایشگاهی:

طرز تهیه: در یک بالن ۵۰ میلی لیتری سه دهانه مجهز به مبرد، ورودی هوا و بهمزن مغناطیسی مقدار ۰.۰۵ مول فلز قلیایی (M= Li,Na,K) را به ۳۰ میلی لیتر تری متیل‌ـ تری اکسان افزوده، ابتدا در درجه حرارت اطاق تا شروع به حل شدن تکه‌های فلز قلیایی بهمزده می‌شود. سپس به کمک

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-23]

حمام آب گرم در ۵۰°c تکه‌های فلز باقیمانده به صورت محلول در می‌آیند. پس از چند لحظه رنگ محلول زرد و سپس شفاف می‌شود. در طول زمان آزمایش ضمن همزدن محلول، هوا به داخل آن دمیده می‌شود. با از بین رفتن رنگ زرد محلول، نمک سفید رنگی به طور ناگهانی از محیط واکنش رسوب می‌کند که پس از صاف کردن با اتر نفت شسته و در اتو خشک می‌شود. (نمکهای سدیم و پتاسیم در ۱۱۰°c و نمک لیتیم در ۵۰°c).

تهیه تک بلور: از افزودن اتر نفت به محلول اشباع اتانولی این نمکها به مرور زمان در مرز بین دو فاز بلورهای چند میلیمتری و شفافی تشکیل می‌گردد. این بلورها پس از استخراج با اتر نفت شسته و در ۷۰ درجه سانتیگراد خشک می‌شوند. بلورهای حاصل بی‌رنگ و در زیر میکروسکوپ به شکل مکعب هستند.

بحث و بررسی نتایج:

شناسایی کیفی: در اثر مجاورت این نمکها با ترکیب سدیم

هیدروژن سولفات به شدت بوی استیک اسید ا
می‌شود. محلول یک مولار نمک سدیم در غلظ
PH= 4.75 از خود نشان می‌دهد. این مقدار با H
مولار بافر سدیم استات-استیک اسید، یعنی هنگ
$K=[H^+]$ برقرار گردد، مطابقت دارد. این ترکیب
پرمنگنات و برم-کربن تتراکلرید را بی‌رنگ
پاراتولوئیدن در مجاورت تیونیل کلرید م
پاراتولوئیدن تولید می‌کند (m_p= 147 °c)، این
وجود یون استات در ترکیب اولیه است. در آ
محلول است. در الکل اتیلیک به مقدار کم حل م
در حلالهای غیر قطبی آلی عملاً" نامحلول اس
سدیم و پتاسیم در ۱۵۰°c تجزیه می‌شوند، ولی ن
۷۰°c ذوب می‌گردد.

پس از تجزیه کیفی نمکها، مقدار عناصر مو
ترکیب از طریق تجزیه عنصری تعیین شدند.* جد
پس از گردکردن ارقام تجزیه عنصری، فرم
$MC_4H_7O_4$ را برای M= Li, Na, K پیش بینی می

جدول شماره ۱: نتایج تجزیه عنصری و نسبتهای مولی نمکهای مضاعف تهیه شده.

		M		C		H		O	
		تجربی	محاسبه‌ای	تجربی	محاسبه‌ای	تجربی	محاسبه‌ای	تجربی	محاسبه‌ای
درصد عنصر	Li 5.08	5.3	38.15	38.09	38.09	5.3	5.55	49.9	50.79
	Na 16.3	16.19		30.9	33.8	4.9	4.9	44.8	45.07
	K 24.45	24.68		30.2	30.37	4.4	4.4	44.5	40.5
نسبت مولی	Li 1	1		4.4	4.04	7.3	7.07	4.4	4.03
	Na 1	1		3.4	3.94	7.5	6.7	4.2	3.99
	K 1	1		4.01	3.9	6.69	6.98	4.4	3.97
متوسط نسبت مولی		1		4		7		4	

* - با تشکر از همکاران آزمایشگاه شرکت نفت در شهر ری که امکان انجام تجزیه عنصری را فراهم آورده‌اند.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-23]

جدول ۲ـ ارتعاشهای ناحیه IR برای نمکهای لیتیم، سدیم و پتاسیم هیدروژن دی‌استات در مقایسه با استیک اسید.

M^+	کششی -OH	کششی C=O	کششی C=O	کشش متقارن C=O	کشش نامتقارن C=O	خمشی $-CH_3$	خمشی -OH اسیدی
لیتیم	3500	1718	1280	1641	1574	1409	784
سدیم	2400-3400	1713	1269	1639	1576	1406	931
پتاسیم	2500-3000	1712	1278	1629	1575	1417	895
استیک	2500-300	1718	1200			1400	1200
اسید			1260				1260

طیف IR:

طیف مادون قرمز از نمک $MC_4H_7O_4$ که در دیسک KBr و در محدوده cm^{-1} ۴۰۰۰ـ ۲۰۰ تهیه شده، نوارهای ارتعاشی زیادی را در نواحی متفاوت نشان می‌دهد. این نوارها را می‌توان به ترتیب زیر طبقه بندی کرد. نواری نسبتاً پهن که مرکز آن در ناحیه‌ای بین cm^{-1} ۳۵۰۰ـ ۲۸۰۰ قرار دارد، متعلق به فرکانس کششی OH اسید، نواری تیز در ناحیه cm^{-1} ۱۷۱۵ مربوط به فرکانس کششی کربنیل اسید، دو نوار در نواحی cm^{-1} ۱۶۳۰ و ۱۵۷۵ به ترتیب مربوط به فرکانس کششی نامتقارن و متقارن گروه کربنیل در یون کربوکسیلات هستند. نوار ناحیه cm^{-1} ۱۴۰۰ مربوط به ارتعاش خمشی CH_3 و بالاخره نوارهایی در نواحی cm^{-1} ۱۲۷۰ و cm^{-1} ۹۰۰ که می‌توان آنها را به ترتیب متعلق به فرکانس کششی CO و ارتعاش خمشی OH در اسید دانست. البته اگر نوارهایی در نواحی cm^{-1} ۱۶۳۰ و cm^{-1} ۱۵۷۶ ظاهر می‌شدند، باید انتظار می‌رفت که فقط نمک استات در محیط تشکیل شده است و نمی‌باید نواری قوی و تیز در ناحیه cm^{-1} ۱۷۰۰ و نواری پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۰۰۰ در طیف ظاهر می‌شدند(۶-۴).

دو نوار اخیر مؤید وجود استیک اسید همراه با نمک استات هستند. به این ترتیب فرمول تجربی $MC_4H_7O_4$ می‌تواند به عنوان نمک" فلز استات استیک اسید" شناسایی گردد. در جدول شماره ۲ ناحیه‌های ارتعاش برای نمکهای لیتیم، سدیم و پتاسیم آورده شده‌اند. شکل شماره ۱ طیف نمک سدیم را نشان می‌دهد. درباره ساختار بلور این نمک هنوز مطالعه نشده است، ولی انتظار می‌رود که در بلور آن بین اسید و نمک استات پیوندهای هیدروژنی برقرار باشد.

مکانیسم واکنش:

مکانیسم این فرآیند از دیدگاه شیمی فیزیکی هنوز به دقت مورد مطالعه قرار نگرفته است. ولی انتظار می‌رود که این واکنش به دلیل تشکیل رادیکال حدواسط پراکسی استیک اسید که توسط رادیکال حد واسط تری متیل تری اکسان شروع می‌شود، طبق مراحل ۱ تا ۶ انجام شود[۷-۸]. حتی رنگ زردگذرایی که در مرحله تهیه نمک دیده می‌شود، می‌تواند مؤید حضور یک رادیکال برای یونهای بی‌رنگ این واکنش باشد.

به این ترتیب پیشنهاد می‌شود که در مرحله اول فلز قلیایی مولکول تری متیل-تری اکسان را به رادیکال تبدیل می‌کند و انجام مراحل بعدی را سبب می‌شود. مراحل ۲ تا ۳ مکانیسم تشکیل رادیکال پراکسی استیک اسید را نشان می‌دهند.

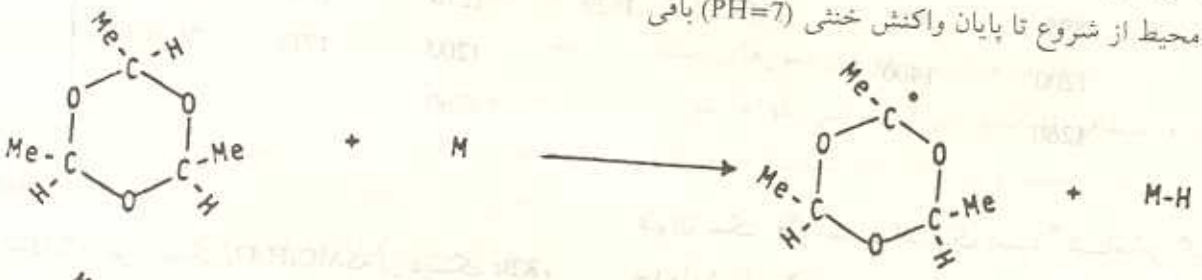
[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-23]

مراحل ۴ و ۵ به موازات یکدیگر انجام می‌شوند، ولی به دلیل تشکیل نمک وحذف سریع رادیکال پراکسی استات از محیط، محصول مرحله چهارم محصولی فرعی است. مرحله ششم آخرین قدم واکنش است. لذا تازمانی که اتم فلز به هر صورتی در محیط وجود داشته باشد، واکنش نیز ادامه می‌یابد.

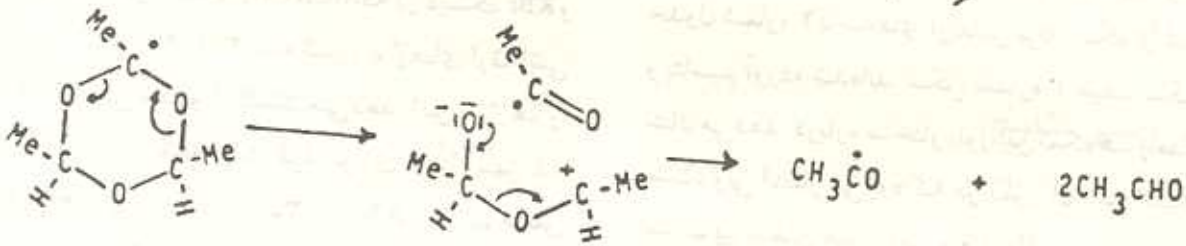
محصول فرعی $CH_3COCOCH_3$ در محلول زیر صافی به صورت مشتق چین اکسالین (m_p=27c) قابل اثبات است. استالدهید از محیط واکنش تقطیر می‌شود و باتوجه به این که اسیدیته محیط از شروع تا پایان واکنش خنثی (PH=7) باقی می‌ماند، لذا استالدهید تقطیر شده، محصول مرحله دوم تلقی می‌گردد.

کاربرد نمک: با توجه به ماهیت بافری این نمک مضاعف می‌توان آنرا به عنوان بافر، ضد قارچ، تثبیت کننده لعاب، رنگ و روغن، عامل جلا دهنده، ضد لکه و مانع رشد باکتریها در مواد غذایی، بکار برد. همچنین می‌توان از این نمک به عنوان استیک اسید جامد در واکنشها استفاده کرد[۹].

۱



۲



۳ $CH_3\dot{C}O + O_2 \longrightarrow CH_3C\dot{O}O_2$

۴ $CH_3\dot{C}O + CH_3C\dot{O} \longrightarrow CH_3COCOCH_3$

۵ $CH_3C\dot{O}O_2^{\cdot} + CH_3C\dot{O} \longrightarrow 2CH_3COO^{\cdot}$

۶ $2CH_3COO^{\cdot} + MH \longrightarrow MH(CH_3COO)_2$

REFERENCES

) R.Snaith et al.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 127- (1989).

) D.D.Bray and N.F.Bray; Inorg. Chim. Acta.; 111, 639-

90).

) M.Rafizadeh and H. Speker; Die Natuwiessenschaften, 63,

ft 10, S. 483 (1976).

) J.Shrivastava and J.C.Speakman.; J.Chem.Soc., 1151,

0- 1961).

Sadler 29891 K- Acetic Acid (1973).

6) Rudolf Hanssen, Z. Angew. Chem.; 36, 36, 1291-2 (1962).

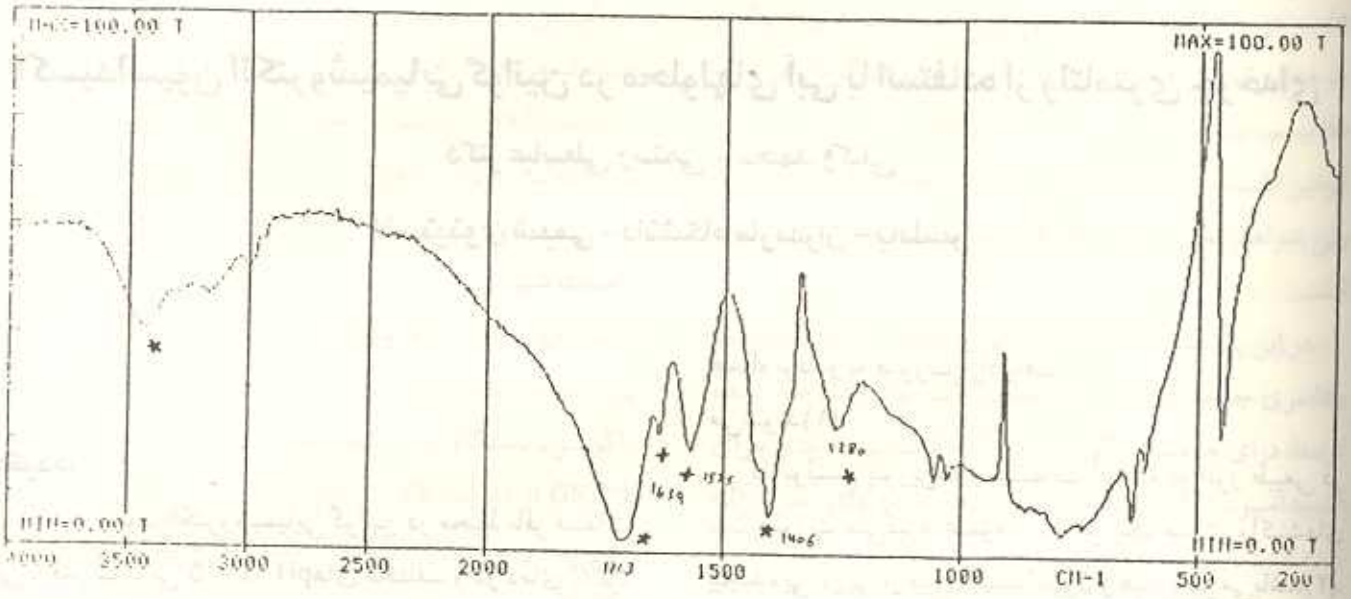
7) Janusz Beres et al., Przemysl. Chem., 45(2), 89- 90. (1966).

8) Smith and Cristol, Organic chemistry, reinhold Publishing Corp., Prentice-Hall,Inc., (1973).

۹) مسعود رفیع‌زاده و اسماعیل سلیمانی: پروژه کارشناسی ارشد. دانشکده علوم. دانشگاه تربیت معلم (۱۳۷۰).

*) با تشکر از همکاران آزمایشگاه شرکت نفت در شهر ری که امکان انجام تجربه‌های عنصری را فراهم آورده‌اند.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-23]



شکل ۱: طیف IR از نمک سدیم هیدروژن استات.

*)ارتعاشات مربوط به عوامل اسیدی.+) ارتعاشات مربوط به عوامل نمک استات.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-23]

اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محلولهای آبی با استفاده از ولتامتری چ

دکتر عباسعلی رستمی - محمد وکیلی

انستیتوی شیمی - دانشگاه مازندران - بابلسر

چکیده:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محیط بافر فسفات آبی با قدرت یونی ۰/۵ در pHهای مختلف و در دمای ۲۵°C با استفاده از الکترود پیرولیتیک گرافیت (PGE) مورد مطالعه قرار گرفت. پتانسیل و شدت جریان پیکهای اکسیدی مشاهده شده با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV) بستگی به pH محیط داشته و مطالعه تاثیر سرعت رویش بر اولین پیک اکسیدی مبین غیر برگشت پذیر بودن اکسیداسیون گوانین در محیط آبی می‌باشد. نتایج حاصل از این پژوهش، منجر به ارائه شواهد جدیدی برای مکانیسم اکسیداسیون گوانین در محلولهای آبی شده است.

واژه‌های کلیدی:

گوانین (۲- آمینو -۶-اکسی پیورین)، اکسیداسیون الکتروشیمیائی

KEY WORDS: Guanine (2- amino- 6- oxy Purine), Eectrochemical oxidation

مقدمه:

پیورین‌ها از جمله ترکیبات مهمی هستند که در بدن هر موجود زنده‌ای وجود دارند و معمولاً با مولکولهای بزرگ همراه بوده و به صورت آزاد یافت می‌شوند(۱).

کاتابولیسم پیورین‌ها و مشتقات آنها که به
بدن صورت می‌گیرد عموماً شامل یک سر
پیچیده پی در پی از قبیل اکسیداسیون و هیدرولی
انجام این پدیده‌ها به طور طبیعی در سیستم‌های
حدود زیادی مورد قبول بیولوژیستها بوده ولی
واکنشها ناشناخته می‌باشد. بررسی اک
الکتروشیمیائی پیورین و مشتقات آنها در آزمایث
کمک بسیار موثری در روشن کردن مکانیسم ا
بیولوژیکی این ترکیبات باشد(۳).

اکسیداسیون الکتروشیمیائی گوانین (A) از
مورد توجه قرار گرفت. در آن سال درای هرست
اکسیداسیون این ماده را با استفاده از الک
گرافیت، PGE، و در محلول آبی استیک
بررسی قرار داد(۴). ولتاموگرام چرخه‌ای حاص
نشان داده شده است. درای هرست در ارائه
نمود که گوانین ابتدا در یک فرآیند $^{+}2H^{-}$
گوانین (B) اکسید شده و سپس این ترکیب
واسط دی‌ال (C) به محصولات تبدیل می
چرخه‌ای گوانین با غلظت ۰/۱ mM در محلو
قدرت یونی ۰/۵ و در pH=۷ که در سال ۱۹۸۱
هرست و همکارانش (۵) ارائه شد نیز

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-23]