

واکنش فلزات قلیایی با ۳.۱.۵-تری متیل-۶.۴-تری اکسان

دکتر مسعود رفیع‌زاده

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم

فلزات دیده نمی‌شود، تحقیقات ما نشان‌گر رفتار غیر عادی این ترکیب با خیلی از فلزات غیرواسطه، واسطه و واسطه داخلی می‌باشد^(۱).

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

نمکهای بدست آمده از طریق آنالیز عنصری، مقایسه طیفهای IR و انجام واکنش‌های ویژه آنها شناسایی شده‌اند. البته تهیه نمک سدیم استات-منوستیک اسید از حل کردن نمک سدیم استات در محلول استیک اسید با نسبتها یک مولار به روش رسوب‌گیری گزارش شده است^(۲)، ولی در مقایسه 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 ۵۰ مول فلز قلیایی ($M = Li, Na, K$) را به ۳۰ میلی لیتر تری متیل-تری اکسان افزوده، آبتدا در درجه حرارت اطاقدا شروع به حل شدن تکه‌های فلز قلیایی بهمزده می‌شود. سپس به کمک

چکیده:

واکنش مستقیم ترکیب ۳.۱.۵-تری متیل-۶.۴-تری اکسان با فلزات قلیایی منجر به تشکیل نمک فلز هیدروژن-دی استات می‌شود. آنالیز عنصری، بررسی خواص شیمیایی و روش طیف‌سنجه IR ساختار این ترکیب را تایید می‌کنند. محلول نمکهای بی‌رنگ این ترکیبها رفتار محلولهای بافر یک مولار نمک استات آنها را از خود نشان می‌دهد. بلور این نمکها را می‌توان از مجاور کردن محلول اشباع اتانولی با ترتفت 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 ۳.۱.۵-تری متیل-۶.۴-تری اکسان فقط به صورت یک منبع اولیه برای تهیه استالدھید عمل می‌کند و از نقطه نظر محصول واکنش تفاوتی با استالدھید ندارد^(۱)، پس این ترکیب تری اکسان باید در نتیجه تجزیه به ماده اولیه با فلزات قلیایی در یک واکنش آبدول کندانسیون شرکت کند^(۲). در حالی که در بررسیهای متون علمی شیمی گزارشی از واکنش تری متیل-تری اکسان با

هیدروژن سولفات به شدت بوی استیک اسید می‌شود. محلول یک مولار نمک سدیم در غلظت $\text{PH} = 4.75$ از خود نشان می‌دهد. این مقدار با $\text{H}^+ = \text{[H}^+\text{]} = \text{K}$ برقرار گردد، مطابقت دارد. این ترکیب پرمونگات و برم-کربن تتراکلرید را بی‌رنگ پاراتولوئیدن در مجاورت تیونیل کلرید و پاراتولوئیدن تولید می‌کند ($m_p = 147^\circ\text{C}$)، این وجود یون استات در ترکیب اولیه است. در آر محلول است. در الکل اتیلیک به مقدار کم حل و در حللاهای غیر قطبی آلتی عملنا" نامحلول است سدیم و پتاسیم در 15°C تجزیه می‌شوند، ولی 70°C ذوب می‌گردد.

پس از تجزیه کیفی نمکها، مقدار عناصر موجود از طریق تجزیه عنصری تعیین شدند. جد پس از گردکردن ارقام تجزیه عنصری، فرم $M\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_4$ برای $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ پیش‌بینی می-

حمام آب گرم در 50°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 رفت رنگ زرد محلول، نمک سفید رنگی به طور ناگهانی از محیط واکنش رسوب می‌کند که پس از صاف کردن با اثر نفت شسته و در اتو خشک می‌شود. (نمکهای سدیم و پتاسیم در 110°C و نمک لیتیم در 50°C).

تهیه تک بلور: از افزودن اثر 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 اثر نفت شسته و در درجه سانتیگراد خشک می‌شوند. بلورهای حاصل بی‌رنگ و در زیر میکروسکوپ به شکل مکعب هستند.

بحث و بررسی نتایج:

شناസایی کیفی: در اثر مجاورت این نمکها با ترکیب سدیم

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	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 نشکر از هنکاران آزمایشگاه شرکت نفت در شهر ری که امکان انجام تجزیه عنصری را فراهم آورده‌اند.

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

M ⁺	کشش کشش کشش کشش کشش کشش کشش	نام تقارن متقارن متقارن متقارن متقارن	نمکهای خمی خمی خمی خمی	-OH -CH ₃ C=O C=O C=O C=O C=O	-OH -CH ₃ C=O C=O C=O C=O C=O	-OH -CH ₃ C=O C=O C=O C=O C=O	-OH -CH ₃ C=O C=O C=O C=O C=O	
لیتیم	3500	1718	1280	1574	1409	784	-OH -CH ₃ C=O	-OH -CH ₃ C=O
سدیم	2400-3400	1713	1269	1576	1406	931	-OH -CH ₃ C=O	-OH -CH ₃ C=O
پتاسیم	2500-3000	1712	1278	1575	1417	895	-OH -CH ₃ C=O	-OH -CH ₃ C=O
استیک	2500-300	1718	1200	1641	1400	1200	-OH -CH ₃ C=O	-OH -CH ₃ C=O
اسید	1260					1260	-OH -CH ₃ C=O	-OH -CH ₃ C=O

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.

طیف IR:

طیف مادون قرمز از نمک $\text{MC}_4\text{H}_7\text{O}_4$ که در دیسک KBr و در محدوده $4000-2000 \text{ cm}^{-1}$ 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 $2800-3500 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد، متعلق به فرکانس کشش OH اسید، نواری تیز در ناحیه 1715 cm^{-1} مربوط به فرکانس کشش کربنیل اسید، دو نوار در نواحی 1630 cm^{-1} و 1575 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی نام تقارن و متقارن گروه کربنیل در یون کربوکسیلات هستند. نوار ناحیه 1400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمی CH_3 و بالاخره نوارهایی در نواحی 1270 cm^{-1} و 900 cm^{-1} که می‌توان آنها را به ترتیب متعلق به فرکانس کششی CO و ارتعاش خمی OH در اسید دانست. البته اگر نوارهایی در نواحی 1630 cm^{-1} و 1576 cm^{-1} ظاهر می‌شوند، باید انتظار می‌رفت که فقط نمک استات در محیط تشکیل شده است و نمی‌باید نواری قوی و تیز در ناحیه 1700 cm^{-1} و نواری پهن در ناحیه 3000 cm^{-1} در طیف ظاهر می‌شوند (۴-۶).

دو نوار اخیر مؤید وجود استیک اسید همراه با نمک استات هستند. به این ترتیب فرمول تجربی $\text{MC}_4\text{H}_7\text{O}_4$ می‌تواند به

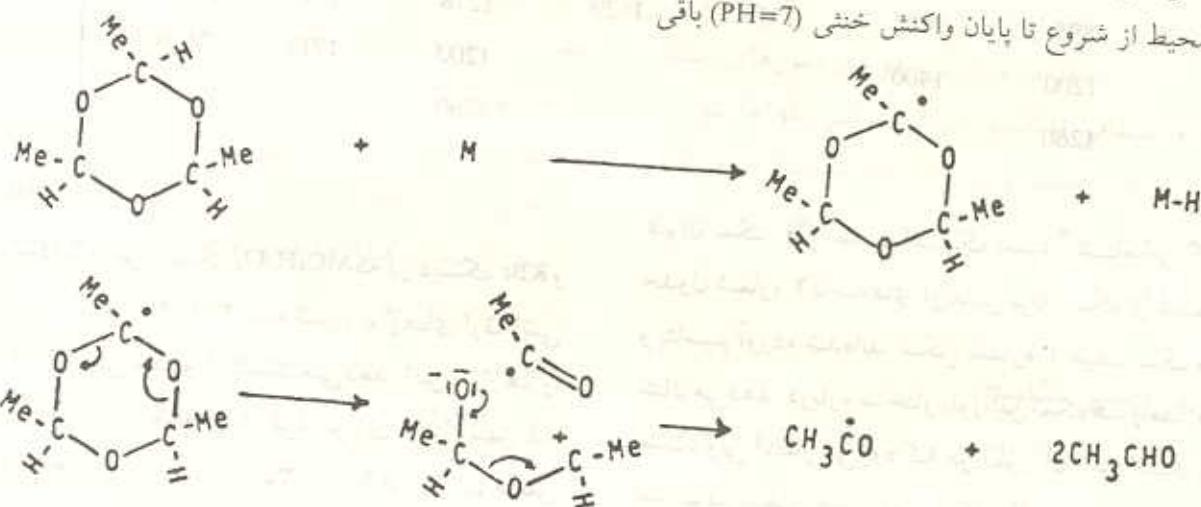
مکانیسم واکنش:
مکانیسم این فرآیند از دیدگاه شیمی فیزیکی هنوز به دقت مورد مطالعه قرار نگرفته است. ولی انتظار می‌رود که این واکنش به دلیل تشکیل رادیکال حدواتسط پراکسی استیک اسید که توسط رادیکال حد واسطه تری متیل تری اکسان شروع می‌شود، طبق مراحل ۱ تا ۶ انجام شود^(۷-۸). حتی رنگ زردگذرایی که در مرحله تهیه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

به این ترتیب پیشنهاد می‌شود که در مرحله اول فلز قلایی 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.

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 فارج، تثبیت کننده لعاب، رنگ و رونغن، 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.^(۱)

مراحل ۴ و ۵ به موازات یکدیگر انجام می‌شوند، ولی به دلیل تشکیل نمک و حذف 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 تیز ادامه می‌یابد. محصول فرعی $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ در محلول زیر صافی به صورت مشتق چین اکسالین ($m_p = 27^\circ\text{C}$) قابل اثبات است. استالدهید از محیط واکنش تقطیر می‌شود و با توجه به این که اسیدیته محیط از شروع تا پایان واکنش خشی ($\text{PH} = 7$) باقی



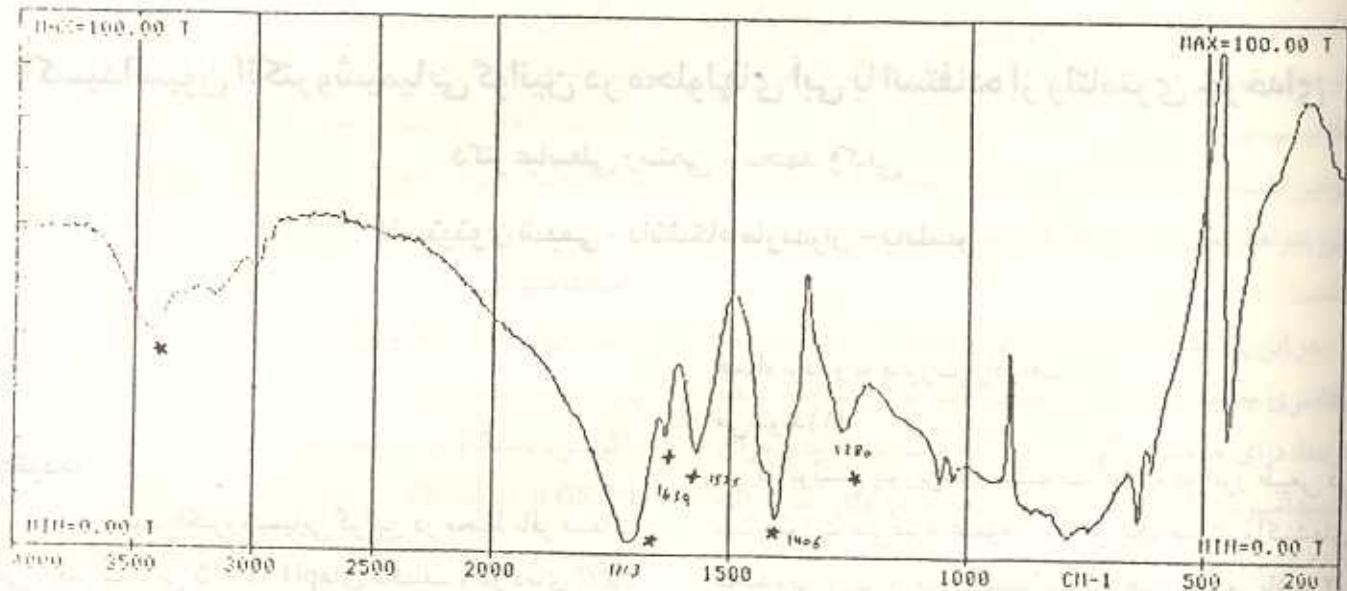
REFERENCES

- 1) R.Snaith et al.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 127- (1989).
- 2) D.D.Bray and N.F.Bray; *Inorg. Chim. Acta.*; 111, 639- 900.
- 3) M.Rafizadeh and H. Speker; *Die Naturwissenschaften*, 63, 483- (1976).
- 4) H.Shrivastava and J.C.Speakman.; *J.Chem.Soc.*, 1151, 1- 961).
- 5) Sander 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*, reinholt Publishing Corp, Prentice-Hall, Inc., (1973).

(۱) سعد و پیغمبر، و اسماeil سلیمانی: پژوهش کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه تربیت معلم (۱۳۹۰).

* پاکتکر از همکاران آزمایشگاه، شرکت نفت در شهر ری که امکان انجام تجزیه‌های علمی را فراهم آورده‌اند.



شکل ۱: طیف IR از نسک سدیم هیدروژن استات.

*)(ارتعاشات مربوط به عوامل اسیدی.+)(ارتعاشات مربوط به عوامل نسک استات.

اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محلولهای آبی با استفاده از ولتاوتری

دکتر عباسعلی رستمی - محمد وکیلی

انستیتوی شیمی - دانشگاه مازندران - بابلسر

همراه بوده و به صورت آزاد یافت
می‌شوند(۱).

کاتابولیسم پورین‌ها و مشتقان آنها که به
بدن صورت می‌گیرد عموماً "شامل یک سر
پیچیده پی در پی از قبیل اکسیداسیون و هیدروولید
انجام این پدیده‌ها به طور طبیعی در سیستم‌های
حدود زیادی مورد قبول بیولوژیستها بوده ولی
واکنشها ناشناخته می‌باشد. بررسی اک
الکتروشیمیائی پورین و مشتقان آنها در آزمایش
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 الکترو
گرافیت، PGE، و در محلول آبی استیک
بررسی قرارداد(۴). ولتاوگرام چرخه‌ای حاصل
نشان داده شده است. درای هرست در ارائه کا
نمود که گوانین ابتدا در یک فرایند $-2H^+$
گوانین (B) اکسید شده و سپس این ترکیب
واسطه‌ای (C) به محصولات تبدیل می‌شود
چرخه‌ای گوانین با غلظت 1 mM در محلول با
قدرت یونی $5/\text{mV}$ و در $pH=7$ که در سال ۱۹۸۱
هرست و همکارانش (۵) ارائه شد نیز مشابه

چکیده:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محیط بافر فسفات
آبی با قدرت یونی $5/\text{mV}$ در pHهای مختلف و در دمای 25°C
با استفاده از الکترود پیرولیتیک گرافیت (PGE) مورد مطالعه
قرار گرفت. پتانسیل و شدت جریان پیکهای اکسیدی مشاهده
شده با استفاده از ولتاوتری 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 (2- آمینو -۶- اکسی پورین)، اکسیداسیون
الکتروشیمیائی

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

مقدمه:

پورین‌ها از جمله ترکیبات مهمی هستند که در بدن هر
موجود زنده‌ای وجود دارند و معمولاً با مولکولهای بزرگ