

واکنش فلزات قلیایی با ۵.۳.۱- تری متیل -۶.۴.۲- تری اکسان

دکتر مسعود رفیع زاده

گروه شیمی - دانشکده علوم - دانشگاه تربیت معلم

فلزات دیده نمی‌شود، تحقیقات ما نشانگر رفتار غیر عادی این ترکیب با خیلی از فلزات غیر واسطه، واسطه و واسطه داخلی می‌باشد^{۳۱}.

آزمایشها نشان می‌دهند که رفتار این ترکیب در مقابل فلزات مختلف متفاوت است به عنوان مثال در مقابل فلزات قلیایی خاکی یا ترکیبهای آنها 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 استات- 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 استات- منواستیک اسید از حل کردن نمک سدیم استات در محلول استیک اسید با نسبتهای یک مولار به روش رسوبگیری گزارش شده است^۱، ولی در مقابل حاضر تهیه نمک مضاعف تمامی فلزات قلیایی از طریق 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 ۵۰۰ مول فلز قلیایی ($M = Li, Na, K$) را به ۳۰ میلی لیتر تری متیل- تری اکسان افزوده، ابتدا در درجه حرارت اطاق تا شروع به حل شدن تکه‌های فلز قلیایی بهمزده می‌شود. سپس به کمک

چکیده:

واکنش مستقیم ترکیب ۵.۳.۱- تری متیل -۶.۴.۲- تری اکسان با فلزات قلیایی منجر به تشکیل نمک فلز هیدروژن-دی استات می‌شود. آنالیز عنصری، بررسی خواص شیمیایی و روش طیفسنجی 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 اثر 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 ۵.۳.۱- تری متیل- ۶.۴.۲- تری 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 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 H^+ مولار بافر سدیم استات-استیک اسید، یعنی هنگام $[\text{H}^+] = \text{K}$ برقرار گردد، مطابقت دارد. این ترکیب پرمگنات و یرم-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 آن محلول است. در الکل اتیلیک به مقدار کم حل می‌شود. در حلالهای غیر قطبی آلی عملاً نامحلول است. سدیم و پتاسیم در 150°C تجزیه می‌شوند، ولی در 70°C ذوب می‌گردد.

پس از تجزیه کیفی نمکها، مقدار عناصر موجود در ترکیب از طریق تجزیه عنصری تعیین شدند. جد پس از گرد کردن ارقام تجزیه عنصری، فرمول $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ پیش بینی می‌شود.

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 |
| Li 5.08 | 5.3 | 38.15 | 38.09 | 38.09 | 5.3 | 5.55 | 49.9 | 50.79 |
| درصد | Na 16.3 | 16.19 | 30.9 | 33.8 | 4.9 | 4.9 | 44.8 | 45.07 |
| عنصر | 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 | |

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 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 اتر خشک می‌شود. (نمکهای سدیم و پتاسیم در 110°C و نمک لیتیم در 50°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 شفاف تشکیل می‌گردد. این بلورها پس از استخراج با اتر نفت شسته و در 70°C 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

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

| M ⁺ | کشی | | کشی | | کشی | |
|----------------|-----------|------|------|------|------|------|
| | کشی | کشی | کشی | کشی | کشی | کشی |
| | -OH | C=O | C=O | C=O | C=O | -OH |
| لیتیم | 3500 | 1718 | 1641 | 1280 | 1409 | 784 |
| سدیم | 2400-3400 | 1713 | 1639 | 1269 | 1406 | 931 |
| پتاسیم | 2500-3000 | 1712 | 1629 | 1278 | 1417 | 895 |
| استیک | 2500-300 | 1718 | | 1200 | 1400 | 1200 |
| اسید | | | | 1260 | | 1260 |

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 حد واسطه 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 زردگذاری 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.

طیف IR:

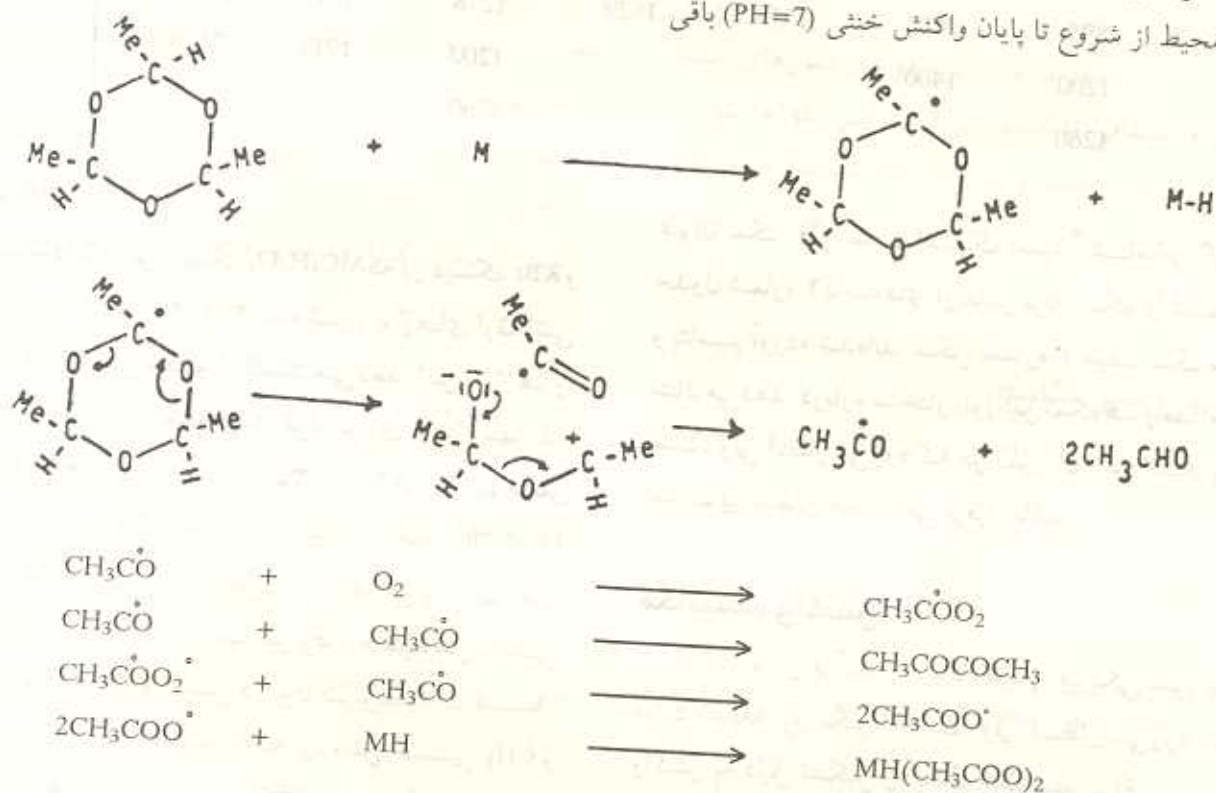
طیف مادون قرمز از نمک $MC_4H_7O_4$ که در دیسک KBr و در محدوده $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$ تهیه شده، نوارهای ارتعاشی زیادی را در نواحی متفاوت نشان می‌دهد. این نوارها را می‌توان به ترتیب زیر طبقه بندی کرد. نواری نسبتاً پهن که مرکز آن در ناحیه‌ای بین $3500 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ قرار دارد، متعلق به فرکانس کششی OH اسید، نواری تیز در ناحیه 1715 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی کربنیل اسید، دو نوار در نواحی 1630 cm^{-1} و 1575 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی نامتقارن و متقارن گروه کربنیل در یون کربوکسیلات هستند. نوار ناحیه 1400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی 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 خمشی OH در اسید دانست. البته اگر نوارهایی در نواحی 1630 cm^{-1} و 1576 cm^{-1} ظاهر می‌شدند، 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 می‌شدند (۴-۶).

دو نوار اخیر مؤید وجود استیک اسید همراه با نمک استات هستند. به این ترتیب فرمول تجزیه $MC_4H_7O_4$ می‌تواند به

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^(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 نیز ادامه می‌یابد. محصول فرعی $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$ در محلول زیر صافی به صورت مشتق جین اکسالین ($m_p=27c$) قابل اثبات است. استالدهید از محیط واکنش تقطیر می‌شود و با توجه به این که اسیدیته محیط از شروع تا پایان واکنش خنثی ($\text{PH}=7$) باقی



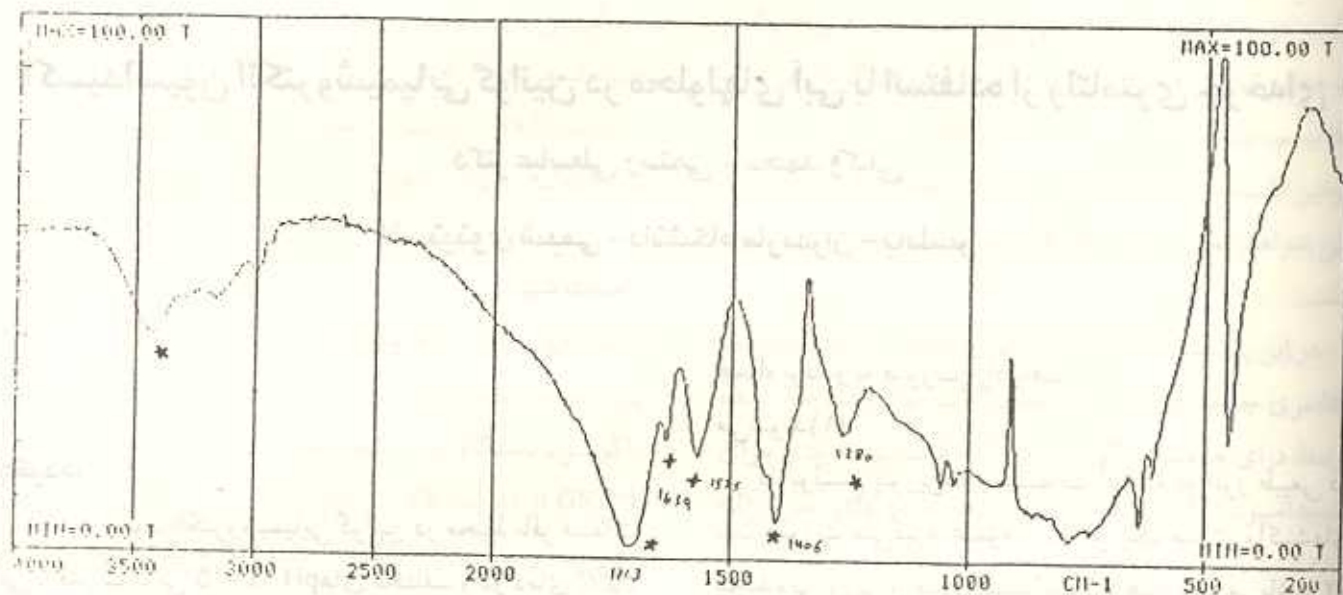
REFERENCES

1) M. A. El-Naïh et al.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 127- (1989).
 2) D. Bray and N.F. Bray; *Inorg. Chim. Acta.*; 111, 639-90.
 3) M. Kafizadeh and H. Speker; *Die Natuwiessenschaften*, 63, 483 (1976).
 4) H. Shrivastava and J.C. Speakman.; *J. Chem. Soc.*, 1151, 961).
 5) S. D. Butler 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).

(۱) سعید 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



شکل ۱: طیف IR از نمک سدیم هیدروژن استات.

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

اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محلولهای آبی با استفاده از ولتامتری

دکتر عباسعلی رستمی - محمد وکیلی

انستیتوی شیمی - دانشگاه مازندران - بابلسر

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

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

اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین (A) از مورد توجه قرار گرفت. در آن سال برای هرست اکسیداسیون این ماده را با استفاده از الکتروگرافیت، PGE، و در محلول آبی استیک بررسی قرار داد (۴). ولتاموگرام چرخه‌ای حاصله نشان داده شده است. برای هرست در ارائه نمود که گوانین ابتدا در یک فرآیند $2H^+ - 2e^-$ گوانین (B) اکسید شده و سپس این ترکیب با واسطه دی‌ال (C) به محصولات تبدیل می‌شود. چرخه‌ای گوانین با غلظت 1 mM در محلول با قدرت یونی 0.5 و $\text{pH} = 7$ که در سال ۱۳۸۱ هرست و همکارانش (۵) ارائه شد نیز مشابه

چکیده:

اکسیداسیون الکتروشیمیایی گوانین در محیط بافر فسفات آبی با قدرت یونی 0.5 در pH های مختلف و در دمای 25°C با استفاده از الکتروود پیرولیتیک گرافیت (PGE) مورد مطالعه قرار گرفت. بتانسیل و شدت جریان پیکهای اکسیدی مشاهده شده با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای (CV) بستگی به pH محیط داشته و مطالعه تاثیر سرعت روبش 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 الکتروشیمیایی

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

مقدمه:

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