

تهیه پلی (پارا - یدودی استات استیرن) و کاربرد آن در

اکسایش دیولهای مجاور در محلولهای آبی

Preparation of Poly (p - Iododisacetate styrene) and its Application in Oxidation of Vicinal Diols in Aqueous Solutions

محمدحسین سرورالدین

دانشکده شیمی - دانشگاه تبریز - تبریز

واژه‌های کلیدی:

تهیه، پلی (پارا - یدودی استات استیرن)، پلیمرهای اکسایشی - کاهش، گسستن، دیولهای مجاور

چکیده

پلی استیرن با عامل شیمیایی دی استات ید در زمره پلیمرهای اکسایشی - کاهش است و در حلالهای آلی به طور مؤثر قادر به اکسایش مواد آلی گوناگون می باشد. در کار پژوهشی حاضر، تبدیل استیرن به پلی (پارا استیرن) در مجاورت مخلوطی از ید و یدتتو کسید و تبدیل ترکیب اخیر به پلی (پارا - یدودی استات استیرن) در حضور پراستیک اسید بررسی و درصد تبدیل با استفاده از تجزیه عنصری پیگیری شده است.

واکنش اکسایش تعدادی از دیولهای مجاور در محیط آبی توسط پلیمر یاد شده نیز با روش استاندارد اندازه گیری فرمالدهید در ۹۱۵ نانومتر مورد مطالعه واقع شده است. یک سیستم خودکار پرمیانی کروماتوگرافی ستونی تبادل آنیونی و نورسنج مرئی - ماورای بنفش برای اندازه گیری دیولهای اکسیده طراحی شده و کارایی سیستم پساد شده و نیز کاربرد پلیمر در محیط آبی مورد بحث قرار گرفته است.

مقدمه

واکنشگرهای پلیمری دسته جدیدی از مواد شیمیایی اند که ویژگیهای فیزیکی تکیه گاه پلیمری را همراه با خواص شیمیایی عامل پیوند به تکیه گاه دارند [1] و در حلالی مناسب می توانند با برخی ترکیبهای شیمیایی واکنش دهند. پلیمر تکیه گاه ممکن است معدنی یا آلی و پیوند عامل فعال به پلیمر می تواند فیزیکی یا شیمیایی باشد [2].

پلیمرهای اکسایشی - کاهش از جمله واکنشگرهای پلیمری می باشند که در سالهای اخیر برای کاربرد در زمینه های مختلف الکتروشیمیایی [3]، [7]، الکترو کاتالیزوری [8]، الکترودهای شاهد [9، 10] و باتریهای

بارشدنی [11] به طور قابل ملاحظه ای مورد توجه پژوهشگران واقع شده اند.

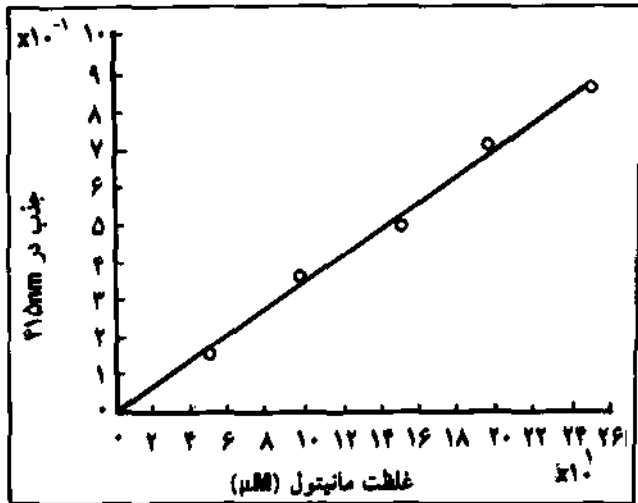
واکنشگرهای پلیمری در اغلب موارد قابل بازیابی اند و در نتیجه برای واکنش مشخصی می توان آنها را به تکرار مورد استفاده قرار داد. گرچه انواع زیادی از پلیمرها در این زمینه مورد استفاده قرار گرفته اند، ولی پلیمری که بیشترین کاربرد را به عنوان تکیه گاه دارد، پلی استیرن یا درجه های متفاوتی از پیوندهای عرضی است [12].

در حال حاضر، تکیه گاههای پلیمری از نوع پلی استیرن دانه با اندازه های متفاوت و با درجه های متفاوتی از پیوند عرضی (crosslinking) توسط شرکت های عرضه کننده مواد شیمیایی در دسترس قرار می گیرد [13]. اوکاواریا و همکارانش با استفاده از پلی استیرن، مشتقات متعددی که دارای عوامل شیمیایی نظیر $-IO_3$ ، $-IO_2$ و $-IO$ متصل به حلقه های فنیلی پلیمر می باشند، تهیه کرده اند [16-14، 12]. تمام این مشتقات در زمره پلیمرهای اکسایشی - کاهش اند و در این بین، پلیمر دارای عامل شیمیایی $-I(OAC)$ به طور مؤثری قادر به اکسایش مواد آلی در حلالهای غیر آبی است.

تاکنون کاربرد پلیمر اخیر در محیطهای آبی یا برای اکسایش کربوهیدراتها مورد مطالعه واقع نشده است. در کار پژوهشی حاضر، واکنشهای اکسایشی تعدادی از دیولهای مجاور با پلیمر یاد شده، بررسی می شود. برای این کار، با استفاده از پلی استیرن خطی یا دارای درجه معینی از پیوندهای عرضی، پلیمر یاد شده تهیه و به کار گرفته شده است.

Key Words: preparation, poly (p - Iododisacetate styrene), redox polymers, cleavage, vicinal diols

۵۰ میلی لیتری دارای معرف الف (در هر مورد حجم معرف الف ۲ برابر حجم مانتیتول به کار رفته است) منتقل می گردد و به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی به حال خود رها می شود. آن گاه، محلول با آب مقطر به حجم می رسد و یک میلی لیتر از آن وارد یک لوله آزمایش دارای معرف ب (۱ ml) می گردد و پس از هم زدن کامل، ۵ دقیقه به حال خود رها شده و ۲ ml معرف ج به آن افزوده می شود. بعد از هم زدن محلول، لوله آزمایش به مدت ۳ دقیقه در حمام آب جوش قرار می گیرد. سپس محلول تا دمای اتاق سرد شده و جذب محلول در ۴۱۵nm در مقایسه با محلول شاهد با استفاده از یک طیف نورسنج مرئی - ماورای بنفش اندازه گیری می شود. منحنی تغییرات جذب در ۴۱۵nm نسبت به غلظت مانتیتول در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - منحنی استاندارد اکسایش مانتیتول با اندازه گیری فرمالدهید.

روش آزمایش

۲ml محلول نمونه دارای صفر تا ۰/۵μmole فرمالدهید حاصل از اکسایش دیولهای مجاور، به لوله آزمایش در پوش داری منتقل می شود که ۲ml محلول استیل استون (معرف ج) در آن وجود دارد. دنباله کار مشابه آن است که در مورد محلول استاندارد بیان شد [18].

استفاده از روش خودکار برای اندازه گیری فرمالدهید

معرفهای به کار رفته همانند روش غیر خودکار یاد شده در قسمت قبلی است. طبق طرح اجمالی شکل ۲، محلول نمونه با هوا و محلول پریدات آمیخته می شود. آن گاه، مدت ۷ دقیقه برای انجام واکنش به آن مهلت داده می شود. سپس با افزایش معرف ارسنیت، اکسایش پایان می گیرد. آن گاه، محلول استیل استون به محلول افزوده می شود. در مرحله بعد این محلول با یک لوله مارپیچی که در درون یک حمام روغن ۹۵°C است (مارپیچ گرمایش) به مدت ۳ دقیقه عبور داده شده، در مارپیچ بسندی (مارپیچ

دانتهای پلی استیرین خطی یا دارای ۲ درصد پیوندهای عرضی (کوبلیمر استیرین - ۲ درصد دی وینیل بسزن) که وزن مولکولی تقریبی آن ۳۰۱۰۰۰۰۰ گرم است از شرکت BDH به دست آمد. دانه های یاد شده ابتدا در نیتروبنزن (۷۰۰ ml) حل شده و سپس به یک محلول دارای ید (۳۰/۶ gr) و یدیدنتوکسید (۱۱/۴ gr) در کربن تتراکلرید (۳۰۰ ml) و سولفوریک اسید (۵۰ درصد حجمی، ۶۰ ml) موجود در یک ارلن یک لیتری مجهز به یک همزن مکانیکی و یک میرد افزوده می شود. این مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۹۰ تا ۹۵°C (حمام آب جوش) قرار می گیرد. سپس مخلوط تا دمای اتاق سرد شده و در متانول (۲/۵ L) ریخته می شود. رسوب زرد رنگ حاصل پس از صاف شدن، دوباره در بنزن حل می گردد و بار دیگر در متانول ریخته می شود. رسوب سفید رنگ حاصل پس از صاف شدن، در یک دسیکاتور مجهز به شیر تخلیه هوا و دارای واکس پارافین و فسفر بنتوکسید خشک شده و در محلی تاریک برای استفاده بعدی نگهداری می شود [16, 12].

تهیه بلی (پارا - یدودی استات استیرین)

محلول پراستیک اسید ۴۰ درصد تهیه شده از شرکت لا پورت (Laporte) با استفاده از استیک اسید غلیظ به محلول ۵٪ تبدیل می شود و ۲۲۰ ml از آن به یک ارلن مجهز به یک همزن، یک قیف شیردار و یک لوله خشک کن دارای سیلیکاژل منتقل و ۱۰ گرم بلی (پارا - یدواسترین) که در مرحله قبل تهیه شده به آن اضافه می شود. این مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰°C و یک شب در دمای اتاق قرار می گیرد. سپس مخلوط صاف می شود و رسوب حاصل به ۲ لیتر اتر نفت منتقل می گردد. رسوب سفید پودری شکل به دست آمده جداسازی شده و با اتر نفت شسته می شود و مشابه روش مورد استفاده در تهیه (پارا - یدو استیرین) خشک می گردد و در یک ظرف رنگین در یک محل تاریک نگهداری می شود [16, 17, 12].

اندازه گیری فرمالدهید حاصل از اکسایش دیولهای مجاور

معرفهای به کار رفته

محلول پریدات (۰/۰۵M)، تهیه شده از نمک سدیم مستاپریدات آنالار (معرف الف)، محلول سدیم ارسنیت (۰/۲۵M) خنثی شده تا pH=8 با کلریدریک اسید (معرف ب) و محلول استیل استون (پستن - ۲ و ۴ - دی اون، ۰/۰۲M) و استیک اسید (۰/۰۵M) در محلول آسونیم استات (۱M) (معرف ج) مورد استفاده قرار گرفته اند.

تهیه منحنی استاندارد

۰/۵ تا ۲/۵ml محلول مانتیتول (۵mM) به هر کدام از بالنهای حجم سنجی

سرمایش) سرد می‌گردد و سرانجام هوای آن خارج می‌شود. آن‌گاه، جذب محلول در ۴۲۰ nm ثبت می‌گردد [19]. سرعت حرکت از درون پمپ تقسیم‌کننده به ترتیب زیر است:

محلول نمونه	۰/۱ ml	در دقیقه
محلول پریدات (معرف الف)	۰/۱۶ ml	»
هوا	۰/۲۳ ml	»
محلول آرسنیت (معرف ب)	۰/۱۶ ml	»
محلول استیل استون (معرف ج)	۰/۳۲ ml	»
پساب	۰/۳۲ ml	»

اکسایش دیولهای مجاور با پلی (پارا - یدو دی استات استیرن) اندازه‌گیری ظرفیت اکسایشی پلیمر ۰/۵ گرم پلی (پارا - یدو دی استات استیرن) که برای سادگی پلیمر نامیده می‌شود، به یک ارلن درپوش‌دار منتقل می‌شود. آن‌گاه، به مدت ۳۰ دقیقه در مجاورت ۵ ml آب مقطر قرار می‌گیرد و روی آن ۵ ml پتاسیم یدید (۲۰ g/l) و ۵ ml سولفوریک اسید (۱ M) افزوده و مخلوط یک دقیقه هم زده می‌شود. سپس در محلی تاریک به مدت ۵ دقیقه به حال خود رها می‌شود. در مرحله بعد، ید آزاد شده با محلول استاندارد سدیم تیوسولفات اندازه‌گیری می‌شود.

اکسایش دیولهای مجاور ساده

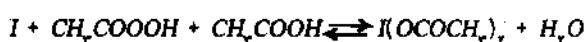
محلول دیولهای مجاور (در حدود ۰/۰۱ مول گرم) با آب مقطر به حجم ۱۰۰ ml می‌رسد. این محلول به یک ارلن منتقل و ۰/۲ گرم پلیمر به آن اضافه می‌گردد. آن‌گاه با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت ۶۰ دقیقه هم زده می‌شود. سپس پلیمر اضافی جداسازی می‌گردد و با آب مقطر شسته می‌شود. محلول حاصل از شستشو به محلول صاف شده منتقل می‌گردد و به حجم معینی می‌رسد. از این محلول (محلول نمونه) به یک لوله آزمایش درپوش‌دار منتقل می‌شود و فرمالدهید تولید شده طبق روش یاد شده اندازه‌گیری می‌گردد.

نتایج

دو ماده معمول که برای شکستن پیوند C-C دیولهای مجاور مورد استفاده قرار می‌گیرند، پریدیک اسید و سرب ترا استات می‌باشند که به ترتیب برای دیولهای انحلال‌پذیر و انحلال‌ناپذیر در آب به کار می‌روند. بسیاری از واکنشهای اکسایشی که با استفاده از سرب ترا استات انجام می‌گیرد با فنیل یدو دی استات نیز ممکن است. معروفترین واکنش فنیل یدو دی استات شکستن پیوند C-C دیولهای مجاور است که واکنشی مشابه پریدات و سرب ترا استات است [20,21].

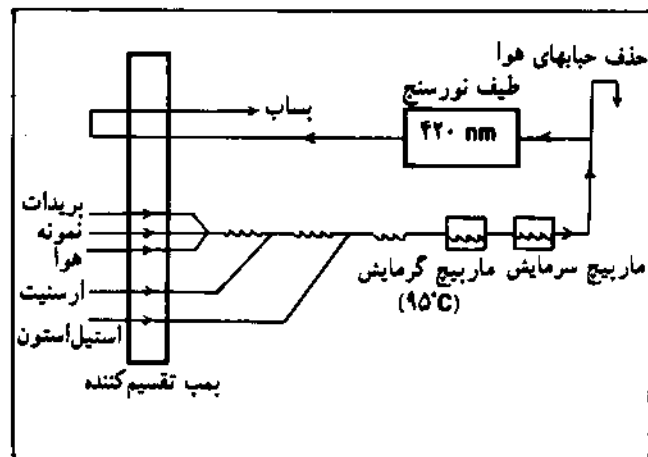
روش تهیه پلیمر به کار رفته در اکسایش

روش مورد استفاده برای تهیه پلی (پارا - یدو دی استات استیرن) از روش آکاوارا [12,16] گرفته شده است که آن نیز مشابه روش پاساکر [17] برای تهیه فنیل یدو دی استات می‌باشد. روش استاندارد برای تهیه فنیل یدو دی استات عبارت است از اکسایش مستقیم ید و بنزن با پراستیک اسید در مجاورت استیک اسید:



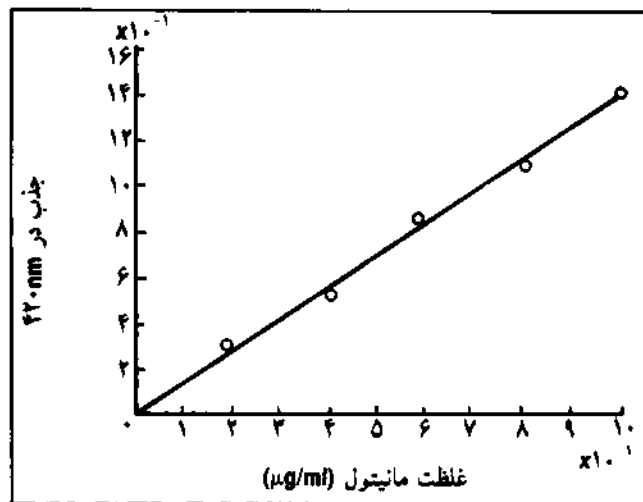
این عمل با استفاده از هیدروژن پروکسید ۳۰٪ یا استیک انیدرید ۴۰٪ نیز عملی است [17].

با استفاده از پلی (یدو استیرن) به عنوان ماده اولیه، روشهای



شکل ۲ - طرح اجمالی اندازه‌گیری خودکار فرمالدهید [18].

رسم منحنی استاندارد در روش خودکار محلولهای مانیتول (صفر تا ۱۰۰ میکروگرم در میلی‌لیتر) با استفاده از روش خودکار استاندارد شده که نتیجه در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳ - منحنی استاندارد اندازه‌گیری فرمالدهید به روش خودکار.

مقاوتی برای دستیابی به پلی (پارا - یدو دی استات استیرین) مورد مطالعه قرار گرفت.

فرمول شیمیایی پلیمرهای تهیه شده با استفاده از تجزیه عنصری نتیجه گیری شد که نتایج حاصل در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ - نتایج حاصل از تجزیه عنصری برای پلی استیرین (الف)، پلی (پارا - یدو استیرین) خطی (ب)، پلی (پارا - یدو استیرین) با ۲٪ پیوند عرضی (ج)، پلی (پارا - یدو دی استات استیرین) خطی (د) و پلی (پارا - یدو دی استات استیرین) با ۲٪ پیوند عرضی (ه).

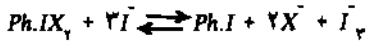
ماده شیمیایی	الف	ب	ج	د	ه
درصد کربن	۹۱/۷	۴۵/۶	۸۳	۴۰/۲	۸۰
درصد هیدروژن	۷/۷	۳/۴	۶/۸	۳/۶	۶/۵
درصد ید	—	۲۹/۷	۱۰/۲	۳۳/۶	۵/۵
درصد خاکستر	—	۰/۲	—	۱/۴	—
درصد اکسیژن*	—	—	—	۲۱/۲	۷/۸
جمع درصد	۹۹/۴	۹۸/۹	۱۰۰	۱۰۰	۹۹/۸

* درصد اکسیژن از تفاضل مجموع درصد کربن، هیدروژن، یدو خاکستر از ۱۰۰ حاصل شده است.

باشد و نیز در واکنشهای اکسایشی برای اندازه گیری پلیمر باقیمانده در واکنش مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۲ - مقدار یون هیدروژن آزاد شده بر اثر خیس کردن پلی (پارا - یدو دی استات استیرین) در آب در زمانهای متفاوت.

زمان تماس پلیمر با آب (ساعت)	H ⁺ آزاد شده از یک گرم پلیمر (میلی اکی والان)
۰/۲۵	۰/۸۸
۰/۵	۱
۱	۱/۰۴
۲	۱/۱۲
۱۵	۱/۲۰



ظرفیت اکسایشی پلیمر تهیه شده بسته به روش تهیه، بین ۳ تا ۴ میلی هم‌ارز بر هر گرم پلیمر به دست آمد.

واکنش پلیمر با پتاسیم یدید در آب در حدود ۵ دقیقه کامل می‌شود. زمانهای بیشتر واکنش (تا دو ساعت) افزایشی در نتیجه واکنش نشان نمی‌دهد.

سرعت واکنشهای اکسایشی هگزیتولهای مجاور توسط پلیمر آزمایشهای انجام شده برای این منظور یک بار با پلیمر اضافی (۵ بار بیشتر از حد استوکیومتری) و بار دیگر با هگزیتول اضافی (۲۰ بار افزون بر مقدار لازم) انجام گرفت.

نتایج حاصل در جدولهای ۳ و ۴ نشان داده شده است. همان گونه که از نتایج مشخص می‌گردد، واکنش بسیار کند بوده و گزینش پذیری نشان نمی‌دهد. وقتی مقدار محدودی از پلیمر به کار رود، پس از ۱۵ ساعت تنها ۱۵٪ ظرفیت پلیمر وارد واکنش می‌شود ولی در صورت استفاده از پلیمر اضافی، تا ۸۰٪ هگزیتولها اکسید خواهد شد.

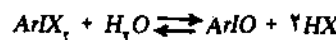
جدول ۳ - اکسایش هگزیتولهای مجاور توسط مقدار محدودی از پلیمر (مقدار هگزیتول ۲۰ برابر مقدار استوکیومتری است).

مقدار هگزیتول اکسیده (برحسب درصد)	مقدار هگزیتول		زمان واکنش (ساعت)
	مانیتول	سوربیتول	
۵/۶	۳/۸	—	۰/۲۵
۷/۶	۶/۴	—	۰/۵
۹/۲	۷/۶	—	۱
۱۲	۱۰	—	۲
۱۲/۸	۱۱/۲	—	۳
۲۵/۶	۲۱/۶	—	۱۵

انحلال پذیری و پایداری پلیمر

پلی (پارا - یدو استیرین) در بنزن، کلروفرم، نیترو بنزن و دیسوکسان انحلال پذیر ولی در آب، الکلها، استون، هیدروکسربنها و استیک اسید انحلال ناپذیر است. (پلی - پارا یدو دی استات استیرین) در استیک اسید غلیظ قابل حل است ولی در آب، الکلها، اترا، دیسوکسان، نیترو بنزن، کلروفرم، ترا هیدروفروران و استون نامحلول می‌باشند [16].

آزمایشهای انجام شده نشان می‌دهند که پلی (پارا - یدو دی استات استیرین) به طور قابل ملاحظه‌ای در آب هیدرولیز می‌شود. جدول ۲ افزایش قدرت اسیدی محلول دارای پلیمر را در زمانهای متفاوت تماس با آب نشان می‌دهد. نتیجه‌ای که سایر پژوهشگران گرفته‌اند بیانگر پدیده هیدرولیز برگشت پذیر نمکهای فنیل یدو می‌باشد [20]:



ظرفیت اکسایشی پلیمر

در محلولهای آبی، پلیمر به طور کمی توسط پتاسیم یدید کاهش می‌شود و ید تولید می‌کند. ید حاصل را می‌توان با محلول تیوسولفات اندازه گیری کرد. این واکنش می‌تواند روشی برای اندازه گیری درجه خلوص پلیمر

جدول ۴ - اکسایش هگزیتولهای مجاور توسط پلیمر (مقدار پلیمر ۵ برابر مقدار استوکیومتری است).

زمان واکنش (ساعت)	مقدار هگزیتول اکسیده (برحسب درصد)	
	سوربیتول	مانیتول
۰/۲۵	۸	۱۲/۵
۰/۵	۱۳	۱۶
۱	۱۶	۲۱
۲	۲۰	۲۹
۳	۲۴	۳۱
۱۵	۷۵	۸۱

تجزیه خودکار محصول اکسایش هگزیتولها با پلیمر اکسایش گلوسیتول (سوربیتول) و گالاکتیتول (دولسیتول) با استفاده از مقدار محدودی از پلیمر انجام شد. فرمالدهید حاصل به روش یاد شده در قبل اندازه گیری گردیده نمونه ای از محصول اکسایش پس از مخلوط کردن با سدیم بوروهیدرید (برای کاهش محصولات اکسایش به الکلهای مربوط) به ستونی از رزین تبادل آنیونی اعمال گردید. الکلهای موجود در نمونه با عبور از ستون جداسازی و به سیستم خودکار اندازه گیری فرمالدهید تغذیه شد.

مقدار هر جزء از روی مساحت زیر منحنی مربوط که توسط ثبات دستگاه خودکار رسم می شود، محاسبه گردید. نتایج حاصل در جدول ۵ نشان داده شده است.

جدول ۵ - مقدار هر یک از محصولات اکسایش یک میلی مول هگزیتولها توسط ۰/۵ گرم پلیمر بعد از کاهش با سدیم بوروهیدرید.

گالاکتیتول		گلوسیتول		محصولات اکسایش هگزیتولها
میلی مول	میلی گرم	میلی مول	میلی گرم	
۰/۱۴	۲/۲	۰/۱۶۵	۴/۹۵	فرمالدهید
۰/۱۶۵	۲۰/۲۵	۰/۱۰۲	۶/۳۸	اتیلن گلیکول
۰/۰۹	۸/۲۸	۰/۰۸۴	۷/۷۸	گلیسرول
۰/۰۰۹	۱/۱۵۶	۰/۰۰۹	۱/۱۳	اریتریتول
-	-	۰/۰۱۳	۱/۹۴	آرابینیتول
۰/۵۵۷	۱۰/۱۴۲	۰/۶۶۶	۱۲/۱۲	هگزیتول باقیمانده
۶۹		۷۹		درصد بازایی

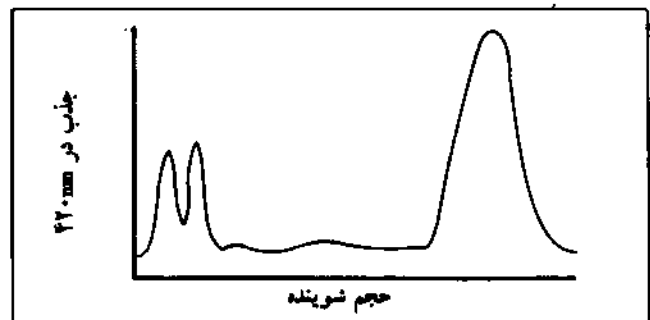
اکسایش دیولهای ساده در آب

در آزمایشهای جداگانه، مقدار ثابتی از پلیمر با محلول اتان دیول یا بوتان - ۲ و ۳ - دیول واکنش داده شد. زمان واکنش از ۳۰ دقیقه تا ۴۰ ساعت مورد بررسی واقع شد.

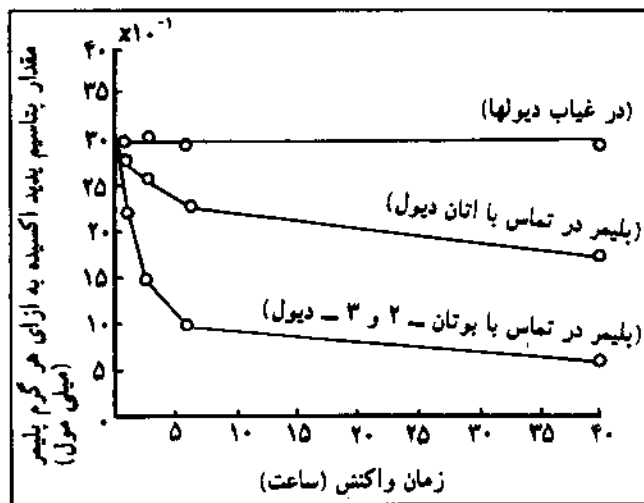
ظرفیت اکسایشی باقیمانده پلیمر در هر مورد با جداسازی پلیمر از محلول دیولها و واکنش دادن آن با پتاسیم یدید و تیراسیون ید آزاد شده با محلول استاندارد تیوسولفات اندازه گیری گردید. نتایج حاصل در شکل ۴ نشان داده شده است.

نتایج حاصل نشان می دهد که حتی پس از ۴۰ ساعت و استفاده از پلیمر به مقدار اضافی (۱۰ برابر)، ظرفیت اکسایشی پلیمر به طور کامل وارد عمل نمی شود و نیز مقدار بوتان دیول اکسید شده در ۴۰ ساعت ۲ برابر مقدار اتان دیول اکسیده است.

در مخلوط به دست آمده از اکسایش گلوسیتول یا گالاکتیتول، علاوه بر فرمالدهید، اجزائی که دارای منحنی با موقعیت مربوط به اتان دیول، گلیسرول، اریتریتول، آرابینیتول و هگزیتول قابل تشخیص بود. منحنیهای مربوط در شکلهای ۵ تا ۷ نشان داده شده است.



شکل ۵ - جداسازی محصولات اکسایش گالاکتیتول.



شکل ۴ - تغییرات مقدار اتان دیول و بوتان - ۲ و ۳ - دیول اکسیده توسط پلیمر با زمان واکنش.

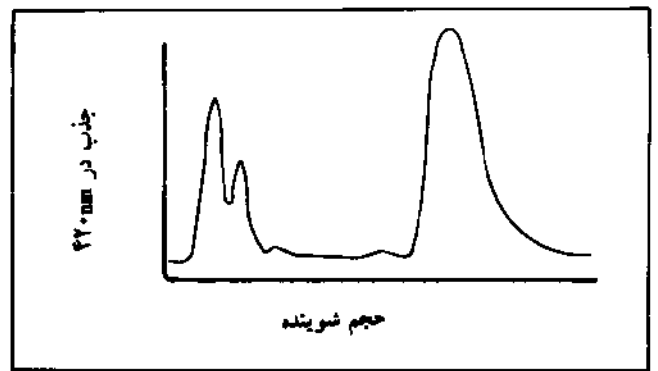
ندارد. در واقع، توانایی آنها در اکسایش الکل‌های نوع اول و دوم، آنها را از رده اکسنده‌های ویژه خارج می‌کند و در رده اکسنده‌های عام قرار می‌دهد [22].

با توجه به زمانبری واکنش‌های اکسایشی با استفاده از پلیمر و نگرانی‌هایی که در مراحل تهیه و انبار کردن پلیمر وجود دارد (به علت استفاده از پراستیک اسید) و اینکه فعلاً از پلیمر تنها برای تجزیه‌های کیفی می‌توان استفاده کرد، به نظر می‌رسد که در حال حاضر سایر عوامل اکسایشی (پریدات، سرب تتراسات، و فنیل یدودی استات) برای شکستن پیوندهای کربن-کربن دیول‌های مجاور برتری داشته باشند. روش خودکار دستیابی به نتایج را سرعت می‌بخشد. با این حال، در مطالعات انجام شده دستیابی به نتایج تکرارپذیر حتی با استفاده از محلول‌های استاندارد ممکن نشد، از این رو در حال حاضر بحث کمی پیرامون روش یاد شده ممکن نیست.

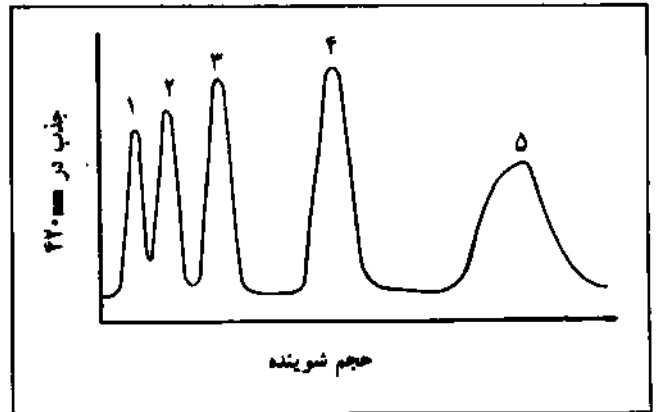
جمع‌بندی نتایج حاصل نشان دهنده این است که اکسایش دیول‌های مجاور در فاز جامد (یعنی با استفاده از پلیمرها) نیازمند بررسی‌های اساسیتر جهت درک فرایندهای موجود می‌باشد.

REFERENCES

- [1] Manecke, G. and Reuter, P., J. Polym. Sci. Polym. Symposium, 62, 227 (1978).
- [2] Kraus, M. A. and Patchornik, A., J. Polym. Sci.: Macromolecular Rev., 15, 55 (1980).
- [3] Denisevich, P.; Willman, K. W. and Murray, R. W., J. Am. Chem. Soc., 103, 4727 (1981).
- [4] Pickup, P. G. and Murray, R. W., J. Electrochem. Soc., 131, 833 (1984).
- [5] Jernigan, J. C.; Wilbourn, K. O. and Murray, R. W., J. Electroanal. Chem. 222, 193 (1987).
- [6] Kittlesen, G. P.; White, H. S. and Wrighton, M. S., J. Am. Chem. Soc. 107, 7373 (1985).
- [7] Nishihara, H.; Noguchi, M. and Aramaki, K., J. Chem. Soc. Chem. Commun. 628 (1987).
- [8] Kerr, J. B.; Miller, L. L. and VanDe Mark, M. R., J. Am. Chem. Soc. 102, 3383 (1980).
- [9] Peerce, P. J. and Bard, A. J., J. Electroanal. Chem. 108, 121 (1980).
- [10] Kannuck, R. M.; Bellama, J. M.; Blubaugh, E. A. and Durst, R. A. Anal. Chem. 59, 143 (1987).
- [11] Kawai, T.; Iwakura, C. and Yoneyama, H., Electrochimica Acta, Vol. 34, 9, 1357 (1989).
- [12] Okawara, M.; Mizuta, K., Kogyo Kagaku Zasshi [J. Chem. Soc. Japan, Ind., Chem. Sec.], 64, 232 (1961).
- [13] Alami, S. W. and Caze, C., Eur. Polym. J. Vol. 23, 11, 883 (1987).
- [14] Okawara, M.; Kurusu, Y. and Imoto, E., Chem. Abs. 59, 12942(e), (1963).
- [15] Yamada, Y. and Okawara, M., Die Makromol. Chem, 152, 153 (1972).
- [16] Okawara, M.; Kurusu, Y. and Imoto, E. Kogyo Zasshi, 65, 174 and 1647 (1962).
- [17] Pausacker, K. H., J. Chem. Soc., 107 (1953).
- [18] Nash, T., Biochem, J., 55, 416 (1953).
- [19] Samvelson, O. and Stromberg, H., Carbohydrate Res., 3, 89 (1966).
- [20] Banks, D. F., Chem, Soc, Rev. 66, 243 (1966).
- [21] Varvoglis, A., Chem, Soc. Rev., 10, 377 (1981).
- [22] Drall, L. K. and Pausacker, K. H., J. Am. Chem. Soc. 3950 (1958).
- [23] Bunton, C. A., Ann, Rept, Progr. Chem (Chem. Soc.) 56, 186 (1959).



شکل ۶ - جداسازی محصولات اکسایش گلوستول.



شکل ۷ - جداسازی محصولات اکسایش محلول‌های استاندارد دیول‌های مجاور که در ستون تبادل آنیونی (شکل OH⁻) تغذیه شده است. (۱) اتان دیول، (۲) گلیسرول، (۳) اریتریتول، (۴) آرابینیتول و (۵) گلوستول یا گالاکتیتول.

نتیجه‌گیری

این نتایج نشانگر آن است که دیول‌های مجاور در هر موقعیت در هگزیتول‌های مورد آزمایش توسط پلیمر مورد حمله قرار می‌گیرند. اعداد مندرج در جدول ۵ بیانگر آن است که به ظاهر اریتریتول و آرابینیتول حاصل از اکسایش هگزیتول‌ها دوباره با پلیمر واکنش داده‌اند. فرمیک اسید یکی دیگر از محصولات اکسایش هگزیتول‌هاست، که مقدار آن در جدول ۵ گزارش شده است.

مشابه فنیل یدودی استات، کاهش پلیمر نیز همراه با آزاد شدن استیک اسید می‌باشد. بنابراین فرمیک اسید در مخلوط را نمی‌توان از راه تیتراسیون با قلیاها اندازه گرفت. فنیل یدودی استات، دیول‌های مجاور را تجزیه می‌کند، ولی مشابه سرب تتراسات، نسبت به پریدات گزینش‌پذیری کمتری دارد و به عنوان عامل اکسیده عمومی برای بسیاری از ترکیب‌های آلی عمل خواهد کرد [22, 23].

این عوامل نسبت به پریدات برای اکسایش دیول‌های مجاور هیچ مزیتی