

بررسی سینتیک واکنش پیروگالول با سدیم یدات به روش تجربی و محاسبه‌ی تغییرات تابع گیبس واکنش با روش‌های نظری

مهدی طالبیان^{۱*}، منصور نمازیان^۲، علی بنویدی^۳

۱. * - نویسنده مسئول: کارشناسی ارشد، شیمی فیزیک، شیمی، دانشگاه یزد، 40030324@stu.yazd.ac.ir

۲ - دکتر، استاد، شیمی فیزیک، شیمی، دانشگاه یزد، namazian@yazd.ac.ir

۳ - دکتر، استاد، شیمی تجزیه، شیمی، دانشگاه یزد، abenvidi@yazd.ac.ir

واژگان کلیدی: سینتیک شیمیایی، پیروگالول، اسپکتروفتومتری UV-Vis، مرتبه واکنش، تابع گیبس

۱- مقدمه

پیروگالول (۱ و ۲-تری هیدروکسی بنزن) یک ترکیب فنلی است که به دلیل خواص آنتی اکسیدانی و کاربردهای متعددش در صنایع غذایی و دارویی مورد توجه قرار دارد [۱، ۲]. در این پژوهش به بررسی سینتیک واکنش پیروگالول با سدیم یدات با استفاده از روش‌های تجربی پرداخته می‌شود و تغییرات تابع گیبس این واکنش با استفاده از محاسبات نظری تحلیل می‌شود.

۲- روش

در این پژوهش، جذب محلول‌های حاصل از واکنش پیروگالول و سدیم یدات در شرایط اسیدی با دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis اندازه‌گیری شد. معادله سرعت واکنش، با تغییر غلظت هر یک از اجزای معادله سرعت واکنش و محاسبه‌ی درجه‌ی آن‌ها محاسبه شد. همچنین، برای محاسبه تغییرات تابع گیبس و بررسی ویژگی‌های ترمودینامیکی، از نرم‌افزار اورکا (ORCA) استفاده شد که شامل مدل‌سازی ساختارها، بهینه‌سازی هندسی، و محاسبه انرژی سطوح HOMO و LUMO بود [۳]. این فرایند به تحلیل دقیق‌تر رفتار شیمیایی واکنش کمک کرد.

۳- بحث

در واکنش اکسایش پیروگالول [۴] توسط سدیم یدات در محیط اسیدی، پیروگالول با یدات واکنش داده و ید آزاد می‌شود که با افزودن نشاسته به عنوان معرف، تغییر رنگ به آبی تیره را ایجاد می‌کند. محاسبات نظری نیز نشان می‌دهد که اگر محصول واکنش ید باشد تغییرات انرژی گیبس به مراتب کوچک‌تری نسبت به سایر مشتقات حاصل از اکسید یدات دارد، بنابراین واکنش به صورت زیر است:



طبق واکنش (۱)، معادله سرعت بصورت زیر می‌شود:

$$R = k [\text{PY}]^m [\text{IO}_3^-]^n [\text{H}^+]^p \quad (2)$$

در این پژوهش، سینتیک واکنش اکسایش پیروگالول توسط سدیم یدات در شرایط اسیدی بررسی شد. برای محاسبه‌ی درجه‌ی هر یک از واکنش‌دهنده‌ها در معادله‌ی سرعت، غلظت دو گونه ثابت و غلظت گونه‌ی سوم (X) متغیر در نظر گرفته شد و نمودار جذب بر حسب زمان هر واکنش از زمان آغاز تا پایان واکنش جذب محلول‌ها در طول موج‌های ۳۱۰ و ۴۴۰ نانومتر (که به ترتیب طول موج‌های بیشینه‌ی PY-OX و I₂ است) توسط دستگاه UV-Vis رسم شد. شیب این نمودارها بیان‌گر تغییرات جذب بر حسب تغییرات زمان گونه‌ی با غلظت متغیر است که برای محاسبه‌ی درجه‌ی آن گونه، نمودار لگاریتم $\frac{dA}{dt}$ بر

حسب لگاریتم غلظت گونه‌ی با غلظت متغیر رسم شد که طبق رابطه (۳) شیب این نمودار درجه‌ی گونه (X) در معادله سرعت است.

$$\ln \left(\frac{dA}{dt} \right) = k'' + m \ln [X] \quad (3)$$

پس از انجام محاسبات و به‌دست آوردن درجه‌ی هر یک از واکنش‌دهنده‌ها، مقادیر m و n و p به ترتیب برابر ۱ و ۱ و ۰/۵ به‌دست آمد. بنابراین معادله‌ی سرعت به‌صورت زیر است:

$$R = k [PY]^1 [IO_3^-]^1 [H^+]^{1/2} \quad (4)$$

برای محاسبه‌ی ثابت سرعت (k)، نیاز به نمودار کالبراسیون و محاسبه‌ی سرعت واکنش است. برای رسم نمودار کالبراسیون، محلول‌های مختلفی با غلظت ثابت از یدات و اسید و غلظت‌های متفاوت پیروگالول ساخته شد و همه‌ی محلول‌ها با استفاده از آب مقطر به حجم یکسان رسیدند. پس از اتمام واکنش، جذب محلول‌ها اندازه‌گیری شد و سپس نمودار جذب بر حسب غلظت پیروگالول (نمودار کالبراسیون) رسم شد.

طبق رابطه بیر لامبرت، شیب نمودار کالبراسیون بیانگر εb است. برای محاسبه‌ی ثابت سرعت واکنش ابتدا با استفاده از قانون بیر-لامبرت مقدار εb و سپس سرعت واکنش بر اساس معادلات به‌دست آمده از قانون بیر-لامبرت محاسبه شد. مقدار ثابت سرعت واکنش در سطح اطمینان ۹۵٪ برابر با مقدار زیر است:

$$k = 36/3 \pm 3/9 \text{ L}^{3/2} \text{ mol}^{-3/2} \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

با استفاده از نرم‌افزار اورکا و روش B3LYP با مجموعه پایه def2-TZVP، تغییرات تابع گیبس واکنش بین پیروگالول و سدیم یدات در محیط اسیدی محاسبه شد. تابع گیبس هر یک از اجزای واکنش به‌طور جداگانه محاسبه و سپس با محاسبه‌ی اختلاف مجموع تابع گیبس فراورده‌ها و واکنش‌دهنده‌ها، تغییرات تابع گیبس واکنش به‌دست آمد. برای محاسبه تابع گیبس H^+ این یون به‌عنوان گاز ایده‌آل در نظر گرفته شد و مقدار آن برابر با ۱۱۱۲/۵- کیلوژول بر مول محاسبه شد. تغییرات تابع گیبس واکنش برابر با ۰/۲۰۶۸۵- هارتری یا ۵۴۳/۱- کیلوژول بر مول به‌دست آمد.

در روش نظری، انرژی سطوح HOMO و LUMO برای اجزای واکنش با استفاده از روش B3LYP محاسبه شد و طول موج بیشینه هر کدام با معادله پلانک به دست آمد. طول موج بیشینه PY-OX در غیاب حلال حدود ۳۶۲ نانومتر است که با مقدار تجربی ۳۱۰ نانومتر هم‌خوانی دارد. برای ید، طول موج ۱۷۹ نانومتر مربوط به انتقالات σ به σ* و مقدار تجربی آن ۴۴۰ نانومتر مربوط به انتقال الکترون‌های ناپیوندی (n) به ضدپیوندی (σ*) است.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش به بررسی سینتیکی واکنش اکسایش پیروگالول با سدیم یدات در شرایط اسیدی پرداخته و معادله سرعت واکنش به‌صورت $R = k [PY]^1 [IO_3^-]^1 [H^+]^{1/2}$ به‌دست آمده است. ثابت سرعت واکنش برابر با $36/3 \pm 3/9 \text{ L}^{3/2} \text{ mol}^{-3/2} \text{ s}^{-1}$ و تغییرات تابع گیبس برابر با ۵۴۳/۱- کیلوژول بر مول محاسبه شده است. این نتایج به درک بهتر رفتار شیمیایی و ترمودینامیکی این واکنش کمک می‌کند و پتانسیل کاربردهای پیروگالول در صنایع مختلف را تقویت می‌کند.

۵- منابع و مراجع

- [1] Novak, A. J.; Trauner, D. In *Progress in the Chemistry of Organic Natural Products 118*; Springer: 2022, p 1.
- [2] Wang, J.; Shen, X.; Yuan, Q.; Yan, Y. *Metabolic Engineering* **2018**, 45, 134.
- [3] Neese, F. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2018**, 8, e1327.
- [4] Gill, M.; Steglich, W. "Progress in the chemistry of organic natural products"; Springer Science & Business Media, **2012**; Vol. 51.