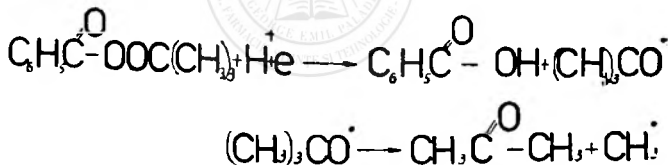


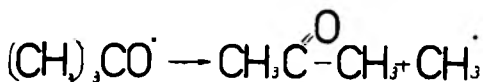
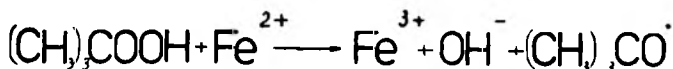
CONTRIBUȚII LA IDENTIFICAREA ȘI DOZAREA GRUPĂRI CARBONILICE

Gabriela Suci, B. Tőkés

Studiind polarografic peroxizii organici, în lucrări anterioare (1) am arătat o serie de probleme a căror rezolvare contribuie la elucidarea detaliilor procesului complex de depolarizare. Una din aceste probleme o constituie identificarea produșilor de reacție chimică, respectiv electrochimică a peroxizilor organici. De exemplu:

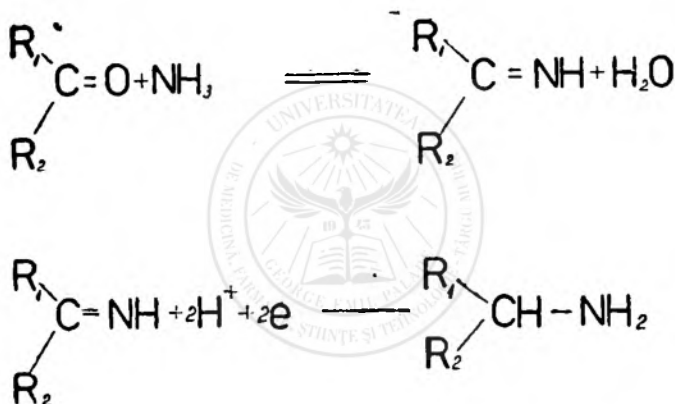


sau:



Este evident că structura cetonei ce se formează în urma unor astfel de reacții depinde de structura hidroperoxidului participant la reacție. Identificarea și dozarea, respectiv dovedirea absenței acestor produși are o mare pondere la stabilirea mecanismului procesului electrodic al peroxidizilor organici.

Ne-am propus să studiem influența structurii și condițiilor de lucru asupra comportării polarografice a unei serii de combinații carbonilice. Pentru rezolvarea scopului propus, am ales o metodă de determinare indirectă și anume una care se bazează pe transformarea prealabilă a grupării C=O în C=NH, deoarece imina se reduce mai ușor (2).



Metoda experimentală

Pentru determinări am utilizat un polarograf LP 55A de tip Hayrovsky și un înregistrator EZ 2 cu sensibilitatea $2,5 \cdot 10^{-10}$ A/diviz. Drept electrod de comparație am folosit electrodul de sulfat mercurios normal (ESN), iar ca electrozi de lucru, diferiți electrozi picători de mercur. Aceștia din urmă au avut constantă viteza de scurgere a mercurului ($m=1,20$ mg/s), perioada de picurare variind între 0,2—8 s. Celula de electroliză a fost termostatăată cu un ultratermostat Höppler, aceasta datorită dependenței pronunțate de temperatură a cineticii și a echilibrului reacției chimice anterioare.

Substanțele folosite la determinări au fost: amoniac 5M — soluție de bază, combinația carbonilică (aldehida formică, aldehida acetică, acetona, metil-etil-cetona, ciclohexanona, aldehida benzoică) cu concentrația $5 \cdot 10^{-3}$ M — depolarizant, gela-tină $1 \cdot 10^{-2}$ %. Concentrațiile soluțiilor au fost astfel alese încât echilibrul să se deplaseze în direcția formării iminei. Prin soluția de analizat am barbotat timp de 15 minute un gaz inert (metan, în prealabil purificat) pentru evitarea erorii de oxigen, după care am înregistrat polarograma.

Rezultate și discuții

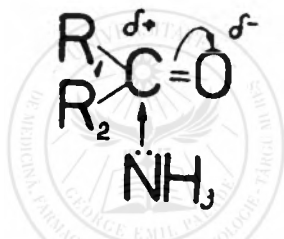
Influența structurii asupra electroreducerii iminelor corespunzătoare formulei generale $R_1 - C = R_2$ este redată în tabelul nr. 1.



Tabelul nr. 1

R_1	R_2	— $E_{1/2}$, (V, ESN)		
H	H	1,615		
CH ₃	H	1,565		
CH ₃	CH ₃	1,640		
CH ₃	C ₂ H ₅	1,715		
CH ₂ —	— CH ₂			
CH ₂ — CH ₂ —	— CH ₂	1,713		
C ₆ H ₅	H	1,725	1,990	2,170

Deoarece reacția chimică aplicată este o adădire nucleofilă (3, 4)



se poate aștepta, pe baza acestui mecanism, ca o dată cu creșterea numărului și dimensiunilor grupărilor alchilice electrondonore, legate de carbonul grupării carbonilice, să scadă capacitatea acestuia de a forma imină. Invers, prin introducerea în moleculă a unui substituent electronacceptor, viteza de adădire crește. Aceste efecte trebuie să se manifeste și în valoarea potențialului de semiundă, deoarece imina formată — fiind polarografic activă — suferă și ea un atac nucleofil din partea catodului picător (electron), deci efectele substituenților se manifestă în același mod ca și asupra adădicii la legătura C=O.

Din datele experimentale prezentate se vede că, reactivitatea iminei formate scade de la aldehida acetică la metil — etil cetonă, în ordinea așteptată. Variația reactivității în acest mod se poate explica atât prin efectul inductiv pozitiv crescător, cât și prin creșterea impedimentului steric, datorită introducerii unor grupări mai voluminoase. Reactivitatea mai mare a cetonelor ciclice (ciclohexanonă) se datorește în primul rând, probabil, reducerii impedimentelor sterice din cauza unei orientări favorabile a ciclului în reacția electrodică, respectiv adsorbției pronunțate pe electrod, călura de adsorbție degajată contribuind la acoperirea energiei de activare. Formaldehida și benzaldehida, respectiv iminele corespunzătoare, se abat probabil de la acest mecanism, fie din cauza reversibilității reacției chimice aplicate, fie datorită hidratării grupărilor C=O, respectiv C=NH.

Studiul influenței parametrilor electrodului capilar asupra comportării polarografice a depolarizanților, furnizează date valoroase despre mecanismul procesului electrochimic. Variația perioadei de picurare poate să modifice atât intensitatea

curentului polarografic, cît și potențialul de semiundă. Din valoarea și sensul acestor modificări se pot trage diferite concluzii:

a) Conform ecuației lui Ilkovič

$$\bar{i}_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t_1^{1/6} C$$

În cazul curenților de difuziune, intensitatea curentului limită variază proporțional cu puterea $1/6 \sim 0,17$ a perioadei de picurare. Abaterrea semnificativă față de această valoare se poate datora contribuției la procesul de transport al depolarizantului spre electrod și a altor factori, cum sînt: adsorbția, reacții chimice anterioare procesului electrodic etc. Analiza logaritmică a datelor experimentale, $\lg i_1 - \lg t_1$ (tabelul nr. 2), arată că coeficientul unghiular al dreptelor ce se obțin la o astfel de analiză, în cazul seriei studiate variază între 0,13—0,28, valori destul de apropiate de cea corespunzătoare unui transport de difuziune pură, aceasta putîndu-se considera ca procesul de transport cu ponderea cea mai mare în cazul studiat. Pentru comparare amintim doar că $\bar{i}_d \sim t_1^{-1/6}$, iar $i_c \sim t_1^{1/6}$. Cele două efecte au semn contrar, ceea ce este în concordanță cu ipoteza noastră anterioară referitoare la interpretarea potențialului de semiundă al iminei corespunzătoare. În rest, este probabil că o contribuție mai mare o au echilibrele chimice anterioare electroreducerii.

b) Potențialul de semiundă, în cazul proceselor electrodice reversibile, nu depinde de perioada de picurare. Referitor la treptele polarografice ireversibile:

$$E_{1/2} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln 0,887 k \sqrt{\frac{t_1}{D}}$$

potențialul de semiundă variază liniar cu logaritmul perioadei de picurare, coeficientul unghiular fiind egal cu:

$$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \lg t_1} = \frac{0,029}{\alpha n_a}$$

Faptul că experimental am constatat o modificare sensibilă a potențialului de semiundă cu perioada de picurare, susține ireversibilitatea procesului electrodic (tabelul nr. 2).

Tabelul nr. 2

R ₁	R ₂	$\frac{\Delta \lg \bar{i}_1}{\Delta \lg t_1}$	$\frac{\Delta E_{1/2}}{\Delta \lg t_1}$	αn_a
H	H	0,24	0,09	0,32
CH ₃	H	0,16	0,09	0,32
CH ₃	CH ₃	0,21	0,09	0,32
CH ₃	C ₂ H ₅	0,28	0,12	0,24
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \quad - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$		0,13	0,07	0,42
C ₆ H ₅	H	0,20	0,02	~1

Pe de altă parte, din mărimea acestei deplasări am putut calcula produsul $\alpha_n \alpha$ (coeficientul de transfer \times numărul electronilor participanți la etapa determinantă de potențial a procesului electrolic), mărime considerată adesea ca măsura ireversibilității. Valorile astfel calculate nu diferă semnificativ de la o substanță la alta, subliniind că reacțiile electrochimice decurg după un mecanism similar, cu excepția benzaldiminei, fapt observat și prin compararea potențialelor de semiundă.

Studiile efectuate în cadrul lucrării prezentate contribuie și la elucidarea mecanismului reacției electrochimice a grupării C=N, date amănunțite referitoare la această serie nefiind disponibile în literatura de specialitate.

Sosit la redacție: 21 mai 1970.

Bibliografie

1. TÔKÉS B.: *Revue Roumaine Chim.* (1968), 13, 1169; 2. ZUMAN P.: *Nature* (1958), 165, 485; 3. TEMNIKOVA T. I.: *Curs teoreticeshiv osnov organicescoi chimii*, Ed. 2, Gos. naucno-techn. izd. chim. i.t., Leningrad, 1962, 450; 4. REUTOV O. A. *Probleme teoretice ale chimiei organice*, Ed. Acad. R.P.R. București, 1964, 272