

**Potentiostatische Makroelektrolyse einer Reihe
von Aryl-polyenketonen und spektroskopischer Nachweis
der Produkte**

Von

E. Paspaleev und K. Batzalova

Lehrstuhl für physikalische Chemie, VIHVP-Institut, Plovdiv,
Bulgarien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 9. Dezember 1975)

*Potentiostatic Macroelectrolysis of a Series of Aryl Polyene
Ketones and Spectroscopic Identification of the Products*

Using data from preparative potentiostatic macroelectrolysis, IR spectroscopy of the isolated products and polarographic data, conclusions are drawn concerning the mechanism of electrode reduction of a series of α,ω -diphenyl polyene ketones.

Electrolysis was carried out in 60% buffered *DMF* at three typical pH values causing changes in the mechanism of the electrode process.

The data obtained indicate the following scheme for the mechanism of the electrode process: (a) in the strongly acidic region: H^+ , e, H^+ , e; (b) in the intermediate region: H^+ , e, e, H^+ ; (c) in the strongly alkaline region: e, H^+ , H^+ , e, H^+ , e.

Der Mechanismus des Elektrodenprozesses bei polarographischer Reduktion von Carbonylverbindungen ist der Gegenstand einer breiten Diskussion in der neueren Fachliteratur¹⁻⁵.

Eine der effektiven, obwohl schwierigen Methoden, die Aufschluß über dieses Problem gibt, ist die präparative Elektrolyse, die die Isolierung ausreichender Mengen Substanz ermöglicht. Obwohl vor langer Zeit entwickelt⁶, hat diese Methode neben anderen experimentellen Techniken (Ellipsometrie und Ring-Scheiben-Elektrode) ihre Bedeutung auch heute noch nicht verloren⁷.

Selbstverständlich verlangt das Problem bezüglich der Identität der Bedingungen an einer Hg-Tropfelektrode mit denen an einer Makroelektrode eine gewisse Vorsicht bei der Deutung der polarographischen

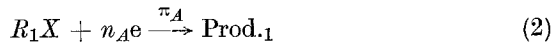
Daten. Die bekannte Gleichung für den Strom i a's Funktion der Zeit τ bei der Makroelektrolyse:

$$i_{\tau} = i_0 \exp\left(-\frac{Dq}{v\delta} \tau\right), \quad (1)$$

wo i_0 = Ausgangsstrom, D = Diffusionskoeffizient, q = Elektrodenoberfläche, v = Volumen der Lösung und δ = Dicke der Diffusionsschicht bezeichnen, zeigt den starken Einfluß von δ . Unter stationären Bedingungen hat der Massentransport den Charakter einer konvektiven Diffusion. Nach *Eucken*⁸ und *Lewitsch*⁹ hängt δ von der Größe des Konvektionsstromes reziprok ab. Umso interessanter ist die Tatsache, daß der Charakter der Voltammogramme dem der entsprechenden Polarogramme sehr ähnlich ist¹⁰. Die dem Grenzstrom entsprechenden Bereiche sind aber sehr klein und stellen manchmal nur einen Inflexionspunkt dar. Diese Ähnlichkeit ist sehr günstig, da man auf ihrer Grundlage bei der Wahl des Arbeitspotentials von den entsprechenden Polarogrammen ausgehen kann.

Die Registrierung von Polarogrammen auch während der Elektrolyse ist bei der Deutung des eventuellen Reaktionsmechanismus nützlich¹¹. So z. B., wenn die Substanz zweistufig reduziert wird, wobei die zwei Stufen den polarographischen Wellen A und B entsprechen, können folgende drei Fälle beim Potential des Grenzstromes von A während der Elektrolyse beobachtet werden:

1. i_A nimmt ab, ebenso wie i_B . Dies zeugt für ein Reaktionsschema mit zwei unabhängigen Stufen wie z. B.:



2. i_A nimmt ab, während i_B konstant bleibt. Dann ist der Verlauf zweier unabhängiger Stufen möglich:



Wenn jedoch der Inaktivierungsprozeß



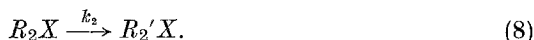
möglich ist, wird, wenn die Geschwindigkeitskonstante k_1 klein genug ist, um keinen Einfluß auf die Welle A auszuüben und gleichzeitig auch groß genug, um das Zwischenprodukt während der verhältnismäßig

langen Dauer der Makroelektrolyse zu inaktivieren, der Elektrodenprozeß in zwei unabhängigen Stufen vom Typ (2) und (3) verlaufen und das unter Punkt 1. beschriebene Verhalten bedingen.

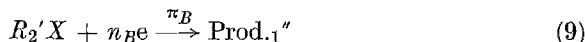
3. i_A wird kleiner, i_B dagegen größer. Dieser verhältnismäßig seltene Fall würde folgendem Schema entsprechen:



mit einer nachgelagerten langsamen Aktivierung des Zwischenproduktes:



Produkt $R_2'X$ kann weiterhin am Elektrodenprozeß beim Potential π_B teilnehmen:



Der niedrige Wert von k_2 limitiert i_B beim Polarographieren, aber nach dauernder Makroelektrolyse wurden in der Lösung beträchtliche Mengen von $R_2'X$ gefunden, was der Zunahme von i_B entspricht. In der gegenwärtigen Arbeit wurde eine Reihe von α, ω -Diphenylpolyenketonen mit der allgemeinen Formel



untersucht ($m = 0, 1, 2$; $n = 0, 1, 2^*$).

Es wurde in 60% DMF gearbeitet, wobei *Theorell—Sternhagen*-Puffer mit einer Ionenstärke von 0,20 (Zugabe von KCl) zur Verwendung kam. Die Elektrolyse wurde an einer Hg-Makroelektrode in einer speziell konstruierten Zelle (Abb. 1) durchgeführt. Die Kathodenoberfläche betrug etwa 4 cm²; das Kathodenpotential wurde gegen eine gesätt. Kalomel-Elektrode (S) mittels des Potentiostates IP-410 (B) der Fa. ZJP, Pleven, konstant gehalten. Die Hg-Anode (A) wurde vom Arbeitsraum mittels einer Brücke mit zwei Glasritzen getrennt. Die linke Anodenhälfte war mit Agar-Agar geliert, in die rechte Hälfte wurde die Arbeitslösung eingesaugt. Wie bekannt¹², ist die Gegenwart von CO₂, sogar in Spurenmengen, wegen der Bildung von Carboxylverbindungen unzulässig. Deswegen muß die Zelle luftdicht sein. Der Mikroelektromotor (M) wurde in einem speziellen Gehäuse montiert, was die Konstruktion eines Verschlusses überflüssig machte. Der Rührer arbeitete unmittelbar über der Oberfläche der Kathode mit 2500 U/min. Diese Geschwindigkeit wurde durch Speisung von M mit stabiler Spannung vom Stromgleichrichter ZN-2 der Fa. Elektronika, Sofia und durch stroboskopische Kontrolle mittels des Tachymeters MO-1 der Fa. Elektronika, Sofia, konstant gehalten.

* Die Werte von m und n werden weiterhin zur verkürzten Bezeichnung der Verbindungen benutzt: z. B.: 1—0 = Chalkon.

Die Arbeitskonzentration war $8 \cdot 10^{-3}M$, und das benutzte Volumen 15 ml. Vor Beginn der Elektrolyse wurde durch die Zelle N_2 (5 N; Fa. ZPP, Botevgrad) durchgeleitet.

Die Elektrolyse wurde unterbrochen, sobald der Ausgangsstrom (anfangs etwa 8 mA) auf 0,15 mA sank.

Das Produkt wurde durch Fällern mit Wasser isoliert, wobei die anorganischen Bestandteile und *DMF* in der Lösung blieben. Nach Zentri-

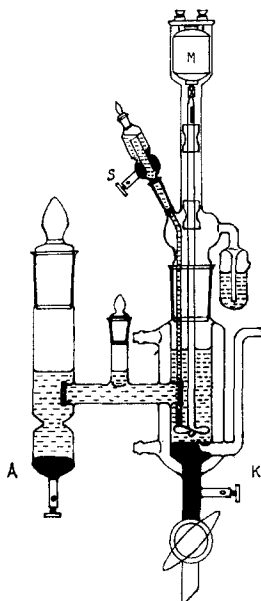


Abb. 1. Die Elektrolysen-Zelle

fugieren und Auswaschen wurden die Proben im Exsikkator mit Blaugel bei Raumtemp. getrocknet.

Die IR-Spektren der Produkte sowie der Ausgangsverbindungen wurden mit dem Spektrophotometer UR-20, VEB Carl Zeiss, Jena, in CCl_4 und teilweise in KBr -Tabletten im Bereich zwischen 700 und 3800 cm^{-1} aufgenommen.

Es wurden zwei parallele Reihen von Elektrolysen bei drei typischen pH-Werten mit Rücksicht auf die in (5) gefundenen pH-Abhängigkeiten von $\pi_{1/2}$ durchgeführt. Die Arbeitspotentiale wurden mittels einer impulsweise aufgenommenen voltammetrischen Kurve gewählt. Erwartungsgemäß¹⁰ zeigte diese Kurve einen den entsprechenden Polarogrammen ähnlichen Gang, jedoch mit stark reduzierten Grenzstromgebieten. Die Polarogramme registrierten wir am Anfang und am Ende

der Elektrolyse mit dem Polarographen LP-60 der Fa. Lab. Pastroje, Praha.

Die Produkte, isoliert bei einem dem ersten 2 e-Übergang entsprechenden Potential und bei pH-Werten von 3,0, 6,0 und 12,0 wurden spektralphotometrisch in CCl_4 untersucht. Tab. 1 enthält die relativen Intensitäten der Banden für die $\text{C}=\text{O}$ -, CH_2 - und OH -Gruppen sowie

Tabelle 1. *Halbwellenpotentiale der polarographischen A-, B- und C-Wellen und relative Intensitäten charakteristischer Banden von IR-Spektren der Produkte*

Ver- bindung	pH	A	B	C	J_{CO}	J_{CH_2}	J_{OH}	
0—0	3,0	—0,985	—	—	—	—	+++	1675
	6,0	—1,255	—	—	—	—	+++	
	12,0	—1,400	—	—	—	—	+++	
1—0	3,0	—0,625	—1,070	—	+++	+	—	1672
	6,0	—0,855	—1,130	—	+++	+	—	
	12,0	—1,185	—1,301	—1,685	++	++	—	
2—0	3,0	—0,532	—1,058	—	+++	+	—	1667
	6,0	—0,736	—1,097	—	—	—	—	
	12,0	—1,095	—1,260	—1,670	+++	++	++	
1—1	3,0	—0,420	—1,035	—	++	+++	—	1660
	6,0	—0,632	—1,085	—	++	++	—	
	12,0	—1,015	—1,220	—1,390	+++	—	+	
2—1	3,0	—0,397	—1,035	—	+++	+++	—	1658
	6,0	—0,590	—1,060	—	+++	++	—	
	12,0	—0,970	—1,160	—1,370	+	+++	—	
2—2	3,0	—0,380	—1,035	—	+++	++	—	1653
	6,0	—0,520	—1,078	—	+++	+++	—	
	12,0	—0,940	—1,180	—1,283	++	++	—	

die der nichtreduzierten Ketone. Dabei wird bemerkt, daß für 1—0, 2—0, 2—1 und 2—2 im sauren pH-Bereich $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ bei etwa 1700 cm^{-1} festgestellt wurde, was einer Unterbrechung der Konjugation der $> \text{C}=\text{O}$ -Gruppe entspricht. Bei 1—1, 2—1 und 2—2 im alkalischen pH-Bereich liegt $\bar{\nu}_{\text{CO}}$ zwischen 1680 und 1690 cm^{-1} . Die hohe Intensität der Bande bleibt erhalten, ausgenommen bei 0—0. Gleichzeitig erscheint die charakteristische breite Bande der Valenzschwingungen von $\text{C}-\text{H}$ im Intervall zwischen 2850 und 2950 cm^{-1} . Für 0—0 beobachteten wir dagegen bei 3610 cm^{-1} die intensive Bande der Valenzschwingungen der OH -Gruppe.

Auf Grund der obigen Ergebnisse könnte gefolgert werden, daß die α,β -gesättigte Verbindung das Produkt der elektrochemischen Reduk-

tion darstellt. Die Carbonylgruppe ist nur ein aktives Zentrum, das als Akzeptor für das Elektron dient, welches gleich nach dem konjugierten System delokalisiert wird. Die darauffolgenden Stufen führen zu einem Produkt, in dem die Doppelbindung in α,β -Stellung reduziert wird. Beim Benzophenon, wo diese Möglichkeit fehlt, wird die Reduktion der $>C=O$ -Gruppe verwirklicht. Unsere Feststellungen stimmen mit einem Befund von *Pasternak*¹³ überein, der Benzophenon und Dibenzalacetone in saurem und alkalischem Medium untersucht hat.

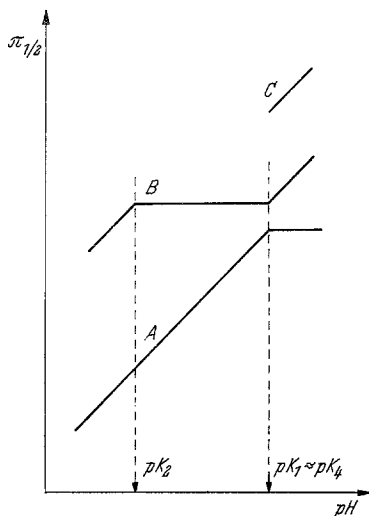


Abb. 2. Typischer Gang der pH-Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale

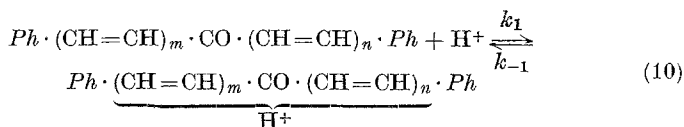
Die registrierten Polarogramme zeigten eine Abnahme des Stroms von Welle B nach Elektrolyse beim Grenzstrom von A. Dies beweist das Vorhandensein von zwei unabhängigen Stufen vom Typ (2) und (3) oder das (4), (5) und (6) umfassende Schema. Hier stellt vielleicht die Dimerisation der freien Radikale und der in stark alkalischem Medium erhaltenen Radikal-Anionen die Inaktivierungsstufe (6) dar.

Die Abhängigkeit der Halbwellenpotentiale, $\pi_{1/2}$, von pH hat den in Abb. 2 gezeigten Gang* für alle Verbindungen, ausgenommen Benzophenon. Das ganze pH-Intervall (2—13) ist von den entsprechenden pK-Werten in drei Bereiche eingeteilt: stark saurer Bereich ($\text{pH} < 4$), Zwischenbereich ($\text{pH} \approx 4-10$) und stark alkalischer Bereich ($\text{pH} > 10$).

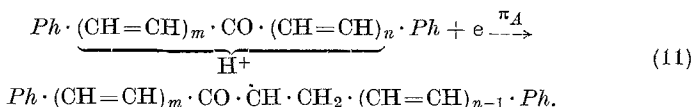
Obige Ergebnisse ermöglichen die nähere Präzisierung der Vorstellung vom Mechanismus des Elektrodenprozesses an der Tropfelektrode.

* Für ausführlichere Daten siehe ⁵.

1. In stark saurem Medium ($\text{pH} < 4$) sind die einelektronischen Wellen **A** und **B** pH-abhängig. Die hohe H^+ -Aktivität bedingt eine vorgelagerte Protonierung für beide Wellen (**A** und **B**).



Zunächst wird hier die $>\text{C}=\text{O}$ -Gruppe protoniert, aber während der nächsten Stufe wird das Proton in β -Stellung gefunden, so daß wir es als delokalisiert bezeichnen. Tatsächlich entsteht bei dem nächsten Elektronenübergang das freie Radikal:

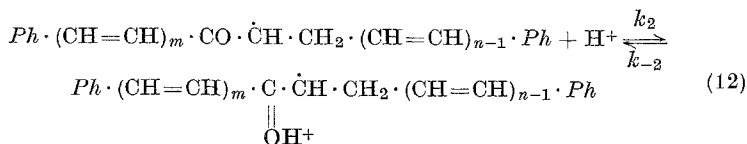


Dieses Radikal stellt eine hochaktive Partikel dar, die sich in der darauffolgenden Stufe inaktiviert und dimerisiert, und mit Komponenten des Mediums oder mit dem Elektrodenmetall Hg reagiert.

Diese Möglichkeiten werden wir hier nicht eingehender diskutieren. Wir wollen nur bemerken, daß es uns gelang, das Vorhandensein von Hg in den Elektrolysenprodukten qualitativ festzustellen, wovon auch das Entstehen einer Organometallverbindung zeugt.

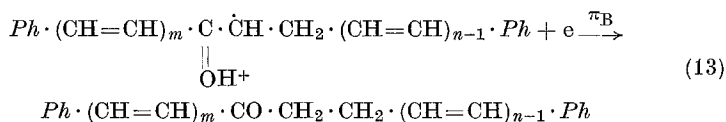
Die logarithmische Analyse nach *Koutecký*^{14, 15} und *Majranovskij*¹⁶ deren Resultate wir in ^{5, 17} und ¹⁸ veröffentlichten, sowie die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeiten* ermöglichen die Schlußfolgerung, daß die Inaktivierungsprozesse mit genügend großer Geschwindigkeitskonstante vor sich gehen. Demnach scheint das (4), (5) und (6) umfassende allgemeine Schema des Prozesses das wahrscheinlichste zu sein.

In dem untersuchten stark sauren Bereich kann auf Grund der pH-Abhängigkeit der Welle **B** eine vorgelagerte Protonierung der freien Radikale angenommen werden:



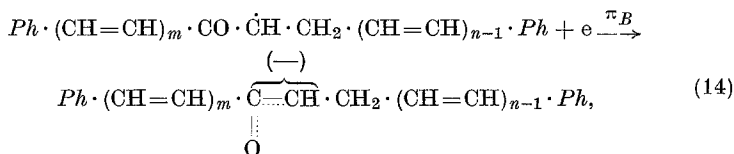
* Nicht veröffentlichte Daten.

die nach dem Elektronenübergang

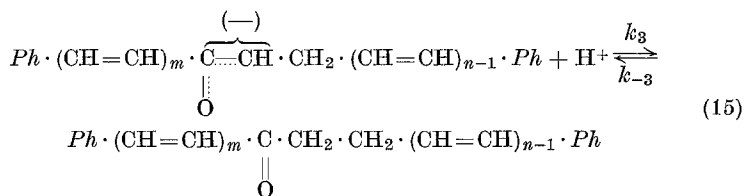


zum α,β -ungesättigten Keton führt.

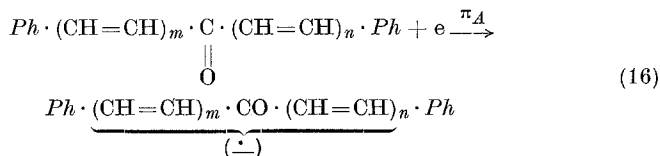
2. Der Zwischenbereich ($pH \approx 4-10$) wird durch die pH-unabhängige Welle **B** gekennzeichnet, während Welle **A** ihren Charakter nicht ändert. Offensichtlich besteht hier die Reihenfolge H^+ , e, e, H^+ . Der Elektronenübergang beim Potential der Welle **B** führt zur Bildung eines Anions:



das in einer nachgelagerten Stufe protoniert wird:

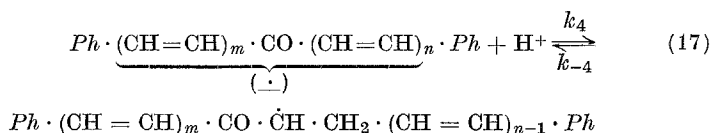


3. Der stark alkalische Bereich ($pH > 10$) wird durch das pH-unabhängige $\pi_{\frac{1}{2}}^A$ gekennzeichnet, während $\pi_{\frac{1}{2}}^B$ pH-abhängig wird. Wie wir schon bemerkten, wurde ein solcher Gang zum ersten Mal beobachtet, doch ist er nicht schwer zu deuten. Bei pH-Werten, die das pK der Protonierung der Ketonmoleküle überschreiten, nehmen am Elektrodenprozeß unprotonierte Moleküle teil, was zum entsprechenden Anion-Radikal führt:



Es wird, wie schon beschrieben, inaktiviert und in der Lösung

protoniert werden. Auf Grund der pH-Abhängigkeit ist eine vorangehende Protonierung anzunehmen:



Ein Teil der erhaltenen Radikale beteiligt sich weiterhin am Elektrodenprozeß der Welle **B** nach einem Mechanismus, der dem in (14) und (15) analog ist.

Die erhaltenen Verbindungen werden bei negativeren Potentialen weiterhin reduziert. Bei 1—0 und 2—0 ist noch ein $2(H^+, e)$ -Prozeß möglich, bei dem die $>C=O$ -Gruppe reduziert wird. Bei 1—1, 2—1 und 2—2 besteht außerdem die Möglichkeit zur Reduktion der α', β' -Doppelbindung, und zwar aus Analogiegründen, vor der $>C=O$ -Gruppe. Die Unterbrechung der Konjugation und die Reduktion der $>C=O$ -Gruppe erschweren die weitere Reduktion der immer noch nicht reduzierten $CH=CH$ -Gruppen stark.

Im stark alkalischen Bereich ist nur eine einelektronische Welle (**C**) experimentell zugänglich. Die Entladung des Grundelektrolyts überdeckt die übrigen Wellen.

Die durchgeführten präparativen Elektrolysen bei den Potentialen der Grenzströme von Welle **C** ermöglichen die Isolierung des entsprechenden Produktes. Die registrierten IR-Spektren führten jedoch zu keiner eindeutigen Schlußfolgerung in obigem Sinne. In ihnen werden die charakteristischen Frequenzen sowohl der $>C=O$ - als auch der OH -Gruppen beobachtet. Dies ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß bei den Potentialen von **C** nur der erste Einelektronen-Übergang vorhanden ist und die erhaltenen aktiven Partikel in verschiedener Weise rekombinieren, wobei in manchen Fällen auch das Ausgangsprodukt eingeschlossen wird.

Der Vergleich der Halbwellenpotentiale für **C** bei 1—0 und 2—0 (bei denen offensichtlich die Reduktion der $>C=O$ -Gruppe die einzige Möglichkeit ist) mit denen bei 1—1, 2—1 und 2—2, die um etwa 400 mV positiver sind (Tab. 1) spricht für die Annahme, daß auch hier zuerst die Doppelbindung reduziert wird.

Literatur

- ¹ P. Zuman, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **33**, 2548 (1968); P. Zuman, D. Barnes und A. Ryvolova-Kejharova, Discuss. Faraday Soc. **45**, 202 (1968).
- ² A. Ryvolova-Kejharova und P. Zuman, J. Electroanalyt. Chem. and Interfac. Electrochem. **21**, 197 (1969).

- ³ *D. Barnes* und *P. Zuman*, *J. Electroanalyt. Chem. and Interfac. Electrochem.* **16**, 575 (1968).
- ⁴ *C. L. Perrin*, in: *Progress in Phys. Org. Chem. (S. G. Cohen, A. Streitwieser, Jr., und R. W. Taft, Hrsg.)*, Vol. 3, S. 165. New York. 1965.
- ⁵ *E. Paspaleev* und *K. Batzalova*, *Mh. Chem.* **101**, 166 (1970).
- ⁶ *F. Haber*, *Z. Electrochem.* **4**, 506 (1897—1898); *ibid.* **5**, 77 (1898—1899); *F. Haber* und *C. Schmidt*, *Z. phys. Chem.* **32**, 271 (1900).
- ⁷ *L. Meites*, *Controlled Potential Electrolysis*, in: *Phys. Methods of Organic Chemistry*, (*A. Weissberger*, Hrsg.), Vol. **1**, Teil 4. New York: Interscience. 1960.
- ⁸ *A. Evcken*, *Z. Elektrochem.* **38**, 341 (1932).
- ⁹ *B. Левич*, *Физикохимическая гидродинамика*, гл. II. Москва: 1952.
- ¹⁰ *D. Rosie* und *W. Cooke*, *Analyt. Chem.* **27**, 1360 (1955).
- ¹¹ *P. Zuman*, *Phys. org. Polarography*, in: *Progress in phys. org. Chemistry*⁴, Vol. **5**, S. 149. New York: Interscience. 1967.
- ¹² *S. Wawzonek* und *A. Gundersen*, *J. Elektrochem. Soc.* **107**, 537 (1960); **111**, 324 (1964).
- ¹³ *R. Pasternak*, *Helv. Chim. Acta* **31**, 753 (1948).
- ¹⁴ *J. Koucky*, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **18**, 597 (1953).
- ¹⁵ *J. Koucky* und *V. Hanus*, *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **20**, 124 (1955).
- ¹⁶ *C. Г. Майрановский*, *ЖФХ* **38**, 1804 (1964).
- ¹⁷ *E. Paspaleev* und *K. Batzalova*, *Trav. Sci. VIHVP* **18**, 306 (1971) *Chem. Abstr.* **77** (1972), 74574 b; **18**, 315 (1971); *Chem. Abstr.* **77** (1972), 74575 c.
- ¹⁸ *E. Paspaleev* und *K. Batzalova*, *Trav. Sci. VPI* **10**, No. 1, 123 (1972); *Chem. Abstr.* **78** (1973), 23237 g.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. E. Paspaleev
Lehrstuhl für physikalische Chemie
Boulevard Lenin 26
VIHVP-Institut
BG-4000 Plovdiv
Bulgarien