

ZUR WIRKUNG VON HALOGENIERTEN PHENOLEN
AUF DIE POLAROGRAPHISCHE REDUKTION DES
ANTHRACHINONS IN METHANOL

Von

D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS und P. KARABINAS

ZUR WIRKUNG VON HALOGENIERTEN PHENOLEN AUF DIE POLAROGRAPHISCHE REDUKTION DES ANTHRACHINONS IN METHANOL

Von

D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS und P. KARABINAS

(*Physikalisch - Chemisches Laboratorium, Universität Thessaloniki*)

Zusammenfassung: Die Wirkung von verschiedenen halogenierten Phenolen auf die polarographische Reduktion des Anthrachinons wird in Methanol bei 25° C untersucht. Bei isomolekularen Konzentrationen des Depolarisators und der zugesetzten Protonendonatoren werden Vorstufen beobachtet, deren Höhe in allen Fällen die Hälfte der gesamten Höhe der Reduktionswelle des Depolarisators beträgt. Damit die Höhe der Vorstufe gleich zu derjenigen der Reduktionswelle des Anthrachinons wird, muß man eine doppelte Säurekonzentration im Vergleich zu der Depolarisator - Konzentration zusetzen. Diese Beobachtungen führen zur Annahme, daß eine zwei elektronige Reduktion des Depolarisators stattfindet, und daß das Anthrachinon sich bei Anwesenheit von den benutzten Protonendonatoren in Methanol in dem entsprechenden Anthrahydrochinon umwandelt. Die Form der erhaltenen Vorstufen erlaubt weiterhin die Bestimmung der az - Faktoren und der Elektroreduktionsgeschwindigkeitskonstanten des Depolarisators, k_{e-} , für die jeweils benutzten halogenierten Phenole durch die Koutecky'sche Analyse. Die Abhängigkeit der az — bzw. k_{e-} — Änderungen von der Stärke der verwendeten Protonendonatoren in Methanol wird ebenfalls diskutiert.

Abstracts: The influence of various halogenated phenols on the polarographic reduction of anthraquinone in methanol by 25° C is studied. For isomolecular concentrations of the depolarizer and of the added protondonors prewaves are observed the height of which is in all cases equal to the half of the height of the whole reduction - wave of the depolarizer. In

order to have a prewave the height of which is equal to that of the reduction - wave of the anthraquinone a double concentration of the acid in comparison to that of the depolarizer is needed. These observations lead to the assumption that a two - electron - reduction of the depolarizer takes place and that the anthraquinone is converted in the presence of the used protondonors in methanol into the corresponding anthrahydroquinone. The form of the obtained prewaves permits further the calculation of the az - factors and of the electroreduction - rate - constants, k_e , of the depolarizer for the each time used halogenated phenols by means of the Koutecky - analysis. The dependence of the changes of az and k_e upon the strength of the protondonors used in methanol is also discussed.

In früher durchgeführten Arbeiten konnte gezeigt werden, daß der Zusatz von Protonendonatoren in methanolische Lösungen von verschiedenen organischen Depolarisatoren eine polyelektronische Vorstufe oder eine Verschiebung der gesamten Reduktionswelle nach positiveren Potentialwerten zur Folge hat¹⁻⁸. Im Falle der Vorstufen wurde festgestellt, daß der Quotient der Vorstufenhöhe durch die Höhe der gesamten Reduktionswelle des Depolarisators dem Quotient des Säure (einwertig) / Depolarisator --- Konzentrationsverhältnisses durch die Elektronenzahl der Depolarisator - Reduktion abgesehen von Diffusionsbedingungen gleich ist. Das Halbstufenpotential der beobachteten Vorstufen hängt von der Stärke der benutzten Protonendonatoren ab, während durch die Koutecky'sche Analyse weiterhin die Ermittlung des az - Faktors und der Elektroreduktionsgeschwindigkeitskonstante des Depolarisators für einen bestimmten Protonendonator möglich wird.

Für eine Verschiebung der gesamten Reduktionswelle des Depolarisators nach positiveren Potentialen ist andererseits eine minimale Säurekonzentration erforderlich, die im Vergleich zu der Depolarisator-Konzentration mehrfach bei der Elektronenzahl des gesamten Elektroreduktionsprozesses sein soll. Die beobachteten Verschiebungen sind ebenfalls um so größer, je stärker die benutzten Säuren unter gleicher Säurekonzentration sind.

In der vorliegenden Arbeit werden als Depolarisator das Anthrachinon und als Protonendonatoren einige halogenierte Phenole benutzt. Zweck der Arbeit ist nun nicht nur das polarographische Verhalten des Anthrachinons in Methanol, sondern auch die Wirkung der erwähnten

chemisch-verwandten Protonendonatoren auf die Struktur der erhaltenen Stromspannungskurven bei der Elektroreduktion des Depolarisators.

Experimentelles

Die Stromspannungskurven wurden mittels eines Polarographs «Polariter PO4» der Firma Radiometer registriert. Die benutzte Meßzelle und die verwendete Meßtechnik werden an anderer Stelle beschrieben⁵. Die Potentialwerte sind auf die wässrige, gesättigte Kalomelektrode bei 25° C bezogen.

Alle Versuche wurden unter gleicher Ionenstärke von 0,05 durchgeführt. Dazu wurde weitergereinigtes nach Wahlin und Hans⁹ Lithiumchlorid «purum» der Firma Fluka benutzt, das auch als Leitsalz diente. Bei der Benutzung des Dimethylformamids (DMF) als Lösungsmittel wurde Tetraäthylammoniumjodid (Et₄NJ) «puriss p.a.» der Firma Fluka A. G. als Leitsalz verwendet.

Das Methanol (MeOH) der Firma Fluka A. G. «absolut und acetonefrei, puriss p.a.» und das DMF «puriss p.a.» ebenfalls von der Firma Fluka wurden durch Destillation weitergereinigt.

Das verwendete Anthrachinon der Firma B.D.H. wurde aus DMF und weiterhin aus Methanol umkristallisiert. Das Phenol und das 2 - Chlorphenol des Reinheitsgrads «puriss p.a.» wurden von der Firma Fluka A.G. bezogen. Das 2,6 - Dichlorphenol «purum» der Firma Fluka A.G., sowie auch die 2,4,6 - Trichlorphenol, 2,3,5,6 - Tetrachlorphenol, Pentachlorphenol und 2,4,6 - Tribromphenol, «RP» der Firma Carlo - Erba wurden durch zweimalige Umkristallisation aus Ligroin weitergereinigt.

Ergebnisse und Diskussion

Die polarographische Stromspannungskurve des Anthrachinons in absolutem MeOH wird in Abb. 1 angegeben.

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß die Depolarisatorreduktion unter der benutzten Konzentration und Ionenstärke in einer einstufigen Welle erfolgt, was auch von Sakai und Mitarbeitern beobachtet wurde¹⁰. In einem protischen Lösungsmittel, wie es das MeOH ist, darf man also behaupten, daß der Elektroreduktionsprozess folgendem Schema zuzuordnen ist :

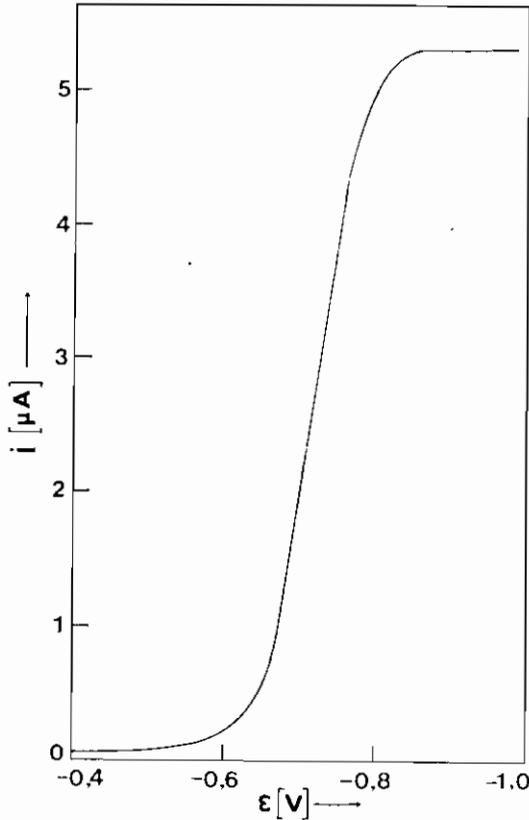
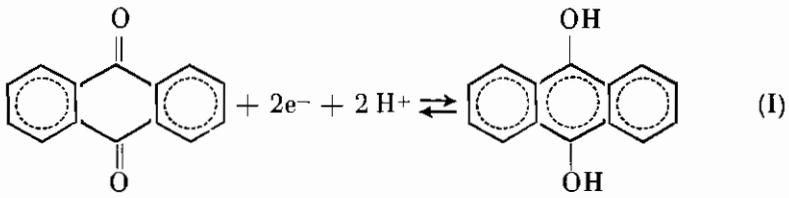


Abb. 1. Stromspannungskurve von Anthrachinon in absolutem MeOH. Depolarisator - Konzentration : $5 \cdot 10^{-4}$ M. Ionenstärke : 0,05 (LiCl). Temperatur : 25° C.

Dies ist zu erwarten, da das Semichinon sich in protischen Lösungsmitteln — oder in aprotischen Lösungsmitteln bei Gegenwart von Protonendonatoren — instabil zur Disproportionierung erweist¹¹.

In DMF wird dagegen eine zweistufige Reduktionswelle des Anthrachinons beobachtet, was mit den Ergebnissen anderer Forscher im

Einklang steht¹²⁻¹⁶. In diesem Falle bildet sich unter der Annahme eines Elektrons das Semichinon - Anion (Abb. 2, a), das weiterhin zum entsprechenden Hydrochinon - Dianion (Abb. 2, b) reduziert wird¹¹.

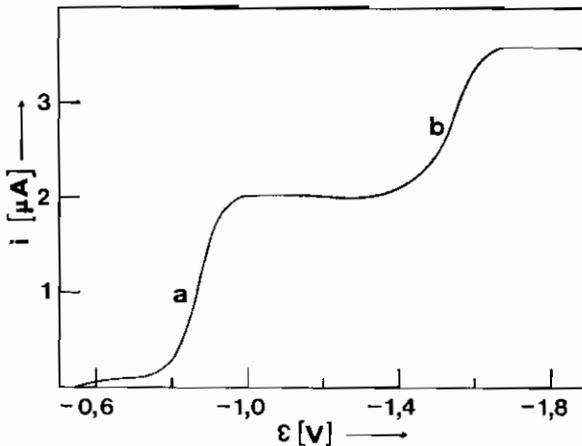
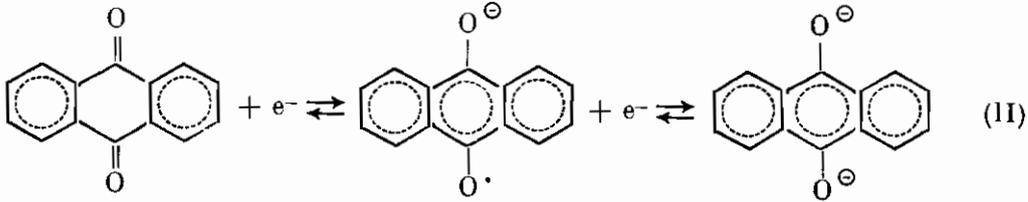


Abb. 2. Stromspannungskurve von Anthrachinon in DMF. Depolarisator - Konzentration : $5 \cdot 10^{-4}$ M. Ionenstärke : 0,05 (Et_4NJ). Temperatur : 25°C .

Die Höhe beider Stufen im Polarogramm der Abb. 2 erweist sich der Depolarisator - Konzentration proportional.

Der Zusatz von Protonendonatoren in methanolische Lösungen führt eine Verschiebung der gesamten Reduktionswelle des Anthrachinons nach positiveren Potentialen oder die Erscheinung einer Vorstufe herbei. Das hängt vom Konzentrationsverhältniss des Depolarisators und des Protonendonators ab. Bei isomolekularen Konzentrationen erscheint eine charakteristische Vorstufe im Polarogramm, deren Höhe die Hälfte der Höhe der gesamten Reduktionswelle beträgt. Das ist in Abb. 3,b zu sehen, wobei die Stromspannungskurven bei der polarographischen Reduktion des Anthrachinons in absolutem MeOH bzw. desselben Depolarisators bei Anwesenheit von Pentachlor-

phenol in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen zu derjenigen des Depolarisators ebenfalls in absolutem MeOH dargestellt werten.

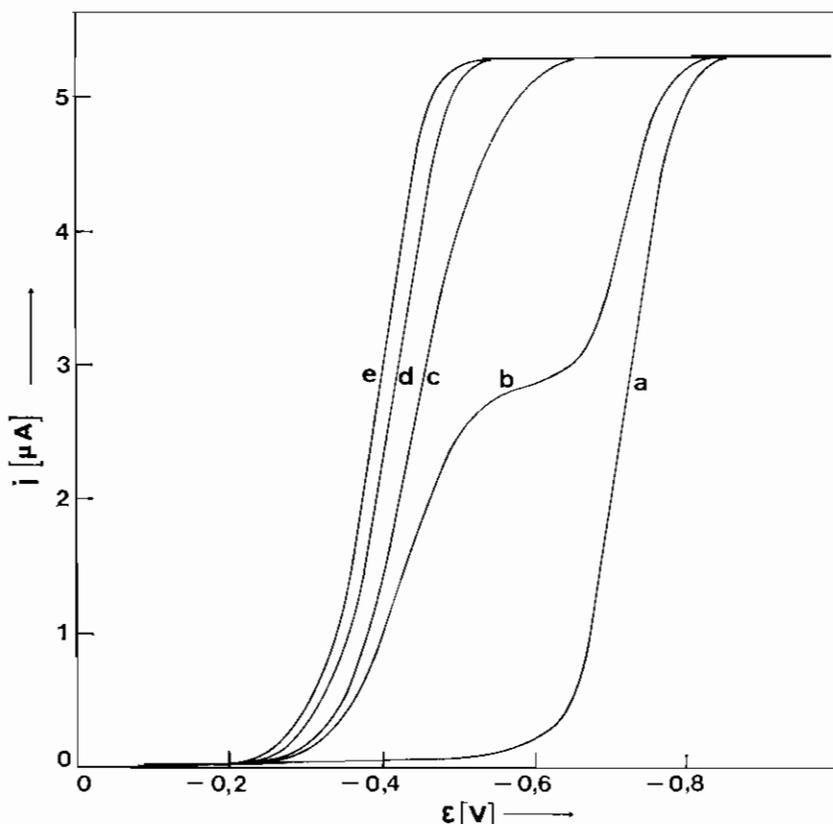


Abb. 3. Stromspannungskurven von Anthrachinon in MeOH bei Ab- bzw. Anwesenheit von Pentachlorphenol von verschiedenen Konzentrationen. Depolarisator-Konzentration : $5 \cdot 10^{-4}$ M. Pentachlorphenol-Konzentrationen : $b = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $c = 10^{-3}$ M, $d = 2 \cdot 10^{-3}$ M, $e = 4 \cdot 10^{-3}$ M. Ionenstärke : 0,05 (LiCl). Temperatur : 25° C.

Bei einer doppelten Pentachlorphenol-Konzentration im Vergleich zu derjenigen des Anthrachinons wird bereits die ganze Reduktionswelle vorverlagert (Abb. 3, c), und ihr Halbstufenpotential liegt deutlich bei positiveren Werten desjenigen von Anthrachinon bei Abwesenheit von Protonendonator (Abb. 3, a). Ein weiterer Säureüberschuß im System hat Stromspannungskurven mit positiveren Halbstufenpotentialen zur Folge (Abb. 3, d, e).

Dieses Verfahren ist durch die Ergebnisse anderer Arbeiten von uns gut bekannt¹⁻⁸. Die Vorstufe der Abb. 3, b ist nicht mit der Bildung des Semichinon - Anions in aprotischen Lösungsmitteln — wie z.B. in DMF — zu verwechseln. Die Höhe dieser Vorstufe nimmt mit der Protonendonator - Konzentration zu, und die Vostufe selbst ist auf die Reduktion der halben Depolarisatorsmenge, die durch die Doppelschicht die Quecksilbertropfboberfläche erreicht, zurückzuführen.

Gleiche Ergebnisse wurden ebenfalls durch die Verwendung der übrigen halogenierten Phenole — bis auf das Phenol und das 2 - Chlorphenol — beobachtet. Die genannten zwei Substanzen haben als Protonendonatoren die Struktur der Reduktionswelle des Depolarisators kaum beeinflußt.

Durch die logarithmische Analyse der erhaltenen Vorstufen in MeOH wurde festgestellt, daß diese Vorstufen einem irreversiblen Elektroreduktionsprozess zuzuordnen sind, im Gegensatz zu dem allgemein bekannten Verhalten von Chinonen und Hydrochinonen in wässrigen Lösungen.

Zur Ermittlung der Elektroreduktionsgeschwindigkeitskonstante, k_{e^-} , wurde die bekannte Gleichung¹⁷ verwendet :

$$\bar{i}_{\text{irrev.}} = \bar{i}_{\text{rev.}} \frac{0,886 \left[\frac{k_{e^-}}{\sqrt{D}} + \frac{k_{e^+}}{\sqrt{D'}} \right] \cdot \sqrt{t}}{1 + 0,886 \left[\frac{k_{e^-}}{\sqrt{D}} + \frac{k_{e^+}}{\sqrt{D'}} \right] \cdot \sqrt{t}} \quad (1)$$

die im Falle eines Elektroreduktionsprozesses bei genügender Entfernung vom Redoxpotential (wobei $\bar{i}_{\text{rev.}} = \bar{i}_d$ und $k_{e^+} = 0$ sind) unter der Form :

$$\bar{i} = \bar{i}_d \frac{0,886 k_{e^-} \sqrt{\frac{t}{D}}}{1 + 0,886 k_{e^-} \sqrt{\frac{t}{D}}} \quad (2)$$

geschrieben werden kann. Aus der Gleichung (2) ergibt sich schließlich die Gleichung :

$$k_{e^-} = \frac{1}{0,886} \sqrt{\frac{D}{t}} \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}} \quad (3)$$

wobei \bar{i}_d , der Diffusionsgrenzstrom, \bar{i} , der Strom bei einem bestimmten Potentialwert, t , die Tropfzeit und D , der Diffusionskoeffizient des benutzten Depolarisators sind.

Der Diffusionskoeffizient des Anthrachinons in MeOH unter der

benutzten Ionenstärke und Temperatur wurde mit Hilfe der Koutecky'schen Gleichung berechnet, die für sphärische Diffusionsbedingungen gilt¹⁸, und der Wert $1,47 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ gefunden.

In Abb. 4 wird die Abhängigkeit des $\log k_{e^-}$ vom Kathodenpotential, ϵ , für die erhaltenen Vorstufen bei der Elektroreduktion von Anthrachinon in MeOH für jeden benutzten Protonendonator dargestellt.

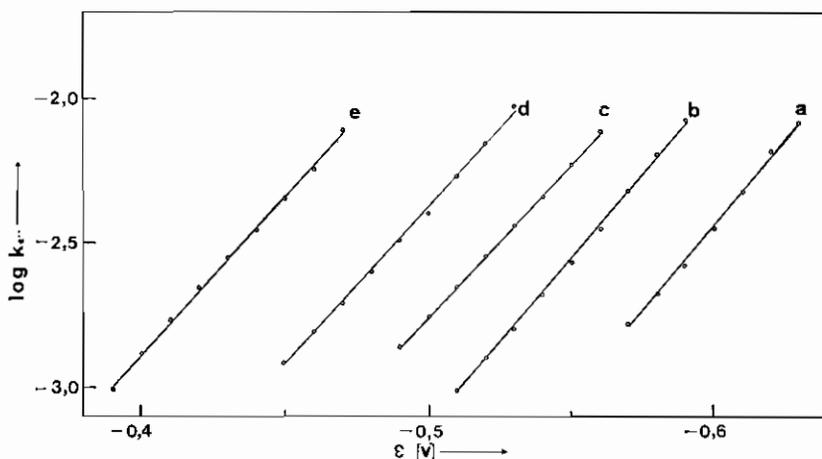


Abb. 4. Abhängigkeit des $\log k_{e^-}$ vom Kathodenpotential der bei der Elektroreduktion des Anthrachinons in Anwesenheit von Protonendonatoren erhaltenen Vorstufen. (a) 2,6 - Dichlorphenol, (b) 2,4,6 - Trichlorphenol, (c) 2,4,6 - Tribromphenol, (d) 2,3,5,6 - Tetrachlorphenol, (e) Pentachlorphenol. Ionenstärke : 0,05 (LiCl). Temperatur : 25° C.

Der Richtungsfaktor jeder Gerade entspricht bei 25° C dem $\frac{az}{0,059}$, wie es aus der elektrokinetischen Gleichung der Elektroreduktion hervorgeht¹⁹:

$$k_{e^-} = k_{e^-}^0 \cdot e^{-\frac{az}{0,059} \epsilon} \quad (4)$$

Aus dem so ermittelten Richtungsfaktor wurde der az - Wert für jedes benutzte halogenierte Phenol berechnet, was in der Tabelle I angegeben wird. In der selben Tabelle sind ebenfalls die Halbstufenpotentiale, $\epsilon_{1/2}$, und die Werte des Logarithmus der Elektroreduktionsgeschwindigkeitskonstante bei $\epsilon = 0$, $\log k_{e^-}^0$, für die erhaltenen Vorstufen und für das Anthrachinon in MeOH bei Abwesenheit vom Protonendonator aufgezeichnet.

Tabelle I

$\varepsilon_{1/2}$ —, az — und $\log k_e^{\circ}$ —Werte von Anthracinon in MeOH bei Ab— bzw. Anwesenheit von Protonendonatoren. Ionenstärke: 0,05. Temperatur: 25° C

Depolarisator	$-\varepsilon_{1/2}$ (mV)	az	$-\log k_e^{\circ}$
Anthracinon	725	0,82	12,71
Depolarisator + Protonendonator	$-\varepsilon_{1/2}$ (mV) (Vorstufe)	az (Vorstufe)	$-\log k_e^{\circ}$ (Vorstufe)
Anthracinon + 2,6-Dichlorphenol	585	0,71	9,71
Anthracinon + 2,4,6-Trichlorphenol	545	0,69	8,99
Anthracinon + 2,3,5,6-Tetrachlorphenol	470	0,65	7,89
Anthracinon + Pentachlorphenol	425	0,65	7,27
Anthracinon + 2,4,6-Tribromphenol	515	0,65	8,09

Aus den Werten der Tabelle I geht deutlich hervor, daß bei der Elektroreduktion des Anthrachinons in MeOH bei Anwesenheit von halogenierten Phenolen :

- das $\varepsilon_{1/2}$ der Vorstufen nach positiveren Potentialen verschiebt,
- der az - Faktor sich bis zu einem Grenzwert vermindert und
- der k_e° -Wert zunimmt,

je mehr halogeniertes Phenol als Protonendonator verwendet wird.

Die Positivierung des $\varepsilon_{1/2}$, die Verminderung des az und die Zunahme des k_e° von Anthrachinon in methanolischen Lösungen durch Zusatz von halogenierten Phenolen bedeutet jedoch mehr oder weniger eine Erleichterung der Elektroreduktion des Depolarisators entsprechend der Reaktion (I). Das ist aber auf die leichtere Abtrennung des Protons vom Protonendonator - Molekül zurückzuführen; d.h. je stärker der Protonendonator ist, desto leichter findet die Elektroreduktion des Depolarisators statt. Das erlaubt die Behauptung, daß die Stärke der verwendeten Chlorphenole in absolutem MeOH der Reihenfolge nach zunimmt, wie sie in der Tabelle I aufgezeichnet ist. Je mehr halogeniert das Phenol ist, desto stärker beweist es sich in absolutem MeOH, was natürlich zu erwarten war. Es muß auch erwähnt werden, daß den Werten der Tabelle I nach das 2,4,6 - Tribromphenol in MeOH als stärkerer Protonendonator sich erweist als das 2,4,6 - Trichlorphenol.

Es ist ebenfalls zu bemerken, daß bei Zunahme der Protonendonator - Stärke das Halbstufenpotential der Vorstufen regelmässig abnimmt, und die Elektroreduktionsgeschwindigkeitskonstante zunimmt, während der az - Faktor zu einem bestimmten Wert (0,65) strebt, der von der Stärke des Protonendonators nicht mehr abhängt.

ΕΠΙΔΡΑΣΙΣ ΑΛΟΓΟΝΩΜΕΝΩΝ ΦΑΙΝΟΛΩΝ ΕΠΙ ΤΗΣ
ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΚΗΣ ΑΝΑΓΩΓΗΣ ΤΗΣ ΑΝΘΡΑΚΙΝΟΝΗΣ
ΕΝΤΟΣ ΜΕΘΑΝΟΛΗΣ

Υπό

Δ. ΓΙΑΝΝΑΚΟΥΔΑΚΗ, Ι. ΜΟΥΜΤΖΗ και Π. ΚΑΡΑΜΠΙΝΑ

(*Έργαστήριο Φυσικής Χημείας Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης*)

Μελετάται ή επίδρασις διαφόρων αλογονωμένων φαινολών επί τῆς πολαρογραφικῆς ἀναγωγῆς τῆς ἀνθρακινόνης ἐντὸς μεθανόλης εἰς τοὺς 25° C. Δι' ἰσομοριακὰς συγκεντρώσεις ἀποπολωτοῦ καὶ προστιθεμένου δότου πρωτονίων παρατηροῦνται προκύματα, τὸ ὕψος τῶν ὁποίων ἰσοῦται εἰς ὅλας τὰς περιπτώσεις πρὸς τὸ ἥμισυ τοῦ ὕψους τοῦ κύματος ἀναγωγῆς τοῦ ἀποπολωτοῦ. Διὰ νὰ καταστῇ τὸ ὕψος τοῦ προκύματος ἴσον πρὸς ἐκεῖνον τοῦ κύματος ἀναγωγῆς τῆς ἀνθρακινόνης, ἀπαιτεῖται ή προσθήκη ὀξέος εἰς συγκέντρωσιν διπλασίαν τῆς τοιαύτης τοῦ ἀποπολωτοῦ. Τὰ ἀποτελέσματα αὐτὰ ὀδηγοῦν εἰς τὸ συμπέρασμα ὅτι ή ἀναγωγή τοῦ ἀποπολωτοῦ τελεῖται διὰ τῆς προσλήψεως δύο ἠλεκτρονίων καὶ ὅτι ή ἀνθρακινόνη ἐντὸς μεθανόλης παρουσία τῶν χρησιμοποιηθέντων δοτῶν πρωτονίων μετατρέπεται εἰς τὴν ἀντίστοιχον ἀνθραϋδροκινόνην, ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν περίπτωσιν τῆς χρησιμοποιήσεως τοῦ διμεθυλοφορμαμιδίου ὡς διαλυτικοῦ, ὅπου λαμβάνεται προβαθμῆς ἀντιστοιχοῦσα εἰς τὴν πρόσληψιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου ὑπὸ σχηματισμὸν τῆς ἀνιονικῆς ἡμικινονικῆς ρίζης. Ἡ μορφή τῶν λαμβανομένων προκυμάτων ἐπιτρέπει περαιτέρω τὸν προσδιορισμὸν τοῦ παράγοντος az καὶ τῆς σταθερᾶς τῆς ταχύτητος ἠλεκτροαναγωγῆς, k_e -, τοῦ ἀποπολωτοῦ διὰ τὰς χρησιμοποιηθείσας ἐκάστοτε αλογονωμένας φαινόλας διὰ χρησιμοποιήσεως τῆς κατὰ Koutecky ἀναλύσεως. Ἐξάγονται ἐπίσης συμπεράσματα ἐπὶ τῆς ἰσχύος τῶν χρησιμοποιηθέντων δοτῶν πρωτονίων ἐντὸς μεθανόλης ἐκ τῶν μεταβολῶν τοῦ παράγοντος az καὶ τῆς k_e -.

LITERATUR

1. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU : Z. für Naturforsch., **22b**, 118(1967).
2. D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU : Z. für Naturforsch., **22b**, 603(1967).
3. D. JANNAKOUDAKIS, G. STALIDIS : Chim. Chron., **32A**, 79(1967).
4. L. HOLLECK, D. JANNAKOUDAKIS, A. WILDENAU : Electrochim. Acta, **12**, 1523(1967).
5. D. JANNAKOUDAKIS, I. MOUMTZIS, P. KARABINAS : Chim. Chron., **33A**, 128 (1968).
6. D. JANNAKOUDAKIS, G. KOKKINIDIS, G. STALIDIS : Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem., Univ. Thessaloniki, **11**, 523(1971).
7. D. JANNAKOUDAKIS, P. KARABINAS : Sci. Annals, Fac. Phys. & Mathem., Univ. Thessaloniki, **11**, 543(1971).
8. D. JANNAKOUDAKIS, P. KARABINAS, I. MOUMTZIS : Chim. Chron., New Series, **1**, 90(1972).
9. E. WAHLIN, W. HANS : Z. für Elektrochem., **56**, 130(1952).
10. W. SAKAI, I. MATSUO, K. MIYATA, F. HORI : Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, **37**, 623(1969).
11. P. ZUMAN, C. L. PERRIN : «Organic Polarography», Interscience Publishers, N. York 1969, p. 196 - 197.
12. R. L. EDSBERG, D. EICHLIN, J. J. GARIS : Anal. Chem., **25**, 798(1953).
13. P. H. GIVEN, M. E. PEOVER, J. SCHOEN : J. Chem. Soc., 2674(1958).
14. U. KISABURO : Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 1058(1967).
15. ST. LAZAROV, A. TRIFONOV, IV. PANAJOTOV : Z. für physik. Chem., **233**, 49(1966).
16. C. LEIBOVICI : Tetrahedron Letters, **41**, 4073(1967).
17. J. HEYROVSKY, J. KUTA : «Grundlagen der Polarographie», Akademie - Verlag, Berlin 1965, p. 184.
18. J. KOUTECKY : Ceskoslov. cas. fys., **2**, 117(1952), Czechoslov. J. Phys., **2**, 50 (1953).
J. HEYROVSKY, J. KUTA : «Grundlagen der Polarographie», Akademie - Verlag, Berlin 1965, p. 72.
19. J. A. V. BUTLER : Trans. Faraday Soc., **19**, 729(1924), **28**, 379(1932).