

UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI

Ing. Făgădar-Cosma Gheorghe-Reinhold

Electrosinteze organice mediate

Teza de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

613.440
366 B

Conducator științific

Prof. dr. ing. Ioan Rădoi

TIMIȘOARA
1997

CUPRINS

INTRODUCERE (1)

CAPITOLUL 1

- 1.1. Noțiuni de electrochimie organică (6)
- 1.2. Reacții electroorganice mediate - REM (18)
 - 1.2.1. Noțiuni generale (18)
 - 1.2.2. Tipuri de mediatori utilizați în electrosinteza organică (25)
 - 1.2.2.1. REM utilizând săruri metalice (26)
 - 1.2.2.2. REM utilizând complecși de metale (29)
 - 1.2.2.3. REM utilizând anioni anorganici (31)
 - 1.2.2.4. REM utilizând amalgame (34)
 - 1.2.2.5. REM utilizând mediatori de reacție organici (36)
 - 1.2.2.6. REM utilizând mediatori de reacție fixați pe electrod (39)
 - 1.2.2.7. REM utilizând sisteme mediatoare duble (40)
 - 1.2.3. Clasificarea REM după criteriile de mecanism de reacție și după criteriile de reactivitate la electrod (41)
 - 1.2.3.1. Reacții electrochimice homomediate (41)
 - 1.2.3.2. Reacții electrochimice heteromediate (chemomediate) (42)
 - 1.2.3.3. REM cu substrat organic inert din punct de vedere electrochimic (44)
 - 1.2.3.4. REM cu substrat organic activ din punct de vedere electrochimic (46)

CAPITOLUL 2

REAȚII ELECTROORGANICE MEDIATE CU SUBSTRAT INERT. OXIDAREA DEXTRANULUI 2000-5000

- 2.1. Introducere (50)
 - 2.1.1. Exprimarea și determinarea capacității reducătoare a dextranului (51)
 - 2.1.2. Determinarea cantității de electricitate necesare teoretic (52)
 - 2.1.3. Separarea și purificarea produsului de reacție (53)
 - 2.1.4. Utilizarea sistemelor redox brom-bromura și iod-iodura la electrooxidarea zaharidelor (53)
- 2.2. Studiul reacțiilor de electrod (57)
 - 2.2.1. Studii de voltametrie (57)
 - 2.2.1.1. Principiul metodei (57)
 - 2.2.1.2. Aparatura, materialele de bază, reactanți, celula de electroлиза (58)

- 2.2.1.3. Testarea reactivității dextranului (58)
- 2.2.1.4. Influența dextranului asupra reacției de electrod pentru sistemul iod-iodura (58)
- 2.2.1.5. Influența dextranului asupra reacției de electrod pentru sistemul brom-bromură (64)
- 2.2.1.6. Determinarea gradului de acoperire cu dextran adsorbit pe electrod (66)
- 2.2.2. Studii de coulometric potențiostatică (66)
 - 2.2.2.1. Principiul metodei (66)
 - 2.2.2.2. Studii de coulometric potențiostatică utilizând sistemul iod-iodura (68)
 - 2.2.2.3. Studii de coulometric potențiostatică utilizând sistemul brom-bromură (71)
 - 2.2.2.4. Optimizarea procesului prin metoda Plackett-Burman în regim potențiostatic (72)
- 2.3. Studiul influenței parametrilor de lucru (76)
 - 2.3.1. Utilizarea sistemului redox mediator iod-iodura în regim galvanostatic (76)
 - 2.3.1.1. Principiul electrolizei în regim galvanostatic. Instalația și celula de electroliza (76)
 - 2.3.1.2. Influența concentrației substratului organic (78)
 - 2.3.1.3. Influența concentrației mediatorului (80)
 - 2.3.1.4. Influența densității anodice de curent (82)
 - 2.3.1.5. Influența densității volumice de curent (83)
 - 2.3.1.6. Influența bazicității mediului (84)
 - 2.3.1.7. Influența concentrației electrolitului suport (86)
 - 2.3.1.8. Influența temperaturii (87)
 - 2.3.1.9. Influența naturii dextranului (87)
 - 2.3.1.10. Influența cantității de electricitate utilizate (89)
 - 2.3.1.11. Valorile optime ale parametrilor de electroliza pentru regimul de lucru galvanostatic (90).
 - 2.3.2. Utilizarea sistemului redox mediator brom-bromură în regim galvanostatic (92)
 - 2.3.3. Electroliza fără mediator (94)
 - 2.3.4. Utilizarea unui amestec de mediatori (95)
 - 2.3.5. Utilizarea de catozi din oțel inoxidabil (96)
 - 2.3.6. Recuperarea electrolitului (96)
- 2.4. Caracteristici ale produsului (96)
 - 2.4.1. Aspect (96)
 - 2.4.2. Solubilitatea dextranului în amestecul apă-etanol (96)
 - 2.4.3. Spectre IR și UV (99)
 - 2.4.4. Analiza termogravimetrică (99)
- 2.5. Concluzii referitoare la oxidarea electrochimică a dextranului 2000-5000 (100)

CAPITOLUL 3

REACTII ELECTROORGANICE MEDIATE CU SUBSTRAT ELECTROACTIV. REDUCEREA ACIDULUI p-NITROBENZOIC LA ACID p-AMINOBENZOIC

3.1. Introducere (102)

- 3.1.1. Reducerea electrochimica a nitroderivaților aromatici (102)
 - 3.1.1.1. Reducerea nitroderivaților direct pe electrod (103)
 - 3.1.1.2. Reducerea nitroderivaților utilizând mediatori de reacție (104)
- 3.1.2. Reducerea electrochimica a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic (107)
- 3.1.3. Obținerea și caracterizarea materiilor prime. Metode de analiza (117)
 - 3.1.3.1. Prepararea soluțiilor de titan (117)
 - 3.1.3.2. Analiza soluțiilor de titan (119)
 - 3.1.3.3. Prepararea, caracterizarea și analiza compușilor organici (120)

3.2. Studiul reacțiilor de electrod (121)

- 3.2.1. Aparatura, materiale, celula de electroliza (121)
- 3.2.2. Reducerea Ti^{4+} (122)
- 3.2.3. Reducerea acidului p-nitrobenzoic direct pe electrod (124)
- 3.2.4. Reducerea acidului p-nitrobenzoic în prezența Ti^{4+} (125)

3.3. Studiul parametrilor de lucru (127)

- 3.3.1. Instalația și celula de electroliza (127)
- 3.3.2. Modul general de lucru (129)
- 3.3.3. Influența temperaturii (129)
- 3.3.4. Influența densității de curent (130)
- 3.3.5. Influența concentrației titanului (132)
- 3.3.6. Influența densității volumice de curent (133)
- 3.3.7. Influența materialului catodic (135)
- 3.3.8. Influența reutilizării electrolitului (136)
- 3.3.9. Influența agitării electrolitului (138)
- 3.3.10. Influența cantității de electricitate utilizate (138)
- 3.3.11. Considerații asupra procesului anodic și a separatorului dintre compartimente (140)

3.4. Prelucrarea sulfatului acidului p-aminobenzoic obținut electrochimic Analiza produșilor și intermediarilor (142)

3.5. Concluzii referitoare la reducerea electrochimica mediata a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic (142)

CONCLUZII (145)

BIBLIOGRAFIE (158)

INTRODUCERE

Lucrarea de față are ca scop, așa cum arată și titlul ei, realizarea unui studiu asupra reacțiilor electrochimice organice mediate, adică acele reacții electroorganice în care transferul de electroni între substrat și electrod nu se realizează direct, ci prin intermediul unui mijlocitor - mediatorul de reacție.

Materialul expus este astfel ales și structurat încât să evidențieze anumite aspecte pe care le-am considerat importante pentru tema abordată.

Prima parte a lucrării o constituie un studiu de literatură asupra reacțiilor electroorganice mediate.

Am considerat că este important și sugestiv pentru marcarea importanței domeniului, să prezint cronologic și prin prisma aplicabilității exemplelor alese. La începutul acestui studiu de literatură, câteva noțiuni de electrochimie organică. Din cele sintetice arătate reiese, pe lângă puterea de cuprindere deosebită, și dinamica ascendentă remarcabilă a domeniului electrochimiei organice.

În studiul de literatură efectuat, am pus accentul, după cum era firesc, pe un anumit tip de reacții electroorganice, reacțiile electroorganice mediate. Am încercat să definesc domeniul și să fac o delimitare a acestuia față de acele reacții cu care ele au fost uneori confundate, reacțiile electrocatalitice.

În principiu, schema după care decurge o reacție electrochimică mediata combină o reacție de electrod, deci de transfer heterogen de electroni, cu un proces redox omogen. În acest sens, agentul redox activ, generat la electrod, reacționează omogen cu substratul, de obicei în soluție, fiind regenerat în secvența următoare, în forma sa activă, la electrod. Excepții de la acest principiu sunt acele cazuri în care mediatorul reacționează heterogen cu substratul.

Având în vedere că mediatorul participă la două reacții distincte, la electrod și cu substratul, el trebuie să îndeplinească anumite condiții și totodată aduce o serie de avantaje importante pentru sinteza electrochimică. Aspectele specifice acestui tip de reacții creează posibilități de sinteză deosebite, comparativ cu alte metode alternative. Aceste probleme sunt dezvoltate în cadrul studiului de literatură cu scopul scoaterii în evidență mai ales a specificității acestui tip de reacții electrochimice și pentru a justifica criteriile practice (de asemenea evidențiate în lucrare) care stau la baza alegerii unui sistem redox mediator optim.

Clasa mediatorilor utilizați în electrosinteza organică cuprinde o varietate mare de compuși cu aplicații diverse. Ei pot fi cuprinși în două grupe, în funcție de modul de

acțiune asupra substratului organic: mediatori utilizați pentru oxidări (sistem mediator anodic) și mediatori utilizați pentru reduceri (sistem mediator catodic). Ținând seama de natura mediatorilor, ei se pot împărți în: mediatori de reacție organici și mediatori de reacție anorganici. În lucrare am prezentat exemple pe care le-am considerat sugestive pentru diferitele tipuri de mediatori, fără să urmăresc o tratare exhaustivă a problemei. Astfel, am prezentat reacții electroorganice utilizând ca mediatori săruri metalice, complecși de metale, anioni anorganici, amalgame, compuși organici, mediatori fixați pe electrozi, sisteme mediatoare duble.

Ținând seama de modul de acțiune, reacțiile electroorganice mediate se pot clasifica în reacții electrochimice homomediate și reacții electrochimice heteromediate. În primul caz, transferul de electron între mediator și substrat se realizează direct (omogen), iar în al doilea caz, transferul de electron nu se realizează direct între mediator și substrat, ci prin intermediul unei reacții chimice (de exemplu cedare de hidrogen). În lucrare am prezentat schemele de mecanism pentru cele două tipuri de reacții, împreună cu câteva exemple.

O altă clasificare a reacțiilor electrochimice mediate ține seama de modul de regenerare a mediatorului și în general de modul de realizare în ansamblu a procesului. Conform acestui criteriu, reacțiile electrochimice mediate pot fi cu regenerare internă a mediatorului, cu regenerare externă a acestuia și cu mediatorul fixat pe electrod. De asemenea și în acest caz am prezentat schemele de realizare ale proceselor, cu exemple și aprecieri asupra importanței lor.

Față de criteriile de clasificare din literatura de specialitate pe care le-am descris anterior, consider ca merita luat în seama și substratul organic pentru clasificarea reacțiilor electroorganice mediate. Ținând seama de acest aspect, în sinteza electroorganică se pot ivi două situații: (a) substratul organic nu reacționează direct la electrod pentru a da produsul urmărit, în condițiile de electroliza în care mediatorul reacționează (substrat organic inert) și (b) substratul organic reacționează direct la electrod în condițiile menționate (substrat organic activ). Acest aspect al problemei este dezvoltat în lucrare fiind prezentate scheme de reacție, curbe de polarizare și exemple sugestive.

Din studiul de literatură, prezentat pe scurt, reiese importanța deosebită a utilizării mediatorilor de reacție atât din punct de vedere teoretic, dar mai ales practic. Din punct de vedere teoretic se poate afirma ca acest tip de reacții constituie un domeniu aparte, care trebuie analizat în conformitate cu specificul său, furnizând date importante pentru înțelegerea unor fenomene. Tehnicile electrochimice de studiu a mecanismului de reacție folosesc variante adaptate acestei situații, iar expresiile de calcul utilizate trebuie să țină seama de un complex de aspecte. Importanța practică constă în posibilitatea realizării unor procese electrochimice care altfel nu ar fi posibile, sau realizarea unor procese cunoscute, în condiții noi, care să ducă la rezultate superioare. În general, prin utilizarea mediatorilor de reacție se obține o creștere a selectivității procesului electrochimic, alături de un consum energetic mai mic și productivitate marită a celulei de electroliza.

Partea a doua a lucrării tratează problema reacțiilor electroorganice cu substrat organic inert, fiind abordat cazul dextranului 2000-5000.

În acest capitol am căutat să prezint rezultatele obținute în urma studiilor efectuate asupra dextranului 2000-5000, ultima fracțiune de dextran care se separă în procesul general de sinteză a dextranului, scopul lucrărilor constând în diminuare capacității reductoare a substratului organic menționat. Caracterul reductor al dextranului este dat de restul de glucoză terminal, cu un hidroxil glicozidic liber. Acest rest de glucoză conferă dextranului 2000-5000 o capacitate reductoare de aproximativ 8% glucoză (în conformitate cu normele producătorilor și utilizatorilor din domeniul farmaceutic, capacitatea reductoare a dextranului se exprimă printr-un conținut ipotetic echivalent de glucoză). Pentru a putea utiliza dextranul 2000-5000 în medicație, fără a da reacții nedorite în organism, caracterul reductor al dextranului trebuie diminuat cât mai mult. Problema care s-a pus a fost ca acest lucru să se realizeze într-un mod cât mai avantajos și fără a impurifica produsul cu compuși nocivi.

Deoarece dextranul nu reacționează direct la electrod, este nevoie să recurgem la un mediator de reacție. Cele mai utilizate în cazul zaharidelor fiind sistemele redox brom-bromura și iod-iodura, am testat ambele sisteme mediatore anodice și în cazul dextranului. Determinările preliminare au arătat că ambele sisteme redox se pretează pentru oxidarea dextranului 2000-5000; utilizarea sistemului redox iod-iodura în cazul dextranului constituie o noutate și este cu atât mai importantă cu cât da rezultate semnificativ mai bune decât bromul.

Pentru studiul reacțiilor de electrod, am recurs în principal la două metode: voltametrie cu baleiaj de potențial și coulometrie potențiostatică, ambele metode furnizând date importante despre mecanismul de reacție.

Curbele de polarizare trasate pe electrozi din diferite materiale și în condiții diferite, au arătat că dextranul nu reacționează direct la electrod. Influența dextranului asupra curbelor de polarizare pentru reacția de oxidare a ionului bromura și a ionului iodură pe electrod de grafit, se manifestă în micșorarea curentului limită datorită blocării suprafeței electrodului, din dependența curentului limită de concentrația dextranului putându-se determina gradul de acoperire a electrodului. Apare astfel o interdependență între concentrația halogenurii, concentrația dextranului și densitatea de curent limită. De aceasta dependență trebuie să se țină seama la stabilirea intensității curentului prin celula de electroliză, pentru a nu depăși densitatea de curent limită.

Studiile de coulometrie potențiostatică au scos în evidență mai multe aspecte importante legate de procesul în ansamblu. Astfel, forma curbei care redă dependența curentului limită de timpul de reacție, are anumite particularități distincte. Primul lucru care se poate observa este că reacția în ansamblu se abate de la cazul ideal de reacție mediata. Acest lucru se datorează unor reacții secundare concurente care au o pondere mai însemnată spre sfârșitul procesului când viteza reacției dintre dextran și halogenul din soluție scade foarte mult. Pe această curbă se observă anumite repere importante care au permis stabilirea unui proces de determinare rapidă și comodă a influenței parametrilor de lucru asupra procesului. În plus am asociat metodei potențiostatice, o metodă de optimizare rapidă, metoda Plackett-Burman, astfel ca dintr-un număr restrâns de experimente și printr-o evaluare grafică rapidă a curbelor curent limită-timp, se poate optimiza procesul studiat.

Electroliza preparativă am realizat-o în regim intensiostatic, în celule de diferite forme și dimensiuni, echipate cu electrozi din grafit, utilizând iodul ca mediator. Pe această cale am determinat influența parametrilor de lucru prin metoda factorială. Am stabilit valorile optime pentru concentrația dextranului, concentrația mediatorului, densitatea anodică de curent, densitatea volumică de curent, bazicitatea mediului, concentrația electrolitului suport, temperatură, cantitatea de electricitate utilizată.

Tot în regim intensiostatic am testat și sistemul mediator brom-bromura, rezultatele obținute fiind mai puțin bune decât în cazul iodului.

În cadrul lucrării am prezentat și alte aspecte pe care le-am considerat importante, cum ar fi: electroliza fără mediator, utilizarea unui amestec de mediatori, utilizarea unor catozi din oțel inoxidabil în loc de grafit, câteva caracteristici ale produsului.

Prin aplicarea acestei metode de oxidare electrochimică a dextranului, în condițiile determinate și prezentate în lucrare, se obține un produs lipsit de impurități, care are o capacitate reductoare reziduală mult diminuată (aprox. 1% glucoza). Metoda de oxidare prezentată nu complică mult procesul de bază utilizat pentru obținerea dextranului 2000-5000, singura modificare fiind intercalarea electrolizorului în fluxul de producție.

Partea a treia a lucrării se referă la reacțiile electroorganice mediate în care substratul organic este și el electroactiv. Am abordat cazul concret al reducerii electrochimice mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic, utilizând sistemul redox mediator Ti^{3+}/Ti^{4+} .

Reducerea electrochimică a nitroderivaților aromatici în general și a acidului p-nitrobenzoic în special, se poate realiza atât direct pe electrod, cât și în prezența unor mediatori de reacție. Ținând seama de mecanismul acestei reacții, care implică multe etape chimice și de transfer de sarcină, rezultă că utilizarea unui mediator de reacție va duce la creșterea atât a selectivității procesului, cât și a vitezei de reacție, prin eliminarea sau diminuarea ponderii reacției heterogene de reducere a nitroderivatului direct pe electrod în favoarea reducerii omogene, în soluție a acestuia.

Utilizarea ionilor de titan ca adaos la electroreducerea nitroderivaților aromatici duce la obținerea selectivă a aminei, pretându-se la o serie de nitroderivați de importanță majoră. Prin utilizarea acestui mediator în cazul acidului p-nitrobenzoic, se obțin o serie de avantaje legate îndeosebi de condițiile de operare, cum ar fi înlocuirea electrolitului pe baza de acid clorhidric (din procesul de reducere direct pe electrod) cu electrolit conținând acid sulfuric, mai puțin coroziv pentru electrozi, înlocuirea catozilor rotii cu catozi staționari.

Studiile pe care le-am efectuat au avut ca scop investigarea reacțiilor de electrod și studiul influenței parametrilor de lucru asupra reducerii electrochimice a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic.

Curbele de polarizare trasate pe catod de cupru în mediu de acid sulfuric, la temperatura de $70^{\circ}C$, necesară pentru solubilizarea substratului organic, au aratat un aspect deosebit de important pentru cursul proceselor de electrod. Astfel, se poate observa că potențialul la care începe să se reducă acidul p-nitrobenzoic este mai puțin negativ decât cel al ionului de Ti^{3+} . Dacă sunt prezenți ambii depolarizanți în soluție, curentul urmează curba de reducere a acidului p-nitrobenzoic până la potențialul la care începe să se reducă Ti^{3+} unde crește foarte mult. Fenomenul se explică prin viteza de

reacție mare dintre Ti^{3-} , generat pe electrod și acidul p-nitrobenzoic, chiar în imediata vecinătate a electrodului, nefiind exclusă prezența unui efect electrocatalitic.

Influența parametrilor de electroliza asupra reducerii acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic am determinat-o în regim de lucru intensiostatic utilizând o celula de electroliza echipată cu catod de cupru, anod din plumb și membrana de azbest pentru separarea compartimentelor electrodice. Electrolitul a constatat din soluție apoasă de acid sulfuric. Rezultatele (randamentele de curent și de substanță) au fost obținute pe baza aminei separate din amestecul de reacție sub formă de sulfat, prin precipitare și purificare cu acetona.

Din rezultatele astfel stabilite a reieșit influența temperaturii, densității de curent, concentrației mediatorului (titanului), densității volumice de curent, reutilizării electrolitului, cantității de electricitate utilizate, putând stabili condițiile optime de sinteză.

O variantă pentru materialul catodic o reprezintă staniul, pe care am obținut rezultate similare cu cele obținute cu catodul din cupru.

Un aspect deosebit de important îl constituie faptul că reutilizarea electrolitului după ajustarea concentrațiilor componentelor nu face să scadă randamentele de curent, materializându-se astfel unul din avantajele de bază al proceselor electrochimice comparativ cu procesele chimice, acela de reducere a consumului de materiale și implicit protejarea mediului.

Cele două cazuri practice tratate în lucrare le-am considerat ca făcând parte din două clase de reacție diferite, nu numai pentru că unul este anodic, iar celălalt catodic, dar mai ales datorită comportamentului diferit al substratului organic. În cazul dextranului avem de a face cu un substrat organic inert pentru reacția de electrod. Datorită acestei proprietăți apare un fenomen important, acela de defavorizare a reacției mediatorului (halogenura) pe electrod, fenomen ce este ilustrat de scăderea curentului limită pentru reacția anodică în cauză, odată cu creșterea concentrației dextranului. În cazul substratului organic electroactiv, reducerea acidului p-nitrobenzoic, efectul este invers, reacția de reducere a mediatorului în stare oxidată (Ti^{3-}) este puternic stimulată de prezența substratului organic. În plus, pe electrod are loc și o reacție paralelă, reducerea nitroderivatului, ponderea ei fiind destul de redusă datorită accesului dificil la electrod. Importanța procesului direct pe electrod, pentru acest al doilea caz, l-am putut evalua și din electroliza în absența mediatorului, după cum este prezentat în lucrare. Aceste considerente, împreună cu altele expuse în lucrare, faptul că reacția cu substratul organic constituie o etapă a mecanismului global de reacție și are influența și asupra procesului de electrod preponderent, m-au determinat să iau în seamă și substratul organic pentru clasificarea reacțiilor electroorganice mediate.

Capitolul 1

1.1. Noțiuni de electrochimie organică *

Electrochimia organică constituie un domeniu interdisciplinar, de importanța majoră, atât teoretică cât și practică, în care principiile electrochimiei, considerată fie o parte a chimiei fizice, analitice sau anorganice, fie o știință de sine statatoare, sunt aplicate într-un domeniu vast, cu vechi și bine stabilite tradiții, cel al chimiei organice. Rezultă astfel un domeniu nou de cercetare cu posibilități multiple și rezultate deosebite.

Reacțiile electroorganice pot fi clasificate în mod convenabil după produșii ce rezultă în: reacții de conversie a grupelor funcționale, reacții de substituție, reacții de adiție, reacții de eliminare, reacții de cuplare, reacții de scindare, reacții de transfer de electron (cu formarea de ioni sau ioni radicali stabili). Toate aceste reacții pot fi efectuate la catod sau la anod.

De obicei, procesul de electrod este un amestec de mecanisme radicalice și ionice. Aceasta înseamnă că un proces electrochimic de oxidare sau reducere a unui substrat organic nu decurge după un mecanism simplu, ci dimpotrivă, multe procese dau produși ce derivă din două sau mai multe mecanisme de tipul celor prezentate și adeseori, e nevoie de multă muncă experimentală pentru a determina condițiile optime pentru a realiza o reacție dorită, dacă aceasta este posibilă. Este de reținut faptul că în funcție de condițiile experimentale, o reacție poate lua un curs diferit.

Un alt mod de clasificare a reacțiilor de electrod se bazează în întregime pe mecanismul de electrod. De această dată este necesar să se cunoască numărul de etape electrochimice și chimice implicate și ordinea diferitelor etape. Notând o etapă electrochimică cu *E*, iar una chimică cu *C* și presupunând că fiecare etapă electrochimică implică transferul unui electron, rezultă că, de exemplu un mecanism *ECEC* constă din:

E: transferul unui electron între substrat și electrod cu formarea unui ion radical (presupunând că substratul este o moleculă neutră conținând doar electroni împerecheați).

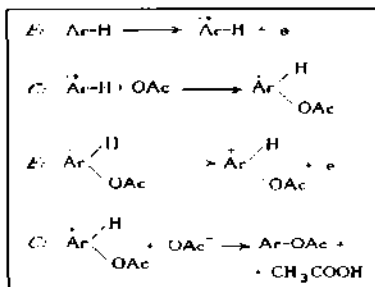
C: reacție între ionul radical și un reactant prezent pentru a forma un al doilea intermediar.

E: transfer de electron între acest intermediar și electrod pentru a forma al treilea intermediar, și

C: transformarea ultimului intermediar în produs sau produși.

* Pentru acest subcapitol este dată bibliografia generală de la pag. 17

Pentru a descrie etapa chimică mai în detaliu, se poate indica dacă agentul de atac acționează, de exemplu, nucleofil sau ca o bază, utilizând indicii *N* respectiv *B* ($EC_N EC_B$ pentru exemplul alăturat, acetoxilarea anodică a hidrocarburilor aromatice). Această notație este oarecum încărcată, dar și sugestivă și folositoare.



Electrochimia organică a cunoscut o dezvoltare deosebită, realizând o adevărată revenire în

atenția specialiștilor, odată cu schimbarea direcțiilor de dezvoltare a industriei chimice în general, de la compuși obișnuiți, simpli, la produși mai complicați, cu valoare ridicată. Schimbarea se datorează în parte căutării de resurse de materii și procese care necesită consum energetic mai mic, dar și faptului că electrochimia constituie o tehnologie flexibilă ce se poate ocupa de compuși înalt funcționalizați.

Valoarea metodelor electrochimice pentru chimia organică este evidentă dacă se consideră câteva cazuri în care aceste metode sunt luate în calcul.

În general, utilizarea unei metode electrochimice se ia în considerare atunci când o metodă chimică cunoscută este prea laborioasă (implică multe etape sau o procedură dificilă), dă randamente prea mici, utilizează materii prime scumpe și/sau nu poate fi realizată ușor la scară mare. În aceste condiții metodele electrochimice prezintă următoarele avantaje principale: utilizează adeseori materii prime ieftine, prezintă cai scurte pentru procesele cu multe etape și dau randamente bune deoarece prezintă posibilitatea reglării continue (nu în trepte) a puterii de oxidare sau reducere a electrodului. Mai mult, mediul utilizat este de obicei chimic inert, astfel că se pot evita reacții ulterioare ale produșilor reactivi. De obicei, prelucrarea ulterioară nu constituie o problemă, nefiind necesară îndepărtarea unor compuși derivând din oxidanți sau reducători chimici.

Realizarea unei reacții chimice în laborator la o scară mai mare prezintă de multe ori probleme neașteptate, în timp ce dezvoltarea celulelor cu operare continuă oferă posibilitatea ca, folosind un utilaj de dimensiuni cât mai reduse, să poată fi prelucrate cantități mari de electrolit, în acest fel, metoda electrochimică devenind preferată oricăror metode chimice. În acest sens este semnificativ exemplul reducerii cu metal și acid la scară mare, comparativ cu reducerea catodică.

Se subînțelege că metodele electrochimice prezintă un interes deosebit în cazul nec existenței unei alternative chimice.

Trebuie menționat și faptul că reacțiile electrochimice dau adeseori produși stereochimic neobișnuiți, comparativ cu reacțiile omogene.

Considerând mai în detaliu câteva aspecte ale electrochimiei organice, rezultă atât caracterul specific cât și extinderea și importanța domeniului.

Condițiile de lucru ale tehnologiei electrochimice pot fi energice sau blânde, după dorință, doar prin potrivirea unor parametri ușor de stăpânit, cum ar fi tensiunea de lucru, respectiv densitatea de curent. Deoarece există posibilitatea de a crea condiții extreme doar în celulă, reacții inofensive pot înlocui reacții care de obicei se realizează cu

reactanți periculoși, greu de manevrat la scară industrială, ca hidrura de litiu și aluminiu și apa oxigenată. Acest lucru se poate explica luând în considerare situațiile energetice create în dublul strat electric. Deși diferența de potențial ce acționează prin interfața electrod-electrolit nu este mai mare de aprox. 1 V, variația câmpului electric (gradientul de potențial) este enormă, de ordinul a 10^7 V/cm, deoarece dimensiunea regiunii de interfață este foarte mică (aprox. 10 Å). Efectul acestui câmp deosebit de mare la interfața electrod-electrolit este, într-un fel, esența electrochimiei și oferă posibilitatea realizării unor reacții care ar cere condiții drastice în cazul metodelor chimice obișnuite de sinteză.

Un lucru deosebit de important pentru sinteza compușilor înalt substituiți îl constituie posibilitatea realizării unor reacții selectivă, pe grupe specifice, în condiții de lucru blânde.

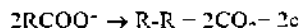
De importanța crescândă, în lumina considerentelor actuale, este posibilitatea regenerării reactanților redox în sistem, astfel că se pot obține cantități mari de produs, folosind puțini reactanți, cu pierderi mici în mediul înconjurător. De exemplu, folosirea de cantități stoechiometrice de mangan(III) sau crom(VI) nu este doar foarte neeconomică pentru majoritatea oxidărilor organice, dar lansarea pe piața a manganului(II) sau a cromului(III) rezultați din proces, este de neconceput. Utilizarea unor astfel de reactanți într-un lanț electrochimic închis, este deci cât se poate de practică din punct de vedere economic. La fel este generarea in situ a bazelor tari pentru a substitui reactanți cum ar fi n-butillitilul, riscant de folosit la scară mare.

Un context deosebit de favorabil, în mare parte răspunzător pentru avântul electrochimiei organice, a fost creat de dezvoltarea științei materialelor din ultimii 30 de ani. Materiale cu calități deosebite sunt acum disponibile pentru electrozi, electrocatalizatori, părți de celulă și membrane. De asemenea, dezvoltarea ingineriei reacțiilor electrochimice a dus în cele din urmă la raționalizarea alcătuirii celulei. Conlucrarea interdisciplinară a dus la obținerea de rezultate deosebite, astfel ca s-a creat baza realizării de procese economice pentru o gamă largă de necesități sintetice. Cercetări în chimia redox a enzimelor, de exemplu, a condus la o înțelegere a modului în care poate fi modificat un electrod pentru a imita o parte a unei secvențe biologice, astfel ca, în multe cazuri, transformările pot fi realizate catalitic și stereospecifice, fără a fi necesar un cofactor.

Posibilitățile electrochimiei organice au crescut mult în ultimul timp, dar nivelul actual și perspectiva ce se întrevăd nu au existat întotdeauna.

Începuturile electrochimiei organice se considera a se situa în secolul trecut.

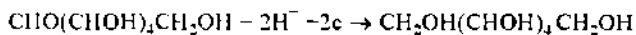
În 1834, Michael Faraday a formulat legile sale de electroliza prin trecerea curentului printr-o soluție de sulfat de cupru: 96.500 coulombi de sarcină au depus întotdeauna 1 echivalent gram de cupru. Dar, spre dezamăgirea lui Faraday, săruri ale acizilor organici nu s-au conformat legii noi, având loc alte reacții. El a descoperit cuplarea prin decarboxilare oxidativă:



În cazul experimentelor lui Faraday, acidul acetic a dat mai ales etan. Aceasta reacție a fost investigată în 1849 de Herman Kolbe care a folosit acizi grași cu catena mai lungă și astfel a

luat naștere cu adevărat electrochimia organică. "Sinteza Kolbe" se practică industrial și în prezent (fosta URSS, India, Japonia, Germania) în principal pentru a produce diacizi cu catenă lungă pornind de la diacizi cu catenă mai scurtă. Această sinteză constituie un exemplu excelent despre modul în care natura electrodului (electrocatalizator) și condițiile de operare, determină produsul obținut.

Între 1920 și 1930 s-au introdus un număr de reacții electrochimice industriale, incluzând reducerea nitrobenzenului la benzidină, a piridinei la piperidina și a glucozei/manozei la sorbitol/manitol:

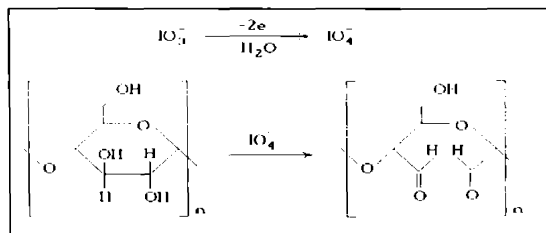


Dezvoltarea hidrogenării catalitice, sprijinită de dezvoltarea industriei petrochimice, a făcut

treptat ca acest proces să devină necompetitiv, la fel cum procesele petrochimice au înlocuit multe cai fermentative. În 1937, *Atlas Powder* producea 1,5 milioane kg de sorbitol și manitol pe an, pe cale electrochimică, dar în 1948 procesul a cedat terenul în favoarea reacției chimice catalitice.

Exemple de oxidări, din primele perioade ale electrochimiei organice, sunt puține, în primul rând datorită lipsei materialelor care ar putea rezista coroziunii în condiții oxidative. Astfel, o reacție care se mai folosește încă este regenerarea acidului cronic, Cr(VI) fiind utilizat la oxidări organice, cum ar fi oxidarea antracenui la antrachinonă.

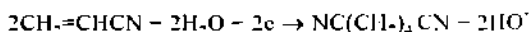
În general, în această perioadă a anilor '30, electrochimia a decăzut totuși, deoarece electrozii s-au otrăvit ușor sau nu au fost catalitici, separatorii erau fragili (porțelan poros), materialele de construcție nu erau suficient de robuste, iar celulele - niciodată privite ca reactoare chimice - nu au fost luate în considerație în cursul avântului ingineriei reacției care, de altfel, a adus îmbunătățiri mari în alte domenii. Cu toate acestea, o dezvoltare notabilă, în lumina interesului curent în materiale regenerabile, a fost regenerarea electrochimică a periodatului pentru a oxida amidonul la dialdehida acestuia:



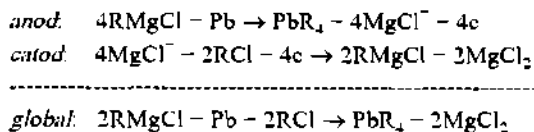
Procesul dezvoltat inițial de *U.S. Department of Agriculture*, a fost preluat de *Miles Laboratories*, care a construit în 1960 o instalație pilot de 125.000 kg/an bazată pe modelul de celulă al lui Charles L. Mantell de la *Newark College*. S-a presupus ca procesul va scadea

prețul existent al dialdehidei amidonului de la 60\$ la 60 cenți/kg, dar cererea de milioane de kg nu s-a realizat niciodată.

Situația s-a schimbat dramatic la mijlocul anilor 1960 când *Monsanto* a introdus procesul său de adiponitril, pentru a produce la început 16 milioane, apoi 100 mil. și, în sfârșit, 200 mil. kg de intermediar pentru nylon într-un an.



În același timp, *Nalco Chemical* și-a introdus procesul pentru tetraalchilplumb:

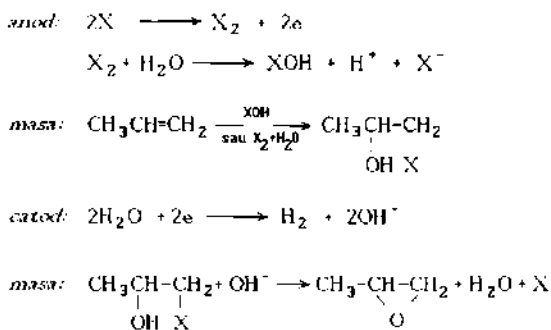


Instalația lui *Nalco Freeport, Tex.*, a fost prevăzută inițial pentru 16 mil. kg/an de tetrametilplumb, sau 20 milioane kg/an de tetraetilplumb. Deși alchilplumbul a căzut în dizgrație

ca agent antidetonant, din motive legate de protecția mediului înconjurător, tehnologia lui *Nalco*, care era departe înaintea timpului său, prin folosirea de anodi consumabili de granule metalice, este încă de importanța mare la obținerea de reactivi organometalici și de produși diferiți.

Succesele lui *Monsanto* și *Nalco* au determinat pe mulți, în ultima parte a anilor '60, să efectueze cercetări în electrochimie direct spre volume mari, preturi de cost scăzute, obiective pentru care competiția din tehnologiile petrochimice este intensă.

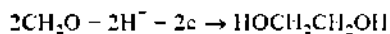
Un exemplu bun îl constituie propilenoxidul, a cărui sinteză electrochimică constituie tipul de sinteză pereche perfectă, deoarece se folosesc atât producții anodice cât și cei catodice, astfel că cu același curent se realizează două produse:



În aceste reacții, halogenul (X = Cl sau Br) este recirculat într-un mod nedefinit, astfel că în esență este un catalizator, iar hidroxilul necesar este produs in situ din apă. Coprodusul este hidrogenul, care poate utilizat în diferite domenii. Cu toate că lucrările la *Southampton University* din Marea Britanică au arătat că, în celule potrivite, selectivitatea acestei reacții poate fi deosebit de

mare (randamentele sunt mai mari de 97%), adevărul este că e dificil ca procesul electrochimic să concureze de exemplu cu procesul oxiranic, unde coprodusul (alcool terț-butilic sau metil-fenil-carbinol) este mai valoros decât hidrogenul, găsind mai ușor o piață de desfacere.

Toluși, oportunități există și una ar putea fi etilenglicolul care este produs prin hidrodimerizarea formaldehidei derivate din gaz de sinteză:



James H.P. Utley de la *Queen Mary College, Londra* și Hans J. Schäfer de la *Universitatea Münster, Germania*, sunt un exemplu pentru folosirea electrosintezei în scopul obținerii de compuși mai complecși. Ei au exploatat cu succes condițiile mai blânde ale electrochimiei pentru a sintetiza cu randamente mari, compuși naturali cu

importanța comercială, cum ar fi carotenoizi și feromoni. Lucrări ca acestea au focalizat atenția asupra produselor farmaceutice, produselor chimice fine și speciale.

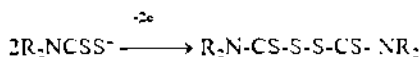
După 1970 au apărut o serie de aplicații ale electrochimiei organice industriale, în special în Europa, India și Japonia. Un fruntaș în acest sens a fost *BASF* din Germania care a dezvoltat simultan electrochimia și ingineria electrochimică. Cercetările efectuate (Fritz Beck și apoi de Heinz Nohe și Dieter Degener, Hans Hannebaum) au fost finalizate în mai mult de 20 de procese la scară de testare, o duzina la scară pilot și 6-8 aplicate curent în producție.

Si alte companii au fost active în domeniu, dar, în general nu au fost atât de comunicative ca *BASF*. Acestea sunt: *Hoechst* (β -tetralona via 1,4-dihidronaphtil-esteri, oxid de hexafluoropropilena, N,O-acetali de N-etilcarboxamide și p-carbometoxibenzil-alcool), *Hoffmann-La Roche* (vitamina C), *Sandoz* (gluconat de calciu), *Union Rheinische Braunkohle Kraftstoff* (hidrochinona), *Robinson Bros* (piperidina), *Stetley Chemicals* (acid glioxic), *Sorapac* (pinacolul p-hidroxiopropiofenonici), *Bridge Chemical* (4-metil-5-hidroximetilimidazol), *Asahi Chemical* (adiponitril, acid sebacic), *Dai Nippon* (substanțe organice fluorurate), *Soda Aromatic Co.* (acid tetradecandioic, saruri de 4,4'-bis-piridinium) și *Ube Industries, Otsuka Chemical*, al cărui proces primar este producerea de maltol și etilmaltol, revendica obținerea a 73 produși organici pe cale electrochimică. În SUA, *3M* folosește calea electrochimică pentru a produce o gama de substanțe organice perfluorurate, cum ar fi acidul perfluorooctanoic. În fosta URSS se produceau electrochimic acidul sebacic și adiponitrilul.

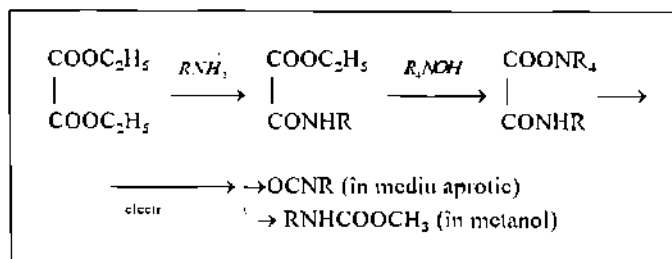
În unele cazuri, schimbarea în tehnologie a fost determinată într-un mod mai mult sau mai puțin forțat, de o schimbare în materiale. Este cazul firmei *L.B.Holliday Ltd.* din Anglia, un producător recunoscut de coloranți. *Holliday* a regeat electrochimic timp de 50 de ani acidul cromic, folosind cuve din ceramica poroasă ca separatoare între compartimentele anodic și catodic. Când nu s-au mai putut obține cuvele, acestea au fost înlocuite la început cu separatoare din plastic poros, apoi s-au folosit celule complet noi tip filtru-presă. Aceasta nu a îmbunătățit radical doar factorul economic pentru oxidarea antracenului la antrachinona, dar a deschis noi cai de dezvoltare.

Firme mari au realizat cercetări în domeniul electroorganic. Dintre acestea se pot menționa: *Allied, Amoco Chemicals, British Petroleum, Carus, Chevron Chemical, Diamond Shamrock, Dow Chemical, Du Pont, Exxon, Imperial Chemical Industries, Monsanto, Occidental Petroleum, Phillips Petroleum, PPG Industries, Shell Chemical, Union Carbide.*

În 1981, *Dow* s-a ocupat de hidrogenoliza selectivă a acidului tetracloropicolinic la acid 3,6-dicloropicolinic, un regulator de creștere pentru plante cu activitate înaltă. *Du Pont* a raportat folosirea cuplării oxidative a ditiocarbamatului N-alchilat la prepararea disulfurii de tetraalechiliuram, compuși care se folosesc ca acceleratori de vulcanizare, antioxidanți pentru cauciuc, fungicide și agenți de tratare de înșămânțare:

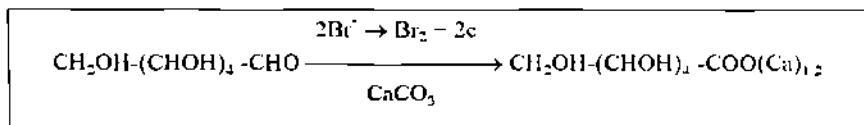


Reiner Engels de la Royal Dutch/Shell a descris sinteza electrochimică a izocianatilor și carbamatilor fără a folosi fosgenul, ceea ce rezolvă totodată și o problemă de mediu:



În India, mai mult de o duzină de procese au fost licențiate de Central Electrochemical Research Institute. Faptul că o celulă poate fi folosită la mai multe procese, cu sau fără schimbarea electrozilor,

face ca electrochimia să fie foarte competitivă pentru obținerea unor produși, chiar și pentru reducerea nitrililor la amine sau a nitrobenzenului la anilină, care, în mod normal, se face prin hidrogenare catalitică. Mulți produși și intermediari ca salicilaldehida, p-aminofenol, gluconat de calciu, lactobionat de calciu, sunt produse de interes deosebit pe plan mondial care se pot obține electrochimic. De exemplu, Sandoz a produs gluconat de calciu electrochimic în ultimii 30 de ani, în Elveția și în aparență, nici chiar un proces biochimic nu poate înlocui această cale:

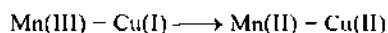


Manuel Baizer (Universitatea din California, Santa Barbara) și A.P. Tomilov (Institutul de inginerie chimică, D.I. Mendeleev, Moscova) au identificat în jur de 30 de procese în stare de funcționare sau dezvoltare pe plan mondial. Adăugând spiciunile din literatura recentă, totalul urcă la mai mult de 100. Mult mai multe etape electrochimice pot fi părți ale unor secvențe mai lungi de proces, mai ales în industria farmaceutică și industria fină de sinteză. Având în vedere că nu toate procesele au fost dezvaluite în literatură, este de așteptat ca numărul acestora să fie chiar mai mare decât cel cunoscut. Semnificativ este faptul că mare parte a acestei activități a avut loc după 1980.

O problemă incertă electrochimică o constituie faptul că ea implică o etapă heterogenă. În general, viteza acestei etape este mare pentru transferul unui singur electron, dar mult mai mică dacă are loc o reorganizare a substratului și/sau a solventului. O viteză de reacție mică se manifestă sub forma unei densități de curent scăzute și deci o productivitate scăzută a celulei. În reactorii de cataliză heterogenă, această problemă s-a rezolvat folosind catalizatori sub formă de pulbere cu o suprafață specifică mare, astfel ca, deși viteza raportată la arie este mică, viteza raportată la volum este suficient de mare pentru a fi economică. Analog, pentru sinteze electroorganice se pot folosi electrozi aranjați tridimensional, în teancuri sau pat fluidizat. La astfel de electrozi, distribuțiile de potențial sunt neuniforme, dar pierderea în selectivitate este compensată de creșterea

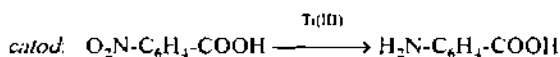
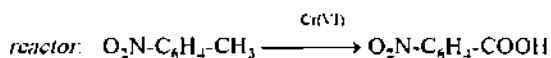
corespunzători, care sunt apoi atacați de acetat acționând ca un nucleofil pentru a da un amestec de acizi 6-acetoxi-4-hexenoici și 4-acetoxi-5-hexenoici.

Ionii de cupru(II) catalizează oxidarea a doua, prevenind oligomerizarea și mărind randamentul (tipic 85%), astfel că de fapt are loc un ciclu redox secundar în sistem:



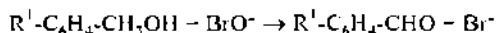
Un exemplu elegant de reacție mediată de o pereche redox a fost raportat de Jacques Chaussard și Claude Lahitte (*Electricité de France*) care folosește crom(VI) generat electrochimic la

anodul unei celule divizate pentru a oxida partea metilică a lanțului unui compus nitroaromatic și titan(III) generat la catod pentru a reduce grupa nitro.



Datorită gradului de omogenitate ridicat, etapa de reducere se poate realiza în interiorul celulei, în timp ce oxidarea trebuie condusă într-un reactor cu agitare. Selectivitatea acestor reacții este mai mare de 82%.

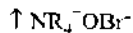
În electroliza cu transfer de fază, specia activă este de obicei electrogenerată într-o fază apoasă și apoi transferată cu ajutorul unui "catalizator de transfer" (adesea o sare cuaternară de amoniu) într-o fază neaptoasă unde reacționează cu un substrat insolubil în apă. Si acest proces cuplează o etapă rapidă de electrogenerare cu o reacție omogenă care poate fi lentă. Vitezele pot fi ușor corelate prin alegerea coresponzatoare a mărării celulei și reactorului. În cele mai multe cazuri, etapa electrochimică are loc în faza apoasă, unde conductivitatea este mare și tensiunea pe celulă este mică. Aceasta duce la consumuri scăzute de putere și economicități favorabile. Separarea produșilor este de asemenea ușoară, deoarece aceștia se găsesc, în general, în faza organică, ceea ce îmbunătățește procesul din punct de vedere economic. Totuși, este de asemenea posibilă



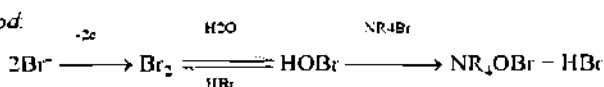
Faza organică



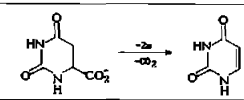
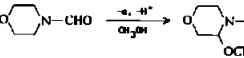

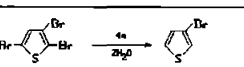
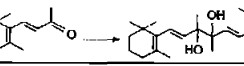
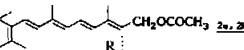
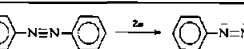
Faza apoasă



anod:



TAB. 1.1. Câteva posibilități ale electrosintezei organice

Oxidare dificilă	$\text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{OH} \xrightarrow{-2e} \text{HOOC}\equiv\text{CCOOH}$	Cuplare oxidativă	$\text{O}_2\text{S} \begin{matrix} \text{NR} \\ \text{NR} \end{matrix} \xrightarrow{-2e} \text{RN-NR} + \text{SO}_2$
Decarboxilare anodică		Ciclizare intramoleculară	$\text{O}_2\text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{R} \xrightarrow{+e} \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{R}$
Substituție anodică		Reducere selectivă	$\text{O}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{CN} \xrightarrow{+e} \text{H}_2\text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2\text{CN}$
Clanare directă	$\text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{OCH}_3 \xrightarrow[-e, -\text{OH}]{+e, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CN}$	Reducere dificilă	
Dehidrodimerizare	$2\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 \xrightarrow[-2e, 2\text{H}^+]{+e} \text{ICH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	Carbonilare	$\text{R}^1 \text{---} \text{C}(\text{NR}^2) \text{---} \text{CO}_2 \xrightarrow[-2e, 2\text{H}^+]{+e} \text{R}^2 \text{---} \text{C}(\text{COOH}) \text{---} \text{NHR}^3$
Fluorurare	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COF} \xrightarrow[\text{HF}]{\text{oxidare}} \text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COF}$	Dansulfurare	$\text{ArCH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2 \xrightarrow[-2e, \text{H}^+]{+e} \text{ArCH}_3 + (\text{CH}_3)_2\text{S}$
Dehalogenare selectivă		Electrogenararea in situ de oxidant și bază	$2\text{Br}^- \xrightarrow{-2e} \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HOBr} + \text{HO}^-$ $2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{-2e} \text{H}_2 + 2\text{HO}^-$
Pinacolizare			$\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{HOBr sau Br}_2} \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{C}(\text{O}) \text{---} \text{CH}_3$
Deprotonare		Fosforilare anodică	$\text{R}^1 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{H} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{R}^2 \cdot (\text{POR})_3 \cdot \text{ROH} \xrightarrow[-2e, 2\text{H}^+]{+e} \text{R}^1 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{C}(\text{O}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{R}^2 + \text{R}_2\text{O}$
Generare in situ de baze tari			

TAB 1.2. Câteva procese electrochimice ajunse la scara de test, pilot sau comercializare

PRODUS	REACTANT	PRODUCATOR	PRODUS	REACTANT	PRODUCATOR
Acid aminobenzoic	Nitrotoluen	Electricite' de France	Dialdehida amidonului	Amidon	Miles Laboratories, Hexcel, India
Acid p-aminobenzoic	Acid p-nitrobenzoic	India	2,4-Diaminofenol	m-Dinitrobenzen	India
Acid i-butaric	i-Butanol	URSS	Diaziridina	o-Nitroanisol	India
Acid disocton-2-ceto-L-gulonic	Disocton-L-sorboză	Hoffmann-La Roche	1,4-Dihidronaftalina	Naftalina	Hoechst
Acid 3,6-dicloropicolinic	Acid tetracloropicolinic	Dow Chemical	Dimetilsulfonid	Dimetilsulfura	Glanzstoff, Akzo, Petroles d'Aquitaine
Acid dihidroftalic	Anhidrida ftalică	BASF	2,5-Dimetoxidihidrofuran	Furan	BASF
Acid gluoxic	Acid oxalic	Rhone-Poulenc, Stoeley Chem., Jsp.	Esteri ai acidului sobacic	Esteri ai acidului adipic	BASF, Asahi Chemical
Acid metanilic	Acid m-nitrobenzensulfonic	Holliday, BASF, URSS	Etilenglicol	Formaldehida	Electrosynthesis Co.
Acid nicotinic	Chinolina	URSS	p-Fenotidina	Nitrobenzen	India
Acid p-nitrobenzoic	p-Nitrotoluen	India	Fenilhidrazina	Diazo amino-benzen	Hoechst
Acid oxalic	CO ₂	Inst. Dackema, Univ. Newcastle	Gluconat (lactobionat) de calciu	Glucoza (lactoză)	Sandoz, India, Choforo Rotterdam, Potopia
Acid sorbic	Duodiona/acid acetic	Monsanto	Hidroclimonă	Benzen	URBK, Tennessee Eastman
Acid succinic	Acid malcic	India	Iodoform	Etanol	Schering AG
Acizi aromatici și aldehide	Xilena, cumeni, etc	Electricity Council Res. Center	Izoizameți	Oxalat de etil	Royal Dutch/Shell
Adiponitril	Acetonitril	Monsanto, Asahi Ch., Rhone-Poulenc	Melamina	HCN	Sohio

TAB 1.2. (continuare)

PRODUS	REACTANT	PRODUCATOR	PRODUS	REACTANT	PRODUCATOR
Aleani, cloraleani și acizi carboxilici fluorurați și parțial fluorurați	Aleani, cloraleani fluoruri de acizi aleanici	Philips Petroleum	Menilacetona	Butona	Exxon
Alcool o-amino-benzilic	Acid antranilic	BASF	2-Metilnaftochinona	2-Metilnaftalina	Holliday
Alcool p-carbometoxibenzilic	Dimetil-tereftalat	Hoechst	2-Metil-1-naftil-acetal	2-Metilnaftalina	BASF
Alcool m-dimetilaminobenzilic	Acid m-dimetilaminobenzoiic	BASF	p-Metoxibenzaldehida	p-Metoxitoluen	BASF India
Alcool p-metoxibenzilic	p-Metoxitoluen	BASF	Naftochinona	Naftalina	Holliday, Electricity Council Res. Center, B L Res Inst.-Univ of Brit. Columbia
3-Amino-p-crezol	3-Nitro-p-crezol	India	o-Naftol	Naftalina	BASF, Eastman Kodak, Union Carbide
Aminocapronitril	Adiponitril	URSS	Oxid de hexafluoropropilena	Hexafluoropropilena	Hoechst
2-Aminometil-piridina	3-Ciano-piridina	India URSS	Pinasol	Acetona	BASF, Bayer, Iapunia, Diamond Shamir
o(p)-Aminofenol	o(p)-Nitrofenol	India	Piperidina	Piridina	Robinson Bros.
p-Aminofenol	Nitrobenzen	Bayer, Iapunia, Holliday, India	Pirechinona	Picen	Holliday
p-Anisidina	Nitrobenzen	BASF	Propilenoxid	Propilena	Kellogg-Bayer, DowChemical, Univ. Durham, Univ. of Newcastle
Antrochinona	Antiacen	Holliday	Salicilaldehida	Acid salicilic	URSS, India
Benzaldehida	Toluen	Eidgenossische Technische Hochschule, Zurich, India	Saruri de amino-guanidina	Nitro-guanidina	India
Benzidina	Nitrobenzen	India	Sorbitol/manitol	Glucoza	India, Atlas Powder
Bromoform	Etanol	India	Sulfat de anilina	Nitrobenzen	India
4-(4-butil(butoxi)-benzaldehida	4-(4-butil(butoxi)-toluen	BASF	Tetraalchilplumb	Alchilaluminați de potasiu	MPI
Carbamați	Oxalat de eil	Royal Dutch-Shell	Tetraalchilplumb	Alchil Gignard Pb	Nalco Chemical
Chinona	Benzen	Stavely, Canis, Univ. of British Columbia	Tetrahidrochinolina	Chinolina	URSS
Cloral	Etanol	Shering AG	Tetrametiluram-disulfura	Dimetilatiu-carbamat	DuPont
1,4-Ciclohexadiena	Benzen	Exxon	o-Tolindina	o-Nitrotoluen	India
Dialchilsten-perfluorurați	Dialchilsten	3M	Zaharina	Tolueno-sulfonamida	India, Boots, Holliday

Bibliografie generală (1.1):

- * L.EBERSON, H.SCHÄFER, *Organic Electrochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, New York, 1971.
- * J.O'M. BOCKRIS, A.K.N.REDDY, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
- * M.M.BAIZER, *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1973
- * R.JANSSON, *Chem. Eng. News*, 62, 43(1984).
- * L.R.FAULKNER, *Chem. Eng. News*, 62(9), 28(1984).
- * T.SHONO, *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*, Springer-Ver., Berlin, 1984
- * A.J.FRY, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper-Row Publ., New York, 1972.
- * N.L.WEINBERG, *Technique of Electroorganic Synthesis*, John Wiley & Sons, Inc., 1974

1.2. Reacții electroorganice mediate

1.2.1. Noțiuni generale

Avantajele proceselor electrochimice de oxidare și reducere, în comparație cu metodele convenționale de sinteză organică, au fost menționate în secțiunea anterioară. De asemenea s-a menționat ca cel puțin o etapă heterogenă este implicată întotdeauna. În multe procese electrochimice însă, această etapă este inhibată, fiind necesară aplicarea unor suprapotențiale mari pentru a obține densități de curent mari, deci viteze de reacție mari. În aceste condiții, un mediator de reacție poate accelera reacția într-un mod considerabil determinând micșorarea suprapotențialului [1].

Acest efect a fost denumit în diferite moduri în literatura de specialitate [2], termenii utilizați fiind de cataliza redox [3, 4], reacție electrochimică indirectă [5, 6], reacție electrochimică cu agenți externi de transfer de electroni [7], reacție electrochimică împotriva caderii de potențial standard [8, 9], conversie electrochimică mediata omogen și heterogen [10], electrocataliza mediata [2], purtători de oxigen și hidrogen [18].

Denumirea pe care o vom adopta în continuare este cea de reacții electrochimice mediate (REM) și ne vom referi la acea clasă de reacții electrochimice în care transferul de sarcină între electrod și substratul organic se realizează indirect, prin interpunerea unui sau a mai multor purtători de sarcină (mediatori).

De cele mai multe ori, în literatura de specialitate, acest tip de reacții este tratat ca o reacție electrocatalitică. Conform [11], electrodul propriu-zis constituie un catalizator de transfer de sarcină sau electrocatalizator, deoarece se poate considera ca el modifică viteza unei reacții chimice, fără a se consuma sau a se genera în proces (cu unele excepții). Este binecunoscut în acest caz, exemplul descărcării hidrogenului pe diferite metale, când viteza reacției poate varia cu un factor de 10^{10} , în funcție de proprietățile electrocatalitice ale metalului [12], sau exemplul oxidării hidrocarburilor [7], în special a etenei, unde se observa o corespondență clară între viteza reacției și capacitatea metalului de a lega oxigenul și hidrocarbura. Aceste cazuri, în care transferul de sarcină la electrod are loc cu participarea directă a substratului, constituie o parte componentă a electrocatalizei, dar nu sunt reacții mediate.

Pe de altă parte, în extrema cealaltă se înscriu acele reacții în care mediatorul este generat electrochimic într-un proces complet separat de reacția cu substratul organic, cum ar fi de exemplu regenerarea acidului cronic utilizat la oxidarea substanțelor organice [13]. E greu de încadrat acest proces în domeniul electrocatalizei deoarece partea electrochimică a procesului este distinctă de cea pur chimică, ea putând fi înlocuită și cu o regenerare chimică. Si mai semnificative în acest sens sunt reacțiile electrochimice în care mediatorul e constituit dintr-un reactant generat electrochimic ce reacționează apoi cu substratul, dar nu mai este regenerat într-o secvență electrochimică ulterioară (de exemplu reacțiile de polimerizare inițiate electrochimic [14]). În acest context, termenul de electrocataliză mediata [2], reprezentând efectul catalitic exercitat în faza omogenă de un sistem redox generat printr-un proces heterogen, la electrod, pare să se refere doar

la domeniul de interferență ale celor două clase: *electrocataliză și reacții electrochimice mediate*. Acest domeniu de interferență cuprinde deci, procesele electrocatalitice în care reacția de electrod, de generare a speciilor active, este distinctă de reacția de transfer de sarcină prin care se generează produsul de reacție, chiar dacă aceste două etape se pot influența reciproc.

Reacțiile electrochimice mediate, REM, în principiu, combină o reacție electrochimică, deci de transfer heterogen de electron, cu un proces redox omogen [1]. Agentul redox reacționează omogen cu substratul fiind regenerat în secvența următoare, în forma sa activă, la electrod (fig.1.1). Excepțiile de la acest principiu cuprind în special acele cazuri în care mediatorul reacționează heterogen cu substratul și vor fi discutate ulterior la momentul potrivit.

Regenerarea electrochimică a formei active a mediatorului poate fi realizată în trei moduri diferite [1, 15-17].

Prima varianta, cea mai veche, se cunoaște de mult [18] și e denumită metoda externă de regenerare. Ea constă în două etape. În prima, agentul redox reacționează cu substratul, fiind apoi separat de produși. În etapa a doua, agentul redox e regenerat extern, în celula de electroliză [15, 16] (fig.1.2). Metoda prezintă următoarele avantaje: etapa chimică și cea electrochimică se pot optimiza independent una de alta, iar substratul și produsul, în general nu afectează reacția de electrod și nici electrodul nu poate interfera cu reacția omogenă [19, 20]. Deși din punct de vedere tehnic, aceasta metodă e mai complexă, deoarece se combina două etape independente, majoritatea proceselor aplicate practic aparțin acestei grupe. Un exemplu semnificativ îl constituie regenerarea acidului cromic [13, 21] utilizat la oxidarea unor compuși organici, cum ar fi oxidarea p-nitrotoluenului la acid p-nitrobenzoic [22], a xilenului la acid tereftalic [23], a o-toluensulfonamidei la zaharina [24], etc. Se pot elabora procese continue de acest tip, fără să apară probleme deosebite.

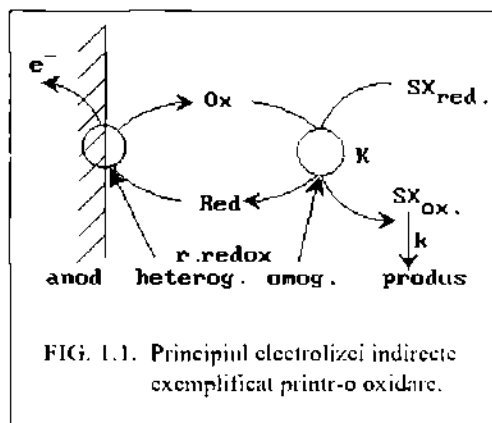


FIG. 1.1. Principiul electrolyzei indirecte exemplificat printr-o oxidare.

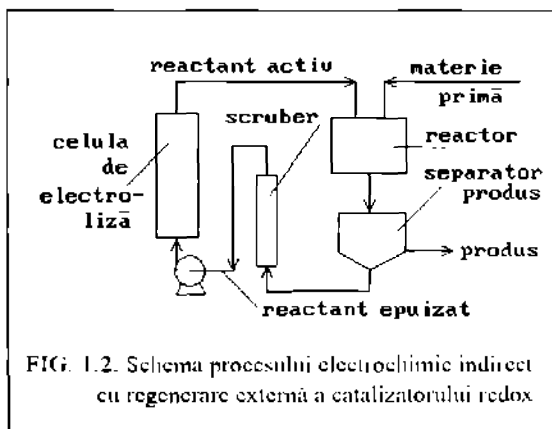


FIG. 1.2. Schema procesului electrochimic indirect cu regenerare externă a catalizatorului redox.

A doua posibilitate de regenerare a unui catalizator redox constă în transformarea internă continuă a acestuia în forma sa activă, direct în vasul de reacție, fără a-l izola, (fig.1.3) [15, 16].

Agentul de transfer de electron, mediatorul interpus între electrod și substrat, realizează o reacție chimică omogenă cu substratul, fiind apoi regenerat la electrod. Astfel, agentul de transfer de electron servește drept catalizator între electrod și substrat. Datorită faptului că două reacții diferite decurg într-un singur reactor, procesul într-o etapă nu se poate realiza la fel de ușor ca și cel în doua trepte, deoarece trebuie găsite condițiile în care substratul organic, intermediarii activi și produsul nu dau naștere regenerării electrochimice sau ei nu sunt atacați electrochimic. Din aceasta cauză, aceasta metoda și-a găsit doar recent un câmp mai larg de aplicație.

Pe lângă avantajul unei investiții mai reduse, este foarte important faptul că e facilitată metoda continuă de realizare, prin separarea mai ușoară a produsului de reacție de cantitățile catalitice ale agentului redox, comparativ cu izolarea unui reactant în exces. Dacă e posibil, e mai avantajos să se utilizeze un sistem bifazic, iar produsul să se concentreze în acea fază care nu conține catalizatorul redox [27-29].

Ca exemplu se poate considera reducerea nitroderivaților aromatici utilizând sisteme redox cum ar fi $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, în cantități catalitice [25, 30].

A treia cale de electroliză indirectă se referă la situația în care agentul redox activat electrochimic se află fixat pe suprafața electrodului și este regenerat aici, continuu, după reacția cu substratul. În acest caz nu mai e nevoie de etapa de separare (fig.1.4).

O astfel de activare a suprafeței de electrod poate avea loc, pe de o parte, in situ, prin forma-

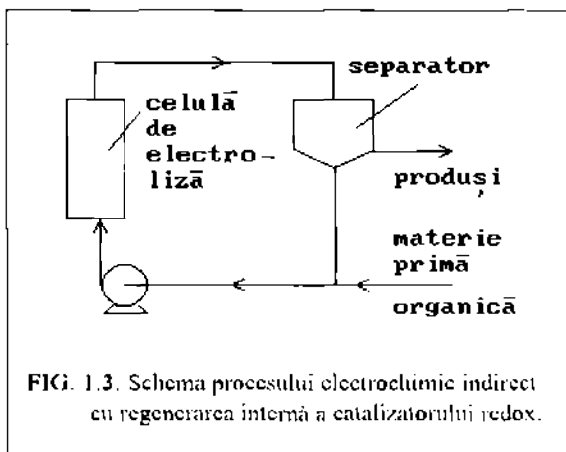


FIG. 1.3. Schema procesului electrochimic indirect cu regenerarea internă a catalizatorului redox.

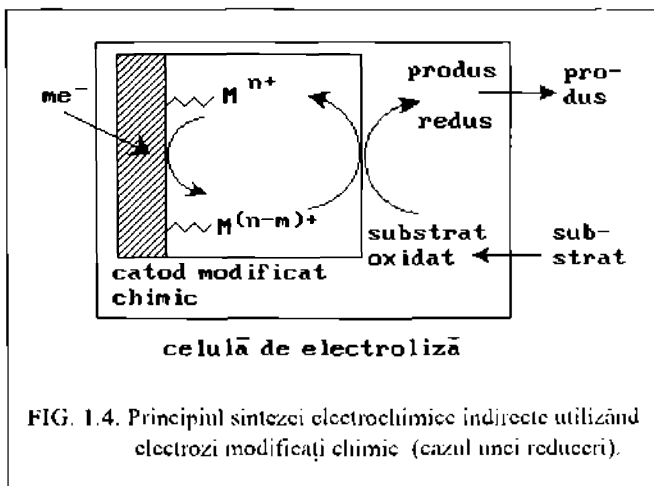


FIG. 1.4. Principiul sintezei electrochimice indirecte utilizând electrozi modificați chimic (cazul unei reduceri).

rea continuă a agentului redox pe suprafața electrodului în timpul electroлізу, cum ar fi cazul electrodului de nichel(III) care se formează spontan în timpul polarizării anodice a unui electrod de nichel în mediu bazic. Acest electrod se protează în special la oxidarea alcoolilor primari la acizi carboxilici și a aminelor primare la nitrili [1, 146-149]. Același lucru e valabil pentru electrodul de amalgam, format prin reducerea sarurilor de tetraalchilamoniu pe catozi de mercur și poate fi utilizat la hidrodimerizarea olefinelor activate și sinteza regioselectivă a produșilor dihidroaromatici [1, 30].

Pe de altă parte, activarea electrodului poate avea loc prin modificarea sa chimică. În acest caz, catalizatorul e fixat la suprafața electrodului prin adsorbție, acoperire polimerică sau legare covalentă [31-36]. Ca exemple se pot considera efectele electrocatalitice remarcabile pentru reducerea oxigenului molecular la adsorbția pe electrozi de grafit a unor metaloporfirine cofaciale [31].

Acest tip de reacții reprezintă cazul transferului heterogen de sarcină între mediator și substrat, menționat anterior.

În REM, catalizatorul redox ocupă o poziție cheie, el luând parte atât la reacția omogenă cât și la cea heterogenă. Pentru a putea realiza ambele reacții, mediatorii trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1. Ambele stări - forma oxidată, respectiv forma redusă - trebuie să fie stabile din punct de vedere chimic. Chiar și reacții secundare puțin importante, care duc la compuși neregenerabili, ar realiza o descreștere rapidă a activității catalitice.

2. Schimbul de electron cu electrodul trebuie să fie rapid și reversibil. De asemenea, reacția omogenă trebuie să fie rapidă și ireversibilă în cel mai favorabil caz [4]. Inhibarea reacțiilor de electrod, sau reacții redox omogene lente vor prelunge mult timpul de recirculare și vor necesita suprafețe electrolice mai mari și deci investiții mai mari.

3. Reacții redox cu alți compuși, cum ar fi solventul sau produsul final, trebuie să nu se producă sau trebuie eliminate.

4. Mediatorul trebuie să fie suficient de solubil în electrolit, în forma oxidată și în forma redusă (fac excepție sistemele bifazice).

Cel mai adesea se utilizează ca mediatori ioni anorganici, saruri de metale, complecși metalici, compuși organici având o aplicabilitate mai restrânsă.

Utilizarea mediatorilor de reacție prezintă o serie de avantaje, dintre care cel mai important ar putea consta în faptul că se reduce polarizarea pentru o anumită reacție. Mai mult decât atât, potențialele necesare transferului direct de electron pot fi în afara domeniului accesibil prin tehnica obișnuită (de exemplu oxidarea alcoolilor alifatici saturați). Prin utilizarea unui mediator de reacție potrivit, se poate crea situația în care mediatorul să reacționeze la electrod la un potențial mai scăzut (în valoare absolută) decât potențialul substratului organic și apoi să reacționeze omogen în soluție cu substratul, conform mecanismului specific. Acest efect devine cu atât mai important cu cât substratul organic reacționează direct la electrod la potențiale mari (cu polarizări mari) care favorizează reacțiile secundare de electrod atât pentru materia prima cât și pentru

produs [37]. Rezultă de aici, un important avantaj economic al utilizării mediatorilor de reacție.

Un exemplu de reducere a potențialului îl constituie reducerea electrochimică a vitaminei D₂ în prezența p-tolunitrilului [38], iar un caz în care reacția nu se produce în absența mediatorului îl constituie electroreducerea carbobenzoxi-N-butilaminei în prezența difenilului [39].

Tot referitor la intimitatea reacției electrochimice, trebuie menționată creșterea în selectivitate a procesului, mai ales prin posibilitatea reglării vitezei de formare a intermediarului activ [39]. Aceasta, mai ales știind că, în condițiile unei bune activități electrocatalitice a materialului electrodic, o variație a potențialului de electrod cu numai 0,15 V duce la o modificare a selectivității cu 80 % [38].

Prezența sistemului redox mediator influențează deci valoarea potențialului de electrod la care are loc reacția electrochimică, coeficienții de transfer [43] și mai ales energia de activare necesară desfășurării reacției [2].

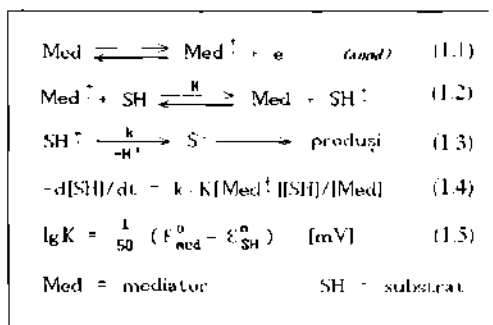
Accesul la și de la electrod al mediatorului este în general mult mai facil decât pentru substratul organic. În plus, energia electrosorbției reactanților, intermediarilor și produșilor de reacție pledează în favoarea utilizării unui mediator potrivit. În acest sens putem considera cazul oxidării etilxantogenatului de sodiu la dixantat, cu halogen generat electrochimic [26, 64, 151, 191]. Oxidarea direct pe electrod a xantatului prezintă unele probleme legate de adsorbția produsului de reacție în special, pe anozii de grafit. Prin utilizarea sistemului redox iod/iodură, oxidarea are loc în mod convenabil și pe acest material electrodic, deoarece se elimină etapele de adsorbție-desorbție ale substratului organic, mai ales a dixantogenatului.

Pe lângă toate acestea, tot mai pregnant se fac simțite considerentele de mediu. Prin posibilitatea regenerării electrochimice in situ sau extern a reactanților redox în special, se pot produce cantități mari de produși cu utilizarea unor cantități mici de reactanți și practic fără pierderi de substanță în mediul înconjurător. Aceste procese constituie deci o alternativă mult mai puțin poluantă comparativ cu procesele chimice clasice.

Posibilitățile REM comparativ cu alte metode alternative, ar putea fi sintetizate astfel [1] :

1. Deoarece electroliza indirectă este legată de un agent redox, este necesar să fie disponibilă o varietate mare de mediatori, pentru un spectru larg de substraturi.
2. În procesele electrochimice directe, adesea se ivesc probleme legate de pasivare sau blocare care duc la scăderi drastice ale densității de curent în timpul electrolizei și exclud aplicarea la scară mare a multor procese. În procesele electrochimice indirecte, efectele de pasivare sunt de obicei excluse. Ele sunt întâlnite numai uneori în regenerarea internă, dacă produșii organici secundari sau intermediari sunt electroactivi la potențialul aplicat, sau în regenerarea externă dacă materialul organic nu este complet separat [40].
3. Reacțiile de electrod la care participă substratul organic se caracterizează adesea prin ireversibilitate, adică transfer lent de electron. De aceea e nevoie să se aplice suprapotențiale apreciabile în electroliza la scară preparativă. Aceasta nu înseamnă doar o creștere în consumul energetic ci și o pierdere în selectivitate prin crearea condițiilor de

atacare și a altor grupe funcționale din moleculă. În cazul electrolizei indirecte, nu e nevoie de suprapotențiale însemnate atâta timp cât se utilizează sisteme mediatore redox reversibile potrivite. Dar, pe lângă diminuarea suprapotențialelor, adesea catalizatorii redox reacționează la potențiale care sunt cu 600 mV sau uneori cu mai mult de 1000 mV mai puțin pozitive (oxidare) sau mai puțin negative (reducere) decât potențialele la care reacționează substratul. Aceste reacții de oxidare sau de reducere așa numite "opuse gradientului de potențial standard" [8, 9], pot avea loc în două moduri diferite. În primul rând, un echilibru de transfer de electron nefavorabil termodinamic, ecuația (1.2), poate fi urmat de o etapă ireversibilă rapidă, ecuația (1.3), care va deplasa echilibrul transferului de electron spre produs. În acest caz, viteza de reacție, ec.(1.4), nu e controlată doar de constanta de echilibru (adică diferența de potențial standard între mediator și substrat, ec.(1.5)), dar și de constanta de viteza k a reacției chimice ulterioare, ec.(1.4). În al doilea rând, în locul unui transfer simplu de electron, reacția redox se poate cupla cu o reacție chimică, astfel încât transferul de electron are loc fie după încorporarea substratului sau a unui intermediar în interiorul sferei de coordinație a unui ion metalic prin formarea unui complex de transfer de sarcină, fie sub forma unei extrageri de atom sau ion de hidrogen. În aceste cazuri, reacția între catalizatorul redox și substrat nu depinde direct de diferența dintre cele două potențiale standard.



4. Selectivitatea și reactivitatea în sintezele electrochimice indirecte poate fi marită prin coordonarea substratului sau a unui intermediar la catalizatorul redox, de exemplu prin centri metalici. În electroliza directă, selectivitatea și reactivitatea se controlează mai ales prin diferența între potențialul de electrod și potențialele redox ale diferitelor grupe funcționale din substrat.

5. Atât în electroliza directă cât și în cea indirectă, pericolul poluării mediului cu reactanți epuizați este foarte mic, după cum s-a menționat, spre deosebire de reacțiile redox omogene cu cantități stoechiometrice de reactant, unde acest pericol este foarte mare.

6. Separarea produșilor este simplificată în electroliza directă sau indirectă, fiind mult mai rentabile aceste procedee decât cele ce utilizează cantități stoechiometrice de reactanți.

7. Un dezavantaj deosebit este legat de modificarea concentrațiilor în timpul reacției. În cazul reacțiilor redox omogene fără regenerare. În electroliza indirectă, este destul de simplu să se mențină concentrațiile optime. În cazul electrolizei directe, gradientii de concentrație de lângă electrod pot afecta în mod nedorit unele tipuri de reacții.

La alegerea unui sistem mediator optim pot sta următoarele criterii practice [2]:

a) Criteriul structural - între substratul organic și sistemul redox mediator trebuie

să existe analogii structurale care să permită compatibilitatea (la un moment dat) a nivelurilor electronice implicate în transferul de sarcină.

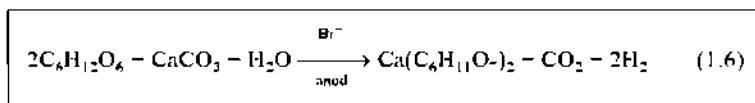
b) Criteriul schimbului electronic echivalent - între mediator și substratul organic schimbul de electroni trebuie să fie echivalent din punct de vedere al electronilor transferați.

c) Criteriul electrochimic - subliniază rolul decisiv al potențialului în desfășurarea reacției electrochimice.

d) Criteriul termodinamic - se referă la necesitatea ca variația globală a entalpiei libere să fie negativă.

e) Criteriul cinetic - arată că la electroliza unui amestec de substanțe se transformă mai ales acelea care, în condiții date, formează produsul de transfer electronic cu cea mai scăzută stabilitate cinetică, deci care se transformă cel mai rapid.

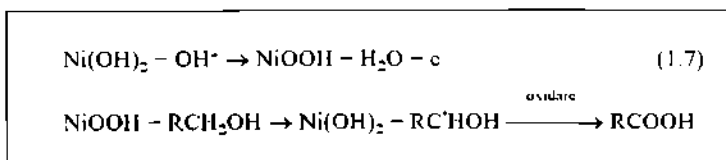
Dupa cum s-a menționat, reacțiile electrochimice mediate s-au utilizat încă de mult timp, dar studiul lor sistematic a devenit efectiv doar în ultima perioadă. Una din cele mai vechi aplicații tehnice o constituie oxidarea glucozei sau lactozei la gluconat, respectiv lactobionat de calciu utilizând ca sistem mediator brom/bromura [13, 15], ec.(1.6).



Bromura este oxidată anodic la brom care reacționează cu

CaCO₃ formând hipobromit de calciu, agentul de oxidare propriu-zis. Bromul este regenerat electrochimic din bromura rezultată după etapa de oxidare a substratului organic [1, 13].

Un exemplu mai recent îl constituie sinteza vitaminei C, în care diaceton-L-sorboza este oxidată la acidul diaceton-2-ceto-L-gulonic de către peroxidul de nichel, care este regenerat continuu pe suprafața anodului, ec. (1.7).



În acest caz, NiOOH oxidează selectiv alcoolul primar [41].

Alte procese mediate importante

sunt oxidarea alchenelor la epoxizi cu ajutorul sistemului mediator halogen/halogenură, oxidarea amidonului la dialdehida amidonului utilizând sistemul redox iodat/periodat, reducerea nitroderivaților aromatici cu ajutorul sistemelor mediatoare redox Sn²⁺/Sn⁴⁺, Ti²⁺/Ti⁴⁺, etc., oxidarea hidrocarburilor aromatice cu acid cronic regenerat electrochimic, utilizarea amalgamelor generate electrochimic la reducerea unor compuși organici, ș.a. Exemplele de utilizare a mediatorilor de reacție, menționate în literatura de specialitate, sunt numeroase și variate [1, 2, 30, 37, 42], cele mai semnificative urmând a se menționa în continuare.

Așa cum s-a arătat anterior, un mare accent se pune în ultimul timp pe crearea de microstructuri chimice pe electrozi [12, 31], un domeniu care nu este doar unul din cele

mai noi domenii ale electrochimiei, dar este unul care oferă mari promisiuni de dezvoltare în toată chimia. Dintre realizările de succes ale acestui domeniu trebuie menționată mărirea eficienței electrocatalizatorilor.

De la plasarea unor monostraturi ale speciilor dorite pe suprafețe de carbon sau metale convenționale prin adsorbție sau legături covalente, s-a trecut la microstructuri de grosimi substanțiale, ceea ce a permis electrodului să îndeplinească o funcție particulară într-un mod deosebit de bun. S-a creat astfel un domeniu de cercetare vast care va fi mult timp de acum înainte în atenția specialiștilor. Suprafețele electrodeice modificate astfel cuprind o mare varietate de cazuri, incluzând suprafețe de Pt pe care s-au chemosorbit puternic substanțe organice, "electrozi chirali" pentru obținerea unor izomeri optici, învelișuri polimerice cu diferiți centri activi ancorați, straturi fotosensibile formate pe semiconductori.

Din cele prezentate până acum și după cum se va vedea mai departe, rezulta că principiul regenerării electrochimice a sistemelor redox găsește o largă aplicație în sinteza organică. Numarul mare de publicații recente arată ca acest domeniu se dezvoltă cu viteza foarte mare. Aceasta se întâmplă deoarece electroliza indirectă oferă avantajul consumului scăzut de energie prin accelerarea reacțiilor de electrod, al selectivității ridicate și al poluării scăzute a mediului. În special ultimul aspect va deveni din ce în ce mai important în viitor și cel puțin de aceea domeniul electrolizei indirecte se va extinde și mai mult. Un alt motiv de dezvoltare îl constituie cererea pentru reacții tot mai selective, ceea ce va duce la aplicarea unor noi electrocatalizatori redox. Reacții noi, interesante sunt de așteptat de la excitarea fotochimică a mediatorilor generați și regenerați electrochimic. Aceste dezvoltări sunt utile pentru conversia fotochimică a luminii în energie electrică sau chimică.

1.2.2. Tipuri de mediatori utilizați în electrosinteza organică

Clasa mediatorilor utilizați în electrosinteza organică cuprinde o varietate mare de compuși, cu aplicații diverse. Pentru tipurile prezentate în lucrare, vor fi menționate doar exemple mai sugestive, neurmărindu-se o tratare exhaustivă a problemei.

Din punctul de vedere al acțiunii asupra substratului organic, mediatorii se clasifică în două grupe mari [5]:

- mediatori utilizați pentru oxidări (sistem mediator anodic),
- mediatori utilizați pentru reduceri (sistem mediator catodic).

Această clasificare ține seama de reacția electrodeică de generare a formei active a mediatorului, deci de rolul acestuia în secvența postelectrochimică. Dar, se pot ivi situații în care forma inactivă dintr-un proces (redox) să constituie forma activă din alt proces. De exemplu, un sistem redox în forma oxidată poate fi utilizat la oxidarea unor compuși organici. În acest caz forma activă este forma oxidată, ea regenerându-se din forma inactivă redusă, într-un proces anodic, sistemul mediator fiind anodic. Considerând acum, pentru același sistem redox mediator o reacție în care forma redusă este implicată într-un

proces (de reducere) cu un substrat organic potrivit, forma inactiva din situația anterioara devine forma activă în acest caz și invers. Forma activă, redusă, e regenerată din forma oxidată, inactivă acum, într-un proces catodic, deci sistemul mediator considerat este catodic. Rezultă de aici importanța substratului organic pentru clasificarea acestor reacții.

Un exemplu în acest sens poate fi considerat sistemul Pd^{2+}/Pd^0 . Forma oxidată Pd^{2+} este activă, de exemplu, la oxidarea olefinelor la compuși carbonilici, cum ar fi oxidarea etenei la acetaldehidă cu randament mare (100%), cc.(1.13), Pd^{2+} e regenerat anodic, Pd^{2+}/Pd^0 fiind un sistem mediator anodic [44-46]. Pe de altă parte, în prezența Pd^0 generat catodic, se pot obține bis-arili din ioduri sau bromuri de aril [47] cu randamente de 50- 99%, compuși de adiție la dubla sau tripla legătură din stireni, 1,3-butadiene sau fenilacetilenă, pornind tot de la ioduri sau bromuri de aril, cu randamente de 66-85% [48], sau compuși de scindare electroreductivă a acetaților alilici, cu randamente de 58-82% [49]. Aceste procese catodice se petrec în prezența trifenilfosfinei ce complexează Pd^0 . În acest caz, sistemul Pd^{2+}/Pd^0 este un sistem mediator catodic.

O împărțire a mediatorilor care ține seama de natura lor [1] este aceea în care aceștia sunt considerați:

- mediatorii de reacție organici,
- mediatorii de reacție anorganici.

În ambele grupe, mediatorii sunt împărțiți în subgrupe, în funcție de specificul naturii lor, putând fi de exemplu ioni metalici, anioni anorganici, complecși de ioni metalici, amalgame, dianioni organici, etc.

Deoarece cele două clasificări sunt independente una de alta, ele ținând seama fie de mecanismul de acțiune, fie de natura sistemului mediator, la investigarea acestui tip de reacții trebuie să se țină seama de ambele aspecte: natura mediatorului și procesul în care este el implicat.

1.2.2.1. REM utilizând săruri metalice

Sărurile metalice sunt utile pentru realizarea atât a REM de oxidare cât și de reducere.

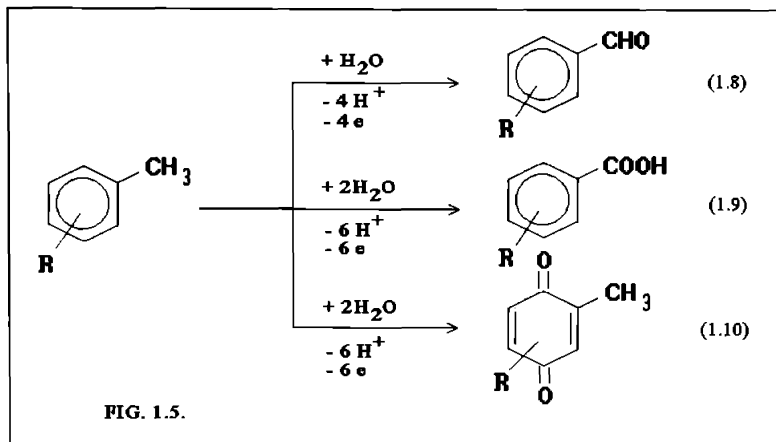
În cazul REM de oxidare, sunt utilizați ioni de metale sub formă de săruri, pentru oxidarea unor diferite clase de compuși organici.

Pentru oxidarea compușilor organici aromatici, s-au efectuat studii intense pentru generarea și regenerarea unor agenți de oxidare cum ar fi: Cr(VI), V(V), Mn(III), Ce(IV), Co(III) [1] și aplicarea lor la oxidarea compușilor aromatici, în special pentru trei tipuri de reacții: (fig. 1.5)

- oxidarea în catena laterala pentru a forma benzaldehide (1.8): Co(III), Ce(IV), Mn(III),
- oxidarea în catena laterala pentru a forma acizi benzoici (1.9): Cr(VI), Ru(IV),
- oxidarea la nucleu pentru sinteza chinonelor (1.10): Ce(IV), Cr(VI), Ag(II), Mn(III).

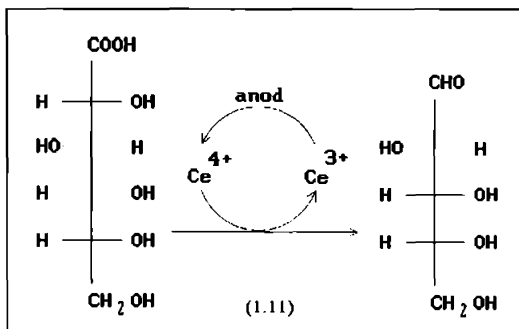
În cazul oxidării electrochimice mediate a alcoolilor aromatici și alifatici, precum și a scindării unor eteri, au fost utilizați ioni metalici sub forma de săruri și complecși [1].

Pentru oxidarea alcoolilor alifatici la cetone, aldehide sau la acizi carboxilici s-au utilizat complecși de oxoruteniu(IV) sau tetraoxid de ruteniu [78, 79]. Alcoolii secundari



formează cetonă (randament 90%), alcoolii primari și alchidele sunt oxidați la acizi carboxilici (60-70%), 1,2-diolii sunt scindați la acizi carboxilici (75%), 1,4- și 1,5-diolii sunt transformați în lactone și cetoacizi (75%).

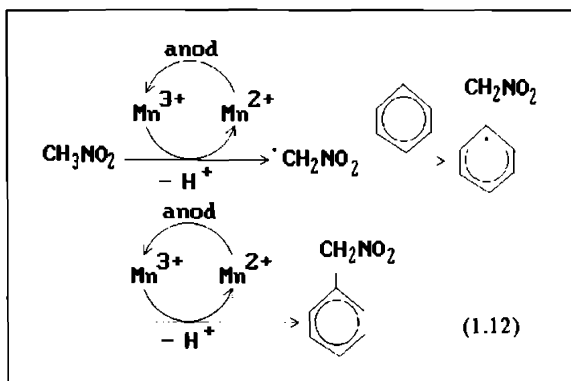
Ionul de Ce^{4+} sub formă de sulfat, electrogenerat, este utilizat la obținerea D-arabinozei din acid D-gulonic [80], ec.(1.11), iar acidul cromic la obținerea N-acetilfenilalaninei și acidului propargilic cu randament de curent de 90%, prin oxidarea 3-fenil-2-N-acetil-aminopropanolului [81] și respectiv a alcoolului propargilic [82].



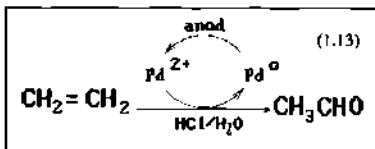
Pentru oxidarea alcoolilor

benzilici la benzaldehide s-au utilizat complecși de oxoruteniu(IV) [78, 83] și oxoruteniu(V) [84]. Unii eteri benzilici pot fi scindați la benzaldehide și alcoolii corespunzători cu complecși de mangan(III) [85]. 1-Naftil-metanolul a fost oxidat la 1-naftaldehidă cu $Co_2(SO_4)_3$ electrogenerat [86].

Radicalii carboximetil și nitrometil generați prin oxidarea compușilor carbonilici [152] și nitroalkanilor [87] de către ioni de Mn^{3+} prezintă o importanță sintetică deosebită. Acești radicali pot fi captați de olefine ca 1,3-butadienă sau compuși aromatici [1], ec.(1.12).



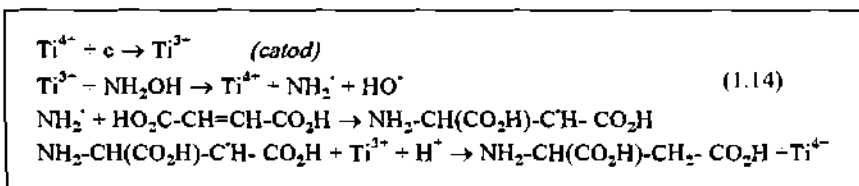
Oxidarea electrochimică indirectă a olefinelor duce la compuși carbonilici în cazul utilizării de Ti^{3+} [88-90], Pd^{2+} [44-46], ec.(1.13), Hg^{2+} [91, 92], dioli pentru Ti^{3+} , Os^{8+} [93], sau acizi carboxilici cu Hg^{2+} [91,92], Os^{8+} [94-96].



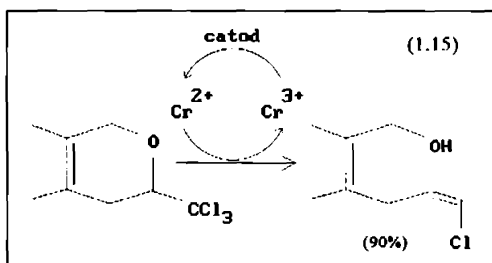
REM de reducere utilizând ioni de metale se întâlnesc adesea în literatura de specialitate, subliniindu-se importanța acestui tip de reacții, fiind obișnuite de altfel reducerile cu ioni de metale de valență joasă, cum ar fi Ti^{3+} , V^{3+} , Sn^{2+} , Cr^{2+} .

Hidroxilamina și derivații ei se pot scinda reductiv de către ionii Ti^{3+} și V^{3+} generați electrochimic cu formarea radicalilor aminil ($NH_2\cdot$) și a ionului hidroxil. Radicalii aminil sunt captați de alchene și compuși aromatici [97, 98]. Astfel se poate obține acidul aspartic din acid maleic [99], ec.(1.14).

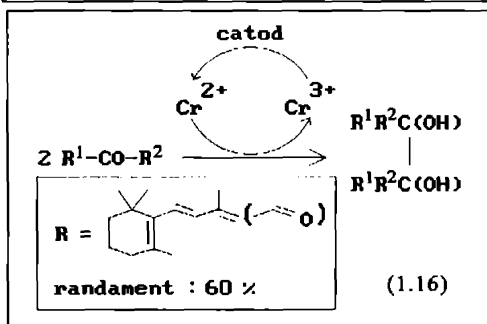
Foarte studiată este reducerea nitroderivaților aromatici în prezența Ti^{3+} electrogenerat, obținându-se derivații aminici cu randamente mari [1, 25, 30]. Tot pentru reducerea nitroderivaților aromatici se pretează Sn^{2+} , când reacția se poate opri la fenilhidroxilamine, cu rearanjarea la aminofenol [50].



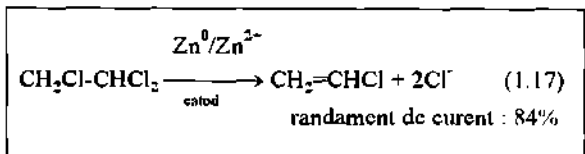
Sărurile de Cr(II) sunt agenți de reducere selectivi cu o largă aplicabilitate în sinteza organică [100, 101]. Datorită sensibilității față de oxigen a reactivilor de Cr(II), generarea electrochimică in situ a Cr(II) este favorabilă din acest punct de vedere. Exemplele în acest sens sunt multiple [1]. Se pot menționa cuplarea halogenurilor de alil și benzil, dehalogenarea α -hidroxihalogenurilor și a eterilor și mai recent, reducerea α -triclormetilcarbinolilor și a eterilor lor, ec.(1.15).



O reacție foarte utilă o constituie pinacolizarea unor compuși carbonilici care în alt mod nu dimerizează în condiții favorabile [1, 102], ec.(1.16).



Din săruri se pot genera catodic la densități mari de curent, metalele de bază, particulele metalice în suspensie având o reactivitate foarte mare [103,104]. S-au generat, cu randamente de curent mari, pulberi de Zn, Cu, Fe, Sn utilizate la reducerea nitroderivaților și a hidrocarburilor halogenate, ec.(1.17).



1.2.2.2. REM utilizând complecși de metale

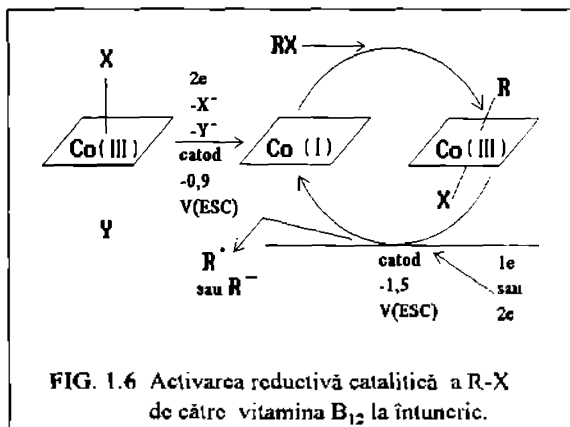
Prin complexarea unui ion de metal se pot ajusta potențialul redox și selectivitatea stării active a metalului respectiv. Ținând seama și de posibilitatea utilizării de metale diferite și liganzi diferiți, rezultă diversitatea deosebit de mare a clasei în electrosinteza organică.

După cum s-a menționat în paragraful anterior, alcoolii benzilici pot fi transformați în benzaldehide utilizând complecși de oxoruteniu(IV) [78, 91] și oxoruteniu(V) [105]. Similar, unii benzileteri se pot scinda la benzaldehide și alcoolii corespunzători utilizând complecși de mangan [85]. Alcoolii alifatici se pot scinda la cetone, aldehide sau acizi carboxilici cu complecși de oxoruteniu (IV) [78], pe post de catalizator.

Domeniul cel mai bine reprezentat în acest caz îl constituie REM de reducere utilizând catalizatori redox sub formă de complecși ai metalelor tranzitionale.

În acest sens sunt semnificativi complecșii de Co(I) electrogenerați [1]. Un ciclu

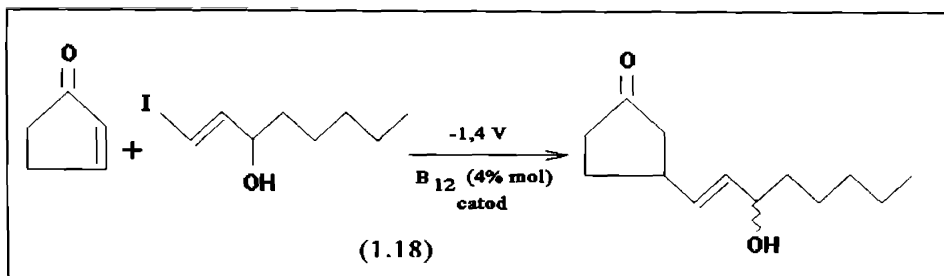
catalitic tipic pentru acești complecși este prezentat în fig. 1.6. Complexul de plecare este un complex de Co(III), în acest caz derivat din vitamina B₁₂, care este redus catodic la -0,9 V(ESC) la complexul Co(I) ce reacționează cu o halogenură de alchil pentru a forma complexul de alchil-Co(III). Acesta din urmă suferă o eliminare reductivă a unui alchil-radical sau carbanion la potențialul mai negativ, de -1,5 V(ESC) regenerând sistemul Co(I).



Potențialul de reducere pentru eliminarea reductivă poate fi redus la -0,9 V(ESC) dacă complexul alchil-cobalt(III) e activat fotochimic cu lumină vizibilă [153, 154].

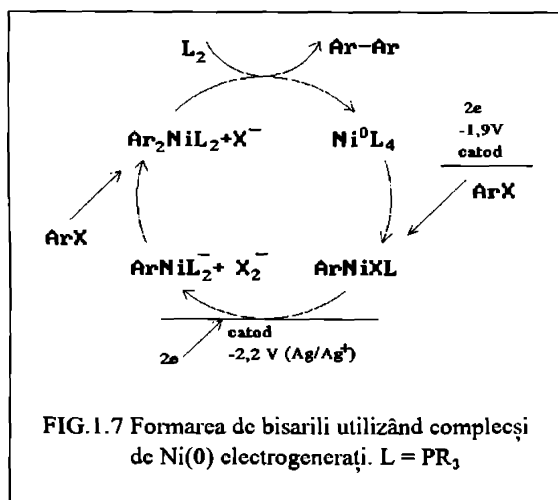
În acest fel, s-au realizat sinteze efective, foarte selectivă, foarte valoroase fiind acilările acceptorilor de tip Michael.

Această tehnică poate fi utilizată pentru sinteza unor compuși naturali cum ar fi feromoni, steroizi 3-substituiți, zaharide, ciclopentanoide, etc., ec. (1.18).



În mod similar se pot carboxila cloruri de benzil și de alchil utilizând complecși de cobalt [106].

Asmănător complecșilor Co(I) se pot utiliza complecși de Ni(0) [1, 175, 176] în formarea de bisarili și polifenileni din halogenuri de aril (fig. 1.7).



Generarea și reducerea electrochimică a complecșilor ArNiXL₂ în prezența CO₂ duc la obținerea de acizi benzoici, reacție utilă de exemplu la obținerea acizilor 2-arylpropionici, unde ligandul este L = PPh₃, PPh₂CH₂CH₂PPh₂ [1].

Etena și alchenele mono-substituite pot fi arilate cu halogenuri de aril în prezența complecșilor de Ni(0) electrogenerați [1].

Pentru reducerea indirectă a halogenurilor de alchil, se pot utiliza complecși de Ni(I) obținuți electrochimic din complecși de Ni(II) [107-109]. Față de

complecșii de Co(I) și Ni(0), speciile de Ni(I) reacționează cu halogenurile de alchil prin adiție oxidativă formând un compus organometalic al Ni(III). Comportamentul sistemului format depinde de stabilitatea noii legături Ni-carbon. Dacă aceasta este mică, gruparea alchil este eliberată sub forma unui radical, regenerându-se complexul Ni(II) original (de exemplu bromuri de alchil secundare și terțiare). Dacă stabilitatea e mare, (ex. bromuri de alchil primare) complexul organo-Ni(III) se reduce mai departe la complexul Ni(II) care pierde gruparea alchil sub formă de anion alchilic. Timpul de viață al complexului Ni(III) este influențat și de structura ligandului [1]. Cu halogenuri primare se obțin predominant dimeri (R-R), în timp ce cu halogenuri terțiare predomină produșii de disproporționare (RH).

Dintre complecșii de metale tranziționale de valență joasă generați electrochimic, cu rol de mediator de reacție pot fi menționați:

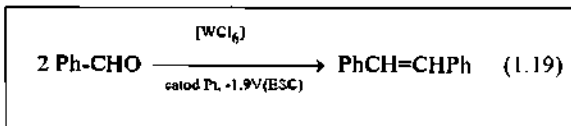
- complecși de Sn⁰ utilizați la alilarea electrochimică a compușilor carbonilici [110],

- complecși de Pd⁰ pentru formarea de bisarili din ioduri sau bromuri de aril [47], scindarea electroreductivă a acetatilor alilici [49], adiția ArH la compuși cu dublă sau triplă legătură [48],

- complecși de Cu⁰ implicați în adiția oxidativă cu bromuri de benzil și alil. Reducerea în continuare duce la produși de cuplare, dibenzil și 1,5-hexadiene [111],

- complexul de di-Fc-diciclopentadieniltetracarbonil utilizat la obținerea de metil-3-hexenă-1,6-dicarboxilat din butadienă și CO₂ [112],

- specii de W de valență joasă pentru dimerizarea reductivă a benzaldehidei la stilbenă [113], cc.(1.19),

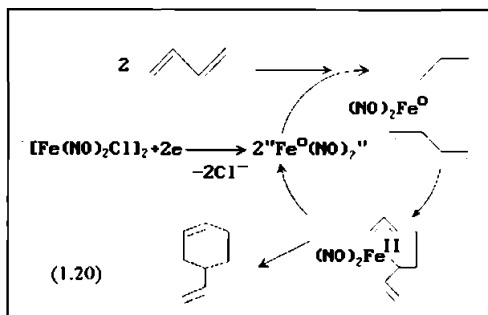


- complecși de Rh(I) implicați în

generarea formei active a enzimei NADH (alcooldhidrogenazei) [114].

Generarea in situ de catalizatori cu metale tranzitionale a cunoscut o preocupare deosebită din partea cercetătorilor, acest domeniu dezvoltându-se foarte mult [30, 177, 178]. Ca exemple se pot considera:

- obținerea catodică a complexului dinitrozil-Fc(0) ce catalizează ciclodimerizarea dienelor conjugate [1, 115]. În cazul 1,3-butadienei s-au realizat 20.000 cicluri/oră cu selectivitate completă pentru 4-vinil-ciclohexenă, cc.(1.20),



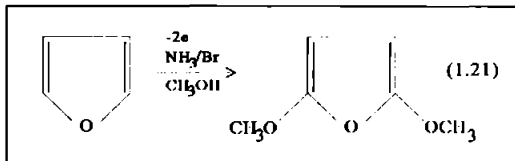
- reacții de hidroformilare catalizate de specii electrogenerate cum ar fi HCo(CO)₄ și HCo(CO)₃PBu₃ [116],

- catalizatori foarte activi în metateza olefinelor, obținuți din WCl₆ sau MoCl₅ [117].

1.2.2.3. REM utilizând anioni anorganici

Dintre sistemele mediatoare cunoscute, cea mai largă utilizare o au ionii de halogenură. Generarea electrochimică internă a speciilor active (halogen molecular, ioni hipohalogenură, ioni haloniu) este posibilă, fără a ridica probleme deosebite. Deoarece reacția redox a acestor sisteme mediatoare este de obicei cuplată cu o reacție chimică, pot fi depășite diferențe foarte mari de potențial (până la 2,0 V) între potențialul la care reacționează mediatorul de oxidare și potențialul mai pozitiv la care s-ar produce oxidarea direct pe electrod a substratului organic. Clasele de compuși care suferă REM cu mediatori de acest tip sunt diverse. În cele ce urmează se vor prezenta câteva din acestea.

Furanul și derivații se pot metoxila electrochimic în prezența halogenurilor Cl⁻ sau Br⁻ [1, 30, 37], cc.(1.21).



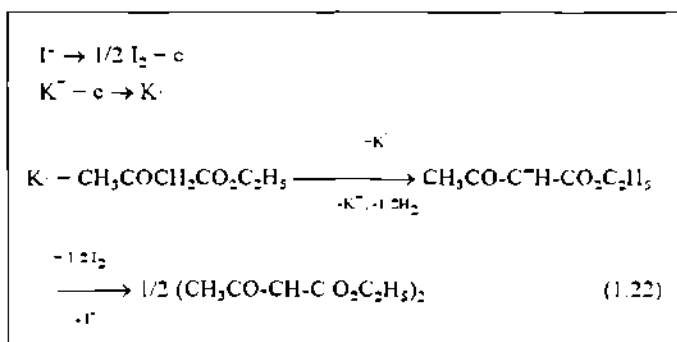
Aldozele se oxidează la acizi

aldonici în prezența halogenurilor, cc.(1.6) [13, 18, 30, 51, 52]. Câteva exemple, din multitudinea de exemple din literatura de specialitate sunt prezentate în tabelul 1.3.

TAB. 1.3.

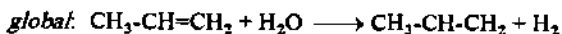
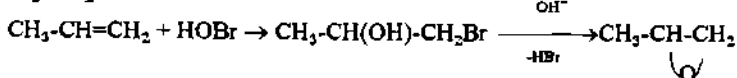
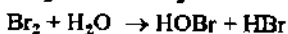
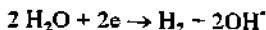
NR. CRT.	MATERIA PRIMA	PRODUSUL FINAL	MEDIUL DE REACTIE	MATERIAL ANOD	BIBLIOGRAFIE
1	D-glucioza	gluconat de calciu	NaBr, CaCO ₃ , H ₂ O	C, Fe, Cu, Ni, Pb	53-55
2	D-galactioza	galactonat de calciu	NaBr, CaCO ₃ , H ₂ O	C	56, 57
3	D-manoza	manonat de calciu	CaBr ₂ , CaCO ₃ , H ₂ O	C	56
4	D-xiloza	xilonat de -cadmiu -magneziu -stronțiu	H ₂ O, Ca Br ₂ , CaCO ₃ , Cd Br ₂ Br ⁻ , MgCO ₃ NaBr, Sr CO ₃	C	56, 58 59
5	D-maltoza	multobionat de calciu	KBr, CaCO ₃ , H ₂ O	C	56, 57
6	D-lactoza	lactobionat-zaharat-oxalat de calciu	KBr, CaCO ₃ , H ₂ O	grafit	56, 57 60, 61
7	arabinoza	arabinat de calciu	Ca Br ₂ , CaCO ₃ , H ₂ O	Pt	56
8	diaceton- L- sorboza	acid diaceton-2- octogilonic	NaBr, H ₂ O, saruri de nichel sau cadmiu, sau H ₂ O, NO ₃ ⁻ (NO ₂ ⁻) Br ⁻	Cu, Ni, Ag, monel	62, 63

Compuși cu metilen activ cum ar fi esterii malonici și β-cetoesterii, pot fi cuplați anodic în prezența unor cantități mici de KI [118-121]. De exemplu, cuplarea acetoacetatului de etil decurge prin reacțiile (1.22). Potasiul metallic format la catod deprotonează componenta metilenică generând carbanionul oxidabil. În absența KI se formează foarte puțin dimer.

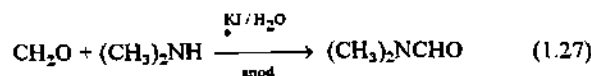
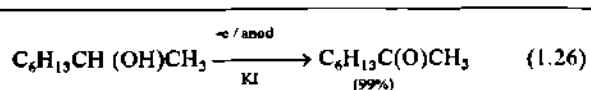
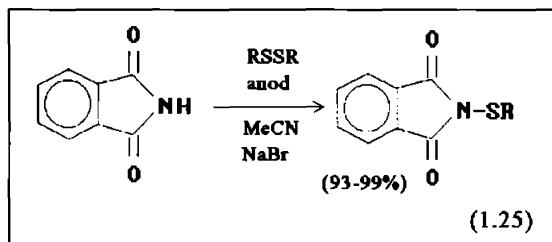
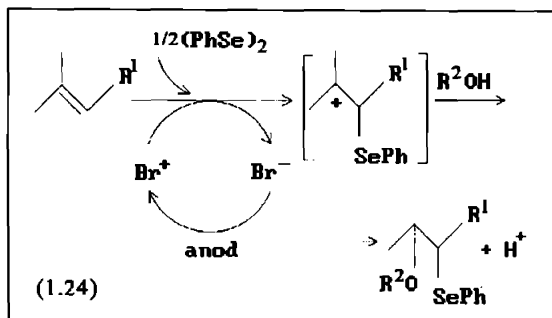


Un domeniu de mare interes pentru sinteza electroorganică mediată îl constituie epoxidarea olefinelor. Astfel, din propenă se poate obține propilenoxid trecând prin faza de propilen-cloro- sau bromohidrină, cu ajutorul hipocloritului sau hipobromitului generat electrochimic, cc.(1.23) [30, 122-125].

Ionul de bromura acționează ca mediator în reacții de selenizare generând cationul de fenilseleniu din diselenura de difenil, cc.(1.24) [125].



(1.23)



Prin reacții de selenizare se poate obține o varietate mare de compuși [1]. Pe lângă formarea de legături carbon-heteroatom, cu ajutorul ionilor de bromură și iodură se pot realiza și legături hetero-heteroatom.

Astfel se pot genera legături azot-sulf în sulfenimide, ec. (1.25) și sulfenimine [126].

Similar se pot realiza legături fosfor-sulf [127], fosfor-azot [128] din alchil- sau dianilfosfiți.

În cazul oxidării alcoolilor alifatici, prin utilizarea KI sau NaBr se realizează o scădere a

potențialului de oxidare de la peste 2 V la 0,6 V(ESC). Alcoolii primari sunt transformați în esteri, iar alcoolii secundari generează cetone [129-131], ec.(1.26).

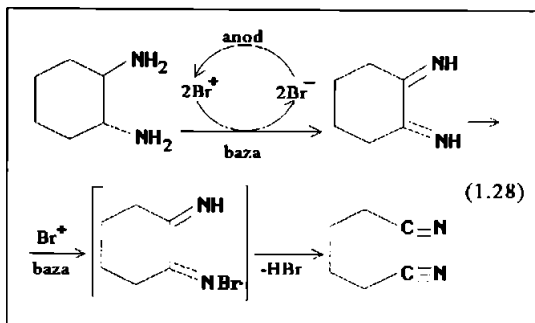
Compușii carbonilici sunt oxidați în prezența KI.

Dacă reacția are loc în prezența alcoolilor, alchidele se transformă în esteri, iar în prezența dialchilaminelor se obțin α -N,N-dialchilaminocetone sau dialchilamide [179], ec.(1.27).

Compușii conținând azot pot fi oxidați electrochimic folosind ca mediator ioni halogenură [132-135]. Aminele primare sunt transformate pe această cale în nitrili cu

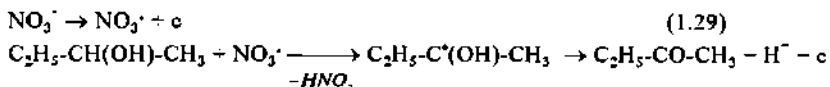
ajutorul sistemului NaBr/MeOH [132]. Din 1,2-diaminociclohexan se obține astfel adiponitril, ec.(1.28).

Importantă este α -metoxilarea α -aminoacizilor N-carbometoxilați, a α -amino- β -lactamelor sau a derivaților esterului metilic al lisinei [134, 135], în ultimul caz, prin electro-sinteză mediată și utilizând clorura drept mediator, se realizează meto-

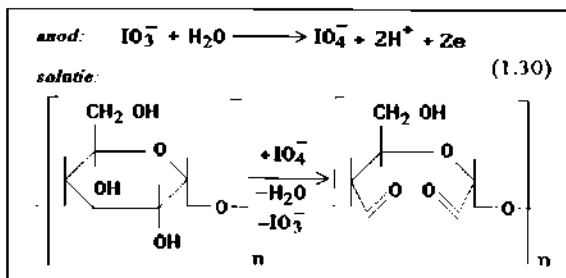


xilarea în α a aminoacidului, cu o grupare amino tot în α , spre deosebire de metoxilarea anodică directă, ce decurge în α față de gruparea amino din poziția ω [134].

Mediator pentru REM poate fi și ionul de azotat. Forma activă este radicalul NO_3^{\cdot} generat anodic din azotat de tetraetilamoniu sau litiu, fiind efectiv la oxidarea alcoolilor secundari [37, 136], ec.(1.29), sau a derivaților alchilaromatici, în catena laterală [136].



Periodatul generat electrochimic din iodat s-a utilizat la oxidarea amidonului cu formarea dialdehidei amidonului, ec.(1.30) [1, 65-68], sau la oxidarea dextranului [69-71], precum și la obținerea acetaldehidei din 2,3-butandiol [180].



1.2.2.4. REM utilizând amalgame

Un tip de mediator cu multiple și variate utilizări în REM organice, îl constituie amalgamele generate electrochimic.

Față de electrofiza directă, folosirea amalgamelor prezintă o serie de avantaje cum ar fi:

- obținerea electrochimică a amalgamelor este mai ușor de cuplat cu un proces anodic util,
- se poate lucra la densități mari de curent,
- amalgamele se pot obține și într-un proces separat, realizându-se un grad de libertate mai mare în etapa a II-a, la alegerea solventului, a temperaturii, presiunii,
- reacția amalgamului se poate realiza fie în șarjă fie în proces continuu,

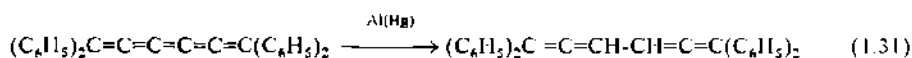
- puterea reducătoare a amalgamului se modifică mai greu decât potențialul electrodului, dar se poate lucra cu metale diferite, concentrații diferite de metal, viteze de agitare variabile (suprafața efectivă a amalgamului diferită), putându-se controla, în anumite limite, gradul de reducere cu amalgam.

Amalgamul de sodiu este cel mai utilizat. Alte amalgame, cum ar fi Al(Hg), Ni₄(Hg), Me₃N(Hg), sunt folosite pentru cazuri specifice de reducere, așa cum se va vedea mai departe.

De menționat sunt amalgamele de tetraalchilamoniu care au potențialele de reducere foarte scăzute (-2,7 V/ESC) [72] față de Na(Hg) (-2,1 V/ESC). Potențialele de reducere ale amalgamelor devin cu atât mai negative cu cât sunt mai mari grupele alchil, crescând de la tetrametilamoniu la tetrabutilamoniu [73]. Utilizând aceste tipuri de amalgame se pot obține diverși compuși organici cu randamente mari [42].

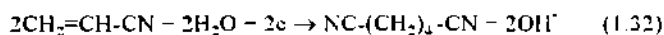
Compușii olefinici pot reacționa în două moduri cu amalgamele: saturare sau hidrodimerizare.

Pentru realizarea reacției de saturare a legăturii C=C nepolarizate, se utilizează Al(Hg) în cazul compușilor sensibili la alcalii. De exemplu, o tetrafenileumulena poate fi redusă la dihidrura corespunzătoare, ec. (1.31), cu ajutorul Al(Hg) [137].



Reacțiile de hidrodimerizare sunt mult mai numeroase, fiind cunoscuta de mult timp hidrodimerizarea cetonelor α,β -nesaturate [138].

Una dintre cele mai importante hidrodimerizări o constituie cea a acrilonitrilului la adiponitril, unde un rol important îl joacă amalgamele de săruri cuaternare de amoniu [139] prin defavorizarea reacției de protonare a intermediarului cu formarea propionitrilului, produs secundar, ec.(1.32).



În cazul reducerii cu amalgam a unui compus halogenat se pot realiza ruperea legăturii carbon-halogen, reacție de cuplare, eliminare reductivă, formarea unui compus organo-mercuric. Compușii cu duble legături nereactive față de Na(Hg) pot fi reduși la această dubla legătură prin adiția, în primă etapă, a HBr urmată de reducerea halogen-derivatului la hidrocarbură (de exemplu acidul pentenoic se transformă pe această cale în acid valerianic) [30].

Cuplarea reductivă a β -cloropropionitrilului cu amalgam de sodiu duce la obținerea adiponitrilului [140, 141], iar compușii halogenați vicinali duc la obținerea de compuși nesturați cum ar fi acidul 4-pentenoic din acid 4,5-dibromovalerianic cu Na(Hg) [30]. Compușii dialchilmercurici se pot obține din alchilhalogeni și Na(Hg) [181], ec.(1.33).

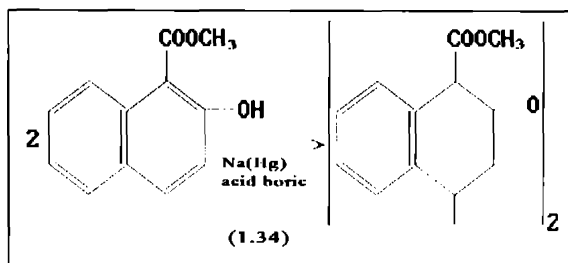


Nitroderivații reacționează cu amalgam similar ca pe catodul de mercur. La fel se comportă în mare parte derivații carbonilici sau carboxilici [30].

Acizii carboxilici aromatici pot reacționa la nucleu sau la gruparea carboxil în cazul utilizării Na(Hg). O reacție ce nu s-a putut realiza direct pe catod constă în reducerea unor acizi (acid salicilic) la aldehide cu Na(Hg) [30, 182-184].

Esterii carboxilici (și acizii liberi, în unele cazuri) dau în special produși de hidrodimerizare [185, 186], cum ar fi cazul 2-hidroxi-1-carbometoxi-naftalinci ce se reduce la 3,3'-dioxo-4,4'-dicarbometoxi-1,1',2,2',3,3',4,4'-octahidro-1,1'-dinaftil, cc. (1.34).

Dioxidul de carbon se poate reduce fie la formiat [142] fie se hidrodimerizează la acid oxalic [143].



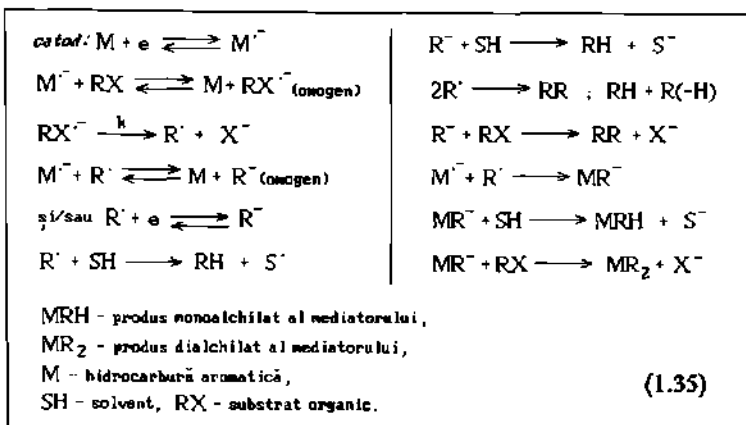
Alte tipuri de reacții realizabile cu ajutorul amalgamelor sunt reacțiile de reducere a compușilor fenolici, scindarea unor legături C-C, N-N, C-O, S-S, ș.a. De asemenea, amalgamele pot fi catalizatori de polimerizare [30].

1.2.2.5. REM utilizând mediatori de reacție organici

Una din cele mai importante condiții impuse unui compus pentru a fi mediator constă în stabilitatea sa în toate stările de oxidare care sunt implicate în reacție. Această condiție se realizează greu de către moleculele organice, deoarece formele lor active sunt ioni radicali care sunt atacați ireversibil în multe medii de reacție. Totuși, în ultimul timp, numărul mediatorilor organici stabili a crescut considerabil [1].

O clasă de mediatori organici o constituie radicalanionii sau dianionii unor compuși organici, utili în reduceri electrochimice. Această clasă cuprinde un număr mare de compuși, cei mai mulți aromatici, potențialele lor de reducere acoperind un domeniu destul de larg [144, 145].

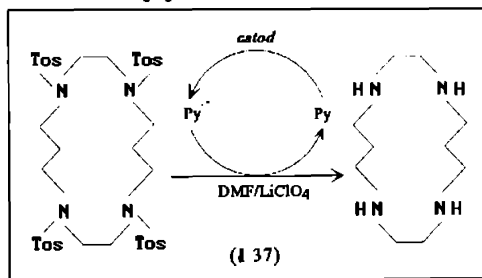
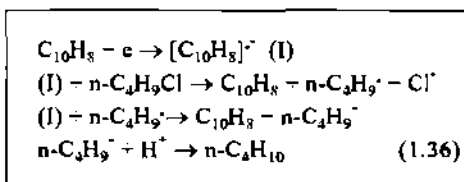
Transferul omogen între forma activă a mediatorului și substrat decurge de obicei cu o rupere de legătură, putându-se astfel scinda halogenuri de alchil și aril, sulfonați, sulfonamide, sulfone, sulfuri, epoxizi, ș.a. [155]. Conform mecanismului de reacție, potențialele redox ale agenților de transfer de electroni sunt considerabil mai joase decât cele ale substratului. Factorul determinant pentru reacție este în cele mai multe cazuri scindarea rapidă și ireversibilă a legăturii C-heteroatom. Cele mai importante etape pentru astfel de reacții sunt prezentate în secvențele (1.35).



După cum se poate observa, există posibilități diverse de reacție, în funcție de particularitățile fiecărei situații, realizându-se una sau alta din căile posibile [1].

Un exemplu clocvent îl constituie reducerea clorurii de n-butil în prezența naftalinei ca mediator [42], proces ce decurge după secvențele (1.36).

Un domeniu des studiat este cel al deblocării grupelor protejate, în special datorită blândeții și selectivității metodei electrochimice indirecte [1]. Utilizând pironul ca mediator se pot elibera poli-azo-macroclurii de poli-p-toluen-sulfonamide, cc.(1.37) [156], exemplele putând continua în număr mare [1].



Sulfurile și disulfurile se pot scinda cu formare de tioli [157, 187].

Un domeniu de interes îl constituie generarea electrochimică a formei active a reactantului, putându-se realiza reacții de alchilare a compușilor aromatici, reacții care se realizează greu prin alchilare Friedel-Crafts [1]. În acest caz, mediatorul se regăsește în produsul de reacție, ceea ce

constituie un argument în favoarea nesuprapunerii domeniilor reacțiilor electrochimice mediate și al reacțiilor electrocatalitice.

Puterea reducătoare a unui radicalanion poate fi amplificată considerabil prin fotoexcitarea cu lumină din spectrul vizibil (de ex. scindarea reductivă fotoasistată a halogenurilor de alchil în prezența antrachinonei ca mediator [158]).

Un catalizator redox utilizat pentru reduceri electrochimice indirecte îl constituie sărurile de N,N-dialchil-2,2'- sau 4,4'-dipiridiniu, în special la regenerarea formei active a unor enzime [1, 30].

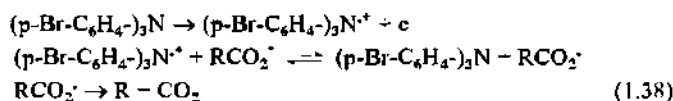
Oxidări electrochimice indirecte se pot realiza utilizând și triarilamine ca mediatori. Cationradicali triarilaminelor și derivații lor sunt stabili dacă pozițiile *para* ale inelelor aromatice sunt substituie, când se realizează o stabilizare față de nucleofili care altfel ar putea dezactiva forma activă a mediatorului [159, 160]. Potențialul de oxidare al mediatorului se poate modifica prin alegerea potrivită a substituenților din *orto* și *para*, astfel că s-a putut obține o gamă largă de mediatori de acest tip, cu potențialul standard cuprins între 0,7 și 2 V(ENH), realizându-se diferite REM [1, 37].

Cationradicali de triarilamină pot reacționa în două moduri: ca agenți simpli de transfer de electron sau catalizatori chimici pentru oxidări în care etapa redox este combinată cu formarea unui complex intermediar. Astfel, substraturile pot fi oxidate cu cationi radicali de triarilamină la potențiale care sunt cu mai mult de 1 V mai negative decât cele ale substraturilor singure.

Un exemplu tipic îl constituie oxidarea anionilor carboxilat în prezența tris-(*p*-bromfenil)-aminci,

cc. (1.38) [161].

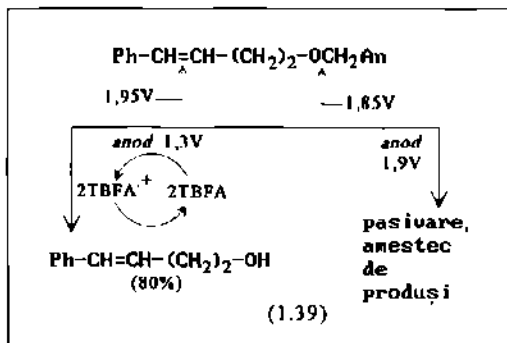
Scindarea în acest fel a legăturii C-S poate fi utilizată



în scopuri diferite: deprotecția blândă și selectivă a unor grupe protejate, obținerea de poli-cistinil-peptide, obținerea de acizi carboxilici din tiolesteri, rearanjări structurale, etc. [1].

Benzileterii și benzilesterii substituți diferit se pot debloca la alcoolii și esterii respectivi cu ajutorul mediatorilor triarilaminici. Existența mai multor grupe benzilice protectoare crează posibilitatea deblocării succesive. Selectivitatea acestei reacții poate fi exemplificată prin cazul anisil-eterului 4-fenil-3-butenolului, cc.(1.39) [1], utilizând tris(*p*-bromo-fenil)amină (TBFA).

Metoda își arată utilitatea mai ales în cazul substraturilor sensibile la acizi.

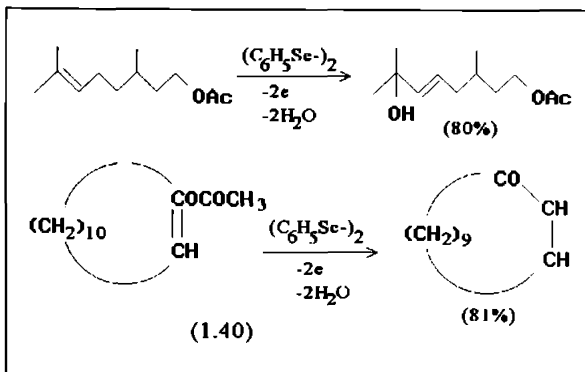


Clasa *o*-nitrofenilsulfeniminelor poate fi generată electrochimic din *o*-nitrofenilsulfenamide având ca mediator arilamină [1]. Reacția e valabilă și pentru derivați ai aminoacizilor.

Interes tehnic prezintă oxidarea electrochimică a alcoolilor benzilici, a compușilor alchil-aromatici și semiacetalilor benzaldehidici cu același tip de mediator [188, 189].

Esterii alifatici se pot oxida în poziția α față de oxigen în prezența tris(2,4-dibromofenil)-aminci cu obținerea acetalilor sau alchidelor corespunzătoare [1].

Oxidări electrochimice indirecte se pot realiza și cu alte tipuri de mediatori organici cum ar fi N-hidroxifalimide, 2,2-dicloro-5,6-diciano-p-benzochinonă, diaminobenzeni [1], sulfuri organice [162], derivați organici ai seleniului, ec.(1.40) [163], etc.



1.2.2.6. REM utilizând mediatori de reacție fixați pe electrod

În acest caz, reacția mediatorului activat cu substratul decurge heterogen.

Domeniul microstructurilor create pe electrod a cunoscut în ultima perioadă o dezvoltare deosebită și oferă unele din cele mai mari promisiuni de dezvoltare din toată chimia. Acest domeniu permite, de exemplu, mărirea eficienței electrocatalizatorului. Dezvoltarea în timp a domeniului precum și posibilități de realizare a microstructurilor sunt prezentate în literatura de specialitate [31] și nu constituie obiectul acestei lucrări, dar este important să menționăm câteva cazuri particulare.

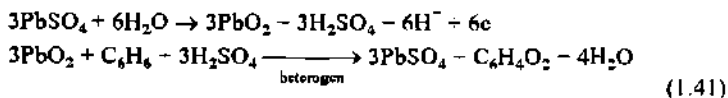
Foarte utilizate pentru fixarea pe electrod a centrilor redox sunt învelișurile polimerice. Grupele electroactive pot fi părți constitutive ale polimerului, ca în cazul poli(vinilferocen)-ului sau pot fi inserate în polimer prin legare electrostatică, în special printr-un proces de schimb ionic. Mai stabile sunt construcțiile polimerice realizate direct pe electrod prin polymerizare electrochimică și care înglobează centri redox în timp ce se formează.

S-a prezentat anterior utilizarea halogenurilor ca mediatori de reacție la epoxidarea olefinelor. Pentru realizarea acestui scop se pot utiliza mediatori legați polimeric. Astfel, o rășină schimbătoare de ioni în forma de bromură se poate utiliza la generarea epoxidizilor după transformarea electrochimică în hipobromit [164].

În cazul oxidării alcoolilor, mediatorul poli-4-vinil-piridină sub forma de hidrobromură, legat polimeric, este util la oxidarea selectivă a grupelor hidroxil secundare [165].

Tot din această clasă face parte oxidarea compușilor organici (alcooli saturați) în mediu bazic pe anodi de nichel. Pe suprafața electrodului se formează un strat de oxihidroxid de nichel(III), care constituie agentul de oxidare propriu-zis, în timpul polarizării anodice a electrodului [41, 64, 149]. Mecanismul de reacție este reprezentat de ec.(1.7) prezentată anterior.

Similar se poate considera electrodul de Pb/PbO₂ utilizat la oxidarea benzenului la p-benzochinonă. Mediatorul în acest caz este sistemul Pb²⁺/Pb⁴⁺, conform reacției (1.41) [166, 167].



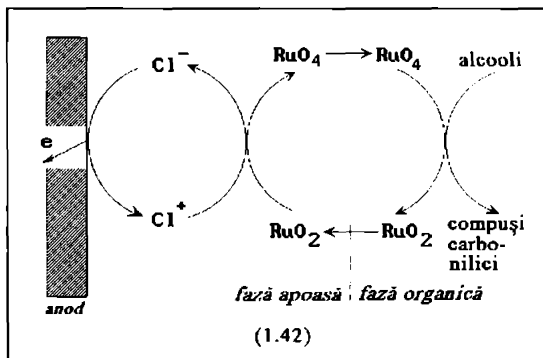
Suprafața electrodului se poate modifica și prin adatomii Pb, Bi, Tl, Sn, Cu, proprietățile electrochimice ale acestor straturi fiind evidențiate în reacții de oxidare ale acidului formic, formaldehidei, metanolului și a unor dioli [2].

1.2.2.7. REM utilizând sisteme mediatoare duble

Unii mediatori de reacție, prezentați în mare parte până acum, pot fi combinați în sisteme mediatoare duble care, de cele mai multe ori sunt mixte [1, 2, 37].

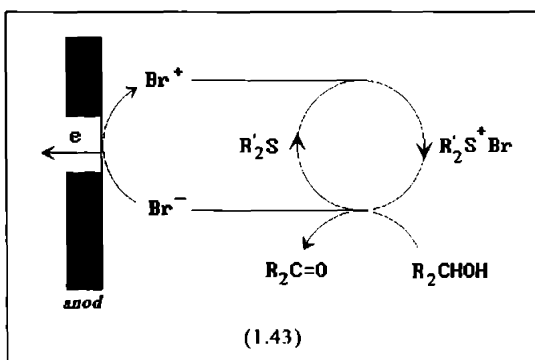
În cazul oxidării alcoolilor alifatici cu tetroxid de ruteniu generat electrochimic se mai utilizează și ioni de clorură care mediază formarea stării active de RuO_4 [79], ec.(1.42).

Similar se generează tetroxidul de osmiu cu ajutorul sistemului ferocianură-fericianură, mediator în reacția de oxidare a cetonelor la dioli [93].



Alcooldehidrogenaza este un mediator în reducerea compușilor carbonilici la alcooli. Regenerarea formei active a enzimei se poate realiza convenabil prin utilizarea unui al doilea mediator constituit din complecși de Rh(I) [1, 190].

Un alt exemplu de sistem mediator dublu mixt prin care se realizează o scădere considerabilă a potențialului electrodului îl constituie oxidarea alcoolilor la cetonile corespunzătoare în prezența Br^- și $\text{R}'_2\text{S}$, ec.(1.43) [2, 37, 129]. (v. și ec.(1.56))



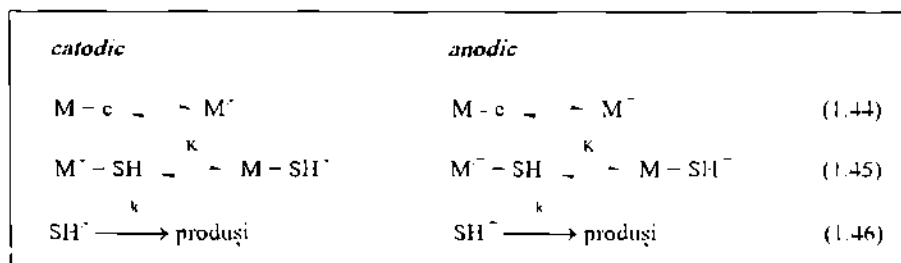
1.2.3. Clasificarea REM după criteriile de mecanism de reacție și după criteriile de reactivitate la electrod.

Până acum, REM au fost grupate după natura mediatorului utilizat, menționându-se la început și posibilitatea clasificării lor după mecanismul reacției cu substratul organic.

Conform mecanismului de acțiune a mediatorului, REM se pot clasifica în două grupe [1, 2, 37]:

- reacții electrochimice homomediatare și
- reacții electrochimice heteromediatare (chemomediatare).

1.2.3.1. Reacțiile electrochimice homomediatare cuprind aceeași categorie de reacții în care transferul de electron între mediatorul M și substratul S se realizează direct (omogen). Mediatorii implicați în astfel de procese sunt denumiți sisteme homomediatare [37] implicate în procese denumite cataliză redox, iar mecanismul de acțiune poate fi reprezentat prin secvențele de reacție (1.44)-(1.46) [1, 2, 37].



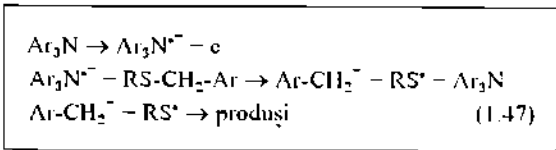
Deoarece potențialul la care decurge reacția (1.44) este mai mic decât potențialul standard de reducere sau oxidare a substratului SH, echilibrul (1.45) este deplasat spre stânga. Pentru ca procesul să se petreacă efectiv e nevoie ca ultima etapă (1.46) să decurgă rapid (v. și ec. (1.1)-(1.5)).

Față de electroлиза directă, REM ce decurge după acest mecanism prezintă o serie de avantaje:

- se poate evita pasivarea suprafeței electrodului,
- se elimină suprapotențialele, deoarece viteza de reacție este mare chiar dacă potențialul mediatorului este apropiat de potențialul standard al substratului, ec. (1.5),
- dacă etapa (1.45) e urmată de o reacție chimică rapidă și ireversibilă, potențialul mediatorului poate fi cu mai mult de 600 mV mai mic decât potențialul standard al substratului, ec. (1.4) și (1.5),
- numărul de electroni schimbați se poate controla prin alegerea catalizatorului redox.

În acest fel nu se realizează doar un câștig de energie, dar și selectivitatea poate fi mărită. Selectivitatea reacției în acest caz e determinată de diferențele de potențial între diferitele grupe funcționale ale substratului și mediator în combinație cu viteza reacției succesive respective.

Un exemplu tipic din această categorie îl constituie ruperea legăturii C-S utilizând tris(4-bromofenil)amina ca mediator organic [37], ec.(1.47), sau eliminarea grupelor carboxilat [16], ec.(1.38).



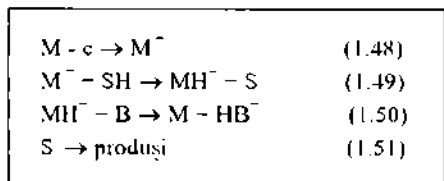
1.2.3.2. Reacțiile electrochimice heteromediatae (chemomediatae) cuprind acea categorie de REM în care transferul de electron nu se realizează direct între mediator și substrat, ci prin intermediul unei reacții chimice (de exemplu cedare de hidrogen). Procesele de acest tip au fost denumite cataliza chimică cu regenerare electrochimică [168], sistemele mediatoare implicate fiind denumite sisteme heteromediatoare [37].

Mecanismul de acțiune în acest caz poate fi reprezentat prin secvențele (1.48)-(1.51), pentru un proces de oxidare.

Prin acest tip de mecanism se obțin avantaje suplimentare față de tipul de REM anterior, cum ar fi:

- selectivitatea procesului e determinată de etapa chimică (1.49),

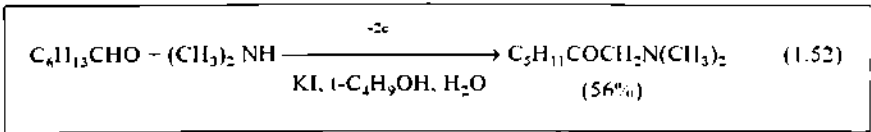
- deoarece etapa (1.49) nu e dependentă direct de potențial, se pot depăși diferențe de potențial chiar mai mari de 600 mV.



Problema ce apare este de a găsi reacția chimică succesivă care să redea mediatorul în forma electroactivă, regenerabilă electrochimic. Este cazul mai ales la agenții redox organometalici, când complexii metalici de obicei suporta un schimb de ligand după transferul de electron.

Cei mai utilizați mediatori din această categorie, pe lângă ionii metalelor tranziționale, sunt derivații halogenurilor, generați anodic, reacțiile acestora fiind descrise anterior în subcapitolul 1.2.2.3. Una din primele reacții de acest tip o constituie metoxilarea anodică a furanului în prezența ionilor de bromură, ec.(1.21).

O reacție deosebită din aceasta clasă o constituie cuplarea de aldehide cu aminoderivați în prezența KI, ec.(1.52) [169].



Reacțiile cu electrozi modificați au fost de asemenea incluse în aceasta clasă, de exemplu oxidarea alcoolilor alifatici la acizi carboxilici pe electrozi de nichel în mediu bazic (v. 1.2.2.6).

Pe lângă cele două tipuri de REM descrise, se pot realiza și REM duble sau, în general, multiple, care pot combina cele două tipuri prezentate anterior (v. 1.2.2.7). Pentru exemplul prezentat în ec. (1.43), ce descrie oxidarea alcoolilor la cetonile cores-

punzătoare în prezența Br^- și R_2S , se poate descrie mecanismul de REM dublă, conform ec.(1.53).

În cazul utilizării complexilor metalici, mecanismul 1 (homomediat) va fi un transfer de electron extern sferei de coordinație, în timp ce mecanismul 2 (heteromediat) reprezintă un transfer de electron interior acestei sfere.

Foarte interesantă este reducerea dibromociclopropanilor geminali cu complex de Cr(II) [170]. În DMF anhidră, cu electrogenerare și regenerare externă a Cr(II) , se obțin alene, printr-un mecanism de transfer de electron de sferă internă (mecanismul 2). Dacă reacția se realizează cu regenerare internă, după primul ciclu regenerativ, se mai formează doar monobromociclopropani. Explicația constă în faptul că complexul de Cr(III) , format după prima conversie, trebuie să fie diferit de complexul de Cr(III) -halogen-DMF utilizat inițial, de ex. datorită inserției unui alt ligand. Schimbul de ligand în astfel de complexe este lent de obicei. Cele prezentate sunt schematizate în fig. 1.8.

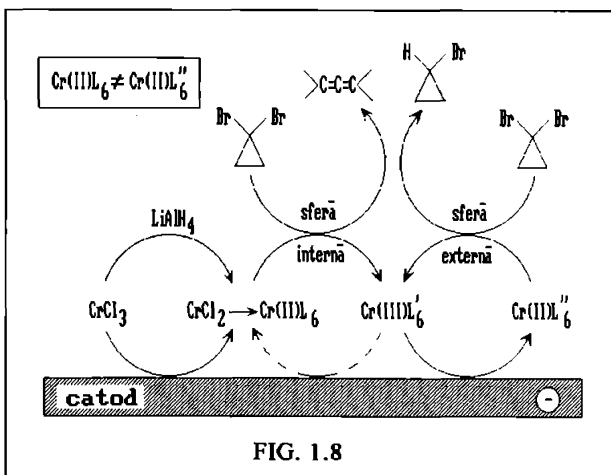
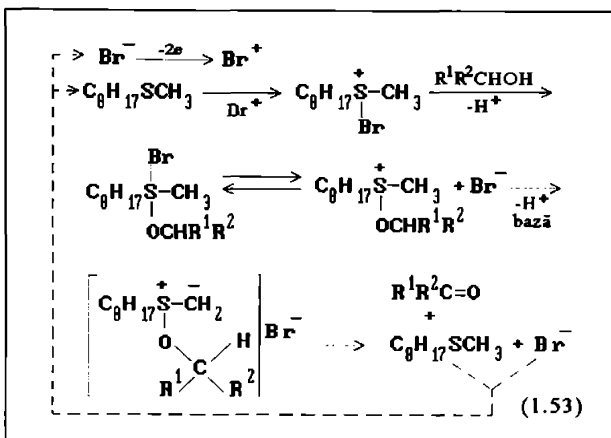


FIG. 1.8

Un alt criteriu de clasificare a REM și prezentat anterior (1.2.1.), diviza procesele mediate după modul de realizare în ansamblu a acestora în:

- 1) REM cu regenerare externă a mediatorului,
- 2) REM cu regenerare internă a mediatorului,
- 3) REM cu mediatorul fixat pe electrod.

Din punctul de vedere al substratului organic se pot ivi cel puțin două situații diferite, în funcție de reactivitatea substratului la electrod, cazuri importante mai ales pentru REM cu regenerare internă a mediatorului:

a) substratul organic nu reacționează direct la electrod pentru a da produsul urmărit, în condițiile de electroliză în care mediatorul reacționează.

b) substratul organic reacționează direct la electrod în condițiile menționate. În acest caz el poate da fie aceeași reacție ca și în prezența mediatorului, fie reacție diferită.

Din punctul de vedere al electrosintezei organice preparative, ultima clasificare pare mai importantă, reprezentând practic posibilitățile aplicării REM în domeniul menționat.

1.2.3.3. Reacțiile electrochimice mediate cu substrat organic inert din punct de vedere electrochimic.

Foarte frecvent, în sinteza electrochimică organică, se întâlnesc cazuri în care este nevoie de potențiale foarte pozitive sau foarte negative pentru realizarea transformării electrochimice a unui compus organic, sau cazuri în care substratul organic este inert din punct de vedere electrochimic în condițiile de reacție. Cauzele ce determină acest aspect (în, de cele mai multe ori, de fenomene cu caracter specific electrochimiei compușilor organici: fenomene de adsorbție, efecte sterice defavorabile, dezactivări prin efecte mezomere și inductive, etc.

Utilizarea unor suprapotențiale mari este, de cele mai multe ori, defavorabilă transformării compusului organic în maniera dorită putând să apară aspecte nedorite legate atât de calca de reacție pe care o va urma substratul organic, cât și de instabilitatea electrozilor și a mediului de reacție [37]. Pentru asemenea situații, dar mai ales pentru cazurile în care substratul organic este inert din punct de vedere electrochimic, utilizarea unor mediatorii de reacție care să favorizeze transformarea electrochimică a substratului organic devine obligatorie.

În cele ce urmează se vor aborda câteva probleme legate de reacțiile electrochimice mediate (REM) în care substratul organic este inert din punct de vedere electrochimic (REMSI), utilizarea mediatorilor de reacție constituind singura variantă posibilă pentru o transformare electrochimică, în sensul dorit, a substratului organic.

Modul specific de acțiune a mediatorului (problema abordată și anterior) face ca astfel de reacții electrochimice să decurgă în cel puțin două etape (figura 1.9). În prima etapă, descrisă de ecuația (1.54a), mediatorul în forma inactivă pentru reacția cu substratul organic (Med), reacționează la electrod generând forma activă pentru această reacție (Med*). În etapa a II-a, ec.(1.54b), Med* reacționează în soluție, sau chiar pe electrod, cu substratul organic (S) generând produsul (produșii) de reacție (P) și regenerând forma electrochimic activă a mediatorului, Med, urmând ca ciclul descris să fie reluat.

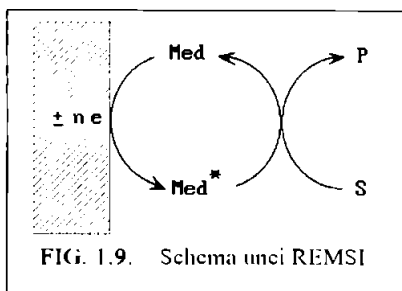
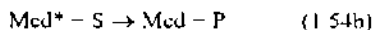
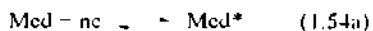


FIG. 1.9. Schema unui REMSI



În ceea ce privește reacția de electrod, a influenței componentilor soluției electrolizate, aceasta poate fi descrisă foarte sugestiv prin curbele de polarizare, care pentru un caz oarecare, tratat la modul general, sunt prezentate în figura 1.10. Curba 1

redă dependența curent-potențial pentru sistemul solvent-electrolit suport (electrolit). Potențialul la care reacționează electrolitul, ϵ_{el} , reprezintă limitarea domeniului de potențial accesibil pentru electrolitul în cauză. Prezența substratului organic electrochimic inert în electrolit nu va modifica alura curbei 1, înregistrându-se nici o creștere a curentului până la ϵ_{el} . Totuși, substratul organic ar putea influența reacția de electrod a electrolitului, de exemplu prin fenomene de adsorbție, curba 2. În

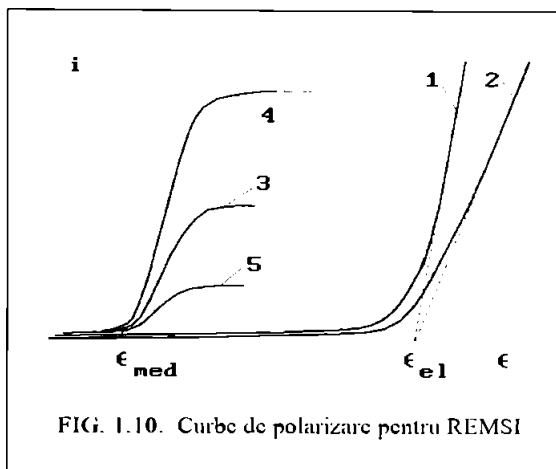


FIG. 1.10. Curbe de polarizare pentru REMSI

cazul în care în electrolit este prezent doar mediatorul de reacție în forma activă electrochimic, la un anumit potențial, ϵ_{med} , curentul crește (curba 3) ca urmare a reacției mediatorului la electrod. Dacă în electrolit, pe lângă mediator, se afla prezent și substratul organic, de obicei se observă o creștere a curentului limita corespunzător reacției mediatorului (curba 4) ca urmare a intensificării procesului de electrod prin consumarea mediatorului în reacția cu substratul organic și deci a depolarizării reacției mediatorului pe electrod (procesul (1.54a) este reversibil). Această creștere a curentului nu este obligatorie. Se pot ivi situații când curentul datorat reacției mediatorului scade în prezența substratului organic (curba 5), caz întâlnit, de exemplu, când substratul organic, sau produșii de reacție ai acestuia, blochează fizic suprafața electrodului. De asemenea trebuie menționat faptul că și ϵ_{med} poate fi influențat de prezența substratului organic sau a produșilor de reacție.

Un exemplu sugestiv în sensul celor prezentate mai sus, îl constituie reducerea electrochimică a carbobenzoxi-N-butilaminci (CBNBA) în prezența difenilului (DF) [2, 39], exemplu ilustrat prin curbele de polarizare prezentate în figura 1.11. După cum se poate observa în această figură, CBNBA nu reacționează singură la electrod (curba 2) în domeniul de potențial accesibil, limitat catodic de reacția la electrod a electrolitului (curba 1). DF se reduce la potențialul de semionda $\epsilon_{1/2} = -2,6$ V dând un curent limita i_2 (curba 3). În prezența CBNBA și a DF (curba 4) curentul crește brusc la potențialul de reacție al DF realizându-se un curent limita i_4 mult mai mare decât în cazul curbei 3.

Principalele cerințe pe care trebuie să le îndeplinească un sistem mediator pentru acest caz sunt:

- ambele stări redox trebuie să fie stabile din punct de vedere chimic (orice reacții secundare ce duc la compuși neregenerabili dezactivează rapid mediatorul).

- schimbul de electroni cu electrodul trebuie să fie rapid și reversibil, iar reacția cu substratul organic să fie rapidă și ireversibilă, în cazul cel mai favorabil (inhibarea reacțiilor de electrod sau reacții lente cu substratul organic duc la prelungirea timpului de reacție necesitând suprafețe electrodeice mari, timpi de recirculare mari, etc., deci costuri de producție mari),

- reacțiile redox cu alți compuși (solventul, produșii de reacție) trebuie să nu se producă sau să aibă o pondere cât mai mică comparativ cu procesul principal,

- mediatorul trebuie să fie suficient de solubil în electrolit (excepție făcând sistemele bifazice sau mediatorii fixați pe electrod).

Dintre avantajele principale pe care le aduce utilizarea unui sistem mediator, pot fi menționate:

- posibilitatea realizării electrochimice a unor reacții care, în absența mediatorului nu s-ar putea realiza,

- reducerea potențialului de electrod pentru o serie de reacții, având ca efect creșterea selectivității procesului și scăderea consumului de energie,

- creșterea productivității proceselor electrochimice, știut fiind că mediatorul reacționează, în general, mai rapid la electrod decât substratul organic,

- consum mic de reactant având ca rezultat evitarea deșeurilor poluante.

- simplitatea procesului și a controlului acestuia comparativ cu procesele chimice clasice.

Pentru reacții electrochimice având ca substrat organic dextranul 2000-5000, fracțiunea cu masa moleculară cea mai mică și ultima ce precipită în procesul de fabricare a dextranului, problema utilizării mediatorilor de reacție este deosebit de importantă și va fi tratată pe larg într-un capitol separat.

1.2.3.4. Reacțiile electrochimice mediate cu substrat organic activ din punct de vedere electrochimic.

În practica electrochimiei organice, se întâlnește adesea situația în care transferul direct de electroni între substratul organic și electrod se lovește de o serie de factori defavorizanti. Acești factori pot acționa la nivelul diferitelor etape ale procesului global:

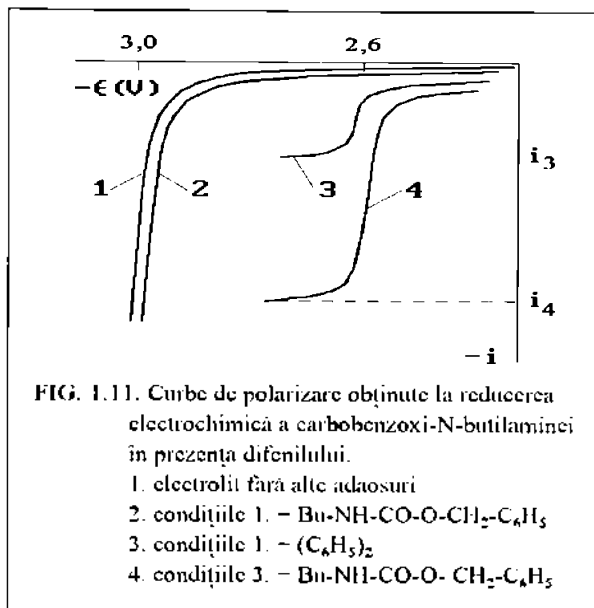


FIG. 1.11. Curbe de polarizare obținute la reducerea electrochimică a carbobenzoxi-N-butilamnei în prezența difenilului.

1. electrolit fără alte adaosuri

2. condițiile 1. - Bu-NH-CO-O-CH₂-C₆H₅

3. condițiile 1. - (C₆H₅)₂

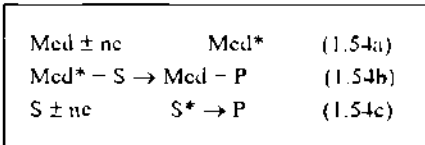
4. condițiile 3. - Bu-NH-CO-O-CH₂-C₆H₅

accesul la electrod, adsorbția, transferul de sarcină, reacții chimice la electrod, desorbția, transportul în soluție, etc.

Transferul de sarcină la electrod decurge heterogen și constituie o problemă incertă electrochimică. Etapa aceasta are loc cu viteză mare pentru un transfer simplu de electron, dar, în multe procese electrochimice această etapă este "inhibată", fiind necesare suprapotențiale mari pentru a obține densități de curenți mari. În aceste condiții, un mediator de reacție (catalizator redox) poate accelera reacția într-un mod convenabil și să micșoreze suprapotențialul. Se realizează astfel o reacție electrochimică mediata care combină o reacție electrochimică, deci de transfer heterogen (rapid) de electron, cu o un proces redox omogen [1]. Agentul redox reacționează omogen cu substratul organic în soluție, fiind regenerat în secvența următoare, în forma sa activă, la electrod.

Binecunoscut că, în funcție de potențialul electrodului, de celelalte condiții de lucru, reacția substratului organic direct pe electrod poate să decurgă concomitent cu reacția mediatorului (în cazul unui substrat organic electrochimic activ), dar, în general, ponderea acestei reacții devine mică, chiar neglijabilă, în prezența mediatorului.

Modul specific de acțiune a mediatorului face ca astfel de reacții electrochimice să decurgă în cel puțin două etape (figura 1.9). În prima etapă, descrisă de ecuația (1.54a), mediatorul în forma inactivă pentru reacția cu substratul organic (Med), reacționează la electrod generând forma activă pentru această reacție (Med^*). În etapa a II-a, ec.(1.54b), Med^* reacționează în soluție, sau chiar pe electrod, cu substratul organic (S) generând produsul (produșii) de reacție (P) și regenerând forma electrochimic activă a mediatorului, Med , urmând ca ciclul descris să fie reluat.



Pe lângă aceste reacții, este posibilă și transformarea substratului organic direct pe electrod, ec.(1.54c), realizându-se astfel reacțiile electrochimice mediate cu substrat organic activ electrochimic (REMSA).

În ceea ce privește reacția de electrod, a influenței componentelor soluției electrolizate, aceasta poate fi descrisă foarte sugestiv prin curbele de polarizare, care pentru un caz oarecare, tratat la modul general, sunt prezentate în figura 1.12. Curba 1 redă dependența curent-potențial pentru sistemul solvent-electrolit suport (electrolit). Potențialul de la care reacționează electrolitul, ϵ_{el} , reprezintă limita domeniului de potențial accesibil pentru electrolitul în cauză.

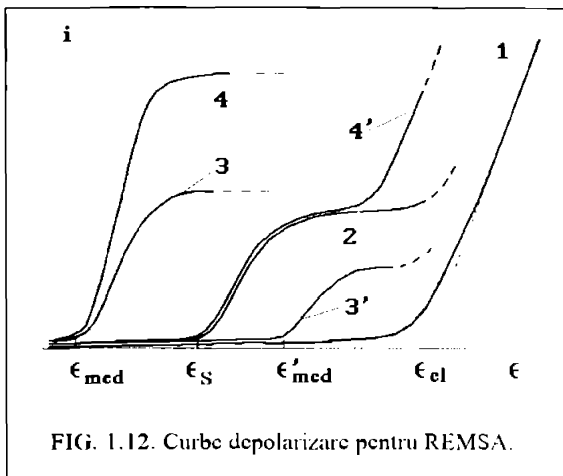


FIG. 1.12. Curbe depolarizare pentru REMSA.

Deoarece substratul organic este electrochimic activ, el va reacționa la un potențial corespunzător, ϵ_s , curba 2, cu o viteză ilustrată de densitatea de curent limită.

Considerând că în electrolit se află doar sistemul mediator în forma electrochimic activă, el va reacționa la potențialul ϵ_{med} , curentul limită obținut ilustrând de asemenea viteza de reacție a acestuia (curba 3).

Prezența ambelor sisteme electrochimic active, mediatorul și substratul organic, duce de regulă la o creștere mare a curentului limită pentru reacția mediatorului, curba 4, prin favorizarea regenerării formei electrochimic active a mediatorului chiar în zona electrodului, deci favorizarea procesului de electrod în care e implicat mediatorul (depolarizarea electrodului). De asemenea poate fi modificat și potențialul ϵ_{med} de prezența substratului organic (fig. 1.13).

Potențialul la care începe reacția mediatorului, ϵ_{med} , se poate situa, în unele cazuri, la valori mai pozitive pentru procese anodice, respectiv mai negative pentru procese catodice decât ϵ_s , curba 3' din fig.1.12, notat cu ϵ'_{med} . În acest caz, se observa ca în prezența ambilor depolarizanți în electrolit, curba 4', dependența curent-potențial respectă curba reactivității substratului organic, curba 2, dar la potențialul ϵ'_{med} curentul crește foarte mult, fiind favorizată reacția mediatorului pe electrod. Se obține astfel un efect de accelerare a procesului, ceea ce se reflectă în creșterea productivității procesului, dar și a selectivității acestuia.

Spre exemplificare considerăm reducerea electrochimică a vitaminei D₂ în prezența p-tolunitrilului, figura 1.13 [2, 38]. În absența sistemului redox mediator, vitamina D₂ prezintă o anumită undă de reducere, curba 1, la potențialul de semiundă $(\epsilon_{1/2})_1$. p-Tolunitrilul se reduce la potențiale mai puțin negative, $(\epsilon_{1/2})_2$, curba 2. În prezența acestui sistem mediator organic se observa o deplasare a potențialului de reducere a sistemului mixt spre valori mai puțin negative, $(\epsilon_{1/2})_3$, concomitent cu creșterea curentului la i_3 , curba 3.

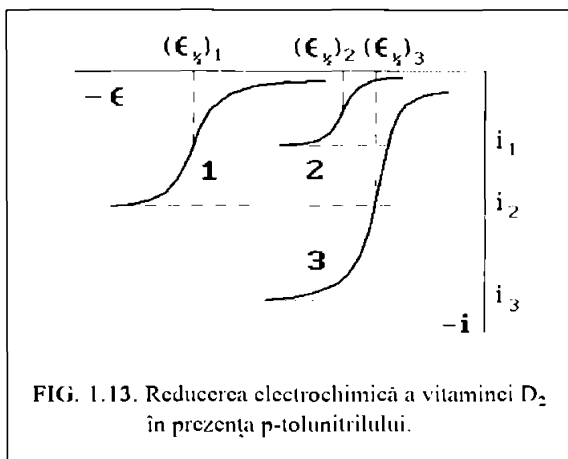


FIG. 1.13. Reducerea electrochimică a vitaminei D₂ în prezența p-tolunitrilului.

Principalele cerințe pe care trebuie să le îndeplinească un sistem mediator pentru acest caz și principalele avantaje aduse de utilizarea lui au fost prezentate anterior, pentru REMSI.

Am prezentat până acum câteva aspecte legate de reacțiile electroorganice mediate, cu scopul introducerii în acest domeniu atât de vast și în continuă dezvoltare și pentru pregătirea pentru partea experimentală.

În cele ce urmează se va aborda studiul oxidării electrochimice mediate a dextranului 2000-5000, (REMSI) și studiul reducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic (REMSA). Aceste două exemple au fost alese ca fiind sugestive pentru cele două tipuri de reacții menționate în clasificarea anterioară.

Capitolul 2

REACTII ELECTROORGANICE MEDIATE CU SUBSTRAT INERT

OXIDAREA DEXTRANULUI 2000-5000

2.1. Introducere

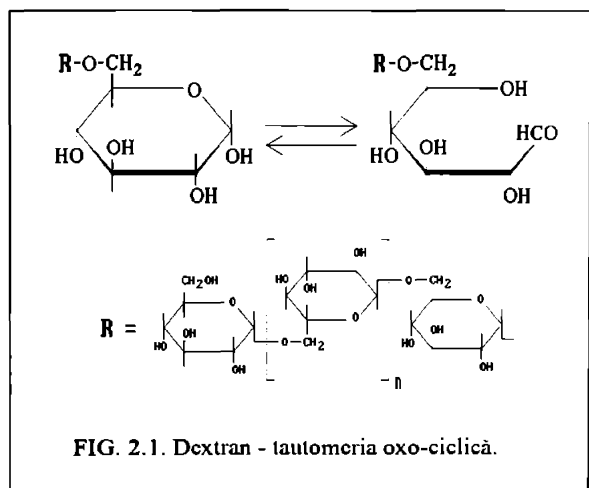
În capitolul anterior s-au prezentat pe larg atât importanța utilizării mediatorilor de reacție pentru reacții electroorganice care utilizează substraturi organice inerte, REMSI, cât și specificul acestor reacții, la modul general. În acest capitol se va aborda exemplul concret al oxidării dextranului 2000-5000 (masa moleculară) cu compuși halogenați generați electrochimic din halogenura respectivă. Vor fi prezentate rezultatele obținute prin studierea reacțiilor de electrod, a influenței parametrilor de electroliză, a unor tipuri diferite de celule de electroliză, obținând în final datele necesare elaborării unui proces tehnologic.

La început, se impune prezentarea pe scurt a substratului organic, a specificului acestuia, precum și a câtorva probleme utile legate mai ales de partea experimentală a lucrării.

Dextranul este un compus polizaharidic format din resturi de glucoză legate prin legături 1-6- α -glicozidice (figura 2.1). Restul de glucoză terminal, cu un hidroxil glicozidic liber, pus în evidență în figura 2.1, prezintă tautomerie oxo-ciclică tipică pentru acest tip de compuși, forma ciclică semiacetalică fiind în echilibru cu forma carbonilică aciclică. În structura dextranului mai pot apărea și catene laterale, constituite dintr-un rest de glucoză fixat pe catena principală.

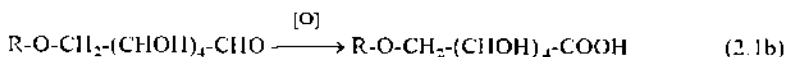
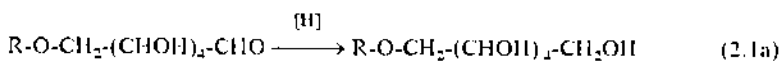
Restul de glucoză menționat mai sus, conferă dextranului caracter reducător, care este cu atât mai important cu cât masa moleculară a dextranului este mai mică.

Principalele utilizări ale dextranului sunt în domeniul



farmacologic, fiind utilizat ca înlocuitor de plasmă sanguină sau ca purtător de principii active (de exemplu, complexul cu $\text{Fe}(\text{OH})_3$ este utilizat pentru corectarea deficiențelor de fier la om și animale).

În cazul utilizării dextranului 2000-5000 în scop clinic, se impune diminuarea capacității reducătoare a acestuia pentru a evita apariția unor reacții nedorite în organism. Aceasta s-ar putea realiza prin reducerea sau oxidarea grupării carbonilice răspunzătoare pentru acest neajuns (c. 2.1a, resp. 2.1b).



Reducerea dextranului la alcoolul polihidroxilic corespunzător se poate realiza prin hidrogenare catalitică folosind nichel Raney și hidrogen sub presiune [171]. O altă variantă de reducere utilizează amalgam de sodiu [172].

Oxidarea dextranului se poate realiza cu brom în prezența de borat ca tampon [173]. Utilizarea unor agenți de oxidare puternici, cum ar fi ionul periodat [69, 70] duce la ruperea ciclurilor de glucoză cu generarea unor noi grupe carbonilice, ceea ce împune oxidarea cu brom după oxidarea cu periodat pentru a obține acizi policarboxilici ai dextranului, compuși cu foarte bune proprietăți de complexare a fierului [174].

Aceste procedee pur chimice de reducere sau de oxidare necesită reactanți în cantități mari, condiții de operare de multe ori dificile, operații de purificare laborioase pentru obținerea unui produs final corespunzător.

Procedeele electrochimice care utilizează mediatori de reacție prezintă avantaje nete legate de consumul redus de reactanți, condiții de operare blânde și separarea ușoară a produsului.

Dextranul poate fi oxidat electrochimic cu brom generat anodic din bromura, reacția decurgând în prezența carbonatului de calciu [174].

În cadrul studiului ce urmează, am realizat oxidarea electrochimică a dextranului 2000-5000 utilizând ca sistem mediator iod/iodura sau brom/bromura, unele rezultate obținute fiind publicate [195-200]. S-a umărit investigarea mecanismului acestor reacții pentru înțelegerea modului în care condițiile de operare influențează procesul, cu scopul determinării variantelor optime de lucru. Finalitatea practică a acestor studii constă în posibilitatea eliminării neajunsurilor datorate capacității reducătoare a dextranului 2000-5000, în cazul utilizării acestuia în medicație ca atare. Totodată, e necesar ca eliminarea sau diminuarea caracterului reducător să se realizeze astfel încât produsul obținut să nu fie impurificat, mai ales cu substanțe nocive organismului.

2.1.1. Exprimarea și determinarea capacității reducătoare a dextranului

Puterea reducătoare a dextranului s-a exprimat, conform uzanțelor din domeniu, printr-un conținut ipotetic de glucoză și s-a determinat prin reacția cu iod în exces, în soluție tampon (carbonat de sodiu și iodură de potasiu) și reținerea excesului de iod cu tiosulfat, în mediu acid.

Pentru aceasta se iau 3 ml soluție cu dextran (sau 0,5 g dextran solid) care se tratează cu 10 ml soluție tampon (soluție apoasă de 143 g $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ și 40 g KI la 1000 ml) și cu 10 ml soluție iod-iodură 0,1 N. Se lasă la întuneric proba 30 min. într-un pahar Erlenmayer cu șlif. închis, după care se acidulează proba cu 15 ml HCl 10% și se titrează excesul de iod cu tiosulfat 0,1 N în prezență de amidon. La fel se procedează cu o probă martor, fără dextran.

Caracterul reducător al dextranului se calculează cu relația (2.2a) pentru soluții de dextran și cu relația (2.2b) pentru dextran solid.

$$\%(\text{il}) = \frac{(V_m - V_p) \cdot 90,1}{m \cdot c} \quad (2.2a)$$

$$\%(\text{il}) = \frac{(V_m - V_p) \cdot 90,1}{D \cdot 100} \quad (2.2b)$$

în care: V_m - volumul de tiosulfat folosit la titrarea probei martor (ml),

V_p - volumul de tiosulfat folosit la titrarea probei (ml),

m - volumul soluției de dextran luat în lucru (ml),

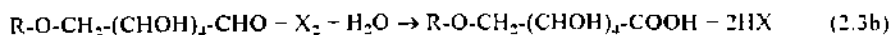
c - concentrația dextranului în soluție (%), ($d \approx 1$),

D - cantitatea de dextran în proba analizată.

Observație: în cazul analizării soluției cu dextran care a fost deja electrolizată, V_p se stabilește ținând seama și de volumul de tiosulfat consumat de oxidantul existent în proba analizată și care se determină separat printr-o titrare imediată a probei cu tiosulfat, după o prealabilă acidulare cu acid clorhidric 10%.

2.1.2. Determinarea cantității de electricitate teoretic necesară

La determinarea cantității de electricitate necesară teoretic pentru eliminarea totală a caracterului reducător, se ține seama de capacitatea reducătoare inițială a dextranului și de cantitatea de dextran folosită (deci a cantității echivalente de glucoză introdusă în soluție). Considerând capacitatea reducătoare inițială de 8% glucoză ($M=180$), iar pentru generarea electrochimică a halogenului necesar oxidării unui mol de glucoză într-o reacție cantitativă, conform reacțiilor (2.3a,b), e nevoie de 2•96500 C, se poate determina cantitatea de electricitate teoretic necesară, cf. ec.(2.4).



$$Q_T = g_{Dx} \cdot \frac{8}{100} \cdot \frac{2 \cdot 96500}{180} = 85,5 \cdot g_{Dx} \quad (2.4)$$

unde: X - halogen (I sau Br),

R - rest dextran.

g_{Dx} - cantitatea de dextran conținută în soluția supusa electrolizei (g).

2.1.3. Separarea și purificarea produsului de reacție.

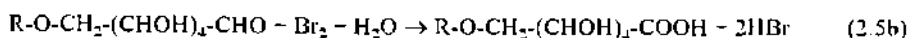
Pentru separarea produsului de oxidare, soluția electrolizată s-a neutralizat cu HCl 10% până la pH sub 7, după care s-a precipitat produsul cu etanol. Precipitatul obținut s-a spălat cu etanol de mai multe ori și apoi s-a dizolvat în puțină apă caldă, s-a reprecipitat cu etanol și s-a filtrat. Dextranul oxidat s-a spălat cu etanol pe filtru, s-a uscat în etuva la 60°C și s-a analizat.

2.1.4. Utilizarea sistemelor redox brom-bromură și iod-iodură la electrooxidarea zaharidelor.

Bromul generat electrochimic este adesea utilizat pentru oxidarea zaharidelor la acizi carboxilici. Reacția este deosebit de importantă deoarece prin oxidare direct pe electrod, de obicei se rup moleculele zaharidelor, ceea ce nu se întâmplă în prezența ionului bromură în electrolit, sistemul având și rol de tampon de potențial. În acest fel, se realizează, pe de o parte, oxidarea selectivă și rapidă a zaharidelor la acizi carboxilici în masa de soluție (foarte avantajos datorită măștilor moleculare mari ale acestor compuși), iar, pe de altă parte, nu se produce distrugerea anodică a zaharidelor, deoarece potențialul anodic nu ajunge la valori suficient de pozitive pentru a se realiza acest lucru, el fiind stabilizat la valoarea corespunzătoare oxidării ionului bromură. În multe cazuri, mai ales în situații în care suprapotențialul de degajare a oxigenului are valori mici, rolul de tampon de potențial al mediatorului devine mai puțin important, potențialul electrodului neputând crește la valori ce ar permite distrugerea substratului organic, dar este evident în acest caz, că rolul mediatorului este esențial, fără el neputându-se realiza oxidarea dorită.

Modul de lucru consacrat pentru aceste oxidări, constă în dizolvarea zaharidelor în apă, adăugarea la această soluție a unei cantități de bromură solubilă ce reprezintă aproximativ 1/10 din cantitatea teoretică față de zaharid, introducerea unei suspensii de hidroxid de calciu, hidroxid de magneziu, carbonat de calciu, carbonat de magneziu sau alte baze și electrolizarea amestecului [51]. Anozii trebuie să fie insolubili, iar pentru catozi se pot utiliza metale obișnuite sau electrozi din carbon. Nu este necesară introducerea unei diafragme și este preferabil ca electrolitul să fie agitat, mai ales în cazul folosirii unor baze greu solubile în apă. După trecerea cantității de electricitate teoretic necesare, se întrerupe electroliza, se filtrează soluția și după concentrare se trece la cristalizare. Produsul obținut conține doar urme de agent de oxidare și la o recristalizare, acestea dispar complet. Soluțiile nune se pot folosi de mai multe ori la electroliza după ajustarea concentrațiilor componentelor la valorile prescrise. După acumularea în cantități mari a produsilor de degradare, aceste soluții trebuie înlocuite cu altele proaspete. Cantitatea de bromură ce se introduce în soluția de electroliza trebuie corelată cu densitatea de curent și concentrația zaharidelor.

În cazul utilizării dextranului ca substrat organic, reacțiile principale sunt prezentate simplificat în ecuațiile (2.5a) și (2.5b), unde R = rest de dextran:



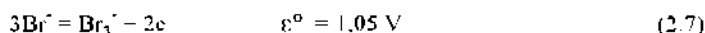
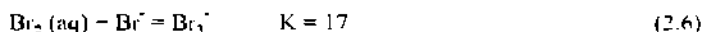
În prima etapă, are loc generarea anodică a agentului de oxidare, bromul, care reacționează apoi, omogen în masa de electrolit cu dextranul oxidându-l și trecând din nou în forma redusă, care se va oxida anodic, ciclul reluându-se.

Potențialul standard al sistemului redox brom-bromura este $\varepsilon^\circ_{2\text{Br}^-/\text{Br}_2} = 1.087 \text{ V}$ [215].

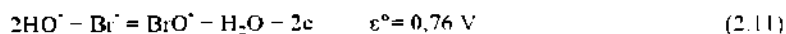
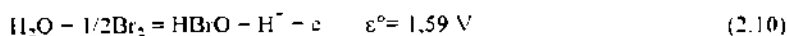
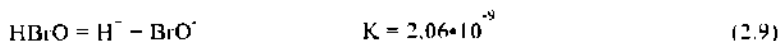
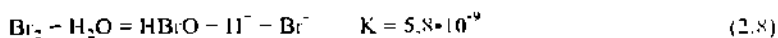
Deoarece reacția de oxidare a dextranului decurge în mediu apos, este important de trecut în revistă posibilitățile de reacție ale bromului în soluție apoasă [201].

Sistemul brom-bromura este reversibil, iar viteza de oxidare a ionului bromura este foarte mare. Potențialul reversibil al descărcării ionului bromura fiind mai mic decât cel al ionului clorura, iar suprapotențialul descărcării anodice a bromului fiind de câteva ori mai mic decât cel corespunzător clorului, prezența ionului clorura în mediul de reacție nu deranjează generarea bromului, lucru foarte important pentru stabilirea fondului electrolitic pentru oxidarea dextranului, mai ales că în procesul de producție, dextranul rezulta în soluții ce conțin clorura de sodiu.

În prezența de bromura, bromul se transformă în tribromura, ec.(2.6), potențialul standard al sistemului Br_2/Br^- fiind prezentat în ecuația (2.7); la concentrații mari se obține pentabromura, Br_5^- ($K = 0,055$).



Bromul reacționează cu apa și formează acidul hipobromos, având potențialele standard prezentate în ecuațiile corespunzătoare de mai jos, ec. (2.8)-(2.11).

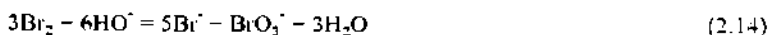


Acidul hipobromos se poate obține doar în concentrații mici pe calea hidrolizei bromului. La lumină, ionul BrO^- disproporționează în bromură și bromat, dar la întuneric este stabil.

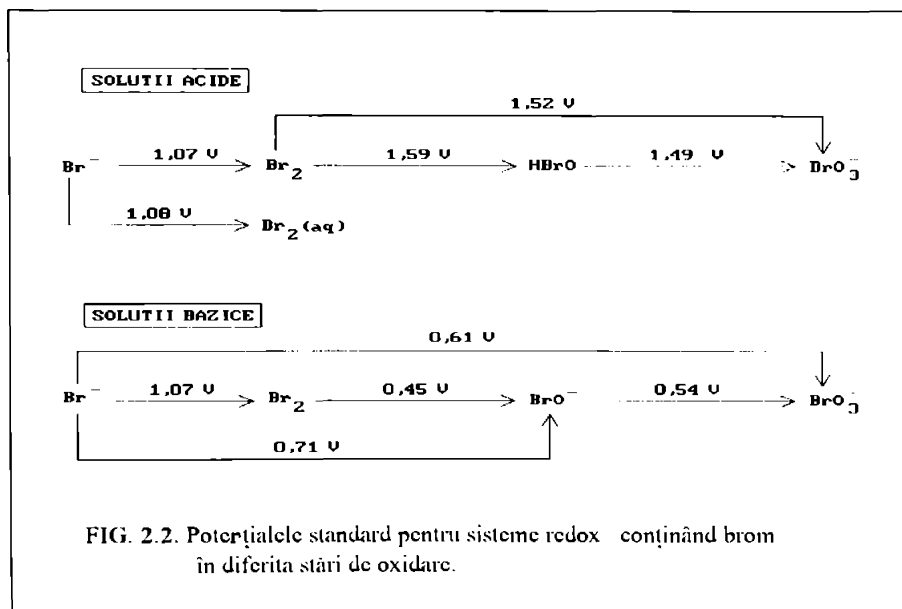
Un compus în care bromul are o stare de oxidare mai mare și care poate apărea în sistem, este bromatul, potențialele standard pentru mediul acid și bazic fiind prezentate în ec.(2.12) respectiv (2.13).



Din datele termodinamice rezultă că în mediul alcalin decurge ușor reacția (2.14), iar în mediu acid, reacția (2.15). Primul stadiu al reacției (2.14) îl constituie hidroliza bromului, cc.(2.16), urmată de reacția rapidă de disproporționare (2.17).

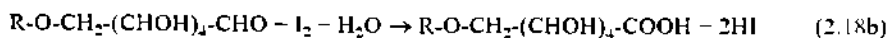


În schema prezentată în figura 2.2 sunt reunite potențialele standard ale sistemelor conținând compuși ai bromului în diferite stări de oxidare.



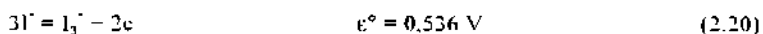
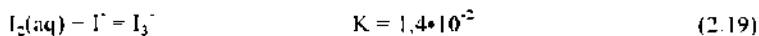
Comparativ cu bromul, iodul reprezintă un agent de oxidare mai blând și în reacția cu dextranul, se manifestă mai selectiv, gradul de eliminare a capacității reductoare a dextranului fiind mai mare, după cum se va vedea în continuare.

Reacția de generare electrochimică a iodului din iodură, precum și oxidarea dextranului cu acesta, sunt prezentate în ecuațiile (2.18a, b).

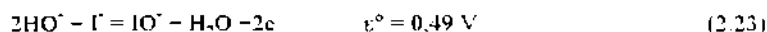
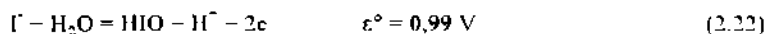
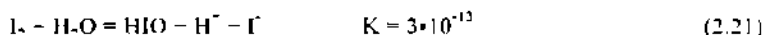


Potențialul standard al sistemului redox iod-iodură este $\epsilon^\circ_{2I^-/I_2} = 0,5355 \text{ V}$ [215]. Deci, iodul nu este un oxidant puternic, dar reacțiile la care participă decurg rapid de obicei, corespunzător unei energii scăzute de activare a reacției. Câteva din posibilitățile de reacție ale iodului în soluție apoasă sunt menționate în continuare [201], fiind importante pentru studiul reacției (2.18).

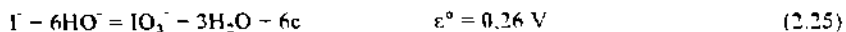
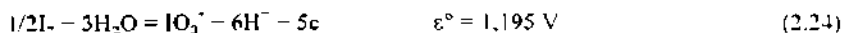
În prezența iodurii, iodul trece în triiodura, cc.(2.19) cu potențialul standard corespunzător menționat în cc.(2.20).



În soluții apoase, iodul trece în hipoiodit, cc.(2.21), potențialul standard pentru sistemul redox iod-hipoiodit fiind prezentat în ecuațiile (2.22) și (2.23) pentru mediu acid, respectiv bazic.



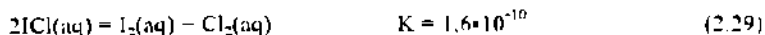
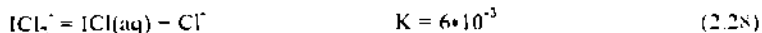
Potențialele standard pentru sistemele redox cu iodat sunt prezentate în cc. (2.24) și (2.25) pentru mediu acid, respectiv bazic.



Din valorile entalpiilor libere standard, rezulta ca iodatul nu disproporționează. În soluții bazice, acidul hipoiodos și hipoioditul pot însă disproporționa. cc. (2.26), (2.27).

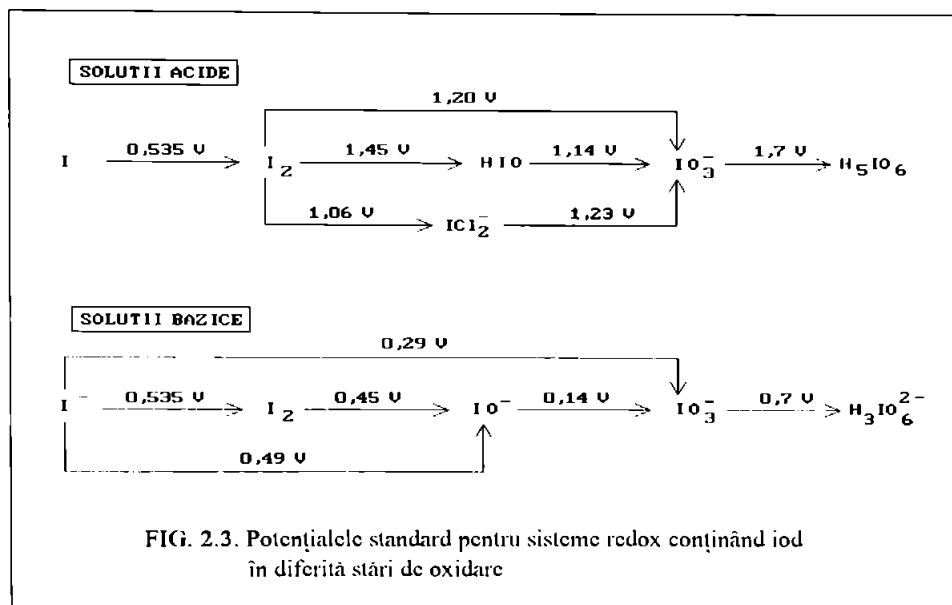


Acidul hipoiodos tratat cu acid clorhidric formează clorura de iod (2.28-29).





În figura 2.3 este prezentată schema de reacție pentru compuși conținând iod în diferite stări de oxidare, împreună cu potențialele standard corespunzătoare.



2.2. Studiul reacțiilor de electrod

2.2.1. Studii de voltametrie

2.2.1.1. Principiul metodei

Deoarece nu constituie obiectul lucrării și deoarece este metoda cea mai cunoscută de investigare a reacțiilor de electrod, acest aspect va fi tratat doar vag.

În metoda voltametricii cu balcaj de potențial, se aplica o tensiune variabilă de la o sursă externă între electrodul de lucru și electrodul auxiliar, astfel ca potențialul electrodului de lucru se modifică în timp, după un semnal prestabilit (de obicei liniar cu o pantă corespunzătoare vitezei de polarizare) și se înregistrează curentul ce trece prin interfața electrod-electrolit. Potențialul electrodului de lucru se controlează cu un electrod de referință.

Aceste operații se realizează în mod obișnuit automat, cu ajutorul unui potențiostat.

Reprezentând grafic (înregistrând) curentul (densitatea de curent) în funcție de potențialul electrodului de lucru, se obțin curbele de polarizare, care oferă informații

deosebit de utile legate de reacția de electrod (dacă substratul reacționează la electrod în domeniul studiat, potențialul la care reacționează, mărimea curentului corespunzător, domeniul de potențial accesibil pentru un anumit sistem solvent - electrolit suport, etc).

Curbele de polarizare se înregistrează de obicei automat, cu ajutorul unui înregistrator prezent în circuit.

2.2.1.2. Aparatură, materiale de bază, reactanți, celula de electroliza

Aparatura utilizată pentru trasarea curbelor de polarizare a fost în principal de tip TACUSSEL.

Reactanții utilizați au fost de tip p.a. cu excepția dextranului care a fost produs de Întreprinderea de Medicamente București.

Reacția de oxidare electrochimică mediata a dextranului s-a studiat utilizând electrozi din grafit. S-a recurs la acest material atât datorita stabilității sale pentru acest tip de reacții, accesibilității sale, cât și pentru evitarea impurificării produsului finit cu compuși nocivi generați din masa anodului. Eventualele particule de grafit ce s-ar desprinde de pe electrod pot fi ușor eliminate prin filtrare.

Celula de electroliza folosită în determinările de voltametrie, este prezentată în figura 2.4. Ea constă dintr-un vas de sticlă (1) prevăzut cu agitator magnetic (2), frita (3) între compartimentele electrodice, anod din grafit (4) aflat în compartimentul anodic (5) și catod de platină (6) aflat în compartimentul catodic (7). Ca electrod de referință s-a utilizat un electrod saturat de calomel (8), realizându-se contactul electric cu soluția din compartimentul anodic prin intermediul tubului (9), subțiat la capatul inferior. Temperatura s-a controlat cu ajutorul mantalei de încălzire (10) legate la un termostat.

2.2.1.3. Testarea reactivității dextranului.

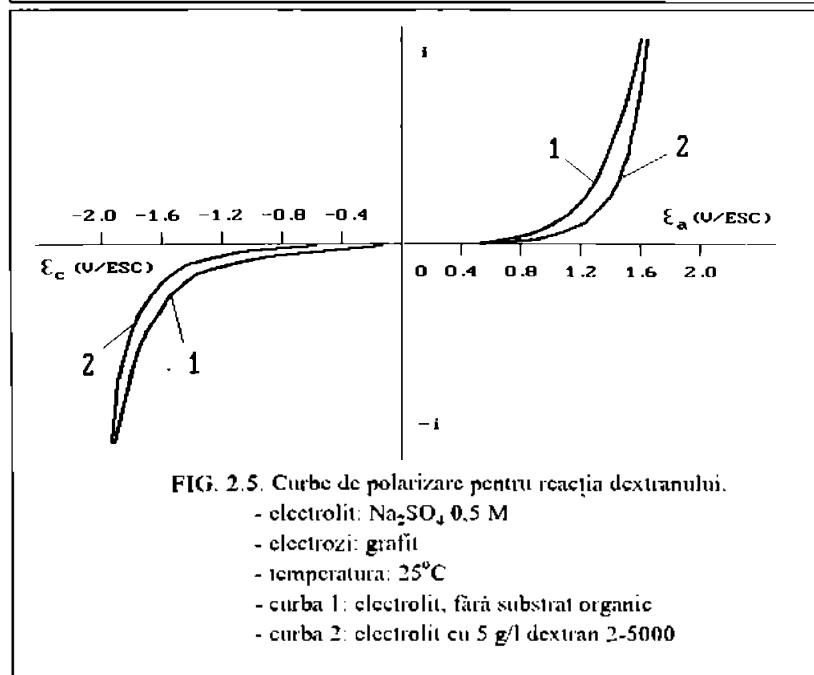
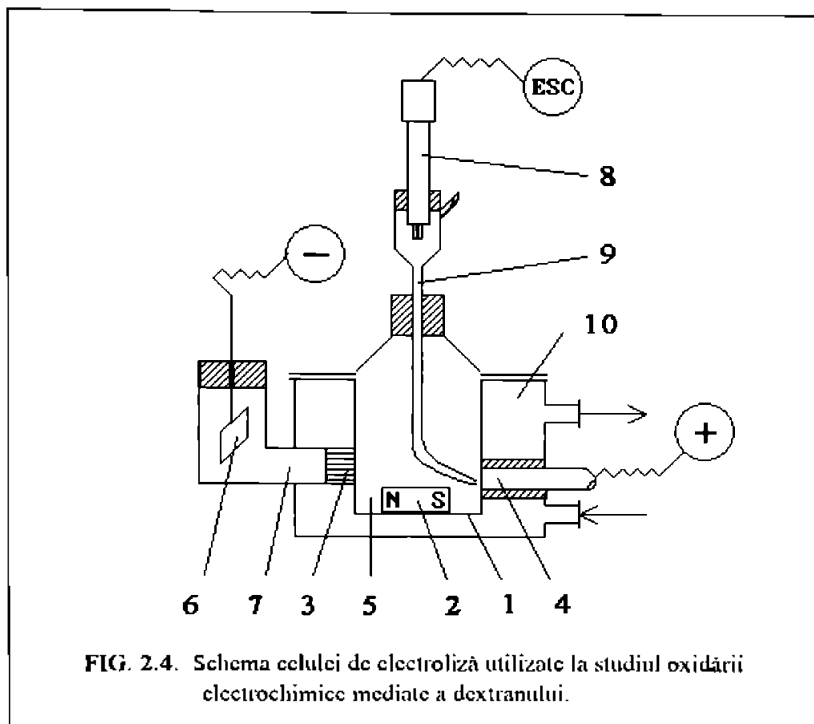
Reactivitatea la electrod a dextranului a fost testată, la început, în soluție de Na_2SO_4 0,5 M, trasând atât curbele anodice cât și curbele catodice (fig. 2.5).

Singurul efect observabil pe curbele de polarizare în prezența dextranului, este acela al unor deplasări mici ale acestor curbe spre valori mai pozitive a ramurii anodice, respectiv spre valori mai negative a ramurii catodice. Aceasta ne face să presupunem ca dextranul nu reacționează pe electrod, dar se adsorbe, influențând astfel reacțiile de descompunere a electrolitului (anodic: degajarea oxigenului, catodic: degajarea hidrogenului).

Aceste aspecte au fost verificate prin observarea efectului prezenței dextranului asupra densității de curent limita pentru descărcarea ionului halogenura (scade cu creșterea concentrației dextranului) și prin electroliza în regim intensiostatic atât pentru mediu neutru (Na_2SO_4 aq.), cât și acid (H_2SO_4 , HCl , aq.), capacitatea reducătoare inițială a dextranului rămânând nemodificată, după cum se va vedea într-o altă secțiune a lucrării.

2.2.1.4. Influența dextranului asupra reacției de electrod pentru sistemul iod-iodură.

După cum s-a prezentat în ecuațiile de reacție (2.3), prima etapa a oxidării electrochimice a dextranului constă în generarea anodică a agentului de oxidare, iodul (2.18a).



Deoarece ionul Cl^- nu deranjează acest proces de electrod, s-a utilizat KCl ca electrolit suport, ținând seama și de faptul că în procesul de fabricație a dextranului, soluția finală a acestuia conține ioni clorură în cantități apreciabile.

Pentru studiul reacției de generare a agentului de oxidare, ec. (2.18a), s-au trasat curbe de polarizare folosind ca sistem solvent - electrolit suport o soluție apoasă de KCl 1M, la diferite concentrații de KI (fig. 2.6). Potențialul de oxidare al iodurii la iod are valoarea $\varepsilon_{2I/I_2} = 0,57 \text{ V}$, foarte aproape de valoarea de echilibru $\varepsilon^{\circ}_{2I/I_2} = 0,53 \text{ V}$. Peste potențialul de aprox. $0,7 \text{ V(ESC)}$ apar paliere de oxidare suplimentare pe curbele de polarizare (nereprezentate în figură), datorită oxidării iodului la compuși în care acesta se află în stări de oxidare superioare.

Prin adăugarea dextranului la electrolit, curentul limită (proporțional cu concentrația Γ) scade odată cu creșterea concentrației dextranului (figura 2.7, curbele 2-5), datorită adsorbției acestuia din urmă la electrod.

Prin corelarea densității de curent limită cu concentrația KI și cu concentrația dextranului, se obține graficul din figura 2.8.

Aceleași determinări s-au efectuat utilizând ca electrolit suport NaCl 0,1 M, rezultatele obținute fiind prezentate în figurile 2.9-2.11.

Curbele de polarizare din figurile menționate mai sus nu cuprind picurile de oxidare de la potențiale mai mari. În fig. 2.12 și 2.13 sunt prezentate complet aceste curbe împreună cu condi-

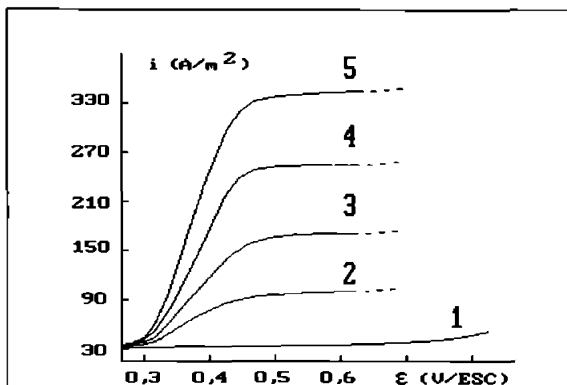


FIG. 2.6. Curbe de polarizare pentru oxidarea I^- pe anod de grafit.
- electrolit: KCl 1M(aq)
- temperatura: 20°C ; v_p : 300 mV/min
- conc. KI (M): 1- zero; 2- $8 \cdot 10^{-3}$;
3- $16 \cdot 10^{-3}$; 4- $24 \cdot 10^{-3}$; 5- $32 \cdot 10^{-3}$

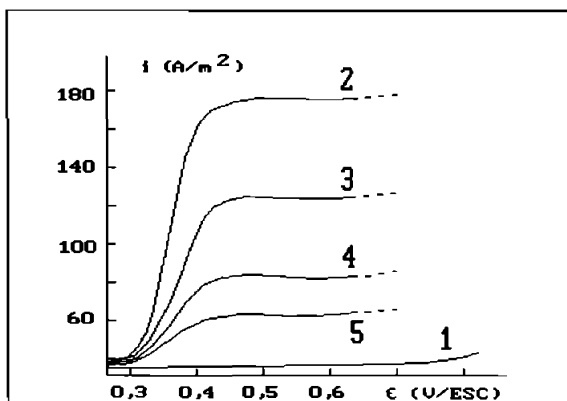


FIG. 2.7. Influența concentrației dextranului asupra reacției anodice a ionului I^- .
- anod: grafit; - electrolit: KCl 1M(aq)
- v_p : 300 mV/min ; - temperatura: 25°C
- conc. KI (M): 1- zero; 2- $5 \cdot 20 \cdot 10^{-3}$;
- conc. dextran (g/l): 1, 2- zero; 3- 50;
4- 100; 5- 150

țiile în care au fost obținute, remarcându-se diferitele etape de reacție pe electrod la potențiale diferite. De asemenea se observă și influența electrolitului suport asupra picurilor de oxidare. Diferențele ce apar între curbele din fig. 2.12 și 2.13 se datorează anionilor electrolitului suport, respectiv SO_4^{2-} și Cl^- .

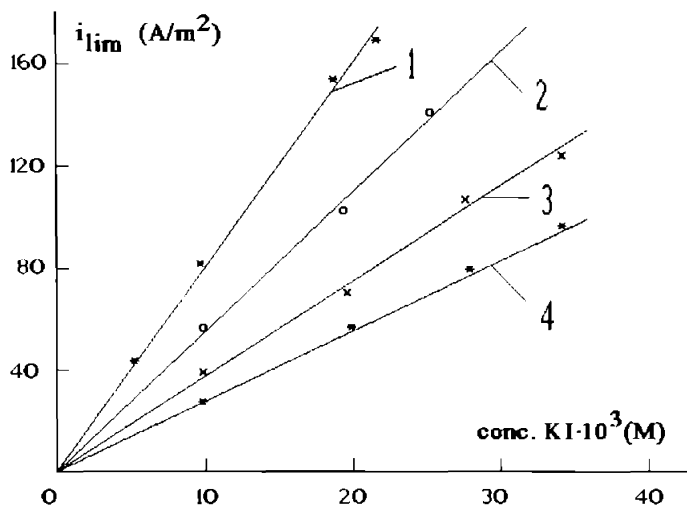


FIG. 2.8. Influența concentrației dextransului asupra densității de curent limită pentru reacția anodică a I^- pe grafit, în $\text{KCl } 1\text{M}(\text{aq})$.
 - v_p : 300 mV/min, temperatura: 25°C
 - conc. dextran (g/l): 1- zero; 2- 50; 3- 100; 4- 150

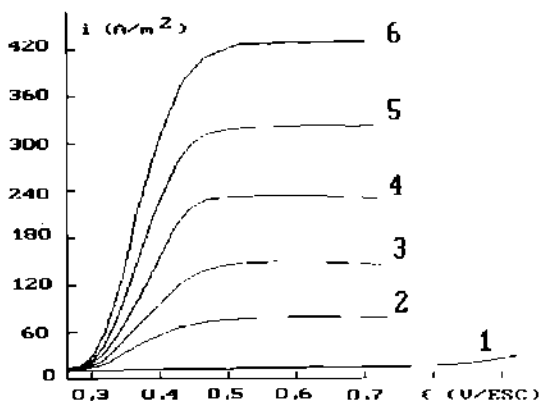


FIG. 2.9. Curbe de polarizare pentru oxidarea I^- pe anod de grafit, în $\text{NaCl } 0,1\text{M}(\text{aq})$
 - v_p : 300 mV/min, temperatura: 25°C
 - conc. KI (M): 1- zero; 2- $16 \cdot 10^{-3}$; 3- $32 \cdot 10^{-3}$; 4- $48 \cdot 10^{-3}$; 5- $64 \cdot 10^{-3}$; 6- $80 \cdot 10^{-3}$

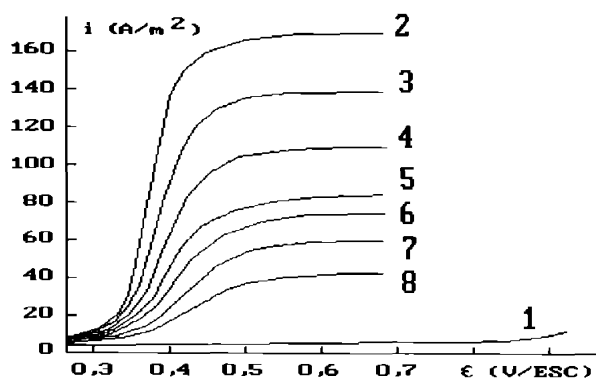


FIG. 2.10. Influența concentrației dextransului asupra reacției anodice a ionului I⁻ pe grafit
 - electrolit: NaCl 0,1M (aq)
 - v_p : 300 mV/min, temperatura: 25°C
 - conc. KI (M): 1- zero; 2-8- $50 \cdot 10^{-3}$
 - conc.dextran (g/l): 1,2- zero; 3- 50; 4- 100; 5- 150; 6- 200; 7- 250; 8- 300

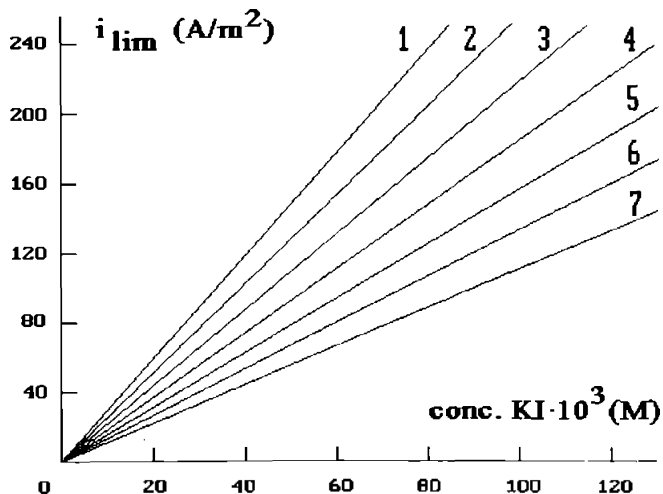


FIG. 2.11. Influența concentrației dextransului asupra densității de curent limită pentru reacția anodică a I⁻ pe grafit, în NaCl 0,1M (aq)
 - v_p : 300 mV/min, temperatura: 25°C
 - conc.dextran (g/l): 1- zero; 2- 50; 3- 100; 4- 150; 5- 200; 6- 250; 7- 300

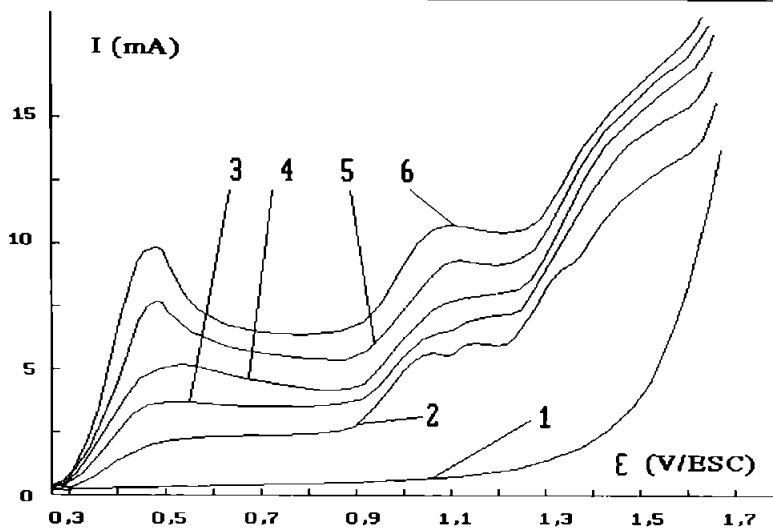


FIG. 2.12. Curbe de polarizare pentru oxidarea I^- pe anod de grafit.

- electrolit: Na_2SO_4 1M (aq)

- temperatura: $20^\circ C$; v_p : 300 mV/min; S_a : $0,2 \text{ cm}^2$

- conc. KI (M): 1- zero; 2- $8 \cdot 10^{-3}$; 3- $16 \cdot 10^{-3}$; 4- $24 \cdot 10^{-3}$; 5- $50 \cdot 10^{-3}$; 6- $100 \cdot 10^{-3}$

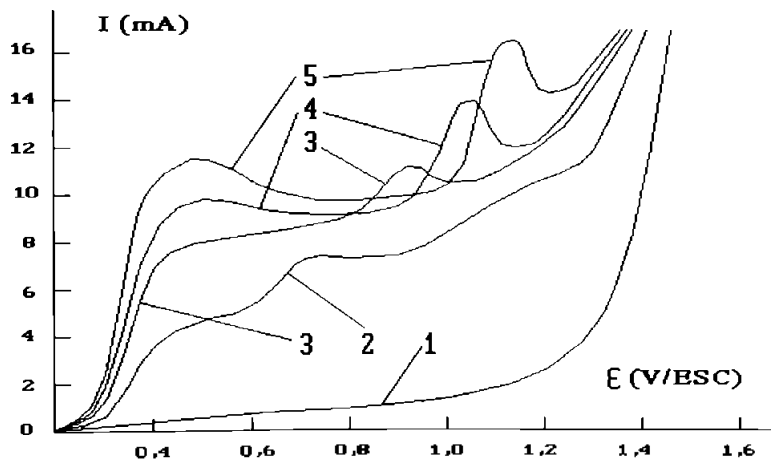


FIG. 2.13. Curbe de polarizare pentru oxidarea I^- pe anod de grafit.

- electrolit: KCl 1M (aq);

- temperatura: $20^\circ C$; v_p : 300 mV/min; S_a : $0,2 \text{ cm}^2$

- conc. KI (M): 1- zero; 2- $8 \cdot 10^{-3}$; 3- $16 \cdot 10^{-3}$; 4- $24 \cdot 10^{-3}$; 5- $32 \cdot 10^{-3}$

2.2.1.5. Influența dextranului asupra reacției de electrod pentru sistemul brom-bromură.

Rezultatele obținute cu acest sistem mediator sunt în mare măsură asemănătoare cu cele pentru sistemul redox mediator iod-iodură, prezentat anterior.

Reacția anodică de generare a agentului de oxidare este reprezentată de ec. (2.5a).

Pentru a evidenția influența pe care o are dextranul asupra procesului anodic, s-au trasat curbele de polarizare pentru oxidarea ionului Br^- pe anod de grafit. În fig. 2.14 sunt prezentate aceste curbe împreună cu condițiile concrete de lucru.

Potențialul de oxidare a bromurii la brom are valoarea

$E_{2\text{Br}^-/\text{Br}_2} = 1,12 \text{ V}$. Potențialul standard având valoarea $E_{2\text{Br}^-/\text{Br}_2}^\circ = 1,08 \text{ V}$, rezulta că potențialul de descărcare a bromului pe grafit este foarte aproape de acesta, iar suprapotențialul pentru reacția menționată are valori mici în aceste condiții.

Prin adăugarea de dextran la soluția conținând bromură, se observă o scădere a curentului limita pentru reacția de oxidare a bromurii, scădere proporțională cu concentrația dextranului, fenomen explicabil prin adsorbția substratului organic la electrod (fig. 2.15).

Utilizând concentrații diferite de dextran și de KBr se obține graficul prezentat în

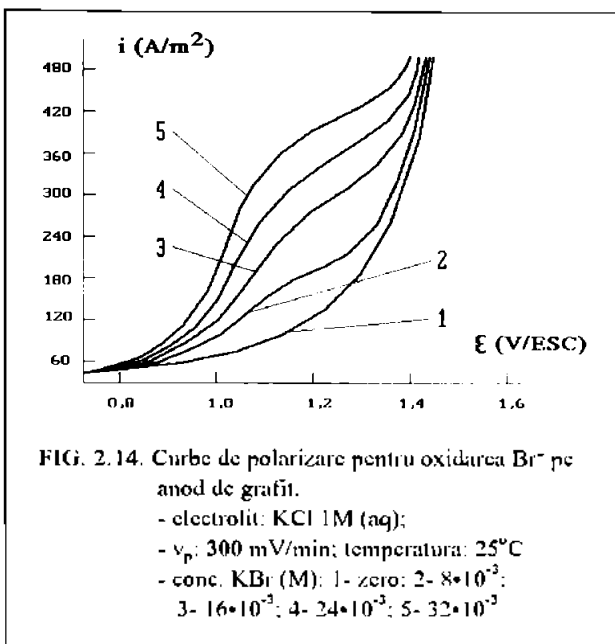


FIG. 2.14. Curbe de polarizare pentru oxidarea Br^- pe anod de grafit.
- electrolit: KCl 1M (aq);
- v_p : 300 mV/min; temperatura: 25°C
- conc. KBr (M): 1- zero; 2- $8 \cdot 10^{-3}$;
3- $16 \cdot 10^{-3}$; 4- $24 \cdot 10^{-3}$; 5- $32 \cdot 10^{-3}$

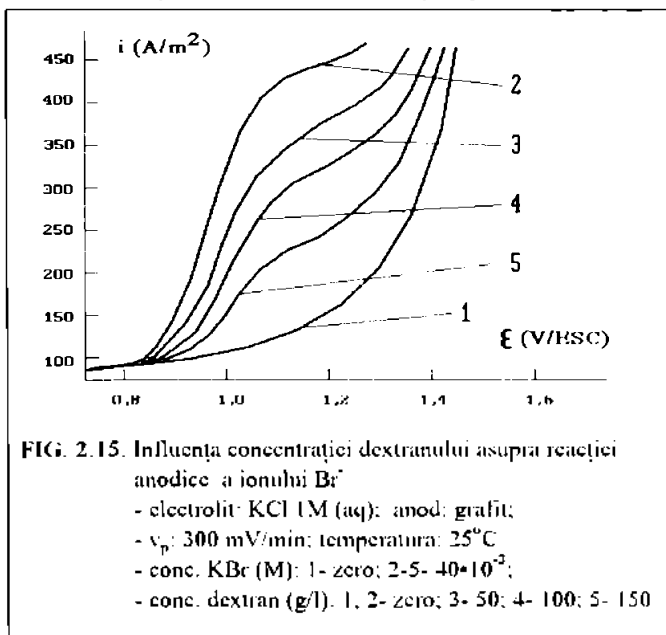
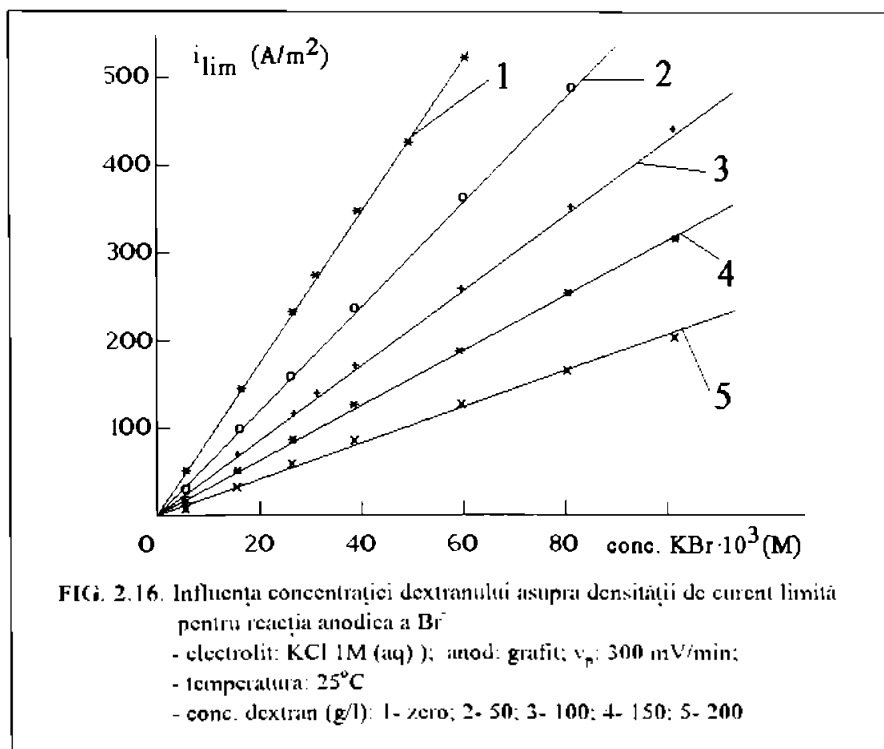


FIG. 2.15. Influența concentrației dextranului asupra reacției anodice a ionului Br^-
- electrolit: KCl 1M (aq); anod: grafit;
- v_p : 300 mV/min; temperatura: 25°C
- conc. KBr (M): 1- zero; 2-5- $40 \cdot 10^{-3}$;
- conc. dextran (g/l): 1, 2- zero; 3- 50; 4- 100; 5- 150

figura 2.16, prin care se corelează cei trei parametri importanți ai electrolizei: concentrația dextranului, concentrația KBr și densitatea de curent. Acest grafic este important deoarece prezintă valorile superioare utilizabile ale celor trei parametri corelați. Alegând convenabil două din cele trei variabile, se poate stabili cu acest grafic, valoarea celei de a treia variabile. De exemplu, stabilind, din considerente economice, concentrația dextranului și a KBr, se poate determina valoarea maximă a densității de curent. Depășirea densității de curent limită pentru anumite condiții de concentrație a bromurii și dextranului, duce la creșterea potențialului electrodului (în cazul operării galvanostatice) până la valori la care încep să reacționeze alte specii decât bromura. Astfel, se poate ajunge la domeniul de descărcare a oxigenului și clorului, ceea ce are implicații asupra consumului de energie electrică și poate duce la reacții nedorite ale dextranului datorită generării unor oxidanți mai energici decât bromul, care pot, de exemplu, rupe molecula dextranului cu eventualitatea generării unor noi grupări carbonilice.



Pentru a putea utiliza practic un curent cât mai apropiat de curentul limită, e nevoie ca reacția dintre brom și dextran să fie rapidă. În acest fel se regenerează în soluție specia electrochimică activă, ionul de bromură.

Informații suplimentare asupra reacției studiate au fost obținute prin aplicarea metodei coulometrice potențiostatice și mai ales prin compararea rezultatelor acestei metode, cu cele obținute în cazul electrolizei preparative în regim galvanostatic.

2.2.1.6. Determinarea gradului de acoperire cu dextran adsorbit pe electrod

Așa cum s-a prezentat anterior, prezența dextranului în electrolit face să scadă densitatea de curent limită pentru reacția de descărcare a ionului halogenură (fig. 2.11 pentru I^- și fig. 2.16 pentru Br^-). Scăderea este dependentă de concentrația dextranului și am atribuit-o adsorbției acestuia pe electrodul de grafit, dextranul fiind inert la oxidarea direct pe electrod, în plus, măbind polarizarea, deplasează spre valori mai pozitive curba de polarizare pentru reacția de descărcare a oxigenului (fig. 2.5)

În cazul fenomenelor de adsorbție, se poate determina gradul de acoperire a suprafeței electrodului cu substrat organic din scăderea curentului limită [192]. Considerând că molecula substanței adsorbite ecranază o porțiune din suprafața electrodului, astfel încât pe aceasta viteza reacției de electrod devine zero în raport cu viteza reacției de pe suprafața liberă, se poate determina gradul de acoperire θ cu ajutorul relației (2.32)

$$\theta = 1 - i/i_0 \quad (2.32)$$

În care i și i_0 reprezintă curentul limită pentru reacția de generare a mediatorului în forma activă (Med*), ec.(1.54a,b), cu și respectiv fără adaos de substanță organică, la potențial constant.

Acest model nu ține seama de modificarea încărcării suprafeței electrodice care poate inhiba sau stimula viteza reacției pe suprafața acoperită ca urmare a modificării potențialului.

În cazul de față (oxidarea dextranului 2000 - 5000 cu halogen generat electrochimic), reacțiile urmarite sunt descrise de ecuațiile (2.5a,b) pentru sistemul redox brom-bromură și de ec. (2.18a,b) pentru iod-iodură.

Pentru a evalua gradul de acoperire al electrodului, se aplica ecuația (2.32) pentru diferite concentrații de halogenură și dextran. Rezultatele obținute în condițiile experimentale corespunzând figurilor 2.11 și 2.16, sunt prezentate în tabelul 2.1, iar valorile medii ale gradului de acoperire funcție de concentrația dextranului sunt prezentate în figura 2.17.

Din tab. 2.1 și din fig. 2.17 se observă o creștere a gradului de acoperire odată cu creșterea concentrației dextranului, mai mare în cazul utilizării ionilor de bromură în reacția test. Aceasta se explică prin potențialele diferite la care se măsoară curenții limita și prin adsorbția specifică concurența a ionilor de halogenură.

2.2.2. Studii de coulometric potențiostatică

2.2.2.1. Principiul metodei

În această metodă, potențialul electrodului se menține la o valoare constantă și se înregistrează variația curentului limită în timp, adică în funcție de cantitatea de electricitate consumată.

TAB. 2.1. Dependența gradului de acoperire de concentrația dextranului.

Conc. X ⁻ (mM) →	20	40	60	80	20	40	60	80
Conc. Dx (g/l) ↓	Curent limită (A/m ²)				Grad de acoperire			
BROMURA								
0	185	360	545	-	-	-	-	-
50	125	250	375	-	0,32	0,31	0,31	-
100	97,5	190	285	-	0,47	0,47	0,47	-
150	70	140	210	-	0,62	0,61	0,61	-
200	50	95	145	-	0,73	0,73	0,73	-
IODURA								
0	64	129	185	252	-	-	-	-
50	54	108	157	214	0,16	0,16	0,16	0,14
100	45	90	131	180	0,30	0,30	0,29	0,28
150	37,5	75	109	149	0,41	0,42	0,41	0,40
200	32	64	93	128	0,50	0,50	0,50	0,49
250	27	53,5	78	107	0,58	0,59	0,58	0,57
300	22	44	65	90	0,66	0,66	0,65	0,64

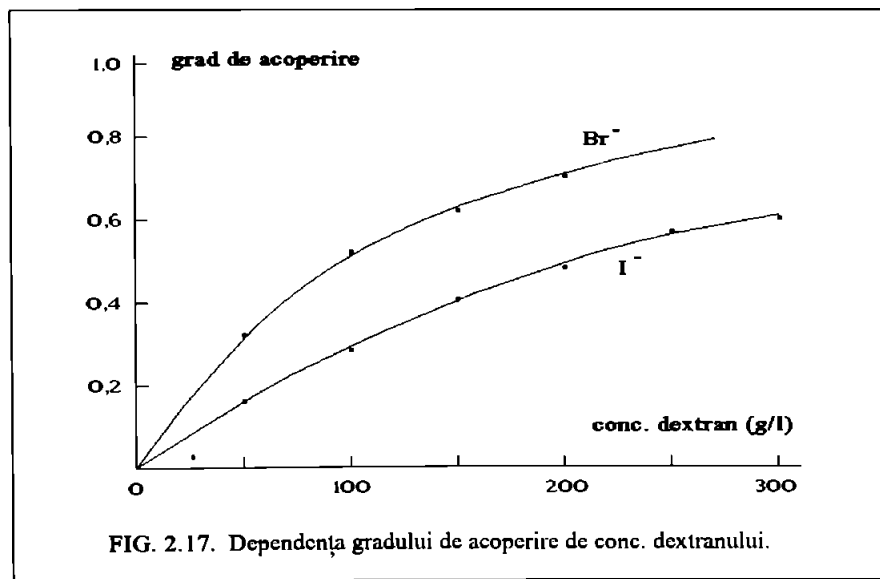


FIG. 2.17. Dependența gradului de acoperire de conc. dextranului.

În cazul reacțiilor electroorganice cu substrat inert, valoarea curentului limită este dată de concentrația mediatorului în forma activă pentru reacția de electrod, ionul de halogenură. Reacția de electrod este descrisă de ec. (2.3a). În urma acestei reacții, specia electrochimic activă, ionul X⁻ se consumă, curentul limită urmând să scadă în mod corespunzător, după o relație de forma (2.33) [42, 76].

$$\log i(t) = -\beta t - \log i(0) \quad (2.33)$$

unde $i(t)$ - curentul la orice moment al electrolizei, $i(0)$ - curentul inițial, t - timpul, β - constantă de viteză electrochimică.

Deoarece în soluție se petrece reacția (2.3b), în urma căreia se regenerează X' , variația $i(t)$ nu respectă ec. (2.33), ci va avea o formă deosebită [42]. În cazul ideal, când viteza reacției (2.3b) este suficient de mare, curentul va rămâne constant până la consumarea substratului organic (punctul X), după care va scădea exponențial, fig.2.18.

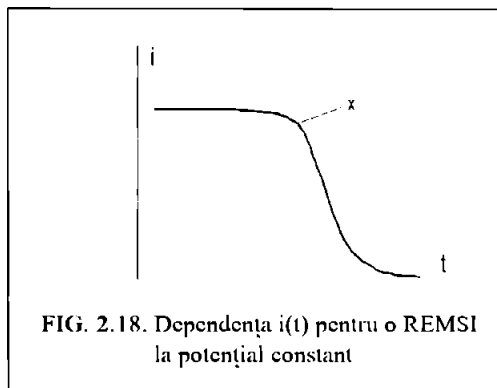


FIG. 2.18. Dependența $i(t)$ pentru o REMSI la potențial constant

2.2.2.2. Studii de coulometric potențiostatică utilizând sistemul iod-iodură.

Reacțiile studiate sunt cele prezentate de ec. (2.18).

Forma generală a curbei ce redă dependența densității de curent limită de timpul de electroliză, în condiții potențiostatice este prezentată în figura 2.19.

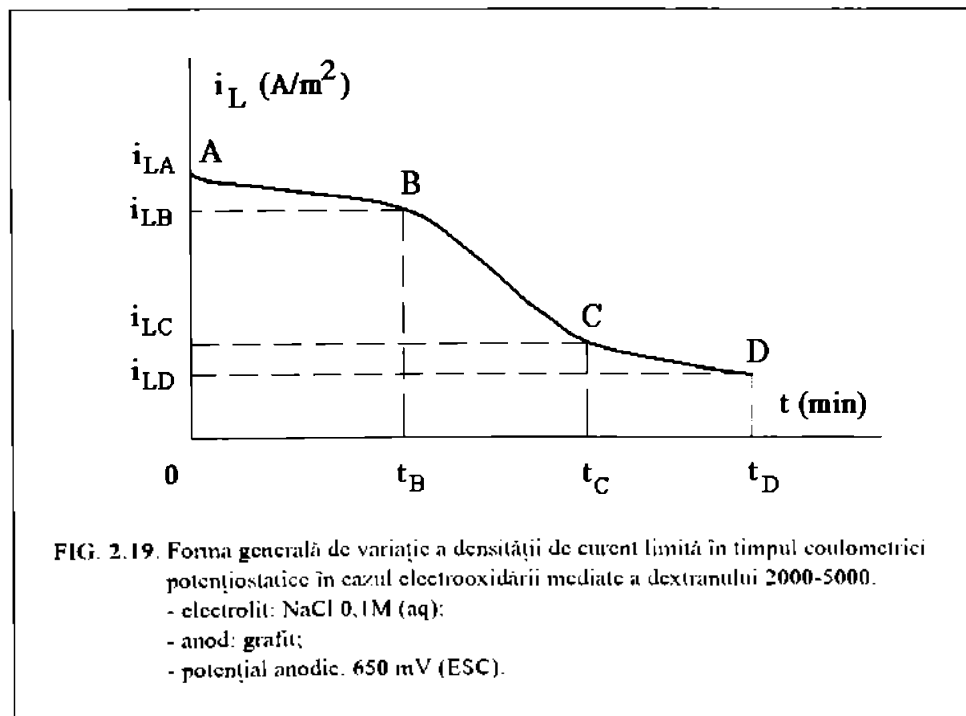


FIG. 2.19. Forma generală de variație a densității de curent limită în timpul coulometrici potențiostatice în cazul electrooxidării mediate a dextranului 2000-5000.
 - electrolit: NaCl 0,1M (aq);
 - anod: grafit;
 - potențial anodic: 650 mV (ESC).

S-a recurs la această formă generală, deoarece s-a efectuat coulometria potențiostatică în diferite condiții experimentale, obținând curbe diferite pentru fiecare caz, urmând a se prezenta la locul potrivit, doar valorile reperelor marcate pe curba generală din figura 2.19, A, B, C și D.

Graficul din figura 2.19 prezintă trei zone distincte de reacție. Zona AB corespunde reacției dextranului cu iodul generat electrochimic din iodura. În urma acestei reacții, rapide în faza inițială, se regenerează iodura, specia electrochimic activă. Din aceasta cauza curentul scade lent, rămânând aproape constant. Zona BC este o zonă intermediară. Puterea reductoare a dextranului fiind puternic diminuată în reacția corespunzătoare porțiunii anterioare, zona BC înregistrează o scădere mai rapidă a densității de curent limită decât zona AB, scădere mai accentuată la început și mai lentă spre sfârșitul ei. În aceasta perioadă are loc definitivarea reacției de oxidare a dextranului care devine din ce în ce mai puțin importantă. Iodul, care se descarcă la anod, începe să se acumuleze în soluție unde disproporționează (reacție favorizată de mediu bazic) cu regenerarea iodurii (ce reacționează la anod) și generarea unor compuși cu iodul în stări de oxidare superioare, compuși care pot da reacții secundare cu dextranul, mai ales în partea finală a procesului. Din cele prezentate mai sus rezultă că concentrația iodurii începe să scadă tot mai lent după zona de tranziție BC (deoarece concentrația iodurii provenite din disproporționare, sau din alte reacții, este tot mai mică) astfel încât în zona finală CD se înregistrează o scădere lentă a curentului limită urmat în experiment.

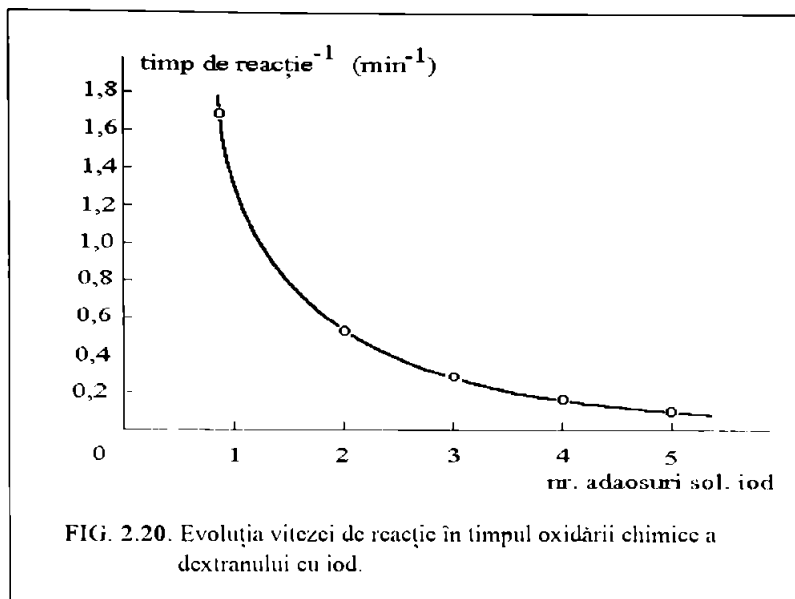
În figura 2.19 s-au evidențiat densitățile de curent limită corespunzătoare începutului procesului (i_{LA}), sfârșitului primei zone de reacție, respectiv începutului zonei de tranziție (i_{LB}), sfârșitului zonei de tranziție, respectiv începutului zonei finale (i_{LC}), sfârșitului experimentului (i_{LD}). De asemenea au fost marcați timpii corespunzători sfârșitului perioadelor menționate (t_B , t_C , t_D).

Forma curbei din fig. 2.19 se datorează unei viteze de reacție mari în faza inițială, viteză ce devine din ce în ce mai mică pe măsura ce scade capacitatea reductoare a dextranului. Acest lucru l-am verificat printr-un experiment neelectrochimic simplu, precum și prin electroliza în regim galvanostatic.

Modul de lucru pentru experimentul neelectrochimic a constat în introducerea unor volume mici de soluție iod-iodura în soluția de dextrans și urmărirea timpului de decolorare a acesteia, bine agitate, în prezența amidonului ca indicator (v. 2.3.15). Prin reprezentarea grafică a timpului de decolorare în funcție de numărul de adaosuri (volumul) de soluție de iod, se obține curba din fig. 2.20, care reprezintă scăderea vitezei de reacție din volumul de soluție, cc. (2.18b), odată cu scăderea capacității de reducere a dextranului. În acest fel scade și viteza de generare a speciei electrochimic active, ionul de iodura, ducând la scăderea curentului limită din fig. 2.19.

Variația în timp a capacității reductoare a dextranului, în cazul electrolizei în regim galvanostatic este prezentată într-un paragraf ulterior și reprezintă o dovadă în plus pentru modul de variație a vitezei de reacție în timp.

Cele menționate ne determină să afirmăm că reacția decurge bine până în punctul B, fig. 2.19) când se consumă cantitatea de electricitate Q_B și ea aceasta este mai mică



decât cantitatea de electricitate necesară teoretic pentru eliminarea completă a caracterului reductor al dextranului, Q_T .

Considerând cantitatea de electricitate utilizată până la punctul B (Q_B), fig. 2.19, ca fiind utilizată doar la oxidarea grupării carbonil din dextran și ținând seama de cantitatea de electricitate necesară teoretic pentru eliminarea completă a caracterului reductor inițial (Q_T) - dextranul având la început o capacitate reductoare de 8 % glucoză - se poate calcula caracterul reductor rezidual al dextranului (% gl_{rez}) după utilizarea cantității de electricitate Q_T (ec. 2.34). După timpul t_B se considera ca reacțiile secundare sunt preponderente, astfel ca acesta reprezintă momentul optim pentru testarea influenței parametrilor de lucru asupra reacției principale. Pentru cazul ideal, Q_B ar trebui să fie egal cu Q_T .

$$\% gl_{rez} = (1 - Q_B / Q_T) \cdot 8 \quad (2.34)$$

Acesta reprezintă un model de determinare rapidă a % gl_{rez} , pe baza aproximațiilor menționate mai sus. El se poate utiliza pentru o optimizare rapidă și comodă a procesului, dar oferă și date despre intimitatea acestuia.

Trebuie menționat că, în realitate, dextranul mai reacționează și după trecerea timpului t_B , iar reacțiile secundare se produc și înainte de t_B , dar ponderea primei reacții este mare până la t_B , iar după t_B , sunt preponderente reacțiile secundare. Mai mult, pentru compararea rezultatelor obținute în regim potențiosstatic cu datele obținute în regim galvanostatic, trebuie să se țină seama că, în cazul din urmă, potențialul de electrod se modifică odată cu modificarea concentrației iodurii, ceea ce duce la reacții secundare la electrod și în soluție.

2.2.2.3. Studii de coulometrie potenciostatică utilizând sistemul brom-bromură.

Reacțiile de bază sunt cele prezentate de ec. (2.5).

În acest caz a fost obținută dependența curent - timp redată în figura 2.21, unde sunt prezentate și condițiile concrete de lucru.

Până la trecerea cantității de electricitate necesară teoretic pentru oxidarea dextranului, Q_T , curentul limită rămâne aproape constant ca urmare a unei viteze a reacției chimice suficient de mare în condițiile date. După această perioadă, urmează o scădere accentuată a curentului, dar scăderea este mai lentă decât cea calculată din cantitatea de electricitate consumată, Q' (linia întreruptă). Aceasta determină luarea în considerare a unor reacții secundare prin care se regenerează specia electrochimică activă.

Pentru a stabili dacă aceste reacții secundare sunt concomitente cu procesul de bază, sau succesive acestuia, am efectuat electroliza în regim galvanostatic, urmărind variația în timp a puterii reductoare a dextranului, așa cum se va vedea mai departe.

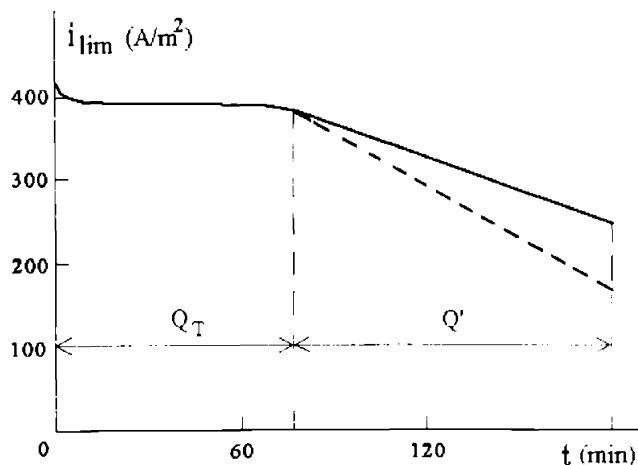


FIG.2.21. Variația densității de curent limită în cazul oxidării electrochimice mediate a dextranului 2000-5000.

- anod: grafit,
- potențial anodic: 1,2 V(ESC),
- electrolit: KCl 1M; KBr 0,07M; Na₂CO₃ 0,1M; dextran 50 g/l
- temperatura: 25°C

2.2.2.4. Optimizarea procesului prin aplicarea metodei Plackett-Burman în regim potențiostatic.

2.2.2.4.1. Principiul metodei Plackett-Burman

Pentru optimizarea procesului studiat s-a utilizat metoda Plackett-Burman [193], care constă în principiu, în determinarea influenței parametrilor de lucru printr-o serie de experimente care utilizează diferite combinații ale acestora, astfel ca numărul de experimente necesare este mai mic decât dacă s-ar menține constante toate parametrii și s-ar modifica pe rând câte unul pentru a-i determina influența, conform metodei factoriale. În metoda factorială clasică de examinare a fiecărei variabile e nevoie de n^k experimente, unde n reprezintă numărul de nivele de modificare a variabilelor, iar v reprezintă numărul de variabile. Chiar și numai pentru 6 variabile cu două nivele de valori ar fi nevoie de $2^6 = 64$ experimente de efectuat (față de 8 experimente în metoda Plackett-Burman), iar pentru trei nivele de valori, numărul de experimente ar fi de $3^6 = 729$ (față de 9). Se poate deci lesne observa că o metodă de evaluare rapidă a influenței parametrilor de lucru, a importanței lor pentru procesul în cauză, ar fi foarte de dorit.

În metoda Plackett-Burman, se pleacă de la o matrice inițială, care pentru 8 variabile cu două nivele de valori are forma din tabelul 2.2. În acest tabel nivelul inferior este desemnat prin "–", iar cel superior cu "+". Matricea se poate ușor construi plecând de la primul rând, dat în literatură și știind că pe ultimul rând toate variabilele sunt pe nivelul inferior, efectuând deplasarea spre dreapta cu o coloană în fiecare rând următor. Variabilele sunt însemnate cu literele A, B, ..., iar variabilele fictive (numărul lor minim se ia din literatură) se trec în paranteze, de ex. (C). Variabilele fictive, cu rol în prelucrarea statistică, se trec oriunde în matrice, la fel și variabilele reale.

TAB. 2.2. Matricea experimentelor propuse pentru 7 variabile cu două nivele.

Număr experiment	Variabile						
	A	B	C	D	E	F	G
1	+	+	+	-	+	-	-
2	-	+	+	+	-	-	-
3	-	-	+	+	+	-	-
4	+	-	-	+	-	-	-
5	-	+	-	-	+	+	+
6	+	-	+	-	-	-	+
7	+	+	-	+	-	-	+
8	-	-	-	-	-	-	-

După efectuarea experimentelor se calculează efectul variabilelor $E_{A,B}$, constituit din valorile medii ale rezultatelor pe un nivel, R obținute pentru fiecare variabilă, corespunzător trecerii de la nivelul inferior la cel superior, cc. (2.35).

$$E_{A,B,\dots} = [R \text{ la } (+) - R \text{ la } (-)] : 4 \quad (2.35)$$

Urmează prelucrarea statistică a rezultatelor, aceasta reprezentând punctul forte al metodei. Se calculează abaterea sistemului, măsurată de variabilele fictive, cc.(2.36)

$$V_{\text{eff}} = \Sigma(E_{\text{fict}})^2 / n_f \quad (2.36)$$

unde V_{eff} = abaterea efectului, E_{fict} = efectul variabilei (variabilelor) fictive, n_f = numărul de variabile fictive.

Urmează calcularea erorii standard a sistemului (E_s), cc. (2.37)

$$E_s = (V_{\text{eff}})^{1/2} \quad (2.37)$$

În final se aplică un test cu semnificație statistică, testul "t", pentru fiecare variabilă, cc. (2.38).

$$t_{A,B} = E_{A,B} / E_s \quad (2.38)$$

Rezultatele obținute pentru $t_{A,B}$ arată influența fiecărei variabile asupra procesului în domeniul studiat. Cu cât numărul de variabile fictive este mai mare, cu atât este mai relevant $t_{A,B}$. Valoarea lui t pentru un anumit grad de siguranță, se ia din lucrări de specialitate. De exemplu pentru o siguranță de 80%, valorile minime pentru t sunt de 3,1, 1,9 și 1,6 pentru una, două respectiv trei variabile fictive. De asemenea semnul lui t este important. O valoare negativă arată că modificarea variabilei de la nivelul inferior la cel superior defavorizează procesul și invers, o valoare pozitivă indică favorizarea procesului prin trecerea de la valoarea inferioară (-) la cea superioară (+).

2.2.2.4.2. Aplicarea metodei Plackett-Burman la reacția studiată

Variabilele utilizate în acest caz sunt prezentate în tabelul 2.3, împreună cu valorile concrete utilizate.

TAB. 2.3. Variabilele și valorile acestora utilizate în metoda Plackett-Burman.

Variabile	Nivel inferior	Nivel superior
A. Concentrație dextran (g/l)	100	200
B. Concentrație KI (mM)	50	150
C. Fictivă	-	-
D. Concentrație Na ₂ CO ₃ (mM)	50	200
E. Temperatura (°C)	20	30
F. Fictivă	-	-
G. Concentrație NaCl (M)	0,1	1

Efectuând combinații ale valorilor variabilelor corespunzător celor două nivele, conform tabelului 2.2, pentru cele 8 experimente în cauză se obțin condițiile de lucru pentru fiecare experiment, prezentate în tabelul 2.4.

TAB. 2.4. Condițiile concrete de lucru pentru fiecare experiment;
 $Q_T(100 \text{ g/l dextran}) = 30 \text{ C}$, $Q_T(200 \text{ g/l dextran}) = 60 \text{ C}$.

Nr. Experiment	Dextran (g/l)	KI (mM)	Na ₂ CO ₃ (mM)	t° (°C)	NaCl (M)
1	200	150	50	30	0,1
2	100	150	200	20	0,1
3	100	50	200	30	1
4	200	50	200	30	0,1
5	100	150	50	30	1
6	200	50	50	20	1
7	200	150	200	20	1
8	100	50	50	20	0,1

Calculând rezultatul experimentului conform ecuației (2.34) și exprimându-l sub forma de procente de glucoza eliminate din dextran prin efectuarea experimentului, se obțin datele prezentate în tabelul 2.5.

TAB. 2.5. Rezultatele experimentelor efectuate cu parametri la valorile fixate în tab. 2.3 și combinate conform tab. 2.2.

Nr. experiment	1	2	3	4	5	6	7	8
8 - %Gl _{rez}	4,3	4,8	4,7	4,8	4,0	4,2	4,8	4,2

Efectul variabilelor la trecerea de pe nivelul inferior la cel superior este prezentat în tabelul 2.6.

TAB. 2.6. Efectul variabilelor

Efectul	Variabila						
	A	B	(C)	D	E	(F)	G
E _{inf-sup}	0,10	0,00	0,05	0,60	-0,05	-0,05	-0,10

În aceste condiții obținem următoarele valori pentru $V_{\text{inf-sup}} = 0,0025$ și $S_E = 0,05$. Valorile pentru t ce rezulta prin aplicarea ec. (2.38) sunt prezentate în tab.2.7.

TAB. 2.7. Valorile parametrului t

Variabila	A	B	(C)	D	E	(F)	G
t _{inf-sup}	2	0	1	12	-1	-1	-2

După analiza rezultatelor obținute, se obțin influențele variabilelor asupra procesului, prezentate în tabelul 2.8.

TAB. 2.8. Influența variabilelor asupra procesului

Variabila	Efectul variabilei asupra procesului
Concentrația dextranului	Creșterea favorizează procesul
Concentrația KI	În domeniul studiat, modificarea concentrației KI nu influențează procesul, fapt explicabil, deoarece concentrația KI determină mărimea curentului limită
Concentrația Na_2CO_3	Creșterea favorizează procesul
Temperatura	În domeniul studiat, influența este puțin importantă
Concentrația NaCl	Creșterea defavorizează procesul

Aceste rezultate au fost verificate prin metoda obișnuită, factorială, rezultatele obținute fiind prezentate în tab. 2.9, unde curbele curent-timp obținute în regim potențiostatic sunt descrise de reperele corespunzătoare. Tot în acest tabel sunt prezentate valorile concrete ale parametrilor de lucru pentru fiecare caz în parte.

TAB. 2.9. Valorile reperelor curbelor de variație a curentului în timpul electroлізу potențiostatică, în cazul oxidării electrochimice mediate a dextranului 2000-5000.

% (il_{inijal}) = 8,

1 - $c_{\text{dextran}} = 0$; $c_{\text{KI}} = 0,056 \text{ M}$; $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,15 \text{ M}$; $c_{\text{NaCl}} = 0,1 \text{ M}$; temp. = 25°C.

2 - $c_{\text{dextran}} = 50 \text{ g/l}$; restul ca la 1,

3 - $c_{\text{dextran}} = 100 \text{ g/l}$; restul ca la 1,

4 - $c_{\text{KI}} = 0,11 \text{ M}$; restul ca la 3,

5 - $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0$; restul ca la 2,

6 - $c_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0,11 \text{ M}$; restul ca la 2,

7 - temp. = 17°C; restul ca la 2,

8 - temp. = 35°C; restul ca la 2.

Nr. crt.	i_{LA}	i_{LB}	i_{LC}	i_{LD}	t_{B}	t_{C}	t_{D}	Q_{T}	Q_{B}	Cil_{rev}
	(A/m^2)				(min)			(C)		(%)
1	-	200	83,3	70	0	38	120	-	0	-
2	133,3	100	70	63,3	35	75	120	15	7,9	3,8
3	93,3	75	46,7	43,3	115	185	235	30	18,2	3,1
4	200	170	55	38,3	55	120	170	30	19	2,9
5	-	150	26,6	16,6	0	60	100	15	0	8
6	126	93,3	40	31,8	15	55	75	15	2,9	6,4
7	130	96	60	54	36	75	120	15	8,2	3,6
8	241	170	125	73	60	80	215	15	20	-

După cum se poate observa, există o concordanță foarte bună între rezultatele din tab. 2.8 și cele din tab. 2.9. De asemenea, aceste rezultate concorda cu cele obținute în regim intensiostatic și prezentate pe larg în alt subcapitol, astfel că metoda potențiostatică împreună cu modelul de calcul al efectului electroлізу propus, se pot utiliza la optimizarea acestui proces (sau a altora similare) putându-se acoperi un domeniu mai

mare de variație a parametrilor de lucru și putându-se utiliza mai multe nivele ale acestor parametri.

2.3. Studiul influenței parametrilor de lucru

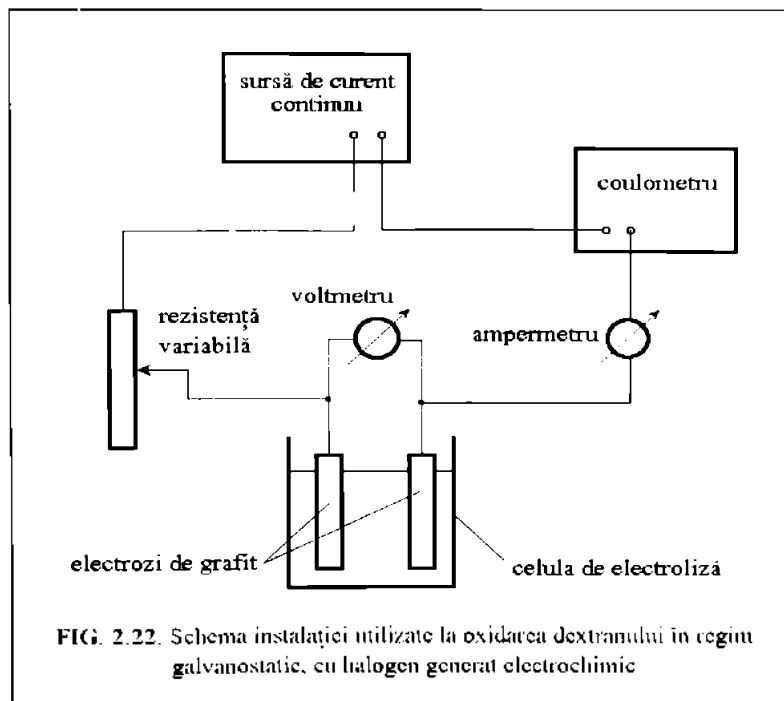
2.3.1. Utilizarea sistemului redox mediator iod-iodură în regim galvanostatic

2.3.1.1. Principiul electrolizei în regim galvanostatic. Instalația și celula de electroliză

Complementare rezultatelor prezentate până acum, sunt cele obținute prin electroliza în regim galvanostatic.

În cazul electrolizei în regim galvanostatic (intensiostatic) se impune un curent constant prin celula de electroliză și se înregistrează cantitatea de electricitate utilizată (eventual și alte mărimi specifice, cum ar fi potențialul).

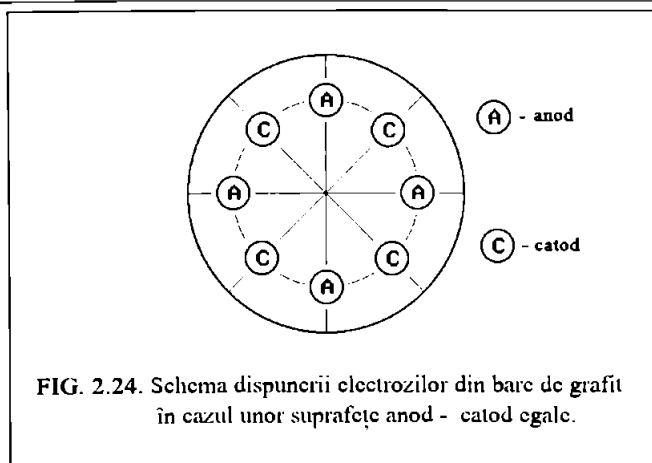
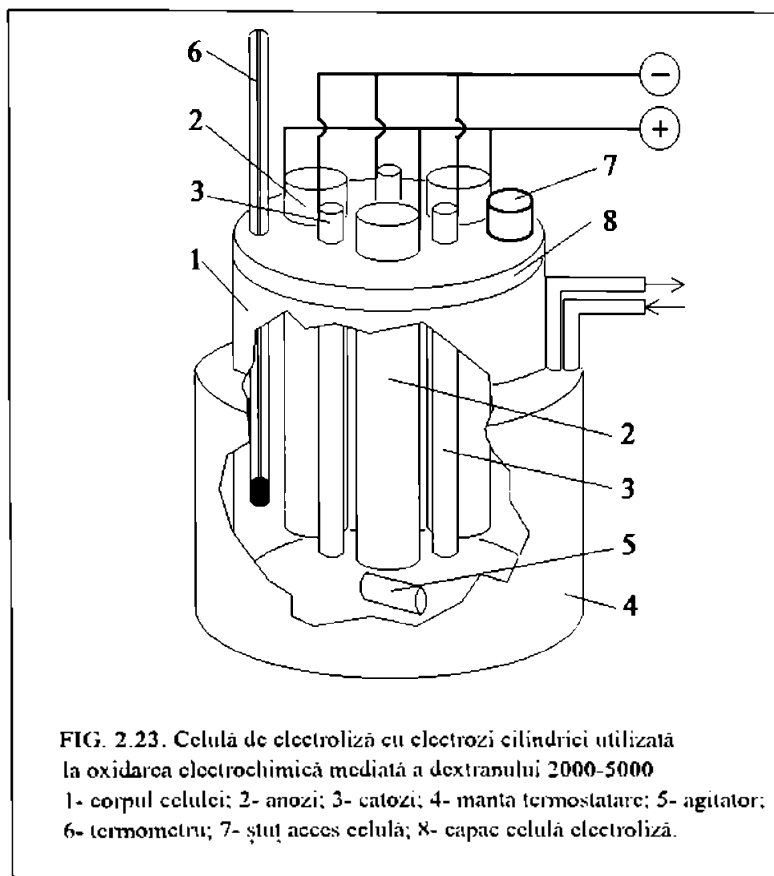
Instalația utilizată este prezentată schematic în fig. 2.22



S-au utilizat celule de electroliză necompartimentate, cu electrozi din grafit (bare sau plăci), două dintre ele fiind prezentate în fig. 2.23-2.25, legate în circuitul prezentat în fig. 2.22. Electrolitul a fost agitat în timpul electrolizei, astfel încât să se realizeze o

dispersare rapidă și continuă a iodului de pe electrozi în soluție, iar celula a fost termostatăă.

În toate celulele de electroliză s-au obținut rezultate asemănătoare în cazul operații la aceiași parametri.



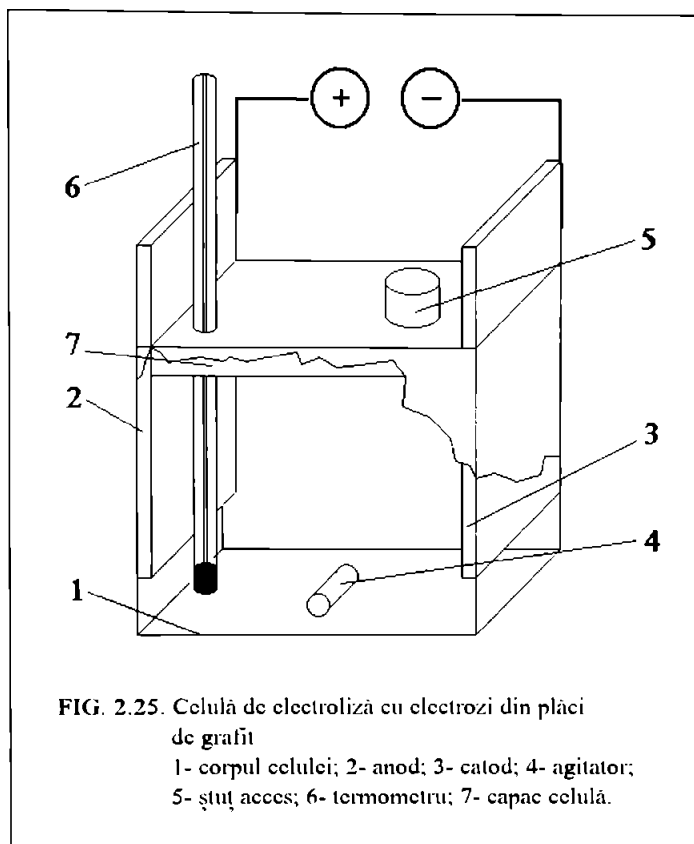


FIG. 2.25. Celulă de electroliză cu electrozi din plăci de grafit
 1- corpul celulei; 2- anod; 3- catod; 4- agitator;
 5- ștuț acces; 6- termometru; 7- capac celulă.

2.3.1.2. Influența concentrației substratului organic

Concentrația dextranului reprezintă un parametru important al procesului de electroliză. Concentrații mari de dextran implică un consum scăzut de iodură raportat la unitatea de masă a substratului organic. Totodată, curentul limită pentru reacția de oxidare a ionului iodură, scade o dată cu creșterea concentrației de dextran (fig. 2.8, 2.11), mărindu-se corespunzător timpul de electroliză.

Concentrații mai mari de 300-350 g/l de dextran nu se pot folosi datorită faptului că aceasta constituie limita superioară a solubilității dextranului în fondul electrolitic.

La concentrații mici de dextran crește consumul de iodură pe unitatea de masă de produs, crește volumul de soluție vehiculat pentru o anumită cantitate de dextran, dar se poate lucra la densități de curent mai mari.

În determinările de laborator s-a urmărit, într-un prim set de determinări, influența concentrației dextranului asupra oxidării electrochimice a acestuia, în cazul în care se

corelează parametrii de lucru conform graficului din fig. 2.11. Condițiile de lucru și rezultatele obținute sunt trecute în tab.2.10.

TAB. 2.10. Influența concentrației substratului organic asupra procesului de oxidare electrochimică mediată a dextranului 2000-5000.

- regim de lucru: galvanostatic
- electrolit: NaCl 0,1 M
- cantitate de electricitate: Q_T
- temperatura: 25°C
- volum electrolit: 100 ml
- densitate de curent: corelată cu concentrația dextranului și a KI (cf. grafic fig. 2.11)

Nr. crt.	DEXTRAN (g/l)	conc. KI (M)	DENS. CRT. (A/m^2)	TENS. (V)	Na_2CO_3 (M)	DENS. VOL. CRT (A/l)	η_{rez} (%)
1	50	0,10	270	3,2	0,025	3,2	4,0
2	100	0,10	220	3,0	0,050	3,0	3,6
3	150	0,10	185	2,9	0,075	2,9	3,5
4	200	0,10	160	2,7	0,100	2,6	3,3
5	250	0,10	130	2,6	0,125	2,2	3,2
6	300	0,10	110	2,5	0,150	1,8	3,3
7	100	0,05	110	2,7	0,050	1,8	3,7
8	200	0,05	80	2,6	0,100	1,3	3,2
9	300	0,05	55	2,3	0,150	0,9	3,3

Parametrii de electroliză corelați în tabelul 2.10 sunt concentrația dextranului, densitatea de curent și concentrația iodurii de potasiu (ultima având valoarea fixată la început). De asemenea s-a ținut seama și de cantitatea de carbonat necesară pentru neutralizarea acidului carboxidextranic format în urma oxidării dextranului. Toate acestea se reflectă în rezultatul obținut (η_{rez}) și în tensiunea de lucru. Se poate observa, în acest sens, că puterea reductoare finală a dextranului nu variază mult cu concentrația dextranului, deoarece în toate cazurile s-au corelat parametrii de lucru. Diferențele care apar se datorează densității volumice de curent care este variabilă (curenți diferiți pentru același volum de soluție) și care se va analiza separat într-un paragraf ulterior.

S-au efectuat determinări în care concentrația dextranului nu s-a corelat cu ceilalți parametri care s-au ales corespunzător unei concentrații a dextranului de 200 g/l (conform graficului din fig. 2.11). S-a ales această valoare ca bază de plecare deoarece în procesul de fabricație a dextranului se obține în final o soluție ce conține dextran de aproximativ această concentrație. Lucrând cu concentrații de dextran mai mari sau mai mici de 200 g/l, cu ceilalți parametri constanți, s-au obținut rezultatele din tabelul 2.11, unde sunt prezentate și condițiile experimentale de lucru.

Din datele prezentate în tabelul 2.11 rezulta că se pot folosi concentrații de dextran mai mari decât cele corespunzătoare densității de curent și concentrației iodurii, conform fig. 2.11, cu același rezultat final. În schimb, la concentrații mai mici decât cele corelate

cu parametrii menționați, caracterul reductor final este mai mare și crește o dată cu micșorarea concentrației dextranului.

TAB. 2.11. Influența concentrației substratului organic asupra procesului de oxidare electrochimică mediată a dextranului 2000-5000.

- regim de lucru: galvanostatic
- electrolit: NaCl 0,1 M
- cantitate de electricitate: Q_T
- temperatura: 25°C
- volum electrolit: 100 ml
- densitate de curent: 160 A/m²
- densitate volumică de curent: 2,6 A/l
- concentrația KI: 0,1 M

Nr. crt.	DEXTRAN (g/l)	conc. DEXTRAN : 200	TENS. (V)	Na ₂ CO ₃ (M)	Gl _{rez} (%)
1	50	0,25	2,9	0,025	4,2
2	100	0,50	2,7	0,050	3,4
3	150	0,75	2,8	0,075	3,2
4	200	1,00	2,8	0,100	3,0
5	250	1,25	3,0	0,125	3,0
6	300	1,50	3,4	0,150	3,0

Creșterea concentrației dextranului, conform celor arătate, este deci firesc să favorizeze oxidarea electrochimică mediată a acestuia, deoarece crește astfel puterea reductoare a substratului organic în ansamblu și e favorizată regenerarea chimică rapidă a mediatorului în forma activă pentru reacția de electrod.

2.3.1.3. Influența concentrației mediatorului (KI)

Un parametru de baza al procesului îl reprezintă concentrația iodurii de potasiu, iodura fiind materia primă din care se generează iodul și care se va consuma în procesul de oxidare a dextranului, în cazul în care nu se recuperează electrolitul după separarea dextranului oxidat. Ca urmare, este de dorit să se lucreze cu concentrații cât mai mici de iodură, ceea ce implică și densități de curent corespunzător mai mici.

Este foarte important să se coreleze concentrația iodurii cu cea a dextranului și cu densitatea de curent. Dacă concentrația iodurii este mai mică decât cea necesară unei anumite densități de curent, o parte din curent se va consuma în reacții secundare, capacitatea reductoare finală a dextranului fiind mai mare (tab. 2.12), în timp ce concentrații mai mari de iodură nu dau naștere procesului, dar măresc consumul specific de mediator. Rezultatele obținute în cazul necorelării celor trei parametri menționați anterior, împreună cu condițiile experimentale sunt trecute în tabelul 2.12 (concentrația iodurii corelată cu concentrația dextranului și cu densitatea de curent, conform graficului din fig. 2.11, este de 0,1 M).

TAB. 2.12. Influența concentrației KI asupra procesului de oxidare electrochimică mediată a dextranului 2000-5000. *Parametri necorelați.*

- regim de lucru: galvanostatic
- electrolit: NaCl 0,1 M
- concentrația dextran: 100 g/l
- concentrația Na₂CO₃: 0,1 M
- densitate curent: 220 A/m²
- densitate volumică de curent: 3,6 A/l
- cantitate de electricitate: Q_T
- temperatura: 25°C
- volum electrolit: 100 ml

Nr. crt.	conc.KI (M)	conc.KI : 0,1	pH final	TENSIUNEA (V)	η _{tez} %
1	0,025	0,25	10	4,2	5,6
2	0,050	0,5	9-10	3,7	4,9
3	0,100	1	9	3,3	2,9
4	0,150	1,5	8-9	3,1	2,8
5	0,200	2	8-9	3,0	2,9
6	0,250	2,5	8-9	2,9	2,8

În continuare au fost efectuate determinări la diferite concentrații de iodura, însă, de data aceasta, corelând-o cu densitatea de curent. Rezultatele obținute sunt trecute în tabelul 2.13, împreună cu condițiile experimentale concrete de lucru.

TAB. 2.13. Influența concentrației KI asupra procesului de oxidare electrochimică mediată a dextranului 2000-5000. *Parametri corelați cf. graf. fig. 2.11.*

- regim de lucru: galvanostatic
- electrolit: NaCl 0,1 M
- concentrația dextran: 100 g/l
- concentrația Na₂CO₃: 0,1 M
- cantitate de electricitate: Q_T
- temperatura: 25°C
- volum electrolit: 100 ml

Nr. crt.	conc.KI (M)	DENSIT.CURENT (A/m ²)	DENS.VOL.CRT. (A/l)	TENSIUNEA (V)	η _{tez} (%)
1	0,025	50	0,9	2,3	2,6
2	0,050	110	1,8	2,6	2,6
3	0,075	170	2,8	2,8	2,5
4	0,100	220	3,6	3,1	2,5
5	0,150	280	4,7	3,2	2,6
6	0,200	340	5,7	3,4	2,6
7	0,250	400	6,7	3,5	2,7

Din tabelul 2.13 rezultă că se obține același rezultat dacă se lucrează cu parametri corelați (concentrația iodurii - concentrația dextranului - densitatea de curent). Dar, concentrații mici de iodură implică și curenți mici, deci timp lung de reacție, ceea ce limitează inferior concentrația acesteia, în timp ce concentrații mari de iodură înseamnă consumuri specifice mari din această substanță, dacă soluțiile nu se reutilizează. Din aceste considerente rezultă că se poate lucra bine cu soluții de iodură de 0.05-0,1 M.

2.3.1.4. Influența densității anodice de curent

Densitatea de curent reprezintă un parametru de electrolyza deosebit de important prin implicațiile pe care le poate avea asupra procesului în ansamblu, aspect care s-a subliniat în mai multe rânduri.

Densitatea anodică de curent trebuie corelată cu ceilalți parametri de electrolyza analizați anterior: concentrația dextranului și concentrația iodurii de potasiu, conform figurii 2.11, situație în care se obțin rezultatele prezentate în tabelele 2.10 și 2.13. În tab. 2.10 s-a corelat densitatea de curent cu concentrația dextranului pentru o anumită valoare a concentrației iodurii, iar în tab. 2.13 s-a corelat densitatea de curent cu concentrația iodurii la o concentrație dată de dextran. Rezultatele prezentate în aceste tabele ne îndreptătesc să afirmăm că se obțin rezultate similare prin corelarea celor trei parametri. Pentru stabilirea valorilor ce se vor utiliza practic, se va ține seama de anumite aspecte concrete legate de proces. Astfel, deoarece concentrația iodurii (în prima fază considerăm ca iodura se consumă) și concentrația dextranului (rezultă din procesul tehnologic de obținere a dextranului cu masa moleculară mică) sunt parametri limitativi mai importanți

TAB. 2.14. Influența densității anodice de curent asupra procesului de oxidare electrochimică mediată a dextranului 2000-5000. *Parametri necorelați.*

- regim de lucru: galvanostatic
- electrolit: NaCl 0,1 M
- concentrația KI: 0,1 M
- concentrația dextran: 100 g/l
- concentrația Na₂CO₃: 0,05 M
- cantitate de electricitate: Q_T
- temperatura: 25°C
- volum electrolit: 100 ml
- densitatea de curent corelată cf. fig. 2.11: 220 A/m²

Nr. crt.	DENSIT.CURENT (A/m ²)	DENS.CRT. : 220	DENS.VOL.CRT. (A/l)	TENSIUNEA (V)	GI _{rez} (%)
1	50	0,2	0,9	2,1	3,0
2	110	0,5	1,8	2,6	2,8
3	170	0,7	2,8	2,9	2,8
4	220	1,0	3,6	3,3	2,9
5	280	1,2	4,7	3,4	3,1
6	340	1,5	5,7	3,8	3,5
7	400	1,8	6,7	4,4	3,8

pentru proces decât densitatea de curent, aceasta din urmă se va ajusta în funcție de ceilalți doi parametri și se situează între 60-160 A/m² pentru concentrația iodurii de 0,05-0,1 M și concentrația dextranului de 200-250 g/l. În acest fel se urmărește realizarea unui proces optim din punct de vedere al duratei, consumului de iodură și al concentrației dextranului.

Dacă se lucrează la densități de curent diferite de cele corelate cu concentrația dextranului și a iodurii se obțin valorile prezentate în tabelul 2.14. pentru condițiile de lucru menționate la începutul tabelului.

Din tab. 2.14 se observa că nu este recomandabil să se lucreze cu densități de curent mai mari decât cele limită, date de graficul de corelare cu concentrația iodurii și cu concentrația dextranului, din fig. 2.11. Dacă, de exemplu, se dublează densitatea de curent, se mărește corespunzător și cantitatea de electricitate ce trece prin celula de electroliză, pentru a obține o anumită capacitate reductoare finală, așa cum rezulta din tabelul 2.15.

TAB. 2.15. Influența densității anodice de curent și a cantității de electricitate consumate, asupra oxidării electrochimice mediate a dextranului 2000-5000.
 - regim de lucru: galvanostatic
 - electrolit: NaCl 0,1 M
 - concentrația KI: 0,05 M
 - concentrația dextran: 200 g/l
 - concentrația Na₂CO₃: 0,1 M
 - temperatura: 25°C
 - volum electrolit: 800 ml
 - densitatea de curent corelată cf. fig. 2.11: 80 A/m²

Nr. crt.	DENSIT.CURENT (A/m ²)	% GI _{rez} / CANTITATE ELECTRICITATE					
		inițial	Q _T	1,2•Q _T	1,3•Q _T	1,5•Q _T	1,7•Q _T
1	80	8,0	2,4	2,0	1,6	1,6	1,4
2	160	8,0	4,9	3,9	3,5	3,1	2,1

2.3.1.5. Influența densității volumice de curent

Viteza reacției dintre dextran și iodul generat electrochimic este mare la început și scade pe măsură ce se oxidează dextranul, lucru menționat deja și asupra caruia se va reveni într-un paragraf ulterior.

Aceasta s-a pus în evidență printr-un experiment simplu, nec electrochimic.

La 30 ml soluție de dextran 200 g/l, Na₂CO₃ 0,1M, NaCl 0,1M și o picatura de soluție de amidon, bine agitată, se adaugă volume de câte 0,1 ml soluție de iod 2N și se măsoară timpul de decolorare a amestecului de reacție. În acest fel se obține variația timpului de decolorare după o curba prezentată în fig. 2.20, cu valorile concrete din tab. 2.16.

Scăderea vitezei de reacție duce la situația când se generează electrochimic mai mult iod decât se consumă în procesul de oxidare a dextranului, mai ales la sfârșitul reacției, ceea ce impune corelarea vitezei de generare a iodului (densității de curent) cu

viteza de reacție a acestuia cu dextranul, ținând seama și de volumul soluției. Pentru aceasta s-a studiat influența densității volumice de curent asupra procesului (A/l), pentru reacțiile electrochimice mediate, acest parametru fiind similar cu concentrația reactantului din procesele chimice obișnuite.

TAB. 2.16.

Nr. adăugări	1	2	3	4	5	6	7	8
Timp de decolorare (min)	0,42	1,33	3,0	6,66	13,0	30	70	140

Densitatea volumică mare duce la oxidarea rapidă a iodurii la iod. Dacă viteza de reacție a iodului cu dextranul este mai mică decât reacția de generare a iodului, se ajunge la situația în care iodura este complet oxidată la iod, iar la electrod nu mai există suficientă iodură pentru satisfacerea densității de curent impuse în regimul intensiostatic de electroлиза. În acest caz, în locul iodurii se va oxida mai departe iodul la compuși superiori de oxidare care ar putea reacționa în mod nedorit cu dextranul, sau alte reacții anodice.

Din determinările experimentale efectuate, rezultă un domeniu optim pentru densitatea volumică de curent, după cum rezultă din tabelul 2.17. Astfel este recomandabil să se utilizeze densități volumice de curent cuprinse între 0,5-2,5 A/l.

TAB. 2.17. Influența densității volumice de curent asupra oxidării electrochimice mediate a dextranului 2000-5000

- regim de lucru: galvanostatic
- electrolit: NaCl 0,1 M
- concentrația KI: 0,05 M
- concentrația dextran: 200 g/l
- concentrația Na₂CO₃: 0,1 M
- temperatura: 25°C
- tensiunea între electrozi: 2,5-3,5 V
- densitatea de curent: 80 A/m², cf. fig. 2.11

Nr. crt.	DENSIT. CURENT VOLUMICA (A/l)	% $G_{I_{ez}}$ / CANTITATE ELECTRICITATE					
		inițial	Q_T	$1,2 \cdot Q_T$	$1,3 \cdot Q_T$	$1,5 \cdot Q_T$	$1,7 \cdot Q_T$
1	0,4	8,0	2,3	1,6	1,2	2,0	2,0
2	1,1	8,0	2,5	1,9	1,4	1,2	0,8
3	2,4	8,0	2,9	2,0	1,6	1,5	1,4
4	7,2	8,0	3,7	2,9	2,4	2,0	1,8

2.3.1.6. Influența bazicității mediului

Carbonatul de sodiu se introduce în electrolit pentru asigurarea bazicității mediului, necesară oxidării dextranului cu iod. Cantitatea minimă de carbonat care trebuie folosită este cea corespunzătoare acidului carboxilic ce se formează prin oxidarea dextranului, putându-se calcula cu relația (2.39).

$$m_{Na_2CO_3} = m_{Dx} \cdot \%GiI \cdot M_{Na_2CO_3} / (2 \cdot M_{GiI} - 100) \quad (2.39)$$

unde

$m_{Na_2CO_3}$ = masa de carbonat (g),

$M_{Na_2CO_3}$ = masa unui mol de carbonat,

m_{Dx} = masa dextranului utilizat (g),

$\%GiI$ = capacitatea reductoare a dextranului (g glucoză/ 100 g dextran),

M_{GiI} = masa unui mol de glucoză.

S-au efectuat determinări experimentale în care s-a folosit carbonat de sodiu în cantitate mai mică, egală sau mai mare decât cea rezultată din calcul și trecând prin sistem o cantitate de electricitate egală cu cea teoretic necesară obținând rezultatele din tab. 2.18, unde sunt trecute și condițiile experimentale concrete.

TAB. 2.18. Influența concentrației carbonatului de sodiu asupra procesului de oxidare electrochimică mediată a dextranului 2000-5000.
 - regim de lucru: galvanostatic
 - electrolit: 100 ml NaCl 0,1 M
 - conc. Na_2CO_3 coresp. neutralizării ac. carboxidextranic
 ce se formează teoretic (c_T): 0,05 M pentru 100 g/l dextran
 și 0,1 M pentru 200 g/l dextran
 - cantitate de electricitate: Q_T
 - temperatura: 25°C
 - parametri corelați cf. grafic fig.2.11

Nr. crt.	DEXTRAN (g/l)	conc.KI (M)	DENS.CRT. (A/m^2)	conc. Na_2CO_3 (M)		pH_{final}	TENS. (V)	GI_{rez} %
				$c_{Na_2CO_3}$	c_T			
1	100	0,05	110	0,025	0,5	7	2,7	2,7
2	100	0,05	110	0,050	1,0	8	2,6	2,5
3	100	0,05	110	0,100	2,0	12,5	2,5	2,5
4	100	0,05	110	0,150	3,0	13	2,4	2,5
5	200	0,10	150	0,070	0,7	7,5	3,3	2,9
6	200	0,10	150	0,100	1,0	8,5	3,3	2,4
7	200	0,10	150	0,140	1,4	11	3,2	2,3

Din tabelul 2.18 rezultă că folosirea unui exces de carbonat nu influențează rezultatul electrolizei, dar are influența asupra tensiunii dintre electrozi (creșterea cantității de carbonat duce la creșterea conductibilității soluției). Utilizarea unei cantități de carbonat mai mici decât cea teoretic necesară, influențează negativ procesul de electrooxidare mediată a dextranului deoarece iodul oxidează dextranul doar în mediu bazic.

S-a încercat înlocuirea carbonatului de sodiu cu hidroxid de sodiu în condițiile de lucru din tab. 2.19, unde sunt prezentate rezultatele obținute în acest caz. S-a efectuat două seturi de determinări. Primul a constat în electrolizarea unei soluții în care s-a adăugat de la început toată cantitatea de hidroxid necesară neutralizării complete a acidului carboxilic ce se formează. În al doilea set de determinări, hidroxidul s-a adăugat

continuu în timpul electrolizei, astfel ca să se mențină un pH constant. Valorile medii ale rezultatelor obținute sunt cele tablate în tab. 2.19.

TAB. 2.19. Influența adaosului de NaOH (parametri corelați cf. grafic fig. 2.11)
 - regim de lucru: galvanostatic, volum electrolit NaCl 0,1 M: 100 ml
 - concentrație dextran: 200 g/l
 - concentrație KI: 0,1 M
 - densitate de curent: 150 A/m²
 - temperatura: 25°C

Nr. crt.	NaOH (M)	pH		% GLUCOZA / CANTITATE DE ELECTRICITATE			
		inițial	final	inițial	0,6Q _T	Q _T	1,6 Q _T
1	0,25	14	14	8	6,7	5,8	4,3
2	0,10	13	13	8	5,4	3,0	2,1

Din tab. 2.19 rezulta că în cazul adăugării întregii cantități de hidroxid de la început (concentrația NaOH = 0,25M) se obțin rezultate mai slabe decât dacă se adaugă hidroxidul pe parcurs, astfel ca să fie în concentrație de aprox. 0,1M. Din acest punct de vedere, utilizarea carbonatului în locul hidroxidului simplifică procesul de lucru, deoarece se poate adăuga întreaga cantitate de agent de alcalinizare de la început, iar excesul nu dăunează procesului.

2.3.1.7. Influența concentrației electrolitului suport

După cum s-a menționat, în procesul tehnologic de obținere a dextranului rezulta, în final, o soluție apoasă de dextran care conține clorură de sodiu. Aceasta se formează în urma neutralizării cu NaOH a HCl utilizat la hidroliza dextranului nativ. Concentrația NaCl în aceste soluții este de aprox. 0,1 M.

Utilizând concentrații variabile de NaCl, s-au obținut rezultatele prezentate în tab. 2.20, condițiile experimentale fiind prezentate la începutul tabelului.

TAB. 2.20. Influența concentrației electrolitului suport (NaCl) asupra oxidării electrochimice mediate a dextranului 2000-5000.
 - regim de lucru: galvanostatic
 - concentrație dextran: 200 g/l
 - concentrație KI: 0,08 M
 - densitate de curent: 150 A/m²
 - concentrația Na₂CO₃: 0,07 M
 - cantitate de electricitate: Q_T
 - temperatura: 25°C

NaCl (M)	0,02	0,06	0,10	0,15	1,00	1,50	2,00
% Gl _{rez.}	4,2	3,5	2,2	2,1	2,1	2,1	2,0
TENSIUNEA (V)	4,0	3,8	3,6	3,3	3,0	2,7	2,4

Din cele prezentate în tabel, rezulta ca concentrația clorurii de sodiu poate rămâne la 0,1 M, așa cum rezulta din procesul de fabricare a dextranului.

2.3.1.8. Influența temperaturii

Temperatura mediului de reacție constituie, în acest caz, un factor experimental important, în conformitate cu tendința generală a reacțiilor electroorganice mediate. S-a determinat experimental că cele mai bune rezultate se obțin dacă temperatura se situează în domeniul 20-30°C.

Efectuând electroлиза în condițiile experimentale prezentate la începutul tabelului 2.21, se obțin rezultatele din tabelul menționat.

TAB. 2.21. Influența temperaturii asupra oxidării electrochimice mediate a dextranului 2000-5000.

- regim de lucru: galvanostatic
- concentrație dextran: 200 g/l
- concentrație KI: 0,1 M
- concentrație NaCl: 0,1 M
- densitate volumică de curent: 2,6 A/l
- densitate de curent: 160 A/m²
- concentrația Na₂CO₃: 0,1 M
- cantitate de electricitate: Q_T

TEMPERATURA (°C)	15	20	25	30	35	40
% GI _{rez}	4,2	3,5	3,4	3,4	3,5	3,6
TENSIUNEA (V)	3,6	3,1	2,8	2,6	2,5	2,4

Din tabel se poate observa că temperaturi mai mici de 20°C sunt defavorabile, deoarece reacția iodului cu dextranul decurge încet, soluția colorându-se intens datorită iodului nereacționat. Acumularea iodului și scăderea concentrației iodului duc la oxidarea în continuare a iodului pe electrozi, obținând produși de oxidare superiori ai acestuia.

Temperaturi mai mari de 20-30°C favorizează reacția de oxidare a dextranului cu iod, dar, totodată, favorizează și reacțiile secundare, de oxidare distructivă a dextranului, astfel ca se obține practic același rezultat final.

Domeniul de temperatura recomandat pentru reacția de oxidare electrochimică a dextranului, rezultat din determinările experimentale, este cuprins între 20 și 30°C, reprezentând practic temperatura mediului ambiant.

2.3.1.9. Influența naturii dextranului

În toate determinările experimentale s-a utilizat un amestec de dextran din diferite loturi de producție, deoarece s-a constatat că există diferențe în ceea ce privește rezultatele electrolyzei în cazul utilizării de dextran din loturi diferite, tabelul 2.22. Acest comportament diferențiat se datorează caracterului neunitar al dextranului, rezultând din faptul că fracțiunea de dextran 2000-5000 este ultima care se obține și înglobează în ea compuși cu masa moleculară și structura moleculară diferită. Condițiile de lucru experimentale de obținere a rezultatelor pentru diferite loturi de dextran, împreună cu aceste rezultate sunt prezentate în tab. 2.22.

- TAB. 2.22.** Oxidarea electrochimică mediată a dextranului 2000-5000 din diferite loturi de producție (notate arbitrar în acest tabel).
- regim de lucru: galvanostatic
 - electrolit: NaCl 0,1 M
 - concentrația KI: 0,05 M
 - concentrația dextran: 200 g/l
 - concentrația Na₂CO₃: 0,1 M
 - densitatea de curent: 80 A/m² (cf. fig. 2.11)
 - densitate volumică de curent: 1,1 A/l
 - tensiunea între electrozi: 3,5-4,0 V
 - temperatura: 25°C
 - volum electrolit: 800 ml

Nr. crt.	LOT DEX.	% G _{rez} / CANTITATE ELECTRICITATE							produs solid
		iniț.	Q _T	1,15•Q _T	1,3•Q _T	1,5•Q _T	1,7•Q _T	2•Q _T	
1	A	8,4	4,3	3,3	2,9	1,7	2,1	1,7	-
2	A	8,4	4,1	3,2	2,8	2,0	1,8	-	1,8
3	B	8,4	2,7	1,6	1,4	1,6	1,6	1,6	-
4	B	8,4	2,9	2,0	1,6	-	-	-	2,0
5	C	7,4	1,7	1,7	1,7	1,4	1,6	1,5	1,6
6	C	7,4	1,9	1,9	2,0	1,8	-	-	2,0
7	D	8,0	2,8	1,4	1,9	1,9	2,1	-	-
8	D	8,0	2,6	1,5	1,8	1,9	-	-	1,9
9	media pe loturi	8	2,9	2,0	2,0	1,7	1,8	-	1,8

Utilizând un amestec de dextran format din cantități egale de dextran din diferite loturi s-au obținut rezultatele prezentate în tab. 2.23, unde este prezentată și media pe loturi din tab. 2.22. Din Tab. 2.23 rezultă o foarte bună reproductibilitate pentru condiții identice de lucru și o foarte bună corespondență între electrolyza unui amestec de dextran din diferite loturi și media rezultatelor electrolyzei pe loturi separate.

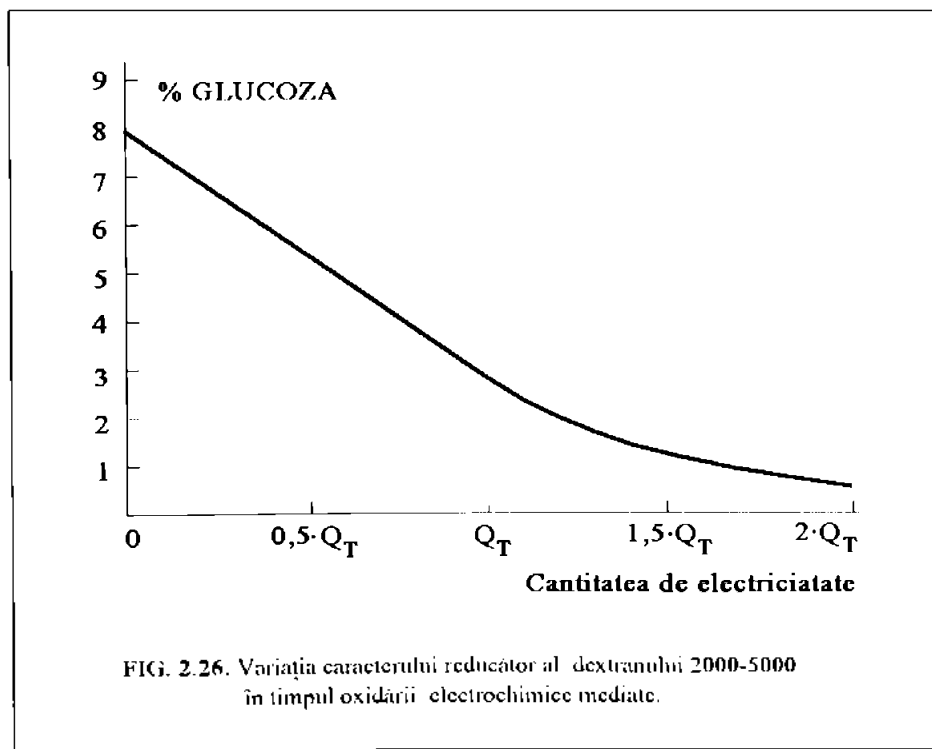
TAB. 2.23. Oxidarea electrochimică mediată a dextranului 2000-5000 în cazul folosirii unui amestec de dextran din loturi diferite (A - D tab. 2.22) (condițiile de lucru de la tab. 2.22)

Nr. crt.	NATURA DEXTRANULUI	% G _{rez} / CANTITATE ELECTRICITATE					
		inițial	Q _T	1,15•Q _T	1,3•Q _T	1,5•Q _T	1,7•Q _T
1	Amestec din loturile A - D	8	2,9	2,0	1,4	1,6	0,8
2		8	2,9	2,0	1,4	1,2	0,8
3		8	-	-	-	1,4	-
4	Media pe loturi (tab. 2.22)	8	2,9	2,0	2,0	1,7	1,8

2.3.1.10. Influența cantității de electricitate utilizate

Urmărind variația capacității reducătoare a dextranului în timpul electroлізу, se obține curba din fig. 2.26, foarte sugestivă în ceea ce privește reacția dextranului și în concordanță cu cele afirmate până acum referitor la modificarea vitezei de reacție odată cu scăderea capacității reducătoare a dextranului în timp. Curba a fost obținută în condițiile de lucru de mai jos, parametrii utilizați având valorile considerate a fi cele mai favorabile pentru procesul studiat:

- electrolit: 800 ml NaCl 0,1 M,
- concentrația KI: 0,05 M,
- concentrația dextran: 200 g/l,
- concentrația Na₂CO₃: 0,15 M,
- densitatea de curent: 80 A/m², densitate volumica de curent: 1,1 A/l,
- temperatura: 25°C,



Cantitatea de electricitate utilizată a fost reprezentată ca multiplu al cantității de electricitate necesare teoretic (Q_T).

Panta curbei din figura 2.26 indică o încetinire a vitezei de reacție după trecerea prin celula a cantității de electricitate Q_T , încetinire care se accentuează în special după $1,5Q_T$. Aceste rezultate sunt în acord cu cele prezentate anterior (fig. 2.19, 2.20) și arată ca, în condiții galvanostatice, pe electrod se produc și alte reacții decât cele importante

pentru procesul studiat, reacții ce devin preponderente după un anumit timp de electroлизă. Aceste reacții secundare nu sunt succesive ci concomitente, ponderea lor crescând spre sfârșit.

Din graficul din fig. 2.26 se poate determina cantitatea de electricitate necesară a fi trecută prin celula de electroлизă pentru a obține un anumit rezultat final.

Alte rezultate precum și condițiile concrete de realizare a electroлизei sunt prezentate în tab. 2.24 unde concentrația dextranului a fost de 200 g/l în toate cazurile.

TAB. 2.24.

Nr. crt.	KI (M)	NaCl (M)	Na ₂ CO ₃ (M)	DENS.CRT. (A/m ²)	%GI/CANTITATE ELECTRICITATE						
					inițial	0,3Q _T	0,6Q _T	Q _T	1,3Q _T	1,5Q _T	1,7Q _T
1	0.05	0.1	0.10	80	8	-	-	2,5	1,6	1,5	1,4
2	0.05	0.1	0.10	80	8	-	-	2,5	1,2	1,6	1,8
3	0.05	0.1	0.10	80	8	-	-	2,9	1,4	1,2	0,8
4	0.05	0.1	0.10	80	8	-	-	2,8	2,0	1,8	2,0
5	0.08	0.1	0.14	150	8	5,8	4,1	2,3	1,4	1,3	1,4
6	0.08	0.1	0.07	150	8	5,7	3,0	1,8	2,0	1,8	-
7	0.08	0.1	0.14	150	8	5,8	3,0	1,6	1,6	1,4	-
8	0.08	2.0	0.07	150	8	5,8	2,8	1,6	2,1	1,5	-
9	0.08	0.1	0.07	150	8	5,8	2,9	2,0	2,0	1,8	-
10	0.15	0.1	0.10	240	8	-	-	2,5	1,2	1,6	1,8

2.3.1.11. Valorile optime ale parametrilor de electroлизă pentru regimul de lucru galvanostatic

Analizând influența diferiților parametri de electroлизă, s-au stabilit valorile optime ale acestora, valori prezentate în tabelul 2.25.

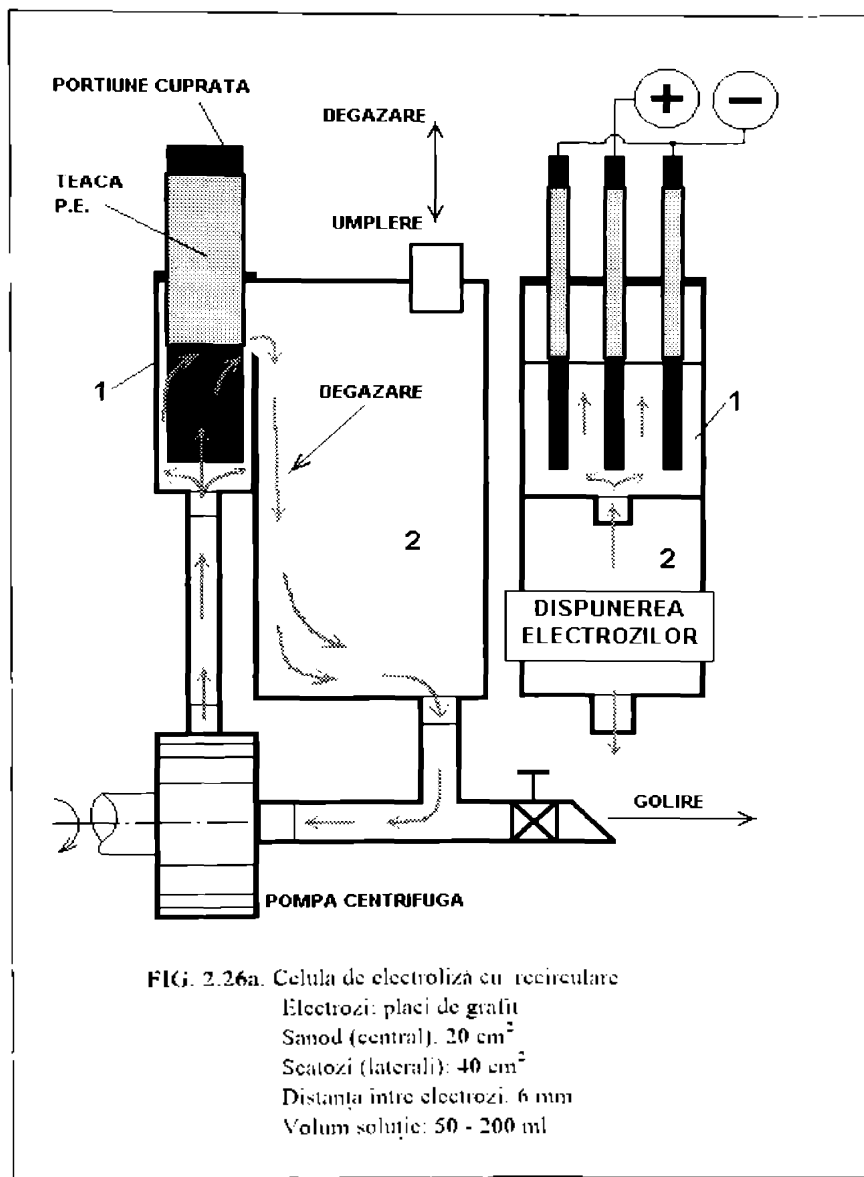
TAB. 2.25. Valorile optime ale variabilelor procesului de electroлизă la oxidarea electrochimică mediata a dextranului 2000-5000

PARAMETRU	VALOARE OPTIMA
Concentrație dextran	200g/l
Concentrație KI	0.05 M
Concentrație NaCl	0.1 M
Concentrație Na ₂ CO ₃	0.15 M
Densitate de curent	80 A·m ⁻²
Densitate volumică de curent	aprox. 1 A/l
Cantitate de electricitate	max. 1,5Q _T
Temperatură	20-25°C

Testând variantele constructive ale celulelor de electroлизă (prezentate anterior), s-a constatat că se obțin rezultate asemănătoare în toate tipurile de celule, cu condiția realizării unei agitări eficiente.

Valorile optime din tabelul 2.25 au fost utilizate în reactorul prezentat în figura 2.26a, în care s-a încercat realizarea condițiilor de agitare și degazare eficiente și timp

suficient pentru perfectarea reacției, prin adoptarea unei soluții constructive adecvate. Trebuie menționat că acest reactor se poate construi ușor la orice scară.



Reactorul din fig. 2.26a se compune din electrolizorul propriu-zis (1) și vasul de degazare și stocare (2). În electrolizorul (1) sunt dispuși electrozii din grafit, sub forma de plăci paralelipipedice, izolați cu ajutorul unei tei de polietilena și cuprați la partea superioară pentru legarea în circuitul electric prezentat în figura 2.22. Lipit de electrolizor

se află vasul (2) cu rol de degazor și de stocare a soluției. Din vasul (2) soluția este pompată în electrolizor cu ajutorul pompei centrifuge de la partea inferioară a reactorului.

Modul de operare constă în alimentarea reactorului în vasul (2) cu soluția având compoziția din tab. 2.25, după care aceasta se pompează continuu și se recircula prin electrolizorul (1). Soluția electrolizată în (1) se scurge în vasul (2) unde se realizează atât degazarea acesteia, cât și perfectarea reacției de oxidare a dextranului, astfel încât soluția care este repompata în electrolizor va avea mediatorul în forma redusă (ionul iodura). Se obține astfel depolarizarea procesului de oxidare anodică a ionului iodura la iod. După trecerea timpului de electroliza, soluția se elimină pe la partea inferioară și se prelucraza conform metodei descrise.

Lucrând la parametrii din tabelul 2.25 s-a obținut un produs în care capacitatea reductoare finală a fost de 1,1-1,2 %Cl, după utilizarea unei cantități de electricitate egală cu $1,5 \cdot Q_T$.

2.3.2. Utilizarea sistemului redox brom-bromură în regim galvanostatic.

Rezultatele obținute prin utilizarea bromului ca mediator sunt mai puțin satisfăcătoare comparativ cu cele obținute în cazul iodului. Din aceasta cauza, sistemul redox brom-bromură nu a fost atât de mult studiat. În cele ce urmează se vor prezenta câteva rezultate obținute cu acest sistem redox mediator, rezultate ce vin să completeze cele prezentate până acum. Pe baza acestor rezultate, împreună cu cele obținute în regim potențiostatic și prezentate anterior, se poate stabili în ce măsură reacțiile secundare sunt succesive sau concomitente cu reacțiile principale.

Celula de electroliza utilizată în acest caz este similară cu cele utilizate în cazul iodului. Electrozii au fost confecționați din două bare de grafit cu suprafețe de lucru egale.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2.26, împreună cu condițiile de lucru.

Din tabelul 2.26 rezulta că oxidarea electrochimică mediata a dextranului e favorizată de creșterea concentrației dextranului și de mediul bazic, în timp ce creșterea concentrației bromurii și a timpului de electroliza peste anumite valori nu are efect favorabil asupra rezultatului electrolizei.

Reacția dintre brom și dextran este rapidă, după cum se poate observa și din figura 2.21 (electroliza potențiostatică), unde curentul rămâne constant în prima fază a electrolizei. Concentrația ionului bromura nu este foarte importantă peste o anumită valoare, ceea ce ne determină de asemenea să considerăm că viteza de oxidare a grupării carbonil din dextran este rapidă și selectivă, mai ales în prima parte a electrolizei, până la Q_T .

Cantitatea de electricitate necesară teoretic, Q_T , nu este suficientă pentru eliminarea caracterului reductoare al dextranului, deși curentul începe să scadă doar după Q_T în cazul electrolizei potențiostatice (fig. 2.21), ceea ce s-ar explica prin reacții secundare fie la electrod, fie în soluție. Rezultatele electrolizei la potențial constant ne

TAB. 2.26. Oxidarea electrochimică a dextranului în regim galvanostatic
 utilizând ca sistem mediator Br^-/Br_2 și diferite cantități de electricitate
 raportate la cantitatea de electricitate necesară teoretic pentru
 eliminarea completă a caracterului reductor (Q_T).
 - densitatea de curent: 150 A/m^2
 - temperatura: 25°C
 - volum electrolit: 50 ml

NR CRT.	DEXTRAN (g/l)	KBr (M)	KCl (M)	Na_2CO_3 (M)	% GLUCOZA / CANT. ELECTRICITATE				
					inițial	$0,5 \cdot Q_T$	Q_T	$1,5 \cdot Q_T$	$2 \cdot Q_T$
1	50	0,08	1	0,05	7,5	5,4	3,9	2,9	3,2
2	50	0,2	1	0,05	7,5	5,4	3,6	3,6	-
3	50	0,4	1	0,05	7,5	5,4	3,5	3,8	-
4	50	1	1	0,05	7,5	5,4	3,2	4,1	-
5	150	0,08	1	0,1	7,5	5,3	3,4	2,7	3,5
6	150	0,2	1	0,1	7,5	5,4	3,2	2,9	3,6
7	150	0,4	1	0,1	7,5	5,4	3,2	3,4	3,8
8	150	1	1	0,1	7,5	5,4	3,1	3,9	4,2
9	100	1	-	-	7,5	4,9	3,6	3,9	-
10	100	1	-	0,02	7,5	-	3,2	-	-
11	100	1	-	0,04	7,5	5,4	3,2	4,1	-
12	100	1	1	-	7,5	5,4	4,6	4,1	-
13*	200	1	1	0,07	7,5	-	2	-	-
14*	200	1	1	0,07	7,5	-	-	2,5	-

* - s-a analizat produsul solid

determină să situăm în soluție aceste reacții secundare, în cazul acestui mod de operare. Prin aceste reacții secundare se regenerează ionul bromura care reacționează apoi la electrod, ceea ce explică scăderea mai puțin accentuată decât era de așteptat a curentului limită după Q_T , la electroliza potențiostatică (fig.2.21). Faptul că, la electroliza galvanostatică, prin utilizarea unor cantități mari de electricitate și mai ales la concentrații mari de bromură, se înregistrează o creștere a puterii reductoare a dextranului după trecerea printr-un minim, ne determină să presupunem că în urma acestor reacții secundare se generează noi grupări carbonil în molecula dextranului. Aceasta s-ar putea realiza prin generarea unor compuși cu brom în stări de oxidare superioare, atât pe anod, datorită creșterii potențialului spre sfârșitul reacției în regim galvanostatic, cât și în soluție, în urma unor reacții de disproporționare, caracteristice. Acești compuși activi ai bromului pot reacționa cu dextranul într-un mod deosebit, cu ruperea moleculei și generarea de noi grupări carbonil. Luând în considerare două procese concurente, se poate explica evoluția în timpul electrolizei a capacității reductoare a dextranului. Astfel, procesul principal, de oxidare a dextranului la gruparea carbonil din restul de glucoză terminal, cu bromul generat anodic, este concurat de un al doilea proces, de generare de noi grupe carbonil prin ruperea moleculei de dextran. Spre sfârșitul

electrolizei, viteza primului proces scade, în timp ce al doilea devine din ce în ce mai important.

Procesul descris constituie un caz tipic în care, dacă s-ar considera doar un experiment - coulometria potențiostatică - s-ar ajunge la alte concluzii decât cele reale, adică s-ar considera o reacție foarte selectivă și completă a dextranului până la consumarea cantității de electricitate Q_T , ceea ce nu concorda cu realitatea. De aceea metoda trebuie completată cu alte experimente în care se urmărește o variabilă neelectrică, în acest caz, capacitatea reducătoare a dextranului.

Rezultatele cele mai bune în cazul utilizării sistemului redox brom-bromură, s-au obținut operând în următoarele condiții:

- dextran: 200g/l,
- KBr: 0,06 M,
- KCl: 1 M,
- densitate de curent: 150 A/m²,
- cantitate de electricitate: Q_T .

S-a testat și un mod de oxidare a dextranului similar cu cel din literatura de specialitate [174], folosind bromura în concentrație de 0,08 M în soluție apoasă de KCl 1M. S-a lucrat cu o concentrație a dextranului de 200 g/l și o densitate de curent de 150 A/m². Într-un prim caz, s-a utilizat hidroxid de calciu în concentrație de 0,13 M, obținând, după trecerea cantității de electricitate teoretic necesare și separarea dextranului oxidat conform rețetei din literatura menționată, capacitatea reducătoare finală de 3,1% glucoza (randament de separare 72%). În al doilea caz, în loc de Ca(OH)₂ s-a utilizat un amestec de CaCl₂ 0,09 M și Na₂CO₃ 0,07 M obținând în final dextran oxidat cu 2% glucoză (randament de separare 65%). Acest mod de lucru prezintă dezavantajul unor operații complexe de separare a produsului datorită compușilor puțin solubili din sistem.

Se poate afirma că oxidarea cu brom prezintă avantajul unei viteze mari de oxidare la concentrații mici de bromură în sistem. Principalul dezavantaj constă în capacitatea reducătoare finală destul de mare (peste 2% glucoza) și în reacții secundare de oxidare distructivă a dextranului ceea ce duce la creșterea caracterului reducător final după trecerea printr-un minim, datorită formării unor noi grupe aldehidice.

Comparativ cu bromul, iodul da reacții mai selective, rezultatul electrolizei fiind mai convenabil, prin urmare, sistemul redox iod-iodură va sta la baza elaborării unor date de proiectare pentru oxidarea electrochimică a dextranului 2000-5000.

2.3.3. Electroliza fără mediator

Deși la traversarea curbelor de polarizare pe electrod de grafit, în soluție apoasă de Na₂SO₄, nu a apărut nici o undă de oxidare sau de reducere a dextranului direct pe electrod (fig.2.5), totuși s-a efectuat electroliza dextranului și în absența mediatorilor de reacție. Aceasta s-a realizat pentru a verifica dacă dextranul nu se oxidează sau se reduce concomitent cu degajarea oxigenului respectiv a hidrogenului.

S-a lucrat în condiții de reacție diferite, la densități de curent și rapoarte ale suprafețelor electrozilor diferite, concentrația dextranului variind între 50-250 g/l. În nici unul din experimentele efectuate nu s-a produs scăderea capacității reducătoare inițiale, ea rămânând la 8% glucoză, deși s-au creat și condiții de reacție care în alte cazuri, cum ar fi cel al glucozei, dau rezultate bune.

Condițiile testate au fost următoarele:

1. catod: GRAFIT, anod: GRAFIT, electrolit: Na_2SO_4 0,5M;
2. catod: GRAFIT, anod: GRAFIT, electrolit: H_2SO_4 1N;
3. catod: GRAFIT, anod: GRAFIT, electrolit: HCl 2,5%;
4. catod: GRAFIT, anod: GRAFIT, electrolit: KCl 1M;
5. catod: GRAFIT, anod: GRAFIT, electrolit: KCl 1M, NaHCO_3 0,1M;
6. catod: NICHEL, anod: PLATINA, electrolit: H_2SO_4 10%;
7. catod: NICHEL, anod: GRAFIT, electrolit: H_2SO_4 10%;
8. catod: PLUMB, anod: PLUMB, electrolit: Na_2SO_4 0,5M;
9. catod: PLUMB, anod: PLUMB, electrolit: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,5 M;
10. catod: Ni-Raney, anod: GRAFIT, electrolit: NaCl 0,1M, Na_2CO_3 0,1M.

Din aceste experimente rezulta clar importanța majoră a mediatorilor de reacție pentru transformarea electrochimică a acestui substrat organic, dextranul 2000-5000.

2.3.4. Utilizarea unui amestec de mediatori

Prin utilizarea unui amestec de mediatori, KI și KBr, s-au obținut rezultate foarte asemănătoare cu cele realizate prin utilizarea doar a KI singur.

Condițiile de lucru și rezultatele obținute sunt prezentate în tab. 2.27.

TAB. 2.27. Oxidarea electrochimică a dextranului 2000-5000 utilizând un amestec de mediatori de reacție

- anod: grafit, catod: grafit.
- electrolit: 50 ml KCl 0,1M, Na_2CO_3 (pH, 12), c_{KI} : 0,08M, c_{KBr} : 0,04M.
- concentrația dextran: 200 g/l, Q_T : 858 C.
- densitate curent: 150 A/m^2 ($I = 0,1\text{A}$), tensiunea între electrozi: 5,1 V.

Cantitatea de electricitate (C)	inițial	250	500	750	880	1200
Glucoză _{rezidual} (%)	8,0	5,7	4,1	3,0	2,0	1,6 (produs solid)

Acest rezultat se justifică pe de-o parte, prin pastrarea potențialului la valori mici, caracteristice reacției iodului, iar pe de alta parte, prin contracararea efectelor nedorite ale bromului (generarea unor noi grupe carbonil datorită ruperii moleculei de dextran și creșterea caracterului reductor al dextranului spre sfârșitul reacției - în cazul în care ajunge să reacționeze bromul la electrod) de către iodul generat în prima fază la electrod (oxidarea grupărilor carbonil). Acest din urma aspect este important la electroliza de lungă durată, peste cantitatea de electricitate necesară teoretic și poate duce la obținerea unui produs de oxidare cu mai multe grupări carboxil în moleculă.

2.3.5. Utilizarea de catozi din oțel inoxidabil

În determinările efectuate și prezentate până acum s-au utilizat catozi din grafit. În vederea găsirii unei alternative pentru aceștia s-au testat și alte materiale catodice. Dintre acestea, oțelul inoxidabil a dat rezultate asemănătoare cu grafitul și reprezintă o posibilă variantă constructivă a catozilor celulelor de electroliza.

Un exemplu de sinteza cu catozi din inox, împreună cu condițiile de lucru, este prezentat în tab. 2.28:

TAB. 2.28. Oxidarea electrochimică a dextranului 2000-5000 utilizând catozi din oțel inoxidabil și anodi din grafit.

- anod: grafit, catod: INOX ($S_A/S_C = 3,9$);
- electrolit: 500 ml KCl 0,1M, 20 g Na_2CO_3 , $c_{\text{KI}} = 0,08\text{M}$;
- concentrația dextran: 200 g/l, $Q_T = 8580 \text{ C}$;
- densitate curent: 150 A/m^2 ($I = 1,35\text{A}$);
- tensiunea între electrozi: 3,6 V.

Cantitatea de electricitate (C)	inițial	8665	13.000	17.000	24.000
Glucoza _{rezedinal} (%)	8,0	3,8	2,7	2,1	1,5 (pt. solid)

2.3.6. Recuperarea electrolitului

Recuperarea electrolitului reprezintă un aspect foarte important pentru economicitatea procesului. După faza de oxidare electrochimică, produsul de oxidare se separă din amestecul de reacție prin precipitare cu etanol și filtrare (v. mai departe). Pentru a-l putea reutiliza, electrolitul s-a separat din filtratul alcoolic prin distilarea etanolului și adăugarea de dextran și carbonat de sodiu. Cu electrolitul astfel recuperat și ajustat s-a efectuat o nouă electroliza în urma căreia s-au obținut rezultate asemănătoare cu cele de la cea anterioară.

2.4. Caracteristici ale produsului

2.4.1. Aspect

Produsul obținut prin metoda descrisă, carboxidextranul, se prezintă sub forma unei pulberi albe, este solubil în apă, foarte solubil în apă la cald, insolubil în alcool.

Soluția apoasă a produsului prezintă un pH acid, de 5-6, față de dextranul neoxidat care are pH-ul aprox. 7.

2.4.2. Solubilitatea dextranului în amestecul apă-etanol

Având în vedere că dextranul se separă cu ajutorul alcoolului etilic din amestecul de reacție, trebuie stabilită solubilitatea dextranului în amestecul apă-etanol, precum și influența diferitelor adaosuri ce intervin în procesul de electrooxidare, asupra acestuia.

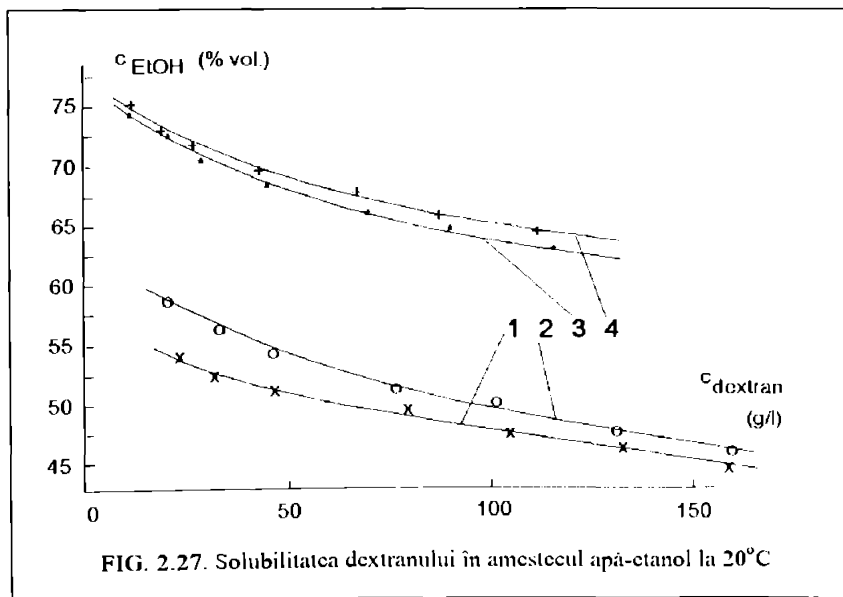
Modul de lucru a constat în introducerea de etanol într-o soluție apoasă de dextran de anumită concentrație (obținută din soluție concentrată de dextran cu sau fără electroliți și apă sau soluție de electrolit) și urmărirea punctului de tulburare a amestecului. Cantitățile folosite din fiecare component sunt trecute în tabelele corespunzătoare.

Temperatura de lucru a fost de 20°C în toate cazurile.

În tabelul 2.29 și fig. 2.27 (curba 1) este prezentată solubilitatea în amestecul apă-etanol (concentrația limită).

TAB. 2.29. Solubilitatea dextranului în amestecul apă-etanol

Nr. crt.	SOL. Dx 300 g/l în apă (ml)	APA (ml)	ETANOL (ml)	c_{Dx} (aq) (g/l)	c_{etanol} (% vol.)	c_{Dx} (amestec) (g/l)
1.	10	-	8,2	300	45	164,8
2.	10	2	10,5	250	46,6	133,3
3.	10	5	13,6	200	47,6	104,9
4.	10	10	19,4	150	49,2	76,1
5.	10	20	32,0	100	51,6	48,4
6.	10	30	43,2	75	51,9	36,0
7.	10	50	68,6	50	53,3	23,4



Influența electrolitului suport asupra solubilității dextranului este prezentată în tab. 2.30 pentru NaCl (fig. 2.27, curba 2) și tab. 2.31 pentru KCl (fig. 2.27, curba 4).

S-a urmărit și influența mediatorului de reacție, KI atât în prezența NaCl 0,1N cât și 0,5 N (fig. 2.27, curba 3), rezultatele obținute fiind prezentate în tab. 2.32.

TAB. 2.30. Solubilitatea dextranului în amestecul apă-etanol. Influența NaCl

Nr. crt.	SOL. Dx 300 g/l în NaCl 0,1N (ml)	NaCl 0,1N (ml)	ETANOL (ml)	c _{Dx} (aq) (g/l)	c _{etanol} (% vol.)	c _{Dx} (amestec) (g/l)
1.	10	-	8,1	300	44,7	165,7
2.	10	2	10,9	250	47,6	131,0
3.	10	5	14,6	200	49,3	101,3
4.	10	10	20,2	150	50,2	74,6
5.	10	20	35,0	100	53,8	46,1
6.	10	30	47,2	75	54,1	34,4
7.	10	50	77,2	50	56,3	21,8

TAB. 2.31. Solubilitatea dextranului în amestecul apă-etanol. Influența KCl

Nr. crt.	SOL. Dx 300g/l în KCl 0,1N (ml)	KCl 0,1N (ml)	ETANOL (ml)	c _{Dx} (aq) (g/l)	c _{etanol} (% vol.)	c _{Dx} (amestec) (g/l)
1.	10	-	18,3	300	64,6	106,0
2.	10	2	24,1	250	66,7	83,1
3.	10	5	32,5	200	68,4	63,1
4.	10	10	46,7	150	70,0	44,9
5.	10	20	79,6	100	72,4	27,3
6.	10	30	112,0	75	73,7	19,7
7.	10	50	187,0	50	75,7	12,1

TAB. 2.32. Solubilitatea dextranului în amestecul soluție apoasă-etanol. Influența KI în NaCl 0,1 N (1-7) și 0,5 N (8-14).

Nr. crt.	SOL. Dx 300 g/l (ml)	KI 0,1N (ml)	ETANOL (ml)	c _{Dx} (aq) (g/l)	c _{etanol} (% vol.)	c _{Dx} (amestec) (g/l)
1.	10	-	9,5	300	48,7	153,8
2.	10	2	10,1	250	45,7	135,7
3.	10	5	13,6	200	47,5	104,9
4.	10	10	19,5	150	49,4	75,9
5.	10	20	32,4	100	51,9	48,1
6.	10	30	44,8	75	52,8	35,3
7.	10	50	120,0	50	60,9	16,6
8.	10	-	17,0	300	62,9	111,1
9.	10	2	23,1	250	65,8	85,4
10.	10	5	30,6	200	67,1	65,7
11.	10	10	44,5	150	69,0	46,5
12.	10	20	76,4	100	71,8	28,2
13.	10	30	110,0	75	73,3	20,0
14.	10	50	182,4	50	75,2	12,3

În timpul sintezelor efectuate în laborator, s-a observat că în prezența ionilor K^+ , la tratarea cu etanol, dextranul precipită rapid, sub forma unei pulberi care se usucă ușor la aer. Dacă în masa de reacție, în loc de K^+ există ioni de Na^+ , dextranul precipită mai greu, sub forma unei mase amorfe aglomerate. Influența cationilor, a K^+ în special, asupra solubilității și stării cristaline a dextranului izolat din soluție apoasă, este prezentată și în literatura de specialitate [205], fiind menționat efectul deosebit pe care îl au ionii de K^+ .

Din determinările noastre de solubilitate rezultă impactul pe care îl are asupra solubilității dextranului prezența KCl. Asemenea efecte s-au observat și la trasarea curbelor de polarizare pentru reacția de descărcare a ionului H^+ , când s-au obținut curenți limita mai mari în prezența KCl comparativ cu NaCl.

2.4.3. Spectre IR și UV

Pentru caracterizarea produsului obținut prin oxidare electrochimică mediata, au fost trasate spectre IR și UV.

Spectrul IR al produsului de oxidare a fost trasat în KBr și prezintă următoarele benzi de absorbție mai importante (cm^{-1}): 3200-3500; 2900; 1725; 1640; 1350-1450; 1100-1160; 1000-1050; 920. După cum era de așteptat, produsul de oxidare prezintă un spectru IR asemănător cu dextranul utilizat ca materie primă, benzile de adsorbție fiind în mare măsură aceleași, modificarea în molecula survenită în urma oxidării fiind destul de mică. Banda care este în plus este cea de la 1725 cm^{-1} și se modifică benzile din domeniul $1350-1450\text{ cm}^{-1}$.

Spectrul UV prezintă absorbție puternică în soluție apoasă de NaOH, în domeniul mai mic de 230 nm.

2.4.4. Analiza termogravimetrică

Analiza termogravimetrică s-a efectuat asupra produsului uscat prin expunere în aer, la temperatura mediului ambiant.

Termograma obținută este prezentată în fig. 2.28, toate curbele fiind prezentate în același grafic.

Se poate observa că reziduu anorganic este de sub 1%, existent și în materia primă și datorat sărurilor anorganice înglobate la precipitare; alte caracteristici fiind:

- între $50-210^{\circ}C$ există o pierdere de masă până la 10% (apa sub formă de umiditate sau de cristalizare),
- la $250^{\circ}C$ se observă o descompunere (carbonizare) masivă urmată de ardere cu maxim la $405^{\circ}C$,
- peste $500^{\circ}C$ rămâne un reziduu de max. 1%.

Analizele efectuate, analiza volumetrică, spectrometrică și termogravimetrică ne permit să afirmăm că prin electroliză nu se produce impurificarea produsului, fiind respectată una din cerințele de bază a procesului.

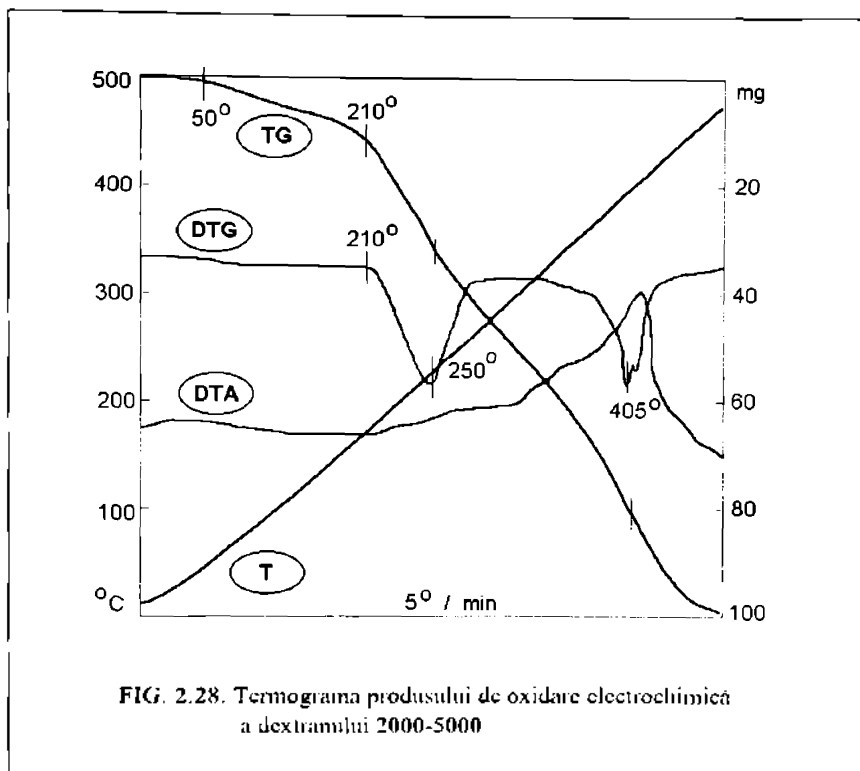


FIG. 2.28. Termograna produsului de oxidare electrochimică a dextranului 2000-5000

2.5. Concluzii referitoare la oxidarea electrochimică a dextranului 2000-5000

Având în vedere finalitatea cercetării, aceea de aplicare în industrie a rezultatelor obținute, la abordarea temei prezentate anterior, a trebuit să se țină seama din start de câteva probleme de ordin practic:

- micșorarea capacității reducătoare a dextranului 2000-5000 de la aprox. 8% sub 2", pentru a putea fi utilizat în medicație fără a cauza neajunsuri.
- obținerea unui produs lipsit de impurități, aspect deosebit de important având în vedere destinația acestuia,
- utilizarea pentru construcția electrozilor a unor materiale cât mai inerte, dar accesibile,
- utilizarea unor reactivi care să nu impurifice produsul final, pentru a evita etape suplimentare de purificare,
- realizarea unui proces care să modifice cât mai puțin procesul tehnologic obișnuit de obținere a dextranului 2000-5000.

Cercetările efectuate au fost astfel direcționate încât să fie satisfăcute aceste cerințe într-un grad cât mai mare. Astfel:

- soluția ce rezultă din procesul tehnologic al dextranului (conține NaCl și dextran) se va prelucra ca atare, adăugând doar mediatorul (KI) și agentul de alcalinizare (Na_2CO_3).
- electrozii sunt confecționați din grafit, un material care satisface cerințele impuse: eventualele particule de grafit care se pot desprinde de pe electrozi se îndepărtează ușor prin filtrare, dacă este nevoie.
- mediatorul de reacție, netoxic, se utilizează în cantități suficient de mici pentru a nu impurifica produsul separat conform procedurii descrise.
- conform analizelor prezentate, produsul obținut nu este impurificat cu materiale anorganice utilizate în proces.
- procedeele de separare a produsului oxidat este același ca în procesul obișnuit al dextranului.

Utilizarea mediatorilor de reacție este obligatorie pentru oxidarea electrochimică a dextranului, substratul organic nereacționând direct pe electrod. Dintre mediatorii studiați, cel mai convenabil este sistemul redox iod-iodura datorită selectivității și vitezei mari pentru reacția cu dextranul și datorită potențialului mai puțin pozitiv la care se formează agentul de oxidare.

Pentru studiul reacțiilor de electrod s-a utilizat voltametria cu balcaj liniar de potențial și coulometria potențiostatică. S-a stabilit astfel dependența densității de curent limită la generarea mediatorului în stare activă, de concentrația dextranului. La concentrații mari de dextran curenții scad datorită blocării suprafeței electrodului. În acest fel s-a determinat și gradul de acoperire al electrozilor cu dextran. Din studiile de coulometrie potențiostatică s-a stabilit că procesul global de bază (generarea electrochimică a agentului de oxidare, reacția acestuia cu substratul organic și reluarea ciclului) nu este singurul care se petrece, reacțiile secundare care au loc fiind mai importante spre sfârșitul procesului, când capacitatea reductoare a dextranului este mică.

În prima fază, reacția din soluție dintre dextran și iod este rapidă și devine mai lentă odată cu scăderea capacității reductoare a dextranului, fiind de dorit oprirea electrolizei înainte de eliminarea completă a capacității reductoare a dextranului.

Rezultă deci că *electrooxidarea mediată a dextranului decurge după un mecanism heteromediator cu regenerare internă și inerție a substratului organic față de electrooxidarea directă, reacția principală fiind însoțită de reacții secundare.*

Pe baza rezultatelor obținute prin coulometrie potențiostatică, am elaborat o metodă experimentală de optimizare rapidă a parametrilor de electroliză, nelaborioasă, care se poate extinde și la alți compuși ai clasei.

Influența parametrilor de lucru s-a studiat mai ales prin electroliză în regim intensiv. S-au stabilit valorile cele mai convenabile pentru concentrația dextranului, concentrația mediatorului de reacție, concentrațiile celorlalți componenți ai electrolitului, densitatea de curent, densitatea volumică de curent, cantitatea de electricitate, temperatura. S-au testat diferite tipuri constructive de celule de electroliză precum și alte materiale pentru catodi, oțelul inoxidabil fiind un posibil înlocuitor pentru grafit. De asemenea au fost determinate câteva proprietăți ale produsului, proprietăți utile pentru realizarea procesului urmărit.

Metoda de oxidare utilizată în procedeele prezentate este nouă, iar rezultatele cercetărilor s-au materializat într-un brevet și mai multe lucrări publicate.

REACTII ELECTROORGANICE MEDIATE CU SUBSTRAT ELECTROACTIV

REDUCEREA ACIDULUI p-NITROBENZOIC LA ACID p-AMINOBENZOIC

3.1. Introducere

În capitolul 1 s-a prezentat specificul reacțiilor electroorganice care utilizează substraturi organice active și importanța utilizării mediatorilor de reacție pentru aceste reacții. În capitolul de față se va trata exemplul reducerii acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic utilizând ca mediator sistemul redox Ti^{3+}/Ti^{4+} . Vor fi prezentate rezultatele obținute prin studierea reacțiilor de electrod, a influenței parametrilor de electroliză, cu scopul obținerii de date experimentale necesare elaborării unui proces tehnologic. Acest exemplu este tratat și în literatura de specialitate de multe ori incomplet, motiv pentru care a fost nevoie de reluarea cercetărilor, cu scopul determinării mecanismului reacției de electrod și din soluție și pentru obținerea unor date experimentale certe.

3.1.1. Reducerea electrochimică a nitroderivaților aromatici

Nitroderivații aromatici sunt reduși la aminele corespunzătoare pe scara largă prin hidrogenare catalitică și pe scară mică sau medie cu ajutorul sistemelor metal-acid [202]. Temperaturile și presiunile ridicate, precum și catalizatorii de puritate înaltă din primul tip de reacții menționate mai sus, restrâng aplicabilitatea hidrogenării catalitice la producerea aminelor la scara foarte mare. A doua metoda se utilizează în domenii mai variate în prezent. Ea implică utilizarea unor pulberi metalice de puritate înaltă, care sunt însă foarte costisitoare. O problema majoră o constituie, în acest caz și manipularea unor cantități mari de nămoluri metalice. Dacă energia electrică implicată în producerea pulberilor metalice s-ar putea utiliza direct ca agent de reducere, s-ar obține o economică importantă de energie și materiale. Totodată, o metoda electrochimică ar fi lipsită de poluare.

Reducerea electrochimică a nitroderivaților aromatici la aminele corespunzătoare, s-a studiat intens în vederea stabilirii unor procese la scara industrială [203]. Rezultate foarte bune au fost obținute în cazul utilizării unor sisteme redox (ex. Ti^{3+}/Ti^{4+}) ca adăosuri la soluția electrolitică, reacția fiind realizată în soluții apoase, cu conversii cantitative, fără produși secundari.

Electroreducerea nitroderivaților aromatici decurge în principiu după două mecanisme: reducerea direct pe electrod și reducerea cu ajutorul mediatorilor de reacție.

3.1.1.1. Reducerea nitroderivaților direct pe electrod

În acest caz nitroderivatul reacționează direct la electrod, realizându-se transferul de sarcină nemijlocit între electrod și substratul organic.

Acest tip de reacții a fost mult studiat, mecanismul fiind în mare măsură lămurit [30, 42, 144, 204].

Reacția este complexă, cu posibilități multiple (e implicat un număr mare de electroni și de etape de reacție pentru fiecare moleculă de nitroderivat), iar natura produșilor obținuți depinde hotărâtor de condițiile de lucru. De exemplu, în cazul electroreducerii nitrobenzenului, posibilitățile și mecanismul de reacție sunt sugestiv prezentate în schema din figura 3.1 [30].

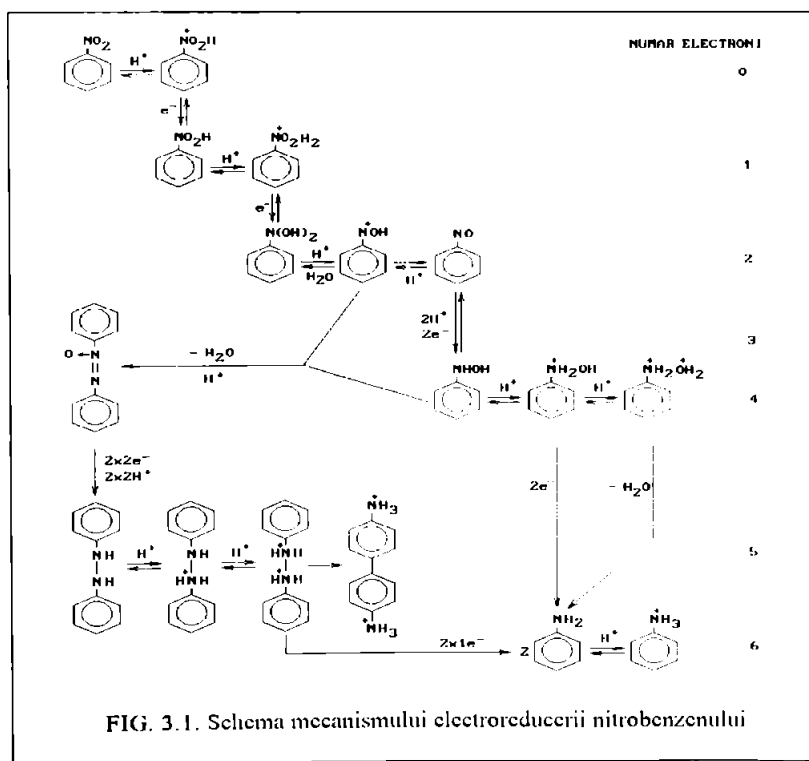


FIG. 3.1. Schema mecanismului electroreducerii nitrobenzenului

Influența deosebită a condițiilor de lucru asupra naturii produșilor de reacție se poate vedea din tabelul 3.1, pentru reducerea nitrobenzenului [204].

O serie de nitroderivați pot fi transformați în amine cu randamente bune în cazul electroreducerii utilizând catozi de cupru în mediu de HCl și în condiții de agitare bună [25]. Pe de altă parte, la o serie de alți nitroderivați, metoda nu dă rezultate satisfăcătoare în amine. Pentru a favoriza obținerea unui anumit compus prin reducerea electrochimică

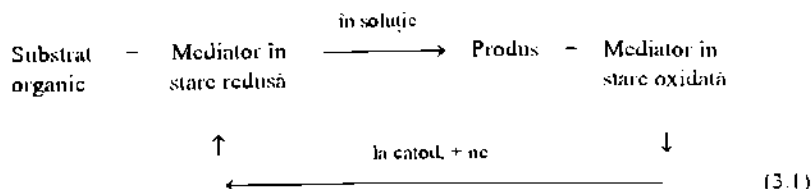
a nitroderivatilor s-au folosit diferite adaosuri (ioni de titan, vanadiu, fier, ceriu, staniu) care actioneaza ca mediatori de reactie [77].

TAB. 3.1. Influenta conditiilor de lucru la reducerea electrochimica directa a nitrobenzenului.

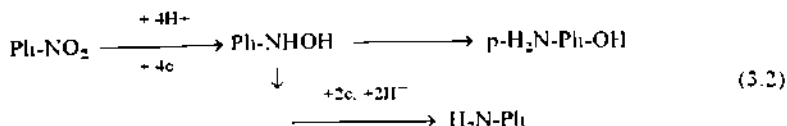
ELECTROD	ELECTROLIT	PRODUS	RANDAMENT (%)
Pt	HCl 10%	anilina	91
monel	HCl aq.	p-cloranilina	
	H ₂ SO ₄ fumans	acid 2-amino-5-hidroxi-benzensulfonic	
monel	acizi, aq.	p-aminofenol	min. 90
	ctanol, H ₂ SO ₄	p-ctoxianilina	
Ni	NaOAc, aq. EtOH	azobenzen	95
monel	EtOH, NaOAc	hidrazobenzen	min. 90
bronz	sol. aq. saruri organice	azobenzen	

3.1.1.2. Reducerea nitroderivatilor utilizand mediatori de reactie

Metoda consta in generarea electrochimica a unui agent de reducere care sa reactioneze apoi cu nitroderivatul in solutie, ajungand din nou in starea de oxidare initiala, ciclul repetandu-se in cursul procesului. Un avantaj major al unor astfel de procese consta in utilizarea mediatorilor de reducere in cantitati mici, catalitice, evitandu-se astfel consumurile mari de agenti de reducere din procesele chimice obisnuite. Dar cel mai important avantaj il constituie selectivitatea deosebita a proceselor de acest tip [14, 30, 37]. Schema de principiu a unui astfel de proces poate fi prezentata ca in ecuatia (3.1).



De exemplu, in cazul utilizarii sistemului redox Sn²⁺/Sn⁴⁺ la electroreducerea nitrobenzenului in solutie apoasa acidă, produsul majoritar este p-aminofenolul rezultat din fenilhidroxilamina prin transpozitie [50], conform ecuatiei de reactie (3.2).



Reducerea mai departe a fenilhidroxilaminoi la anilina, pe electrod, devine importantă la potențiale mai negative de $-0,20$ V(ENH). Când este prezent sistemul stanos/stanic, controlul potențialului de electrod pentru oprirea reacției de reducere la faza de hidroxilamină (respectiv p-aminofenol) este mai puțin critic deoarece are loc reducerea omogenă în soluție a nitrobenzenului la fenilhidroxilamina, chiar și la potențiale de electrod suficient de negative ca să se poată reduce fenilhidroxilamina. Curentul prin celulă, precum și randamentul în p-aminofenol sunt mari la potențiale catodice cuprinse între $-0,10$ și $-0,20$ V(ENH). În acest domeniu, atât ionul stanic cât și nitrobenzenul reacționează la catod, iar ionul stanos format la electrod reacționează cu nitrobenzenul din soluție, astfel ca global se înregistrează un proces echivalent cu o creștere a vitezei transferului de masă între electrod și soluție. Se observă de asemenea și rolul de tampon de potențial al mediatorului, rol foarte important în special spre sfârșitul reacției când scade concentrația nitroderivatului.

La baza alegerii agenților de adaos pentru reducerea electrochimică a nitroderivaților, stau anumite criterii [25], dintre care putem menționa:

a. Potențialul real de reducere al speciilor redox din sistem trebuie să fie mai pozitiv decât potențialul de reducere al compusului organic, pentru a evita reducerea nitroderivatului direct la electrod și pentru a fi și tampon de potențial.

b. Speciile reduse ale sistemului redox trebuie să fie instabile comparativ cu speciile oxidate (speciile reduse trebuie să fie agenți activi de reducere) - de exemplu Ti^{2+} din Ti^{3+}/Ti^{4+} , Sn^{2+} din Sn^{2+}/Sn^{4+} , Fe^{2+} din Fe^{2+}/Fe^{3+} , etc.

c. Viteza reacției chimice dintre mediatori în stare redusă și compusul organic, trebuie să fie foarte mare și să dea produsul dorit. Sarurile stanoase, taloase și altele similare, reduc mai repede nitroderivații decât hidroxilaminele, determinând transformarea în pară a hidroxilaminoi, după cum s-a prezentat anterior.

Sarurile titanose s-au arătat a fi agenți de reducere foarte buni pentru nitro-, nitrozo- și hidroxilaminoderivați aromatici cu obținerea de amine [50].

În general, rezultate bune se obțin cu concentrații ale sulfatului titanos de 2-3%. Concentrații mai mici duc la scăderea randamentului de curent, în timp ce concentrații mai mari nu duc la creșterea acestuia (la o anumită densitate de curent), ultimul aspect dovedind o viteză de reacție în soluție suficient de mare între nitroderivat și ionul titanos.

Această metodă de reducere a început să fie utilizată pentru determinarea analitică a nitroderivaților aromatici.

Utilizând sulfat titanic ca adaos la electroliza nitroderivaților aromatici se obțin amine cu randamente foarte bune. În tabelul 3.2 sunt prezentate câteva exemple de reducere a nitroderivaților la aminele corespunzătoare, utilizând catod de cupru și ca electrolit o soluție de acid sulfuric 30-40% cu 3% sulfat de titan [25].

Condițiile de lucru generale pentru cazurile prezentate în tabelul 3.2 sunt:

- catolit: H_2SO_4 30-40% cu 3% sulfat de titan.
- anolit: H_2SO_4 30-40%.
- catod: cupru, staționar cu agitare.
- anod: plumb.
- densitate de curent catodic: 5-20 A/m².
- temperatura: 45-80°C.

- tensiune pe celulă: 3- 4,5 V,
- diafragmă: ceramică poroasă.

Deoarece produsul final se regăsește sub formă de sulfat de amină, după fiecare reducere, electrolitul se reutilizează ajustând în prealabil concentrațiile reacțanților. Reutilizarea de un număr cât mai mare de ori a electrolitului are repercusiuni asupra consumului de materiale, în sensul scăderii acestuia, deci și al prețului de cost al produsului. Reutilizarea electrolitului face procesul economic comparativ cu alte metode de reducere, din motivele arătate.

TAB. 3.2. Exemple de reducere a unor nitroderivați aromatici utilizând sistemul redox mediator Ti^{3+}/Ti^{4+}

Nr. crt.	MATERIA PRIMA	PRODUS	INTENS. CRT. (A)	RANDAMENT (%)		CONS ENERG. (kWh/kg)
				CURENT REACTIE		
1.	nitrobenzen	anilină	18	95	95	12,4
2.	o-nitrofenol	o-aminofenol	30	97	97	7,7
3.	p-nitrofenol	p-aminofenol	20	92	98	9,5
4.	p-nitrofenol	p-fenetidina	100	90,5	81	12
5.	m-dinitrobenzen	m-fenilen-diamina	30	98,7	99	18,9
6.	2,4-dinitrotoluen	2,4-diaminotoluen	30	85	97	18,6
7.	p-nitroclorbenzen	p-cloranilină	20	82,6	98,2	7,3
8.	o-nitrotoluen	o-toluidina	25	70	80	7
9.	p-nitrotoluen	p-toluidina	150	80	90	5,5
10.	m-nitrotoluen	m-toluidina	20	69,8	74,9	13,7
11.	acid p-nitrobenzoic	acid p-amino-benzoic	25	85	93	4
12.	o-nitroanisol	o-anisidina	20	70	67	7,6
13.	acid m-nitrobenzensulfonic	acid metanilic	6	76,3	87,5	6,8
14.	2-nitro-m-xilen	m-xilidina	10	73	79	8,2
15.	2,4-dinitrofenol	2,4-diaminofenol	15	81	87,7	8,9
16.	acid 4,4'-dinitrostilben-2,2'-disulfonic	acid 4,4'-diaminostilben-2,2'-disulfonic	3	86	91,9	3,9

S-a observat că reutilizarea electrolitului nu duce la scăderea randamentelor nici după un număr mare de reutilizări. De asemenea, randamentele nu au de suferit la trecerea de la scara de laborator la una mai mare, semiindustrială (de ex. la 1000 A/unitatea de electroliză), urmând ca trecerea la scara industrială să nu prezinte probleme deosebite.

Din sulfatul aminei obținut după electroliză, amina liberă se poate obține prin neutralizare cu o bază, cum ar fi de exemplu amoniacul. Prețul de cost al produsului ar fi și mai mic dacă s-ar valorifica subprodusul obținut (sulfatul de amoniu, în acest caz) sau dacă s-ar utiliza sulfatul aminei sintetizate, ca atare.

Se poate deci afirma că metoda electrochimică de reducere a nitroderivaților aromatici prezintă o serie de avantaje în comparație cu alte metode, cum ar fi:

- da eci mai puri produși,
- se poate obține produsul utilizând echipamente simple, utilaje speciale, cum ar fi autoclavele de presiune înalta de la hidrogenare, nefiind necesare,
- se poate proiecta o instalație la orice dimensiune, de la câteva kg la sute de tone, fara sa apară probleme deosebite,
- reacția poate fi controlată ușor în orice etapa,
- poluarea și pericolul de explozie sunt minime,
- aceleași echipamente se pot utiliza la producerea unor compuși diferiți.

3.1.2. Reducerea electrochimică a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic.

Reducerea acidului p-nitrobenzoic se poate realiza prin mai multe procedee, dintre care cele mai importante sunt reducerea cu staniu și HCl, hidrogenarea catalitică și reducerea electrochimică. Avantajele metodei electrochimice precum și dezavantajele celorlalte metode au fost deja prezentate.

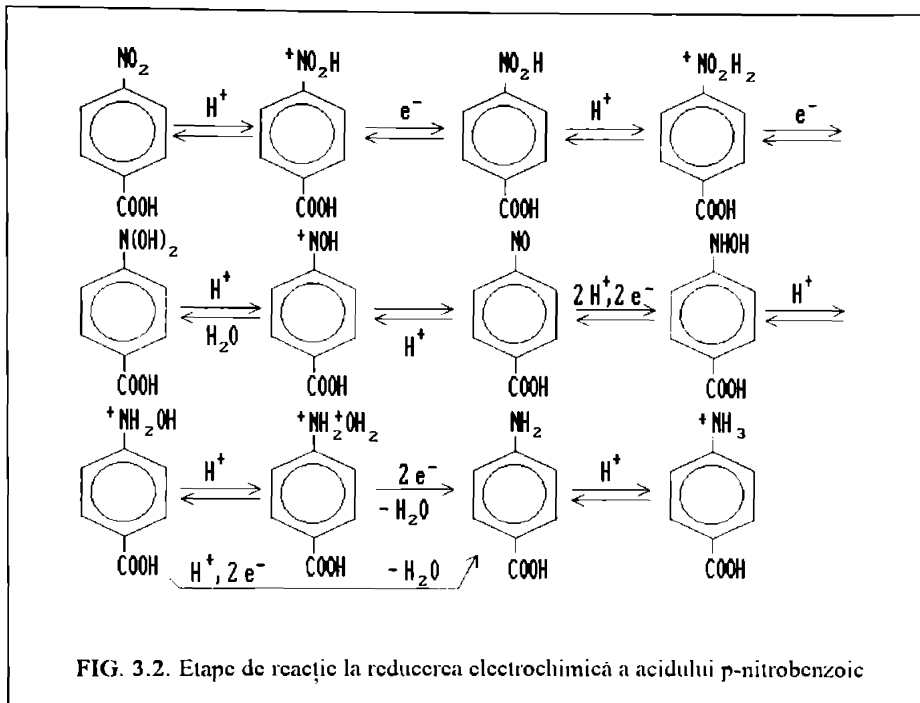
Mecanismul reducerii electrochimice a acidului p-nitrobenzoic este și el complex, cuprinzând mai multe etape de protonare și transfer de sarcină, după cum se poate vedea în figura 3.2.

În conformitate cu mecanismul general de reducere a nitroderivaților aromatici, în sisteme apoase neutre sau alcaline se produce un transfer de 4 electroni substratului organic, reacția oprindu-se la hidroxilamina respectivă. În soluții acide se realizează un proces de 6 electroni/moleculă de nitroderivat, obținându-se amina ca produs final [144].

Din studiile polarografice s-a determinat potențialul de semipalier pentru reducerea acidului p-nitrobenzoic. După cum era de așteptat, acesta depinde de electrolitul suport, așa cum se poate observa în tabelul 3.3 [144, 204].

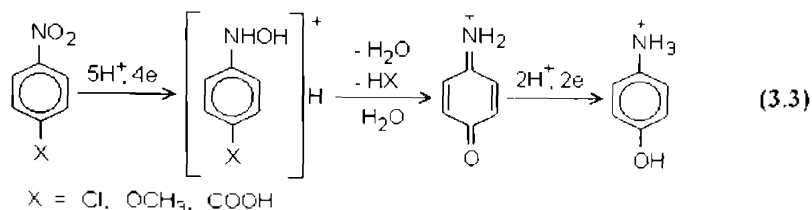
Din tabelul 3.3 se observa ca reducerea decurge la un potențial mai puțin negativ în soluții acide decât în soluții alcaline. Rezulta ca, în cazul utilizării unor soluții puternic acide, tensiunea de electroliză va fi mai scăzută decât în cazul soluțiilor mai puțin acide, ceea ce are repercusiuni asupra consumului energetic al procesului. Mai mult, la pH mic, procesul este mai selectiv în aminoderivat, după cum s-a aratat anterior.

Datorită prezenței grupării hidroxil, respectiv carboxil, în poziția para față de gruparea nitro, reacțiile de cuplare în para și mai ales reacția de transpoziție în para a grupării hidroxil din intermediarul hidroxilaminic, nu sunt posibile. O reacție secundară posibilă, menționată în literatura de specialitate, o constituie substituția în poziția para [30], după cum se poate observa în ecuația de reacție (3.3).



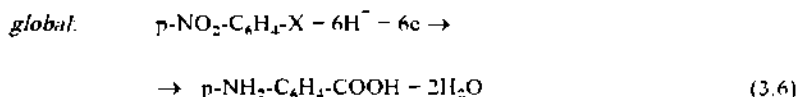
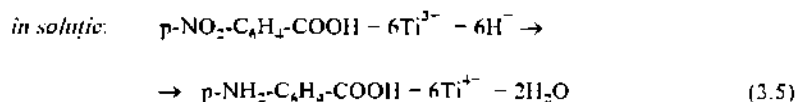
TAB. 3.3. Potențiale de semipalier pentru reducerea electrochimică a acidului p-nitrobenzoic în diverși solvenți și sisteme de tamponare.

SISTEM SOLVENT - ELECTROLIT-SUPORT	ELECTROD	$\epsilon_{1,2}(V)$	ELECTROD DE REFERINȚA
H_2SO_4 0,22N, alcool 55%	Hg	-0,100	ESC
HOAc, NH_4OAc 1M	Hg	-0,490	Hg baie
Et_4NBr 0,01M	Hg	-0,390	ESC
		-0,972	ESC
tampon aq. pH 2,00	Hg	-0,16	ESC
tampon aq. pH 3,0	Hg	-0,23	ESC
tampon aq. pH 4,0	Hg	-0,30	ESC
tampon pH 6	Hg	-0,470	ESC
tampon aq. pH 10	Hg	-0,65	ESC
tampon NaCl, HCl, pH 2	Hg	-0,170	FSC
		-0,740	ESC
tampon glicină pH 10	Hg	-0,705	ESC
		-0,990	ESC
tampon fosfat pH 12,0	Hg	-0,705	ESC
		-1,010	ESC

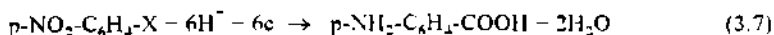


Prin utilizarea mediatorilor de reacție și în special a sărurilor de titan, se realizează conversia acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic cu randamente și selectivitate foarte bune. Viteza de reacție a Ti^{3+} cu nitroderivatul, în soluție, este mare, astfel ca se pot folosi cantități mici de mediator.

Mecanismul de reacție în ansamblu, constă în reducerea heterogenă a ionului Ti^{4+} la Ti^{3+} pe electrod și reacția omogenă, în soluție, a ionului Ti^{3+} cu substratul organic, conform schemei de reacție prezentate de ec. (3.4-3.6), pentru compartimentul catodic al celulei de electroliza.



Nitroderivatul poate reacționa și el pe electrod, ec.(3.7), dar ponderea acestei reacții scade în prezența mediatorului deoarece polarizarea pentru reacția (3.7) este mare.



Viteza de acces a acidului p-nitrobenzoic la electrod este guvernata de difuziune, alți parametri (tăria electrolitului suport, factori de convecție - viteza de agitare, temperatura, etc.) fiind considerați constanți. În cazul ionului de Ti^{4+} , pe lângă difuziune mai contribuie și migrarea în câmpul electric dintre electrozi, datorita sarcinii sale pozitive, deși prezența acidului sulfuric face ca numărul de transport al ionului Ti^{4+} sa fie suficient de mic față de numărul de transport al ionului de hidrogen. Pe masura ce avansează spre catod prin difuziune, acidul p-nitrobenzoic întâlnește ioni de Ti^{3+} (prezenți în cantitate mare la interfața electrod-electrolit) cu care reacționează generând ioni Ti^{4+} care pot să se reducă din nou la catod, exercitându-și astfel rolul de mediator de reacție. Din cele menționate, rezultă că, în prezența ionilor de titan, reducerea acidului p-nitrobenzoic se produce preponderent în soluție. În aceste condiții, reacția de baza va fi favorizata de agitare, temperatura și concentrația acidului sulfuric. Agitarea ușurează

accesul ionilor Ti^{3-} de la electrod în soluție și a ionilor Ti^{4+} din soluție la electrod. Temperatura favorizează etapa chimică a procesului prin creșterea vitezei de reacție și a solubilității substratului organic în soluția apoasă de acid sulfuric, cât și convecția. Concentrația acidului sulfuric favorizează etapele de protonare și scade tensiunea de lucru.

Puterea reductoare și selectivitatea deosebită a ionilor Ti^{3-} se materializează prin lipsa produșilor de reacție secundari, deoarece reacția nu se oprește la compuși intermediari de reducere (hidroxilamine, hidrazoderivați), ci trece direct la faza finală de amina.

În literatura de specialitate sunt prezentate procedee de electroreducere a acidului p-nitrobenzoic atât în prezența cât și în absența unor sisteme redox mediatoare ale transferului de sarcină între catod și substratul organic. O trecere în revistă a datelor prezentate în literatura este utilă, atât pentru trasarea unor linii directe ale cercetărilor proprii, dar și pentru a avea un termen de comparație pentru propriile rezultate experimentale. După cum se va vedea în lucrare, este necesară nu doar verificarea datelor din literatura, dar și completarea și uneori chiar corectarea lor, pentru a avea rezultate certe, demne de încredere.

În cazul reducerii direct pe electrod, materialul din care este construit acesta este hotărâtor pentru obținerea unor rezultate satisfăcătoare. Utilizând o celulă cu catod rotit (1000 rot/min) din diferite materiale și anodi din plumb, separați de catod prin diafragma de ceramică poroasă [206], s-au obținut rezultatele prezentate în tab. 3.4.

TAB. 3.4. Influența materialului catodic asupra electroreducerii acidului p-nitrobenzoic pe catod rotit.

- catod: rotit (1000 rot/min)
- anodi: plumb
- separator: ceramică poroasă
- catolit: HCl ($d=1,034$)
- anolit: H_2SO_4 35%
- densitate catodică de curent: 1000 A/cm^2
- temperatura: $65-70^\circ\text{C}$

MATERIAL CATOD	RANDAMENT (%)		TENSIUNE (V)
	DE CURENT	DE REACȚIE	
Pb	91,2	91,7	3,3
(Pb)Hg	89,3	89,7	3,3
Cu	56,6	56,8	4,9
(Cu)Hg	36,9	37,1	4,2
Zn/Al	25,2	25,4	4,1
Sn	97,1	97,5	4,0

În exemplele prezentate, atrage atenția utilizarea acidului clorhidric drept catolit și a diafragmei din ceramică poroasă. Folosirea acidului clorhidric impune luarea de măsuri pentru evitarea accesului ionilor Cl^- la anod. În caz contrar, la anod se va degaja clor și se va înregistra o coroziune anodică avansată, mai ales ca și temperatura este mare și deci solubilitatea $PbCl_2$.

În condițiile menționate mai sus, s-a studiat influența mai multor parametri asupra procesului de reducere direct pe electrod [206], tab.3.5-3.7. Determinările au fost efectuate utilizând un catod de staniu rotit, în soluție de HCl. Din rezultatele obținute, reiese că densitatea de curent utilizabilă, cu randamente de peste 90%, se situează în jurul valorii de 1500 A/m^2 . De foarte mare importanță este suprapotențialul de transport care este mare pentru acest tip de compuși. Pentru micșorarea lui s-a utilizat un catod rotit, care permite utilizarea unor densități de curent mari, comparativ cu un electrod staționar care se află în soluție agitată. Un alt aspect important îl reprezintă faptul că substratul organic este insolubil în mediul de reacție la temperaturi obișnuite. Pentru dizolvarea depolarizantului (nitroderivatului) este nevoie ca temperatura de lucru să fie peste 65°C .

TAB. 3.5. Influența densității de curent asupra reducerii electrochimice a acidului p-nitrobenzoic direct pe electrod.

- catod: staniu rotit (1000 rot/min)
- anodi: plumb
- separator: ceramică poroasă
- catolit: HCl ($d=1,034$)
- anolit: H_2SO_4 35%
- temperatura: $65-70^\circ\text{C}$

DENSITATE CRT. (A/m^2)	POTENTIAL CATOD (V)	TENSIUNE (V)	RANDAMENT (%)	
			CURENT REACTIE	
1000	-0,68	3,5	99	99
1500	-0,74	3,9	98	98
2000	-0,78	4,4	90,2	90,2

TAB. 3.6. Influența tipului de catod asupra reducerii electrochimice a acidului p-nitrobenzoic.

- catod: staniu
- anodi: plumb
- separator: ceramică poroasă
- catolit: HCl ($d=1,034$)
- anolit: H_2SO_4 35%
- temperatura: $65-70^\circ\text{C}$

TIP CATOD	DENSITATE CRT. (A/m^2)	POTENTIAL CATOD (V)	TENSIUNE (V)	RANDAMENT CURENT (%)
Staționar	1000	-0,76	4,2	78,6
Rotit	1000	-0,68	3,5	99
Staționar	1500	-0,80	4,3	49,1
Rotit	1500	-0,74	3,9	98
Staționar	2000	-0,82	4,8	39,3
Rotit	2000	-0,76	4,5	90,2

TAB. 3.7. Influența temperaturii asupra electroreducerii acidului p-nitrobenzoic pe catod rotit.
 - catod: staniu rotit (1000 rot/min)
 - anozii: plumb
 - separator: ceramică poroasă
 - catolit: HCl (d=1,034)
 - anolit: H₂SO₄ 35%
 - densitate catodică de curent: 1000 A/m²

TEMPERATURA (°C)	RANDAMENT (%)		TENSIUNE (V)
	DE CURENT	DE REACTIE	
35 - 40	nu se reduce APNB		4,8
55 - 60	79	79	3,5
65 - 70	98	98	3,9

Trecerea de la o scară mica 5 A (0,25 l) la una mai mare, cum ar fi 20 A (1,25 l), 180 A (32 l) sau 300 A (40 l), se poate face cu rezultate bune. Randamentele de curent se situeaza în domeniul 60-85%, iar cele de reacție între 70-90%, tensiunea de lucru fiind de 4,5-9 V.

În cazurile menționate mai sus, din cauza acidului clorhidric, s-a înregistrat o coroziune puternică a anodului. Pentru micșorarea ei, diafragma de ceramică poroasă a fost înfășurată în azbest. Aceasta a dus la creșterea tensiunii dintre electrozi la valori foarte mari (până la 9-10 V) [207].

Deosebit de interesant este faptul ca folosirea adaosurilor de SnCl₂ în condițiile de lucru de mai sus [206], nu a dus la îmbunătățirea semnificativă a rezultatelor. În tabelul 3.8 sunt prezentate rezultatele pentru 250 ml soluție.

TAB. 3.8. Influența adaosului de SnCl₂ asupra reducerii electrochimice a acidului p-nitrobenzoic.
 - catod: staniu rotit (1000 rot/min)
 - anozii: plumb
 - separator: ceramică poroasă
 - catolit: HCl (d=1,034)
 - anolit: H₂SO₄ 35%
 - temperatura: 65-70°C
 - volum electrolit: 250 ml
 - intensitate curent: 4,2 A

CONCENTRATIA SnCl ₂ ·2H ₂ O (%)	TENSIUNE (V)	RANDAMENT (%)	
		CURENT	REACTIE
-	4,2	90,2	90,2
0,5	4,1	91,9	91,9
1,0	3,7	94,5	94,5

S-a încercat înlocuirea catolitului (HCl) cu o soluție de H₂SO₄ 20% cu SnCl₂ 0,5%, cu scopul evitării coroziunii anodului și a problemelor ridicate de adsorbția clorului degajat [206]. Rezultatele obținute sunt prezentate în tab. 3.9.

Din cele prezentate rezultă că se poate realiza reducerea acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic cu randamente bune, direct pe electrod folosind catozi rotiți din staniu și electrolit pe baza de HCl. Aceste aspecte specifice generează principalele dezavantaje ale procedurii deoarece necesită o separare foarte bună a spațiilor electrodeice. Aceasta, împreună cu dificultatea realizării electrozilor rotiți complica electrolizoarele din punct de vedere constructiv și complica de asemenea și condițiile de operare.

TAB. 3.9. Influența adosului de SnCl₂ și a catolitului de H₂SO₄ asupra reducerii electrochimice a acidului p-nitrobenzoic.

- catod: staniu rotit (1000 rot/min)
- anod: plumb
- separator: ceramică poroasă
- catolit: H₂SO₄ 20% cu SnCl₂ 0,5%
- anolit: H₂SO₄ 35%
- temperatura: 65-70°C
- volum electrolit: 250 ml

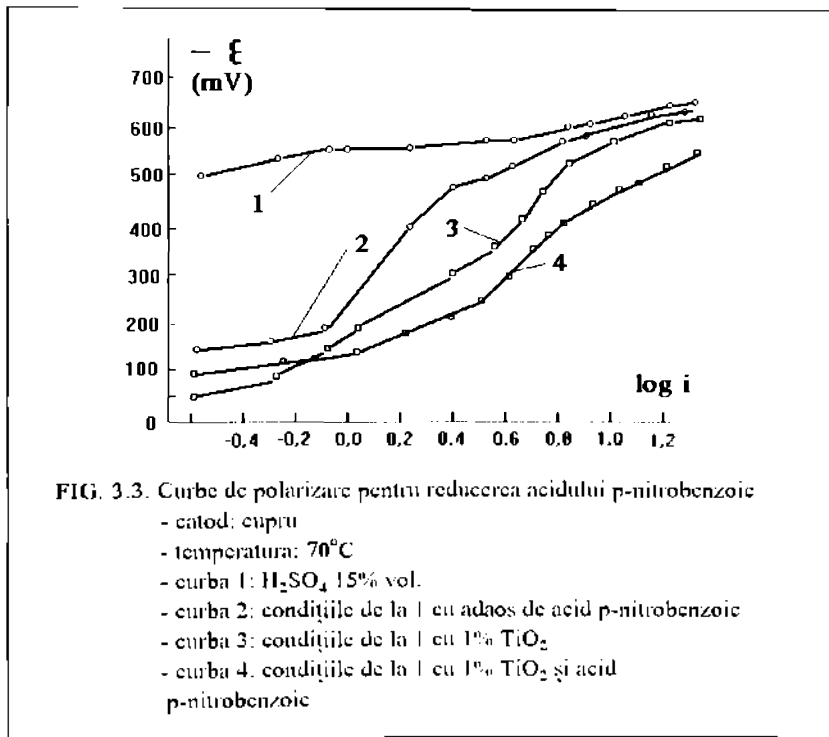
DENSITATE CURENT (A/m ²)	TENSIUNE (V)	RANDAMENT (%)	
		CURENT	REACTIE
1000	2,8	52,5	96,4
1500	3,0	34,2	96,4

Utilizarea sistemului redox mediator Ti³⁺/Ti⁴⁺, în prezența caruia reducerea are loc selectiv la amină, realizează o simplificare semnificativă a procesului prin faptul că se poate utiliza acid sulfuric drept catolit, se evita problemele legate de desecarea anodică a clorului (coroziune, adsorbția clorului degajat), iar materialul electrozilor nu are o importanță atât de mare ca în cazul reducerii direct pe electrod (deși influența acestuia nu se poate neglija nici în acest caz). Instalația și condițiile de operare sunt aproape aceleași pentru un număr mare de nitroderivați, acidul p-aminobenzoic putându-se obține cu randamente bune la scara destul de mare și cu un consum de energie convenabil [25, 77, 208].

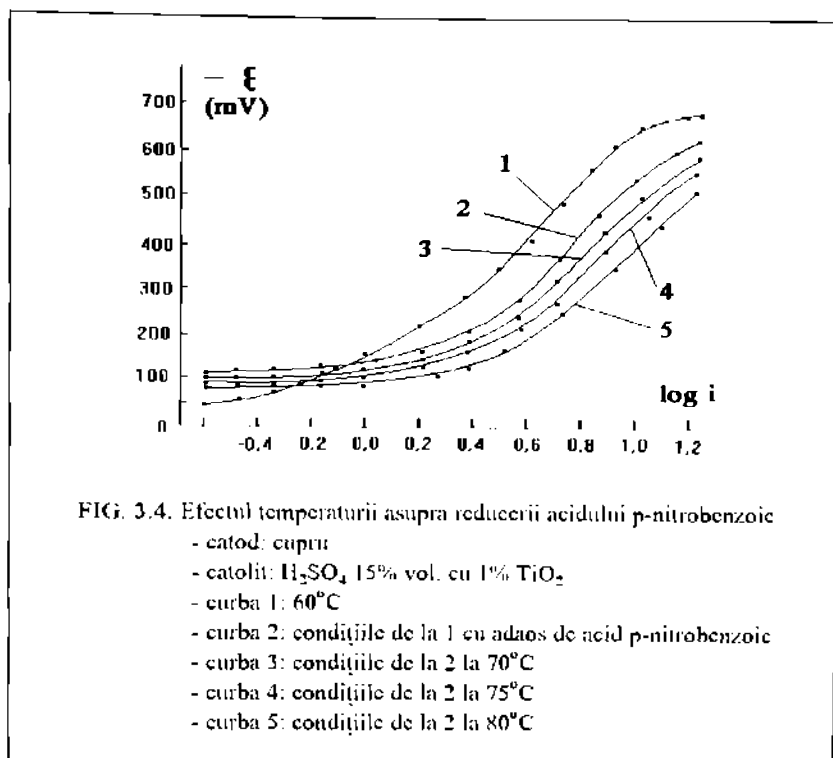
Literatura de specialitate, menționată mai sus, prezintă dependența densității catodice de curent (logaritmul acesteia) de potențialul catodic pentru reducerea acidului p-nitrobenzoic. Aceasta dependență este prezentată în figura 3.3 în condițiile prezentate în textul figurii. Se observă din această figură că prezența TiO₂ duce la o depolarizare a procesului catodic, chiar la densități mari de curent. De asemenea se observă că potențialul la care are loc reducerea Ti⁴⁺ (aprox. -50 mV) este mai puțin negativ decât cel corespunzător nitroderivatului (aprox. -150 mV). În cazul în care sunt prezenți ambii depolarizanți în sistem, se observă o creștere semnificativă a curentului chiar la potențiale la care nitroderivatul nu se reduce pe electrod. Acest lucru l-am atribuit depolarizării

reacției de reducere a Ti^{4+} , depolarizare datorată reacției Ti^{3+} cu nitroderivatul chiar în imediata vecinătate a electrodului.

Efectul temperaturii asupra curbelor de polarizare este prezentat în fig. 3.4. Curbele din această figură au fost trasate în prezența acidului p-nitrobenzoic la diferite temperaturi, cu excepția curbei 1 unde nitroderivatul nu a fost prezent. Și în acest caz se face simțit un efect de depolarizare datorat creșterii solubilității nitroderivatului și creșterii vitezei reacției omogene dintre mediator și nitroderivat. Concentrația depolarizantului nu poate crește peste 7% deoarece sulfatul acidului p-aminobenzoic începe să se separe defavorizând reducerea. Aceeași dificultate apare și la mărirea concentrației acidului sulfuric la mai mult de 15% vol.



Rezultate similare au fost raportate prin efectuarea unor sinteze în regim galvanostatic și urmărirea influenței parametrilor de lucru asupra procesului, prin izolarea produsului final de reacție [77, 208]. În principiu, în aceste determinări, celulele de electroliză utilizate au fost prevăzute cu catod de cupru și anod de plumb. Atât catolitul cât și anolitul au fost H₂SO₄ 15% vol., catolitul având 1% TiO₂. Anodul a fost separat de catod prin teci de ceramică poroasă pentru a împiedica producția de reacție de la catod să reacționeze pe anod. Pentru agitare soluției s-a utilizat un agitator eficient cu elice, situat între electrozi. Temperatura s-a menținut la valoarea prescrisă cu ajutorul unei mantale de încălzire. Produsul final s-a izolat sub forma de sulfat de acid p-aminobenzoic.



Temperaturi mai mari de 70°C și agitarea intensă a electrolitului favorizează procesul. De asemenea, sunt favorabile densitățile mici de curent. Electrolitul poate fi reutilizat de mai multe ori, după refacerea concentrațiilor componentilor.

Procedul de reducere utilizând sistemul redox Ti^{3+}/Ti^{4+} ca adaos, a fost extins la scară mai mare. De exemplu, a fost construită o celulă de electroliza de 25 l catolit, cu sarcina de 300 A, cu pereții de cupru, astfel încât chiar pereții celulei reprezintă catodul [208]. Rezultatele obținute la scară mai mare sunt asemănătoare cu cele de la scară mică, ceea ce înseamnă că trecerea la un nivel superior de producție se poate realiza fără probleme.

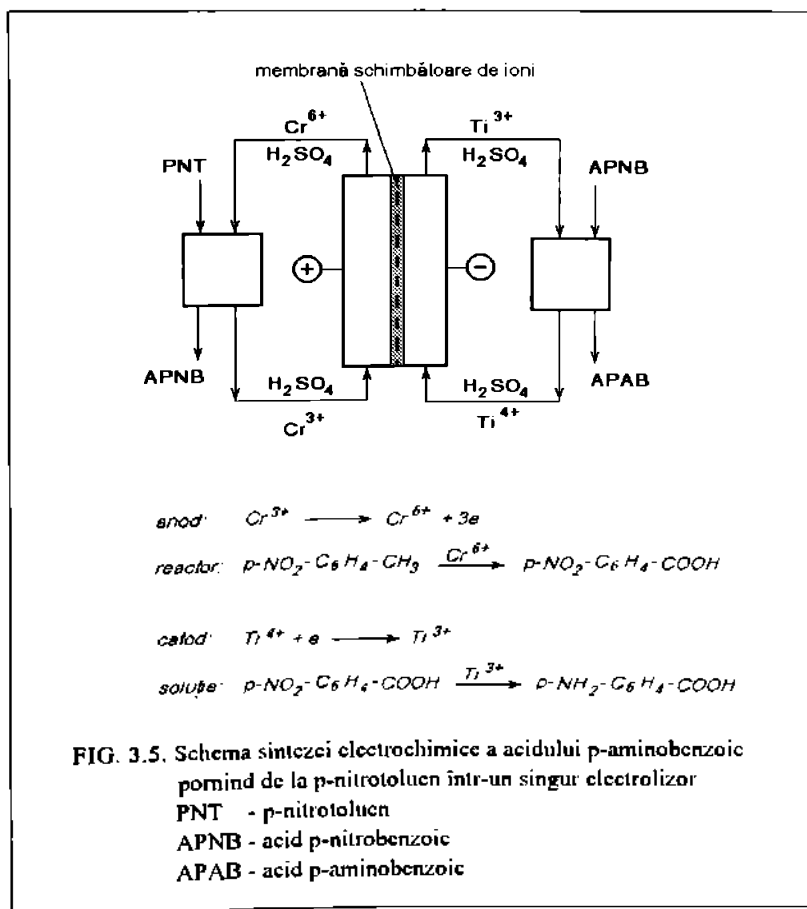
Acest procedeu de obținere a acidului p-aminobenzoic este superior metodelor chimice și electrochimice cunoscute. Produsul se separă sub forma de sulfat din care se separă amina liberă prin neutralizare. În acest fel, izolarea produsului este simplificată, iar costul neutralizării este redus. Adăugarea la catolit a TiO_2 cu rol de catalizator, face să scadă considerabil tensiunea și astfel se reduce consumul de energie. Totodată, prin mărirea selectivității și intensificarea procesului de reducere în ansamblu, productivitatea celulelor de electroliza crește foarte mult deoarece se pot utiliza densități de curent semnificativ mai mari. Electrolitul poate fi reutilizat de un număr de ori, fără să fie afectată eficiența procesului.

Din punctul de vedere al randamentului de curent și al randamentului de substanță, reducerea acidului p-nitrobenzoic direct pe electrod pare avantajoasă, dar trebuie avute în

vedere dificultățile practice de realizare a procedurii: coroziunea puternică datorită utilizării acidului clorhidric drept electrolit, utilizarea diaframelor din ceramică poroasă pentru separarea compartimentelor electrodecice, utilizarea electrozilor roțiți cu scopul intensificării transferului de masă.

Utilizarea sistemului Ti^{3+}/Ti^{4+} ca mediator de reacție realizează o simplificare a procesului de reducere electrochimică a acidului p-nitrobenzoic, în sensul că separarea compartimentelor nu mai trebuie să fie atât de completă deoarece acidul clorhidric este înlocuit cu acid sulfuric, iar materialul electrozilor nu mai are un caracter atât de hotărâtor, substratul organic reacționând preponderent în soluție.

Au fost efectuate și cercetări de reducere a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic utilizând ca separatori între compartimentele electrodecice membrane schimbătoare de ioni, iar în compartimentul anodic având loc un proces util, cum ar fi regenerarea acidului cronic utilizat chiar la obținerea acidului p-nitrobenzoic din p-nitrotoluen [41]. Procesul este reprezentat schematic în fig. 3.5. Un astfel de proces s-ar putea realiza în mod convenabil utilizând o celulă de mare productivitate de tip filtru presă.



3.1.3. Obținerea și caracterizarea materiilor prime. Metode de analiză.

3.1.3.1. Prepararea soluțiilor de titan

În literatura de specialitate este prezentată o metodă de obținere a soluțiilor de TiO_2 (concentrația mediatorului se exprimă de cele mai multe ori în % TiO_2).

Conform acestei metode [203, 209], se dizolvă TiO_2 în H_2SO_4 la temperatură ridicată (190-200°C), sub agitare. În cadrul determinărilor experimentale efectuate, am testat această metodă de obținere a soluțiilor de titan. Pentru a realiza temperatura prescrisă, concentrația acidului sulfuric trebuie să fie de aprox 80%, după cum se poate observa din tabelul 3.14, unde sunt prezentate doar câteva valori din domeniul de interes.

TAB. 3.14. Dependența punctului de fierbere și a densității de concentrația acidului sulfuric.

conc. H_2SO_4 (%)	30	76	78	80	95
p.f. (°C)	108	189	199	207	295
d (g/cm^3)	1.2	1.69	1.71	1.73	1.84

Modul practic de lucru a constat în introducerea într-un balon cu patru găuri a 9 ml H_2O , 21 ml H_2SO_4 conc. și 1,2 g TiO_2 . Amestecul s-a încălzit sub agitare la 190-200°C, iar după răcire, soluția s-a introdus în 75 ml H_2O , pentru a obține 100 ml soluție de H_2SO_4 30% cu 1% TiO_2 .

Tinând seama de temperatura ridicată și de efectul pe care l-ar avea eventualele picături de apă ce s-ar separa în refrigerent, la revenirea în amestecul de reacție (răbufnire), prin sistem s-a trecut un curent de aer care să antreneze și apa ce se evaporă (fig. 3.7.).

S-a obținut în acest fel o soluție incoloră ce conține titan în starea de valență +4 (tab. 3.15.), probabil sub formă de ion titanil.

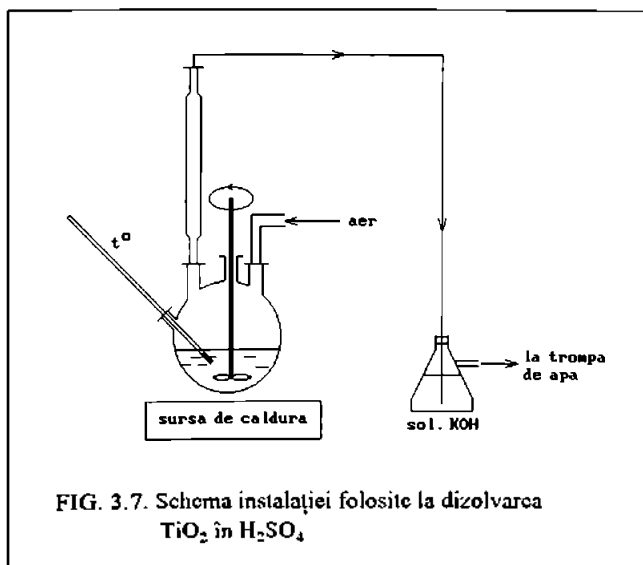
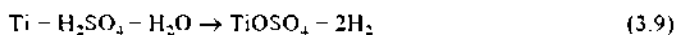
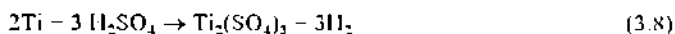


FIG. 3.7. Schema instalației folosite la dizolvarea TiO_2 în H_2SO_4

TAB. 3.15. Culoarea soluțiilor de titan în funcție de starea de oxidare

natura compusului		culoarea soluției apoase
Ti^{2+}	ion hipotitanos	brun-verde
Ti^{3+}	ion titanos	violet
TiO_2^{2+}	ion titanil	incolor
$HTiO_3^-$	ion titanat	incolor

Ca variantă mai simplă pentru prepararea soluțiilor de titan, am realizat dizolvarea direct a titanului metalic în H_2SO_4 diluat, la temperatura de reflux a soluției ($105^\circ C$). Relațiile de calcul pentru obținerea unei anumite soluții de titan a fost stabilită după cum urmează. Dintre reacțiile teoretic posibile:



am apelat la prima reacție ținând cont de caracterul reducător al titanului metalic din sistem.

S-a notat:

- g_{Ti} = cantitatea de titan metalic ce se dizolva (g),
- $m_{H_2SO_4}$ = cant. de H_2SO_4 100% necesar (g),
- $c_{H_2SO_4}$ = concentrația % a H_2SO_4 din soluția finală,
- $c_{Ti^{3+}}$ = concentrația % a Ti^{3+} din soluția finală,
- m_{H_2O} = cant. de apă necesară (g),
- m_{sol} = masa de soluție finală ce se obține (g).

Relația dintre concentrația titanului Ti^{3+} și concentrația TiO_2 din soluția finală este de forma (3.10), iar masele componentelor se pot calcula cu relațiile (3.11-3.13)

$$c_{Ti^{3+}} = c_{TiO_2} \cdot (M_{Ti} / M_{TiO_2}) = 0,5333 \cdot c_{TiO_2} \quad (3.10)$$

$$m_{H_2SO_4} = (c_{H_2SO_4} / c_{Ti} - 3,0625) \cdot g_{Ti} \quad (3.11)$$

$$m_{H_2O} = [(100 - c_{H_2SO_4}) / c_{Ti} - 4,0625] \cdot g_{Ti} \quad (3.12)$$

$$m_{sol} = (100 / c_{Ti} - 0,0625) \cdot g_{Ti} \quad (3.13)$$

De exemplu, pentru prepararea unei soluții cu următoarele caracteristici:

$c_{H_2SO_4} = 30\%$, $c_{TiO_2} = 2\%$, $c_{Ti} = 1,0667\%$, $m_{sol} = 1292,85$ g, $V_{sol} \approx 1056$ ml,
este nevoie de componentii:

$g_{Ti} = 13,8$ g, $m_{H_2SO_4} = 430,4$ g, $V_{H_2SO_4} = 229,2$ ml (98%), $m_{H_2O} = 849,5$ g (ml).

3.1.3.2. Analiza soluțiilor de titan

Analiza titanului din soluțiile preparate sau din cele utilizate la electroliza s-a făcut polarografic [210, 211]. Literatura de specialitate prezintă amănunțit comportamentul polarografic al titanului, ceea ce nu reprezintă obiectul acestei lucrări.

Pentru analizele de laborator pe care le-am efectuat, am recurs la metoda trasării unei drepte de etalonare, care s-a obținut utilizând o soluție compusă din soluție de baza (oxalat de potasiu 0,1M, acid sulfuric 1M, gelatina 0,005%) și soluție etalon (soluție de Ti^{4+} $1,169 \cdot 10^{-2}$ M) în cantități variabile.

Înainte de determinările experimentale, prin soluție s-a barbotat hidrogen.

Polarogramele obținute au forma din figura 3.8.

Graficul de etalonare obținut este prezentat în figura 3.9.

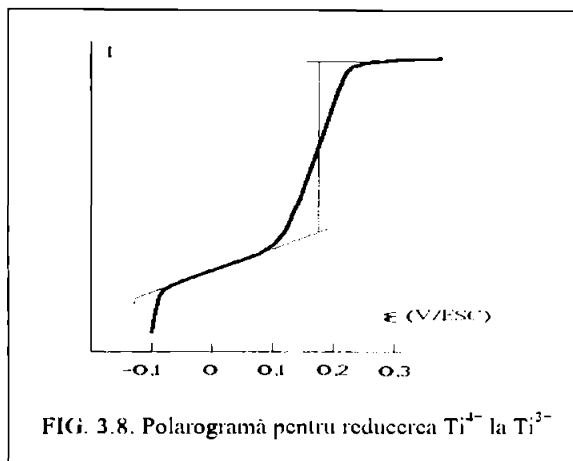


FIG. 3.8. Polarogramă pentru reducerea Ti^{4+} la Ti^{3+}

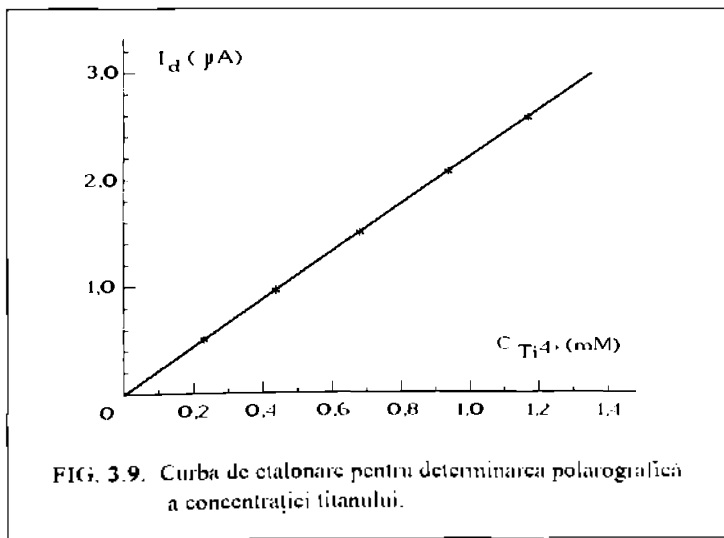


FIG. 3.9. Curba de etalonare pentru determinarea polarografică a concentrației titanului.

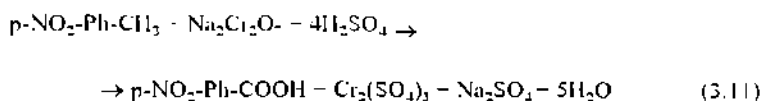
Prin această metodă se poate determina atât concentrația Ti^{4+} cât și a Ti^{3+} .

În cazul în care în soluție este prezent doar Ti^{4+} , se procedează simplu, prin polarografiere se determină curentul de difuziune, iar cu ajutorul graficului de etalonare din fig. 3.9 se determină concentrația probei.

Dacă în soluție sunt prezente ambele specii, Ti^{4+} și Ti^{3+} , întâi se determină Ti^{4+} prin metoda cunoscută. Pentru determinarea Ti^{3+} , proba se tratează cu acid azotic, se aduce la fierbere, realizându-se astfel oxidarea Ti^{3+} la Ti^{4+} , după care acesta din urmă se determină polarografic. Diferența de concentrație la cele două determinări constituie concentrația ionul Ti^{3+} .

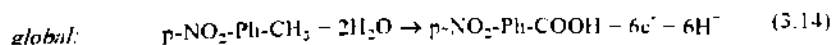
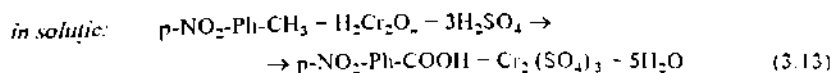
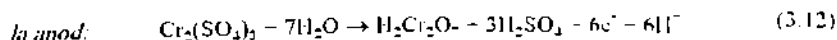
3.1.3.3. Prepararea, caracterizarea și analiza compusilor organici

Pentru obținerea acidului p-nitrobenzoic s-a plecat de la p-nitrotoluen care s-a oxidat la acidul carboxilic corespunzător cu bicromat de sodiu, conform procedurii general de oxidare a acestor compuși [212], așa cum se poate observa în ecuația de reacție (3.11).



Astfel, 37,5 g p-nitrotoluen se adaugă într-un amestec format din 500 ml H_2SO_4 50% și 150 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Se încălzește amestecul de reacție sub agitare până la temperatura de reflux (114-115°C) unde se menține timp de 3 ore (trebuie avut grijă ca după pornirea reacției să nu se supraîncălzească amestecul și să răbufneasca, deoarece după pornire, reacția poate deveni violentă). După timpul de reacție, s-a continuat agitare amestecului fără încălzire, până când temperatura a scăzut la aprox. 70°C când amestecul de reacție s-a turnat în 750 ml apă, s-a răcit la 4°C și s-a filtrat. Precipitatul s-a spălat pe filtru cu apă răcită apoi s-a amestecat cu 375 ml H_2SO_4 5%, s-a fiert, s-a răcit și s-a filtrat. Precipitatul s-a spălat cu apă răcită după care s-a dizolvat în 375 ml NaOH 1M și s-a filtrat, pe filtru rămânând p-nitrotoluenul nereacționat. Filtratul s-a turnat peste 500 ml H_2SO_4 10%, s-a răcit la 5°C și s-a filtrat. Precipitatul s-a spălat cu apă răcită și s-a uscat la 100°C obținând 41,4 g acid p-nitrobenzoic cu p.t. 140°C.

De asemenea, am efectuat oxidarea p-nitrotoluenului și cu acid cromic (obținut din anhidridă cromică și apă) în locul bicromatului de sodiu. După efectuarea oxidării acidul cromic a fost regenerat electrochimic realizând astfel o variantă comodă și economică de oxidare. Reacțiile ce stau la baza acestui procedeu sunt prezentate în ec. (3.12-3.14).



Pentru regenerarea acidului cromic am utilizat o celulă de electroliză cu electrozi din plumb și agitator. Densitatea de curent a fost de 10-20 A/m², iar temperatura de lucru s-a situat între 40-45°C. Rândamentul de curent s-a situat în jurul valorii de 60%, iar cel de reacție a fost aprox. 65% realizând un consum energetic de aprox. 5kWh/kg.

Cu aceasta soluție s-a realizat oxidarea p-nitrotoluenului.

Acidul p-nitrobenzoic este o substanță cristalină de culoare albă, cu p.t. 239-241°C. Puțin solubil în apa la rece, este solubil la cald. Se dizolva bine în acetona, baze și puțin în alcool, eter etilic, benzen.

Acidul p-aminobenzoic (M=137) este o substanță cristalină (ace) de culoare albă, cu p.t. 187-189°C. Este foarte solubil în apă la cald și foarte puțin solubil la rece. De asemenea este foarte solubil în acetona la rece și mai puțin solubil în alcool, eter etilic și benzen. Este insolubil în eter de petrol.

Sulfatul acidului p-aminobenzoic (M=372) este o substanță cristalină (plăcuțe) de culoare albă. La încălzire se observa o transformare a stării cristaline la 225-227°C, substanța descompunându-se peste 300°C. Este insolubil în acetona, eter etilic, acetat de butil și foarte puțin solubil în etanol la fierbere. În apa este solubil la cald.

Pentru identificarea produșilor sintetizați în laborator s-a recurs la compararea spectrelor IR ale acestor compuși și ale unor martori de tip p.a. sau obținuți prin alte metode. În toate cazurile studiate s-au obținut spectre IR identice. Prin această metoda s-au identificat acidul p-nitrobenzoic, sulfatul acidului p-aminobenzoic, acidul p-aminobenzoic.

Puritatea compușilor s-a verificat prin determinarea punctului de topire și prin analiză volumetrică.

În cazul acizilor carboxilici implicați (acid p-nitrobenzoic, acid p-aminobenzoic, sulfatul acidului p-aminobenzoic), proba solidă de acid carboxilic (0.4-0.5g) s-a dizolvat în alcool neutralizat anterior și s-a titrat cu NaOH 0.1 N folosind fenolftaleina ca indicator. O variantă de analiză constă în tratarea probei solide de acid carboxilic cu un exces de NaOH 0.1N și titrarea excesului cu HCl în prezența de fenolftaleina.

3.2. Studiul reacțiilor de electrod

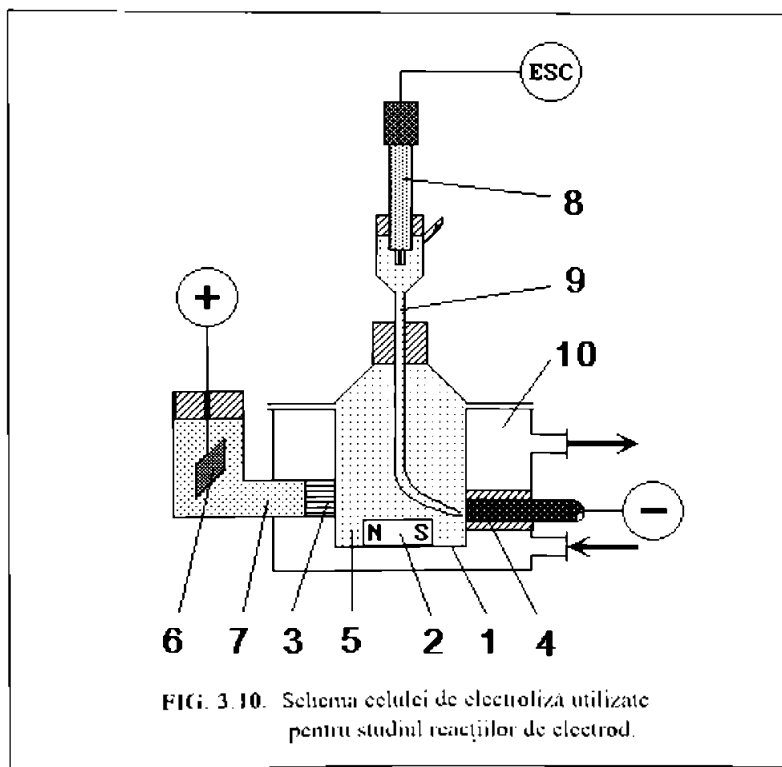
Investigarea reacțiilor de electrod s-a efectuat prin studii de voltametrie cu balcaj de potențial.

Pentru studiul proceselor de electrod am trasat curbe de polarizare pentru reducerea Ti^{4+} și a nitroderivatului pe catod de cupru, separat și împreună.

3.2.1. Aparatura, materiale, celula de electroliză

Aparatura utilizată pentru trasarea curbelor de polarizare a fost în principal de tip TACUSSEL.

Reactanții utilizați au fost de tip p.a. sau preparați conform metodei prezentate. Celula de electroliză, reprezentată schematic în fig. 3.10, a constat dintr-un vas de sticlă (1) prevăzut cu agitator magnetic (2), frită (3) între compartimentele electrodoice, catod de cupru (4) aflat în compartimentul catodic (5) și anod de platina (6) aflat în compartimentul anodic (7). Ca electrod de referință s-a utilizat un electrod saturat de calomel (8), realizându-se contactul electric cu soluția din compartimentul catodic prin intermediul tubului (9), subțiat la capătul inferior și umplut cu electrolit (H_2SO_4). Temperatura s-a controlat cu ajutorul mantalei de încălzire (10) legate la un termostat.



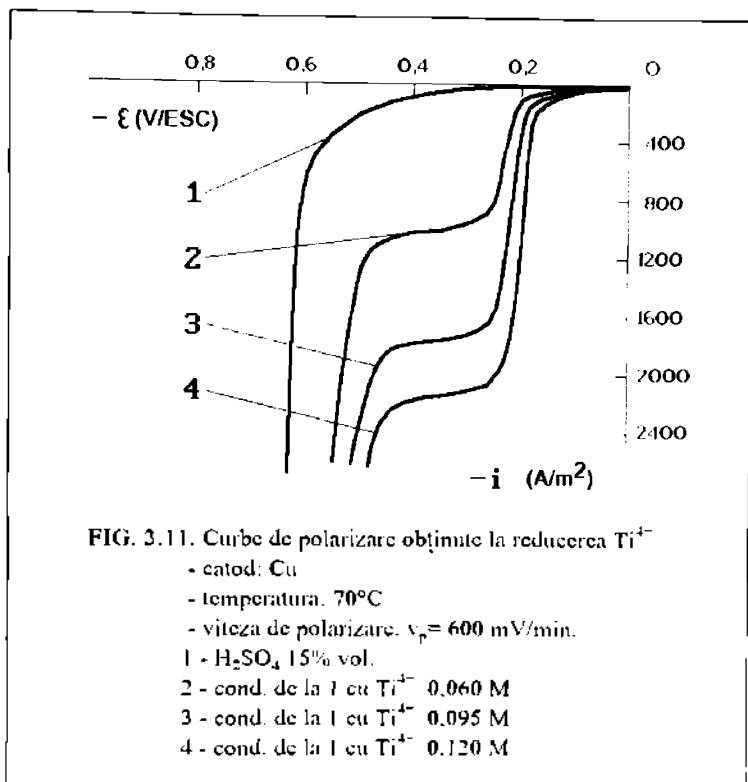
3.2.2. Reducerea Ti^{4+}

Pentru reacția de reducere a Ti^{4+} s-a utilizat o soluție obținută prin dizolvarea titanului metallic în acid sulfuric, urmată de oxidarea ionilor de Ti^{3+} la Ti^{4+} (v. 3.1.3.1.). Concentrația acestei soluții s-a determinat polarografic.

În fig. 3.11 sunt prezentate curbele de polarizare obținute la temperatura de $70^{\circ}C$. Atât în absența (curba 1) cât și în prezența ionului Ti^{4+} (curbele 2-4). Condițiile concrete de lucru sunt prezentate în textul figurii. În cazul absenței ionului Ti^{4+} (curba 1), reacția care are loc pe catod este descărcarea hidrogenului.

Pentru reacția $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, potențialul standard este de $-0.04 V$ [213]. După cum se vede din fig. 3.11, suprapotențialul pentru reducerea catodică a Ti^{4+} este mic

pentru catodul de cupru. Curentul limită (densitatea de curent limită) crește proporțional cu concentrația ionilor de Ti^{4+} și este mai mare la temperaturi ridicate.

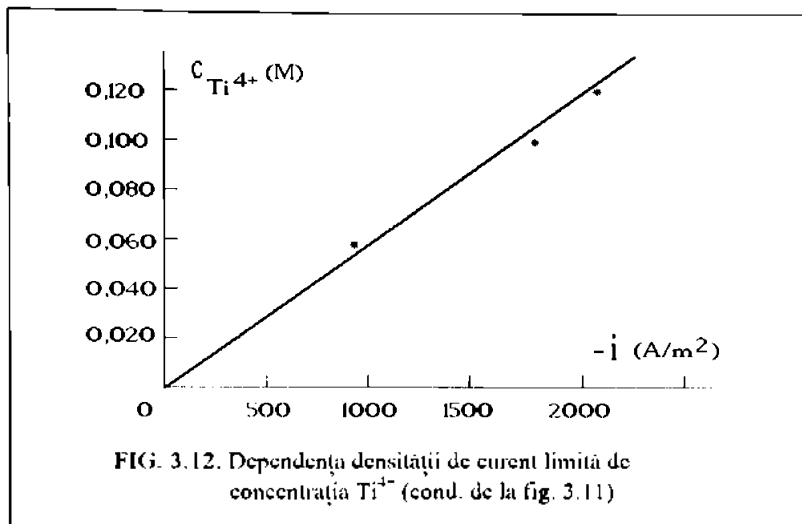


Dependența densității de curent limită de concentrația Ti^{4+} este prezentată în fig. 3.12 pentru condițiile de lucru corespunzătoare figurii 3.11.

La temperatura de 25°C, alura curbelor este aceeași ca la 70°C, dar curentii limita sunt mai mici, după cum se poate observa în tabelul 3.18.

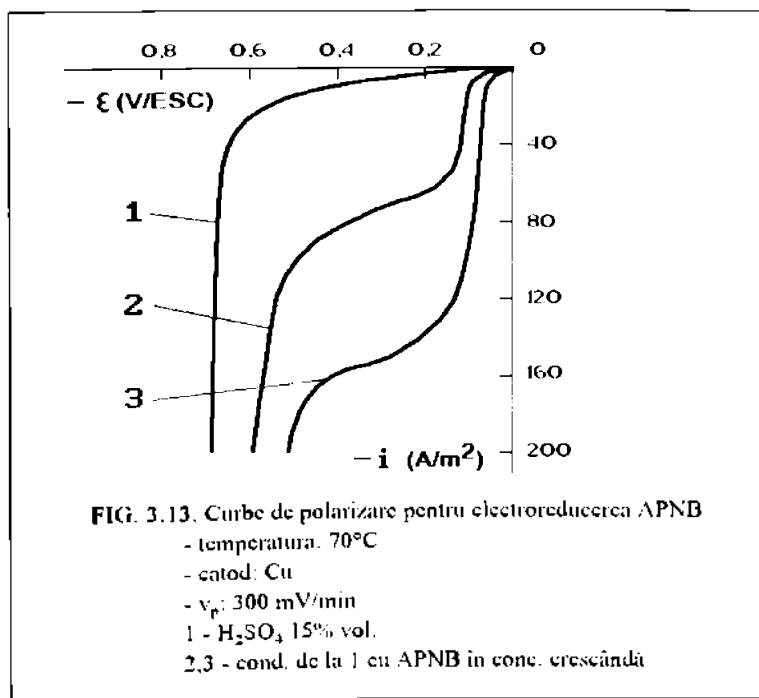
TAB. 3.18. Dependența densității de curent limită de concentrația Ti^{4+} și de agitare.
 - temperatura 25°C
 - celelalte condiții: ca la fig. 3.11.

Nr crt.	CONCENTRAȚIA Ti^{4+} (M)	DENSITATEA DE CURENT LIMITĂ (A/m^2)	
		staționar	agitat
1	0.0075	31,8	98,7
2	0.0147	44,5	138,1
3	0.0214	39,8	148,5
4	0.0279	49,3	156,0



3.2.3. Reducerea acidului p-nitrobenzoic direct pe electrod

Acidul p-nitrobenzoic (APNB) reacționează și direct la electrod. Acest lucru se poate observa din curbele de polarizare prezentate în fig. 3.13. În textul figurii sunt prezentate condițiile în care au fost obținute curbele de polarizare respective.

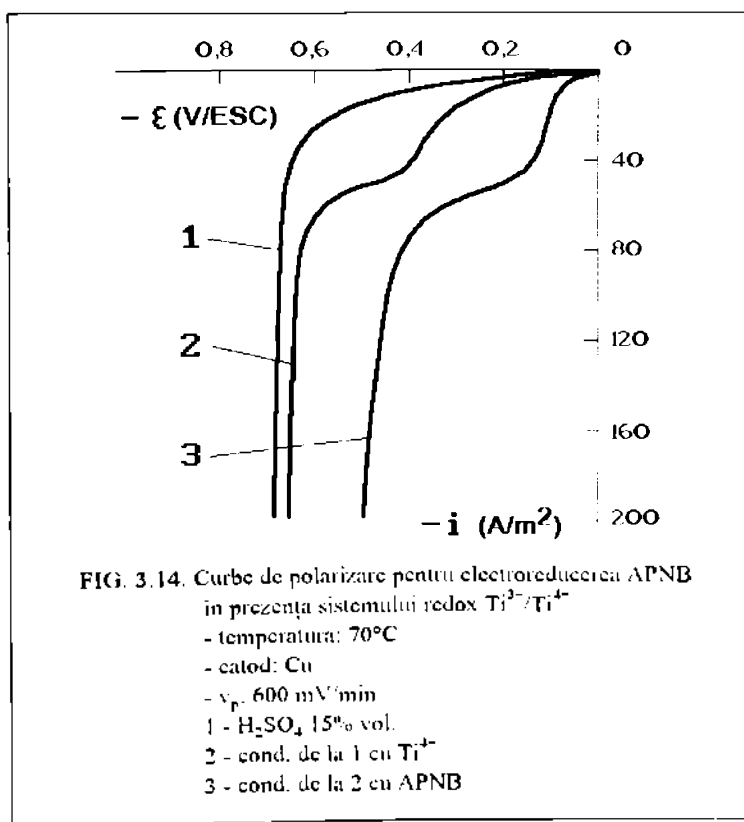


Se poate observa din curbele de polarizare, că potențialul la care se reduce acidul p-nitrobenzoic pe electrodul de cupru este cu mai mult de 150 mV mai puțin negativ decât potențialul de reducere a Ti^{4+} . Situația creată în acest fel este diferită de cea obișnuită, când mediatorul reacționează la electrod la un potențial mai puțin negativ decât substratul organic. Acest lucru ne determină să afirmăm că pe catod se vor produce concomitent două procese: reducerea Ti^{4+} și reducerea acidului p-nitrobenzoic. Ponderarea fiecăruia dintre aceste procese este însă diferită după cum se va putea observa mai departe.

Temperatura de 70°C este necesară pentru dizolvarea nitroderivatului, deoarece la temperatura mediului (20-25°C), solubilitatea p-nitrotoluenului este nesemnificativă. Mărirea temperaturii ar putea fi substituită prin utilizarea unui cosolvent de tipul acetona, n-propanol.

3.2.4. Reducerea acidului p-nitrobenzoic în prezența Ti^{4+}

Au fost trasate curbe de polarizare și pentru situația în care ambii depolarizanți au fost prezenți în sistem (fig. 3.14). Curba 1 a fost obținută pentru H_2SO_4 15% vol., curba 2 cu adaos de Ti^{4+} , iar curba 3, pentru aceeași concentrație de Ti^{4+} ca la curba 2, dar în prezența de acid p-nitrobenzoic.



Intrucât curentul limită de reducere a acidului p-nitrobenzoic (la saturație) este relativ scăzut, viteza reacției de reducere direct pe electrod a substratului organic este mică. Aceasta duce la necesitatea folosirii unui mediator, sistemul Ti^{3+}/Ti^{4+} fiind adecvat acestui scop.

Deoarece mediatorul reacționează la un potențial mai negativ decât substratul organic, pe curbele de polarizare se observă două unde de reducere distincte. La potențiale foarte negative, unde reacționează ambii depolarizanți, curentul crește foarte mult, rezultând un efect de intensificare a procesului catodic.

Efectul de intensificare a reacției de electrod în cazul prezenței ambilor depolarizanți în soluție, observabil pe curbele de polarizare din fig. 3.14, prin creșterea deosebită a curentului, este urmarea unei situații complexe create la suprafața electrodului. Analizând aceasta situație, se disting anumite aspecte importante, menționate în continuare.

a) Acidul p-nitrobenzoic ajunge la electrod prin difuziune și convecție, reacția acestuia direct pe electrod fiind defavorizată de o serie de factori legați de transportul spre și de la electrod, fenomene de adsorbție - desorbție, efecte sterice defavorabile.

b) Ionul Ti^{4+} , fiind încărcat electric, pe lângă difuziune și convecție, la transportul acestuia la catod mai contribuie și migrația. Reducerea lui decurge într-un proces rapid de 1 electron.

c) Ionii Ti^{3+} care rezulta în urma reducerii Ti^{4+} , se acumulează în zona electrodului și trebuie să ajungă în soluție pentru a reacționa cu acidul p-nitrobenzoic și pentru a regenera Ti^{4+} , forma activă la electrod. Transportul ionilor Ti^{3+} se efectuează prin convecție și difuziune, împotriva câmpului electric, datorită încărcării pozitive a ionului.

d) Faptul că se înregistrează o creștere foarte mare a curentului la potențialul la care reacționează Ti^{4+} la electrod, ne determină să considerăm un efect de depolarizare puternică a reacției de reducere a Ti^{4+} . Acest lucru se poate realiza doar dacă ionii de Ti^{3+} nu sunt obligați să se transfere complet în soluție, ci reacționează cu acidul p-nitrobenzoic în imediata vecinătate a electrodului, chiar în zona dublului strat. În acest fel este suprimată în mare parte nu doar etapa de transport a ionilor Ti^{3+} de la electrod în soluție, etapa defavorizată de câmpul electric ci și etapa de transport a ionilor Ti^{4+} din soluție la electrod, deoarece ei se regenerează chiar la suprafața electrodului.

Accastă sumă de aspecte este cuprinsă în noțiunea de "efect electrocatalitic" al sistemului redox Ti^{3+}/Ti^{4+} la reducerea electrochimică mediată a acidului p-nitrobenzoic având ca rezultat global mărirea vitezei de reacție umarite și poate fi reprezentată schematic ca în fig. 3.14a.

Tot în acest fel se explică și efectul pe care îl au factorii care afectează convecția (agitarea și temperatura) asupra procesului de reducere mediata a acidului p-nitrobenzoic. Aceste aspecte vor fi tratate într-o secțiune separată.

În literatura de specialitate [77] sunt prezentate curbe de polarizare pentru aceasta reacție, dar potențialul la care reacționează acidul p-nitrobenzoic este mai negativ decât cel corespunzător mediatorului, fig. 3.3, invers decât ne-a rezultat noua, acesta constituind unul din motivele pentru care am abordat cercetarea acestui subiect.

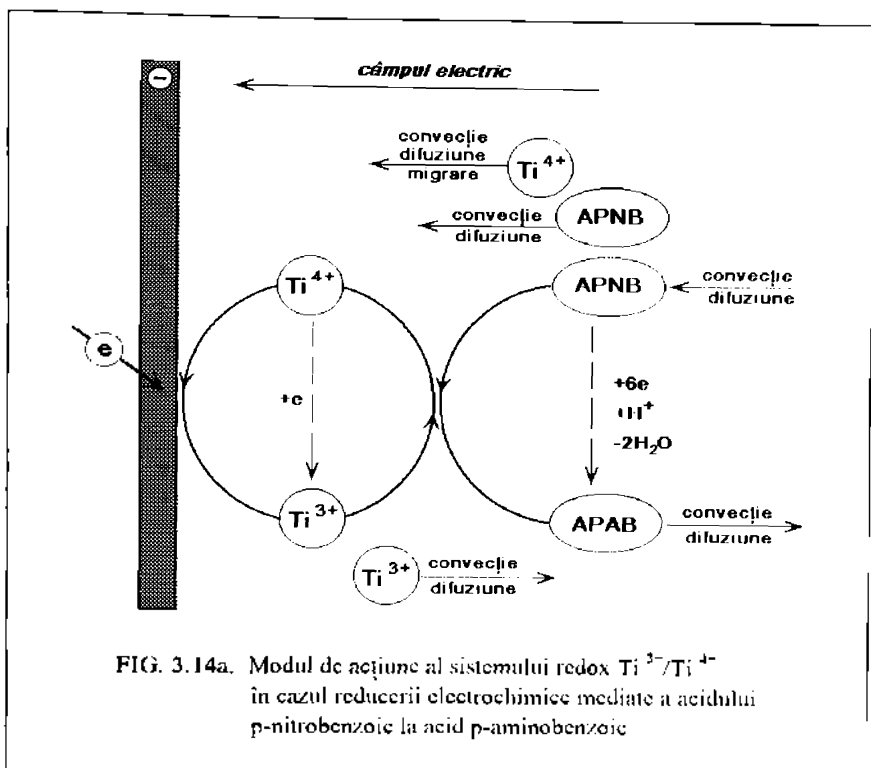


FIG. 3.14a. Modul de acțiune al sistemului redox Ti^{3+}/Ti^{4+} în cazul reducerii electrochimice mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic

3.3. Studiul influenței parametrilor de lucru

3.3.1. Instalația și celula de electroliză

Studiul influenței parametrilor de lucru s-a efectuat în regim galvanostatic.

Schema montajului utilizat este prezentată în fig. 3.15. El se compune din celula de electroliză (CE), sursă stabilizată de tensiune (SST), ampermetru (A), voltmetru (V), rezistența variabilă R_v , coulometrul electronic (C) legat în paralel pe o rezistență etalon R_e inserată în circuit

Celula de electroliză utilizată este reprezentată schematic în fig. 3.16. Ea se compune dintr-un vas de sticlă (1) prevăzut cu un capac din polietilena (2) în care sunt practicate orificiile pentru electrozi, termometru (3) și refrigerent (4). Celula se află într-un vas termostatat (5) și este prevăzută cu un agitator magnetic (6). Catodul (7) este confecționat din tabla de cupru perforată și are o formă semicirculară fiind așezat aproape de peretele celulei. Anodul este din bara de plumb (8) aflată în compartimentul anodic (9). Drept separator între compartimentele electrodoice s-a utilizat o diafragma din azbest (10) formată dintr-o teacă de polietilenă (11) perforată în porțiunea aflată în soluție și înfășurată cu azbest în această porțiune.

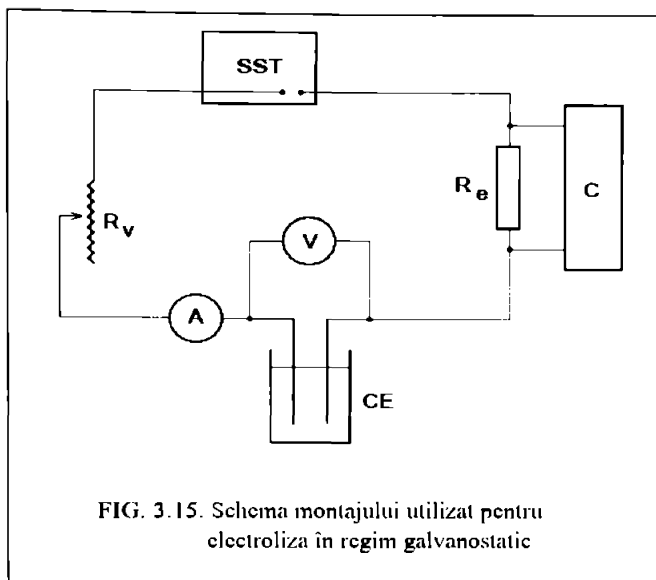


FIG. 3.15. Schema montajului utilizat pentru
electroliza în regim galvanostatic

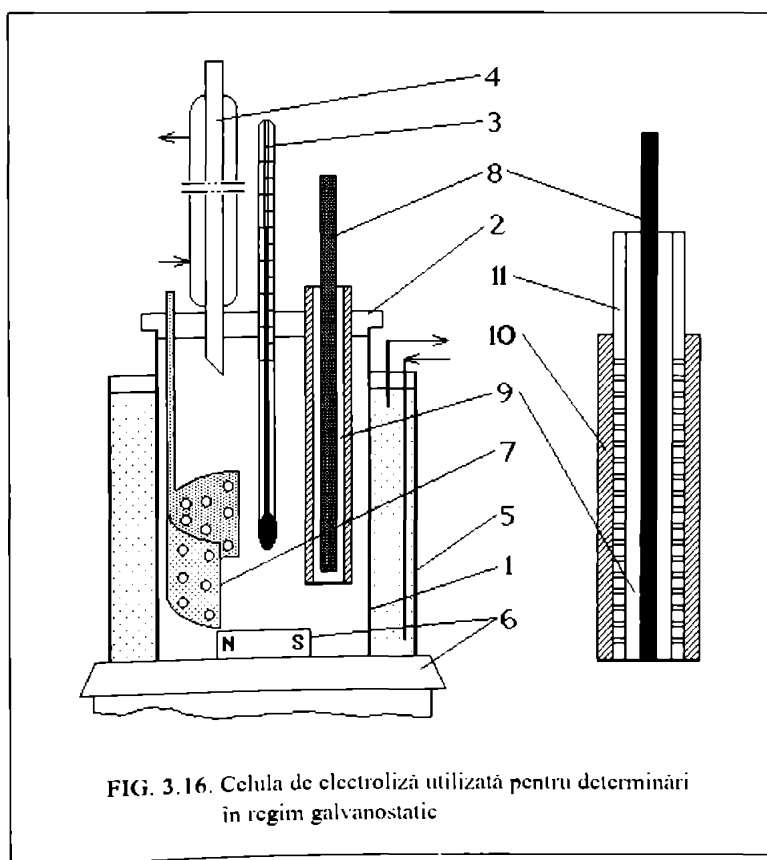


FIG. 3.16. Celula de electroliză utilizată pentru determinări
în regim galvanostatic

3.3.2. Modul general de lucru

Modul de lucru pentru efectuarea electrolizei este cel obișnuit pentru astfel de determinări.

După trecerea cantității de electricitate dorite, se oprește electroliza, iar soluția electrolizată se prelucraza conform metodei ce urmeaza.

Metoda de prelucrare a produsului electrolizei este originală și se pretează foarte bine pentru acest caz, putându-se determina foarte simplu atât produsul obținut cât și nitroderivatul nereacționat. Pentru aceasta, soluția electrolizată se aduce la fierbere, se filtrează la cald, când rămâne pe filtru acidul p-nitrobenzoic nereacționat (se utilizeaza în cantitate mai mare decât limita de solubilitate), apoi se răcește la 10°C când precipita acidul p-aminobenzoic sub formă de sulfat. Soluția filtrată se reutilizeaza la electroliza, iar precipitatul se spală de 3 ori cu acetona, la rece, pe filtru, pentru a îndepărta complet acidul p-nitrobenzoic înglobat în precipitat. Trebuie subliniat că acidul p-nitrobenzoic este foarte solubil în acetona, pe când sulfatul acidului p-aminobenzoic nu se dizolvă la rece. După spălarea cu acetona produsul obținut se usucă și se cântărește. Din acest produs s-au determinat randamentele de curent și de reacție prezentate în cele ce urmeaza. Acidul p-aminobenzoic liber se obține prin metodele prezentate în literatura și care vor fi menționate ulterior.

Din motive de simplitate, și pentru a fi conform cu alte publicații, concentrația titanului s-a exprimat în procente TiO_2 , 1% TiO_2 corespunzând la 0.53% titan.

În general, s-a supus electrolizei un volum de 100 ml electrolit și s-a utilizat o cantitate de electricitate cu 10% mai mare decât cea teoretic necesara. Alți parametri de lucru, precum și alte condiții de reacție vor fi menționate la locul potrivit.

3.3.3. Influența temperaturii

Pentru început s-a urmarit influența temperaturii asupra procesului, în scopul determinării domeniului optim de temperatura la care sa se efectueze celelalte determinări.

S-a efectuat electroliza în domeniul de temperatura cuprins între 40-80°C, rezultatele obținute, precum și condițiile concrete de lucru fiind trecute în tab. 3.19, iar variația randamentului de reacție cu temperatura este reprezentata în fig. 3.17, obținuta în condițiile prezentate în tab. 3.19.

Din rezultatele prezentate, se observa ca domeniul de temperatura optim pentru reacția studiată se situ-eaza între 60-70°C. Temperaturi mai mici decât acestea defavorizeaza procesul de electroreducere prin micșorarea solubilității acidului p-nitrobenzoic în mediul de reacție și prin micșorarea vitezei reacției chimice în volumul de soluție. Temperaturi mai mari duc la reacții de degradare, produsul brut, obținut la prima separare, fiind colorat în maroniu. Randamentele de curent, așa cum rezulta din valorile tabelate, nu depășese 60%, iar cele de reacție nu depășese 65% întrucât ceilalți parametri de lucru nu au fost la valorile optime pentru acest proces.

În determinările ulterioare, se va lucra la temperatura de 65°C.

TAB. 3.19. Influența temperaturii asupra electroreducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic.

- electrolit (catolit și anolit): 100 ml H₂SO₄ 27%
- concentrația mediator: 1% TiO₂
- cantitatea de APNB: 6g
- dens. catodică de curent (i_c): 2000 A/m² (I=1,5A)
- cantitatea de electricitate utilizată (Q): 22800 C (1,1 Q_T)

Nr. crt.	TEMP. (°C)	TENS. med. (V)	APNB (nec.) (g)	APAB (sulfat) (g)	RANDAMENT (%)	
					reacție	curent
1	40	4,2	2,8	1,3	19,5	17,7
2	50	3,7	1,4	3,4	51,0	46,3
3	60	3,4	0,6	4,1	61,5	56,0
4	65	3,4	0,4	4,3	64,5	58,7
5	70	3,1	0,3	4,2	63,0	57,3
6	80	2,8	0,2	4,0	60,0	54,6

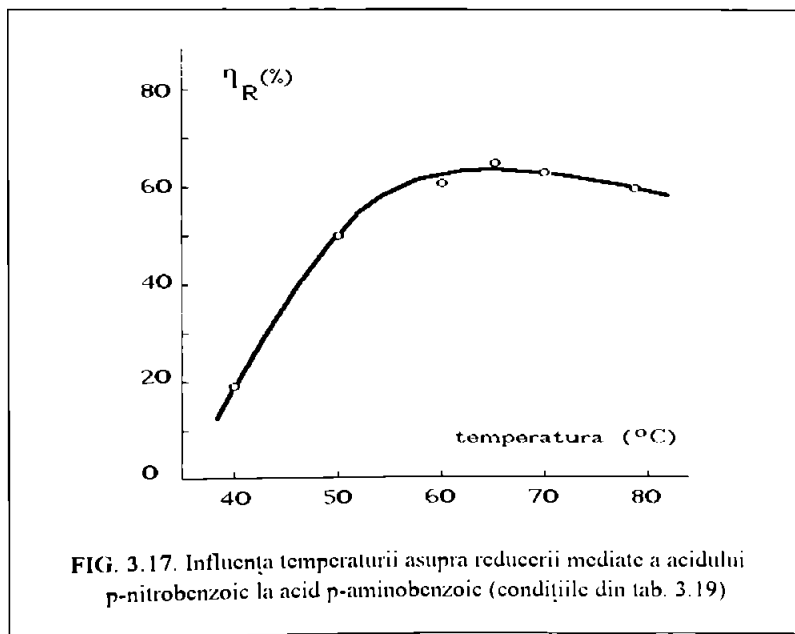


FIG. 3.17. Influența temperaturii asupra reducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic (condițiile din tab. 3.19)

3.3.4. Influența densității de curent.

Un parametru foarte important al procesului îl constituie densitatea de curent. Acest parametru trebuie corelat cu alți parametri ai electrolyzei, cum ar fi concentrația titanului și a acidului p-nitrobenzoic și temperatura soluției de electrolit. Pentru a studia influența densității de curent s-au confecționat catodi cu suprafața activă diferită ca mărime, iar celelalte condiții s-au păstrat aceleași. Rezultatele obținute împreună cu condițiile de lucru sunt prezentate în tabelul 3.20 Pentru fiecare densitate de

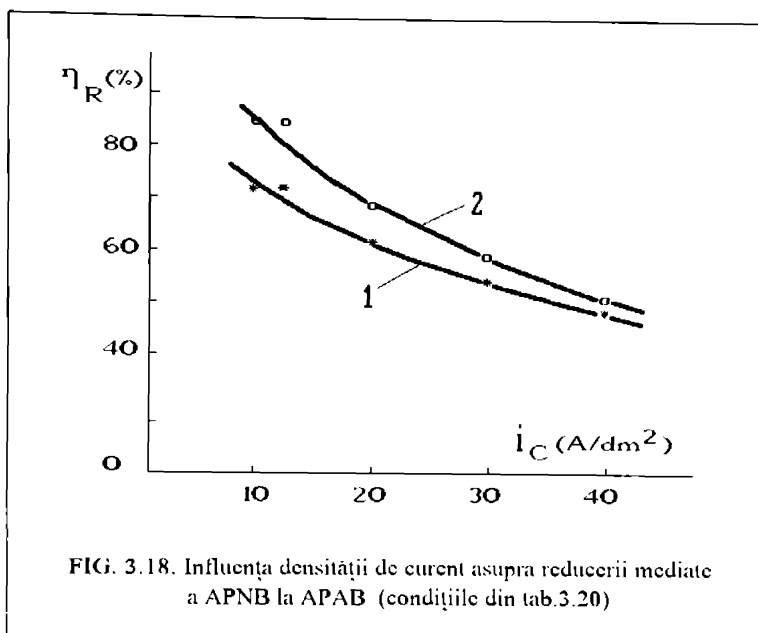
curent s-au efectuat determinări atât cu soluție proaspătă cât și cu soluție reutilizată, fara alte adaosuri, cu excepția a 6 g acid p-nitrobenzoic. Dependența randamentului de reacție de densitatea de curent este prezentată și în fig. 3.18 pentru soluția proaspata (curba 1) și pentru soluția reutilizată (curba 2).

Din cele prezentate în tabelul 3.20 și fig. 3.18, rezulta că în condițiile de lucru menționate, este avantajos să se lucreze la densități catodice mai mici de 1500 A/m^2 . Creșterea densității de curent duce la scăderea randamentului prin apariția reacțiilor de electrod secundare (descarcarea hidrogenului). S-ar putea lucra la asemenea densități mărite de curent dacă, de exemplu, s-ar mări concentrația titanului, ceea ce este de nedorit pentru a nu impurifica produsul și a nu avea pierderi de titan la prelucrare. Densități de curent mai mici de 1000 A/m^2 de asemenea nu sunt de dorit, deoarece crește timpul de electroliza corespunzător pentru aceeași cantitate de acid p-nitrobenzoic și aceeași suprafața de electrod, scăzând productivitatea sistemului, sau complica constructiv celula de electroliza în cazul în care s-ar utiliza o suprafața catodica mai mare.

Deci, se poate lucra cu densitatea catodica de curent de $1000 - 1500 \text{ A/m}^2$ în cazul în care utilizăm o soluție de TiO_2 de 1% și concentrația inițială a acidului p-nitrobenzoic de 60 g/l, la 65°C .

TAB. 3.20. Influența densității de curent asupra electroreducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic
 - electrolit (catolit și anolit): H_2SO_4 27%
 - concentrația mediator: 1% TiO_2
 - cantitatea de APNB: 6 g
 - I: 1,5 A
 - Q: $1,1 \cdot Q_T$

Nr. crt.	DENS.CRT. (A/m^2)	TENS. med.(V)	APNB (ncr.) (g)	APAB(sulfat) (g)	RAND. (%)	
					reacție	curent
SOLUTIE PROASPATA						
1	1000	3,5	0,0	4,8	72,0	65,5
2	1330	3,5	0,0	4,9	73,0	66,9
3	2000	3,9	0,5	4,2	63,0	57,3
4	3000	4,0	0,8	3,6	54,0	49,1
5	4000	4,0	1,2	3,3	49,5	45,0
SOLUTIE REUTILIZATA						
1	1000	3,6	0,0	5,6	84,0	76,4
2	1330	3,6	0,0	5,6	84,0	76,4
3	2000	3,9	0,7	4,6	69,0	62,8
4	3000	4,1	0,9	3,9	58,5	53,2
5	4000	4,1	1,8	3,6	52,5	47,8



3.3.5. Influența concentrației titanului

Deoarece reacția de reducere a acidului p-nitrobenzoic este mediata de sistemul redox Ti^{3+}/Ti^{4+} este de așteptat ca să aibă o importanță mare concentrația titanului din soluție.

Pentru determinarea influenței acestui parametru s-au efectuat determinări ale căror rezultate sunt prezentate în tabelul 3.21, împreună cu condițiile concrete de lucru, iar dependența randamentului de reacție de concentrația mediatorului este prezentată în fig. 3.19.

Se observă din tab. 3.21 și din fig. 3.19 că, pentru o anumită densitate de curent, concentrația titanului trebuie să aibă o anumită valoare minimă pentru a obține randamente maxime. La densități mari de curent este nevoie și de concentrații mari de mediator, până la un anumit punct dat de concentrația limitată a acidului p-nitrobenzoic, corelată cu viteza reacției chimice. Astfel, pentru 1000 A/m^2 , concentrația titanului trebuie să fie de 1% TiO_2 . O concentrație mai mare nu face să crească randamentul, dar una mai mică îl face să scadă datorită limitării impuse de viteza procesului chimic din soluție. De asemenea se observă că reacția decurge și fără adaos de titan, ceea ce era de așteptat din curbele de polarizare. În condițiile de lucru prezentate, randamentul în acid p-aminobenzoic datorat reacției acidului p-nitrobenzoic direct pe electrod este mic, în jur de 15%.

TAB. 3.21. Influența concentrației titanului asupra electroreducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic
 - electrolit (catolit și anolit): H₂SO₄ 15% vol.
 - cantitatea de APNB: 6 g
 - i_c : 1000 A/m² (I=1,5 A); Q: 1.1•Q_T

Nr. crt.	%TiO ₂		TENS. med. (V)	APNB (nec.) (g)	APAB (sulfat) (g)	RAND. (%)	
	INIT.	FIN.				reacție	curent
1	0,0	-	3,9	2,9	1,0	5,0	13,6
2	0,25	0,18	3,7	1,9	2,2	33,0	30,0
3	0,50	0,50	3,6	0,1	4,0	60,0	54,6
4	0,75	0,66	3,6	0,0	4,4	66,0	60,1
5	1,0	0,92	3,6	0,0	4,8	72,0	65,5
6	1,25	1,10	3,5	0,0	4,8	72,0	65,5
7	1,50	1,46	3,4	0,0	4,8	72,0	65,5
8	2,0	1,91	3,4	0,0	4,8	72,0	65,5

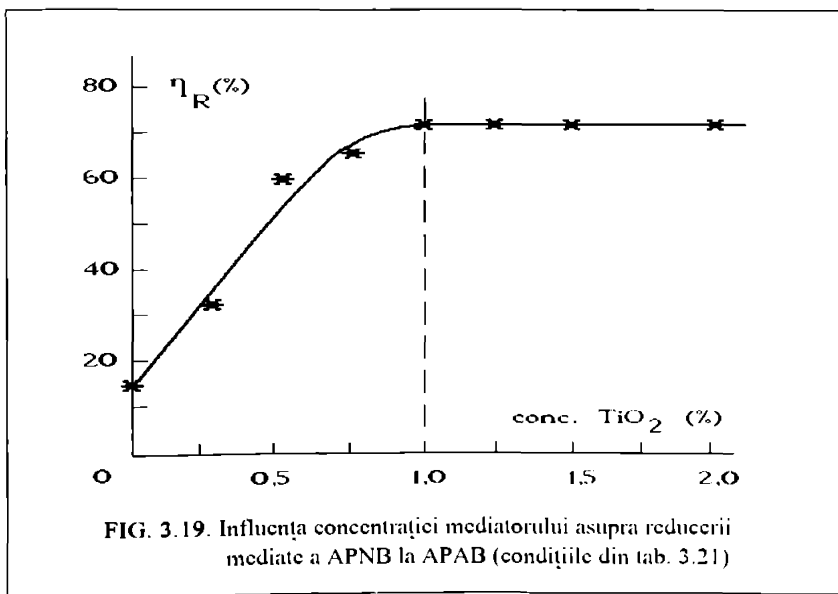


FIG. 3.19. Influența concentrației mediatorului asupra reducerii mediate a APNB la APAB (condițiile din tab. 3.21)

3.3.6. Influența densității volumice de curent.

Un parametru tipic pentru reacțiile electrochimice mediate îl constituie densitatea volumică de curent. Acest parametru este comparabil cu concentrația speciei reactante și se exprimă în A/l.

Pentru studiul influenței acestui parametru, s-a lucrat cu diferiți catozi și curenți, astfel încât să avem aceeași densitate catodică de curent la densități de curent volumice variabile. Din motive practice (micsorarea timpului de electroliză, construcția celulei de

electroliză), s-a lucrat la o densitate catodică de curent de 2000 A/m^2 , mai mare decât cea optimă. De asemenea și timpul de electroliză s-a modificat astfel încât să avem aceeași cantitate de electricitate (22.800 C) corespunzătoare unui exces de 10% față de cantitatea de electricitate teoretic necesară ($1,1 \cdot Q_T$). Alte condiții de lucru precum și rezultatele obținute sunt prezentate în tab.3.22 pentru cazul reutilizării a 3-a oară a electrolitului.

Variația randamentului de reacție cu densitatea volumică de curent nu este foarte mare, aceasta deoarece viteza reacției chimice în masa de soluție este suficient de mare în condițiile de lucru stabilite. Aceasta variație este prezentată în fig.3.20.

Stabilirea acestui domeniu de variație a densității volumice de curent este importantă la construirea electrolizoarelor. Volumul celulei de electroliza se va stabili în funcție de acest parametru, legat de intensitatea curentului prin intermediul densității de curent și suprafața catodului.

Din rezultatele expuse se poate concluziona ca densitatea volumică de curent optimă este cuprinsă între 10-25 A/l.

TAB. 3.22. Influența densității volumice de curent asupra electroreducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic
 - electrolit (catolit și anolit): H_2SO_4 27% ; electrolit la a 3-a utilizare
 - conc. mediator: 1% TiO_2
 - cantitatea de APNB: 6 g; $Q: 1,1 \cdot Q_T$ (22.800 C)
 - $i_c: 2000 \text{ A/m}^2$; temperatura: 65°C

Nr. crt.	DENS. VOL. CRT. (A/l)	TENS. med. (V)	APNB (net.) (g)	APAB (sulfat) (g)	RAND. (%)	
					reacție	curent
1	5,0	3,7	0,9	3,7	55,5	50,5
2	10,0	4,0	0,6	4,4	66,0	60,1
3	15,0	4,4	0,5	4,6	69,0	62,8
4	20,0	4,9	0,7	4,5	67,5	61,4
5	25,0	5,3	0,8	4,4	66,0	60,1
6	30,0	6,0	1,0	4,0	60,0	54,6

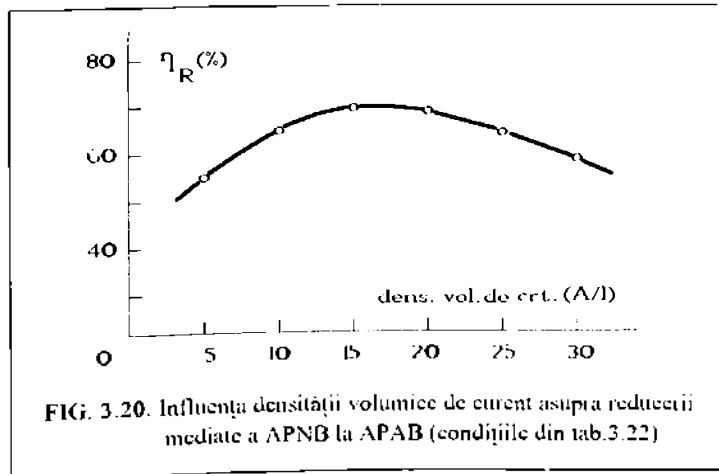


FIG. 3.20. Influența densității volumice de curent asupra reducerii mediate a APNB la APAB (condițiile din tab.3.22)

3.3.7. Influența materialului catodic.

Deoarece staniul constituie un material catodic des utilizat în electroreducerea nitroderivaților, iar sistemul redox $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ constituie de asemenea un mediator de reacție, am testat și un catod de staniu. Acesta s-a obținut prin depunerea unui strat de staniu pe un catod de cupru.

Acoperirea cu staniu a electrodului s-a realizat conform unui procedeu obișnuit [214], utilizând un electrolit pe bază de sulfat.

Rezultatele obținute cu acest electrod la diferite temperaturi sunt prezentate în tab.3.23, împreună cu condițiile concrete de lucru. Concentrația mediatorului la finalul electrolizei, pentru determinările din tabelul 3.23, este prezentată în tab.3.24. Aceste concentrații s-au determinat polarografic și s-a stabilit atât concentrația mediatorului în stare oxidată cât și în stare redusă.

TAB. 3.23. Influența catodului de staniu asupra electroreducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic.

- electrolit (catolit și anolit): H_2SO_4 27%
- conc. mediator: 1% TiO_2
- electrolit la prima utilizare
- cantitatea de APNB: 6g
- i_c : 1000 A/m^2
- dens. volumică de curent: 15 A/l
- Q : $1,1 \cdot Q_T$

Nr. crt.	TEMP. (°C)	TENS. med. (V)	APNB (ncr.) (g)	APAB (sulfat) (g)	RANDAMENT (%)	
					reacție	curent
1	40	4,0	3,2	1,2	18,0	16,5
2	50	3,6	0,8	3,7	55,5	50,5
3	60	3,5	0,1	4,6	69,0	62,8
4	65	3,4	0,0	4,7	70,0	64,2
5	70	3,1	0,0	4,6	69,0	62,8
6	80	2,6	0,0	4,3	64,5	58,7

TAB. 3.24. Concentrația sistemului mediator $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ la sfârșitul electrolizei în condițiile din tab. 2.23.

Nr.crt.	Conc. Ti^{2+} (M)	Conc. Ti^{4+} (M)	TOTAL
1	0,01	0,15	0,16
2	0,01	0,15	0,16
3	0,02	0,14	0,16
4	0,04	0,11	0,15
5	0,06	0,09	0,15
6	0,06	0,09	0,15

Rezultatele prezentate arată că pe catod de staniu reacția este ușor favorizată față de cupru, probabil și datorită faptului că staniul este la rândul său mediator pentru reducerea nitroderivaților. Este foarte probabil ca în acest caz să apară o reacție paralela care să realizeze un efect de mediere dubla a reducerii nitroderivatului. Astfel, reducerea până la hidroxilamina să fie efectuată și de staniu (v. 3.1.1.2.), iar mai departe, cu ajutorul titanului să fie definitivată reducerea la amină. Acest avantaj este însă diminuat de faptul că stratul de staniu depus pe cupru este greu de protejat față de acțiunea corozivă a acidului sulfuric, astfel ca nu este justificată înlocuirea catodilor de cupru pentru procesul în discuție.

3.3.8. Influența reutilizării electrolitului

Acest aspect este de cea mai mare importanță practică pentru reacția studiată, deoarece prin recircularea electrolitului se realizează reducerea consumurilor de materiale (acid sulfuric, titan, acid p-nitrobenzoic). De asemenea se recuperează sulfatul acidului p-aminobenzoic ramaș dizolvat în electrolit și doar prin reutilizarea acestuia se determină de fapt riguros cantitatea de produs obținută.

În cadrul determinarilor de laborator efectuate, electrolitul a fost reutilizat de mai multe ori. De exemplu, în tabelul 3.25 și fig. 3.21 sunt prezentate rezultatele obținute pentru un catod de cupru, iar în tab.3.26 sunt prezentate rezultatele obținute pentru 14 utilizări ale soluției de electrolit pentru catodul de staniu depus pe cupru.

TAB. 3.25. Influența reutilizării electrolitului asupra electroreducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic
 - catod: Cu
 - electrolit inițial: 100 ml H₂SO₄ 27%
 - conc. mediator inițial: 1% TiO₂
 - cantitatea de APNB: 6 g (după fiecare șarjă)
 - i_c: 1000 A/m²
 - dens. vol. de curent: 15 A/l
 - Q: 1,2 • Q_T
 - temperatura: 65°C
 - adăosuri după fiecare șarjă: 1ml H₂SO₄ conc.,
 1,7 ml sol. H₂SO₄ 30% cu 2% TiO₂,
 completare la 100 ml cu H₂SO₄ 15% vol.

Nr. utilizări	TENSIUNEA med. (V)	APAB (sulfat) (g)	RANDAMENT (%)	
			reacție	curent
1	3,4	5,0	75,0	62,5
2	3,4	5,6	84,0	70,0
3	3,4	5,8	87,0	72,5
4	3,3	5,8	87,0	72,5
5	3,2	5,2	78,0	65,0
6	3,2	5,7	85,5	71,2
7	3,3	5,8	87,0	72,5
8	3,3	5,8	87,0	72,5

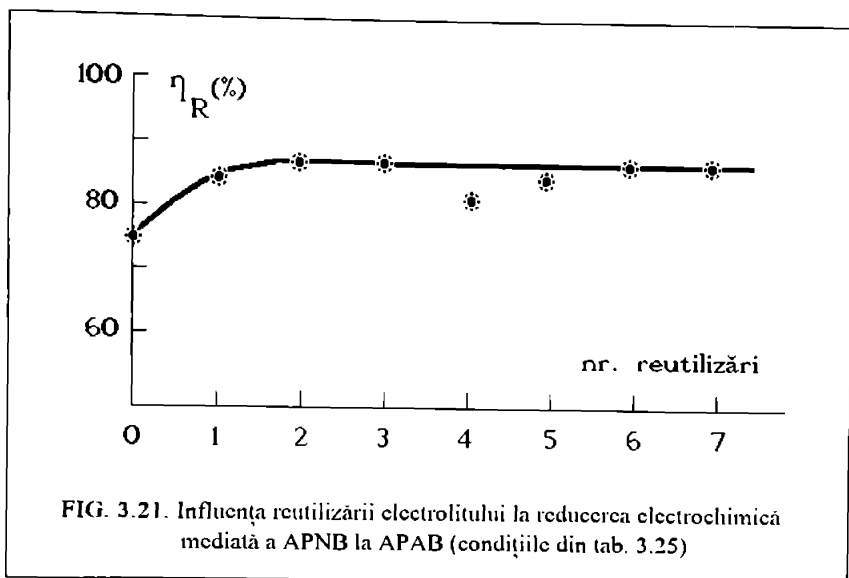


FIG. 3.21. Influența reutilizării electrolitului la reducerea electrochimică mediată a APNB la APAB (condițiile din tab. 3.25)

TAB. 3.26. Influența reutilizării electrolitului asupra electroreducerii mediate

a acidului *p*-nitrobenzoic la acid *p*-aminobenzoic

- catod: Sn(Cu)

- electrolit inițial: H₂SO₄ 20% vol.

- conc. mediator inițial: 1% TiO₂

- cantitatea de APNB: 6 g (după fiecare sașă)

- i_c : 1000 A/m²; dens. vol. de curent: 15 A/l

- Q: 1,1 • Q_T; temperatura: 70°C

- adaosuri: H₂SO₄ conc., sol. H₂SO₄ 20% cu 1g TiO₂/20ml

Nr. utilizări	ADAOSURI (ml)		RANDAMENT (%)	
	sol. TiO ₂	H ₂ SO ₄ c.	reacție	curent
1	-	-	52,5	47,8
2	-	4	69,0	62,8
3	-	4	64,5	58,7
4	-	4	58,5	53,0
5	5	4	72,0	64,4
6	-	4	70,5	64,2
7	-	4	67,5	61,4
8	5	4	69,0	62,8
9	-	4	60,0	54,6
10	-	-	60,0	54,6
11	5	-	72,0	64,4
12	1,5	-	75,0	68,2
13	1,5	-	76,5	69,2
14	1	2	75,8	68,9

Este remarcabil faptul că se obțin rezultate bune chiar după un număr mare de reutilizări ale soluției de bază.

Din tab. 3.25, 3.26 și fig. 2.21 se observa că prin ajustarea electrolitului, mai ales după fiecare șarjă, se pot obține în mod constant randamente mari de reacție și de curent. În caz contrar, randamentele scad sistematic datorită modificării concentrației titanului. La prima utilizare a soluției, randamentele sunt mai mici deoarece, după separare, o parte din produs rămâne în electrolit.

Din datele experimentale se poate constata că numărul de reutilizări ale electrolitului nu este limitat, cu condiția ca să fie refacute concentrațiile componentelor după fiecare reducere. Acest lucru este deosebit de important prin faptul că se reduce consumul de materiale, după cum s-a menționat deja, cu repercursiuni pozitive asupra rentabilității procesului.

3.3.9. Influența agitării electrolitului

Deoarece reacția de bază are loc preponderent în masa de soluție, reacția direct la electrod a substratului organic fiind defavorizată de prezența sistemului redox mediator, un factor important pentru proces îl constituie intensificarea transportului speciilor active prin agitarea electrolitului.

Agentul de reducere generat la catod, ionul Ti^{3+} este transferat în soluție prin difuziune, dar mai ales prin convecție, împotriva câmpului electric dintre electrozi, datorită sarcinii sale pozitive. Difuziunea are o pondere destul de mică datorită concentrațiilor mici de titan.

Acidul p-nitrobenzoic ajunge în zona electrodului tot prin convecție și difuziune, ultimul factor fiind defavorizat de concentrația destul de mică a nitroderivatului datorită solubilității sale limitate. La fel și produsul de reacție, acidul p-aminobenzoic eliberează zona de reacție de la electrod tot preponderent prin convecție.

Efectul de mediator al sistemului redox Ti^{3+}/Ti^{4+} se realizează la electrod, în zona dublului strat (v. 3.2.4.).

Din cele menționate rezultă că pentru a se realiza efectul de depolarizare a reacției de reducere a Ti^{4+} , necesar pentru o viteză de reacție mare între mediator și nitroderivat, este nevoie ca transportul substratului organic să se realizeze cât mai rapid, prin intensificarea factorului convectiv.

Ca urmare, se impune o agitare eficientă a electrolitului mai ales în zona electrodului, pentru a favoriza astfel transportul rapid al speciilor electrochimic active spre și de la electrod, dizolvarea rapidă a excesului insolubil de acid p-nitrobenzoic pe măsura ce acesta se consumă în reacție. Acest lucru se poate realiza și prin rotirea sau vibrarea electrodului.

3.3.10. Influența cantității de electricitate utilizată

Cantitatea de electricitate ce trebuie trecută prin sistem se alege astfel încât reducerea acidului p-nitrobenzoic să fie cât mai completă. În felul acesta se simplifică

faza de separare a produsului și se mărește cantitatea de materie primă prelucrată într-o șarjă.

Din tab. 3.27 și fig. 3.22, unde sunt prezentate rezultatele obținute la diferite cantități de electricitate, se observă că la un exces de 20% față de cantitatea de electricitate teoretică necesară (Q_T), se obțin cele mai bune rezultate. Totodată, în aceste condiții, soluția electrolizată rămâne colorată în violet după fierberea finală, ceea ce înseamnă că este prezent un exces de Ti^{3+} în sistem, deci acidul p-nitrobenzoic a reacționat complet. În celelalte condiții (cantitate de electricitate mai mică de $1,2 \cdot Q_T$), soluțiile electrolizate se decolorează după fierberea de la sfârșitul electrolizei. Necesitatea utilizării unei cantități de electricitate mai mari decât Q_T demonstrează existența unei reacții electrodice secundare și anume reacția de degajare a hidrogenului.

Faptul că nu se obțin randamente de 100% se datorează și pierderilor de substanță de la prelucrările ulterioare ale produsului. Ținând seama că aceste pierderi sunt repetabile, ele se pot neglija la determinarea influenței parametrilor de lucru asupra procesului, neavând nici o importanță asupra aprecierii calitative și cantitativ-comparative a acestor influențe. În plus, la soluțiile reutilizate, randamentele sunt mai mari decât în cazul soluțiilor proaspete, cu mai mult de 10%.

Se poate observa de asemenea o variație inversă a randamentului de reacție față de cel de curent, fig. 3.22, ceea ce era de altfel de așteptat în cazul utilizării unor cantități de electricitate mai mari decât Q_T și se datorează în special reacției secundare de degajare a hidrogenului, reacție ce devine cu atât mai importantă cu cât scade concentrația acidului p-nitrobenzoic din soluție.

TAB. 3.27. Influența cantității de electricitate consumate la electroreducerea mediată a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic
 - electrolit (catolit și anolit): H_2SO_4 27%
 - concentrația mediator: 1% TiO_2
 - cantitatea de APNB: 6 g
 - i_c : $1000 A/m^2$
 - dens. vol. de curent: $15 A/l$
 - $Q_T = 20.800 C$
 - temperatura: $65^\circ C$

Nr. crt.	CANTITATEA DE ELECTRICITATE	APNB (rec.) (g)	APAB (sulfat) (g)	RAND (%)	
				reacție	curent
<i>SOLUTIE PROASPATA</i>					
1	Q_T	0,2	4,5	67,5	67,5
2	$1,1 \cdot Q_T$	0,0	4,8	72,0	65,5
3	$1,2 \cdot Q_T$	0,0	5,0	75,0	62,5
<i>SOLUTIE REUTILIZATA</i>					
1	Q_T	0,35	5,2	78,0	78,0
2	$1,1 \cdot Q_T$	0,0	5,6	84,0	76,4
3	$1,2 \cdot Q_T$	0,0	5,8	87,0	72,5

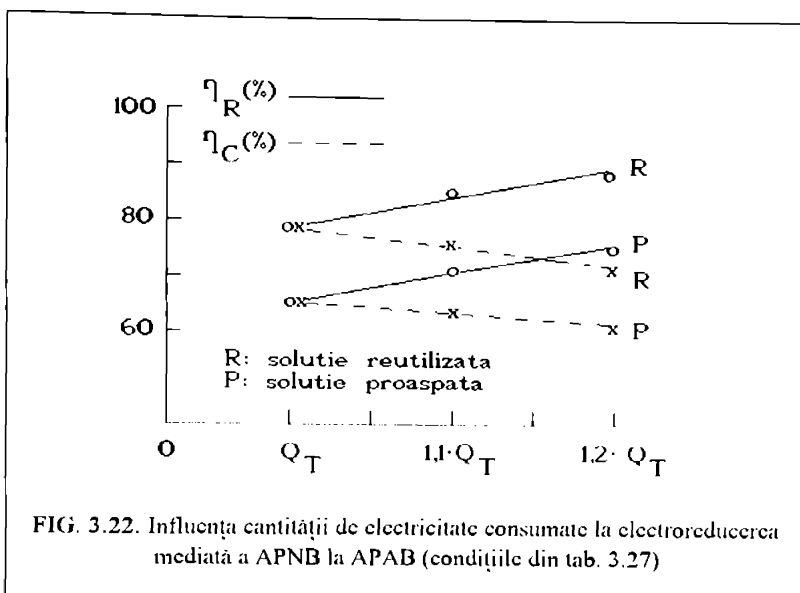


FIG. 3.22. Influența cantității de electricitate consumate la electroreducerea mediată a APNB la APAB (condițiile din tab. 3.27)

3.3.11. Considerații asupra procesului anodic și a separatorului dintre compartimente

O problemă mai puțin importantă, dar de care trebuie să se țină seama, o constituie coroziunea anodului. În determinările de laborator s-au utilizat anodi din plumb, când reacția anodică de bază o constituie degajarea oxigenului. Datorită densității anodice de curent mari ($3000-4000 \text{ A/m}^2$), în cazul folosirii unor anodi din plumb obișnuit, s-a înregistrat o coroziune apreciabilă a anodului, de ordinul a $10^{-2} \text{ g Pb/g sulfat de acid p-aminobenzoic}$. Aceasta coroziune s-a diminuat foarte mult prin utilizarea unor anodi din plumb aliați cu stibiu 3-5%. Alte metode de diminuare a coroziunii anodului constau în utilizarea unor materiale anodice rezistente, cum ar fi bioxid de plumb depus pe grafit sau titan, anodi cu dimensiuni stabile, alte aliaje de plumb rezistente, etc., sau prin mărirea suprafeței anodice astfel încât să scadă densitatea de curent anodică.

Un alt aspect important îl constituie eficiența și stabilitatea separatorului din azbest.

Rolul separatorului este de a defavoriza trecerea reacțanților și/sau a produșilor de reacție dintr-un compartiment în celălalt, fără a împiedica trecerea curentului electric.

În cazul diaframelor se realizează o separare mecanică parțială a compartimentelor electrolice, contactul electric între acestea realizându-se prin rețeaua de capilare existentă în diafragma. Rezultă că soluțiile din cele două compartimente separate prin diafragma nu se amestecă mecanic, dar migrarea ionilor în câmpul electric (transportul sarcinilor electrice) se realizează prin capilarele diafragmei. Pentru aceasta, porozitatea diafragmei trebuie să fie mare, dar diametrul porilor mic (pentru a diminua difuziunea nedorită a substratului electrochimic activ) și în același timp distribuția lor să fie cât mai uniformă, pentru ca și distribuția curentului prin diafragma să fie uniformă.

Materialul din care se construiește diafragma trebuie să fie neconductibil pentru ca diafragma să nu acționeze ca electrod. Din punct de vedere chimic, diafragma trebuie să fie rezistentă la mediul de reacție și în plus să aibă o rezistență mecanică bună. La modul general, materialele din care se confecționează diafragmele sunt foarte variate: azbest, ceramică, cauciuc microporos, țesătura din pânză, PVC, polietilena, etc.

O diafragma bună trebuie să realizeze un compromis favorabil între puterea de separare mecanică a compartimentelor, rezistența electrică introdusă și prețul de cost.

Azbestul se utilizează sub formă de fire, țesături, placa subțire, etc. În mediu acid, azbestul este atacat lent, degradându-se în timp. Proprietățile azbestului sunt îmbunătățite prin impregnare sau combinare cu cauciuc, carbon, uleiuri sicative halogenate, polimeri polietilenici, etc.

Modul de funcționare a diafragmei din cazul studiat este reprezentat schematic în fig. 3.22a.

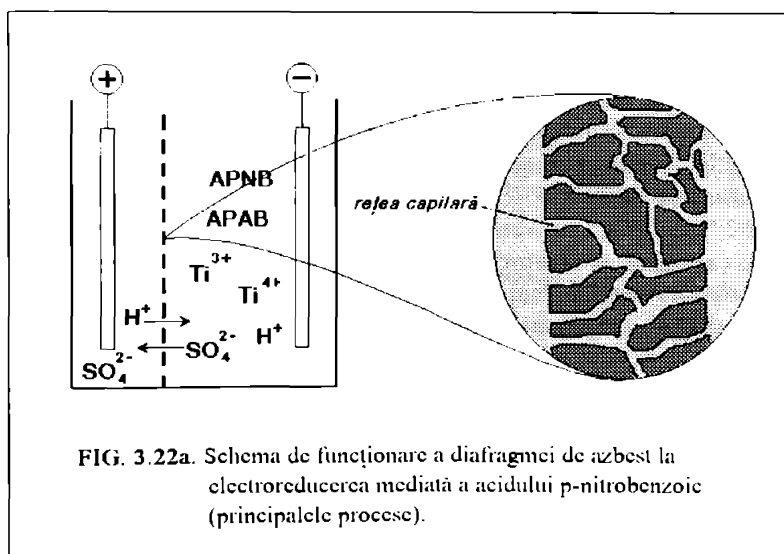


FIG. 3.22a. Schema de funcționare a diafragmei de azbest la electroreducerea mediată a acidului p-nitrobenzoic (principalele procese).

Datorită sarcinilor pozitive, ionii de titan nu vor migra spre anod prin diafragma, ei rămânând în compartimentul catodic, iar difuziunea este defavorizată de concentrațiile mici. Moleculele organice din compartimentul catodic, acidul p-nitrobenzoic și acidul p-aminobenzoic, de asemenea nu vor trece prin diafragma, datorită volumului lor mare. Prin diafragma vor migra ionii de hidrogen spre compartimentul catodic și ionii de sulfat spre compartimentul anodic. În aceste condiții, diafragma își îndeplinește scopul: ionii de Ti^{3+} nu ajung să se oxideze, iar moleculele organice nu ajung să se degradeze pe anod.

În timpul determinărilor efectuate s-a utilizat aceeași diafragma de azbest la peste 20 de șarje de reducere, când azbestul din care a fost confecționată s-a degradat și îmbăscit în mod vizibil.

O variantă convenabilă de separator o constituie utilizarea membranelor schimbătoare de ioni într-o celulă tip filtru presa unde să se realizeze un proces anodic

util, cum ar fi regenerarea acidului cromic utilizat la oxidarea substanțelor organice, în special a nitrotoluenului la acid p-nitrobenzoic. În acest fel, cuplând procesele în mod convenabil, la producerea acidului p-aminobenzoic s-ar porni de la o materie primă mult mai ieftină, utilizând totodată energia electrică cu eficiența dublă.

3.4. Prelucrarea sulfatului acidului p-aminobenzoic obținut electrochimic Analiza produșilor și intermediarilor

În literatura de specialitate [208] este prezentat un mod simplu de prelucrare a sulfatului acidului p-aminobenzoic (SAPAB) obținut după electroliza. Conform acestei metode, SAPAB brut se dizolvă în Na_2CO_3 (2 moli carbonat/mol SAPAB), când nitroderivatul nereacționat rămâne nedizolvat. După filtrare, filtratul se tratează cu HCl (1 mol HCl/mol acid p-aminobenzoic), când acidul p-aminobenzoic se separă sub forma de cristale, care se filtrează, se spală pe filtru și se usucă.

În laborator am utilizat o metoda originală de prelucrare care a constatat în filtrarea la cald a soluției electrolizate, când impuritățile mecanice și cea mai mare parte din acidul p-nitrobenzoic nereacționat rămâne pe filtru. Filtratul se răcește la 10°C , se filtrează, iar cristalele de SAPAB se spală pe filtru cu puțină apă răcită. Filtratul se trece la o nouă electroliza, iar SAPAB de pe filtru se spală cu acetona pentru îndepărtarea completă a acidului p-nitrobenzoic nereacționat și se usucă. Se obține astfel SAPAB care se poate utiliza mai departe ca atare. Dacă se urmărește obținerea acidului p-aminobenzoic liber, se tratează SAPAB cu Na_2CO_3 (1 mol carbonat/mol SAPAB) și se încălzește la fierbere. La răcire precipită acidul p-aminobenzoic care se filtrează, se spală pe filtru cu apă răcită și se usucă.

Metoda utilizată de noi prezintă avantajul obținerii printr-un procedeu rapid și ușor a SAPAB lipsit de impurități (APNB nereacționat), putând fi utilizat fără probleme, ca atare sau transformat în APAB.

Identitatea substanțelor obținute în laborator a fost stabilită prin trasarea spectrelor de IR. Pentru produsul final și pentru intermediari au fost obținute spectre identice cu cele ale compușilor obținuți pe alte căi sau de tip p.a. Purițarea compușilor s-a determinat prin analiză volumetrică și prin determinarea punctului de topire (după cum s-a prezentat la 3.1.3.3.).

Din rezultatele analizelor s-a determinat că substanțele sintetizate (acid p-nitrobenzoic, sulfatul acidului p-aminobenzoic, acidul p-aminobenzoic) corespund din punct de vedere al purității.

3.5. Concluzii referitoare la reducerea electrochimică mediata a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic

Tema de cercetare prezentată a avut din start anumite particularități de care trebuia să se țină seama. În primul rând, se dorea o variantă de sinteză a acidului p-aminobenzoic

în care să se evite utilizarea unor cantități mari de reactivi, a deșeurilor poluante și a condițiilor de operare periculoase. Pentru aceasta se pretează o metodă electrochimică de sinteza.

Dintre metodele electrochimice prezentate în literatura de specialitate, cel mai bine se pretează o metodă de electrosinteza mediată datorită avantajelor prezentate și comentate pe larg în lucrare. Având în vedere selectivitatea pentru amina și viteza de reacție mare, am ales ca mediator de reacție sistemul redox Ti^{3+}/Ti^{4+} .

Reacțiile de electrod s-au studiat utilizând voltametria cu balcișaj de potențial. Pe catod de cupru în soluție apoasă de acid sulfuric, la $70^{\circ}C$, Ti^{4+} reacționează la un potențial apropiat de cel standard (suprapotențial neglijabil). La aceeași temperatură reacționează și acidul p-nitrobenzoic pe electrodul de cupru, dar la un potențial mai puțin negativ cu aprox. 150 mV. Acest aspect este deosebit de important având în vedere că în literatura de specialitate situația este prezentată invers; se susține că acidul p-nitrobenzoic reacționează la un potențial mai negativ decât ionul Ti^{4+} . Din cele expuse în lucrare rezultă că în realitate lucrurile se petrec așa cum le-am prezentat noi.

Cu toate că mediatorul reacționează la potențiale mai negative decât acidul p-nitrobenzoic, considerăm că reacția electrochimică principală este reducerea Ti^{4+} la Ti^{3+} , datorită unor fenomene complexe de transfer de masă. Transportul acidului p-nitrobenzoic la electrod și a acidului p-aminobenzoic de la electrod este guvernată de difuziune (în absența convecției), fluxul de difuziune fiind la rândul lui determinat de concentrația substratului organic din soluție, adică de solubilitatea limitată a acestuia în mediul de reacție. Toate aceste aspecte ne determină să considerăm că fiind defavorizat transferul de masă pentru substratul organic. Transportul la electrod (catod) a ionului Ti^{4+} prin migrare este favorizat de sarcina ionului, dar fluxul de difuziune este mic datorită concentrațiilor mici. În cazul ionului Ti^{3+} apare problema transferului acestuia în soluție, împotriva câmpului electric dintre electrozi. Dacă ținem seama și de concentrațiile mici ale mediatorului, putem spune că transferul ionului Ti^{3+} în soluție este și el defavorizat de câmp, de diferența mică de concentrație, dar este favorizat de convecție (agitare, temperatura). Curentul limita rezultat pentru reducerea acidului p-nitrobenzoic este mic, dar în prezența titanului se obține un curent catodic foarte mare în domeniul de potențial în care se reduce Ti^{4+} . Acest lucru este posibil datorită efectului depolarizant al acidului p-nitrobenzoic pentru reacția de reducere la electrod a Ti^{4+} . Efectul depolarizant se poate justifica, pe lângă curbele de polarizare și cu relația Nernst pentru cazul studiat:

$$E = E^{\circ}_{Ti^{4+}/Ti^{3+}} + RT/(zF) \cdot \ln(a_{Ti^{3+}}/a_{Ti^{4+}}) = -0,04 - 0,059 \cdot \lg(a_{Ti^{3+}}/a_{Ti^{4+}})$$

Scaderea concentrației Ti^{3+} în urma reacției cu acidul p-nitrobenzoic și implicit, creșterea concentrației Ti^{4+} deplasează potențialul spre valori mai pozitive, deci depolarizează reducerea la electrod a Ti^{4+} . Valoarea deosebit de mare a curentului înregistrat pe curbele de polarizare ne-a determinat să considerăm că sistemul redox mediator Ti^{3+}/Ti^{4+} își exercită rolul preponderent în zona dublului strat.

Cele prezentate mai sus, împreună cu rezultatele obținute în regim de lucru intensiostatic ne face să luăm în considerare două procese catodice: reducerea acidului p-nitrobenzoic direct pe electrod (reacție cu o pondere mică) și reducerea Ti^{4+} direct pe

electrod cuplată cu reacția Ti^{2+} în soluție, dar mai ales în zona electrodului, cu nitroderivatul. Rezultă că acest proces face parte din tipul de *reacții electrochimice mediate cu regenerare internă și reacție paralelă direct pe electrod a substratului organic*.

Pentru determinarea valorilor optime ale parametrilor de lucru am utilizat electroliza la curent constant, celula de electroliză având compartimentele separate de o diafragmă de azbest. În acest mod, a fost studiată influența temperaturii, a densității de curent, a concentrației mediatorului, precum și a densității volumice de curent. În toate cazurile, influența factorilor cercetați este în concordanță cu mecanismul propus de noi. Astfel, temperatura ridicată ($60-70^{\circ}C$) este favorabilă datorită creșterii solubilității substratului organic și a vitezei procesului chimic, densitatea de curent trebuie corelată cu concentrația mediatorului depinzând de viteza procesului chimic, concentrația mediatorului influențează randamentele până la o anumită valoare dată de condițiile de reacție, iar densitatea volumică de curent este mai puțin critică datorită vitezei mari a procesului chimic. De asemenea s-a urmărit importanța materialului catodic, a cantității de electricitate, stabilindu-se condițiile optime de sinteză. S-a stabilit că electrolitul poate fi reutilizat după refacerea concentrațiilor componentilor, aspect deosebit de important pentru consumul de materiale.

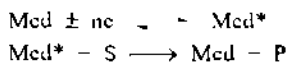
Separarea și purificarea produsului de reacție s-a efectuat prin utilizarea unui solvent selectiv, reușind să realizăm o metodă de separare eficientă și simplă.

CONCLUZII

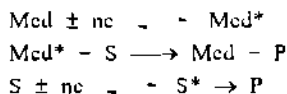
Reacțiile electroorganice mediate cuprind acele reacții în care transferul de masă între electrod și substratul organic se realizează indirect, prin intermedierea unuia sau mai multor purtători de sarcină (mediatori).

Considerând reactivitatea la electrod a substratului organic, se disting doua situații distincte:

a) substratul organic nu reacționează direct la electrod pentru a da produsul urmărit, în condițiile de electroliza în care mediatorul reacționează, deoarece substratul organic este inert față de transformarea direct pe electrod:



b) substratul organic reacționează direct la electrod în condițiile menționate, fiind activ față de transformarea direct la electrod, într-o reacție paralela cu cea a mediatorului.

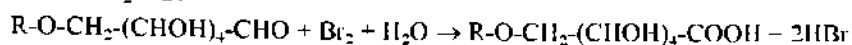
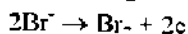


În lucrare am prezentat studiul unor cazuri particulare pentru cele doua tipuri de reacții electroorganice mediate. Pentru primul caz am abordat o reacție anodică, oxidarea dextranului 2000-5000, având ca mediator sistemele redox iod/iodura și brom/bromura, iar în cazul al doilea, o reacție catodică, reducerea acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic utilizând ca mediator sistemul redox $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$.

Principalele concluzii ce se desprind din materialul prezentat sunt redacte în cele ce urmează.

1. Diminuarea capacității reductoare a dextranului 2000-5000 pentru a putea fi folosit în medicație fără a crea neajunsuri, se poate realiza prin reducerea sau oxidarea grupării carbonilice din molecula acestuia. Dintre procedeele disponibile, cele electrochimice, care utilizează mediatori de reacție, prezintă avantaje nete legate de consumul redus de reactanți, condiții de operare blânde și separarea ușoară a produsului.

2. Bromul generat electrochimic oxidează dextranul, conform reacțiilor:

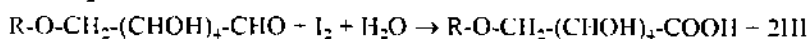
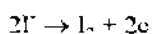


unde R = rest de dextran.

În prima etapă, are loc generarea anodică a agentului de oxidare, bromul, care reacționează apoi, omogen în masa de electrolit cu dextranul oxidându-l și trecând din nou în forma redusă, care se va oxida anodic, ciclul reluându-se.

3. Comparativ cu bromul, iodul reprezintă un agent de oxidare mai blând și în reacția cu dextranul, se manifestă mai selectiv, gradul de eliminare a capacității reducătoare a dextranului fiind mai mare.

Reacția de generare electrochimică a iodului din iodura și oxidarea dextranului cu acesta sunt:



Iodul nu este un oxidant puternic, dar reacțiile la care participă decurg rapid de obicei, corespunzător unei energii scăzute de activare a reacției.

4. Din curbele de polarizare obținute în mediu apos, rezulta că dextranul nu reacționează direct la electrod. Singurul efect care se observă pe curbele de polarizare în prezența dextranului, este acela al deplasării curbelor de baza spre valori mai mari de potențial, datorită adsorbției dextranului pe electrod, influențând astfel reacțiile de descompunere a electrolitului (anodic: degajarea oxigenului, catodic: degajarea hidrogenului).

5. Pentru studiul reacției de generare a mediatorului în stare activă față de reacția cu dextranul, s-au trasat curbe de polarizare folosind ca sistem solvent - electrolit suport o soluția apoasă de KCl și electrozi de grafit.

Suprapotențialele pentru oxidarea ionilor I⁻ și Br⁻ fiind mici, aceste procese se produc la potențiale foarte apropiate de cele de echilibru (0,57 V și respectiv 1,12 V).

Prin adăugarea dextranului la electrolit, curentul limită (proporțional cu concentrația I⁻ respectiv Br⁻) scade odată cu creșterea concentrației dextranului, datorită adsorbției acestuia din urmă la electrod.

6. Densitatea de curent trebuie corelată cu concentrația halogenurii și a dextranului. Depășirea densității de curent limită pentru anumite concentrații de halogenură și dextran, duc la creșterea potențialului electrodului (în cazul operații galvanostatice) până la valori la care încep să reacționeze alte specii decât halogenura.

7. Din scăderea curentului limită cu concentrația dextranului s-a determinat gradul de acoperire a suprafeței electrodului cu substrat organic, cu ajutorul relației:

$$\theta = 1 - i/i_0$$

în care θ este gradul de acoperire, iar i și i_0 reprezintă curentul limită pentru reacția de generare a mediatorului în forma activă (Med*), cu și respectiv fără adaos de substanță organică, la potențial constant.

Gradul de acoperire crește odată cu concentrația dextranului, de exemplu, la 200 g/l dextran este 0,50 pentru iod și 0,73 pentru brom.

8. Studiile de coulometric potențiostatică au evidențiat existența unor reacții paralele cu cele principale. Aceste reacții apar și devin din ce în ce mai importante spre sfârșitul procesului principal.

În cazul sistemului redox mediator iod/iodură, curbele înregistrate prin această tehnică prezintă trei zone distincte de reacție. Prima corespunde reacției dextranului cu iodul generat electrochimic din iodura. În urma acestei reacții, rapide în faza inițială, se regenerează iodura, specia electrochimic activă. Din această cauză curentul scade lent, rămânând aproape constant. Zona a doua este o zonă intermediară. Puterea reductoare a dextranului fiind puternic diminuată în reacția corespunzătoare porțiunii anterioare, zona aceasta înregistrează o scădere mai rapidă a densității de curent limită decât prima, scădere mai accentuată la început și mai lentă spre sfârșitul ei. În această perioadă are loc definitivarea reacției de oxidare a dextranului care devine din ce în ce mai puțin importantă. Iodul, care se formează la anod, începe să se acumuleze în soluție unde disproporționează (reacție favorizată de mediu bazic) cu regenerarea iodurii (ce reacționează la anod) și generarea unor compuși cu iodul în stări de oxidare superioare, compuși care pot da reacții secundare cu dextranul, mai ales în partea finală a procesului. Din cele prezentate mai sus rezultă că concentrația iodurii începe să scadă tot mai lent după zona a doua, de tranziție (deoarece concentrația iodurii provenite din disproporționare, sau din alte reacții, este tot mai mică), astfel încât în zona finală, a treia, se înregistrează o scădere lentă a curentului limită unmarit în experiment.

Scăderea accentuată a vitezei de reacție odată cu diminuarea capacității reductoare a dextranului a fost pusă în evidență și printr-un experiment neelectrochimic.

9. Având la bază curba curent-timp la potențial constant în cazul utilizării sistemului redox mediator iod/iodură, a fost elaborat un model de determinare rapidă a efectului electrolizei. El are la bază ecuația:

$$\% \text{Gl}_{\text{rez}} = (1 - Q_B / Q_T) \cdot 8$$

unde $\% \text{Gl}_{\text{rez}}$ reprezintă capacitatea reductoare a dextranului după utilizarea cantității de electricitate Q_T . Q_B cantitatea de electricitate utilizată în prima zonă de reacție de pe curba curent-timp, iar Q_T cantitatea de electricitate necesară teoretic.

Pe baza acestui model s-a determinat influența parametrilor de lucru asupra electrolizei și s-a realizat optimizarea rapidă și comodă a procesului, prin asociere cu metoda de optimizare Plackett-Burman.

10. În cazul utilizării sistemului redox brom/bromură în regim potențiostatic se obțin curbe curent-timp asemănătoare cu cele pentru iod-iodură.

Până la trecerea cantității de electricitate necesare teoretic pentru oxidarea dextranului, Q_T , curentul limită rămâne aproape constant ca umare a unei viteze a

reacții chimice suficient de mare în condițiile date. După aceasta perioadă, urmează o scădere accentuată a curentului, dar scăderea este mai lentă decât cea calculată din cantitatea de electricitate consumată. Aceasta ne-a determinat să presupunem unele reacții secundare prin care se regenerează specia electrochimic activă.

11. Electroliza în regim intensiostatic s-a utilizat pentru determinarea influenței parametrilor de lucru asupra electrolizei. Determinările de baza au utilizat sistemul redox mediator iod/iodură.

S-au utilizat celule de electroliza necompartimentate, cu electrozi din grafit (bare sau plăci). Electrolițul a fost agitat în timpul electrolizei, astfel încât să se realizeze o dispersare rapidă și continuă a iodului de pe electrozi în soluție, iar celulele au fost termostătate.

12. Concentrația dextranului reprezintă un parametru important al procesului de electroliza. Concentrații mari de dextran implică un consum scăzut de iodură raportat la unitatea de masă a substratului organic. Totodată, curentul limită pentru reacția de oxidare a ionului iodură, scade o dată cu creșterea concentrației de dextran, mărindu-se corespunzător timpul de electroliza.

Concentrații mai mari de 300-350 g/l de dextran nu se pot folosi datorită faptului că aceasta constituie limita superioară a solubilității dextranului în fondul electrolitic.

La concentrații mici de dextran crește consumul de iodură pe unitatea de masă de produs, crește și volumul de soluție vehiculat pentru o anumită cantitate de dextran, dar se poate lucra la densități decurent mai mari.

În ceea ce privește scăderea capacității reducătoare prin electroliza, se pot folosi concentrații de dextran mai mari decât cele corespunzătoare densității de curent și concentrației iodurii, cu același rezultat final. În schimb, la concentrații mai mici decât cele corelate cu parametrii menționați, caracterul reducător final scade mai puțin și este cu atât mai mare cu cât concentrația dextranului este mai mică.

Creșterea concentrației dextranului, conform celor arătate, este deci firesc să favorizeze oxidarea electrochimică mediata a acestuia, deoarece crește astfel puterea reducătoare a substratului organic în ansamblu și e favorizată regenerarea chimică rapidă a mediatorului în forma activă pentru reacția de electrod.

13. Un parametru de baza al procesului îl reprezintă concentrația iodurii de potasiu, iodura fiind materia primă din care se generează iodul și care se va consuma în procesul de oxidare a dextranului, în cazul în care nu se recuperează electrolitul după separarea dextranului oxidat. Ca urmare, este de dorit să se lucreze cu concentrații cât mai mici de iodură, ceea ce implică și densități de curent corespunzător mai mici.

Este foarte important să se coreleze concentrația iodurii cu cea a dextranului și cu densitatea de curent. Dacă concentrația iodurii este mai mică decât cea necesară unei anumite densități de curent, o parte din curent se va consuma în reacții secundare, capacitatea reducătoare finală a dextranului fiind mai mare, în timp ce concentrații mai mari de iodură nu dăunează procesului, dar măresc consumul specific de mediator. Mai mult, concentrații mici de iodură implică și curenți mici, deci timp lung de reacție, ceea

ce limitează inferior concentrația iodurii, în timp ce concentrații mari de iodură înseamnă consumuri specifice mari din această substanță, dacă soluțiile nu se reutilizează. Din aceste considerente rezultă că se poate lucra bine cu soluții de iodură de 0.05-0.1 M.

14. Densitatea de curent reprezintă un parametru de electrofiză deosebit de important prin implicațiile pe care le poate avea asupra procesului în ansamblu.

Densitatea anodică de curent trebuie corelată cu concentrația dextranului și concentrația iodurii de potasiu. Pentru stabilirea valorilor ce se vor utiliza practic, se va ține seama de anumite aspecte concrete legate de procesul în ansamblu. Astfel, deoarece concentrația iodurii (în prima fază considerăm că iodura se consumă) și concentrația dextranului (rezultă din procesul tehnologic de obținere a dextranului cu masa moleculară mică) sunt parametri limitativi mai importanți pentru proces decât densitatea de curent, aceasta din urmă se va ajusta în funcție de ceilalți doi parametri și se situează între 60-160 A/m² pentru concentrația iodurii de 0.05-0.1 M și concentrația dextranului de 200-250 g/l. În acest fel se urmărește realizarea unui proces optim din punct de vedere al duratei, consumului de iodură și al concentrației dextranului.

15. Scăderea vitezei de reacție pe măsura ce se oxidează dextranul, duce la situația când se generează electrochimic mai mult iod decât se consumă în procesul de oxidare a dextranului, mai ales la sfârșitul reacției, ceea ce impune corelarea vitezei de generare a iodului (densității de curent) cu viteza de reacție a acestuia cu dextranul, ținând seama și de volumul soluției. Pentru aceasta s-a studiat influența densității volumice de curent asupra procesului (A/l), pentru reacțiile electrochimice mediate, acest parametru fiind similar cu concentrația reactantului din procesele chimice obișnuite.

Densitatea volumică mare duce la oxidarea rapidă a iodurii la iod. Dacă viteza de reacție a iodului cu dextranul este mai mică decât reacția de generare a iodului, se ajunge la situația în care iodura este complet oxidată la iod, iar la electrod nu mai există suficientă iodură pentru satisfacerea densității de curent impuse în regimul intensiostatic de electrofiză. În acest caz, în locul iodurii se va oxida mai departe iodul la compuși superiori de oxidare care ar putea reacționa în mod nedorit cu dextranul, sau alte reacții anodice.

Din determinările experimentale efectuate, rezultă un domeniu optim pentru densitatea volumică de curent, cuprins între 0,5-2,5 A/l.

16. Pentru asigurarea bazicității mediului, necesară oxidării dextranului cu iod s-a utilizat carbonat de sodiu. Cantitatea minimă de carbonat care trebuie folosită este cea corespunzătoare acidului carboxilic ce se formează prin oxidarea dextranului.

Folosirea unui exces de carbonat nu influențează rezultatul electrofizic, dar scade tensiunea dintre electrozi. Utilizarea unei cantități de carbonat mai mici decât cea teoretică necesară, influențează negativ procesul de electrooxidare mediata a dextranului, deoarece iodul oxidează dextranul doar în mediu bazic.

S-a încercat înlocuirea carbonatului de sodiu cu hidroxid de sodiu, obținând rezultate asemănătoare cu cele în prezența de carbonat, doar când hidroxidul s-a adăugat continuu în timpul electrofizic, astfel ca să se mențină un pH constant.

17. Concentrația electrolitului suport, NaCl nu are o influență hotărâtoare asupra rezultatului electrolizei, valoarea ei putându-se stabili din considerente economice.

În procesul tehnologic de obținere a dextranului rezulta, în final, o soluție apoasă de dextran care conține clorura de sodiu. Aceasta se formează în urma neutralizării cu NaOH a HCl utilizat la hidroliza dextranului nativ. Concentrația NaCl în aceste soluții este de aprox. 0,1 M și poate rămâne așa pentru etapa de oxidare electrochimică mediata a dextranului..

18. S-a determinat experimental ca, pentru oxidarea dextranului cu iod generat electrochimic, cele mai bune rezultate se obțin dacă temperatura se situează în domeniul 20-30°C reprezentând practic temperatura mediului ambiant.

Temperaturi mai mici de 20°C sunt defavorabile, deoarece reacția iodului cu dextranul decurge încet. Acumularea iodului și scăderea concentrației iodurii duc la oxidarea în continuare a iodului pe electrozi, obținând produși de oxidare superioară ai acestuia.

Temperaturi mai mari de 20-30°C favorizează reacția de oxidare a dextranului cu iod, dar, totodată, favorizează și reacțiile secundare, de oxidare distructivă a dextranului, astfel că se obține practic același rezultat final ca și pentru 20-30°C..

19. În toate determinările experimentale s-a utilizat un amestec de dextran din diferite loturi de producție, deoarece s-a constatat că există diferențe în ceea ce privește rezultatele electrolizei în cazul utilizării de dextran din loturi diferite. Acest comportament diferențiat se datorează caracterului neunitar al dextranului, rezultând din faptul că fracțiunea de dextran 2000-5000 este ultima care se obține și înglobează în ea compuși cu masa moleculară și structura moleculară diferită.

Din determinările experimentale rezulta o foarte bună reproductibilitate pentru condiții identice de lucru și o foarte bună corespondență între electroliza unui amestec de dextran din diferite loturi și media rezultatelor electrolizei pe loturi separate.

20. Din dependența capacității reducătoare reziduale de cantitatea de electricitate utilizată, rezulta o încetinire a vitezei de reacție după trecerea prin celula a cantității de electricitate Q_T , încetinire care se accentuează în special după $1,5Q_T$. Aceste rezultate arată că, în condiții galvanostatice, pe electrod se produce și alte reacții decât cele importante pentru procesul studiat, reacții ce devin preponderente după un anumit timp de electroliza. Aceste reacții secundare nu sunt succesive ci concomitente, ponderea lor crescând spre sfârșit.

Cantitatea de electricitate ce trebuie utilizată se stabilește în funcție de mai multe criterii și se situează între 1,2 și $1,5Q_T$.

21. Valorile optime ale parametrilor de electroliza au fost stabilite după determinarea influenței fiecăruia asupra procesului. Acestea sunt:

- concentrație dextran: 200g/l,
- concentrație KI: 0,05 M,

- concentrație NaCl: 0,1 M,
- concentrație Na₂CO₃: 0,15 M,
- densitate de curent: 80 A/m²,
- densitate volumică de curent: aprox. 1 A/l,
- cantitate de electricitate: max. 1,5Q_T,
- temperatură: 20-25°C.

22. Valorile optime ale variabilelor, stabilite experimental, au fost folosite într-un reactor electrochimic în care electrolitul a fost recirculat cu ajutorul unei pompe. În acest reactor, prevăzut cu electrozi sub forma de plăci de grafit, au fost create condiții de circulație rapidă a electrolitului printre electrozi, degazare eficientă, perfectarea reacției, astfel încât în final, s-au obținut rezultatele scontate.

23. Rezultatele obținute prin utilizarea bromului ca mediator sunt mai puțin satisfăcătoare comparativ cu cele obținute în cazul iodului. Din aceasta cauză, sistemul redox brom-bromură nu a fost atât de mult studiat.

Oxidarea electrochimică mediata a dextranului în acest caz, este favorizată de creșterea concentrației dextranului și de mediul bazic, în timp ce creșterea concentrației bromurii și a timpului de electroliză peste anumite valori nu are efect favorabil asupra rezultatului electrolizei.

Concentrația ionului bromură nu este foarte importantă peste o anumită valoare, ceea ce ne determină să considerăm ca viteza de oxidare a grupării carbonil din dextran este rapidă și selectivă, mai ales în prima parte a electrolizei, până la Q_T.

Cantitatea de electricitate necesară teoretic, Q_T, nu este suficientă pentru eliminarea caracterului reductor al dextranului, deși curentul începe să scadă doar după Q_T în cazul electrolizei potențiostatice, ceea ce s-ar explica prin reacții secundare fie la electrod, fie în soluție. Rezultatele electrolizei la potențial constant ne determină să situăm în soluție aceste reacții secundare, în cazul acestui mod de operare. Prin aceste reacții secundare se regenerează ionul bromură care reacționează apoi la electrod, ceea ce explică scderea mai puțin accentuată decât era de așteptat a curentului limită după Q_T, la electroliza potențiostatică. Faptul că, la electroliza galvanostatică, prin utilizarea unor cantități mari de electricitate și mai ales la concentrații mari de bromură, se înregistrează o creștere a puterii reductoare a dextranului după trecerea printr-un minim, ne determină să presupunem că în urma acestor reacții secundare se generează noi grupări carbonil în molecula dextranului. Aceasta s-ar putea realiza prin generarea unor compuși cu brom în stări de oxidare superioare, atât pe anod, datorită creșterii potențialului spre sfârșitul reacției în regim galvanostatic, cât și în soluție, în urma unor reacții de disproporționare, caracteristice. Acești compuși activi ai bromului pot reacționa cu dextranul într-un mod deosebit, cu ruperea moleculei și generarea de noi grupări carbonil. Luând în considerare două procese concurente, se poate explica evoluția în timpul electrolizei a capacității reductoare a dextranului. Astfel, procesul principal, de oxidare a dextranului la gruparea carbonil din restul de glucoză terminal, cu bromul generat anodic, este concurat de un al doilea proces, de generare de noi grupe carbonil prin ruperea moleculei de dextran. Spre

sfârșitul electrolizei, viteza primului proces scade, în timp ce al doilea devine din ce în ce mai important.

24. Rezultatele cele mai bune în cazul utilizării sistemului redox brom-bromură, s-au obținut operând în următoarele condiții:

- dextran: 200g/l,
- KBr: 0,06 M,
- densitate de curent: 150 A/m²,
- cantitate de electricitate: Q_T.

Se poate afirma ca oxidarea cu brom prezintă avantajul unei viteze mari de oxidare la concentrații mici de bromură în sistem. Principalul dezavantaj consta în capacitatea reductoare finală destul de mare (peste 2% glucoză) și în reacții secundare de oxidare distructivă a dextranului ceea ce duce la creșterea caracterului reductor final după trecerea printr-un minim, datorită formării unor noi grupe aldehidice.

25. Prin utilizarea unui amestec de mediatori, KI și KBr, s-au obținut rezultate foarte asemănătoare cu cele realizate prin utilizarea doar a KI singur.

Acest rezultat se justifică pe de-o parte, prin păstrarea potențialului la valori mici, caracteristice reacției iodului, iar pe de altă parte, prin contracararea efectelor nedorite ale bromului (generarea unor noi grupe carbonil datorită ruperii moleculei de dextran și creșterea caracterului reductor al dextranului spre sfârșitul reacției - în cazul în care ajunge să reacționeze bromul la electrod) de către iodul generat în prima fază la electrod (oxidarea grupărilor carbonil). Acest din urmă aspect este important la electroliza de lungă durată, peste cantitatea de electricitate necesară teoretic și poate duce la obținerea unui produs de oxidare cu mai multe grupări carboxil în molecula.

26. Un înlocuitor al grafitului pentru confecționarea catozilor îl constituie oțelul inoxidabil care a dat rezultate asemănătoare cu grafitul și reprezintă o posibilă variantă constructivă a catozilor celulelor de electroliza.

27. Produsul obținut în urma oxidării electrochimice a dextranului 2000-5000 se prezintă sub forma unei pulberi albe. Este solubil în apă, foarte solubil în apă la cald, insolubil în alcool.

Soluția apoasă a produsului prezintă un pH acid, de 5-6.

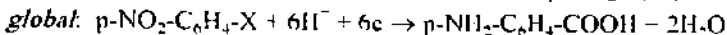
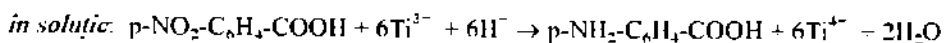
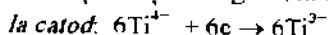
Produsul a fost analizat volumetric, prin spectrometric de IR și UV și prin analiză termogravimetrică.

28. Reducerea electrochimică a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic se realizează cu randamente și selectivitate foarte bune prin utilizarea mediatorilor de reacție și în special a sarurilor de titan. Viteza de reacție a Ti³⁺ cu nitroderivatul, în soluție, este mare, astfel ca se pot folosi cantități mici de mediator.

Puterea reductoare și selectivitatea deosebită a ionilor Ti²⁺ se materializează prin lipsa produsilor de reacție secundari, deoarece reacția nu se oprește la compuși

intermediari de reducere (hidroxilamine, hidrazoderivați) ci trece direct la faza finală de amina.

29. Mecanismul de reacție constă în reducerea heterogenă a ionului Ti^{4+} la Ti^{3+} pe electrod și reacția omogenă, în soluție, a ionului Ti^{3+} cu substratul organic:



Nitroderivatul poate reacționa și el pe electrod, dar ponderea acestei reacții scade în prezența mediatorului deoarece suprapotențialul de transport pentru aceasta reacție este mare.

30. Pentru reacția $Ti^{4+} + e \rightarrow Ti^{3+}$, potențialul standard este de -0.04 V. După cum se poate observa din curbele de polarizare, suprapotențialul pentru reducerea catodică a Ti^{4+} este neglijabil pentru catodul de cupru. Curentul limita (densitatea de curent limita) crește proporțional cu concentrația ionilor de Ti^{4+} și este mai mare la temperaturi ridicate.

31. Acidul p-nitrobenzoic reacționează și direct la electrod, așa cum rezulta din curbele de polarizare.

Potențialul la care se reduce acidul p-nitrobenzoic pe electrodul de cupru este cu mai mult de 150 mV mai puțin negativ decât potențialul pentru Ti^{4+} . Situația creată în acest fel este diferită de cea obișnuită, când mediatorul reacționează la electrod la un potențial mai mic decât substratul organic. Acest lucru ne determină să afirmăm că pe catod se vor produce concomitent două procese, dar cu pondere diferită: reducerea Ti^{4+} și reducerea acidului p-nitrobenzoic, prima având ponderea mai mare.

Accastă observație a noastră, susținută și cu date experimentale, contrazice rezultatele prezentate în literatura de specialitate.

32. Au fost trasate curbe de polarizare și pentru situația în care ambii depolarizanți au fost prezenți în sistem. Deoarece mediatorul reacționează la un potențial mai negativ decât substratul organic, pe curbele de polarizare se observa două unde de reducere distincte. La potențiale mari, unde reacționează ambii depolarizanți, curentul crește foarte mult, rezultând un efect electrocatalitic.

Efectul de intensificare a reacției de electrod în cazul prezenței ambilor depolarizanți în soluție, observabil pe curbele de polarizare prin creșterea deosebită a curentului, este urmarea unei situații complexe create la suprafața electrodului. Acidul p-nitrobenzoic ajunge la electrod prin difuziune și convecție, reacția acestuia direct pe electrod fiind defavorizată de o serie de factori legați de transportul spre și de la electrod, fenomene de adsorbție - desorbție, efecte sterice defavorabile. Ionul Ti^{4+} , fiind încărcat electric, pe lângă difuziune și convecție, la transportul acestuia la catod mai contribuie și migrarea. Reducerea lui decurge într-un proces rapid de 1 electron. Ioni Ti^{3+} care rezulta în urma reducerii Ti^{4+} , se acumulează în zona electrodului și trebuie să ajungă în soluție pentru a reacționa cu acidul p-nitrobenzoic și pentru a regenera Ti^{4+} , forma activă la

electrod. Transportul ionilor Ti^{3+} se efectuează prin convecție și difuziune, împotriva câmpului electric, datorită încărcării pozitive a ionului.

Faptul că se înregistrează o creștere foarte mare a curentului la potențialul la care reacționează Ti^{4+} la electrod, ne determină să considerăm un efect de depolarizare puternică a reacției de reducere a Ti^{4+} . Acest lucru se poate realiza doar dacă ionii de Ti^{3+} nu sunt obligați să se transfere complet în soluție, ci reacționează cu acidul p-nitrobenzoic în imediata vecinătate a electrodului, chiar în zona dublului strat. În acest fel este suprimată în mare parte nu doar etapa de transport a ionilor Ti^{3+} de la electrod în soluție, etapa defavorizată de câmpul electric ci și etapa de transport a ionilor Ti^{4+} din soluție la electrod, deoarece el se regenerează chiar la suprafața electrodului. Acest fapt justifică influența bună a unei perturbari eficiente în stratul de difuziune, de exemplu prin rotirea sau vibrarea catodului.

Accasta sumă de aspecte se afla la originea "efectului electrocatalitic" al sistemului redox Ti^{3+}/Ti^{4+} la reducerea electrochimică mediata a acidului p-nitrobenzoic. Tot în acest fel se explică și efectul puternic pe care îl au factorii care afectează convecția (agitarea și temperatura) asupra procesului de reducere mediata a acidului p-nitrobenzoic.

33. Studiul influenței parametrilor de lucru asupra electroreducerii mediate a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic s-a efectuat în regim galvanostatic.

Pentru stabilirea influenței temperaturii, s-a efectuat electroliza în domeniul cuprins între 40-80°C. Din rezultatele obținute, rezulta că domeniul de temperatură optim pentru reacția studiată se situează între 60-70°C. Temperaturi mai mici decât acestea defavorizează procesul de electroreducere prin micșorarea solubilității acidului p-nitrobenzoic în mediul de reacție și prin micșorarea vitezei reacției chimice în volumul de soluție. Temperaturi mai mari duc la reacții de degradare, produsul brut, obținut la prima separare, fiind colorat în maroniu.

34. Un parametru foarte important al procesului îl constituie densitatea catodică de curent. Acest parametru trebuie corelat cu alți parametri ai electrolizei, cum ar fi concentrația titanului și a acidului p-nitrobenzoic și temperatura soluției de electrolit.

De exemplu, se poate lucra cu densitatea catodică de curent de 1000 -1500 A/m² în cazul în care utilizăm o soluție de TiO₂ de 1% și concentrația inițială a acidului p-nitrobenzoic de 60 g/l, la 65°C. Creșterea densității de curent duce la scăderea randamentului prin apariția reacțiilor de electrod secundare (descarcarea hidrogenului). S-ar putea lucra la asemenea densități marite de curent dacă, de exemplu, s-ar mări concentrația titanului, ceea ce este de nedorit pentru a nu impurifica produsul și a nu avea pierderi de titan la prelucrare. Densități de curent mai mici de 1000 A/m² de asemenea nu sunt de dorit, deoarece crește timpul de electroliza corespunzător pentru aceeași cantitate de acid p-nitrobenzoic și aceeași suprafață de electrod, scăzând productivitatea sistemului, sau complica constructiv celula de electroliza în cazul în care s-ar utiliza o suprafață catodică mai mare.

35. Concentrația titanului din soluție are o importanță mare deoarece sistemul redox Ti^{3+}/Ti^{4+} este mediator pentru reacția de reducere a acidului p-nitrobenzoic.

Pentru o anumită densitate de curent, concentrația titanului trebuie să aibă o anumită valoare minimă pentru a obține randamente maxime. La densități mari de curent este nevoie și de concentrații mari de mediator, până la un anumit punct dat de concentrația limitată a acidului p-nitrobenzoic, deci de viteza reacției chimice. Astfel, pentru 1000 A/dm^2 , concentrația titanului trebuie să fie de 1% TiO_2 . O concentrație mai mare nu face să crească randamentul, dar una mai mică îl face să scadă datorită limitării impuse de viteza procesului chimic din soluție. Reacția de reducere decurge și fără adaos de titan, ceea ce era de așteptat din curbele de polarizare. În condițiile de lucru prezentate, randamentul în acid p-aminobenzoic obținut prin reacția acidului p-nitrobenzoic direct pe electrod este mic, de 15%.

36. Variația randamentului de reacție cu densitatea volumică de curent nu este foarte mare, aceasta deoarece viteza reacției chimice în masa de soluție este suficient de mare în condițiile de lucru stabilite.

Din rezultatele experimentale se poate deduce că densitatea volumică de curent optimă este cuprinsă între 10-25 A/l.

37. Materialul din care este construit catodul are o influență mare asupra reacției studiate. Pe lângă cupru, staniul constituie un material catodic des utilizat în electroreducerea nitroderivaților, iar sistemul redox $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ constituie de asemenea un mediator de reacție.

Rezultatele obținute cu catod de staniu în prezența titanului, arată că reacția este ușor favorizată față de cupru, probabil și datorită faptului că staniul este la rândul său mediator pentru reducerea nitroderivaților. Este foarte probabil că în acest caz să apară o reacție paralelă care să realizeze un efect de mediere dublă a reducerii nitroderivatului. Astfel, reducerea până la hidroxilamina să fie efectuată și de staniu, iar mai departe, cu ajutorul titanului să fie definitivată reducerea la amina. Acest avantaj este însă diminuat de faptul că stratul de staniu depus pe cupru este greu de protejat față de acțiunea corozivă a acidului sulfuric, astfel că nu este justificată înlocuirea catodilor de cupru pentru procesul în discuție.

38. Reutilizarea electrolitului este de cea mai mare importanță practică pentru reacția studiată, deoarece prin aceasta se realizează reducerea consumurilor de materiale (acid sulfuric, titan, acid p-nitrobenzoic).

În cadrul determinărilor de laborator efectuate, electrolitul a fost reutilizat de mai multe ori. Se obțin rezultate bune chiar după un număr mare de reutilizări ale soluției de bază, iar prin ajustarea concentrațiilor componentelor electrolitului după fiecare sarcină, se obțin în mod constant randamente mari de reacție și de curent. Numărul de reutilizări ale electrolitului nu este limitat, cu condiția ca să fie refăcute concentrațiile componentelor după fiecare reducere.

39. Un factor important pentru proces îl constituie intensificarea transportului speciilor active prin agitarea electrolitului.

Agentul de reducere generat la catod, ionul Ti^{3+} este transferat în soluție prin difuziune, dar mai ales prin convecție, împotriva câmpului electric dintre electrozi, datorită sarcinii sale pozitive. Difuziunea are o pondere destul de mică datorită concentrațiilor mici de titan.

Acidul p-nitrobenzoic ajunge în zona electrodului tot prin convecție și difuziune, ultimul factor fiind defavorizat de concentrația destul de mică a nitroderivatului datorită solubilității sale limitate. La fel și produsul de reacție, acidul p-aminobenzoic eliberează zona de reacție de la electrod tot preponderent prin convecție.

Efectul de mediator al sistemului redox Ti^{3+}/Ti^{4+} se realizează preponderent la electrod, în zona dublului strat.

Pentru a se realiza efectul de depolarizare a reacției de reducere a Ti^{4+} , este nevoie ca transportul substratului organic să se realizeze cât mai rapid, prin intensificarea factorului convectiv. Acest lucru se realizează printr-o agitare eficientă a electrolitului, favorizând omogenizarea acestuia, transportul rapid al speciilor electrochimic active spre și de la electrod, dizolvarea rapidă a excesului insolubil de acid p-nitrobenzoic pe măsura ce acesta se consumă în reacție.

40. Cantitatea de electricitate ce trebuie trecută prin sistem se alege astfel încât reducerea acidului p-nitrobenzoic să fie cât mai completă.

Rezultatele obținute la diferite cantități de electricitate arată că la un exces de 20% față de cantitatea de electricitate teoretică necesară (Q_T), se obțin cele mai bune rezultate.

41. O problemă importantă, de care trebuie să se țină seama, o constituie coroziunea anodului. În determinările de laborator s-au utilizat anodi din plumb, când reacția anodică de bază o constituie degajarea oxigenului. Datorită densității anodice de curent mari ($3000-4000 A/m^2$), s-a înregistrat o coroziune apreciabilă a anodului, de ordinul a $10^{-2} g Pb/g$ sulfat de acid p-aminobenzoic, în cazul folosirii unor anodi din plumb obișnuit. Coroziunea anodului s-a diminuat foarte mult prin utilizarea unor anodi din plumb aliați cu stibiu 3-5%.

42. Un alt aspect important îl constituie eficiența și stabilitatea separatorului din azbest.

Datorită sarcinilor pozitive, ionii de titan nu vor migra spre anod prin diafragma, ci rămânând în compartimentul catodic. Moleculele organice din compartimentul catodic, acidul p-nitrobenzoic și acidul p-aminobenzoic, de asemenea nu vor trece prin diafragma, datorită volumului lor mare. Prin diafragma vor migra ionii de hidrogen spre compartimentul catodic și ionii de sulfat spre compartimentul anodic. În aceste condiții, diafragma își îndeplinește scopul: ionii de Ti^{3+} nu ajung să se oxideze, iar moleculele organice nu ajung să se degradeze pe anod.

În timpul determinărilor efectuate s-a utilizat aceeași diafragma de azbest la peste 20 de șarje de reducere fără afectarea eficienței sintezei, dar azbestul din care a fost confecționată s-a degradat și îmbăcsit în mod vizibil.

43. Rezultatele obținute în laborator au permis stabilirea condițiilor optime pentru reducerea electrochimică mediata a acidului p-nitrobenzoic la acid p-aminobenzoic. Acestea sunt:

- densitatea catodică de curent: 1000 A/m^2 ,
- densitatea volumică de curent: 15 A/l ,
- temperatura: $65\text{--}70^\circ\text{C}$,
- cantitatea de electricitate: 20% exces față de cea teoretic necesară,
- concentrația mediatorului de reacție: 1% TiO_2 ,
- electrolit: H_2SO_4 15-20% vol.,
- agitare intensă,
- reutilizarea electrolitului de min. 10 ori,
- randament de reacție: 85-90%,
- randament de curent: 70-75%,
- diafragmă din azbest sau corespunzătoare.

Tinând seama de aceste valori ale variabilelor, se poate extinde procesul la scară mai mare.

BIBLIOGRAFIE

1. E.STECKHAM, *Topics in Current Chemistry 142 - Electrochemistry I*, Springer Verlag, Berlin, 1987.
2. L.ONICIU, M.IITARU, G.BOCEA, *Electrocataliza*, Ed.științifică, București, 1991.
3. G.P.SACHELLAROUPOULOS, *Adv.catal.*, **30**, 217(1981).
4. F.BECK, *Ber.Bunsenges Phys.Chem.*, **77**, 353(1973).
5. J.O'M.BOCKRIS, B.E.CONWAY, E.YEAGER, R.E.WHITE, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol.2, Plenum Press, New York, 1981.
6. M.Ya.FYOSHIN, *Electrochimia*, **13**, 3(1977).
7. L.ANTOPOV, *Électrochimie théorique*, Ed.Mir, Moscou, 1979
8. V.G.MAIRANOVSKY, *Angew.Chem.*, **88**, 283(1976); *Angew.Chem.,Int Ed. Engl.*, **15**, 281(1976).
9. E.STECKHAM, W.SCHMIDT, J. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **89**, 215(1978).
10. H.WENDT, *Electrochim Acta*, **29**(11), 1513(1984).
11. J.O'M.BOCKRIS, A.K.N.REDDY, *Modern Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1970.
12. J.O'M.BOCKRIS, H.WROBLOWA, *Electrochemical Catalysis*, AGA R - Dograph., **81**, 717(1964); *C.A.*, **69**, 48615I(1968).
13. A.T.KUHN, *Industrial Electrochemical Processes*, Elsevier Publ. Co., New York, 1971.
14. L.EBERSON, H.SCHÄFER, *Organic Electrochemistry*, Springer Verlag, New York, 1971
15. R.CLARKE, A.T.KUHN, E.OKOH, *Chem Brit.*, **11**, 59(1975).
16. M.D.BIRKETT, R.L.CLARKE, A.T.KUHN, *Chem Weekblad*, 533(1977).
17. I.M.DALRYMPLE, A.R.JONES, J.P.MILLINGTON, 149th Meet. Electrochem. Soc., Abstr No.275, Washington, 1976.
18. F.FICHTER, *Organische Electrochemie*, Th.Steinkopf Verlag, Dresden, 1942.
19. N.IBL, K.KRAMER, LL.PONTO, P.ROBERTSON, *AIChE Symp Ser.*, **75**, 45(1975).
20. J.P.MILLINGTON, *Chem Ind.*, 780, 1975.
21. G.FACSKO, *Tehnologie electrochimica*, Ed tehnica, București, 1969
22. S.CHIDAMBARAM, S.BALAGOPALAN, R.KANAKAM, A.P.SHAKUNTHALA, M.S.V.PATHY, H.V.K.UDUPA, *Res. Ind.*, **15**, 215(1970).
23. R.K.SRINIVASAN, M.S.V.PATHY, *J.Electrochem Soc India*, **30**, 94(1981).
24. Patent Japonia 7 440.232(1974); *C.A.*, **82**, 15627w(1975).
25. M.NOEL, P.N.ANANTHARAMAN, H.V.K.UDUPA, *J.Appl.Electrochem.*, **12**, 291(1982)
26. I.RADOI, I.TARANU, G.FAGADAR, *Chem Bull.Tech.Univ.(Timișoara)*, **36**(50), 49(1991)
27. Patent Germania 1.804.726(1969); *C.A.*, **71**, 35535 (1969).
28. E.STECKHAN, J.WELLMANN, *Angew.Chem.*, **88**, 306(1976); *Angew. Chem., Int.Ed.Engl.*, **15**, 294(1976); J.WELLMANN, E.STECKHAN, *Chem.Ber.*, **110**, 3561(1977)
29. D.PLETCHER, N.TOMOV, *J.Appl.Electrochem.*, **7**, 501(1977).
30. M.M.BAIZER, *Organic Electrochemistry*, M.Dekker Inc., New York, 1973
31. L.R.FAULKNER, *Chem. Eng News*, **62**(9), 28(1984).
32. R.W.MURRAY, *Acc.Chem.Res.*, **13**, 135(1980).
33. M.S.WRIGHTON, *ibid.*, **12**, 303(1979).
34. A.MERZ, *Nachr.Chem.Tech.Lab.*, **30**,16(1982).
35. K.D.SNELL, A.G.KEENAN, *Chem.Soc.Rev.*, **8**, 259(1979).
36. *Chemically Modified Surfaces in Catalysis and Electrocatalysis* (ed J.S.Miller), ACS Symp.Ser., vol.192(1982), ACS Washington.

37. T.SHONO, *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*, Springer Verlag, Berlin, 1984.
38. G.P.SACHELLAROUPOULOS, S.N.LANGER, *J.Catal.*, **44**, 25(1976).
39. V.G.LEVICH, *Adv. Electrochem., Electrochem.*, **4**, 249(1966).
40. A.T.KUHN, M.BIRKETT, *J.Appl.Electrochem.*, **9**, 777(1979).
41. R.JANSSON, *Chem. Eng.News*, **62**, 43(1984).
42. A.J.FRY, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Harper-Row Publ., New York, 1972.
43. G.A.FRANCIS, *J. Electrochem.Soc.*, **126**, 1928(1979).
44. Patent SUA 3.147.203(1964); C.A., **61**, 13195b(1964); Patent SUA 3.245.890(1966); C.A., **64**, 17427c(1966).
45. A.R.BLAKE, I.G.SUNDERLAND, A.T.KUHN, *J.Chem.Soc.(A)*, 3015(1969).
46. F.GOODRIDGE, C.I.H.KING, *Trans Faraday Soc.*, **66**, 2889(1970); C.A., **73**, 136739n(1970).
47. S.TORII, H.TANAKA, K.MORISAKI, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 1655(1985).
48. S.TORII, H.TANAKA, K.MORISAKI, *Chem Lett.*, 1353(1985).
49. S.TORII, H.TANAKA, H.KATOH, K.MORISAKI, *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3207(1984).
50. S.A.NEWTON, F.J.STUBBS, C.HINSELWOOD, *J.Chem.Soc.*, **91**, 3384(1953).
51. *ULLMANN'S Encyklopädie de technischen Chemie*, vol.9, Urban&Schwarzenberg, München-Berlin, 1957.
52. N.L.WEINBERG, *Technique of Electroorganic Synthesis*, John Wiley&Sons, Inc., 1974.
53. A.N.KAPPANNA, K.M.JOSHI, *J.Indian Chem.Soc.*, **29**, 69, febr.(1952); *Chem.Zent.*, 1953, 3536,59.
54. Patent Polonia 44.607(1961); C.A., **58**, 418d(1936).
55. J.SIMEK, *Chem. Průmysl.*, **15**, 106(1965); C.A., **63**, 250(1963).
56. C.G.FINK, D.B.SUMMERS, *Trans. Electrochem. Soc.*, **74**, 625(1938).
57. H.S.ISBELL, H.L.FRUSH, *J.Res.Natl.Bur.Std.*, **6**, 1145(1931); C.A., **25**, 44850(1931).
58. *ibid.*, 14,359(1935); C.A., **29**, 4659(1935).
59. R.C.HOCKETT, *J.Am.Chem.Soc.*, **57**, 2260(1935).
60. Patent Polonia 55.009(1968); C.A., **70**, 1025545n(1969).
61. Patent SUA 1.980.996(1933); C.A., **29**, 478(1935).
62. Patent SUA 2.960.452(1960); C.A., **55**, 12312(1961).
63. Patent SUA 2.559.033(1951); C.A., **45**, 8926(1951).
64. G.FAGADAR, I.TARANU, E.FAGADAR, *Ses. anuala de com. şti. a Univ. Th. Oradca*, 6-8 iunie 1991, *Analele Univ. Th. Oradca*, 1991, *ibid.*, 26-28 mai 1992, *Analele Univ. Th. Oradca*, 1992.
65. W.DVONCH, et al., *J.Am.Chem.Soc.*, **74**, 5522(1952).
66. C.L.MEHLTRETER, J.C.RANKIN, P.R.WATSON, *Ind.Eng.Chem.*, **49**, 350(1957).
67. H.F.CONWAY, V.E.SOHNS, *Ind.Eng.Chem.*, **51**, 635(1959).
68. V.F.PHEIFER, et al., *Ind.Eng.Chem.*, **52**, 201(1960).
69. O.A.MIRGORODENSKAYA, O.A.POLETAEVA, *Khim Farm.Zh.*, **19**, 594(1985); C.A., **104**, 149293w(1986).
70. K.P.KHOMYAKOV, *Vysokomol. Soedin.*, **7**, 1030(1965); C.A., **63**, 11681a(1965).
71. J.PATO, M.AZORI, F.TÜDÖS, *Magy. Kém. Foly.*, **93**, 224(1987).
72. J.MAYATT, F.P.TODD, *Chem.Comm.*, 1033(1967).
73. J.D.LITTLEHAILES, B.J.WOODHALL, *Chem.Comm.*, 665(1967); *J.D.LITTLEHAILES, B.J.WOODHALL, Disc Faraday Soc.*, **45**, 187(1968).
74. R.S.NICHOLSON, I.SHAIN, *Anal Chem.*, **36**, 706(1964).
75. B.D.DAMASKIN, *The Principles of Current Methods for the Study of Electrochemical Reactions*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1967.
76. H.R.THIRSK, J.A.HARRISON, *A Guide to the Study of Electrode Kinetics*, Academic Press, London-New York, 1972.

77. K.SRINIVASAN, S.CHIDAMBARAM, M.S.V.PATHY, H.V.K.UDUPA, the 2-nd Int. Symp. Ind. Oriented Basic Electrochem., 2, 12(1980).
78. B.A.MOYER, M.S.THOMPSON, T.J.MEYER, J.Am.Chem.Soc., 102, 2310(1980); M.S.THOMPSON, W.F.De GIOVANNI, B.A.MOYER, T.J.MEYER, J.Org.Chem., 49, 4972(1984).
79. S.TORII, T.INOKUCHI, J.Org.Chem., 51, 155(1986); Patent Japonia 59.129.790(1984); C.A., 102, 35365z(1984); Patent Japonia 59.116.687; C.A., 103, 29218h(1985).
80. Y.NAKAMURA, Nippon Kagaku Kaishi 1982, 1727; Nogochi Kenyusho Jihou 1982,26; C.A., 98, 126495g(1983); Noguchi Inst.: Jpn.Kokai Tokkyo Koho 82*12867(1982) și 58*39695(1983); C.A., 97, 216620c(1982) și 99, 5966y(1983).
81. H.P.GOGOLIN, H.WENDT, Chem.Ing Techn., 48, 797(1976).
82. W.ZHOU, X.JIN, G.HUANG, Y.JIANG, Huaxue Shijie 23, 164(1982); C.A., 100, 128708n(1984).
83. W.KUTNER, T.J.MEYER, R.W.MURRAY, J Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 195, 375(1985).
84. C.CHE, K.Y.WONG, T.C.W.MAK, J.Chem.Soc., Chem.Comm., 988(1985)
85. A.GREF, G.BALAVOINE, H.RIVIERE, C.P.ANDRIEUX, Nouv.J Chim., 8, 615(1984).
86. Patent Marca Britanic 2.125.068(1984); C.A., 101, 30215v(1984).
87. M.E.KURZ, T.Y.R.CHEN, J.Org.Chem., 43, 239(1978).
88. Patent SUA 3,479,262(1969); C.A., 72, 21323j(1970).
89. V.A.SHEPELIN, Elektrokimiya, 11, 1767(1975).
90. R.FAVIER, C.FREPPPEL, J.C.RICHTER, M.ZADOR, Can.J.Chem., 49, 2590(1971).
91. M.FLEISCHMANN, D.PLETCHER, G.M.RACE, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 23, 369(1969).
92. *ibid.*, J.Chem.Soc.(B), 1746(1970).
93. I.S.MAYELL, Ind.Engl.Chem.Prod.Res.Develop., 7, 129(1968).
94. Patent USA 3,555,084(1971); C.A., 74, 60256a(1971).
95. R.KALVODA, E.TVRZICKA, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 34, 515(1972).
96. S.Z.ALI, A.TROJANEK, R.KALVODA, *ibid.*, 52, 85(1974)
97. T.CHIBATA, Y.TAKATA, Bull.Chem.Soc.Jpn., 51, 1418(1978).
98. G.FEROGLI, H.LUND, Acta Chem.Scand., B30, 651(1976).
99. G.FARNIA, G.SONDONA, E.VIANELLO, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 88, 147(1978).
100. J.P.HANSON, Synthesis, 1(1974).
101. T.L.HO, *ibid.*, 1(1979).
102. M.PERRIN, P.POUILLEN, G.MOUSSET, P.MARTINET, Electrochim.Acta, 24, 73(1979); Tetrahedron, 36, 221(1980).
103. D.PLETCHER, M.RAZAQ, G.D.SMILGIN, J.Appl.Electrochem., 11, 601(1981).
104. N.E.GUNAVARDENA, D.PLETCHER, Acta Chem.Scand., B37, 549(1983)
105. F.BARBA, P.A.GARCIA, A.GUIRADO, A.ZAPATA, Carbohydr Res., 105, 158(1982).
106. J.C.FOLEST, J.M.DUPRICOT, J.PERICON, Y.ROBIN, J.DEVYNNCK, Tetrahedron Lett., 26, 2633(1985).
107. C.GOSDEN, D.PLETCHER, J.Organomet.Chem., 186, 401(1980).
108. C.GOSDEN, J.B.KERR, D.PLETCHER, R.ROSAS, J.Electroanal.Chem.Interfacial Electrochem., 117, 101(1981); J.Y.BECKER, J.B.KERR, D.PLETCHER, R.ROSAS, *ibid.*, 117, 87(1981).
109. K.P.HEALY, D.PLETCHER, J.Organomet.Chem., 161, 109(1978)
110. K.UNEJAMA, H.MATSUDA, S.TORII, Tetrahedron Lett., 25, 6017(1984); Patent Japonia 60,184,689(1985); C.A., 104, 118602s(1986).
111. M.TOKUDA, K.SATOH, H.SUGINOME, Chem.Lett., 1035(1984)
112. Patent Franța 2.542,764(1984); C.A., 102, 69341d(1985).

113. M.PETIT, A.MORTREUX, F.PETIT, *J.Chem.Soc.Chem.Commun.*, 341(1984).
114. R.WIENKAMP, E.STECKHAM, *Angew.Chem.*, 94, 786(1982).
115. D.BALLIVET-TKATCHENKO, M.RIVECCIE, N.EIMURR, *J.Am.Chem.Soc.*, 101, 2763(1979); *Inorg.Chim.Acta*, 30, L289(1978).
116. J.GROBE, H.ZIMMERMANN, *Z.Naturforsch.* B39, 962(1984).
117. M.GILET, A.MORTREUX, J.NICOLE, F.PETIT, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* 521(1979); *J.Am.Chem.Soc.*, 105, 3876(1983).
118. T.OKUBO, S.TSUTSUMI, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, 37, 1794(1964).
119. R.E.W.JANSSON, N.R.TOMOV, *Electrochim.Acta*, 25, 497(1980).
120. D.A.WHITE, *J.Electrochem.Soc.*, 124, 1177(1977).
121. H.G.THOMAS, E.LUX, *Tetrahedron Lett.*, 965(1972).
122. N.IBL, A.SELVIG, *Chem. Ing. Tech.*, 42, 180(1970).
123. K.H.SIMMROCK, *Hydrocarbon Process.*, 57, 105(1978); *C.A.*, 90, 6349p(1979).
124. K.G.ELLIS, R.E.W.JANSSON, *J.Appl.Electrochem.*, 11, 531(1981).
125. S.TORII, K.UNEJAMA, M.ONO, *Tetrahedron Lett.*, 21, 274(1980); 21, 2653(1980); 21, 1863(1980).
126. S.TORII, H.TANAKA, M.UKIDA, *J.Org.Chem.*, 44, 1554(1979).
127. S.TORII, H.TANAKA, N.SAYO, *J.Org.Chem.*, 44, 2938(1979).
128. S.TORII, H.TANAKA, *Tetrahedron Lett.*, 4471(1979).
129. T.SHONO, Y.MATSUMURA, J.HAYASHI, M.MIZOGUCHI, *Tetrahedron Lett.*, 165(1979); 21, 1867(1980); *J.Org.Chem.*, 50, 4967(1985).
130. D.PLETCHER, N.TOMOV, *J.Appl.Electrochem.*, 7, 501(1977); R.E.W.JANSSON, N.R.TOMOV, *ibid.*, 10, 583(1980).
131. G.DIXIT, R.RASTOGI, K.ZUTSHI, *Electrochim.Acta*, 27, 561(1982); M.THOMAS, G.DIXIT, R.RASTOGI, K.ZUTSHI, *J.Electrochem.Soc.India*, 33, 213(1984).
132. T.SHONO, Y.MATSUMURA, K.INOUE, *J.Am.Chem.Soc.*, 106, 6075(1984).
133. *ibid.*, *J.Org.Chem.*, 51, 549(1986).
134. *ibid.*, 48, 1388(1983).
135. *ibid.*, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.*, 1168(1983).
136. J.E.LEONARD, P.C.SCHOLL, T.P.STECKEL, *Tetrahedron Lett.*, 21, 4695(1980).
137. R.KUHN, H.FISHER, *Chem.Ber.*, 94, 3060(1961).
138. C.HARRIES, F.KAISER, *Ber.*, 31, 1806(1898).
139. J.D.LITTLEHAILES, B.J.WOODHALL, *Discuss.Faraday Soc.*, 45, 187(1968).
140. Patent Germania I, 151, 791(1963); *C.A.*, 60, 1604(1964).
141. A.MISONO, T.OSA, T.ASANO, T.SUZUKI, *Bull.Chem.Soc.Japan*, 41, 2434(1968).
142. V.A.SMIRNOV, V.D.SEMCHENCO, D.P.SEMCHENKO, L.I.ANTROPOV, *Zh.Prkl.Khim.*, 40, 2345(1967); *C.A.*, 68, 63071(1968).
143. V.A.TUSHNALOBOVA, V.A.SMIRNOV, D.P.SEMCHENCO, *Zh.Prkl.Khim.*, 41, 275(1968); *C.A.*, 68, 110961(1968).
144. C.K.MANN, K.K.BARNES, *Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems*, Marcel Dekker, New York, 1970.
145. C.P.ANDRIEUX, C.BLOCMAN, J.M.DUMAS-BOUCHIAT, J.M.SAVEANT, *J.Am.Chem.Soc.*, 101, 3431(1979); 102, 3806(1980).
146. G.VERTES, G.HORANY, F.NAGY, *Tetrahedron*, 28, 37(1972).
147. M.A.MIAD, D.PLETCHER, C.SMITH, *J.Electrochem.Soc.*, 124, 203(1977).
148. T.E.MULINA, T.E.AVRUTSKAYA, I.A.FIOSHIN, M.YA, *Elektrokhimiya*, 10, 481(1974).
149. H-J. SCHÄFER, *Topics in Current Chemistry*, vol. 142, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1987, p.102.
150. Patent Romania 97, 958(1989).
151. G.FAGADAR, I.RADOI, I.TARANU, N.VASZILCSIN, *Al II-lea Simp. de Utilizare a Calculatoarelor in Chimie si Ing. Chimica*, Timisoara, 5 nov. 1993, p.81

152. E.I. HEIBA, R.M. DESSAU, P.G. RODEWALD, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7977(1974).
153. R. SCHEFFOLD, G. RYTZ, L. WALDER, R. ORLINSKI, Z. CHILMANCZYK, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1791(1983).
154. R. SCHEFFOLD, *Chimia*, **39**, 203(1985); R. SCHEFFOLD, R. ORLINSKI, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7200(1983).
155. J. SIMONET, J. LeGUILLANTON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **180**(1985).
156. R. KOSSAI, J. SIMONET, G. JIMINET, *Tetrahedron Lett.*, **1059**(1979).
157. L. GRIGGIO, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **140**, 155(1982); P. MARTIGNY, J. SIMONET, *ibid.*, **81**, 407(1977).
158. H. LUND, H.S. CARLSON, *Acta Chem. Scand.*, **B32**, 505(1978); H.S. CARLSON, H. LUND, *ibid.*, **B34**, 409(1980).
159. E. T. SEO, R. F. NELSON, J. M. FRITSCH, L. S. MARCOUX, D. T. LEEDY, R. N. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3498(1966).
160. J. F. AMBROSE, L. L. CARPENTER, R. F. NELSON, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 876(1975).
161. W. SCHMIDT, E. STECKHAN, *J. Electroanal. Chem.*, **89**, 215(1978).
162. T. SHONO, Y. MATSUMURA, M. MIZOGUCHI, J. HAYASHI, *Tetrahedron Lett.*, **3861**(1979).
163. S. TORII, K. ONFYAMA, M. ONO, T. BANNAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4606(1981).
164. J. YOSHIDA, I. HASHIMOTO, N. KAWABATA, *J. Org. Chem.*, **47**, 3575(1982).
165. J. YOSHIDA, R. NAKAI, N. KAWABATA, *ibid.*, **45**, 5269(1980).
166. J. S. CLARK, R. E. EHIGAMUSOE, A. T. KUHN, *J. Electroanal. Chem.*, **70**, 333(1976).
167. M. FREMERY, H. HOVER, G. SCHWARZLOSE, *Chem. Ing. Tech.*, **46**, 635(1974).
168. C. P. ANDRIEUX, J. M. DUMAS-BOUCHIAT, J. M. SAVEAN, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **89**, 215(1978).
169. T. SHONO, Y. MATSUMURA, J. HAYASHI, M. USUI, S. YAMANE, *Acta Chem. Scand.*, **B37**, 419(1983).
170. R. WOLF, E. STECKHAN, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **130**, 567(1981).
171. P. F. TRYON, W. L. BLOOM, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **84**, 462(1953); *Chem. Zentr.*, **2467**(1955).
172. Patent SUA **2**, 807, 610(1957).
173. B. AUGUSTINSSON, et al., *Carbohydr. Res.*, **126**, 162(1984).
174. Patent Polonia **115**, 584(1984).
175. J. PERICHON, J. F. FAUVARQUE, *J. Organomet. Chem.*, **202**, 435(1980).
176. M. MORI, Y. HASHIMOTO, Y. BAN, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2633(1985).
177. F. PETIT, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **203**(1985).
178. H. LEHMKUHL, *Synthesis*, **377**(1973); H. LEHMKUHL, W. LEUCHTE, W. EISENBACH, *Liebigs Ann. Chem.*, **692**(1973); D. DeMONTANZON, R. POILBLANC, P. LEMOINE, M. GROSS, *Electrochim. Acta*, **23**, 1247(1978).
179. T. SHONO, Y. MATSUMURA, J. HAYASHI, M. USUI, S. YAMANE, K. INOUE, *Acta Chem. Scand.*, **B37**, 491(1983).
180. A. YOSHIZAMA, T. NONAKA, M. M. BAIZER, T. C. CHOU, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 201(1985).
181. N. N. MELNIKOV, *Zh. Obshch. Khim.*, **16**, 2065(1946).
182. H. WEIL, *Ber.*, **41**, 4147(1908).
183. H. WEIL, M. TRAVN, S. MARCEL, *ibid.*, **55**, 2664(1922).
184. R. R. DAVIES, H. H. HODGSON, *J. Soc. Chem. Ind.*, **62**, 128(1943).
185. N. M. PRZHIVALGOVSKAYA, L. N. LAVRISHCHEVA, G. T. MONDODOEV, V. N. BELOV, *Zh. Obshch. Khim.*, **33**, 632(1963).
186. L. N. LAVRISHCHEVA, N. M. PRZHIVALGOVSKAYA, V. N. BELOV, *ibid.*, **31**, 2762(1961).
187. J. SIMONET, M. CARRIOU, H. LUND, *Liebigs Ann. Chem.*, **1665**(1981).

188. K.H.GROSSE BRINKHAUS, E.STECKHAN, W.SCHMIDT, Acta Chem.Scand. B37, 499(1983).
189. K.H.GROSSE BRINKHAUS, E.STECKHAN, D.DEGNER, Tetrahedron, 42, 533(1986).
190. R.WIENKAMP, E.STECKHAN, Angew.Chem., 94, 786(1982).
191. I.TARANU, G.FAGADAR, N.VASZILCSIN, I.RADOI, Revista de Chimie, 46(9), 834(1995).
192. B.B.DAMASKIN, O.A.PETRII, V.V.BATRAKOV, *Adsorption Organischer Verbindungen an Elektroden*, Akademie-Verlag, Berlin, 1975.
193. K.JONES, International Laboratory, nov., 32(1986).
194. C.T.USHER, et al., Brevet Africa ZA 8007.580(1982); C.A., 97, 92699p(1982).
195. I.RADOI, G.FAGADAR-COSMA, I.TARANU, N.VASZILCSIN, V.CRACIUN, Brevet România, 97.958(1989).
196. I.RADOI, E.FAGADAR-COSMA, G.FAGADAR-COSMA, Chem.Bull.PIT, 35, 37(1990).
197. G.FAGADAR-COSMA, I.RADOI, Revista de Chimie, 44(11), 961(1993).
198. G.FAGADAR-COSMA, I.RADOI, I.TARANU, N.VASZILCSIN, Al II-lea Simp.de Utiliz. a Calculatoarelor in Chim. și Ing. Chim., Timișoara, 5 nov., 1993, p.75.
199. G.FAGADAR-COSMA, EUGENIA FAGADAR-COSMA, I.TARANU, I.RADOI, Analele Universității Oradea, fascicula de chimie, 1995, p.94.
200. G.FAGADAR-COSMA, I.TARANU, EUGENIA FAGADAR-COSMA, I.RADOI, Zilele Academice Timișene, 25-27 mai, 1995, Timișoara, vol. I, p.149.
201. W.M.LATIMER, *Oksiditjelnye sostojania elementov i yih potencialy v vodnyh rastvorah*, Izd. Inostranoi Literatry, Moskva, 1954.61, 65.
202. R.E.KIRK, D.F.OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol.2, Wiley-Interscience, New York, 1978.
203. P.N.ANATHARAMAN, H.V.K.UDUPA, J.Electrochem.Soc.India, 27(+), 217(1978).
204. N.L.WEINBERG, *Technique of Electroorganic Synthesis*, Part 2, A Wiley-Interscience Publ., New York, 1975.
205. R.G.ZHBANKOV, N.N.AVSENEV, Vysokomol. Soedin., Ser. A, 26(2), 242(1984); C.A. 101, 38744n(1984). L.LACKO, et al., Collection Czechoslov. Chem. Commun., 24, 2954(1959); C.A. 54, 1026a(1960).
206. A.P.SILAKUNTALA, R.KANAKAM, S.CHIDAMBARAM, M.S.V.PATHY, H.V.K.UDUPA, Electrochim. Acta, 16(3), 423(1971).
207. H.V.K.UDUPA, M.S.V.PATHY, S.CHIDAMBARAM, K.SRINIVASAN, S.BAGALOPALAN, Proc. of the Int. Symp. on Ind. Electrochem. SAEST, India, 1977, p.7.
208. M.S.V.PATHY, H.V.K.UDUPA, Proc. of the 2-nd Int. Symp. on Oriented Basic Electrochem., 2, 14(1980).
209. F.A.HENGLEIN, *Chemical Technology*, Pergamon Press, Oxford, 1969
210. M.SPALENKA, *Metode polarografice in metalurgie*, Ed. tehnica, București, 1956.
211. I.M.KOLTHOF, J.J.LIGANE, *Polarography*, second edition, vol. 2, Interscience Publ., New York - London, 1952.
212. H.BECKER și colab., *Organicum*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1982
213. D.DOBOS, *Electrochemical Data*, Elsevier Sc. Publ. Co, New-York, 1975, p. 225.
214. L.ONICIU, F.GRÜNWARD, *Galvanotehnica*, Ed. științifică și enciclopedică, București, 1980.
215. M.POURBAIX, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier - Villars & C^{ie} Éditeur, Paris, 1963.