

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI

INSTITUTUL POLITEHNIC „TRAIAN VULIA”

T I M I S O A R A

FACULTATEA DE INGINERIE CHIMICA

RADU VLADEA

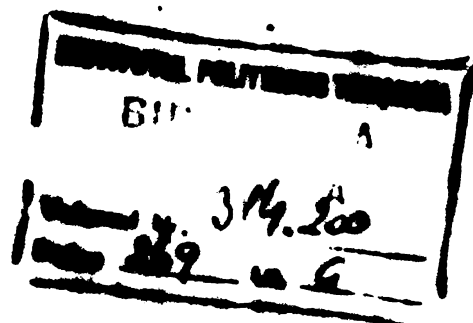
INFLUENTE CATALITICE IN OXIDAREA ANODICA

A OLEFINELOR NEACTIVATE

TEZA DE DOCTORAT

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA „POLITEHNICA”  
TIMISOARA

Conducător științific  
Profesor Dr. Gh. Pacsko



- 1976 -

PARINTILOR MEI

Elaborarea prezentei lucrări a fost posibilă grație bunăvoinței, înțelegerii și sprijinului competent acordate în numeroasele momente dificile de pe parcurs, de către Prof.Dr. Gh. Facsko, căruia autorul îi exprimă deosebita sa stimă și profunda recunoștință.

Gânduri de caldă mulțumire Conf.Dr.Ing.I.Rădoi care, cu dragoste și competență, mi-a facilitat intrarea pe tărîmul electrochimiei organice.

Sincere mulțumiri colegilor de la disciplina de electrochimie, care cu gîndul și fapta au fost alături de mine, contribuind la finalizarea lucrării.

## C U P R I N S U L

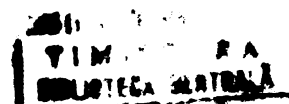
=====

	Pag.
INTRODUCERE .....	1
<u>PARTEA I-a</u>	
Cap. I. VARIABILE DE PROCES IN OXIDAREA ANODICA A OLEFINELOR .....	6
I.1. Etapele unei reacții de electrod .....	6
I.2. Electrocataliza .....	8
I.3. Electrosorbția .....	13
I.3.1. Probleme generale .....	13
I.3.2. Influența naturii electrodului .....	16
I.3.3. Influența solventului .....	20
I.3.4. Electrosorbția speciilor neutre .....	22
I.3.5. Electrosorbția intermediarilor .....	30
I.3.6. Electrosorbția ionilor .....	31
I.4. Concluzii .....	32
Cap. II. OXIDAREA ELECTROCHIMICA A OLEFINELOR (Date de literatură) .....	35
<u>PARTEA II-a</u>	
OXIDAREA ANODICA A OLEFINELOR .....	41
Cap. III. OXIDAREA ANODICA PREPARATIVA A UNOR OLEFINE, IN CONDITII POTENTIOSTATICE .....	41
III.1. Tehnica experimentală .....	41
III.1.1. Aparatura .....	41
III.1.1.1. Montajul potențiostatic pentru determi- narea curbelor de polarizare preliminară .....	42
III.1.1.2. Montajul pentru voltametrie ciclică ....	45



	Pag.
III.1.1.3. Montajul pentru electrolize de durată la potențial constant .....	46
III.1.1.4. Analize spectroscopice și cromatografice .	47
III.1.2. Celule și electrozi .....	48
III.1.3. Electroliți-suport .....	55
III.1.4. Solvenți. Purificare .....	57
III.2. Rezultatele experimentale .....	61
III.2.1. Ireversibilitatea procesului .....	61
III.2.2. Curbe de polarizare experimentale .....	62
III.2.3. Electrolize de durată la potențial constant	64
III.2.3.1. Oxidarea anodică a diizobutilenei .....	66
III.2.3.1.1. Identificarea produșilor de oxidare anodică a DIB .....	66
III.2.3.1.2. Randamente de curent la oxidarea DIB ...	78
III.2.3.2. Oxidarea anodică a stirenului .....	85
III.2.3.2.1. Identificarea produșilor de oxidare ...	87
III. 3. Concluzii .....	94
Cap. IV. STUDIUL CINETIC AL OXIDARII ANODICE A OLEFINELOR .....	97
IV.1. Comportarea olefinelor la oxidarea anodică directă .....	97
IV.2. Rezultate experimentale .....	101
IV.2.1. Studii de voltametrie ciclică .....	101
IV.2.2. Determinarea unor mărimi cinetice .....	103
IV.2.2.1. Tehnica experimentală .....	103
IV.2.2.2. Oxidarea DIB în sistemul acetonitril- perclorat de sodiu .....	105
IV.2.2.3. Oxidarea stirenului în sistemul acetonitril- perclorat de sodiu .....	115
IV.2.2.4. Oxidarea diizobutilenei în sistemul metanol- perclorat de sodiu .....	119

	Pag.
IV.2.2.5. Oxidarea diizobutilenei în sistemul metanol-tosilat de tetraetilamoniu .....	127
IV.2.2.6. Oxidarea stirenului în sistemul metanol-perclorat de sodiu .....	130
IV.2.2.7. Oxidarea stirenului în sistemul metanol-tosilat de tetraetilamoniu .....	131
IV. 3. Concluzii .....	133
<b>Cap.V. MECANISMUL OXIDARII ANODICE A OLEFINELOR IN METANOL .....</b>	<b>136</b>
V. 1. Mecanisme cunoscute de oxidare anodică a metanolului .....	136
V. 2. Mecanisme propuse de oxidare anodică a olefinelor .....	137
V. 3. Un nou mecanism de oxidare anodică a olefinelor slab activate în metanol .....	140
V. 3. 1. Argumente structurale .....	143
V. 3. 2. Argumente cinetice .....	150
<b>Cap. VI. CONCLUZII GENERALE .....</b>	<b>166</b>
<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>	<b>169</b>





## I N T R O D U C E R E

Electrochimia organică este de fapt, un domeniu interdisciplinar cu o multitudine de subiecte abordabile, cum ar fi analiza și sinteza compușilor organici, elucidarea sau confirmarea unor structuri, investigații în natura activității catalitice, studiul intermediarilor tranzitorii, generarea chemiluminiscenței, natura proceselor de transfer de electron, relații structură-electroactivitate, inițierea polimerizărilor, sinteza catalizatorilor sau a unor componente ai acestora, sistemele redox biologice și altele. Acest câmp vast de cercetări presupune o colaborare a unor cercetători cu pregătire variată, fiecare avînd posibilitatea să găsească domeniul care coincide cel mai bine cu interesele sale.

Inceputurile electrochimiei organice au ca reper electroлизele lui Faraday (1834) și sinteza Kolbe (1849). După o perioadă de acumulări cantitative vizînd sinteza electrochimică a unor intermediari pentru coloranți, F.Haber pare să fie primul care recunoaște influența potențialului de electrod asupra mecanismului, sensului și randamentului unei reacții, prima corelare matematică a acestor mărimi aparținînd lui Tafel. Se poate spune că pînă în 1960, s-au studiat numai posibilități de sinteze organice, aspectele sintetice și experimentale fiind recenzate de Fichter, Brockmann, Allen, Swann și Meites [1].

În ultimele două decenii au progresat foarte mult studiile mecanismelor de reacții, ceea ce a condus la o cunoaștere mai profundată a generării intermediarilor reactivi și a reacțiilor chimice cuplate cu transferurile de sarcină. Desigur, mai sînt multe de făcut pînă la explicarea clară a rolului diverselor variabile în reacțiile chimice și electrochimice dar, grație posi-

bilităților tehnice actuale se speră să se obțină rezultate spectaculoase. Literatura electrochimică este extrem de prolifică în studii mecanistice și în descrierea unor metode moderne de investigație [1]. De menționat, în plus, seria de publicații „Specialist Periodical Reports” [2].

Din analiza acestei literaturi abundente se pot evidenția câteva avantaje ale electrochimiei organice față de metodele clasice [3 - 5]:

- posibilitatea înlocuirii unor materii prime deficitare, printre care și cele alimentare, cu altele mai ieftine și mai ușor accesibile. De exemplu, pentru sinteza acizilor dicarboxilici superiori se folosesc în prezent uleiuri vegetale. Prin aplicarea metodelor electrochimice se poate însă sintetiza o gamă variată de poliamide, poliesteri, uleiuri lubrifiante, plastifianți, precum și melamină și glicerină;

- obținerea unor produse cu un înalt grad de puritate atât la producții de mic tonaj (preparate farmaceutice, vitamine, materiale foto), cât și la producția de monomeri. Acest lucru este posibil datorită folosirii ca agenți redox a înșiși electronilor de pe suprafața electrodului. Un exemplu este cel al oxidării izopropanolului la acetona. Literatura electrochimică este extrem de prolifică în acest domeniu și în descrierea unor metode moderne de înlocuire a sulfatului de crom, iar la fotooxidare  $H_2O_2$ , ca produse paralele, în timp ce la oxidarea chimică cu acid cronic rezultă și sulfat de crom [1]. De menționat, în plus, seria de publicații „Specialist Periodical Reports” [2].

De asemenea, la temperaturi de circa  $300^\circ C$ , printr-o reacție de oxidare anodică, la temperatura camerei, se obțin, ca produse paralele, numai protoni. Renunțarea la folosirea unor oxidanți sau reducători chimici are, pe lângă creșterea calității

- posibilitatea înlocuirii unor materii prime deficitare, produselor de reacție, și efecte economice considerabile [6]; printre care și cele alimentare, cu altele mai ieftine și mai ușor accesibile. De exemplu, pentru sinteza acizilor dicarboxilici superiori se folosesc în prezent uleiuri vegetale. Prin aplicarea

metodelor electrochimice se poate însă sintetiza o gamă variată de

ganică. Devine posibilă, în acest fel, folosirea pe scară largă a maselor plastice pentru construcția celulelor de electro-liză (polietilenă, polipropenă, teflon);

- procesele electrolitice oferă mari posibilități de auto-matizare, datorită faptului că procesul depinde în mare măsură de parametrii electrici, care sînt mărimi ușor reglabile;

- posibilitatea unor sinteze selective, atunci cînd se cunosc bine parametrii ce influențează reacția.

În fața acestor avalanșe de articole (de ordinul miilor) și a avantajelor potențiale evidente, se pune întrebarea de ce atît de puține procese industriale se bazează pe electrochimia organică. Pentru că, așa cum rezultă din materialele prezentate la cea de-a 2-a Conferință EUCHEM (aprilie 1974) [7], aplicațiile industriale (v. tab.1) datează doar dinainte de 1970, valoarea produseelor reprezentînd doar circa 0,1 % din valoarea producției industriale organice.

Tabelul 1. Sinteze electroorganice tehnice

Produs	Procedeu	Firma/Anul	Stadiu
Adiponitril	Hidrodimerizarea acrilonitrilului	Monsanto 961/965	P
		Asahi 964/969	P
Pb(Et) <sub>4</sub>	Transf. compușilor Grignard pe anozii de plumb	Nalco 1958/63	P
Acidul 3,5-dihidroftalic	Hidrog. electroli-tică a ac.ftalic	BASF 1963/73	P
Ac. perfluor-octanic	Proces Simons în HF lichid	Div. firme în Anglia și Italia	P
Dimetilsebacat	Condens. Kolbe a monometiladipa-tului	URSS (1960)	D
		BASF (1965)	D
Chinonă	Oxidarea anodică a benzenului	Union Rheinische Braunkohle, 1966	D
		ECRC, Capenhurst 1969	D

D - dezvoltare pilot; P - producție

Un motiv ar fi acela că, adesea, un proces catalitic este, mai competitiv. Așa, de exemplu, convertirea antracenuului la antrachinonă sau a glucozei la sorbitol pe cale electrochimică au fost înlocuite cu procese catalitice. Totuși, un motiv mult mai important este acela că trecerea unui proces electrochimic la scară industrială este mult mai dificilă decât a unui proces chimic. Variabilele de proces sînt mult mai complexe și încă puțin elucidate, în ciuda unor progrese recente. Astfel, în timp ce există o listă de variabile de proces uzuale ca temperatura, presiunea, timpul, pH-ul, concentrația reactanților ș.a., un proces electrochimic reclamă în plus o cunoaștere a rolului densității de curent, a potențialului electrodului de lucru, a naturii materialului electrodului, a naturii sistemului solvent/electrolit-suport, a cîmpului electric la interferența electrod-soluție, a adsorbției unuia sau mai multor componente ai soluției pe electrod, a materialului membranelor sau diaframelor și a proiectării celulei.

Cunoașterea influenței acestor parametri este de o importanță crucială și acesta este domeniul în care se fac, în ultimii ani, eforturi deosebite. În proiectarea celulelor există unele rezultate preliminare promițătoare [8], care vizează, în special, creșterea suprafeței electrozilor pe unitatea de volum de reactor.

Desigur, nu s-ar pune problema înlocuirii proceselor catalitice prin procese electrochimice, dar există unele domenii în care acestea ar prezenta un mare interes. De exemplu, multe procese chimice actuale au probleme mari de poluare, care ar putea fi eliminate utilizînd procese electrochimice. De asemenea, acolo unde este necesară utilizarea stoichiometrică a unor agenți reducători sau oxidanți, poate fi foarte practică regenerarea electrochimică a unor cantități catalitice din acești agenți. Electrochimia organică poate deveni o alternativă cînd există un proces cu multe

etape sau care are loc cu randamente scăzute. De asemenea, atunci când nu se cunosc procedee chimice sau se pleacă de la materii prime mai ieftine.

Tendențele din ultimii ani indică un interes crescând pentru următoarele domenii:

1. Celule. Noi modele la scară industrială,
2. Studii electroanalitice pentru elucidarea mecanismelor reacțiilor electroorganice,
3. Rolul adsorbției pe electrod în determinarea produselor,
4. Funcționalizarea alcanilor, olefinelor, și hidrocarburilor aromatice (adesea căile chimice implică multe etape),
5. Halogenarea electrochimică, în special fluorurarea,
6. Electrogenarea unor reactanți anorganici ou stări de valență neobișnuită care să constituie agenți redox,
7. Electroinițierea de polimerizări,
8. Procese electrochimice - biochimice,
9. Depoluarea mediului prin metode distructive electrochimice.

În prezenta lucrare sînt studiate mecanismul și rolul adsorbției în cadrul „funcționalizării” olefinelor, evidențiindu-se influența majoră a unor variabile de proces asupra produselor de reacție.





Partea I-a

Cap. I . VARIABLE DE PROCES IN OXIDAREA  
ANODICA A OLEFINELOR

I. 1. Etapele unei reacții de electrod.

Reacțiile de electrod - de fapt procese chimice eterogene - se disting de toate celelalte prin aceea că sîntacompaniate de transferul unei particule cu sarcină electrică (ion sau electron) prin interfața dintre faza solidă și cea lichidă. Viteza acestui transfer poate fi măsurată direct, cu mare sensibilitate, sub forma unui curent electric.

Avînd în vedere caracterul eterogen al proceselor de electrod, vitezele globale vor fi influențate:

- a. de concentrația reactantului pe suprafață, concentrație care se corelează cu cea a soluției printr-o izotermă de adsorbție;
- b. de prezența oricăror intermediari și/sau produse care sînt adsorbite pe suprafață.

Deoarece reacțiile au loc în cîmp electric, vitezele lor vor fi determinate, de asemenea,

- c. de diferența de potențial la interfața metal-soluție.

Acest din urmă factor, de o importanță primară în toate reacțiile electrochimice, se manifestă printr-o dependență de potențial a adsorbției solventului, ionilor și moleculelor neutre de reactanți și a orientării specifice a acestora la suprafață, precum și printr-o dependență de potențial a energiei de activare, deci a vitezei procesului eterogen de transfer de electron și a etapelor consecutive.

Pe lîngă acești factori care determină viteza reacției electrochimice, prin interfață există, desigur, și problema impor-

tantă a difuziunii reactantului la interfața (din soluție) și a produselor de reacție de la interfață.

Așadar, o reacție electrochimică globală poate fi divizată în următoarele etape principale:

1. Transportul reactantului (depolarizatorului) spre electrod,
2. Reacții chimice premergătoare (posibile, dar nu obligatorii),
3. Adsorbția reactantului pe electrod,
4. Transferul de sarcină,
5. Reacții chimice sau de transfer de sarcină, consecutive transferului primar,
6. Desorbția produselor de reacție și transportul spre soluție.

În cele ce urmează se va insista numai asupra aspectelor datorate structurii electronice și morfologiei electrodului. De subliniat este numai faptul că transportul de masă are loc prin combinarea convecției și difuziunii și, la polarizări suficient de mari ale electrodului, poate să determine singur viteza procesului electrochimic (curent limită de difuziune  $i_d$ ). În general, concurența dintre transportul de masă și consumul electrochimic al depolarizatorului reglează concentrația în imediata vecinătate a electrodului. Pentru condiții staționare, se poate considera valabilă relația:

$$c_{x=0} = \frac{i_d - i}{i_d} c$$

care dă concentrația depolarizatorului în vecinătatea electrodului,  $c_{x=0}$ .

## I. 2. Electrocataliza

Reconsiderarea electrodului, „redescoperirea” sa [9] ca solid cu structură electronică și rețea structurală proprii, este de dată recentă. Termenul care definește legătura organică între reacțiile catalitice și electrochimice „electrocataliza” a fost introdus abia în 1963 de Grubb [10]. Recunoașterea efectelor electrocatalitice este tot atât de recentă, datorită, probabil, faptului că pînă la mijlocul sec. XX, majoritatea proceselor de electrod au fost studiate pe mercur, aspectele electrocatalitice nefiind sesizate precum și acelaia că, pînă spre mijlocul deceniului al șaselea, interesul cel mai mare nu era polarizat spre echilibrele ionice ci spre electrodepunerile de metale, abia în ultimul deceniu atenția fiind reținută de procesele propriu-zise de electrod, grație eforturilor depuse în vederea realizării convertizoarelor de energie electrochimică (pile de combustie), care să folosească catalizatori ieftini; se afirmă că și scrierea relației lui Tafel în forma binecunoscută

$$\eta = a - b \log i \quad 1.1$$

a împiedicat evidențierea faptului că supratensiunea este de fapt, un termen al energiei de activare, așa cum se evidențiază prin transcrierea ecuației Tafel în forma exponențială

$$i = \exp\left(\frac{a - \eta}{b}\right) \quad 1.2$$

unde b are valori între 0,06 și 0,03 depinzînd de mecanismul reacției.

În electrochimia modernă, electrodul este privit și din punctul de vedere al „asistenței” pe care o dă la transferul de sarcini-

nă ca „electrocatalizator”. Funcția catalitică a unui electrod nu rezultă clar nici din ecuația Butler-Volmer pentru o reacție de mai multe etape. Intr-adevăr, dacă se scrie ecuația Butler-Volmer în regiunea neliniară a unei reacții de transfer de sarcină:

$$i = i_0 \exp(-\bar{\alpha} F \eta / RT) \quad 1.3$$

rezultă ca parte foarte importantă numai dependența de potențial a vitezei de reacție. Dacă se scrie, însă, ecuația Butler-Volmer în forma:

$$\begin{aligned} i &= n F c \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{\circ \ddagger} / RT) \exp(-\bar{\alpha} F \Delta \phi / RT) = \\ &= n F c \bar{k} \exp(-\bar{\alpha} F \Delta \phi / RT) \end{aligned} \quad 1.4$$

rezultă clar că viteza reacției de electrod depinde, în primul rând de diferența de potențial la interfață și în al doilea rând de catalizator prin termenul  $\bar{k}$ . Astfel, electrocataliza constă din două aspecte: unul electric și unul chimic. Diferența dintre cataliză și electrocataliză apare la scrierea expresiilor pentru cele două viteze. Viteza unei reacții catalitice este dată de ecuația lui Arrhenius

$$v = c \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{\circ \ddagger} / RT) \quad 1.5$$

în timp ce viteza unei reacții electrocatalitice este definită de

$$v = \frac{i}{nF} = c \frac{kT}{h} \exp(-\Delta G^{\circ \ddagger} / RT) \exp(-\bar{\alpha} F \Delta \phi / RT) \quad 1.6$$

Se observă că diferența de potențial oferă posibilități mai largi de acționare asupra vitezei de reacție. Prin schimbarea diferenței de potențial la interfață, se poate modifica viteza de reacție pe un catalizator dat cu câteva ordine de mărime. In ca-

zul unei reacții chimice, asemenea variații mari ale vitezei nu pot fi realizate prin modificarea temperaturii (care apare în expresia vitezei) în domeniul uzual ( $< 500^{\circ}\text{C}$ ).

Un alt factor care diferențiază electrocataliza de cataliza eterogenă este prezența speciilor nereactive (electrochimic inactive) - ioni și molecule de solvent - la interfață, prezență care influențează adesea viteza și chiar sensul unei reacții și al căror efect nu poate fi neglijat chiar în aceeași soluție, dar pe electrozi diferiți.

În același timp, pentru a putea compara efectele catalitice a doi electrozi diferiți, ar fi necesară aducerea la o diferență de potențial pe interfață egală cu zero. Aceasta ar da o comparație clară a puterii catalitice a diversilor electrozi. O valoare, la care s-ar putea compara efectele catalitice, ar fi potențialul sarcinii nule (PSN) la care  $q_M = 0$  și  $\Delta\phi_{\text{PSN}} = \Delta\chi$ . Aceasta este diferența de potențial la interfață datorită straturilor de dipol și se compune din

$$\Delta\phi_{\text{PSN}} = \Delta\chi = \Delta\chi_{\text{dipol}} + \Delta\chi_e \quad 1.7$$

unde  $\Delta\chi_{\text{dipol}}$  se datorește adsorbției și orientării la suprafață a moleculelor de dipol din electrolit, iar  $\Delta\chi_e$  rezultă din probabilitatea electronilor din metale de a se găsi în afara suprafeței metalului - deci o contribuție electronică. Din date experimentale rezultă că variațiile lui  $\Delta\chi_{\text{dipol}}$  de la metal la metal au un efect relativ mic. Deși cunoștințele despre  $\Delta\chi_e$  sînt încă destul de sărace - se sugerează că  $\Delta\chi_e$  este un factor necontrolabil în electrocataliză - se poate spune că variază foarte mult de la metal la metal, la PSN. Acest factor poate afecta vitezele electrocatalitice cu cîteva ordine de mărime. De aceea, există obiecții serioase la alegerea PSN ca potențial de comparare a electrocatalizatorilor. O obiecție în plus este aceea că valorile expe-

rimentale ale PSN sînt departe de a fi corect determinate pentru majoritatea metalelor. De asemenea, în situațiile în care  $E_{PSN} < E_{ech}$  pentru procesele anodice și  $E_{PSN} > E_{ech}$  pentru procesele catodice, sînt necesare extrapolări mari.

Un potențial la care pot fi comparate vitezele unei reacții date pe diverși electrocatalizatori este potențialul de echilibru  $E_{ech}$  [11].

De remarcat că, în cazul unei reacții care implică numai un transfer de electron, sau un transfer de electron urmat de etape consecutive în soluție, așa cum se presupune adesea în polarografie, cinetica proceselor investigate la potențial constant este independentă de metal [12].

Dacă se consideră spre exemplu o reacție de reducere



și se presupune că nu există nici un fel de legătură între reactanți și suprafața electrodului, atunci se poate scrie că densitatea de curent de schimb la echilibru,  $i_0$  va fi:

$$i_0 = \bar{k} C_0 \exp(-\Delta\phi_e F/2RT) \quad 1.9$$

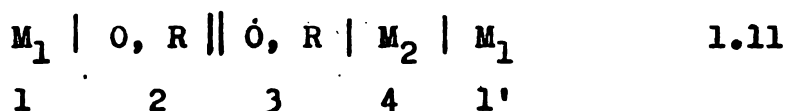
(în ipoteza simplificatoare că  $\beta = 0,5$  și  $Z = 1$ ), unde  $\Delta\phi_e$  este diferența de potențial Galvani la interfață în condiții de echilibru.

Termenul  $\bar{k}$  conține proprietățile electronice și probabil, de rețea cristalografică, ale electrozilor. Dacă se menține ipoteza că nu există nici un fel de legături cu electrodul, singurul factor de influență va fi lucrul de extracție  $\Phi_M$ . La diferențe de potențial constante, constanta de viteză  $\bar{k}$  va descrește exponențial în funcție de  $\Phi_M$ . Se poate scrie:

$$\bar{k} = \bar{k}_0 \exp(-\Phi_M/RT) \quad 1.10$$

Cu alte cuvinte, pentru două metale  $\underline{M}_1$  și  $\underline{M}_2$  avînd lucrurile de extracție  $\bar{\phi}_{M_1}$  și  $\bar{\phi}_{M_2}$  și presupunînd  $\bar{\phi}_{M_2} > \bar{\phi}_{M_1}$ , energia de activare pentru reacția (1.8) pe metalul  $\underline{M}_2$  va fi mai mare decît pe  $\underline{M}_1$  cu cantitatea  $\beta (\bar{\phi}_{M_2} - \bar{\phi}_{M_1})$ , deoarece electronii sînt mai greu de extras de pe  $\underline{M}_2$  decît de pe  $\underline{M}_1$ .

Diferența de potențial Galvani utilizată în relația (1.9) nu poate fi determinată experimental. De fapt, cînd se măsoară un curent pe un electrod, acesta se referă nu la potențialul electrodului, ci la diferența de potențial pe celulă care însumează pe lîngă  $\Delta\bar{\phi}_e$  și o diferență de potențial la joncțiunea metal-metal. Schema unei celule este:



Scriind suma diferențelor de potențial care apar la interfețe și neglijînd diferența de potențial de joncțiune,  $\varepsilon_{2,3}$ , se ajunge la relația:

$$V = \varepsilon_{1,2} - \varepsilon_{4,3} + \varepsilon_{4,1'} \quad 1.12$$

unde  $V$  este diferența de potențial pe celulă, de fapt diferența de potențial pe o celulă, care constă dintr-un electrod de testare și un electrod de referință nepolarizabil (împreună cu un contraelectrod prin care curge curentul spre și de la electrodul de lucru)

$$\varepsilon_{1,2} = \Delta\bar{\phi}_e \quad \text{și} \quad \varepsilon_{4,3} = \Delta\bar{\phi}_{ref}$$

iar

$$\varepsilon_{4,1'} = \alpha_4 - \alpha_{1'} = \bar{\phi}_{M_1} - \bar{\phi}_{M_2}$$

Se poate scrie:

$$V = \Delta\bar{\phi}_e - \Delta\bar{\phi}_{ref} + \bar{\phi}_{M_1} - \bar{\phi}_{M_2} \quad 1.13$$

din care rezultă:

$$\Delta\phi_e = V + \Delta\phi_{\text{ref}} - \phi_{M_1} + \phi_{M_2} \quad 1.14$$

$\Delta\phi_{\text{ref}}$  este diferența de potențial Galvani la interfața metal-soluție formată de electrodul de referință.

Substituind ecuațiile (1.14) și (1.10) în ecuația (1.9) se obține:

$$i_0 = \bar{k}_0 C_0 \exp(-\Delta\phi_{M_1}/RT) \exp[-F(V + \Delta\phi_{\text{ref}} - \phi_{M_1} + \phi_{M_2})/2RT] \quad 1.15$$

În ecuația (1.15), se anulează  $\phi_{M_1}$ , deci viteza unei reacții de transfer pur de sarcină este independentă de metal. Aceasta este adevărat atîta timp cît  $C_0$  este independent de materialul electrozului. O discuție în acest sens este rezolvată de Bockris [15].

Faptul că, experimental, vitezele multor reacții la supra-tensiune constantă depind de materialul electrozului, demonstrează implicarea adsorbției reactantului, produsului sau intermediarilor formați prin transferul de electroni sau în etapele consecutive; de multe ori sînt adsorbite toate trei tipurile de specii, ceea ce conduce la un factor dependent de metal în cinetici, de exemplu, prin schimbările energiilor de activare ale diverselor etape sau prin interacțiunea diverselor specii adsorbite pe suprafața electrozului. Se poate afirma că cineticile reacțiilor organice depind, în marea lor majoritate de natura metalului, datorită efectelor adsorbției.

### I. 3. Electrosorbția

#### I. 3.1. Probleme generale

Influența materialului electrozului asupra cineticii reacțiilor electrochimice apare, în primul rînd, ca o consecință a dependenței proprietăților de adsorbție ale sistemului implicat în reacție de natura electrozului. Termenul de electrosorbție a fost introdus (Gilendi, 1966) pentru a reflecta cele două trăsături



esențiale care disting adsorbția la interfața electrod-soluție, de cea care are loc la interfața solid-gaz, și anume:

- dependența de câmpul electric;
- implicarea, pe lângă speciile electrochimice active (reactanți, intermediari, produși), a moleculelor de solvent, a ionilor de electrolit suport și uneori a produșilor de descompunere a solventului.

Electrosorbția devine astfel substanțial mai complicată decât adsorbția, deoarece are loc în prezența său chiar în competiție cu alte specii. Din punct de vedere termodinamic, valorile obținute din măsurătorile de electrosorbție nu pot fi direct comparate cu cele ale produselor de adsorbție analoge, deoarece procesul în soluție are loc pe un solid de pe suprafața căruia o particulă electrochimic activă trebuie să îndepărteze un număr determinat de molecule de solvent, pentru a se adsorbi. Procesul de electrosorbție a unor specii electrochimic active este de fapt un proces de înlocuire, așa cum se sugerează și în tabelul 2.

Tabelul 2. Electrosorbția ca reacție de înlocuire

Adsorbția din fază gazoasă



Adsorbția din soluție



$$\Delta \Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_A - n \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\Delta \Delta G_{\text{ads}} = \Delta \Delta G_{\text{chim}} + \Delta \Delta G_{\text{el}}$$

(indep. de câmp) (dep. de câmp)

Mărimea adsorbției, corespunzător energiei libere standard de adsorbție, și concentrației soluției, este corelată adesea și cu solubilitatea reactantului într-un anumit solvent (solubilită-

țiile mai mici vor favoriza adsorbției mai puternice). În multe cazuri, pentru domenii de concentrație de  $10^{-3}$  la  $10^{-1}$  M, fracția de acoperire a suprafeței electrodului variază între  $\approx 10\%$  și aproape  $100\%$ . Pentru molecule aromatice mari sau pentru compuși heterociclici (de ex. antracen sau acridină) are loc o adsorbție semnificativă la concentrații scăzute ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  M), în funcție de solvent.

Principalele cauze care determină adsorbția pe suprafața electrodului sînt următoarele:

- interacțiunea hidrofobă sau liofobă ce conduce la expulzarea reactantului din soluție spre interfața electrodului, chiar dacă nu implică și o interacțiune cu metalul;

- interacțiunea dintre cîmpul de dipol al stratului dublu al electrodului și grupele funcționale ale reactantului organic, corelat și cu interacțiunile corespunzătoare cu moleculele de solvent;

- adsorbția specifică sau chemosorbția anumitor grupări de atomi sau electroni pe suprafața metalului, de ex. S, -SH, -N pe mercur, grupări cu orbitali  $\pi$  pe suprafețe (anodice) cu deficit de electroni;

- chemosorbție disociativă pe metale cu bandă  $d$ , de exemplu Ni, Pt, Pd, ș.a., cînd formarea radicalilor alchil adsorbiți are loc concomitent cu coadsorbția atomilor de H disociați;

- chemosorbția radicalilor organici proveniți prin transferul unui electron cuplat cu protonarea solventului. Asemenea procese de adsorbție sînt semnificative pe multe metale, în special cînd se formează intermediari organometalici (în unele reduceri pe Zn, Cd, Hg și Pb).

### I. 3.2. Influența naturii electrodului

Metalul electrodului poate determina rolul adsorbției într-o reacție electroorganică în câteva moduri:

1. prin interacțiuni specifice cu reactantul, cu un produs sau cu un intermediar, de ex. pe Hg sau Zn se pot forma alchilmetalele; funcțiunile cu S și N pot fi chemosorbite pe Hg; orbitalele  $\pi$  din compuși aromatici sau olefinici pot să interacționeze cu interfețele electrozilor metalici cu sarcină pozitivă;

2. prin efecte electrostatice, depinzând de PSN al metalului. Cantitativ, multe molecule neutre pot determina o diminuare a tensiunii superficiale dincolo de vârful curbei electrocapilare, mai ales în jurul potențialului de sarcină nulă [13].

Unele molecule aromatice polare dau o scădere a tensiunii superficiale într-un domeniu mai larg de potențiale, rezultând o scădere generală a lui  $\gamma$  de-a lungul curbei. Existența adsorbției sau desorbției este indicată mai clar prin măsurători ale capacității diferențiale, care arată vârfuri ascuțite pe fiecare parte a maximului electrodiagrammei, în regiunile unde moleculele solvite sînt adsorbite. Fizic, maximele de capacitate reflectă o schimbare relativ rapidă a structurii dublului strat cu schimbarea potențialului de electrod pe măsură ce moleculele organice sînt dezlocuite de la interfață, cu creșterea cîmpului catodic sau anodic.

Cînd se formează intermediari ionici (radical-ioni) ca rezultat al unui transfer primar de electroni, intensitatea adsorbției, reflectată în energia liberă standard de adsorbție poate fi substanțial mai mică decît aceea a reactantului inițial, neutru. Intermediarul va tinde, deci, să fie desorbit de la suprafață, atît datorită unei solvături mai puternice din cauza interacțiunii sarcină electrostatică - solvent, cît și datorită repulsiei dintre el și sarcina netă a stratului dublu, deoarece, în mod ne-

cesar, semnul sarcinii intermediarului va fi același cu cel al metalului electrodului pe care el este produs.

Potențialul sarcinii nule este un factor important în electrosorbție și în orientarea moleculelor de reactant și solvent, precum și de intermediari. Pe metale lichide, potențialul corespunzător sarcinii nule pe suprafața electrodului este termodinamic definit de condiția ca tensiunea superficială să fie maximă. O condiție similară se aplică și la metalele solide, cu excepția faptului că tensiunea superficială nu e ușor de determinat. De fiecare parte a potențialului de sarcină nulă, electrodul va avea o sarcină rezultantă pozitivă sau negativă  $q_M$ , rezultând o contribuție corespunzătoare la diferența de potențial metal-soluție și la câmpul interfacial. (O altă componentă a acestui câmp se datorește orientării dipolilor de solvent, ca urmare a interacțiunilor specifice ale grupelor funcționale cu metalul; o a treia componentă provine din asimetria în distribuția electronilor și moleculelor atomice, care apare la suprafața unui metal  $\Delta X_e$ ).

Potențialul sarcinii nule este o proprietate caracteristică a metalului și variază cu lucrul de extracție. Este, de asemenea, dependent de prezența moleculelor de solvent și de reactant sau a ionilor adsorbiți. Diferența dintre potențialul experimental și PSN determină mărimea și semnul lui  $q_M$ , deci adsorbția și orientarea moleculelor organice la suprafață.

3. prin coadsorbția solventului și ionilor de electrolit suport, de ex. anioni de halogeni, cationi  $R_4N^+$ , care sînt curenți utilizați ca săruri. Adsorbția reactanților și produșilor este deosebit de importantă pentru reacții sau produșii organici liofilici.

4. prin producerea unor intermediari electroactivi pe suprafața metalului, prin chemosorbție dissociativă a moleculei de reactant. Acest tip de proces poate determina mersul reacției și implică adsorbția ireversibilă a reactantului organic (în cazul adsorbției fizice și electrostatice, pe electrozi de Hg, de ex. procesul de adsorbție este reversibil, cu izoterme de echilibru ce pot fi măsurate și tratate teoretic). Procesele adsorbitive ireversibile au loc, în general, pe metale nobile sau alte metale de tranziție, unde sînt posibile etape de disociere catalitică, chimismul acestor etape eterogene determinînd, în mod predominant, căile electrochimice consecutive și produsele reacției globale. Efectele adsorbției sînt în aceste reacții de o importanță primară.

Ca și în cataliza eterogenă, în electrocataliză, joacă un rol important factorii geometrici și cei electronici.

Cei mai importanți factori geometrici sînt structura cristalină, distanța reticulară, distanța dintre centrele active, dimensiunea granulelor și prezența unor defecte în rețea.

Aranjamentul particulelor din solidul catalitic joacă un rol important în procesul de chemosorbție. Astfel poate fi explicată activitatea oxizilor spineli și a unor compuși chelatici. Pentru ilustrarea influenței aranjamentului structural asupra activității electrocatalitice, s-au folosit [14] două procedee relativ simple:

- primul constă în a supune proba metalică la o solicitare mecanică de tracțiune în domeniul elastic. În acest caz rețeaua cristalină se află mai mult sau mai puțin dilatată în funcție de amplitudinea solicitării, dar forma cristalografică rămîne invariabilă;

- al doilea constă în acționarea asupra modulului de solidi-

ficare, pentru a obține o stare de cristalizare diferită. Astfel, un metal obținut prin evaporare în vid (sublimare) se caracterizează printr-un volum de zone bine cristalizate inferior celui existent în același metal obținut prin germinație și creștere, pornind de la faza sa lichidă.

S-a putut pune în evidență o creștere a activității electrocatalitice a platinei cu 300 % în reacția de oxidare a hidrogenului pe platină, dacă aceasta din urmă se supune unei solicitări inferioare limitei de elasticitate.

Influența factorilor electronici se face simțită în cataliza eterogenă, prin efectele asupra energiilor de adsorbție a reactanților, intermediarilor sau produșilor de reacție. Un efect similar se constată și la electrocataliză; astfel, în ambele cazuri, cei mai buni catalizatori se dovedesc a fi metalele tranzitionale. Factorii electronici esențiali sînt lucrul de extracție și procentajul caracterului benzii d (sau a vacanțelor din metal). În multe cazuri tăria legăturii de adsorbție s-a putut corela cu acești factori. În plus, în electrocataliză apare un efect suplimentar; influențarea de către factorii electronici a căderii de potențial de la interfața metal-soluție.

Experiențele demonstrează că activitatea catalitică este asociată metalelor și semiconductorilor de tip d, pe care se constată și existența unor legături mai slabe (intermediare între adsorbția fizică și chemosorbția puternică); se admite că solidele d diferă de solidele s și p prin prezența unor valențe reziduale, avînd în principal caracter d. Existența unei valențe reziduale se traduce printr-o diminuare a energiei de activare, viteza de completare a nivelului d cu electroni determinînd viteza de formare și stabilitatea complexilor superficiali [15]. Atunci cînd interacțiunile dintre ionii vecini se pot considera neînsem-

nate, este posibilă evaluarea, cu ajutorul mecanicii cuantice a funcțiilor de undă ale electronilor  $d$ . Problema electronilor localizați (în legăturile superficiale) se abordează în principiu ca și aceea a electronilor din atomul liber; trebuie, însă, luate în considerare suplimentar încă trei efecte: al câmpului cristalin sau al celui complexogen, care reflectă simetria rețelei, cuplările magnetice și cele elastice dintre atomii vecini. De subliniat intențiile de a trata chemosorbția ca pe un caz particular al chimiei complexilor.

### I. 3.3. Influența solventului.

În electrosorbție în particular și în electrocataliză în general, această influență este foarte importantă. Rolul solventului fixat prin adsorbție, asupra proprietăților stratului dublu și asupra adsorbției altor specii a fost semnalat de mai mulți autori [16], aspectele cinetice ale adsorbției fiind tratate mai târziu de Bockris [17].

Așa cum s-a mai arătat, electrosorbția moleculelor de solvent și efectul lor asupra altor specii sînt condiționate de:

- a.- interacțiunea solvent - adsorbant,
- b.- interacțiunea solvent - electrod,
- c.- proprietățile lor dielectrice.

Rezultanta acțiunii acestor factori constă în modificarea energiei libere de adsorbție a solvatului.

a. S-a constatat experimental că, pentru anumite clase de substanțe organice, energia liberă de adsorbție variază liniar cu energia liberă de solvatare și, cu cît e mai mică solubilitatea solvatului, cu atît e mai mare capacitatea sa de adsorbție [18].

b. Energia liberă de adsorbție a solventului depinde de mai multe forțe de natură chimică și electrostatică:



- tăria legăturii chimice dintre electrod și molecula de solvent;

- forțele dispersive apărute în urma interacțiunii dintre dipolul temporar al solventului și cel indus de acesta în electrod;

- forțele datorate interacțiunii dintre dipolul permanent al moleculei de solvent și dipolul indus de acesta în electrod, precum și cele dintre dipol și sarcina electrodului.

Deoarece acestea din urmă depind, pentru același solvent, de potențialul aplicat (care determină și orientarea câmpului electric de la interfața electrod - electrolit), este de așteptat o aliniere a moleculelor dipolare de solvent la suprafața electrodului. Astfel, în cazul absenței forțelor chimice, ar trebui ca electrodul puternic încărcat pozitiv să atragă spre el capetele negative ale dipolilor de solvent. La potențialul sarcinii nule (PSN) dipolii ar trebui să aibă o distribuție statistică de așa manieră, încât să rezulte un număr egal de orientări în sensuri opuse; contribuția adsorbției solventului de pe urma interacțiunii dipol - electrod ar fi nulă la fixarea valorii lui  $\Delta G_{ads,s}$ .

În realitate, această imagine este permanent perturbată de interacțiunile laterale dintre moleculele de solvent și de legăturile chimice care se pot stabili între electrod și molecula de solvent, evident mai puternice la un capăt decât la celălalt al dipolului. Acest fapt determină deplasarea potențialului, la care dipolii sînt egal orientați în cele două sensuri, de la PSN spre valori mai negative (sau mai pozitive). De aceea valoarea minimă  $\Delta G_{ads,s}$  se observă nu la PSN, ci la o anumită valoare negativă (pozitivă) a sarcinii electrodului.

c. Proprietățile dielectrice ale solventului influențează în primul rînd interacțiunile coulombiene laterale dintre ioni



adsorbiți și mărimea câmpului în stratul dublu, care, la rîndul său, afectează dependența  $\Delta G_{ads,s}$  de sarcina de pe electrod. Diferența importantă dintre valorile de volum ale constantelor dielectrice ale diversilor solvenți este mult diminuată la interfața electrod - electrolit din cauza saturării dielectrice. Așa, de ex. pentru apă și metanol, constantele dielectrice sînt practic aceleași în stratul dublu, cu toată diferența apreciabilă dintre valorile lor de volum din interiorul soluției 19 .

Schimbarea solventului poate modifica apreciabil cinetica multor reacții electrochimice organice [20], iar în unele cazuri chiar produsele de reacție [21]. Aceasta, probabil, datorită schimbării condițiilor de adsorbție. Schimbarea solventului poate modifica energia liberă parțial molară a reactantului inițial, a stării de tranziție sau a produsului, sau a tuturor. Multe substanțe ce conțin resturi nepolare hidrofobe, de ex., grupe alchil sau aril, suferă o tendință de expulzare din faza apoasă la interfața acestuia cu aerul sau cu metalul electrodului. Schimbarea cu un solvent mai puțin polar diminuează acest efect și scade valoarea numerică a energiei libere de adsorbție, ca în cazul amestecurilor alcool-apă, în special alcooli cu grupe alchil lungi. Modificarea drastică a unui solvent protic cu unul aprotic, poate schimba complet mecanismul și produsele de reacție, deoarece nu mai e posibilă protonarea intermediarilor ionici, reacția decurgînd prin radical-ioni.

#### I. 3.4. Electrosorbția speciilor neutre

Electrosorbția speciilor neutre depinde de temperatură, de concentrația de volum și de câmpul de la interfață. De aceea se urmărește în funcție de concentrație, în condiții izoterme și la potențial constant , și, de asemenea, în funcție de potențial, în condiții de concentrație și de temperatură constante.

Izotermele la potențial constant, întâlnite în electro-sorbție sînt similare celor cunoscute la adsorbția gazelor. Astfel, la acoperire mică, izoterma lui Henry este o bună aproximație. În celelalte cazuri se apelează la izotermele lui Langmuir, Frumkin și Temkin. Cea dintîi se limitează de obicei la domeniile extreme avînd fracțiile de acoperire  $\leq 0,2$  și  $\geq 0,8$  și numai în cazuri rare - cînd eterogenitatea suprafeței sau interacțiunile laterale dintre moleculele adsorbante nu sînt prea pronunțate - în tot domeniul cuprins între 0 și 1.

Considerînd adsorbția ca un proces de substituție, izoterma lui Langmuir se va scrie:

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)^n} = K \frac{C_A}{C_S} \quad 1.16$$

unde

$$K = \exp \left[ - \frac{\Delta (\Delta G_{ads}^{\circ})}{RT} \right] \quad 1.17$$

iar

$$\Delta (\Delta G_{ads}^{\circ}) = (\mu_{A,ads}^{\circ} - \mu_{A,sol}^{\circ}) - n(\mu_{S,ads}^{\circ} - \mu_{S,sol}^{\circ}) \quad 1.18$$

Mai generală, prin aceea că ia în considerare variația posibilă a lui  $\Delta (\Delta G_{ads})$  cu acoperirea, este izoterma lui Frumkin.

Acceptînd o variație liniară pentru  $\Delta (\Delta G_{ads})$  cu  $\theta$ , izoterma Frumkin ia forma:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp \left[ \frac{r\theta}{RT} \right] = K \frac{C_A}{C_S} \quad 1.19$$

Pentru acoperiri intermediare ( $0,2 \leq \theta \leq 0,8$ ), variația lui  $\frac{\theta}{1 - \theta}$  se poate neglija în comparație cu termenul exponențial în  $\theta$ , astfel că se obține izoterma logaritmică de tip Temkin [22]



$$\theta = \frac{RT}{r} \ln K \frac{C_A}{C_S} \quad 1.20$$

( $r$  are semnificația energiei libere de adsorbție).

Cînd sînt prezente mai multe specii care se adsorb, variația energiei libere de adsorbție cu acoperirea se poate exprima sub forma generală [23]

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta (\Delta G_{ads}^0)_{\theta=0} - f(\theta) \quad 1.21$$

unde  $f(\theta)$  depinde de modelul eterogenității superficiale sau presupunerile despre interacțiunile laterale, folosind modelul eterogenității induse:

$$f(\theta) = \sum_i r_i \theta_i \quad 1.22$$

Forma izotermei nu e simțitor modificată, dacă  $\Delta G_{ads}^0$  nu variază liniar cu acoperirea, atîta timp cît  $\frac{\Delta(\Delta G_{ads}^0)}{\Delta \theta}$  e destul de mare (cîteva Kcal/mol, cînd  $\theta$  variază de la 0,2 la 0,8).

Dependența de cîmp a electrosorbției. Izotermele de adsorbție se pot exprima sub forma generală [24], [25] :

$$f(\Gamma) = \log C - \frac{\Delta G_{ads}^0}{RT} \quad 1.23$$

unde  $\Gamma$  este concentrația superficială exprimată în moli/cm<sup>2</sup>, iar  $f(\Gamma)$  depinde de izoterma de adsorbție aleasă. În cazul electrosorbției, ecuația generală ia forma:

$$f(\Gamma) = \log \frac{C_A}{C_S} - \frac{\Delta (\Delta G_{ads}^0)}{RT} \quad 1.24$$

unde  $\Delta (\Delta G_{ads}^0)$  este dată de ecuația (1.21) și depinde de cîmpul care acționează transversal pe stratul dublu (interfață).

Teorii ale electrosorbției compușilor organici neutri. Teoria adsorbției compușilor organici neutri s-a dezvoltat după două direc-

ții: teoria termodinamică elaborată de Frumkin [26], [27] iar a doua, o teorie moleculară, propusă de Bockris și colaboratorii [28].

În cadrul teoriei lui Frumkin, schimbarea de energie asociată cu schimbarea capacității stratului dublu, când reactantul organic înlocuiește moleculele de solvent, s-a estimat prin teoria electrostatică. Se consideră stratul dublu ca un condensator paralel, care în absența adsorbatului are o capacitate  $C_0$  pe unitate de suprafață, la o cădere de potențial  $\mathcal{E}$  între armături. Pătrunderea adsorbatului între plăci se soldează cu două efecte: modificarea capacității la  $C_1$ , la acoperire completă, datorită schimbării permitivității grosimii stratului dielectric între armături și modificarea potențialului cu valoarea  $\mathcal{X}$ , din cauza dipolilor orientați din stratul adsorbit. De aceea, lucrul electric de adsorbție  $W$  constituie suma a două lucruri  $W_1$  și  $W_2$ , datorate

- sarcinii condensatorului la potențialul  $\mathcal{E}$  constant, de la sarcina  $q_0 = C_0 \mathcal{E}$  la sarcina  $q_1 = C_1 \mathcal{E}$

$$W_1 = \frac{1}{2} \mathcal{E} \int_{q_1}^{q_2} dq = \frac{1}{2} \mathcal{E} (q_1 - q_2) = \frac{1}{2} \mathcal{E}^2 (C_1 - C_0) \quad 1.25$$

și modificării potențialului de la  $\mathcal{E}$  la  $\mathcal{E} + \mathcal{X}$  la sarcina constantă  $C_1 \mathcal{E}$ .

$$W_2 = C_1 \mathcal{E} \int_{\mathcal{E}}^{\mathcal{E} + \mathcal{X}} d\mathcal{X} = C_1 \mathcal{E} \mathcal{X} \quad 1.26$$

Deci lucrul total pe  $1 \text{ cm}^2$  la acoperire totală este

$$W = W_1 + W_2 = \frac{1}{2} \mathcal{E}^2 (C_1 - C_0) + C_1 \mathcal{E} \mathcal{X} \quad 1.27$$

sau, pe mol de adsorbat, la acoperire totală cu  $\Gamma_m$  moli/cm<sup>2</sup>

$$\frac{W}{\Gamma_m} = \left[ \frac{1}{2} \mathcal{E}^2 (C_1 - C_0) + C_1 \mathcal{E} \mathcal{X} \right] \cdot \frac{1}{\Gamma_m} \quad 1.28$$

Raportul dintre concentrațiile de volum ale adsorbatului

necesare pentru atingerea aceleiași acoperiri de echilibru la

$\xi = 0$  și respectiv,  $\xi$ , se poate exprima prin:

$$\ln \frac{C_{\xi}}{C_0} = \frac{W}{\Gamma_m RT} \quad 1.29$$

sau

$$\ln \frac{C_{\xi}}{C_0} = \frac{1}{RT \Gamma_m} \left[ \Delta \sigma_0 + \frac{1}{2} \xi^2 c_1 + c_1 \xi x \right] \quad 1.30$$

unde termenul  $-\frac{1}{2} C_0 \xi^2$  s-a înlocuit prin  $\Delta \sigma_0$ , variația de tensiune superficială care însoțește modificarea potențialului de la  $\xi = 0$  la  $\xi$  în absența speciei adsorbate, presupunând  $C_0$  constant.

Folosind ecuația generală (1.24) a izotermei de adsorbție se poate scrie:

$$f(\Gamma) = \ln (K_{\xi} \cdot C_{\xi}) = \ln (K_0 \cdot C_0) \quad 1.31$$

dar, cum  $C_{\xi}$  și  $C_0$  s-au definit drept concentrații de volum în echilibru cu aceeași cantitate adsorbită  $\Gamma$ , la potențialele  $\xi$  și respectiv 0, rezultă:

$$\ln \frac{C_{\xi}}{C_0} = \ln \frac{K_0}{K_{\xi}} \quad 1.32$$

și, în final,

$$K_{\xi} = K_0 \exp \left[ - \frac{\Delta \sigma_0 - (c_1 \xi x - 0,5 \cdot c_1 \xi^2)}{RT \Gamma_m} \right] \quad 1.33$$

Sub această formă, relația adsorbției în funcție de potențial poate fi introdusă în orice izotermă de adsorbție. Marele avantaj al acestei teorii constă în aceea că permite determinarea fracției de acoperire din date oferite de măsurători de capacitate. Dezavantajul ei constă în neglijarea descrierii la scară moleculară a interacțiunilor dintre particule și câmp, electrod sau alte mărimi. Ea ignorează de asemenea influența și rolul solventului.

O teorie mai completă asupra efectelor orientării a fost dezvoltată de Watts - Tobin și Mott [29] și aplicată de Bockris [15] la

calculul izotermelor de adsorbție a compuşilor organici. Moleculele de solvent sînt privite ca fiind prezente în stratul dublu, în două orientări, „sus” și „jos” (conform cu teoriile din feromagnetism), fracțiile de acoperire fiind  $\theta_{\uparrow}$  și  $\theta_{\downarrow}$ . Suma ( $\theta_{\uparrow} + \theta_{\downarrow}$ ) este, desigur, egală cu acoperirea totală a suprafeței electrodului de către moleculele solventului. Orientările „sus” și „jos” se referă la dipolii de solvent, perpendiculari pe suprafața electrodului, orientați în direcția, sau contra direcției, cîmpului electrodului.

Adsorbția unei substanțe organice, proces competitiv de dezlocuire a dipolilor orientați, are loc cu o modificare de energie, datorată:

- numărului de dipoli / dezlocuiți;
- numărului de dipoli / dezlocuiți;
- energiei de polarizare a moleculei organice rezidente în cîmp (fie dipol indus, dipol permanent sau energie de polarizare electronică în cîmpul electrodului);
- oricărei interacțiuni cuadripolare cu gradientii de cîmp la interfață. (Ultimul efect poate să contribuie la diferențierea energiei unui dipol organic la încărcări superficiale pozitive sau negative de fiecare parte a PSN).

Echilibrul între pozițiile „sus” și „jos”, în cazul adsorbției apei, poate fi scris, considerînd reprezentarea cinetică a adsorbției, după Langmuir:

$$k_A C_A (1 - \theta_{\uparrow} - \theta_{\downarrow}) = k_{\uparrow} \theta_{\uparrow} \quad 1.34$$

pentru adsorbția moleculelor „sus” și

$$k_A C_A (1 - \theta_{\uparrow} - \theta_{\downarrow}) = k_{\downarrow} \theta_{\downarrow} \quad 1.35$$

pentru moleculele „jos”.  $k_{\uparrow}$ ,  $k_{\downarrow}$  și  $k_A$  sînt constantele de viteză pentru procesele de adsorbție și desorbție și  $C_A$  este concentrația apei. Se poate scrie următoarea izotermă de adsorbție pen-

tru a descrie procesul:

$$\frac{\theta_{\uparrow}}{(1 - \theta_{\uparrow} - \theta_{\downarrow})} = C_A \exp(-\Delta G_{\uparrow}^{\circ} + \bar{\alpha}) \quad 1.36$$

și

$$\frac{\theta_{\downarrow}}{(1 - \theta_{\uparrow} - \theta_{\downarrow})} = C_A \exp(-\Delta G_{\downarrow}^{\circ} - \bar{\alpha}) \quad 1.37$$

Termenii  $(-\Delta G_{\uparrow}^{\circ} + \bar{\alpha})$  și  $(-\Delta G_{\downarrow}^{\circ} - \bar{\alpha})$  reprezintă schimbările de energie liberă implicate și includ contribuțiile interacțiunilor câmp - dipol și dipol - dipol. Simbolul  $\bar{\alpha}$  este utilizat pentru aceste contribuții de energie așa încât

$$\bar{\alpha} = \frac{\mu_d X}{k.T} - \frac{U \cdot n_c (\theta_{\downarrow} - \theta_{\uparrow})}{k.T} \quad 1.38$$

unde  $X$  este câmpul la centrul moleculei de apă,  $U$  este energia de interacțiune laterală (energia dipol - dipol), iar  $n_c$  este numărul de coordinare al suprafeței. Dacă se presupune că  $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{\downarrow}^{\circ} = \Delta G_{\uparrow}^{\circ}$ , se poate scrie:

$$\frac{\theta_{\uparrow}}{\theta_{\downarrow}} = e^{2\bar{\alpha}} \quad 1.39$$

Pe de altă parte, deoarece  $\theta_{\uparrow} = N_{\uparrow}/N_T$  și  $\theta_{\downarrow} = N_{\downarrow}/N_T$ , unde  $N_T$  este numărul total de dipoli de solvent corespunzând la o acoperire completă în absența substanței organice ( $N_T$  poate să se modifice cu câmpul și temperatura), atunci

$$\frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_T} = \tanh \bar{\alpha} \quad 1.40$$

Funcția de distribuție pentru orientările dipolilor este atunci:

$$\frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_T} = \tanh \left[ - \frac{U \cdot n_c}{kT} \cdot \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_T} + \frac{\mu_d X}{kT} \right] \quad 1.41$$

iar potențialul de dipol superficial  $\alpha_d$  poate fi calculat din

această ecuație împreună cu alte funcții pentru adsorbția competitivă a moleculelor organice.  $(N_{\uparrow} - N_{\downarrow})/N_T$  poate fi evaluat experimental [30].

Fie acum, adsorbția unei molecule organice care dezlocuiește  $n_A$  molecule de apă (solvent) de la suprafața electrodului. Energia liberă electrochimică standard de adsorbție este dată de:

$$(\Delta G_{\chi}^{\circ})_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{ads}}^{\circ} - n_A \mu_d \chi \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_T} \quad 1.42$$

dacă interacțiunile laterale dipol - dipol sînt neglijate. Izoterma de adsorbție se scrie:

$$\frac{\theta_{\text{org}}}{1 - \theta_{\text{org}}} = \frac{C_{\text{org}}}{C_A} \exp \left[ - \frac{\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})}{RT} \right] \exp \left[ \left( - \frac{n_A \mu_d \chi}{kT} \right) \tanh \left( \frac{\mu_d \chi}{kT} \right) \right] \quad 1.43$$

Această relație se poate utiliza cu rezultate satisfăcătoare, sau se poate îmbunătăți dacă se iau în considerare interacțiunile laterale solvent - dipol:

$$\frac{\theta_{\text{org}}}{1 - \theta_{\text{org}}} = \frac{C_{\text{org}}}{C_A} \exp \left[ - \frac{\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^{\circ})}{RT} \right] \exp \left[ Z \left( \frac{\mu_d \chi}{kT} - \frac{Z \cdot U \cdot n_c}{kT} \right) \right] \quad 1.44$$

unde  $Z = (N_{\uparrow} - N_{\downarrow})/N_T$  și  $U$  - energia de interacțiune laterală, iar cîmpul  $\chi$  este considerat ca fiind datorat densității de sarcină superficială  $q_M$ , unde

$$\chi = \frac{4 \pi q_M}{D} \quad 1.45$$

$D$  - este constanta dielectrică efectivă la interfață și

$n_c$  - numărul de coordinare efectiv

Această teorie constituie o bază bună pentru interpretarea cantitativă a electrosorbției moleculelor organice.



Analiza diferitelor tipuri de izoterme care reprezintă adsorbția moleculelor organice a fost făcută de Conway și Gordon [31], de Kovács și Bockris [32] și de Wroblowa [33] corelat cu teoria prezentată mai sus.

Energia liberă de adsorbție a unei substanțe poate fi de asemenea evaluată în funcție de potențial sau de  $q_M$ .

### I. 3.5. Electrosorbția intermediarilor

Pînă aici, condițiile de echilibru ale electrosorbției s-au considerat în absența vreunui transfer de sarcină la interfață. În acest caz, sau atunci cînd intermediarii reacției de electrod se adsorb pe electrod, izoterma de adsorbție mai conține și alți termeni dependenți de potențial.

În general se întîlnesc electrosorbții în condiții Langmuir și în cele Temkin.

În primul caz

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K f(X) \exp\left(\frac{F\epsilon}{RT}\right), \quad 1.46$$

unde

$$K = \frac{C_{org}}{C_A} \exp\left[-\frac{\Delta(\Delta G_{ads}^0)}{RT}\right] \quad 1.47$$

și

$$f(X) = \exp\left[Z\left(\frac{\mu_d^X}{kT} - \frac{Z \cdot U \cdot n_c}{kT}\right)\right] \quad 1.48$$

deci acoperirea cu specia organică, ce poate fi un intermediar, depinde de potențial nu numai prin termenul  $f(X)$ , ci și prin termenul de sarcină.

În condiții Temkin, izoterma ia forma:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} \exp\left(\frac{f(\theta)}{RT}\right) = K f(X) \exp\left(\frac{F\epsilon}{RT}\right) \quad 1.49$$

unde  $f(\theta)$  exprimă dependența de acoperire a energiei libere de ad-

sorbție. Dacă  $0,2 \leq \theta \leq 0,8$ , termenul liniar în  $\theta$  poate fi neglijat în comparație cu termenul exponențial, iar izoterma de adsorbție devine:

$$f(\theta) = RT \log[K \cdot f(X)] + F\epsilon \quad 1.50$$

În ambele condiții (Temkin și Langmuir), dependența de potențial a adsorbției, exprimată prin  $f(X)$ , poate fi în general neglijată în comparație cu aceea exprimată de transferul de sarcină. În aceste cazuri, se obțin pante Tafel normale. Valorile neobișnuit de mari ale pantei Tafel, care se observă adeseori în reacții de electrod organice, se atribuie faptului că  $f(X)$  este comparabil cu termenul prin care se exprimă dependența de potențial a adsorbției intermediarului rezultat din etapele de transfer de sarcină [16].

### I. 3.6. Electrosorbția ionilor.

Influența adsorbției ionice asupra cineticii reacțiilor de electrod este explicată de cele mai multe ori prin modificarea proprietăților de suprafață ale metalului (lucrul de extracție) și a profilului căderii de potențial din stratul dublu. Diminuarea de curent disponibil pe centrele de reacție ale electrodului datorită adsorbției ionice, este mică, deoarece forțe repulsive electrostatice puternice împiedică acoperirea cu ioni peste o fracție de  $\approx 0,2$ . În general, adsorbția anionilor accelerează reducerea catodică a cationilor și o întârzie pe cea a anionilor [34].

Au fost propuse diverse izoterme pentru adsorbția ionică. Printre cele mai recente este cea a lui Bockris ș.a. [15], prin care se ține cont de forțele de interacțiune dintre ion și forța indusă de acesta și dintre ionul considerat și ionii învecinați adsorbiți. Izoterma este de forma:

$$q_c = K \exp \left[ A q_M + B q_c^{3/2} + C q_c^{5/2} \right] \quad 1.51$$

unde  $q_M$  și  $q_c$  reprezintă sarcina specifică de pe electrodul metalic și, respectiv, densitatea de sarcină a ionilor adsorbiți specifici, iar  $K$ ,  $A$ ,  $B$  și  $C$  sînt constante.

#### I. 4. Concluzii

Reacția chimică a produsului primar de oxidare se poate produce, dacă are loc rapid, fie în stratul Helmholtz interior, fie în cel exterior. Sînt posibile, chiar probabile, transferuri de sarcină consecutive, în cazul cînd produsul de reacție este electrochimic activ la potențialul de lucru. Există și posibilitatea ca intermediarii formați să părăsească electrodul prin difuziune și să reacționeze omogen în electrolit [35].

Așa cum s-a arătat, variabilele de proces: materialul electrodului și potențialul de electrod, condițiile transportului de masă și cele ale densității de curent la electrod, concentrația depolarizatorului, solvenții, natura și concentrația electrolitului suport și temperatura de lucru, influențează nu numai o etapă din cele patru, ci cel puțin două, iar de multe ori pe toate.

Pentru descrierea teoretică și previziunea, ca și pentru utilizarea rațională a influenței diverselor variabile asupra rezultatelor unui proces de electroliză (randament de curent și substanță, selectivitate) este necesar să se obțină o imagine detaliată asupra mecanismului reacțiilor de pe electrod și a celorlalte consecutive.

Sistemul electrod-electrolit reprezintă un complex de variabile independente a căror cunoaștere este de multe ori extrem de anevoioasă, dar care reprezintă parametri tehnologici de primă importanță pentru realizarea unui proces dat.

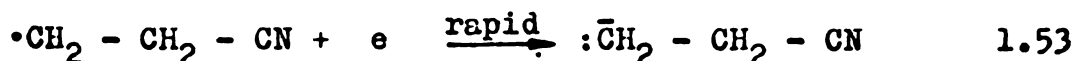
Un exemplu elocvent în acest sens este dat de realizarea in-

stalațiilor de mare tonaj pentru obținerea adiponitrilului prin hidrodimerizarea acrilonitrilului [36], [37]. Numai o bună cunoaștere a influenței unor parametri de lucru a permis această transpunere spectaculoasă la scară industrială, deoarece adiponitrilul se formează într-o reacție concurentă cu propionitrilul.

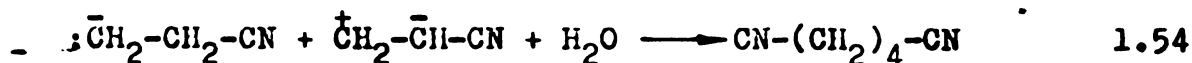
Un randament ridicat de propionitril este favorizat de o concentrație de acrilonitril mai mică de 10 % și de prezența cationilor de metale alcaline. La concentrații mai mari de 10 % și în prezența ionilor de tetraalchilamoniu, formarea adiponitrilului are loc cu randamente de aproape 100 %. După Baizer [38], efectul cationilor metalici s-ar datora descărcării acestora pe catod cu formare de compus organometalic (prin reacția cu acrilonitrilul din soluție). Hidroliza unui asemenea compus va da propionitril. După Beck [39], atât la concentrații joase de acrilonitril, cât și la concentrații mari, prima etapă de reducere implică o moleculă de substanță organică, o moleculă de apă și un electron:



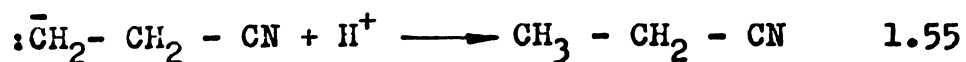
Această etapă lentă conduce la un radical care este redus rapid la un carbanion:



În acest punct reacția poate continua în două moduri. La valori nu prea scăzute de pH și la concentrații mari de reactiv carbanionul reacționează cu o a doua moleculă de acrilonitril, în prezența apei, dând adiponitril:



La valori de pH scăzute (< 2) și concentrații sub 10 % carbanionul adăunează protoni și dă propionitril:



Acest exemplu reliefează necesitatea unei bune cunoașteri a procesului de electrod pentru transpunerea la scară tehnologică.

Este de altfel, și obiectul ce și-a propus autorul acestei lucrări de a scoate în evidență principalii parametri și interdependența acestora, rolul efectelor catalitice în realizarea procesului complex de introducere a unor grupe funcționale în olefine, cu sau fără dimerizarea acestora.



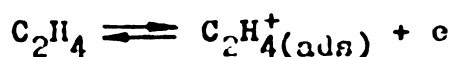
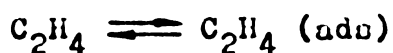


doi electroni simultan. De asemenea, Parker și colaboratorii [43], consideră că tetraanisiletiena, în soluție de  $\text{CH}_3\text{CN}$  suferă un transfer direct de doi electroni, bazându-se pe interpretarea voltamogramelor ciclice și pe studiile coulombmetrice. Bard și Phelps [44] au dezavuat această interpretare, explicând că voltamograma ciclică în  $\text{CH}_3\text{CN}$  constă de fapt din două transferuri reversibile de un electron, foarte apropiate. Această separare a undelor de oxidare este clar observată în soluții de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , în care radical-cationii sînt mult mai stabili [45]. Asupra acestor probleme se va reveni în capitolele următoare.

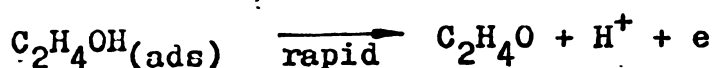
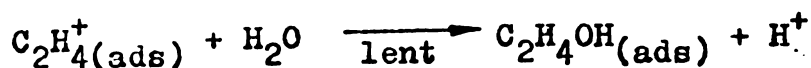
Căile de funcționalizare a olefinelor prezentate mai sus, presupun, de fapt, înglobarea unor cantități mari de energie în moleculele organice, într-o manieră controlată.

După grupele funcționale introduse se disting următoarele tipuri de reacții:

1. Hidroxilări (oxidări în mediu apos). Apare interesantă comportarea la oxidare a etilenei pe diverși electrozi [46]. În timp ce pe Pt, Ir și Rh în  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M la  $80^\circ\text{C}$ , rezultă  $\text{CO}_2$ , pe anozii de Au sau Pd, rezultă acetonă și aldehide, practic neobservându-se  $\text{CO}_2$ . Primul grup de metale are o pantă Tafel de 135 la 160 mV/decadă și o dependență de pH de circa 70 mV/pH. Al doilea grup prezintă pante Tafel mai joase și o independență de pH. Din calcule rezultă că legătura metal-olefină se rupe mai ușor (cu circa 20 kcal/mol), la Au și Pd, oxidarea incompletă fiind posibilă datorită unei viteze mai mari de desorbție. S-a propus următorul mecanism de oxidare pe Au și Pd, implicînd oxidarea directă a etilenei la un radical-cation:







Blake și colaboratorii [47] au reexaminat această oxidare și a găsit că produșii de oxidare parțială rezultă dintr-un complex Pd-olefină capabil să existe în soluție și nu prin oxidarea directă a speciei chemosorbite pe suprafața metalului. Mecanismul propus de ei s-a bazat pe următoarele argumente:

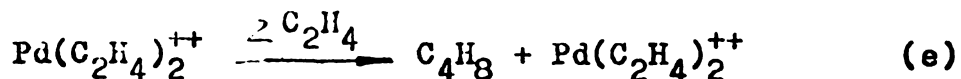
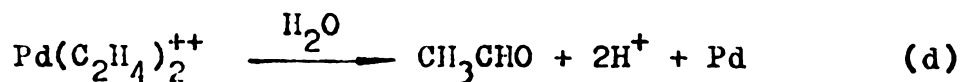
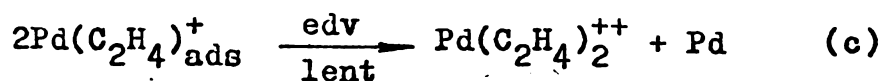
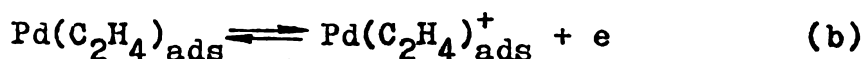
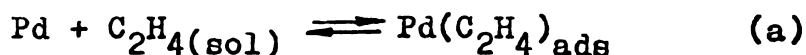
1. Panta Tafel de 65 mV/decadă sugerează că etapa determinan-tă de viteză nu este prima etapă de transfer de sarcină, ci una ur-mătoare, cu transferul de sarcină în preechilibru.

2. Dependența de ordinul doi a curentului de potențial (ob-servată de Dahms și Bockris [46] sugerează formarea unui intermedi-ar dimerizat în timpul reacției. Izolarea butenei este în acord cu această observație.

3. Dependența de ordinul zero de pH.

4. Butena se formează numai la aplicarea unui potențial și nu la deschiderea circuitului, deci formarea sa este asociată cu un proces de transfer de sarcină.

Reacția (d) în schema de mai jos reprezintă, în fapt, proce-sul Wacker, bine cunoscut [48].



2. Alcoxilări. Sînt cunoscute metoxilarea stilbenului în  $\text{CH}_3\text{OH}$  cu  $\text{NaOCH}_3$  ca electrolit suport [49], cu observația că schimbarea electrolitului suport cu  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  sau  $\text{NH}_4\text{Br}$  modifică drastic cursul reacției.

Metoxilarea în poziție alilică a olefinelor a fost demonstrată de cîteva grupuri de cercetători [50], [51]. Atacul preferențial în poziția alilică este condiționat de utilizarea ca electroliti suportți a unor anioni ca nitrat, perclorat și p-toluensulfonat. Se presupune o transformare a acestor anioni în radicali, urmată de extragerea atomilor de hidrogen din poziția alilică a olefinei, de către radicalii formați.

Belleau și Au Young [52] și Schäfer [53] au descris metoxilarea electrochimică a eterilor vinilici pe anodi de Pt, respectiv grafit. S-a observat că alegerea materialului anodului are un efect pronunțat asupra spectrului produselor de reacție. Au fost de asemenea descrise dimerizările electrochimice ale stirenului, indenului și butadienei [54], [55].

3. Aciloxilări. Soluțiile de acid acetic conținînd acetat de sodiu au o limită anodică considerabil mai mare decît soluțiile metanolice. În consecință olefinele mai greu oxidabile pot fi oxidate în HOAc. Totuși, apare o oxidare a solventului care conduce la produși secundari datorăți radicalilor liberi ce au rezultat.

4. Carbalcoxilări. Jnoue și Tsutsumi [56], [57] au arătat că la electroliza unei soluții de CO în metanol, pe electrozi de Pt, catodul se dizolvă dînd un complex izolabil de tip  $[\text{Pt}_x(\text{CO})_y]^n$ . Oxidarea anodică a unor olefine în prezența acestui complex conduce la esterii carboxilici  $\alpha$ ,  $\beta$ -nesaturați.

5. Diverse funcționalizări. Blues a demonstrat că olefinele și dienele pot fi convertite în carbamați [58] sau izocianați [59] prin electroliza în  $\text{CH}_3\text{OH/KOCN}$  sau în topitură  $\text{KOCN/uree}$  la  $135^\circ$ .

Electroliza olefinelor sau dienelor în soluții de tiocianat conduce la derivați ditiocianați [60].

Schäfer a prezentat aditia oxidativă a ionilor de azidă la olefine. Deoarece azidele organice pot fi reduse eficient, devine disponibilă o rută simplă de obținere a amidelor corespunzătoare [53].

Se observă, așadar, o preocupare concentrată a diverselor școli pentru găsirea unor căi sintetice utile în funcționalizarea unei game largi de olefine. Deși se remarcă influența diversilor parametri de lucru asupra produselor de reacție, nu se face un studiu mai sistematic al acestor corelări.

PARTEA II-a

OXIDAREA ANODICA A OLEFINELOR

Cap. III. OXIDAREA ANODICA PREPARATIVA A UNOR OLEFINE,  
IN CONDITII POTENTIOSTATICE

Un prim scop al lucrării a fost stabilirea produşilor de oxidare în cazul unei olefine nestudiate (diizobutilena) precum şi verificarea unor date existente despre spectrul de produse obţinut la oxidarea stirenului [30]. De asemenea, s-a urmărit şi studierea influenţei unor parametri de lucru asupra randamentului de curent şi a spectrului de produse, la oxidarea anodică a acestor olefine în metanol.

Deoarece la electroлизele la densitate de curent constantă, după cum se ştie [117] potenţialul anodic variază în timp, deplasându-se spre valori tot mai pozitive, ceea ce poate atrage după sine modificarea procesului de electrod şi obţinerea de produse diferite, sau chiar degradarea totală a substanţei, electroлизele au fost conduse la potenţial constant.

Pentru studierea reversibilităţii procesului, care poate influenţa alegerea condiţiilor de electroлизă, au fost înregistrate voltanogramele ciclice cu balcaj rapid ale olefinelor studiate.

În vederea alegerii condiţiilor de electroлизă, respectiv a materialului anodic şi a potenţialelor de lucru, s-au trasat curbe preliminare de polarizare.

În condiţiile stabilite au fost apoi efectuate electroлизele de lungă durată, produsele de reacţie fiind prelucrate şi apoi analizate, în vederea identificării produşilor de reacţie

și a stabilirii randamentelor de curent respective.

### III. 1. Tehnica experimentală

#### III. 1.1. Aparatura

Pentru efectuarea cercetărilor experimentale s-a utilizat o aparatură complexă electrochimică, cromatografică și spectroscopică.

#### III. 1.1.1. Montajul potențiostatic pentru determinarea curbelor de polarizare preliminară

A fost realizat în principiu conform schemei din figura 1. Descrierea principală a aparatelor utilizate este dată

mai jos:

a. Potențiostat tip PRT-20-2x (Tacussel-SOLEA), figura 2.

În principiu, un potențiostat este un generator de curent

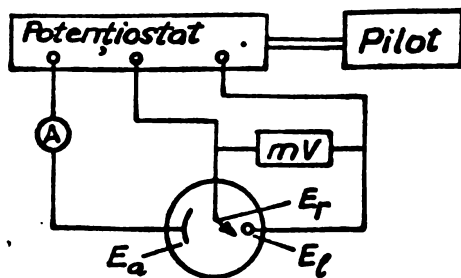


Fig. 1. Schema conexiunilor într-un montaj potențiostatic.

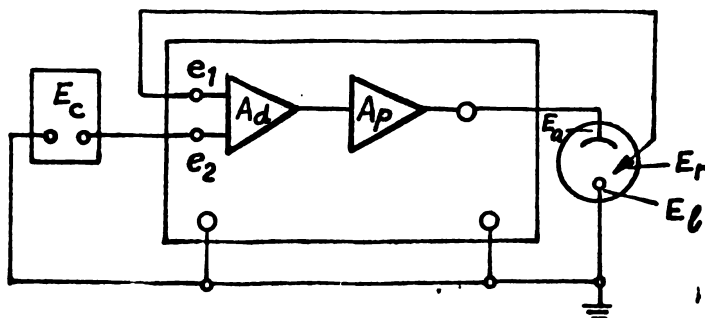


Fig. 2. Schema de principiu a potențiostatului.

continuu, a cărui tensiune de ieșire este comandată printr-un sistem de reglare, în așa fel încît să mențină constantă tensiunea aplicată între cele două extremități ale circuitului de utilizare, sau între o extremitate și un punct intermediar al circuitului [61-63]. Astfel, potențialul unui electrod,  $E_l$ , numit electrod de lucru, este măsurat față

de un alt electrod,  $E_r$  - electrod de referință - care este plasat direct sau prin intermediul unei capilare Luggin, foarte apropiat de electrodul de lucru. Un al treilea electrod,  $E_a$  - electrod auxiliar (sau contra-electrod) permite trecerea prin circuit a curentului necesar pentru a produce diferența de potențial dorită.

Electrodul de lucru și electrodul auxiliar sînt conectați la ieșirile terminăle ale potențiostatului. Curentul prin acest circuit este controlat automat, așa încît diferența de potențial între electrodul de lucru și cel de referință să ia valoarea prescrisă. Acest proces de control este executat de potențiostat prin intermediul unui amplificator diferențial,  $A_d$ , figura 2, la care o intrare,  $e_1$ , este conectată la electrodul de referință, iar cealaltă intrare,  $e_2$ , la o sursă de tensiune controlată („pilot voltage”).

Acest amplificator comandă un amplificator de putere  $A_p$ , care controlează curentul de ieșire al potențiostatului, în așa fel încît diferența de potențial între electrodul de lucru și electrodul de referință să rămînă egală cu tensiunea de control aplicată,  $E_c$ . Această tensiune poate să varieze după programul dorit în limitele de lucru ale potențiostatului.

**b. Potențiometrul-pilot tip SERVOPIT 10 (Tacussel-SOLEA)** este destinat să furnizeze potențiostatului o tensiune de lucru variabilă în timp. Viteza acestei variații este reglabilă în patru game, în rapoartele 1-10-100-1000, printr-un potențiometru elicoidal cu acțiune liniară. Alte două potențiometre elicoidale permit fixarea limitelor inferioară și superioară de exploatare, deci amplitudinea comandului de potențial acoperit.

Exploatarea se poate efectua sub forma unui baleiaj simplu, de la limita inferioară la cea superioară sau invers; cu un

balciaj dus-întors; sau cu cicluri repetate.

Potențiometrul-pilot este cuplat cu un potențiomtru reper de poziții, alimentat de o sursă de tensiune constantă. Tensiunea pe cursorul acestui potențiomtru este comparată, cu ajutorul a două amplificatoare operaționale, cu tensiunea comandată pe potențiomtrele de reglare a limitelor inferioară și superioară. Cu ajutorul unor relee, aceste amplificatoare declanșează oprirea sau inversarea sensului de rotație a motorului pas la pas, de antrenare.

c. Inregistratorul potențiomtric EPL 2B (Tacussel-SOLEA)  
imprimă continuu pe o hîrtic, care poate avea mers dus-întors. Tensiunea furnizată de un potențiomtru este pusă în opoziție cu semnalul de intrare (după convertirea într-o tensiune continuă proporțională, dacă apare ca semnal alternativ); diferența (semnalul eroare) este aplicată la un preamplificator și apoi la amplificatorul de putere, care alimentează motorul.

Inregistratorul este prevăzut cu diverse sertare care îl fac multifuncțional.

S-au utilizat: sertarul TI 20 G care permite înregistrarea unor curenți de la 125  $\mu$ A la 125 mA și TILG 100 care permite înregistrarea curenților pe scară logaritmică. Caracteristica logaritmică este obținută cu ajutorul unui circuit cu semiconductori, peste care trece curentul de intrare, circuitul dînd o tensiune de ieșire proporțională cu logaritmul curentului. Circuitul semiconductoarelor este montat într-o celulă termostatică, ceea ce asigură o foarte bună precizie în calibrare.

Pentru urmărirea proceselor la frecvențe mai mari, s-a utilizat un osciloscop Tektronix B 5030.

### III. 1.1.2. Montajul pentru voltametrie ciclică

Principiul de montaj rămîne cel din figura 1, cu deosebirea că în locul pilotului tip Servovit se poate utiliza un generator de impulsuri care asigură frecvențe mai mari de balciaj.

Generatorul de impulsuri GSTP 3 este alcătuit dintr-un circuit, figura 3, care include un amplificator operațional electrometric lucrînd ca un integrator analogic (integrator Miller), care este cuplat la un circuit bistabil, ce asigură inversarea sensului curentului de încărcare a condensatorului de integrare;

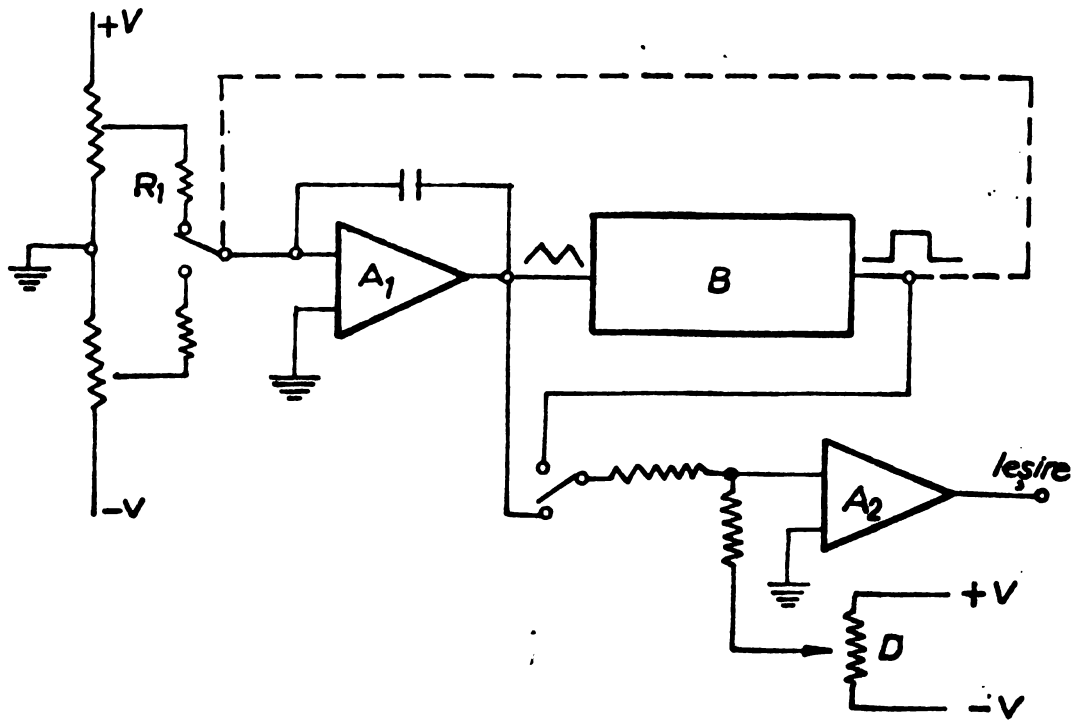


Fig.3. Schema de principiu a generatorului de impulsuri GSTP 3.

se obțin o undă triunghiulară și o undă pătratică de durată și raport ciclic identic, pe lângă un semnal auxiliar pentru sincronizarea unui osciloscop.

În vederea utilizării sale în ansamble pentru studii potențiostatice și potențiometrice, generatorul este completat cu un



decalator de origine (amplificatorul  $A_2$  și circuitele oscilante), care permite impunerea unui potențial de bază continuu la electrodul de lucru (față de electrodul de referință), reglabil prin potențiometrul  $D$ .

### III. 1.1.3. Montajul pentru electrolyze de durată la potențial constant

S-a utilizat montajul din figura 4. Pentru verificarea potențialului de lucru s-a intercalat un milivoltmetru în circuitul

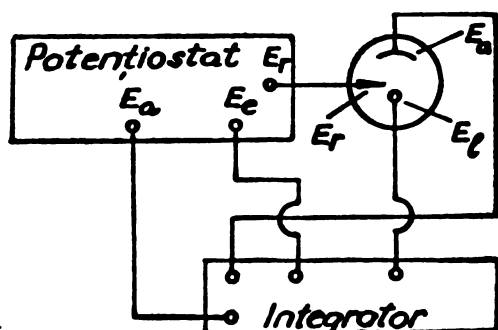


Fig. 4. Schema conexiunilor într-un montaj pentru electrolyze de durată la potențial constant.

electrodului de lucru. Integratorul folosit pentru măsurarea cantității de curent a fost de tip IG-5 (Tacussel-SOLEA). El permite de fapt, realizarea integrării oricăror variabile fizice susceptibile de a fi transformate în mărimi electrice sub formă de curent sau tensiune. Se compune din trei secțiuni principale:

- un amplificator de adaptare cu o impedanță de intrare foarte mare ( $> 10^{12} \Omega$ );
- un convertizor analogic/numeric, care furnizează la ieșire un semnal de frecvență riguros proporțional cu tensiunea aplicată la intrare;
- un sector de calcul constituit din două etaje electronice de diviziune prin 10 și un totalizator electromecanic, avînd rolul de a asigura calculul impulsurilor furnizate de convertizorul ana-

logic/numeric și afișarea rezultatului înregistrării.

### III. 1.1.4. Analize spectroscopice și cromatografice

Atît pentru verificarea purității materiilor prime și a solventilor, cît și pentru analizarea produșilor de reacție, s-au utilizat cromatografia în sistem gaz-lichid, spectroscopia de infraroșu și de rezonanță magnetică nucleară, cît și cromatografia gaz-lichid combinată cu spectrometrie de masă.

Metodele de analiză menționate sînt bine cunoscute în laboratorul chimistului organician. În continuare se va puncta numai principiul metodei de analiză prin cromatografie de gaz combinată cu spectrometrie de masă.

În ultimii ani, gaz-cromatografia a devenit cea mai uzuală metodă de separare a amestecurilor de compuși organici. Cea mai bună metodă de identificare și caracterizare a fiecărui component separat prin cromatografie constă în înregistrarea spectrului său de masă.

Chiar și atunci cînd amestecul nu este complet separat, componentele pot fi recunoscute din spectru, acesta din urmă fiind constituit din peak-urile caracteristice ale tuturor produșilor din amestec.

Principalele probleme care apar la combinarea gaz-cromatografiei cu spectrometria de masă pot fi rezumate astfel:

- spectrometrele de masă sînt capabile să funcționeze la presiuni în camera de ionizare care să nu depășească  $10^{-4} - 10^{-5}$  mm Hg. Deci, presiunea efluentului din coloana cromatografică trebuie redusă, înainte ca acesta să fie introdus în spectrometrul de masă;

- efluentul este constituit în cea mai mare parte din gazul eluent așa încît este absolut necesară o îmbogățire a compușilor înainte de introducerea în spectrometru;

- timpul normal de parcurgere a unui spectru este cuprins între 2 și 5 minute. Măsurarea spectrelor de masă din efluenții cromatografiei gazoase necesită o viteză de înregistrare mult mai mare.

Analiza probelor a fost realizată prin bunăvoința colectivului condus de dr. N. Palibroda de la Institutul de Izotopi Stabili din Cluj, căruia autorul îi este îndatorat.

### III. 1.2. Celule și electrozi

Pentru studiul reacțiilor de electrooxidare s-a utilizat o celulă tip „pahar”, termostată, în întregime din sticlă. Capacul a fost din teflon, prevăzut cu o serie de orificii ca în figura 5.

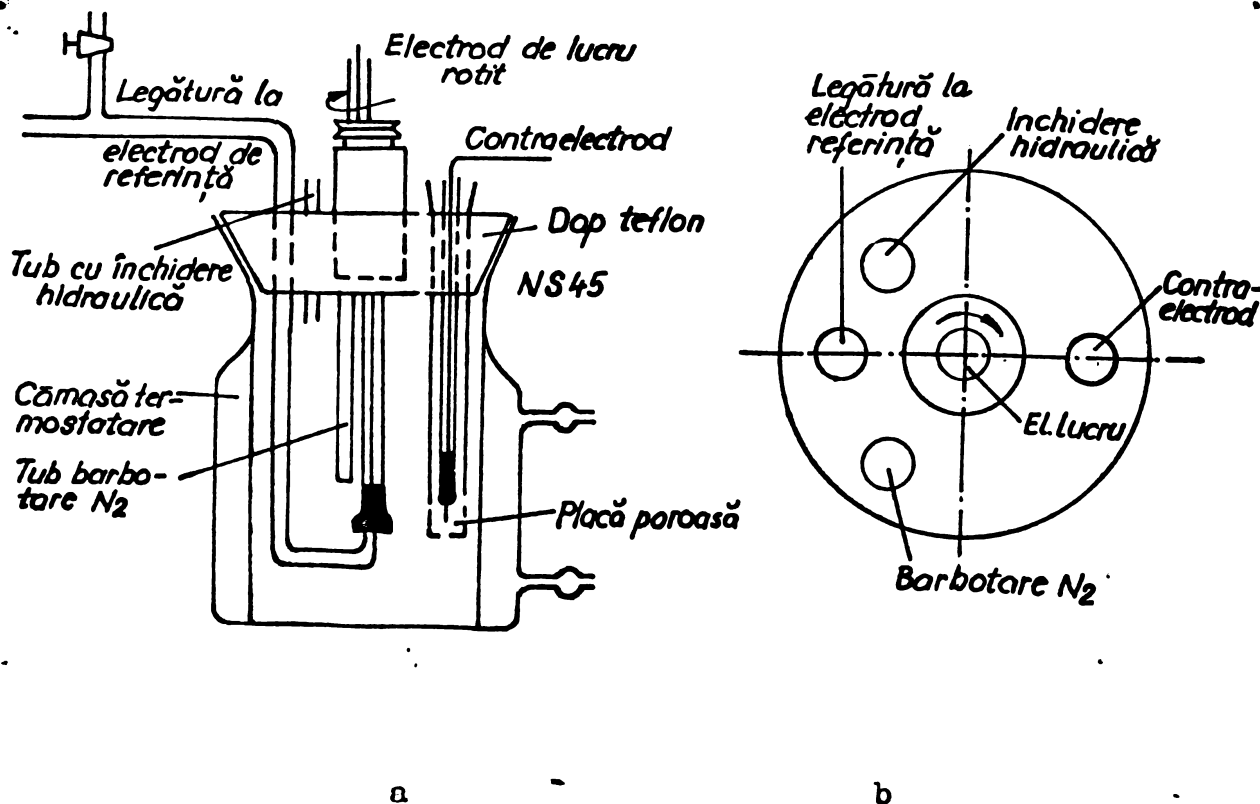


Fig. 5. Celula termostată.

Curbele de polarizare și curbele Tafel s-au înregistrat pe electrozi roțiți, într-un sistem care apare de asemenea în figura 5. S-a prevăzut un sistem de dezaerare a probelor cu  $N_2$  (Combinatul Chimic Craiova) purificat în prealabil prin trecere peste o soluție

de lină de pirogalic, apoi  $H_2SO_4$ , NaOH granule și silicagel.  
Contraelectrodul a fost separat, în unele cazuri, cu o frită G4.  
Electrodul de referință ( $Ag/Ag^+$  0,01 M) a fost legat ca în figura 5  
cu o capilară Luggin, apropiată atât cât a fost posibil de elec-  
trodul de lucru. De remarcă că prezența aerului nu a modificat  
cu nimic reproductibilitatea curbelor.

Pentru voltametrie ciclică, s-a utilizat celula prezentată  
în figura 6.

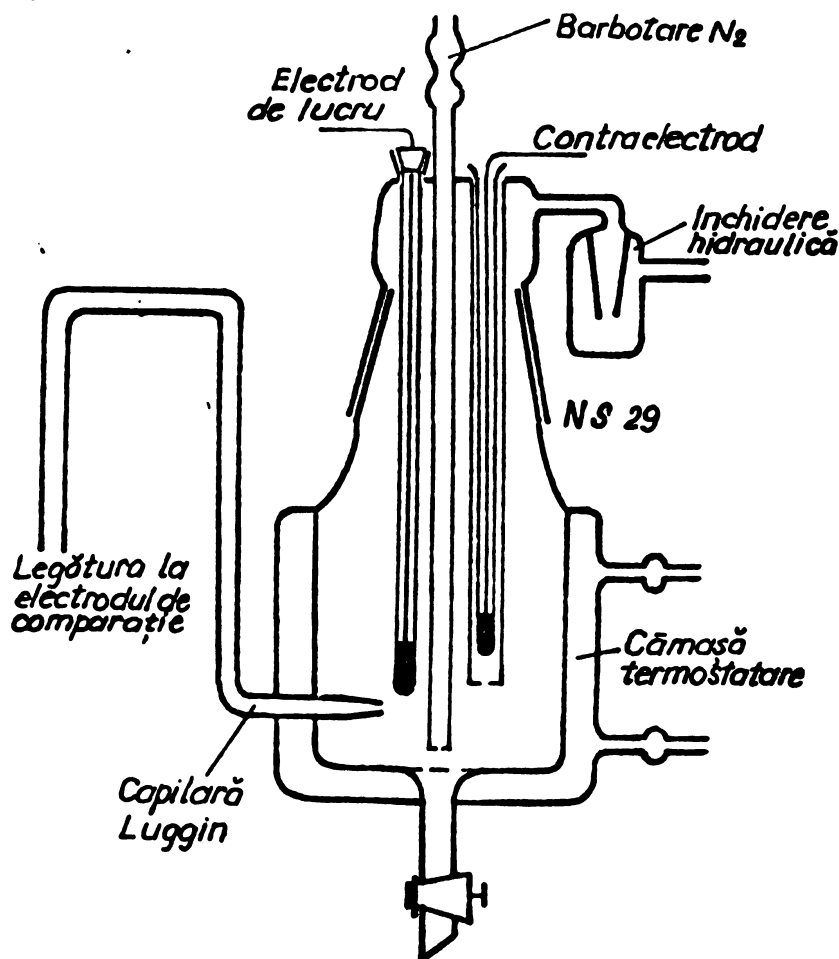


Fig. 6: Celulă pentru voltametrie ciclică.

Pentru electroлизele la potențial constant, s-a utilizat  
celula din figura 7.

#### a. Electrozi de lucru

Întrucât necesită în general, pentru măsurători cine-  
tice, electrozi cu o suprafață de câțiva fracțiuni de  $cm^2$ , pentru  
a se obține o reproducibilitate bună și pentru a evita problemele de

distribuție a curentului. Electrozii cu arie mică, sînt de asemenea importanți, la utilizarea tehnicilor nestaționare unde pot să apară curenți capacitivi perturbatori.

S-a avut în vedere ca electrozii să fie cilindrici (să nu prezinte muchii) pentru a avea densități de curent uniforme.

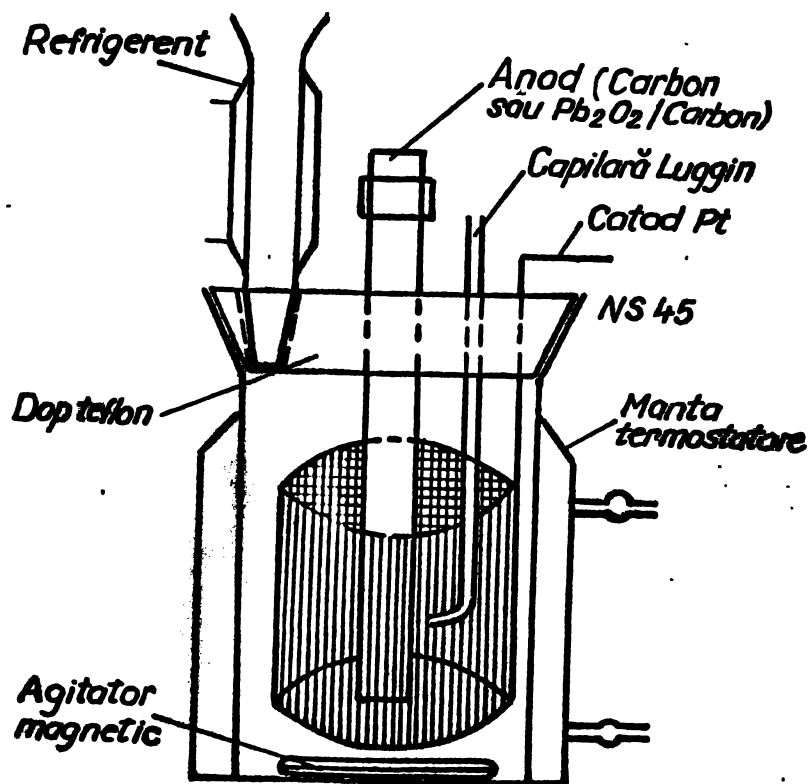


Fig. 7. Celulă pentru electrolyze la potențial constant.

Pentru electrolyzele preparative s-au utilizat electrozi de formă cilindrică din C și PbO<sub>2</sub> și electrod-cilindric din plasă de platină.

De asemenea, pentru a obține o densitate de curent uniformă, contraelectrodul a fost plasat în apa fel, încît curentul să treacă în linii drepte, scurte.

În cazul electrozilor rotinși s-a utilizat sistemul din figura 5 b, pentru conexiunea electrică. În afară electrodului de platină care a fost fixat direct în sticlă, restul electrozilor au fost prinși în tubul de sticlă cu rășină „epoxi”, contactul fiind asigurat cu mercur.

Electrozii de lucru. S-au utilizat electrozi din Pt, titan platinat, grafit,  $PbO_2$  depus pe grafit.

Platina este mult utilizată ca material anodic datorită „inerției” sale în electroliti. Deși electrodul de platină pare, la prima vedere, să ofere cele mai puține complicații, modul de prelucrare și utilizare pentru determinări cinetice este extrem de important.

Inițial, s-a utilizat o soluție concentrată de bicromat de potasiu în  $H_2SO_4$ , ca agent de curățire. Curbele de polarizare obținute după aceea arătau, încă, deosebiri marcante între primele curbe și cele obținute după 8-10 cicluri. O voltamogramă ciclică făcută pe electrodul proaspăt curățat a indicat apariția pe suprafața platinei a unei pelicule de oxid.

Există numeroase metode de curățire și pretratare a suprafețelor platinei și ale altor metale nobile, fiecare având avantajele și dezavantajele sale. În continuare, va fi descrisă o metodă care a fost utilizată de autor cu bune rezultate. Întîi se deșează cu o soluție fierbinte de detergent; se spală cu apă de la robinet și apoi cu apă distilată. Se cufundă electrodul, de mai multe ori, într-un amestec 1:4 de  $HNO_3$  concentrat în  $HCl$ , pentru a dizolva orice impurități fin divizate de pe suprafațe și apoi se spală bine cu apă distilată. Deoarece în cursul determinărilor s-au format uneori și filme de polimer, care nu sînt întotdeauna îndepărtate prin tratamentul expus, a fost necesară arderea electrodului. După tratamentul acid, platina se prezintă în condiții reproductibile, dar are acea peliculă de oxid, care este ușor de îndepărtat acum, printr-o electroliză catodică pentru o scurtă perioadă.

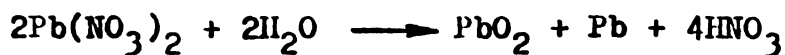
S-au utilizat, de asemenea, electrozi din grafit special tip Q - 24.

Bioxidul de plumb este un material anodic cunoscut de mult timp [65], dar care numai în ultimii ani a început să fie utilizat în scară comercială [66]. Un stimulent în introducerea electrozilor de  $PbO_2$  l-a constituit necesitatea unei alternative la anodi din metale prețioase. Așa cum se poate vedea din tabelul 3 bioxidul de plumb are o conductivitate electrică care e mai bună decât a multor alte materiale anodice. De asemenea, este chimic inert la mulți agenți de oxidare. Diversele soluții de depunere a  $PbO_2$  utilizau în

Tabelul 3. Conductivitatea electrică a unor materiale

Materiale	-cm.10 <sup>6</sup>
Cu	1,71
Al	2,65
Ni	7,24
Pt	10,60
Oțel	12,0
Pb	22
$PbO_2$	40-50
Ti	48-54
Hg	96
Grafit	700
Magnetită	50.000

special azotat de plumb într-o soluție neutră, pentru a produce forma  $\beta$ -tetragonală de  $PbO_2$ . Calitatea slabă a depunerii din asemenea soluții este atribuită în special unei creșteri a acidității și scăderii conținutului de plumb, care însoțește electroliza, conform reacției:



Remediul constă în adăugarea de oxid de plumb ( $PbO$ ) și o neutralizare continuă.

În tabelul 4 sînt prezentate trei soluții de acoperire și condițiile de electroliză în care se obțin depozite bune. Sarea de cupru este introdusă, deoarece cuprul se depune pe catod înaintea plumbului. Adăugarea de  $PbO$  și carbonat de cupru, asigură concentrația necesară de plumb și o neutralizare a acidului ce se formează. S-a lucrat cu agitare destul de viguroasă, obținîndu-se depuneri destul de bune, dar încă poroase. În literatură se indică celelalte continue [67]

[68], în care neutralizarea acidului format în celula de electro-  
liză se face într-un compartiment separat de circuitul de electro-  
liză.

Tabelul 4. Parametri de lucru în diverse sisteme de  
depunere a  $PbO_2$

Electrolit apos (g/litru)	Anod	Catod	Dens. curent (mA/cm <sup>2</sup> )	Temp. (°C)	Debit (l/min)	pH con- trolat prin	Refer. bibl.
210-220 $Pb(NO_3)_2$	Fier	Cupru	54	50	4-5	Neutru/ $PbO$	67
350-375 $Pb(NO_3)_2$	Gra- fit	Cupru	50	60	Necesar pt.flu- idizare	2,6-4/ $PbO_4CuCO_3$	68
250-350 $Pb(NO_3)_2$ 1,5-4,0 $Cu(NO_3)_2$	Ni Gra- fit	Grafit sau cupru	16-32	70	-	2-4/ $PbO$ , $CuCO_3$	69
Deter- gent ne- ionic 0,5-2,0	Fier oțel la pH 4						
321 $Pb(NO_3)_2$	Gra- fit	Cupru	40-60	55	-	Vezi text	115

Depunerile de  $PbO_2$  pe grafit, s-au realizat în laborator  
pe baza unei tehnici puse la punct de Pacsko și colaboratorii [115].  
S-au utilizat o celulă de electroliză prevăzută cu serpentină de  
încălzire, preîncălzitor pentru soluția proaspătă, vibrator mecanic  
și vas de alimentare continuă cu soluție proaspătă.

În electrolitul format din 321 g/l  $Pb(NO_3)_2$  și 25 g/l  $Cu(NO_3)_2$   
avînd un pH de 1,4-1,8, s-au imersat două plăci de cupru care au  
format catozii. Anodul, din grafit, a fost pretratată anodic în NaOH  
10 % timp de 10 minute, la un curent de 5-10 mA/cm<sup>2</sup>, spălat bine  
și apoi uscat în etuvă.

pH-ul electrolitului s-a menținut constant prin adăugarea



de electrolit cu aceeași compoziție, dar care avea pH-ul 3,5-3,8. Dozarea  $Pb^{2+}$  și  $Cu^{2+}$  s-a făcut compleksonometric.

Temperatura în electrolit s-a menținut constantă între 55 și 57°C.

S-a lucrat cu densități de curent cuprinse între 4-6 A/dm<sup>2</sup>, electrodul fiind vibrat. S-au obținut depozite foarte compacte, uniforme, cu suprafață netedă și culoare argintie.

#### b. Electrozii de referință

În principiu, orice electrod, pe suprafața căruia poate avea loc o reacție electrochimică cu un curent de schimb mare, poate fi utilizat ca electrod de referință. Electrocul de referință ideal este stabil nedefinit, nepolarizabil, ușor de mînit, independent de temperatură, are o rezistență scăzută și nu contaminează soluția de probă. Este evident că un potențial stabil al electrodului de referință este foarte important. Instabilitatea poate fi cauzată de câțiva factori.

Unul din componenți poate fi nestabil în solvent. Astfel, clorura mercurică este instabilă în acetonitril, așa că electrocul de calomel nu este adecvat pentru acest solvent. Evaporarea solventului dintr-o soluție standard, a cărei concentrație determină potențialul, va schimba potențialul. Potențialul unei joncțiuni lichide se poate schimba; astfel, la un electrod de calomel apos concentrat cu soluția de probă printr-o punte de agar și KCl, potențialul se modifică dacă este utilizat pentru măsurători în acetonitril pe o perioadă mai lungă de 5 minute.

Din aceste considerente, în lucrare a fost ales, pentru probele cu acetonitril și cu metanol, ca solvenți, un electrod de referință de ordinul I (potențialul electrodului metalic este determinat de concentrația ionilor metalici) și anume  $Ag/Ag^+$  recomandat

pentru solvenți neapoși [70, 71]. Electrocul constă dintr-o sîrmă de argint imersată într-o soluție de  $\text{AgClO}_4$ . El a fost conectat la celula cu soluții de probă printr-o punte de sare, conținînd  $\text{NaClO}_4$ , care era prevăzută cu o frită G5, pentru a diminua difuziunea. Electrocul  $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}\text{M}$  în acetonitril are un potențial de +0,300 V față de electrocul saturat de calomel [113].

### c. Curățirea celulei

A fost utilizat un detergent de bună calitate pentru degresare, apoi, s-a spălat în repetate rînduri cu apă distilată, lăsînd-o întîi să curgă prin celulă și apoi umplînd-o complet. S-a utilizat apoi acid cromic (pentru a îndepărta orice urme eventuale de grăsimi sau alte substanțe oxidabile), urmat de un amestec 1:1 de acid azotic concentrat și acid sulfuric, care a fost ținut 12-14 ore în celulă. S-a spălat apoi celula, foarte bine, cu apă bidistilată, apoi a fost uscată cu aer cald. Un test de bună curățire a celulei este faptul că nu rămîne nici o picătură de apă la clătire [72].

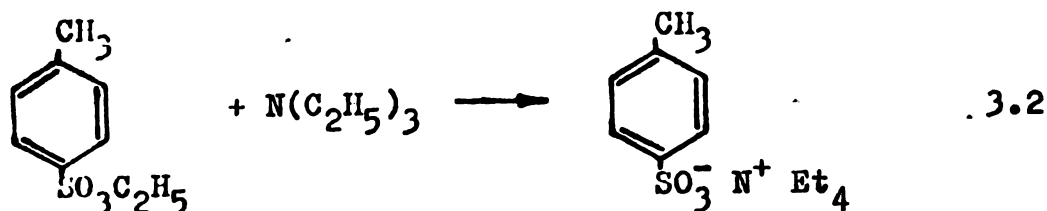
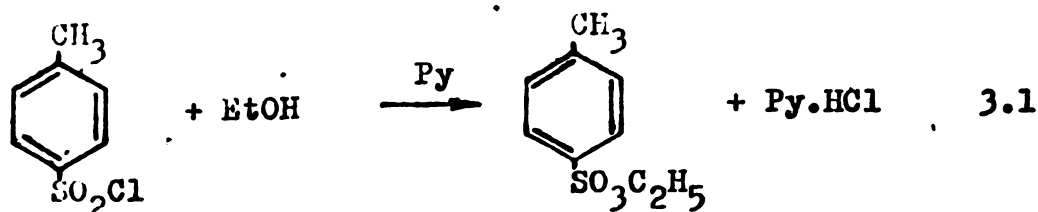
Pentru curățirea celulei între probe s-a utilizat numai un amestec de acid azotic cu acid sulfuric și apă bidistilată. Din cînd în cînd s-a utilizat și cîte un detergent pentru degresare.

### III. 1.3. Electroliti suport

a. Percloratul de sodiu este higroscopic, dar poate fi uscat la  $110^\circ\text{C}$ . După uscare în etuvă, rezultă o masă sinterizată, care trebuie măcinată și reuscată. În aceste condiții percloratul de sodiu nu este periculos și poate fi uscat în condiții bune.

### b. Tosilații de tetraetilamoniu (tetraetilamoniu)

Se obțin după următoarele reacții pornind de la p-toluen-sulfoclorură (Reactivul):



S-a lucrat după următoarea rețetă:

Intr-un balon cu trei gâturi de 500 ml, prevăzut cu agitator și termometru se adaugă, sub răcire cu gheață, la o soluție de 0,5 mol alcool etilic cu 2 mol piridină, la 10°C, 0,55 mol p-toluen-sulfoclorură, în asemenea porțiuni încât temperatura să se păstreze între 10-15°C. Se agită în continuare timp de 3 ore la 20°C. Se toarnă apoi amestecul de reacție într-o mixtură de 750 g gheață și 250 ml HCl concentrat. Uleiul rezultat se separă, iar soluția apoasă se spală de două ori cu benzen.

Faza organică rezultată se spală de două ori cu puțin HCl 2 n și apoi cu soluția de NaOH pînă la neutru. După uscare pe K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se distilază benzenul în vid, iar reziduul la un vid înaintat de 0,1 - 0,3 torr. Esterul va cristaliza. Randamentul reacției a fost de 68%. Produsul obținut a avut punctul de topire de 33-34°C și și a fost insolubil în apă, dar, solubil în alcool, eter, etc.

Pentru a doua etapă [73]:

1,00 mol de etil-p-toluensulfonat s-a dizolvat în 100 ml etanol absolut într-un balon cu 4 gâturi echipat cu agitator, termometru, condensator de reflux protejat cu un tub de uscare în clorură de calciu și plnie de picurare. Timp de 15 min. s-au adăugat 101 g (1,01 moli) de trietilamină, sub agitare. Nu a avut loc nici o reacție exotermică. Amestecul s-a încălzit încet. La 60 - 70°C a început

o reacție exotermă. Cuibul de încălzire a fost îndepărtat și s-a lăsat să meargă sinteza la reflux de alcool pentru cca. 6 ore. Alcoolul și excesul de amină au fost eliminate prin distilare. Masa solidă rămasă a fost spălată prin decantare de trei ori cu eter.

Produsul brut, higroscopic, a avut 297 g (99 %). S-a recristalizat din acetonă și s-a uscat în etuvă vidată (punct de topire 104°C).

### III. 1.4. Solvenți. Purificare

#### a. Acetonitrilul

Este un lichid cu punct de fierbere 81,6°C (760 mm col Hg), densitate 0,783<sup>20</sup>, indice de refracție  $n_D^{20} = 1,34423$ , constanta dielectrică 37,5 și limita anodică 2,4 V față de electrodul saturat de calomel.

Se știe [74] că acetonitrilul, la fel ca și propilencarbonatul, 4-butirolactona, dimetilsulfoxidul, dimetilformamida și alte amide, au o conductanță maximă pentru săruri complet ionizate la o concentrație de aproximativ 1 M, valoarea fiind de  $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , comparabilă cu o soluție apoasă de sare de 0,5-1 M.

Solvenții polari (acetonitrilul și dimetilformamida) combină puterea de solvatare bună pentru compușii organici cu aceea de solvatare a sărurilor.

Pe lângă proprietățile electrochimice bune, acetonitrilul este un solvent foarte bun și pentru spectroscopia UV, fiind transparent pînă la aproximativ 190 nm.

Din punct de vedere electrochimic, prezintă și avantajul unui domeniu larg, atît în direcția anodică, cît și catodică. Limita de descărcare o stabilesc ionii de  $\text{N}_2^+$  și de  $\text{Li}^+$ , sau ionii sărurilor cuaternare de amoniu, care sînt reduse cu dezalchilare.

Așa cum a rezultat din analiza cromatografică în faza gazoasă acetonitrilul puriss și cel p.a. UCB au avut un conținut de 99,2%, respectiv 99%, restul fiind acrilonitril și apă. Cantitățile necesare destul de mari au necesitat utilizarea acetonitrilului rezultat ca produs secundar la fabricarea acrilonitrilului, la Combinatul Petrochimic Pitești. Deoarece, acesta din urmă, avea un conținut ridicat de apă și acrilonitril, a fost necesară o prepurificare cu cărbune animal și carbonat de sodiu anhidru, urmînd apoi purificarea propriu-zisă.

În literatură sînt indicate diverse metode de purificare. Astfel, Coetzee [75] distilează de cîteva ori de pe pentaoxid de fosfor, urmînd o fracționare de pe  $K_2CO_3$ . Se poate obține un produs destul de pur, dar procedeul necesită timp și se pierde multă substanță. Pentru scopuri polarografice, se purifică în continuare prin agitare timp de 48 ore cu hidrură de calciu, urmată de fracționare pe  $P_2O_5$  și o fracționare finală de pe  $CaH_2$ . Acest procedeu nu este însă adecvat, cînd solventul urmează să fie utilizat în studii anodice, deoarece există posibilitatea să mai conțină cantități mici de hidrocarburi aromatice, care sînt oxidate.

Alte procedee, recenzate de Weinberger [76], includ distilări azeotrope cu clorură de metilen, benzen sau tricloretilenă. Aceste metode urmăresc, însă, numai eliminarea apei și nu pot asigura un solvent cu proprietăți electrochimice bune.

Un procedeu mai complet pare a fi cel propus de Mann [77]: 800 ml de acetonitril comercial într-un vas de 1 litru, cu 10 g de  $Na_2CO_3$  anhidru și 15 g  $KMnO_4$ . Se distilează cu o viteză de 5-10 ml/min într-un vas protejat de umezeală atmosferică. Se acidulează ușor cu  $H_2SO_4$  concentrat, se decantează sulfatul de amoniu precipitat și se distilă pe o coloană de rectificare cu 30 de talere cu 10 ml/oră și o rație de reflux de 20:1. Se scoate un cap de distilare de cca 40 ml.

Acetonitrilul rezultat are un punct de fierbere de 82,0°C la 763 mm col Hg. Așa cum arată autorii citați examinarea gaz-cromatografică a solventului preparat pe această cale, a indicat prezența a două impurități în proporție de circa 0,1%, care au fost nereactive pe anod de platină. Conținutul de apă a fost mai mic de 0,01 %.

Încercările făcute de autor, în lipsa unei coloane de rectificare adecvată, nu au dus la aceleași rezultate, ceea ce a determinat găsirea unei metode mai simple de purificare. În urma mai multor încercări s-a ajuns la următoarea metodă:

- S-a refluxat timp de 20 minute peste hidrură de sodiu (1 g la litru de acetonitril) și s-a distilat rapid într-un vas de capture prevăzut cu închidere cu clorură de calciu.

- Distilatul s-a refluxat peste pentaoxid de fosfor (2 g/l) timp de 15 minute și s-a distilat din nou foarte repede, pentru a evita polimerizările.

- A urmat un reflux de 20 minute peste bisulfat de potasiu și o distilare.

- În final s-a refluxat peste hidrură de calciu (2 g/l) timp de două ore și s-a distilat din nou pe o coloană de 2 m înălțime cu umplutură din alică de sticlă.

În toate etapele s-a înlăturat cca. 5% din prima și ultima fracțiune, exceptând etapa finală, când s-au înlăturat 10%.

Refluxarea peste hidrură de sodiu elimină apa, impuritățile acide și acrilonitrilul. Hidrura de sodiu reacționează cu apa și dă hidroxid, care poate elimina acrilonitrilul prin cianoetilare [78]. Totuși, deoarece apa e prezentă în cantități destul de mici și reacționează foarte repede cu hidrura de sodiu, se poate presupune și o reacție



Acest produs este ușor de eliminat în procesul de distilare. În următoarea fază se poate lucra fie cu pentaoxid de fosfor, care prezintă dezavantajul polimerizărilor, fie direct cu bisulfat de potasiu.

Uscarea finală cu hidrură de calciu, a dus la obținerea unui acetonitril cu un conținut de 1-10 mM apă.

Determinarea apei s-a făcut pe un aparat de titrare amperometrică, Karl Fischer. Pentru etalonarea reactivului K.Fischer, s-au utilizat cantități bine precizate de acid oxalic, la care s-a determinat apa de cristalizare.

De asemenea, s-a analizat acetonitrilul obținut prin cromatografie în fază gazoasă. Determinările s-au făcut pe un cromatograf „Chromatron” GCMF-18.3. Pentru determinarea conținutului de apă s-a lucrat cu o coloană cu Porapak Q, 2m, la temperatura de 100°C cu un debit de gaz purtător de 85 ml/min. S-a utilizat un detector-catarometru, cu un curent de filament de 150 mA.

Pentru determinarea conținutului de acrilonitril în acetonitrilul brut, s-a utilizat o coloană cu dietilenglicol-succinat 10 % pe Chromosorb P la temperatura de 70°C, debitul gazului purtător fiind de 20 ml/min., cu un detector de ionizare în flacără. S-a utilizat metoda standardului intern, utilizându-se în acest scop benzenul. Timpii relativi de retenție au fost: acrilonitril 0,75, acetonitril 1,00 și benzen 1,98.

#### b. Metanolul

S-a purificat prin refluxare timp de 10 ore cu span de magneziu și iod, urmată de o distilare pe o coloană cu talere, cu reținerea cantității cu punctul de fierbere de 64,7°C la 760 mm col. Hg.



### III. 2. Rezultatele experimentale

#### III. 2.1. Ireversibilitatea procesului

Sistemele electrochimice ireversibile pot să apară fie din cauza unui transfer de sarcină lent (necesitînd o energie de activare mare), fie din cauza unei reacții chimice ireversibile ulterioare transferului de sarcină, cauze care determină un dezechilibru în valorile concentrațiilor de reactanți de la suprafața electrodului. În primul caz, distincția dintre „reversibil” și „ireversibil” este numai de ordin cinetic, mai logică fiind, de fapt, denumirea de „rapid” și „lent”. În cel de al doilea caz, sistemul este într-adevăr ireversibil.

Oxidarea olefinelor neactivate și mediu activate reprezintă un proces complet ireversibil [79, 80].

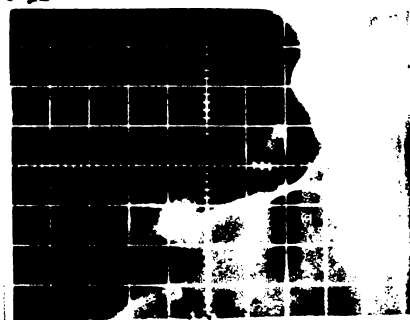


Fig. 8. Voltamogramă ciclică pentru oxidarea DIB în soluție de  $\text{NaClO}_4$  în acetonitril.

Voltamogramele ciclice cu baleiaj rapid efectuat de noi au confirmat aceeași comportare ireversibilă a olefinelor studiate. Figura 8 redă, ca exemplu, voltamograma ciclică înregistrată pentru diizobutilenă în soluție de  $\text{NaClO}_4$  în acetonitril. Ele au indicat, așa cum se vede, și din figura 8, absența oricăror intermediari



stabili, reductibili.

De aici s-a putut trage, între altele, concluzia că electro-  
lizile preparative pot fi efectuate în celule fără diafragmă, neexis-  
tând pericolul reducerii produşilor intermediari sau finali de oxida-  
re.

### III. 2.2. Curbe de polarizare preliminară

Trasarea curbelor de polarizare preliminară a urmărit numai  
selecţionarea electrozilor şi determinarea potenţialelor de lucru.  
Ele s-au ridicat cu o viteză de baleiaj a potenţialului de 1100 mV/min.  
În toate cazurile s-a lucrat la temperatura de 25°C, în celula pre-  
zentată în figura 5.

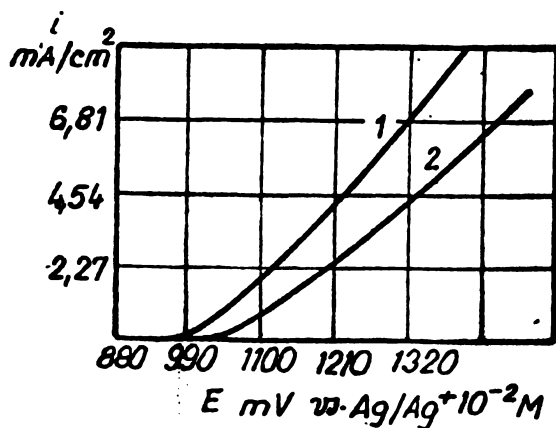


Fig. 9. Curbe de polarizare  
pe electrod de platină.  
Curba 1: metanol + perclo-  
rat de sodiu  $10^{-1}$  M/l ;  
Curba 2: la adăugare de  
diizobutilenă ( $5,5 \cdot 10^{-2}$  M/l ).

În figura 9 este redată curba de polarizare pentru o soluție  
de diizobutilenă în metanol conținând  $\text{NaClO}_4$  ( $10^{-1}$  M/l ) ca electrod  
suport. Electroful de lucru: platină cu suprafața de  $0,088 \text{ cm}^2$ . Se  
observă că la adăugarea olefinei, are loc o deplasare a curbei de  
polarizare spre valori mai pozitive (curba 2), ceea ce evidențiază  
o blocare a suprafeței anodice în acest domeniu de potențial, deci  
o micșorare a vitezei de reacție a procesului inițial.

La utilizarea unor electrozi de lucru din titan platinat, gra-  
fit sau bioxid de plumb depus pe grafit s-au obținut curbe de polari-  
zare reproductibile, indicând efectul depolarizant al olefinei (mă-  
rirea vitezei de reacție).

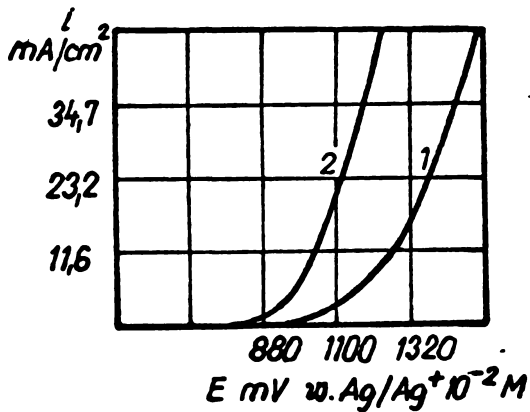


Fig. 10. Curbe de polarizare pe electrod de grafit.

Curba 1: metanol + perclorat de sodiu  $10^{-1}$  M/l ;

Curba 2: la adăugare de diizobutilenă ( $5,5 \cdot 10^{-2}$  M/l ).

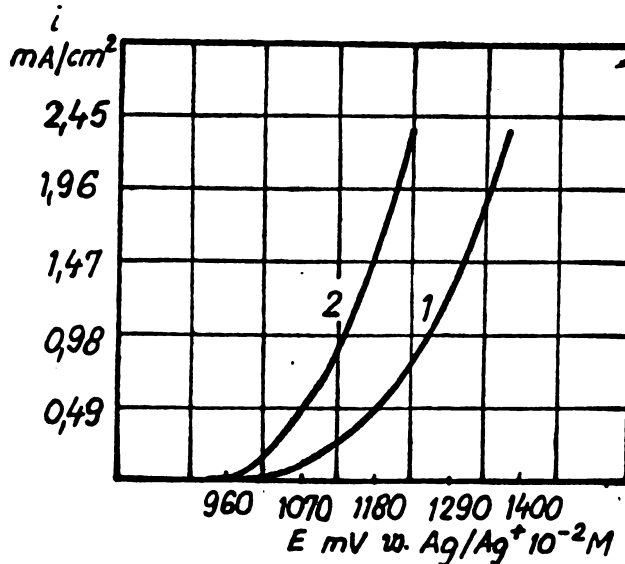


Fig. 11. Curbe de polarizare pe electrod de  $PbO_2/C$ .

Curba 1: metanol + perclorat de sodiu  $10^{-1}$  M/l ;

Curba 2: la adăugare de diizobutilenă ( $5,5 \cdot 10^{-2}$  M/l ).

Alura curbelor rămâne aceeași. Se observă însă că potențialele de oxidare diferă destul de mult, funcție de materialul electrodului, coborînd spre valori mai negative în ordinea titan platinat,  $PbO_2/C$ , carbon. Aspectul aparent paradoxal ca titanul platinat să aibă o comportare diferită de cea a platinei va fi discutat mai târziu.

Utilizarea unui electrolit suport diferit (p-toluensulfonatul de tetraetilamoniu) a condus la curbe de polarizare cu alură oarecum diferită atât pentru solvent + electrolit-suport,

cît și la adăugarea olefinei. La o sumară comparație între figurile 10 și 12, se observă că la aceeași valoare a potențialului, densitatea de curent este mult mai mică în cazul utilizării tosilatului de tetraetilamoniu.

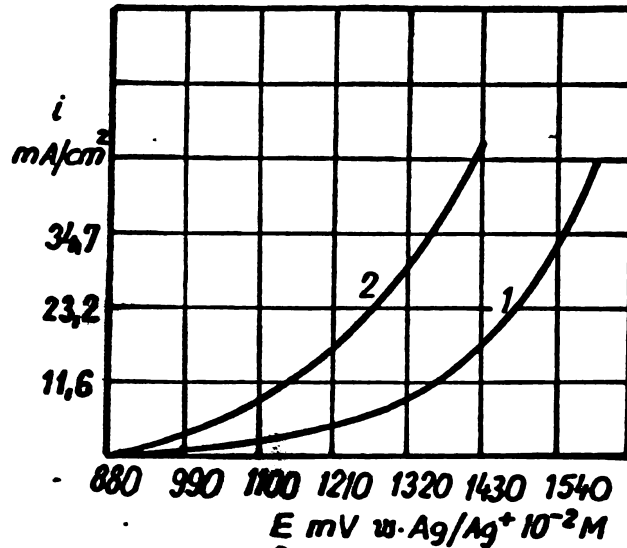


Fig. 12. Curbe de polarizare pe electrod de carbon. Curba 1: metanol + tosilat de tetraetilamoniu  $10^{-1} M/l$  ; Curba 2: La adăugare de diizobutilenă ( $5,5 \cdot 10^{-2} M/l$  ).

Comportări similare au fost remarcate și la oxidarea stirenului.

### III. 2.3. Electrolize de durată la potențial constant

În vederea identificării produșilor de oxidare anodică, precum și pentru studierea influenței unor parametri de lucru asupra randamentelor și spectrelor de produse, s-au făcut electrolize la potențial constant cu scopuri preparative, pentru diizobutilenă și stiren. Încercările făcute cu alte olefine nu au condus la rezultate reproductibile din cauză că procesul de polimerizare a fost dominant, renunțându-se la oxidarea preparativă a acestora.

S-a utilizat celula din figura 7 și un montaj realizat conform schemei principale prezentată în figura 4. Toate electrolizele s-au făcut într-o celulă fără diafragmă, la temperatura de  $25^{\circ}C$

$\pm 0,5^{\circ}\text{C}$  realizată cu ajutorul unui termostat U-3. Drept catod s-a utilizat un electrod cilindric din plasă de platină, concentric cu anodul. Electrocul de referință ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0,01 M) a fost conectat printr-o capilară Luggin plasată în imediata apropiere a anodului.

Celula a fost prevăzută cu refrigerent pentru evitarea pierderilor de metanol prin evaporare. Agitarea soluțiilor s-a făcut cu ajutorul unui agitator magnetic.

Din timp în timp s-au luat probe care au fost analizate cromatografic, pe un cromatograf Chromatron GCHF 2.18.3.

Incercările făcute pe diverse faze staționare și umpluturi au dus la concluzia că faza staționară OV-7 depusă pe Chromosorb W silanizat a dat cele mai bune separări. S-a lucrat cu detector de conductibilitate termică sau detector cu ionizare în flacără și cu programare de temperatură. Gazele purtătoare au fost hidrogenul la utilizarea catarometrului și azotul la utilizarea detectorului cu ionizare în flacără. Parametrii specifici de lucru sînt indicați la fiecare caz în parte.

Mersul general al unei electrolize a fost următorul: s-a adăugat sub agitare o cantitate în moli de olefină la o soluție de electrolit suport în metanol. S-a notat tensiunea pe celulă după reglarea potențialului de lucru. S-a notat valoarea curentului inițial și s-a lăsat electroliza pînă la trecerea unei anumite cantități de curent măsurată cu integratorul. Curentul a scăzut în final.

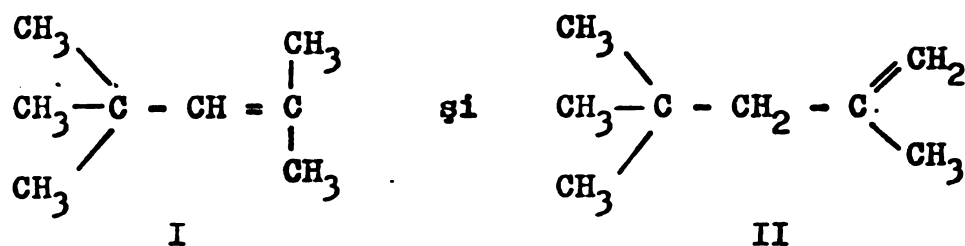
Soluția metanolică a fost apoi prelucrată: s-a concentrat la vid, eliminîndu-se o mare parte din solvent, apoi s-a spălat cu apă pentru îndepărtarea electroliților suport. S-a extras partea organică cu eter, iar extractul organic s-a uscat pe  $\text{MgSO}_4$ , s-a filtrat și s-a concentrat, obținîndu-se uleiuri cu mirosuri caracteristice. În cazul DIB, în special, produsele de reacție

au un miros foarte plăcut, confortant. S-au cîntărit și analizat cromatografic.

Pentru determinarea structurii componentelor s-au făcut gaz-cromatograme combinate cu spectrometrie de masă.

### III. 2.3.1. Oxidarea anodică a diizobutilenei

Diizobutilena (DIB) se prezintă în două forme izomere



Alegerca diizobutilenei s-a făcut în ideea că oxidarea anodică a izomerilor ar trebui să conducă la produși structural diferiți în cazul unui mecanism radicalic și la produse identice derivînd de la carbocationul intermediar în cazul unui mecanism de tip ECE. Structura asimetrică a diizobutilenei pledează, de asemenea, pentru un intermediar mai stabil în procesul de oxidare. De subliniat și stabilitatea mai mare a carbocationilor terțiari față de cei secundari.

S-a lucrat cu o diizobutilenă BDH avînd 97 % izomer I și 3 % izomer II și cu un amestec de 74,4 % izomer II și 25,6 % izomer I, rezultatele oxidării fiind similare.

Proporțiile de izomeri s-au verificat atît cromatografic, cît și prin spectroscopie IR și RMN.

#### III. 2.3.1.1. Identificarea produșilor de oxidare anodică a DIB

Așa cum rezultă din cromatogramă, figura 13, identificarea compuşilor prin compararea, de exemplu, a valorilor de retenție cu produși etalon, nu ar fi fost posibilă. Apropierea mare a peak-uri-

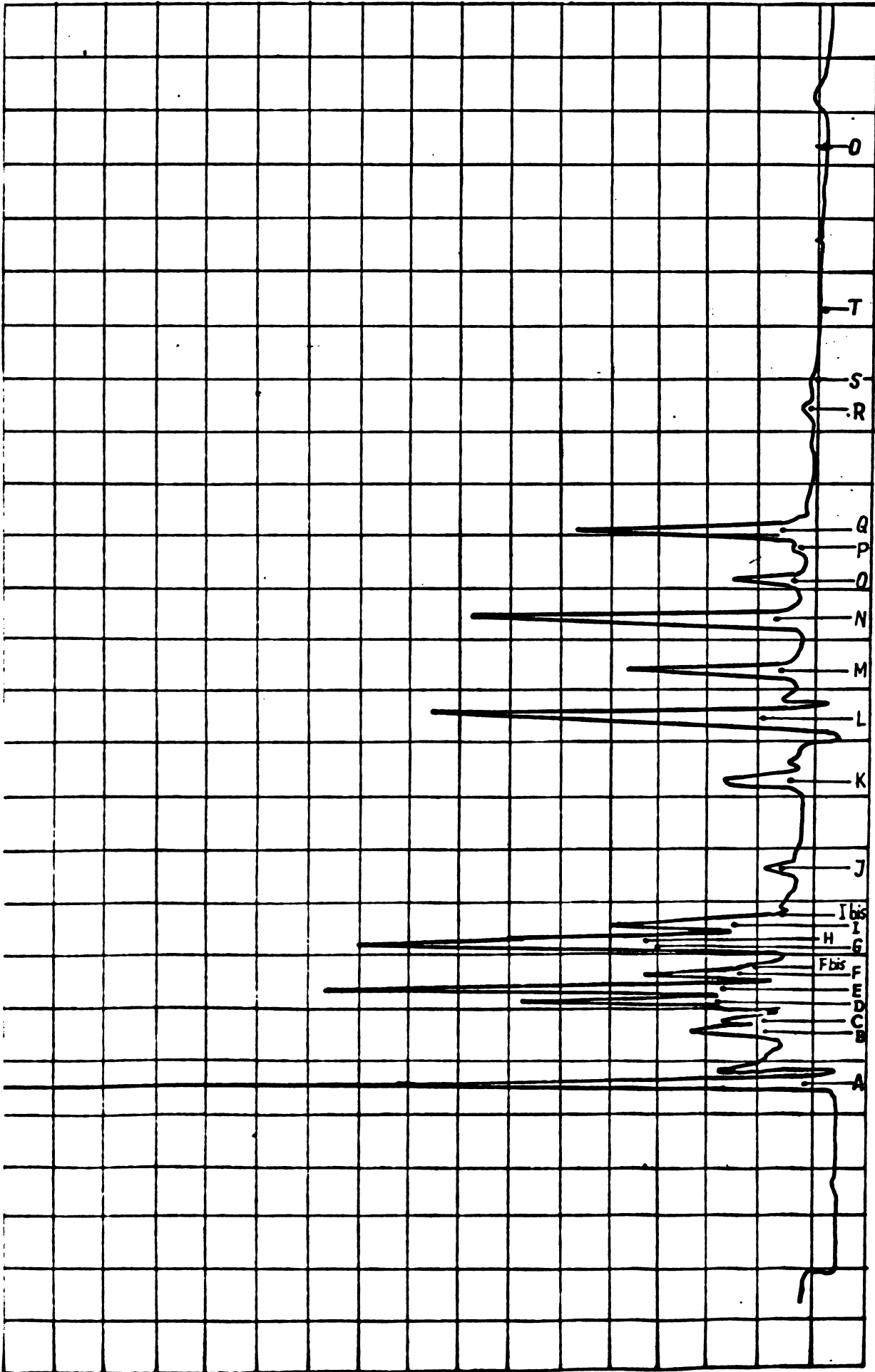


FIG. 13. Cromatograma produsilor de reacție din sinteza 6.

lor gaz-cromatografice împiedica, pe de altă parte, separarea preparativă a componentelor în vederea unor analize ulterioare. Singura metodă aplicabilă pentru identificarea componentelor, destul de numeroase de altfel, a rămas spectroscopia de masă care necesită cantități infime de probe ( $10^{-6} \div 10^{-9}$  g), fiind deci suficiente cantitățile rezultate direct la separarea cromatografică. Principiul metodei a fost schematizat la pagina 47.

Separarea cromatografică a produșilor rezultați la electroxidarea anodică a diizobutilenei în metanol și perclorat de sodiu s-a făcut pe o coloană capilară cu lungimea de 50 m cu umplură de squalan. S-a utilizat ca gaz eluent heliu (0,6 atm). Temperatura coloanei  $130^{\circ}\text{C}$ ; temperatura în blocul de injecție  $200^{\circ}\text{C}$ . Cromatograful a fost cuplat cu un spectrometru de masă care a funcționat ca detector. S-au pus astfel în evidență aproximativ 22 de componente în amestecul de reacție notate în figura 13 cu literele A, B, ..., T.

Spectrele de masă au fost înregistrate direct pe fracțiunile eluate din coloană cu ajutorul unui spectrometru de masă Perkin-Elmer. Spectre de bună calitate s-au obținut în cazurile A, B, C, D, E, H, I, K, L, M și N.

Cantitatea relativ redusă din celelalte specii, suprapunerile lor cu alte peak-uri, precum și zgomotul de fond destul de intens (cauzat, în special, de squalanul ce eluează permanent din coloană) au împiedicat obținerea unor spectre indubitabil interpretabile în celelalte cazuri.

În continuare sînt redată spectrele de masă ale componentelor mai importante precum și structurile ce rezultă.

N.B. Spectrele originale s-au înregistrat pe hîrtie fotosensibilă, în lucrare fiind redată copiile.

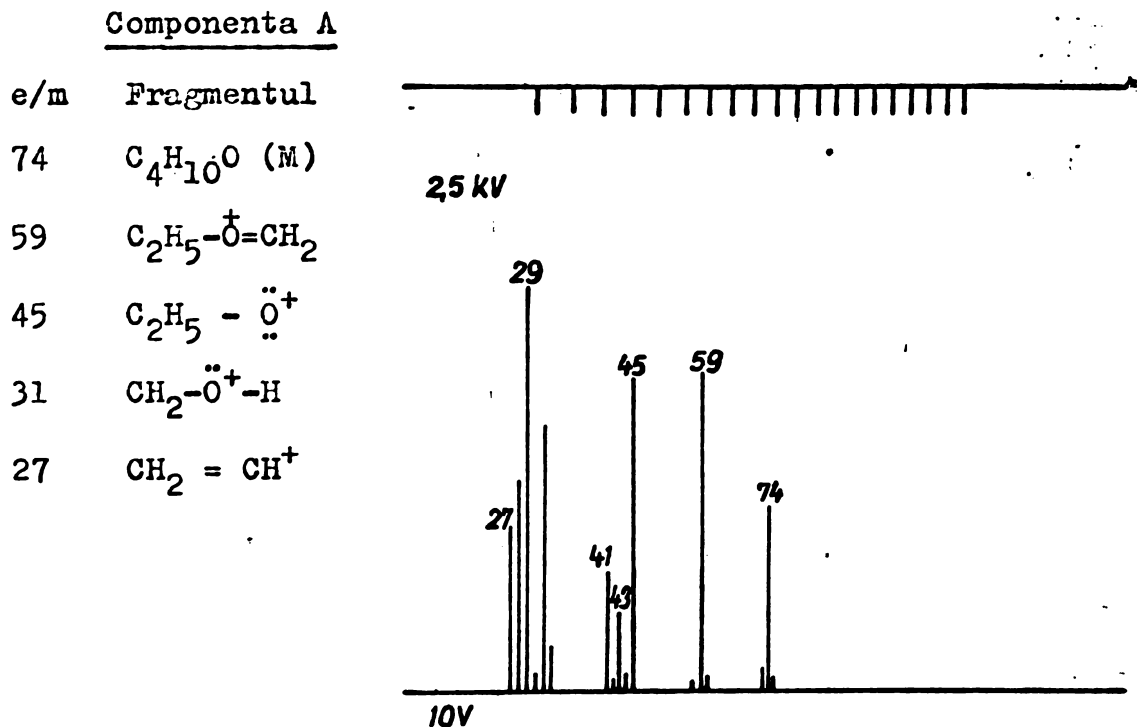


Fig. 14

S-a obținut spectrul identic cu cel cunoscut al dietileterului, care s-a utilizat pentru extracția fazei organice.

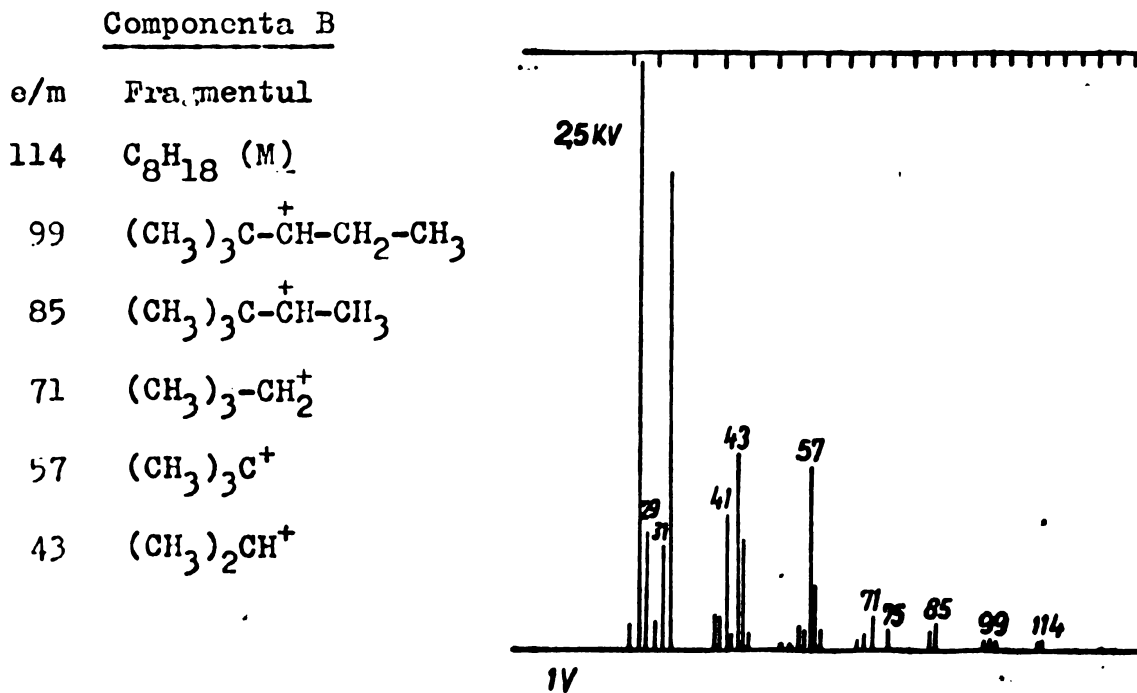


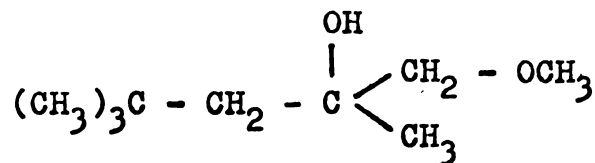
Fig. 15

STIINTA  
TIM. SRA  
BIBLIOTECA



Aceste date pledează pentru existența unor urme de izooctan fie din diizobutilena inițială, fie ca urmare a unui proces de hidrogenare a DIB cu hidrogenul descărcat la catod.

Componenta C



m/e	Fragmentul
160	$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$
115	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2 - \overset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
99	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2 - \overset{+}{\text{C}} = \text{O}$
85	$\overset{+}{\text{C}}\text{H} = \overset{\text{CH}_2 - \text{OCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$
83	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \overset{+}{\text{C}}\text{H} = \text{CH}$
73	$\text{CH}_3 - \overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \text{OCH}_3$
71	$\text{H}_2\text{C} = \overset{+}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{OCH}_3$
57	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
45	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}} = \text{CH}_2$
31	$\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{O}} - \text{H}$

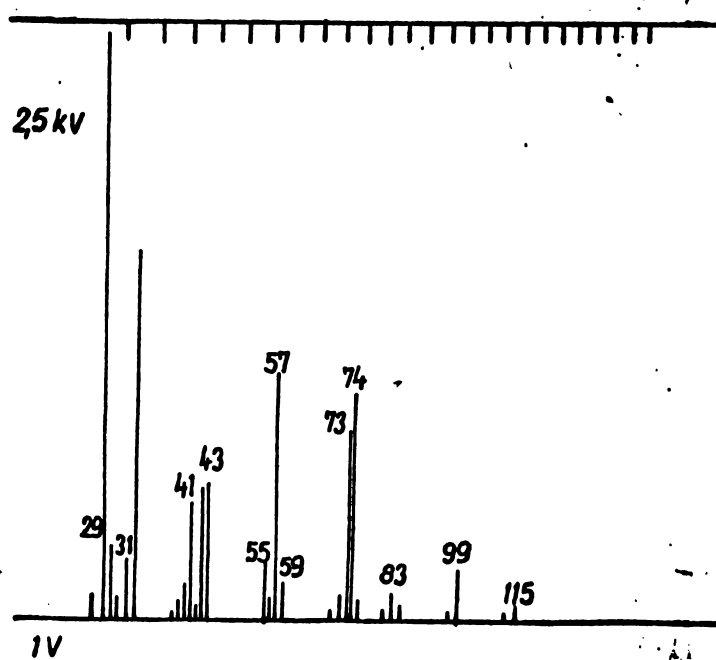
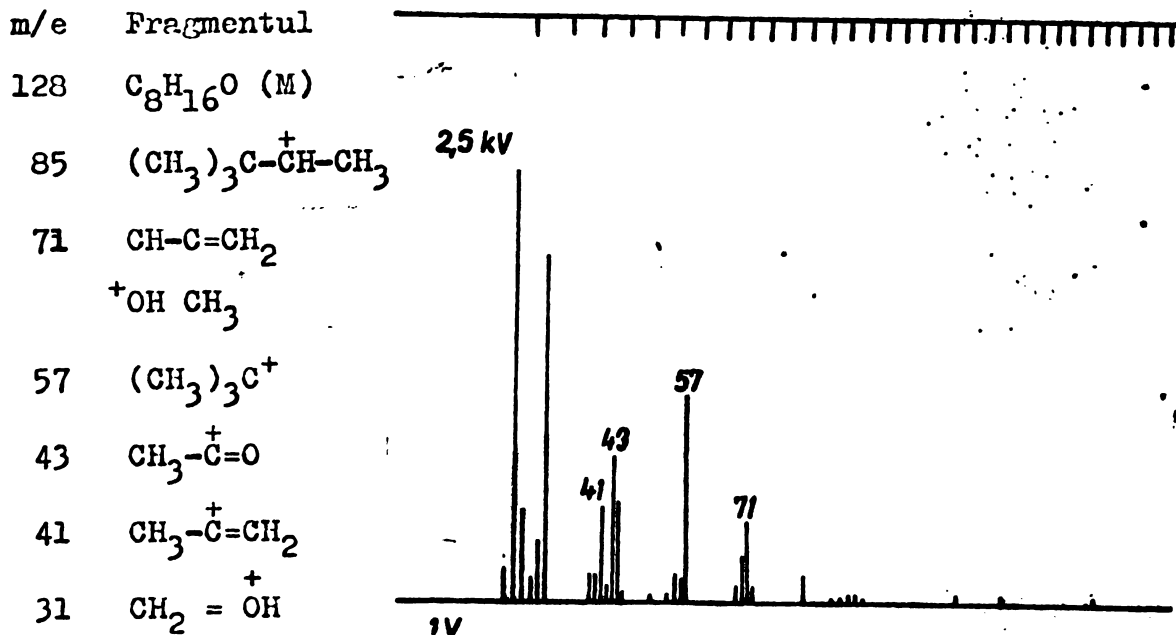
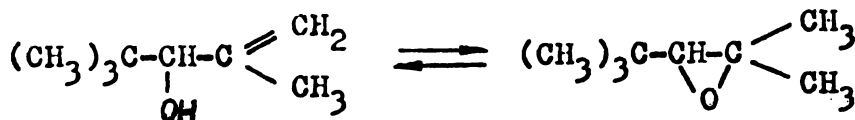


Fig. 16

Intensitatea foarte scăzută a ionului molecular ( $m/e=160$ ) concordă cu o structură alcoolică. Prezența funcțiilor oxigenate de tip eter și alcool este confirmată de fragmente cu  $m/e = 31$  și  $45$ , caracteristice pentru aceste tipuri de combinații.

Componenta D



Spectrul conține elemente tipice pentru prezența unui alcool secundar: un peak pentru ionul molecular foarte slab, precum și peak-uri intens la m/e 71; 57; 43 și mai slab la 31.

Aceasta demonstrează prezența unui alcool la care se observă două scindări posibile, cel mai abundent fragment fiind dat de specie cu m/e 71, a cărei stabilitate se datorește structurii cu duble legături conjugate.

Un număr de nouă componente și anume: E, H, I, K, L, M, N, O și P se caracterizează prin aceeași valoare m/e a ionului molecular: M = 142 m/e. Existența comună a ionului molecular cu această valoare a fost confirmată și de fragmentograma realizată la 142 m/e, în condiții gaz-cromatografice similare celor mai sus specificate.

Fragmentograma la  $m/e$  142 este rodată în figura 18.

Pe lângă acest peak comun de la 142  $m/e$ , componentele prezintă și alte peak-uri comune la  $m/e$  127, 111, 95, 85, 57, 55 și 31.

Aceasta denotă înrudirea lor funcțională; ei sînt izomeri constituționali, deci specii moleculare cu aceeași formulă moleculară  $C_9H_{18}O$ . Formula moleculară, precum și peak-urile caracteristice pledează pentru eteri nesaturați (metalici), cu o singură legătură dublă carbon-carbon.

Desigur, este dificil să se stabilească diferențe structurale mai delicate pe baza spectroscopiei de masă [87].

Interpretările de mai jos în privința unor izomeri cis-trans, sau chiar și în privința unor izomeri de poziție (a dublei legături) rămînm astfel, susceptibile de confirmări ulterioare. Una din căile potrivite pentru realizarea acestor precizări ar fi marcajul izotopic.

La corelarea diverselor spectre observate cu structurile izomere s-a lucrat după criteriul excluderii. Așa, de exemplu, prezența unui fragment molecular cu  $m/e$  71 sau 73 este compatibilă doar cu anumite structuri. Absența peak-ului cu  $m/e$  57 în spectrele componentelor H și N, permite, de asemenea, anumite precizări referitoare la absența radicalului terț-butilic din schelet.

Intensitatea slabă a spectrelor obținute pentru O și P n-au permis o interpretare clară, în cazul acestor componente.

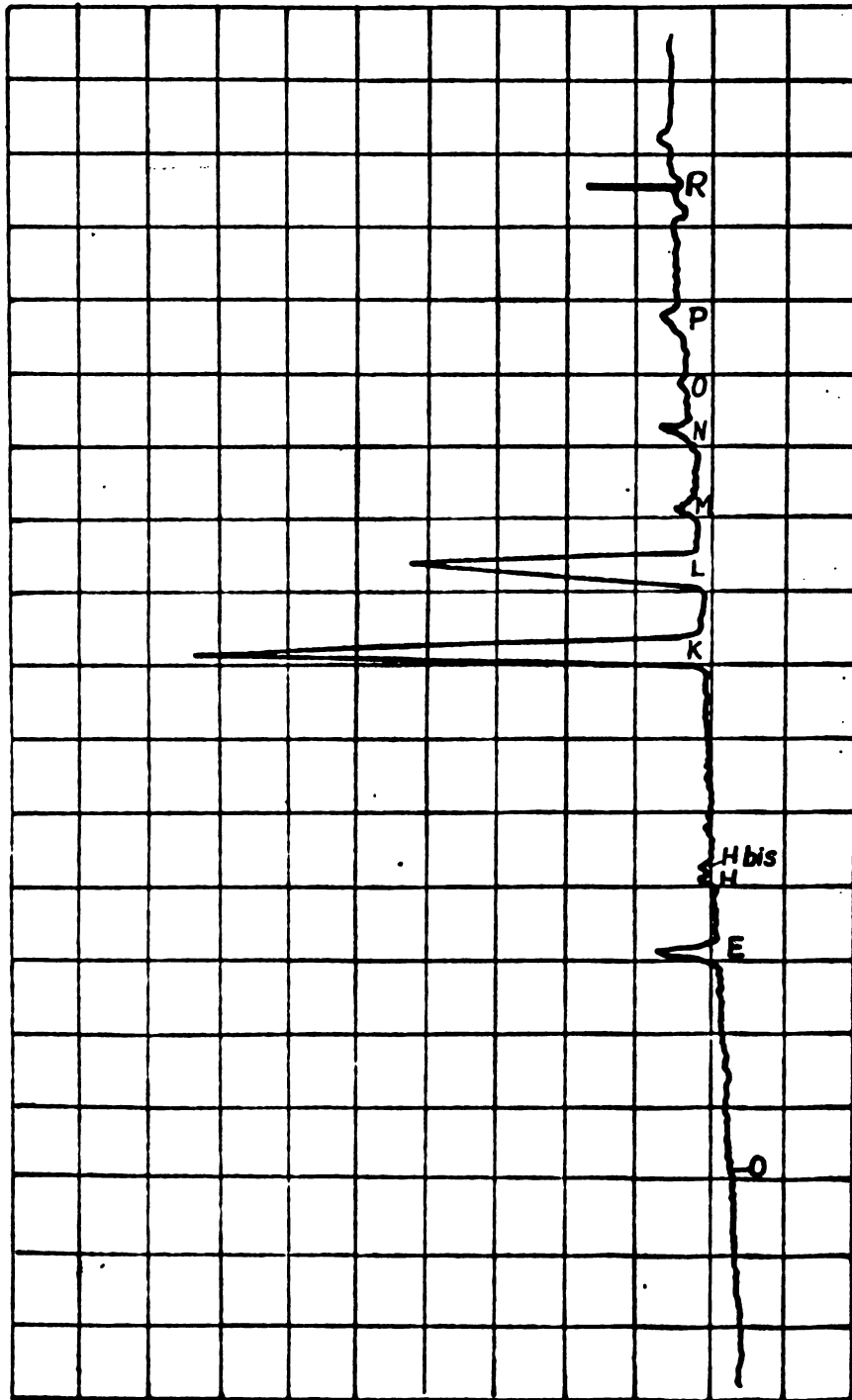
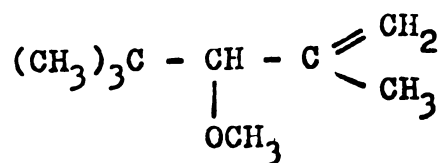


Fig. 18. Fragmentograma la m/e 142.

Componenta E



m/e	Fragmentul
142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (M)
127	M - 15 ( $\text{CH}_3$ )
111	M - 31 ( $\text{OCH}_3$ )
95	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{C} \equiv \text{CH}$
85	$\text{H}_3\text{C}\overset{+}{\text{C}} = \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \text{= CH}_2 \\ \text{- CH}_3 \end{array}$
71	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{CH}_2^+$
69	$\text{O} = \overset{+}{\text{C}} - \text{C} \begin{array}{l} \text{= CH}_2 \\ \text{- CH}_3 \end{array}$
57	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
55	$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{CH}^+$
41	$\text{CH}_2 = \overset{+}{\text{C}} - \text{CH}_3$

Posibilitatea formării ușoare a cationului terț-butilic foarte stabil prin scindarea β-(alilică) sau a cationului cu m/e 85 determină o intensitate foarte slabă (abia decelabilă) a ionului molecular.

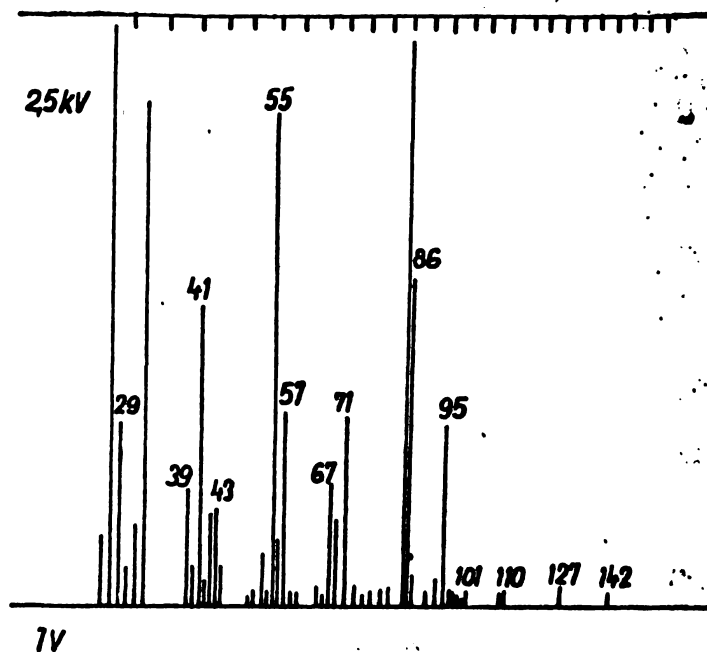
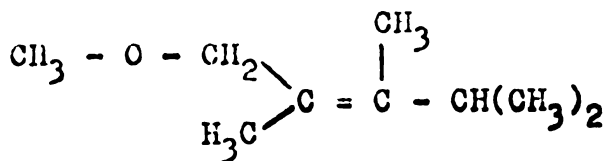


Fig. 19

Componentele H și N



m/e	Fragmentul
142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}^+$ (M)
127	M - 15 ( $\text{CH}_3$ )
110	M - 32 ( $\text{CH}_3\text{-OH}$ )
95	$\text{HC}\equiv\text{C}-\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
85	$\text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_3)=\overset{+}{\text{C}}\text{H}$
59	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}^+=\text{CH}-\text{CH}_3$
55	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
31	$\text{CH}_2=\text{O}^+-\text{H}$

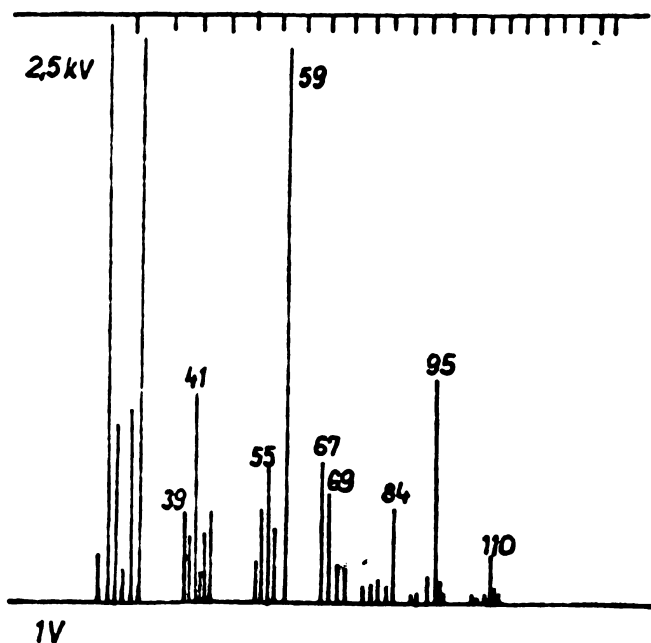


Fig. 21. Componenta N.

nitoare poate fi interpretat în sensul că sînt izomeri cis-trans posibilitate sugerată și de neidentitatea substituenților atașați la capetele dublei legături.

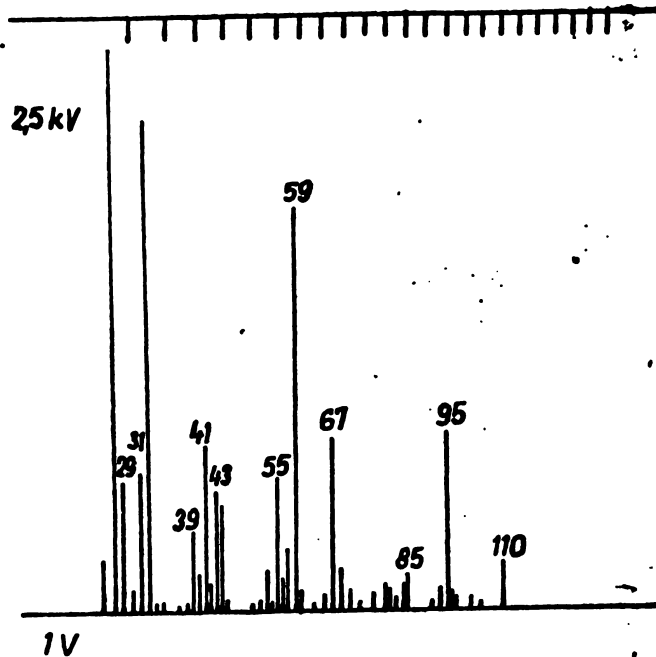


Fig. 20 Componenta H.

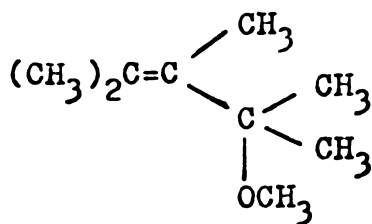
Posibilitatea eliminării a două grupe metil, respectiv a restului  $\text{O-CH}_3$  prin scindare alilică conduce la apariția unui peak molecular de intensitate foarte slabă.

Mobilitatea dublei legături în speciile ionice care rezultă explică formarea fragmentului cu m/e 85 și 95.

Faptul că atât componenta H cât și componenta N dau

spectre de masă foarte asemă-

Componenta I



m/e	Fragmentul
142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}^+$ (M)
127	M - 15 ( $\text{CH}_3$ )
110	M - 32 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )
95	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\overset{+}{\text{C}}=\text{CH}_2$
85	$\text{HC}^+=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCH}_3$
73	$\text{H}_3\text{C}-\overset{+}{\text{O}}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
67	$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}-\text{C} \quad \text{CH}$
55	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\overset{+}{\text{C}}\text{H}$
31	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}-\text{H}$

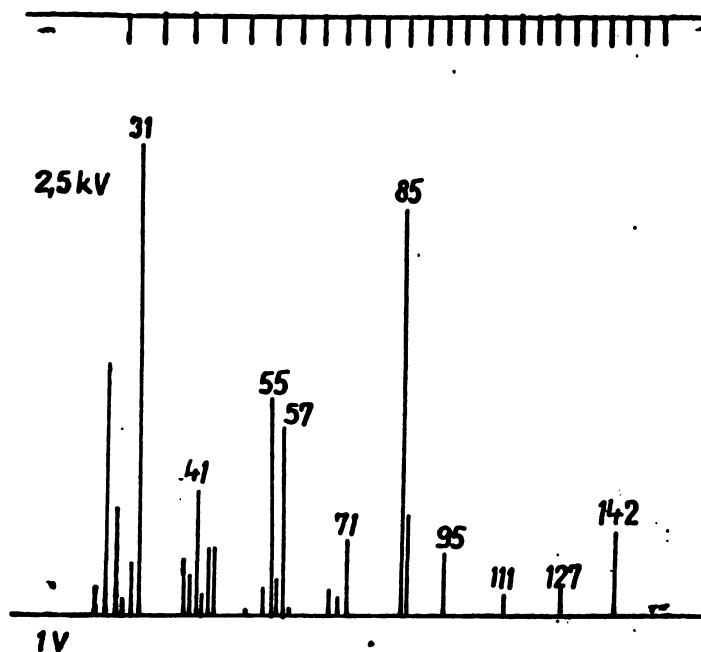
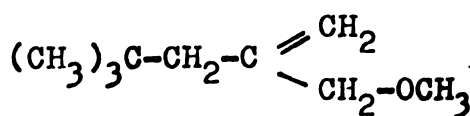


Fig. 22

Componenta K



m/e	Fragmentul
142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}^+$ (M)
127	M - 15 ( $\text{CH}_3$ )
111	M - 31 ( $\text{CH}_3\text{O}$ )
95	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\text{CH}_3$
85	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{OCH}_3 \end{array}$
71	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$
57	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$ sau $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
31	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}-\text{H}$

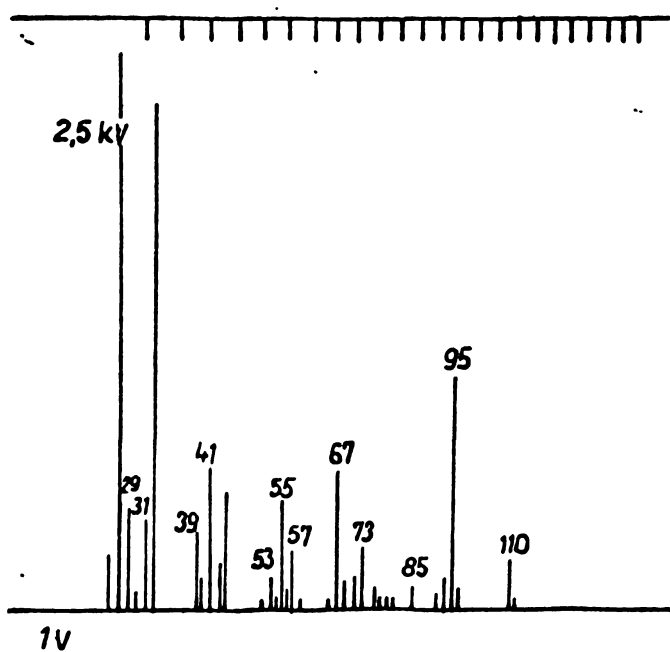
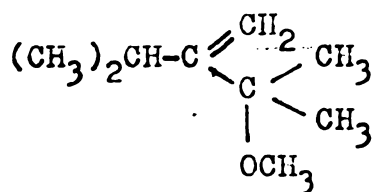


Fig. 23

Spectrul prezintă un peak molecular cu masa m/e 142, neobișnuit de intens. Peak-ul de la m/e 71 poate fi explicat atât prin formarea cationului neopentilic, respectiv a fragmentului rezidual cu același m/e. Singura structură susceptibilă de a da o astfel de scindare este aceea atribuită componentei K.

Componenta L



m/e	Fragmentul
142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (M)
127	M - 15 ( $\text{CH}_3$ )
110	M - 32 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ )
95	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2 \\  \parallel \\  (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C} \\    \\  \text{C}=\text{CH}_2 \\  \text{CH}_3  \end{array}  +  $
86	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{CH}=\text{O}^+-\text{CH}_3$
73	$\text{H}_3\text{C}-\text{O}^+=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
69	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}^+=\text{CH}_2$
43	$(\text{CH}_3)_2\text{C}^+\text{H}$
31	$\text{CH}_2=\text{O}^+-\text{H}$

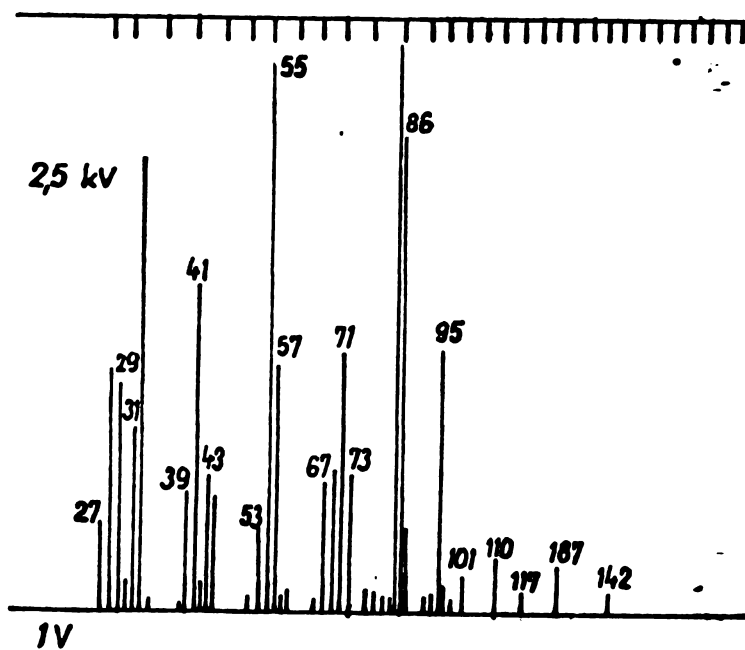
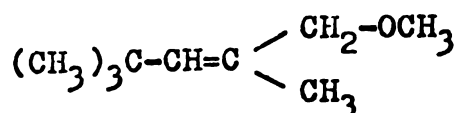


Fig. 24

Spectrul a prezentat cele mai multe peak-uri. Este posibil, însă, să existe în urme și o impuritate nedecelată de cromatograf. Se caracterizează de asemenea printr-un peak molecular intens. De altfel, din punct de vedere structural este asemănător cu K și deosebit de restul prin existența a două grupe voluminoase la un singur capăt al legăturii duble.



Componenta M



m/e	Fragmentul
142	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}$ (M)
127	M - 15 ( $\text{CH}_3$ )
111	M - 31 ( $\text{CH}_3\text{O}$ )
95	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}=\text{CH}_2$
85	$\overset{+}{\text{C}}\text{H}=\text{C} \begin{cases} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$
71	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$
57	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$
31	$\text{CH}_2=\overset{+}{\text{O}}-\text{H}$

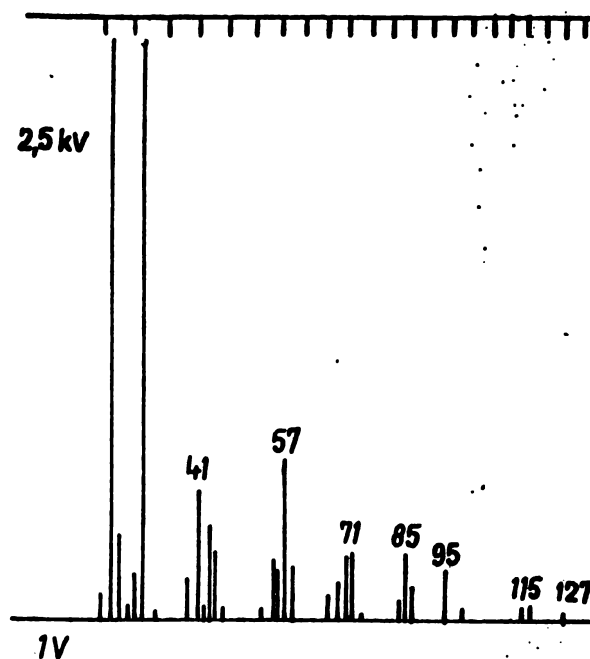


Fig. 25

Ionul cu m/e 71 se formează printr-o simplă transpoziție tautomeră în ionul molecular urmată de scindare. Aceasta din urmă este favorizată și de stabilitatea suplimentară pe care o conferă cationilor, radicalul tert-butil.

III. 2.3.1.2. Randamente de curent la oxidarea DIB

Electrolizele la potențial controlat, la scară preparativă, au condus la un amestec de produși de reacție, în marea lor majoritate rezultați prin substituție alilică și având masa moleculară 142. Interpretarea cantitativă s-a făcut pe baza cromatogramelor obținute din produsul de reacție, sau după distilarea metanolului.

Cromatogramele au fost obținute pe un cromatograf "Chromatron" GCHF 18.3-4. S-a lucrat pe coloane de 1 m lungime și 4 mm diametru, în sistem dual, ceea ce a permis utilizarea programării de temperatură. Coloanele au fost preparate identic având o umplu-

tură formată din fenil- și metil-siliconi (OV-7) depusă (5 %) pe Chromosorb W silanizat, 80 - 100 mesh. :

S-a utilizat un detector cu ionizare în flacără. Condițiile de lucru au fost:

- domeniul de temperatură: 60 - 280°C
- temperatura blocului de injecție: 260°C
- gradient de temperatură: 12°C/min.
- rezistența de intrare: 10<sup>8</sup>Ω
- sensibilitatea: 3,33
- domeniul de măsură: 1,9 mV
- cantitatea injectată: 3 μl
- presiunea gazului purtător în coloană la temperatura inițială: 0,4 at.
- viteza hîrtiei: 600 mm/h

Prin utilizarea programării de temperatură a fost posibilă o separare completă și eficientă a amestecului de reacție.

Fiecare peak cromatografic a fost identificat, așa cum s-a arătat, prin spectrometrie de masă, iar suprafața sa a fost corectată printr-un factor de corecție calculat cu formula uzuală în practica cromatografică

$$f = \frac{M_i}{n \cdot 12}$$

unde

$M_i$  - masa moleculară a unui component

$n$  - numărul de atomi de carbon din molecula respectivă care intră în calcul

Se iau cu valoare întreagă toți atomii de carbon care au cel puțin un atom de hidrogen legat, iar celelalte legături sînt cu alți atomi de carbon. Atomii de carbon cu un singur atom de

hidrogen legat și care au o legătură simplă cu un atom de oxigen, participă cu o pondere de 0,3 - 0,5. Atomii de carbon fără hidrogen, sau cei care au un atom de hidrogen, dar au și o dublă legătură cu un atom de oxigen sau alt heteroatom nu sînt luați în calcul.

In tabelul 5 se dau factorii de corecție pentru componentii care au fost luați în calcul.

Tabelul 5. Factorii de corecție utilizați la evaluarea cantitativă a cromatogramelor

Compo- nen- tul	MeOH	DIB	C	D	E	F	G	H	K, L, M, N, O, P, Q, R	
Fac- to- rul de co- rec- ție	2,67	1,55	1,9	1,94	1,88	1,92	1,88	1,97	1,92	1,69

Fiecare suprafață de peak (calculată prin metoda triunghiului) a fost corectată cu factorul calculat. Din raportul între suprafața corectată a unui peak și suma tuturor suprafețelor corectate rezultă cantitatea (în procent de greutate) din compusul respectiv.

Cunoscînd cantitatea de curent care a trecut prin celulă (cantitate determinată cu ajutorul integratorului) și considerînd că în procesul de oxidare are loc un transfer global de doi electroni, se poate ușor calcula randamentul de curent.

In tabelul 6 sînt redate randamentele de curent pentru produsele cu masa 142. Condițiile de lucru pentru fiecare electroliză la potențial controlat sînt detaliate în tabelul 8.

In figura 26 este prezentată cromatograma produsului de reacție pentru sinteza nr. 6, în care o parte din metanol a fost

îndepărtată la spălarea cu apă a produsului pentru îndepărtarea electrolitului suport.

Rezultatele sînt date în tabelul 7. Produsul obținut a cîntărit 45 g.

Tabelul 6. Randamente de curent în produși cu masa 142

Nr. elec-troli-ză	Cantitatea de curent C	Cantit. teor. de substanță g	Cantitatea rezultată g	%
1	22.890	16,84	10,1	60
2	30.100	22,15	13,8	62,5
3	30.058	22,15	10,6	48
4	32.163	23,66	15,6	66
5	42.100	30,98	13,9	45
6	54.051	39,76	26,65	67
7	36.150	26,6	18,4	69
8	42.000	31	22,9	74
9	36.840	27,1	27,1	80

Tabelul 7. Calculul compoziției produșilor de reacție din sinteza 6

Nr. pe cromatogr.	Compo-nenta	Supra-fața geom-e-trică	Facto-rul de corec-ție	Suprafăț-a corectată	Compoziția procentuală	Compoziția în greutate g
1	MeOH	162,4	2,67	433,6	15,59	7,02
2	DIB	231	1,55	358,0	12,87	5,85
3	C	30,45	1,9	57,85	2	0,9
4	E	219	1,88	411,72	14,81	6,75
5	G	128	1,88	240,64	8,66	3,9
6	H	193,8	1,88	364,34	13,1	5,9
7	I	218	1,97	429,46	15,45	6,9
8	J	24	1,92	46	1,65	0,7
9	K	144	1,69	243,36	8,75	3,9
10	L	62,4	1,69	105,45	3,8	1,7
11	M	9,5	1,69	16,05	0,57	0,25
12	N	9,75	1,69	16,47	0,57	0,25
13	O	33,8	1,69	57,12	2	0,9

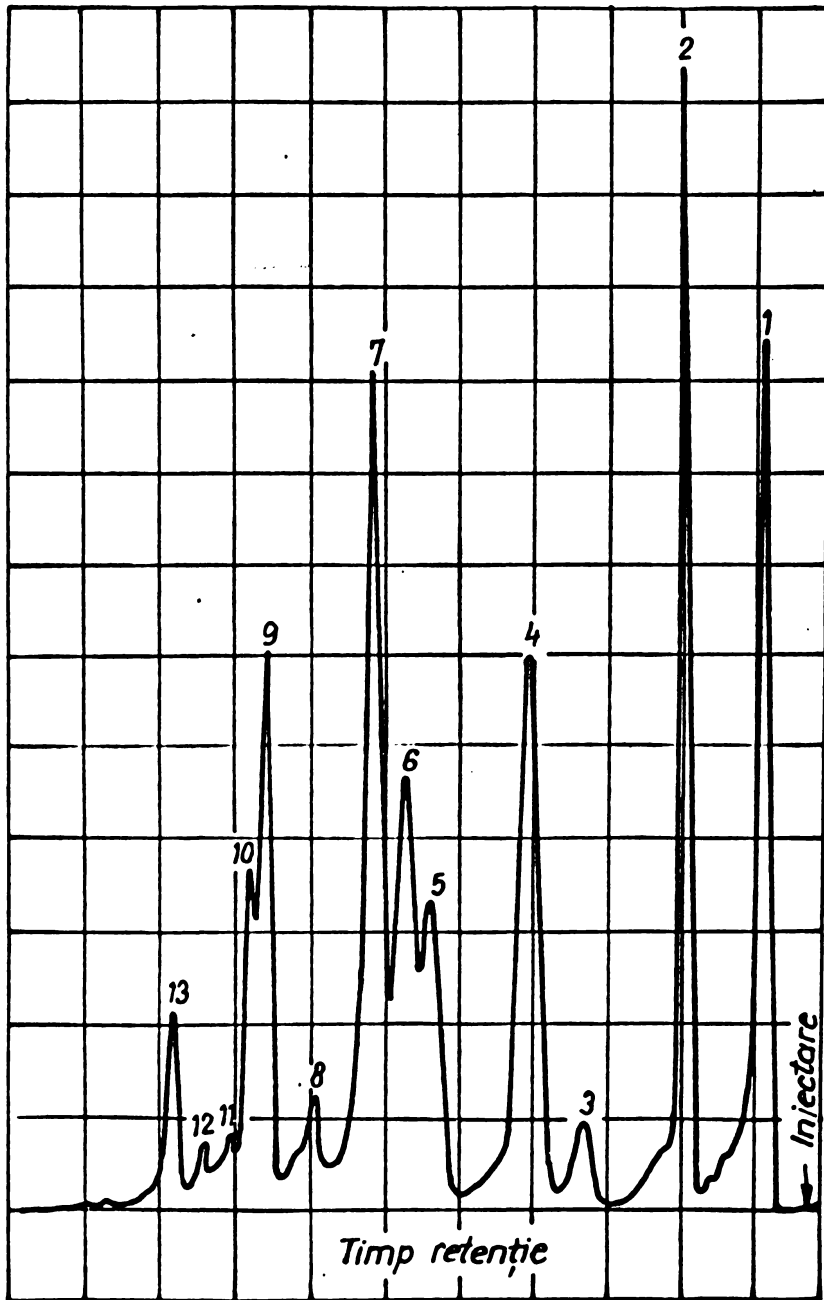


Fig. 26. Cromatograma pentru proba 6.

Tabelul 3. Parametrii de lucru la oxidarea anodică a DIB

Nr. exper.	Anod	Olefina	Cantit. g	Conc. mol/	Electrolit suport	Conc. mol/	Potential mV. vs. Ag/Ag <sup>+</sup> 0,01 M
1	Carbon	DIB 97% I 3% II	22,44	2	NaClO <sub>4</sub>	0,2	1200
2	Carbon	DIB 74,4% I 25,6% II	22,44	2	NaClO <sub>4</sub>	0,2	1200
3	Carbon	DIB 97% I 3% II	45	4	NaClO <sub>4</sub>	0,2	1200
4	Carbon	DIB 97% I 3% II	22,44	2	NaClO <sub>4</sub>	0,5	1200
5	Carbon	DIB 97% I 3% II	22,44	2	NaClO <sub>4</sub>	0,2	1400
6	Carbon	DIB 97% I 3% II	22,44	2	TsNET <sub>4</sub>	0,2	1500
7	Carbon	DIB 97% I 3% II	22,44	2	TsNET <sub>4</sub>	0,4	1500
8	PbO <sub>2</sub> /C	DIB 97% I 3% II	22,44	2	NaClO <sub>4</sub>	0,2	1100
9	PbO <sub>2</sub> /C	DIB 97% I 3% II	22,44	2	TsNET <sub>4</sub>	0,2	1200

Parametrii de lucru în cele două sisteme sînt prezentați în tabelul 8. Toate sintezele s-au făcut în metanol.

Concluziile imediate care se pot trage din studierea randamentelor în produși de substituție alilică cu masa moleculară 142, în funcție de condițiile de lucru, se referă în special la influența acestor parametri asupra procesului intrinsec de oxidare la suprafața electrodului.

O primă concluzie se referă la faptul că randamentele sînt practic aceleași, la utilizarea unor concentrații diferite de izomeri DIB.

Utilizarea unei concentrații duble de olefină (sinteza 3) a condus la un randament mult mai mic. Este vorba însă, de un rezultat aparent, deoarece o parte din olefină nu s-a solubilizat în metanol în timpul electrolizei, ceea ce a condus la un rezultat neconcludent.

Se observă că utilizarea unor concentrații mărite de electrolit suport,  $\text{NaClO}_4$  sau tosilat de tetraetilamoniu (sintezele 4 și 7) conduc la randamente mai bune, pledînd pentru implicarea electrolitului suport în procesul eterogen de la suprafața electrodului. Faptul că spectrele de produse la modificarea naturii electrolitului suport rămîn practic neschimbate, sugerează ideea că influența electrolitului suport se manifestă nu în procesul propriuzis de transfer de electron, ci în procesul complex de adsorbție a solventului (în cazul nostru participant și la reacție) și, eventual, a olefinei. O remarcă în plus pentru faptul că în condiții similare, electrolizele preparative cu tosilat de tetraetilamoniu s-au desfășurat la potențiale mult mai pozitive, ceea ce ar credita ideea că existența unor molecule mari în stratul Helmholtz interior modifică procesul de depolarizare a electrodului.

Materialul electrodului are un rol deosebit atât asupra potențialului de lucru cât și asupra selectivității procesului, cele mai bune rezultate fiind obținute pe bioxid de plumb după pe carbon.

De altfel, analizele gaz-cromatografice cuplate cu spectroscopie de masă au scos în evidență rolul condițiilor de lucru asupra punerii diversilor izomeri în produsul de reacție, acționând deci și asupra intermediarilor care suferă izomerizarea.

O parte din curent s-a consumat pe produși care, în etape chimice ulterioare transformărilor propriu-zise de sarcină, au reacționat în apropierea electrodului transformându-se în produși dimerizați sau oligomerizați.

O altă parte din intermediarii formați prin oxidarea anodică a metanolului s-au consumat pentru formarea de formaldehidă. În soluțiile obținute după electroliză s-au putut pune în evidență, prin metode polarografice uzuale, cantități până la 3 % de formaldehidă, existând însă posibilitatea ca o parte din aceasta să fi părăsit sistemul în timpul electrolizelor, datorită tensiunii de vapori destul de mari.

### III. 2.3.2. Oxidarea anodică a stirenului

S-a lucrat cu stiren proaspăt distilat, de puritate cromatografică, în instalația descrisă.

Analiza produselor s-a făcut pe cromatograful cuplat cu spectrometru de masă tip Perkin-Elmer.

În figura 27 este prezentată cromatograma obținută în condiții similare celor descrise la DIB, pe o coloană capilară de 50 m. S-a lucrat însă cu programare de temperatură de la 150 la 280°C cu un gradient de temperatură de 10°/min.



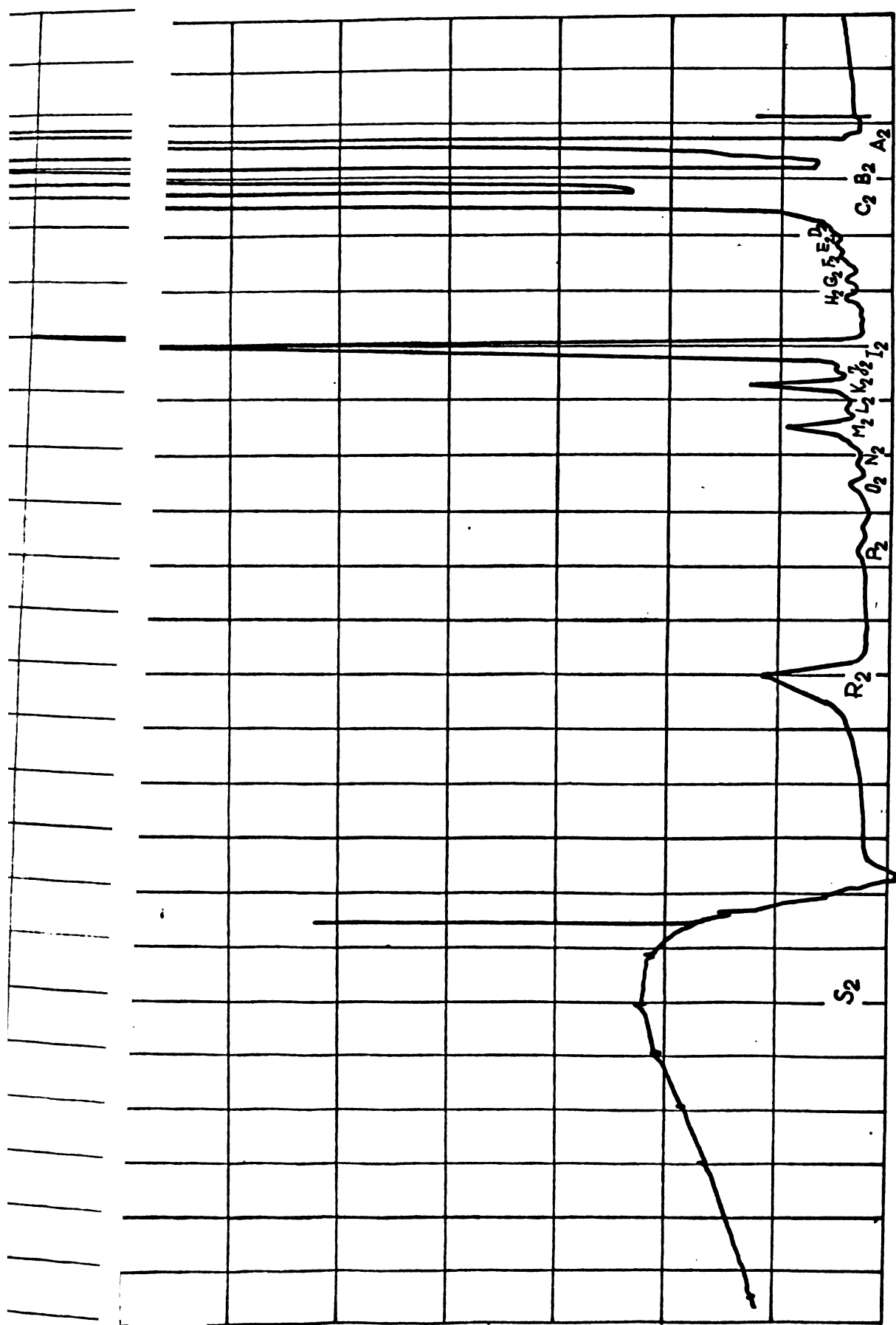


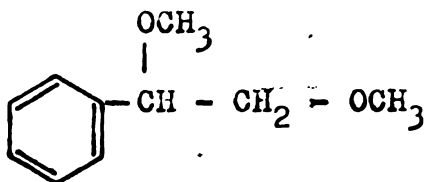
Fig. 27. Cromatograma produsului de reacție de la oxidarea stirenului în metanol

III. 2.3.2.1. Identificarea produsilor de oxidare

Componenta A<sub>2</sub> a fost identificată ca dietileter rămas de la prelucrarea produsului de oxidare.

Componenta B<sub>2</sub> a fost ușor identificată ca stiren nereacționat.

Componenta C<sub>2</sub> (fig. 28)



m/e	Fragmentul
166	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (M)
135	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sup>+</sup> CH-CH <sub>2</sub> -OCH <sub>3</sub>
121	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sup>+</sup> CH-OCH <sub>3</sub>
105	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sup>+</sup> C=O
91	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> <i>metil</i>
77	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>

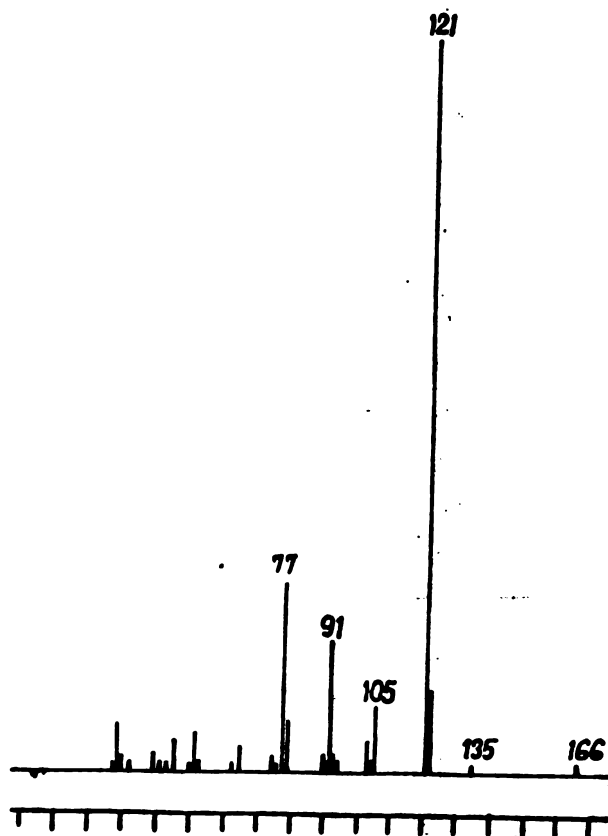


Fig. 28

Masele ionilor cu m/e = 121, m/e = 105 și m/e = 91 au fost măsurate și la înaltă rezoluție. Compararea valorilor măsurate cu cele calculate pentru compoziția presupusă confirmă cu certitudine formulele atribuite, așa cum reiese din tabelul 9

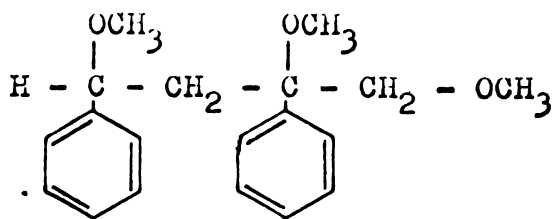
Tablul 9. Determinarea formulelor brute din  
din compararea masei exact măsurată cu cea  
calculată.

Peak-ul de la m/e	Masa exactă măsurată	Masa calculată	Formula
121	121,065336	121,064851	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O
105	105,033288	105,034037	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O
91	91,0548	91,054773	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub>

Intensitatea redusă a peak-ului molecular explică prin  
stabilitatea deosebită a ionului rezultat la eliminarea unui frag-  
ment cu m/e = 45, adică a unui rest CH<sub>3</sub> - O - CH<sub>2</sub> când se formează  
ionul C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - <sup>+</sup>CH - OCH<sub>3</sub> stabil. Se observă că acest ion este stabi-  
lizat atât prin grupa -OCH<sub>3</sub> cât și datorită nucleului benzenic.

Cantitatea foarte mică din componentii D<sub>2</sub>, E<sub>2</sub>, F<sub>2</sub>, G<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>  
nu a permis efectuarea unor spectre de masă.

Componenta I<sub>2</sub> (fig. 29)



m/e	Fragmentul
300	C <sub>19</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> (M)
269	M - 31 (CH <sub>3</sub> O)
238	M - 2 x 31 (CH <sub>3</sub> O)
193	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> - <sup>+</sup> CH - CH = CH - C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
179	H <sub>3</sub> C - O-CH <sub>2</sub> - C(OCH <sub>3</sub> ) - <sup>+</sup> CH <sub>2</sub>   C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

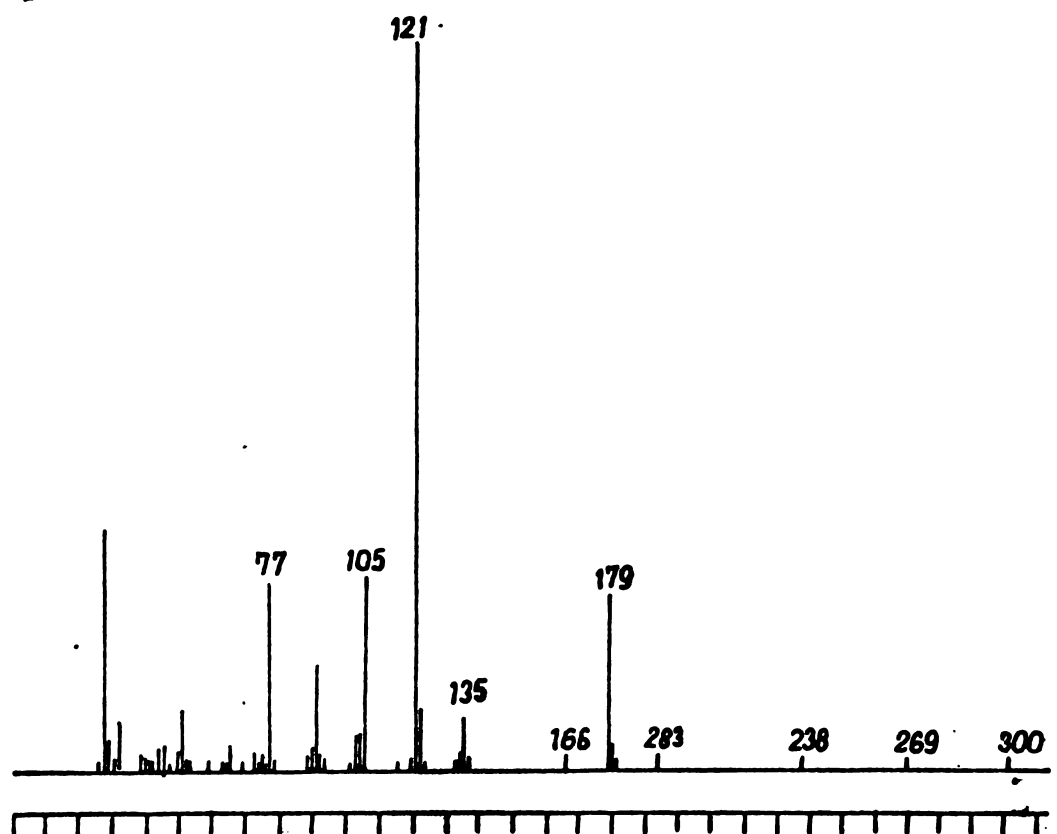


Fig. 29

Pentru peak-urile cu  $m/e$  166, 135, 121, 105, 91 și 77 este variabilă interpretarea de la componenta  $C_2$ .

Formula moleculară  $C_{19}H_{24}O_3$  corespunde unui produs trime-toxidat al unui schelet distirenic. Este însă mai dificil să se stabilească structura certă a sa. O serie de argumente pledează însă pentru structura propusă. Faptul că există un set de frag-mente ionice identice cu cele de la componenta  $C_2$  ( $m/e = 166, 135, 121, 105, 91$  și  $77$ ) cu aproximativ aceleași raporturi de intensi-tate este semnificativ. Aceasta pledează pentru existența unui schelet molecular care conține un fragment identic cu structura lui  $C_2$ . Diferența de 45 unități  $m/e$  dintre peak-urile 238 și 193 corespunde unui fragment  $CH_3OCH_2$ .

Cel mai intens peak se găsește la  $m/e = 121$ , ca și în cazul

componentei C<sub>2</sub>, în acord cu stabilitatea deosebită a ionului

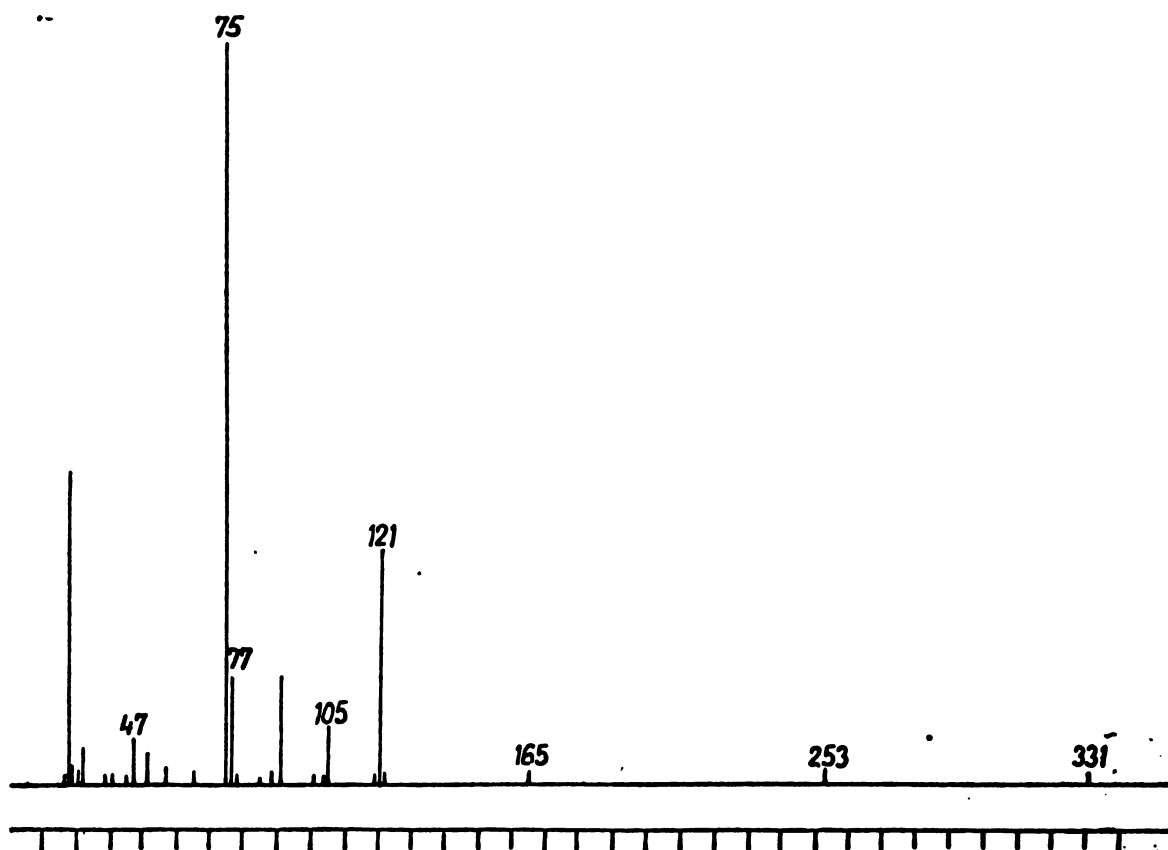
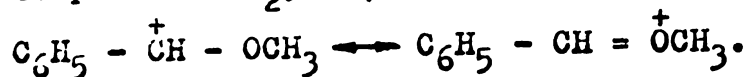
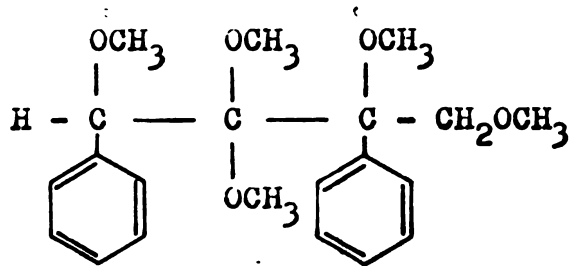


Fig. 30

Componenta K<sub>2</sub> (fig. 30)

Prezintă un spectru cu peak-uri caracteristice la m/e = 238, 135, 121 (foarte intens), precum și la m/e = 91, 89, 77 și 83. Existența a numeroase peak-uri mici se datorește probabil prezenței unor impurități pe lângă o componentă care, după toate probabilitățile, este un omolog metoxilic al componentei I<sub>2</sub>.

Componenta M<sub>2</sub> (fig. 31)



m/e	Fragmentul
360	C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> O <sub>5</sub> (M)
331	M - 29 (CHO)
253	M - 107 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OCH <sub>3</sub> )
165	(OCH <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> C(CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> )C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
121, 105, 91 și 77	- vezi C <sub>2</sub> și I <sub>2</sub>
75	H <sub>3</sub> CO - <sup>+</sup> CH - OCH <sub>3</sub>

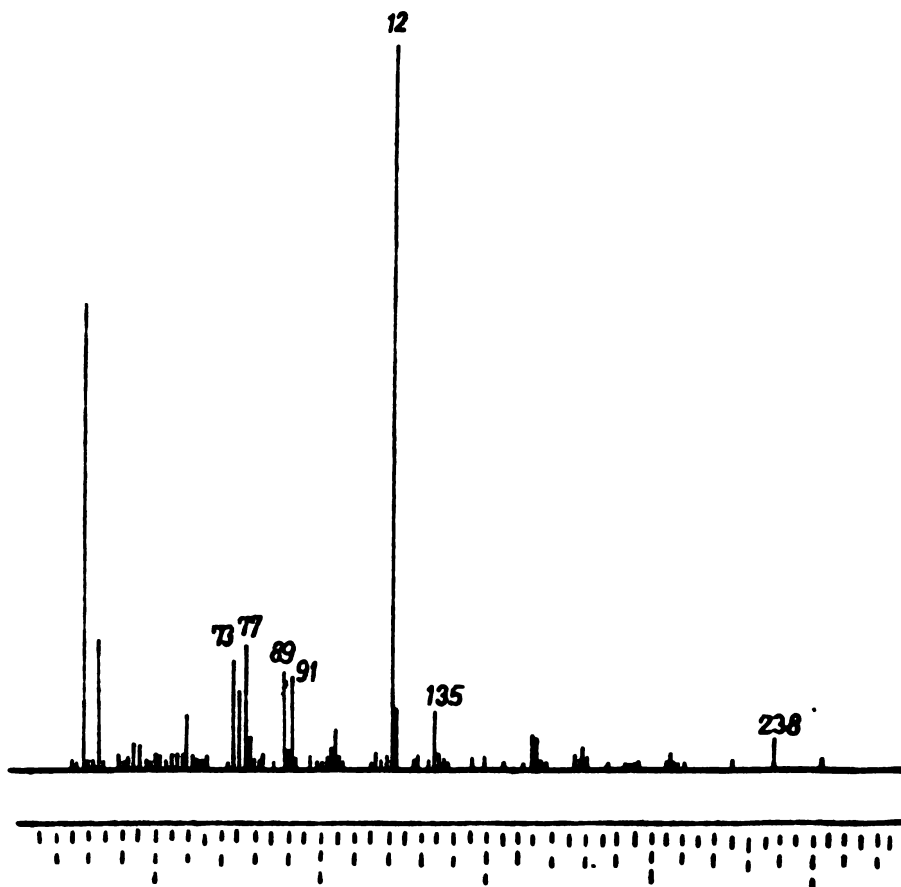
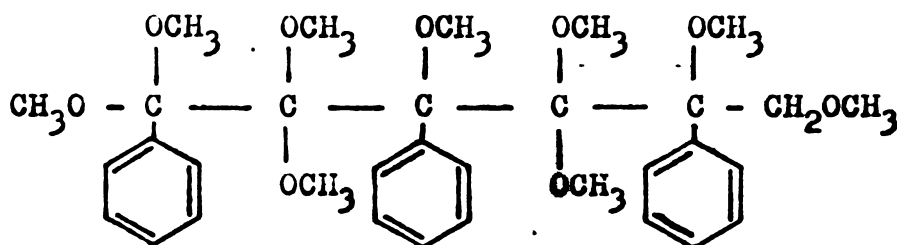


Fig. 31

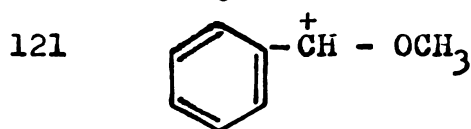
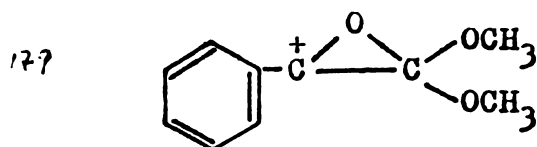
Peak-ul cel mai intens se găsește la  $m/e = 75$ . Ionul  $\text{CH}_3\text{O} - \overset{+}{\text{C}}\text{H} - \text{OCH}_3$  se caracterizează, într-adevăr, printr-o stabilitate deosebită datorită efectului  $+M$  al grupelor metoxi care micșorează sarcina pozitivă de la atomul de C central. Formarea acestui ion e compatibilă cu o structură în care două grupe metoxi se găsesc în poziție geminală. Fragmentul cu  $m/e = 165$  și cele succesive la 121, 105, 91 și 77 concordă cu un fragment similar componentei  $C_2$ , adică cu etilbenzen  $\alpha, \beta$  dimetoxilat.

Formarea unui fragment anisilic are loc, probabil, printr-o transpoziție a grupei  $\text{OCH}_3$  la nucleul fenilic.

Componenta  $R_2$  (fig. 32)



$m/e$	Fragmentul
534	$\text{C}_{33}\text{H}_{44}\text{O}_9$ (M)
333	$\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\overset{+}{\text{C}}(\text{OCH}_3)_2$



Componenta  $R_2$  ar corespunde, așadar, unui schelet tris-stireninic nona-metoxilat. Spectrul de masă nu permite mai multe precizări.

Componenta  $S_2$  este după toate probabilitățile, un amestec de oligomeri stirenici polimetoxilați.

Se poate afirma, în concluzie, că analiza gaz-cromatogra-

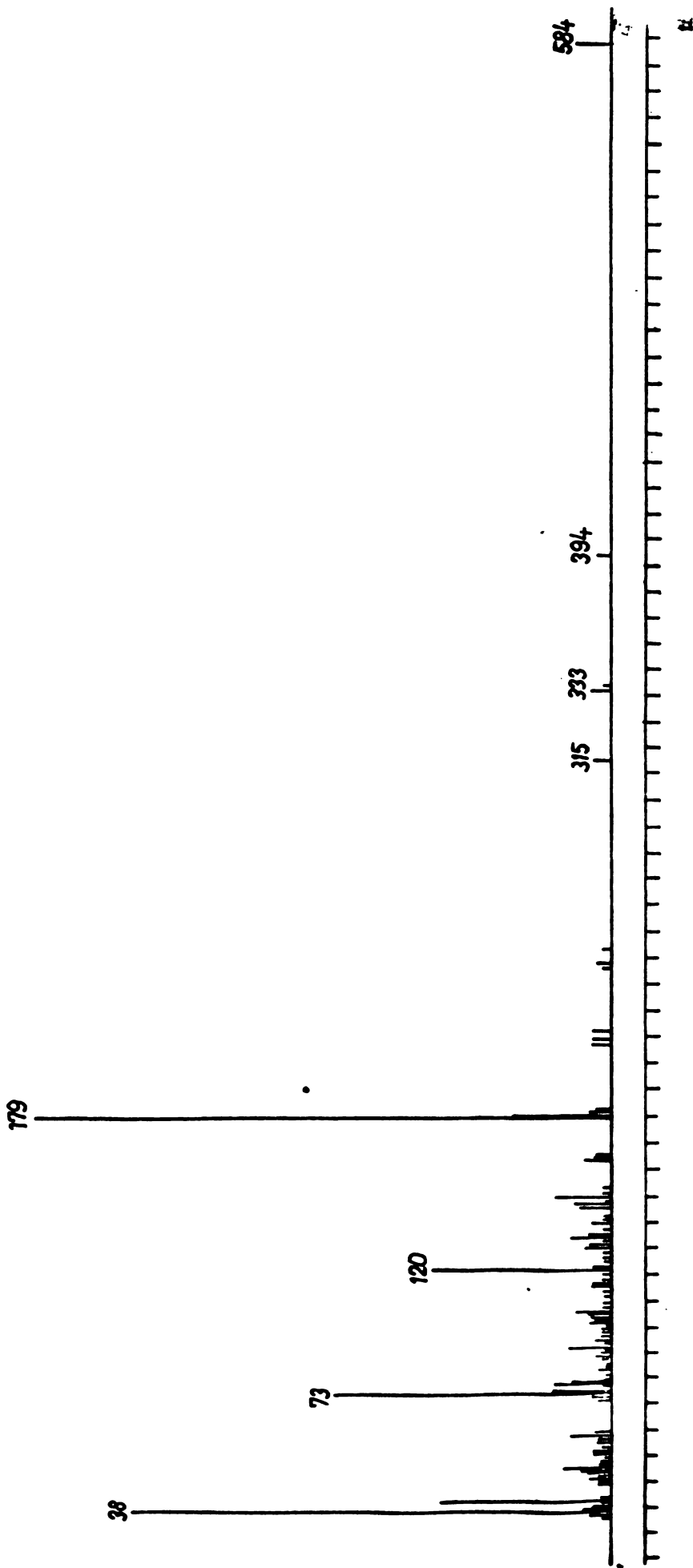


FIG. 32



fică evidențiază patru grupe de componente. Spectrul de masă al acestora relevă că este vorba de produșii de metoxilare ai scheletului mono-, bis-, tris-, respectiv oligo-etilbenzenic.

### III. 3. Concluzii

Analiza rezultatelor obținute prin electrolyzele la potențial constant ale diizobutilenei și stirenului conduce la câteva concluzii:

1.- Oxidarea anodică a olefinelor are un caracter puternic ireversibil. Voltamogramele ciclice înregistrate au indicat absența oricăror intermediari stabili, reductibili.

2.- Caracterul ireversibil atât de marcant pledează nu atât pentru cauze cinctice, cât mai ales pentru existența unei reacții chimice ireversibile ce succede reacția de transfer de sarcină.

3.- Curbele de polarizare preliminare au scos în evidență influența marcantă a materialului anodic asupra procesului de electrolyză. Astfel, la utilizarea platinei ca material anodic s-a constatat o accentuare sensibilă a polarizării odată cu adăugarea unei olefine (DIB sau stiren), în timp ce la utilizarea titanului platinat, grafitului sau  $PbO_2/C$  ca material anodic, se observă un puternic efect de depolarizare, la adăugarea aceluiași olefine.

4.- Accentuarea polarizării la adăugarea unei olefine, în cazul anodului de platină, comportare diferită de a celorlalte materiale și în special de a titanului platinat, poate fi explicată dacă se acceptă blocarea suprafeței electrodului prin chemosorbția olefinelor, o chemosorbție dezactivantă conducând la inhibarea procesului de oxidare ce avea loc anterior pe electrod.

5.- Diferența marcantă de comportare a platinei masive față

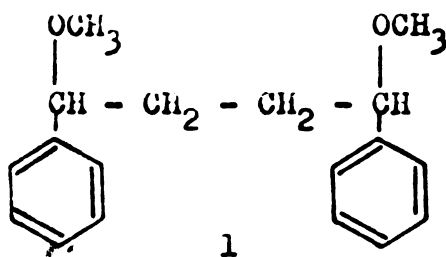
de electrozii de titan platinat, remarcată la curbele de polarizare, este în concordanță cu datele din literatură [116] care menționează deosebiri similare și în cadrul altor procese de electrod.

6.- Oxidările anodice ale DIB în metanol, la potențial controlat, la scară preparativă, au condus la un amestec de produși de reacție, în mare majoritate rezultați prin substituție alilică și avînd masa moleculară 142. Interpretarea cantitativă s-a făcut pe baza cromatogramelor, fiecare peak cromatografic fiind apoi identificat prin spectrometrie de masă. De menționat că aceștia reprezintă produși complet noi, nedescrși în literatură.

7.- Oxidările ~~de~~ stirenului în metanol, la potențial controlat, la scară preparativă, au condus la patru grupe de componenți. Spectrele de masă au pus în evidență faptul că sînt produși de metoxilare ai scheletului mono-, bis-, tris- și oligo-etilbenzenic.

De remarcat că s-au constatat deosebiri foarte mari față de spectrul de produse menționat în literatură [80].

Astfel, în literatură [82] se menționează obținerea unor dimeri de tipul I, în timp ce din analiza spectrelor de masă s-au identificat compușii I<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> care sînt polimetoxilați.



8.- În cazul oxidărilor anodice ale DIB în metanol, s-a studiat influența parametrilor de lucru asupra randamentului de curent și a spectrului de produse de substituție alilică. În acest sens a fost studiată dependența acestora de materialul anodic

(carbon și  $PbO_2/C$ ), de concentrația olefinei, a naturii și concentrației electrolitului suport și a valorii potențialului anodic de lucru.

9.- Se constată o mare influență a naturii anodului asupra randamentului de curent, care este sensibil mai mare în cazul anozilor de  $PbO_2/C$ , decât pe grafit.

10.- Se evidențiază o creștere a randamentului de curent cu creșterea concentrației electrolitului suport.

11.- Condițiile diferite de lucru s-au manifestat și asupra ponderii diversilor izomeri în produsul de reacție, acționând deci și asupra intermediarului care suferă izomerizarea, așa cum s-a putut remarca prin analiza gaz-cromatografică cuplată cu spectrometrie de masă.

12.- Structura produsilor de oxidare anodică arată limpede participarea solventului (metanol) în reacțiile de electrod.

#### Cap. IV. STUDIUL CINETIC AL OXIDĂRII ANODICE A OLEFINELOR

Electrolizele preparative au reprezentat o primă etapă în investigarea proceselor de electrod care au loc la oxidarea olefinelor în metanol. Ele au permis aprecieri primare asupra influenței materialului electrodului și a naturii și concentrației electrolitului-suport asupra rezultatelor oxidării. Pentru stabilirea unui tablou cât mai complet care să cuprindă aprecieri asupra mecanismului de oxidare au fost necesare studii cinetice ale căror rezultate coroborate cu rezultatele electrolizelor preparative au permis formarea unei imagini asupra proceselor intime de la suprafața electrodului.

Masa moleculară de valoare identică (142) pentru principalii produși de oxidare ai diizobutilenei în metanol, totalizând pînă la 85 % din totalul produselor, structura lor precum și a produșilor de oxidare a stirenului în metanol, sugerează ideea că ei derivă de la produși intermediari comuni. Dacă formarea acestor produși intermediari este și etapa determinantă de viteză, ceea ce pare verosimil din punct de vedere electrochimic, dependența curentului de electroliză de parametrii de lucru ar putea da informații cu privire la cinetica și mecanismul oxidării anodice a olefinelor.

Un studiu cinetic al reacției primare de electrod a fost cu atât mai tentant cu cît mecanismul oxidării anodice a olefinelor este mult controversat în literatura de specialitate.

##### IV. 1. Comportarea olefinelor la oxidare anodică directă

Așa cum s-a arătat în capitolul II, diverse grupuri de cercetare sînt preocupate de oxidarea electrochimică a olefinelor, în vederea „funcționalizării” lor, a obținerii unor derivați funcționali greu (sau deloc) accesibili pe căile clasice.

Din punct de vedere al ușurinței cu care reacționează pe electrod -exprimată cantitativ prin potențialul de semi-undă-olefinele au fost clasificate în trei categorii: puternic activate, mediu activate și neactivate în concordanță cu potențialele lor anodice, potențiale determinate în același solvent: acetonitril.

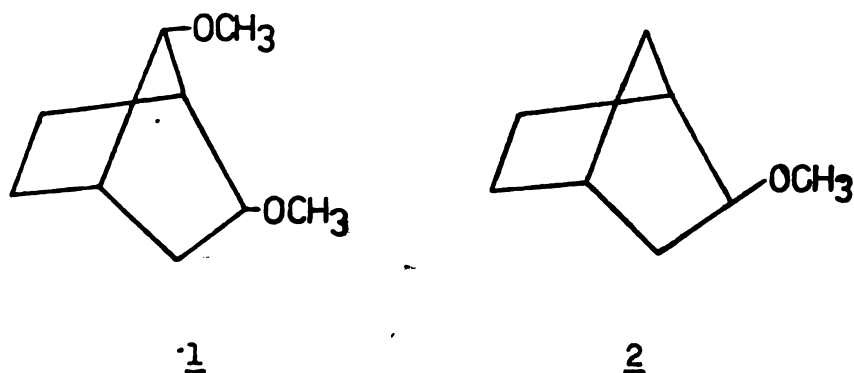
Olefinele puternic activate și cele mediu activate posedă substituenți respingători de electroni (grupe eterice, alifaticе, aromatice) care prin efecte inductive sau mezomere descreșc energia orbitalului molecular ocupat superior al olefinei și astfel facilitează atacul anodic asupra dublei legături alifaticе. Desigur, diferențele nu sînt nete; ele se apreciază după potențialele de semi-undă ale olefinelor, măsurate în acetonitril, pe electrod de platină, față de un electrod saturat de calomel. După acest criteriu, propena cu  $E_{1/2} = 2,4$  V este neactivată, în timp ce 1,3-butadiena, stirenul, etil-vinil-eterul și  $\alpha$ -metil-stirenul cu valori ale lui  $E_{1/2}$  în jur de 1,9 V sînt considerate mediu activate. 4,4'-Dimetoxi-stilbenul care prezintă paliere la 0,9 V și 1,5 V este considerat puternic activat. De remarcat că pentru olefinele puternic activate este caracteristică apariția a două unde separate de un electron, prima avînd caracter reversibil, iar cea de a doua ireversibil [79, 80].

Analiza lucrărilor apărute conduce la concluzia că numai în foarte puține cazuri oxidările anodice sînt procese foarte selectivе, în general obținîndu-se amestecuri de produși monomeri, dimeri sau oligomeri. Cercetările sînt orientate pe două direcții principale: una de funcționalizare (introducerea unor grupe funcționale în molecula olefinei) prin substituții alilice și, a doua de funcționalizare cuplată cu procese de dimerizare sau tri-

merizare.

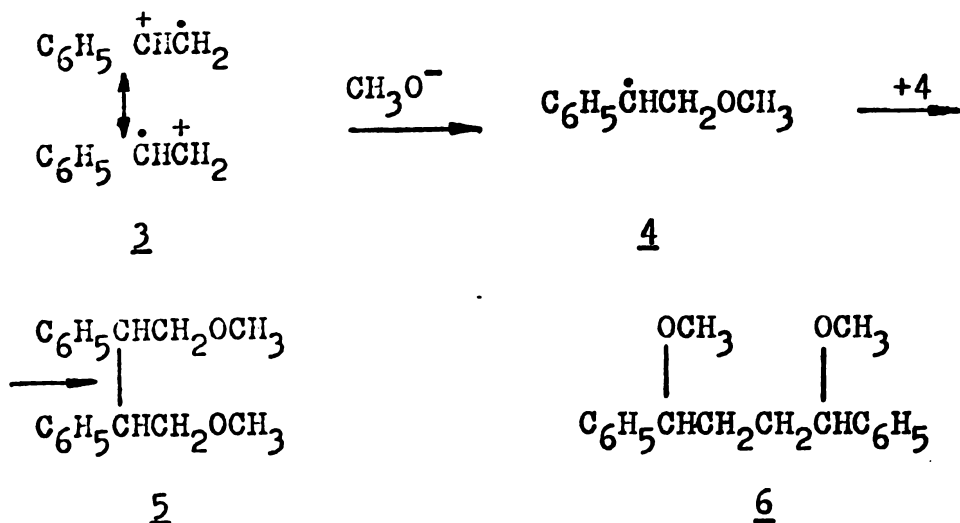
In ansamblu, se poate afirma că, deși sînt preocupări mai vechi și destul de susținute nu s-a ajuns încă la o concluzie certă asupra mecanismului de reacție și la o cunoaștere detaliată a influenței diverșilor parametri de lucru asupra rezultatelor procesului de oxidare.

Așa, de exemplu s-a demonstrat [49] că metoxilarea electrochimică a norbornenei conduce la produsul 1 și la exo-metoxibiciclo(2.2.1)heptan-2. Nu se formează deloc cis-2,3-dimetoxibiciclo(2.2.1)heptan.

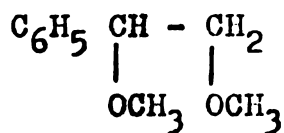


Mecanismul propus presupune un atac al radicalului metoxi la olefină, urmat de electrooxidare ulterioară. O rută implicînd radical-cationul norbornenei ar putea însă să explice, la fel de bine, formarea produsilor.

Metoxilarea stirenului ar putea conduce la formarea de meso-1,4-dimetoxi-2,3-difenilbutan-5, fără să apară 1,4-dimetoxi-1,4-difenilbutan-6. Apariția lui 5 sugerează că viteza de reacție a radical-cationului 3 cu solventul este mai mare decît viteza de dimerizare. Produsul 5 rezultă din intermediarul radicalic stabilizat benzilic 4 [81].



Alți autori [82] susțin însă formarea produsului dimetoxilat monomer 7 precum și a produsului 6.

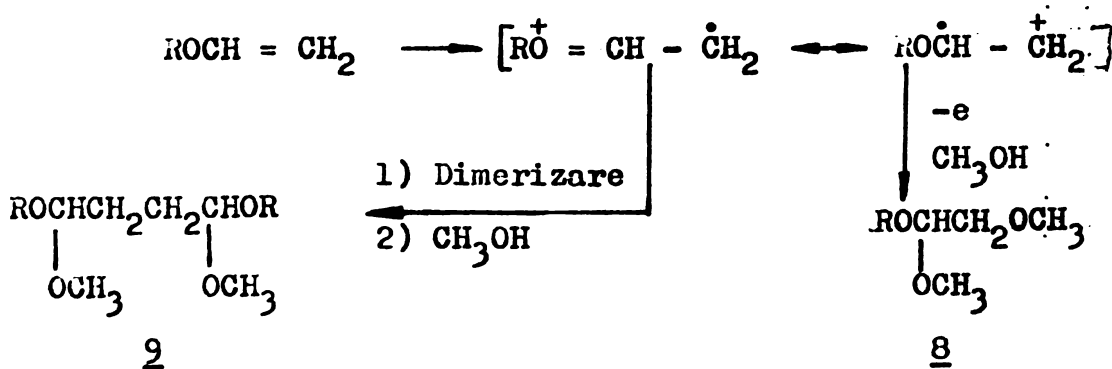


7

Substituțiile alilice constituie de asemenea subiectul unor controverse referitoare la mecanismul de reacție. Unii autori susțin că atacul preferențial la poziția alilică necesită utilizarea unor electroliți suport cu anioni de tipul nitrat, perchlorat sau p-toluensulfonat. Aceștia s-ar descărca electrochimic trecând în radicali care apoi ar scoate atomi de hidrogen din poziția alilică a olefinelor [50, 51]. Se susține însă și o rută care presupune transformarea olefinei în radical-cation sau în cation (printr-un mecanism ECE) urmată de solvoliza acestora [83].

Belleau și Au-Young [52] și Schäfer [53] au descris metoxilarea electrochimică a eterilor vinilici pe electrozi de platină și carbon. Rezultă două produse de metoxilare 8 și 9. Alegerea materialului are un pronunțat efect asupra raporturilor lor. Dimerul 9 care derivă probabil din cuplarea radicalică.

este favorizat pe Pt.



Rezultă, aşadar, că procesul oxidării anodice directe a olefinelor este destul de complex și încă nelămurit, ca, de altfel, și influența parametrilor de lucru asupra produselor de reacție.

#### IV. 2. Rezultate experimentale

##### IV. 2.1. Studii de voltametrie ciclică

Încercările preliminare au scos în evidență comportarea puternic ireversibilă a olefinelor studiate. Sistemele electrochimice ireversibile pot să apară fie din cauza unui transfer de sarcină lent (necesitând o energie de activare mare), fie din cauza unei reacții chimice ireversibile ce are loc ulterior transferului de sarcină, cauze care determină un dezechilibru în valorile concentrațiilor de reactanți de la suprafața electrodului. În primul caz, distincția dintre „reversibil” și „ireversibil” este numai de ordin cinetic, mai logică fiind, de fapt, denumirea de „rapid” și „lent”. În cel de al doilea caz, sistemul este ireversibil din cauza consumării intermediarului rezultat ca urmare a procesului de transfer de sarcină.

S-au utilizat celula din figura 6, un generator de impulsuri triunghiulare GSTP 3, un potențostat PRT-20-2X și un oscilograf Tektronix B 5030, într-un montaj potențostatic schematizat



în figura 33.

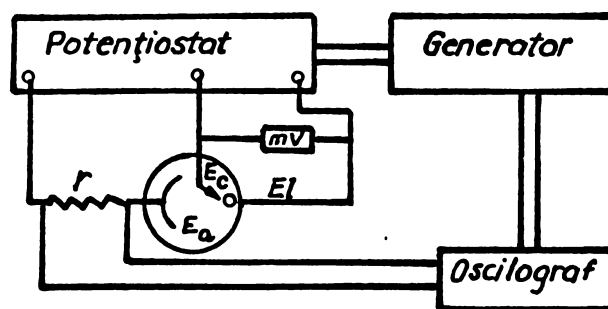


Fig. 33. Montaj potențiostatic pentru voltametrie ciclică

Din figura 34 în care este prezentată o voltamogramă ciclică înregistrată prin fotografiere de pe ecranul oscilografului cu două canale Tektronix B 5030, se observă că la circa 0,8 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0,01 M, apare un peak pe curba anodică, neavând nici un corespondent pe curba catodică. Pe curba catodică se observă doar un peak puțin precizat în jurul potențialului de 0 V, peak datorat reducerii protonului rezultat în timpul oxidării.

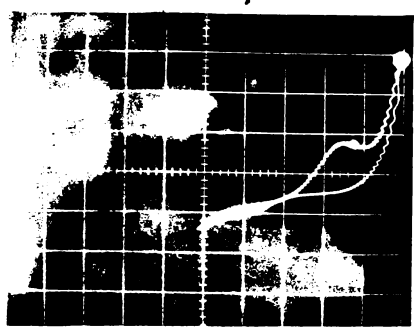


Fig. 34. Voltamogramă ciclică pentru o soluție  $3 \cdot 10^{-3}$  M/l DIB în metanol și  $\text{NaClO}_4$  ( $10^{-1}$  M/l). Viteza de baleiaj 100 V/sec. Domeniu de potențial 0-1,5 V vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  0,01 M

Peak-ul anodic nu a suferit modificări, într-un domeniu larg de viteze de baleiaj, rămânând cu aceeași formă aplatizată, greu de apreciat cantitativ. Se știe însă, că pentru un proces controlat prin difuziune, există o relație liniară între curentul

de peak și rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj. Faptul că în cazul nostru această corelare nu se respectă, sugerează existența unei alte etape limitative în procesul global de oxidare.

Deoarece nu există nici o evidență că un ion de carboniu s-ar reduce înaintea hidrogenului chiar dacă ar fi stabil, voltametrica ciclică nu poate aduce, în această situație nici un element clarificator în ceea ce privește stabilitatea ionilor de carboniu în medii neapoase.

#### IV. 2.2. Determinarea unor mărimi cinetice

##### IV. 2.2.1. Tehnica experimentală

Pentru studiile cinetice s-au utilizat celula din figura 5, potențiostatul PRT-20-2X, pilotul tip Servovit, precum și înregistratorul SPL-2 B (prevăzut cu sertarele TI 20 G și TILG 100), într-un montaj potențiostatic similar celui din figura 1.

Utilizarea acestui montaj, în care celula electrostatică se găsește în bucla de reacție negativă (figura 35) a ridicat unele probleme deosebite, cu atât mai mult cu cât potențiostatul PRT-20-2X se caracterizează prin timpi de răspuns extrem de mici.

Din practica de laborator am constatat că, în cazul utilizării unor soluții cu conductivitate scăzută, este necesar a-l feri de oscilații. Pentru situațiile în care domeniul potențiostatului (în ceea ce privește viteza de răspuns) a fost depășit, s-a procedat la introducerea unei mici capacități ( $\approx 10\text{pF}$ ) între bornele electrodului de lucru și ale celui de referință.

Pentru utilizarea optimă a potențiostatului sînt de remarcat cîteva observații referitoare la montajul folosit:

- inducția conductorilor electrici trebuie menținută cît mai mică prin utilizarea unor contacte de diametru mare și a unor conexiuni cu fire groase;

- cuplajul capacitiv trebuie redus prin utilizarea unor soluții cu conductivitate ridicată și a unor capilare Luggin cu orificii mari;

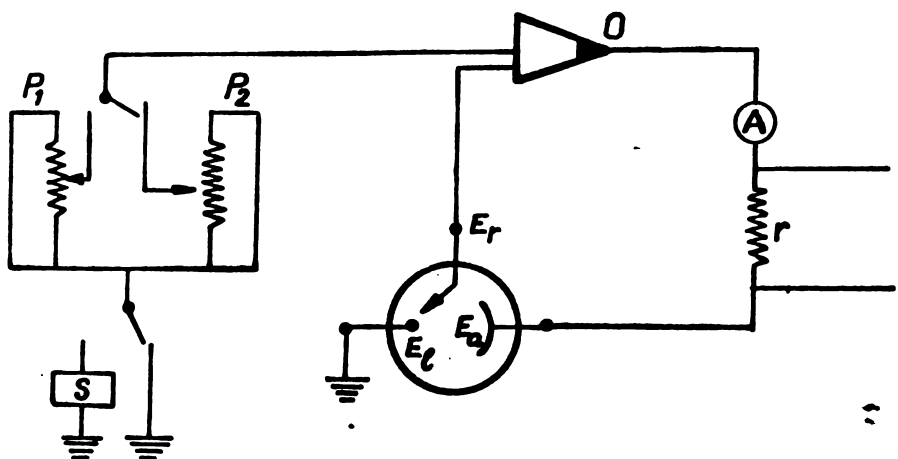


Fig. 35. Amplasarea elementelor exterioare într-un sistem potențiostatic.

-capacitanța interelectrozi trebuie adusă la minim prin utilizarea unor electrozi de referință de rezistență mică, de exemplu electrozi metal-ion metalic ( $Ag/Ag^+$ ).

La utilizarea unui ansamblu pentru înregistrări X-Y (înregistrator sau oscilograf) sînt de menționat, de asemenea, următoarele:

- rezistența  $r$ , figura 35, este utilizată pentru a da un semnal de tensiune care corespunde curentului ce trece prin celulă, fiind astfel posibilă conectarea la un înregistrator sau osciloscop;

- ampermetrul și rezistența sînt plasate întotdeauna pe partea contraelectrodului, astfel încît acestea să nu introducă erori în controlul potențialului electrodului de lucru;

- de menționat că nici un echipament electric legat la rezistența  $r$  nu trebuie să fie pus la pămînt.

IV. 2.2.2. Oxidarea DIB în sistemul acetonitril-  
perclorat de sodiu

Așa cum s-a menționat anterior, oxidarea diizobutilenei nu a fost studiată pînă în prezent. Oxidarea în acetonitril a fost făcută în special pentru determinarea potențialului de semi-undă al olefinei, dar și pentru a servi ca referință în studiul oxidării olefinelor în metanol.

Se știe că acetonitrilul uscat are un potențial anodic limită determinat de electrolitul suport, solventul în sine fiind foarte rezistent la oxidare [117]. La utilizarea percloratului de sodiu sau litiu această limită este de + 2,5 V față de electrodul saturat de calomel. Aceasta este rațiunea utilizării sale în majoritatea determinărilor de potențiale de semi-undă pentru substanțe organice mai greu oxidabile.

Pentru determinări s-a utilizat acetonitril purificat după metodele descrise anterior. Pentru a reduce cantitatea de apă din sistemul acetonitril-perclorat de sodiu sub cca.  $2 \cdot 10^{-4}$  M s-a mai procedat la o eliminare electrochimică a apei din sistem după o metodă cunoscută [118]: În celulă s-a introdus un electrod de platină care a fost menținut la + 2,1 V vs.  $Ag/Ag^+ 10^{-2}$  M/l. Pentru eliminarea  $H^+$  format s-a trecut la o a doua electroliză la potențial controlat la - 0,3 V.

S-a studiat oxidarea diizobutilenei și, respectiv, a stirenului pe electrozi de platină, titan platinat, carbon și bioxid de plumb depus pe carbon.

Viteza de baleiaj a potențialului a fost de 1100 mV/min., valoare la care s-au obținut curbe reproductibile.

În figura 36 sînt redată curbele de polarizare obținute la diverse concentrații de olefină pe electrod de platină.

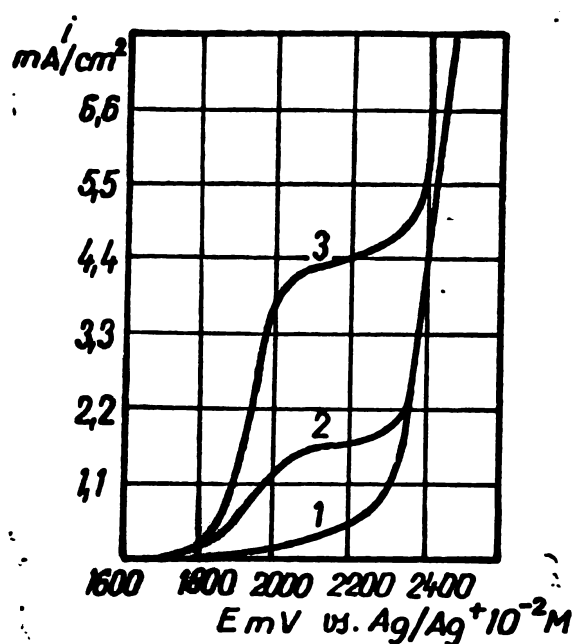


Fig. 36. Curbe de polarizare înregistrate la oxidarea DIB în sistemul acetonitril +  $NaClO_4$  ( $10^{-1}$  M/l ) pe electrod de platină.  
Curba 1: solvent + electrolit suport;  
Curba 2: +  $0,88 \cdot 10^{-3}$  M/l DIB;  
Curba 3: +  $1,35 \cdot 10^{-3}$  M/l DIB.

Pe ceilalți electrozi s-au obținut curbe cu alură asemănătoare, dar deplasate pe axa potențialelor (figura 37 pentru electrod de carbon și figura 38 pentru electrod de  $PbO_2$ /carbon).

Curbele de polarizare obținute s-au caracterizat prin pa-liere distincte, în special la concentrații de olefină cuprinse între  $10^{-3}$  și  $10^{-2}$  M/l .

Pentru determinarea potențialului de semi-undă și a valorii coeficientului de transfer de sarcină, s-a reprezentat grafic  $\ln(i_d - i)/i$  vs. E. Metoda este uzuală în literatură [80, 119]. După Reilley și Murray [85], pentru reacțiile ireversibile este valabilă relația:

$$\ln \frac{i_d - i}{i} = - \frac{(1 - \alpha) \eta}{RT} (E - E_{1/2})$$

unde  $i_d$  este densitatea de curent limită,  $n$  este numărul de electroni transferați în etapa determinantă de viteză,  $\alpha$  este coeficientul de transfer, restul simbolurilor avînd semnificațiile cunoscute.

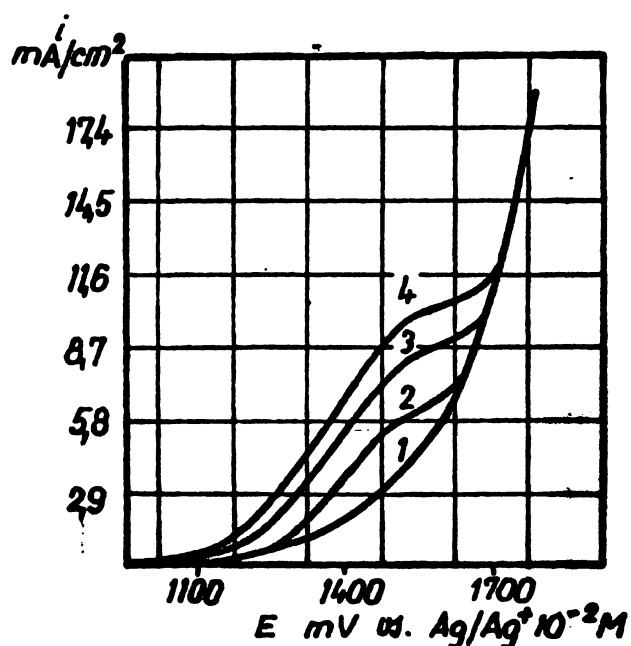


Fig. 37. Curbe de polarizare înregistrate la oxidarea DIB în sistemul acetonitril +  $\text{NaClO}_4$  ( $10^{-1}$  M/l ) pe electrod de carbon. Curba 1: solvent + electrolit-suport; Curba 2: +  $0,88 \cdot 10^{-3}$  M/l ; Curba 3: +  $1,35 \cdot 10^{-3}$  M/l ; Curba 4: +  $5,5 \cdot 10^{-3}$  M/l .

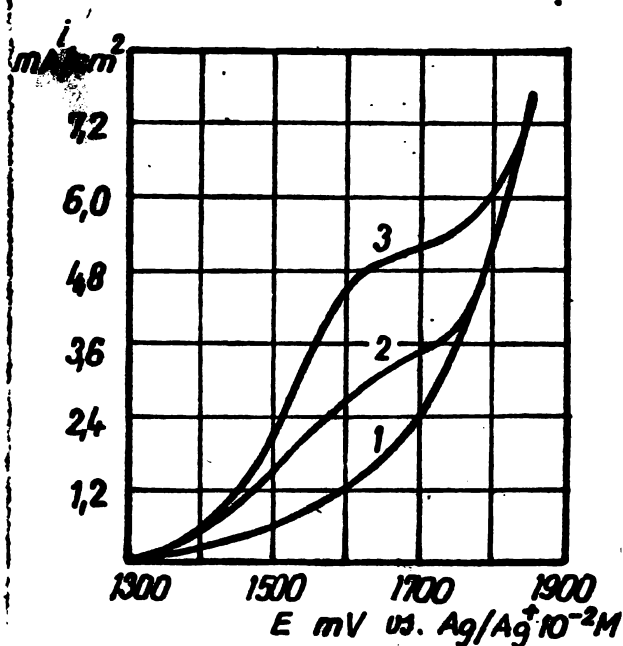


Fig. 38. Curbe de polarizare înregistrate la oxidarea DIB în sistemul acetonitril +  $\text{NaClO}_4$  ( $10^{-1}$  M/l ), pe electrod de  $\text{PbO}_2$ /carbon. Curba 1: solvent + electrolit-suport; Curba 2: +  $0,88 \cdot 10^{-3}$  M/l ; Curba 3: +  $1,35 \cdot 10^{-3}$  M/l ;

S-au obținut drepte (figura 39) pentru toți electrozii testați, ale căror ecuații sînt:

1.  $\ln(i_d - i)/i = - 0,008 E + 16,907$  ;  $r = 0,999$
2.  $\ln(i_d - i)/i = - 0,0082 E + 16,179$  ;  $r = 0,999$
3.  $\ln(i_d - i)/i = - 0,0095 E + 15,460$  ;  $r = 0,998$
4.  $\ln(i_d - i)/i = - 0,0069 E + 12,795$  ;  $r = 0,997$

unde  $r$  este coeficientul de corelare.

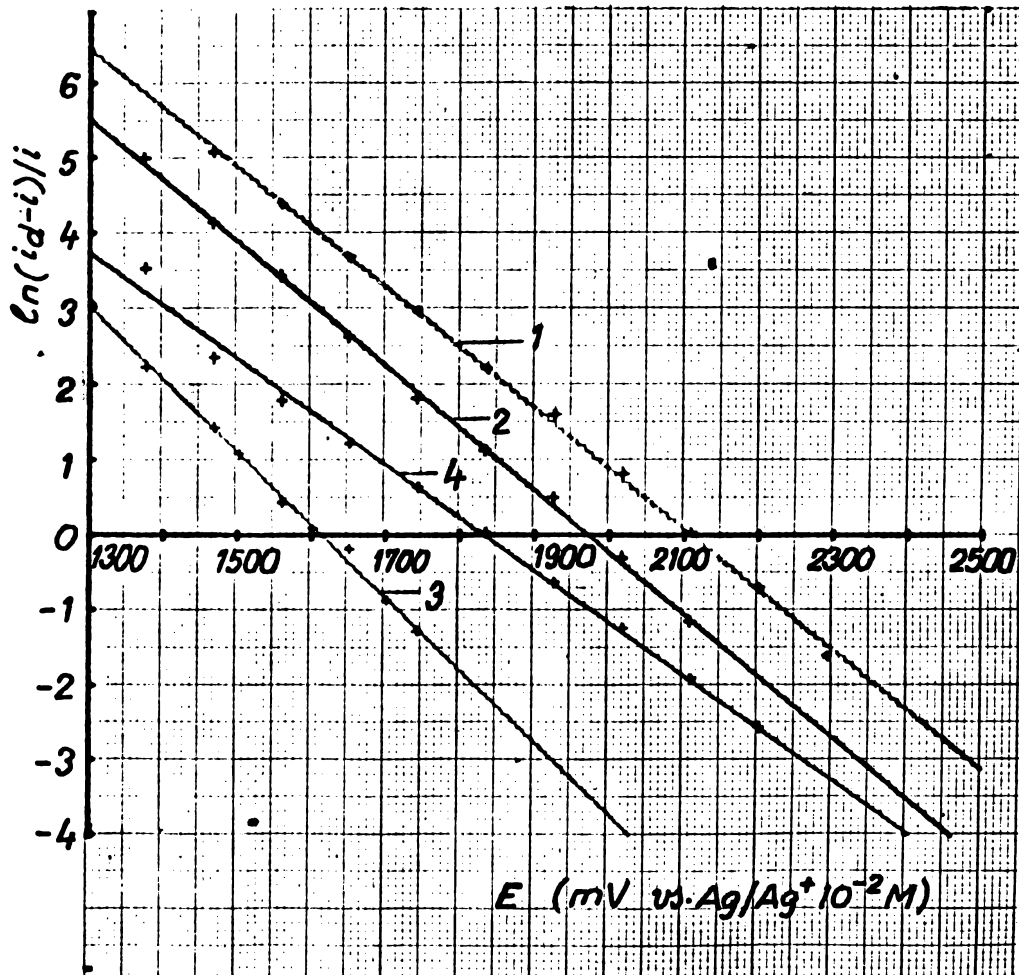


Fig. 39. Corelarea  $\ln(i_d - i)/i$  vs.  $E$  pentru DIB în sistemul acetonitril- $\text{NaClO}_4$ , pe diverși electrozi. Concentrația DIB =  $0,83 \cdot 10^{-3}$  M/l . 1- electrod de platină; 2- electrod de titan platinat; 3- electrod de carbon; 4- electrod de  $\text{PbO}_2$ /carbon.

Panta dreptelor a fost calculată luînd în considerare potențialele în milivolți, pentru calculul lui  $\alpha$  fiind necesar să se transforme în volți.

În domeniul de transfer de sarcină pur, s-au reprezentat dreptele Tafel din a căror pantă au fost calculate valorile co-

coeficienților de transfer, valori concordante cu cele determinate prin metoda Reilley și Murray. În figurile 40, 41, 42, și 43 sînt redată reprezentările Tafel pe cei patru electrozi, la diverse concentrații de olefină.

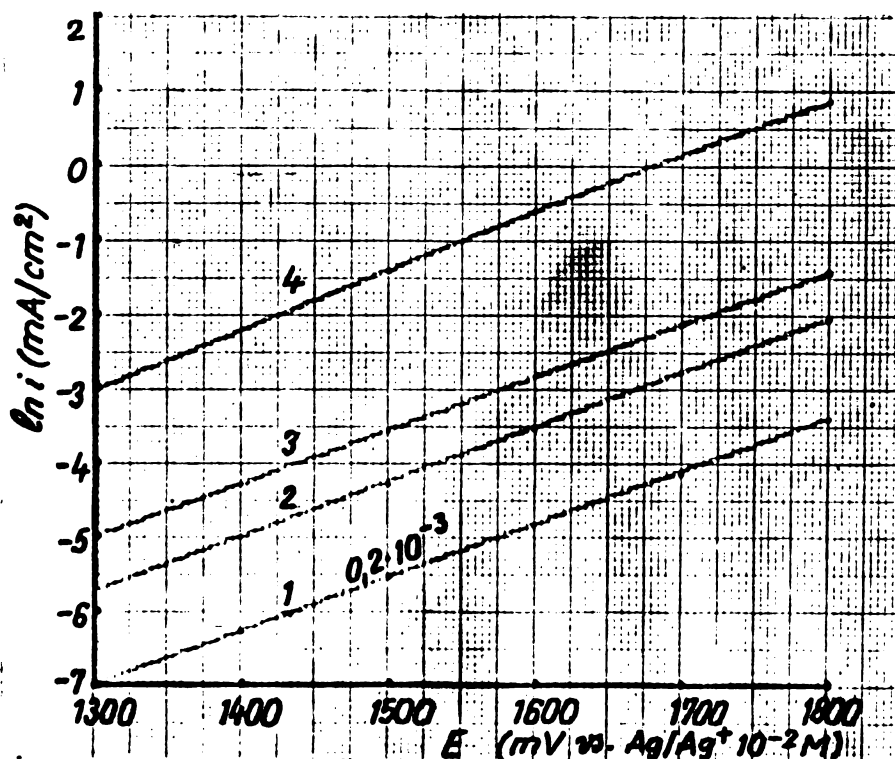


Fig. 40. Reprezentări Tafel pentru oxidarea DIB în sistemul acetonitril- $\text{NaClO}_4$  pe platină pentru diverse concentrații de olefină: 1.  $0,2 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 2.  $0,88 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 3.  $1,8 \cdot 10^{-3}$  M/l .

Pentru calculul lui  $\alpha$  s-au utilizat următoarele valori ale constantelor:

$$R = 8,314 \text{ V.Coul.grd}^{-1}$$

$$T = 298 \text{ grd K}$$

$$F = 96.500 \text{ Coul}$$

Acești coeficienți de transfer ca, de altfel, și potențialele de semi-undă, prin faptul că se referă la un proces complex, cu un mecanism care presupune fie mai multe etape de transfer de sarcină, fie o etapă premergătoare de adsorbție, nu au o



semnificație fizică perfect definită. De aceea se utilizează termenul de coeficienți „aparenți”.

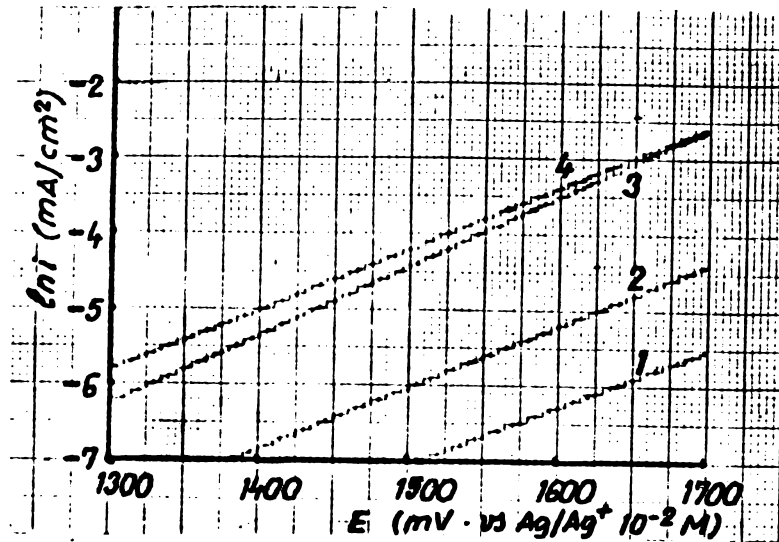


Fig. 41. Reprezentare Tafel pentru oxidarea DIB în sistemul acetonitril- $\text{NaClO}_4$  pe electrod de titan platinat. Concentrația DIB: 1.  $0,2 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 2.  $1,8 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 3.  $1,1 \cdot 10^{-2}$  M/l ; 4.  $3 \cdot 10^{-2}$  M/l .

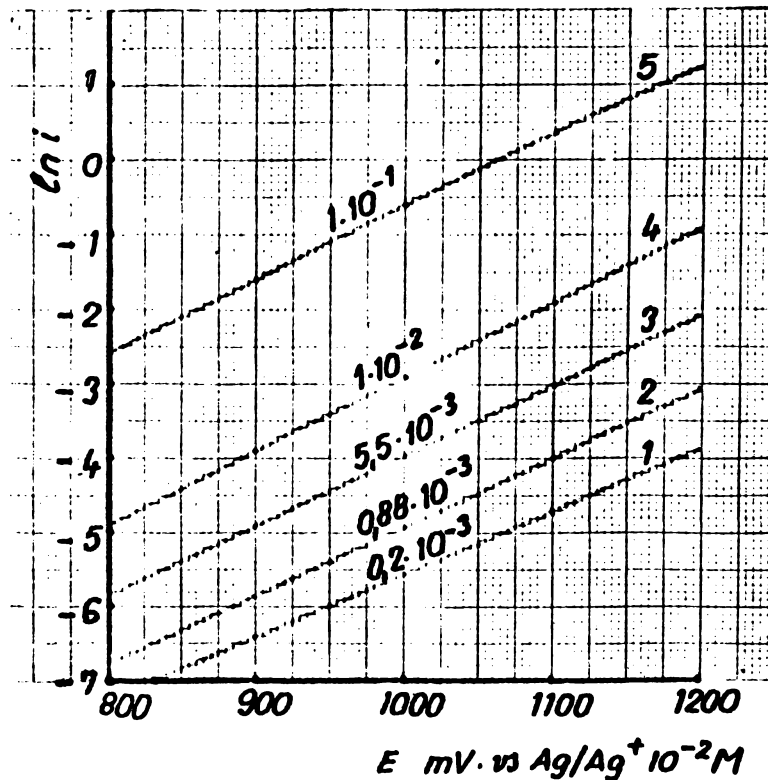


Fig. 42. Reprezentare Tafel pentru oxidarea DIB în sistemul acetonitril- $\text{NaClO}_4$  ( $10^{-1}$  M) pe electrod de grafit. Concentrația DIB: 1.  $0,2 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 2.  $0,88 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 3.  $5,5 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 4.  $1 \cdot 10^{-2}$  M/l ; 5.  $1 \cdot 10^{-1}$  M/l .

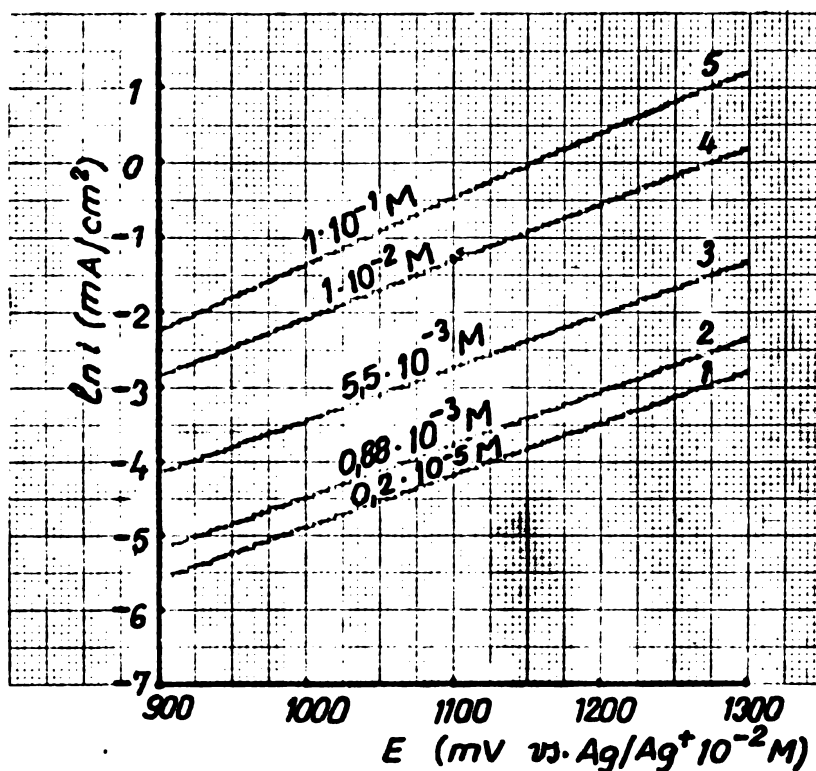


Fig. 43. Reprezentare Tafel pentru oxidarea DIB în sistemul acetnitril- $\text{NaClO}_4$  pe electrod de bioxid de plumb depus pe grafit. Concentrația DIB:  
 1.  $0,2 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 2.  $0,88 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 3.  $5,5 \cdot 10^{-3}$  M/l ;  
 4.  $1 \cdot 10^{-2}$  M/l ; 5.  $1 \cdot 10^{-1}$  M/l .

Reprezentarea dreptelor Tafel pentru concentrații diferite de olefină, permite calcularea unei alte mărimi cinetice, ordinul de reacție electrochimic  $\nu$  în raport cu olefina.

$$\nu = \left( \frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_{\text{olef. E, } C_{\text{MeOH}}}} \right)$$

În figurile 44, 45, 46 și 47 sînt prezentate familii de drepte  $\ln i$  vs.  $\ln C$ , la diverse potențiale de electrozi de platină, titan platinat, carbon, respectiv bioxid de plumb depus pe carbon.

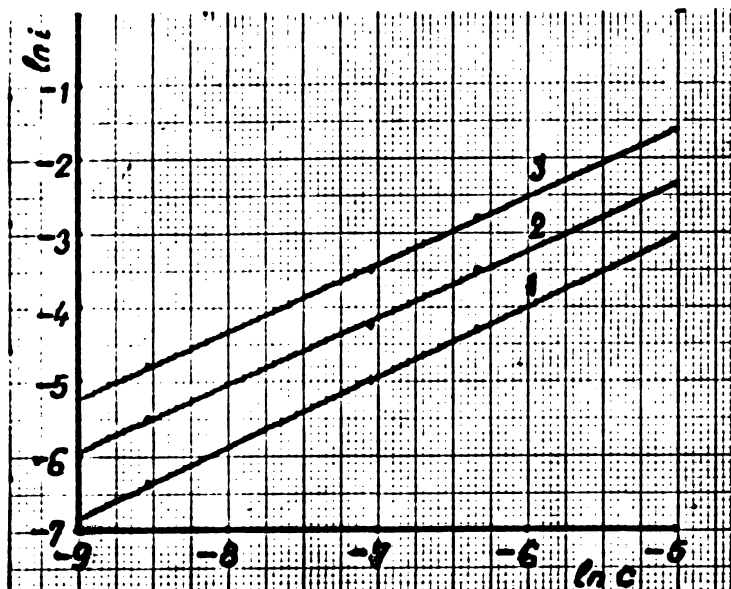


Fig. 44. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $\ln C$  pentru DIB, la diverse potențiale de electrod (pe electrod de platină). 1.  $E = 1400$  mV; 2.  $E = 1500$  mV; 3.  $E = 1600$  mV.

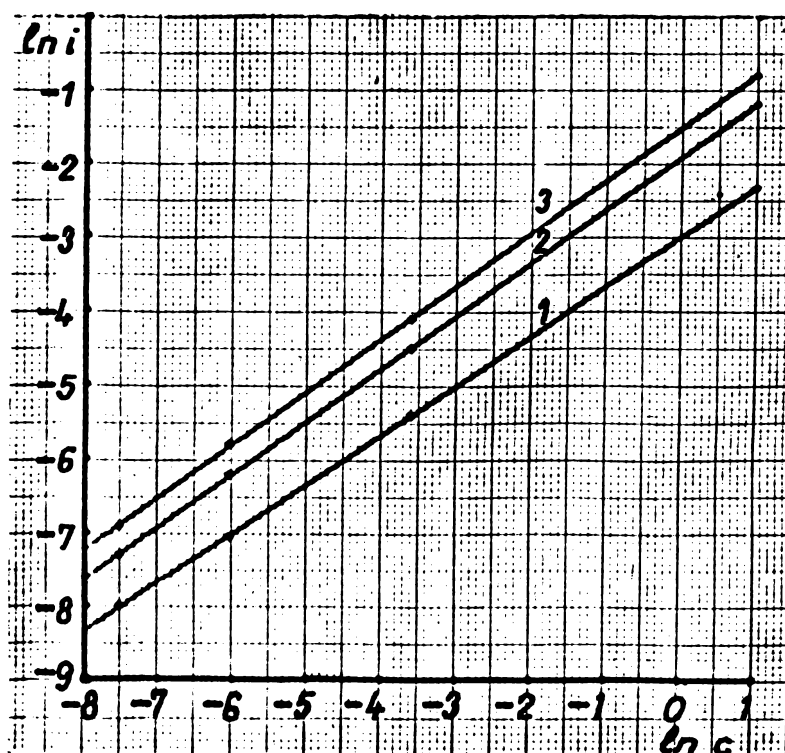


Fig. 45. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $\ln C$  pentru DIB, la diverse potențiale de electrod (pe electrod de titan platinat). 1.  $E = 1500$  mV; 2.  $E = 1600$  mV; 3.  $E = 1650$  mV.

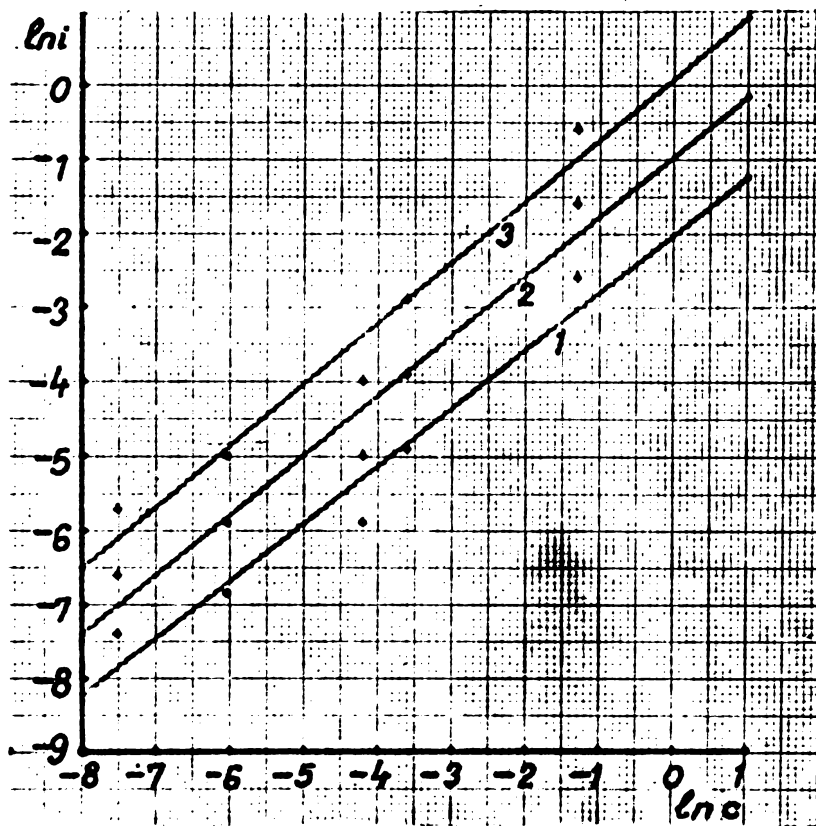


Fig. 46. Reprezentări  $\ln i$ , vs.  $\ln C$  pentru DIB la diverse potențiale de electrod (pe electrod de carbon). 1.  $E = 900$  mV; 2.  $E = 1000$  mV; 3.  $E = 1100$  mV.

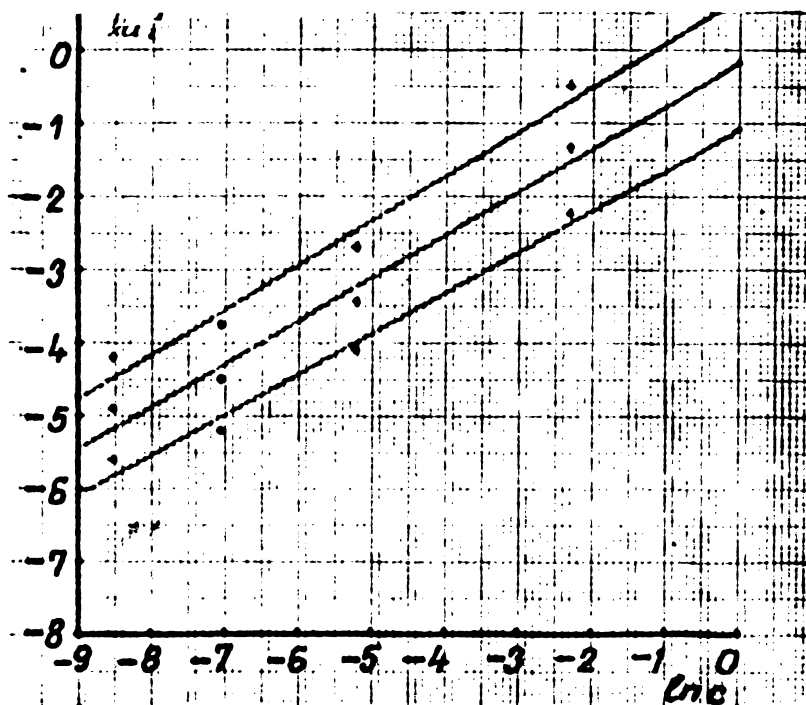


Fig. 47. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $\ln C$  pentru DIB la diverse potențiale de electrod (pe electrod de  $PbO_2/C$ ). 1.  $E = 900$  mV; 2.  $E = 1000$  mV; 3.  $E = 1100$  mV.

Tabelul 10

Solvent	Electrod	Electrolit suport	Conc. electrolit suport	Conc. DIB	$E_{1/2}$	$i_d$	$\alpha$	$\beta$
MeCN	Platină							
	Supr. = 0,88 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	1.10 <sup>-1</sup> M/l	0,88.10 <sup>-3</sup>	2100	1,8	0,18	0,64
MeCN	Titan							
	platinat Supr. = 0,170 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	1.10 <sup>-1</sup> M/l	0,88.10 <sup>-3</sup>	1975	1,9	0,19	0,71
MeCN	Carbon							
	Supr. = 0,173 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	1.10 <sup>-1</sup> M/l	0,88.10 <sup>-3</sup>	1610	2,2	0,21	0,82
MeCN	PbO <sub>2</sub> /C							
	Supr. = 0,410 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	1.10 <sup>-1</sup> M/l	0,88.10 <sup>-3</sup>	1840	4,2	0,18	0,88

În tabelul 10 sînt prezentate valorile obținute pe diverși electrozi pentru potențialele de semi-undă, densitățile de curent limită, coeficienții de transfer de sarcină, precum și ordinele de reacție în raport cu olefina.

Se observă că olefinle se oxidează la potențiale foarte diferite în funcție de natura electrodului. Astfel, în timp ce pe platină  $E_{1/2} = 2100$ , pe electrozi de carbon ajunge la  $E_{1/2} = 1610$ , ceea ce demonstrează implicarea electrozilor în procesul de oxidare. Se pare că pe platină are loc o chemosorbție dissociativă, ceea ce conduce la o dezactivare a acesteia și implicit la deplasarea potențialului de semi-undă spre valori mai pozitive. Procesul de adsorbție pe platină este susținut și de valoarea 0,64 a ordinului de reacție în raport cu olefina. Un ordin de reacție fracționat, tinzînd spre zero, pledează categoric pentru un fenomen de adsorbție, astfel încît procesul de oxidare, tinde să devină independent de concentrația olefinei în soluție. Faptul că ordinul de reacție crește net de la platină la bioxid de plumb după ce pe carbon este un argument pentru o adsorbție din ce în ce mai mică a olefinei pe acești electrozi. Asupra acestor aspecte vom mai reveni.

Densitățile de curent pe cei patru electrozi sînt apropiate, cu excepția bioxidului de plumb, dar ele nu pot servi ca bază pentru unele concluzii, deoarece nu se cunoaște suprafața specifică exactă a electrozilor, definitorie pentru un proces eterogen.

#### IV. 2.2.3. Oxidarea stirenului în sistemul acetoni-tril-perclorat de sodiu

Oxidarea stirenului în diverși solvenți aprotici a mai fost studiată [30] atât pe electrozi de platină cît și pe elec-

trozi de carbon. Nu s-a înregistrat comportarea electrozilor de titan platinat și bioxid de plumb depus pe carbon.

Sistemul de lucru a fost similar celui anterior.

În continuare se prezintă o serie de curbe de polarizare (figura 48) obținute pe electrodul de titan platinat.

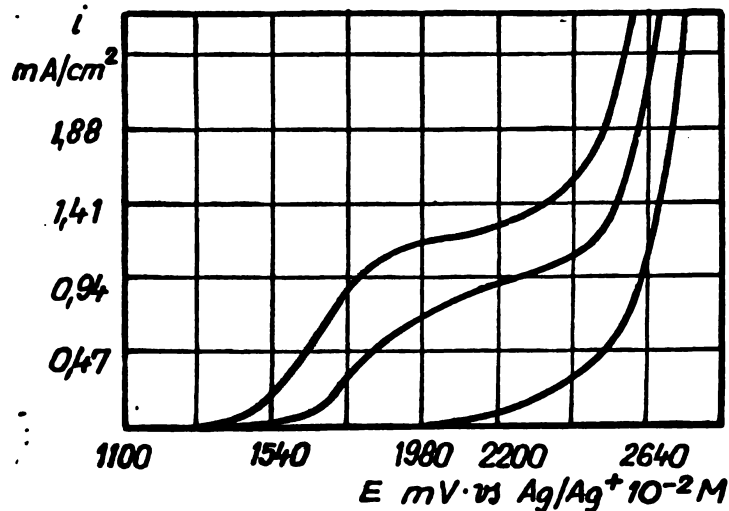


Fig. 48. Curbe de polarizare pentru oxidarea stirenului în sistemul acetonitril + perclorat de sodiu ( $10^{-1}$  M/l ), pe electrod de titan platinat. 1. acetonitril + electrolit-suport; 2. acetonitril + electrolit-suport + stiren ( $1,35 \cdot 10^{-3}$  M/l ); 3. acetonitril + electrolit-suport + stiren ( $1 \cdot 10^{-2}$  M/l ).

Reprezentarea  $\ln(i_0 - i)/i$  vs. E (figura 49), a pus în evidență o deplasare similară a potențialelor de semi-undă spre valori mai negative la utilizarea electrozilor de carbon și bioxid de plumb depus pe carbon.

Dreptele curenț-potențial realizate în condiții Tafel au condus la rezultate similare (figura 50).

S-au calculat, de asemenea, din reprezentări Tafel pentru diverse concentrații de stiren, ordinele de reacție în raport cu olefina, pe diverși electrozi.



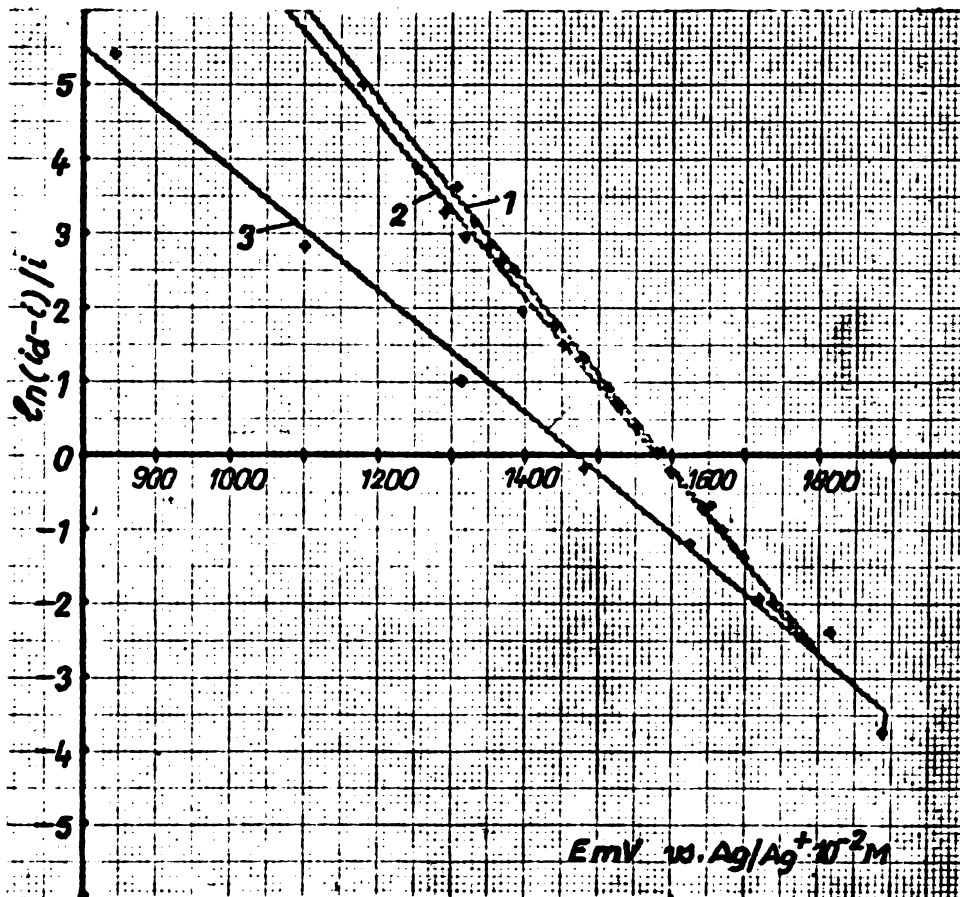


Fig. 49. Reprezentarea  $\ln(i_d - i)/i$  vs.  $E$ , pe diverși electrozi pentru sistemul acetonitril + perclorat de sodiu ( $10^{-1}$  M/l ) + stiren ( $1 \cdot 10^{-2}$  M/l ).  
 1. electrod de titan platinat; 2. electrod de PbO<sub>2</sub>/C;  
 3. electrod de carbon.

In tabelul 11 sînt redată aceste valori.

Tabelul 11

Sol-vent	Electrod	Electrolit suport	Concentr. stiren	$E_{1/2}$	$i_d$	$\alpha$	$\beta$
MeCN	Titan platinat	NaClO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-2}$	1590	8,5	0,31	0,71
MeCN	PbO <sub>2</sub> /C	NaClO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-2}$	1580	11	0,30	0,92
MeCN	Carbon	NaClO <sub>4</sub>	$1 \cdot 10^{-2}$	1470	26,5	0,20	0,87

După cum se observă potențialele de semi-undă diferă foarte mult, comparativ cu cele ale diizobutilenei, pe aceiași electrozi:



astfel, pe titan platinat  $E_{1/2} = 1590$  pentru stiren și 1975 pentru diizobutilenă; pe electrod de carbon  $E_{1/2} = 1470$  pentru stiren și 1610 pentru diizobutilenă.

Se remarcă, de asemenea, variația ordinului de reacție în raport cu olefina, în funcție de natura electrodului, variație similară celei de la diizobutilenă, sprijinind ideea că procesul de adsorbție tinde să devină nesemnificativ pe electrozii de carbon și bioxid de plumb depus pe carbon.

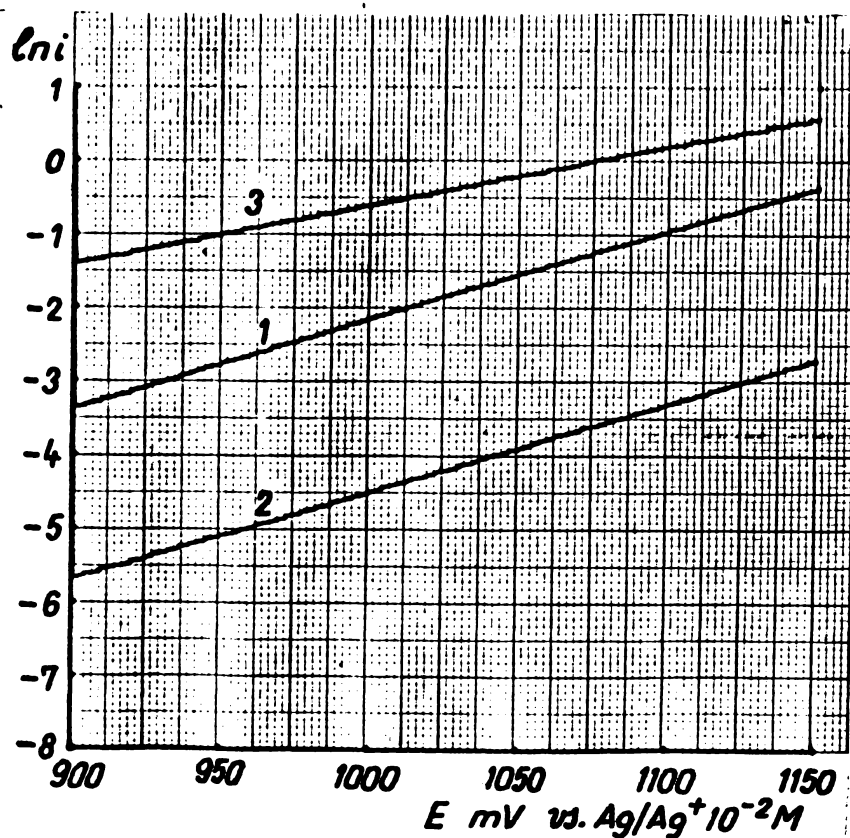


Fig. 50. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $E$  pentru sistemul acetonitril + perclorat de sodiu ( $10^{-1} M/l$ ) + stiren ( $1 \cdot 10^{-2} M/l$ ) pentru diverși electrozi. 1. electrod de titan platinat; 2. electrod de  $PbO_2/C$ ; 3. electrod de carbon.

IV. 2.2.4. Oxidarea diizobutilenei în sistemul  
metanol-perclorat de sodiu

În condițiuni similare de lucru, utilizând metanolul în locul acetonitrilului, s-a încercat oxidarea aceluiași olefine. Utilizarea metanolului ca solvent pentru studiul oxidării olefinelor este practică destul de frecvent [80, 81]. O primă surpriză a fost aceea că la folosirea electrodului de platină, comportarea a fost total diferită: la adăugarea diizobutilenei în sistemul metanol + perclorat de sodiu, curbele de polarizare s-au deplasat spre valori mai pozitive față de curba sistemului inițial (figura 51). Unul dintre autorii citați [80] menționează

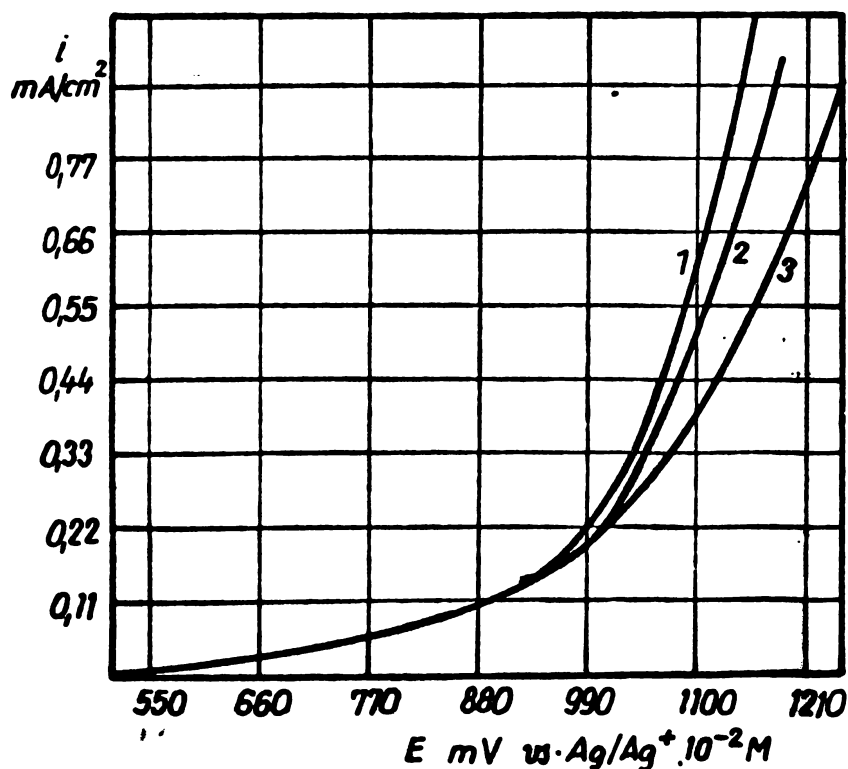


Fig. 51. Curbe de polarizare pentru DIB în sistemul metanol + perclorat de sodiu, pe electrod de platină. 1. metanol + perclorat de sodiu; 2, 3. la adăugarea de olefină în concentrații crescînde.

fugitiv că pe electrozi de platină nu a putut obține curbe de

polarizare. Într-adevăr, încercările făcute în prezența stirenilui, ca și cele făcute cu aceleași olefine, dar în sistemul metanol + tosilat de tetraetilamoniu au condus la același rezultat. Explicația dată de autorii citați, potrivit căreia deplasarea spre valori mai pozitive s-ar datora unei pelicule de polimer ce se formează la suprafața electrodului și care frânează accesul olefinei la electrod, este nefundamentată.

Așa cum se va argumenta mai târziu, această deplasare poate fi interpretată ca o inhibare a procesului de oxidare a metanolului, în prezența olefinei, probabil datorită unei electrosorbții disociative a acesteia pe electrodul de platină.

La utilizarea electrozilor de titan platinat, carbon și bi-oxid de plumb depus pe grafit, s-au obținut curbe de polarizare reproductibile dar care nu au mai prezentat un palier distinct așa ca în cazul sistemului cu acetonitril, ci doar o tendință de a se apropia și suprapune peste curba de oxidare a metanolului + electrolitul-suport (figurile 52, 53).

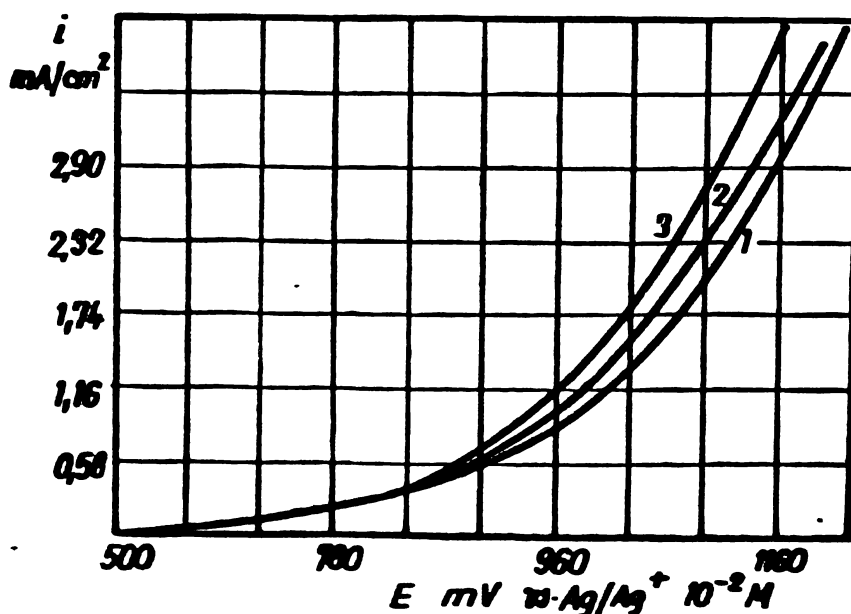


Fig. 52. Curbe de polarizare pentru DIB în sistemul metanol + perclorat de sodiu  $10^{-1}$  M/l, pe electrod de titan platinat. 1. metanol + perclorat de sodiu; 2. metanol + perclorat de sodiu + DIB ( $0,88 \cdot 10^{-3}$  M); 3. metanol + perclorat de sodiu + DIB ( $1,35 \cdot 10^{-3}$  M).

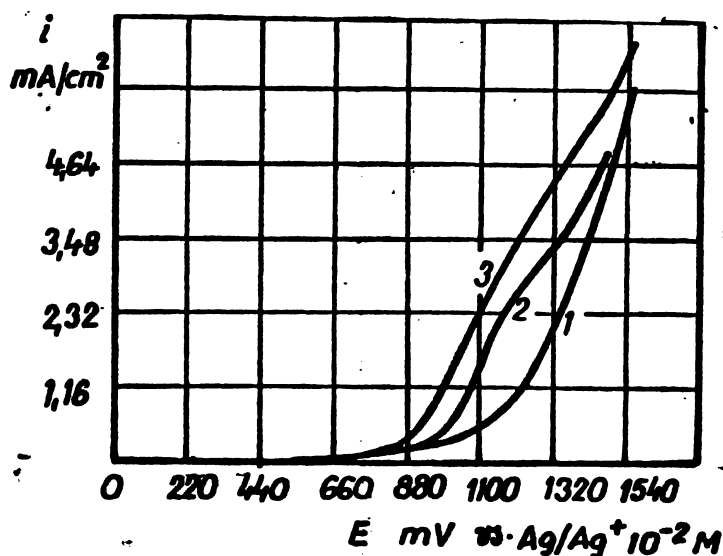


Fig. 53. Curbe de polarizare pentru DIB în sistemul  $\text{MeOH} + \text{NaClO}_4 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$  pe electrod de carbon.  
 1.  $\text{MeOH} + \text{NaClO}_4$ ; 2.  $\text{MeOH} + \text{NaClO}_4 + \text{DIB} (0,88 \cdot 10^{-3} \text{ M/l})$ ;  
 3.  $\text{MeOH} + \text{NaClO}_4 + \text{DIB} (1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M/l})$ .

De remarcat comportarea total diferită a electrodului de titan platinat față de platină, comportare asupra căreia vom reveni.

Aceste observații sugerau destul de pregnant modificarea mecanismului de reacție. S-a încercat totuși obținerea unor curenți limită, considerând valabilă și în această situație asimilarea reprezentării  $\ln(i_d - i)/i$  vs.  $E$  cu o dreaptă. Cu ajutorul unui program făcut pe calculatorul Hewlett - Packard 9810, am obținut, printr-un calcul iterativ, valoarea curentului  $i_d$  pentru care se obțineau cei mai buni coeficienți de corelare. Reprezentanțele realizate pe plotter-ul calculatorului, pentru diizobutileni (figura 54) și pentru stiren (figura 55) au scos în evidență încă o deosebire marcantă față de acetonitril și anume faptul că s-au obținut, cu foarte mici diferențe, aceleași valori pentru potențialele de semi-undă indiferent de natura olefinii. Desigur aceste rezultate trebuie privite cu circumspecție, dar ele au demonstrat încă o dată neimplicarea directă a olefinii în proce-

sul primar de electrod.

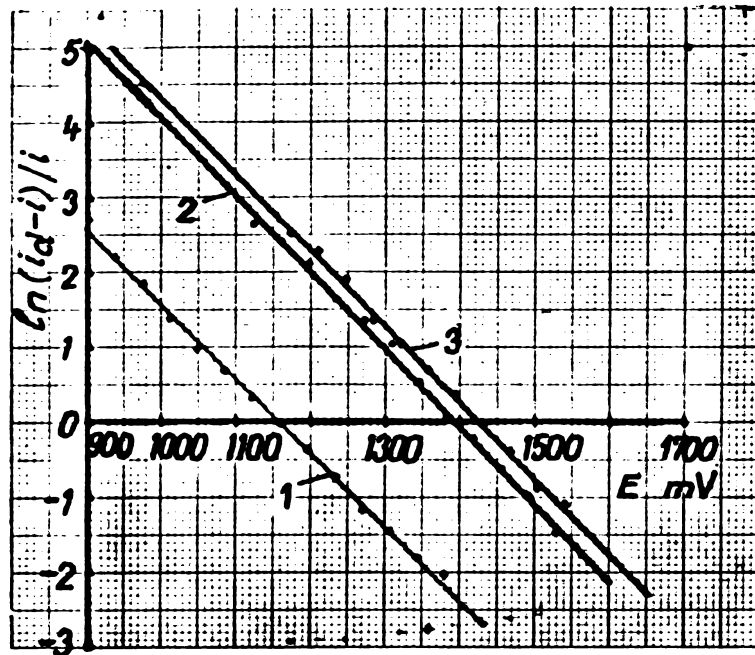


Fig. 54. Reprezentarea  $\ln(i_d - i)/i$  vs.  $E$  pe diverși electrozi pentru sistemul metanol + perclorat de sodiu ( $10^{-1}$  M/l ) + DIB ( $2 \cdot 10^{-3}$  M/l ). 1. electrod de carbon; 2. electrod de PbO<sub>2</sub>/C; 3. electrod de titan platinat.

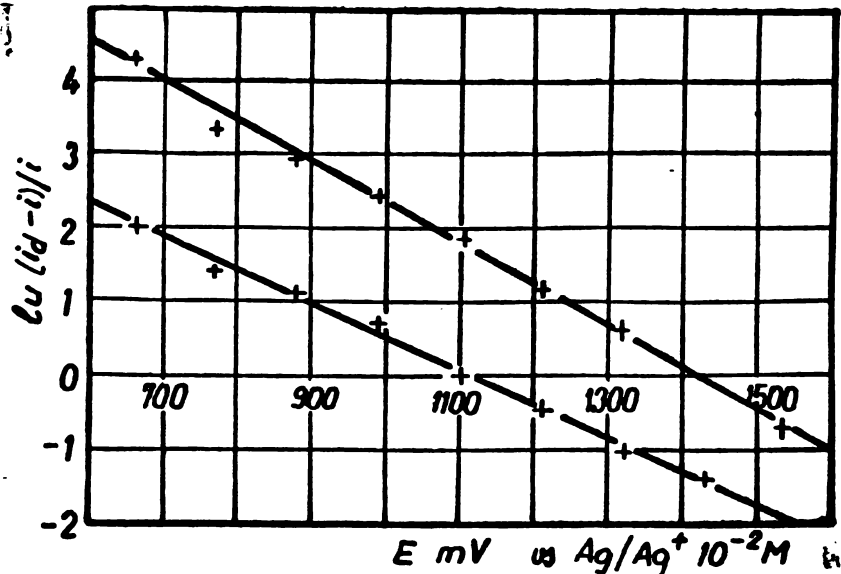


Fig. 55. Reprezentări  $\ln(i_d - i)/i$  vs.  $E$ , pentru oxidarea stirenului în sistemul metanol + perclorat de sodiu ( $10^{-1}$  M/l ) pe electrozi de carbon (1) și bioxid de plumb depus pe carbon (2). Concentrația stirenului a fost  $1 \cdot 10^{-1}$  M/l .

În consecință, s-a trecut la înregistrarea directă a curbelor Tafel, utilizându-se sertarul TILG 100 pentru obținerea curbelor semilogaritmice. Acestea au avut alura celor din figura 56.

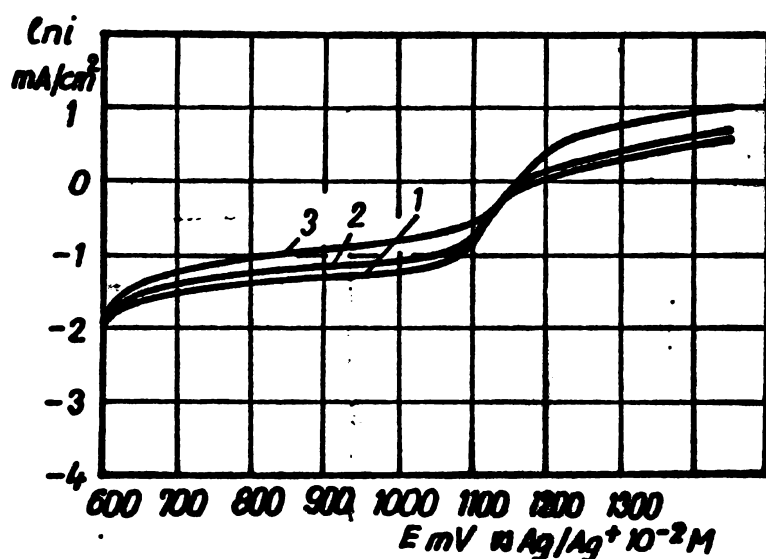


Fig. 56. Curbe Tafel înregistrate pentru oxidarea DIB în metanol + perclorat de sodiu ( $10^{-1} \text{ M/l}$ ) pe electrod de carbon. Concentrația DIB:  $3 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$  (1);  $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$  (2);  $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$  (3).

Reprezentarea primului segment de dreaptă  $\ln i$  vs.  $E$  în care  $i$  să fie densitatea de curent, precum și calculul ecuației dreptei s-au făcut utilizându-se calculatorul HP 9810. Astfel, s-au obținut curbele Tafel din figurile 57 și 58, având ecuațiile prezentate sub figuri.

De asemenea, din reprezentarea  $\ln i$  vs.  $\ln c$  pentru diverse concentrații de olefină, s-a calculat ordinul de reacție în raport cu diizobutilena (figura 59).

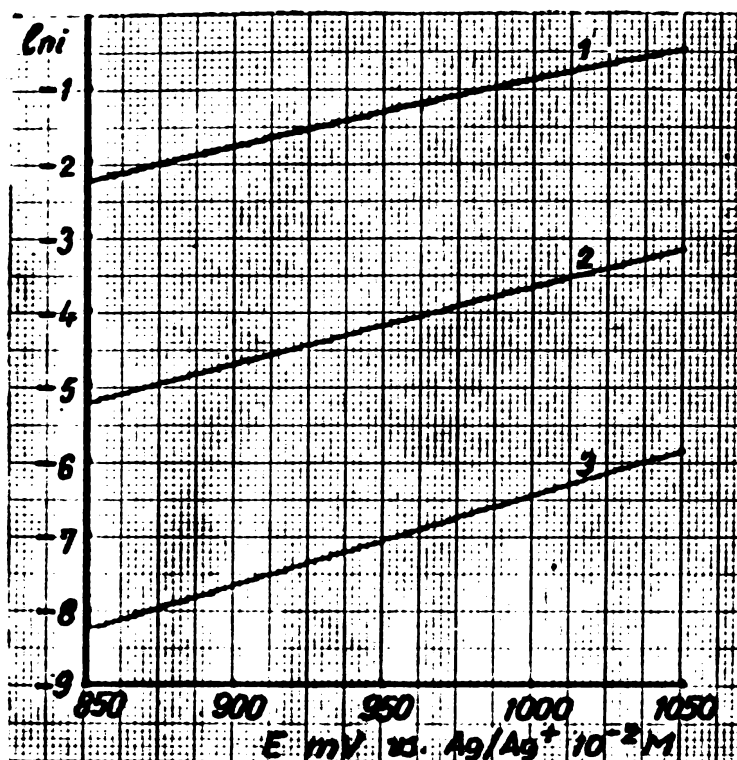


Fig. 57. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $E$  pentru DIB în sistemul metanol + perclorat de sodiu ( $10^{-1}$  M/l ) + DIB ( $2 \cdot 10^{-3}$  M/l ) pe diverși electrozi.

1. electrod de titan platinat; 2. electrod de bioxid de plumb depus pe grafit; 3. Electrod de carbon.

Ecuațiile dreptelor sînt:

1.  $\ln i = 0,009 E - 9,710$

Coeficientul de corelare,  $r = 0,999$

2.  $\ln i = 0,010 E - 13,960$

Coeficientul de corelare,  $r = 0,999$

3.  $\ln i = 0,012 E - 18,527$

Coeficientul de corelare,  $r = 0,999$



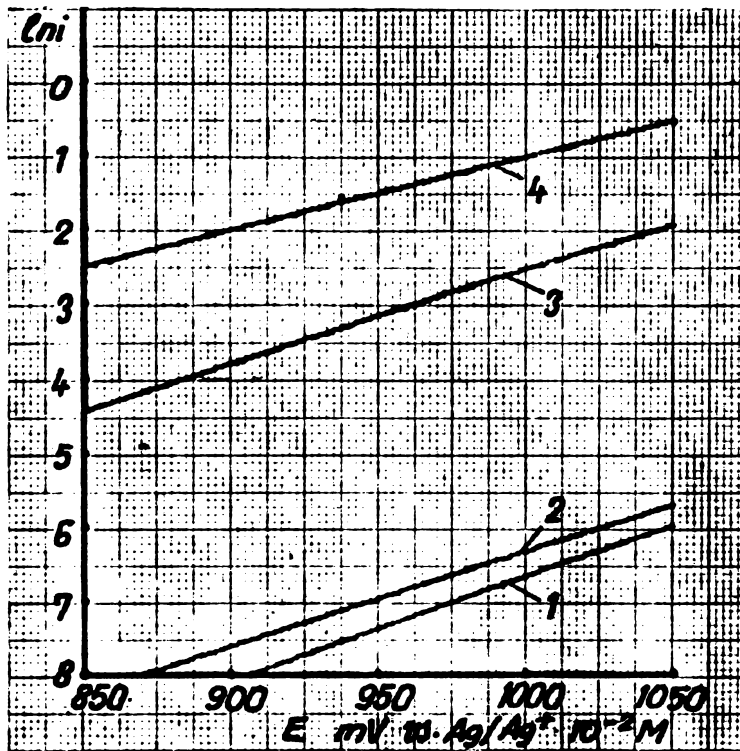


Fig. 58. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $E$  pentru DIB în sistemul metanol + perclorat de sodiu ( $10^{-1}$  M/l.) + DIB la diverse concentrații, pe electrod de carbon. 1.  $1,35 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 2.  $4,85 \cdot 10^{-3}$  M/l ; 3.  $1 \cdot 10^{-2}$  M/l ; 4.  $1 \cdot 10^{-1}$  M/l .

Ecuațiile dreptelor sînt:

1.  $\ln i = 0,014 E - 20,823$   
Coeficientul de corelare,  $r = 0,999$
2.  $\ln i = 0,012 E - 19,153$   
Coeficientul de corelare,  $r = 0,999$
3.  $\ln i = 0,012 E - 15,015$   
Coeficientul de corelare,  $r = 0,999$
4.  $\ln i = 0,010 E - 10,935$   
Coeficientul de corelare,  $r = 999$



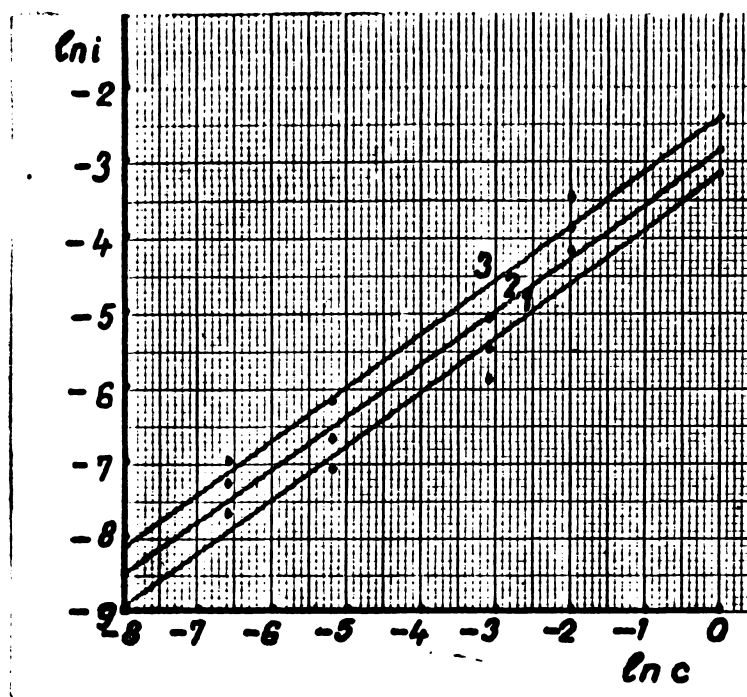


Fig. 59. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $\ln c$  pentru oxidarea DIB în sistemul metanol + perclorat de sodiu ( $10^{-1}$  M/l) pe electrod de carbon, la diverse potențiale. 1.  $E = 925$  mV; 2.  $E = 950$  mV; 3.  $E = 975$  mV.

Ecuatiile dreptelor sînt:

1.  $\ln i = 0,720 \ln c - 3,180$   
Coeficientul de corelare,  $r = 0,964$
2.  $\ln i = 0,703 \ln c - 2,879$   
Coeficientul de corelare,  $r = 0,968$
3.  $\ln i = 0,714 \ln c - 2,433$   
Coeficientul de corelare,  $r = 0,973$

IV. 2.2.5. Oxidarea diizobutilenei în sistemul metanol-tosilat de tetraetilamoniu

În capitolul I s-a arătat că materialul electrodului poate determina rolul adsorbției într-o reacție electroorganică în diverse moduri între care s-au amintit interacțiunile specifice cu reactantul și coadsorbția solventului și a ionilor de electrolit-suport. Așa cum a rezultat din determinările noastre experimentale, materialul electrodului a avut influențe majore asupra procesului de oxidare.

Acțiunea ionilor de electrolit-suport a fost studiată înlocuindu-se perchloratul de sodiu cu tosilat de tetraetilamoniu.

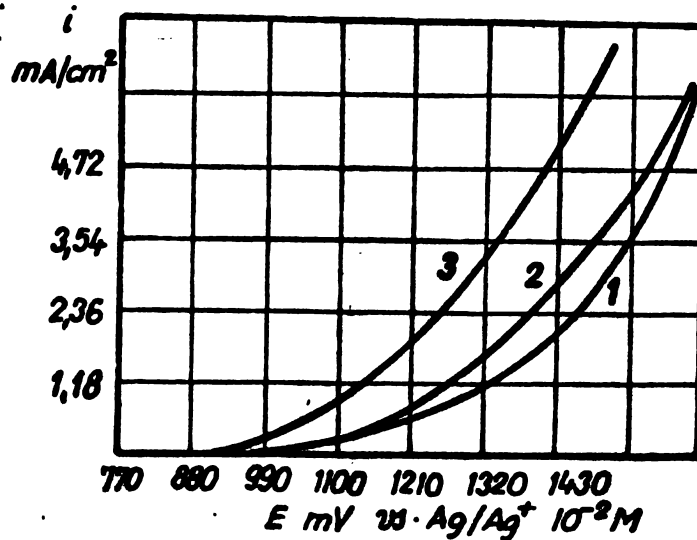


Fig. 60. Curbe de polarizare pentru DIB în sistemul metanol + tosilat de tetraetilamoniu pe electrod de carbon. 1. metanol + tosilat de tetraetilamoniu; 2. metanol + tosilat de tetraetilamoniu + DIB ( $1 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$ ); 3. metanol + tosilat de tetraetilamoniu + DIB ( $1 \cdot 10^{-1} \text{ M/l}$ ).

În figura 60 sînt redată curbele de polarizare obținute pe electrodul de carbon, iar în figura 61 sînt redată porțiunile de drep-

te obținute în reprezentarea  $\ln i$  vs.  $E$ , pe electrozi de bioxid de plumb depus pe carbon și pe electrod de carbon.

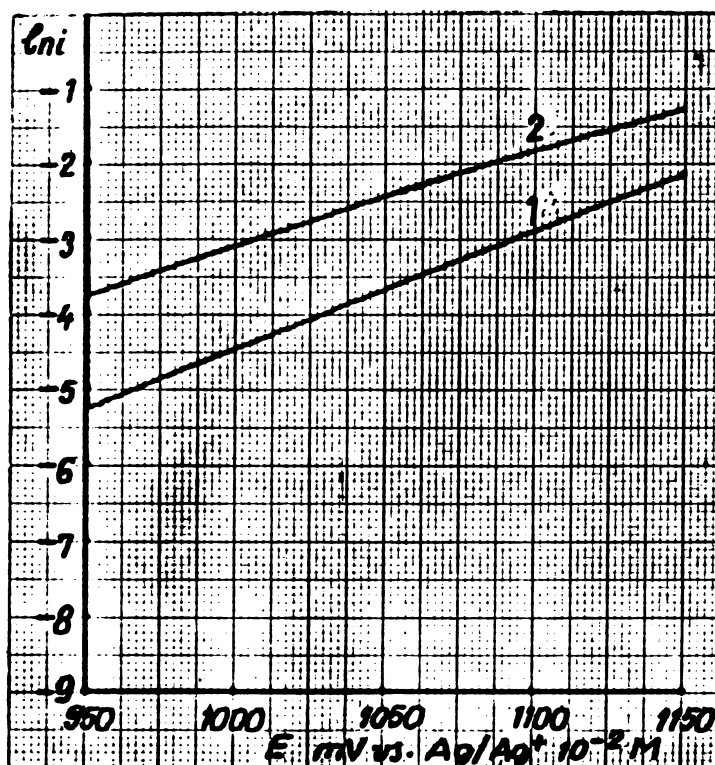


Fig. 61. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $E$ , pentru sistemul metanol + tosilat de tetraetilamoniu ( $10^{-1}$  M/l ) + DIB ( $1 \cdot 10^{-2}$  M/l ) pe electrozi de bioxid de plumb depus pe carbon (1) și de carbon (2).

Ecuatiile dreptelor sînt:

1.  $\ln i = 0,012 E - 15,580$

Coefficientul de corelare,  $r = 0,999$

2.  $\ln i = 0,015 E - 20,078$

Coefficientul de corelare,  $r = 0,999$

O analiză comparativă a acestor curbe cu cele obținute utilizînd perclorat de sodiu, indică o deplasare a curbelor de polarizare spre valori mai pozitive, iar pentru valori comune ale potențialului - densități de curent net inferioare în cazul tosilatului.

Se remarcă în acest fel influența pe care o au ionii de tosilat, cu caracter aromatic, care se adsorb competitiv cu solvențul pe suprafața electrozilor. Această afirmație este susținută de

faptul că și curbele de polarizare obținute numai pentru metanol cu cei doi electroliți-suport diferă în același fel..

Din curbele experimentale s-au obținut, după metodologia expusă anterior, valorile „coeficienților de transfer” și ale ordinilor de reacție în raport cu olefina (tabelul 12).

Tabelul 12 . Valorile „coeficienților de transfer” și ale ordinilor de reacție la oxidarea DIB în diverse concentrații.

Solvent	Electrod	Electrolit suport	$\alpha$	$\gamma$
MeOH	Platină Supr. = 0,083 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	-	-
MeOH	Titan platinat. Supr. = 0,170 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	0,20	0,85
MeOH	Carbon Supr. = 0,173 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	0,12	0,91
MeOH	PbO <sub>2</sub> /C Supr. = 0,41 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	0,19	0,95
MeOH	Carbon	TsNEt <sub>4</sub>	0,31	0,88
MeOH	PbO <sub>2</sub> /C	TsNEt <sub>4</sub>	0,4	0,91

Se observă o variație a valorilor coeficienților de transfer cu natura electrozidului și cu natura electrolitului-suport, precum și valorile apropiate de unitate ale ordinilor de reacție. Comentarea acestor rezultate se va face în capitolul V.

IV. 2.2.6. Oxidarea stirenului în sistemul metanol-  
perclorat de sodiu

Curbele de polarizare au avut aceeași alură ca și la oxidarea diizobutilenci (figura 62). Ele s-au înregistrat pe electrozi de titan platinat, carbon și bioxid de plumb depus pe carbon. S-au înregistrat, de asemenea, curbe  $\ln i$  vs.  $E$ , care au fost prelucrate pe calculator, reținându-se doar primul segment de dreaptă (figura 63).

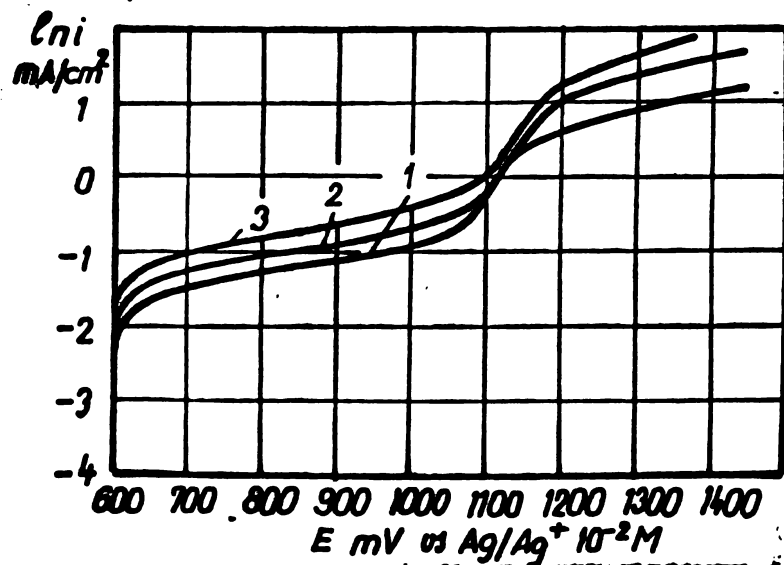


Fig. 62. Curbe experimentale  $\ln i$  vs.  $E$  pentru sistemul metanol +  $\text{NaClO}_4$  ( $10^{-1}$  M/ ) + stiren pe electrod de carbon. 1.  $3 \cdot 10^{-4}$  M/ stiren; 2.  $6 \cdot 10^{-4}$  M/ stiren; 3.  $8,8 \cdot 10^{-4}$  M/ stiren.

S-au calculat, de asemenea, pantele dreptelor  $\ln i$  vs.  $\ln c$ , determinându-se ordinele de reacție.

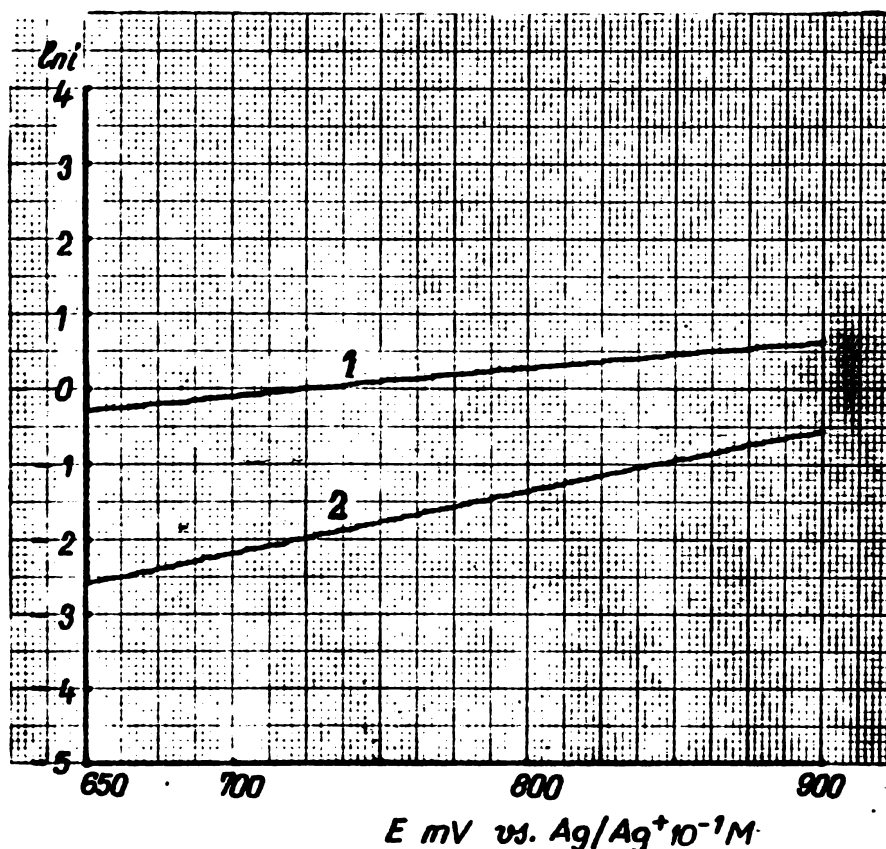


Fig. 63. reprezentări  $\ln i$  vs.  $E$  pentru sistemul metanol + perclorat de sodiu ( $10^{-1}$  M/l ) + stiren ( $1 \cdot 10^{-2}$  M/l ). 1. pe electrod de carbon; 2. pe electrod de titan platinat.

Ecuațiile dreptelor sînt:

$$1. \ln i = 0,008 E - 7,889; \quad r = 0,999$$

$$2. \ln i = 0,009 E - 2,641; \quad r = 0,999$$

#### IV. 2.2.7. Oxidarea stirenului în sistemul

metanol-tosilat de tetraetilamoniu

Mereul determinărilor a fost similar. Interesant de re-marcant e în acest caz, comportarea electrozilor de carbon și bioxid de plumb după pe carbon a fost foarte puțin diferenți-ată (figura 64).

„Coficienții de transfer și ordinele de reacție obținute

din reprezentările  $\ln i$  vs.  $\ln c$  sînt redade în tabelul 13.

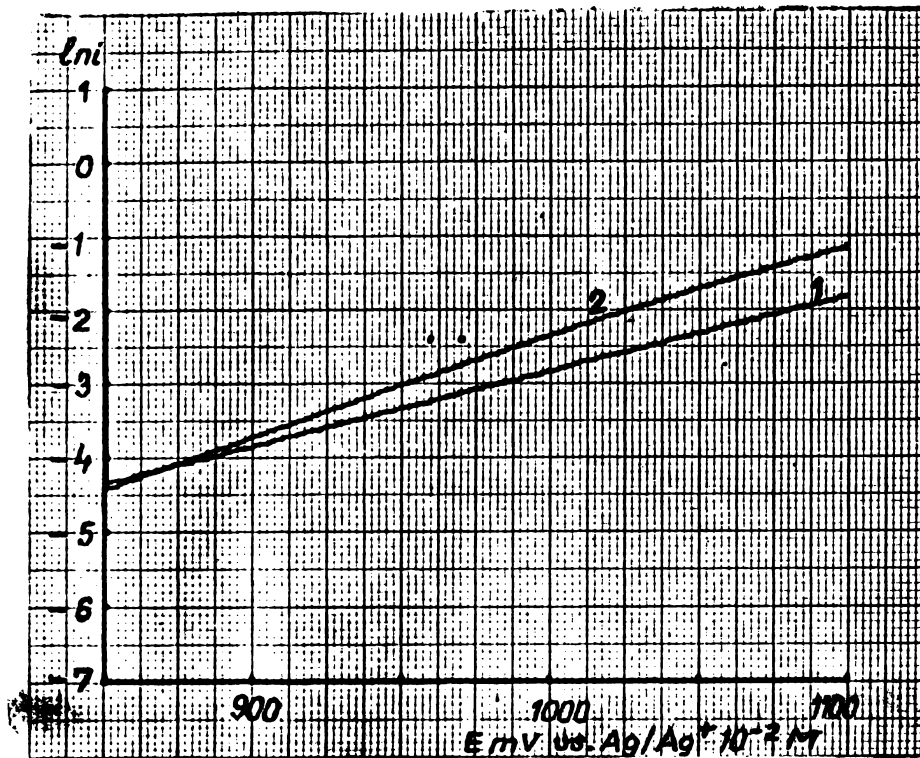


Fig. 64. Reprezentări  $\ln i$  vs.  $E$  pentru sistemul metanol + tosilat de tetraetilamoniu ( $10^{-1} \text{ M/l}$ ) + stiren ( $10^{-2} \text{ M/l}$ ). 1. electrod de carbon; 2. electrod de  $\text{PbO}_2/\text{C}$ .

Ecuațiile dreptelor sînt:

1.  $\ln i = 0,010 \cdot E - 13,002; \quad r = 0,99$

2.  $\ln i = 0,013 \cdot E - 15,735; \quad r = 0,99$



Tabelul 13. Valorile „coeficienților de transfer” și ale ordinelor de reacție la oxidarea stirenilor în diverse condiții

Solvent	Electrod	Electrolit suport	$\alpha$	$\beta$
MeOH	Titan platinat. Supr. = 0,170 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	0,22	0,83
MeOH	Carbon. Supr. = 0,173 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	0,15	0,9
MeOH	PbO <sub>2</sub> /C, Supr. = 0,41 cm <sup>2</sup>	NaClO <sub>4</sub>	0,20	0,95
MeOH	Titan platinat	TsNEt <sub>4</sub>	0,2	0,81
MeOH	Carbon	TsNEt <sub>4</sub>	0,34	0,88
MeOH	PbO <sub>2</sub> /C	TsNEt <sub>4</sub>	0,38	0,91

#### IV. 3. Concluzii

Concluziile care rezultă după studiul cinetic al oxidării diizobutilenei și stirenilor în acetonitril și metanol utilizând ca electroliti-suport percloratul de sodiu și tosilatul de tetraetilamoniu pot fi rezumate astfel:

1. Oxidarea olefinelor s-a studiat în condiții staționare și nestaționare, făcându-se o serie de observații utile asupra bunei funcționări a aparaturii și celulelor utilizate. Pentru prelucrarea datelor experimentale s-au făcut programe pentru calculatorul HP 9810.

2. Studiile de voltametrie ciclică au relevat comportarea puternic ireversibilă a olefinelor studiate. Faptul că nu s-a



putut evidenția o relație liniară între curentul de peak și rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj, corelare caracteristică unui proces controlat prin difuziune, a sugerat existența unei alte etape limitative în procesul global de oxidare.

3. Utilizarea unor solvenți diferiți (acetonitril și metanol) a condus la diferențe mari de comportare, diferențe remarcate atât la înregistrarea curbelor de polarizare, cât și a curbelor  $\ln i$  vs.  $E$ . Astfel, în timp ce în acetonitril s-au obținut, proaspăt curățați, curenți limită distincți, în metanol s-au obținut curenți limită. Potențialele de oxidare au diferit și ele foarte mult de la un solvent la altul. În consecință, modul de tratare a datelor experimentale a diferit la cei doi solvenți.

4. Este interesant de remarcat comportarea diferită a electrozilor utilizați. Potențialele de oxidare diferă substanțial în funcție de materialul electrodului. De remarcat că electrodul de platină permite obținerea unor curbe reproductibile în acetonitril, în timp ce la oxidarea olefinelor în metanol, curbele de polarizare se deplasează spre valori mai pozitive față de curba pentru solvent + electrolit-suport. Explicația dată de autor se bazează pe chemosorbția disociativă, dezactivantă a olefinelor pe electrozi de platină, fiind puțin probabilă formarea unei pelicule de polimer în cazul unor olefine puternic ramificate ca diizobutilena.

La utilizarea acetonitrilului, olefina chemosorbită se poate oxida, la potențiale destul de pozitive, dar sub limita de oxidare a sistemului acetonitril-electrolit-suport, în timp ce în metanol, ea blochează suprafața nedând posibilitatea de oxidare speciilor ușor oxidabile.

Experiențele realizate pe electrodul de titan platinat au



duc la obținerea unor curbe similare ca alură cu cele obținute pe carbon sau bioxid de plumb depus pe carbon. Comportarea total diferită a electrodului de titan platinat, față de electrodul de platină demonstrează implicarea factorilor geometrici pe lângă cei electronici în activitatea catalitică a electrozilor (vezi capitolul I).

Această comportare este în concordanță cu modelul asociat și acceptat pentru platină (pag. 151). Acest model presupune pierderea caracterului de dublă legătură cu formarea a două legături Pt - C și este general acceptat [88]. Prin chemosorbție, olefina se desprinde, iar electrodul rămâne blocat. În cazul electrodului de titan platinat, structura geometrică este diferită, atomii de platină fiind la distanțe mai mari, unii de alții, în felul acesta fiind mult mai dificilă o chemosorbție la care modelul presupune existența a doi atomi de platină învecinați. Se constată, deci, pe pelicule de metale depuse pe alte metale au o comportare diferită, în primul rând datorită factorilor geometrici dar și datorită factorilor electronici diferiți ca urmare a formării unor aliaje între peliculă și suportul metallic. Acest fenomen a fost remarcat și de către alți autori [114, 116].

5. Studiile făcute în metanol au urmărit și influența naturii electrolitului-suport asupra procesului de oxidare. S-au constatat efecte inhibitoare ale procesului la utilizarea toadului de tetraetilamoniu, manifestate prin deplasarea curbelor de polarizare spre valori mai pozitive și prin scăderea densității curent față de situațiile similare de la studiile cu perchlorat de sodiu.

6. S-au determinat „coeficienții de transfer” de sarcină și ordinele de reacție în raport cu olefinele. Semnificația fizică atribuită „coeficienților de transfer” precum și interpretarea valorilor experimentale se va face în capitolul V.

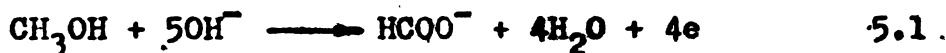
Cap. V. MECANISMUL OXIDĂRII ANODICE A OLEFINELOR

IN METANOL

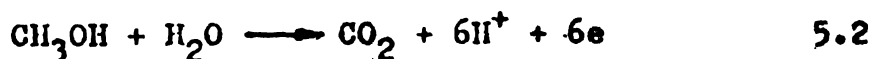
V. 1. Mecanisme cunoscute de oxidare anodică a metanolului

Produsele de oxidare anodică a metanolului ~~vară~~ în funcție de condițiile de lucru. Astfel, la oxidarea pe electrod de platină în soluție apoasă, alcalină, produsul de reacție este un formiat, cu condiția ca potențialul să se mențină sub cel corespunzător degajării de oxigen [89].

Reacția globală este:



În mediu apos, acid, oxidarea se produce conform reacției globale [90]:



Oxidarea metanolului în soluții anhidre conținând  $\text{NaOCH}_3$  ca electrolit-suport conduce, cu randamente mari, la formaldehidă, iar la electrolize prelungite la oxid de carbon [91].

Interesantă de menționat este concluzia lui Breiter [92] care susține că metanolul se adsorbe pe platină cu o acoperire maximă între 0,1 și 0,6 V vs. ESC. La adăugare de acid clorhidric, se constată însă o adsorbție mult mai puternică a ionilor de clor, comparativ cu a moleculelor de metanol, deci o blocare a suprafeței cu acești ioni și, ca urmare, o inhibare a procesului de oxidare a metanolului. De remarcat însă că este vorba de adsorbția unor ioni.

Pe de altă parte s-a constatat efectul inhibitor al unor aditivi, chiar de natură organică, asupra procesului de oxidare

n metanolului, efect menționat de divergi autori [93, 94]. Un efect similar a fost comunicat și la adăugarea unor substanțe superficial active în timpul procesului de oxidare a alcoolului benzilic pe platină, în soluție apoasă [95].

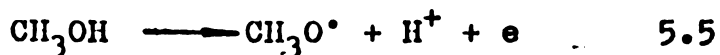
Se observă deci că nici chiar oxidarea metanolului nu reprezintă un proces rezolvat în mod univoc.

## V. 2. Mecanisme propuse de oxidare anodică a olefinelor

În paragraful IV.1. au fost subliniate controversese existente în legătură cu mecanismul de oxidare (de „funcționalizare”) a olefinelor în metanol.

În linii generale se remarcă două tendințe: una care presupune un mecanism de oxidare indirect și alta care susține un mecanism de oxidare directă a olefinelor.

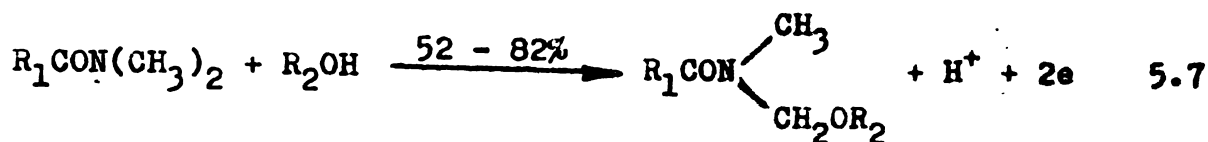
Din observația că natura anionului poate afecta randamentul în produse metoxilate s-a ajuns la următorul mecanism [98]:



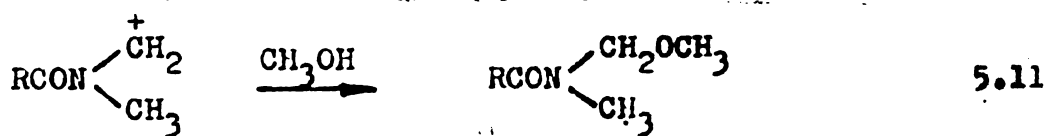
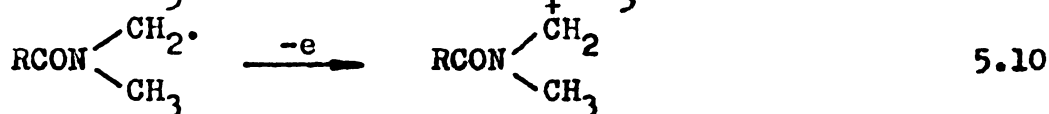
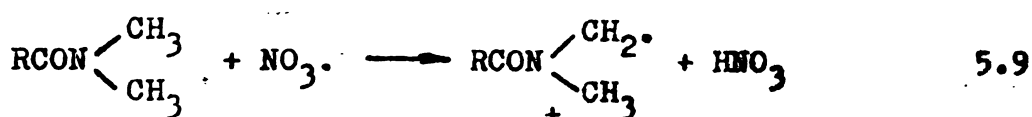
În această schemă,  $X^-$  reprezentând anionul electrolitului-suport.

Un contraargument imediat este acela că pare greu de presupus ca anioni atât de stabili la oxidare, precum  $F^-$ ,  $ClO_4^-$  și alții, să fie oxidați în condițiile de lucru, cunoscută fiind stabilitatea lor foarte mare la oxidări anodice.

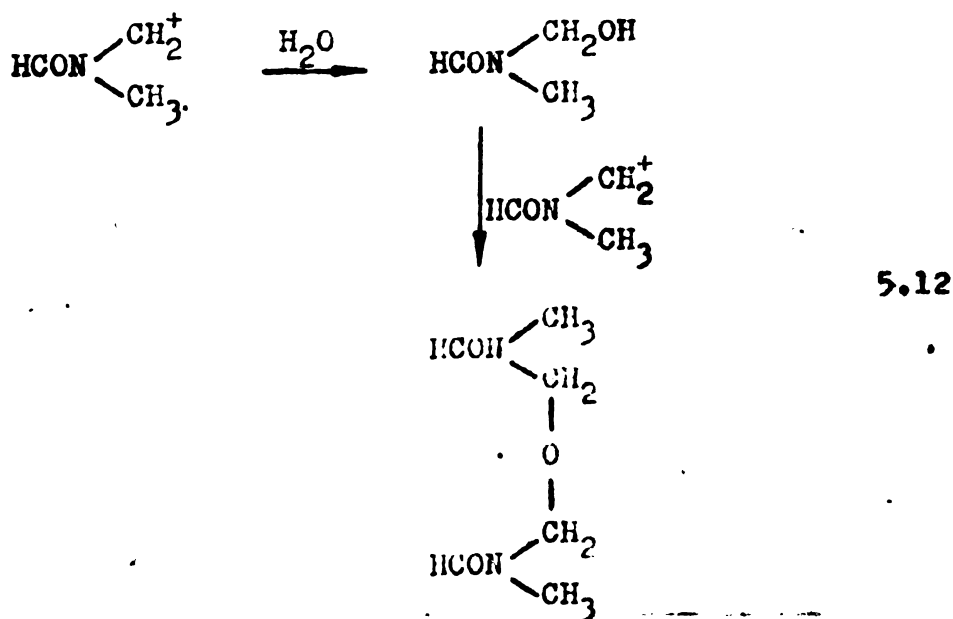
Un mecanism derivat de la aceeași idee se referă la alcoxilarca N,N-dimetilamidei, în soluții de azotat de amoniu în alcool [99, 100]. S-a constatat că utilizarea azotatului are ca urmare obținerea unor randamente mai bune și a unor produse mai curate decât în prezența alcoxidului de sodiu.



Se menționează, de asemenea, că la adăugarea substratului, curbele de polarizare nu se modifică, atunci cîns se lucrează pe platină în metanol-azotat de amoniu. Mecanismul propus ar fi:

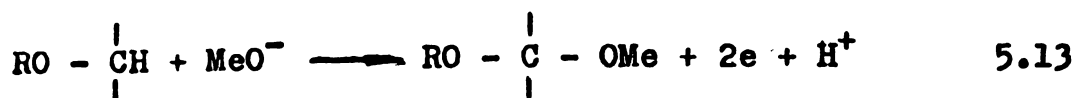


Dacă se adaugă apă (3,2%) la soluția de azotat de amoniu în N,N-dimetilformamidă se obține un dimer



Un mecanism indirect se consideră și la  $\alpha$ -metoxilarea esterilor saturați în soluție de metanol cu metoxid de sodiu

sau azotat de amoniu [101]

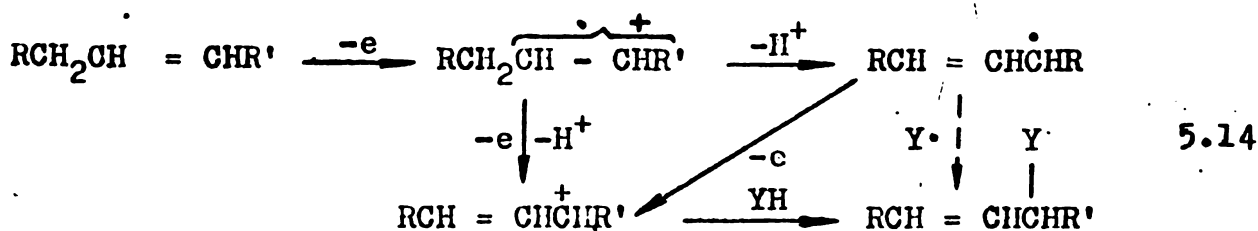


ceea ce presupune formarea ionilor metoxi din metanol, chiar și în prezența azotatului de amoniu.

Mecanismul indirect sugerat de constatarea primară a diferențelor mari dintre potențialele de semi-undă (v. și exemplul  $\alpha$ -metoxilării tetralinei în metanol cu cianură de sodiu, reacția avînd loc la cca 0,5 V vs. ESC, în timp ce potențialul de semi-undă al tetralinei este în jur de 1,9 V [102]) ale oxidării metanolului și substratului organic, a presupune în majoritatea cazurilor formarea intermediară a unui radical metoxi dintr-un ion metoxi.

Contraargumentul la această presupunere, se referă la faptul că datorită energiei de legătură mai mari dintre O - H față de C - H, radicalii formați ar trebui să aibă formula HOCH<sub>2</sub> în loc de CH<sub>3</sub>O.

A doua categorie de mecanisme posibile se referă la oxidarea directă a substratului organic, în speță - a olefinelor. Se presupune formarea unor radical-cationi care pot trece la cationi corespunzători printr-un nou transfer de electron conceput cu eliminarea unui proton. S-au propus două variante



Una din căi presupune o etapă chimică de eliminare a unui proton din radical-cationul format inițial și transformarea sa într-un radical care poate reacționa cu un radical metoxi, sau poate pierde un nou electron trecînd în carbocation.

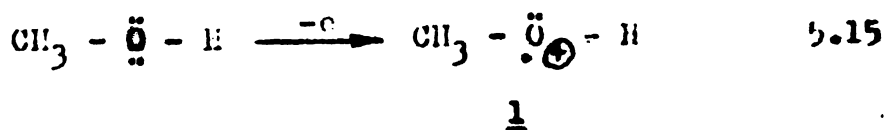
A doua variantă posibilă presupune transformarea radical-cationului inițial într-un carbocation, printr-un transfer simultan de electron și proton; carbocationul format este susceptibil unui atac al agentului nucleofil, ceea ce în final conduce la același rezultat.

Ohno și Ikeda [33] argumentează acest mecanism pentru sisteme de olefine dizolvate în solvenți stabili la oxidare (acetonitril sau acid acetic), dar nu pot justifica în același mod și oxidarea olefinelor în metanol și recunoște că în cazurile în care potențialul de oxidare al solventului este destul de scăzut, iar speciile radicalice generate de solvent posedă un timp de viață destul de lung, posibilitatea de oxidare indirectă a olefinelor nu poate fi negată.

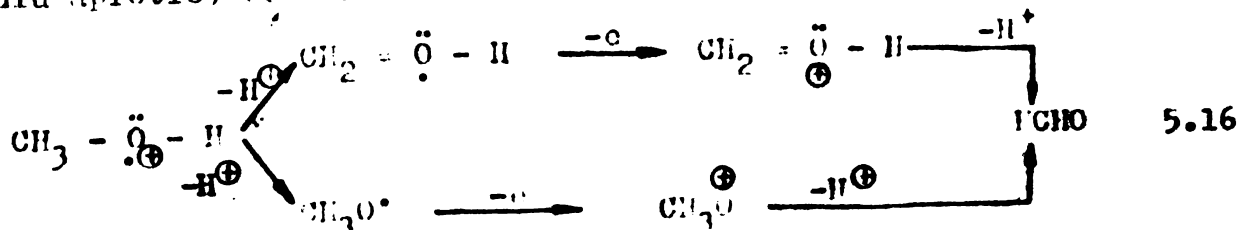
V. 3. Un nou mecanism de oxidare anodică a olefinelor slab activate în metanol

Pe baza rezultatelor proprii, atât cele referitoare la structura produsilor de oxidare, cât și a cineticii reacției de electrod, înclinăm să propunem următorul mecanism de oxidare anodică a olefinelor slab activate sau neactivate, în metanol.

Cu prima etapă probabilă se consideră oxidarea metanolului la radical-cationul corespunzător 1, conform ecuației:



În absența unei substanțe cu caracter nucleofil cu care să reacționeze, acest intermediar se transformă în formaldehidă (în mediu aprotic) după următoarea succesiune probabilă de reacții:

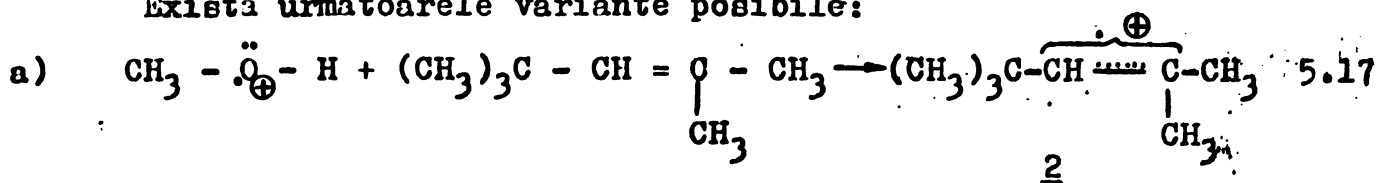




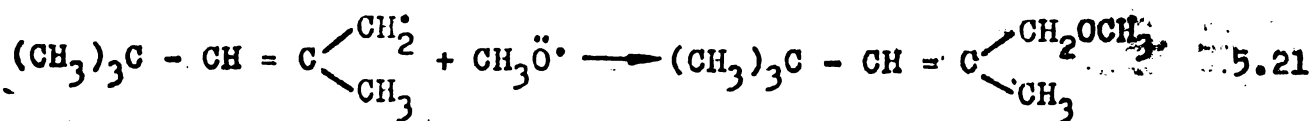
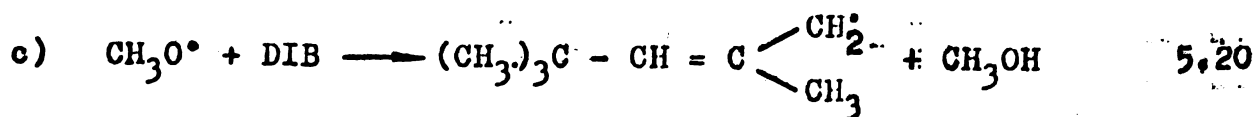
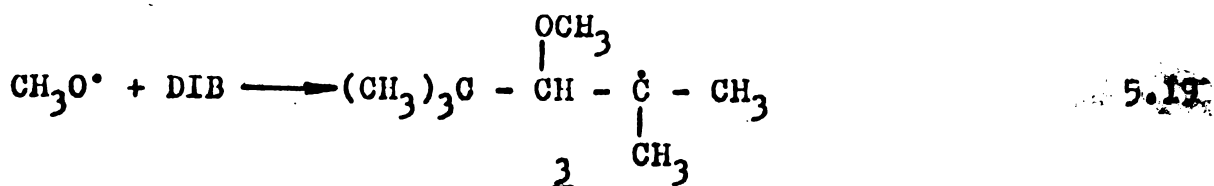
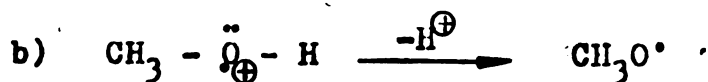
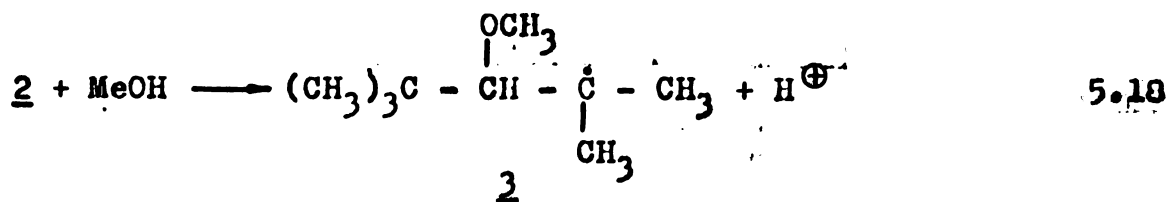
Mecanismul propus, de tip electrochimic-chimic-electrochimic-chimic (ECEC), este destul de frecvent menționat în procesele electrochimice organice.

În situația în care, în apropierea electrodului se află o olefină, de exemplu diizobutilena, aceasta reacționează cu radical-cationul 1 sau cu radicalul metoxi a cărui formare este foarte plauzibilă în stare adsorbită, depolarizând procesul anodic.

Există următoarele variante posibile:



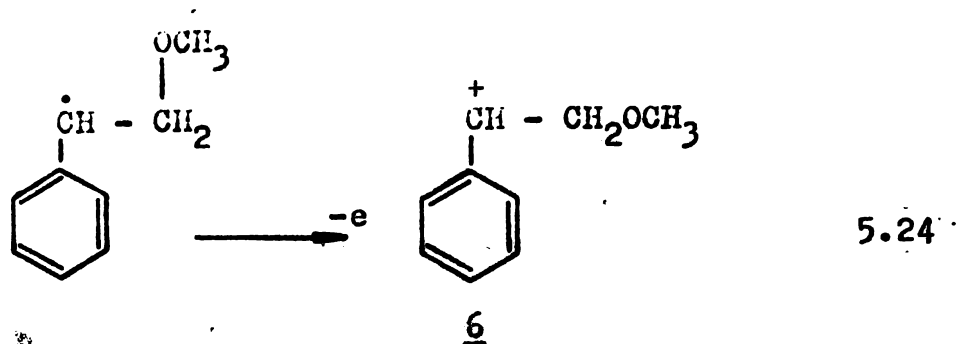
Radical-cationul 2 ar putea reacționa după următoarea schemă:



Argumentele cinetice, în special faptul că procesul de oxidare în metanol a fost independent de natura olefinei, au determinat considerarea variantei (a) ca puțin probabilă. Varianta (c) es-



ecuației 5.24



Carbocationul 6 astfel format poate conduce, prin reacții chimice la produși identificați în capitolul III. Prin urmare și de această dată este vorba de un mecanism ECEC, similar celui anterior prezentat [120].

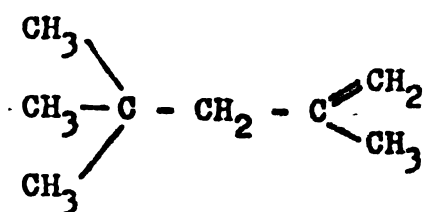
### V. 3.1. Argumente structurale

Mecanismul propus este rezultatul convergenței unei serii de argumente structurale și cinetice.

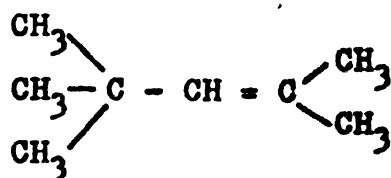
Apariția formaldehidei în timpul electrolizelor la potențial controlat, fapt remarcat și de alți autori [80] este o dovadă certă a oxidării metanolului, oxidare care în mediu aprotic are loc după un mecanism radical-cationic. Astfel, prin transferarea unui electron n, se obține radical-cationul 1, nefiind deci vorba de oxidarea unor radicali sau ioni metoxi existenți în soluție, ci de oxidarea propriu-zisă a metanolului.

În absența unei substanțe capabilă să reacționeze cu radical-cationul format, aceasta se transformă în formaldehidă conform reacției 5.16.

Principalii produși de reacție identificați la oxidarea la potențial controlat a diizobutilenei au fost independenți de compoziția amestecului de diizobutene (structurile 7 și 8), ceea ce pledează categoric pentru un intermediar comun.



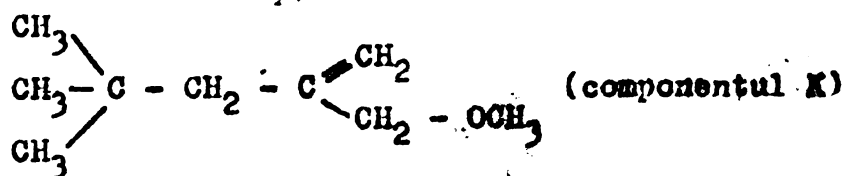
7



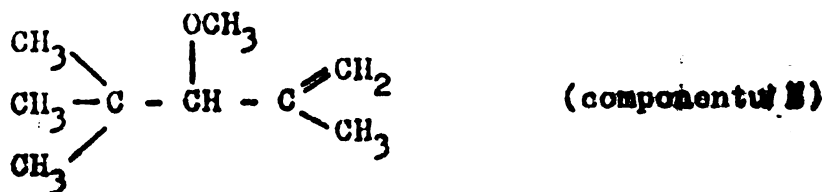
8

Principalii produși de reacție sînt rezultatul, fie a unor substituții alilice cu grupe metoxi în molecula olefinei, fie a unei substituții la specie rezultată prin izomerizarea catenei, respectiv a poziției dublei legături.

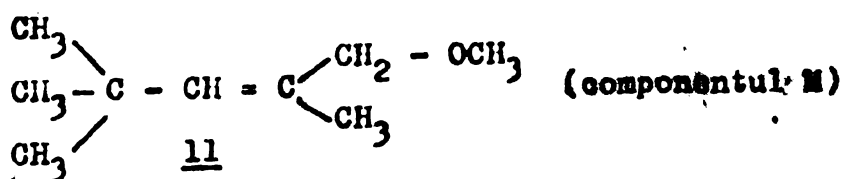
Ponderea majoră au avut-o următorii componenți:



2

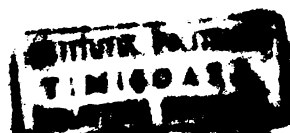


10



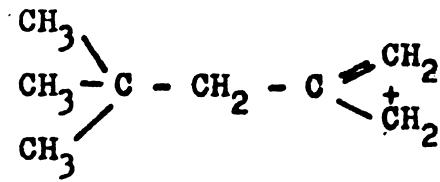
11

Au fost identificați de asemenea și următorii produși:



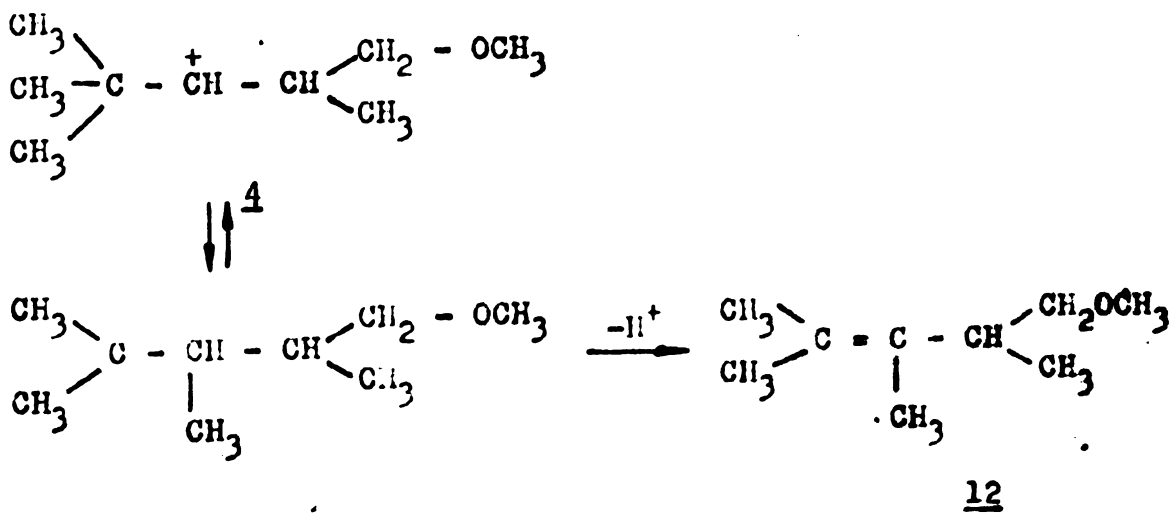
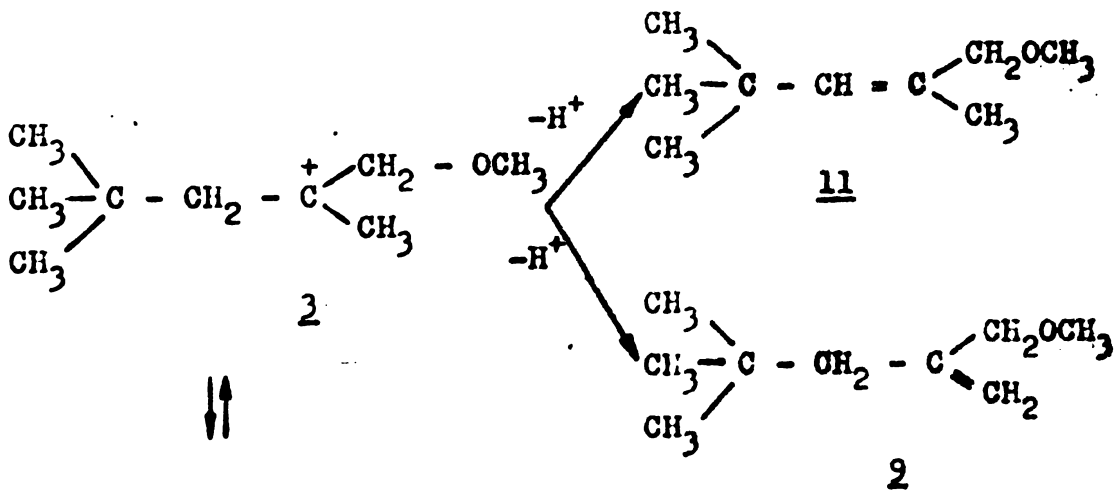


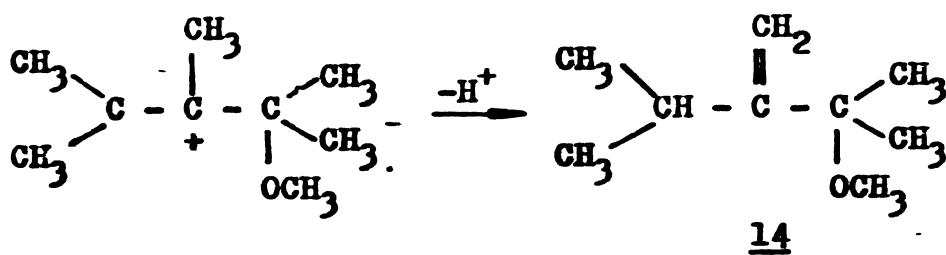
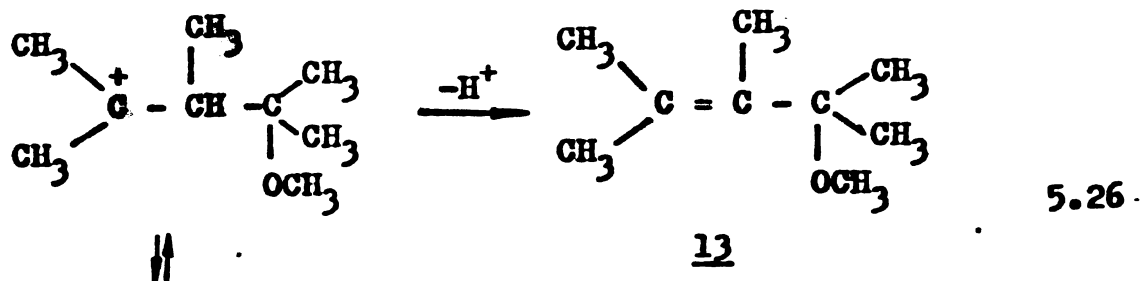
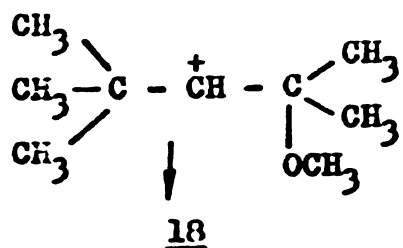
ce este mai puțin probabil.



17

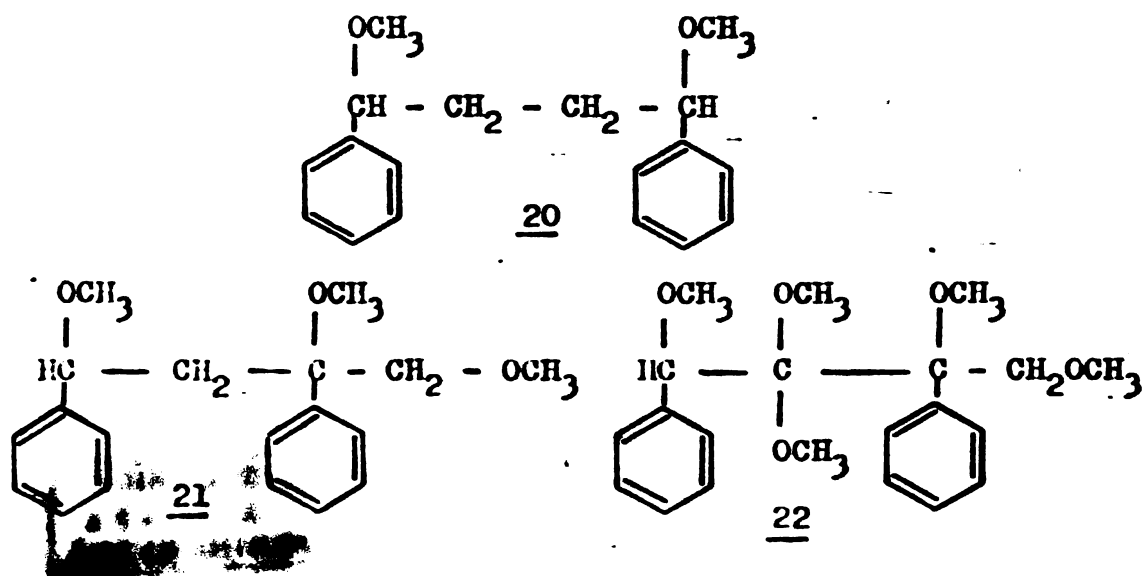
Prin mecanismul propus de noi se ajunge la carbocationii izomeri 3 și 4 care pot suferi transpoziții conducând la produsii de reacție identificați, conform schemei 5.26

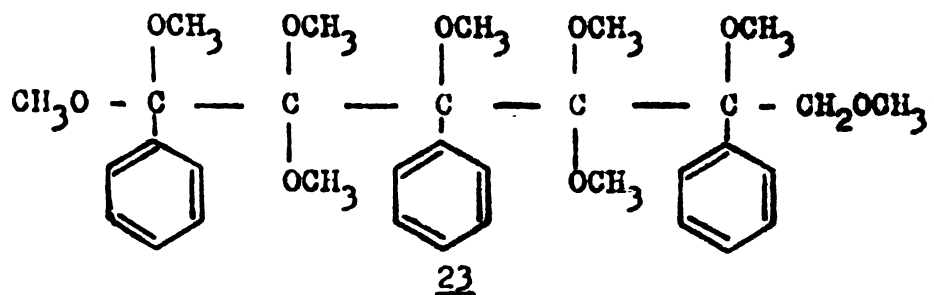




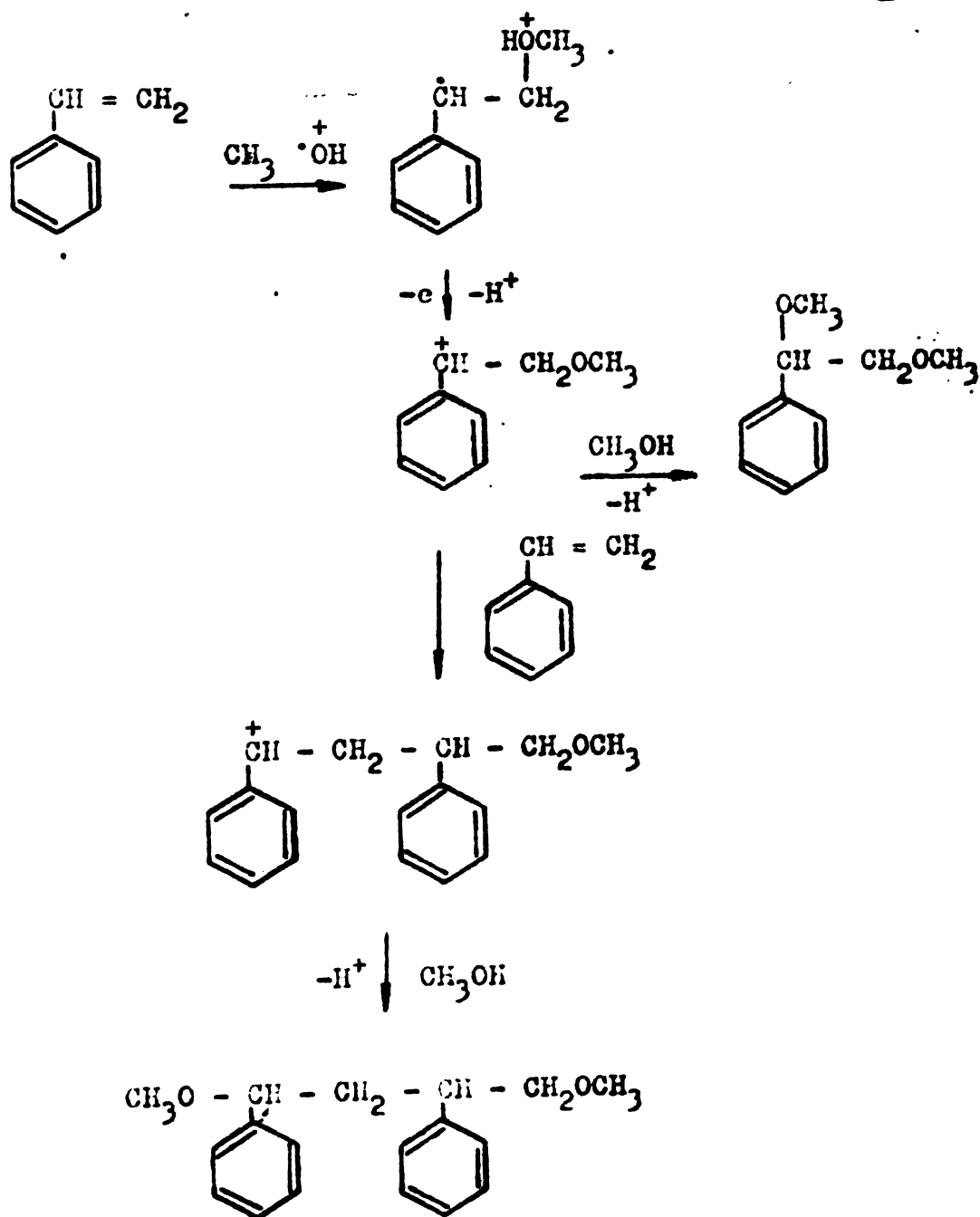
În cazul oxidării stirenului, pe anod de carbon, produșii identificați sînt diferiți de cei indicați în literatură [82, 96].

În afara 1,2-dimetoxi-etilbenzenului 19, se obține o serie de alți compuși ale căror structuri diferă de cele din literatură. Astfel, Wendt și colaboratorii susțin formarea dimerului 20, în timp ce produșii obținuți de autor au structura cea mai probabilă 21, 22 și 23 [109].





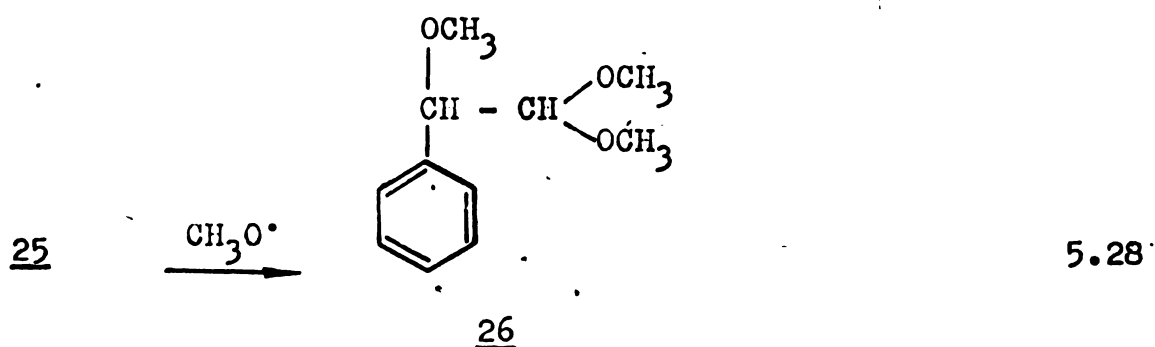
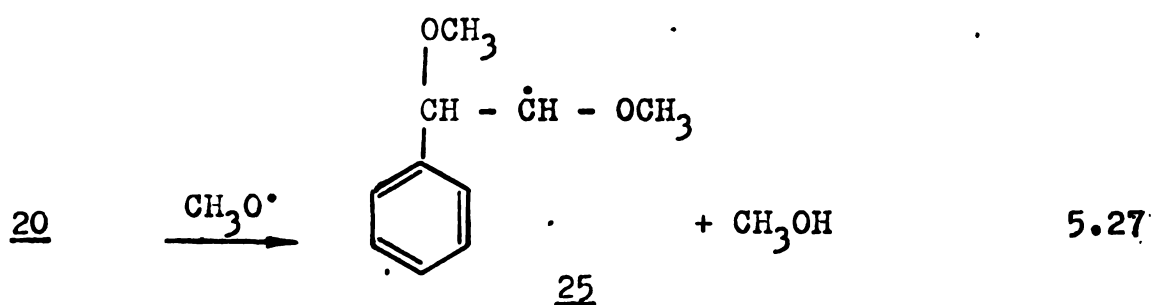
Formarea acestor compuşi este posibilă numai printr-un mecanism care presupune existenţa radical-cationului 1.





Compusul 24 a fost identificat în cromatograma amestecului de reacție.

Existența unor compuși cu structură acetică s-ar putea explica printr-un mecanism radicalic. Existența radicalului metoxi  $\text{CH}_3\text{O}^\bullet$  este foarte probabilă, ca rezultat al eliminării unui proton din radical-cationul 1. Desigur, formarea sa este limitată, dar poate constitui punctul de plecare pentru transformarea eterului dimetoxilat într-un compus mixt eter-acetal.



În mod asemănător se poate explica și formarea compuşilor 21, 22 și 23.

Se poate, deci, afirma, pe baza analizei produşilor de reacție obținuți la electroliza unor soluții metanolice de diizobutilenă și stirenă că, mecanismul cel mai bine argumentat este acela care presupune oxidarea primară a metanolului cu formarea radical-cationului 1 și reacția cu olefina, într-o succesiune de tip ECEC.

### V. 3.2. Argumente cinetice

Datele experimentale proprii referitoare la oxidarea metanolului sînt în concordanță cu cele din literatură [110] și stabilesc limita de oxidare a acestuia la potențiale destul de scăzute, de maximum 1,3 V vs. ESC. În același timp, potențialele de semi-undă ale olefinelor în acetonitril (v. tabelul III pag. 117) sînt mult mai pozitive, în jur de 1,7 V. Apare, deci, ca foarte probabilă oxidarea anodică a metanolului la radical-cationul  $\dot{C}H_2$ .

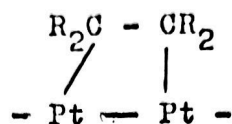
Așa cum s-a văzut, această supoziție este susținută și de argumentele structurale, expuse în paragraful precedent, precum și de comportarea olefinelor studiate în metanol.

După cum s-a arătat în capitolul precedent, electrozodul de platină se comportă diferit în funcție de solvent: în timp ce în acetonitril s-au putut obține curbe reproductibile pentru oxidarea diverselor olefine (DIB, stiren,  $\alpha$ -metil-stiren, divinil-benzen), în metanol s-au obținut curbe de polarizare deplasate spre valori mai pozitive la adăugarea de olefină în sistem, indiferent de natura olefinei. Explicația dată în literatură [80, 82] potrivit căreia deplasarea spre valori mai pozitive s-ar datora unei pelicule de polimer ce se formează la suprafața electrozodului și care frînează accesul olefinei la electrozod, este nefundamentată. În experiențele făcute nu am observat formarea unor asemenea pelicule. De altfel, literatura menționează eșecul unor încercări de polimerizare anodică a stirenului [104]. Cu atât mai mult este greu de presupus o polimerizare în cazul diizobutilenei care are o structură atât de apîrată steric. Pe de altă parte, există, așa cum s-a arătat, numeroase argumente pentru adsorbția olefinelor pe metalele din grupul platinic [105].

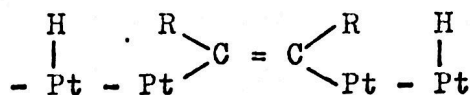
S-a constatat că alchenele și alchinele se chemosorb ireversibil la suprafața platinei [106], neputînd fi îndepărtate prin

spălare sau electroliză, decât în condiții de oxidare brutale.

Pentru această chemosorbție se admit două formulări general acceptate [38], fiecare din ele devenind operantă în anumite situații: modelul asociativ care accentuează pierderea caracterului de dublă legătură cu formarea a două legături Pt - C



în timp ce modelul disociativ evidențiază reținerea caracterului de dublă legătură, cu ruperea legăturilor C - H și formarea legăturilor Pt - C și Pt - H



Modelul asociativ este acceptat în special la acoperiri maxime.

S-a demonstrat experimental că în vid ultraînalt, pe suprafața unui cristal se formează straturi foarte ordonate sugerând o reacție chimică între sistemul  $\pi$  și suprafața metalului. Structurile olefinelor adsorbite din soluție nu se cunosc dar, se poate, că la adsorbția cu un grad mare de acoperire se produce un strat ordonat în care fiecare atom de carbon adsorbit interacționează cu un atom de platină din rețea.

În cazul unei electrosorbții, valoarea gradului de acoperire este funcție și de potențialul electrodului. Este probabil ca electrosorbția olefinelor să aibă o valoare maximă tocmai în domeniul de potențial în care are loc oxidarea metanolului, ceea ce duce la o deplasare spre valori mai pozitive acolo unde electrosorbția olefinelor scade.

Pare, deci, mult mai rațional și se explică în felul acesta

deplasarea spre valori mai pozitive în metanol, oxidarea acetonitrilului nefiind afectată deoarece are loc la potențiale atât de pozitive încât electrosorbția olefinelor să nu mai aibă un rol important.

La utilizarea electrozilor de titan platinat, carbon sau bioxid de plumb depus pe carbon, s-a observat o deplasare a potențialelor de semi-undă spre valori mai negative odată cu creșterea concentrației de olefină.

Este greu de presupus că olefina ar putea să dezlocuiască metanolul adsorbit inițial pe electrod și să sufere, ca însăși, un proces de oxidare, cu atât mai mult cu cât se recunoaște [82] că pe electrozi de carbon și bioxid de plumb depus pe un suport, procesul de adsorbție a olefinelor este foarte limitat.

De asemenea, Fleischmann [107] a arătat că, în cazul oxidării propilenei în acetonitril, acoperirea nu poate fi mai mare decât valoarea prezisă de legea lui Henry.

În concordanță cu aceste argumente sînt și valorile ordinilor de reacție în raport cu olefina, pe diverși electrozi, în acetonitril și metanol. Așa cum s-a subliniat în capitolul IV, ordinul de reacție pe electrod de platină fiind în jur de 0,5 (un argument în favoarea unei tendințe de saturare a suprafeței), în timp ce pe electrozi de carbon și bioxid de plumb depus pe carbon, ordinul de reacție are valori apropiate de 1.

Deplasarea curbelor de polarizare, în prezența olefinelor, spre valori mai negative, pe electrozi de titan platinat, de carbon și bioxid de plumb depus pe carbon, poate fi explicată printr-o reacție chimică dintre produsul primar de oxidare a metanolului și o olefină (vezi reacțiile 5.19 respectiv 5.23). Consumarea produsului primar de oxidare a metanolului va avea ca urmare un efect de depolarizare a procesului anodic, respectiv, la electro-

liza la potențial constant va crește viteza de reacție electrochimică (densitatea de curent).

Rezultă, deci, ca foarte probabilă, următoarea situație: pe electrozi de carbon sau bioxid de plumb depus pe carbon, olefinele sînt slab sau deloc adsorbite, respectiv chemosorbite, suprafața electrozilor fiind acoperită cu metanol; produsul primar de oxidare este radical-cationul 1, reacțiile chimice ulterioare fiind 5.19 sau 5.23. Aceste reacții chimice au loc, probabil, concomitent cu eliminarea unui proton, pe suprafața electrodului, sub forma unei reacții chimice eterogene, conform figurii

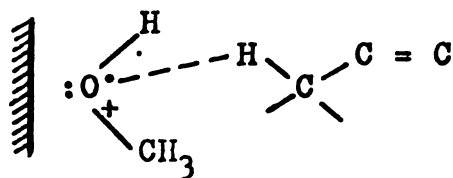


Fig. 65

Desorbția radical-cationului metanolului și reacția sa în soluție este puțin probabilă, datorită vieții extrem de scurte a acestei specii. În sprijinul caracterului eterogen al reacției chimice pledează, de asemenea, marea influență a situației electrodului (material, sistem de depunere, natura și concentrația electrolitului-suport) asupra vitezei de reacție, caracteristică principală a reacțiilor eterogene.

Dependențele  $\eta = f(i)$  determinate experimental și redată în capitolul IV, sînt în bună concordanță cu mecanismul propus și pledează pentru considerarea reacției chimice eterogene ca etapă lentă, determinantă de viteză.

Teoria cineticii proceselor de electrod, la care etapa lentă este o reacție chimică eterogenă, a fost elaborată de Vetter [108].



După cum se știe, dacă reacția de transfer de sarcină este precedată sau urmată de o reacție chimică lentă, a cărei viteză este atât de mică încât nu poate furniza, respectiv consuma integral speciile participante la reacția de transfer de sarcină, va apărea o supratensiune de reacție  $\eta_r$ . Apariția sa este determinată de deplasarea echilibrului



dintre forma redusă și cea oxidată a speciei participante la reacția de transfer de sarcină, ca urmare a modificării concentrației uneia dintre forme, la trecerea curentului,  $C = C(i)$ .

Dacă  $\nu_s$  este coeficientul stoichiometric în reacția globală de electrod, iar  $n$  este numărul de sarcini transportate în reacția de transfer de sarcină, care este presupusă rapidă, atunci potențialul de electrod va fi dat de relația:

$$\xi = \xi' + \nu_s \frac{RT}{nF} \ln C(i) \quad 5.30$$

În care, spre simplificare, în locul activităților se calculează cu concentrații. Valoarea lui  $\xi'$  este constantă la modificarea lui  $i$ , dar nu este egală cu potențialul normal, deoarece acesta depinde, conform relației lui Nernst și de concentrațiile celorlalte specii din reacția globală de electrod.

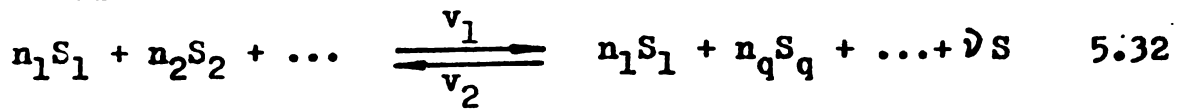
Dacă se notează cu  $\bar{c}$  concentrația de echilibru a speciei  $S$ , supratensiunea de reacție ( $\eta_r = \xi - \xi_{ech}$ ) va fi dată de expresia:

$$\eta_r = \nu_s \frac{RT}{nF} \ln \frac{C(i)}{\bar{c}} \quad 5.31$$

$\nu_s$  este pozitiv dacă reacția chimică lentă se desfășoară de partea oxidată a reacției de transfer de sarcină și negativ dacă

se situează de partea redusă. În mod corespunzător se consideră și semnul supratensiunii.

Fie



reacția chimică eterogenă prin care se formează sau se consumă substanța  $\underline{S}$ . Fie

$$v_1 = f(c_1, c_2, \dots) \quad 5.33$$

viteza ei de formare și

$$v_2 = f'(c_p, c_q, \dots) c^p \quad 5.34$$

viteza de descompunere, în care  $p$  reprezintă ordinul de reacție în raport cu substanța  $\underline{S}$ , de concentrație  $\underline{c}$ . Dacă concentrațiile celorlalte specii reactante sînt constante atunci

$$v_2 = K \cdot c^p \quad 5.35$$

și viteza rezultantă, de formare a speciei  $\underline{S}$ , va fi

$$v = v_1 - v_2 = v_1 - K \cdot c^p \quad 5.36$$

La echilibru  $v = 0$ , cu alte cuvinte reacția 5.32 se petrece în ambele sensuri cu viteze egale

$$v_1 = v_2 = v_0 = K \cdot \bar{c}^p \quad 5.37$$

unde  $\bar{c}$  reprezintă concentrația de echilibru a speciei  $S$ , iar  $v_0$  viteza de schimb a reacției chimice 5.32. Ținînd seama de relațiile 5.36 și 5.37, viteza reacției 5.32 se va putea scrie:

$$v = v_0 \left[ 1 - \frac{c}{\bar{c}} \right] = v_0 (1 - u^p) \quad 5.38$$

în care  $u = c/\bar{c}$ .

Densitatea de curent  $\underline{i}$  care curge prin electrod este core-

lată cu viteza reacției chimice eterogene  $v$ , prin legea lui Faraday:

$$i = - \frac{n}{\nu} F \cdot v \quad 5.39$$

Viteza maximă de formare  $v_0$  a substanței S ( $c/\bar{c} = 1$ ) corespunde densității de curent maxime, adică densității de curent limită de reacție  $i_r$  și are valoarea

$$i_r = - \frac{n}{\nu_s} F \cdot v_0 \quad 5.40$$

Combinînd relațiile 5.38, 5.39 și 5.40 se obține

$$u = \frac{c}{\bar{c}} = \left[ 1 - \frac{v}{v_0} \right]^{1/p} = \left[ 1 - \frac{i}{i_r} \right]^{1/p} \quad 5.41$$

Introducînd această valoare în relația 5.31, se obține relația dintre supratensiunea staționară  $\eta_r$  și densitatea de curent:

$$\eta_r = \frac{\nu_s RT}{pnF^2} \ln \left[ 1 - \frac{i}{i_r} \right] \quad 5.42$$

După cum se vede, această relație se aseamănă, formal, perfect cu cea din cazul supratensiunii de transport. Și în acest caz la  $i \rightarrow i_r$ ,  $\eta_r \rightarrow +\infty$  (în funcție de semnul lui  $\nu_s$ ).

Conform relației 5.40, valoarea densității de curent limită de reacție  $i_r$  este o măsură a vitezei de schimb a reacției chimice 5.32.

Dacă se presupune că pentru fiecare substanță  $S_j$ , de concentrație  $c_j$ , din reacția eterogenă 5.32, se poate preciza un anumit ordin de reacție  $p_j$ , atunci viteza de reacție poate fi exprimată prin ecuația:

$$\begin{aligned} v &= k \cdot c_1^{p_1} \cdot c_2^{p_2} \cdot \dots \cdot c_q^{p_q} - k' \cdot c_1^{p'_1} \cdot c_2^{p'_2} \cdot \dots \cdot c_q^{p'_q} \cdot c^p = \\ &= k \prod c_j^{p_j} - k' \cdot c^p \prod c_j^{p'_j} \end{aligned} \quad 5.43$$



Viteza de schimb  $v_0$ , la echilibru termodinamic, se poate exprima prin relația:

$$v_0 = k \prod c_j^{p_j} \quad 5.44$$

care, introdusă în relația 5.40, conduce la relația:

$$i_r = - \frac{n}{\nu_s} F \cdot k \cdot \prod c_j^{p_j} \quad 5.45$$

Dependențele de concentrație

$$\left( \frac{\partial \log i_r}{\partial \log c_k} \right)_{c_j \neq k} = p_k \quad 5.46$$

furnizează ordinul de reacție  $p_j$  al substanței  $S_j$ , din reacția chimică eterogenă 5.32.

Pentru densități de curent de semn contrar față de semnul densității de curent limită și la valori mai mari decât valoarea acestuia din urmă ( $i \gg i_r$ ), relația 5.42 trece într-o relație de tip Tafel. Intr-adevăr, în acest caz valoarea unitară din paranteză poate fi neglijată și se obține:

$$\eta_r = - \frac{\nu_s RT}{pnF} \ln |i_r| + \frac{\nu_s RT}{pnF} \ln |i| \quad 5.47$$

După cum se vede, reprezentarea lui  $\eta_r$  în funcție de  $\ln i$  trebuie să dea o dreaptă, a cărei pantă este  $\nu_s RT/pnF$ . De asemenea, prelungirea dreptei Tafel pînă la  $\eta = 0$  permite calcularea valorii densității curentului limită de reacție  $i_r$ .

Confruntarea datelor noastre experimentale cu cerințele teoriei supratensiunii de reacție eterogenă, elaborată de Vetter și expusă mai sus, arată o bună concordanță.

După opinia noastră, reacția de electrod care determină valoarea potențialului de electrod este reacția 5.15 pe care o tran-

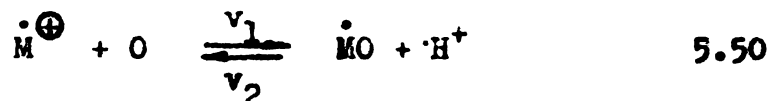
scriem simbolizat prin



Reacțiile de electrod 5.22, respectiv 5.24, pe care le simbolizăm prin



nu-și vor pune amprenta pe valoarea potențialului de electrod. Pe de ~~altă~~ parte, radicalul olefinic  $\overset{\cdot}{M}O$  este foarte sensibil la oxidare, astfel că reacția electrochimică 5.49 este foarte rapidă, iar pe de altă parte concentrația sa pe suprafața electrodului este neglijabilă, deoarece pe măsură ce se formează prin reacțiile chimice eterogene 5.19, respectiv 5.23 și pe care să le simbolizăm prin



și se oxidează imediat mai departe la  $\overset{\oplus}{M}O$ , reacția 5.49 fiind considerată rapidă.

Concentrația carbocationilor  $\overset{\oplus}{M}O$  pe suprafața electrodului trebuie să fie neglijabilă, după părerea noastră, deoarece reacțiile chimice care urmează reacției electrochimice 5.49 și pe care le simbolizăm prin



se petrec rapid, cel mai probabil, în sistem omogen.

Din contră, concentrația superficială a metanolului trebuie să fie mare, de saturație, ținând cont de faptul că el este solvent, deci în mare exces. Concentrația radical-cationului  $\overset{\oplus}{M}$  va trebui să fie, de asemenea, relativ mare pe suprafața electrodului, deoarece se consumă lent prin reacția chimică 5.50, care este determinantă de viteză.

Prin urmare, în considerațiunile noastre teoretice privind cinetica oxidării olefinelor în metanol va trebui să ținem neama doar de două reacții, cea electrochimică rapidă 5.48, care determină valoarea potențialului de electrod

$$\xi = \xi' + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_M^{\oplus}}{a_M} \quad 5.52$$

și cea chimică eterogenă 5.50, determinantă de viteză.

În sprijinul acestei ipoteze pledează și faptul că natura olefinei nu mai are nici o influență în procesul de oxidare, spre deosebire de oxidările efectuate în acetonitril. Astfel, încercările făcute de a determina un potențial de semi-undă pentru oxidarea DIB și a stirenului în metanol au dus la valori foarte apropiate (v. capitolul IV).

Prin urmare, conform mecanismului propus, la o polarizare anodică începe oxidarea metanolului adsorbit pe suprafața electrodului, conform reacției 5.48. Pentru fiecare valoare a potențialului va exista o anumită valoare a concentrației de  $M^{\oplus}$ , în conformitate cu relația 5.52. Concentrația metanolului  $M$  este constantă pentru un electrod dat, dar diferă de la electrod la electrod, în funcție de constanta de echilibru de adsorbție.

În absența unei olefine, la o anumită valoare a potențialului, corespunzătoare unei anumite concentrații de  $M^{\oplus}$ , începe oxidarea lui electrochimică mai departe, la aldehydă formică și anume cu o viteză cu atât mai mare, cu cât potențialul anodului este mai pozitiv și concentrația superficială a  $M^{\oplus}$  mai mare. Până la atingerea potențialului critic de „echilibru” (în realitate nu este vorba de un echilibru, reacția globală de electrod nefiind reversibilă) prin electrod nu trece nici un curent.

În prezența unei olefine, mecanismul se modifică substan-

țial. Radical-cationul  $\dot{M}^{\oplus}$  de pe suprafața electrodului intră în reacție cu olefina printr-o reacție chimică eterogenă 5.50. Prin aceasta concentrația lui pe suprafața electrodului va fi mai mică și potențialul anodic mai puțin pozitiv. Ca urmare, va trebui să treacă continuu un curent prin electrod, pentru compensarea consumului de specie  $\dot{M}^{\oplus}$  și pentru menținerea concentrației sale la valoarea corespunzătoare potențialului de electrod. Deci, oxidarea olefinelor prin mecanismul propus trebuie să se întâmple la potențiale anodice mai puțin pozitive decât oxidarea metanolului la aldehydă formică și mult mai puțin pozitivă decât oxidarea anodică directă a olefinelor. Prin urmare, avem de a face cu un efect tipic de depolarizare, dar de o natură sui generis.

Cresterea potențialului anodic ar accelera puternic viteza reacției electrochimice 5.48. Pentru a mări, însă, în mod corespunzător și viteza reacției chimice eterogene 5.50, în stare staționară vitezele tuturor etapelor trebuind să fie egale, trebuie mărită sensibil concentrația radical-cationului  $\dot{M}^{\oplus}$ , ceea ce nu se poate realiza decât prin mărirea potențialului anodic, în conformitate cu relația 5.52.

Din punct de vedere galvanostatic, la o anumită densitate de curent anodic, impusă pentru asigurarea unei viteze corespunzătoare a reacției chimice eterogene 5.50, concentrația speciei  $\dot{M}^{\oplus}$  va trebui să crească pînă la o anumită valoare, ceea ce va corespunde unei anumite valori a potențialului de electrod. Cu cât densitatea curentului va fi mai mare, cu atât concentrația speciei  $\dot{M}^{\oplus}$  va fi mai mare, iar potențialul anodic mai pozitiv.

Cu creșterea potențialului anodic și, implicit, a concentrației lui  $\dot{M}^{\oplus}$ , începe în paralel și oxidarea lui directă la aldehydă formică, conform reacției 5.16. În consecință, curba de polarizare a olefinei în metanol, va trece treptat, la potențiale

suficient de pozitive, respectiv densității de curent suficient de mari, curba de polarizare a metanolului obținută în absența olefinei.

Reacția chimică lentă avînd loc ulterior reacției de transfer de sarcină, nu va putea apare un curent limită, ci numai o polarizare tot mai accentuată. Din cauza pantei ( $\partial E / \partial i$ ) mai mari a curbei de oxidare a olefinei în metanol, față de cea de oxidare a metanolului la alchidă formică, apare o curbă ce sugerează existența unei densități de curent limită, slab dezvoltate.

Curba de polarizare obținută la oxidarea diizobutilenei și stirenului în metanol, la diverse concentrații de olefină și pe diverși electrozi, prezentate în capitolul IV, au arătat toate o astfel de alură.

O densitate de curent limită de reacție nu ar putea apare decît dacă, prin absurd, s-ar putea realiza etapele 5.48; 5.50 în sens catodic, ceea ce nu este posibil din cauză că specia MO este consumată ireversibil prin reacțiile 5.49 și 5.51.

Curbele de polarizare cu alură asemănătoare au fost raportate și de alți autori [80-82] care au obținut un curent limită net prin scăderea curbei de polarizare a metanolului + electrolitul-suport, din curba obținută în prezența olefinei. Prin această metodă se exclude aprioric participarea solventului la procesul de electrod. Dar, chiar în ideea acceptării unui mecanism de oxidare directă a olefinei, trebuie ținut cont că procesul de electrod comportă o etapă de adsorbție pe suprafață a unor specii existente în soluție în condiții de concurență. Aceasta ar conduce la o modificare a curbei solvent-electrolit-suport, metoda utilizată fiind foarte aproximativă.

Dacă reacția electrochimică 5.48 este determinantă de poten-

țial, atunci valoarea potențialului de electrod, la trecerea curentului electric, va fi dată de relația

$$\xi = \xi' + \frac{RT}{F} \ln \frac{c_M^{\oplus}}{c_M} \quad 5.53$$

iar cea de echilibru de relația

$$\xi_{\text{rev}} = \xi' + \frac{RT}{F} \ln \frac{\bar{c}_M^{\oplus}}{c_M} \quad 5.54$$

în care activitățile speciilor reactante au fost înlocuite prin concentrații. Un potențial și o concentrație de „echilibru” a electrodului pot fi definite principial, dar nu pot fi determinate experimental, deoarece electrodul se comportă puternic ireversibil.

Valoarea supratensiunii de reacție va fi definită de relația:

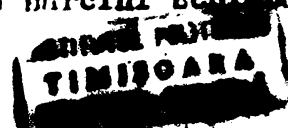
$$\eta_r = \xi - \xi_{\text{rev}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{c_M^{\oplus}}{\bar{c}_M^{\oplus}} \quad 5.55$$

Cu cât concentrația  $c_M^{\oplus}$  va fi mai mare decât concentrația de echilibru  $\bar{c}_M^{\oplus}$ , o anumită concentrație de referență, cu atât valoarea supratensiunii anodice va fi mai mare.

Așa cum s-a arătat, sensul curentului fiind invers cu cel al curentului limită, la densități de curent suficient de mari ( $i \gg i_r$ ) va fi valabilă relația 5.47, respectiv

$$\eta_r = - \frac{RT}{pF} \ln |i_r| + \frac{RT}{pF} \ln |i| \quad 5.56$$

De remarcat că prin relația 5.40 este stabilită univoc semnificația densității de curent  $i$ . Numărul de sarcini schimbate



în reacția electrochimică determinantă de potențial fiind unu, densitatea de curent cu care s-a calculat a fost jumătate din densitatea de curent experimentală, deoarece aceasta corespunde de la un total de 2F, câte 1F pentru fiecare reacție electrochimică.

Așa cum s-a arătat în capitolul IV, reprezentarea lui  $E$  în funcție de  $\ln i$  a prezentat în toate cazurile două porțiuni drepte. Prima porțiune dreaptă corespunde oxidării olefinelor în metanol, conform relației 5.47, cea de a doua - condițiilor în care predomină oxidarea metanolului la aldehydă formică și care, după cum se vede, este guvernată tot de o relație de tip Tafel determinată, probabil, de o supratensiune de transfer de sarcină.

Conform relației 5.47 din panta dreptei  $E = f(\ln i)$  este posibil să se calculeze ordinul de reacție  $p$  al speciei intermediare  $\dot{M}^{\oplus}$ . Valorile calculate în capitolul IV sub denumirea generică de „coeficienți de transfer”, nu sînt în realitate altceva decît ordinul de reacție în raport cu specia intermediară  $\dot{M}^{\oplus}$ , valorile lor fiind cuprinse în domeniul 0,2 - 0,4. Ținînd cont de faptul că valorile se referă la o specie adsorbită, un ordin de reacție cuprins între 0 și 1 reprezintă o valoare rezonabilă.

După cum se vede, valorile determinate experimental pentru acești așa numiți „coeficienți de transfer” nu depind de natura olefini, ceea ce pledează pentru un ordin de reacție al unei specii intermediare comune ambelor procese de oxidare studiate și nu pentru un eventual coeficient de transfer al unei reacții de transfer de sarcină la care să participe olefina.

În schimb, aceste valori diferă cu natura electrozilor și cu natura electrolitului-suport.

Dacă reacția chimică eterogenă 5.50 este lentă și cea electrochimică 5.51 rapidă, atunci concentrația intermediarului  $M^{\bullet O}$ , cel puțin la densități de curent ridicate, este neglijabilă. În aceste condiții reacția inversă de reformare a intermediarului este neglijabilă, astfel că viteza  $v = v_1$  a reacției de consumare a intermediarului  $M^{\bullet O}$  devine proporțională, conform relației 5.45, cu concentrațiile reactanților la o putere egală cu ordinul de reacție respectiv:

$$i = F \cdot k \cdot c_M^{\bullet O} \cdot c_O^{p_2} \quad 5.57$$

în care  $c_M^{\bullet O}$  și  $c_O$  reprezintă concentrația radical-cationului  $M^{\bullet O}$ , respectiv a olrfinci, iar  $p_1$  și  $p_2$  sînt ordinele de reacție respective.

În acest caz

$$\frac{\partial \ln i}{\partial \ln c_O} = p_2 \quad 5.58$$

În capitolul IV este calculat acest ordin de reacție pentru diverși electrozi și electroliți-suport, valoarea sa fiind apropiată de unitate, în limita erorilor experimentale, în bună concordanță cu modelul prezentat.

Lupă cum rezultă din relația 5.56, prelungirea dreptei Tafel pînă la  $\eta = 0$  ne permite determinarea valorii curentului limită de reacție, care, în conformitate cu relația 5.40, este o măsură a vitezei de schimb  $v_0$  a reacției eterogene, sau invers, cunoscînd valoarea vitezei de schimb, se poate calcula potențialul de echilibru ( $\eta = 0$ ).

Din păcate, nici una din aceste măriri nu este accesibilă. Valoarea supratensiunii nu se poate calcula, deoarece nu se cunoaște valoarea potențialului „de echilibru” reacția fiind puter-



nic ireversibilă, iar valoarea densității de curent limită nu este accesibilă, deoarece sistemul se găsește în acea parte a reacției în care nu apare un curent limită.

Un alt argument care pledează pentru considerarea primei etape chimice ca determinantă de viteză este dat de constatarea că radicalii liberi în soluție au o eficacitate mult mai mică decât în faza gazoasă, datorită faptului că ei rezultă într-o cușcă de dizolvant [99'].

Pentru a declanșa procesul radicalic, acesta trebuie să iasă din cușca de dizolvant („cage efect”).

## Cap. VI. CONCLUZII GENERALE

Studiul experimental s-a axat pe oxidarea unor olefine uzuale, relativ comod de obținut, în vederea obținerii unor compuși noi, realizați prin „funcționalizarea” olefinelor.

În acest scop s-au studiat produșii de oxidare ai stirenului și a diizobutilenei în metanol, influența unor parametri de lucru asupra cantității și compoziției produșilor de reacție. Studiul s-a realizat prin analizarea, cu ajutorul unui gaz-cromatograf cuplat cu spectrometru de masă a produșilor realizați prin electrolyze la potențial controlat de lungă durată.

Oxidarea diizobutilenei nu a mai fost raportată în literatură, produșii obținuți fiind noi. În marea lor majoritate aceștia au fost rezultatul unor substituții alilice și au avut masa moleculară 142.

Oxidarea stirenului în metanol a condus la o gamă de produși mult diferiți de cea existentă în literatură, în special produși polimetoxilați.

Din datele obținute a reieșit că:

1. Mecanismul de oxidare al olefinelor depinde de solvențul folosit, în concordanță cu cele expuse și în primul capitol. Astfel, în timp ce în acetonitril este de presupus o oxidare directă a olefinelor, în metanol, oxidarea are loc prin intermediul unor specii generate din solvent.

S-au efectuat studii cinetice ale oxidării anodice a stirenului și diizobutilenei, olefine cu structuri foarte diferite, în metanol și acetonitril.

Studiile făcute în acetonitril au servit ca referință pentru cele în care s-a utilizat metanolul ca solvent.

Pe baza rezultatelor experimentale obținute s-a propus un

nou mecanism de oxidare a olefinelor în metanol, de tip EC<sub>2</sub>C.

Conform acestui mecanism, prima etapă este oxidarea electrochimică a metanolului adsorbit, cu cedarea unui electron, la radical-cationul metanolului, adsorbit și el pe suprafața electrodului. Etapa a doua este o reacție chimică eterogenă a acestui radical-cation, eventual a radicalului metoxi ce ar rezulta prin deprotonare, cu olefina, cu formarea radicalului olefinic respectiv. Etapa a treia este oxidarea electrochimică a radicalului olefinic la carbocationul respectiv. Etapa a patra este reacția acestor carbocationi destul de stabili pe suprafața electrodului, dar mai probabil în soluție, cu metanolul care funcționează ca agent nucleofil. În această etapă este posibilă și izomerizarea carbocationului de diizobutilenă, ceea ce explică formarea numărului mare de izomeri cu masă moleculară 142. În această etapă este posibilă și metoxilarea stirenului sau a oligomerilor săi până la produse polimctoxilate.

Argumentele structurale și cinetice au permis susținerea acestui mecanism în care etapa determinantă de viteză este etapa a doua, reacția chimică eterogenă între radical-cationul metanolului și olefină.

Reacția electrochimică determinantă de potențial de electrod este etapa întâia, reacția electrochimică de oxidare a metanolului la radical-cationul corespunzător.

Datele experimentale cinetice, prezentate în capitolul IV și comentate în capitolul V, sînt în foarte bună concordanță cu prevederile unei supratensiuni de reacție eterogene.

Pe baza dreptelor Tafel au fost calculate ordinele de reacție în raport cu radical-cationul metanolului, în reacția chimică eterogenă, determinantă de viteză. Valorile cuprinse între 0,1 și 0,4 sînt în bună concordanță cu situația în care specia reactantă

este adsorbită pe suprafața electrodului. Așa cum este de așteptat, aceste valori nu depind de natura olefinei care se metoxilează; în schimb există o modificare a valorilor cu natura electrodului și, foarte pregnant, cu natura electrolitului-suport. Creșterea la dublu a acestor ordine de reacție, în prezența tosilatului de tetraetilamoniu concordă cu ideea unei adsorbții concurente solvent-electrolit-suport, ionii mari ai tosilatului fiind mult mai puternic adsorbiți datorită nucleului aromatic, decât ionii de perclorați.

Ordinul de reacție în raport cu olefina a fost apropiat de unitate susținând mecanismul prezentat.

Mecanismul propus corelează unitar toate datele experimentale fiind bine susținut structural și cinetic.

2. După cum s-a demonstrat (pag. 11), cinetica proceselor investigate la potențial constant este independentă de metal. Faptul că, experimental, vitezele reacțiilor de oxidare a olefinelor au depins net de materialul electrodului, demonstrează implicarea adsorbției reactantului, solventului și ionilor de electrolit-suport la suprafața electrodului.

a) Utilizarea electrozilor de platină și titan platinat a condus la concluzia că blocarea primului nu se datorește unei polimerizări a olefinelor, ci chemosorbției dezactivante extrem de puternică a acestora. Aceste procese adsorbitive ireversibile sînt cunoscute în literatură (pag. 18). Ipoteza a fost susținută și de faptul că electrodul de titan platinat s-a comportat diferit, datorită aranjamentului structural și al distanței reticulare diferite care nu au mai permis aceste chemosorbții. A fost evidențiată deci și importanța factorilor geometrice în procesele electrocatalitice.

b) Așa cum s-a arătat (cap. I) există o interdependență strînsă între natura electrodului, cea a solventului și concentra-

ția și natura ionilor de electrolit-suport. Studiile efectuate de noi au scos în relief comportarea diferită a electrozilor de platină, titan platinat, carbon și bioxid de plumb depus pe carbon, cele mai bune rezultate fiind obținute pe cei doi electrozi din urmă. Utilizarea tosilatului de tetractilamoniu a determinat o modificare importantă a cineticii procesului de oxidare, datorită adsorbției diferite a ionului aromatic față de ionul de perclorat.

B I B L I O G R A F I E

- 1.- R. Vlădea, St. cerc. chim. 20, 715 (1972) și refer. citate
- 2.- A. Bewick și D. Pletcher, „Specialist Periodical Report”,  
vol.1 - Electrochemistry - The Chemical Society, London,  
1970, pag. 98
- 3.- M. Ya. Fioshin și A. P. Tomilov „Uspehi elektrokhimii organices-  
kih soedinenii”, Izd. „Nauka”, Moskva, 1966, pag. 256
- 4.- F. Beck, Chem. Ing. Techn., 42, 153 (1970).
- 5.- M. E. Peover, Chem. Eng., 211, 325 (1967)
- 6.- M. Ya. Fioshin, S. S. Kruglikov și A. P. Tomilov, „Elektrokhimii-  
ceskie metodî polucenia organiceskih i neorganiceskih  
veshcestv”, VINITI, Moskva, 1958, pag. 125
- 7.- F. Beck, Chem. Ing. Techn., 46, 708 (1974).
- 8.- N. L. Weinberg ed., „Technique of Electroorganic Synthesis”,  
partea I-a, Wiley Interscience, N.Y. 1974, pag. 7 ș. u.
- 9.- S. Trasatti, La Chim. Ind., 51, 1063 (1969)
- 10.- N. Grubb, Natura, 198, 383 (1963)
- 11.- R. Parsons, Proc. Roy. Soc., 261, 79 (1961)
- 12.- J. D. Garnish și R. Parsons, Trans. Faraday Soc. 63, 1754 (1967)
- 13.- A. N. Frumkin, Z. Phys. Chem., 136, 215, 451 (1928)
- 14.- M. Bonnemay, G. Bronoel și E. Levart, 17<sup>th</sup> Reunion CITCE, Kyoto,  
sept. 1966
- 15.- J. O' M. Bockris, M. A. V. Devanathan și K. Müller, Proc. Roy. Soc.  
A 274, 55 (1963)
- 16.- L. Oniciu, St. cerc. chim. 18, 949 (1970) și ref. 6-24 citate
- 17.- J. O' M. Bockris și C. E. Potter, J. Chem. Phys., 20, 614 (1952)
- 18.- E. Blomgren

- 19.- J.O'.M.Bockris, L.Gileadi și K.Müller, Electrochim. Acta, 12, 1301 (1967)
- 20.- B.E.Conway, E.J.Rudd și L.G.M.Gordon, Discuss.Faraday Soc., 45, 87 (1968)
- 21.- A.K.Vijh și B.E.Conway, Chem.Rev., 67, 623 (1967)
- 22.- M.J.Temkin, Zhur.fiz.Khim., 15, 296 (1941)
- 23.- B.E.Conway și E.Gileadi, Trans.Faraday Soc., 58, 2493 (1962)
- 24.- R.Pansons, Proc.Roy.Soc., A 261, 79 (1967)
- 25.- D.Schumann, J.Chim.phys., 9, 1399 (1967)
- 26.- A.N.Frumkin, Z.Phys.Chem., 116, 466 (1925)
- 27.- A.N.Frumkin, Z.Physik, 35, 792 (1926)
- 28.- S.Srinivasan, H.Wroblowa și J.O'.M.Bockris, Adv.Catalysis, 17, 551 (1968)
- 29.- N.F.Mott și R.J.Watts-Tobin, Electrochim.Acta, 4, 79 (1960)
- 30.- B.E.Conway și H.Dhar, Croatian Chem.Acta, 45, 109 (1973)
- 31.- B.E.Conway și L.G.M.Gordon, J.Phys.Chem., 73, 3523, 3609 (1969)
- 32.- H.Wroblowa, Z.Kovac și J.O'.M.Bockris, Trans.Faraday Soc., 61, 1523 (1965)
- 33.- H.Wroblowa și K.Müller, J.Phys.Chem., 73, 3528 (1969)
- 34.- P.Delahay, „Double Layer and Electrode Kinetics”, Wiley, New York, 1965, cap. 3
- 35.- H.Wendt, Chem.Ing.Techn., 45, 1303 (1973)
- 36.- M.Baizer, J.Electrochem.Soc., 111, 215 (1964)
- 37.- F.Beck, Chem.Ing.Techn., 37, 607 (1965)
- 38.- M.Baizer, J.Org.Chem., 29, 1670 (1964)
- 39.- F.Beck, Ber.Bunsenges.phys.Chem., 72, 379 (1968)
- 40.- N.N.Semeonov, „Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity”, Princeton Univ.Press, Princeton, 1958, vol.1 pag. 198

- 41.- J.O'.M.Bockris și A.K.N.Reddy, „Modern Electrochemistry”, Plenum Press, New York, ed. II-a, 1970, vol.2, pag.1082
- 42.- D.H.Geske, J.Am.Chem.Soc., 81;4145 (1959)
- 43.- V.D.Parker, K.Nyberg și L.Ebersson, J.Electroanal.Chem., 22, 150 (1969)
- 44.- A.J.Bard și J.Phelps, J.Electroanal.Chem.; 25, App. 2,(1970)
- 45.- J.Phelps, K.S.V. Santhanam și A.J.Bard, J.Am.Chem.Soc., 89, 1752 (1967)
- 46.- H.Dahms și J.O'.M.Bockris, J.Electrochem.Soc., 111, 728 (1964)
- 47.- A.R.Blake, J.G.Sunderland și A.P.Kuhn, J.Chem.Soc (A), 1969, 3015
- 48.- E.W.Stern, Catalysis Rev., 1, 73 (1967)
- 49.- T.Inoue, K.Koyama, T.Matsuoka și S.Tsutsumi, Bull.Chem.Soc. Japan, 40, 162 (1967)
- 50.- T.Shono și T.Kosaka, Tetrahedron Letters, 1968, 6207
- 51.- P.Courbis, Compt.Rend., 266, 1703 (1968)
- 52.- B.Belleau și Y.K.Au-Young, Can.J.Chem., 47, 2117 (1969)
- 53.- H.Schiffer, Chem.Eng.Techn., 42, 164 (1970)
- 54.- H.Schiffer și E.Stockman, Angew.Chem., Intern.Ed., 8, 518 (1969)
- 55.- M.Z.Zhurinov, M.Ya. Ploshin și L.A.Mirkind, Soviet.Elektrochem., 5, 1199 (1969)
- 56.- T.Inoue și S.Tsutsumi, J.Am.Chem.Soc., 87, 3525 (1965)
- 57.- T.Inoue și S.Tsutsumi, Bull.Chem.Soc. Japan, 38, 2122 (1965)
- 58.- G.T.Blues, Pat SUA 3.477.922 (1969)
- 59.- G.T.Blues, Pat Brit. 1.141.633 (1969)
- 60.- G.Smith, Pat SUA 3.472.747 (1969)
- 61.- A.Bewick și E.Eisenmann, Electrochim.Acta., 3, 83 (1959)
- 62.- A.Bewick și E.Eisenmann, Electrochim.Acta., 7, 89 (1963)
- 63.- J.Taucsuel, Electrochim.Acta., 10, 437 (1966)



- 64.- M. Baizer, „Organic Electrochemistry”, M. Dekker Inc. New York, 1973, pag. 196 ș.u.
- 65.- P. Ferchland, Z. Elektrochem., 9, 670 (1903)
- 66.- Anon., Chem. Eng., 72, 82 (1965)
- 67.- T. Osuga și T. Sugino, J. Electrochem. Soc., 104, 448 (1957).
- 68.- R. Thangappan, S. Nachippan și S. Sampath, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9, 563 (1970)
- 69.- R. Kunin în „Encyclopedia of Electrochemistry”, C.A. Hampel, ed., Reinhold Inc., New York, 1964, pag. 726
- 70.- H. Lund, Acta Chem. Scand., 11, 491, 1323 (1957)
- 71.- V.A. Pleskov, Zh. Fiz. Khim., 22, 351 (1948)
- 72.- J.O'.M. Bockris și S. Srinivasan, „Fuel Cells, Their Electrochemistry”, McGraw-Hill, New York, 1969 pag. 289
- 73.- R.H. McKee, Ind. Eng. Chem., 38, 382 (1946)
- 74.- H. Lund și P. Iversen, în „Organic Electrochemistry”, M. Baizer ed., M. Dekker Inc., New York 1973, pag. 219
- 75.- J.F. Coetzee, G.P. Cunningham, D.K. McGuire și G.R. Padmanabhan Anal. Chem., 34, 1138 (1962)
- 76.- A. Weissberger, E. Proskauer, J. Riddik și E. Toops, „Technique of Organic Chemistry”, vol. VII, ed. II-a, Interscience, New York 1955, pag. 435
- 77.- J.F. O'Donnell, J.T. Ayres și Ch.K. Mann, Anal. Chem., 37, 1161 (1965)
- 78.- H. Rabjohn, ed. „Organic Synthesis”, vol. IV, J. Wiley, New York 1963, pag. 473
- 79.- V.D. Parker și L. Ebersson, Chem. Comm., 1969, 340
- 80.- M. Katz, P. Riemenschneider și H. Wendt, Electrochim. Acta, 17, 1595 (1972)

- 81.- T.Inoue și S.Tsutsumi, Bull.Chem.Soc.Japan, 38, 661 (1965)
- 82.- V.Plzak, H.Schneider și H.Wendt, Ber.Bunsenges. physik. Chem., 78, 1373 (1974)
- 83.- T.Shono și A.Ikeda, J.Am.Chem.Soc., 94, 7892 (1972)
- 84.- R.N.Adams, „Electrochemistry at Solid Electrodes”, M.Dekker New York 1969, pag. 137
- 85.- C.N.Reilley și R.W.Murray, „Introduction to Electrochemical Techniques”, în: „Treatise on Analytical Chemistry”, vol. IV partea I-a, J.Wiley, New York 1963, pag. 2177
- 86.- Idem 41, pag. 1099
- 87.- G.Spiteller, „Massenspektrometrische Strukturanalyse Organischer Verbindungen”, Verlag Chemie, München, 1966. pag. 96
- 88.- L.L.Holbrook și H.Wise, J.Catalysis, 38, 294 (1973)
- 89.- M.W.Breiter și S.Gilman, J.Electrochem.Soc., 109, 622, 1099 (1962)
- 90.- R.P.Buck și L.R.Griffith, J.Electrochem.Soc., 109, 1005, (1962)
- 91.- K.Sasaki și S.Nagaura, Bull.Chem.Soc. Japan, 38, 649 (1965)
- 92.- M.W.Breiter, Electrochim.Acta, 1964, 827
- 93.- S.Takahashi și Y.Miyake, Denki Kagaku, 36, 605 (1968)
- 94.- C.Iwakura, Y.Matsuda și H.Tamura, Kogyo Kagaku Zasshi, 44, 53 (1968)
- 95.- N.F.Moiseeva și S.V.Gorbacev, Russ.J.Phys.Chem., 40, 398 (1966)
- 96.- R.Vlăden și F.Șerok, în curs de publicare
- 97.- M.Antz, G.Saygin și H.Wendt, Electrochim.Acta, 19, 193 (1974)
- 98.- K.Sasaki, H.Urata, K.Uneyama, Electrochim. Acta, 12, 137 (1967)
- 99.- S.D.Koss, M.Finkelstein și R.C.Petersen, J.Amer.Chem.Soc. 88, 4657 (1967)
- 99'.- R.M.Noyes, J.Amer.Chem.Soc., 77, 2042 (1955); 78, 5486 (1956)

- 100.- E.J.Rudd, M.Finkelstein și S.D.Ross, J.Org.Chem., 37,  
1763 (1972)
- 101.- T.Shono și Y.Matsumura, J.Amer.Chem.Soc., 91, 2803 (1969)
- 102.- V.D.Parker și B.E.Burgert, Tetrahedron Lett., 1968, 2415
- 103.- Gh.Facsco și R.Vlădea, în curs de publicare
- 104.- S.Goldschmidt și E.Stöckl, Chem.Ber., 85, 630 (1952)
- 105.- R.F.Lane și A.T.Hubbard, J.Phys.Chem., 77, 1401 (1973)
- 106.- E.Gileadi, „Electrosorption”, Plenum Press, New York,  
1967, pag. 135
- 107.- D.Clark, M.Fleischmann și D.Fletcher, J.Electroanal.Chem.,  
36, 137 (1972)
- 108.- K.J.Vetter, „Electrochemische Kinetik”, Springer Verlag,  
Berlin, 1961 pag. 198
- 109.- F.Kerek și R.Vlădea, în curs de publicare
- 110.- H.L.Weinberg ed - „Technique of Electroorganic Synthesis”.  
J.Wiley, New York, 1974 vol. I, pag. 29
- 111.- G.Sosnovsky și S.O.Lawesson, Angew.Chem., 76 218 (1964)
- 112.- K.B.Wiberg, „Oxidation in Organic Chemistry”, Acad.Press,  
New York, 1965, pag. 105, 337
- 113.- R.C.Larson, R.T.Iwamoto și R.N.Adams, Anal.Chim.Acta., 25,  
371 (1961)
- 114.- R.R.Adzic, D.N.Simic, A.R.Dempic și D.M.Drazic -  
J.Electroanal.Chem., 65, 587 (1975)
- 115.- Gh.Facsco și F.Columbiovski, Proceedings of the Analytical  
Chemical Conference. Budapest 1966
- 116.- O.Radovici și M.E.Macovschi, Rev.Roumaine Chim., 14, 199  
(1969)
- 117.- L.E.Eberson și N.L.Weinberg, Chem.Eng.News, 49, 40 (1971)
- 118.- F.Magno și G.Bontempelli, J.Electroanal.Chem., 39, 489 (1972)
- 119.- D.Noch, H.Schäfer și E.Steckan, Chem.Ber., 107, 3640 (1974)
- 120.- Gh.Facsco și R.Vlădea- Comunicare la Conf.Rep.Ch.fiz.  
București 1976