

---

ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI  
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

# RENDICONTI

---

GIOVANNI GIACOMETTI, GIORGIO RIGATTI, SERGIO  
PAROLINI

## **Relazioni tra costanti polarografiche e struttura delle molecole organiche. - VIII. Potenziali di riduzione di un'aldeide derivata dal fulvene**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,  
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 32 (1962), n.6, p.  
959-964.*

Accademia Nazionale dei Lincei

[http://www.bdim.eu/item?id=RLINA\\_1962\\_8\\_32\\_6\\_959\\_0i](http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1962_8_32_6_959_0i)

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

---

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma  
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)  
SIMAI & UMI*

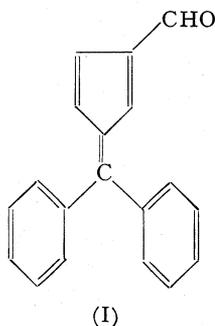
<http://www.bdim.eu/>



**Chimica fisica.** — *Relazioni tra costanti polarografiche e struttura delle molecole organiche.* — VIII. *Potenziali di riduzione di un'aldeide derivata dal fulvene* (\*). Nota di GIOVANNI GIACOMETTI, GIORGIO RIGATTI e SERGIO PAROLINI presentata (\*\*) dal Corrisp. G. SEMERANO.

#### INTRODUZIONE.

Le precedenti ricerche [1, 2] sulla possibilità di correlare la riducibilità polarografica di composti carbonilici con le caratteristiche elettroniche calcolate in base al semplice modello teorico di Hückel vengono estese nel presente lavoro al caso di un'aldeide derivata dal fulvene, la 6-bis-difenilfulven-3 aldeide (I), recentemente preparata da Hafner [3].



Questo composto si presenta particolarmente interessante data la presenza del sistema fulvenico (classe di composti non ancora presa in considerazione dal nostro punto di vista).

#### PARTE SPERIMENTALE E RISULTATI.

I risultati sperimentali delle misure di potenziale di semigradino effettuate con le stesse modalità e nelle stesse condizioni dei precedenti lavori [1], sono esposti nella Tabella I e nella fig. 1.

Come si vede, si hanno due onde di riduzione ben distinte, la seconda delle quali comincia ad apparire solamente a pH superiori a 5 essendo evidentemente coperta dalla riduzione degli ioni idrogenici negli ambienti più acidi. Per la prima onda si ha una variazione lineare del potenziale di semigradino col pH con una pendenza di 0,059 V fino negli intorni di pH 10

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica Fisica dell'Università e Centro di Studio per la Polarografia del C.N.R., Padova.

(\*\*) Nella seduta del 12 giugno 1962.

dopo di che si raggiunge il valore costante di  $-0,970$  V (risp. E.C.S.). Il potenziale estrapolato a pH zero è di  $-0,420$  V (risp. E.C.S.). L'altezza di questo gradino di riduzione si mantiene costante, in tutto l'intervallo di pH esaminato, ad un valore corrispondente a  $i_d/C = 2,4 \mu\text{A} \cdot \text{l} \cdot \text{mM}^{-1}$ .

TABELLA I.

*Dati polarografici per la 6-bis-difenil-fulven-3 aldeide.*

Ambiente: acqua etanolo 50% in volume (tamponi di Britton e Robinson).

Concentrazione:  $0,96 \cdot 10^{-3}$  M/l.

Caratteristiche del capillare:  $m^{2/3} t^{1/6} = 2,7 \text{ mg}^{2/3} \text{ sec}^{-1/2}$ .

pH(*)	$-E_{1/2}$ (Volt)		$i_d \left( \frac{\mu\text{A} \cdot \text{l}}{\text{mM}} \right)$	
	I onda	II onda	I onda	II onda
2,40	0,550	—	2,4	—
3,00	0,580	—	2,4	—
4,10	0,660	—	2,4	—
5,05	0,710	1,270	2,4	3,1
5,90	0,770	1,290	2,4	3,5
6,90	0,830	1,290	2,4	3,5
8,00	0,895	1,315	2,4	3,3
8,80	0,935	1,395	2,4	3,4
9,45	0,950	1,395	2,4	3,1
10,35	0,970	1,425	2,4	3,0
10,80	0,970	1,405	2,4	3,0
10,90	0,970	1,405	2,4	3,0

(\*) Come sempre fatto in precedenza, i pH sono quelli apparenti misurati sulla soluzione alcolica con un elettrodo a vetro.

Misure microcoulombometriche eseguite a potenziali corrispondenti alla diffusione di questo primo gradino dimostrano che esso corrisponde ad un processo monoelettronico ( $n$  trovato in tre esperimenti 0,91 - 0,88 - 1,02).

Il secondo gradino di riduzione, presente a potenziali nettamente più elevati del precedente ( $-1,3 \div -1,4$  V risp. E.C.S.) corrisponde, secondo le misure coulombometriche effettuate anche per questo stadio, ad un processo bieletronico ( $n$  totale trovato in tre esperimenti: 2,7 - 2,98 - 2,95), anche se ciò non appare chiaramente dall'altezza che è solamente di poco superiore a quella del primo gradino.

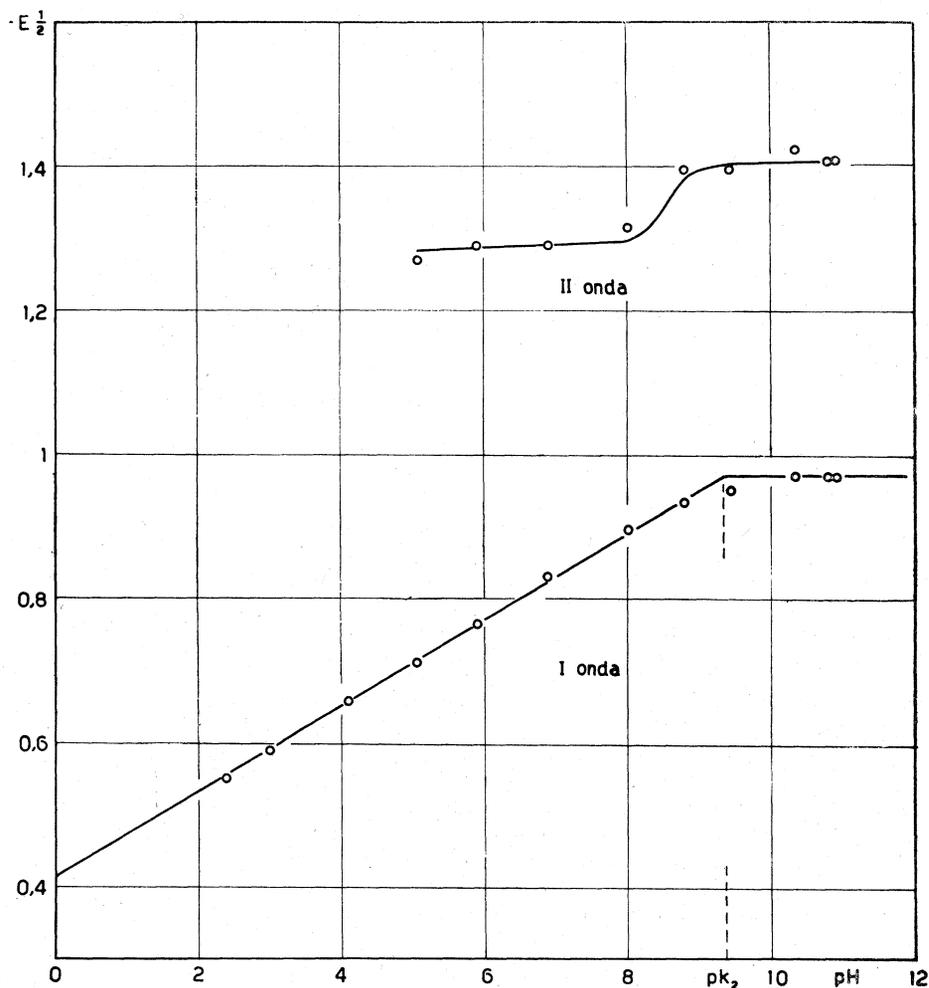


Fig. 1.

## DISCUSSIONE.

È logico supporre che il primo gradino corrisponda alla riduzione del gruppo carbonilico come avviene normalmente nel caso dei chetoni e delle aldeidi coniugati.

La novità nel comportamento di questa aldeide rispetto a quello delle altre aldeidi aromatiche ed eteroaromatiche finora studiate consiste nel fatto che la riduzione del gruppo carbonilico sembra avvenire solamente fino allo stato radicalico in tutte le condizioni di pH. La seconda onda infatti non può essere attribuita ad un eventuale secondo stadio della riduzione carbonilica per il fatto che comporta un processo bieletttronico ed è più probabile che sia dovuta ad una riduzione del sistema aromatico. È noto infatti che il 6-bis-difenilfulvene si riduce con un processo bieletttronico ad un potenziale di  $-1,57$  Volt in ambiente di diossano al 75% [4].

In altre parole la grande stabilità del radicale si manifesta qui con una sua notevolissima resistenza ad una ulteriore riduzione. Il meccanismo di riduzione del gruppo carbonilico dovrebbe in ogni modo permettere la solita correlazione del potenziale di semigradino estrapolato a pH zero con la differenza di energia elettronica  $\pi$  tra l'aldeide ed il radicale calcolata con il metodo di Hückel [1], e di quello a pH alcalini con l'energia del più basso orbitale  $\pi$  non occupato dell'aldeide [2]. In campo acido infatti la riduzione è assolutamente analoga a quella dei composti per cui la correlazione si è finora dimostrata valida mentre in campo alcalino è assolutamente indifferente che la riduzione avvenga con uno o due elettroni dato che ciò che determina il potenziale è l'assunzione del primo elettrone solamente. Quest'ultima affermazione è confermata del resto dalla fenomenologia generale dei composti carbonilici per cui il potenziale di riduzione in ambiente moderatamente alcalino (riduzione bielettronica) ed estremamente alcalino (riduzione monoelettronica) rimane sempre costante.

Le energie elettroniche  $\pi$  per la molecola dell'aldeide e per quella del radicale sono state calcolate con le solite approssimazioni usate nei precedenti lavori. I risultati di interesse sono i seguenti. Il valore di  $\Delta w$  calcolato nell'approssimazione dell'idrocarburo isoconiugato <sup>(1)</sup> (parametri per l'eteroatomo carbonilico trascurati) risulta di  $0,866 \beta$  che corrisponde, secondo la correlazione, ad un potenziale di riduzione di  $-0,509 \text{ V}$  contro i  $-0,420 \text{ V}$  del risultato sperimentale; troviamo quindi una discordanza di circa 90 mV tra il valore calcolato e quello sperimentale.

Per l'ambiente alcalino, invece, il valore dell'energia del primo orbitale non occupato dell'aldeide, calcolata colle modalità usate in precedenza [2] risulta  $0,0953$  che secondo l'equazione (2) del lavoro citato <sup>(2)</sup> corrisponde ad un potenziale di semigradino di  $-0,950 \text{ V}$  (risp. E.C.S.) di fronte ai  $-0,970$  sperimentali.

È forse il caso di notare a questo punto come sia generalmente proprio la correlazione dei potenziali in ambiente acido quella che può risentire maggiormente della diversità del sistema e questo perché più restrittive sono le condizioni per le quali essa è valida, come apparirà dalle considerazioni che seguono.

La discordanza già trovata nel caso delle aldeidi piridiniche [2] era stata attribuita, per esempio, ad un meccanismo di riduzione diverso o ad una maggiore velocità del processo elettrodico o a tutti e due gli effetti contemporaneamente <sup>(3)</sup>.

(1) (Ved. ref. 1).

(2) I potenziali ottenuti con questa equazione sono riferiti all'elettrodo a calomelano normale. Nel nostro caso vanno quindi diminuiti in valore assoluto di 35 mV. Di questa correzione non fu tenuto conto nel caso delle piridin-aldeidi ma in effetti essa non influisce sui risultati in modo da alterarne il significato.

(3) Misure coulombometriche, non ancora pubblicate, su queste sostanze in ambiente acido hanno dimostrato che effettivamente il meccanismo è differente dal caso delle altre aldeidi coniugate.

Nel presente caso, non è escluso che la velocità della reazione elettrodica e la conseguente maggiore o minore reversibilità polarografica <sup>(4)</sup> abbia a che fare con la mancata correlazione.

Infatti il processo elettrodico in ambiente acido, schematizzato dalla reazione (1), presuppone, per essere reversibile, una velocità infinita, non solo



per il trasferimento elettronico, ma anche per la protonazione. In ambiente alcalino invece solo la velocità di trasferimento elettronico è determinante:



Nel caso di completa reversibilità (trasferimento elettronico e protonico ambedue estremamente veloci), il valore di pH al quale la curva  $E_{1/2} - pH$  diventa parallela all'asse dei pH deve corrispondere al pK dell'acido  $AH^*$ . Ma è pure evidente che questo valore di pK deve essere determinato dalle variazioni di energia libera dei due processi (1) e (2) e precisamente:

$$(3) \quad pK_{AH^*} = \frac{\mathfrak{F}(E_{1/2}^* - E_{1/2}^{\circ})}{2,3 RT} = 16,95 (E_{1/2}^* - E_{1/2}^{\circ})$$

dove  $E_{1/2}^*$  ed  $E_{1/2}^{\circ}$  sono rispettivamente i potenziali di semigradino a pH alcalini ed a pH zero espressi in Volts.

Nel caso invece, supponiamo, di un trasferimento lento del protone, il raggiungimento del potenziale alcalino indipendente dal pH può accadere prima del raggiungimento del valore di pK a causa dell'impoverimento di protoni nella soluzione che rende la reazione di protonazione troppo lenta per avvenire all'elettrodo. Ciò si manifesta anche evidentemente in un cambiamento della pendenza della retta  $E_{1/2} - pH$ .

In Tabella II sono riportati i pK « misurati » per la nostra aldeide e per alcune delle aldeidi per le quali è valida la correlazione in ambiente acido;  $pK_1$  rappresenta il valore ottenuto dalla (3) e  $pK_2$  quello ottenuto dalla curva  $E_{1/2} - pH$ ; nella Tabella sono pure riportati i corrispondenti valori delle pendenze.

Come si vede, mentre la coincidenza dei due pK è perfetta nel caso presente, in tutti gli altri casi il pK misurato dalla flessione della curva è sempre inferiore a quello dato dai valori dei potenziali come prevedibile nel caso di trasferimento lento del protone.

Questa evidenza corrobora l'ipotesi che la mancata correlazione del potenziale in ambiente acido sia da attribuire alla reversibilità polarografica del processo nel caso dell'aldeide fulvenica, reversibilità che invece manca nei casi sui quali fu stabilita la curva di correlazione.

(4) Per il concetto di reversibilità polarografica vedi ad esempio: G. SEMERANO e G. GIACOMETTI, *Contributi Teorici e Sperimentali di Polarografia*, vol. V, Suppl. a « Ricerca Sci. », 177 (1961).

TABELLA II.

Confronto dei pK di radicali R-CHOH ottenuti dai risultati polarografici per varie aldeidi coniugate (\*).

Composto R-COH	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	$\frac{dE}{d\text{pH}}$ (mV)
Benzaldeide . . . . .	10,9	9,8	67
Aldeide Cinnamica . . . . .	11,9	10,0	70
$\alpha$ -Naftaldeide . . . . .	11,4	10,3	64
$\beta$ -Naftaldeide . . . . .	11,2	10,2	63
9-Antraldeide . . . . .	11,2	10,5	62
Difenilfulvenaldeide . . . . .	9,3	9,3	59

(\*) I dati, eccetto che per il derivato fulvenico, sono presi da: R. W. SCHMID, E. HEILBRONNER, «*Helv. Chim. Acta*», 37, 1453 (1954).

Il fatto che la correlazione sia valida per i casi di processi irreversibili deve essere considerato uno dei tanti esempi di dipendenza lineare del  $\Delta F$  di attivazione del processo cinetico, determinante il potenziale, da quello termodinamico (*chemical non crossing rule*).

Una discussione dettagliata di questo problema insieme ai risultati di indagini oscillografiche sono rimandati ad una prossima pubblicazione.

L'accordo per l'ambiente alcalino tra il potenziale calcolato e quello sperimentale, che è, come si è visto, molto buono, è sintomo che in tutti questi casi della riduzione carbonilica il trasferimento elettronico deve essere molto veloce.

Ringraziamo vivamente il prof. K. Hafner dell'Università di Marburgo per averci cortesemente fornito un campione purificato dell'aldeide fulvenica ed il prof. E. Vianello per le utili discussioni avute.

## BIBLIOGRAFIA.

- [1] G. GIACOMETTI (IV di questa serie) «*Ricerca Sci.*» 27, 1146 (1957).
- [2] E. FORNASARI, G. GIACOMETTI e G. RIGATTI (VI di questa serie) *Contributi Teorici e Sperimentali di Polarografia*, Suppl. a «*Ricerca Sci.*», 261 (1960).
- [3] K. HAFNER e K. H. VÖPEL, «*Angew. Chem.*», 71, 672 (1959).
- [4] S. WAWZONEK e WANG FAN, «*J. Am. Chem. Soc.*», 68, 2541 (1946).