
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GIORGIO FEROCI, HENNING LUND

Studio polarografico della reattività del fenolo con radicali amminosostituiti prodotti per elettrolisi indiretta

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 61 (1976), n.5, p. 470-473.
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1976_8_61_5_470_0>

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. — *Studio polarografico della reattività del fenolo con radicali amminosostituiti prodotti per elettrolisi indiretta.* Nota di **GIORGIO FEROCI** (*) e **HENNING LUND** (**), presentata (***) dal Socio **G. SEMERANO**.

SUMMARY. — Several derivatives of hydroxylamine have been reduced by electrolytically generated Ti^{3+} in the presence of suitable complexing agents. The relative reactivities of phenol a piridine towards the amino radicals were examined by polarography and the preparative use of these reactions was investigated.

La riduzione elettrochimica indiretta dell'idrossilamina ad ammoniacca da parte di ioni metallici (Fe^{2+} , Cu^+ , Ti^{3+} , V^{3+}) con formazione di intermedi di natura radicalica NH_2^{\cdot} o $NH_3^{+\cdot}$, è stato il soggetto di numerosi studi [1-9].

In tali lavori è stato mostrato come sia la specie NH_2OH non protonata, probabilmente complessata con lo ione metallico, direttamente interessata al trasferimento elettronico in fase omogenea [9].

In presenza di adatti substrati organici, i radicali NH_2^{\cdot} , prodotti come precedentemente descritto, possono dare luogo a reazioni di addizione al substrato stesso [10].

Poiché è stata da noi dimostrata [11] l'analogia del comportamento, nei riguardi della riduzione elettrochimica indiretta, fra l'idrossilamina ed alcuni derivati dell'idrossilamina, nel presente lavoro è stata da noi investigata la reattività di radicali amminici sostituiti con il fenolo.

REAGENTI ED APPARECCHIATURE

Le misure polarografiche sono state eseguite utilizzando una « unità multifunzione 563 » AMEL, Milano.

L'idrossilamina, i complessanti ed i sali utilizzati erano prodotti RP della ditta « Carlo Erba ».

Le idrossilammine sostituite, sono state preparate per riduzione elettrolitica in acido cloridrico dei corrispondenti nitro composti.

Come elettrodo di riferimento è stato utilizzato un elettrodo a calomelano saturo (SCE) e tutti i potenziali riportati sono ad esso riferiti.

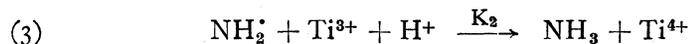
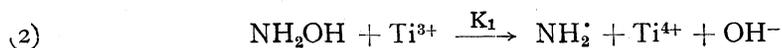
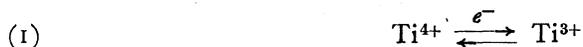
Le elettrolisi sono state effettuate utilizzando un potenziostato Tage Juul Electronics, Copenaghen.

(*) Centro di Studio di Elettrochimica Teorica e Preparativa dell'Istituto « G. Ciamician » dell'Università di Bologna.

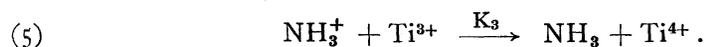
(**) Department of Chemistry. University of Aarhus. DK 8000 Aarhus C, Danimarca.

(***) Nella seduta del 13 novembre 1976.

L'idrossilammina ed i suoi derivati, vengono ridotti da ioni inorganici e la specie attiva per $\text{pH} > 0$ è la forma non protonata [9-10]:



per $\text{pH} 3$ il radicale NH_2^{\cdot} addiziona un protone dando luogo a [9]:



In presenza di un substrato S, atto ad addizionare radicali NH_2^{\cdot} ed $\text{NH}_3^{\cdot+}$ si avrà [9]:



Nel nostro caso $\text{S} = \text{Fenolo}$.

Le reazioni [6-7] comportano una diminuzione della corrente limite polarografica dovuta alla riduzione elettrochimica del Ti^{4+} prodotto dalle reazioni [2, 3, 5].

TABELLA I

Valori di i_1/i_s .

i_1 = corrente catalitica limite del Ti^{4+} $2 \cdot 10^{-4} \text{M}$ in EDTA $1 \cdot 10^{-3}$ + Ac. acetico $0,1 \text{M}$ + H_2SO_4 $0,1 \text{M}$ + NaOH ($\text{pH} 4,2$) e derivati della idrossilammina $1 \cdot 10^{-1} \text{M}$.
 i_s = corrente catalitica limite come sopra in presenza di Fenolo $2 \cdot 10^{-1} \text{M}$.

Idrossilammine aggiunte	Ti-Complesso		Ti-complesso + Fenolo		
	$-E_{1/2}$	i_1	$-E_{1/2}$	i_s	i_1/i_s
Nessuna	0,385	0,50	—	—	—
Idrossilammina	0,490	4,58	0,560	4,16	1,10
Metilidrossilammina . .	0,440	1,25	0,460	1,30	1
<i>n</i> Butilidrossilammina . .	0,395	3,26	0,390	2,74	1,19
2 Propilidrossilommina	0,840	8,37	0,970	7,54	1,11
Nidrossipirrolidina . .	0,750	48	0,800	27,70	1,73

Nelle Tabella I, II e III sono riportati i valori di i_1/i_s ottenuti da misure polarografiche in cui i_1 è la corrente limite catalitica in assenza di S ed i_s è la corrente limite catalitica in presenza di S.

TABELLA II

Valori di i_1/i_s .

i_1 = corrente catalitica limite del Ti^{4+} $2 \cdot 10^{-4} M$ in H_3PO_4 $1 M$ + NaOH (pH = 0), e derivati dell'idrossilammina $1 \cdot 10^{-1} M$.

i_s = corrente catalitica limite come sopra in presenza di Fenolo $2 \cdot 10^{-1} M$.

Idrossilammine aggiunte	Ti-complesso		Ti-complesso + Fenolo		
	— $E_{1/2}$	i_1	— $E_{1/2}$	i_s	i_1/i_s
Nessuna	0,295	0,53	—	—	—
Idrossilammina	0,300	0,99	0,690	0,27	3,67
Metilidrossilammina	0,400	2,02	0,640	1,20	1,68
2 Propilidrossilammina	0,330	0,67	0,325	0,63	1,06
γ Butilidrossilammina	0,295	0,69	0,650	0,36	1,92

TABELLA III

Valori di i_1/i_s .

i_1 = corrente catalitica limite del Ti^{4+} $2 \cdot 10^{-4} M$ + EDTA $1 \cdot 10^{-3} M$ + Ac. acetico $0,1 M$ + H_2SO_4 $0,1 M$ + NaOH (pH = 5,5) e derivati della idrossilammina $1 \cdot 10^{-1} M$.

i_s = corrente catalitica come sopra in presenza di Fenolo $2 \cdot 10^{-1} M$.

Idrossilammine aggiunte	Ti-complesso		Ti-complesso + Fenolo		
	— $E_{1/2}$	i_1	— $E_{1/2}$	i_s	i_1/i_s
Nessuna	0,475	0,23	—	—	—
Idrossilammina	0,570	5,49	0,600	5,56	1
Metilidrossilammina	0,450	7,67	0,500	6,99	1,10
γ Butilidrossilammina	0,470	4,54	0,475	3,64	1,25
2 Propilidrossilammina	0,870	6,51	1,100	5,49	1,19
N idrossipirrolidina	0,800	59	0,825	26,74	2,20

I dati da noi ottenuti mostrano che, in conformità a quanto ottenuto da Tomat-Rigo [9] per la sola idrossilammina, i radicali protonati RHNH^+ reagiscono con il Fenolo più lentamente dei radicali RNH^\cdot .

Analoghe misure effettuate utilizzando come substrato Piridina $1 \cdot 10^{-1}$ M, non hanno mostrato diminuzione della corrente limite catalitica i_1 .

Inoltre, lo spostamento degli $E_{1/2}$ dell'onda polarografica di riduzione del Ti^{4+} , per aggiunta delle diverse idrossilammine sostituite, suffraga, a nostro avviso, l'ipotesi che il transfer elettronico, in fase omogenea, possa avvenire tramite il complesso Ti^{3+} -idrossilammina [9].

È stata inoltre esaminata la possibilità di utilizzare le reazioni precedentemente descritte per preparare composti aromatici aventi gruppi alchilamminici. A tale scopo sono state effettuate elettrolisi di soluzioni di Ti^{4+} ed idrossil ammine sostituite negli ambienti già menzionati in presenza del fenolo.

I prodotti amminici desiderati sono presenti solamente in tracce così da non farci ritenere utilizzabile l'elettrolisi indiretta come un loro metodo di preparazione.

Gli Autori ringraziano il prof. G. Semerano per l'interessamento dimostrato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. KORITA (1954) - «Collect. Czech. Chem. Commun.», 19, 666.
- [2] A. BLAZEK e J. KORITA (1953) - «Collect. Czech. Chem. Commun.», 18, 326.
- [3] P. DAVIS, M. EVANS e W. HIGGINSON (1951) - «J. Chem. Soc.», 2563.
- [4] C. ALBISETTI, D. COFFMAN, F. HOOVER, E. JENNER e W. MOCHEL (1959) - «I. Am. Chem. Soc.», 81, 1489.
- [5] R. TOMAT e A. RIGO (1972) - «J. Electroanal. Chem.», 35, 21.
- [6] R. TOMAT e A. RIGO (1974) - «J. Inorg. Nucl. Chem.», 36, 611.
- [7] R. TOMAT e A. RIGO (1974) - «J. Electroanal. Chem.», 50, 345.
- [8] R. TOMAT e A. RIGO (1975) - «J. Electroanal. Chem.», 59, 191.
- [9] R. TOMAT e A. RIGO (1975) - «J. Electroanal. Chem.», 63, 329.
- [10] G. FEROCI e H. LUND (1976) - «Acta Chem. Scand.», B 30, 651.