

## OSCILOPOLAROGRAFICKÁ CHARAKTERIZÁCIA KETOLÁTKOV (I) ALKYLKETÓNY, ARYLALKYLKETÓNY A DIARYLKETÓNY

L. MOLNÁR, K. MOLNÁROVÁ, E. BENICKÁ

Oddelenie chémie prírodných látok Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied  
v Bratislave

Opisujú sa oscilografické polarogramy alkylketónov, arylalkylketónov a diarylketónov v rozličných elektrolytoch. V tabuľkách sú uvedené hodnoty zárezov, zodpovedajúce redukcii alebo kapacitným efektom, merané voči kalomelovej elektróde. Diskutuje sa o pôvode zárezov a o vplyve rôznych substituentov na tvar oscilogramu a na polohu zárezov.

Ak porovnáваме oscilopolarografické chovanie ketolátok s ich polarografickými vlastnosťami, musíme konštatovať, že časť týchto vlastností je rovnaká a časť je osobitná pre oscilografickú polarografiu. Celú otázku komplikuje skutočnosť, že mnohé polarograficky neaktívne látky v oscilografickej polarografii poskytujú zárezy, to znamená, že okrem redukčných dejov sa prejavajú aj iné efekty, najčastejšie kapacitné, vyvolané zmenou kapacity elektródovej dvojvrstvy. Pri riešení tejto obťažnej úlohy musíme sledovať chovanie najjednoduchších organických látok, ktoré sa môžu použiť ako vhodné modely. S ohľadom na to, že väčšina ketolátok s konjugovanou dvojitou väzbou je polarograficky redukovateľná, pre naše štúdiá sme volili práve túto skupinu látok. Pri oscilopolarografickej charakterizácii ketolátok musíme vychádzať z ich polarografického chovania. Úlohou našej práce je podať charakterizáciu jednotlivých oscilogramov ketolátok v rozličných elektrolytoch, vysvetliť charakter jednotlivých zárezov a sledovať závislosť medzi polarografickým a oscilopolarografickým chovaním.

Z literatúry je známe, že ketoskupina je len v tom prípade redukovateľná na ortuťovej kvapkovej elektróde, ak je konjugovaná s dvojitou väzbou [1]. Alifatické ketolátky sa na kvapkovej elektróde redukujú pri veľmi negatívnych potenciáloch. Ich redukcii dôkladne skúmali viacerí autori [2—9]. Analytické stanovenie týchto látok sa deje nepriamou cestou, o čom sa na tomto mieste nezmieňujeme.

Arylalkylketóny a diarylketóny vykazujú značnú polarografickú aktivitu redukciiu ketoskupiny s dvojitou väzbou, o čom svedčí aj veľký počet publikácií [7, 9—27].

O oscilografickej polarografii týchto látok sme v literatúre nenašli nijakú zmienku. Jeden z nás [28] podáva obsiahle štúdium o chovaní týchto látok na kvapkovej elektróde pri prechode striedavého prúdu elektrolytom snímaním funkcie  $dE/dt = f_1(E)$ .

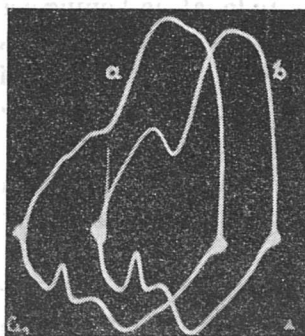
### Experimentálna časť

Pracovalo sa na dvojkanálovom osciloskope Siemens-Halske Zwönitz 2 KO 721, ktorý bol adaptovaný na snímanie oscilopolarografickej funkcie  $dE/dt = f_1(E)$  podľa vlastnej konštrukcie [29]. Hodnoty potenciálov jednotlivých zárezov sa exaktne merali voči nasýtenej kalomelovej elektróde [30] a vyjadрили sa vo voltoch. Bežne sa používala ortuťová kvapková elektróda. Ako prúdová elektróda sa použila elektróda podľa J. Heyrovského [31] a pre kvantitatívne merania jej modifikácia podľa K. Györbíróa a L. Poósa [32]. Charakter a podstata zárezov sa skúmali i jednak sledovaním vplyvu maximálnej koncentrácie na krivku [28], jednak na dvojitej krivke na dvojkanálovom osciloskope za použitia elektródového dvojčata, pričom jedným kanálom sa premietal oscilogram základného elektrolytu, druhým oscilogram elektrolytu s depolarizátorom [34]. Oscilopolarografické „prvé krivky“ [36] sa získali elektronickým fázovým natáčačom vlastnej konštrukcie [37]. Tenzametrické maximá podľa B. Breyera [33] sa merali na mikropolarografe M 103 s osobitným adaptérom [35].

Na rozpúšťanie ketolátok sa používal etanol Merck spektrálne čistý o koncentrácii 96 %, ktorý sa skúmal metódou ultrafialovej a infračervenej spektroskopie, oscilopolarograficky a polarograficky. Výsledná koncentrácia etanolu v skúmanom elektrolyte bola 0,5—2,0 %. Čistota všetkých použitých organických ketolátok sa zisťovala metódou infračervenej spektroskopie a polarograficky. Ako štandard ketolátok sa použil acetón, metyletylketón, butylmetylketón (Merck, Darmstadt), metylpropylketón, dietylketón, izobutylmetylketón, di-*n*-butylketón, diizobutylketón, dibenzylketón, benzantrón, fluorenon (British Drug Houses, Poole), cyklopentanón (Riedel-Häen, Hamburg), cyklohexanón, metylcyklohexanón (Fluka, Buchs), Michlerov ketón, diacetyl, acetylacetón (Schering A. G., Berlín), akridón, izatín (Spolok pre chemickú výrobu, Rybitví), antrón (Lachema, Brno), acetofenón, propiofenón a metylbenzylketón vlastnej výroby.

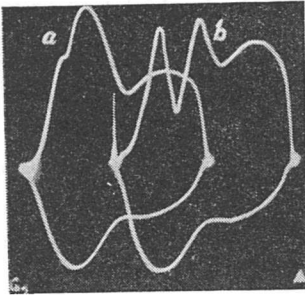
#### Prehľad výsledkov

Z alkylných acetón, metyletylketón a dietylketón sa prejavujú zárezmi, najmä anodickými (oscilogram 1), len v kyslých elektrolytoch. V neutrálnych roztokoch sa ani pri koncentrácii  $10^{-2}$  M neuplatnia zárezy, zodpovedajúce redukcii alebo povrchovým efektom. Metylpropylketón a dietylketón poskytujú pretiahnuté zárezy, ktoré sú definované len na prvej krivke (oscilogram 2).



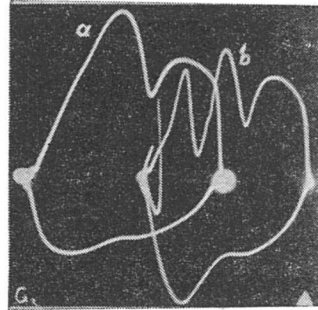
Oscilogram 1. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-3}$  M acetónu v 1 N- $H_2SO_4$ ; 0,2 mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka.

Pri vyšších homológoch, ktoré majú dlhší reťazec, začne sa objavovať aj katodický zárez, a to najmä na prvej krivke. Ako sa zistilo, tieto zárezy sú výlučne kapacitného pôvodu a na tenzametrických krivkách poskytujú definované maximá (oscilogram 3 a obr. 1), ako to vidieť pri butylmetylketóne. Vyššie homológy s rozvetveným reťazcom,



Oscilogram 2. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E) 10^{-3}$  M metylpropylketónu v 2 N-NaOH; 0,2 mA.

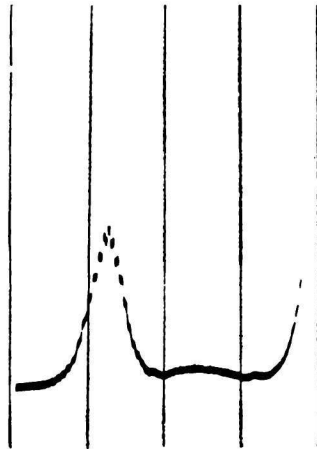
a) kvapková elektróda, b) prvá krivka.



Oscilogram 3. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E) 10^{-3}$  M butylmetylketónu v 2 N-NaOH; 0,2 mA.

a) kvapková elektróda, b) prvá krivka.

ako napríklad diizobutylketón a metylizobutylketón, v alkalickom prostredí poskytujú na kvapkovej elektróde definované katodické zárezy, ktoré podľa našich zistení majú takisto kapacitný charakter. Podobne sa chová aj nerozvetvený di-*n*-butylketón (obr. 2 a 3, oscilogram 4 a 5). Cyklopentanón dáva katodický zárez len na prvej krivke (oscilo-



Obr. 1. Tenzametrická krivka ( $\sim 30$  mV, 200 mV/absc., od  $-0,8$  V)  $5 \cdot 10^{-2}$  M butylmetylketónu v 1 M-NaOH; SCE. Maximum leží pri  $-1,18$  V.

gram 6). Metyleyklohexanón sa javí aktívnym už pri koncentrácii  $10^{-3}$  M v NaOH (obr. 4). Polohy jednotlivých zárezov sú vyjadrené v tab. 1 a 2.

Z uvedeného vyplýva, že opísané polarograficky neaktívne látky ani v oscilografickej polarografii neposkytnú zárezy zodpovedajúce redukcii a prejavajú sa len výlučne kapacit-

Tabuľka 1

Alkylketóny na kvapkovej elektróde pri polarizácii súvislým radom cyklov striedavého prúdu. Koncentračná hranica  $10^{-3}$  M

Látka	2 N-NaOH		1 N-LiCl		1 N-NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl		1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	katod.	anod.	katod.	anod.	katod.	anod.	katod.	anod.
acetón	— — —	—	— — —	—	— — —	—	— — —	—0,01
metyletylketón	— — —	—	— — —	—	— —1,44 —	—	— — —	—0,01
metylpropylketón	— —1,10 —	—	— — —	—	— —1,46 —	—	* —0,12 —0,90 —	—0,01
dietylketón	— —1,12 —	—	— — —	—	— —1,47 —	—	* —0,12 —0,90 —	—0,12
butylmetylketón	—0,58 —1,12 —	—	1,09 — —	1,00	—1,08 —1,45 —	—0,39	* * —0,13 —0,88 —	—0,13 +0,034 —0,88
izobutylmetylketón	— —1,04 —	K —1,00	—1,07 — —	—1,00	—1,06 —1,47 —	—	* * —0,16 —0,88 —	—0,16 +0,034 —0,88
di-n-butylketón	— — —1,31	K —1,31	—0,14 —1,35 —	—1,24 K —0,19	— —1,29 —	—0,19	* * —0,21 —0,84 —	—0,78 —0,18 +0,09
diizobutylketón	—1,19 —1,23 —	° K —1,19	—0,12 —1,20 —	K —0,12	—0,19 —1,19 —	—1,19 —0,19	* * —0,09 —1,16 —	—0,09 +0,10 —1,16
cyklopentanón	—0,50 — —	—	— — —	—	— —1,44 —	—	* * —0,06 —1,07 —	—1,07 +0,02
metylcyklohexanón	—0,40 —1,30 —	—1,16	—0,28 —1,16 —	K —0,28 —1,08	K K —0,27 —1,19 —1,70	K —0,27 —1,08	* * —0,11 —1,0 —	—0,11 —1,0 +0,040
cyklohexanón	—0,40 —1,23 —	—1,19	—0,34 —1,16 —	—1,08 —0,34	—0,34 —1,14 —	—0,34	—0,035 —0,05 —1,04	—0,47 +0,035

Tučne vysádzané hodnoty zodpovedajú hlbokým zárezom, kurzívou vysádzané hodnoty zodpovedajú lalokom. Hviezdičkou označené zárezy sa objavajú len pri koncentrácii  $10^{-2}$  M. Krúžkom označené hodnoty sa menili s prúdom; hustotou K = kapacitný zárez.

Tabuľka 2

Alkylketóny na kvapkovej elektróde pri polarizácii jediným cyklom striedavého prúdu. Koncentračná hranica  $5 \cdot 10^{-4}$  M

Látka	2 N-NaOH		1 N-LiCl		1 N-NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl		1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	katod.	anod.	katod.	anod.	katod.	anod.	katod.	anod.
acetón	— —0,53 —	—	— — —	—	— — —	—	— — —	—0,01
metyletylketón	— —0,55 —	—	— — —	—	— —1,45 —	—	— — —	—0,01
metylpropylketón	— —0,68 —1,10	—	— — —	—	— —1,46 —	—	—0,12 —0,90 —	—0,01 —0,12 —0,90
dietylketón	—0,36 —0,55 —1,12	—	— — —	—	— —1,47 —	—	—0,12 —0,90 —	—0,12 —0,90
butylmetylketón	— —0,58 —1,12	—	— —1,09 —	1,00	—1,08 —1,45 —	—	—0,13 —0,88 —	+0,03 —0,13 —0,88
izobutylmetylketón	—0,52 —0,65 —1,04	—	— —1,09 —	1,00	—1,06 —1,47 —	—	—0,16 —0,88 —	+0,03 —0,16 —0,88
di- <i>n</i> -butylketón	—0,15 —0,55 —1,31	—1,30	—0,14 —1,35 —	—0,19 —1,24	— —1,29 —	—0,19	—0,21 —0,84 —	—0,09 —0,18 —0,78
diizobutylketón	—0,47 —0,53 —1,23	—1,19	—0,12 —1,20 —	0,12	—0,19 —1,19 —	—0,19	—0,09 — —1,16	+0,10 —0,09 —1,16
cyklopentanón	—0,50 — —	—	— — —	—	— — —1,44	—	—0,06 —1,07 —	+0,02 —1,07
metyleyklohexanón	—0,40 — —1,30	—1,16	—0,28 —1,16 —	—0,28 —1,08	—0,27 —1,19 —1,70	—0,27 —1,08	—0,11 —1,00 —	+0,04 —0,11 —1,00
cyklohexanón	—0,40 — —1,25	—1,20	—0,34 —1,16 —	—0,34 —1,08	—0,34 —1,14 —	—0,34 —1,03	—0,03 —0,05 —1,04	+0,03 —0,47

Ketolítky (I)

Tučne vysádzané hodnoty zodpovedajú hlbokým zárezom, kurzívou vysádzané hodnoty zodpovedajú lalokom.

**Tabuľka 3**  
 Arylalkylketóny a diarylketóny na kvapkovej elektróde pri polarizácii súvislým radom cyklov striedavého prúdu  
 Koncentračná hranica  $10^{-4}$  M a  $10^{-3}$  M

Látka	2 N-NaOH		1 N-LiCl		1 N-NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl		1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	katod.		katod.		katod.		katod.	
acetofenón	* K K R -0,57 -1,31 -1,65 -1,09 — —	R -0,63 -1,58	* — — R -1,35 -1,62	R -0,50 -1,23 -1,63	— — — R -1,10 — -1,66	— — — R -1,04 — -1,42	— — — R -1,04 — -1,42	R -1,04
propiofenón	K R R -1,07 -1,37 -1,66	R -0,65 -1,64	* K — R -1,10 — -1,70	— — — R -1,10 — -1,70	* — — * R -1,15 — -1,62	— — — R -1,15 — -1,62	— — — R -1,48 -1,07 — —	R +0,10
metylbenzylketón	* — — K K -0,50 -1,11 -1,18	R -1,10	K — — -1,10 — —	— — — R -1,10 — —	K — — -1,08 — —	— — — R -1,08 — —	K K — -0,07 -1,10 —	R -0,07 -1,10
dibenzylketón	* K K -0,39 -1,13 -1,34	— — — R -1,34 — —	K — — -1,37 — —	— — — R -1,37 — —	K — — -1,37 — —	— — — R -1,37 — —	K — — K -0,01 — -1,07	R -0,01 -1,07
benzofenón	— — — K R -1,29 -1,59	— — — R -1,59 — —	R — — -1,25 -1,44 —	— — — R -1,25 -1,44 —	— — — R -1,33 — —	— — — R -1,33 — —	R — — -0,04 -0,93 -1,18	R -1,08
Michlerov ketón	— — — R -1,44 -1,62	— — — R -1,62 — —	R — — -1,46 -1,96	— — — R -1,46 -1,96	— — — R -1,45 -1,60	— — — R -1,45 -1,60	R — — -0,80 — —	R —
antrón	— — — K -0,88 -1,10 —	— — — R -1,10 — —	R — — -0,81 -1,48 -1,66	— — — R -0,81 -1,48 -1,66	— — — R -0,65 -1,38 —	— — — R -0,65 -1,38 —	R — — -0,07 -0,69 —	R -0,07
benzantrón	— — — K -1,25 -1,46	-1,22 — — R -1,46 — —	K — — -1,29 — —	— — — R -1,29 — —	K — — -1,16 — —	— — — R -1,16 — —	R — — -0,59 -0,93 -1,21	R -1,59
fluorenón	— — — R R -1,15 -1,31	— — — R -1,31 — —	R K — -1,13 -1,29 —	— — — R -1,13 -1,29 —	R R — -1,06 -1,30 —	— — — R -1,06 -1,30 —	R — — -0,70 — —	R —
akridón	-1,02 — — R -1,24 -1,31 -1,72	-1,40 — — R -1,72 — —	K R — -1,16 -1,59 -1,90	— — — R -1,16 -1,59 -1,90	R — — -1,04 -1,28 -1,66	— — — R -1,04 -1,28 -1,66	R — — -1,13 — —	R -0,06
izatin	K K R -0,83 -0,96 -1,56	— — — R -1,56 — —	R — — R -0,65 -0,88 -1,24	— — — R -0,65 -0,88 -1,24	R — — R -0,57 — -0,65	— — — R -0,57 — -0,65	R — — — -0,19 — — —	R -0,19

Tučne vysádzané hodnoty zodpovedajú hlbokým zárezom, kurzívou vysádzané hodnoty zodpovedajú lalokom. Hviezdičkou označené zárezy sa objavia len pri koncentrácii  $10^{-2}$  M; K = kapacitný zárez, R = zárez zodpovedajúci redukcii.

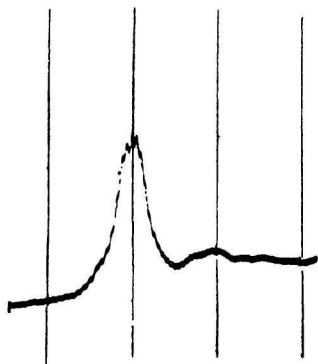
Tabuľka 4

Arylalkylketóny a diarylketóny na kvapkovej elektróde pri polarizácii jediným cyklom striedavého prúdu  
 Koncentračná hranica  $5 \cdot 10^{-4}$  M

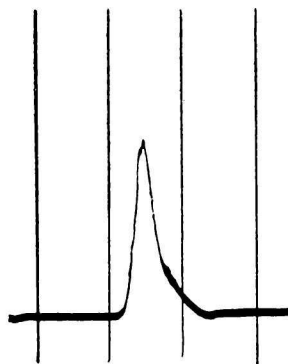
Látka	2 N-NaOH		1 N-LiCl		1 N-NH <sub>3</sub> -NH <sub>4</sub> Cl		1 N-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	katod.	anod.	katod.	anod.	katod.	anod.	katod.	anod.
acetofenón	-0,57 — 1,30 — 1,64	-0,57	— — — 1,65	—	— — — 1,66	—	— — — 1,43	—
propiofenón	-1,10 — 1,40 — 1,66	-0,55	-1,10 — 1,48 — 1,70	—	— — 1,44 — 1,63	—	0,80 — 1,01 — 1,31	—
metylbenzylketón	-0,25 — 1,11 — 1,18	-0,85 -1,02	— — 1,33 —	—	— — 1,20 — 1,49	-1,02	— — —	—
dibenzylketón	-0,39 — 1,34 — 1,61	—	— — 1,40 —	-1,40	— — 1,37 —	-1,34	— — —	—
benzofenón	— — 1,30 — 1,38	—	-1,25 — 1,48 — 1,63	—	-1,04 — 1,32 —	—	— — 0,93 — 1,20	—
Michlerov ketón	-0,28 — 1,22 — 1,62	—	— — — 1,36 — 1,67	—	— — — 1,37 — 1,52 — 1,60	—	— — 0,85 —	—
antrón	-0,85 — 1,10 —	—	-0,81 — 1,31 — 1,66	—	-0,66 — 1,30 —	-0,52	-0,93 — 1,20 —	—
benzantrón	-1,05 — 1,25 — 1,48	—	— — 1,29 — 1,76	—	-1,09 — 1,34 — 1,66	-1,09	-0,58 — 0,80 — 1,18	—
fluorenón	-1,15 — 1,00 — 1,56	-0,43	-1,14 — 1,42 — 1,74	—	-1,06 — 1,34 —	—	— — 0,70 —	—
akridón	-0,98 — — — 1,80	—	-1,16 — 1,59 — 1,90	—	-0,97 — — — 1,71	—	— — 1,14 —	-0,10
izatin	-0,83 — 0,93 — 1,52	—	-0,76 — 1,00 — 1,40	—	-0,62 -0,51	— — —	-0,19 — — —	-0,19

Tučne vysádzané hodnoty zodpovedajú hlbokým zárezom. Kurzívou vysádzané hodnoty zodpovedajú lalokom.

nými efektmi. Dĺžka reťazca, ale najmä jeho rozvetvenosť podmieňuje tvorbu zárezov vyvolaných zmenou kapacity elektródovej dvojvrstvy. Tieto efekty obzvlášť vyniknú na prvej krivke, čo vysvetľujeme tým, že v kludovom (bezprúdovom) stave elektródy adsorpcia nie je rušená striedaním polarít nabitacieho prúdu.

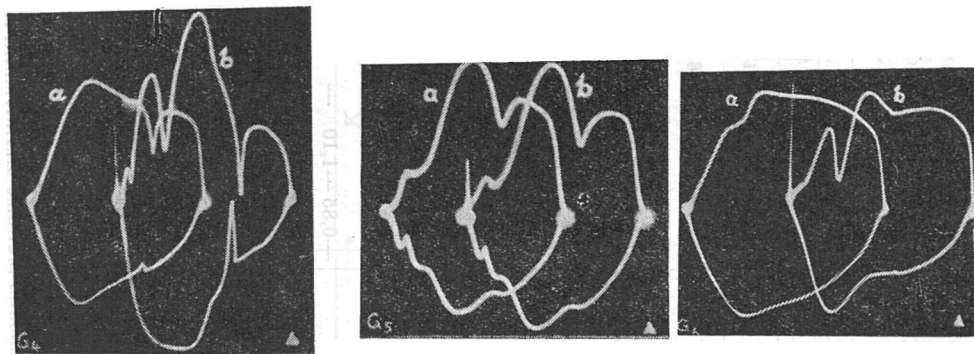


Obr. 2. Tenzametrická krivka ( $\sim 30$  mV, 200 mV/absc., od  $-0,6$  V)  $3,5 \cdot 10^{-2}$  M izobutylmetylketónu v 1 M-NaOH; SCE. Maximum leží pri  $-1,10$  V.



Obr. 3. Tenzametrická krivka ( $\sim 25$  mV, 200 mV/absc., od  $-1,05$  V)  $5 \cdot 10^{-2}$  M di-*n*-butylketónu v 1 M-NaOH; SCE. Maximum leží pri  $-1,30$  V.

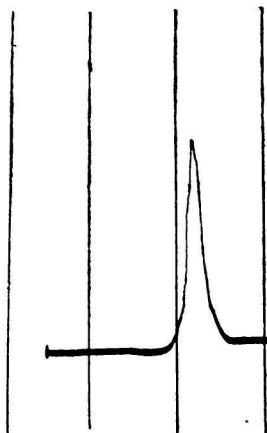
Arylalkylketóny a diarylketóny sú v oscilografickej polarografii charakterizované redukčnými i kapacitnými zárezmi už pri koncentrácii  $10^{-3}$  M. Acetofenón a propiofenón, ketolátky s konjugovanou dvojitou väzbou, sú polarograficky redukovateľné v širokej oblasti pH. Rovnako aj v oscilografickej polarografii poskytujú redukčné zárezy v NaOH pri  $-1,63$  V a  $-1,66$  V (oscilogram 7); tieto hodnoty sú blízke hodnotám  $\pi/2$  v polarografii ( $-1,64$  V a  $-1,67$  V). Zárezy pri  $-1,33$  V sú typicky kapacitné. Zárezy propiofenónu v  $H_2SO_4$  vidieť na oscilograme 8. Metylbenzylketón a dibenzylketón (oscilogram 9, 10, 11 a obr. 5), t. j. látky polarograficky neredukovateľné, prejavajú sa v oscilografickej



Oscilogram 4. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-3}$  M di-*n*-butylketónu v 2 N-NaOH; 0,2 mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka. Oscilogram 5. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-3}$  M di-*n*-butylketónu v 1 N-LiCl; 0,2 mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka. Oscilogram 6. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-3}$  M cyklopentanónu v 2 N-NaOH; 0,2 mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka.

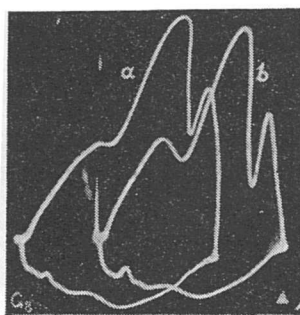
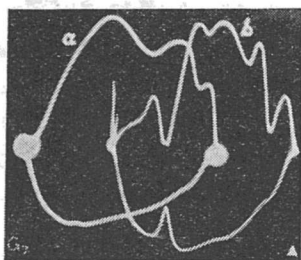


polarografii len kapacitnými efektmi. Benzofenón je polarograficky redukovateľný; v oscilografickej polarografii poskytuje v alkalickom elektrolyte redukčný zárez pri  $-1,59$  V a kapacitný zárez pri  $-1,29$  V. V  $1$  N- $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  dáva len jeden zárez pri  $-1,33$  V (oscilogram 12) zodpovedajúci redukcii. Hodnoty polôh zárezov v opísaných elektrolytoch sú blízke polarografickým  $\pi$   $\frac{1}{2}$  hodnotám  $-1,29$  V a  $-1,33$  V. Michlerov ketón poskytuje zložitejšie oscilogramy v  $\text{NaOH}$  s jedným kapacitným zárezom, v  $1$  N- $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  elektrolyte s dvoma zárezmi, z ktorých pozitívnejší je redukčný,

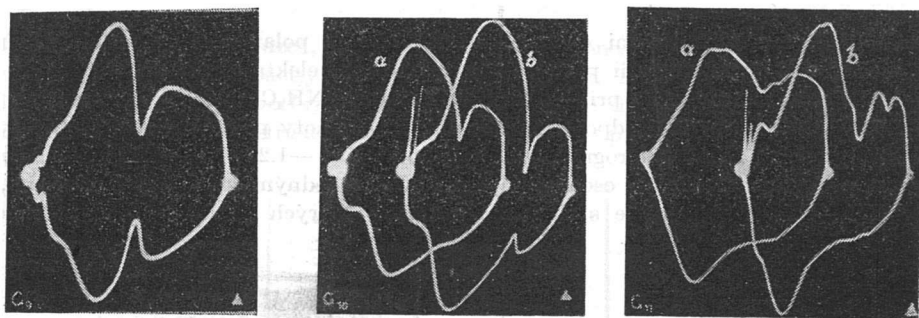


Obr. 4. Tenzametrická krivka ( $\sim 25$  mV,  $220$  mV/abs., od  $-1,05$  V)  $5 \cdot 10^{-2}$  M metylcyklohexanónu v  $1$  M- $\text{NaOH}$ ; SCE. Maximum leží pri  $-1,20$  V.

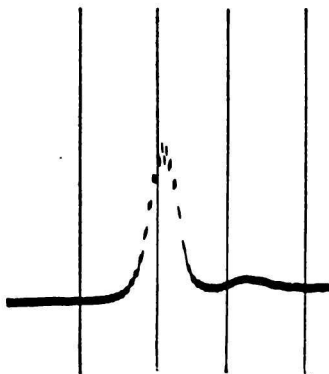
druhý je kapacitný. Antrón, ktorý má konjugovanú ketoskupinu, má predpoklady pre polarografickú redukciiu, čo sa prejaví analogicky aj v oscilografickej polarografii v  $1$  N- $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  elektrolyte. Zárezy v ďalších elektrolytoch majú kapacitný charakter (oscilogram 13). Pri benzantróne v alkalickom elektrolyte, v  $\text{LiCl}$  a  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  elektrolyte sme zistili len kapacitné zárezy (oscilogram 14). Fluorenón v oscilografickej polarografii je v  $\text{NaOH}$  aj v  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  charakterizovaný dvoma redukčnými zárezmi (oscilogram 15), ktoré zodpovedajú podobnej hodnote depolarizácie ako v polarografii



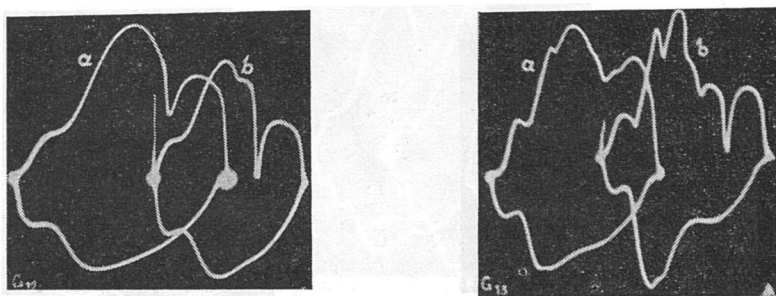
Oscilogram 7. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-3}$  M acetofenónu v  $2$  N- $\text{NaOH}$ ;  $0,2$  mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka. Oscilogram 8. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-4}$  M propiofenónu v  $1$  N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $0,2$  mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka.



Oscilogram 9. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-4}$  M metylbenzylketónu v 1 N-NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl; 0,2 mA; kvapková elektróda. Oscilogram 10. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-4}$  M dibenzylketónu v 1 N-NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl; 0,2 mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka. Oscilogram 11. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-3}$  M dibenzylketónu v 2 N-NaOH; 0,2 mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka.



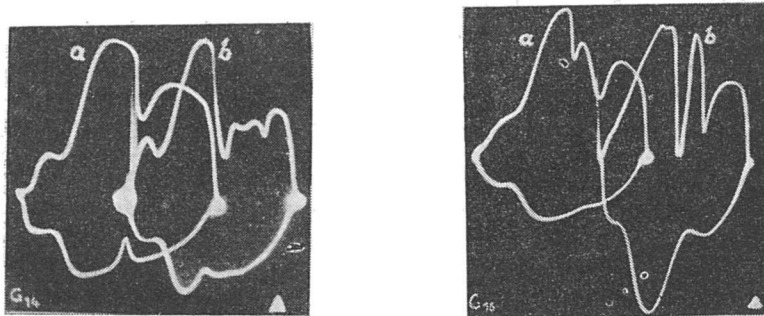
Obr. 5. Tenzametrická krivka ( $\sim 35$  mV, 200 mV/abs., od  $-0,75$  V)  $5 \cdot 10^{-3}$  M metylbenzylketónu v 1 M-NaOH; SCE. Maximum leží pri  $-1,10$  V.



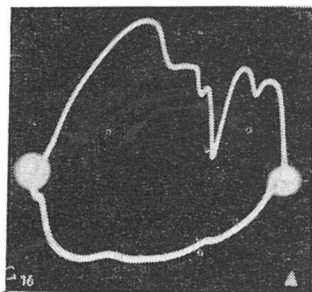
Oscilogram 12. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-4}$  M benzofenónu v 1 N-NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl; 0,2 mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka. Oscilogram 13. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E)$   $10^{-4}$  M antrónu v 1 N-LiCl; 0,2 mA. a) kvapková elektróda, b) prvá krivka.

( $\pi \frac{1}{2}$  je  $-1,15$  V a  $-1,30$  V). Chovanie akridónu v oscilografickej polarografii je obdobné ako v polarografii (oscilogram 16).

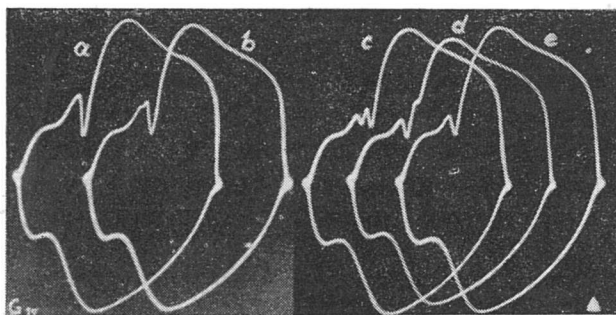
Izatín v  $1 \text{ N-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  elektrolyte ihneď po pridaní látky do elektrolytu poskytuje pozitívny katodický zárez, ktorý časom vymizne za súčasnej tvorby pozitívnejšieho katodického zárezu, ktorý je stály (oscilogram 17a-e). Obidva zárezy majú redukčný



Oscilogram 14. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E) 10^{-4}$  M benzantrónu v  $1 \text{ N-LiCl}$ ;  $0,2 \text{ mA}$ . a) kvapková elektróda, b) prvá krivka. Oscilogram 15. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E) 10^{-4}$  M fluorenónu v  $1 \text{ N-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ;  $0,2 \text{ mA}$ . a) kvapková elektróda, b) prvá krivka.



Oscilogram 16. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E) 10^{-4}$  M akridónu v  $2 \text{ N-NaOH}$ ;  $0,2 \text{ mA}$ ; kvapková elektróda.



Oscilogram 17. Oscilopolarografická krivka  $dE/dt = f_1(E) 10^{-4}$  M izatínu v  $1 \text{ N-NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ ;  $0,2 \text{ mA}$ ; kvapková elektróda. a) ihneď po pridaní látky do elektrolytu, b) po dvoch minútach, c) po 4 minútach, d) po 8 minútach, e) po 10 minútach.

charakter. S ohľadom na to, že podobné javy v oscilografickej polarografii sme už pozorovali a opísali [38, 39], predpokladali sme aj v tomto prípade, že ide o prebiehajúcu chemickú reakciu, ktorá sa prejaví na tienidle oscilografu. Ako je známe z prác J. Laurenta [40], E. Sommarugu [41] a A. Reisserta [40], izatín v amoniakálnom prostredí tvorí kyselinu izamovú, izamid a imazatín. Priebeh týchto reakcií indikuje kvapková elektróda a prejaví sa na tienidle oscilografu. Podmienky reakcií sú pomerne zložité a na ich oscilopolarografickom sledovaní sa pracuje. Izatín v LiCl poskytuje redukčný zárez, v NaOH dáva kapacitné zárezy (tab. 3 a 4).

### Diskusia

Ak chceme porovnať polarografické vlastnosti ketolátok s ich oscilopolarografickým chovaním, musíme vychádzať z pravidiel platných v polarografii. V oscilografickej polarografii sa takisto uplatňuje pravidlo, že alifatické ketolátky v potenciálovom rozsahu 0 V až  $-2$  V sa neredukujú pri nijakých hodnotách pH. Napríklad acetón je redukovateľný až pri  $-2,40$  V, čo možno dosiahnuť len dosť obťažne. Podobne nie sú redukovateľné vyššie homológy, ako je napr. butylmetylketón a i. Prítomnosť benzénového jadra pri konjugácii ketoskupiny s dvojitou väzbou uľahčuje redukciu; takto je to napríklad pri acetofenóne a pod. Bez konjugácie fenylová skupina nepostačuje na redukciu. Takáto látka, napr. metylbenzylketón alebo dibenzylketón, neprejaví sa zárezom zodpovedajúcim redukcii. Ak v blízkosti ketoskupiny je viac fenylových jadier, poloha redukčného zárezu sa posunie k pozitívnym hodnotám podobne ako v polarografii. Napríklad pri acetofenóne redukčný zárez leží pri  $-1,66$  V, pri propiofenóne pri  $-1,62$  V, pri benzofenóne pri  $-1,33$  V a pri fluorenóne pri  $-1,30$  V v  $1\text{ N-NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$ . Tieto zistenia platia len pre redukčné zárezy. Okrem týchto zárezov, ako vyplýva z našej práce, opísané látky sa prejavajú aj kapacitnými zárezmi, ktoré sú takisto pozoruhodné. Pri alifatických ketolátkach s kratším reťazcom sa neobjavia kapacitné zárezy. Oscilogramy vyšších homológov, ako je napríklad butylmetylketón alebo izobutylmetylketón, sú bohatšie na kapacitné zárezy, najmä na prvej krivke; ich hodnota v prípade  $1\text{ N-NaOH}$  leží pri  $-1,10$  V. Poloha zárezov dibutylketónu a diizobutylketónu je posunutá k negatívnym hodnotám  $-1,23$  V a  $-1,31$  V. Prítomnosť benzénového jadra uľahčuje tvorbu kapacitných zárezov, ktoré sa prejavajú aj vedľa redukčných zárezov, ako je to pri acetofenóne, propiofenóne a benzofenóne. Hľadať súvislosť medzi konštitúciou opísaných látok prejavujúcich sa kapacitným efektom a medzi ich oscilogramami je ďalšou úlohou oscilografickej polarografie. Riešenie týchto otázok vyžaduje ďalšie štúdiá.

*Záverom autori ďakujú inž. J. Suchému za urobenie infračervených spektier, prof. dr. L. Krasnecovi, P. D. Dr. O. Schindlerovi, Basel a dr. P. Zumanovi za poskytnutie vzoriek niektorých použitých látok, ako aj firmám E. Merck, Darmstadt, British Drug Houses, Poole, a Th. Schuchardt, München za ochotné dodanie vzoriek niektorých použitých ketolátok.*

# ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КЕТОВЕЩЕСТВ (I) АЛКИЛКЕТОНЫ, АРИЛАЛКИЛКЕТОНЫ И ДИАРИЛКЕТОНЫ

Л. МОЛНАР, К. МОЛНАРОВА, Е. БЕНИЦКА

Отдел химии натуральных веществ  
Химического института Словацкой академии наук  
в Братиславе

## Выводы

В работе описываются осциллограммы алкилкетонов, арилалкилкетонов и диарилкетонов, приобретенные методом вынужденного тока применением функции  $dE/dt = f_1(E)$  на ртутном капельном электроде и на первой кривой. Исследовались осциллографические зубцы ацетона, метилэтилкетона, метилпропилкетона, диэтилкетона, бутилметилкетона, изобутилметилкетона, ди-*n*-бутилкетона, диизобутилкетона, циклопентанона, метилциклогексанона, ацетофенона, пропиофенона, метилбензилкетона, дибензилкетона, бензофенона, кетона Михлера, антрона, бензантрона, флуоренона, акридона и изатина.

Описан вид осциллограмм, положение отдельных зубцов, которые собраны в таблицах и дискутируется их характер и происхождение. Определяется, что полярографически не активные низшие гомологи алкилкетонов тоже осциллополярографически не проявляются. Высшие гомологи проявляются зубцами, которые причинены изменением емкости двойственного слоя в последствии их адсорбции и десорбции на поверхности. Арилалкил- и диарилкетоны полярографически активные вещества в осциллополярографии проявляются зубцами соответствующими восстановлению конъюгированной кетогруппы с двойной связью. Эти зубцы восстановления в многих случаях сопровождаются зубцами, ответственными за поверхностные эффекты, т. н. емкостными зубцами. Сделана попытка сопоставления значений полярографических  $\pi/1/2$  с величинами осциллополярографических зубцов. Особенное поведение изатина в  $\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$  объясняется творением изамовой кислоты изамида и имазатина.

## OSZILLOPOLAROGRAPHISCHES STUDIUM DER KETOVERBINDUNGEN (I) ALKYL-, ARYLALKYL- UND DIARYLKETONE

L. MOLNÁR, K. MOLNÁROVÁ, E. BENICKÁ

Abteilung für Chemie von Naturstoffen des Chemischen Instituts  
an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava

## Zusammenfassung

Es werden die Oszillogramme der Funktion  $dE/dt = f_1(E)$  von Alkyl-, Arylalkyl- und Diarylketone, die entweder durch Polarisation der Elektrode mit ununterbrochener Reihe oder nur mit einzelnen Wechselstromperioden entstanden, beschrieben. Es wurden die Oszillogramme folgender Verbindungen untersucht: Aceton, Methyläthylketon, Methylpropylketon, Diäthylketon, Butylmethylketon, Isobutylmethylketon, Di-*n*-butylketon, Diisobutylketon, Cyclopentanon, Methyleyclohexanon, Acetophenon, Propiophenon, Methylbenzylketon, Dibenzylketon, Benzophenon, Michler-Keton, Anthron, Benzanthron, Fluorenon, Acridon und Isatin.

Es wird die Gestalt der Kurve, die Lage der Einschnitte (siehe Tabelle) und der Elektrodenvorgang diskutiert. Es wird festgestellt, dass sich auch die polarographisch nicht aktive Homologe der Arylketone nicht oszillographisch äussern. Höhere Homologe bieten and der Kurve Adsorptionseinschnitte. Die Arylkalkyl- und Diketone bieten Einschnitte, die der Reduktion der konjugierten Ketogruppe mit der Doppelbindung entsprechen. Neben diesen Einschnitten sind auch oft Kapazitätseinschnitte sichtbar. Es werden die Halbstufenpotentiale der klassischen Polarographie mit dem Potential des Einschnittes in der oszillographischen Polarographie verglichen. Das Verhalten des Isatins in  $\text{NH}_3$ — $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wird durch die Bildung der Isamsäure, Isamid und Imasatin erklärt.

## OSCILLOPOLAROGRAPHIC STUDY OF KETO COMPOUNDS (I) ALKYL-, ARYLALKYL- AND DIARYLKETONES

L. MOLNÁR, K. MOLNÁROVÁ, E. BENICKÁ

Chemical Institute, Slovak Academy of Sciences,  
Department of Chemistry of Natural Substances, Bratislava

### Summary

The paper deals with description of oscillopolarograms of the function  $dE/dt = f_1(E)$  of alkyl-, arylalkyl- and diarylketones obtained by the method of controlled current at the mercury dropping electrode. Always the normal oscillograms and the first curves were compared. The oscillopolarographic incisions of acetone, methylethylketone, methylpropylketone, diethylketone, butylmethylketone, *iso*-butylmethylketone, *n*-butylketone, di-*iso*-butylketone, cyclopentanone, methylcyclopentanone, acetophenone, propiophenone, methylbenzylketone, dibenzylketone, benzophenone, Michler's ketone, anthrone, benzanthrone, fluorenone, acridone and isatin were followed.

The shape of the curves are described, the positions of the incisions are tabulated and their nature and origin is discussed. It was found that the polarographically inactive lower homologous alkylketones are inactive also in oscillographic polarography. The higher homologues show incisions which are caused by changes of capacity of the double-layer due to their adsorption and desorption at the surface of the electrode. Arylalkyl and diarylketones which are polarographically active, in oscillographic polarography show incisions corresponding to the reduction of the conjugated keto group with the double bond. These reduction incisions are in many cases accompanied by capacity incisions. An attempt is in progress to compare the polarographic values of the half-wave potentials with those of the oscillopolarographic incisions. The distinct behaviour of isatin in  $\text{NH}_3$ — $\text{NH}_4\text{Cl}$  is explained by formation of isamic acid, isamide and imasatin.

### LITERATÚRA

1. Heyrovský J., *Polarographie*, Wien 1941, 198. — 2. Shikata M., Tachi J., *Bull. Agr. Chem. Soc. Japan* 4, 44 (1928). — 3. Semerano G., *Gazz. chim. ital.* 62, 959 (1932). — 4. Nejman M. B., Markina Z. V., *Zavodskaja lab.* 13, 1174 (1947). — 5. von Stackelberg M., Stracke W., *Z. Elektrochem.* 53, 118 (1949). — 6. Zuman P., *Nature* 165, 485 (1950). — 7. Winkel A., Proske G., *Ber.* 69, 693 (1946). — 8. Shikata M., *Mem. Coll. Agr. Kyoto Univ.*, No. 8 (1930). — 9. Adkins A., Cox F. W., *J. Am. Chem. Soc.* 60, 1151 (1938). — 10. Pasternak R., *Helv. Chim. Acta* 31, 753 (1948).

11. Prevost C., Suchay P., Malen C., Bull. soc. chim. France 78, 1742 (1953). — 12. Dawies V. C., Ewans D. P., J. Chem. Soc. (London) 1939, 546. — 13. Koršunov J. A., Kirilova A. S., Kuznečova Z. B., Ž. fiz. chim. 24, 551 (1950). — 14. Koršunov J. A., Kuznečova Z. B., Sazanova L. N., Kirilova A. S., Zavodskaja lab. 16, 144 (1950). — 15. Wawzonek S., Laitinen H. A., Kwiatkowski S. J., J. Am. Chem. Soc. 66, 827 (1944). — 16. Aschworth M., Collection 13, 229 (1948). — 17. Day R. A., Kirkland J. J., J. Am. Chem. Soc. 72, 2766 (1950). — 18. Stromberg A. G., Reinus R. M., Ž. obšč. chim. 16, 1431 (1950). — 19. Berg H., Diss. Techn. Hochsch., Dresden 1953. — 20. Semerano G., Gazz. chim. ital. 65, 273 (1935); (C 36 I. 1002).
21. Adkins H., Elovson R. M., Rosov A. G., Robinson C. C., J. Am. Chem. Soc. 71, 3622 (1949). — 22. Stone K. G., Furman N. H., J. Am. Chem. Soc. 70, 3062 (1948). — 23. Koršunov J. A., Sazanova L. N., Ščenikova M. K., Markova O. P., Zavodskaja lab. 15, 1287 (1949). — 24. Vainshtein J. jun., Zavodskaja lab. 15, 411 (1949). — 25. Baker R. H., Schafer I. G., J. Am. Chem. Soc. 65, 2675 (1943). — 26. Breyer B., Buchman G. S., Duerwel H., J. Chem. Soc. (London) 1944, 360. — 27. Sumpter W. C., Williams J. L., Wilken P. H., Wiloughby B. L., J. Org. Chem. 14, 713 (1949). — 28. Molnár L., Kandidátska dizertačná práca, Praha 1959. — 29. Molnár L., Molnárová K., Chem. zvesti 10, 228 (1956). — 30. Heyrovský J., Kalvoda R., *Oszillographische Polarographie mit Wechselstrom*, Berlin 1960, 90.
31. Heyrovský J., Forejt J., Z. physik. Chem. 193, 77 (1943). — 32. Gyórbíró K., Poós L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 9, 185 (1956). — 33. Breyer B., Hacobian S., Anal. Chim. Acta 16, 497 (1957). — 34. Kalvoda R., Prednesené na III. pracovnej konferencii analytickej chémie, Praha 1959, sept. — 35. Kalvoda R., Elektroanal. Chem. 4, 314 (1960). — 36. Kalvoda R., Macků J., Chem. listy 49, 1565 (1951). — 37. Molnár L., Biró E., Chem. zvesti 14, 849 (1960). — 38. Molnár L., Molnárová K., Chem. zvesti 12, 287 (1958). — 39. Molnárová K., Molnár L., Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 18, 93 (1959). — 40. Laurent J., Prakt. Chem. 35, 108 (1845). —
41. Sommaruga E., Ber. 12, 980 (1879). — 42. Reissert A., Hoppmann H., Ber. 57, 972 (1942).

*Adresa autorov:*

*Ladislav Molnár, kandidát chemických vied, Klára Molnárová, Ľva Benická, Bratislava, Mlynské nivy 37, Chemický ústav SAV.*

### Diskusní příspěvky

P. Zuman vytýká prednášejícimu použití nepufrovaných základních roztoků.

L. Molnár uznává, že často v oscilografické polarografii bývá nedůvěra k použití pufrů, jež je dnes zvláště zbytečná, protože můžeme *iR* kompenzovat.

J. Volke též podporuje důležitost pufrování a znalosti pH roztoku zvláště u oximů, kde je výška vlny funkci pH.

M. Heyrovský upozorňuje na přítomnost kyslíku v roztoku neboť i když se jeho redukce neprojevuje zářezem, přesto na elektrodě vznikají hydroxylové ionty a peroxyd vodíku, jež mohou dále reagovat.

R. Kalvoda dodává, že v případě alkoholických roztoků je vždy nutno odstranit kyslík.