

ПОЛАРОГРАФСКО ОДНЕСУВАЊЕ НА ПРОИЗВОДИТЕ НА БРОМИРАЊЕ НА МАЛЕИНСКА И ФУМАРНА КИСЕЛИНА

И. Спиревска, В. Рекалиќ

Хемиски институт, Природно-математички факултет, Скопје
Технолошко-металуришки факултет, Белград

Испитано е поларографското однесување на бромираниите производи на малеинската и фумарната киселина во фосфатен пуфер во областа на рН од 2 до 6,5. Се покажа дека на бројот на брановите, на нивната висина и вредност на полубрановиот потенцијал, има значително влијание рН вредноста на растворот. Со бромирање на киселините, при наведените услови, не се добива очекуваниот производ, односно *тезо* или рацемскиот облик на 2,3-дибромкилибарната киселина.

При испитување на поларографското однесување на *тезо*-2,3-дибромкилибарната киселина, во фосфатен пуфер со различна киселост, најдени се два брана на пониските рН вредности и три (слабо формирани) на повисоките рН вредности. Првиот бран потекнува од ирверзибилна, двоелектронска редукција на оваа киселина до фумарна, а вториот од редукција на создадената фумарна до килибарна.

У В О Д

Литературните податоци (1, 2) укажуваат дека при бромирање на малеинската и фумарната киселина, во водена средина, доаѓа до електрофилна адисија на бромот на двојната врска и се создаваат стереоизомерните форми (*тезо* и рацемска) на 2,3-дибромкилибарна киселина.

Присутниот бром во *тезо* и рацемската 2,3-дибромкилибарна киселина доведува до тоа да таа лесно се редуктира на капелната живина електрода. Меѓутоа, во литературата многу малку е проучено поларографското однесување на овие киселини. Rosenthal и Elving го испитувале поларографското однесување на *тезо*-2,3-дибромкилибарната киселина во ацета-

тен и амонијачен пуфер во областа на рН од 2 до 9. Наведените автори (3) нашле дека редукацијата на *mezo* — 2,3-дибромкилибарната киселина се одвива аналогно на нејзината хемиска редукација (4), односно доаѓа до *trans* елиминација на бромот и се гради фумарна киселина. Аналогно поларографско однесување за *mezo*—2,3-дибромкилибарната киселина нашле и Elving со сораб. (5). Тие го испитале и поларографското однесување на рацемската 2,3-дибромкилибарна киселина во различни пуфери и утврдиле дека таа се редуцира до малеинска или фумарна во зависност од рН вредноста на растворот, како и од составот на пуферот.

Целта на нашата работа беше да се испита поларографското однесување на производите добиени при бромирање на малеинската и фумарната киселина, во фосфатен пуфер при различни рН вредности. Наведените услови се покажаа како поволни за симултано определување на изомерните киселини во смеша (6), па сакавме да утврдиме дали постои можност за определување на овие киселини и преку нивните производи на бромирање. Ваквата постапка многу често се користи во литературата за определување на низа органски соединенија (7).

При бромирање на фумарната киселина се очекува да се добие *mezo*—2,3-дибромкилибарна киселина, а при бромирање на малеинската смеса од *mezo* и рацемска 2,3-дибромкилибарна киселина, чии што однос зависи од условите на изведувањето на реакцијата (2). Во литературата нема податоци за поларографското однесување на *mezo* и рацемската 2,3-дибромкилибарна киселина во фосфатен пуфер. Заради тоа го проучивме и поларографското однесување на *mezo*—2,3-дибромкилибарната киселина во овој пуфер. Рацемската 2,3-дибромкилибарна киселина се очекува да се однесува слично на *mezo* формата (5).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

mezo—2,3-Дибромкилибарната киселина беше синтетизирана по постапката на Eichelberger (8). Точката на топење на прекристализираната супстанца беше 528—529 К. Чистотата на киселината беше проверена и со снимање на IR спектар. Останатите употребени реагенси беа со чистота р. а.

Поларограмите беа регистрирани на поларографот Radiometer-Polariter PO4. Карактеристиките на капиларата беа определени во дестилирана вода на потенцијал 0 V (во однос на заситена каломелова електрода) и при висина на столбот од жива 35 cm. Времето на капење изнесуваше 4,0 s, а брзината на истекување на живата $2,29 \text{ mg s}^{-1}$. Кислородот од испитуваниот раствор беше отстранет со воведување на азот во електролитската ќелија во време од 8 до 10 min. Инертна атмосфера во текот на мерењето беше одржувана со струење на азот над испитуваниот раствор. Мерењата беа вршени на температура од $298 \pm 0,5 \text{ K}$.

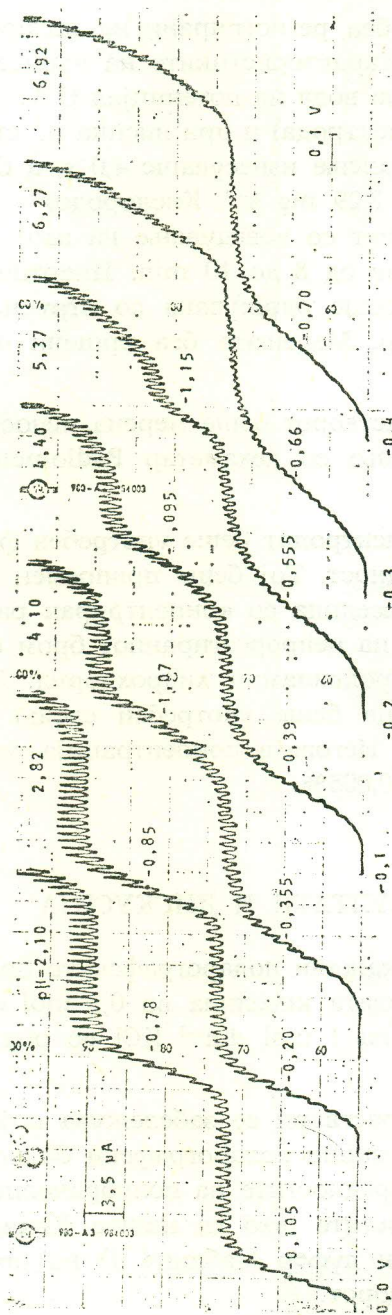
Киселоста на растворот беше мерена непосредно пред поларографското снимање со пехаметар Radiometer pHM 26 со стаклена електрода.

Како основен електролит беше употребен фосфатен пуфер со различна pH вредност. Тој беше припремен со неутрализација на фосфорна киселина со концентриран раствор на KOH (6). За отстранување на непрореагираниот бром беше применет 10% раствор од хидроксиламин хидрохлорид. Како површинско активна супстанца беше употребен свежо приготвен 1% раствор на желатин. Неговата концентрација во испитуваните раствори изнесуваше 0,005%.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

На сл. 1 се прикажани поларографските бранови на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина во $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ фосфатен пуфер во присуство на 1 mol dm^{-3} KCl во областа на pH од 2 до 6,5.

Во покиселите раствори се забележува појава на два добро формирани, дифузиони поларографски бранови, кои имаат скоро иста висина. Вредностите на полубрановите потенцијали се блиски со вредностите што ги нашле Elving и сораб. (5) во фосфатно-цитратен пуфер (таблица 1) на приближно еднаков ацидитет на растворот.



Сл. 1 Поларографски бранови на *тезо* 2,3-дибромкиларна киселина (2 mmol dm^{-3}) во фосфатен пуфер ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH}$, $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$) при различни рН вредности

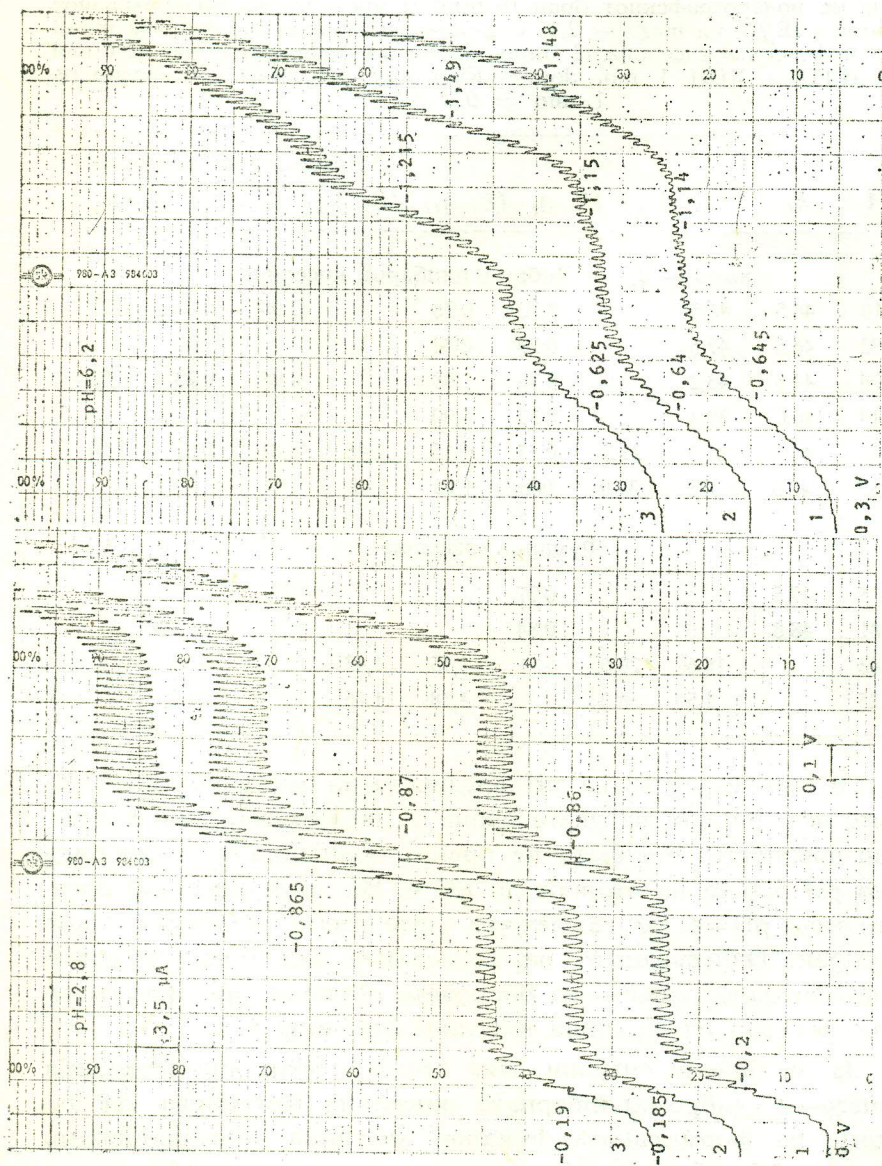
Таблица 1

Висина на поларографскиот бран (h/mm) и вредност на полубрановиот потенцијал ($E_{1/2}$), на *тезо* — 2,3 — дибромкилибарна киселина (2 mmol dm^{-3}) и фумарна киселина (2 mmol dm^{-3}) во фосфатен пуфер ($0,1\text{ mol dm}^{-3}\text{ H}_3\text{PO}_4 + \text{KOH } 1\text{ mol dm}^{-3}\text{ KCl}$) при различни рН вредности, $1\text{ mm} = 0,28\text{ }\mu\text{A}$

рН	h_I	h_{II}	h_{III}	Литературни податоци (5)					
				$-(E_{1/2})_I$	$-(E_{1/2})_{II}$	$-(E_{1/2})_{III}$	рН	$-(E_{1/2})_I$	$-(E_{1/2})_{II}$
<i>тезо</i> — 2,3 — Дибромкилибарна киселина									
2,10	44,5	46,5		0,10	0,78		2,00	0,06	0,72
2,82	46,5	47,5		0,20	0,84				
4,10	44,5	43,2		0,36	1,08		4,05	0,23	0,89
4,40	46,0	39,3		0,39	1,09				
5,37	45,7	25,0	21,5	0,55	1,15	1,45	5,81	0,55	1,20
6,27	43,5	4,5	34,0	0,66	1,16	1,48			
Фумарна киселина									
2,15	47,5			0,77					
2,81	48,6			0,84					
5,43		16,6	29,6		1,15	1,43			
6,25		1,5	36,0		1,18	1,46			

Со наголемување на рН вредноста на растворот полубрановите потенцијали на двата брана се поместуваат кон понегативни вредности. Висината на првиот бран останува константна до рН 5,37, а на вториот до рН 4. На повисоките рН вредности (над рН=4) се забележува уште еден бран, сосем слабо формиран. Однесувањето на последните два брана е сосем слично со однесувањето на брановите добиени, при исти услови, во раствор од фумарна киселина (таблица 1).

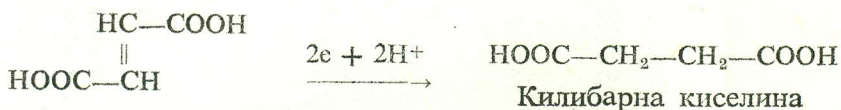
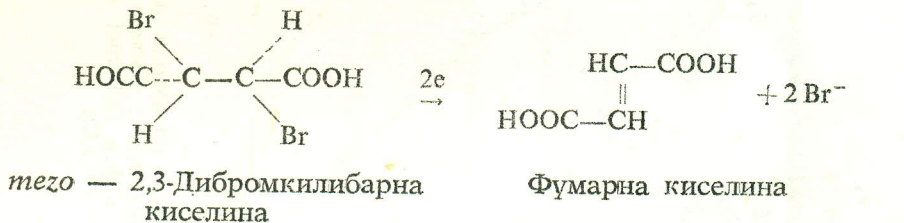
За да бидеме сигурни дека вториот бран при редукција на *тезо*—2,3-дибромкилибарната киселина потекнува од редукција на формираната фумарна киселина, кон растворите од *тезо*—2,3-дибромкилибарната киселина во фосфатен пуфер на рН 2,81 и 6,27 (сл. 2, криви 1) е додадено фумарна (сл. 2, криви 2), односно малеинска киселина (сл. 2, криви 3).



Сл 2 Потарографски бранови на 2 mmol dm⁻³ *мего* - 2,3 - добром-клибарна киселина (криви 1), во присуство на фумарна (криви 2) и во присуство на малеинска киселина (криви 3) во 0,1 mol dm⁻³ фосфатен пуфер и 1 mol dm⁻³ KCl

На рН 2,81 вредностите на полубрановите потенцијали на малеинската и фумарната киселина се блиски, па доаѓа до сумирање на брановите на двете киселини со вториот бран на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина. На рН вредност 6,27, на која разликите во полубрановите потенцијали на изомерните киселини се поизразени, доаѓа до сумирање само на брановите на фумарната киселина со вториот и третиот бран на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина.

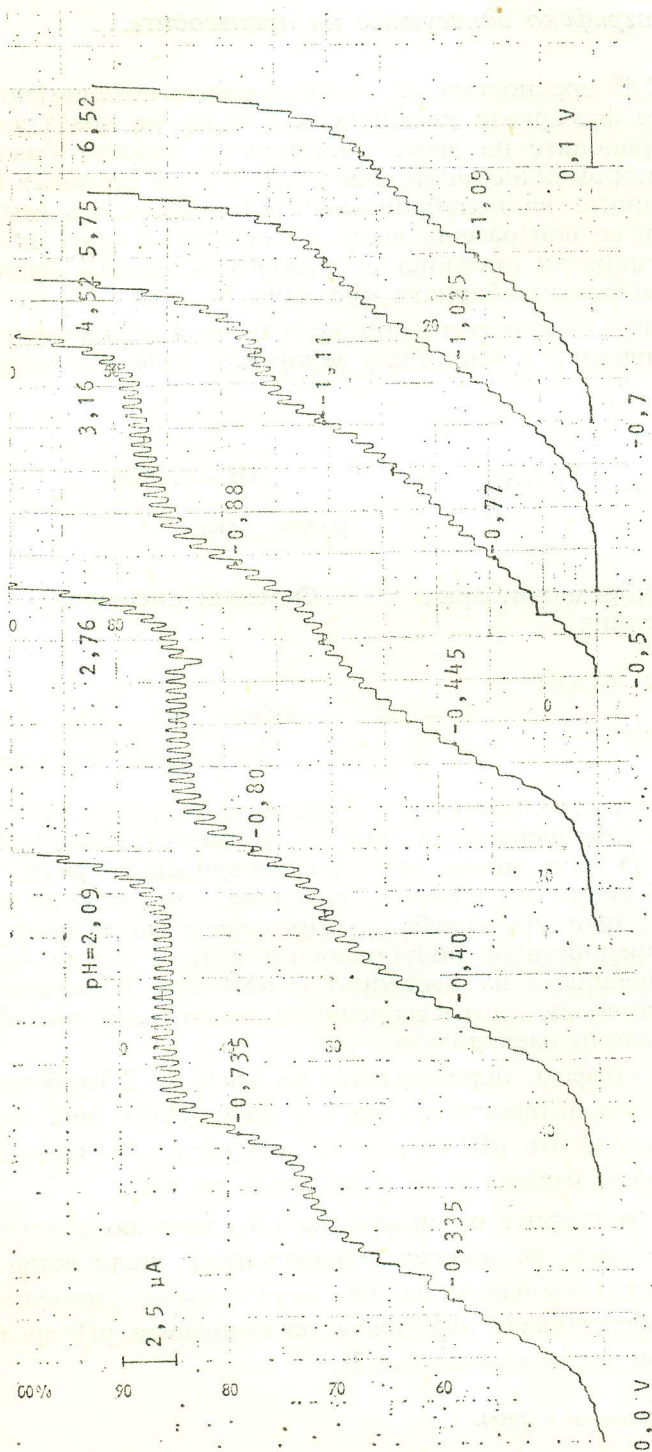
Од наведените резултати произлегува дека редукцијата на 2,3-дибромкилибарната киселина, веројатно, тече по следните равенки:



Со логаритамска анализа на брановите на рН 2,1 се доби вредност за коефициентот на пренос на првиот бран 0,36, а на вториот 0,33 што значи дека двоелектронската редукција на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина, како и на наградената фумарна, тече пререверзибилно. Промената на обликот на бранот и на вредноста на полубрановиот потенцијал во зависност од рН вредноста на растворот е резултат на ацидо-базните равнотежи во системот и на редукцијата на различните форми на киселините на електродата.

За поларографско определување на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната е покарактеристичен првиот бран. Исто така би ги препорачале пониските рН вредности (рН околу 2), каде што е бранот добро формиран и со константна висина.

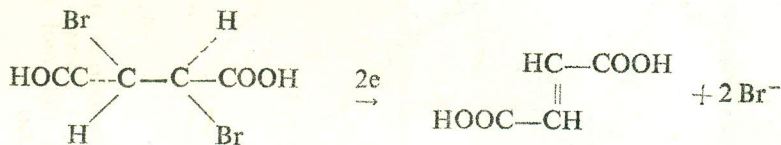
Ако кон растворот од малеинска киселина, во присуство на фосфатен пуфер, се додаде еквивалентно количество на бром, се добиваат производи на чии поларограми, снимени по 24 часа, се забележуваат два брана на пониските рН вредности, а еден бран на повисоките (сл. 3).



Сл. 3 Поларографски бранови на бромираните производи на 2,3-дималенска киселина (молски однос киселина : бром = 1 : 1) при различни рН вредности во фосфатен пуфер (0,1 mol dm⁻³ H₃PO₄ + КОН, 1 mol dm⁻³ КСl)

На рН 2,81 вредностите на полубрановите потенцијали на малеинската и фумарната киселина се блиски, па доаѓа до сумирање на брановите на двете киселини со вториот бран на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина. На рН вредност 6,27, на која разликите во полубрановите потенцијали на изомерните киселини се поизразени, доаѓа до сумирање само на брановите на фумарната киселина со вториот и третиот бран на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина.

Од наведените резултати произлегува дека редукцијата на 2,3-дибромкилибарната киселина, веројатно, тече по следните равенки:



тезо — 2,3-Дибромкилибарна
киселина

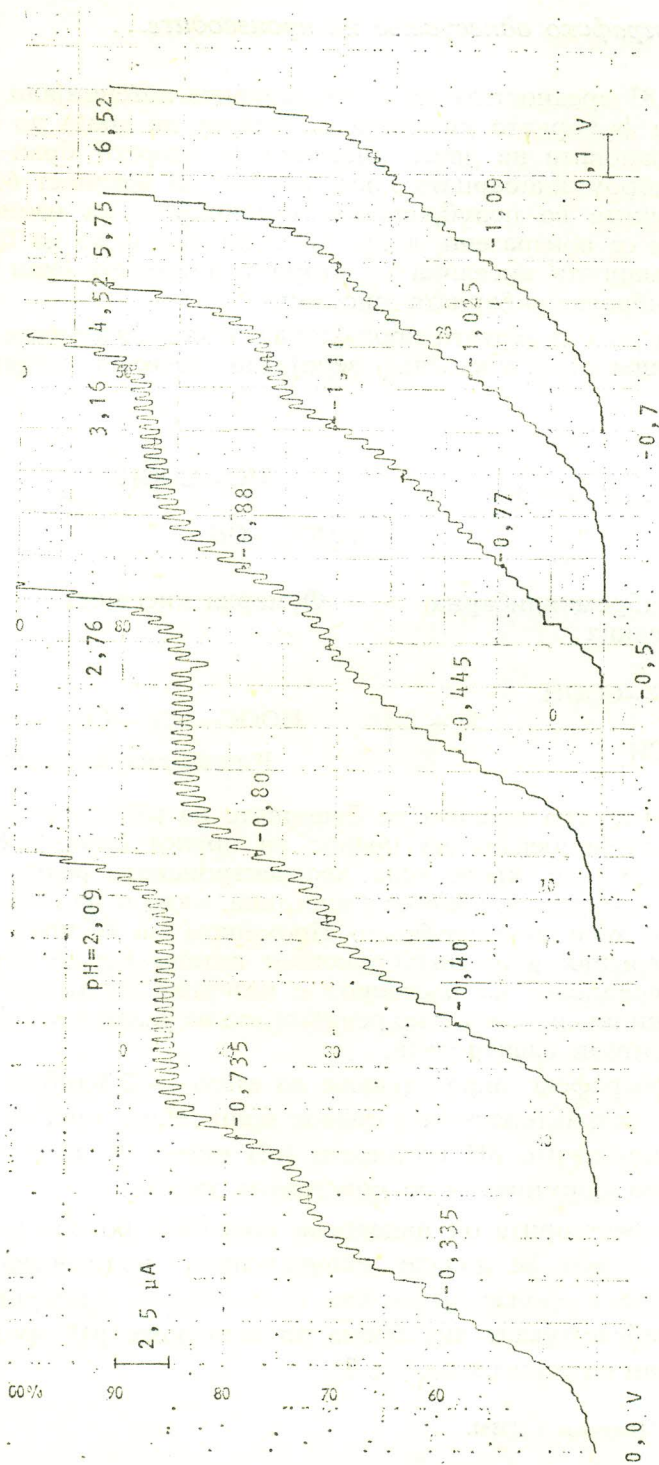
Фумарна киселина



Со логаритамска анализа на брановите на рН 2,1 се доби вредност за коефициентот на пренос на првиот бран 0,36, а на вториот 0,33 што значи дека двоелектронската редукција на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина, како и на наградената фумарна, тече иреверзибилно. Промената на обликот на бранот и на вредноста на полубрановиот потенцијал во зависност од рН вредноста на растворот е резултат на ацидо-базните равнотежи во системот и на редукцијата на различните форми на киселините на електродата.

За поларографско определување на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната е покарактеристичен првиот бран. Исто така би ги препорачале пониските рН вредности (рН околу 2), каде што е бранот добро формиран и со константна висина.

Ако кон растворот од малеинска киселина, во присуство на фосфатен пуфер, се додаде еквивалентно количество на бром, се добиваат производи на чии поларограми, снимени по 24 часа, се забележуваат два брана на пониските рН вредности, а еден бран на повисоките (сл. 3).



Сл. 3 Поларографски бранови на бромираните производи на 2 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ малеинска киселина (молски однос киселина : бром = 1 : 1) при различни рН вредности во фосфатен пуфер (0,1 mol dm^{-3} H_3PO_4 + KOH, 1 mol dm^{-3} KCl)

Аналогно однесување покажаа и производите на бромирање на фумарната киселина (таблица 2).

Таблица 2

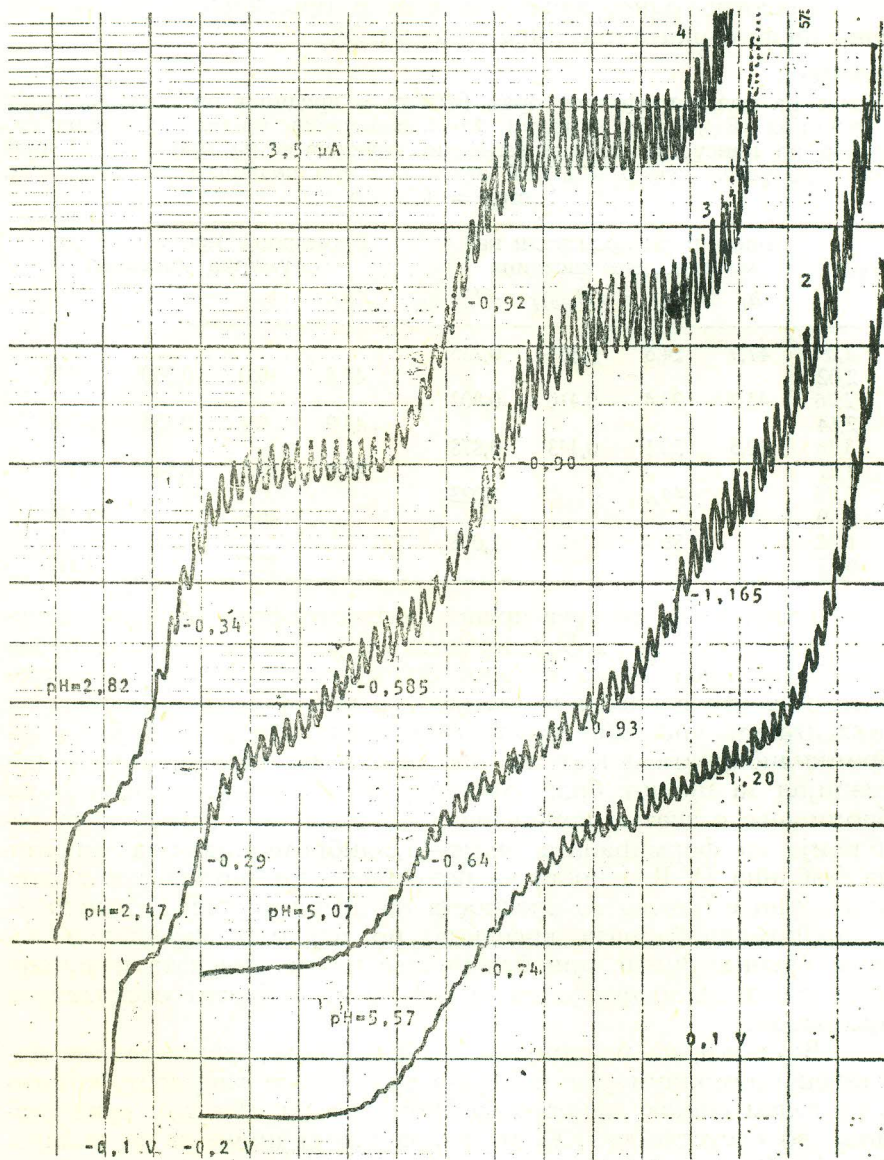
Висина на поларографскиот бран (h/mm) и вредност на полубрановиот потенцијал ($E_{1/2}/V$) на 2 mmol dm^{-3} малеинска, односно фумарна киселина во присуство на еквивалентно количество на бром во $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ фосфатен пуфер и 1 mol dm^{-3} KCl при различни pH вредности, $1 \text{ mm} = 0,28 \mu \text{ A}$

pH	Бромирани производи на малеинската киселина				Бромирани производи на фумарна киселина			
	h_I	h_{II}	$-(E_{1/2})_I$	$-(E_{1/2})_{II}$	h_I	h_{II}	$-(E_{1/2})_I$	$-(E_{1/2})_{II}$
2,09	47,9	24,6	0,338	0,735				
2,02					46,8	10,0	0,390	0,740
2,76	43,7	23,4	0,410	0,803				
2,64					44,9	9,4	0,455	0,788
3,16	42,5	30,1	0,443	0,878				
3,21					40,0	10,6	0,540	0,875
5,75		44,4		1,023				
5,89						40,9		1,052
6,52		38,4		1,078				
6,55						37,7		1,112

Треба да се очекува првиот поларографски бран да потекнува од редукција на формираната *тезо* или рацемска дибромкилибарна киселина, а вториот од редукција на непрореагираната незаситена киселина (малеинска или фумарна), како и од незаситената киселина што се формирала при редукција на дибромкилибарната киселина. Вредноста на полубрановиот потенцијал за првиот бран (таблица 2), кај двата производа на бромирање е значитно понегативна од онаа што одговара на редукција на формираната *тезо*—2,3-дибромкилибарна киселина (таблица 1). Вредноста на полубрановиот потенцијал за вториот бран е блиска со вредноста на вториот бран кај *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина, но отј има значително помала висина. Значи, при бромирање на малеинската и фумарната киселина во фосфатен пуфер не се добиваат очекуваните производи.

Во текот на реакцијата на бромирање, формируваниот цикличен бромониум јон може да реагира со хлоридот, којшто е во голем вишок, наместо со бромидот (9). Меѓутоа, испитувањата во отсуство на KCl не дадоа битни промени на поларограмот. Со понатамошно менување на условите на изведување на реакцијата (промена на молскиот однос на киселина спрема бром, времетраењето на реакцијата, составот на растворот) не се добија некои позначајни промени на снимените поларограми, освен кога калиумхлоридот го заменивме со калиумбромид.

Во овој случај се појави бранот на *тезо* — 2,3-дибромкилибарната киселина, покрај претходните два брана (сл. 4).



Сл. 4 Поларографски бранови на бромираниите производи на 2 mmol dm^{-3} малеинска киселина (молки однос киселина : бром = 1 : 1) (криви 2 и 3) и 2 mmol dm^{-3} *тезо*-2,3 дибромкилибарна киселина (криви 1и 4) во $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ фосфатен пуфер и 1 mol dm^{-3} KBr.

Познато е дека во отсуство на вишок од калиумбромид може да дојди до хидролиза на бромот, па да се формира 2-бром-3-хидроксикилибарна киселина, наместо дибромкилибарна киселина (10). Значи, може да се претпостави дека првиот бран, на пониските рН вредности, како и бранот добиен на повисоките рН вредности (рН над 4), во присуство на KCl е резултат на редукција на оваа киселина.

Понатамошните испитувања покажаа дека во областа на рН каде што се појавува еден бран на бромираниите производи се добива линеарна зависност помеѓу висината на бранот и концентрацијата на киселината. Меѓутоа, заради блиските вредности на полубрановите потенцијали од бромираниите производи не е можно определување на стереоизомерните киселини во смеса.

Значи, од добиените резултати за поларографското однесување на бромираниите производи на малеинската киселина и фумарната може да се изведе заклучок дека реакцијата на бромирање неможе да најде соодветна аналитичка примена, но процесот на бромирање може поларографски да се следи, па и евентуално да се насочи во саканиот правец.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Roberts, G. E. Kimball, J. Am. Chem. Soc., 59, 947 (1937)
2. H. Weiss, J. Am. Chem. Soc., 99, 1670 (1977)
3. I. Rosenthal, P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., 73, 1880
3. I. Rosenthal, P. J. Elving, J. Am. Chem. Soc., 73, 1880 (1951)
4. H. Finkelstein, Ber., 43, 1528 (1910)
5. P. J. Elving, I. Rosenthal, A. J. Martin, J. Am. Chem. Soc., 77, 5218 (1955)
6. I. Spirevska, B. J. Rekalic, Glasnik Hem. društva Beograd, 49, 45 (1984)
7. Я. Туръян, Хемические реакции в полярографии, Издательство, Химия, Москва, 1980, стр. 316
8. L. Eichelberger, J. Am. Chem. Soc., 48, 1320 (1926)
9. P. Моррисон, Бойд Р., Органическа химия, Издательство, Мир Москва, 1974, стр. 853
10. E. Terry, L. Eicheilberger, J. Am. Chem. Soc., 47, 1067 (1925)

Глас. хем. технол. Македонија 6 (1989).

S U M M A R Y

THE POLAROGRAPHIC BEHAVIOR OF THE BROMINATION PRODUCTS OF MALEIC AND FUMARIC ACID

I. Spirevska, V. Rekalic

Institute of Chemistry, Faculty of Science, Cyril and Methodius University, Skopje

Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade

We have examined the polarographic behavior of the bromination products of maleic and fumaric acid, in phosphate buffer in the region of pH about 2 to 6,5. This showed that the pH value of the solution has a great influence on the number of waves, their heights and values of the half-wave potential. Bromination of these acids, under mentioned condition, did not give the expected product, namely mezo or recemic 2,3-dibromosuccinic acid.

The polarographic behavior of mezo-2,3-dibromosuccinic acid in phosphate buffer, showed two waves at low pH values and three weakly formed waves at higher pH values. The first wave is due to the two — electron, irreversible reduction of this acid into fumaric acid and the rest of the waves corresponds to the reduction of fumaric acid to succinic acid.