

## HIDRATAÇÃO DE ALDEÍDOS PIRIDÍNICOS

Valkiria Okano, Henrique E. Toma e Luciano do Amaral

Instituto de Química da Universidade de São Paulo,  
Caixa Postal 20780 - 01000 - São Paulo, SP  
(Recebido em 05/12/81)

Apresenta interesse químico o conhecimento de valores de constantes de hidratação de compostos carbonílicos, principalmente para o estudo de reações desses compostos que envolvam catálise ácido-básica ou catálise por íons metálicos.

Nos aldeídos piridínicos o grau de hidratação do grupo carbonila é influenciado pela presença de grupos substituintes ligados ao átomo de nitrogênio do anel heterocíclico. Com a finalidade de se avaliar o efeito desses grupos determinamos valores de constantes de hidratação de diversos aldeídos piridínicos com substituintes ligados ao átomo de nitrogênio do anel<sup>1</sup>.

Para a determinação dos valores das constantes de hidratação, empregamos métodos de espectroscopia no ultravioleta (UV) ou ressonância magnética nuclear (NMR). A espectroscopia no ultravioleta tem sido considerado um método de menor aplicação devido à necessidade de se conhecer previamente, com exatidão, os valores das absorvidades molares dos compostos carbonílicos e dos seus hidratos correspondentes. Em alguns casos, porém, quando a absorvância máxima do composto carbonílico e do hidrato ocorrem em comprimentos de onda bastante diferentes, é possível aplicar-se com sucesso o método espectrofotométrico sem o conhecimento prévio das absorvidades<sup>2</sup>.

Essa técnica é baseada na variação sistemática do valor da constante de hidratação em função da temperatura, o que requer que  $\Delta H \neq 0$ . Determinam-se dois comprimentos de onda (1 e 2) nos quais as absorções do composto carbonílico (C) e do hidrato (H) tenham pequena superposição. A concentração total ( $C_T$ ) dos compostos, dada por  $(C) + (H)$ , deve ser mantida durante a determinação. Determinam-se, nessas condições, as absorvâncias da forma hidratada ( $A_{H,1}$ ) e da forma carbonílica ( $A_{C,2}$ ) em diversas temperaturas. Calcula-se, então, o valor da relação entre as absorvidades ( $\epsilon_{H,1}/\epsilon_{C,2}$ ) colocando-se em um gráfico os valores de  $A_{H,1}$  versus  $A_{C,2}$ , de acordo com a equação (1).

$$A_{H,1} = C_T \epsilon_{H,1} - \frac{\epsilon_{H,1}}{\epsilon_{C,2}} (A_{C,2}) \quad (1)$$

Calculada a relação acima, é possível determinar-se o valor da constante de hidratação aplicando a equação (2).

$$K_{hid} = \frac{A_{H,1}/A_{C,2}}{\epsilon_{H,1}/\epsilon_{C,2}} \quad (2)$$

Esse método deve ser utilizado com cautela em situações em que há uma certa superposição das absorções do composto carbonílico e do hidrato. Nesse caso uma análise gaussiana do espectro conduz a uma melhor estimativa das absorvâncias das espécies individuais.

Determinamos, por espectroscopia no ultravioleta com variação de temperatura, o valor da constante de hidratação do 4-piridinacarboxaldeído. As variações do espectro em função da temperatura, como mostrado na Fig. 1, são típi-

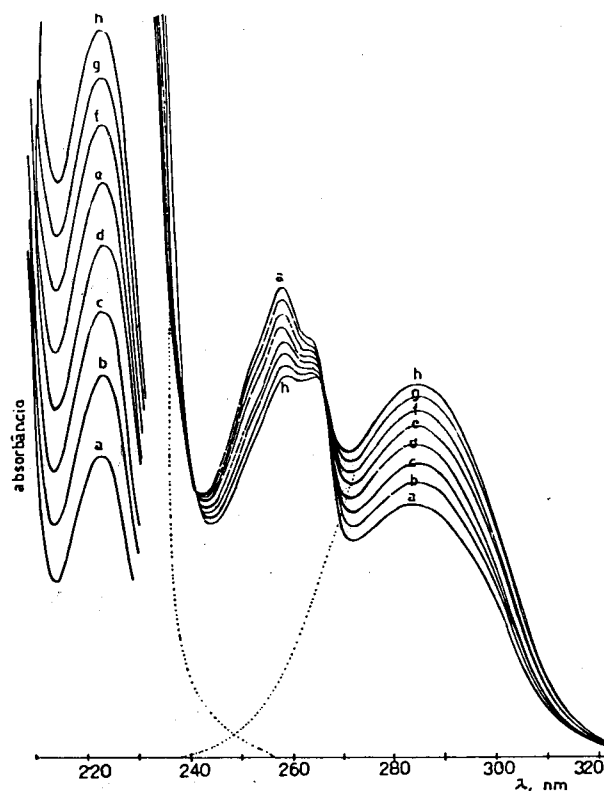


Figura 1 - Variação do espectro de UV do 4-piridinacarboxaldeído em função da temperatura. As curvas a-h referem-se, respectivamente, às temperaturas 9,4, 15,2, 20,1, 25,0, 29,7, 34,5, 39,2 e 44,0°C; pH = 6,70; 0,05 M KCl.

cas de sistemas reversíveis. Elevando-se a temperatura, as absorções do composto carbonílico, em 284 e 222 nm, aumentam, enquanto que a absorção do hidrato, a 257 nm, diminui. A presença de um ponto isobéstico, a 266 nm, indica que as absorvidades dos dois compostos são independentes da temperatura e que não ocorre nenhuma outra

reação secundária. O resultado obtido consta da Tabela 1, juntamente com valores das constantes de hidratação do

N-óxido-4-piridinaldeído e do íon 4-formil-N-metilpiridínio determinados pelo mesmo método.

Tabela 1 – Constantes de hidratação de alguns aldeídos piridínicos

| Composto   | $K_{hid}$ | $\Delta H$ , kcal/mol | $\Delta S$ , cal/mol grau | Observações  |
|--|-----------|-----------------------|---------------------------|--|
| 4 - pyCHO  | 1,28      |                       |                           | 1,00 M KCl, 25°C, UV <sup>5</sup>                  |
|  | 1,18      | - 4,2                 | - 13,9                    | 25°C, D <sub>2</sub> O (NMR, UV) <sup>3</sup>      |
|  | 1,21      | - 3,8                 | - 12,3                    | este trabalho, 25°C, 0,5 M KCl, UV                 |
| CH <sub>3</sub> - 4 - pyCHO <sup>+</sup>                     | 30        |                       |                           | este trabalho, 30°C, 0,5 M KCl, NMR                |
| Ru (NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (4 - pyCHO) <sup>2+</sup> | 0,20      |                       |                           | 37°C, NMR <sup>4</sup>                             |
| Fe (CN) <sub>5</sub> (4 - pyCHO) <sup>3-</sup>               | 0,61      | - 3,5                 | - 12,7                    | 25°C, 0,10 M LiClO <sub>4</sub> , vis <sup>2</sup> |
| O - 4 - pyCHO  | 0,95      |                       |                           | este trabalho, 25°C, 0,5 M KCl, NMR                |
|  | 1,12      | - 4,9                 | - 16,2                    | este trabalho, 25°C, 0,0 M KCl, UV                 |
|  | 0,98      | - 5,1                 | - 17,0                    | este trabalho, 25°C, 0,5 M KCl, UV                 |
|  | 0,95      | - 4,7                 | - 15,9                    | este trabalho, 25°C, 1,0 M KCl, UV                 |
|  |           |                       |                           | este trabalho, 30°C, D <sub>2</sub> O, NMR         |
| 3 - pyCHO  | 0,095     |                       |                           | este trabalho, 25°C, 0,5 M KCl, NMR                |
| O - 3 - pyCHO  | 1,80      |                       |                           | 25°C, D <sub>2</sub> O (NMR, UV) <sup>3</sup>      |
| 2 - pyCHO  | 0,55      | - 3,8                 | - 13,8                    | este trabalho, 25°C, 0,5 M KCl, NMR                |
| O - 2 - pyCHO  | 16        |                       |                           |  |

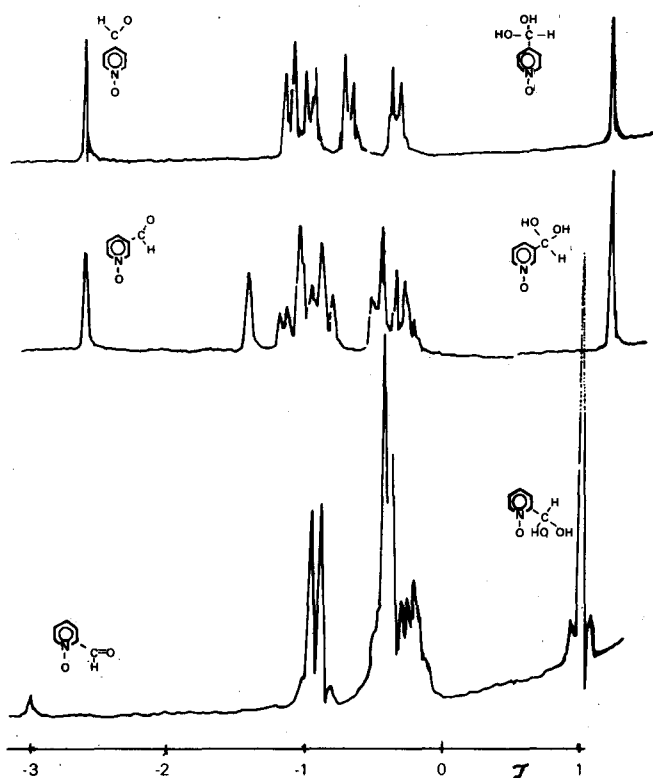


Figura 2 – Espectros de RMN de N-óxidos 4-, 3- e 2-piridinacarbonyl aldeídos em água a 25°C, pH = 6,70 e KCl 0,50 M.

A seguir, determinamos os valores das constantes de hidratação do N-óxido-4-piridinacarbonyl aldeído, bem como de seus isômeros 3 e 2, por ressonância magnética nuclear, tendo como base os picos para os hidratos e para os compostos carbonílicos, como mostrado na Fig. 2. Essa figura mostra que os valores de  $K_{hid}$  diminuem com o aumento da distância que separa o grupo N-óxido da carbonila. O mesmo método foi empregado para a determinação da  $K_{hid}$  do 3-piridinacarbonyl aldeído. Todos os valores determinados estão expressos na Tabela 1.

Nessa tabela, observa-se que há um considerável aumento da hidratação quando o 4-piridinacarbonyl aldeído é transformado no 4-formil-N-metilpiridínio. Comportamento semelhante é observado na protonação e na coordenação do nitrogênio piridínico com íons de metais duros<sup>3,4</sup>. Observa-se, por outro lado que metais como o rutênio (II) ou o ferro (II) causam a diminuição do grau de hidratação da carbonila por interações de retrodoação<sup>2</sup> com o grupo piridínico.

Todo esse comportamento evidencia que o átomo de nitrogênio do anel piridínico tem uma grande participação na atividade do grupo carbonila de aldeídos piridínicos.

## REFERÊNCIAS

- V. Okano, H. E. Toma e L. do Amaral, *J. Org. Chem.*, 46, 1018 (1981)
- H. E. Toma e J. M. Malin, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 288 (1975)
- Y. Paker, J. E. Meany e B. J. Nist, *J. Phys. Chem.*, 71, 4509 (1967)
- A. Zanella e H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7166 (1971)
- W. P. Jencks e E. G. Sander, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 6154 (1968).