

REDUÇÃO POLAROGRÁFICA DE TRANS-CINAMATOS
SUBSTITUÍDOS, EM MEIO AQUOSO

Valdir Souza Ferreira, Mara Nilza Teodoro Lopes (Departamento de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande-MS), Maria Valnice Boldrin Zanoni, João Olímpio Tognolli e Cristo Bladimiro Melios (Instituto de Química, Departamento de Química Analítica - UNESP, Araraquara-SP).

ABSTRACT: trans-Cinnamate (CN) and phenyl-substituted trans-cinnamates (2-Cl; 3,4,5-(OCH₃)₃ and 4-N(CH₃)₂-CN) are polarographically reduced in acetate buffer, pH= 5,20. A single 2-electron wave is obtained at very negative potentials (around -1,5V). The half-wave potentials are dependent on the Hammett substituent constants (σ), except for 4-dimethylaminocinnamate.

A redução polarográfica do ácido cinâmico (C₆H₅CH=CHCOOH), e alguns derivados, tem sido investigada por Brand *et al.*¹, em meio etanólico a 50%, e tem mostrado ser fortemente influenciada pela natureza dos substituintes (4-Cl, 3-Cl, 4-Br, 3-CH₃O, 4-CH₃ e 4-CN). Com exceção do ácido 4-cianocinâmico, o ácido cinâmico e seus derivados em meio ácido são reduzidos na forma de ânion protonado (C₆H₅-CH=CH-COO⁻)H⁺ envolvendo 2 elétrons, cujos potenciais de meia-onda obedecem a equação de Hammett, modificada por Zuman².

No presente trabalho, investiga-se a influência dos substituintes 2-cloro (2-Cl-CN); 3,4,5-trimetóxi (3,4,5-(OCH₃)₃-CN) e 4-dimetilamino (4-N(CH₃)₂-CN) sobre o comportamento polarográfico dos cinamatos (CN) em meio de acetato tamponado (pH= 5,20), utilizando-se a técnica polarográfica DC, devido à aplicabilidade desses compostos como espécies complexantes e viabilidade de fornecer um método alternativo para saturação da dupla ligação (-C=C-) em relação aos métodos químicos usuais.

PARTE EXPERIMENTAL

Os sais sódicos: cinamato, 2-clorocinamato, 3,4,5-trimetóxicinamato e 4-dimetilaminocinamato foram obtidos a partir dos respectivos ácidos disponíveis comercialmente, através da reação com carbonato de sódio e subsequente padronização.

Os polarogramas foram obtidos de soluções tampão acetato (pH= 5,20) com força iônica ajustada com NaClO₄ (I= 0,50M), em um sistema potenciostato/galvanostato PAR 273. Utilizou-se um eletrodo de mercúrio com gotejamento natural como eletrodo de trabalho, e um fio de platina e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodos auxiliar e referência, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As ondas polarográficas da redução do ácido cinâmico em meio etanólico (pH= 5,6)¹ são mal definidas devido à sua proximidade com a onda de decomposição do eletrólito suporte, tal que a redução do ácido cinâmico com substituintes de efeito doador de elétrons (4-CH₃O e 4-CH₃) é comprometida pela sobreposição das ondas. Entretanto, a redução do cinamato de sódio em tampão acetato (pH= 5,20) mostra uma onda bem definida com E_{1/2} = -1,53V vs. E.C.S., e uma relação linear de E vs. log (i/i_d-i) com inclinação de 36,5 mV, conforme mostra a Figura I. Uma dependência linear entre a corrente limite e a concentração do cinamato foi observada no intervalo de 4x10⁻⁴ a 1x10⁻³ M. Esses resultados mostram que a onda polarográfica do cinamato de sódio difere daquela do ácido cinâmico¹ apenas pelo eletrólito suporte utilizado. O processo eletródico não é totalmente reversível, porém sugere o envolvimento de dois elétrons, cuja corrente limite é controlada difusionalmente³.

O efeito do substituinte 2-Cl na redução do cinamato é traduzido por um acentuado deslocamento anódico da onda polarográfica (E_{1/2} = -1,42V) e comportamento eletródico semelhante ao cinamato, mostrando efeito +I (σ = 0,23) do substituinte, observado também na literatura para os substituintes 4-Cl e 3-Cl¹.

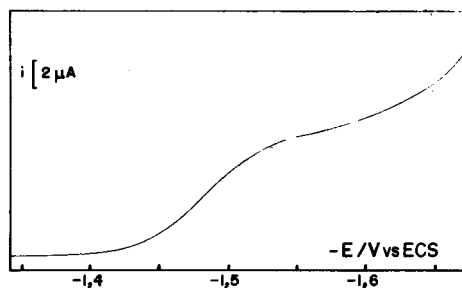
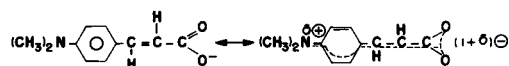


Figura I - Polarograma da redução do trans-cinamato (4x10⁻⁴M) em tampão acetato pH= 5,20, I= 0,500M (NaClO₄), 25°C.

A redução do 3,4,5(CH₃O)₃-CN em tampão acetato, pH= 5,20, mostra E_{1/2} = -1,49V (E_{3/4}-E_{1/4} = 35,4 mV) e relação linear de corrente vs. concentração. O pequeno deslocamento no E_{1/2} em relação ao cinamato não-substituído parece mostrar uma compensação dos efeitos indutivo doador de elétrons e mesomérico do substituinte metóxi na posição *para* (σ = -0,27)⁴ em relação aos dois outros grupos na posição *meta*.

Uma anomalia é observada na redução do composto 4-(CH₃)₂N-CN. A onda polarográfica comporta-se de modo semelhante ao cinamato não-substituído com E_{3/4}-E_{1/4} = 35,4 mV e relação linear entre corrente limite e concentração. Entretanto, apesar do seu forte efeito indutivo doador de elétrons (σ = -0,83)⁴, valor de E_{1/2} = -1,41 V é encontrado. Esse deslocamento traduz um efeito do substituinte sobre o centro eletroreduzível na molécula (-C=C-) semelhante ao do 2-Cl-CN, de efeito indutivo contrário. O resultado poderia ser explicado pelo favorecimento da propagação do efeito de ressonância na molécula do 4-(CH₃)₂N-CN, que, muito provavelmente, apresenta coplanaridade entre substituinte; grupo fenila, dupla ligação olefínica e carboxilato, conforme esquema abaixo:



Desse modo, o efeito de ressonância proporcionado pelo grupo (CH₃)₂N-, poderia estar ativando a capacidade captora de elétrons do grupo carboxila, tornando a molécula mais facilmente reduzível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Brand, M.J.D. e Fleet, B., J. Electroanal. Chem. (1968), **16**, 341.
- Zuman, P., Coll. Czech. Chem. Comm. (1960), **25**, 3225.
- Meites, L., "Polarographic Techniques", Interscience Publ., New York (1967), p. 217.
- Hansch, C., Leo, A., "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", John Wiley & Sons Inc. (1979), p. 3.