

**POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL DE COMPOSTOS BENZALPIRÓVICOS
SUBSTITUÍDOS EM MEIO AQUOSO. PARTE I - REDUÇÃO EM MEIO ÁCIDO.**

Maria Valnice Boldrin Zanoni, Mônica Ruiz,
Cristo Bladimiro Melios e João Olímpio Tognolli
Instituto de Química, Departamento de Química Analítica
UNESP - Araraquara-SP.

ABSTRACT: The polarographic behaviour of 4-chloro; 4-methyl and 4-acetamidobenzylidenepyruvic compounds in buffered aqueous solutions over the pH range 2,0 - 6,5 was investigated. The reduction mechanism is discussed.

O comportamento polarográfico dos compostos benzalpirúvicos tem sido investigado com o objetivo de estabelecer o mecanismo de redução destas espécies ligantes e ampliar a sua aplicabilidade em reações de complexação. Neste trabalho, investiga-se a influência da acidez ($2,0 < \text{pH} < 6,5$) e o efeito dos substituintes 4-cloro; 4-metil e 4-acetamido sobre o comportamento polarográfico dos compostos benzalpirúvicos, utilizando-se a técnica polarográfica de pulso diferencial (PPD).

PARTE EXPERIMENTAL

A síntese e caracterização dos compostos 4-cloro (4-ClBP), 4-metil (4-CH₃BP) e 4-acetamidobenzalpirúvico (CH₃CONHBP) foi efetuada conforme descrito na literatura¹. Um tampão universal com valores variáveis de pH foi utilizado como eletrólito suporte². Os polarogramas de pulso diferencial foram obtidos de soluções 0,20 mM e amplitude de pulso 50 mV, em um polarógrafo Mult-Function Routine (modelo OH-107) da Radelkis, com eletrodo gotejante de mercúrio (Radelkis) e eletrodo de poço de mercúrio como eletrodos de trabalho e referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento polarográfico dos compostos 4-ClBP, 4-CH₃BP e 4-CH₃CONHBP foi investigado em meio aquoso tamponado no intervalo de $2,0 < \text{pH} < 6,5$. Na região de $2,0 < \text{pH} < 4,5$, a redução polarográfica do composto 4-ClBP mostra dois picos catódicos muito próximos, designados A' e A (ver Tab.I).

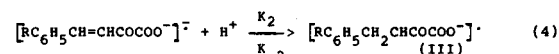
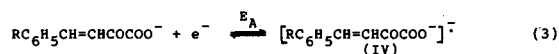
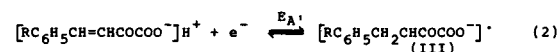
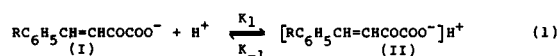
Tabela I. Parâmetros polarográficos de pulso diferencial da redução do composto 4-ClBP em meio ácido.

pH	pico de redução (A')			pico de redução (A)			
	-E _p (V vs Hg)	i _p (µA)	W _{1/4} ^a (mV)	-E _p (V vs Hg)	i _p (µA)	W _{1/4} ^a (mV)	W _{1/4} ^c (mV)
2,0	0,60	21,9	45	0,77	11,0	-	45
3,0	0,63	21,8	45	0,77	15,1	-	45
3,5	0,67	21,7	40	0,78	16,5	-	50
4,0	0,70	20,7	45	0,78	16,0	-	45
4,5	0,74	19,8	45	0,77	19,8	-	45
5,0	-	-	-	0,77	25,2	45	110
5,5	-	-	-	0,81	26,6	45	80
6,0	-	-	-	0,85	25,2	45	70
6,5	-	-	-	0,87	27,0	45	45

Os parâmetros polarográficos W_{1/4}^a (representativo da metade de W_{1/2} do lado anódico do pico) para o pico A' e W_{1/4}^c (lado catódico) para o pico A apresentam valores de 45 mV respectivamente, o qual sugere que ambos os processos eletródicos ocorrem segundo um processo reversível de um elétron³. Neste intervalo de pH, os valores de E_p da onda A são independentes da variação de pH mostrando que o processo eletródico não envolve reações de protonação ou, se presentes, o equilíbrio envolvido seria extremamente rápido⁴. Por outro lado, o deslocamento catódico do E_p da onda A' com o aumento do pH (ver Tab.

I) mostra coeficiente angular igual a 66 mV, o que é indicativo da ocorrência de uma reação química precedente à transferência reversível de um elétron, envolvendo um próton⁴. Os valores de i_p para as duas ondas A e A' são mostrados na Tabela I. O aumento do pH provoca diminuição da onda A', concomitantemente ao aumento da onda A, o que é indicativo da presença de um equilíbrio ácido-base envolvendo a protonação da espécie original. Deste modo, a ocorrência das espécies protonadas (onda A') e não protonada (onda A) seriam controladas pela respectiva velocidade de protonação, mostrando características semelhantes à outros compostos carbonílicos α, β insaturados encontrados na literatura⁵.

A sobreposição das duas etapas de redução em pH > 4,5, mostra polarogramas com um único pico de redução (A) no intervalo de $5,0 < \text{pH} < 6,5$. Os valores de W_{1/4}^a diferentes de W_{1/4}^c e superiores à 45 mV mostram a assimetria da onda (ver Tab.I) e caracterizam o afastamento da reversibilidade do sistema. O processo eletródico é controlado por um equilíbrio de protonação (com ΔE_p/ΔpH = 66 mV) até pH= 6,5, quando a onda resultante apresenta altura máxima e comportamento simplesmente reversível de um elétron³ (Tab.I). Assim, de acordo com os resultados obtidos e exemplos da literatura^{4,5}, o seguinte mecanismo de redução é proposto:



III → Dímeros, Organometálicos e outros produtos (5)

As etapas (1) e (2) do mecanismo proposto são responsáveis pelo surgimento do pico A' em potenciais menos catódicos do que a redução da espécie não-protonada⁴ representada pela etapa (3). A rápida protonação do radical ânion formado em meio ácido é amplamente conhecida^{4,5}, caracterizando a instabilidade da espécie (IV) representada na etapa (4). A ausência de reduções subsequentes da espécie radicalar formada segundo a etapa (2) ou (4) do mecanismo proposto em potenciais mais catódicos ou simultaneamente à outros processos pode ser explicada por reações químicas preferenciais da espécie como aquelas sugeridas pela eq.5 que consome o produto e impede a formação de cetonas saturadas eletroreduzíveis em potenciais mais catódicos⁵.

O comportamento polarográfico dos compostos 4-CH₃BP 4-NHCOCH₃BP segue a mesma tendência geral apresentada para o composto 4-ClBP. Entretanto o efeito ativante doador de elétrons dos substituintes nestes compostos provavelmente aumenta K₁, sendo responsável pelo não surgimento da onda A na redução do composto 4-NHCOCH₃BP nesta região de pH e da mesma só ocorrer em valores de pH > 3,0 para o composto 4-CH₃BP.

(FAPESP)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Melios, C.B., Delsin, A.M., Tognolli, J.O. e Molina, M., *Eclética Quím.* (1981), 6, 51.
- Carmody, W.R., *J. Chem. Educ.* (1961), 38, 559.
- Bond, A.M., "Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry", M. Dekker Inc., New York (1980), p. 100.
- Zuman, P., Meites, L., Kolthoff, J.M., "Progress in Polarography", John Wiley & Sons Inc. (1972), p. 73.
- Zuman, P., Barnes, D. e Ryvolova-Rejharova, A., *Discuss. Faraday Soc.* (1968), 45, 202.