

POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL DOS COMPOSTOS
BENZALPÍRUVICOS SUBSTITUÍDOS EM MEIO AQUOSO.
PARTE II - REDUÇÃO EM MEIO ALCALINO.

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 7,0 - 12,0 was investigated. The reduction mechanism is discussed.

O comportamento eletroquímico dos compostos benzalpirúvicos tem sido sistematicamente investigado em meio aquoso e tem mostrado um mecanismo de redução fortemente influenciado pela mudança do substituinte e do pH da solução aquosa¹. Nesta parte do trabalho, investiga-se o comportamento polarográfico dos compostos 4-cloro, 4-metil e 4-acetamidobenzalpirúvicos em meio básico (intervalo de pH 7 à 12,0), utilizando-se a técnica polarográfica de pulso diferencial.

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 literatura². Um tampão universal com diferentes valores de pH foi utilizado como eletrólito suporte³. 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 Radelkís com eletrodo gotejante de mercúrio e eletrodo de poço de mercúrio como eletrodos de trabalho e referência.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os polarogramas representativos do efeito do aumento do pH em meio básico (7,0 < pH < 12,0) sobre o mecanismo de redução dos compostos benzalpirúvicos (4-ClBP, 4-CH₃BP e 4-CH₃CONHBP) apresentam a mesma tendência geral mostrada na Tabela I, para o composto 4-ClBP. No intervalo de 7,0 < pH < 9,0, a altura dos picos A e B não muda com o pH. No entanto a partir de pH 9,5, aumentando-se gradativamente o pH, o pico B tem a sua magnitude sucessivamente aumentada, culminando em ondas aproximadamente com mesma altura de A em pH= 11,0. Neste intervalo de pH os valores de $w_{1/4}^A$ (metade da largura do pico do lado anódico do potencial de pico) da onda A e valores de $w_{1/4}^B$ da onda B são constantes (45 mV) sendo muito próximos daquele previsto para um processo reversível de um elétron⁴. Em pH próximo de 12,0 observamos o coalescimento dos picos A e B, dando origem a um único pico largo e assimétrico. A influência do pH sobre o potencial de pico das ondas A e B para os 3 compostos investigados é análogo àquele apresentado na Tabela I.

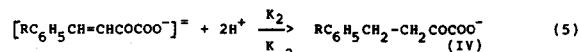
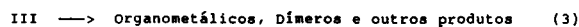
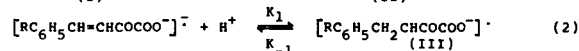
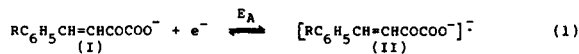
Em todo o intervalo de pH o potencial do primeiro pico (A) é independente da variação de pH, o qual é indicativo de que a espécie predominante em solução é a mesma participante do processo eletrodico, ou seja, a primeira etapa de redução corresponde à redução da espécie original sem protonação prévia. Exemplos de compostos carbonílicos α, β insaturados da literatura^{5,6} confirmam este diagnóstico. A análise da corrente do pico A em função do pH (ver Tab.I) mostra apenas pequena diminuição na altura do pico em pH > 10,0, o que de acordo com a literatura⁶ pode ser atribuído a reações homogêneas paralelas devido à adição nucleofílica de hidroxilas, que consomem a espécie original formando produtos eletroinativos.

A análise do aumento da corrente de pico em potenciais maiores que 9,0 e valores de E_p aproximadamente constante, mostra que a natureza do pico B não pode ser atribuída simplesmente à redução do radical gerado pela protonação do radical ânion na primeira etapa de redução, cuja constante de velocidade seria desfavorecida em soluções de pH mais básico.

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

pH	pico de redução (A)				pico de redução (B)			
	-E _p (V vs Hg)	i _p (μ A)	$w_{1/4}^A$ (mV)	$w_{1/4}^C$ (mV)	-E _p (V vs Hg)	i _p (μ A)	$w_{1/4}^B$ (mV)	$w_{1/4}^C$ (mV)
7,0	0,90	26,5	45	45	1,06	7,5	45	-
7,5	0,90	23,8	45	45	1,07	8,7	45	-
8,0	0,90	24,3	45	45	1,08	8,4	45	-
8,5	0,91	24,6	45	45	1,07	8,1	45	-
9,0	0,91	23,4	45	45	1,05	8,4	45	-
9,5	0,90	23,1	45	55	1,03	11,0	50	-
10,0	0,90	21,9	45	-	1,00	12,9	50	-
10,5	0,90	19,3	60	-	1,00	11,9	55	-
11,0	0,89	18,9	60	-	0,98	16,0	60	-
11,5	-	-	-	-	0,95	16,2	110	45
12,0	-	-	-	-	0,94	19,2	95	45

Entretanto, pode ser atribuído à redução da pequena quantidade de radicais ânions remanescentes em solução. Deste modo, o seguinte mecanismo de redução é proposto:



onde: R = 4-CH₃; 4-Cl e 4-NHCOCH₃

O esquema proposto considera a formação de um radical ânion relativamente instável devido à protonações subsequentes na primeira etapa de redução (etapas 1, 2), cujas espécies radicalares (III) produzidas provavelmente não são reduzidas em potenciais mais catódicos devido à reações homogêneas do tipo sugerida na etapa 3; preponderantes no mecanismo^{5,6}.

A redução de radicais ânions em potenciais mais catódicos (B) segundo uma transferência reversível de um elétron (eq.4) seria responsável pela formação de diânions altamente instáveis gerando carbonilas saturadas quando protonados no mecanismo proposto (eq.5). Esse comportamento é confirmado pelo surgimento de uma onda (c) em potenciais catódicos ao redor de -1,50 V com intensidade mensurável apenas em pH > 9,5, porém com altura crescente em função do aumento do pH, a qual poderia ser atribuída à redução da carbonila cetônica da espécie saturada (IV), gerada apenas em pH's suficientemente básicos.

(FAPESP)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) Tognolli, J.O., Zanoni, M.V.B. e Melios, C.B., An. VII Simp. Bras. Eletroq. e Eletroanal., Ribeirão Preto (1990), I, 60.
- 2) Melios, C.B., Delsin, A.M., Tognolli, J.O. e Molina, M., Eclética Quím. (1981), 6, 51.
- 3) Carmody, W.R., J. Chem. Educ. (1961), 38, 559.
- 4) Parry, E.P. e Osteryoung, R.A., Anal. Chem. (1965), 37, 1634.
- 5) Zuman, P., Meites L. e Kolthoff, J.M., "Progress in Polarography", John Wiley & Sons Inc. (1972), p. 73.
- 6) Zuman, P., Barnes, D. e Ryvolova-Rejharova, A., Discuss. Faraday Soc. (1968), 45, 202.