

VOLTAMETRIA CÍCLICA DE CETONAS AROMÁTICAS PLANAS; ESTUDO DOS EFEITOS DE SUBSTITUINTES

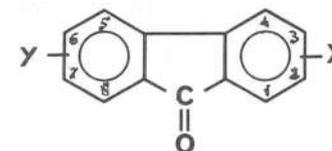
J.M.A. Empis, B.J. Herold

Centro de Processos Químicos da Universidade Técnica de Lisboa,
Instituto Superior Técnico,
Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa Codex

Resumo - O primeiro passo na redução electrolítica de 17 fluorenonas substituídas, em N,N-dimetilformamida (DMF), é uma transferência monoelectrónica reversível, detectada e caracterizada por voltametria cíclica. A análise estatística da correlação dos potenciais de redução de meia onda com as constantes de Hammett dos substituintes revela que a posição do substituinte determina qual o mecanismo preponderante na transmissão dos seus efeitos.

Abstract - The first step in the electrolytical reduction of substituted fluorenones, in N,N-dimethylformamide (DMF) is a one electron reversible transfer, which was detected and characterized by cyclic voltametry. The statistical analysis of the correlation of half wave reduction potentials with Hammett's substituent constants shows an influence of the position of substitution upon the mechanisms responsible for the transmission of the substituent effect.

O estudo da redução electrolítica, em solvente aprótico, de uma série de fluorenonas substituídas revela que o primeiro passo desta redução é reversível ou quase-reversível, tendo sido determinados os respectivos potenciais de meia onda, que são apresentados na tabela 1.



- | | | |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1) X = Y = H | 3) X = Y = 2,7 di-Cl | 5) X = Y = 2,7 di-NO ₂ |
| 2) X = Y = 2,7 di-F | 4) X = Y = 2,7-di-NH ₂ | 6) X = Y = 3,6 di-NO ₂ |

- 7) X = 2-F Y = H 11) X = 2-NH₂ Y = H 15) X = 3-CH₃ Y = H
 8) X = 2-Cl Y = H 12) X = 2-NO₂ Y = H 16) X = 3-OCH₃ Y = H
 9) X = 2-CH₃ Y = H 13) X = 3-F Y = H 17) X = 3-NH₂ Y = H
 10) X = 2-OCH₃ Y = H 14) X = 3-Cl Y = H 18) X = 3-NO₂ Y = H

Substituinte	$-E_{1/2}$ (V)*	σ^{**}	Substituinte	$-E_{1/2}$ (V)*	σ^{**} (σ^-)
H	1,275 ⁽¹⁾	0	2,7-NO ₂	0,635	1,420
2-CH ₃	1,305	-0,069	2,7-NH ₂	1,495	-0,320
2-OCH ₃	1,265 ⁽¹⁾	0,115	3-CH ₃	1,325	-0,170
2-NH ₂	1,400	-0,16	3-OCH ₃	1,365	-0,268 (-0,2)
2-Cl	1,150 ⁽¹⁾	0,373	3-NH ₂	1,510	-0,66
2-F	1,185 ⁽¹⁾	0,337	3-Cl	1,205	0,227
2-NO ₂	0,895	0,71	3-F	1,265	0,062 (-0,02)
2,7-Cl	1,037	0,746	3-NO ₂	0,710	0,78 (1,24)
2,7-F	1,110	0,0674	3,6-NO ₂	0,485	1,56 (2,48)

Tab. 1 - Potenciais de redução de meia onda de fluorenonas substituídas e constantes de Hammett dos substituintes

*) em relação ao eléctrodo de calomelanos saturado

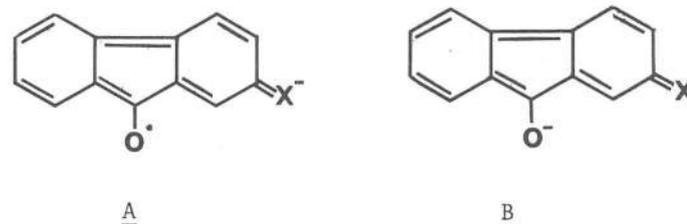
***) $\sigma = \sigma_m$ para substituintes em posição 2 e $\sigma = \sigma_p$ para substituintes em posição 3, de acordo com valores tabelados⁽²⁾, e σ^- também de acordo com valores tabelados⁽³⁾.

Um estudo análogo havia sido feito para os compostos 1, 8, 9 e 10⁽¹⁾, havendo concordância entre os resultados desses autores e os obtidos no presente trabalho.

Pesquisou-se a existência de correlação entre os potenciais de redução de meia onda e as constantes de Hammett dos substituintes (σ_p e σ_m)⁽²⁾, tendo-se obtido uma relação linear, para a população global, com um coefici-

ente de correlação ($r = 0,958$) que assegura nível de significância superior a 99,9%. O coeficiente de correlação é ainda melhor ($r = 0,972$), e o correspondente erro previsional padrão (ϵ) menor, quando se utilizam as constantes σ^- ⁽³⁾ em vez de σ_p . Para os compostos 1-6, presumiu-se aditividade dos efeitos de substituintes. Apesar da diferença entre diferenças de energias livres (cerca de 100 kJ/mole da 3,6-dinitrofluorenona para a 3-aminofluorenona), crê-se que a boa correlação obtida significa que todas estas reacções são endotérmicas, podendo considerar-se constantes os efeitos entrópicos.

Os parâmetros de Hammett dos substituintes referem-se a reacções padrão de substratos benzênicos. A transmissão dos efeitos mesoméricos dos substituintes, nesta reacção, pode "a priori" fazer-se pelo anel não substituído, como é patente das estruturas contributoras A e B, abaixo.



Interpreta-se o aumento do coeficiente de correlação r para a população global, de 0,958 para 0,972, quando são utilizados os parâmetros σ^- , como significando que a contribuição da estrutura A é mais importante do que a da estrutura B.

Não é possível, no entanto, envolver o anel não substituído na transmissão de efeitos de substituintes localizados em posição 3.

A caracterização dos efeitos dos substituintes na fluorenona, por um conjunto de dois parâmetros, parece portanto ser a aproximação mais correcta a usar. Na verdade, um substituinte na posição 2 está localizado em posição meta, em relação ao carbonilo e será caracterizado por σ_m , apenas se

se desprezar a contribuição de estruturas como A, quer no radical anião, quer na cetona. Para levar em conta esse tipo de contribuição procurou caracterizar-se o efeito de cada substituinte por um conjunto de dois parâmetros σ_d e σ_i , tais que

$$\delta\Delta E \text{ (mv)} = \rho_d \sigma_d + \rho_i \sigma_i \quad (1)$$

$\delta\Delta E$ é a diferença entre o potencial de redução de meia onda da fluorenona substituída e o da fluorenona (δ é o operador Leffler-Grunwald⁽⁴⁾), ρ_d e ρ_i reflectem sensibilidades parciais do sistema à transmissão dos efeitos do substituinte pelo anel a que se encontra ligado (ρ_d , transmissão "directa"), e pelo anel não substituído (ρ_i , transmissão "indirecta"). Os parâmetros característicos dos substituintes dependem evidentemente da posição desses substituintes, sendo para os substituintes em posição 2, $\sigma_d = \sigma_m$ e $\sigma_i = \sigma_p$ (σ^-), e para os substituintes em posição 3, $\sigma_d = \sigma_p$ (σ^-) e $\sigma_i = \sigma_m$. É também necessário definir subconjuntos de fluorenonas (as substituídas em 2 e em 2,7 por um lado, e substituídas em 3 e 3,6 por outro).

O ajuste de rectas de regressão dupla a expressões do tipo da equação (1) foi feito pelo método dos desvios quadráticos mínimos, utilizando o programa REGRE da biblioteca do Centro de Cálculo das Universidades de Lisboa. Na tabela 2 encontram-se os resultados obtidos nesta análise.

Compostos	ρ_d	ρ_i	r	$\epsilon(\Delta E)$ (mv)	$\epsilon(\rho_d)$	$\epsilon(\rho_i)$	%d	%i
Todos	0,29199	0,09877	0,98907	45,7	0,023	0,099	70,7	29,3
Substituídos em 2 ou 2,7	0,23247	0,12802	0,99748	19,1	0,029	0,015	48,6	51,4
Substituídos em 3 ou 3,6	0,39904	-0,11097	0,98712	66,9	0,108	0,21190	87,5	12,5
	0,3437	—	0,98640	35,0	0,056	—	100	—

Tab. 2 - Resultados da análise da correlação linear dupla entre diferenças de potenciais de redução de meia onda e efeitos dos substituintes.

ρ_d, ρ_i - sensibilidades de $\delta\Delta E$ ao efeito do substituinte, pelas vias directa ("d") e indirecta ("i")
 ϵ - erro padrão

As relações resultantes da regressão linear que constam da tabela 2 correspondem a níveis de significância (estatística de Fisher) superiores a 99,9%. No entanto, o erro padrão em ρ_i ($\epsilon(\rho_i)$), detectado para a fluorenona substituída em posição 3 e 3,6, é superior a $|\rho_i|$ (0,2119 contra 0,11097), e o erro previsual (67 mV) é elevado, além de que $\rho_i < 0$ não faz sentido. Conclui-se portanto que a transmissão do efeito dos substituintes pelo anel não substituído é importante para as fluorenonas substituídas em posição 2 (51,4% da variação de $\delta\Delta E$ é explicável em função dos σ_i), e não o é para as substituídas em posição 3.

Levou-se a cabo uma análise complementar, em função dos parâmetros de Taft⁽⁵⁾ - definidos de modo a caracterizar os efeitos mesoméricos (σ_R) e polares (σ_P) - dos substituintes, com metodologia análoga à descrita. Os resultados obtidos (Tab. 3) permitem concluir que as contribuições relativas dos efeitos mesoméricos (ρ_R) e polar (ρ_P) variam com a posição de substituição, sendo no entanto, ρ_R importante mesmo no caso das fluorenonas substituídas em posição 2, o que só pode ser interpretado supondo que a estrutura A é relevante e confirma a conclusão que se havia obtido.

Composto	r	ρ_R	ρ_P	$\epsilon(\rho_R)$	$\epsilon(\rho_P)$	%R	%P	$\epsilon(\Delta E)$ mv
Substituídos em 2 e 2,7	0,9880	0,24237	0,36562	0,025	0,032	45,7	54,3	42
Substituídos em 3 e 3,6	0,9840	0,4653	0,3178	0,084	0,095	62,6	37,4	74

Tab. 3 - Correlação dos ΔE com os parâmetros σ_R, σ_P de Taft.

Agradecimentos - O presente trabalho foi subsidiado pelo Instituto Nacional

de Investigação Científica no âmbito do Centro de Processos Químicos da Universidade Técnica de Lisboa. Graças à colaboração do Doutor Luis J. Alcácer foi possível utilizar o equipamento de voltametria cíclica existente nas instalações do Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industriais em Sacavém. Os autores desejam exprimir os seu reconhecimento por estes apoios.

Bibliografia:

- (1) L. Nadjó, J.M. Savéant, J. Electroan. Chem. Interf. Electrochem. 30, 41 (1971).
- (2) Obtidos de D.H. McDaniel, H.C. Brown, J. Org. Chem. 23, 420 (1958).
- (3) C.D. Ritchie, W.F. Sager, Prog. Phys. Org. Chem. 2, 323 (1964).
- (4) J.E. Leffler, E. Grunwald, Rates and Equilibria of Organic Reactions, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1963.
- (5) R.W. Taft, Progr. Phys. Org. Chem. 10, 1 (1973).

THE EFFECT OF SOLUTION COMPOSITION ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF
Pt/Pb ADATOM ELECTRODES FOR FORMIC ACID OXIDATION

Inês T.E. da Fonseca - CECUL, I.N.I.C., Faculdade de Ciências
Rua da Escola Politécnica, 1200 LISBOA

D. Pletcher - Dept. of Chemistry, The University, Southampton SO9 5NH, ENGLAND

The oxidation of formic acid at Pt electrodes partially covered by Pb adatoms has been studied in perchlorate media of pH 0-2. It is shown that although the rate of oxidation of formic acid can be fast (i.e. effectively diffusion controlled) in all these solutions, there is a definite medium effect on the predissociation step $\text{HCOOH} \rightarrow \text{H}_{\text{ADS}} + \text{COOH}_{\text{ADS}}$.

It is also shown that low concentration of chloride ion (10^{-5}M) have a very adverse effect on the catalytic activity of the Pt/Pb surfaces.