

Estudo do processo de auto-protonação dos ácidos 3,5-dinitrobenzóico e 3-nitrobenzóico durante sua redução eletroquímica.

Rogério Tavares Ribeiro¹ (PG), Adriana Santos Ribeiro² (PQ), Marcelo Navarro^{1*} (PQ).
marcelonavarro@ufpe.br

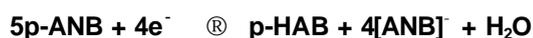
¹Departamento de química fundamental, CCEN, Universidade Federal de Pernambuco, Recife CEP 50670-901, Brasil.

²Departamento de química, CCEN, Universidade Federal de Alagoas, Maceió CEP 57072-970, Brasil.

Palavras Chave: eletrorredução, ácidos nitroaromáticos, auto-protonação.

Introdução

A eletrorredução de grupos nitro pertencentes a compostos aromáticos vem sendo abordado em algumas aplicações na área medicinal¹. Brillas e col.², ao estudarem a redução eletroquímica do ácido 4-nitrobenzóico (**p-ANB**), observaram a formação do ácido 4-hidroxiaminobenzóico (**p-HAB**) e do ânion radical **p-ANB⁻**, ver esquema abaixo:



Os autores explicam que esta reação ocorre através de um mecanismo de auto-protonação. Neste, sempre que ocorrer uma transferência de elétron, ocorrerá o ataque do ânion radical formado ao próton de outra molécula **p-ANB**. No mecanismo proposto foi descrita a formação do intermediário nitroso após a transferência do segundo elétron e da liberação de H_2O . O processo de auto-protonação é observado em uma única onda catódica irreversível.

Baseado, nestas informações, estudou-se o comportamento dos ácidos 3,5-dinitrobenzóico (**ADNB**) e 3-nitrobenzóico (**m-ANB**), em meio aprótico (DMF) para verificar o efeito da posição do grupo nitro sobre o processo de auto-protonação.

Resultados e Discussão

As investigações foram realizadas através das técnicas de voltametria cíclica e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massa (CG/EM).

Diferente do comportamento observado para o **p-ANB**, no voltamograma cíclico da solução de **ADNB**, (2,5 mM) em DMF (fig. 1), foram observadas duas ondas catódicas irreversíveis ($E_{pc1} = -0,64$ V e $E_{pc2} = -0,75$ V (vs Ag/AgCl, KCl sat.)). Após o E_{pc2} foi observado um sistema quase-reversível com $E_{pa1} = 0,22$ e $E_{pc3} = -0,02$ V.

Por associação ao esquema descrito por Brillas, acredita-se que as duas ondas irreversíveis são referentes ao processo de auto-protonação, enquanto que o sistema quase-reversível é relativo ao processo

redox da respectiva hidroxiamina formada (**HANB**). Foi comprovado que E_{pc1} não está associada à formação da **HANB**, após a reversão de polaridade em potenciais menos catódicos que E_{pc1} .

O mesmo comportamento descrito na fig. 1 foi observado para o **m-ANB**, com um deslocamento de 0,25 V para potencial catódico, o qual está associado a maior barreira de potencial para transferência do elétron para o orbital LUMO.

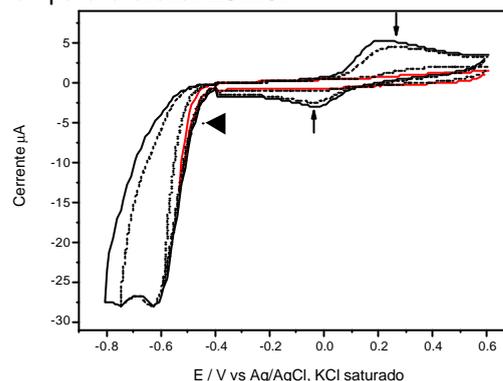


Figura 1. Voltamogramas cíclicos para o **ADNB** 2,5 mM em DMF/TBAPF₄ 0,1 M. As faixas de potencial foram: (—) - 0,8 a 0,6 V; (---) - 0,75 a 0,6 V; (...) - 0,63 a 0,6 V; (—) - 0,58 a 0,6 V. O eletrodo de trabalho foi o carbono vítreo e a $v = 0,1$ V.s⁻¹.

A existência de duas ondas de auto-protonação deve estar associada ao aumento da barreira de energia para transferência de e^- ao orbital LUMO do intermediário formado, ácido 3-nitroso-5-nitrobenzóico (**ANONB**), segundo o esquema:



Conclusões

Os intermediários nitrosos gerados na posição *meta*, em DMF, possuem barreira de potencial de redução mais elevada que o gerado posição *para*.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)
Ao órgão financiador CNPq.

¹ Abreu, F. C.; Goulart, M. O. F.; *et al*, J. Electroanal. Chem., **1999**, *46*, 195.

² Brillas, E.; Farnia, G.; *et al*, Electrochimica. Acta., **1986**, *31*, 759.