

de elétrons, como o dietilenoglicol formam complexo 1:1 com cátions relativamente grandes como Ba^{+2} e 2:1 com Ca^{+2} . Com três átomos de oxigênio na cadeia do poliéter e fenila terminal, (6) e (9) foram incapazes de complexar enquanto que (10), com o-metoxifenil como grupo terminal formou complexo estável com Na^+ . A inferioridade dos nitrofeniléteres (8) e (11) em complexar íons metais sugeriu que, além do efeito doador do grupo terminal, a geometria também é importante.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos

NOVIDADE CIENTÍFICA

DESLOCAMENTOS ANÔMALOS INDUZIDOS POR $AlCl_3$ EM ESPECTROS ULTRAVIOLETA NA ELUCIDAÇÃO ESTRUTURAL DE POLIFENÓIS C – ALQUILADOS

R. Alves de Lima⁺, M. O. Fonseca Goulart e G. Delle Monache*

*Universidade Federal de Alagoas, Departamento de Química
57 000 Maceió, Alagoas*

+ CNPq

* Centro Chimica dei Recettori, CNR, Roma. (Prof. Visitante na
Universidade Federal de Alagoas).

(Recebido em 24/9/81)

Um substituinte orto a uma hidroxila quelada causa um retardamento – de grande valor diagnóstico – no aparecimento do deslocamento induzido por $AlCl_3$ nos espectros ultravioleta de polifenóis.

Uma publicação recente¹ evidenciou o comportamento anômalo de polifenóis contendo um grupo prenila orto a um grupo hidroxila quelado. Os autores afirmaram que em tal caso nenhum deslocamento batocrômico é induzido no espectro UV após adição de $AlCl_3$, como seria de se esperar².

Na verdade, tal comportamento já havia sido notado anteriormente durante a determinação estrutural de chalconas isoladas de *Cordia piaca*³. Mais tarde, um grande número de acetofenonas substituídas foram sintetizadas e estudadas mais cuidadosamente⁴ verificando-se que os deslocamentos são apenas retardados podendo ser completamente registrados depois de aproximadamente uma hora.

Muitas outras substâncias⁵ foram testadas e concluiu-se que, quando um substituinte volumoso (como CH_3 , prenila, cromano ou cromeno) é adjacente ao grupo hidroxila quelado, o complexo formado com $AlCl_3$ forma-se lentamente. Em conexão com as medidas dos deslocamentos induzidos por piridina – d_5 nos espectros PMR que mostraram-se particularmente úteis no estabelecimento da posição de prótons benzílicos^{4,6}, este método tem sido largamente empregado na determinação estrutural de vários produtos naturais

(FINEP) pela ajuda financeira.

REFERÊNCIAS

- 1 Tomada, em parte, da tese de mestrado de Maria Cecília Bastos Vieira de Souza, Instituto Militar de Engenharia (1978)
- 2 Pedersen, C. J., J. Amer. Chem. Soc. 89, 2495, 7017 (1967)
- 3 a. Regity, M., Angew. Chem. 259 (1975)
b. Niecke, E., Flick, W. Angew. Chem. 355 (1975)
- 4 Weber, E., Vögtle, F., Tetrahedron lett. 2415 (1975)
- 5 Rasshofer, W., Vögtle, F., Chem. Ber. 111 2757 (1978)
- 6 a. Vögtle, F., Weber, E., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16 396 (1977)
b. Heimann, V., Vögtle, F., Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 197 (1978)
- 7 Pedersen, C. J., Frensdorff, H. K., Angew. Chem. 11, 16 (1972)
- 8 Pedersen, C. J., Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Exp. Biol. 27 1305 (1968), Frensdorff, H. K., J. Amer. Chem. Soc. 93, 4684 (1971)

ou de seus derivados, tais como isoflavanonas⁷, desoxibenzoinas, xantonas^{9,10}, benzofenonas¹¹ e antranóides¹².

REFERÊNCIAS

- 1 E. A. Sherif, R. K. Gupta and M. Krishnamurti, Tetrahedron letters 1980, 21, 641.
- 2 T. J. Mabry, K. R. Markham and M. B. Thomas, The Systematic Identification of Flavonoids 1970, Springer Verlag, Berlin.
- 3 O. Gonçalves de Lima, J. F. de Mello, J. S. de Barros Coêlho, F. D. de Andrade Lyra, M. Machado de Albuquerque, G. B. Marini Bettòlo, G. Delle Monache and F. Delle Monache, Il Farmaco – Ed. Sci. 1975, 5, 326.
- 4 R. Alves de Lima and G. Delle Monache, Rend. Acc. Naz. dei XL 1977-1978, III, 181.
- 5 A. Lupi, G. Delle Monache, F. Delle Monache, G. B. Marini Bettòlo, O. Gonçalves de Lima and J. F. de Mello, Il Farmaco – Ed. Sci. 1977, 4, 261.
- 6 R. Alves de Lima, G. Delle Monache and B. Botta, Rev. Latinoam. Quim., in press.
- 7 G. Delle Monache, F. Delle Monache, G. B. Marini Bettòlo, M. Machado de Albuquerque, J. F. de Mello and O. Gonçalves de Lima, Gazz. Chim. Ital. 1977, 107, 189.
- 8 F. Delle Monache, G. Cairo Valera, D. Sialer de Zapata and G. B. Marini Bettòlo, Gazz. Chim. Ital. 1977, 107, 403.
- 9 M. Marta, F. Delle Monache, G. B. Marini Bettòlo, D. de Andrade Lyra, J. F. de Mello and O. Gonçalves de Lima, Gazz. Chim. Ital. 1976, 106, 651.
- 10 F. Delle Monache, B. Botta, M. Nicoletti, J. S. de Barros Coêlho and F. D. de Andrade Lyra, J. C. S. Perkin I 1981, 484.

ARTIGO

MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS DE PROCESSOS ELETRÓDICOS

Ernesto Rafael Gonzalez

*Instituto de Física e Química de São Carlos
Universidade de São Paulo
13560 – São Carlos – SP.*

Nelson Ramos Stradiotto

*Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo
14100 – Ribeirão Preto – SP.
(Recebido em 27/7/81)*

INTRODUÇÃO

Os parâmetros cinéticos de uma reação eletroquímica heterogênea envolvendo a oxidação ou a redução de uma espécie química em um eletrodo (o coeficiente de transferência α e a constante de velocidade padrão k_s) podem ser determinados utilizando-se diferentes técnicas, tais como, impedância faradaica, cronopotenciometria e polarografia. Cada uma destas técnicas tem seu próprio intervalo ideal para a medida da constante de velocidade. Para reações eletroquímicas lentas, a técnica polarográfica é preferencialmente utilizada em relação a outras técnicas de medida de constante de velocidade devido a sua reprodutibilidade e sua simplicidade operacional.

Os fundamentos teóricos da técnica polarográfica, bem como, os aspectos analíticos são encontrados em um grande número de livros textos (1-6). Todavia, as aplicações cinéticas da polarografia, mais especificamente a determinação de parâmetros cinéticos, em decorrência do grande número de métodos existentes, encontram-se dispersas na literatura, apesar da relevante importância no estudo de cinética de processos eletroquímicos. Em razão disso, o objetivo do presente trabalho é o de apresentar uma revisão sucinta dos diversos métodos de determinação de parâmetros cinéticos de uma reação eletroquímica utilizando a técnica polarográfica.

PROCESSOS ELETRÓDICOS

Em cinética eletroquímica, um processo eletroquímico é chamado reversível quando a reação de transferência de carga é tão rápida que o eletrodo se encontra sempre em equilíbrio eletroquímico. Neste processo, o transporte de matéria (em geral a difusão) é então a etapa determinante da

cinética do processo global. Um processo eletroquímico é considerado irreversível quando uma ou mais reações de transferência de carga determinam a velocidade do processo. Existem, entre esses dois extremos, os processos ditos quasereversíveis, nos quais o transporte de matéria e a reação de transferência de carga apresentam velocidades comparáveis.

Os processos eletroquímicos em geral são classificados em função da magnitude da constante de velocidade. Em polarografia, o processo eletroquímico é considerado reversível quando a constante de velocidade padrão é maior que 2×10^{-2} cm/s; totalmente irreversível quando a constante é menor que 5×10^{-5} cm/s e quase reversível quando a constante está compreendida entre 2×10^{-2} e 5×10^{-5} cm/s (7). O método polarográfico permite a determinação de constantes de velocidade de transferência eletrônica menores que 2×10^{-2} cm/s, logo nenhuma informação sobre a cinética eletroquímica dos processos reversíveis pode ser obtida de dados polarográficos.

PROCESSOS IRREVERSÍVEIS

A determinação dos parâmetros cinéticos de processos totalmente irreversíveis está baseada na teoria desenvolvida por diversos autores para a interpretação da onda polarográfica irreversível. Dentre estes, Delahay(8) e Strassner(9) idealizaram um procedimento gráfico que fornece valores aproximados dos parâmetros cinéticos. Contudo, o tratamento admitido como o mais rigoroso é aquele proposto por Koutecky(10-12).

Neste método, assumindo que o processo de redução é controlado por somente uma etapa determinante de velocidade e que a reação inversa é desprezível, a constante de