

J. SIMÃO

Laboratório de Química
da Universidade do Minho
Largo do Paço
Braga — Portugal

J. O. CABRAL
M. HELENA LOPES

Laboratório Ferreira da Silva
Faculdade de Ciências
4000 Porto — Portugal



COMPORTAMENTO ELECTROQUÍMICO DA VITAMINA K₃

Utilizando a polarografia dc e a voltametria cíclica estudou-se a influência da presença de prótons sobre a redução da 2-metil-1,4-naftoquinona tanto em solução aquosa como em DMF com fenol ou ácido benzóico como dadores de prótons.

Os resultados foram interpretados em termos de protonação rápida dos aniões mono e dinegativos e de formação de complexos com base em ligações de hidrogénio entre o substrato e os dadores de prótons.

1 — INTRODUÇÃO

Mercê do seu grande interesse biológico, as vitaminas do grupo K têm sido objecto de vários estudos [1, 2] conduzidos, na sua maior parte, em meio aquoso. Tem sido posta em evidência a influência do pH do meio sobre a reacção de redução destas naftoquinonas, salientando-se que a participação dos iões hidrogénio pode ter um efeito decisivo no mecanismo da sua reacção de oxidação-redução.

Foi na tentativa de esclarecer o mecanismo da reacção de eléctrodo da menadiona (2-metil-1, 4-naftoquinona), vitamina K₃, que iniciámos uma série de ensaios, utilizando os métodos polarográfico e ciclo-voltamétrico, métodos estes que são apropriados para se seguir a reacção de eléctrodo tanto em meio protónico como em meio aprótico.

2 — APARELHAGEM E REAGENTES

Os polarogramas dc foram obtidos com um Polarographic Analyser, modelo 174 A, Princeton Applied Research, Princeton, N.Y. Para a voltametria cíclica usou-se o Universal Programmer 175, PAR, acoplado ao modelo 174.

Utilizou-se uma célula de três eléctrodos, termostada a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, sendo o tempo de gotejamento (1 seg) obtido mecanicamente. Para a voltametria cíclica, o eléctrodo de trabalho utilizado foi o de gota de mercúrio suspensa. Como eléctrodo de referência usou-se o de calomelanos saturado, com ponte salina de nitrato de sódio 0,1 M.

A vitamina K₃, Merck, e os outros reagentes, de qualidade *pro analysi*, foram utilizados sem ulterior purificação. As soluções foram preparadas imediatamente antes de cada série de medidas. A dimetilformamida foi tratada com sulfato de cobre anidro, depois destilada a pressão reduzida em atmosfera de azoto e conservada ao abrigo do ar. O perclorato de tetrabutylamónio foi preparado segundo os dados referidos na literatura [3].

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se [2] que, em solução aquosa, a 1,4-naftoquinona se reduz, no intervalo $2 < \text{pH} < 8$, numa só onda de dois electrões com as características de quase reversibilidade e cujo potencial de meia onda aumenta linearmente (no sentido negativo) com o pH.

Trabalhando num intervalo mais largo de valores do pH ($0,6 \leq \text{pH} \leq 8$) verificámos que também a 2-metil-1,4-naftoquinona (menadiona) tem, em meio aquoso, um comportamento análogo a este. Efectivamente, nesse intervalo de pH os polarogramas de são de uma só onda de 2 electrões, cuja variação de $E_{1/2}$ com o pH (fig. 1) é linear e satisfaz à expressão (em volt)

$$E_{1/2} = 0,175 - 0,061 \text{ pH}$$

que mostra que a inclinação da recta é superior à de uma reacção reversível.

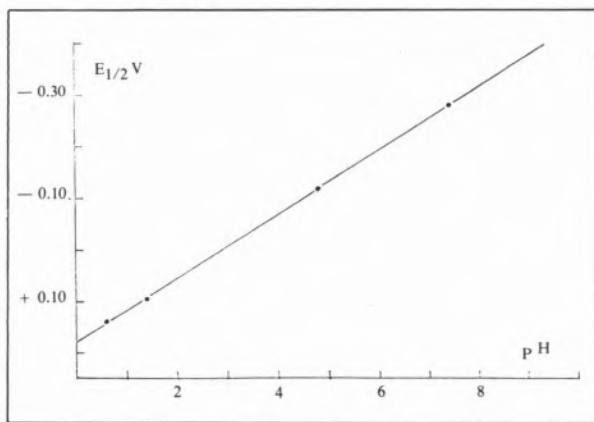


Fig. 1

Variação do potencial de meia onda, $E_{1/2}$, da vitamina K_3 em solução aquosa com o pH

Em voltametria cíclica obtêm-se, também em meio aquoso, curvas do tipo da representada na fig. 2. A separação entre os picos catódico e anódico é ligeiramente maior do que a separação correspondente a uma reacção reversível.

Este dado, juntamente com o valor relativamente elevado (61 mV) do declive do gráfico $E_{1/2}$ vs PH, indicam que a reacção de redução electroquímica da menadiona (Q) se pode classificar de *quase-reversível*.

Tal designação pressupõe que o mecanismo da reacção não é simples e que engloba, obviamente, dois passos: o da transferência do electrão e o da protonação. Para decidir qual dos dois é responsável pela irreversibilidade, importa separá-los, o que se consegue em meios apróticos.

Nesse sentido escolheu-se a dimetilformamida (DMF) como meio aprótico para as medições polarográficas.

Depois, para tornar visível a influência dos protões, adicionaram-se quantidades sucessivamente cres-

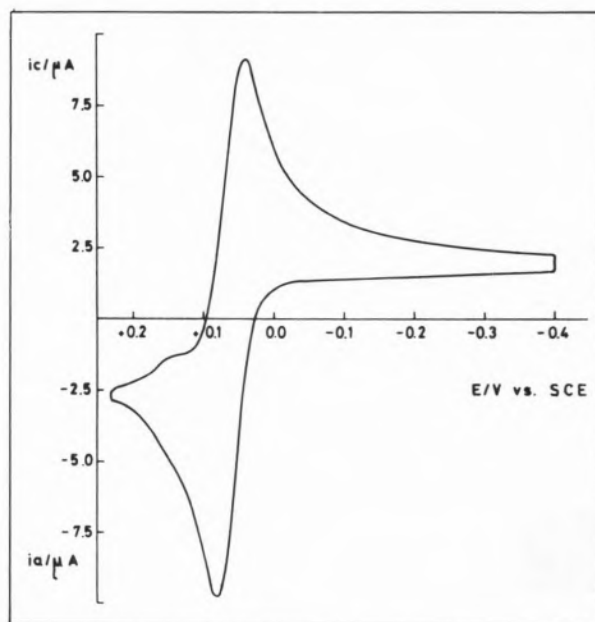


Fig. 2

Voltamograma cíclico da vitamina K_3 $1,2 \cdot 10^{-3}$ M em $(H, K)NO_3$ 0,34 M, pH=1,66. Velocidade de varredura do potencial 50 mV/s. Eléctrodo de gota de mercúrio suspensa

centes de dadores de protões. Os dadores de protões utilizados foram o fenol e o ácido benzóico.

Um polarograma típico da 2-metil-1,4-naftoquinona em DMF pode ver-se na fig. 3. Observam-se duas ondas ($E_{1/2} = 0,680$ V e $-1,300$ V vs. ECS) niti-

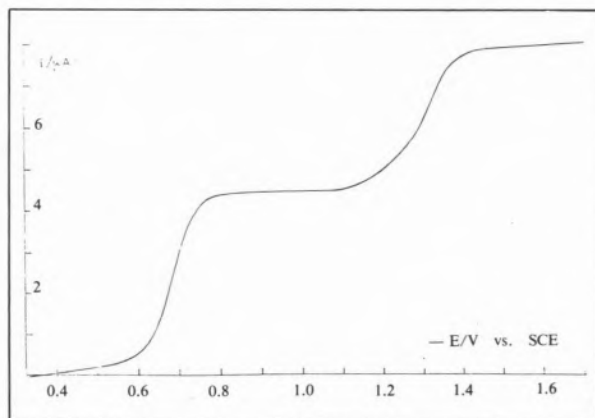
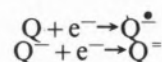


Fig. 3

Curva polarográfica da vitamina K_3 $1,0 \cdot 10^{-3}$ M em DMF com perclorato de tetrabutilamónio 0,1 M

damente separadas, que correspondem à transferência do primeiro e do segundo electrões, respectivamente:



Sendo ambas as ondas devidas às reacções de 1 electrão, deveria corresponder-lhes a mesma intensidade de corrente, o que não se verifica.

O facto de a altura da segunda onda ser menor do que a da primeira deve-se à instabilidade do dianião formado, possivelmente devido a protonação por captação de um protão de um grupo CH ou CH₃ da DFM [4].

Por adição progressiva de fenol à solução (fig. 4) verifica-se, primeiro, uma deslocação da segunda onda para potenciais mais positivos e, depois, um crescimento da primeira onda a expensas da segunda, sem que o seu $E_{1/2}$ varie.

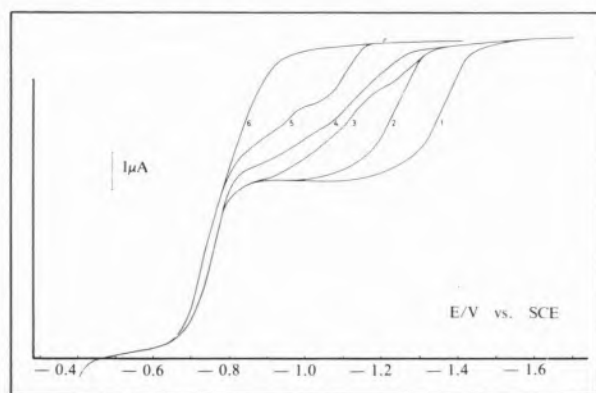


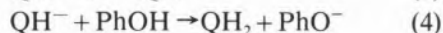
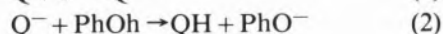
Fig. 4

Efeito da adição de fenol sobre as curvas polarográficas da vitamina K₃ 1,2.10⁻³ M em DMF com perclorato de tetrabutílamónio 0,1 M. Quantidades de fenol adicionadas: curvas: 1) 0; 2) 2,0.10⁻⁴ M; 3) 7,0.10⁻⁴ M; 4) 1,0.10⁻³ M; 5) 3,0.10⁻³ M; 6) 6,0.10⁻³ M

Há, aqui, duas conclusões que importa salientar. Em primeiro lugar, o facto do potencial de meia onda da primeira onda não variar com a adição de protões, mesmo quando, finalmente, se atinge só uma onda de dois electrões mostra que o potencial de meia onda corresponde só à adição do electrão.

Estudos de polarogramas de corrente alterna indicam que as velocidades de transferência do electrão estão bem acima do valor referido para as ondas polarográficas controladas por difusão [5]. Assim sendo, se as ondas obtidas em meios de grande abundância de protões não têm as características dos processos reversíveis, isso é devido a que a redução reversível de Q a Q⁻ é seguida pela protonação irreversível a QH.

A segunda conclusão diz respeito ao mecanismo da reacção. Ele cabe no esquema proposto por HOLTINK [6] para a benzofenona e seria

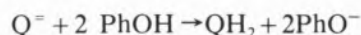


Tal mecanismo põe em evidência o efeito da protonação do radical: supõe que a reacção (3) é mais anódica do que a redução do próprio substrato (reacção 1) e, assim, o radical protonado é reduzido logo que se forma. Por conseguinte, logo que haja protões suficientes para protonar o radical à medida que ele se vai formando, aparece uma só onda de 2 electrões.

A grande eficiência do fenol — neste caso, ácido muito pouco dissociado — como dador de protões, leva a admitir que o agente protonante efectivo é o próprio fenol e não o protão solvatado.

Todavia, o que se observa para pequenas concentrações de fenol (deslocamento anódico da segunda onda sem aumento da primeira) terá de ter outra explicação.

Como não há aumento da altura da primeira onda, não se deve dar a protonação da espécie Q^{•-}, por não haver concentração de fenol suficiente, mas, sim, a do anião dinegativo:



uma vez que a espécie Q⁻ tem uma grande afinidade protónica. Porém, logo que a concentração de fenol na solução atinja valores suficientemente grandes para se dar também a protonação da espécie Q^{•-}, esta

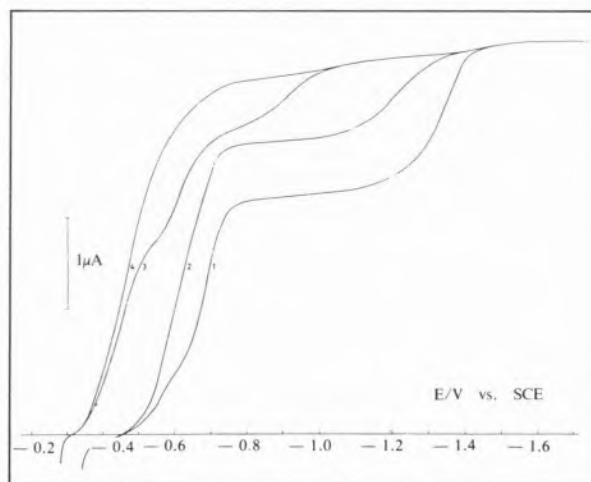


Fig. 5

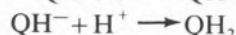
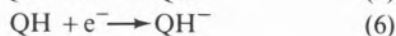
Efeito da adição de ácido benzóico sobre as curvas polarográficas da vitamina K₃ 6,0.10⁻⁴ M em DMF com perclorato de tetrabutílamónio 0,1 M. Ácido benzóico adicionado: 1) 0; 2) 2,0.10⁻⁴ M; 3) 4,0.10⁻⁴ M; 4) 6,0.10⁻⁴ M

passará a ter lugar e verificar-se-á o crescimento da primeira onda a expensas da segunda.

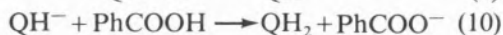
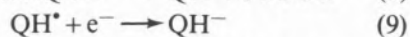
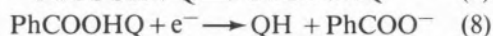
A fim de responder à questão de saber donde provém o termo irreversível numa onda «quase reversível» de dois electrões, fez-se o gráfico do potencial E em função de $\log \left(\frac{i_d - i}{i} \right)$ para a primeira onda de 1 electrão em meio aprótico, tendo-se obtido uma recta cuja inclinação é de 59,0 mV. Portanto a reacção de transferência do electrão é reversível e a «irreversibilidade» provém da reacção de protonação.

A fig. 5 mostra como a adição progressiva de ácido benzóico à solução de vitamina K₃ faz aparecer uma nova onda mais anódica do que a primeira, onda essa que, depois, também cresce a expensas das outras.

O aparecimento desta onda mais anódica levar-nos-ia a supor que, na presença de um dador de protões forte como o ácido benzóico, se daria a sua protonação do substrato. Neste caso a sequência das reacções seria:



a qual daria sempre lugar à existência de duas ondas, correspondentes, respectivamente, às reacções (5) e (6). Como não é isso o que a experiência mostra, temos de admitir que a espécie electroactiva deverá ser não QH^+ , mas um complexo da vitamina K₃ com o ácido benzóico [5], o qual reagiria segundo o esquema



Nestas circunstâncias, o potencial da reacção (8) é mais anódico do que o da reacção (1); daí o aparecimento da nova onda. Por sua vez, o potencial de redução de (9) é mais positivo do que o de (8), pelo

que a espécie QH^+ formada em (8) reage imediatamente à medida que aparece, provocando o crescimento da primeira a expensas das outras. O referido complexo da vitamina K₃ com o ácido benzóico tem por base o estabelecimento de ligações de hidrogénio, funcionando o ácido benzóico como dador de protões.

Estes estudos continuam para esclarecimento do tipo de complexo formado entre o substrato e os dadores de protões.

Recebido 17. Dezembro. 1979

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. J. PATRIARCHE and J. J. LINGANE, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 241 (1970).
- [2] J. C. VIRÉ and G. J. PATRIARCHE, *Analisis*, **6**, 241 (1978).
- [3] D. T. SAWYER, J. L. ROBERTS JR., «Experimental Electrochemistry for Chemists», Wiley, N.Y., 1974.
- [4] P. H. GIVEN and M. E. PEOVER, *Advances in Polarography*, I. S. Langmuir, ed. Pergamon Press, 1961, vol. 3, pág. 951.
- [5] M. E. PEOVER, in A. J. BARD, ed., *Electroanalytical Chemistry*, Dekker, N.Y., 1967, vol. 2, pp. 1-51.
- [6] G. J. HOIJTINK, J. VAN SCHOOTEN, E. DE BOER and W. Y. AALSBERG, *Rec. Trav. Chim.*, **73**, 355 (1954).

SUMMARY

The influence of protons on the reduction of 2-methyl-1,4-naphthoquinone both in aqueous solution and DFM, having phenol and benzoic acid as proton donors, has been studied by polarography and cyclic voltammetry.

The results have been interpreted in terms of fast protonation of the anion and dianion as well as of the formation of complexes based on hydrogen bonding between the substrate and the proton donor.