

# Contribución al estudio polarográfico de la 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona

POR

F. Martínez Ortiz, J. Vera Sánchez  
y P. Molina Buendía

## SUMMARY

Polarographic behaviour of 1-benzylideneamine-4,6-diphenyl-2-pyridone was studied in ethanol-Britton and Robinson buffer solution mixtures. This paper is specially concerned with the wave appeared at basic media and the adsorption effects on the DME.

## INTRODUCCION

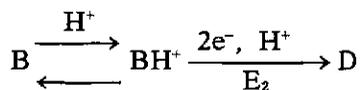
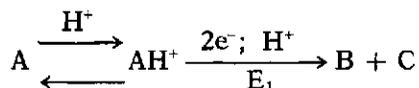
Las aldiminas derivadas de la 1-amino-4,6-difenil-2-piridona han sido objeto de estudio desde diversos puntos de vista. Así, se han utilizado como intermediarios en síntesis orgánica, aspecto en el que han demostrado ampliamente su eficacia (1-3), también son conocidas sus posibilidades biológicas y farmacológicas. Actualmente se está desarrollando un trabajo de colaboración entre los Departamentos de Química Orgánica y Química Física de esta Facultad sobre el comportamiento electroquímico de las citadas aldiminas. En nuestras investigaciones se ha puesto de manifiesto la intensa actividad de estos compuestos, particularmente en uno de sus representantes más característicos: la 1-bencilidenamino-4,6-dife-



nil-2-piridona, en todas las técnicas ensayadas, entre las que se encuentran la Polarografía dc, la Voltametría Cíclica, y las Electrólisis a Potencial Controlado.

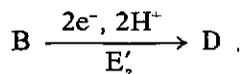
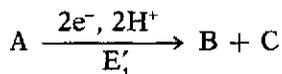
La 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona presenta un mecanismo de reducción que se puede resumir de acuerdo con el siguiente esquema (4):

Medio ácido:



$$E_2 > E_1$$

Medio básico:



$$E'_1 > E'_2$$

siendo:

A: 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona.

B: bencilimina.

C: 4,6-difenil-2-piridona.

D: bencilamina.

Algunas observaciones realizadas cuando se pretendía elucidar el mecanismo de reducción de estas aldiminas exigían un estudio particularizado y más detallado. Así, se observó un mínimo en la corriente límite que aparecía a un potencial constante independientemente del pH, se comprobó también que la intensidad de la onda que aparece en medio básico es sensiblemente menor que la de las ondas obtenidas en medios neutro o ácido.

El objeto del presente trabajo es la realización de un estudio polarográfico

gráfico que nos aclare algunos aspectos de la reducción electroquímica de estas sustancias en el Electrodo de Gotas de Mercurio.

## PARTE EXPERIMENTAL

### APARATOS:

Los polarogramas han sido obtenidos en un Multipolarógrafo AMEL 471 con sistema de tres electrodos usando una célula termostatada ( $20 \pm \pm 0,1^\circ \text{C}$ ) y un ECS como referencia, en conjunción con un Stand de la misma marca modelo 460. Este dispositivo experimental permite la utilización de tiempos de goteo controlados mecánicamente entre 0,1 y 6 segundos.

Las características capilares fueron  $m = 1,09 \text{ mg. s}^{-1}$  y  $t = 5,98 \text{ s}$  para  $h = 55 \text{ cm.}$  en una disolución 3:2 (v:v) Etanol-disolución reguladora Britton-Robinson,  $\text{pH} = 10,5$  y  $E = -1,5 \text{ V.}$

El pH se determinó en un Radiometer pH-meter 26 con electrodo de vidrio.

### PRODUCTOS QUÍMICOS:

La 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona fue sintetizada (1). El resto de los productos químicos (cuyas disoluciones acuosas se prepararon en agua bidestilada) fueron de la casa Merck del tipo p.a. El mercurio fue sometido a purificación electrolítica y destilado tres veces.

### MÉTODOS:

Las disoluciones desaireadas usadas en todas las determinaciones resultaban 3:2 (v:v) etanol-Disolución reguladora. La Disolución reguladora era del tipo Britton-Robinson (0,04 M en ácido acético, fosfórico y bórico y distintas concentraciones de KOH, excepto cuando se estudió la influencia de la capacidad reguladora). Las relaciones volumétricas utilizadas son las más adecuadas, teniendo en cuenta la solubilidad del tampón y de la aldimina. La fuerza iónica de la disolución reguladora se mantuvo constante (0,25 M) por adición de ClK (5).

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la figura 1 se muestra la existencia de un mínimo en la corriente límite de la onda de la 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona que ocu-

re a un potencial próximo a  $-1,5$  V, afectando la zona comprendida entre  $-1,3$  y  $-1,7$  V. Este tipo de fenómenos suele estar relacionado con procesos de adsorción sobre el EGM (6). Es bien conocido que la adsorción de una sustancia sobre este electrodo provoca una disminución del tiempo de goteo (7). En la figura 2 se presentan las curvas electrocapilares de las disoluciones hidroalcohólicas tamponadas con aldimina y sin ella, a diferentes valores del pH. En estas curvas podemos apreciar que la 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona sufre procesos de adsorción sobre el EGM independientemente del pH (en el rango considerado:  $5 < \text{pH} < 11$ ), pero no a todos los valores del potencial, observándose una total desorción a potenciales superiores a  $-1,3$  V. Esta desorción de la aldimina puede ir acompañada por la adsorción de algún otro componente de la disolución.

La figura 3 representa la variación de la corriente límite de esta sustancia con la concentración a diferentes valores del pH. Podemos observar que mientras a valores pH neutro y ácido se obtiene una linealidad excelente, esta linealidad se pierde en medio básico.

En la figura 4 se representa la relación  $i(\text{pH} = 11)/i(\text{pH} = 6)$  para diferentes concentraciones de la disolución reguladora, frente al tiempo de goteo. Esta relación tiende a 1 para tiempos de goteo cortos, mientras que disminuye conforme aumentan dichos tiempos, de forma más pronunciada al aumentar la capacidad reguladora.

Todo esto es indicativo de una inhibición del proceso electroódico relacionada con la adsorción de una sustancia no electroactiva (8-11), y teniendo en cuenta que la intensidad de la onda en medio básico disminuye al aumentar la concentración de tampón, esta inhibición debe ser causada por la disolución reguladora utilizada (del tipo Britton-Robinson).

Dada la complejidad de esta disolución reguladora (contiene los ácidos acético, fosfórico y bórico, los aniones correspondientes, KOH y ClK) planteamos la posibilidad de decidir cuál entre ellos era el responsable de la inhibición. Con esa finalidad se realizó una serie de experiencias de la que es muestra la figura 5. En ella aparecen los polarogramas realizados a  $\text{pH} = 10,5$ , los dos primeros en medio no tamponado pero con distinta fuerza iónica, el tercero con  $\text{BO}_3\text{H}_3$   $0,04$  M + KOH, el siguiente con  $\text{BO}_3\text{H}_3$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ambos  $0,04$  M + KOH, el quinto es equivalente al cuarto, pero con  $0,001$  % de Tritón X-100, y el último con el tampón Britton-Robinson completo en las condiciones usuales de trabajo. Resulta evidente que cada uno de los componentes individualmente causa importantes modificaciones morfológicas en la onda.

El mecanismo de reducción propuesto para esta sustancia implica  $2e^-$  y  $2\text{H}^+$  para dar lugar en una primera fase a bencilimina y 4,6-difenil-2-piri-

dona. Los datos polarográficos existentes indican que la primera partícula transferida entre las cuatro citadas es un electrón (4), y la última también debe serlo, pues de otro modo se formaría 1-bencilamino-4,6-difenil-2-piridona (12-15), pero se ha demostrado que esta formación no tiene lugar (4). Todo esto supone que la secuencia en la reducción sea (e, H, H, e), es decir, tiene que tener lugar la transferencia consecutiva de dos protones sobre la aldimina en medio básico. Esto sólo es posible por el anillo piridónico y por la primera transferencia electrónica, con todo, el proceso tiene necesariamente que ser muy sensible a los cambios ocasionados en la doble capa por la presencia de tensoactivos o por las variaciones de fuerza iónica. Asimismo, una sustancia no adsorbida sobre el electrodo tiene más facilidad para interaccionar, desactivándose, con otros componentes de la disolución, produciéndose una inhibición del proceso electrodo.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) A. R. KATRIZKY y P. MOLINA-BUENDÍA, *J. Chem. Soc. Perkin, I*, 1957 (1979).
- (2) J. B. BAPAT, R. J., BLADE, A. J. BOULTON, J. EPSTAIN, A. R. KATRIZKY, J. LEWIS, P. MOLINA-BUENDÍA, P. L. NIE y C. A. RAMSDEN, *Tetrahedron Lett.*, 2691 (1976).
- (3) M. ALAJARIN, P. M. FRESNEDA y P. MOLINA, *Synthesis*, 844 (1980).
- (4) F. MARTÍNEZ-ORTIZ, J. VERA y P. MOLINA, *J. Electroanal. Chem.* (en prensa).
- (5) C. MONGAY y V. CERDA, *Annali di Chimica*, 64, 409 (1974).
- (6) J. HEYROVSKY y J. KUTA, *Principles of Polarography*, Academic Press, New York, 1966, pág. 299.
- (7) J. M. KOLTHOFF y J. J. LINGANE, *Polarography*, Interscience Publishers, New York, 1946, pág. 104.
- (8) A. M. BOND, *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1980, pág. 124.
- (9) J. G. CONNERY y R. E. COVER, *Anal. Chem.*, 41, 1191 (1969).
- (10) R. E. COVER y J. G. CONNERY, *Anal. Chem.*, 41, 918 (1969).
- (11) R. E. COVER, *Rev. Anal. Chem.*, 1, 141 (1972).
- (12) H. LUND, *Acta Chem. Scand.*, 13, 249 (1959).
- (13) H. LUND y E. T. JENSEN, *Acta Chem. Scand.*, 25, 2727 (1971).
- (14) R. N. GOYAL y R. JAIN, *J. Electroanal. Chem.*, 81, 141 (1977).
- (15) W. V. MALIK, R. N. GOYAL, y P. N. DUA, *Electrochim. Acta*, 27, 25 (1982).

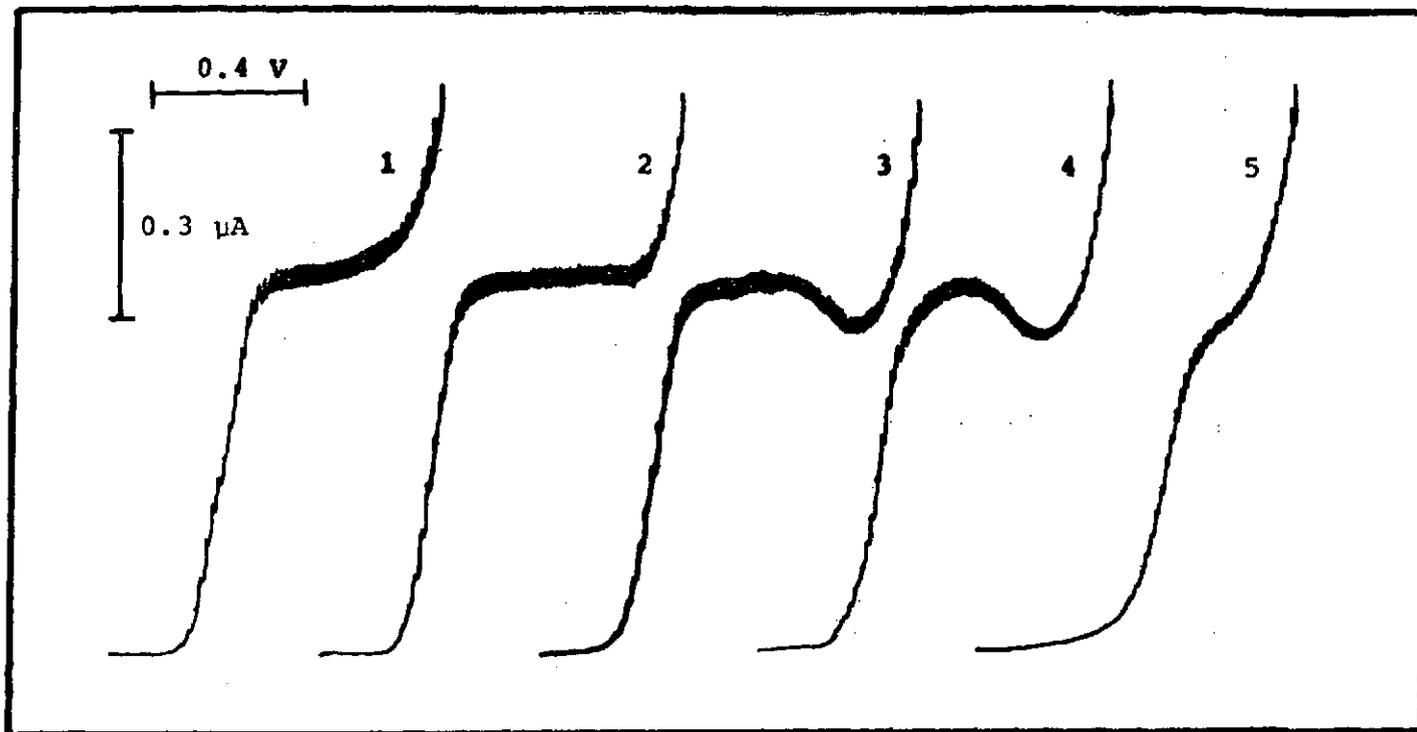


FIGURA 1.—Ondas polarográficas de la 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona  $1,10^{-4}$  M a distintos valores de pH. 60% Etanol-40% disolución reguladora Britton-Robinson: 1)  $E_i = -0,4$  V, pH = 5,8; 2)  $E_i = -0,5$  V, pH = 6,5; 3)  $E_i = -0,7$  V, pH = 7,5; 4)  $E_i = -0,8$  V, pH = 8,5; 5)  $E_i = -0,9$  V, pH = 11,  $t_i = 3$  s.

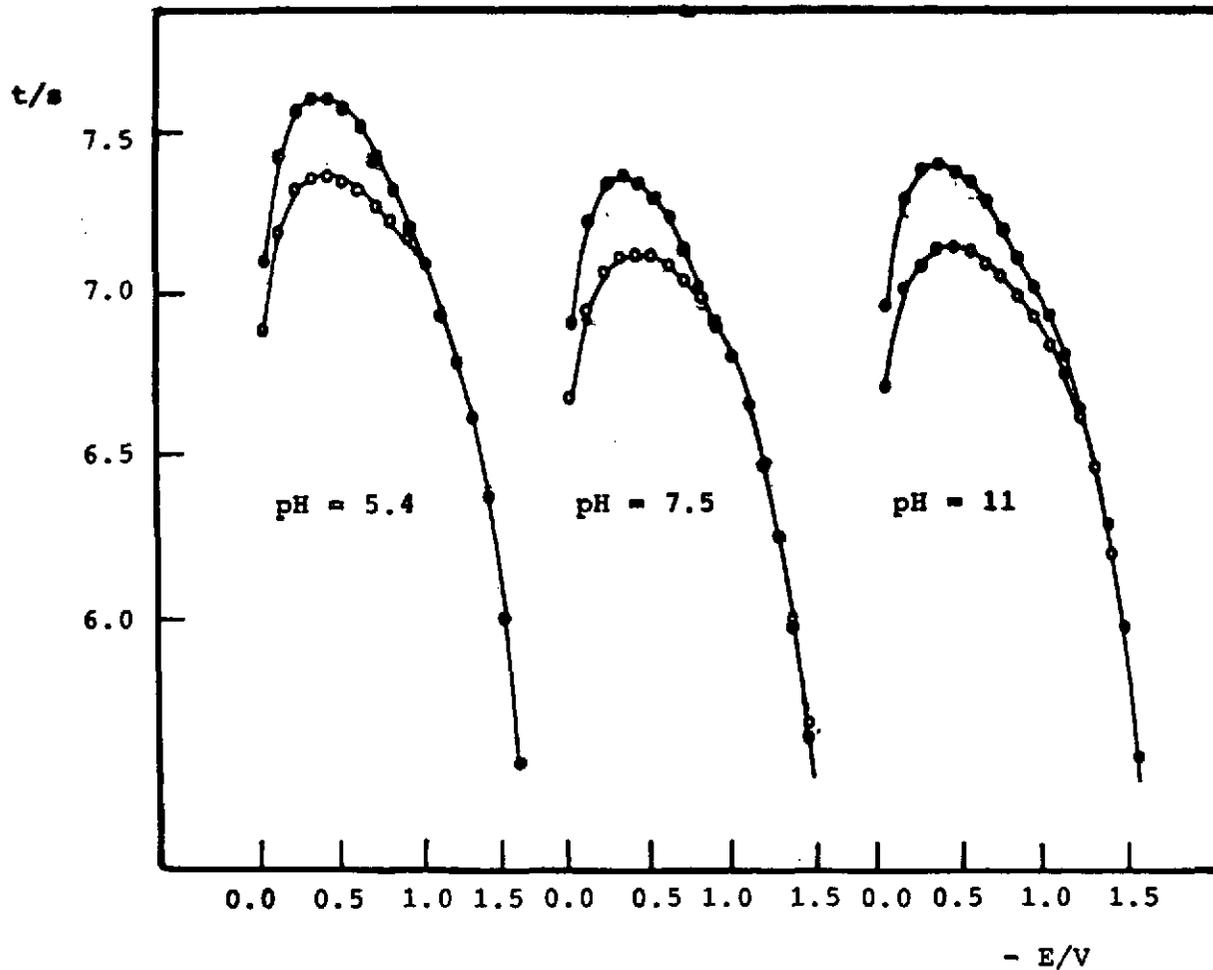


FIGURA 2.—Curvas electrocapilares a distintos valores de pH, 60 % etanol-40 % disolución reguladora Briton-Robinson. (●) disolución fondo; (○) disolución fondo conteniendo 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona  $2,10^{-4}$  M.

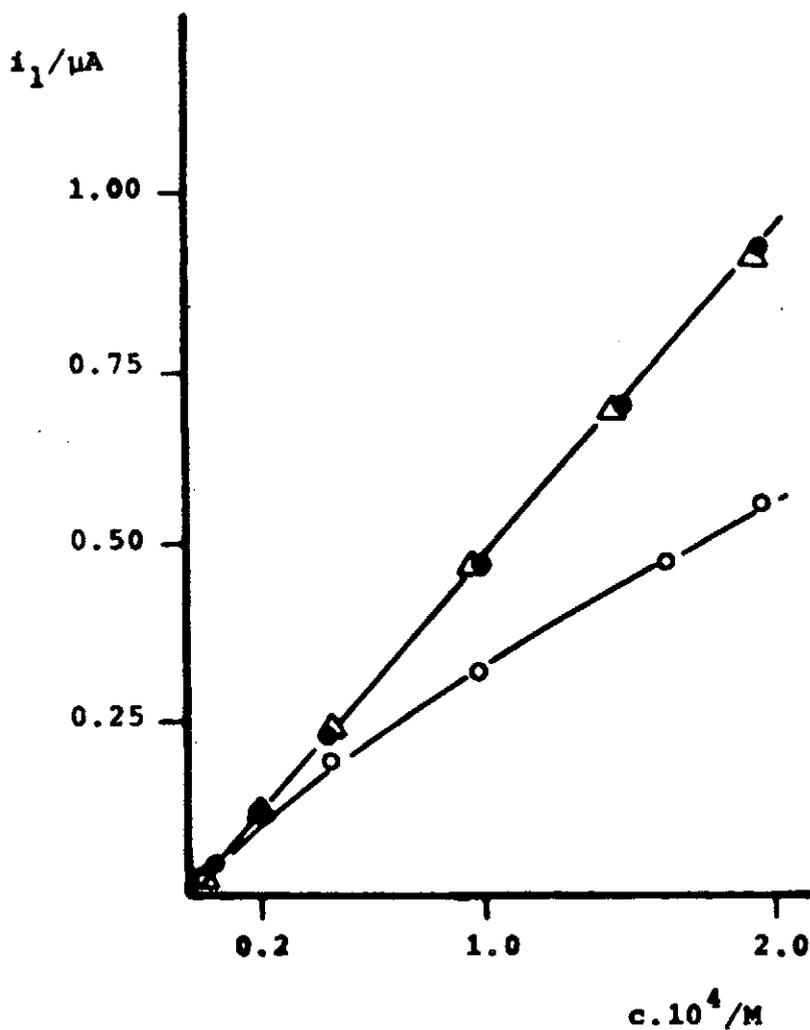


FIGURA 3.—Dependencia de la corriente límite de la 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona con la concentración a diferentes valores de pH, 60 % etanol-40 % disolución reguladora Britton-Robinson. ( $\bullet$ ) pH = 5,4, ( $\Delta$ ) pH = 7,5, ( $\circ$ ) 11,  $t_1 = 3$  s.

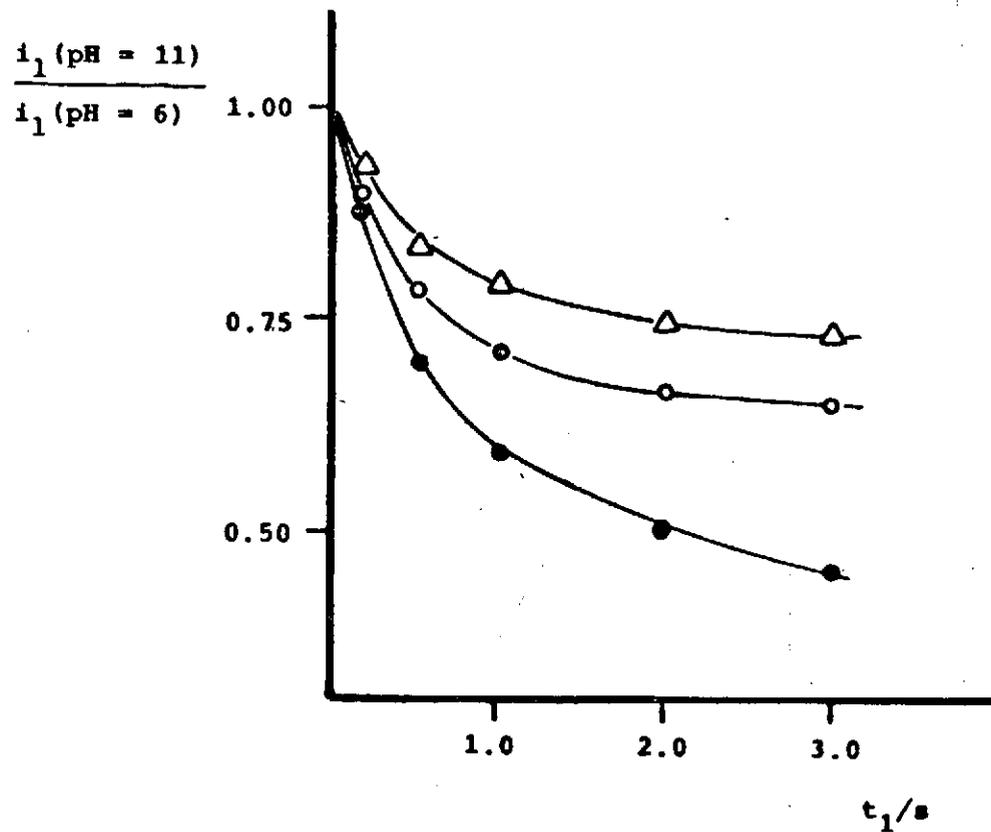


FIGURA 4.—Dependencia de la relación  $i_1(\text{pH} = 11)/i_1(\text{pH} = 6)$  con el tiempo de goteo para la 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona  $1,10^{-4}$  M a diferentes concentraciones de la disolución reguladora. ( $\Delta$ ) 0,02 M, ( $\circ$ ) 0,04 M, ( $\bullet$ ) 0,10 M.

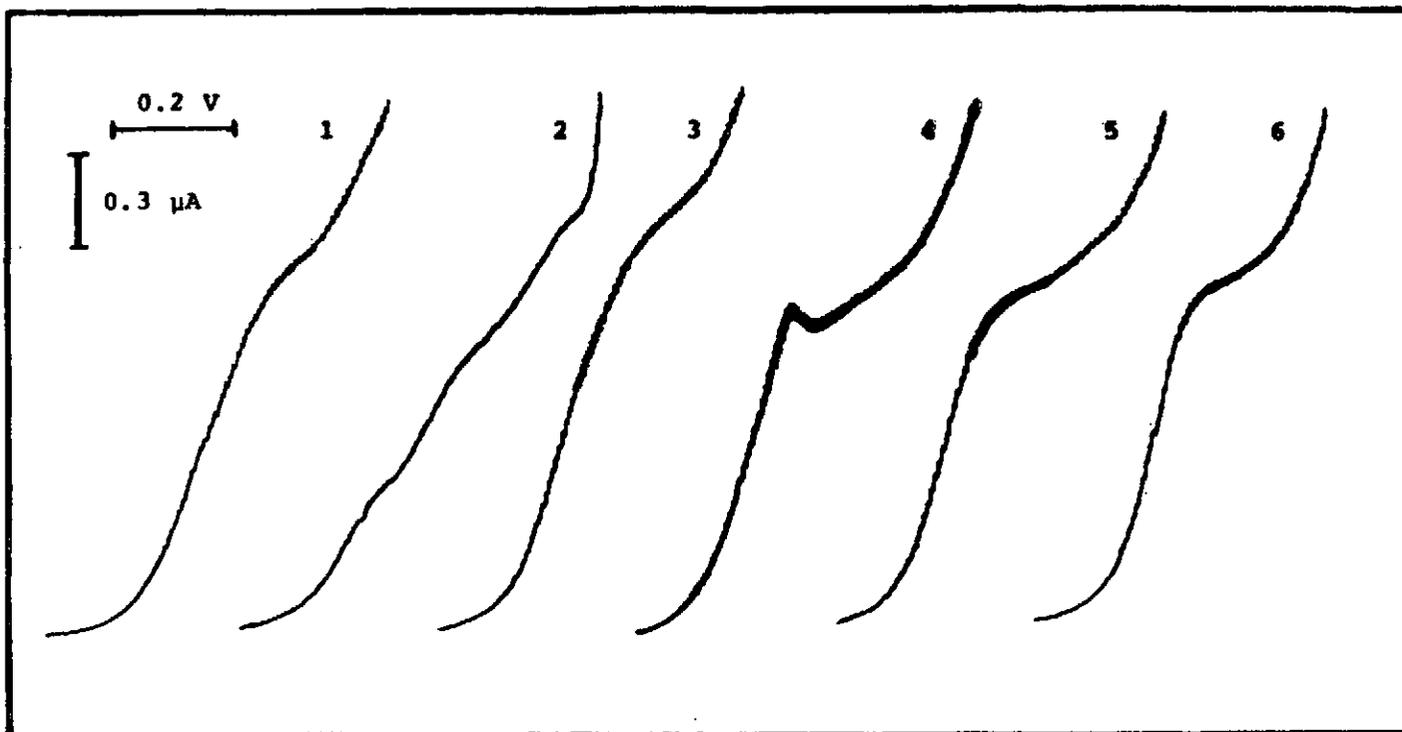


FIGURA 5.—Ondas Polarográficas de la 1-bencilidenamino-4,6-difenil-2-piridona  $1,10^{-4}$  M, pH 10,5, 60 % etanol-40 % disolución acuosa, conteniendo: 1) KOH + ClK (0,1 M); 2) KOH + ClK (0,5 M); 3) KOH +  $\text{BO}_3\text{H}_3$  (0,04 M); 4) (3) +  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (0,04 M); 5) (4) + Triton X-100 (0,001 %); 6) Disolución reguladora Britton-Robinson (0,04 M). Se indica entre paréntesis la concentración de cada especie en la disolución acuosa.  $t_1 = 3$  s.

