

- (6) M. Ogasawara, K. Kunahasti and K. Iwata.; Mol. Cryst. Liq. Cryst., 118(1985)159.
- (7) C.K. Chiang, Y.W. Park and A.J. Heeger; J.Chem. Phys., 69(1978)1.
- (8) A.Q. Contractor, M. Gholamian.; J. Electroanal. Chem. 252(1988)291.

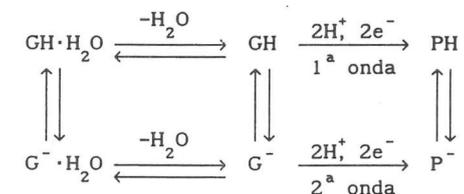
REDUCCION DEL ACIDO GLIOXILICO SOBRE ELECTRODO DE MERCURIO

R. Rodríguez-Amaro, M. Giménez, L. Camacho y J.J. Ruiz

Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada. Facultad de Ciencias. Universidad de Córdoba. 14004 Córdoba (Spain)

INTRODUCCION.

Hay varios trabajos en la bibliografía que tratan sobre la reducción electroquímica del ácido glioxílico sobre mercurio (1-5), y aunque el esquema global de reducción está perfectamente determinado:



quedan aún por resolver algunas cuestiones sobre su comportamiento electroquímico.

En el presente trabajo se lleva a cabo un estudio sobre el proceso de reducción de este compuesto, en base al uso de la polarografía DC y DP, la voltametría cíclica, el registro de las curvas C-E y la obtención de parámetros cinéticos a potenciales correspondientes al pie de las ondas.

RESULTADOS.

El ácido glioxílico se reduce sobre el E.C.M. dando lugar a una o dos ondas en polarografía DC, según el pH del medio. La primera onda es visible hasta pH=7, en tanto que la segunda comienza a partir de pH=5.

La corriente límite varía con el pH del medio. Las variaciones correspondientes a ambas ondas se muestran en las figuras 1 y 2.

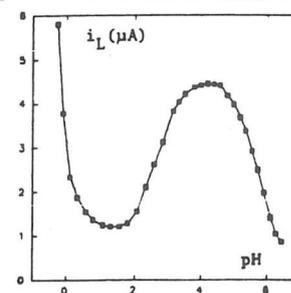


fig. 1

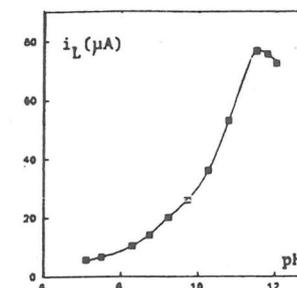


fig. 2

El potencial de onda media se desplaza hacia valores más negativos al aumentar el pH. Para la primera onda, la variación de $E_{1/2}$ vs pH da lugar a tres tramos lineales, cuyas pendientes son -106, -150 y -72 mV/década en los intervalos de pH 0-2.6, 2.6-4.3 y 4.3-6.0, mientras que para la segunda onda, sólo se obtiene un único tramo lineal con pendiente de -33 mV/década.

La representación de $\ln i_L$ vs T es lineal para las dos ondas, siendo el coeficiente de temperatura de 7.2 %/°C para la primera y de 8.4 %/°C para la segunda. La corriente límite es siempre independiente de la altura del depósito de mercurio.

Se ha realizado también un estudio de las ondas empleando la polarografía DP. En el intervalo de pH 0-2 aparecen dos picos muy próximos cuyas áreas varían con el pH en forma de curva de disociación. A partir de pH=4.5 aparece un tercer pico, que corresponde a la segunda onda observada en DC y que aumenta con el pH, a expensas de la disminución del segundo pico, el cual desaparece finalmente a pH=7.

La voltametría cíclica muestra un único pico de reducción, no observándose pico de oxidación en el barrido inverso, lo que indica que el proceso es irreversible.

Los parámetros cinéticos en el pie de las ondas se recogen en la siguiente Tabla:

pH	Concentración (M)	Tafel (mV)	Orden H ⁺	Orden A.G.
0 - 1	0.01	-37	2.0	---
2 - 3.6	0.01	-62	1.0	---
4.0	0.005 - 0.08	-56	---	1.0
7.5 - 10.8	0.01	-54	0.5	---
9.0	0.0005 - 0.008	-60	---	1.1

Finalmente, se han registrado las curvas de Capacidad diferencial-Potencial para el ácido glioxílico a concentraciones de trabajo (0.01M), así como las correspondientes al electrolito soporte, tanto en medio ácido como básico. De la coincidencia de estas curvas se puede concluir que la adsorción de este compuesto es muy débil o nula, o bien, que su adsorción no modifica apreciablemente la capacidad de la interfase, siendo esta última posibilidad la más probable, en base a la forma de los polarogramas.

DISCUSION.

Los elevados coeficientes de temperatura, así como la independencia de las corrientes límites con la altura del depósito de Hg indican que ambas ondas están regidas por una reacción química previa a la transferencia electrodródica.

El comportamiento análogo de compuestos similares (ac. fenilglioxílico, pirúvico, etc.), nos lleva a afirmar que ambas ondas son debidas a la reducción de las formas deshidratadas, sin disociar para la primera onda, y disociada para la segunda.

En cuanto a la variación de la corriente límite con el pH, ésta puede interpretarse de la siguiente forma:

Primera Onda.

pH<1: La deshidratación está catalizada por el ión H⁺: $k=k_o^{AH}+k_H^{AH}|H^+|$ y, por tanto, un aumento de pH provoca una disminución de k

pH>1.5: La existencia de la forma G⁻·H₂O, cuya constante de deshidratación es del orden de 20 veces mayor que la de GH·H₂O, produce un aumento de i_L.

pH>4: La recombinación de G⁻·H₂O con los iones H⁺, que precede a la transferencia electrodródica, provoca la disminución de i_L.

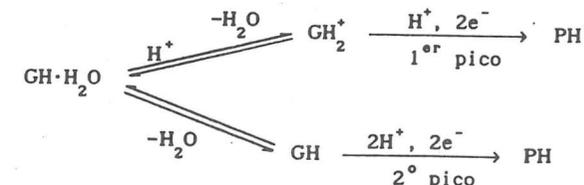
Segunda Onda.

pH<2: La catálisis básica es la responsable del aumento de i_L.

$$k=k_o^A+k_B^A|B|+k_{OH}^A|OH^-|$$

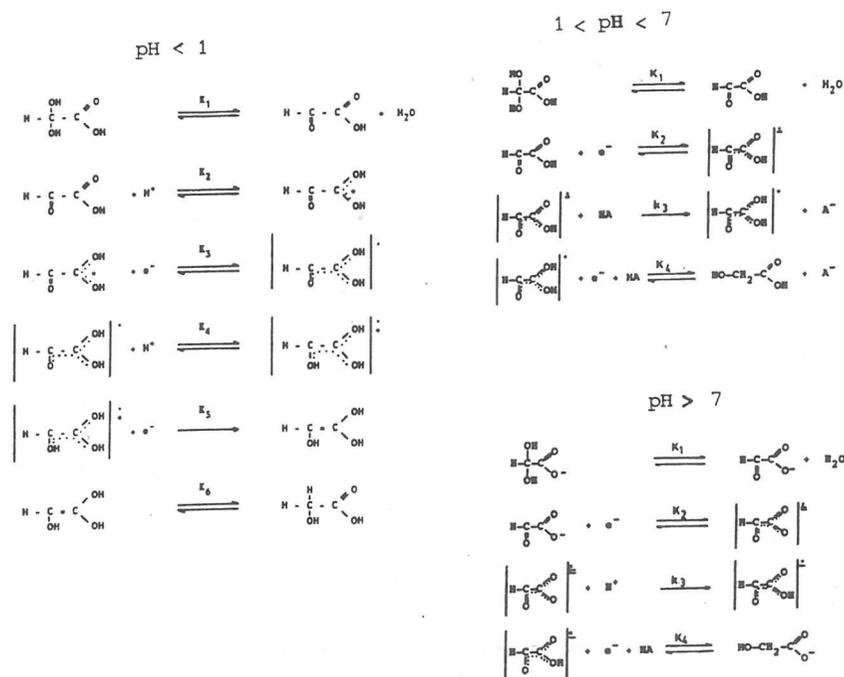
pH>2: La disminución de la i_L es debida a la disociación de uno de los grupos OH en α respecto al ión carboxilato, análogamente a como ocurre en otros compuestos, como es el caso del formaldehído y del glioxal.(6,7).

Respecto a los resultados obtenidos mediante polarografía DP, los dos picos observados en el intervalo de pH 0-2 estarían originados por la reducción de la forma protonada GH₂⁺ (primer pico), mientras que el segundo sería debido a la reducción de la forma no disociada GH:



En base a las conclusiones obtenidas a partir de los resultados polarográficos, de las curvas C-E, de los valores de las pendientes de Tafel y de

los órdenes de reacción, proponemos los siguientes mecanismos de reducción del ácido glicólico en los diferentes intervalos de pH estudiados:



REFERENCIAS

1. J Kuta; Collect. Czech. Chem. Commun., 24 (1959) 2532
2. V. D. Bezuglyi, V. N. Dmitrieva, T. S. Tarasyuk and N. A. Izmailov; Zhur. Obshchei Khim. 30 (1960) 2415
3. J Kuta and P. Valenta; Collect. Czech. Chem. Commun., 28 (1963) 1953
4. A. W. Fonds, J. L. Molenaar and J. M. Los; J. Electroanal. Chem. 22 (1969) 229
5. B. R. Eggins and A. McMullan; Collect. Czech. Chem. Commun., 54 (1989) 2631
6. R. Brdicka; Collect. Czech. Chem. Commun., 20 (1955) 387; Z. Electrochem. 59 (1955) 787
7. J.M. Rodríguez-Mellado and J.J. Ruiz; J. Electroanal. Chem. 199 (1986) 177

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud a la DGICyT por el soporte económico recibido a través del proyecto PB 88-0283.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF SOME DINUCLEAR CARBENE COMPLEXES OF Pd OR Pt[†]

T.J. CASTILHO and A.J.L. POMBEIRO*

Centro de Química Estrutural, Complexo I
Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais,
1096 Lisboa Codex, Portugal

R. BERTANI, R.A. MICHELIN* and M. MOZZON

Istituto di Chimica Industriale,
Facoltà di Ingegneria, Università di Padova,
35131 Padova, Italy

Introduction

The electrochemical investigation of carbene complexes remains virtually unexplored in spite of the extensive chemistry which has been developed for these species. Therefore, in pursuit of our interest on complexes with multiple metal-carbon bonds [1], we have initiated the electrochemical study of carbene and carbyne complexes of rhenium [2], namely the aminocarbyne species $\text{trans-}[\text{ReCl}(\text{CNHR})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$ (R = H or alkyl) which have been derived upon electrophilic (protic) attack at a ligating isocyanide. Anodic oxidation of these complexes results in proton loss from the aminocarbyne ligand to regenerate the parent isocyanide species, although in an oxidized form.

We now extend this study to Pd and Pt complexes with other types of isocyanide-derived multiple metal-carbon bonded species, the dinuclear carbene complexes formulated as $[(\text{PPh}_3)_2\text{M}(\mu\text{-CYCH}_2\text{CH}_2\text{N-C,N})_2]$ (1; M=Pd or Pt; Y = O, NC₆H₄OMe-4 or NMe), which present the following type of cyclic structure:

[†]Dedicated to the memory of Dr. Joaquim Almeida, a conscientious Pd/Pt-Chemist and a Friend (A.J.L.P.).