

Síntese e Caracterização de Novas Aminonaftoquinonas Derivadas do Nor-lapachol e Estudos de Voltametria Cíclica

Acácio I. Francisco^{1*} (PG), Amanda P. Neves¹ (PG), Annelise Casellato¹ (PQ), e Maria D. Vargas¹ (PQ)
acacioivo@yahoo.com.br

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense – Alameda Barros Terra, S/N, Campus do Valonguinho, Niterói, Rio de Janeiro – CEP 24020-150.

Palavras Chave: Aminonaftoquinonas, nor-lapachol, eletroquímica.

Introdução

A presença de um átomo de nitrogênio em derivados alquilamino¹ ou em heterociclos fundidos está associada a um amplo espectro de atividades biológicas em compostos do tipo quinona,² as quais, por sua vez, estão intimamente relacionadas ao seu comportamento eletroquímico³. Esta classe de compostos tem a capacidade de se reduzir por 1 ou 2 elétrons, gerando as espécies semi-quinona (ânion radical) I e diânion (catecol) II (Fig. 1).

Neste trabalho são relatadas a síntese e a caracterização de R-arilaminonaftoquinonas derivadas do nor-lapachol, e os estudos de voltametria cíclica.

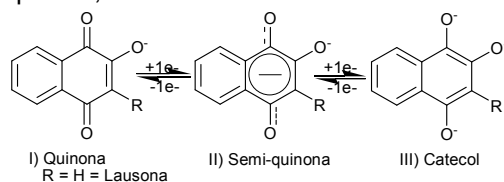


Fig. 1. Processos redox das naftoquinonas.

Resultados e Discussão

Os compostos foram sintetizados segundo metodologia descrita recentemente⁴, que envolve substituição nucleofílica do grupo OMe do metóxi-nor-lapachol **1** por amina aromática, na presença dos catalisadores ácido 4-tolueno-sulfônico, **cat1**, e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, **cat2** (Fig. 2). Foram caracterizados (Tabela 1) por AE, RMN de ^1H e ^{13}C , IV, UV-Vis e voltametria cíclica. A estrutura do derivado **3** foi determinada por um estudo de difração de raios-X.

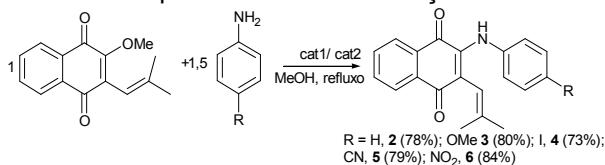
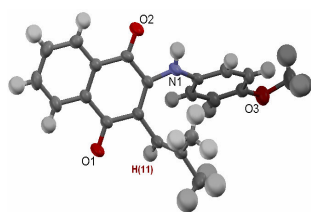


Fig. 2. Reações de **1** com anilinas substituídas.



triclinico, P-1;
 $a = 7,8709(1) \text{ \AA}$;
 $b = 9,3748(1) \text{ \AA}$;
 $c = 12,117(2) \text{ \AA}$;
 $\alpha = 86,11(3)$; $\beta = 81,60(3)$;
 $\gamma = 78,26(3)$;
 $V = 865,33 \text{ \AA}^3$;
 $Z = 4$;
 $R_1 = 0,0593$;
 $wR_2 = 0,2055$;
 $R(\text{int}) = 0,0398$;

Fig. 3. Estrutura molecular de **3**.

O comportamento redox dos compostos **2-6** foi avaliado por voltametria cíclica, à 22°C, em CH_3CN /0,1 mol/L Bu_4NPF_6 em sistema com 3 eletrodos: carbono vítreo (de trabalho), fio de Pt (contra eletrodo) e Ag/AgCl (de ref.) Os $E_{1/2}$ são expressos vs FcH/FcH^+ (Tabela 1).

Tabela 1. Dados dos compostos **2-6**.

Comp.	p.f. (°C)	$E_{1/2}(1)/V$	$E_{1/2}(2)/V$	$\delta \text{H } 11$
2	131-133	-1,46	-1,82	5,87
3	167-169	-1,42	-1,77	5,80
4	111-112	-1,40	-1,80	5,90
5	161-163	-1,33	-1,70	6,03
6	205-207	*	*	6,08

*(Não foi possível obter os valores de $E_{1/2}$ de **6**, pois o grupo NO_2 é eletroativo na zona catódica do voltamograma).

Os VC (Tabela 1) mostraram dois pares de ondas *quasi-reversíveis* bem definidos na região negativa do voltamograma, atribuídos aos processos redox das quinonas. As correlações entre ambos os $E_{1/2}$ (1) e os δ do **H(11)** (CDCl_3) dos compostos **2-6** e as constantes de Hammett mostraram linearidade.

Os espectros no UV-vis (CH_2Cl_2) dos compostos apresentaram duas bandas de absorção: uma entre 277 e 299 nm, atribuída às transições $\pi-\pi^*$ de aromáticos, e outra banda larga de energia mais baixa na região do visível, entre 462 e 511 nm, referente à transição $n-\pi^*$ do grupo C=O .

Conclusões

A incorporação de amina aromática ao nor-lapachol deu origem a compostos inéditos em bons rendimentos. A eletroquímica mostrou que o potencial redox das quinonas é diretamente afetado pela natureza do substituinte.

Agradecimentos

Capes, FAPERJ-Pronex e CNPq.

¹ Middleton, R. W., *Heterocyclic Quinones* **1988**, 2, 1019.

² Esteves-Souza, A.; Figueiredo, D. V.; Esteves, A.; Camara, C. A.; Vargas, M. D.; Pinto, A. C.; Eschevarria, A. *Brazilian J. Med. Biol. Res.* **2007**, 40, 1399.

³ Kovacic P.; Becvar, L. E.; *Curr. Pharm. Des.* **2000**, 6 (2), 143.

⁴ Francisco, A. I.; Vargas, M. D.; Carneiro, J. W. de M.; Lanznaster, M. *et al. J. Mol. Struct.* **2008**, 891, 228.