

Estudos eletroquímicos de novos sais de amônio da 3,3'-(fenilmetileno)-bis(2-hidroxinaftaleno-1,4-diona)

Gustavo B. da Silva¹ (IC)*, Amanda P. Neves¹ (PG), Maria D. Vargas¹ (PQ), Carlos B. Pinheiro² (PQ), Annelise Casellato¹ (PQ)

gustavobezerrads@gmail.com

¹Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Campus do Valonguinho, 24020-005, Niterói, RJ;

²Departamento de Física, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG.

Palavras Chave: sal naftoquinônico, voltametria cíclica, lausona, dímero.

Introdução

Naftoquinonas são importantes sistemas redox orgânicos¹. Atuam no organismo através da geração de espécies reativas de oxigênio (EROs) causando estresse oxidativo². São reduzidos por 1 ou 2 elétrons, para formar os correspondentes ânion radical ou a espécie diânion. Modificações estruturais podem alterar seus potenciais de redução, frequentemente correlacionados com sua atividade biológica³. Neste trabalho descrevem-se a obtenção e caracterização dos sais de Et₃NH⁺, Et₂NH₂⁺ e Hdpa⁺ (dpa = bis(piridino-2-ilmetil)amina) do monoânion do 3,3'-(fenilmetileno)-bis(2-hidroxinaftaleno-1,4-diona) (**L1**) por voltametria cíclica.

Resultados e Discussão

Os sais de cor laranja Hpda⁺**L1**⁻ (88%, pf 257°C), Et₃NH⁺**L1**⁻ (80%, pf 202°C) e Et₂NH₂⁺**L1**⁻ (90%, pf 196°C) foram obtidos das reações da lausona (**1**) com benzaldeído (**2**) e as respectivas aminas, recristalizados em EtOH. Da reação de **1** com **2** em AcOH glacial/refluxo obteve-se **L1** (30%), também formado a partir dos sais, com HCl. Os produtos foram caracterizados (EMAR, AE, IV, RMN ¹H, UV-Vis). A estrutura de Hpda⁺**L1**⁻ foi determinada por um estudo de difração de raios X (Fig. 1).

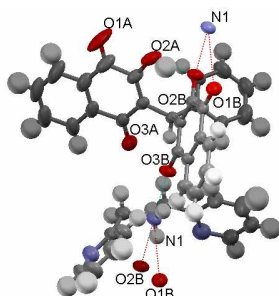


Fig. 1. Estrutura do Hpda⁺**L1**⁻.

Ortorrômico, P2₁2₁2₁;
a = 16,5123(6) Å;
b = 19,9851(6) Å;
c = 10,0281(4) Å;
α, β, γ = 90°;
V = 3309,2(3) Å³;
Z = 4;
R₁ = 0,0504;
wR₂ = 0,1432.

Os voltamogramas cíclicos (VC) de Hpda⁺**L1**⁻, confirmaram que o composto se encontra mono desprotonado em solução: observam-se 4 processos (3 *quasi*-reversíveis e 1 irreversível), sendo 2 para cada unidade naftoquinônica, não equivalentes. Os VC também foram obtidos em presença de HCl_(aq) 0.2 mol.L⁻¹ (2 equiv.) e a formação da espécie neutra (**L1**) foi confirmada pela presença de 2

processos redox das duas unidades naftoquinônicas equivalentes. Em presença de NaOH 0.2 mol.L⁻¹ (1 equiv.), a espécie duplamente desprotonada (**L**²⁻) foi identificada: observa-se somente um processo redox já que ambas as unidades naftoquinônicas estão desprotonadas e sua carga igualmente deslocalizada em ambas as unidades (Fig. 2). O mesmo comportamento foi observado para os sais Et₃NH⁺**L1**⁻ e Et₂NH₂⁺**L1**⁻. O VC de **L1** é semelhante ao do produto Hdpa⁺**L1**⁻ + HCl.

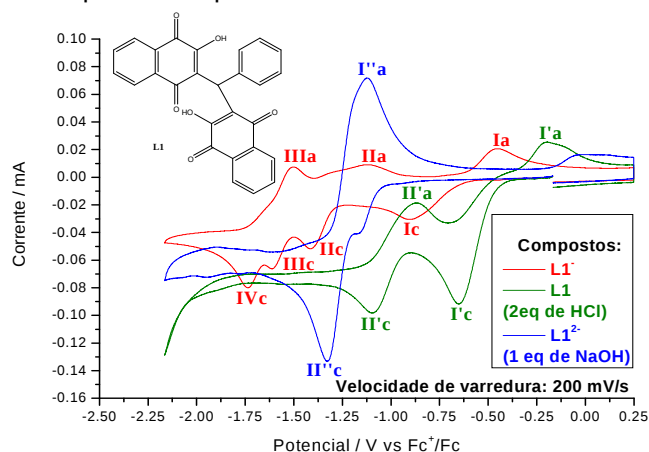


Fig. 2. VC de Hpda⁺**L1**⁻ 0.1 mol/L Bu₄NPF₆/MeCN; sistema com 3 eletrodos: carbono vítreo (de trabalho), fio de Pt (contra eletrodo) e Ag/AgCl (de ref.); sentido negativo: 200 mV/s. E_{plc} = -0.901; E_{pllc} = -1.414; E_{plllc} = -1.614; E_{plvc} = -1.738; E_{pla} = -0.454; E_{plla} = -1.124; E_{pllla} = -1.506; E_{plc} = -0.649; E_{pllc} = -1.122; E_{pla} = -0.199; E_{plla} = -0.872; E_{plc} = -1.102; E_{pla} = -1.327 V.

Conclusões

Foi possível identificar (em solução) através de VC dos sais de Et₃NH⁺, Et₂NH₂⁺ e Hdpa⁺ do monoânion do 3,3'-(fenilmetileno)-bis(2-hidroxinaftaleno-1,4-diona), as 3 formas do **L1**: (i) monodesprotonada; (ii) neutra (na presença de HCl) e (iii) duplamente desprotonada (sob NaOH).

Agradecimentos

FAPERJ–Pronex, FAPERJ (bolsa IC), Capes, CNPq, LDRX–UFF.

¹ Quan, M. et al *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12847.

² Goulart, M. O. F.; et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 566, 25.

³ Goulart, M. O. F. et al *F. Bioorg. Med. Chem.*, **2001**, 9, 659.

⁴ Frontana, C. et al *J. Electroanal. Chem.*, **2007**, 603, 155.