

# Síntese e Caracterização por EPR do Tempol e de Novos 4-Triazolil e Aril-análogos

Alessandro Kappel Jordão<sup>1</sup>(PQ), Josélia Dobrzanski<sup>2</sup>(PG), Anna Claudia Cunha<sup>1</sup>(PQ), Antonio Salvio Mangrich<sup>2</sup>(PQ), Vitor Francisco Ferreira<sup>1\*</sup>(PQ)

E-mail: cegvito@vm.uff.br

<sup>1</sup>Universidade Federal Fluminense, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Campus do Valonguinho, 24020-141, Niterói, RJ

<sup>2</sup>Universidade Federal do Paraná, Centro Politécnico, Jardim das Américas, C. P. 19081, 81531-980, Curitiba, PR.

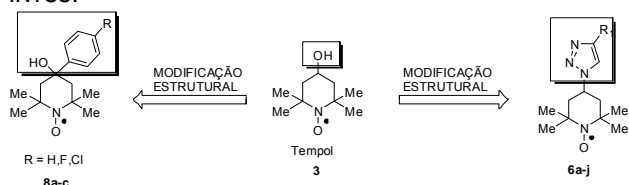
Palavras Chave: 1,2,3-Triazóis, Nitróxidos, EPR

## Introdução

O considerável potencial terapêutico de tempol (4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxi) e nitróxidos cíclicos relacionados como antioxidantes tem estimulado inúmeros estudos de suas reações com espécies reativas derivadas de oxigênio.<sup>1</sup>

## Objetivos

Este trabalho visa a síntese do tempol **3** e de novos análogos correlacionados **8a-c** e **6a-j**, contendo na posição C-4 do anel 2,2,6,6-tetrametilpiperidil-1-oxi os correspondentes grupamentos hetero e homoaromáticos, visando o desenvolvimento e caracterização pela técnica de EPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica) de inibidores de radicais livres.

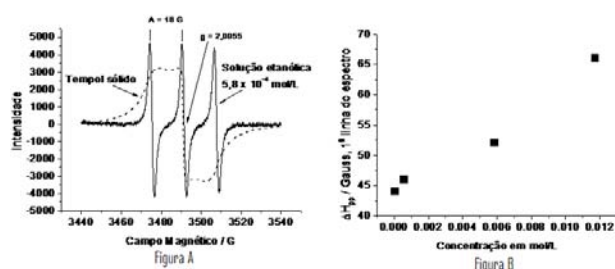
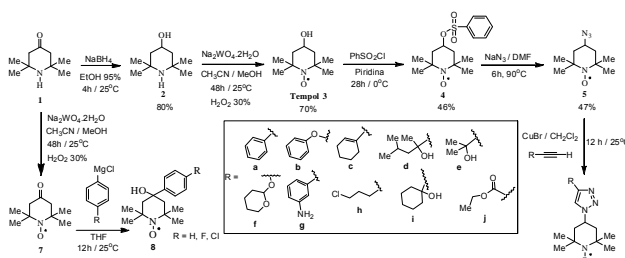


Esquema 1. Planejamento sintético dos derivados do tempol

## Resultados e Discussão

A síntese dos derivados homoaromáticos do tipo **8** foi realizada explorando-se a reação de adição nucleofílica a carbonila com diferentes compostos organo-magnésio. A síntese do triazóis do tipo **6a-j** consistiu na reação de cicloadição 1,3-dipolar catalisada por CuBr entre 4-azido-2,2,6,6-Tetrametilpiperidina-1-oxil **5** e diferentes alcinos terminais. A Figura A mostra os espectros de EPR do tempol: a) em solução etanólica  $5,8 \times 10^{-4}$  mol/L, com linhas estreitas isotrópicas e b) no estado sólido, mostrando linhas largas anisotrópicas. Do espectro do tempol obtido em solução determinou-se a constante de interação hiperfina ( $A = 16$  G) e o valor do fator g de EPR ( $g = 2,0055$ ) do elétron desemparelhado indicando as interações com os átomos de  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) e oxigênio. Na Fig. B, é mostrada a correlação da largura da primeira linha do espectro em solução etanólica ( $\Delta H_{PP}$ ) com a

concentração do tempol, mostrando o aumento da dinâmica molecular com a diminuição da concentração.<sup>2</sup> Como se obteve razoável relação sinal/ruído na menor concentração estudada de  $5,86 \times 10^{-5}$  mol/L, esta será a concentração utilizada nos estudos antioxidantes com o tempol a serem realizados.



Esquema 2. Esquema sintético do tempol e seus derivados nitróxidos. Gráficos A e B de EPR

## Conclusões

Neste trabalho foram preparados doze derivados de nitróxido inéditos e estão sendo estudados pela técnica de EPR.

## Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, CAPES-PNPD, UFPR

<sup>1</sup>Cerqueira, F. M., Medeiros, M. H. G. e Augusto, O. *Química Nova* **2007**, *30*, 441.

<sup>2</sup>Robinson, B. H., Haas, D. A. e Mailer, C. *Science*, **1994**, *263*, 28 January 1994