

Estudo eletroquímico da estabilidade dos produtos de redução de derivados da nor- β -lapachona.

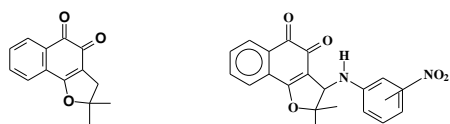
Antonio Albuquerque de Souza(PQ) ^{*1}, Fabricia da Rocha Ferreira(PQ)², Raúl Moscoso(PQ)³, Eufrânio N. da Silva Júnior(PQ)⁴, Fabiane Caxico de Abreu(PQ)², Juan A. Squella(PQ)³ Marília O. F. Goulart(PQ)²
tonyalsouza@hotmail.com / fabriciaferreira@gmail.com

¹Instituto Federal de Alagoas, Campus Maceió, 57020-600, Maceió-AL; ²Instituto de Química e Biotecnologia/IQB, Universidade Federal de Alagoas, Campus A. C. Simões, 57309-005, Maceió, AL, ³ Facultad De Ciencias Químicas Y Farmaceuticas, Universidad De Chile (UCh). Departamento De Química Organica Y Fisicoquímica Casilla: 233 Olivos 1007, ⁴Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Depto. de Química Orgânica, Campus do Valonguinho, 24020-150 Niterói, RJ

Palavras Chave: nitroquinonas, nor- β -lapachona, tripanossomicida

Introdução

A nor- β -lapachona, tem atividades biológicas similares à β -lapachona, uma naftoquinona bastante estudada por sua expressiva atividade antitumoral. Derivados da nor- β -lapachona ((1) QPh-*o*-NO₂, (2) QPh-*m*-NO₂, (3) QPh-*p*-NO₂) revelaram atividades citotóxicas significativas¹. Foi avaliada a atividade tripanossomicida, mostrando-se muito interessante para os compostos com grupo nitro substituinte em posição *o*-(1) e *m*-(2), superando o benznidazol².



Nor- β -lapachona

1 (orto), 2 (meta), 3 (para)

Estudos eletroquímicos fornecem informações relevantes sobre estabilidade dos ânions radicais eletrogerados e, suas habilidades de transferência de elétrons livres a moléculas aceptoras, como oxigênio molecular, que leva ao estresse oxidativo.

Resultados e Discussão

Estudos eletroquímicos foram realizados em eletrodo de mercúrio para a nor- β -lapachona e derivados, em DMSO/TBAP (0,1 mol L⁻¹). O perfil voltamétrico da nor- β -lapachona, Fig. 1A, não forneceu indícios de reação química acoplada ao processo eletroquímico, $\Delta E = 70$ mV. Os derivados 1, 2 e 3, com duas ondas de redução características do grupo quinona e nitro, respectivamente, mostraram indícios de processo químico acoplado ao eletródico ($\Delta E = 80$ mV), como observado para 1, Fig. 1B.

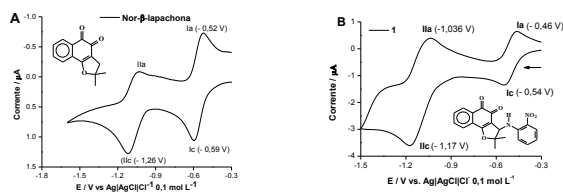


Fig. 1. Voltamogramas cíclicos da nor- β -lapachona (A) e 1 (B) (C = 1 mmol L⁻¹) em DMSO/TBAP (0,1 mol L⁻¹), eletrodo Hg, $\nu = 100$ mV/s.

A estabilidade do ânion radical semiquinônico, gerado no primeiro processo redox foi avaliada pela variação da velocidade de varredura ($\nu = 0,1$ a 10,0

V/s). Determinou-se a razão I_{pa}/I_{pc} , conforme procedimento teórico descrito por Omstead e colaboradores (1969)³, que aumentou até a unidade, valor teórico para um processo totalmente reversível. Assim, a partir da curva de I_{pa}/I_{pc} , Fig. 2A, um mecanismo eletroquímico-químico (EC₁), foi caracterizado.

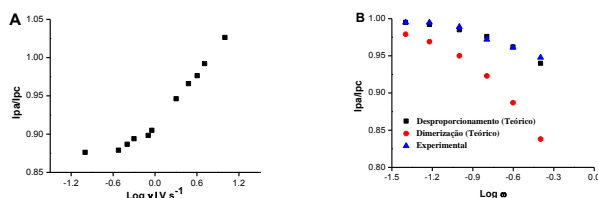


Fig. 2. A: Dependência da razão I_{pa}/I_{pc} em função de ν . B: Curva experimental da razão I_{pa}/I_{pc} em função do log de ω obtida para 1. (■) Curva teórica para desproporcionamento; (●) Curva teórica de dimerização (Olmstead *et al.* 1969); (▲) Curva experimental de 1.

Adicionalmente, aplicou-se o modelo teórico para calcular o parâmetro cinético ω , que incorpora os efeitos da constante reacional, concentração do composto e velocidade de varredura e, construída a curva de trabalho para caracterização do tipo de reação química posterior à etapa eletroquímica, Fig. 2B. O perfil desta curva foi coincidente com reação de desproporcionamento. A partir do parâmetro ω , a constante para reação química de segunda ordem (k_2) pôde ser obtida por meio da curva ω vs. τ_e , o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do ânion radical para 1, 2 e 3 foi calculado: $k_2 = 1420, 15188, 5495$ mol⁻¹ L s⁻¹ e $t_{1/2} = 0,70, 0,06, 0,18$ s, respectivamente.

Conclusões

Análises eletroquímicas em eletrodo de mercúrio forneceram parâmetros para caracterização da estabilidade dos produtos de redução das nitroquinonas ((1) QPh-*o*-NO₂ > (3) QPh-*p*-NO₂ > (2) QPh-*m*-NO₂), confirmando-se o mecanismo EC, reação química acoplada ao processo eletroquímico de transferência de elétrons.

Agradecimentos

À CAPES, CNPq e FAPCAL.

¹Da Silva Júnior, E. N.; *et al.*; *Bioorg. Med. Chem.* 2007, 15, 7035.

²FOLCH-CANO, C.; *et al.* *Spectrochimica Acta Part A*, 2010, 75, p. 375-380.

³OLMSTEAD, M. L.; *et al.*; *Anal. Chem.*, 1969, 41, p. 260-267.