

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E HUMANAS**

Priscila Maia da Silva

**COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE α -ARIL-N-
FENILNITRONAS**

Trabalho de Conclusão de Curso

Santo André - SP

2019

Priscila Maia da Silva

COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DE α -2-PIRIDIL-N-FENILNITRONA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Química da Universidade Federal do ABC, junto a Disciplina NHT4046-15 Trabalho de Conclusão de Curso em Química, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Tiago Araújo Matias

Co orientador(a): Prof. Dr. Artur Franz Keppler

Santo André – SP

2019

Silva, Priscila Maia

Comportamento eletroquímico de α -2-piridil-N-fenil nitrona

Priscila Maia da Silva. – Santo André:

UFABC, 2019

RESUMO

O presente trabalho investigou a relação estrutura/reatividade da molécula α -2-piridil-N-fenilnitrona, uma nitrona que é categorizada como n-óxido de imina, uma subcategoria dos n-óxidos, sendo que esse grupo de moléculas pode atuar tanto como intermediário sintético, captador radicalar, agente antioxidante e agente complexante. A nitrona foco de estudo possui estrutura inédita, sendo sintetizada em nosso laboratório, fruto de trabalhos anteriores. A investigação aqui desenvolvida usufruiu de experimentos teóricos e de bancada, sendo uma das ferramentas utilizadas a voltametria cíclica. Os voltamogramas da molécula mostraram perfil eletroquímico condizente com a deposição de material no eletrodo por um mecanismo de eletropolimerização, e o mecanismo para tal pode ser descrito com os resultados teóricos obtidos que evidenciaram a deslocalização do orbital LUMO sobre os anéis periféricos, além da preservação do grupo nitrona, confirmado pelos espectros de infravermelho. Este polímero apresentou sensibilidade eletroquímica aos íons Cu^{2+} , exibindo resposta linear na faixa de concentração de 0,60 mM. Por fim, o trabalho introduz perspectivas para desenvolvimento de plataformas baseadas em um esqueleto orgânico simples e modular para o sensoriamento eletroquímico de íons Cu^{2+} em eletrodos modificados.

Palavras-chave: nitrona, eletroquímica, eletropolimerização e Cu^{2+} .

ABSTRACT

The present work investigated the structure / reactivity relationship of the molecule α -2-pyridyl-N-phenylnitrona, a nitron which is categorized as imine n-oxide, a sub-category of n-oxides, and this group of molecules can act as synthetic intermediate, radical scavenger, antioxidant agent and complexing agent. The nitrona study focus has an unprecedented structure, being synthesized in our laboratory, the result of previous works. The research developed here benefited from theoretical and bench experiment, one of the tools being used cyclic voltammetry. The voltamograms of the molecule showed an electrochemical profile consistent with the deposition of material in the electrode by an electropolymerization mechanism, and the mechanism for this can be described with the theoretical results obtained that showed the displacement of the LUMO orbital on the peripheral rings, besides the preservation of the confirmed by infrared spectra. This polymer showed electrochemical sensitivity to Cu^{2+} ions, showing a linear response in the concentration range of 0.60 mM. Finally, the work introduces perspectives for the development of platforms based on a simple and modular organic skeleton for the electrochemical sensing of Cu^{2+} ions in modified electrodes.

Key-words: nitrone, electrochemistry, electropolymerization and Cu^{2+} .

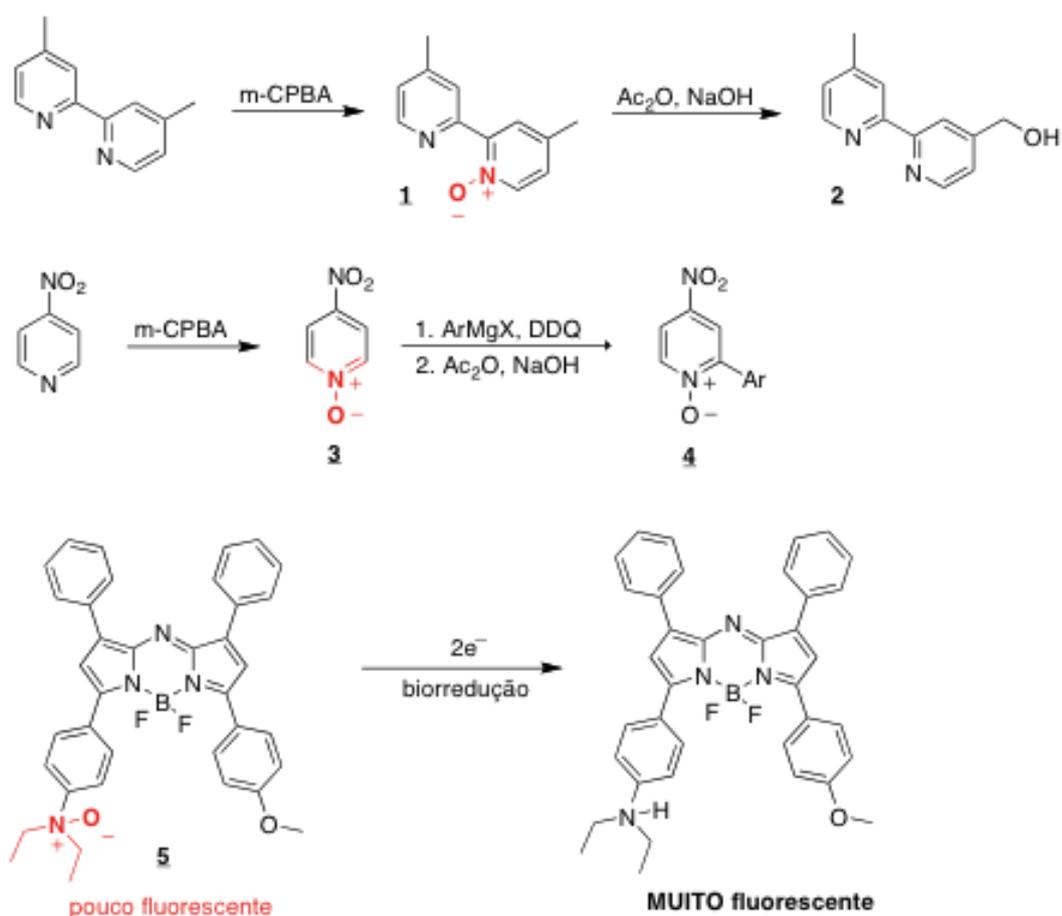
Sumário

RESUMO.....	4
ABSTRACT	5
1 INTRODUÇÃO.....	7
2 OBJETIVOS.....	11
3 MATERIAIS E MÉTODOS	12
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	14
4.1 Voltametria cíclica	14
4.2 Eletropolimerização em FTO via eletroquímica ou fotoquímica	20
4.3 Estrutura e espectro eletrônico da α -2-piridil-N-fenilnitrona	22
4.4 Mecanismo para formação de filme	28
4.5 Sensoriamento eletroquímico de íons Cu^{2+}	31
5 CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS.....	35

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas n-óxidos são grupos funcionais muito importantes para a química orgânica, assim como para a química farmacológica. Um anel piridínico oxidado (N-oxidopiridina, moléculas **1** e **3**, figura 1) pode ser usado como ativador do sistema aromático para síntese e simultaneamente como protetor do nitrogênio piridínico, impedindo que ocorram reações competitivas nesse sítio ativo. Após executada a reação de interesse é possível reverter o N-óxido a piridina (moléculas **2** e **4**, figura 1) usando redutores brandos, e assim evita-se reações paralelas indesejáveis.^[1-4]

Figura 1: Reações de modificação estrutural de compostos nitrogenados, usando N-óxidos como intermediário chave em síntese orgânica.

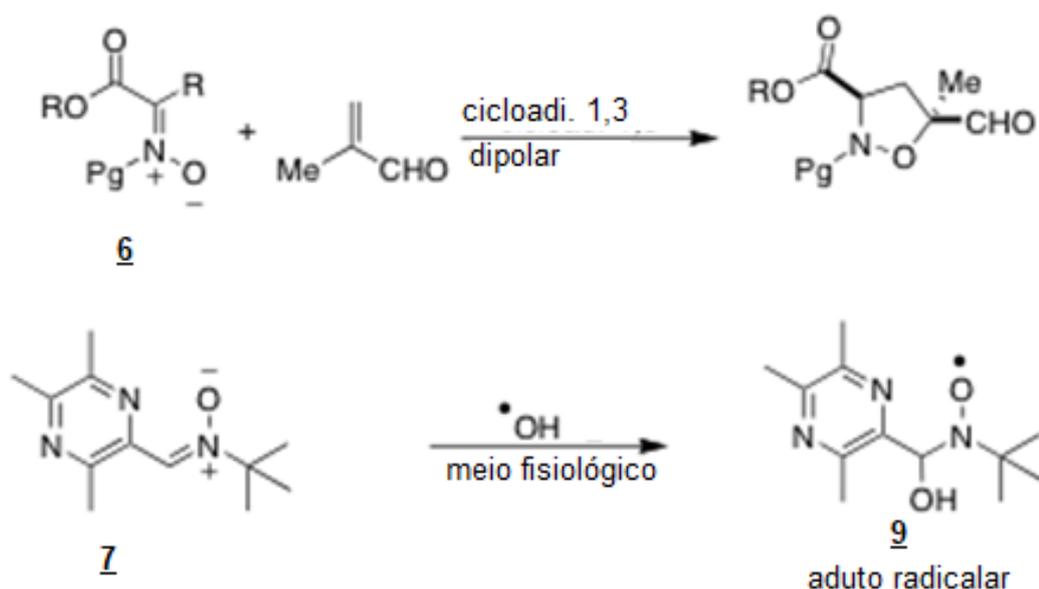


Fonte: ZHANG; DUAN, 2011

O N-óxido de imina, também chamado como nitrona, é uma das subcategorias mais conhecidas dos N-óxidos. As nitronas podem ser utilizadas como intermediários sintéticos para funcionalização de compostos orgânicos

(molécula 6, figura 2), através de reações cicloadição 1,3-dipolar.^[5-7] Mas se destacam em número e relevância os trabalhos relacionados às propriedades antioxidantes desse grupo funcional, em especial com cunho farmacológico, pois atuam como captadores de radicais livres.^[8-10] No trabalho de Xu e colaboradores, a molécula 7 atua como um *spin trapp* para o radical OH[•], como produto desta reação foi gerado uma espécie muito mais estável, denominada aduto radicalar, a molécula 9. Ainda, por ter um tempo de vida relativamente longo (até minutos), pode ser detectada e caracterizada.^[11]

Figura 2: Reações de N-óxidos de iminas com espécies A) diamagnéticas e B) paramagnéticas.

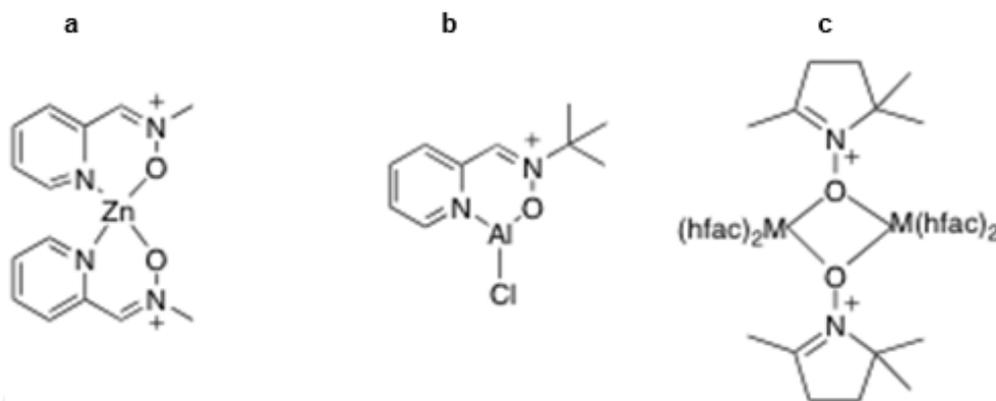


Fonte: DURIC; TZSCHUCKE, 2011

Em se tratando de um grupamento com arranjo espacial particular, dependendo do substituinte ligado à nitrona, pode-se modular o ambiente químico (eletrônico) para quelar espécies de interesse. Até onde sabemos, a mais de 30 anos *Sivasubramanian e colaboradores*^[12] foram os primeiros autores a reportar o isolamento de um complexo nitrona-metal. Dentre vários trabalhos que vieram na sequência, *Villamena e colaboradores*^[13] relataram a formação de complexos das nitronas com 5 tipos de metais. E mais recentemente *Raspertova e colaboradores*^[14] sintetizaram a nitronas com esqueleto orgânico capaz de quelar Zn (II) e Cd (II) (vide

figura 3). *Poitras e colaboradores*^[15] exploraram a capacidade da nitrona ligar-se a Al(I) e Fard e colaboradores sintetizaram um complexo de nitrona com Hg(II).^[16]

Figura 3: Alguns exemplos de complexos isolados de N-óxidos com íons metálicos



Fonte: (a) Raspertova, 2017, (b) Poitras, 2015 e (c) Villamena, 1998

Nos trabalhos citados acima, o foco foi a análise dos aspectos estruturais e eletrônicos dos complexos formados. O campo de pesquisa sobre nitronas carece de um aprofundamento investigativo quando tratamos da capacidade desse grupo funcional na detecção de espécies radicalares, assim como sua habilidade de formar complexos.

A α -2-piridil-N-fenilnitrona é uma molécula inédita, sintetizada e caracterizada em trabalhos anteriores com o objetivo de estudar compostos novos de nitrona. A peculiaridade de sua estrutura eletrônica torna essa molécula um alvo sintético interessante quando pensamos em sensoriamento, tanto para íons (metais) como para espécies radicalares. A presença do metal coordenado (quelado) à molécula ou o ataque de uma espécie radicalar altera a estrutura eletrônica do esqueleto conjugado da nitrona, modificando a resposta da molécula (espectro de absorção ou fluorescência) frente a uma fonte de luz, sendo possível a identificação/quantificação do analito.^[17]

Por outro lado, a utilização de eletrodos quimicamente modificados (EQMs) é uma outra abordagem que vem sendo bem-sucedida por décadas. A modificação de eletrodos visa não só a adsorção de espécies, mas o controle fino do tipo de espécie que será depositada de forma que as características do material passe a ser

característica do eletrodo.^[18] A adsorção acontece quando o agente modificador está em um solvente adequado e o eletrodo será então imerso nesse sistema, sendo essa uma técnica bastante difundida mesmo que o resultado seja uma monocamada que pode facilmente se desorver para o meio, considerando que haverá uma situação de equilíbrio, diminuindo a reprodutibilidade.^[19] Também pode ocorrer com o auxílio de uma micropipeta que deposita o material da solução sobre a superfície a ser modificada com posterior evaporação do solvente.^[20]

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivos estabelecer a relação entre a estrutura eletrônica da α -2-piridil-N-fenilnitrona com sua reatividade frente a íons de Cu^{2+} e sua estabilidade em diferentes condições reacionais, usando ferramentas experimentais complementares (teóricas e de bancada).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A molécula α -2-piridil-N-fenilnitrona foi obtida em nosso laboratório por métodos descritos em trabalhos anteriores^[17]. Para os experimentos de voltametria cíclica foi utilizada a concentração de 6 e 12 mM, com soluções preparadas imediatamente o uso ou com 12 horas de antecedência do início dos experimentos.

As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab B. V.. Utilizou-se célula eletroquímica com três eletrodos, com o carbono vítreo como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl_s em KCl 3M como referência e um fio de platina como contra-eletrodo. Como eletrólito foi usado sulfato de sódio (Na₂SO₄ 300 mM). Também se utilizou a mesma composição da célula com eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), um óxido condutor transparente, que atuou como eletrodo de trabalho.

Os espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR Two, modalidade ATR, da Perkin Elmer.

Os cálculos teóricos foram executados pelo software de química quântica computacional Orca 4.0 utilizando o funcional B3LYP, o conjunto de bases eletrônicas 6-31+G* e a aproximação de RIJCOSX.

Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foi aplicada para determinar a geometria otimizada. As transições eletrônicas foram obtidas aplicando a Teoria do Funcional da Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT) e o espectro UV-VIS teórico foi obtido utilizando o alargamento Gaussiano destas transições.

Obtenção de filme por eletropolimerização: Em uma cela com 3 eletrodos com uma solução de 6 mM de α -2-piridil-N-fenilnitrona, o potencial do eletrodo de carbono vítreo foi variado na faixa de 0,3 a -1,5 V com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Este processo foi repetido por um total de 10 ciclos.

Obtenção de filme por polimerização: 20 μ L de uma solução de α -2-piridil-N-fenilnitrona 60 mM foram transferidos para a superfície do eletrodo de FTO, em seguida a superfície do eletrodo foi irradiada com luz ultravioleta com comprimento de onda de 254 nm.

Sensoriamento de íons Cu²⁺: O eletrodo de carbono vítreo modificado com poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona foi inserido em solução eletrólito com volume inicial de

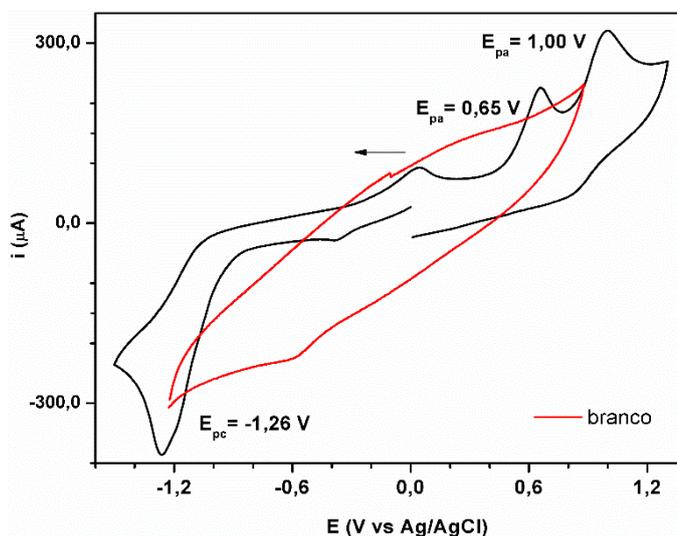
10 mL. Nessa solução foram feitas sucessivas adições de 100 μL de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 6 mM, totalizando 10 adições. A cada adição foi feito um voltamograma cíclico com velocidade de 50 mV s^{-1} e com potencial de -1,5 a 1,0 V, após a homogeneização da mesma.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Voltametria cíclica

A ferramenta escolhida para o estudo da nitrona foi a voltametria cíclica e para isso foram efetuados vários experimentos para determinar as melhores condições, tanto de melhor eletrólito, concentração da nitrona em solução, velocidade e janela de potencial. Com essas variáveis definidas, realizou-se o voltamograma cíclico da α -2-piridil-N-fenilnitrona (figura 4) em solução de Na_2SO_4 300 mM na janela de potencial em que o eletrólito não apresentou nenhum processo redox. A varredura teve início em 0 V e seguiu no sentido negativo do potencial exibindo um processo irreversível com $E_{pc} = -1,26$ V. Na região de potenciais positivos foram observadas duas ondas com potencial de picos anódicos em $E_{pa} = 0,65$ V e $E_{pa} = 1,00$ V, ambas irreversíveis. O processo semi reversível na região de -0,2 V é assinado a produtos de degradação da molécula α -2-piridil-N-fenilnitrona, Carneiro e colaboradores mostraram que a concentração de uma solução aquosa desta molécula diminui em função do tempo.^[17] A causa desta aparente instabilidade e os produtos gerados por este processo não foram determinados, esta investigação encontra-se em curso em nosso laboratório.

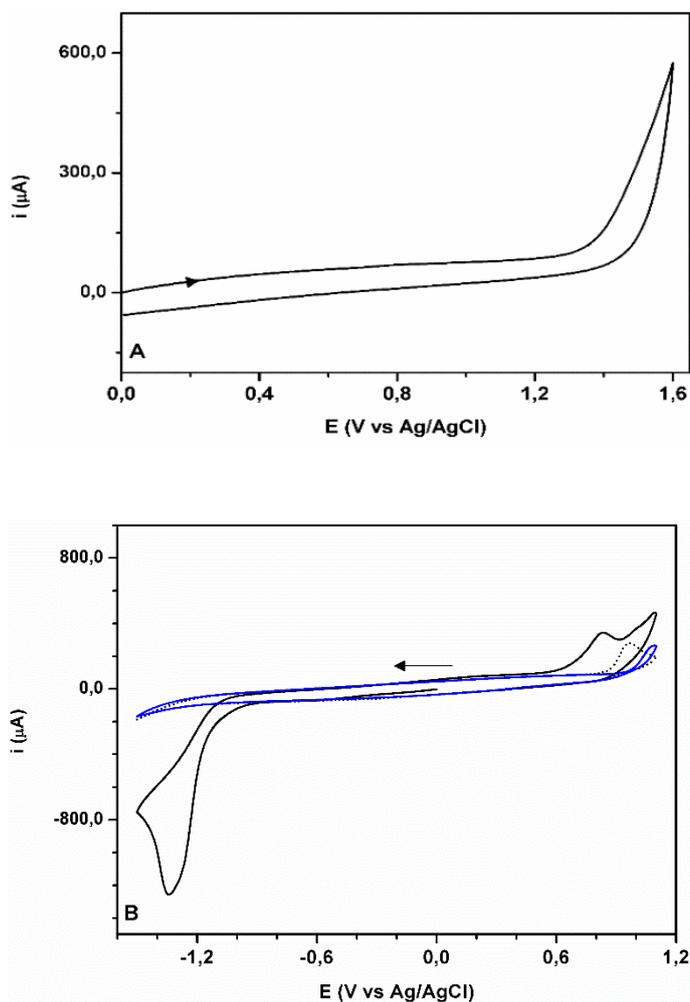
Figura 4: Voltamograma cíclico de solução recém preparada de α -2-piridil-N-fenilnitrona 12 mM (linha preta) em solução de Na_2SO_4 300 mM, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ com potencial de -1,5 a 1,3 V. Perfil do carbono vítreo na ausência da molécula (linha vermelha)



Fonte: o autor

Em um outro experimento, a varredura foi iniciada novamente em 0 V mas agora o potencial foi variado positivamente, a fim de entender a relação entre os picos e a figura 5A mostra este experimento. Não foi possível observar nenhum processo redox além da oxidação do solvente, iniciado em aproximadamente 1,3 V. Em seguida, a varredura foi realizada em potenciais negativos de forma que só o primeiro processo anódico fosse contemplado e obteve-se o mesmo comportamento redox, vide figura 5B, evidenciando que o processo na região positiva só ocorre quando há formação de um produto no processo de redução.

Figura 5: Voltamograma cíclico de α -2-piridil-N-fenilnitrona 12 mM em solução de Na_2SO_4 300 mM, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ com potencial de -0,9 a 1,1 V, 5 ciclos (A) e potencial de -1,5 a 1,1 V, 10 ciclos com linha azul sendo o último ciclo (B).

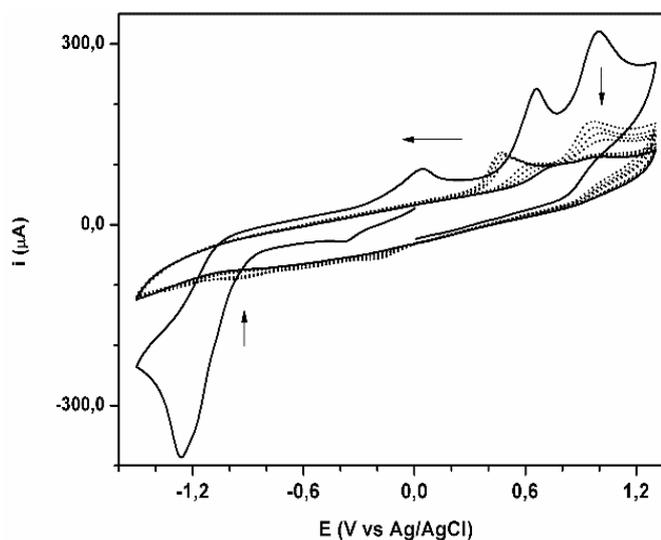


Fonte: o autor

Com base nestes três experimentos podemos atribuir o processo irreversível em $E_{pc} = -1,26 \text{ V}$ como redução da α -2-piridil-N-fenilnitrona. Não foi possível observar a oxidação da α -2-piridil-N-fenilnitrona na janela eletroquímica da água, normalmente estas substâncias apresentam elevado potencial em solventes orgânicos.^[21] A irreversibilidade do processo de redução pode ser associada com a reatividade frente a radicais que este tipo de molécula apresenta. Como exposto anteriormente, esta classe de molécula pode atuar como receptor de radicais, produzindo *aduto radicalar*, que ao reagir com a água pode resultar na espécie que apresenta os processos de oxidação na região com potencial positivo, $E_{pa} = 0,65 \text{ V}$ e $E_{pa} = 1,00 \text{ V}$, na figura 4.

Durante estes estudos iniciais foi observado que o voltamograma cíclico da solução exibia resposta diferente a cada varredura em sequência. Além disso, quando o eletrodo de carbono vítreo era polido com alumina, a resposta eletroquímica era a mesma. Isto poderia ser um indicativo da deposição de alguma substância no eletrodo ocasionada por reações redox, como por exemplo, eletropolimerização.^[24] Em uma primeira tentativa na obtenção de polímero por eletropolimerização foram realizadas 10 varreduras consecutivas entre -1,5 a 1,3 V, como mostrado na figura 6. Na primeira varredura da molécula foi observado o mesmo padrão redox exibido na figura 4, entretanto na segunda varredura não foi possível observar a onda de redução da espécie orgânica. Além disso, há uma diminuição na corrente dos processos de oxidação na região com potencial positivo, devido a uma possível degradação das espécies radiculares orgânicas formadas durante os processos eletroquímicos.

Figura 6: Voltamograma cíclico de α -2-piridil-N-fenilnitrona 12 mM em solução de Na_2SO_4 300 mM, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ com potencial de -1,5 a 1,3 V, 10 ciclos.

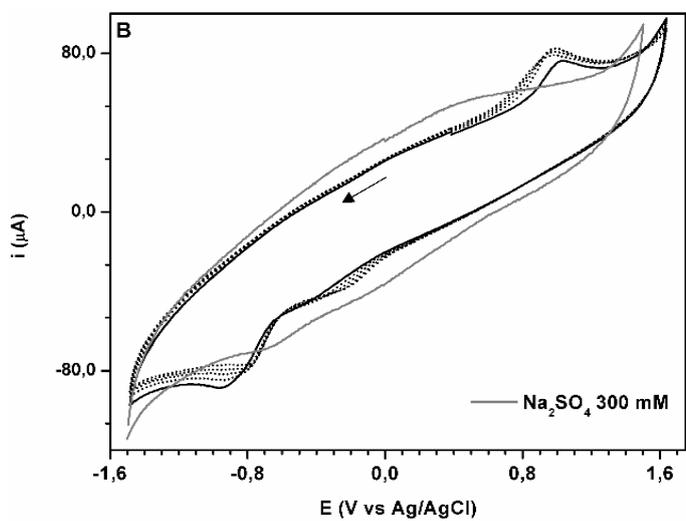
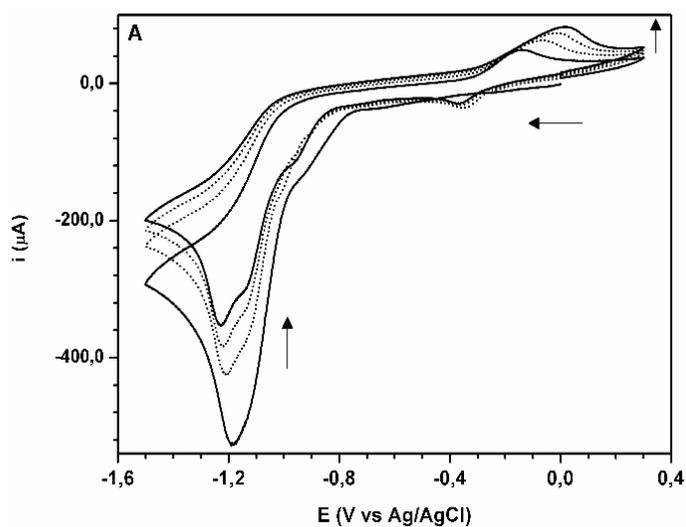


Fonte: o autor

Um novo experimento foi iniciado e nele a janela eletroquímica foi restringida entre 0,3 e -1,5 V para evitar a oxidação do radical gerado durante a redução da α -2-piridil-N-fenilnitrona. Foram realizadas 10 varreduras consecutivas neste potencial como mostrado na figura 7A. Com o aumento do número de varreduras, há a diminuição da corrente de redução da α -2-piridil-N-fenilnitrona, entretanto não há o

completo desaparecimento desta espécie em comparação como o observado no experimento da figura 6. Além disso, há um aumento de corrente na região de 0 V, indicativo de adsorção de espécies no eletrodo de carbono vítreo. Após este experimento, o eletrodo foi retirado da solução e foi lavado com água destilada, a figura 7B exibe o voltamograma do eletrodo após a lavagem. É possível notar dois novos processos irreversíveis neste eletrodo, um com $E_{pc} = -0,9$ V e outro com $E_{pa} = 1,0$ V e é importante mencionar que estes processos não são observados no voltamograma do eletrodo em solução de Na_2SO_4 , o que confirma que há material adsorvido no eletrodo. Ainda, a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho também confirmou a presença de material adsorvido em eletrodo de FTO, isto será abordado em breve. Nos inferimos que a espécie responsável por estes sinais é um polímero obtido via eletropolimerização redutiva, denominado aqui de poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona. Os processos com $E_{pc} = -0,9$ V com $E_{pa} = 1,0$ V são atribuídos à redução e a oxidação da poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona, respectivamente. Foi excluído a possibilidade do processo em $E_{pa} = 1,0$ V ser resultado da oxidação da espécie poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona reduzida visto que o potencial de oxidação destas espécies ocorre por volta de 0,65 V, vide figura 4. Foi realizada a eletropolimerização com uma solução da molécula preparada com antecedência de 12 horas do início dos experimentos e novamente foi verificado a eletropolimerização α -2-piridil-N-fenilnitrona. Aparentemente há uma melhora na eletropolimerização indicando que o produto de degradação impacta na obtenção do filme, até o presente momento a influência desta efeito é inconclusiva e encontra-se sob investigação.

Figura 7: Voltamogramas cíclicos sucessivos da α -2-piridil-N-fenilnitrona em solução de Na_2SO_4 300 mM, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ (A) com potencial de -1,5 a 0,3 V, 10 ciclos que mostram crescimento de filme eletroquimicamente ativo sobre o eletrodo de carbono vítreo. Voltamograma cíclico da poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona (B)

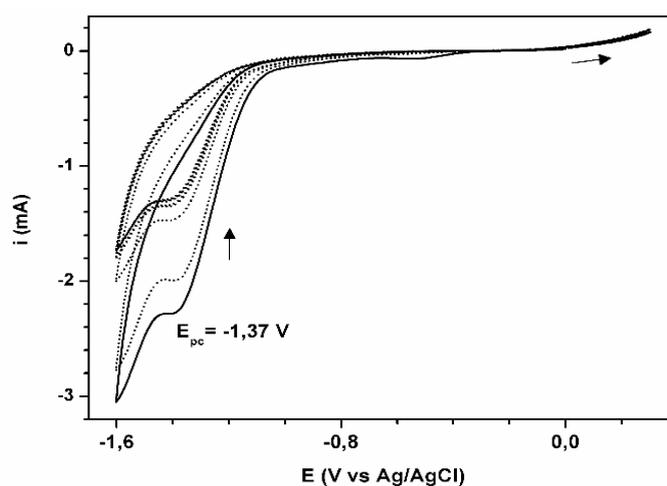


Fonte: o autor

4.2 Eletropolimerização em FTO via eletroquímica ou fotoquímica

A vantagem de se utilizar o FTO é possuir um suporte transparente e que dê margem para auxiliar a identificação da espécie, desde que não foi possível isolar o filme formado no eletrodo de carbono vítreo. Para formação da poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona no eletrodo de FTO foram empregadas as mesmas condições experimentais aplicadas ao carbono vítreo. Os experimentos são mostrados na figura 8, exibindo característica de eletropolimerização, entretanto o filme poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona não é estável neste substrato. No eletrodo de carbono vítreo há a estabilização do filme poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona via empilhamento π entre os anéis aromáticos da α -2-piridil-N-fenilnitrona e a superfície do eletrodo. Ainda, esta instabilidade pode ser resultado da formação de cadeias de poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona com baixo peso molecular no FTO, entretanto foi possível adsorver uma quantidade de polímeros suficientes para a obtenção de um espectro de infravermelho.

Figura 8: Voltamogramas cíclicos de α -2-piridil-N-fenilnitrona 6 mM com eletrodo de trabalho FTO em solução de Na_2SO_4 300 mM, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ com potencial de -1,5 a 0,3 V, 20 ciclos.

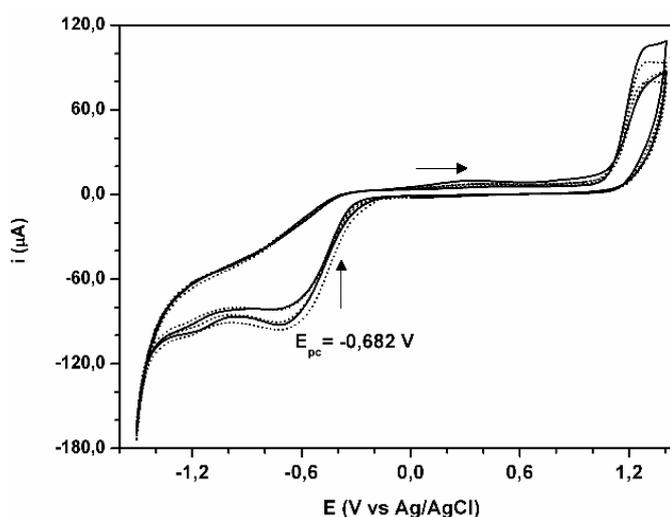


Fonte: o autor

Desde que a formação do filme é resultado da eletropolimerização redutiva e conseqüentemente participação de uma espécie radicalar, foi avaliada uma possível nova rota para formação de filme com a utilização de luz UV. Em um eletrodo de

FTO depositou-se 20 μL de α -2-piridil-N-fenilnitrona 60 mM e, sobre o mesmo, foi incidida luz ultravioleta por um período de 5 minutos. Foi possível observar formação de um filme amarelo alaranjado sobre a superfície deste eletrodo. O comportamento eletroquímico deste filme foi estudado por voltametria cíclica (figura 13). A resposta eletroquímica deste polímero é muito similar ao obtido via eletropolimerização exibido na figura 11B. Observa-se dois processos irreversíveis em $E_{pc} = -0,68 \text{ V}$ e $E_{pa} = 1,2 \text{ V}$, a maior intensidade de corrente é explicada em função da maior área superficial do eletrodo de FTO, além da maior quantidade de material adsorvido neste eletrodo, isto devido a evaporação do solvente durante o processo de polimerização iniciado por luz UV. Além destes dois processos observa-se uma onda com baixa corrente em $E_{pc} = -1,2 \text{ V}$ atribuído as espécies de α -2-piridil-N-fenilnitrona que não sofreram processo de polimerização e ficaram adsorvidas no filme. Com os resultados até aqui é possível afirmar que a estrutura do polímero tanto obtido por eletroquímica como por fotoquímica devem apresentar grande similaridade.

Figura 9: Voltamograma cíclico de poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona obtido por irradiação com luz UV de uma solução de 60 mM de α -2-piridil-N-fenilnitrona em eletrodo de trabalho FTO. Solução eletrólito de Na_2SO_4 300 mM, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ com potencial de -1,5 a 1,3 V.

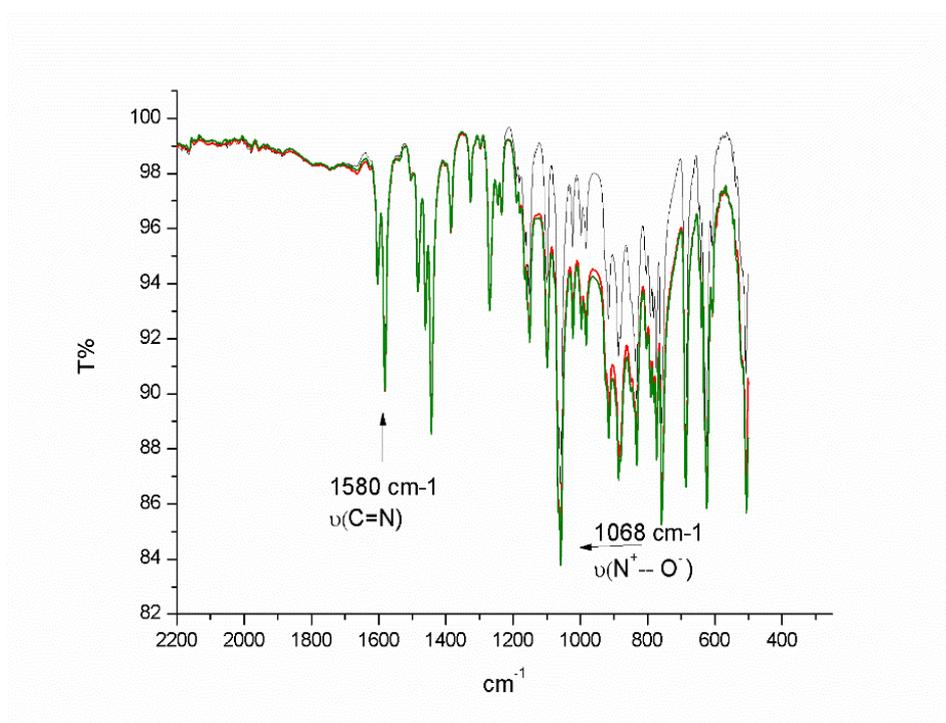


Fonte: o autor

4.3 Estrutura e espectro eletrônico da α -2-piridil-N-fenilnitrona

Com a formação de polímero partindo de diferentes técnicas, se fez necessário entender a estruturação da molécula em diferentes substratos. Com base nos dados de espectroscopia infravermelho dos filmes obtidos em FTO, que podem ser vistos na figura 10. independentemente do método utilizado em sua obtenção, nota-se claramente que as bandas relativas ao estiramento do grupo funcional nitrona (1580 e 1068 cm^{-1}) não foi suprimido quando submetido aos processos de transformação. O que é surpreendente, visto que se observou uma significativa alteração da coloração dos dois polímeros de incolor por voltametria cíclica e alaranjada por fotoquímica.

Figura 10: Espectros FTIR da α -2-piridil-N-fenilnitrona e dos filmes depositados no eletrodo de FTO por voltametria e por UV. A expansão do espectro de FTIR destaca a região dos estiramentos das ligações características do grupo funcional nitrona. A linha verde é o filme obtido via irradiação UV, linha vermelha via eletroquímica e linha preta a α -2-piridil-N-fenilnitrona pura.

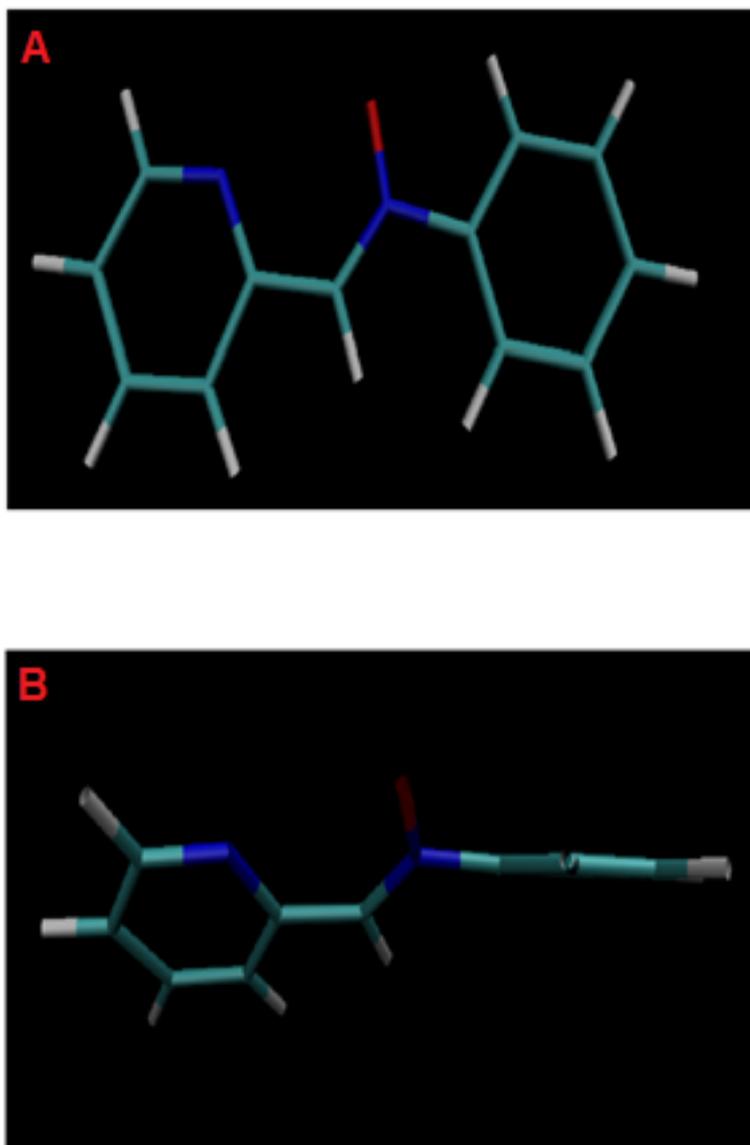


Fonte: o autor

Considerando que nos dois filmes não é observado o desaparecimento das bandas no infravermelho relativas ao grupo nitrona, é proposto que esse sítio foi preservado no processo de polimerização, através da formação de ligações C-C nos carbonos 5 e 5' dos anéis laterais. Esses sítios tem um desenvolvimento de OM adequado para acomodar o elétron desemparelhado. Como a nitrona foi preservada, ficaria difícil fazer ligações cruzadas ente os polímeros, dessa maneira propõe-se então que esse filme tenha uma estrutura empacotada de fibras, agregadas por interações empilhamento π e dipolo-dipolo. De uma maneira geral, os resultados obtidos pela técnica de infravermelho corroboram com a proposta da formação de polímero. A diferença de coloração nos filmes preparados via voltametria e irradiação por UV pode ser explicada por conta da concentração de espécies no meio, no caso, todo o volume com concentração inicial de nitrona aplicado no FTO foi irradiado e formou polímero efetivamente. O crescimento de polímero por meio eletroquímico é um processo mais demorado e desta forma depositou-se menos material na superfície do eletrodo. O aumento do tamanho da cadeia, aumento do sistema π conjugado e a não degradação da conectividade entre os anéis, no caso o grupo nitrona, permite que o filme absorva comprimentos de onda de menor energia, isto é, energia na região do visível (cor amarela). Neste ponto é relevante mencionar que quando uma solução aquosa de α -2-piridil-N-fenilnitrona é estocada durante um período maior de 24 horas, observa-se a mudança de coloração da solução de incolor para amarelo e por fim, a solução apresenta coloração laranja, com precipitação de um sólido laranja. Até então não havia uma possível explicação para este fenômeno e o estudo eletroquímico lançou luz sobre está questão, portanto inferimos que a α -2-piridil-N-fenilnitrona não é estável em solução devido a tendência que esta espécie tem de formar radicais e polímeros via absorção de luz.

Com a preservação do esqueleto da nitrona no processo de polimerização, foi preciso entender os processos eletrônicos que guiavam essa nova estruturação e para isso, foram utilizados cálculos teóricos em que a estrutura da molécula foi otimizada por teoria do funcional de densidade (DFT), como pode ser visto na figura 11. É possível notar que a molécula não é totalmente planar, de forma que o anel piridínico encontra-se fora do plano do grupo nitrona e do anel fenílico, havendo um ângulo diedro entre o anel piridínico e a nitrona de $31,2^\circ$.

Figura 11: Geometria otimizada da molécula utilizando-se software Orca 4.0.1, B3LYP / 6-31G*, vista frontal (A) e vista no plano da fenila (B).

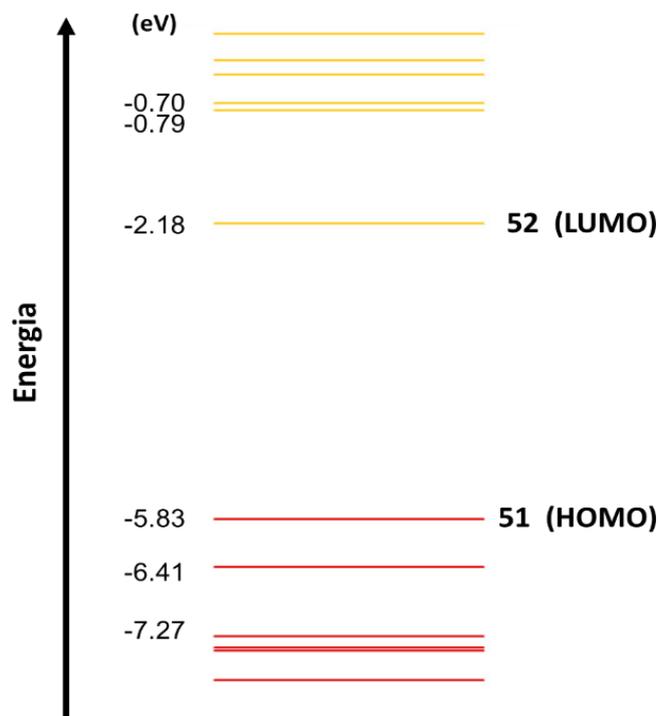


Fonte: o autor

Além da estrutura, foi calculado a energia dos orbitais moleculares (OM) desta espécie e na figura 12 é possível observar o diagrama de energia para o OM da α -2-piridil-N-fenilnitrona. Os valores de energia encontram-se no quadro 1.

Além disso, a densidade eletrônica dos orbitais HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia) são exibidos na figura 13.

Figura 12: Diagrama Energia dos orbitais moleculares de fronteira da α -2-piridil-N-fenilnitrona, utilizando o metodo DFT (B3LYP/6-31G*).

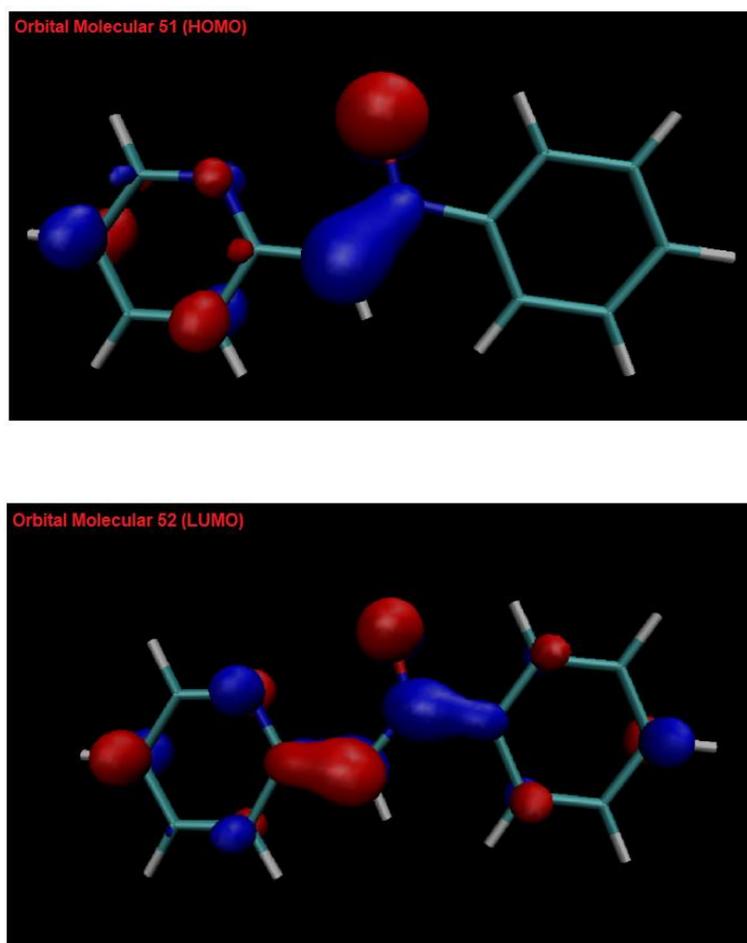


Fonte: o autor

Quadro 1: Energia dos orbitais moleculares de fronteira da α -2-piridil-N-fenilnitrona, utilizando o método DFT (B3LYP/6-31G*).

OM	E (eV)
56	-0.181
55	-0.354
54	-0.703
53	-0.798
52 (LUMO)	-2.188
51 (HOMO)	-5.833
50	- 6.415
49	-7.275
48	-7.414
47	-7.447

Figura 13: Orbitais HOMO e LUMO da molécula, obtidos pelo software Orca 4.0.1, B3LYP / 6-31G*.

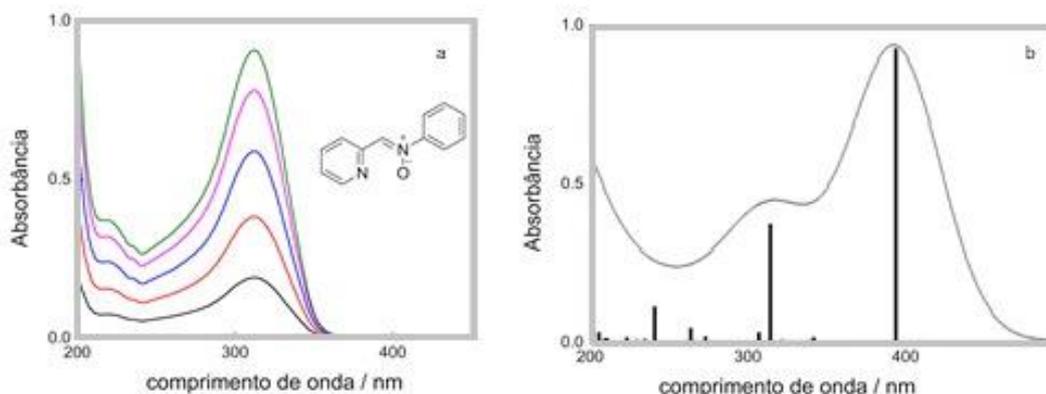


Fonte: o autor

Como pode ser observado na figura 13, o orbital HOMO é centrado no grupo nitrona, com maior contribuição do fragmento (-C=N⁺-) deste grupo. É possível observar também uma contribuição significativa do átomo de oxigênio neste orbital.^[22] Nota-se também uma pequena contribuição do anel piridínico, e por fim, o anel fenílico não apresenta contribuição neste orbital. Em contrapartida, o LUMO desta molécula encontra-se deslocalizado sobre toda estrutura, com a maior contribuição no grupo nitrona, nos fragmentos (C_{piridina}-CH_{nitrona}) e (+N-C_{fenila}) e nota-se também uma contribuição significativa dos anéis piridínico e fenílico.

Com as energias dos OM's foi possível calcular o espectro de absorção eletrônica desta molécula, que é mostrada na figura 14 juntamente com o espectro experimental.

Figura 14: Espectro de absorção eletrônico em água (a) e calculado (b) para α -2-piridil-N-fenilnitrona. O espectro TD-DFT foi calculado empregando o software Orca 4.0.1, B3LYP / 6-31G*.



Fonte: o autor

No espectro experimental, figura 14a, nota-se uma banda de absorção alargada com máximo de absorção em 316 nm, com um ombro ao redor de 265 nm. Estas transições são assinadas como do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. O espectro teórico está de acordo com o observado experimentalmente, apresentando o máximo de absorção em 315 nm, vide figura 14b. Neste comprimento de onda a absorção eletrônica envolve uma transição entre o OM 51 (HOMO) \rightarrow OM 52 (LUMO), as contribuições do OM nas principais transições eletrônicas estão compiladas no quadro 2. Quando ocorre a excitação eletrônica desta molécula, a densidade eletrônica no HOMO localizado no grupo nitrona é redistribuída ao redor da molécula e uma boa parte fica com o próprio grupo nitrona (LUMO), entretanto não podemos desconsiderar a contribuição da densidade eletrônica sob os anéis piridínicos e fenílico. A transição em 268 nm além dos OM HOMO e LUMO envolve a participação do OM 49 e 54 (não mostrados aqui), entretanto novamente, a maior contribuição nesta transição envolve a população do orbital LUMO que possui caráter antiligante. De uma forma geral, a excitação eletrônica desta espécie resulta na distribuição de densidade eletrônica no grupo nitrona bem como nos anéis laterais, e este efeito impacta drasticamente na reatividade desta molécula como será exposto em seguida.

Quadro 2: Transições eletrônicas para α -2-piridil-N-fenilnitrona.

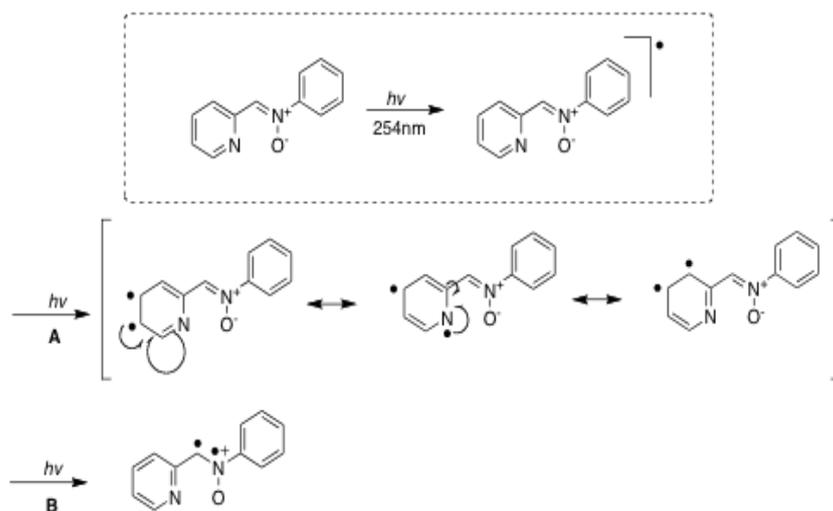
<i>nm</i>	<i>eV</i>	<i>Atribuição (apenas contribuições acima de 10%)</i>
315	3,934	OM 51(HOMO) → OM 52(LUMO) (84%)
268	4,629	OM 49 (HOMO-2) → OM 52(LUMO) (45%) OM 51(HOMO) → OM 54(LUMO+2) (37%)

4.4 Mecanismo para formação de filme

As duas técnicas empregadas para obtenção do polímero, via eletroquímica ou fotoquímica, relacionam-se diretamente com LUMO da molécula. A molécula no estado fundamental apresenta a configuração eletrônica (HOMO)² e (LUMO)⁰, isto é, há um par de elétrons ocupando o HOMO e o LUMO encontra-se vazio. Na excitação eletrônica ocorre a promoção de um elétron e há a formação da configuração (HOMO)¹ e (LUMO)¹, levando a formação de um nitróxido sem carga (aduto radicalar representado na figura 15). Os elétrons desemparelhados podem se deslocar pelo sistema conjugado.

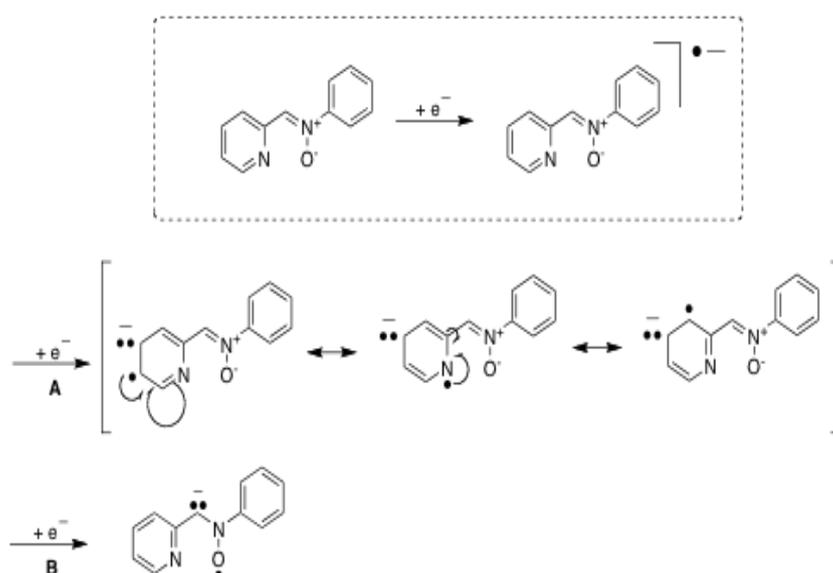
Na redução da espécie via eletroquímica (Figura 16), o HOMO está preenchido e o elétron vindo do eletrodo será alocado no orbital LUMO. Dessa maneira a configuração eletrônica final da molécula será (HOMO)² e (LUMO)¹. A captura de um elétron pela nitrona leva a formação de um nitróxido com carga negativa, representada como um híbrido de ressonância (Figura 16). Da mesma maneira que ocorre com o aduto sem carga, o elétron desemparelhado do nitróxido com carga pode ser deslocado pelo sistema conjugado (Figura 16A e 16B).

Figura 15: Representação gráfica da formação do aduto radicalar a partir da fotoexcitação da α -2-piridil-N-fenilnitrona, evidenciando 2 dos 3 sítios possíveis de acomodação do elétron, A) anel piridínico com suas estruturas de ressonância e B) grupo funcional nitrona. Deve-se notar que o terceiro sítio, omitido nessa figura, é o anel fenílico, cujas estruturas de ressonância são análogas ao caminho A.



Fonte: o autor

Figura 16: Formação do ânion radicalar a partir da redução da α -2-piridil-N-fenilnitrona, evidenciando 2 dos 3 sítios possíveis de acomodação do elétron, A) anel piridínico com suas estruturas de ressonância e B) grupo funcional nitrona. Deve-se notar que o terceiro sítio, omitido nessa figura, é o anel fenílico, cujas estruturas de ressonância são análogas ao caminho A.

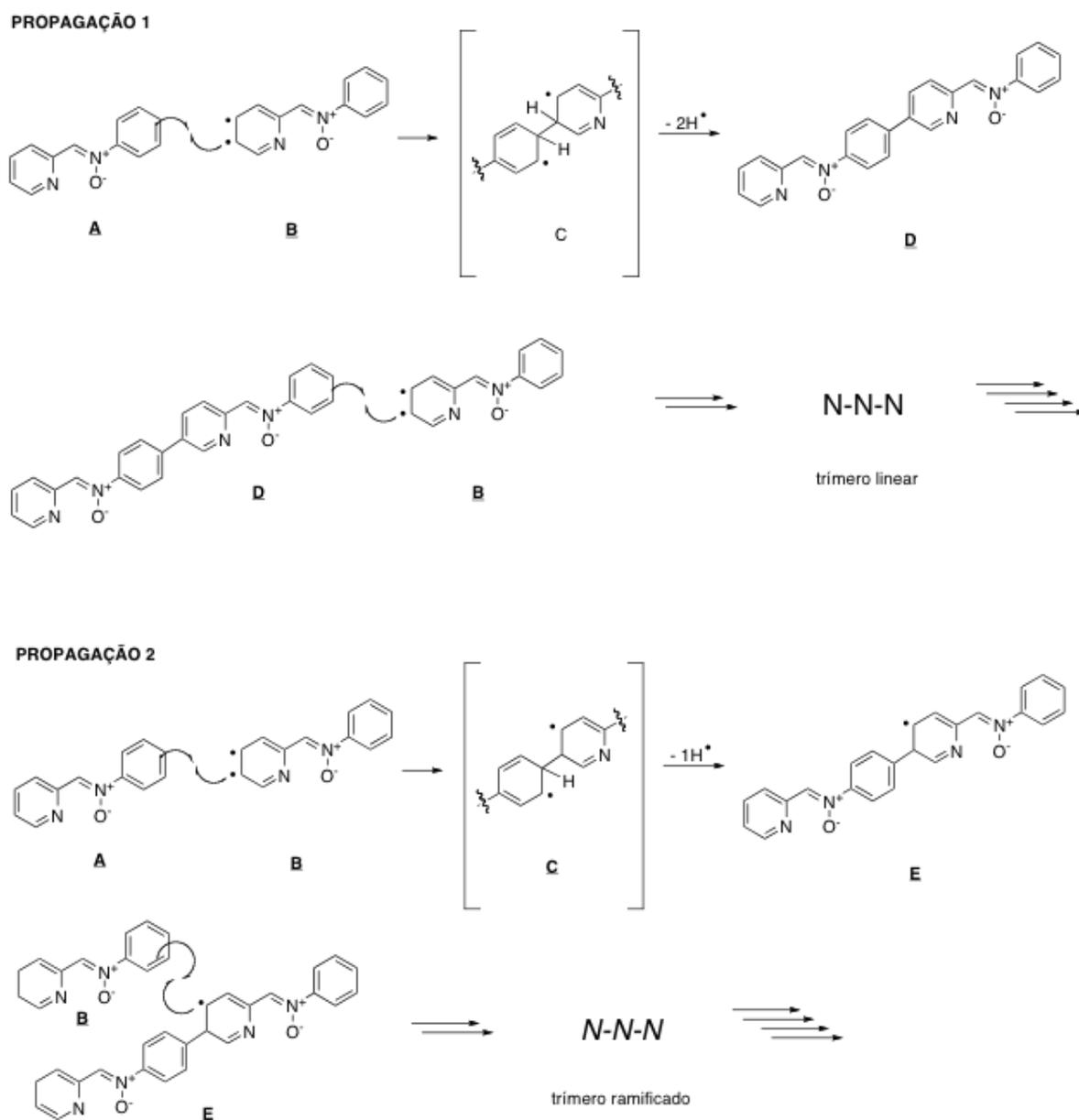


Fonte: o autor

No caso da α -2-piridil-N-fenilnitrona, foi visto que a formação do filme só ocorre na etapa catódica, isto é, quando era adicionado um elétron no sistema conjugado, levando à formação do ânion radicalar. Utilizando os cálculos teóricos como referencial e considerando que o LUMO (OM 52, quadro 1) é o responsável pela recepção desse elétron, haverá uma maior probabilidade de localizar o elétron desemparelhado nos carbonos *orto* e *para* e no grupo funcional nitrona, visto que há um desenvolvimento significativo do OM 52 nesses átomos. Esses dados corroboram com o fluxo de elétrons proposto nas estruturas de ressonância dos adutos radicalares (Figura 15 e 16). Com a aproximação de que o estado excitado obtido por absorção de luz UV também apresenta certo caráter radical, novamente a densidade eletrônica estaria distribuída ao redor da molécula com contribuição significativa nos carbonos nas posições *orto* e *para* dos anéis aromáticos. Podemos aproximar as excitações eletrônicas bem como a redução da espécie α -2-piridil-N-fenilnitrona com a formação de radicais como representados nas Figuras 15 e 16.

É proposto nesse trabalho, baseando-se nos dados experimentais, um mecanismo de polimerização que explique a formação do filme observado nos processos de transformação supra discutidos (Figura 16). Após a formação do aduto radicalar **B** (Etapa de iniciação da reação de polimerização), inicia-se a etapa de propagação (Figura 16), podendo esta seguir por dois caminhos. No caminho denominado propagação 1 (Figura 17), **B** reage com uma α -2-piridil-N-fenilnitrona **A**, produzindo uma espécie dimérica **D**, passando pela abstração homolítica de dois hidrogênios do intermediário **C**. A retirada de 2 H* reestabelece a aromaticidade dos anéis e a conjugação do sistema, formando um produto extremamente estável. O ataque de um novo aduto radicalar **B**, propaga o processo, levando à polímeros de cadeias cada vez mais longas. Dependendo das condições reacionais, existe a possibilidade da propagação seguir por outro caminho, denominado propagação 2 (Figura 17). A diferença dos dois caminhos é que naquele que em que há a abstração de apenas um H*, o polímero formado seria menos linear. A falta de ordenação e o aumento do impedimento estérico dificultaria o crescimento da cadeia polimérica. Acreditamos que os dois processos podem acontecer, formando cadeias lineares e ramificadas. Só uma análise mais aprofundada do filme gerado poderá indicar o favorecimento de um ou outro caminho.

Figura 17: Propostas das etapas de propagação do mecanismo de polimerização da α -2-piridil-N-fenilnitrona **A**.



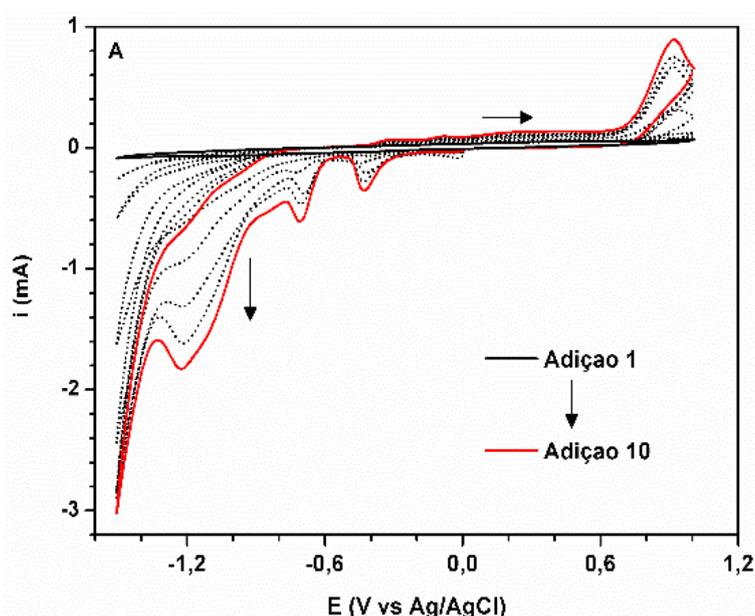
Fonte: o autor

4.5 Sensoriamento eletroquímico de íons Cu^{2+}

O filme da espécie poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona foi utilizado no sensoriamento eletroquímico de íons Cu^{2+} uma vez que a molécula de α -2-piridil-N-fenilnitrona em solução apresentou boa seletividade a este íon.^[17] A figura 18A mostra a resposta do

filme de poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona a adições de Cu^{2+} , a linha cheia em preto é o voltamograma do filme sem a presença de cobre, as linhas pontilhadas representam a variação de concentração de Cu^{2+} de 0,06 a 0,60 mM. Além dos processos eletrônicos da poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona, é possível observar novos processos redox em -0,71 V e -0,43 V, possivelmente a coordenação de íons cobre aos grupos nitrona e ao anel piridínico do polímero. Quando comparamos o voltamograma de uma solução de Cu^{2+} 0,60 mM na presença e ausência do filme de poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona (Figura 18B) nota-se que a onda na região de -1,2 V não é adequada para monitoramento deste íon, uma vez que o próprio íon apresenta sinal nesta região. Por outro lado, íons cobre livres não apresentam resposta eletroquímica em -0,71 V, assim este potencial foi escolhido para a análise. Para estimar a resposta do filme às adições do metal, traçou-se uma curva corrente versus concentração de cobre, vista na figura 19, no potencial constante de $E_{pc} = -0,71$ V. Verificou-se perfil linear com $R^2 = 0,924$, que indica que o eletrodo modificado pode atuar no sensoriamento desta espécie neste potencial.

Figura 18: (A) Voltamograma cíclico de cada adição de 100 μL de Cu^{2+} 6 mM à solução eletrólito em célula eletrolítica composta por eletrodo quimicamente modificado por filme formado pela molécula, com concentração final de cobre em solução de 0,06 mM (adição 1) até 0,6 mM (adição 10). (B) perfil da última adição de cobre (adição 10), comparado ao perfil de uma solução contendo apenas cobre 0,6 mM após lavagem do eletrodo e remoção do filme do mesmo.



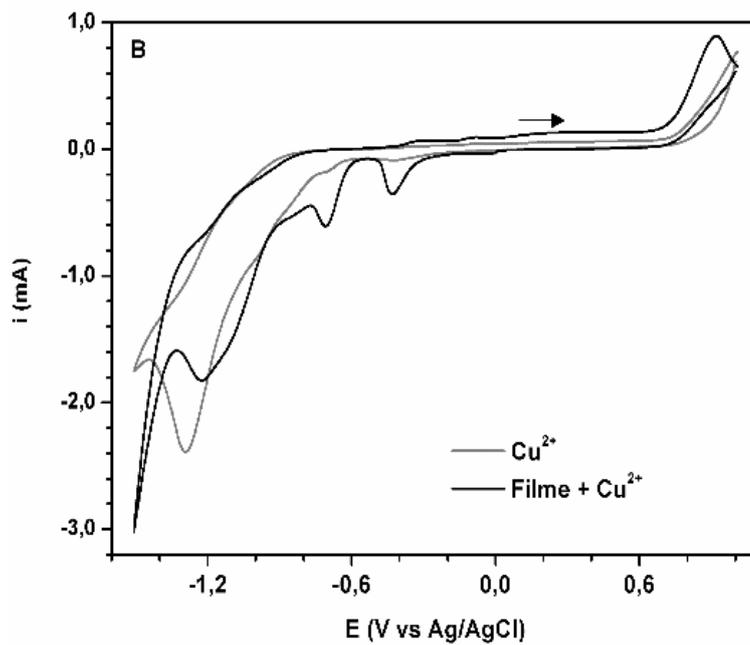
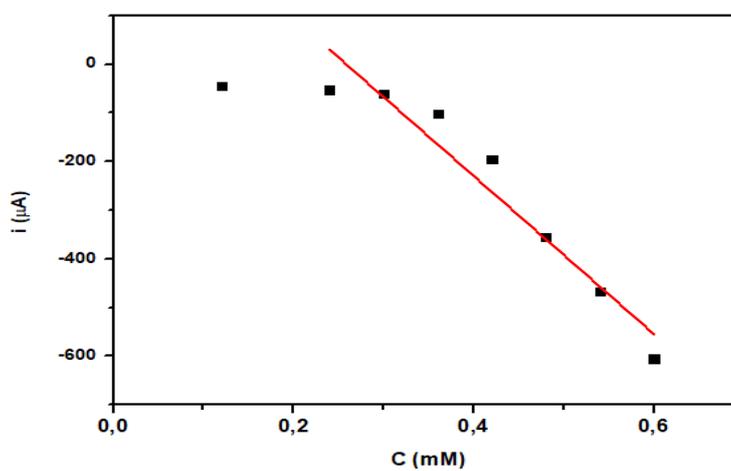


Figura 19: Gráfico da corrente, com potencial constante em $-0,707$ V, gerada pelo filme conforme se aumentava a concentração (C/mM) de cobre em solução de 0 a $0,6$ mM, partindo de 10 mL de Na_2SO_4 300 mM.



5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível relacionar a reatividade da α -2-piridil-N-fenilnitrona com sua estrutura física e eletrônica. Os cálculos teóricos puderam evidenciar que o estado excitado desta molécula, seu LUMO, encontra-se deslocalizado na molécula com contribuição dos anéis periféricos. Estes sítios de densidade eletrônica apresentam a maior probabilidade de formação de novas ligações e a partir deles foi possível prever como se comportaria a molécula quando submetida à redução eletroquímica ou excitação por luz UV.

Verificou-se formação de filme sobre a superfície dos eletrodos de carbono vítreo e FTO quando estes foram inseridos em célula eletroquímica com a solução da molécula, sendo que no primeiro, por voltametria cíclica, houve formação de um filme mais estável e com maior adsorção da espécie α -2-piridil-N-fenilnitrona por interações de empilhamento π e dipolo-dipolo. Os resultados do filme formado no FTO por UV demonstraram grande similaridade ao filme formado por voltametria e o estudo de FTIR mostrou que não houve alteração no esqueleto da molécula quando ocorreu a polimerização.

O mecanismo de polimerização ocorre quando há a adição de um elétron, que vai popular o orbital LUMO com a consequente formação de ânions radicalares nos anéis piridínico ou fenílico. Este é o processo inicial para a polimerização.

O filme de poli- α -2-piridil-N-fenilnitrona apresentou repostar eletroquímica na região de -0,71 V linear em função da concentração de Cu^{2+} na faixa de 0,06 a 0,60 mM, de modo que este tipo de polímero poderá ser utilizado em sensoriamento eletroquímico.

REFERÊNCIAS

- (1) Zhang, F; Duan, X-F *Organic Lett.* 2011, 13, 6102-6103.
- (2) Duric, S.; Tzuschuckc, C. C. *Organic Lett.* 2011, 13, 2310-2313.
- (3) Duric, S. Sypaseuth, S. H. Stevensson, E.; Tzuschuckc, C. C. *Chem Eur. J.* 2012, 18, 437-4411.
- (4) Kodama, K; Kobayashi, A.; Hirose, H. *Tetrahedron Lett.* 2013, 54, 5514-5517.
- (5) Bortoloni, O.; Mulani, I.; deNiro, A.; Maiuolo, L.; Nardini, M.; Russo, B.; Aunet, S. *Tetrahedron* 2011, 67, 5635, 5641.
- (6) Selim, K. B.; Laurent, M. Y.; Lhoste, J.; Py, S.; Dujardin, G. *J. Org. Chem.* 2014, 79, 3414-3426.
- (7) Gutierrez, M. R.; Perez, P.; Domingo, L. P. *RSC Adv.* 2015, 5, 58464-58477.
- (8) Gruber, N.; Piehl, L. L.; Rubin, E.; Diaz, J. E.; Garcia, M. B.; Stipa, P.; Orelli, L. R. *RSC Adv.* 2015, 5, 2724-2731.
- (9) Zhang, Z.; Zhang¹, G.; Sun¹, Y.; Szeto, S. S. W.; Law, H. C. H.; Quan, Q.; Li, G.; Yu, P.; Sho, E.; Siu, M. K. W.; Lee, S. M. Y.; Chu, I. K.; Wang, Y. *Sci. Rep.* 2016, 6, 37148.
- (10) Fontmorin, T. M.; Castillo, R. C. B.; Tang, W. Z.; Sillanpaa, M. *Water Res.* 2016, 99, 24-32.
- (11) Halliwell B, Gutteridge JMC, *Free Radicals in Biology and Medicine*. 1999 3rd edition, Oxford UnivPress.
- (12) Sivasubramanian, S.; Manisankar, P.; Palaniandavar M.; Arumugam, N. *Trans. Metal Chem.* 1982, 7, 346-349

- (13) Villamena, F. A.; Dickman, M. H.; DeLanson R. C. *Inorg. Chem.* 1998, 37, 1446-1453.
- (14) Raspertova, I. V.; Duroschuk, R. O.; Komenko, D. M.; Lampeka, A. D. *J. Coord. Chem* 2017, 16, 2888-2899.
- (15) Poitras, A. M.; Bogart, J. A.; Cole, B. E.; Carroll, P. J.; Schelter, E. J.; Graves, C. R. *Inorg. Chem.* 2015, 54, 10901–10908
- (16) Fard, M. A.; Behnina, A.; Puddephatt, R. J. *Dalton Trans* 2017, 46, 3579-3587
- (17) Carneiro, M. L. e Keppler, A. F.; SÍNTESE DE NOVOS DERIVADOS DE α -ARIL-N-ARIL NITRONAS E APLICAÇÃO COMO SENSOR DE ÍONS METÁLICOS EM MEIO 100% AQUOSO, TCC UFABC/Química 2018.
- (18) Murray, R. W. *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1984; Vol. 13, pp 191.
- (19) Pereira, A. C.; Santos, A. d.S.; Kubota, L. T. *Química Nova* **2002**, 25, 1012-1021
- (20) Sousa, M. d.F. B. *Química Nova* **1997**, 20, 191-195
- (21) Murray, R. W.; Ewing, A. G.; Durst, R. A. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 379A.
- (22) Sindhuja Sen, Yasaswini Oruganti, and Anjan Chattopadhyay; *J. Phys. Chem. A* 2019, 123, 163–170
- (23) Marie Rosselin, Fanny Choteau, Kamal Zéamari, Kevin M. Nash, Amlan Das, Robert Lauricella, Elisabeth Lojou, Béatrice Tuccio, Frederick A. Villamena, Grégory Durand
- (24) T. A. Matias, A. L. A. Parussulo, P. A. Benavides, R. R. Guimarães, A. H. B. Dourado, M. Nakamura, S. I. C. de Torresi, M. Bertotti, K. Araki, *Electrochim. Acta*, 2018, 283, 18–26)
- (25) K. Reybier et al. / *Bioelectrochemistry* 88 (2012) 57–64