



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA
DEPARTAMENTO DE PROJETOS E PESQUISA**

**PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
PIBIC/CNPq – BIP/UFSC 2021/2022**

RELATÓRIO FINAL

EDITAL 2021/2022

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRECURSORES
DERIVADOS DA LAUSONA**

ALUNO: Joice Cardoso Florencio e Volnei Fontana Junior

ORIENTADOR: Prof. Dr. Bruno Szpoganicz

Florianópolis
JULHO DE 2022

RESUMO

O Presente relatório tem por objetivo apresentar as atividades realizadas pelo discente referente à sua atividade como bolsista no período de 2021 a 2022 no Laboratório de Equilíbrios Químicos – LABEQ, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

São apresentados, como objetivos da atividade de IC, a síntese dos precursores derivados da lausona (lausonato de potássio e epóxido-lausonato), a caracterização dos mesmos, através de espectroscopia IV e RMN ^1H e as titulações potenciométricas, preparo de soluções e cálculos das constantes de equilíbrio e das curvas de distribuição das espécies em solução aquosa.

1. MATERIAL E MÉTODOS

1.1 – Materiais

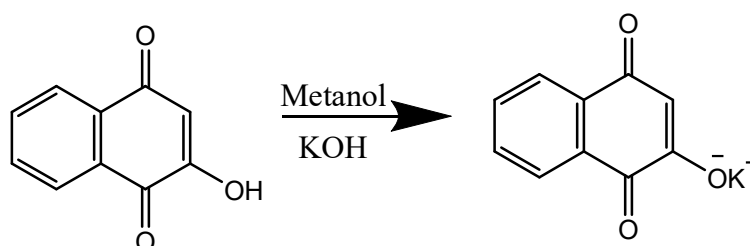
Os reagentes e solventes necessários utilizados para a síntese dos precursores lausonato de potássio (LAUP) e epóxido-lausonato (ELAU) foram obtidos comercialmente: metanol (CH_3OH), hidróxido de potássio (KOH), lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e epicloridrina ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$).

1.2 Síntese dos Precursores

1.2.1 Lausonato de potássio

O precursor lausonato (Figura 1) de potássio foi sintetizado a partir da reação de hidróxido de potássio (KOH) adicionado gota a gota à lausona em solução de metanol, em relação estequiométrica 1:1. A mistura foi submetida à agitação e a uma temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$, durante um intervalo de tempo de 30 minutos, conforme metodologia já descrita na literatura (KATHAWATE et al., 2014). A reação produziu um precipitado, sendo posteriormente filtrado a vácuo, seco em pressão reduzida e caracterizado.

Figura 1. Reação de síntese do precursor lausonato de potássio.



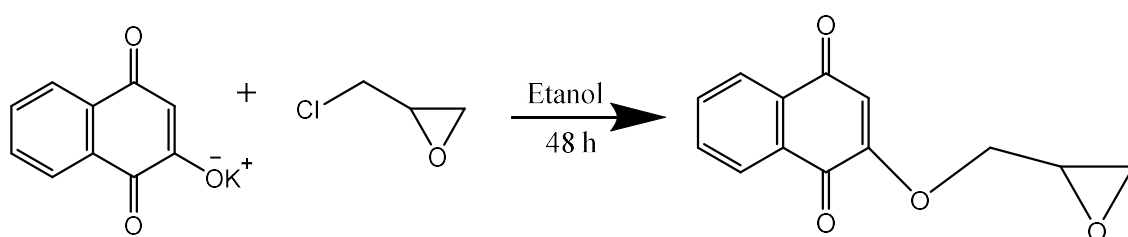
Fonte: Autor, 2022.

1.2.2 Epóxido-lausonato

O procedimento de síntese foi realizado pela reação de uma solução etanólica do precursor lausonato de potássio com epicloridrina (Figura 2), em

proporção estequiométrica 1:1 sob lenta adição, sendo realizado o procedimento via adaptação da metodologia de síntese descrita na literatura para ligantes semelhantes (FERNANDES et al., 2015). O desenvolvimento da reação foi acompanhado com auxílio de TLC (thin layer chromatography). Posteriormente, o produto foi rotaevaporado, dissolvido em água e purificado por extração líquido-líquido com acetato de etila. Na purificação final o epóxido-lausonato foi recristalizado em acetona, seco sob pressão reduzida e caracterizado.

Figura 2. Reação de síntese do precursor ELAU.



Fonte: Autor, 2022.

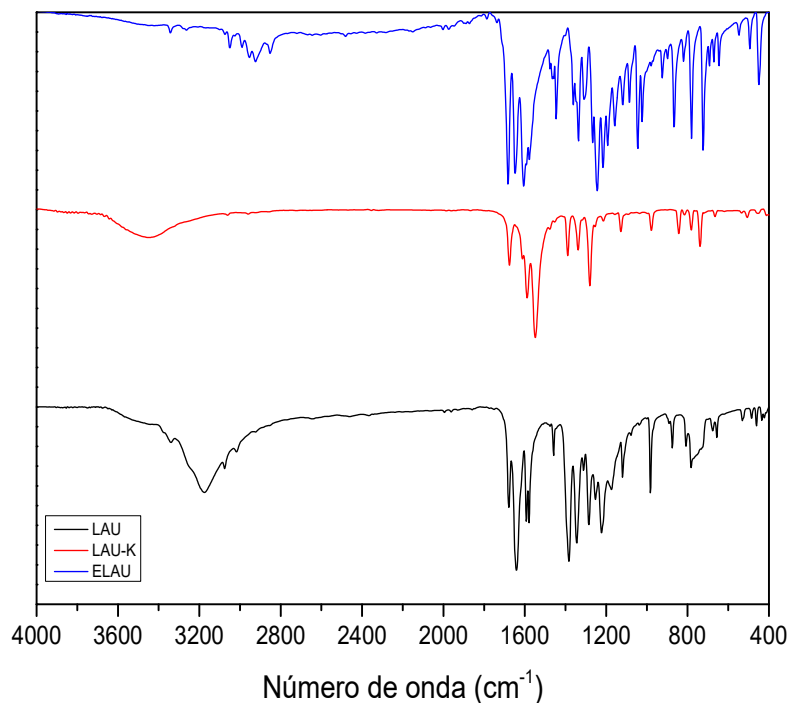
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A lausona, assim como os precursores lausonato de potássio e epóxido-lausonato foram submetidos à análise por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia RMN ^1H , para devida caracterização.

2.1 – Dados obtidos por espectroscopia na região do infravermelho

Na Figura 3, estão apresentados os resultados das análises de infravermelho para a lausona, lausonato de potássio e epóxido-lausonato.

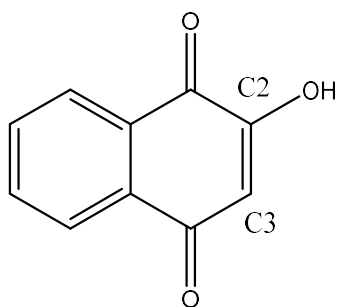
Figura 3. Espectro na região do infravermelho dos ligantes lausona (LAU), lausonato de potássio (LAU-K) e epóxido-lausonato (ELAU).



Fonte: Autor, 2022.

Para a molécula de lausona (LAU), foi detectado um sinal para o número de onda em 3169 cm^{-1} , estando relacionado ao grupo OH (hidroxila) fenólico, dois sinais relacionados ao grupo carbonila (C=O), o primeiro para o número de onda em 1680 cm^{-1} , sendo pertinente à ligação C=O (C4), o segundo sinal em 1641 cm^{-1} , relacionado à ligação C=O (C1). Foram também identificados os sinais para ligação C=C, um sinal em 1578 cm^{-1} (C=C do anel aromático) e um sinal em 1594 cm^{-1} , correspondendo à ligação C=C do anel quinóide (Figura 4).

Figura 4. Ligações C=C do anel quinóide da lausona (C2 e C3).



Fonte: Autor, 2022.

Quanto ao lausonato de potássio (LAU-K), foi identificada a ausência de sinal relacionado ao grupo OH fenólico, dois sinais relacionados ao grupo funcional C=O, o primeiro em 1551 cm⁻¹ (C1=O) e o segundo em 1545 cm⁻¹ (C4=O). Foram também identificados os sinais C=C em 1584 e 1592, sendo relacionados ao C=C aromático e C=C quinoide, respectivamente.

No caso do epóxido-lausonato (ELAU), também há a ausência do grupo OH fenólico, e foram também identificados os sinais do grupo C=O, um sinal em 1684 cm⁻¹ (C4=O) e outro em 1648 cm⁻¹ (C1=O), o sinal identificado correspondente ao C-O-C (epóxido) em 1244 cm⁻¹, por último, identificação de sinal relacionado à ligação (C3-O-C11) em 1044 cm⁻¹.

Na Tabela 1, estão ilustradas, em detalhes, as bandas de estiramento e dobramento e seus respectivos números de onda.

Tabela 1. Números de onda (via espectroscopia da região do infravermelho) para a lausona, lausonato de potássio e epóxido-lausonato, de acordo com o tipo de ligação química e modo vibracional.

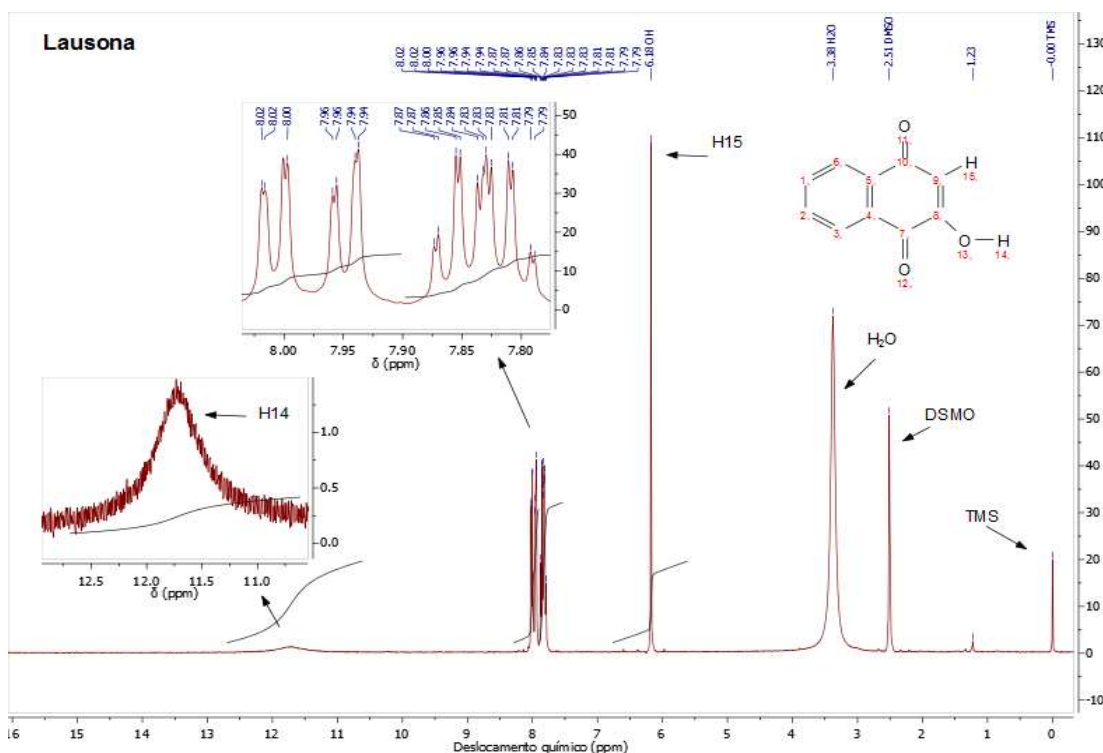
Atribuições	Lausona	Lausonato-K	Epóxido-Lausonato
$\nu(\text{O-H}_{\text{fenol}})$	3169	-	-
$\nu(\text{C4=O}_{\text{carbonila}})$	1680	1545	1684
$\nu(\text{C1=O}_{\text{carbonila}})$	1641	1551	1648
$\nu(\text{C=C}_{\text{anel quinoide}})$	1594	1592	1606
$\nu(\text{C=C}_{\text{aromático}})$	1578	1584	1581
$\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$	1227	1213	1216
$\nu(\text{C3-O-C11}_{\text{éster}})$	-	-	1044
$\nu(\text{C-O-C}_{\text{epóxido}})$	-	-	1244
$\delta(\text{C=C-O}_{\text{fenol}})$	1118	1128	1120
$\delta_{\text{fp}}(\text{C-C-H}_{\text{quinoide}})$	984	979	924
$\nu(\text{C-H}_{\text{quinoide}})$	877	845	867
$\delta_{\text{fp}}(\text{C=C-H}_{\text{aromático}})$	726	730	724
$\nu(\text{C11-H}_{\text{alifático}})$	-	-	2925
$\nu(\text{C-H}_{\text{epóxido}})$	-	-	820

Fonte: Autor, 2022.

2.2 – Dados obtidos por espectroscopia RMN ^1H da lausona e lausonato de potássio

Por meio de RMN de ^1H para a molécula de lausona (Figura 5), foram identificados deslocamentos químicos em $\delta = 6,18$ ppm e $\delta = 11,75$ ppm, ficando assim caracterizados o hidrogênio do anel naftênico (H15) e o hidrogênio fenólico (H14), respectivamente. Os deslocamentos químicos δ correspondentes ao intervalo entre 8,02 ppm, a 7,79 ppm estão relacionados aos hidrogênios do anel naftalênico.

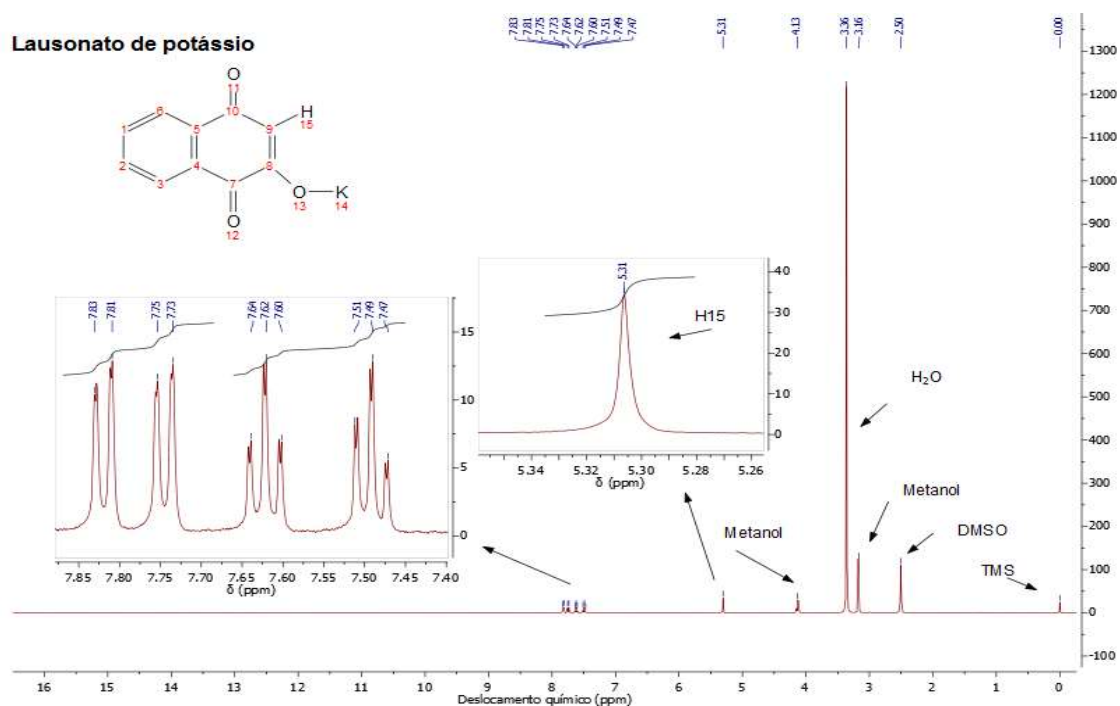
Figura 5. Espectroscopia RMN da lausona.



Fonte: Autor, 2022.

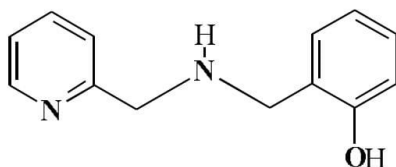
Para o lausonato de potássio (Figura 6), foi identificado o hidrogênio naftênico (H15) em $\delta = 5,31$ ppm e não foi identificado o hidrogênio fenólico (H14), concluindo-se que houve formação do sal orgânico (lausonato de potássio). Os sinais de deslocamento químico δ correspondentes ao intervalo entre 7,83 ppm a 7,47 ppm estão relacionados aos demais hidrogênios do anel naftalênico, ligeiramente deslocados em comparação à lausona.

Figura 6. Espectroscopia RMN do lausonato de potássio.



Fonte: Autor, 2022.

Os estudos dos equilíbrios de formação dos complexos metálicos em solução foram realizados por titulação potenciométrica e suas constantes termodinâmicas foram determinadas para a associação dos íons metálicos com o precursor HBPA, (2-hidroxibenzil-2-piridilmetil)amina (1). As soluções experimentais dos íons Cu(II), Ni(II), Co(II) e Zn(II) foram padronizadas por complexometria com EDTA, conforme descrito por (SCHWARZENBACH & FLASCHKA, 1969), utilizando indicadores apropriados para cada íon metálico: murexida para o íon Cu(II) e Ni(II), e erio T para o íon Zn(II).

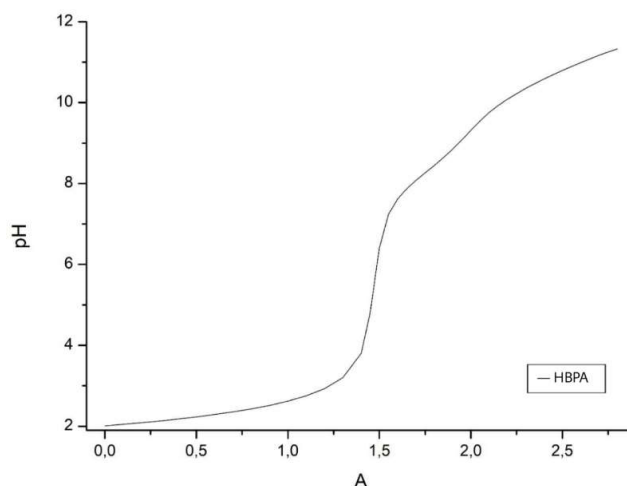


(1)

As titulações potenciométricas foram realizadas em um titulador Metrohm 832 equipado com um eletrodo combinado Ag/AgCl e uma bureta manual,

também da Metrohm. A titulação do composto HBPA aparece na Figura 7. Identifica-se três regiões tamponadas: uma próxima de pH 9,5; outra em 8,0 e uma outra próxima de 2,5. Os valores dos pKas foram determinados com a ajuda do programa BEST 7 e foram encontrados como sendo 9,48; 8,00 e 2,59.

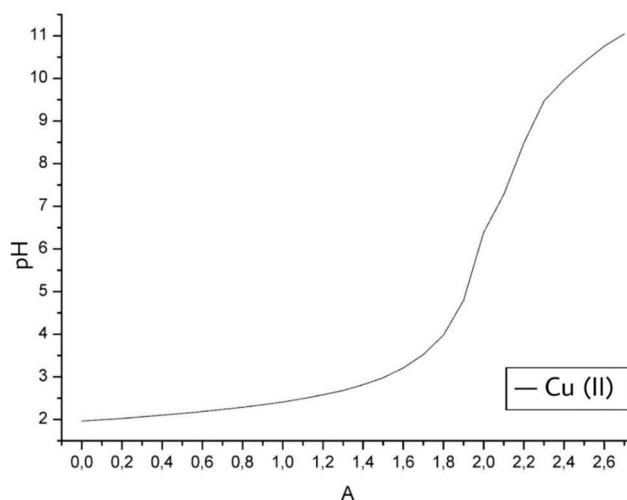
Figura 7. Curva de titulação do HBPA a 25,0 C e $\mu = 0,10$ (KCl 0,10 mol/L).



Fonte: Autor, 2022.

A Figura 8 mostra a curva de titulação do sistema HBPA-Cu(II). As constantes de formação dos complexos e a protonação foram calculadas com a ajuda do programa Best7. Elas aparecem na Tabela 2.

Figura 8. Curva de titulação do HBPA em presença do íon Cu(II) a 25,0 C e $\mu = 0,10$ (KCl 0,10 mol/L).



Fonte: Autor, 2022.

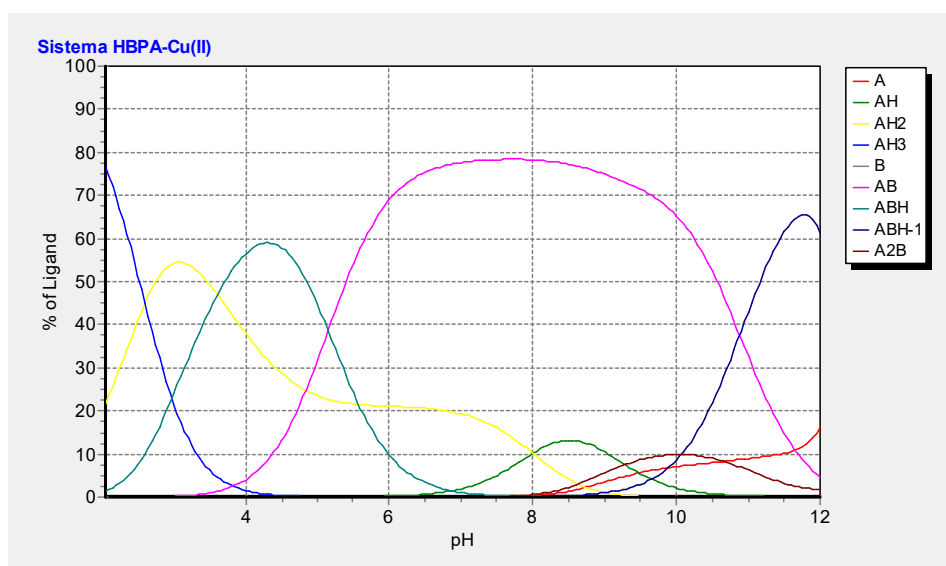
Tabela 2. Constantes de Equilíbrio das espécies detectadas nos sistemas HBPA-Cu(II), HBPA-Ni(II) e HBPA-Zn(II) medidas a 25,0 C e força iônica 0,10 mol/L (KCl).

Quociente	Cu(II), Log K	Ni(II)	Zn(II)
$[ML]/[M][L]$	13,94	9,55	7,79
$[MHL]/[ML][H]$	5,15	5,96	5,69
$[ML_2]/[ML][L]$	4,43	-	-
$[M(OH)L]/[ML][OH]$	10,88	-	-

Fonte: Autor, 2022.

Foram detectadas as espécies: ML, MHL, ML₂ e uma espécie hidróxida, M(OH)L. Essas constantes foram determinadas com a ajuda do programa BEST7, (MOTOKAITIS & MARTELL, 1982 ; MARTELL & MOTOKAITIS, 1992). E a hidrólise do íon Cu(II) foi considerada (BAES & MESMER, 1976). A distribuição dessas espécies em função do pH foi calculada com a ajuda do programa Species e aparece na Figura 9.

Figura 9. Distribuição das espécies do sistema HBPA-Cu(II) em função do pH, onde A, AH, AH₂ e AH₃ representam o o composto HBPA completamente desprotonado, monoprotonado, diprotonado e triprotonado. E AB, ABH e ABH₁ são o complexo ML, MHL e M(OH)L, respectivamente. A₂B representa a espécie ML₂.

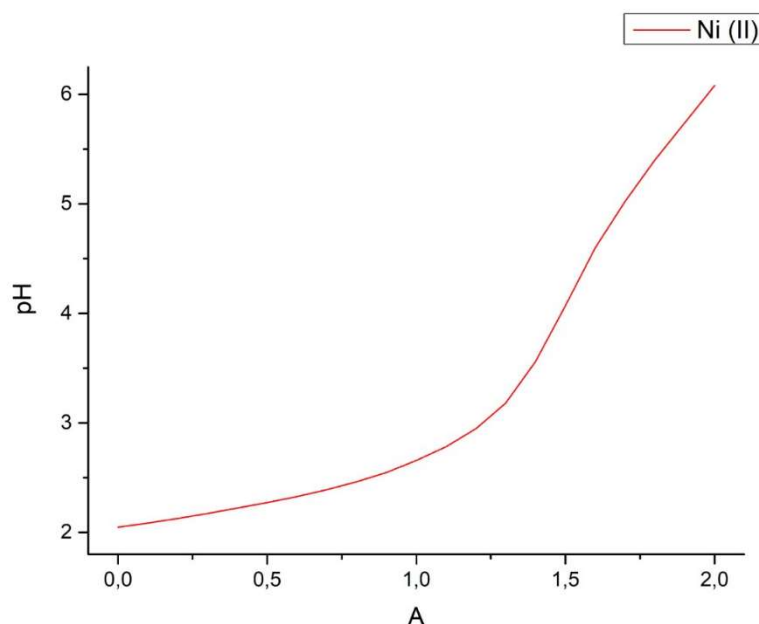


Fonte: Autor, 2022.

O complexo monoprotonado, MHL, atinge um máximo de 59 % de formação em pH = 4,3 e o complexo ML aparece em valores de pH acima de 4, atingindo um máximo em valores de pH 7,5. E a espécie hidróxida, M(OH)L, em valores maiores do que 10,9. A espécie ML₂ está só 10 % formada em pH 10.

A curva de titulação do HBPA em presença de Ni(II) aparece na Figura 10 e as constantes de formação dos complexos foram calculadas com a ajuda do programa Best7. Elas aparecem na Tabela 2.

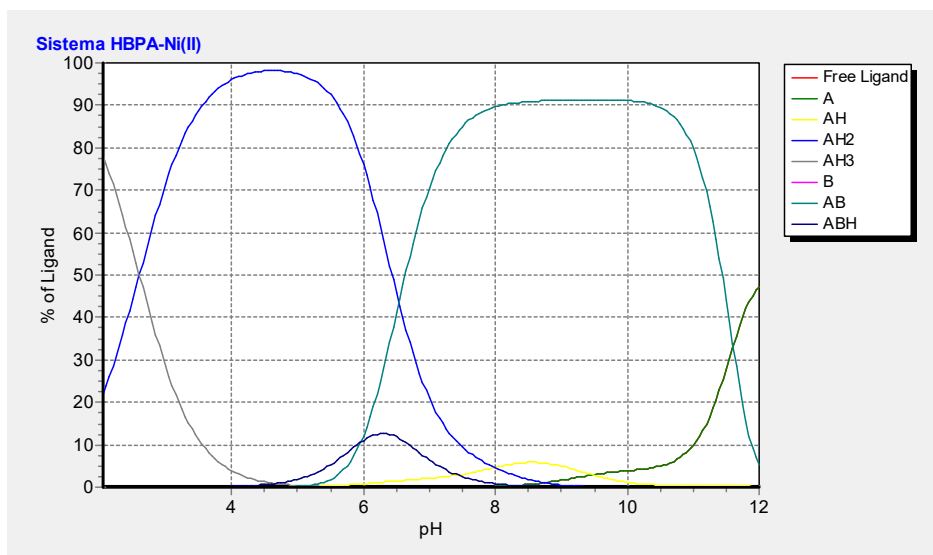
Figura 10. Curva de titulação do HBPA na presença do íon Ni(II) a 25,0 C e $\mu = 0,10$ (KCl 0,10 mol/L).



Fonte: Autor, 2022.

No sistema HBPA-Ni(II) foram detectadas as espécies ML e MHL, na faixa de pH analisada. Os valores das constantes de formação desses complexos estão na Tabela 2. As espécies ML₂ e a espécie hidróxida, M(OH)L, não puderam ser determinadas devido a formação de precipitados em valores de pH acima de 7,0. Os valores encontrados possibilitaram o cálculo da distribuição das espécies em função do pH para uma solução supersaturada (Figura 10).

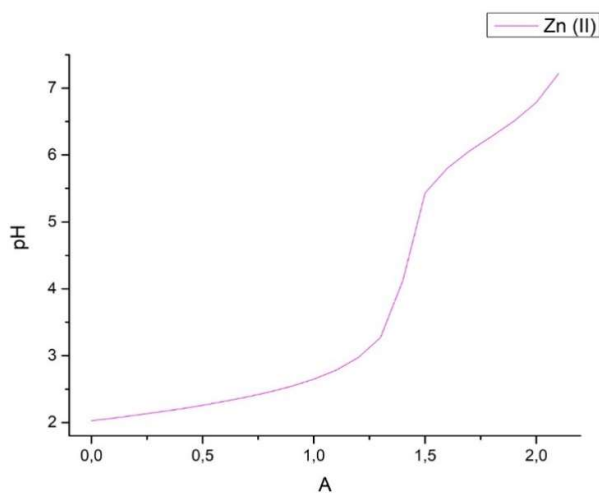
Figura 10. Distribuição das espécies do sistema HBPA-Ni(II) em função do pH, onde A, AH, AH₂ e AH₃ representam o o composto HBPA completamente desprotonado, monoprotonado, diprotonado e triprotonado. AB, ABH são o complexo ML e a espécie protonada, MHL.



Fonte: Autor, 2022.

A curva de titulação do HBPA em presença de Zn(II) aparece na Figura 11 e as constantes de formação dos complexos foram calculadas com a ajuda do programa Best7. Elas aparecem na Tabela 2.

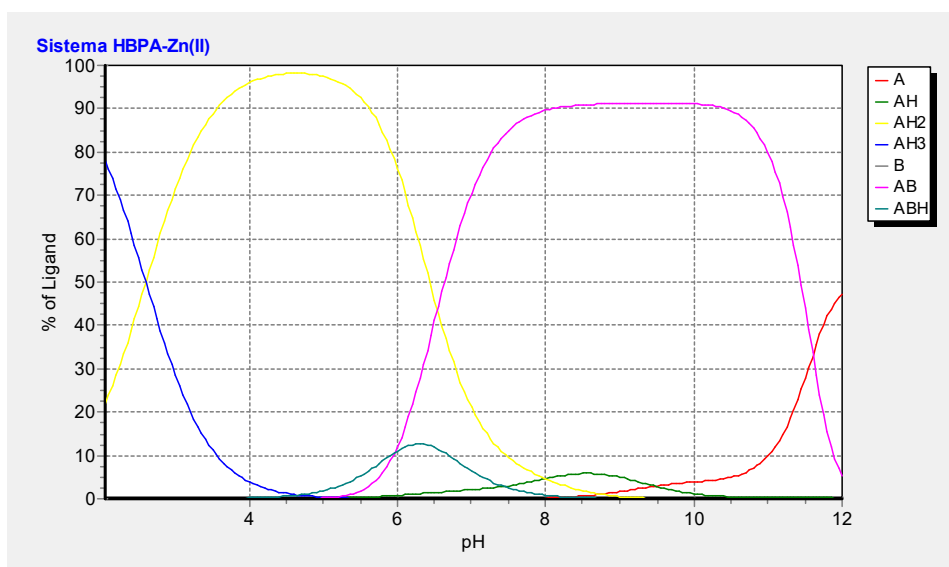
Figura 11. Curva de titulação do HBPA na presença do íon Zn(II) a 25,0 C e $\mu = 0,10$ (KCl).



Fonte: Autor, 2022.

No sistema HBPA-Zn(II) foram detectadas as espécies ML e MHL e os valores das constantes de formação desses complexos estão na Tabela 2. As espécies ML_2 e a espécie hidróxida, $M(OH)L$, não puderam ser determinadas devido a formação de precipitados em valores de pH acima de 7,0. Os valores encontrados possibilitaram o cálculo da distribuição das espécies em função do pH para uma solução supersaturada (Figura 12). A espécie ML predomina em valores de pH acima de 6,5 e a espécie protonada apresenta um máximo de formação em pH = 6,4.

Figura 12. Distribuição das espécies do sistema HBPA-Zn(II) em função do pH, onde A, AH, AH_2 e AH_3 representam o composto HBPA completamente desprotonado, monoprotonado, diprotonado e triprotonado. AB, ABH são o complexo ML e a espécie protonada, MHL.



Fonte: Autor, 2022.

5. CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização dos precursores, tanto por espectroscopia na região do infravermelho quanto por espectroscopia RMN de hidrogênio, foi indicada a formação dos produtos lausonato de potássio e epóxido-lausonato. A partir da síntese dos precursores, serão sintetizados e caracterizados os ligantes e complexos metálicos.

Por conta da pandemia, não foi possível realizar a caracterização do epóxido-lausonato via espectroscopia RMN de hidrogênio.

Os estudos dos equilíbrios envolvidos com o precursor HBPA mostrou a variedade de espécies em solução com o pH. Os estudos continuam para resolver o desafio da solubilidade e verificar a formação de complexos binucleares.

Do ponto de vista dos discentes que redigem este relatório, atividade de Iniciação Científica desenvolvida foi uma experiência bastante enriquecedora, onde conhecimentos adquiridos até então no curso de Química Bacharelado, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), puderam ser postos em prática, por exemplo, envolvendo conceitos das disciplinas de Química Orgânica, Química Inorgânica, e Análise Orgânica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

BAES, C. F.; MESMER, R. E.; **The Hydrolysis of Cations**. 1ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. p.489.

FERNANDES, C. et al.; Induction of Apoptosis in Leukemia Cell Lines by New Copper(II) Complexes Containing Naphthyl Groups Via Interaction with Death receptors. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v.153, 2015, p. 68-87.

KATHAWATE, L. et al.; Thermal and Spectral Properties of Alkali Metal Complexes of 2-hydroxy-1-4-naphthoquinone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 115, 2014, p. 2319-2330.

MARTELL, A.E.; MOTEKAITIS, R.J.; **Determination and use of stability constants**. 2^aed. New York: VCH Publishers, 1992. p. 1-212.

MOTEKAITIS, R.J.;& MARTELL, A.E.; BEST – A New program for rigorous Calculation of Equilibrium Parameters of Complex Multicomponent Systems. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 60, 1982, p. 2403-2409.

SCHWARZENBACH, G; FLASCHKA, H. **Complexometric titrations**. 5^aed. Great Britain: Methuen & CO LTD, 1969. 327p.