

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – PPGQB

DANIELLY STEPHANY CAVALCANTE SENA

**INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NAFTOQUINONAS FUNCIONALIZADAS
COM SELENOCIANATO**

MACEIÓ – AL
2025

DANIELLY STEPHANY CAVALCANTE SENA

**INVESTIGAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NAFTOQUINONAS FUNCIONALIZADAS
COM SELENOCIANATO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química e
Biotecnologia da Universidade Federal de
Alagoas, como requisito parcial para obtenção
do grau de Mestre em Ciências – Área de
Concentração: Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Vinicius Del Colle

Coorientadora: Profa. Dra. Thaissa Lúcio Silva

MACEIÓ – AL

2025

|

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária: Taciana Sousa dos Santos – CRB-4 – 2062

S474i Sena, Danielly Stephany Cavalcante.
 Investigação eletroquímica de naftoquinoas funcionalizadas com
 selenocianato / Danielly Stephany Cavalcante Sena. – 2025.
 76 f. : il. color.

Orientador: Vinícius Del Colle.
Coorientadora: Thaissa Lúcio Silva.
Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade
Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Programa de Pós-
Graduação em Química e Biotecnologia. Maceió, 2025.

Bibliografia: f. 67-73.
Anexos: f. 74-76.

1. Eletroquímica. 2. Naftoquinonas. 3. Voltametria cíclica. I. Título.

CDU: 544.6



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb@iqb.ufal.br

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Defesa de dissertação da mestrand **DANIELLY STEPHANY CAVALCANTE SENA** intitulada: “**Investigação Eletroquímica de Naftoquinonas Funcionalizadas com Selenocianato**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas no dia 24 de janeiro de 2025, às 14:30, por meio de videoconferência.

Maceió, 24 de janeiro de 2025.

Comissão Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **REGIANI MARIA LEOPOLDINA MARTINS SANDRINI**
Data: 24/01/2025 18:42:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. REGIANI MARIA LEOPOLDINA MARTINS SANDRINI, UFABC
Examinador(a) Externo(a) à Instituição

Documento assinado digitalmente
 **GUSTAVO BRAGA**
Data: 24/01/2025 18:28:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. GUSTAVO BRAGA, UFMA
Examinador(a) Externo(a) à Instituição

Documento assinado digitalmente
 **THAISSA LUCIO SILVA**
Data: 27/01/2025 21:12:18-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Examinador(a) Externo(a) ao Programa

Documento assinado digitalmente
 **JADRIANE DE ALMEIDA XAVIER**
Data: 25/01/2025 12:22:33-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. JADRIANE DE ALMEIDA XAVIER, UFAL
Examinador(a) Interno(a)

Documento assinado digitalmente
 **VINICIUS DEL COLLE**
Data: 28/01/2025 13:34:25-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. VINICIUS DEL COLLE, UFAL
Presidente

Ó profundidade da riqueza da sabedoria e do conhecimento de Deus!
Quão insondáveis são os seus juízos, e inescrutáveis os seus caminhos!
"Quem conheceu a mente do Senhor? Ou quem foi seu conselheiro?"
"Quem primeiro lhe deu, para que ele o recompense?"
Pois dele, por ele e para ele são todas as coisas.
A ele seja a glória para sempre! Amém.
Romanos 11: 33-36. NVI.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, e com maior importância, externo minha gratidão a Deus, pelo dom da vida, pela graça da salvação, pelas bênçãos incontáveis, pelos planos, absurdamente maiores que os meus, pela minha família e amigos, pela sua presença e palavra que incontáveis vezes me ofereceram consolo e direcionamento. Obrigada, Pai eterno! Eu amo o Senhor de todo coração, alma e entendimento.

À minha rede de apoio, que de certa forma, me trouxe até aqui: Luciana Silva (mãe), Adrielly Cavalcante (irmã), Maria Aldenice (carinhosamente Mamidrasta), José Antônio (pai) e Lucelma Vitorino (tia). Vocês fizeram mais por mim nos últimos três anos, em generosidade, amor e serviço, do que eu achei que pudesse usufruir uma vida inteira.

Mãe, eu sei que você sonhou que eu conquistasse o que a senhora não teve oportunidade, sei que orou e renunciou muitas coisas por mim. Nós estamos conseguindo. Irmã, você diz que eu te inspiro, mas você que me inspira, seus olhos enxergam uma visão de mim superestimada, e isso me motiva a ser melhor, melhor pra você e por você. Sei que você sempre soube que tudo que estamos vivendo iria acontecer. Todo meu amor, a vocês duas.

Ao meu maravilhoso esposo, Samuel Lucas, que sonhou comigo o mestrado desde o namoro, que me apoiou em todas as decisões e sacrifícios pra que esse ciclo pudesse se concretizar. Obrigada, querido! Você foi meu alicerce em diversos momentos, foi meu motorista particular, meu ouvinte, meu patrocinador, meu motivador pessoal e, para, além disso, foi meu amigo, meu amor, meu companheiro, meu ombro pra chorar e sorrir, foi a pessoa com quem dividi a vida neste processo. Eu amo você até a lua e de volta.

Aos meus filhos, Dominic Cavalcante e Diana Quitéria, vocês foram parte da razão disso tudo acontecer, ao mesmo tempo, que foram minha alegria, o meu raio de sol todos os dias. Vocês nunca foram empecilho, sempre foram a motivação, a graça, a possibilidade, o encantamento de tudo. Vocês foram o meu grande presente. Espero que se orgulhem de mim, de nós, e dessa conquista também.

A minha amada igreja, Igreja de Cristo Pentecostal Internacional (ICPI), por ser minha casa, ao meu querido Grupo de Vida, GV Emanuel, por trazerem as bênçãos da comunhão pra minha vida. À querida Echely Raica, por tantos abraços, amor e palavras de incentivo. E a todos os meus irmãos que em algum momento oraram por mim.

Um agradecimento mais que especial aos meus queridos orientadores, Vinicius Del Colle, por apostar em mim, pela paciência e dedicação, pela orientação e acima dessas coisas, obrigada pela oportunidade. A Thaíssa Lúcio, por todo ensinamento, compreensão, por me mostrar que

é possível fazer ciência e viver a maternidade; obrigada por me ensinar que mulheres na ciência existem, são fortes, corajosas e reais. Mais que orientadores de pesquisa, vocês foram pessoas compreensíveis, amáveis, foram exemplo de profissionais e de ser humano. Obrigada por todas as palavras de carinho e ânimo. O mundo é melhor por ter vocês aqui. A ciência é melhor com a contribuição de vocês. Eu não poderia ter escolhido outros que não fossem estes. Todo meu amor e admiração aos dois.

À querida Danyelle Cândido, colega de graduação, amiga de pós-graduação. A pessoa mais inteligente que eu tive a graça de conhecer enquanto estudante de química. Dany, você é fenomenal! Obrigada por tudo, incluindo a companhia nas viagens, as incontáveis dúvidas sanadas, e todas as idas ao laboratório. Obrigada por tornar a jornada mais graciosa. À querida, Luciara Cavalcante, por abraçar minha ansiedade nos dias mais nublados, e por me compreender com empatia. Você também fez isso acontecer, amiga. Obrigada! Aos queridos, Miguel Lourenço, Emanuelle Padilha e Midiane Gomes, por serem minhas companhias em muitos momentos deste percurso, e por todas as risadas e sonhos compartilhados.

Ao querido Alan Lessa, por ter sido meus braços e pernas em tantos momentos, este trabalho foi possível por sua causa. Serei eternamente grata por tudo. A todos os professores do Programa de pós-graduação em Química e Biotecnologia (PPGQB), especialmente às professoras Marília Goulart, por todas as aulas e orientação, e à professora Jadriane Xavier, por todas as aulas, palavras de ânimo e de graça que tornavam os dias brilhantes.

À professora Sílvia Helena Cardoso, por todo auxílio e empenho para que fosse possível meu ingresso no mestrado, à servidora Gerlane Costa, por todo auxílio nos dias finais da graduação.

A toda equipe de administração do PPGQB por toda atenção e apoio, à UFAL campus Arapiraca, por tantos anos de aprendizado e pelos profissionais excelentes. A todas as agências de fomento que tornam a pesquisa científica possível em nosso país.

Minha eterna gratidão a todos.

RESUMO

A eletroquímica tem sido frequentemente utilizada a fim de compreender, simular ou explorar sistemas naturais a partir de técnicas como voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD). Dentre produtos naturais, as quinonas têm despertado interesse de pesquisadores devido a sua capacidade de atuação dupla, como anti e pró-oxidante. Os mecanismos multialvos das quinonas estimulam a procura de novas variações moleculares, como a combinação de duas ou mais classes de compostos que possuem atividade biológica, a fim de que se possa aperfeiçoar os seus potenciais farmacológicos e/ou reduzir os seus efeitos adversos. Neste trabalho, o estudo eletroquímico e espectroeletroquímica visa investigar o comportamento redox de uma série de naftoquinonas sintéticas e inéditas, substituídas com selenocianato, através de técnicas eletroquímicas supracitadas. Os estudos eletroquímicos foram realizados numa célula convencional de três eletrodos: carbono vítreo (trabalho), platina (contra-eletrodo) e Ag/AgCl/Cl^- (referência). Para as amostras 1 e 3, os experimentos também foram realizados utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de platina, a fim de evitar divergências nos estudos espectroeletroquímicos. Os VCs de oito naftoquinonas hidridizadas com selenocianato (SeCN) foram registrados em meio aprótico ($\text{ACN} + \text{TBAPF}_6$ $0,1\text{mol L}^{-1}$) para assemelhar-se ao ambiente lipofílico, típico de membranas celulares. As análises foram realizadas na faixa de varredura catódica entre 0 a $-2,7\text{V}$ e na faixa de varredura anódica entre 0 e $2,2\text{V}$. Os estudo espectroeletroquímicos foram realizados em uma cubeta de quartzo de camada fina, utilizou-se três eletrodos: rede de platina (Pt) (trabalho), fio de Pt (contra-eletrodo) e o sistema Ag/AgCl/Cl^- (referência). Os espectros foram registrados na faixa de varredura catódica entre 0 a $-1,5\text{V}$ e na faixa de varredura anódica entre 0 e $1,5\text{V}$ e durante a aplicação por 180 s dos potenciais dos picos catódicos obtidos por VC, tanto com o eletrodo de carbono vítreo quanto com o eletrodo de platina, na velocidade de 100mV s^{-1} . Para todos os compostos obtiveram-se voltamogramas cíclicos de perfis complexo com no mínimo quatro picos catódicos, sendo os dois primeiros relacionados ao comportamento habitual das quinonas amplamente reportado na literatura, foi possível elucidar que as demais ondas estão relacionadas à formação de quinonametídeos e dímeros via eliminação redutiva, visto que os dados espectrais confirmaram possíveis alterações estruturais relevantes nos compostos MENSeCN e MENPhSeCN . A partir disto, propõe-se o mecanismo de redução que pode ser explicado via transferência eletrônica dissociativa (TED), sendo o grupo abandonador a espécie SeCN^- . Desta forma foi possível eletroquimicamente obter

informações relevantes que possa prever ou corroborar com as futuras análises de atividades biológicas dessa nova série de compostos inéditos.

Palavras-Chave: Compostos bioativos; Naftoquinonas; Quinonametídeos; Voltametria Cíclica; Transferência Eletrônica Dissociativa.

ABSTRACT

Electrochemistry has been frequently used to understand, simulate or explore natural systems using techniques such as cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). Among natural products, quinones have attracted the interest of researchers due to their dual-action capacity as anti- and pro-oxidants. The multi-target mechanisms of quinones stimulate the search for new molecular variations, such as the combination of two or more classes of compounds with biological activity, in order to improve their pharmacological potential and/or reduce their adverse effects. In this work, the electrochemical and spectroelectrochemical study aims to investigate the redox behavior of a series of synthetic and novel naphthoquinones substituted with selenocyanate, using the aforementioned electrochemical techniques. The electrochemical studies were performed in a conventional cell with three electrodes: glassy carbon (working electrode), platinum (counter electrode) and Ag/AgCl/Cl⁻ (reference electrode). For samples 1 and 3, the experiments were also performed using the platinum electrode as the working electrode in order to avoid divergences in the spectroelectrochemical studies. The CVs of eight selenocyanate-hybridized naphthoquinones (SeCN) were recorded in an aprotic medium (ACN + TBAPF₆ 0,1mol L⁻¹) to resemble the lipophilic environment typical of cell membranes. The analyses were performed in the cathodic scanning range between 0 and -2,7 V and in the anodic scanning range between 0 and 2,2 V. The spectroelectrochemical studies were performed in a thin-layer quartz cuvette, using three electrodes: platinum (Pt) grid (working), Pt wire (counter electrode) and the Ag/AgCl/Cl⁻ system (reference). The spectra were recorded in the cathodic scanning range between 0 to -1,5 V and in the anodic scanning range between 0 and 1,5 V and during the application for 180 s of the potentials of the cathodic peaks obtained by CV, both with the glassy carbon electrode and with the platinum electrode, at a speed of 100mV s⁻¹. For all compounds, cyclic voltammograms of complex profiles with at least four cathodic peaks were obtained, the first two being related to the usual behavior of quinones widely reported in the literature. It was possible to elucidate that the other waves are related to the formation of quinonamethides and dimers via reductive elimination, since the spectral data confirmed possible relevant structural changes in the compounds MENSeCN and MENPhSeCN. From this, we propose the reduction mechanism that can be explained via dissociative electron transfer (TED), with the leaving group being the SeCN⁻ species. In this way, it was possible to electrochemically obtain relevant information that could predict or corroborate future analyses of the biological activities of this new series of unprecedented compounds.

Keywords: Bioactive compounds; Quinones; Cyclic Voltammetry; Differential Pulse Voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Possibilidades do uso da eletroquímica em química medicinal.....	19
Figura 2 – Aplicações de quinonas e precursores em várias áreas, com ênfase em Ciências da saúde (em vermelho). Estruturas para orto-quinonas (o-Q), para-quinonas (p-Q), iminoquinona (IQ), complexos metálicos de quinonas (QMetal), azoquinonas (AzQ), fenóis e catecóis (Ph(OH) ₂).....	22
Figura 3 – Possibilidades de mecanismo da quinona.....	22
Figura 4 – Estrutura do Ebselen.....	24
Figura 5 – Esquema das principais vias de reação de transferência de elétrons.....	25
Figura 6 – (A) VC na região catódica, para o composto MENSeCN em acetonitrila + TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Duas varreduras sucessivas, linha preta (—) primeira varredura, linha vermelha (—) segunda varredura. (B) VC com os potenciais de inversão.....	32
Figura 7 – Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 1 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (ν), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($\nu^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (ν) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (ν).....	33
Figura 8 – VCs na região catódica, para os compostos A) MENPhSeCN B) MENPhoMeSeCN C) MENPhpBrSeCN D) MENPhpClSeCN E) MENPhpFSeCN F) MENPhpNO ₂ SeCN e G) MENMeSeCN. À esquerda (1) em acetonitrila + TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Duas varreduras sucessivas, linha preta (—) primeira varredura, linha vermelha (—) segunda varredura. À direita (2) VC com os potenciais de inversão.....	35
Figura 9 – Representação dos processos de (a) redução e (b) oxidação de uma espécie A, em solução. Os orbitais moleculares (OM) das espécies A mostrados são os OM ocupados de mais alta energia (HOMO) e o OM desocupado de mais baixa energia (LUMO).....	38
Figura 10 – VCs na região catódica, para os compostos A) (4) B) (5) C) (6) D) (7). À esquerda (1) em acetonitrila + TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Duas varreduras sucessivas, linha preta (—) primeira varredura, linha vermelha (—) segunda varredura. À direita (2) VC com os potenciais de inversão.....	39
Figura 11 – Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 2 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (ν), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($\nu^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (ν) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (ν).....	43
Figura 12 – Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 3 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (ν), (B)	

da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)..... 44

Figura 13 – Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 4 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)..... 45

Figura 14 – Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 5 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)..... 46

Figura 15 – Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 6 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)..... 47

Figura 16 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 7 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)..... 48

Figura 17 – Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 8 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)..... 49

Figura 18 - – Esquema de mecanismo proposto para a redução dos compostos estudados substituídas; HB, qualquer fonte de prótons presente no meio..... 53

Figura 19 – VPDs na região catódica para todas as quinonas investigadas (linha preta) em ACN + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ 55

Figura 20 – (—) Espectros iniciais na região UV-Vis em acetonitrila + TBAPF₆, 0,1 mol L⁻¹, (caminho óptico de 1 cm), dos compostos MENSECN (1 mmol L⁻¹). Experimentos espectroeletroquímicos, no eletrodo de trabalho de rede de Pt. (—) (—) Espectros na região do UV-Vis durante a redução para os compostos (A), MENSECN (faixa de varredura de 0 - -1,5 V) com a linha vermelha representando a varredura final. (—) (—) Espectros na região do UV-Vis obtidos durante a aplicação por 180 s do potencial d redução de -0,38 V (B), -0,8 V (C), -1,22 V (D), com a linha vermelha representando varredura final..... 58

Figura 21 – Ampliação dos Espectros UV-vis do Composto 1, para observação dos pontos isosbéticos..... 59

Figura 22 – (—) Espectros iniciais na região UV-Vis em acetonitrila + TBAPF₆, 0,1 mol L⁻¹, (caminho óptico de 1 cm), dos compostos MENPhSeCN (3) (1 mmol L⁻¹). Experimentos espectroeletroquímicos, no eletrodo de trabalho de rede de Pt. (—) (—) Espectros na região do UV-Vis durante a redução para o composto (A) MENPhSeCN (3) (faixa de varredura de 0 - -2,5 V) com a linha vermelha representando a varredura final. (—) (—) Espectros na região do UV-Vis obtidos durante a aplicação por 180 s do potencial de redução de -0,4 V (B), -0,6 V (C), -1,2 V (D), -1,6 V (E), com a linha vermelha representando a varredura final..... 61

Figura 23 – VCs na região anódica, para os compostos (A) MENSeCN, (B) MENMeSeCN, (C) MENPhSeCN, (D) MENPhoMeSeCN, (E) MENPhpClSeCN, (F) MENPhpFSeCN, (G) MENPhpNO₂SeCN e (H) MENPhpBrSeCN, em acetonitrila + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Duas varreduras sucessivas, linha preta (—) primeira varredura, linha vermelha (—) segunda varredura..... 63

Figura 24 – Voltamogramas de Pulso Diferencial (VPDs) na região anódica para os compostos (A) 1, (B) 2, (C) 8, (D) 5, (E) 7 e (F) 4 (G) 6, (linha preta) em acetonitrila + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$ 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estruturas e códigos das quinonas estudadas neste trabalho e um resumo geral dos experimentos realizados com cada uma delas. As diferentes cores relacionam-se aos diferentes conjuntos de experimentos realizados.....	28
Tabela 2. Reagentes e solventes utilizados.....	29
Tabela 3. Equipamentos utilizados para a realização dos experimentos.....	29
Tabela 4. Principais parâmetros eletroquímicos em Voltametria Cíclica para os compostos estudados em acetonitrila + TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$	41
Tabela 5. Relação do número de mol (n) dos compostos estudados, a partir da largura de meia onda ($\delta_{1/2}$) do pico catódico.....	50
Tabela 6. Resumo do estudo cinético para os compostos estudados.....	50
Tabela 7. Principais parâmetros eletroquímicos em Voltametria Cíclica para os compostos 1 e 3 estudados em acetonitrila + TBAPF ₆ (0,1 mol L ⁻¹). Eletrodo de platina, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACN	Acetonitrila (CH_3CN)
Ag/AgCl	Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
CN^-	Ânion Cianeto
ERO	Espécies Reativas de Oxigênio
ESR	Ressonância de Spin de Elétron (Electron Spin Resonance)
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i> : orbital molecular ocupado de maior energia.
IQ	Iminoquinona
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i> : Orbital molecular desocupado de menor energia.
NOVA®	Software de controle do potenciostato Autolab
o-Q	Orto-quinona
p-Q	Para-quinona
PGSTAT	Potenciostato/Galvanostato Metrohm Autolab
$\text{Ph}(\text{OH})_2$	Grupo funcional fenólico ou catecólico
Pt	Platina
QMetal	Complexo metálico de Quinona
QM	Quinonametídeo
Se	Selênio
SeCN^-	Ânion selenocianato
TBAPF6	Hexafluorofosfato de tetrabutilamônio
TE	Transferência de elétrons
TED	Transferência eletrônica dissociativa
UV-vis	Ultravioleta Visível
VC	Voltametria Cíclica
VCs	Voltamogramas Cíclicos
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
VPDs	Voltamogramas de Pulso Diferencial
vs.	Versus (utilizado para indicar o eletrodo de referência, ex: vs. Ag/AgCl)
v	Velocidade de varredura (do grego "nu")
k_0	Constante de velocidade de transferência de elétrons
α	Coeficiente de transferência de carga

n	Número de elétrons
λ	Comprimento de onda (nm)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
μ Autolab	Modelo de potenciostato/galvanostato da Metrohm

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1 Eletroquímica Molecular.....	18
2.2 Quinonas	20
2.3 Transferência Eletrônica Dissociativa.....	25
3. OBJETIVOS	27
3.1 Objetivo Geral.....	27
4. METODOLOGIA	28
4.1 Reagentes, solventes e equipamentos.....	28
4.2 Estudos eletroquímicos	29
4.2.1 Estudos eletroquímicos de redução e oxidação em meio aprótico	29
4.2.2 Experimentos espectroeletroquímicos.....	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Análises eletroquímicas por voltametria cíclica – redução	31
5.1.1 Racionalização mecanística da redução	51
5.2 Análises eletroquímicas por voltametria de pulso diferencial – redução	54
5.3 Experimentos espectroeletroquímicos – redução	56
5.4 Estudos eletroquímicos em meio aprótico – oxidação	62
5.5 Análises eletroquímicas por voltametria de pulso diferencial – oxidação	64
6 CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	67
ANEXOS.....	74

1. INTRODUÇÃO

A eletroquímica é a ciência das reações de transferência de carga elétrica que ocorrem sob a influência de um gradiente de potencial eletroquímico (NASCIMENTO, T. A. et al., 2022). Essa ciência tem grande relevância por apresentar aplicações em diversas áreas, sendo útil como ferramenta para investigar as relações existentes entre os fenômenos elétricos e as reações químicas, como por exemplo, obtenção de dados termodinâmicos e cinéticos de uma reação; correlação dos parâmetros eletroquímicos com dados biológicos; detecção, monitoramento e orientação de ações biológicas *in vivo* de novas moléculas, protótipos a fármacos; e desenvolvimento de mecanismos reacionais redox seletivos (SANTOS, D. C. 2022; SILVA *et al.*, 2020; MARTINS, R. P. 2024).

Além da sua versatilidade como uma área de fronteira, vale destacar que, de modo geral, pode-se elencar vantagens do uso das técnicas eletroquímicas para monitorar reações redox como: rapidez e seletividade nas detecções, elevada sensibilidade, viabilidade econômica, possibilidade de ser usada menor quantidade de solvente, entre outras (MARTINS, R. P. 2024; SANTOS, D. C., 2022; MONTEIRO; DOS SANTOS JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020). É também cada vez mais frequente o uso da eletroquímica direcionado aos sistemas naturais a fim de compreendê-los, simula-los ou explorá-los (NASCIMENTO, T. A. 2022; SAVÉANT; CONSTENTIN, 2019).

Adicionalmente o uso de técnicas eletroquímicas convencionais como Voltametria Cíclica (VC) e Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) podem permitir a compreensão dos mecanismos redox de compostos biologicamente relevantes, protótipos candidatos à fármacos, com a possibilidade de fornecer informações para aumentar ou modular suas atividades a fim de projetar medicamentos mais eficazes e seletivos, visto que tais técnicas induzem reações de oxirredução na superfície de um eletrodo. (PAQUINI, L. D. 2025; SILVA, T. L. et al. 2020).

As quinonas fazem parte do grupo de produtos naturais abundantes na natureza e potencialmente seguros, podem ser obtidos tanto por extração de produtos naturais quanto por métodos sintéticos, o que leva a uma terapia de baixo custo e estável, utilizados para diversos fins terapêuticos como antimicrobianos, antiparasitários e antitumorais (EL-MAGHRABEY et al., 2021; LÓPEZ et al., 2015. SOUZA, G. C. D. 2024). As atividades biológicas de derivados quinônicos incluem ação sobre protozoários (como antimalárica, tripanocida e leishmanicida) ação antibacteriana, antifúngica e anticâncer, além de serem capazes de inibir ou ativar com sucesso um único alvo específico, como também são capazes de atuar

simultaneamente em diversos alvos biológicos (Ex.: β -lapachona, uma naftoquinona com reconhecida atividade antitumoral e ação sobre diversas linhagens celulares) (DO LAGO, A. F. V. et al. 2024; SILVA, S. M. A. 2021).

Os mecanismos multialvos das quinonas estimulam a procura de novas variações moleculares que possam aperfeiçoar os seus potenciais farmacológicos e ao mesmo tempo reduzir os seus efeitos adversos (SOUZA, G. C. D. 2024). A combinação de duas ou mais classes de compostos que possuem atividade biológica tem se destacado pela obtenção de novos compostos com atividades biológicas sinérgicas (JAYARAMAN, M. et al., 2020). Neste sentido, a síntese de novas quinonas hibridizadas com organocalcogênios tem sido alvo de estudos, já apresentando resultados favoráveis, como por exemplo, atividade antitumoral. (CORDEIRO, P. S. et al. 2022)

Assim, este trabalho propõe uma investigação do comportamento redox de oito novas naftoquinonas funcionalizadas com selenocianato (SeCN). Os estudos eletroquímicos, por meio das técnicas voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, foram realizados em meio aprótico, a fim de assemelhar-se ao ambiente das membranas biológicas. Os possíveis intermediários eletrogerados durante a redução de duas amostras foram investigados por meio de espectroeletroquímica na região do ultravioleta visível (UV-vis).

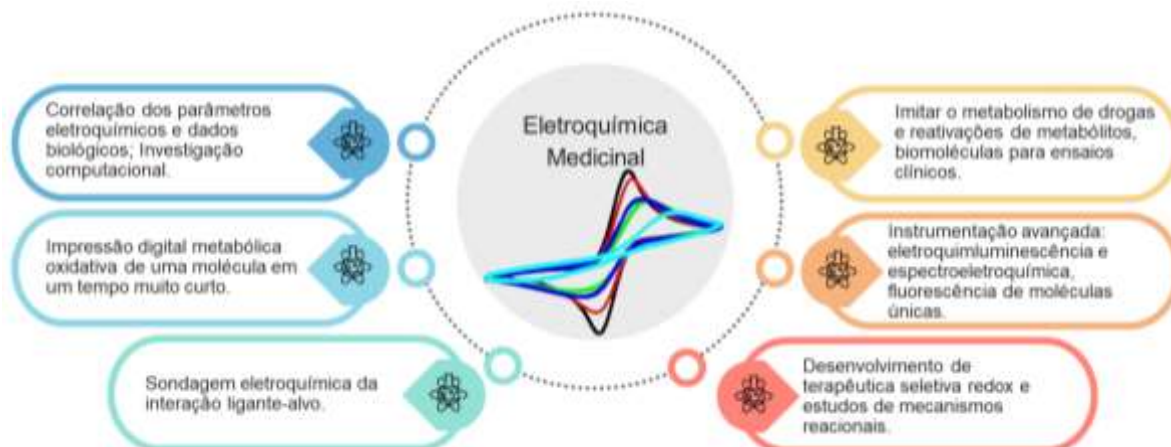
O conjunto dos dados obtidos teve como enfoque propor, via eletroquímica, um mecanismo redox da série supracitada, na perspectiva de contribuir para prever, explicar ou corroborar com as atividades biológicas que serão futuramente realizadas.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Eletroquímica Molecular

A eletroquímica molecular está intimamente ligada à transferência de elétrons e reações químicas, particularmente nos processos relacionados à interface eletrodo/solução, uma vez que a aplicação de um potencial elétrico no eletrodo promove a transferência de elétrons, determinando assim os caminhos reacionais das espécies químicas envolvidas, que podem ser oxidadas ou reduzidas (XAVIER, A. F. 2022; JARDIM et al., 2015). A figura 1 demonstra as possibilidades de aplicações da eletroquímica molecular para a química medicinal e biológica com interessantes associações com métodos espectrofotométricos, eletroquímicos, fluorimétricos e computacionais (NASCIMENTO, T. A. et al., 2022).

Figura 1 - Possibilidades do uso da eletroquímica em química medicinal



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, T. A. (2022).

Através das técnicas eletroquímicas podem-se obter informações que auxiliam na elucidação dos mecanismos de ação dos fármacos e no planejamento de compostos biologicamente ativos (SILVA et al. 2017). As vantagens da eletroquímica no estudo de sistemas redox são: a possibilidade do uso de uma pequena quantidade de solvente, um sistema químico relativamente fácil de controlar e capaz de ser estudado em soluções aquosas e não aquosas (GUTIERREZ, P. L. NGUYEN, B. 1988).

No que tange os parâmetros eletroquímicos, os potenciais de redução ou de oxidação de algumas substâncias fornecem importantes informações sobre a viabilidade dos processos de transferência de elétrons (TE) *in vivo* ou *in vitro*, como a tendência à oxidação ou redução, a estabilidade de intermediários e a possibilidade de reversibilidade das reações (SILVA et. al., 2017). Entretanto, vale destacar que a aplicação da eletroquímica na química medicinal e biológica em experimentos *in vivo* podem ser invasivas devido à necessidade de contato direto para permitir a troca de elétrons através da interface eletrodo-solução. Essa limitação tem sido um desafio para vários grupos de pesquisas que se dedicam a desenvolver estratégias que permitam a análise eletroquímica no sítio biológico (SILVA, T. L. et al. 2017).

Mesmo diante das dificuldades em se estudar processos redox na química medicinal, trabalhos relevantes têm sido publicados. Ribovski (2015), por exemplo, visando contribuir para o crescimento contínuo de biossensores baseados em enzimas e DNA, descreveu dois biossensores eletroquímicos, que exibiram a aplicabilidade de nanomateriais em biossensores enzimáticos. Este trabalho relata o uso de eletrodos impressos descartáveis e a capacidade dos genossensores de detectar mutações com apenas dois nucleotídeos de diferença, contribuindo

de tal forma que inclusive o sensor de DNA de hibridização direta foi capaz de detectar a mutação relacionada à predisposição ao câncer de mama.

Ribeiro (2019) estudou compostos bioativos que apresentou atividade antioxidante, anti-inflamatória, de proteção contra microorganismos patogênicos e inibidor do processo de carcinogênese. O trabalho menciona os desafios direcionados ao desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de suas concentrações, traz as técnicas eletroquímicas como alternativas viáveis e promissoras, a partir de métodos simples, rápidos e de baixo custo para determinação das substâncias bioativas catequina e quercetina.

Tratando da área das propriedades medicinais associadas a espécies vegetais, Gonçalves (2021) avaliou o potencial antioxidante total do extrato hidroalcoólico da *Commelina erecta* L., planta popularmente considerada daninha. O estudo utilizou espectrometria de massas aliada a técnicas eletroquímicas como voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, que permitiram determinar o perfil redox dos compostos presentes no extrato. Os dados obtidos revelaram alta capacidade de doação de elétrons e estabilidade oxidativa dos flavonoides identificados, notadamente os C-glicosilados e O-glicosilados, sugerindo forte potencial antioxidante. Esses resultados consolidaram a *C. erecta* como uma fonte promissora de substâncias antioxidantes naturais.

No que se refere à química medicinal, segundo Nascimento e colaboradores (2022) a eletroquímica molecular tem se mostrado útil para caracterizar reações redox e decifrar mecanismos reacionais associados à transferência de elétrons, e com base nisso, após investigar o comportamento eletroquímico de quinonas híbridas e nitrosil-BODIPYS, os estudos revelaram que a compreensão dos mecanismos eletroquímicos de transferência de elétrons *in vitro* e a obtenção de parâmetros termodinâmicos e cinéticos são úteis na compreensão de vários processos que podem ocorrer em nível biológico.

Santos (2022) traçou o perfil oxidorreduzitivo de sete nitronas e seus precursores p-nitrobenzaldeído e 5-nitro-2-furaldeído. As técnicas eletroquímicas, utilizadas como ferramentas para investigação do mecanismo redox desses compostos, se mostraram úteis para serem correlacionados a atividade leishmanicida, principalmente para as duas nitronitronas, que foram significativamente leishmanicidas, com baixa toxicidade.

2.2 Quinonas

O termo “quinona” refere-se a uma classe de compostos orgânicos com anel de seis membros e dois grupos carbonila, dispostos de forma adjacente ou separados por um grupo

vinileno. As quinonas podem ser classificadas em: benzoquinonas (contêm um anel benzênico), naftoquinonas (o sistema aromático é um anel naftalênico) e antraquinonas (possuem um anel antracênico linear ou angular) (EL-MAGHRABEY et al., 2021; LÓPEZ et al., 2015; DA SILVA; FERREIRA; DE SOUZA, 2003; RAJENDRAN, 2016).

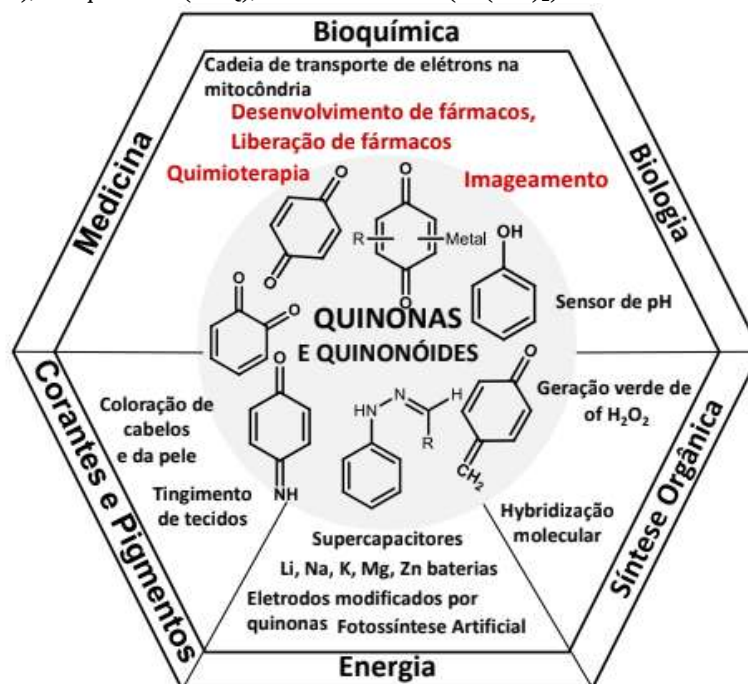
De acordo com Silva (2020), as quinonas, quinonóides e seus complexos metálicos ou seus precursores fenólicos representam uma classe de compostos importantes, principalmente no que se refere às ações biológicas, resultando em efeitos diversos, sejam eles benéficos ou não, dentro organismos ou em tecidos vivos.

Além disso, El-Maghrabey e colaboradores (2021), e Da Silva e Ferreira (2016) destacam que as quinonas estão presentes na natureza (tecidos animais e vegetais, em fungos, líquens, bactérias e insetos e outros) e relacionado ao campo biológico, por terem aplicações em diversos processos redox, participam de processos bioquímicos vitais para plantas e animais e desempenham importante papel no ciclo respiratório, na cadeia de transporte de elétrons, na coagulação do sangue e na carboxilação do glutamato das células.

As quinonas apresentam ampla diversidade estrutural, e essa variedade influencia diretamente suas propriedades químicas e aplicações. A Figura 2 apresenta as principais subclasses funcionais de quinonas e seus precursores — como orto-quinonas (o-Q), para-quinonas (p-Q), iminoquinonas (IQ), quinonas metálicas (QMetal), azoquinonas (AzQ), além de fenóis e catecóis — destacando suas aplicações em diferentes áreas, como na indústria de corantes e pigmentos, na área de energia com o desenvolvimento de eletrodos modificados por quinonas, na síntese orgânica, e enfatizando sua utilização nas ciências da saúde, onde exercem importantes atividades biológicas (destaque vermelho – figura 2) (XAVIER, 2021).

Dessa forma, as quinonas têm sido amplamente estudadas devido às suas propriedades peculiares e papéis bioquímicos e fisiológicos relevantes. E além destes papéis biológicos, segundo Silva e colaboradores (2020) as benzoquinonas, naftoquinonas e antraquinonas têm sido usadas em aplicações industriais e em práticas clínicas, e, mais recentemente em baterias por possuírem suas propriedades redox estáveis e eficientes (Figura 2).

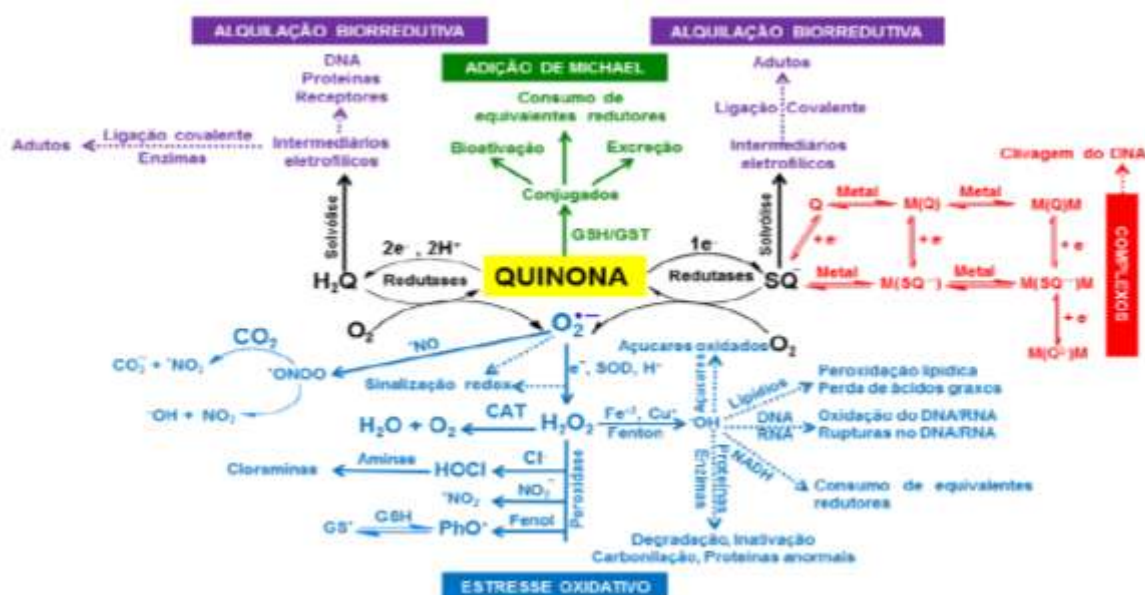
Figura 2 - Aplicações de quinonas e precursores em várias áreas, com ênfase em ciências da saúde (em vermelho). Estruturas para orto-quinonas (o-Q), para-quinonas (p-Q), iminoquinona (IQ), complexos metálicos de quinonas (QMetal), azoquinonas (AzQ), fenóis e catecóis ($\text{Ph}(\text{OH})_2$)



Fonte: A autora, 2025 (Adaptado de XAVIER, 2021).

O fato das quinonas apresentarem um comportamento duplo (pró-oxidante versus antioxidante), confere a essa classe de compostos uma peculiaridade de grande interesse para os pesquisadores, especialmente na química medicinal. Essas moléculas possuem aplicações em diversos processos redox, inclusive na fabricação de produtos químicos industriais e em reações de oxidação para síntese orgânica. As possibilidades mecanicistas de atuação da quinona estão descritas na figura 3 (SILVA, 2017).

Figura 3 – Possibilidades de mecanismo da quinona

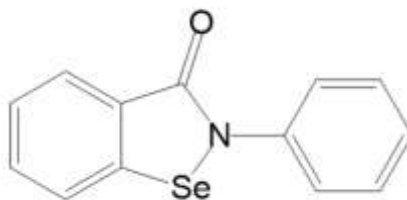


Fonte: SILVA, T. L. 2017.

Os potenciais mecanismos citotóxicos de quinonas mostrados na figura 3, abrangem: 1) a geração de estresse oxidativo/nitrosativo (escrito em azul), as espécies reativas mais representativas e as rotas seletivas de sua geração ou interconversão são mostradas. 2) A reação de Fenton pode ocorrer, na presença de íons metálicos, com consequente dano molecular. Alquilação biorredutiva ocorre por meio da geração de intermediários eletrofílicos (escrito em roxo). 3) A complexação com metais, também pode produzir efeitos tóxicos ou benéficos, dependendo do local (escrito em vermelho). 4) A quinona em si é um eletrófilo, que sofre adição de Michael por vários endobióticos nucleofílicos, tendo como destino final a excreção ou a toxicidade (escrito em verde) (SILVA, T. L. 2014)

Quanto às quinonas híbridas, destaca-se o uso de organocalcogênicos, como é o caso do uso de selênio nestes compostos. O perfil biológico dos compostos de selênio está emergindo como um campo de pesquisa ainda mais atraente (CORDEIRO, P. S. et. al. 2022). As estruturas de compostos contendo selênio estão relacionadas com seus análogos contendo enxofre, porém suas propriedades são diferentes. A ligação C-Se é uma ligação mais fraca do que a ligação C-S e, por isto, as reações que envolvem a quebra destas ligações são mais rápidas e ocorrem em condições mais brandas em compostos de selênio do que em seus análogos sulfurados (WIRTH, T. 2007). Além da utilização de nucleófilos e eletrófilos de selênio em síntese, o selênio tem outras vantagens, como pode estabilizar carbânions e carbocátions adjacentes ou levar a formação de radicais livres pela clivagem da ligação C-Se. (WIRTH, T. 2007).

Adicionalmente, compostos orgânicos contendo selênio já foram relatados por sua atividade antioxidante, antiinflamatória, antitumoral e antiviral (NOGUEIRA, C. W. et al. 2004). Segundo Brondani (2012), tem-se como exemplo o Ebselen, composto orgânico contendo selênio, que possui atividade antiinflamatória e antioxidante (Figura 4). Este composto exibe atividade redutora de hidroperóxido e peroxinitrito, atuando como mimético da enzima glutathione peroxidase e peroxirredoxina. Recentemente este composto ganhou destaque devido ao seu potencial promissor para inibir a principal protease (Mpro) do coronavírus 2 da síndrome respiratória aguda grave (SARSCoV-2) (CORDEIRO, P. S. et. al. 2022).

Figura 4 - Estrutura do Ebselen

Fonte: A autora, 2025.

Quinonas e organocalcogênios são classes de compostos com grande aplicabilidade biológica, como atividades antioxidante, anticancerígena, anti-Alzheimer, antidepressiva, entre outras (CORDEIRO, P. S. et. al. 2022). Assim, a combinação dessas duas classes de compostos é importante para a obtenção de novos acertos com atividades biológicas que sejam aditivas ou sinérgicas. Diversas metodologias para a preparação e investigação desta classe de compostos híbridos têm sido descritas. Muitas das moléculas híbridas preparadas mostraram atividades biológicas significativas (CORDEIRO, P. S. et. al. 2022). As quinonas contendo selênio possuem atividade antitumoral significativa que pode ser devido à sua capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio (ERO) intracelulares e induzir a morte celular (JARDIM, G. A. M. et. al. 2016)

Vieira e colaboradores (2015) relataram a síntese de compostos contendo dois centros redox, a saber, quinona e calcogênio. Foram obtidos compostos derivados do Lapachol que apresentaram atividade promissora contra patologias, como câncer de cólon, próstata, ovário, mama e leucemia.

Silva (2017) investigou eletroquimicamente quinonas híbridas calcogenadas e halogenadas, as selenoquinonas apresentaram dois centros redox individuais com compensação interna de reatividade e demonstraram ser promissores protótipos de fármacos anticâncer. Xavier (2021), à semelhança do trabalho supracitado, investigou eletroquimicamente sete selenoquinonas que apresentaram dois centros redox individuais, um sendo de natureza antioxidante e o outro sendo de natureza pró-oxidante, com compensação interna de reatividade, assim, tornando-se candidatas a protótipos no desenvolvimento de fármacos.

Da Cruz e colaboradores (2016) sintetizaram 1, 2, 3-triazóis à base de quinonas contendo selênio, os compostos também apresentaram atividade antitumoral, os ensaios foram realizados *in vitro*. Em 2017 ainda sintetizaram selenoquinonas que foram testadas contra o protozoário causador da doença de Chagas, *Trypanosoma cruzi*, um dos compostos, inclusive,

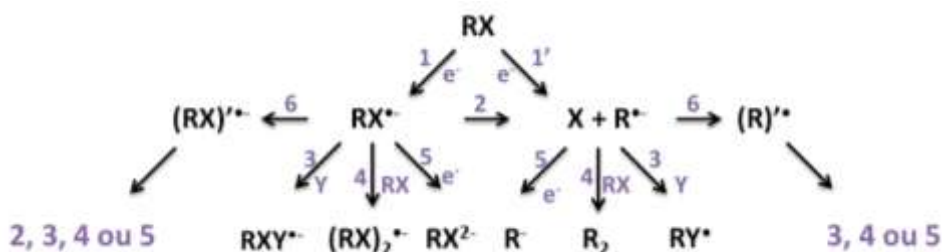
foi mais ativo que o medicamento (benznidazol) mais utilizado no tratamento da doença (JARDIM, G. A. M. et. al. 2017). Este mesmo grupo, em 2020, investigou eletroquimicamente um grupo de quinonas contendo selênio e obtiveram como resultado a atividade biológica contra cinco tipos de câncer e contra o *Trypanosoma cruzi* (KARMA. A. et. al. 2020). Em, 2021, o grupo também sintetizou e investigou quarenta e oito novos compostos da combinação de naftoquinonas e selênio que apresentaram atividade antitumoral significativa, citotoxicidade reduzida na linha celular de controle L929 e índice satisfatório de seletividade (LIMA, D. J. B. et al. 2021; CORDEIRO, P. S. et. al. 2022).

2.3 Transferência Eletrônica Dissociativa.

As reações de transferência de elétrons (TE) estão entre as mais elementares de todas as reações químicas e desempenham um papel fundamental em muitas áreas, como síntese orgânica, dispositivos de armazenamento de energia e processos biológicos. Neste sentido, a transferência de elétrons para compostos orgânicos e bioorgânicos têm atraído a atenção de pesquisadores, como é o caso dos compostos estudados neste trabalho, as quinonas. Nas reações que envolvem grupos de moléculas orgânicas a transferência de elétrons pode ser acompanhada pela formação de novas ligações químicas e/ou a dissociação de ligações pré-existentes (HOUMAM, A. 2008).

A formação de ligações em processos redutores é uma reação comum. Espécies reduzidas, como ânions e ânions radicais, podem sofrer uma variedade de adições químicas, em particular protonação, dimerização e adição nucleofílica (HUMAM, A. 2008). As vias mais comumente encontradas podem ser observadas na Figura 5. Neste esquema, considera-se o reagente neutro.

Figura 5 – Esquema das principais vias de reação de transferência de elétrons



Fonte: Adaptado de Houmam (2009).

No esquema pode-se observar uma transferência inicial de elétrons (reação 1) como estopim para quatro processos principais: clivagem de ligação (reação 2), formação de ligação (reações 3 e 4), uma TE adicional (reação 5) ou um rearranjo (reação 6).

Um aspecto importante das reações TE é que elas podem ser iniciadas por uma variedade de procedimentos, são estes: térmico, fotoquímico e através do uso de elétrons solvatados. As técnicas possuem em comum a adição ou remoção de um elétron ou de um reagente, e o objetivo de obter informações relevantes sobre a dinâmica e mecanismos de TE. Essa característica estimulou, por décadas, o desenvolvimento de técnicas e metodologias analíticas para o estudo das reações de transferência eletrônica.

No caso da eletroquímica, a transferência eletrônica ocorrerá entre um eletrodo e um reagente em solução, este processo será induzido pela aplicação de um potencial ou corrente ao eletrodo. Devido à capacidade de controle do potencial e da corrente do eletrodo é possível alterar e monitorar a dinâmica das reações induzidas, e os parâmetros podem ser medidos simultaneamente. Além disso, a análise desses parâmetros fornece informações sobre o mecanismo, a energia e a cinética das diferentes etapas, incluindo tanto a TE quanto as etapas químicas homogêneas associadas, e o fácil acoplamento de técnicas espectroscópicas à eletroquímica fornece informações adicionais sobre os processos através da caracterização e monitoramento tanto dos intermediários reativos quanto dos produtos: os intermediários gerados eletroquimicamente podem ser identificados e sua cinética desvendada através de suas características espectroscópicas (HOUMAM, A. 2008)

Do ponto de vista mecanístico, a etapa de transferência de elétrons nessas reações pode ser classificada em duas vias principais. Num primeiro mecanismo a transferência eletrônica e a quebra de ligação ocorrem simultaneamente, ou seja, tem-se mecanismo concertado, o outro mecanismo é gradual, neste o processo envolve etapas sucessivas (HUMAM, A. 2008). A reação TE dissociativa concertada (TED) é termodinamicamente favorecida em relação ao processo gradual correspondente quando o potencial padrão para a formação do ânion radical é suficientemente negativo e a ligação de clivagem é fraca ou quando um bom grupo de saída se forma, como com halogenetos de alquila (ABREU, F. C. et al. 2003).

A natureza dos processos que ocorrem depende das estruturas dos próprios reagentes, da natureza da iniciação (oxidação/redução) e das condições de reação que incluem o solvente, o pH e quaisquer outros reagentes (HUMAM, A. 2008). Por exemplo, o estudo eletroquímico de seis 2-metil-5-nitroimidazol substituídas na cadeia lateral mostrou que o processo, com liberação de haletos após a captação de dois elétrons, configura-se como um

caso de transferência eletrônica dissociativa. Três destes compostos mostraram atividade significativa anti *Helicobacter pylori* (cepa resistente ao metronidazol) (CAVALCANTI, J. C. M. et. al. 2003).

Fronta e Vidales (2015) observaram que a transferência dissociativa de elétrons (TED) gradual ocorre durante o segundo processo de redução do composto esterificado da shikonina, o éster isovalerilshikonina, os produtos possíveis da reação são quinona e ânions carboxilato.

O trabalho realizado por Abreu e colaboradores (2003) com diversas 2-metilquinonas, incluindo benzoquinonas, naftoquinonas e antraquinonas, com substituição na cadeia lateral, demonstrou que os substituintes funcionam como grupos de saída e são perdidos, após captação de um ou dois elétrons, gerando reativos intermediários, que formam espécies eletrorredutoras. Quanto à redução desses compostos, o mecanismo envolve a transferência de um elétron para formar um ânion radical, este se fragmenta e expelle um bom grupo de saída, como haletos.

Gennaro e colaboradores (2009) investigaram a redução eletroquímica de uma série de brometos aromáticos. Este estudo relatou exemplos inéditos de passagem de um mecanismo de transferência de elétrons dissociativa para outro após uma mudança na natureza do material do eletrodo. Chun-Rong Wang e colaboradores (2009) sugeriram um novo mecanismo molecular para danos redutivos ao DNA a partir de quebras de ligações de nucleotídeos por transferência eletrônica dissociativa.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

- Investigar o comportamento eletroquímico e espectroeletroquímico de naftoquinonas inéditas, substituídas com selênio e cianeto através das técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD), visando à obtenção de parâmetros eletroquímicos úteis para compreensão do mecanismo redox.

3.2 Objetivos Específicos

- Investigar o comportamento eletroquímico de oito naftoquinonas substituídas com selênio e cianeto, em meio aprótico, a fim de mimetizar o processo de bioativação redox que ocorre nas membranas biológicas.
- Investigar os possíveis intermediários eletrogerados de moléculas promissoras durante a redução e oxidação por meio de espectroeletroquímica.

- Propor um mecanismo de redução para os compostos estudados que possa ser útil para prever, corroborar ou elucidar um mecanismo de ação para as atividades biológicas que serão futuramente realizadas.

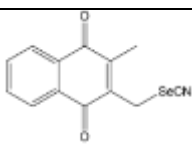
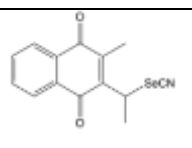
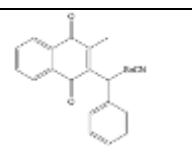
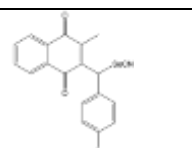
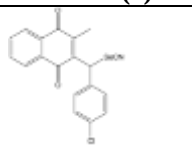
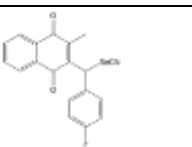
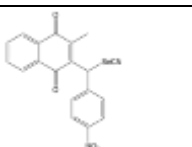
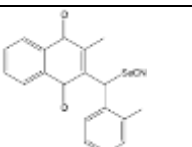
4. METODOLOGIA

4.1 Reagentes, solventes e equipamentos

Os compostos sintéticos estudados neste trabalho são naftoquinonas funcionalizadas com o grupo selenocianato. As moléculas foram sintetizadas no Laboratório SupraSelen da Universidade Federal Fluminense (UFF) e gentilmente cedidas pela professora Vanessa do Nascimento do Departamento de Química Orgânica da mesma universidade. As estruturas das substâncias foram caracterizadas pelo grupo de sintéticos através da análise de métodos espectrométricos de RMN e infravermelho (não publicado).

Na Tabela 1 são indicadas as oito estruturas químicas e seus respectivos códigos. Foram realizados os experimentos de VC e VPD, em redução e oxidação, para todas as oito naftoquinonas. Os experimentos espectroeletroquímicos, em meio aprótico, foram realizados apenas com as amostras MENSeCN (1) e MENPhSeCN (3), estas moléculas foram escolhidas por apresentarem maior quantidade de amostras para continuidade dos estudos.

Tabela 1. Estruturas e códigos das naftoquinonas estudadas neste trabalho

QUINONAS			
			
MENSeCN (1)	MENMeSeCN (2)	MENPhSeCN (3)	MENPhBrSeCN (4)
			
MENPhClSeCN (5)	MENPhFSeCN (6)	MENPhNO ₂ SeCN (7)	MENPhMeSeCN (8)

Fonte: A autora, 2025.

Para as análises eletroquímicas realizadas neste trabalho foram utilizados os reagentes e solventes descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Reagentes e solventes utilizados

Reagentes e Solventes	Marca
Acetonitrila grau HPLC	Merckmillipore
Hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (TBAPF ₆)	Sigma-Aldrich
Alumina líquida 3 µM	Metlab

Fonte: Autora, 2025.

Vale salientar que os reagentes utilizados são de grau analítico. Os equipamentos utilizados para a realização dos experimentos deste trabalho estão descritos na tabela 3.

Tabela 3. Equipamentos utilizados para a realização dos experimentos

Equipamento	Marca/Modelos
Balança Analítica	Shimadzu AUY-220
Espectrofotômetro de arranjo de diodos	Agilent Hewlett-Packard 8453 ^a
Potenciostato/Galvanostato	Metrohm µAutolab III
Potenciostato/Galvanostato	Metrohm Autolab PGSTAT

Fonte: Autora, 2025.

4.2 Estudos eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos foram realizados em um µAutolab Type III potenciostato/galvanostato, acoplado a um microcomputador com o software NOVA[®] versão 1.11, em um sistema convencional de três eletrodos. O eletrodo de trabalho foi de carbono vítreo (BAS, diâmetro = 3 mm), o eletrodo auxiliar foi um fio de platina espiralado, e o eletrodo de referência foi o sistema Ag/AgCl/Cl⁻ (3mol L⁻¹). Para as amostras 1 e 3, também foram realizados experimentos com o eletrodo de disco de platina, a fim de comparar com os estudos espectroeletroquímicos que faz uso de uma rede de platina como eletrodo de trabalho. Os eletrodos de carbono vítreo e platina foram polidos com alumina líquida de granulometria 3 µm. Nos experimentos em que foi realizada a técnica de voltametria cíclica, a velocidade de varredura variou de 35 a 400mV s⁻¹, enquanto nos experimentos com a técnica de voltametria de pulso diferencial, a velocidade de varredura foi de 10mV s⁻¹.

4.2.1 Estudos eletroquímicos de redução e oxidação em meio aprótico

Em meio aprótico foi utilizado 3 mL de acetonitrila (CH₃CN) e hexafluorofosfato de tetrabutylamônio (TBAPF₆, 0,1mol L⁻¹) como eletrólito de suporte. Após a adição dos

reagentes, a cela eletroquímica, foi vedada com plástico filme antes que os experimentos fossem iniciados e a solução foi desaerada com nitrogênio (99,996%) por 4 minutos.

A fim de evitar a evaporação do solvente, a solução foi desaerada, inicialmente, em fluxo baixo por três minutos, utilizando uma mangueira que permaneceu durante todo o experimento conectada a saída do gás. Ao fim dos três minutos, aumentou-se o fluxo do gás nitrogênio (99,996%) por mais um minuto. Em seguida, abaixou-se o fluxo do gás que permaneceu na superfície da solução. Foram realizadas as varreduras em VC e VPD no sentido catódico (0 a -2,7 V) e no sentido anódico (0 a 2,2 V), nas velocidades de varredura mencionadas, visto que a técnica de VPD é mais sensível e contribui significativamente para relação dos resultados. Registraram-se os voltamogramas do eletrólito de suporte antes de adicionar o analito. A concentração das oito naftoquinonas foi de $1,0\text{mmol L}^{-1}$. A solução contendo os compostos de interesse foi novamente desaerada durante um minuto, em seguida, foram realizadas as varreduras com as mesmas técnicas e nas mesmas faixas de varredura e velocidades utilizadas com o eletrólito de suporte. Um experimento complementar para os compostos 1 e 3 foi realizado usando VPD, aplicando os potenciais de redução da primeira e segunda onda e varrendo na faixa anódica, a fim de observar se havia oxidação de algum dos intermediários eletrogerados.

4.2.2 Experimentos espectroeletroquímicos

Os experimentos espectroeletroquímicos foram realizados em uma cubeta de quartzo de camada fina (comprimento de caminho óptico, 1mm, BASi), adaptada para estudos eletroquímicos. Utilizou-se três eletrodos, como eletrodo de trabalho foi utilizada uma rede de platina (Pt), como contra-eletrodo foi utilizado um fio de Pt e como eletrodo de referência foi utilizado o sistema Ag/AgCl/Cl^- (3mol L^{-1}).

A célula foi conectada a um potenciostato/galvanostato PGSTAT da Metrohm Autolab, e os espectros foram registrados usando um espectrofotômetro de arranjo de diodos (Hewlett-Packard 8453A). Ao iniciar os experimentos, a célula eletroquímica foi vedada no intuito de evitar a evaporação do solvente, em seguida, a solução foi desaerada com gás nitrogênio (99,996%) em fluxo baixo. O gás foi deixado na superfície da solução e foram realizadas as medidas da solução contendo somente o eletrólito de suporte e o solvente ($\text{CH}_3\text{CN} + \text{TBAPF}_6$ $0,1\text{mol L}^{-1}$), solução de suporte, pois não apresenta o analito. A quantidade de amostra que deveria ser adicionada à solução a fim de resultar em uma concentração de 1mmol L^{-1} foi previamente calculada. A amostra foi adicionada à solução

inicial e foram realizadas as medidas espectroeletroquímicas. A faixa de comprimento de onda em todas as medidas foi de 190 – 800 nm. Inicialmente, foram registrados espectros de absorção antes de conectar os eletrodos. Em seguida, os eletrodos foram conectados e foram registrados os espectros de absorção das varreduras catódicas (0V a -1,5V) e anódicas (0V a +1,5V) e durante a aplicação por 180 s dos potenciais dos picos catódicos obtidos previamente por voltametria cíclica, tanto com o eletrodo de carbono vítreo quanto com o eletrodo de platina, na velocidade de 100mV s^{-1} .

Para as amostras 1 e 3, os experimentos espectroeletroquímicos também foram realizados a partir dos potenciais dos picos catódicos obtidos com eletrodo de platina na VC, a fim de observar se haveria divergências no resultado final. Os espectros de absorção, neste caso, foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm durante a varredura nas faixas de redução e oxidação, durante a aplicação por 180s dos potenciais de picos catódicos.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises eletroquímicas por voltametria cíclica – redução

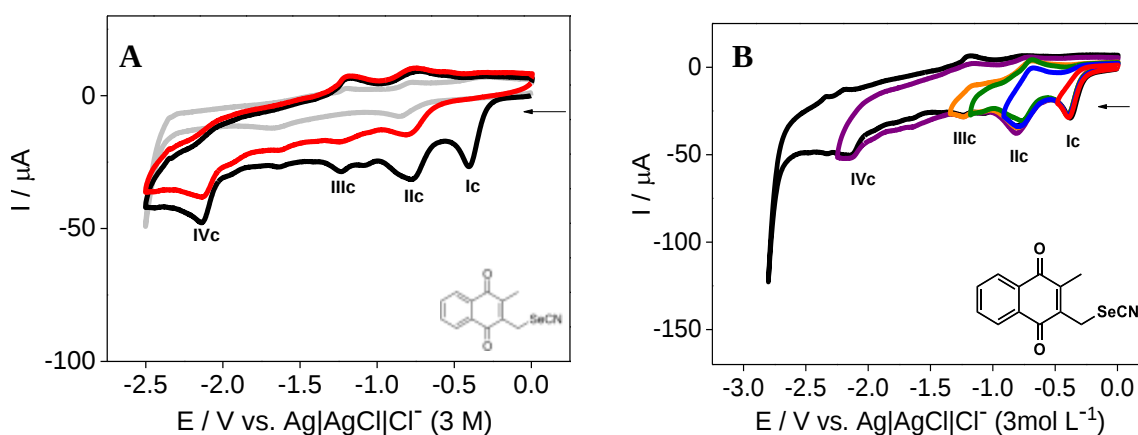
Os oito compostos estudados neste trabalho apresentam a porção naftoquinona como grupo eletroativo. Comumente, em meio aprótico, quinonas apresentam dois sistemas redox sucessivos de um elétron cada (Ic/Ia; IIc/Ila). O primeiro par redox (Ic/Ia) é de natureza reversível e difusional e está relacionado à redução da quinona (Q) à semiquinona ($Q^{\bullet-}$, pico Ic), esta quinona é reoxidada à quinona original (pico Ia). A segunda transferência de elétrons (IIc/Ila) apresenta uma natureza quase reversível correspondente à redução da semiquinona ($Q^{\bullet-}$) para a espécie diânion quinônico (Q^{2-}) (SILVA, T. L. et al. 2020; XAVIER, A. F. 2021; NASCIMENTO, T. A. 2022).

Esse comportamento habitual das quinonas, no entanto, não é observado em nenhum dos compostos investigados, presumivelmente a presença do grupo -SeCN altera significativamente seus perfis voltamétricos. Como a bioativação das quinonas é influenciada pelas suas propriedades redox, a compreensão de como as características estruturais estão relacionadas a essas propriedades é um importante passo para compreender seu mecanismo de ação e prever possibilidades de modificações para melhorar sua atividade biológica (ABREU. F. C. 2003).

Dentre os oito compostos, apenas um não apresenta substituinte alquila ou arila no carbono que sustenta o grupo $-\text{SeCN}$, a naftoquinona **1**. A Figura 6A apresenta o voltamograma cíclico para o composto **1**, em que se observam, na primeira varredura (linha preta) quatro principais picos catódicos (Ic - IVc), perfil este incomum para uma naftoquinona. A segunda varredura (linha vermelha, Figura 6A) apresenta uma característica importante: o pico Ic desapareceu. Esse fato é um indicativo de que após a primeira varredura, o composto sofreu uma modificação estrutural, que pode ter sido iniciada com a quebra de ligações (ABREU, F. C. et al. 2003; ABREU, F. C. et al. 2002). Adicionalmente, nota-se que a primeira onda catódica aparece em potenciais menos negativos ($E_{\text{pIc}} = -0,38\text{V}$) quando comparadas às quinonas habituais, sugerindo uma redução mais facilitada. No voltamograma com os potenciais de inversão (figura 6B), não se observa a contrapartida anódica de Ic . Este gráfico é elaborado a fim de observar se há contrapartida anódica e quando houver, é possível observar a qual pico catódico pertencem os picos no sentido anódico.

Ao observar o perfil voltamétrico do composto **1**, é possível observar a presença de ombros, são picos intermediários que por serem mal definidos, não foram apreciados para fins investigativos neste trabalho. A presença do pico IVc ($E_{\text{pIVc}} = -2,17\text{ V}$), em potenciais mais negativos, provavelmente corresponde à formação dos dímeros, visto que já está bem consolidado na literatura que espécies diméricas reduzem em potenciais mais negativos que as monoméricas (DENIZ, N. G. et. al. 2021).

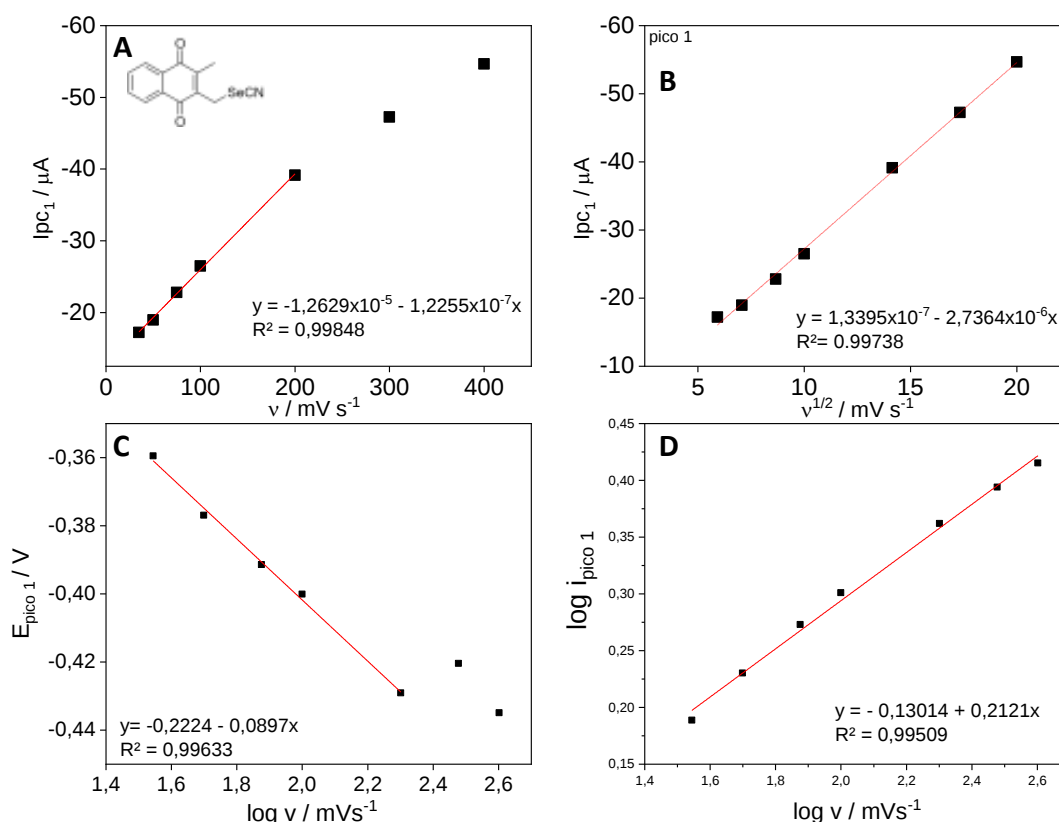
Figura 6 – (A) VC na região catódica, para o composto MENSECN (**1**) em acetonitrila + TBAPF_6 ($0,1\text{ mol L}^{-1}$) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $v = 100\text{ mV s}^{-1}$, $c = 1\text{ mmol L}^{-1}$. Duas varreduras sucessivas, linha preta (—) primeira varredura, linha vermelha (—) segunda varredura. (B) VC com os potenciais de inversão



Fonte: A autora, 2025.

Para a voltametria cíclica, a velocidade de varredura permite aferir sobre a cinética do sistema eletroquímico. A relação entre a velocidade de varredura e a corrente do pico, seguindo a equação de Nernst, indica se o sistema é controlado por adsorção (quando v versus i_{pico} for linear) ou difusão (quando $v^{1/2}$ versus i_{pico} for linear). O valor do coeficiente angular da relação linear entre $\log v$ e $\log i_{\text{pico}}$ ajuda a comprovar esse regimento, sendo próximo a 0,5 para o controle difusional, próximo a 1,0 para o controle por adsorção e entre esses valores para o controle misto, ou seja, adsorção e difusão (MATSUBARA, 2010). Com base nas informações obtidas graficamente (Figura 7), pode-se inferir que a reação de redução da molécula em estudo tem o sistema controlado por difusão. A análise dos parâmetros corrente e potencial foram realizados com relação ao primeiro pico de redução, visto que este primeiro pico é de maior interesse para compreensão do mecanismo de redução.

Figura 7 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 1 em função de: **(A)** I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), **(B)** da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), **(C)** do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e **(D)** do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)



Fonte: A autora, 2025

Com o intuito de estudar a cinética de transferência de elétrons das diferentes naftoquinonas sobre a superfície do eletrodo foram estimados, por voltametria cíclica, os

parâmetros: coeficiente de transferência de elétrons (α), constante de velocidade de transferência de elétrons (k^0) e número de elétrons (n), mediante avaliação do comportamento dos potenciais de picos catódicos, mais precisamente o primeiro potencial de pico catódico (I_c) com o logaritmo da velocidade de varredura do potencial elétrico empregando o método de Laviron (LAVIRON, 1979).

Para o pico 1, foi observada a relação linear entre as correntes de pico e as taxas de varredura, no intervalo de $35\text{-}200\text{ mV s}^{-1}$ pode ser descrita pela seguinte equação: $i_{\text{pág. 1}} = -1,2626 \times 10^{-5} - 1,2255 \times 10^{-7} \times v$ ($i_{\text{pág. 1}}$ em μA , v em mV s^{-1} , $R = 0,9985$), sugerindo que o pico catódico (I_c) foi controlado por adsorção.

De acordo com a teoria de Laviron (LAVIRON, 1979) para um processo irreversível, existe a seguinte equação (LI et al., 2019):

$$E_p(V) = E^0 - \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{RT k^0}{\alpha n F} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln v$$

Em que:

E^0 = Potencial padrão formal

k^0 = constante de velocidade de transferência de elétrons

n = número de elétrons

α = coeficiente de transferência de carga

v = velocidade de varredura

R = constante universal $8,31\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T = temperatura (K)

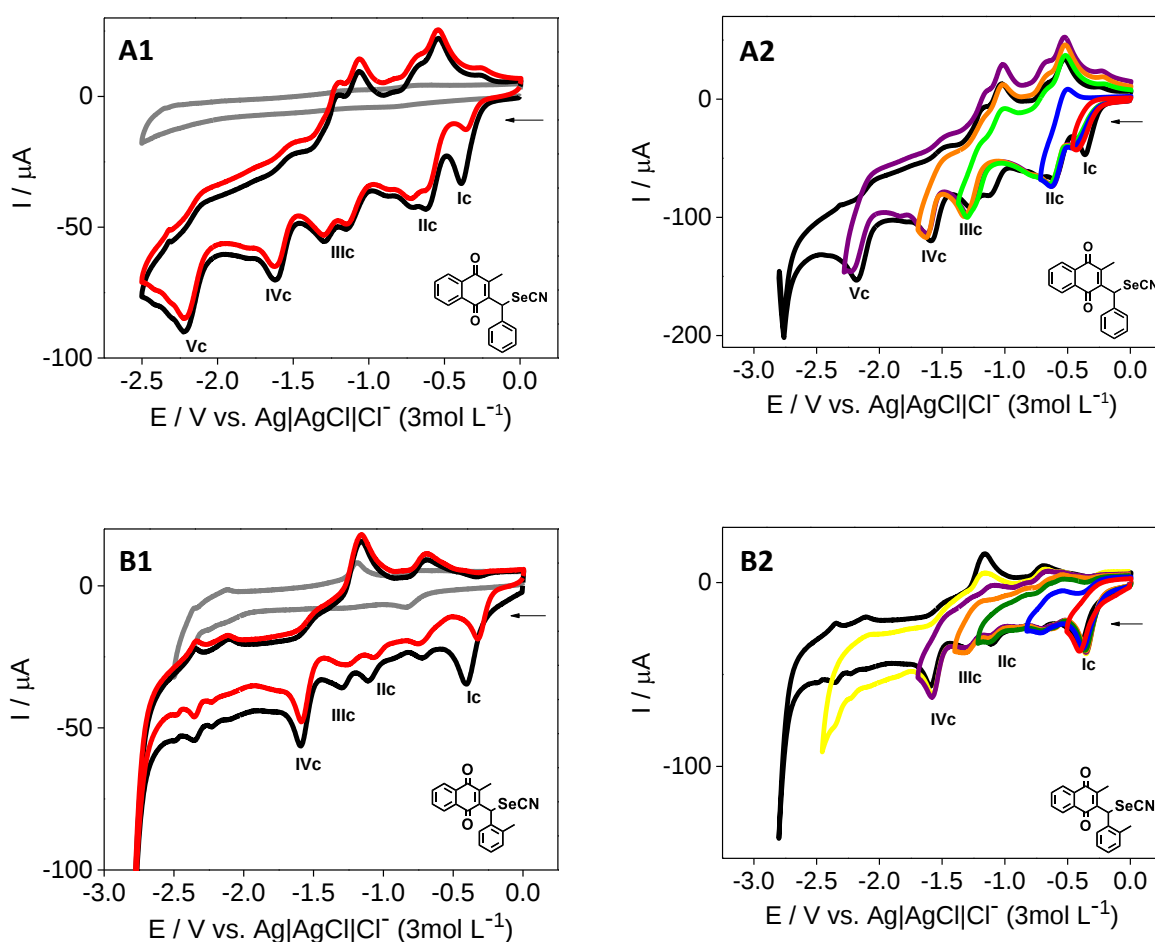
F = constante de Faraday ($96485,33\text{ C mol}^{-1}$)

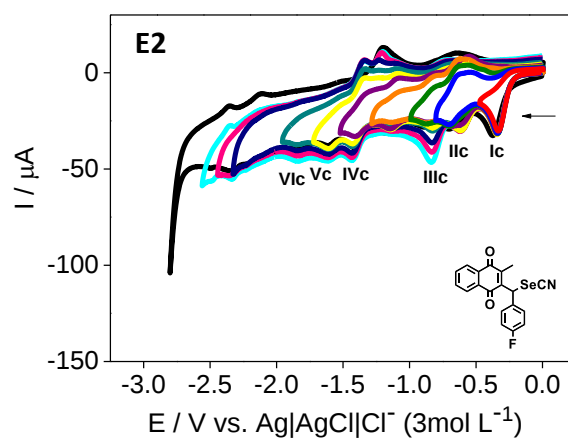
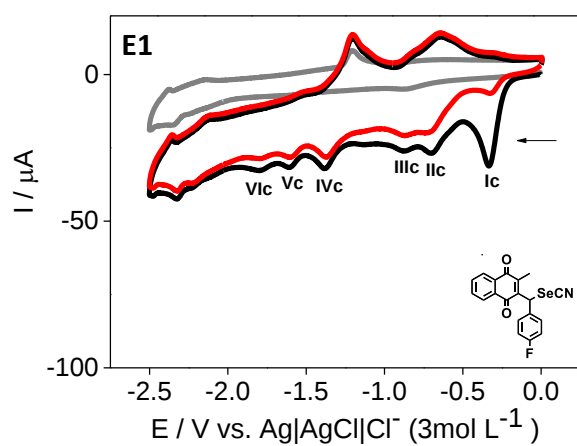
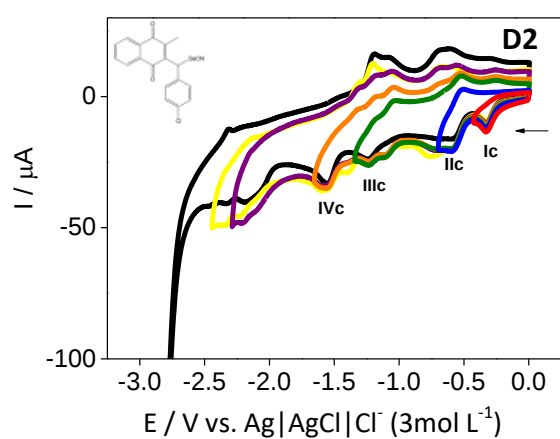
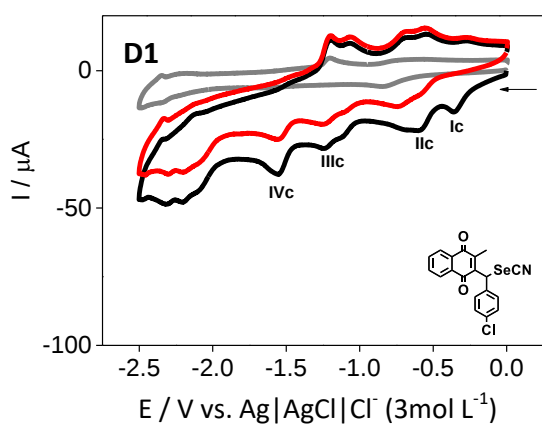
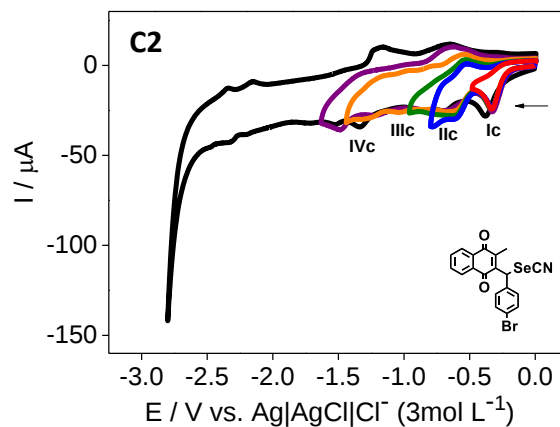
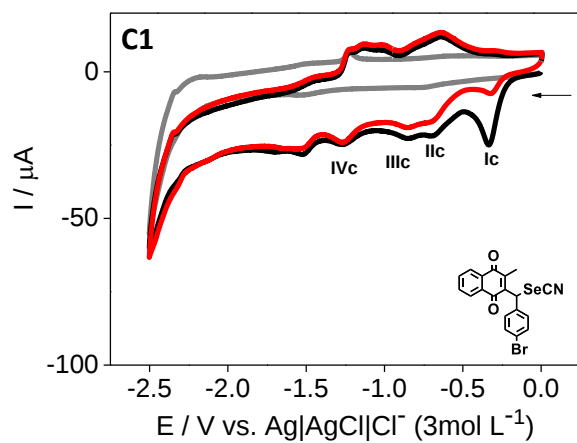
Considerando número de elétrons transferido ($n = 1$) e partir do coeficiente angular da inclinação da reta $E_{\text{pico}} (V) \propto \text{velocidade de varredura (mVs}^{-1})$ é possível estimar os valores para a constante padrão da taxa de reação (k_s) e do coeficiente de transferência de carga (α), como sendo, para o composto 1: $k_s = 1,2832\text{ s}^{-1}$ (cálculos em anexo).

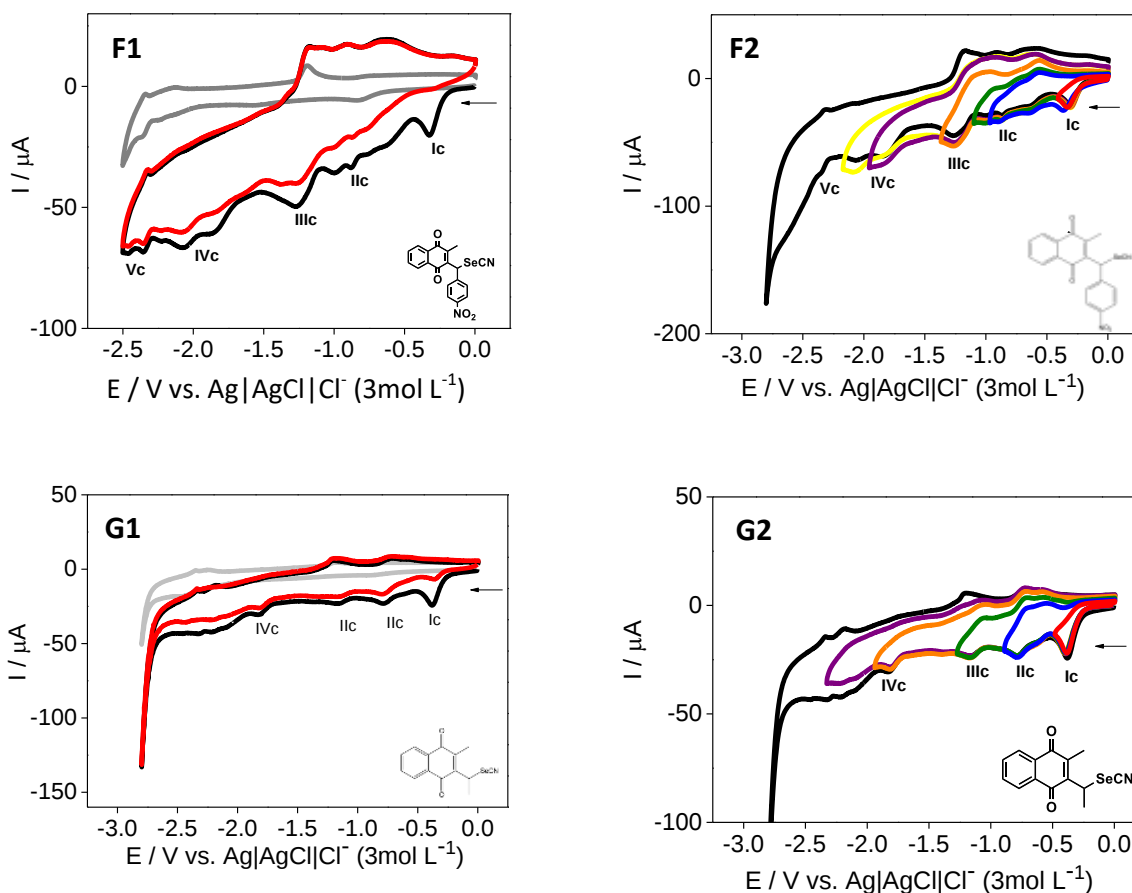
O potencial de pico depende linearmente do log da velocidade de varredura ($R^2 = 0,9963$) é consistente com o mecanismo EC, a transferência de elétrons no eletrodo é acoplada a um processo químico irreversível (SILVA, F. F. 2021. HEGDE et al., 2008; MERLI et al., 2014).

Observa-se que à medida que se adiciona ramificações na cadeia lateral, o perfil voltamétrico (Figura 8) exibe maior grau de complexidade em relação ao composto menos substituído **(1)** (Figura 6) e em relação ao perfil comum de quinonas. Os compostos MENMeSeCN **(2)**, MENPhSeCN **(3)** e MENPhoMeSeCN **(4)**, seguem exibindo pelo menos quatro ondas catódicas, como pode ser observado na Figura 8 e seus valores de potencial correspondentes na Tabela 4.

Figura 8 – Perfil Voltamétrico na região catódica, para os compostos A) 3 B) 8 C) 4 D) 5 E) 6 F) 7 e G) 2. À esquerda (1) em acetonitrila + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Duas varreduras sucessivas, linha preta (—) primeira varredura, linha vermelha (—) segunda varredura. À direita (2) VC com os potenciais de inversão





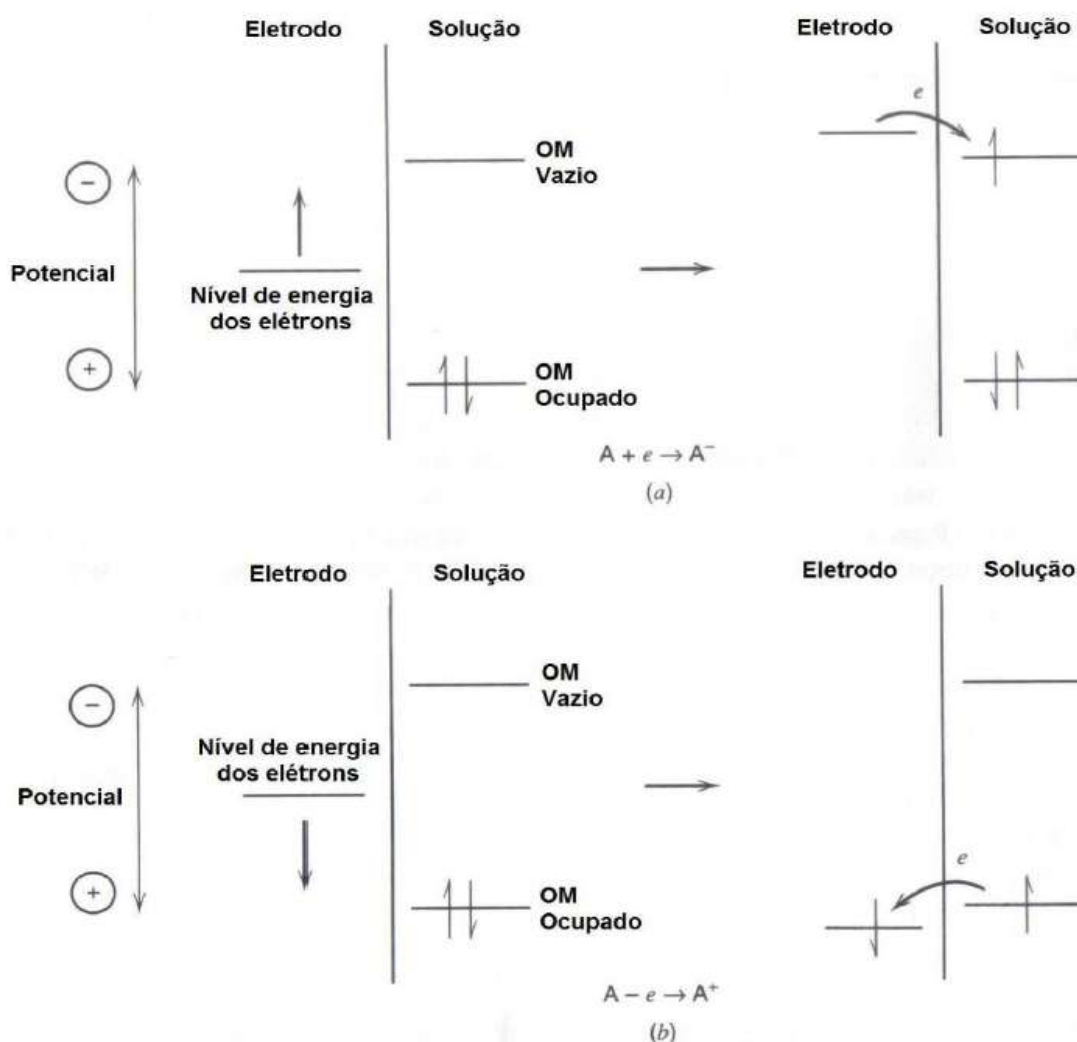


Fonte: A autora, 2025.

Potenciais redox, solubilidade e estabilidade no caso de pequenas quinonas, como é o caso das moléculas deste trabalho, podem ser afetados pela modificação com grupos funcionais doadores ou retiradores de elétrons diretamente ligados ou em combinação com uma cadeia lateral. Um exemplo de abordagem para modular as propriedades redox das quinonas é uma introdução de grupos redox-ativos contendo nitrogênio (por exemplo, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{N}$ e $\text{N}=\text{N}$) ou incorporação de ligações de carbono-nitrogênio insaturados e fragmentos aromáticos conjugados (GAILE, A. et al. 2024)

É preciso compreender que o fenômeno de passagem de corrente elétrica através de uma célula eletroquímica provoca um desequilíbrio no sistema que pode ser caracterizado pelo fenômeno de polarização eletródica (Figura 9). Assim, em um sistema eletroquímico, o eletrodo pode atuar como doador (processo de redução) ou receptor (processo de oxidação) de elétrons transferidos para/ou de espécies em solução (COSTA, C. O. 2011).

Figura 9 – Representação dos processos de (a) redução e (b) oxidação de uma espécie A, em solução. Os orbitais moleculares (OM) das espécies A mostrados são os OM ocupados de mais alta energia (HOMO) e o OM desocupado de mais baixa energia (LUMO)



Fonte: BARD e FAULKNER. (2001).

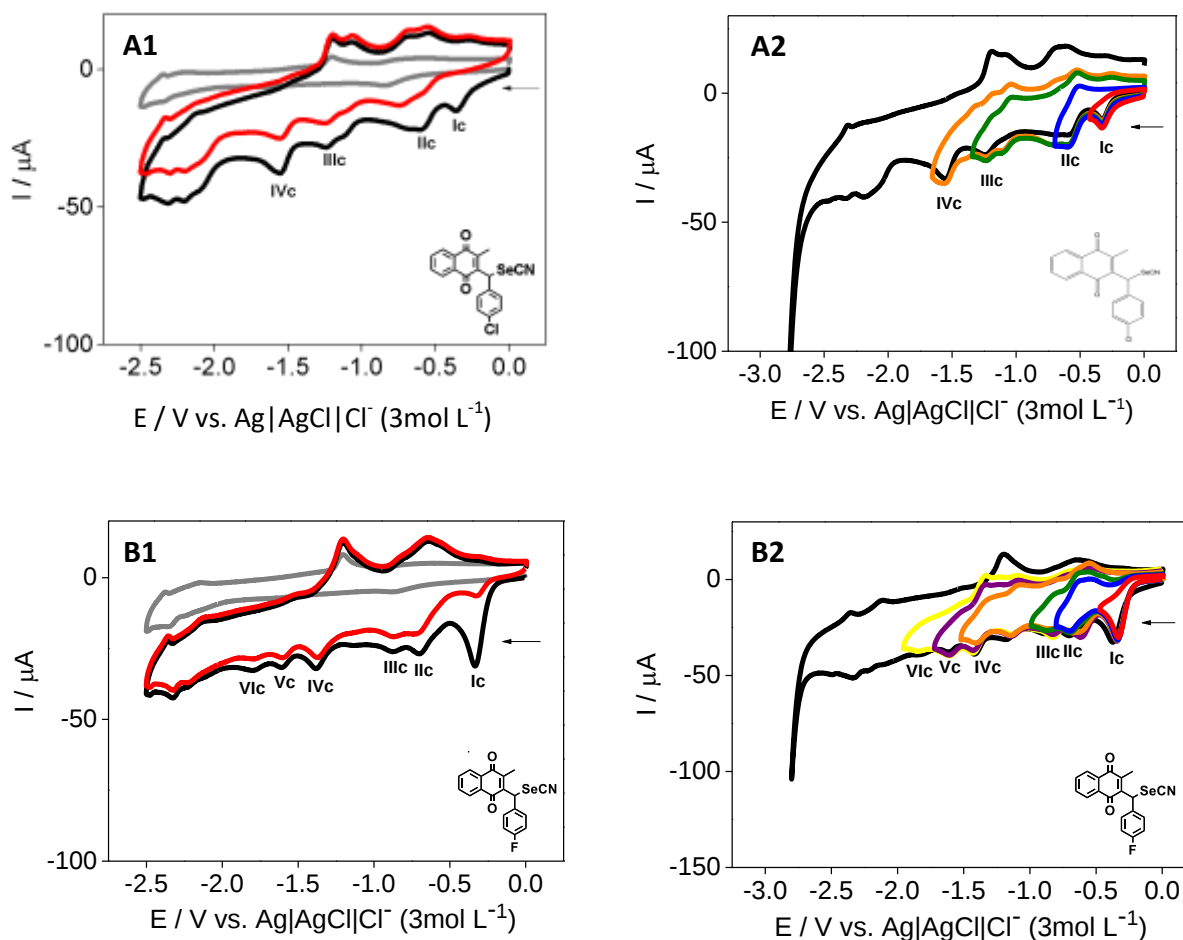
Assim, com relação à presença de substituintes alquila e arila no carbono que sustenta o grupo -SeCN, é possível tecer considerações sobre o efeito de tais grupos nos potenciais de redução da primeira onda catódica. Considerando os orbitais moleculares, destaca-se que é bem conhecido que as energias mais altas dos orbitais moleculares ocupados (HOMO) estão relacionadas aos potenciais de oxidação e as energias mais baixas dos orbitais moleculares desocupados (LUMO) estão relacionadas aos potenciais de redução (ESCHWEGE e CONRADIE, 2022). Assim, substituintes que são eletroretiradores diminuem a energia do LUMO, pode-se dizer que diminuem a densidade eletrônica no sistema

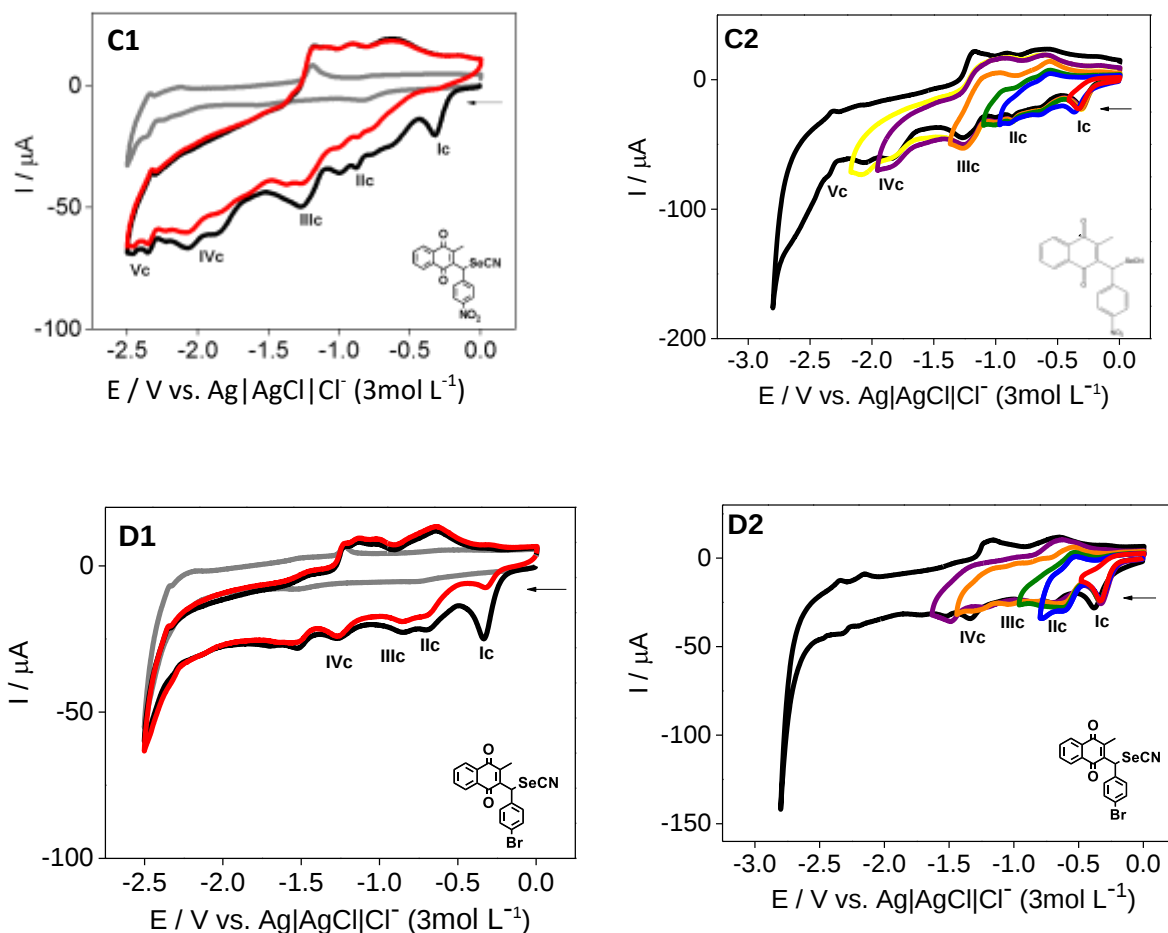
quinônico, isso facilita a transferência de elétrons do eletrodo para este orbital, logo, processos de redução são favorecidos. Além de reduzir a energia do LUMO, os grupos eletroretiradores diminuem simultaneamente a energia do HOMO (YE, Z. 2021).

O inverso ocorre para substituintes eletrodoadores, pois, estes aumentam a energia do LUMO, ou seja, aumentam a densidade eletrônica do sistema quinônico, isso dificulta a transferência de elétrons do eletrodo para este orbital, logo, processos de redução são desfavorecidos (ZUMAN et al., 1967; SILVA T. L. 2014).

Realizando essa observação nos voltamogramas cíclicos (Figura 10) das amostras MENPhpClSeCN (**5**), MENPhpFSeCN (**6**) MENPhpNO₂SeCN (**7**) e MENPhpBrSeCN (**4**), substituintes eletroretiradores resultam em um deslocamento no potencial de pico catódico para valores menos negativos (deslocados para à direita), enquanto substituintes eletrodoadores resultam em um deslocamento no potencial de pico catódico para valores mais negativos (deslocados para à esquerda) (SARAPUU et al., 2010; SILVA T. L. 2014).

Figura 10 – Perfil Voltamétrico na região catódica, para os compostos A) (**4**) B) (**6**) C) (**7**) D) (**4**). À esquerda (1) em acetonitrila + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Duas varreduras sucessivas, linha preta (—) primeira varredura, linha vermelha (—) segunda varredura. À direita (2) VC com os potenciais de inversão





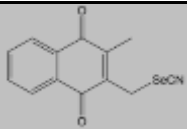
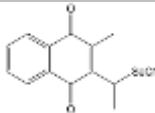
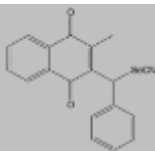
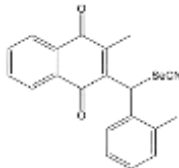
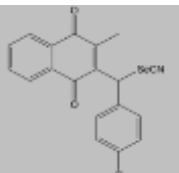
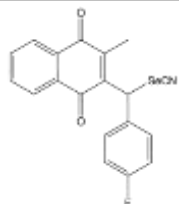
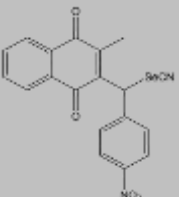
Fonte: A autora, 2025

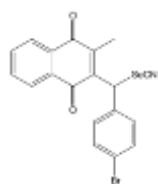
Nas moléculas investigadas neste trabalho, deve considerar que os substituintes não estão ligados diretamente ao anel quinônico e que o grupo ciano, moderadamente eletroretirador, está presente em todas, isso pode dificultar a análise de seus efeitos e fatos incomuns podem ocorrer. Pode-se observar na Tabela 4 que a molécula que possui um substituinte eletrodoador (**2**), o grupo metil, apresenta um valor de I_c mais negativo que a molécula (**1**), cujo substituinte é um átomo de hidrogênio.

Outra análise pode ser realizada com relação ao grupo fenil, este é um grupo eletroretirador, pois, devido ao seu sistema π , o grupo é capaz de captar e circular elétrons por esse sistema, realizando o efeito de ressonância, no entanto, este mesmo efeito gera maior estabilidade na molécula, assim, por ser um grupo eletroretirador, esperava-se que a molécula (**3**) apresentasse uma maior facilidade de redução, sendo evidenciada por um valor de I_c menos negativo, no entanto, pela estabilidade que o substituinte provoca, a redução é menos

favorecida, e o valor de I_c é mais negativo ($EpIc = -0,40V$) que as amostras **(1)**, **(2)** e **(4)** ($EpIc = -0,38V$; $-0,39V$ e $-0,33V$, respectivamente).

Tabela 4. Principais parâmetros eletroquímicos em Voltametria Cíclica para os compostos estudados em acetonitrila + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$

COMPOSTOS	EpIc	EpIIc	EpIIIc	EpIVc	EpVc	EpVIc
 MENSeCN (1)	-0,38	-0,81	-1,23	-2,17	-	-
 MENMeSeCN (2)	-0,37	-0,80	-1,17	-1,82	-	-
 MENPhSeCN (3)	-0,40	-0,63	-1,29	-1,59	-2,22	-
 MENPhoMeSeCN (4)	-0,33	-0,61	-1,01	-1,34	-	-
 MENPhpClSeCN (5)	-0,3566	-0,60	-1,23	-1,55	-	-
 MENPhpFSeCN (6)	-0,32	-0,70	-0,86	-1,37	-1,61	-1,79
 MENPhpNO₂SeCN (7)	-0,32	-0,87	-1,27	-1,87	-2,45	-



-0,37

-0,63

-0,92

-1,32

-

-

MENPhpBrSeCN (8)

Fonte: A autora, 2024.

Quando um grupo eletrodoador (metil) é adicionado ao substituinte fenil, o composto **(4)** exibe um perfil mais complexo que os perfis dos compostos supracitados (Figura 8), possivelmente há uma competição de efeitos, resultando em um valor de I_c mais negativo ($E_{pIc} = -0,33V$), neste caso o composto **(4)** é o que reduz mais facilmente dentre esses compostos (1, 2 e 4).

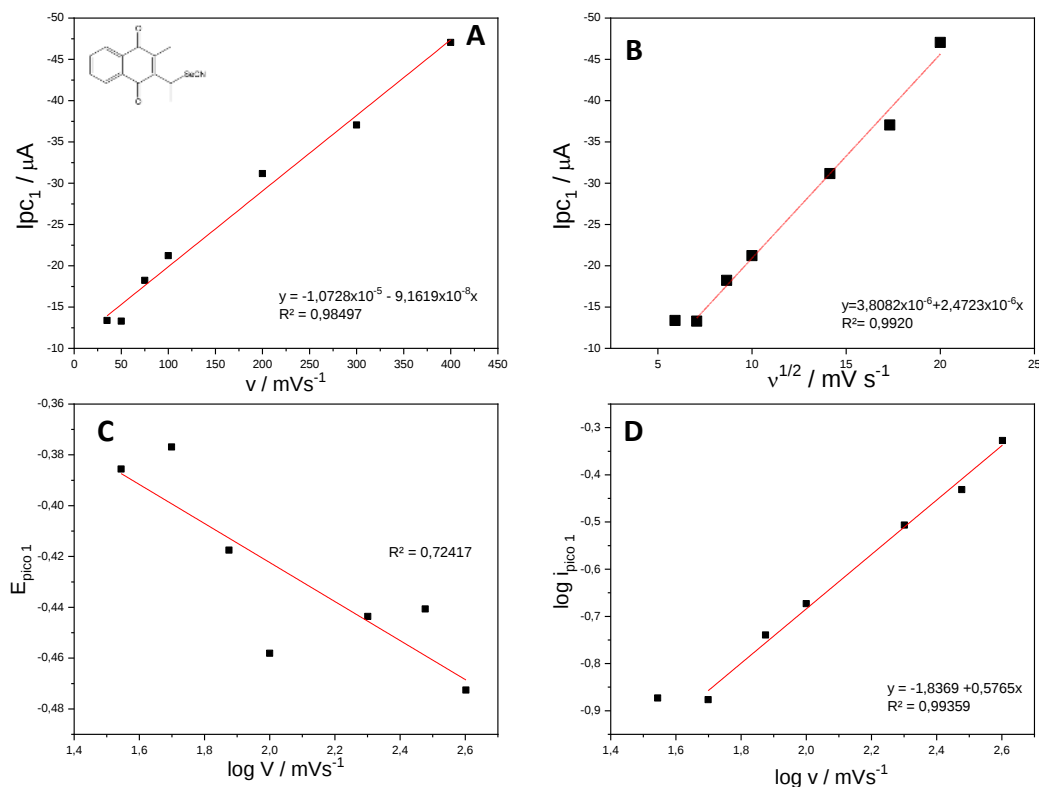
Ainda na Tabela 4 encontramos compostos que possuem como grupo substituinte o fenil ligado a um grupo mais eletronegativo na posição *para*, têm-se o bromo, cloro, flúor e o grupo nitro NO_2 . Como esperado, os valores de I_c seguem-se como **(6)** > **(5)** > **(8)**. Nota-se que, quanto maior a capacidade eletroretiradora dos átomos ligados ao fenil na posição *para*, mais rápido aconteceu a redução dos compostos.

Com relação à posição dos átomos substituintes, Paiva (2016) apresentou resultados comparáveis à redução da nor- β -lapachona substituída com grupamento nitro em posições *orto* e *para*. Foi deduzido que quando o grupo nitro está em posição *para* gera uma estrutura canônica em que a carga positiva está no carbono α do anel aromático, estabilizando mais eficientemente o intermediário eletrogerado após a primeira redução do que estando este grupo em posição *meta*, facilitando a redução do composto paranitroquinona em relação ao seu isômero. No caso deste grupo *orto* posicionado, a proximidade entre o grupo quinona e o grupo nitro favorece uma perda de coplanaridade que se reflete na diminuição da interação por ressonância existente entre este e o anel aromático ao qual está ligado. Vale salientar que o composto com a presença do grupo nitro apresentou valor de I_c ($E_{pIc} = -0,32V$) equivalente ao do composto fluorado ($E_{pIc} = -0,32V$), isto se deve à alta capacidade eletroretiradora desse grupo.

Adicionalmente, a primeira transferência eletrônica (I_c) acontece com transporte de massa de natureza difusional, isso pode ser evidenciado pelo teste diagnóstico, em que se observa o aumento linear da corrente de pico catódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura (BARD; FAULKNER, 2001). Nos gráficos de pico para a primeira onda em função do logaritmo da velocidade de varredura pode-se observar que à medida que se aumenta a velocidade de varredura os potenciais dos picos não sofrem variação, podendo

se considerar praticamente constantes, assim, conclui-se que os potenciais da primeira onda catódica não são dependentes da velocidade de varredura. (BARD; FAULKNER, 2001).

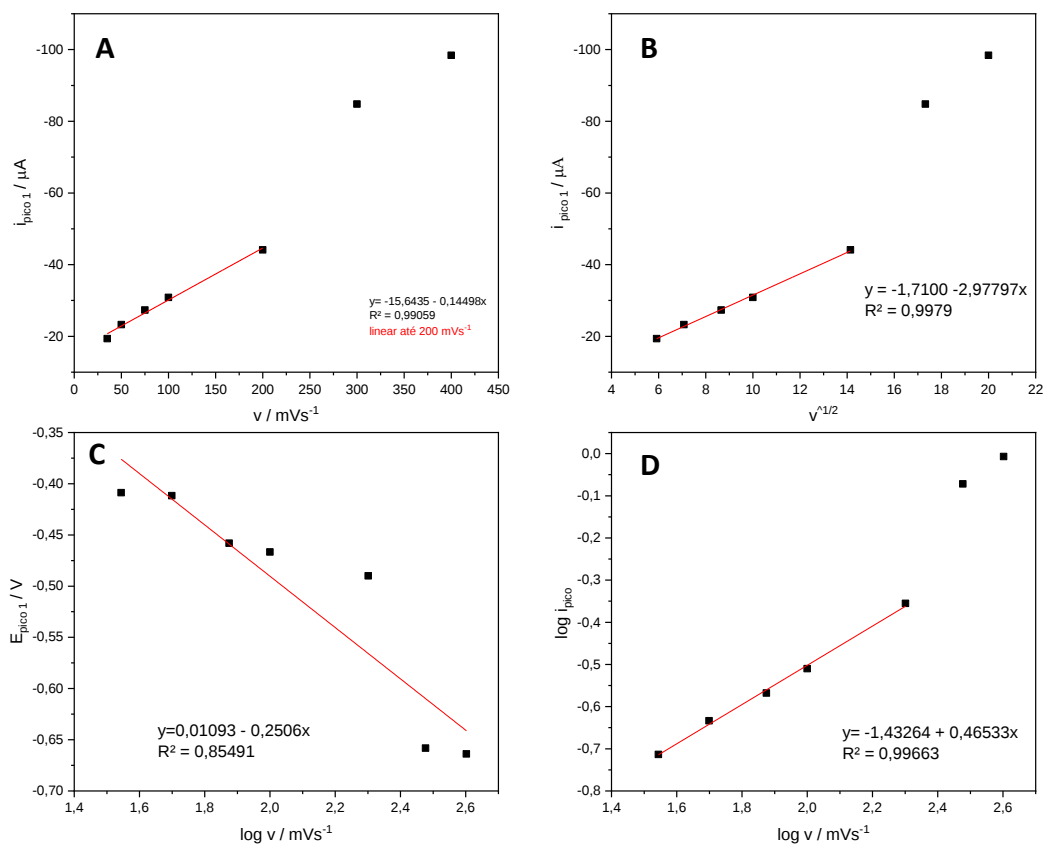
Figura 11 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 2 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)



Fonte: A autora, 2025.

Os compostos 2 e 3 não apresentam proporcionalidade entre E_{pico} e a velocidade de varredura, assim, não é possível estimar os valores de α e k_s . A proporcionalidade entre $\log i_p$ x $\log v$, com o coeficiente angular próximo a 0,5 é um indicativo que o processo é controlado por difusão (MATSUBARA, 2010) (Figura 11 e 12).

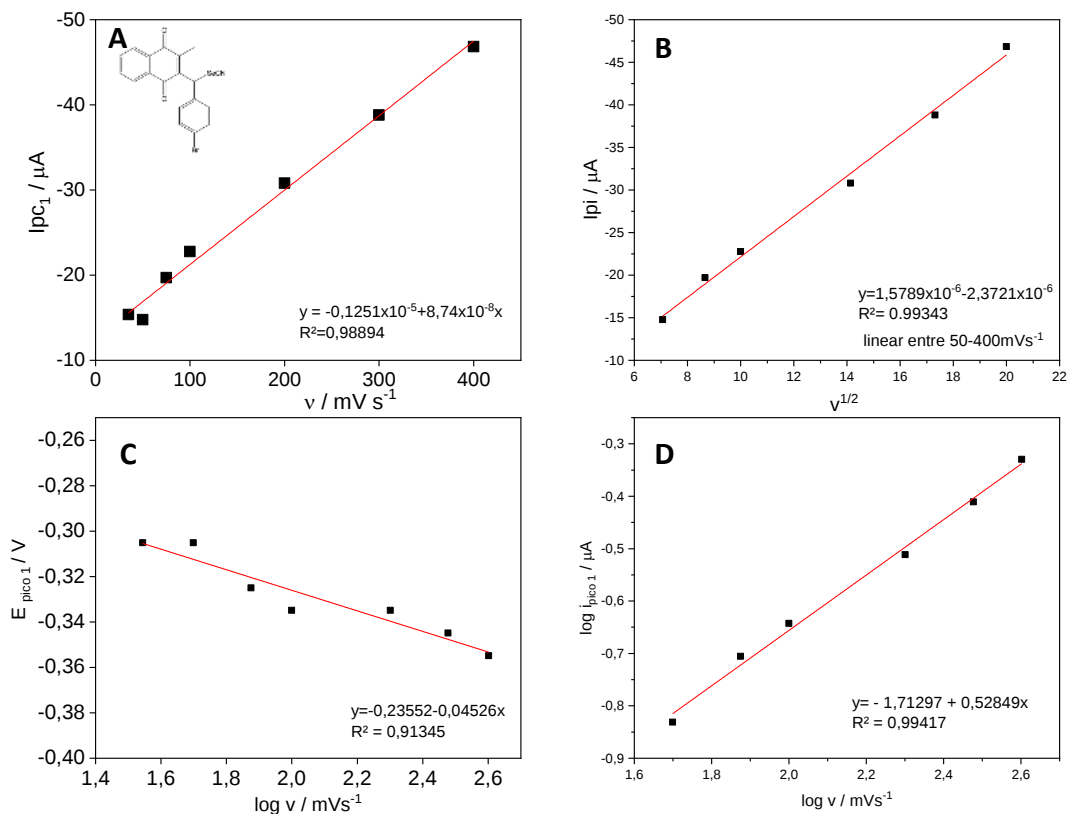
Figura 12 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 3 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo da I_{pc1} vs. o logaritmo da velocidade de varredura (v)



Fonte: A autora, 2024.

A molécula 4 (figura 13) apresenta proporcionalidade entre $\log i_p \times \log v$, com o coeficiente angular próximo a 0,5 (cálculos em anexo) é um indicativo que o processo é controlado por difusão (MATSUBARA, 2010).

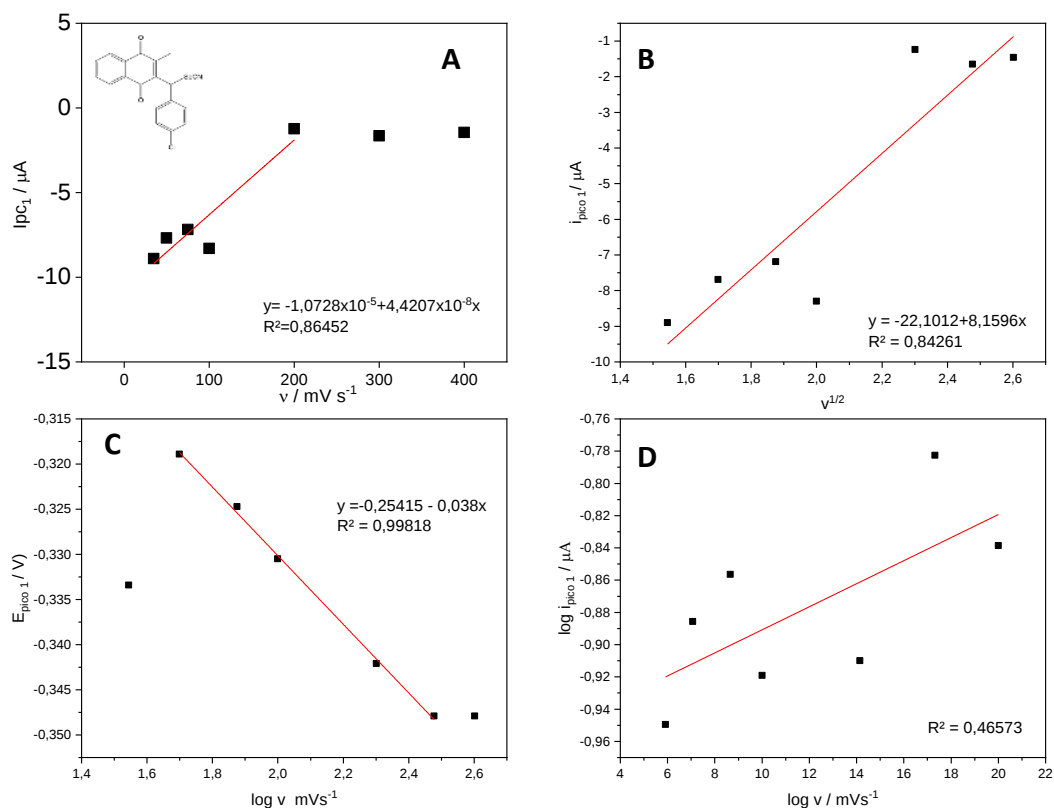
Figura 13 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 4 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)



Fonte: A autora, 2025.

Quanto ao composto 5 (Figura 14), é possível observar que o potencial de pico depende linearmente do log da velocidade de varredura ($R^2 = 0,99818$) é consistente com o mecanismo EC, a transferência de elétrons no eletrodo é acoplada a um processo químico irreversível (HEGDE et al., 2008; MERLI et al., 2014).

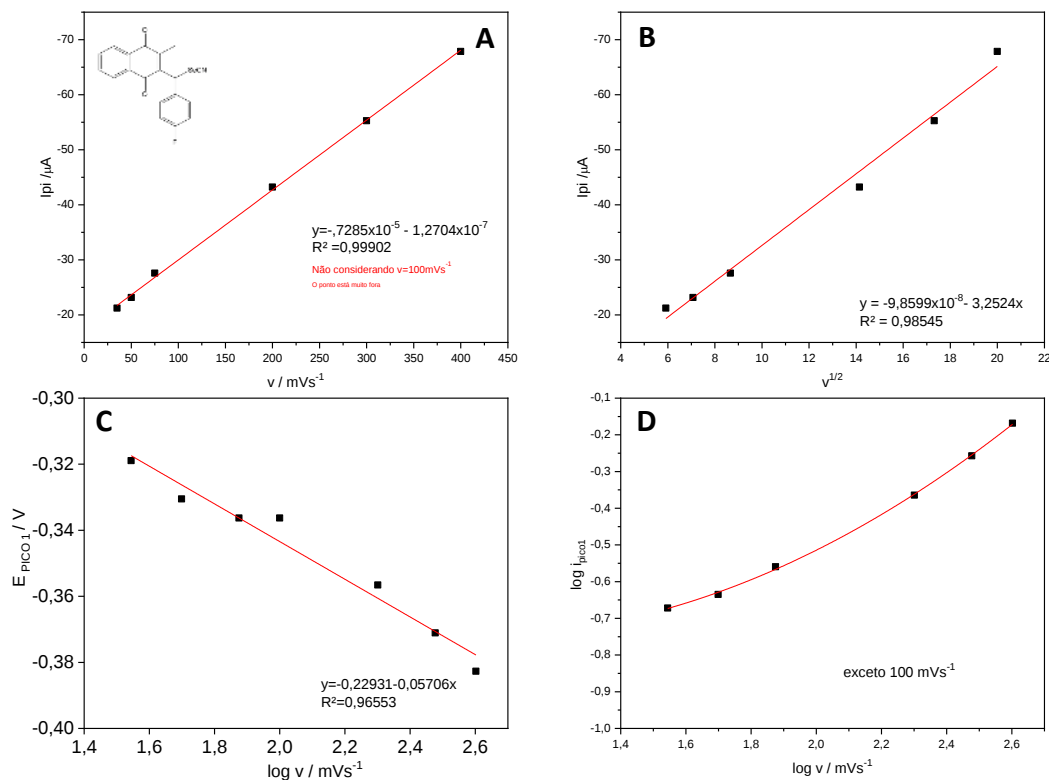
Figura 14 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 5 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)



Fonte: A autora, 2025

O composto 6 (Figura 15), tem-se que o potencial de pico depende linearmente do log da velocidade de varredura ($R^2=0,9655$) é consistente com o mecanismo EC, a transferência de elétrons no eletrodo é acoplada a um processo químico irreversível (HEGDE et al., 2008; MERLI et al., 2014).

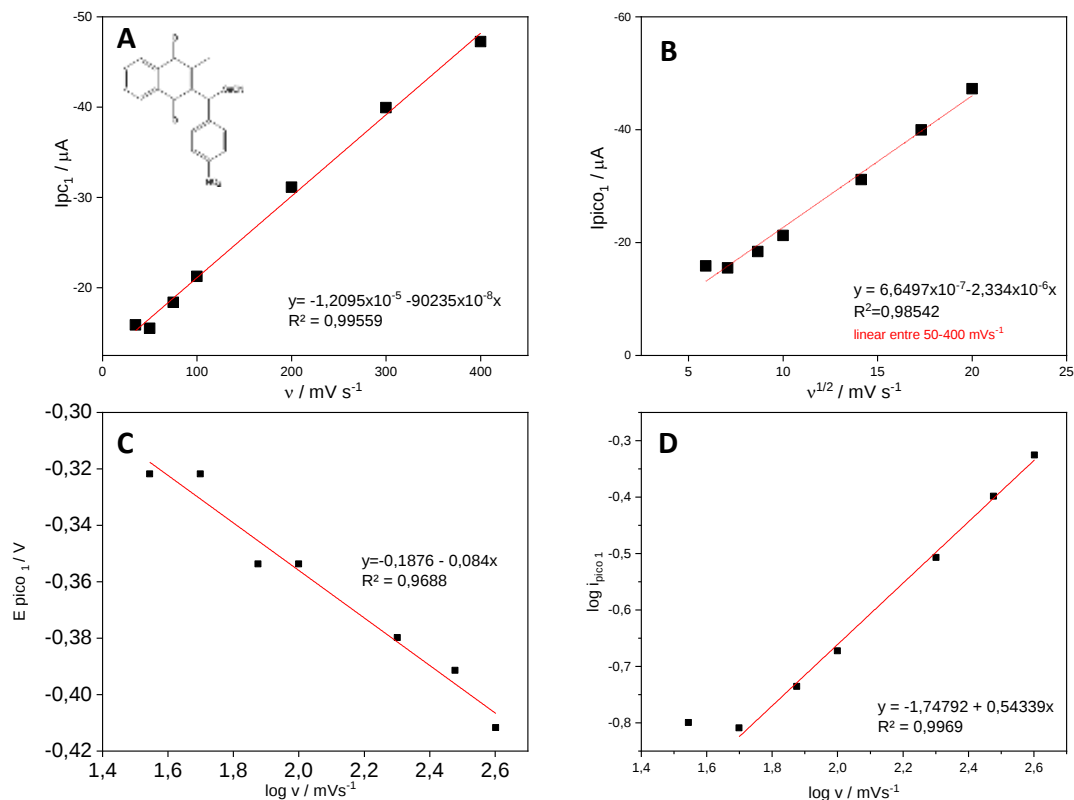
Figura 15 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 6 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v).



Fonte: A autora, 2025.

A molécula 7 (Figura 16) apresenta proporcionalidade entre $\log i_p \times \log v$, com o coeficiente angular próximo a 0,5 é um indicativo que o processo é controlado por difusão (MATSUBARA, 2010). O potencial de pico depende linearmente do log da velocidade de varredura ($R^2=0,9688$) é consistente com o mecanismo EC, a transferência de elétrons no eletrodo é acoplada a um processo químico irreversível (HEGDE et al., 2008; MERLI et al., 2014).

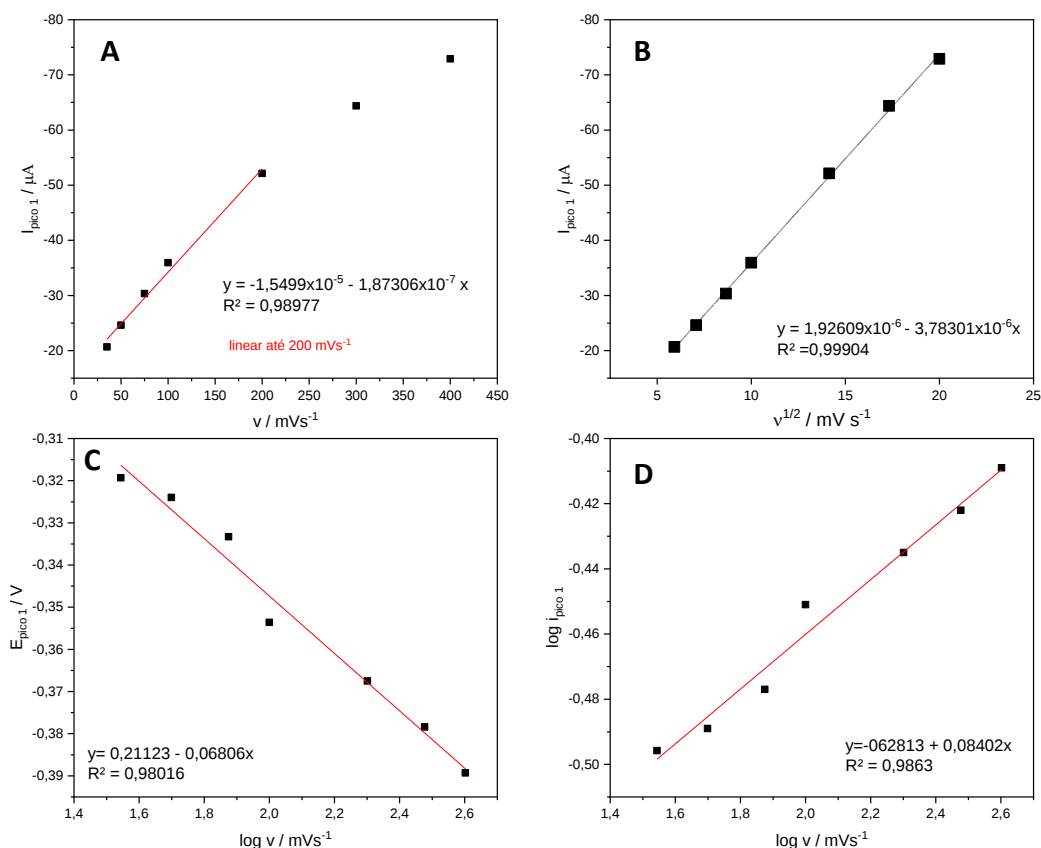
Figura 16 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 7 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)



Fonte: A autora, 2025.

Com relação ao composto 8 (Figura 17), o potencial de pico depende linearmente do log da velocidade de varredura ($R^2=0,98016$) é consistente com o mecanismo EC, a transferência de elétrons no eletrodo é acoplada a um processo químico irreversível (HEGDE et al., 2008; MERLI et al., 2014).

Figura 17 - Análise dos parâmetros corrente e potencial relacionado ao primeiro pico de redução para o composto 8 em função de: (A) I_{pc1} vs. da velocidade de varredura (v), (B) da I_{pc1} vs. raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$), (C) do potencial de pico catódico (E_{pc1}) vs. a velocidade de varredura (v) e (D) do logaritmo de I_{pc1} vs o logaritmo da velocidade de varredura (v)



Fonte: A autora, 2025.

É possível, ainda, calcular o número de mol (n), para isto, poderia ser utilizada a equação a partir do método proposto por Laviron (1974), em que relaciona o número de mol (n) com a largura de meia onda ($\delta_{1/2}$) do pico catódico, O que resultaria para cada uma das moléculas estudadas os dados fornecidos na tabela 5.

$$\delta_{1/2} = \frac{90,6}{n} \text{ em mV}$$

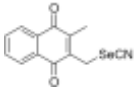
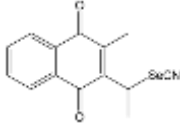
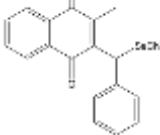
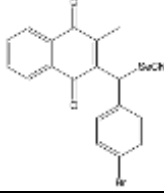
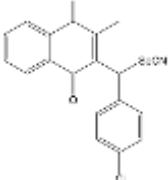
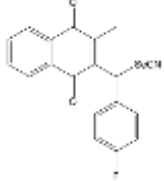
Tabela 5: relação do número de mol (n) dos compostos estudados, a partir da largura de meia onda ($\delta_{1/2}$) do pico catódico

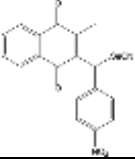
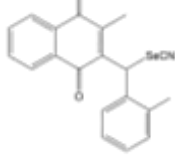
Molécula	$\delta_{1/2}$ em mV	n
1	106,80	0,85
2	81,10	1,12
3	74,60	1,21
4	87,00	1,04
5	65,90	1,37
7	97,00	0,93
8	84,80	1,07

Fonte: A autora, 2025.

O resumo do estudo cinético supracitado pode ser observado na tabela 6.

Tabela 6: resumo do estudo cinético para os compostos estudados

Compostos	$I_{pico} \propto v$	$I_{pico} \propto v^{1/2}$	pico	n	$E_p \propto v$	α	k^0 / s^{-1}
1 	$R^2=0,9985$	$R^2=0,9978$	(1)	0,85	$R^2 = 0,9963$	0,659	1,283
2 	$R^2=0,9850$	$R^2=0,9920$	(1)	1,12	$R^2 = 0,7242$	-	-
3 	$R^2=0,9906$	$R^2=0,9979$	(1)	1,21	$R^2 = 0,8549$	-	-
4 	$R^2=0,9890$	$R^2=0,9934$	(1)	1,04	$R^2 = 0,9135$	1,306	2,543
5 	$R^2=0,8645$	$R^2=0,8426$	(1)	1,37	$R^2 = 0,9918$	1,552	3,023
6 	$R^2=0,9990$	$R^2=0,9854$	(1)	não tem VC	$R^2 = 0,9655$	1,034	2,013

7		$R^2=0,9956$	$R^2=0,9854$	(1)	0,93	$R^2 = 0,9688$	0,702	1,368
8		$R^2=0,9898$	$R^2=0,9990$	(1)	1,07	$R^2 = 0,9802$	0,867	1,688

Fonte: A autora, 2025.

Considerando que um número significativo de substâncias fisiologicamente ativas mostra valor de potencial mais positivo do que $-0,5$ V (vs. ENH - Eletrodo Normal de Hidrogênio) ou $-0,7$ V (vs. ECV – Eletrodo de Carbono Vítreo), sendo ideal para captura de elétrons a partir de doadores biológicos (enzimas) ou através de modificações metabólicas, fornecendo derivados facilmente redutíveis, é possível realizar a interconversão entre eletrodos de referência.

Uma atividade ótima, relacionada à geração do estresse oxidativo, pode ser alcançada quando o potencial de redução monoeletrônico da substância se situa na faixa intermediária entre a faixa dos redutores celulares e através da reação 02/02 em cerca de $0,20$ V vs. ENH ou $0,4$ V vs ECV (em pH fisiológico $\sim 7,0$), embora essa faixa possa se estender ligeiramente por efeitos de concentração ou por efeitos cinéticos de rápida re-oxidação dos ions-radicais intermediários (COSTA, C. O. 2011; DE MOURA, 2008). Pode-se inferir, a partir dos dados fornecidos nos voltamogramas e na tabela 4, que as moléculas exibem potencial para atividade fisiológica, visto que os valores de E_{pIc} dos compostos estudados se aproximam da faixa desejada para uma boa atividade fisiológica.

5.1.1 Racionalização mecanística da redução

Como a cinética e a termodinâmica de uma transferência eletrônica (TE) estão intrinsecamente relacionadas ao seu mecanismo, desvendar sua natureza é uma questão contínua que atrai grande atenção na área da eletroquímica molecular e biológica. Além de sua importância fundamental, a determinação do mecanismo de ET é necessária para uma melhor compreensão do mecanismo geral da reação (HOUMAM, A. 2008).

Os perfis voltamétricos obtidos para os compostos em análise apresentam características típicas de uma transferência eletrônica dissociativa (TED). Na TED uma ligação química é quebrada como resultado de um TE de ou para uma molécula orgânica ou bioorgânica. Nisto, deve-se considerar dois mecanismos: um concertado, em que a TE ocorre

simultaneamente com a quebra de ligação; outro gradual, em que o processo ocorrerá em sucessivas etapas. Para o primeiro mecanismo a teoria TE da esfera externa é suficiente para descrevê-lo, no entanto, o segundo mecanismo ainda é alvo de intensa pesquisa por sua complexidade (HOUMAM, A. 2008).

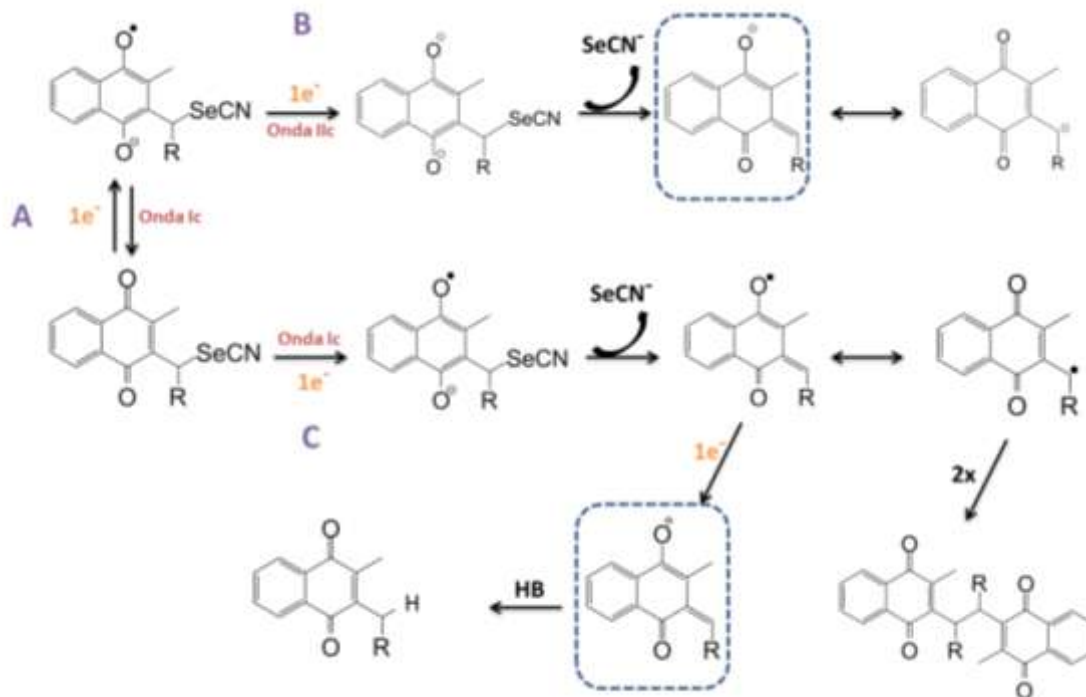
Diante disso, dada à singularidade e complexidade dos compostos estudados, sugere-se que ocorra uma transferência eletrônica dissociativa (TED). A reação TED é termodinamicamente favorecida em relação ao processo gradual correspondente quando o potencial padrão para a formação do ânion radical é suficientemente negativo e a ligação de clivagem é fraca ou quando um bom grupo de saída se forma, como com halogenetos de alquila (ANTONELLO, Sabrina et al. 2002). No caso dos compostos estudados, o grupo de saída é o radical SeCN^- . Esse grupo selenocianato atua de maneira mais eficaz que seu análogo de enxofre SCN^- , Zhang (2024) sugere que a utilização deste grupo induz a um menor grau de dano ou modificação em locais alternativos em proteínas alvos, visto que os dados obtidos em seu trabalho indicam que o SeCN^- é um agente protetor eficiente contra danos mediados pela enzima mieloperoxidase às proteínas isoladas da matriz extracelular. O SeCN^- também demonstrou ter atividade antibacteriana mais potente do que as espécies análogas (HOSCN) formadas a partir de SCN^- , e ser um modulador eficaz de danos induzidos por inflamação.

Jardim e Colaboradores (2015) realizaram estudos eletroquímicos em naftoquinonas funcionalizadas com selênio e mostraram o mecanismo de oxidação do selênio, o qual iniciou-se com a formação do cátion radical centrado no selênio, foi proposto que os compostos de interesse tinham dois centros redox ativos, a porção quinona reduzindo e o selênio oxidando. No entanto, os compostos deste estudo não apresentam apenas o átomo de selênio, destaca-se que em todos os compostos o selênio se apresenta ligado ao CN. Assim, dada a capacidade eletroretiradora do CN, a oxidação do selênio é evitada. Este fato, no entanto, não sugere que a oxidação do grupo de saída SeCN^- não seja possível. Experimentos realizados por He (2023) demonstraram que o grupo SeCN^- é oxidável, desta forma experimentos complementares são necessários para comprovar a liberação e oxidação do grupo SeCN^- .

Sendo assim, a partir dos resultados obtidos, nota-se semelhança com o que foi apresentado por Abreu (2003) que os compostos estudados neste trabalho sofrem TED, demonstrada no mecanismo proposto na Figura 18. O perfil complexo com pelo menos quatro

ondas catódicas, em todos os compostos, é em decorrência da variedade de produtos eletrogerados

Figura 18 – Esquema de mecanismo proposto para a redução dos compostos estudados substituídas; HB, qualquer fonte de prótons (água residual do próprio solvente) presente no meio



Fonte: A autora, 2024.

A partir da análise dos VCs, deduz-se que a primeira onda catódica (E_{pIc}) não tem contrapartida anódica (Figuras 6, 8 e 10). A dependência de E_{pIc} em é indicativa de um mecanismo EC (transferência eletrônica com uma reação química acoplada), mais provavelmente, uma transferência eletrônica irreversível para o grupo quinonóide, dando origem à semiquinona ($\text{Q}^\bullet$), seguida pela clivagem da ligação C-SeCN, num mecanismo do tipo TED, especificamente uma eliminação redutiva (Figura 18C). Radicais quinonóides, gerados após a clivagem, são capazes de sofrer dimerização em dímeros eletroativos ou, direcionando-se para uma segunda rota recebem um segundo elétron, fornecendo os ânions que podem ser protonados (por autoproteção ou pela presença de água residual no eletrólito de suporte). Ambos os produtos são propensos a sofrer reduções adicionais aos radicais aniônicos formados (DENIZ, N. G. et. al. 2021). As ondas mais negativas estão provavelmente relacionados a quinonametídeos eletrogerados resultantes e suas reações dando dímeros eletroreduzíveis (DENIZ, N. G. et. al. 2021; ABREU, F. C. et. al. 2002).

Corroborando a discussão tida até aqui, Souza (2011) aponta que a menor intensidade de corrente de onda em EpIIc, pouco mais da metade da corrente observada em EpIc, é um indicativo da presença de reações químicas subsequentes à formação da semiquinona, que tem sua concentração reduzida na dupla camada elétrica da superfície eletródica (PAIVA, Y. G. 2016), este fato pode ser observado nos voltamogramas dos compostos **2, 4, 6 e 8** (Figura 8).

A estabilidade e a reatividade desses intermediários dependem basicamente das propriedades eletrônicas das quinonas, que podem ser molecularmente descritas pelas energias do LUMO. Essas propriedades podem ser afetadas pela adição de grupos eletroatraentes e eletrodoadores ao sistema quinônico. Quanto maior a energia do LUMO, mais difícil a captura de elétrons, mais negativo o potencial de redução e maior a força nucleofílica das espécies reduzidas (DE MOURA, M. A. B. F. 2008. WARDMAN et al., 1990; ZUMAN et al. 1967).

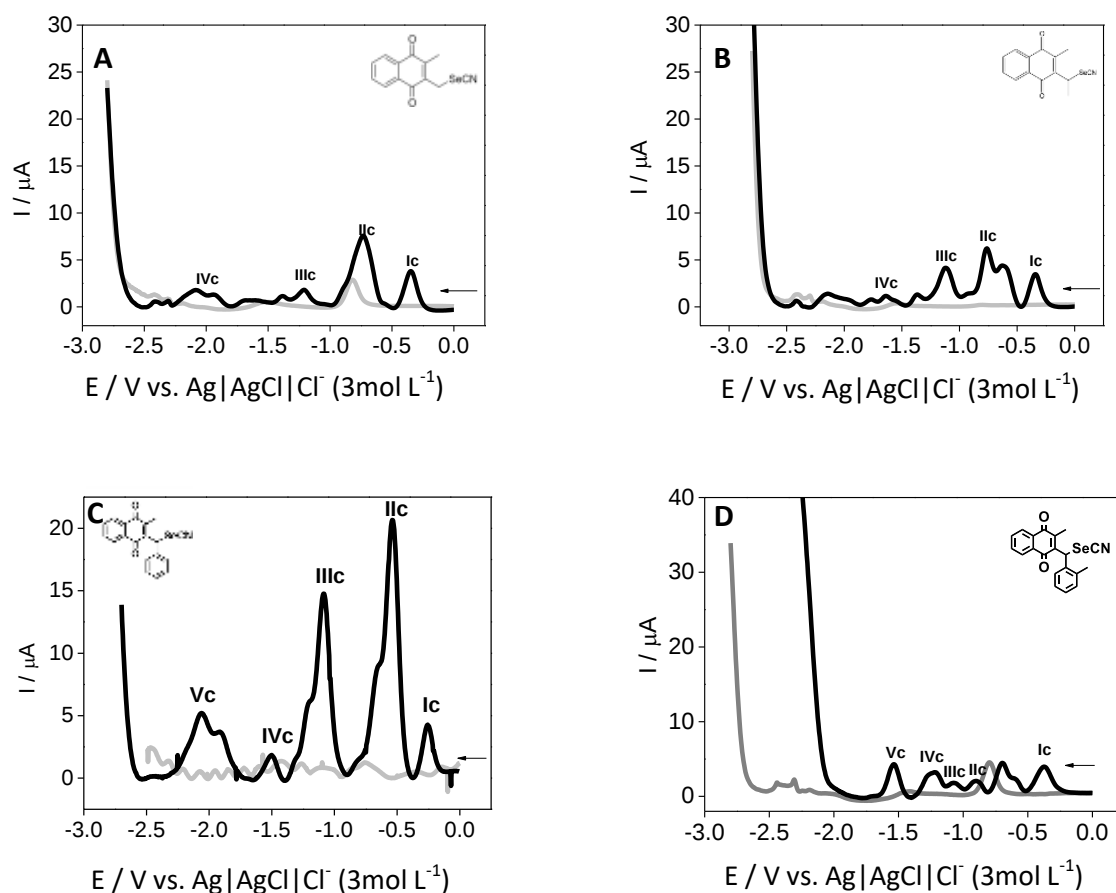
Uma segunda rota pode ser adotada (Figura 18 A-B), nesta rota a primeira onda catódica (EpIc), semiquinonas ($Q^{\bullet-}$) são geradas por redução envolvendo um elétron. Em meio prótico, a semiquinona não é suficientemente básica para ser protonada, consequentemente, muitas semiquinonas existem como ânions radicais em pH fisiológico. Por causa da repulsão entre as cargas, um ânion radical semiquinônico é um oxidante muito mais fraco do que a quinona original. Assim, a química redox das quinonas, semiquinonas e hidroquinonas esta intimamente relacionada à sua química ácido-base. Adicionalmente, semiquinonas desproporcionam, formando as quinonas e hidroquinonas correspondentes, frequentemente e com facilidade (DE MOURA, M. A. B. F. 2008). No entanto, o ambiente de estudo é meio aprótico e como já mencionado, a adição de grupos substituintes altera significativamente o perfil dos compostos, no caso das quinonas deste estudo, o diânion quinônico formado na segunda etapa de redução tem caráter mais básico, logo é mais reativo que a semiquinona, sendo passível de sofrer reações químicas acopladas (DE MOURA, M. A. B. F. 2008), e neste caso sofre uma TED. Outros produtos também são esperados do ânion gerado que não incluem a quinona correspondente, como quinonametídeos (destacado em azul) e seus produtos de adição (Figura 18) (ABREU, F. C. et. al. 2003).

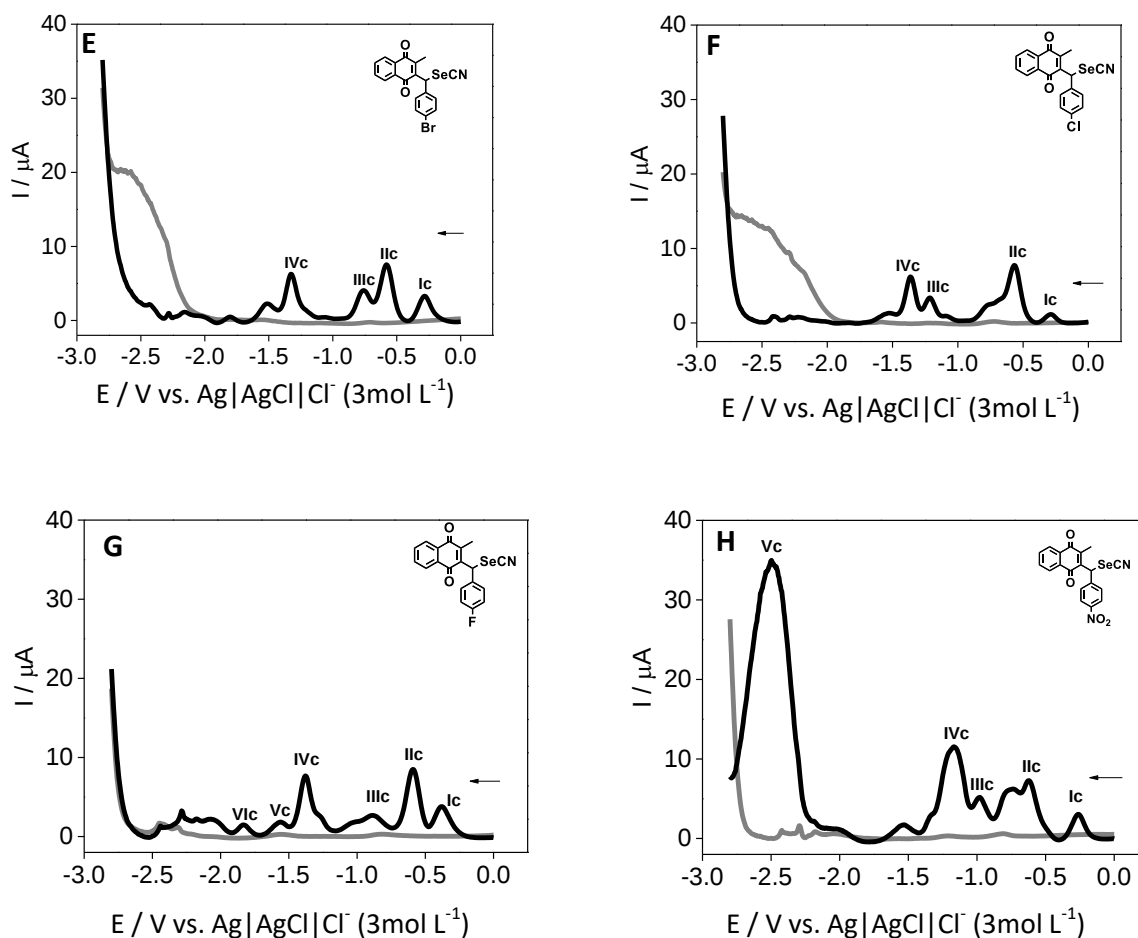
5.2 Análises eletroquímicas por voltametria de pulso diferencial – redução

A técnica de VPD foi utilizada em conjunto com a VC, a fim de confirmar os perfis voltamétricos das quinonas investigadas. Desta forma, VPDs no sentido catódico foram registrados. A Figura 19 mostra que os perfis das quinonas foram semelhantes aos observados

em VC com várias ondas de redução (Figura 8). Todos os compostos exibiram uma onda de redução, Ic, de baixa intensidade de corrente, enquanto uma segunda onda, IIc, em todos os casos, com exceção do composto 2, apresentou maior intensidade de corrente. O composto 3 se difere dos demais, pois apresenta os picos IIc e IIIc com uma intensidade consideravelmente superior aos demais. O composto 7 apresentou as primeiras ondas, Ic, IIc, IIIc e IVc, em potenciais próximos, no entanto, a quinta onda (Vc), apresentou-se com maior intensidade.

Figura 19 - VPDs na região catódica para todas as quinonas investigadas (linha preta) A) 1, B) 2, C) 3, D) 8, E) 4, F) 5, G) 6 H) 7 em ACN + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$





Fonte: A autora, 2025.

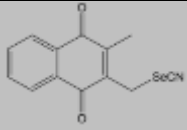
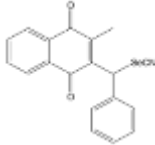
5.3 Experimentos espectroeletroquímicos – redução

Com o intuito de elucidar o mecanismo de redução proposto de transferência de elétrons (Figura 18) e determinar os espectros das espécies eletrogeradas, os compostos **1** e **3** por apresentarem voltamogramas bem definidos e quantidade de amostra suficiente, foram analisados por meio da combinação de duas técnicas, eletroquímica e espectroscopia UV-Vis. Sendo de extrema importância a análise dos espectros eletrônicos para identificação e determinação da estrutura molecular, pois são dependentes da quantidade de elétrons, da estrutura, geometria e também da simetria do composto.

Os espectros foram inicialmente obtidos a partir dos potenciais de redução observados na voltametria cíclica com a utilização do eletrodo de carbono vítreo, a fim de sanar possíveis divergências entre a voltametria cíclica e os estudos espectroeletroquímicos que utiliza uma rede de platina como eletrodo de trabalho (tabela 7), para as amostras 1 e 3, os experimentos espectroeletroquímicos também foram realizados a partir dos potenciais dos picos catódicos

obtidos com eletrodo de platina na VC. Os espectros de absorção, neste caso, foram obtidos na faixa de comprimento de onda de 190 a 800 nm durante a varredura nas faixas de redução e oxidação, durante a aplicação por 180s dos potenciais dos três primeiros picos catódicos. No entanto, não houve divergências entre os espectros obtidos utilizando os potenciais observados com eletrodo de carbono vítreo e os espectros obtidos utilizando os potenciais observados com eletrodo de platina.

Tabela 7 - Principais parâmetros eletroquímicos em Voltametria Cíclica para os compostos 1 e 3 estudados em acetonitrila + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹). Eletrodo de platina, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$

COMPOSTOS	EpIc	EpIIc	EpIIIc	EpIVc	EpVc	EpVIc
 MENSeCN (1)	-0,40	-0,72	-1,15	-	-	-
 MENPhSeCN (3)	-0,33	-0,58	-1,22	-	-	-

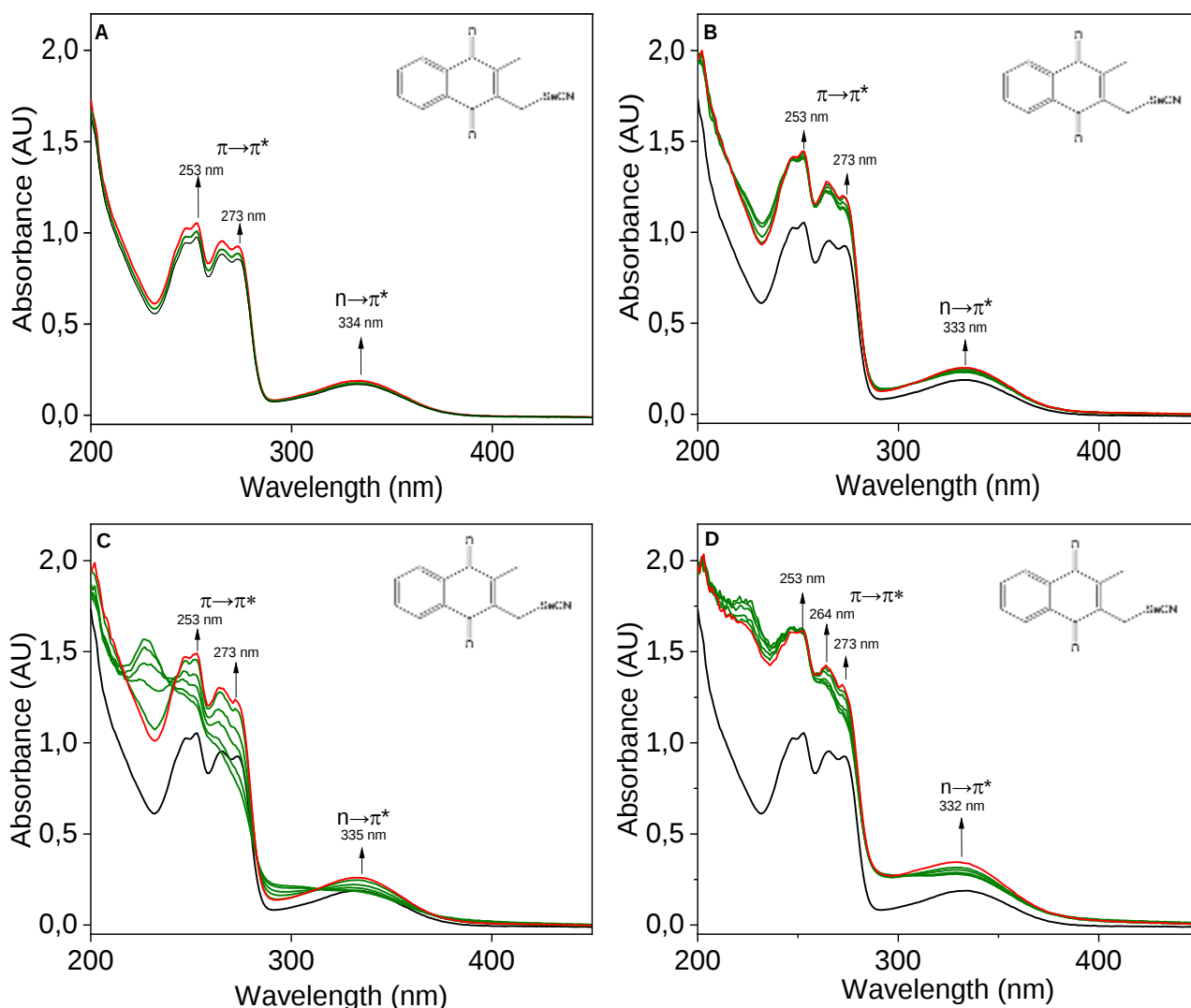
Fonte: A autora, 2025.

Visto que os espectros obtidos a partir da aplicação dos potenciais observados nos voltamogramas com eletrodo de carbono vítreo ficaram mais bem definidos, estes foram utilizados a fim de análise neste trabalho.

O espectro de absorção do composto 1 (Figura 20A, linha preta) exibe cinco bandas de absorção, das quais, três destacam-se: um pico largo de intensidade baixa em 334 nm e outros dois picos de maior energia e intensidade em 273 e 253 nm.

As intensidades das transições eletrônicas são determinadas pelas regras de seleção, que tem origem nas autofunções moleculares dos estados fundamentais e excitados (PERKAMPUS, Heinz-Helmut. 1992). Nesse aspecto, os picos de absorção eletrônica de maior energia são referentes as transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, característica de moléculas que apresentam ligações C=C e C=O em sua estrutura. Para o comprimento de onda de absorção em 334 nm, as transições eletrônicas são do tipo $n \rightarrow \pi^*$, e requerem menor energia para que a transição ocorra, sendo estas atribuídas principalmente aos grupamentos C=O da molécula (PAIVA, D. L. et. al. 2010)

Figura 20 – (—) Espectros iniciais na região UV-Vis em acetonitrila + TBAPF₆, 0,1 mol L⁻¹, (caminho óptico de 1 cm), dos compostos **1** (1 mmol L⁻¹). Experimentos espectroeletroquímicos, no eletrodo de trabalho de rede de Pt. (—) (—) Espectros na região do UV-Vis durante a redução para os compostos (A), **1** (faixa de varredura de 0 - -1,5 V) com a linha vermelha representando a varredura final. (—) (—) Espectros na região do UV-Vis obtidos durante a aplicação por 180 s do potencial de redução de -0,38 V (B), -0,8 V (C), -1,22 V (D), com a linha vermelha representando a varredura final



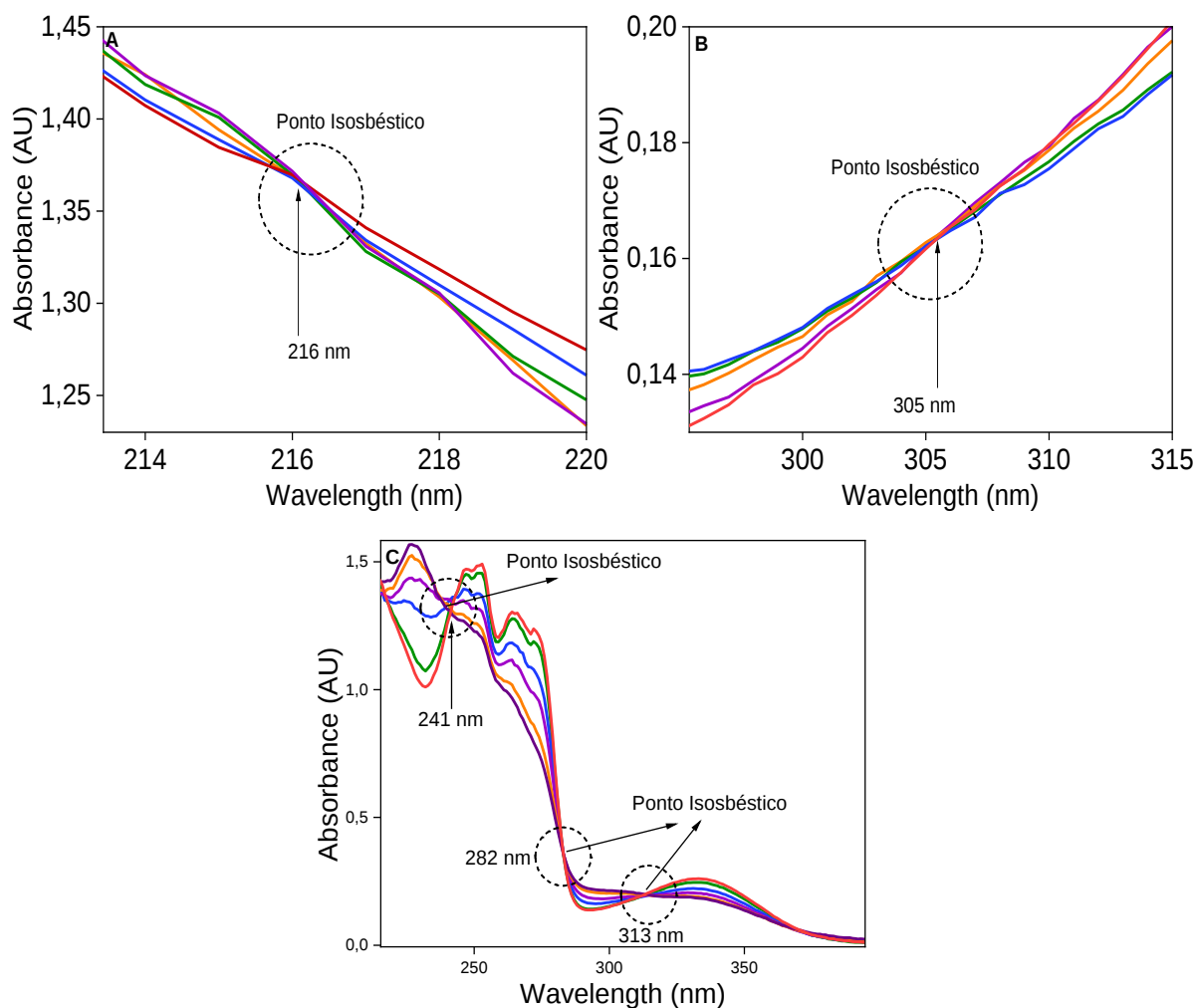
Fonte: A autora, 2025.

Conforme o potencial do eletrodo de trabalho é varrido no sentido catódico, a redução do composto **1** na faixa de potencial entre 0 e -1,5V apresentou um aumento na intensidade das bandas de absorção (hipercromicidade) (Figura 20A).

Os espectros do composto **1** foram obtidos após 180 s aplicando-se os potenciais de redução de -0,38 V (Figura 20B), de -0,8 V (Figura 21C) e -1,2 V (Figura 20D), conforme observado nos picos catódicos nos estudos eletroquímicos. A aplicação do primeiro potencial (-0,38 V) provocou hipercromicidade em todas as bandas (Figura 20B) e isto é intensificado durante a aplicação do potencial da segunda onda (-0,8 V) (Figura 20C). Além do aumento na

absorção eletrônica, observam-se nas Figuras 20B, C e D, o surgimento de pontos espectrais que se interceptam no mesmo comprimento de onda (Figura 21).

Figura 21 – (—) (—) Ampliação dos espectros na região do UV-Vis do composto **1**, para observação dos pontos isobásticos, obtidos durante a aplicação por 180 s do potencial de redução de $-0,38$ V (B), $-0,8$ V (C), $-1,22$ V (D), com a linha vermelha representando a varredura final e as linhas coloridas representando os espectros gerados



Fonte: A autora, 2025.

Como os espectros de absorção foram analisados com frequência em uma região específica de comprimento de onda, existe a possibilidade desses espectros se cruzarem em um ou mais pontos, esses pontos são chamados isobásticos, que por sua vez, indicam a probabilidade de que reações uniformes estejam ocorrendo no sistema, corroborando com a proposta mecanística para o equilíbrio de redução entre as espécies (PERKAMPUS, Heinz-Helmut. 1992). É possível observar da Figura 21C para o potencial de $-0,80$ V em especial, o surgimento de três pontos isobásticos, e uma maior definição espectral em relação aos outros

potenciais de redução aplicados. Sugerindo um potencial de trabalho ótimo para as análises do equilíbrio de redução das espécies eletrogeradas para o composto **1**. Além de equilíbrio presente na reação, os pontos isobésticos são um indicativo de reação uniforme, ou seja, significando que os reagentes catódicos estão distribuídos homogeneamente sobre a superfície do eletrodo, não tendo local preferencial para que a reação ocorra (PERKAMPUS, Heinz-Helmut. 1992).

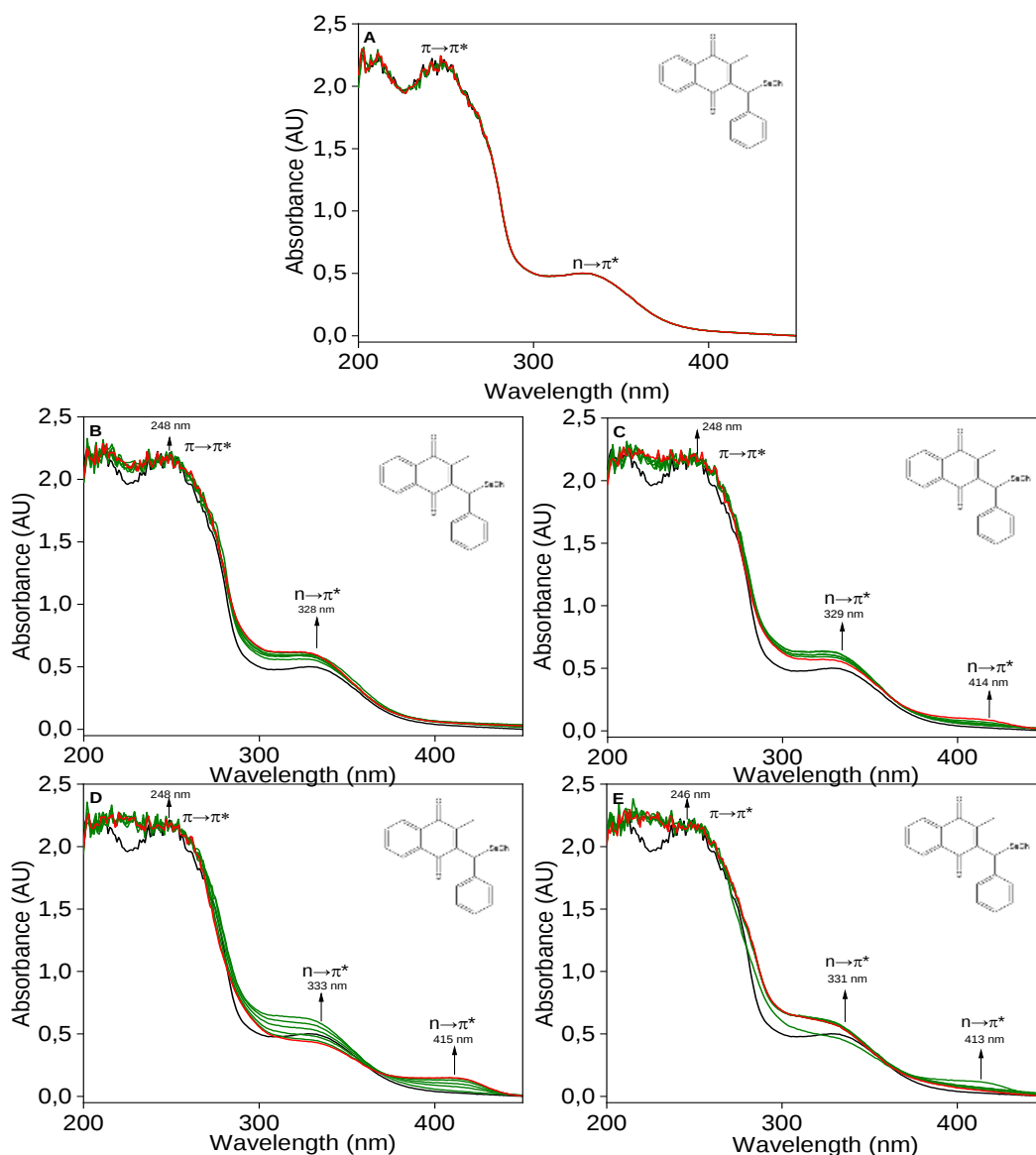
No entanto, as bandas em 273 e 253 nm, durante a aplicação dos potenciais de redução, não apresentam deslocamento batocrômico ou hipsocrômico contudo, a hipercromicidade é significativa ($\lambda = 253$ nm variação de 0,50 e Abs; para o $\lambda = 273$ nm variação de 0,37 Abs). Este aumento de intensidade, torna-se ainda mais perceptível quando aplicado os potenciais de redução do terceiro pico em -1,22 V (Figura 21D). É possível observar durante a aplicação de potenciais mais negativos, que a intensidade das bandas aumenta significativamente.

Isso sugere que há semelhança com o trabalho realizado por Vidales e Frontana (2015), onde a função quinona foi reduzida, e um ânion radical semiquinona foi gerado; dependendo da reatividade deste intermediário, o composto pode sofrer redução adicional (gerando uma espécie de diânion), dimerizar ou formar um quinonametídeo. A presença dessas espécies pode ser favorecida considerando a presença de um bom grupo de saída, a saber, SeCN, que pode favorecer a clivagem redutiva, corroborando o mecanismo reacional de redução proposto neste trabalho.

A Figura 22A, demonstra os espectros de absorção de UV-Vis conforme o potencial do eletrodo de trabalho é varrido no sentido catódico para o composto **3**. Assim como observado para o composto **1**, as transições eletrônicas de maior energia do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, são referentes aos comprimentos de onda de 207-248 nm. Para as bandas de absorção com máximos de 328-415 nm referem-se as transições de menor energia do tipo $n \rightarrow \pi^*$.

Durante a redução do composto **3** no potencial 0 - -1,5V não é possível observar mudanças significativas. Isso pode estar relacionado à presença da varredura reversa (no sentido da oxidação) e a regeneração dos intermediários.

Figura 22 – (—) Espectros iniciais na região UV-Vis em acetonitrila + TBAPF₆, 0,1 mol L⁻¹, (caminho óptico de 1 cm), dos compostos MENPhSeCN (**3**) (1 mmol L⁻¹). Experimentos espectroeletroquímicos, no eletrodo de trabalho de rede de Pt. (—) Espectros na região do UV-Vis durante a redução para o composto (A) MENPhSeCN (**3**) (faixa de varredura de 0 - -2,5 V) com a linha vermelha representando a varredura final. (—) Espectros na região do UV-Vis obtidos durante a aplicação por 180 s do potencial de redução de -0,4 V (B), -0,6 V (C), -1,2 V (D), -1,6 V (E), com a linha vermelha representando a varredura final



Fonte: A autora, 2025.

No entanto, nos espectros obtidos do composto **3** a partir da aplicação por 180 s dos potenciais de redução do primeiro pico em -0,4 V (Figura 22B) e do segundo pico em -0,6 V (Figura 22C) conforme visto na VC, verificou-se que a banda localizada em 328 nm sofreu hipercromicidade. Com a aplicação do segundo potencial (-0,60 V), mais negativo, há o surgimento de uma banda em 414 nm (Figura 22C), relacionada à formação de uma (ou mais de uma) espécie que está sendo eletrogerada. Semelhantemente ao trabalho realizado por

Silva e colaboradores (2019), esta banda pode ser atribuída à absorção do quinonametídeo (QM) eletrogerado, vale salientar que esta banda também pode ser atribuída a dímeros e espécies dianiônicas, como relata Deniz e colaboradores (2021). Com a aplicação de potenciais mais negativos: -1,2 e -1,60 V (Figuras 22 D-E), permanece a presença de uma banda de absorção que pode ser do QM, do diânion e do dímero nos comprimentos de onda em 415 e 400 nm, respectivamente (DENIZ, N. G. et. al. 2021; ABREU, F. C. et. al. 2002). No entanto, a intensidade da banda varia com relação a esses dois potenciais. Para o composto **3**, não foram observados pontos isobésticos, o que não significa que um equilíbrio de espécies eletrogeradas não esteja ocorrendo, mas sim que esse tipo de reação não é uniforme (PERKAMPUS, Heinz-Helmut. 1992). Argumento plausível haja visto que o composto **3** apresenta uma estrutura molecular mais hidrofóbica e diferente geometria molecular, fatores que afetam toda a dinâmica dos processos redox.

Na Figura 22D, observa-se uma diminuição da intensidade (hipocromicidade) da primeira banda, enquanto na Figura 22E, observa-se uma acentuada hipercromicidade desta primeira banda. As demais bandas sofrem alterações insignificantes com a aplicação dos potenciais.

Os resultados obtidos até o momento confirmam em parte o mecanismo proposto na Figura 18, visto que os voltamogramas exibem uma possível prova de que o QM e o dímero são realmente formados.

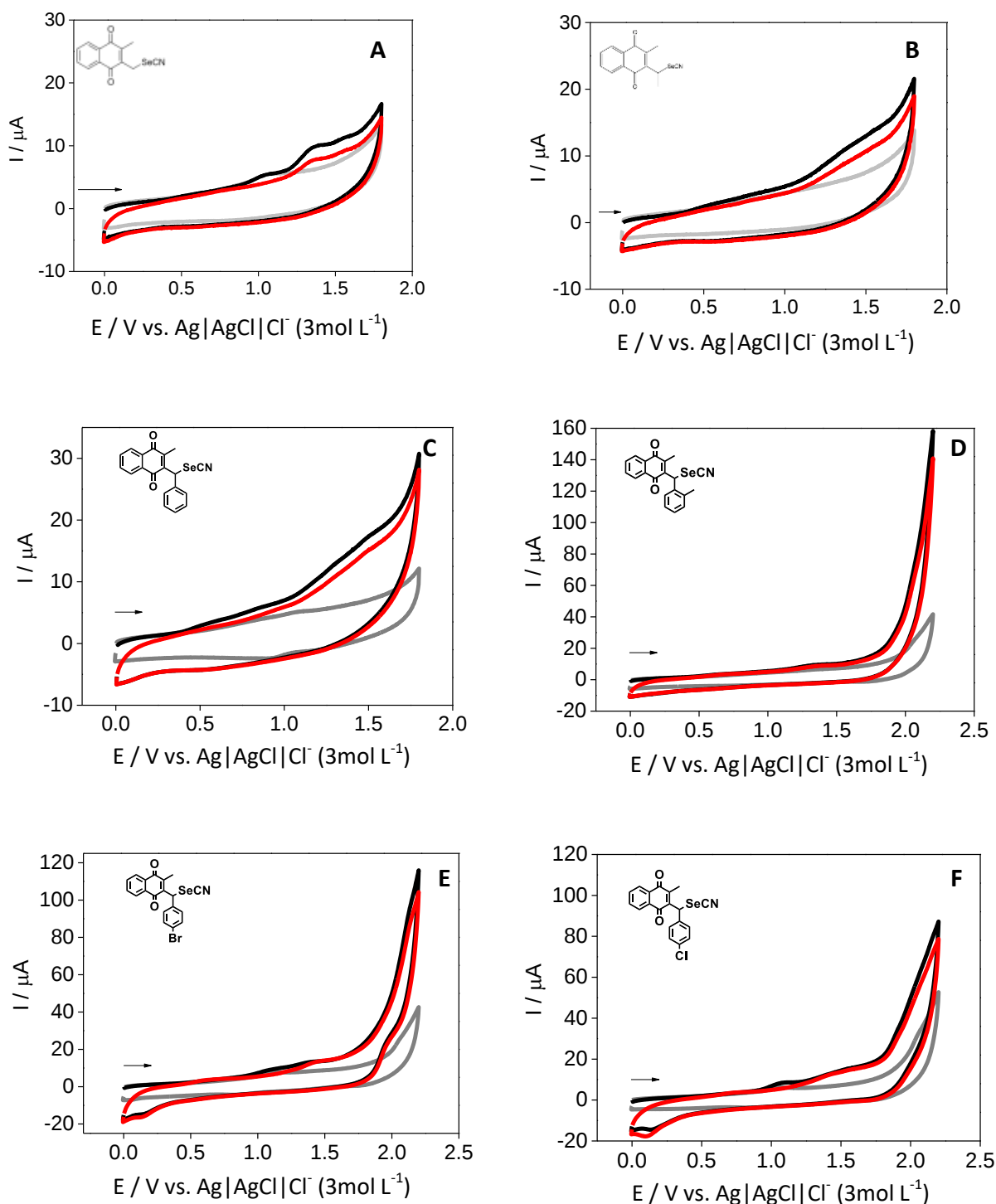
5.4 Estudos eletroquímicos em meio aprótico – oxidação

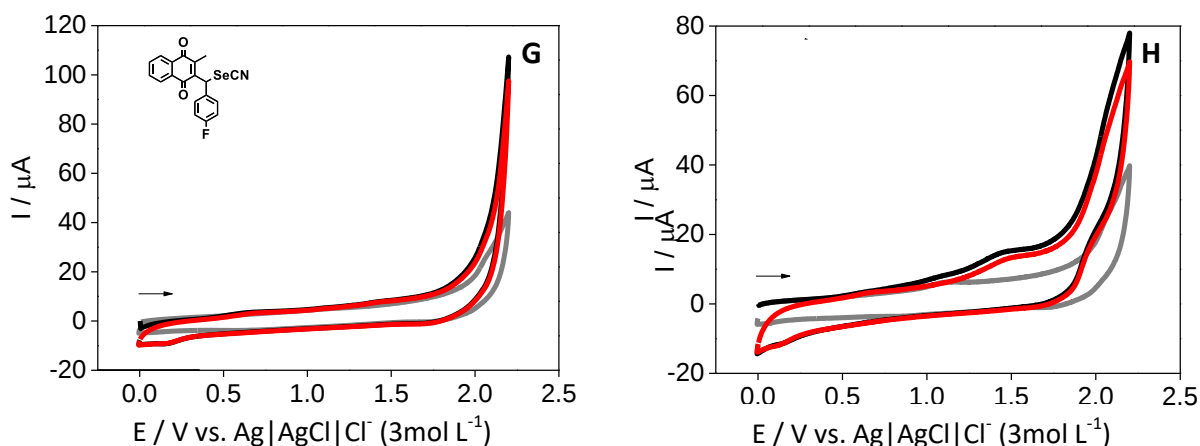
O comportamento redox das naftoquinonas funcionalizadas com selenocianatos (-SeCN) foi investigado no sentido anódico, na faixa de 0 - 1,8 V, a partir das técnicas de VC e VPD. Os voltamogramas cíclicos também foram registrados em meio aprótico (ACN + TBAPF₆ 0,1 mol L⁻¹).

Nos VCs obtidos para as oito naftoquinonas investigadas, os perfis voltamétricos não exibiram picos de oxidação, conforme pode ser observado na Figura 23. Assim, é possível afirmar que a oxidação esperada para o selênio, conforme demonstrado por Jardim e colaboradores (2015) e iniciada com a formação do cátion radical centrado no selênio, no caso em questão, não ocorreu. Isso é explicado pela presença do grupo ciano. O grupo ciano (CN) é uma espécie conhecida por ser moderadamente eletroretiradora, possui efeitos indutivos e mesoméricos negativos, e a ligação CN é altamente polarizada (WANG, H. 2023), sendo

assim, a presença do -CN impede a oxidação do selênio, conforme comprovado pelas voltametrias cíclicas (HE, WB. et al. 2023).

Figura 23 – VCs na região anódica, para os compostos (A) 1, (B) 2, (C) 3, (D) 8, (E) 5, (F) 6, (G) 7 e (H) 4, em acetonitrila + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$. Duas varreduras sucessivas, linha preta (—) primeira varredura, linha vermelha (—) segunda varredura



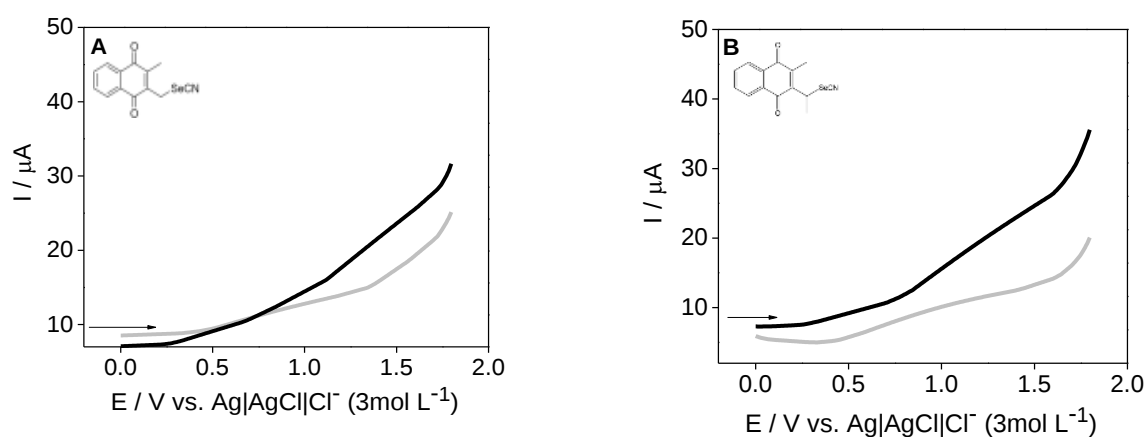


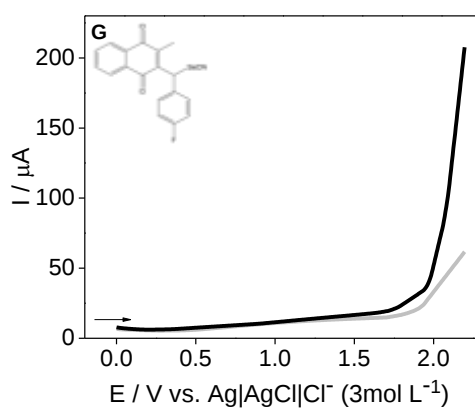
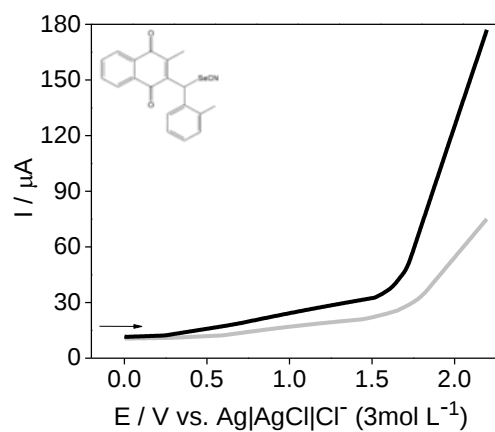
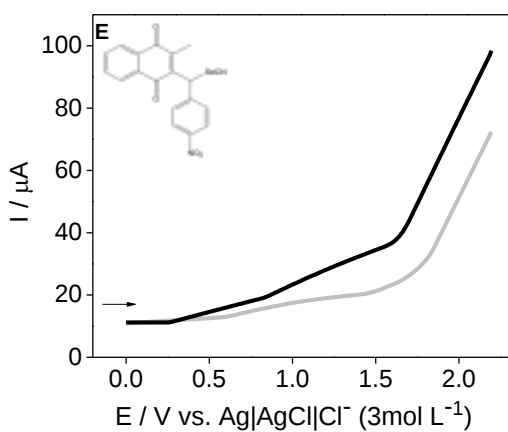
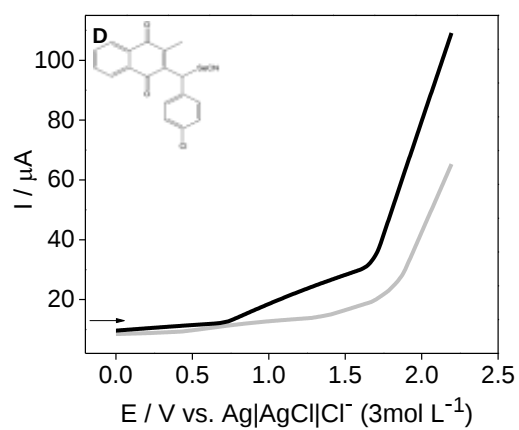
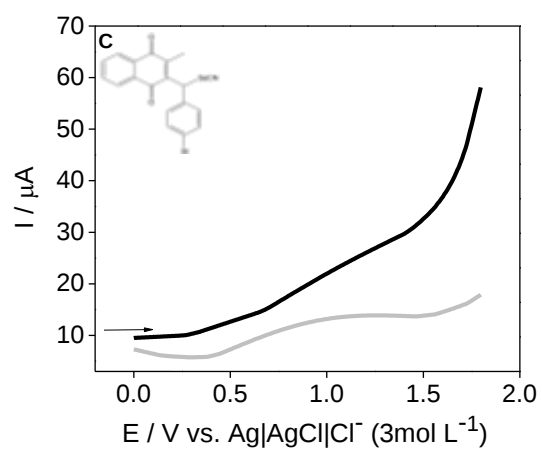
Fonte: A autora, 2025.

5.5 Análises eletroquímicas por voltametria de pulso diferencial – oxidação

No sentido anódico, VPDs foram registrados a fim de confirmar os perfis voltamétricos das quinonas. A Figura 24 demonstra que os perfis das quinonas em VPD se assemelham aos perfis observados em voltametria cíclica - oxidação (Figura 23). Em todos os compostos mencionados não há exibição de ondas de oxidação.

Figura 24 – Voltamogramas de Pulso Diferencial (VPDs) na região anódica para os compostos (A) 1, (B) 2, (C) 8, (D) 5, (E) 7 e (F) 4 (G) 6, (linha preta) em acetonitrila + TBAPF₆ (0,1 mol L⁻¹) (linha cinza). Eletrodo de carbono vítreo, $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$, $c = 1 \text{ mmol L}^{-1}$





Fonte: A autora, 2025.

6 CONCLUSÃO

Este trabalho exibiu o perfil eletroquímico de oito naftoquinonas funcionalizadas com selenocianato, todas apresentaram atividade eletroquímica na faixa de potencial catódica conforme visto nos VCs, ou seja, as quinonas sofreram redução em meio aprótico. No entanto não houve contribuição de qualquer processo anódico durante a varredura em potenciais positivos, sendo possível deduzir que os compostos não sofrem oxidação.

A partir dos voltamogramas obtidos, foi possível elucidar que a função quinona sofreu redução e gerou intermediários, estes intermediários podem ser quinonametídeos e/ou dímeros. Estas espécies são suscetíveis a sofrer redução adicional, por isso, os voltamogramas exibem perfis com pelo menos quatro picos catódicos. A partir disto, um mecanismo de redução foi proposto.

Sugere-se que as quinonas investigadas, distanciando-se do comportamento habitual, sofram transferência eletrônica dissociativa (TED), mais especificamente, uma eliminação redutiva, sendo o grupo abandonador, a espécie SeCN^- , visto que a oxidação do selênio é evitada pela presença do grupo ciano.

Portanto, o presente estudo apresenta dados que lançam luzes sobre o comportamento eletroquímico de oito quinonas modificadas com selenocianato. Considerando o potencial já descrito na literatura sobre quinonas com grupos organocalcogênicos, e de moléculas substituídas com o grupo ciano, espera-se que as moléculas avaliadas neste trabalho contribuam para a elucidação de novos fármacos e ferramentas bioquímicas.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. C. et al. 2003. The reduction of 2-bromomethyl-3-methyl- and 2,3-bis-bromomethyl-1,4-naphthoquinones, potential bioreductive alkylating agents. *Electrochemical and computational studies. Journal of Electroanalytical Chemistry.*
- ABREU, F. C. et al. 2003. Influence of the leaving group and of the annelation in the electroreduction of 2-methyl-substituted quinones. *Journal of Electroanalytical Chemistry.*
- BRONDANI, P. B. (2012). Investigação da seletividade de mono-oxigenases frente a substratos orgânicos de boro ou de selênio (Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo).
- COSTA, M. N. S. (2020). Estudos eletroquímicos de derivados 5-nitrotiofenotiossemicarbazônicos: compostos de interesse biológicos. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.
- CLAUSMEYER, J., SCHUHMANN, W. (2016) Nanoeletrodos: Aplicações em eletrocatalise, análise unicelular e imagens eletroquímicas de alta resolução. *Tendências do TrAC em Química Analítica*, v. 46-59.
- CORDEIRO, P.S. et al. (2022). Funcionalização de Seleno e Teluro de Quinonas: Moléculas com Aplicação Biológica Relevante. *Revista da Sociedade Brasileira de Química*, 33, 111-127.
- COSTA, C. O. (2011) Estudos bioeletroquímicos de quinonas. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas.
- DA CRUZ, E. H. et al. (2016). Synthesis and antitumor activity of selenium-containing quinone-based triazoles possessing two redox centres, and their mechanistic insights, *European Journal of Medicinal Chemistry*, Volume 122, Pages 1-16.
- DA SILVA JUNIOR, E. N. et al. (2019) Synthesis of quinones with highlighted biological applications: A critical update on the strategies towards bioactive compounds with emphasis on lapachones. *Eur: J. Med. Chem.*, vol 179, pp: 863-915.
- DA SILVA, M. P. G. et al. (2017) Electrochemical investigation of the toxicity of a new nitrocompound and its interaction with β -cyclodextrin and polyamidoamine third-generation, *Electrochimica Acta*, Volume 251, 2017, Pages 442-451.
- DA SILVA, M. N.; FERREIRA, V. F.; DE SOUZA, M. C. B. V. (2003) Um panorama atual da química e da farmacologia de naftoquinonas, com ênfase na β -lapachona e derivados. *Química Nova*, v. 26, n. 3, p. 407-416.

DA SILVA, M. N.; FERREIRA, V. F. (2016) Natural Naphthoquinones with Great Importance in Medicinal Chemistry. *Current Organic Synthesis*, v. 13, p. 334-371.

DE JESUS, W. C. et al. 2024. Avaliação Do Efeito Anti-Leishmania e Citotóxico In Vitro de Derivados de Naftoquinonas. *Reunião Científica*, n. XV.

DE MOURA, M. A. B. F. (2008) Atividade Antitumoral de Nitroquinona derivada da Nor- β -lapachona: Contribuição da farmacoeletroquímica na pesquisa do mecanismo de ação de novos fármacos. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas. Maceió. Brasil.

DENIZ, N. G. et. al. (2021). Synthesis, electrochemistry, *in-situ* spectroelectrochemistry and molecular structures of 1,4 naphthoquinone derivatives. *Journal of Molecular Structure*.

DOERING, M., et al. (2012). Selenium-and tellurium-containing redox modulators with distinct activity against macrophages: possible implications for the treatment of inflammatory diseases. *Tetrahedron*.

DO LAGO, A. F. V. et al. (2024) Atividade biológica das naftoquinonas e quinonas da espécie de bignoniaceae *Handroanthus serratifolius*. *Observatório de la Economía Latinoamericana*, v. 22, n. 1, p. 1529-1539.

DOS SANTOS, A. F. et al. (2000). Molluscicidal activity of 2-hydroxy-3-alkyl-1, 4-naphthoquinones and derivatives. *International journal for parasitology*, 30(11), 1199-1202.

DOS SANTOS, A. A. N. (2021) Síntese De Naftoquinonas Heterocíclicas Selenofuncionalizadas De Interesse Farmacêutico. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul.

DRYHURST, G. (1977) Em *Eletroquímica de Moléculas Biológicas*; Imprensa Acadêmica; Nova York, cap. 1, pp.1-5.

EL-MAGHRABEY, M. et al. (2021). Design of a dual functionalized chemiluminescence ultrasensitive probe for quinones based on their redox cycle. Application to the determination of doxorubicin in lyophilized powder and human serum. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 329, 129226.

EL-NAJJAR, N. et al.(2011). The chemical and biological activities of quinones: Overview and implications in analytical detection. *Phytochemistry Reviews*, 10(3), 353–370.

ESCHWEGE, K. G. V., CONRADIE, J. (2022) Review of DFT-simulated and experimental electrochemistry properties of the polypyridyl Row-1 Mn, Fe & Co, and Group-8 Fe, Ru and Os MLCT complexes. *Electrochemistry Communications*.

FERREIRA, G. M. (2022) Efeitos antiproliferativos de naftoquinonas em linhagens tumorais de bexiga. 107 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas) - Escola de Farmácia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

GAILE, A. et al. (2024). Studies of the Functionalized α -Hydroxy-*p*-Quinone Imine Derivatives Stabilized by Intramolecular Hydrogen Bond. *Molecules*.

GONÇALVES, J. P. (2021) Avaliação da capacidade antioxidante e estudo eletroquímico do extrato hidroalcoólico da *Commelina erecta* L. 66 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química/CCET) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

GOMEZ, M. et al. (2003) A associação de sistemas neutros ligados por interações de ligações de hidrogênio: uma abordagem eletroquímica quantitativa”, *Electrochemistry Communications*, vol. 5, 1, pp. 12–15.

GUTIÉRREZ, P. L., NGUYEN, B. (1988) Em Eletroquímica em Câncer: Aplicações a Estudos Farmacológicos de Agentes Antitumorais Contendo Quinona. Em *Química Redox e Comportamento Interfacial de Moléculas Biológicas*; Dryhurst, G.; Niki, K., Ed.; Imprensa Plenária; Nova York, pág. 369.

HE, WB. et al. (2023). Paired Electrolysis Enabled Cyanation of Diaryl Diselenides with KSCN Leading to Aryl Selenocyanates. *Molecules*.

HEGDE, R. N., Kumara Swamy, B. E., Sherigara, B. S., & Nandibewoor, S. T. (2008). Electro-oxidation of atenolol at a glassy carbon electrode. *International Journal of Electrochemical Science*, 3(3), 302–314. [https://doi.org/10.1016/s1452-3981\(23\)15455-1](https://doi.org/10.1016/s1452-3981(23)15455-1)

JARDIM, G. A. M. et al. (2015) On the investigation of hybrid quinones: synthesis, electrochemical studies and evaluation of trypanocidal activity. The Royal Society of Chemistry.

JARDIM, G. A., BOWER, J. F., DA SILVA JUNIOR, E. N. (2016). Rh-Catalyzed Reactions of 1, 4-Benzoquinones with Electrophiles: C–H Iodination, Bromination, and Phenylselenation. *Organic letters*, 18(18), 4454-4457.

JARDIM, G. A. et al. (2017). Synthesis of selenium-quinone hybrid compounds with potential antitumor activity via Rh-catalyzed CH bond activation and click reactions. *Molecules*, 23(1), 83.

JAYARAMAN, M.; MOHAN, A.; KUMAR, S. Hybrid molecules as multitarget directed ligands: An emerging strategy in drug design. *European Journal of Medicinal Chemistry*, [S.l.], v. 208, p. 112816, 2020. DOI: 10.1016/j.ejmech. 2020.112816. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2020.112816>.

- KHARMA, A. et al. (2020) Stangier, M., Ackermann, L., & da Silva Júnior, E. N. (2020). Electrochemical Selenation/Cyclization of Quinones: A Rapid, Green and Efficient Access to Functionalized Trypanocidal and Antitumor Compounds. *European Journal of Organic Chemistry*, (29), 4474–4486
- KISHIKAWA, N., KURODA, N. (2014). Analytical techniques for the determination of biologically active quinones in biological and environmental samples. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 87, 261-270.
- LAVIRON, E. (1974). Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 52(3), 355–393. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80448-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80448-1)
- LAVIRON, E. (1979). General expression of the linear potential sweep voltammogram in the case of diffusionless electrochemical systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 101(1), 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3)
- LI, K., LI, Y., WANG, L., YANG, L., & YE, B. (2019). Study the voltammetric behavior of 10-Hydroxycamptothecin and its sensitive determination at electrochemically reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(8), 2732–2739. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.05.014>
- LIMA, D. J. et al. (2021). It takes two to tango: synthesis of cytotoxic quinones containing two redox active centers with potential antitumor activity. *RSC Medicinal Chemistry*, 12(10), 1709-1721.
- LÓPEZ, J., et al. (2015). Quinoid systems in chemistry and pharmacology. *Medicinal Chemistry Research*, 24, 3599-3620.
- LU, J.-J., BAO, J.-L., WU, G.-S., XU, W.-S., HUANG, M.-Q., CHEN, X.-P., e WANG, Y.-T. (2014). Quinones Derived from Plant Secondary Metabolites as Anti-cancer Agents. *Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry*, 13(3), 456–463.
- MARTINEZ-CIFUENTES, M. et. al. (2017) Experimental and theoretical reduction potentials of some biologically active ortho-carbonyl para-quinones. **Molecules**, v. 22, n. 4, p. 577.
- MARTINS, R. P. (2024). Desenvolvimento de imunossupressores eletroquímicos baseado em nanocristais de óxido de zinco dopados com cobre com cobre ou estrutura metal-orgânica (MOF) para detecção de alfa-amilase salivar humana. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Programa de Pós-Graduação em Ciências Fisiológicas.
- MATSUBARA, E. Y. (2010). Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia , Ciências e

Letras de Ribeirão Preto Departamento de Química Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade de São Paulo Faculdade de Filosofia , Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química.

MERLI, D., ZAMBONI, D., PROTTI, S., PESAVENTO, M., & PROFUMO, A. (2014). Electrochemistry and analytical determination of lysergic acid diethylamide (LSD) via adsorptive stripping voltammetry. *Talanta*, 130, 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.037>

MONTEIRO, M. D. S.; DOS SANTOS JÚNIOR, J. C.; SUSSUCHI, E. M. (2020) Electrochemistry: Modified electrodes and their potentialities. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 12, n. 5, p. 1145–1160. DOI: <https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200092>

NASCIMENTO, T. A. D. (2022). Contribuição da eletroquímica molecular em química medicinal e na análise de sondas fluorescentes. Universidade Federal de Alagoas - Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia.

NILSSON, E. et al. (2000). Electrochemical treatment of tumours. *Bioelectrochemistry* (Vol. 51).

PAIVA, D. L. et. al. (2010) Introdução à Espectroscopia. Cengage Learning. 4 ed. 708 p.

PAQUINI, L. D. (2025) Remoção do Corante Preto Reativo 5 em Solução Aquosa por Adsorção e/ou Oxidação Eletroquímica. Universidade Federal Do Espírito Santo. Centro De Ciências Exatas. Programa De Pós-Graduação Em Química.

PEREYRA, C. E. et al. (2019). The diverse mechanisms and anticancer potential of naphthoquinones. *Cancer Cell International*, v. 19, p. 1-20.

PERKAMPUS, Heinz-Helmut. (1992) *Uv-Vis spectroscopy and its applications*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5>

RAJENDRAN, M. (2016). Quinones as photosensitizer for photodynamic therapy: ROS generation, mechanism and detection methods. *Photodiagnosis and photodynamic therapy*, 13, 175-187.

REBOUÇAS, L. V. (2020) Desenvolvimento e avaliação de lipossomas contendo naftoquinona sintética ENSJ39: estudos in vitro e in vivo. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Farmacologia). Departamento de Fisiologia e Farmacologia, Faculdade de Medicina, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE. 111 p.

RIBOVSKI, L. (2015). Biossensores eletroquímicos para fins ambientais e medicinais. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada Biomolecular). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 110 p.

RIBEIRO, G. A. C. (2019). Aplicação de sistemas de análise por injeção em batelada com detecção eletroquímica para determinação de substâncias bioativas. Tese (Programa de Pós-Graduação em Rede - Rede de Biodiversidade e Biotecnologia da Amazônia Legal/CCBS) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

SANTOSA, A. F. et al. Molluscicidal activity of 2-hydroxy-3-alkyl-1,4-naphthoquinones and derivatives. *International Journal for Parasitology* 30 (2000) 1199±1202

SAVÉANT, J. M., COSTENTIN, C. (2019). Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry. (2nd ed.), Hoboken, New Jersey - USA: John Wiley & Sons.

SILVA, M. N. et al. (2003). Um Panorama Atual Da Química E Da Farmacologia De Naftoquinonas, Com Ênfase Na B-Lapachona E Derivados. *Quim. Nova* (Vol. 26, Issue 3, p. 407-416).

SILVA, T. L. (2017). Contribuições da eletroquímica molecular para a química medicinal: o caso das quinonas híbridas calcogenadas e halogenadas. Tese (Doutorado em Química e Biotecnologia) – Instituto de Química e Biotecnologia, Programa de Pós Graduação em Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Maceió.

SILVA, T. L. et al. 2019. Medicinal Electrochemistry of Halogenated and Nitrated Pterocarpanquinones. In. *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 30, No. 11, 2438-2451.

SILVA, T. L. et. al. 2016. ROS release, alkylating ability and DNA interaction of a pterocarpanquinone: a test case for electrochemistry. *Chemelectrochem*.

SILVA, T. L. et al. (2020). Quinone-based molecular electrochemistry and their contributions to medicinal chemistry: A look at the present and future. *Current Opinion in Electrochemistry*, 24, 79-87.

SILVA, F. C., FERREIRA, V. F. (2016). Natural naphthoquinones with great importance in medicinal chemistry. *Current Organic Synthesis*, 13(3), 334-371.

SOUSA, E. T., LOPES, W. A., ANDRADE, J. B. (2016). Fontes, formação, reatividade e determinação de quinonas na atmosfera. *Química Nova*, 39(4), 486–495.

SOUZA, G. C. D. (2024). Caracterização molecular e investigação de mecanismos de ação anticâncer de quinona contendo dois centros redox (ENSJ-1135) através de abordagens in silico. Universidade Federal do Ceará. Faculdade de Medicina. Departamento de Fisiologia e Farmacologia. Programa de Pós-Graduação em Farmacologia

SOUZA, G. G. M. D. (2017) Síntese e aplicação biológica de naftoquinonas triazólicas: uma breve revisão. Universidade Federal Fluminense.

VIEIRA, A. A. et al. (2015). Hybrid compounds with two redox centres: Modular synthesis of chalcogen-containing lapachones and studies on their antitumor activity. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 101, 254-265.

VIDALEZ, A. G., FRONTANA, C. (2015). Insights into dissociative electron transfer in esterified shikonin semiquinones by in situ ESR/UV-Vis spectroelectrochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*.

WANG, H. et al. (2023) Cyano-capped molecules: versatile organic materials. *Journal of material chemistry A*.

WIRTH, T., AHMED-OMER, B., BRANDT, J. C. (2007). Síntese orgânica avançada usando tecnologia de microrreatores. *Química orgânica e biomolecular*, 5 (5), 733-740.

XAVIER, A. F. D. A. (2021). Análise eletroquímica de quinonas bioativas: o caso das selenoquinonas. Universidade Federal de Alagoas.

YE, Z. et al. (2021) High-rate aqueous zinc-organic battery achieved by lowering HOMO/LUMO of organic cathode. *Energy Storage Materials* 37 (2021) 378–386.

ZHANG, X. et al. 2024 Selenocyanate (SeCN⁻) acts as an efficient competitive substrate for myeloperoxidase and decreases biological damage induced by hypochlorous acid. *Redox Biochemistry and Chemistry*.

ANEXOS

Cálculos

De acordo com a teoria de Laviron (LAVIRON, 1979) para um processo irreversível, existe a seguinte equação (LI et al., 2019):

$$E_p(V) = E^0 - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{RTk^0}{\alpha nF} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln v$$

Para o composto 1:

$$\text{coeficiente angular} = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \cdot 1.96485,33}$$

$$0,0897 = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \times 1 \times 96485,33}$$

$$\alpha = 0,659$$

$$k_s = \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot v}{RT}$$

$$k_s = \frac{0,659 \times 1 \times 96485,33 \times 50 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298}$$

$$k_s = 1,2832 \text{ s}^{-1}$$

Para o composto 4:

Considerar $E_{\text{pico}}(V) \propto$ velocidade de varredura:

$$\text{coeficiente angular} = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \cdot 1.96485,33}$$

$$0,04526 = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \times 1 \times 96485,33}$$

$$\alpha = 1,306$$

$$k_s = \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot v}{RT}$$

$$k_s = \frac{1,306 \times 1 \times 96485,33 \times 50 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298}$$

$$k_s = 2,543 \text{ s}^{-1}$$

Para o composto 5:

Considerar: $E_{\text{pico}}(V) \propto \text{velocidade de varredura}$:

$$\text{coeficiente angular} = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \cdot 1.96485,33}$$

$$0,038 = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \times 1 \times 96485,33}$$

$$\alpha = 1,5526$$

$$k_s = \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot v}{RT}$$

$$k_s = \frac{1,5526 \times 1 \times 96485,33 \times 50 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298}$$

$$k_s = 3,023 \text{ s}^{-1}$$

Para o composto 6:

Considerar $E_{\text{pico}}(V) \propto \text{velocidade de varredura}$:

$$\text{coeficiente angular} = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \cdot 1.96485,33}$$

$$0,05706 = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \times 1 \times 96485,33}$$

$$\alpha = 1,0339$$

$$k_s = \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot v}{RT}$$

$$k_s = \frac{1,0339 \times 1 \times 96485,33 \times 50 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298}$$

$$k_s = 2,013 \text{ s}^{-1}$$

Para o composto 7:

Considerar $E_{\text{pico}}(V) \propto \text{velocidade de varredura}$:

$$\text{coeficiente angular} = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \cdot 1.96485,33}$$

$$0,084 = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \times 1 \times 96485,33}$$

$$\alpha = 0,7025$$

$$k_s = \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot v}{RT}$$

$$k_s = \frac{1,0243 \times 1 \times 96485,33 \times 50 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298}$$

$$k_s = 1,368 \text{ s}^{-1}$$

Para o composto 8:

Considerar $E_{\text{pico}} (\text{V}) \propto \text{velocidade de varredura}$

$$\text{coeficiente angular} = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \cdot 1 \cdot 96485,33}$$

$$0,068 = \frac{2,303 \times 8,314 \times 298}{\alpha \times 1 \times 96485,33}$$

$$\alpha = 0,8669$$

$$k_s = \frac{\alpha \cdot n \cdot F \cdot v}{RT}$$

$$k_s = \frac{0,8669 \times 1 \times 96485,33 \times 50 \times 10^{-3}}{8,314 \times 298}$$

$$k_s = 1,6879 \text{ s}^{-1}$$