

# Estudo quantitativo da relação propriedade de bloqueio eletroquímico e estrutura fenólica, empregando QSPR

Reinaldo F. Teófilo (PG)\*, Walkíria R. Medeiros (PG), Márcia M. C. Ferreira (PQ), Lauro T. Kubota (PQ), Rudolf Kiralj (PQ)

Universidade Estadual de Campinas – \*teofilo@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: QSPR, passivação eletroquímica, compostos fenólicos

## Introdução

A perda da atividade do eletrodo durante a oxidação fenólica, bem como de outros compostos orgânicos aromáticos é bem documentada na literatura<sup>1</sup>. O resultado deste bloqueio interfere em processos eletroquímicos envolvendo a oxidação de fenóis tais como tratamento de esgoto, síntese de quinonas e análise eletroquímica<sup>2</sup>.

Embora a maioria dos estudos priorize a análise dos filmes poliméricos formados<sup>2,3</sup>, este trabalho apresenta como proposta o estudo da estrutura dos compostos fenólicos (CFs) e a sua relação com o bloqueio eletroquímico.

Os procedimentos experimentais consistiram em medidas voltamétricas executadas num potenciostato Autolab PGSAT-30. A platina foi usada como contra-eletrodo e como eletrodo de trabalho e todos os potenciais foram medidos contra um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Nos experimentos voltamétricos o potencial foi varrido na faixa de -0,2 a +0,7 V empregando voltametria cíclica a  $50 \text{ mVs}^{-1}$ , executando 20 varreduras. Usou-se 5,0 mL de tampão pipes a  $0,05 \text{ mol l}^{-1}$ , pH 6,5 na presença de EDTA a  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  e uma concentração de  $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  do composto fenólico.

Os CFs analisados foram: catecol, resorcinol, hidroquinona, guaiacol, cloroguaiacol, p-aminofenol, paracetamol, dopamina, L-dopa e serotonina.

As estruturas moleculares destes compostos foram otimizadas a nível Hartree-Fock com um conjunto de base 6-31G\* usando o pacote computacional Spartan Pro. Foram calculados vários descritores moleculares globais e locais com o objetivo de se encontrar uma relação quantitativa entre as propriedades moleculares dos CFs com a diferença entre a altura da segunda corrente de pico anódica em relação à vigésima ( $? i_{pa}$ ). Os descritores moleculares calculados foram de natureza diferente, tais como descritores estéreo, eletrônicos e de lipofilia. Os descritores locais foram relacionados à estrutura eletrônica do grupo OH e anel benzênico.

O método de regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) foi empregado para construir o modelo QSPR usando as variáveis autoescaladas. O modelo foi validado por meio de validação cruzada (leave-one-out).

28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

## Resultados e Discussão

Os descritores moleculares, que têm coeficiente de correlação com a variável dependente aceitável (acima de 0,5), incluem: parâmetros geométricos do grupo OH e anel benzênico (do anel como um todo ou da parte ligada ao grupo OH), cargas e valências do O e H, energias de elétrons das camadas internas do O, ordens de ligação OH e C-O, valências atômicas do O e H, soma de quadrados de coeficientes de orbitais do O no orbital molecular LUMO, bem como outros descritores relacionados. Estes descritores e o modelo PLS (coeficientes de validação e de previsão  $> 0,85$ , erro padrão de validação  $< 1,0$ ) indicam que os efeitos eletrônicos intramoleculares são responsáveis para o bloqueio eletroquímico. Existe a delocalização eletrônica entre o grupo OH e o anel aromático, que fortalece a estabilidade e diminui a reatividade química necessária para a primeira oxidação eletroquímica de compostos fenólicos. Uma vez oxidados, os radicais formados sofrerão oxidações posteriores e rearranjos intramoleculares formando oligômeros e polímeros que se depositam no catodo.

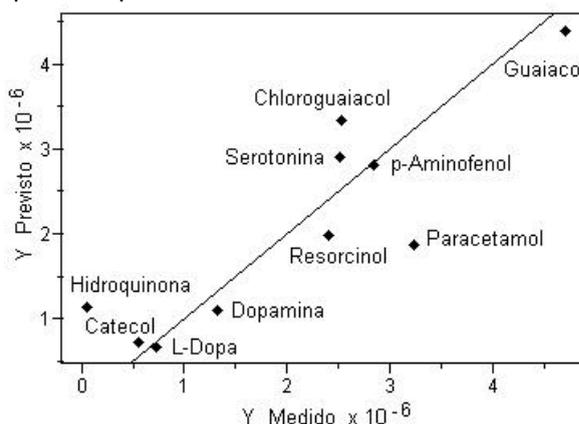


Figura 1. Respostas medidas vs previstas pelo modelo PLS.

## Conclusões

A resposta  $? i_{pa}$  apresentou uma boa coerência entre a estrutura molecular e a propriedade eletroquímica dos fenóis. O método PLS foi suficiente explicar os efeitos eletrônicos responsáveis para bloqueio eletroquímico.

## Agradecimentos

Ao CNPq e FAPESP pelas bolsas concedidas.

<sup>1</sup>Carvalho, R.M.; Kubota, L.T.; Rath, S. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 548, 19.

<sup>2</sup>Gattrell, M.; Kirk, D.W. *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 1543.

<sup>3</sup>Bobai, M.; Gottesfeld, S. *Surf. Sci.* **1980**, 96, 461.