



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul  
Unidade Universitária de Dourados  
Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

---

## **Avaliação de um novo complexo heteroléptico contendo 2-hidroxi-1,4-naftoquinona e íon gálio(III)**

Acadêmica: Débora de Freitas Brotto

Dourados – MS  
2016



## **Avaliação de um novo complexo heteroléptico contendo 2-hidroxi-1,4-naftoquinona e íon gálio(III)**

Acadêmica: Débora de Freitas Brotto  
Orientador: Dr. Ademir dos Anjos

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais”.

Dourados – MS  
2016

B894a Brotto, Débora de Freitas

Avaliação de um novo complexo heteroléptico contendo 2-hidroxi-1,4-naftoquinona e íon gálio(III)/  
Débora de Freitas Brotto. Dourados, MS: UEMS, 2016.  
77p.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais –  
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2016.  
Orientador: Prof. Dr. Ademir dos Anjos.

1.Naftoquinona 2. Luminescência 3. Sensor I. Título.

CDD 23.ed. 547.615

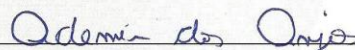
**DÉBORA DE FREITAS BROTTO**

**AVALIAÇÃO DE UM NOVO COMPLEXO  
HETEROLÉPTICO CONTENDO 2-HIDROXI-1,4-  
NAFTOQUINONA E ÍON GÁLIO<sup>III</sup>**

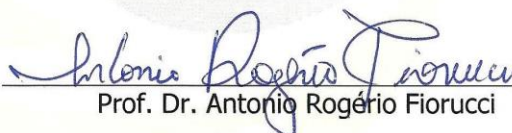
Este exemplar compreende a redação final da dissertação de mestrado defendida por Débora de Freitas Brotto.

Dourados/MS, 24 de fevereiro de 2016.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Ademir dos Anjos – Presidente



Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci



Prof. Dr. Eliandro Faoro



## **DEDICATÓRIA**

*“A minha maravilhosa e amada família”*



## AGRADECIMENTOS

A Deus por propiciar a benção da vida e permitir a realização de mais esta etapa importantíssima.

Aos meus amados pais Osmar Brotto e Neuza Trombini de Freitas Brotto que não mediram esforços para que essa jornada se cumprisse, trazendo a cada momento de dificuldade a luz para continuar lutando para vencer.

Meus maravilhosos avós Osvaldo Brotto (*in memorian*) e Marina das Graças Pires Brotto por todo incentivo e estímulo que sempre demonstraram durante toda minha vida, sempre dando apoio e muita força a todo instante.

Minhas irmãs Gisele e Aline de Freitas Brotto por todo carinho e força durante a realização do trabalho e por todos os ótimos momentos que passamos nessa jornada.

Minhas amigas Deluana Martins Neto e Elisandra de Oliveira Santos pelos períodos de alegrias e dificuldades que compartilhamos, pelas palavras de consolo quando as mesmas foram necessárias.

Agradeço imensamente ao meu professor orientador Dr. Ademir dos Anjos pela amizade, disposição a ajudar em todos os instantes e dificuldades que surgiram. Muito obrigada por tudo o que ensinou e por toda paciência.

Aos membros do grupo de pesquisa GBBTEC: Tamires Donizeth, Natália Cabeza, Janaína Tomazi, Daniel Chagas, Alice Gonçalves, Michele Macedo, Lis Regiane, Estéfane Isis, Amanda Caroline, Natali Fanaganelo, Leandro Biscoli e Junior Cabral.

Aos amigos e colegas de laboratório: Tiziana Medeiros, Igor Silva, Danieli Moraes, Michela Nagazato, Eduardo Felipe, Natali Amarante, Eliane Kujat, Valdete de Souza, Erica Rodrigues, Cléber Langalaite, Jaqueline Cândido, Gabriela Moessa, Viviane Mallmann, Lucas Wagner, Adriely Gouvea e Alef Calisto.

Aos queridos colegas e companheiros de pós-graduação: Ellen Liciane, Fabiane Silva, Eliane Ferreira, Jackeline Schultz, Ana Lenk, Franz Corsini, Fábio Henrique, Fábio Seabra, Érica Amorim, pois sem vocês não teria sido tão prazeroso!

Ao colega Rodrigo Ávalo de Oliveira por me ajudar em diversos momentos do desenvolvimento do mestrado, sua companhia e amizade foi muito importante.



Ao professor Dr. Rogério Antonio Fiorucci pela amizade, por disponibilizar seu laboratório e toda ajuda necessária nas análises eletroquímicas na UEMS/Unidade de Dourados.

Aos professores Dr. Sandro Marcio Lima e Dr. Luis Humberto da Cunha Andrade e seu aluno Alex Cesar por se disporem a ajudar na realização das análises de espectroscopia no infravermelho e luminescência na UEMS/Unidade de Dourados.

Aos professores Dra. Daniela Cristina Manfroi Rodrigues (UEMS/Unidade de Naviraí) e Dr. Leining Antônio Perazolli (UNESP/Araraquara) pela parceria na realização das análises térmicas na UNESP.

Aos professores Dr. Rogério Antonio Fiorucci, Dr. Eliandro Faoro e Dr. Euclésio Simionatto por aceitarem participar da banca examinadora.

A todos os professores e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Recursos Naturais (PGRN) da UEMS/Unidades de Dourados que possibilitaram concluir este período de estudos.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior) e FUNDECT (Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul) pelo auxílio financeiro no desenvolvimento do projeto.



## EPÍGRAFE

*“When the rain fell  
And the flood came  
And the wind blew hot  
Like a hammer on these walls  
We didn't crack or break or fall  
We built this house on a rock”*

(Klaus Meine)



## RESUMO

A investigação de produtos naturais como novas fontes de compostos químicos de interesse medicinal e tecnológico, propicia amplitude na descoberta de adutos base para a síntese de novos compostos de coordenação. Diante desse contexto, é constatado que a quelação de ligantes naturais bioativos, tais como os naftoquinônicos, a íons metálicos leva ao aperfeiçoamento de diversos mecanismos de reação *in situ*. Exatamente neste sentido e, também devido, a importância dos íons metálicos nos processos biológicos, este trabalho visou estudar a interação do ligante natural bioativo 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, lausona ( $L_1$ ), ao íon metálico  $Ga^{III}$ . Após o processo de complexação, os compostos (ligante e complexo) foram caracterizados por teste de solubilidade, técnicas de espectroscopia vibracional, eletrônica e luminescência, além de estudos estruturais (análises elementar e térmica) e investigação das propriedades redox por voltametria cíclica. Foram conferidas distinções nas temperaturas de fusão e perfis de solubilidade da quinona *versus* complexo, o que indica a efetividade do processo de coordenação. As análises espectroscópicas propõem que o ligante coordena-se via oxigênios carbonílico e fenólico, o que é deduzido pelas seguintes observações: i) deslocamentos no IV das bandas de  $\nu(C=O)$ , de 1680 e 1641  $cm^{-1}$  ( $L_1$ ) para menor número de onda em 1677 e 1638  $cm^{-1}$  (complexo); ii) também no infravermelho, o desaparecimento da banda característica de  $\nu(O-H_{fenol})$  do ligante, em 3169  $cm^{-1}$ , confirma a coordenação ao íon metálico via oxigênio fenólico; iii) no UV-Vis, após a coordenação, surgimento de uma nova banda em 480 nm no complexo, possivelmente atribuídas a redistribuição eletrônica entre o ligante com o íon  $Ga^{III}$ , ou também aos processos de transferência eletrônica das bandas intraligantes; iv) modificações nos valores de absorvidade molar das bandas do complexo quando comparado as do ligante livre (comprovando deslocamento hipocrômico no UV-Vis); v) alterações no perfil de emissão do complexo frente a naftoquinona livre, com uma diminuição da luminescência (efeito CHEQ), sugerindo um mecanismo de transferência de carga fotoinduzida (PCT), no qual ocorre deslocamento da banda de emissão; vi) também após processo de excitação há o surgimento de uma nova banda em 700 nm. Nos estudos eletroquímicos, visualizaram-se modificações nos processos redox da naftoquinona livre, quando comparada ao complexo, com deslocamentos dos potenciais de pico anódicos e catódicos, demonstrando a influência do processo de coordenação no comportamento eletroativo do ligante (todos os processos são centrados no ligante, uma vez que o íon gálio(III) é inerte eletroquimicamente no intervalo de potencial analisado). Por fim, as análises elementar e térmica confirmam com exatidão o sucesso da síntese do novo complexo, detendo os seguintes parâmetros estruturais e moleculares:  $[Ga^{III}(C_{10}H_5O_3)_2 (H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$  (MM = 564,11  $g\ mol^{-1}$ ). Assim, afora o sucesso na síntese do novo composto de coordenação, salienta-se, em particular, o perfil diferenciado de emissão do mesmo, o que o qualifica como um potencial sensor químico fluorescente, o qual pode servir como um biomarcador ou auxiliar na geração de luz branca.

**Palavras-chave:** naftoquinona, bioatividades, gálio(III), luminescência, sensor.

## ABSTRACT

Investigation of natural products as new sources of chemical compounds for medical and technological interest, provides the base adducts width discovery for the synthesis of the new coordination compounds. In this context it is noted that the chelation of bioactive natural ligands, such as naphthoquinonics, with metal ions leads to enhancement of various reaction mechanisms *in situ*. Exactly in this direction and also because the importance of metal ions in biological processes, this work aimed to study the interaction of natural ligand bioactive 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, lawsone ( $L_1$ ), the metal ion  $Ga^{III}$ . After the process of complexation, the compounds (complex and ligand) were characterization by solubility test, techniques of vibrational spectroscopy, luminescence and electronic, as well as structural studies (elementary and thermal analysis) and investigation of redox properties by cyclic voltammetry. Distinctions were conferred in melting temperatures and solubility profiles of quinone *versus* complex, which indicates the effectiveness of the coordination process. Spectroscopic analysis suggests that the ligand is coordinated via carbonyl and phenolic oxygens, which is deduced by the following observations: i) shifts in the IR bands of  $\nu(C=O)$  1680 e 1641  $cm^{-1}$  ( $L_1$ ) to lower wavenumber in 1677 e 1638  $cm^{-1}$  (complex); ii) also in the infrared, the disappearance of the band characteristic  $\nu(O-H_{phenol})$  of ligand, in 3169  $cm^{-1}$ , confirms the coordination to the metal ion via the phenolic oxygen; iii) UV-Vis, after coordination, the emergence of a new band at 480 nm in the complex, possibly assigned to electronic redistribution between  $Ga^{III}$  ion and ligand, or also to electron transfer processes of intraligante bands; iv) changes in molar absorptivity values of the complex bands when compared to the free ligand (proving hypochromic shift in the UV-Vis); v) changes in the emission profile of the complex opposite the free naphthoquinone, with a decrease in luminescence (CHEQ effect), suggesting photoinduced charge transfer (PCT) mechanism; vi) too after excitation processes for the emergence of a new band at 700 nm. In the electrochemical studies, visualized significant changes in redox processes of free naphthoquinone, compared to the complex, with displacements of the potential of anodic and cathodic peak, showing the influence of the coordination process in the electroactive behavior of the ligand (all processes are centered in the binder, since the ion gallium (III) is electrochemically inert in the potential range parsed). Finally, elementary and thermal analyzes confirm precisely the success of the synthesis of the new complex, holding the following structural and molecular parameters:  $[Ga^{III}(C_{10}H_5O_3)_2]NO_3 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$  (MM= 564,11  $g\ mol^{-1}$ ). Thus, apart from success in the synthesis of new coordination compound, it is noted, in particular, the differentiated profile of issue, which qualifies as a potential fluorescent chemical sensor, which can serve as a biomarker or assist in generating white light.

**Keywords:** naphthoquinone, bioactivities, gallium(III), luminescence, sensor.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Compostos promissores a novos fármacos sintetizados a partir de moléculas naturais: (a) 3-[N-(n-butil)amino-2-hidróxibenzil]-2-hidróxi-1,4-naftoquinona; (b) análogo de cumarina; (c) complexo quercetina-Ni <sup>II</sup> ; (d) complexo de Ru <sup>II</sup> com ligantes ferroceno e plumbagina; (e) complexo cumarina-Cu <sup>II</sup> .....	4
<b>Figura 2.</b> Representação estrutural das subclasses das quinonas nas conformações (a) <i>para</i> -naftoquinona e (b) <i>orto</i> -naftoquinona.....	5
<b>Figura 3.</b> Representação estrutural do (a) ligante lausona (destacando em vermelho sua principal posição de coordenação) e (b) da planta <i>Lawsonia inermis</i> , uma das fontes naturais de sua obtenção.....	9
<b>Figura 4.</b> Complexos de lausona com (a) cobre(II) e (b) molibdênio(VI) biologicamente ativos. ....	11
<b>Figura 5.</b> Estruturas tridimensionais de compostos de gálio(III), respectivamente, (a) citrato de Ga <sup>III</sup> (C <sub>19</sub> H <sub>4</sub> O <sub>14</sub> Ga) e (b) complexo de Ga <sup>III</sup> com atividade antimalárica (C <sub>24</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Ga). ....	13
<b>Figura 6.</b> Voltamograma Cíclico do padrão de referência interna ferroceno em DMSO (E <sub>1/2</sub> = 0,045 V <i>versus</i> Ag/Ag <sup>+</sup> ).....	19
<b>Figura 7.</b> Gráfico de concentração <i>versus</i> condutividade mostrando a regressão linear (R <sup>2</sup> : 0,998; Desvio Padrão: ± 0,01) da avaliação condutimétrica do complexo lausona-Ga <sup>III</sup> em concentrações de 1,0x10 <sup>-4</sup> , 2,0x10 <sup>-4</sup> , 3,0x10 <sup>-4</sup> , 4,0x10 <sup>-4</sup> , 1,0x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	22
<b>Figura 8.</b> Espectro vibracional comparativo entre a lausona (vermelho) e o complexo (preto). ....	23
<b>Figura 9.</b> Espectro vibracional comparativo ampliado entre a lausona (preto) e o complexo (vermelho) na faixa de 1700-1200 cm <sup>-1</sup> .....	24
<b>Figura 10.</b> Proposta estrutural para o complexo C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>13</sub> NGa.....	25
<b>Figura 11.</b> Curva TG/TGA do complexo em atmosfera de oxigênio.....	26
<b>Figura 12.</b> Espectro eletrônico comparativo em DMSO entre naftoquinona (vermelho) <i>versus</i> complexo (preto) a 5x10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . ....	28
<b>Figura 13.</b> Espectro eletrônico da lausona em DMSO em concentrações seriadas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; e 6,0; x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> . Inserção: Gráfico de Concentração <i>versus</i> Absorbância mostrando a regressão linear (R <sup>2</sup> : 0,998; Desvio Padrão: ± 0,01). ....	30

**Figura 14.** Espectro eletrônico do complexo em DMSO em concentrações seriadas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; e  $6,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Inserção: Gráfico de Concentração *versus* Absorbância mostrando a regressão linear ( $R^2$ : 0,997 (**Banda I**) e (**Banda II**); Desvio Padrão:  $\pm 0,026$  (**Banda I**) e 0,006 (**Banda II**).....30

**Figura 15.** Espectro de emissão do ligante em DMSO a  $6,4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com condições experimentais de delay e largura de pulso: 1) 5 ns e 50 ms (com filtro de laser); 2) 0 ns e 500 ns; 3) 2 ms e 5 ms. ....32

**Figura 16.** Espectro de emissão do complexo em DMSO a  $6,4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com condições experimentais de  $\lambda_{excitação}$ , delay e largura de pulso: 4) 460 nm, 0 ns e 10  $\mu$ s (com filtro de laser); 5) 460 nm, 5 ns e 500 ms; 6) 460 nm, 5 ns e 500 ns; 7) 460 nm, 5 ns e 1000 ns; 8) 490 nm, 5 ns e 500  $\mu$ s. ....33

**Figura 17.** Possíveis espécies formadas a partir dos processos redox da lausona (I): quinona radicalar (II), semiquinona (III), hidroquinona (IV) e catecol (V).....35

**Figura 18.** Voltamograma cíclico da naftoquinona livre em diferentes velocidades (Solvente: DMSO; Eletrodo de trabalho: C<sub>vítreo</sub>; Eletrodo de referência: Ag/Ag<sup>+</sup>; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito suporte: TBAPF<sub>6</sub>). ....36

**Figura 19.** Voltamograma cíclico do complexo em diferentes velocidades (Solvente: DMSO; Eletrodo de trabalho: C<sub>vítreo</sub>; Eletrodo de referência: Ag/Ag<sup>+</sup>; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito suporte: TBAPF<sub>6</sub>). ....37



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Complexos metálicos contendo lausona. ....	10
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros da análise de luminescência. ....	18
<b>Tabela 3.</b> Resultados de solubilidade do ligante e complexo. ....	20
<b>Tabela 4.</b> Relação comparativa das principais atribuições na região do infravermelho do ligante, o complexo sintetizado e outros complexos da literatura (unidades em $\text{cm}^{-1}$ ). ....	24
<b>Tabela 5.</b> Resultados da análise termogravimétrica do complexo. ....	27
<b>Tabela 6.</b> Relação comparativa das principais atribuições na região do UV-Vis do ligante e o complexo sintetizado (unidades em nm). ....	28
<b>Tabela 7.</b> Resultados da análise de absorvidade molar do ligante e complexo (unidades em $\text{L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ). ....	29
<b>Tabela 8.</b> Resultados dos potenciais redox da lausona vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ (unidades em V). ....	35
<b>Tabela 9.</b> Resultados dos potenciais redox do complexo vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ (unidades em V). ....	35



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**A:** Ampere

**Ag/Ag<sup>+</sup>:** Prata/Prata(I)

**CHEQ:** Efeito de diminuição/extinção da fluorescência (Chelation Enhancement Quenching effect)

**CHEF:** Efeito de Fluorescência Melhorada por Quelação (Chelation Enhanced Fluorescence)

**CHN:** Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

**cm<sup>-1</sup>:** Centímetros<sup>-1</sup>

**DMF:** Dimetilformamida

**DMSO:** Dimetilsulfóxido

**DTA:** Análise Térmica Diferencial

**E:** Potencial

**EROS:** Espécies Reativas de Oxigênio

**Fc<sup>+</sup>/Fc:** Ferrocínio/Ferroceno

**HIV:** Vírus da Imunodeficiência Humana

**HPLC:** Solvente de grau espectroscópico (High Performance Liquide Chromatography)

**I:** Corrente

**IC<sub>50</sub>:** Concentração Inibitória em 50%

**IV:** Infravermelho

**L<sub>1</sub>:** Lausona

**MeOH:** Metanol

**nm:** Nanômetros

**P.A.:** Reagente Pró-Análise

**PCT:** Transferência de Carga Fotoinduzida (Photoinduced Charge Transfer)

**PET:** Transferência eletrônica Fotoinduzida (Photoinduced Electron Transfer)

**S:** Siemens

**TBAPF<sub>6</sub>:** Hexafluorofosfato de tetrabutílamônio

**TG:** Termogravimetria

**UV-Vis:** Ultravioleta-Visível

**V:** Volts



- $\delta$** : Deformação angular (delta)  
 **$\epsilon$** : Absortividade Molar (épsilon)  
 **$\kappa$** : Condutividade (kappa)  
 **$\lambda$** : Comprimento de onda (lambda)  
 **$\Lambda_m$** : Condutividade molar (lamda)  
 **$\mu\text{g mL}^{-1}$** : Microgramas por mililitros  
 **$\nu$** : Estiramento (nu)  
 **$\pi^*$** : Orbital antiligante (pi)



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	2
2.1. Objetivos Gerais.....	2
2.2. Objetivos Específicos .....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
3.1. Produtos Naturais e a Química Medicinal .....	3
3.2. Naftoquinonas .....	5
3.3. Sensores Luminescentes e Fotoquímica de Quinonas.....	7
3.4. Lausona.....	9
3.5. Gálio .....	12
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1. Materiais e Reagentes.....	15
4.2. Métodos e Instrumentação .....	15
4.2.1. Síntese do complexo $[Ga^{III}(L_1)_2(H_2O)_2]NO_3.H_2O.CH_3OH$ .....	15
4.2.2. Ponto de fusão .....	16
4.2.3. Teste de solubilidade.....	16
4.2.4. Análise Condutimétrica.....	16
4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho .....	16
4.2.6. Análise Elementar de CHN .....	17
4.2.7. Análise Térmica.....	17
4.2.8. Espectroscopia no UV-Vis.....	17
4.2.8.1. Absortividade molar ( $\epsilon$ ) .....	17
4.2.9. Espectroscopia de Luminescência .....	18





4.2.10. Estudos Eletroquímicos.....	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
5.1. Ponto de Fusão e Teste de Solubilidade .....	20
5.2. Análise Condutimétrica .....	21
5.3. Espectroscopia no Infravermelho.....	22
5.4. Análise Elementar de CHN.....	24
5.5. Análise Térmica .....	25
5.6. Espectroscopia no UV-Vis.....	27
5.6.1. Absortividade molar ( $\epsilon$ ) .....	29
5.7. Espectroscopia de Luminescência.....	31
5.8. Estudos Eletroquímicos .....	34
5.8.1. Voltametria Cíclica.....	34
6. CONCLUSÃO.....	39
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41
8. APÊNDICES .....	56

## 1. INTRODUÇÃO

A investigação de produtos naturais como novas fontes de compostos químicos de interesse medicinal e tecnológico propicia amplitude na descoberta de ligantes base para a síntese de novos compostos de coordenação. Neste fim, os estudos atrelados a permuta de ligação dessas moléculas com íons metálicos fornecem inúmeras vantagens, principalmente por diferirem potencialmente, quanto as propriedades de reação *in situ*. Neste âmbito, está a lausona (2-hidróxi-1,4-naftoquinona), representante da classe das naftoquinonas.

As naftoquinonas detêm variadas funções biológicas, tais como antitumoral (ORAMAS-ROYO *et al.*, 2013), tripanossomicida (NEVES, 2007), modelo mimético para enzimas fotossintéticas e antimicrobiana (KUMBHAR *et al.*, 1996) etc. Em sua maioria, a ação destas espécies químicas no sistema fisiológico consiste na formação de diferentes espécies redox, além de processos químicos-eletrquímicos conjuntos. Diante desse contexto, é constatado que a quelação desses ligantes a íons metálicos leva ao aprimoramento de seus mecanismos reacionais, principalmente no quesito estrutural-atividade (BABULA *et al.*, 2012; NEVES *et al.* 2012; BUSTAMANTE *et al.*, 2014).

O estudo da coordenação de íons metálicos com interesse farmacológico tem se destacado no campo de síntese bioinorgânica. Dentre estes, estão os compostos de gálio(III), promissores em aplicações na interação com proteínas carregadoras de ferro (MELNIKOV *et al.*, 2008), no tratamento de tumores sólidos (BANDOLI *et al.*, 2009), marcador radioativo na detecção de focos de infecção e inflamação (COLLERY *et al.*, 2002), além de atuar (na forma laser arseneto de gálio-alumínio incidido sobre pomadas) na cicatrização cutânea *in vivo* diante da proliferação fibroblástica e revascularização, alavancando novas metodologias voltadas para a terapia a laser (GONÇALVES *et al.*, 2010).

Em virtude da importância dos complexos metálicos de gálio, das funções biológicas dos ligantes naturais naftoquinônicos e a maior efetividade desses processos após a coordenação, este trabalho propõe sintetizar um novo complexo metálico heteroléptico lausona-Ga<sup>III</sup> e investigar suas possíveis aplicações nos ramos tecnológico e biológico.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos Gerais

A pesquisa foi conduzida visando sintetizar um novo composto de coordenação a partir de ligante natural bioativo (lausona), através da ligação com o íon metálico gálio(III). Adicionalmente, com o sucesso no isolamento do complexo realizar estudos de investigação das características físico-químicas e estruturais, principalmente, o perfil de emissão visando potencial aplicação como sensor químico fluorescente.

### 2.2. Objetivos Específicos

Dessa forma, a pesquisa experimental foi desenvolvida com base nos seguintes objetivos:

1. Sintetizar e isolar o complexo metálico lausona-Ga<sup>III</sup>.
2. Pré-caracterizar o complexo através de análises de ponto de fusão e teste de solubilidade;
3. Estudar as propriedades do novo composto de coordenação por meio de caracterizações espectroscópicas (Infravermelho e UV-Vis), térmicas (TG/DTA), condutimétrica e análise elementar (CHN).
4. Averiguar os atributos redox do composto de coordenação por voltametria cíclica.
5. Avaliar o perfil de emissão do complexo (Luminescência).
6. Fazer um comparativo entre as propriedades do composto de coordenação com aquelas apresentadas pelo ligante naftoquinonoídico.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1. Produtos Naturais e a Química Medicinal

Atualmente, produtos naturais apresentam destaque em amplos aspectos, principalmente os que envolvem aplicações centradas na medicina. Estudos apontam que a identificação de novas moléculas com direcionamento no emprego farmacêutico, sobretudo aquelas provenientes de plantas, atuam de maneira benéfica no organismo. Nestes mecanismos, as moléculas bioativas agem de maneira direta contra espécies proliferativas de efeitos deletérios, como é o caso de processos de geração de radicais e multiplicação celular desenfreada (TENG & CHOI, 2014; KO *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2011; ZU & ROW, 2011; LU *et al.*, 2008; DE OLIVEIRA *et al.*, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2008).

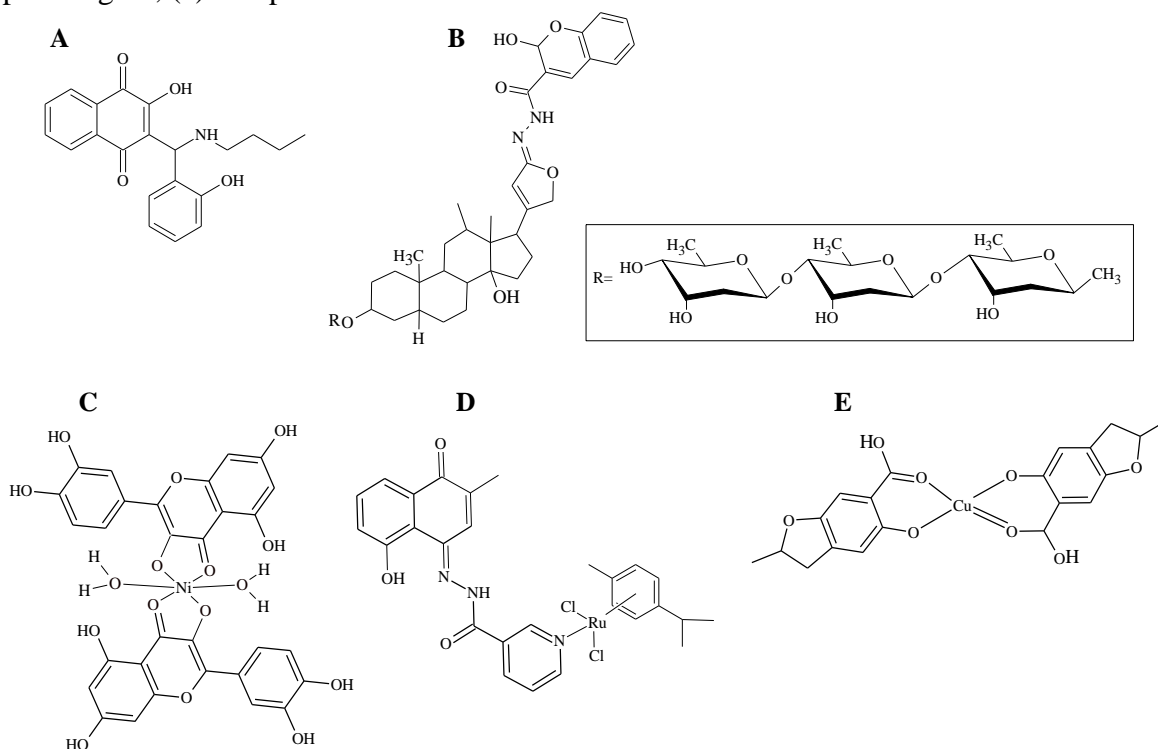
Nessa classe de compostos pode-se destacar os alcaloides, cumarinas, flavonoides e quinonas, detentores de importantes atividades, tais como antioxidante, antimicrobiana, antitumoral, leishmanicida, antimutagenica, antiviral, antibiótica, anticoagulante, anestésica, analgésica, dentre outras (DEHGHAN & KHOSHKAM, 2012; SIMÕES *et al.*, 2013; SANTOS *et al.*, 2014; RAVELO *et al.*, 2003; CURINI *et al.*, 2003; JAISWAL *et al.*, 2013; PIGAEW *et al.*, 2014; LU *et al.*, 2008; TENG & CHOI, 2014). Dos fármacos de origem natural já reconhecidos, inseridos nessas classes, pode-se citar a quinina (tratamento de malária), morfina (analgésico), salicina (tratamento de febre), taxol (tumores de ovários e mama), penicilina G (antibiótico), mavastatina e pravastatina (usados na redução dos níveis de colesterol) (EMERY *et al.*, 2011).

Relatos mostram que produtos originados com base em moléculas naturais bioativas são promissores quanto ao futuro uso em farmacologia. Neste caso, diversos autores têm demonstrado que modificações estruturais nos ramos de síntese orgânica e inorgânica, neste último caso com foco na síntese de candidatos a novos metalofármacos, são fonte alternativa do futuro uso terapêutico desses compostos.

Exemplos de estudos vinculados a síntese orgânica são derivados de benzofuranos (compostos antimicrobianos, antiarrítmico, ateroscleróticos, citotoxicidade em células humanas de diversos tipos de câncer e antifúngico) (DRZEWIECKA *et al.*, 2012; HAYKAWA *et al.*, 2004; KOSSAKOWSKI *et al.*, 2005; COURCHESNE *et al.*, 2008;

KOSSAKOWSKI *et al.*, 2010); dimerização (ocasionando a redução da citotoxicidade da lausona frente ao dímero sintetizado) (BUSTAMANTE *et al.*, 2014) e aminoalquilação de naftoquinonas (Figura 1a) (potenciais agentes tripanossomicidas e tumorílicas, incluindo composto com pronunciada atividade antineoplásica em pulmão e melanoma humano com IC<sub>50</sub> inferior a cisplatina) (NEVES, 2007; GRECO *et al.*, 2013); azo e aminoquinonas (ativos citotóxicos e moluscicidas) (CAMARA *et al.*, 2008); análogos de cumarinas (atuando como antitumoral, anti-HIV, anticoagulante, antiinflamatório) (MUSA *et al.*, 2008); compostos oriundos de reações entre fármacos digitoxina (cardiônico e antiarrítmico) e digoxina (tratamento da insuficiência cardíaca congestiva) usados na síntese de novos derivados tiazoles, tiofenos, piridinas, e cumarinas (Figura 1b) (DOSS *et al.*, 2001).

**Figura 1.** Compostos promissores a novos fármacos sintetizados a partir de moléculas naturais: (a) 3-[N-(n-butil)amino-2-hidróxibenzil]-2-hidróxi-1,4-naftoquinona; (b) análogo de cumarina; (c) complexo quercetina-Ni<sup>II</sup>; (d) complexo de Ru<sup>II</sup> com ligantes ferroceno e plumbagina; (e) complexo cumarina-Cu<sup>II</sup>.



FONTE: BROTTTO, 2015.

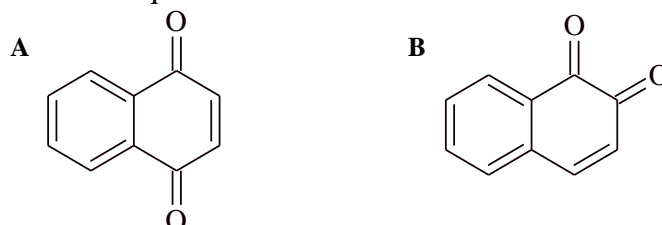
No quesito de síntese bioinorgânica envolvendo produtos naturais são exemplos de importantes estudos: complexos de derivados de chalcona e flavona com Ru<sup>II</sup> (detentores de

propriedades citotóxicas) (PRAJAPATI *et al.*, 2010); complexos de quercetina-Ni<sup>II</sup> (Figura 1c) (atuando na ligação e clivagem do DNA *in vitro*, além de sua excelente citotoxicidade em linhagens de células de carcinoma hepatocelular, hepatoma humano e adenocarcinoma de pulmão humano em células epiteliais) (TAN *et al.*, 2010); complexos de Ru<sup>III</sup> (Figura 1d), Rh<sup>II</sup>, Pt<sup>II</sup>, Ir<sup>III</sup> e lantanídeos com plumbagina e seus azo derivados (efetivos resultados citotóxicos e antimicrobianos) (SPOERLEIN-GUETTLER *et al.*, 2014; NEVES *et al.*, 2010; WIRTH *et al.*, 2010; DEVI *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2011) e novos complexos de cumarinas com Ag<sup>I</sup>, Ce<sup>III</sup>, Cu<sup>II</sup> (Figura 1e), La<sup>III</sup>, Nd<sup>III</sup> e Mn<sup>II</sup> (CREAVEN *et al.*, 2005; CREAVEN *et al.*, 2006; DRZEWIECKA *et al.*, 2012). Estes estudos ressaltam a importância do avanço das pesquisas voltadas a química dos produtos naturais, em particular os que envolvem os compostos de coordenação.

### 3.2. Naftoquinonas

Originadas da classe das quinonas, as quais são moléculas de fonte natural que apresentam como característica estrutural um esqueleto constituído de dois grupamentos carbonílicos ligados a um centro aromático, um anel benzeno, distribuindo-se isomericamente nas conformações *orto* (1,2) ou *para* (1,4), formando o denominado anel quinonoídico. De acordo com o número de anéis ligados a esta unidade estrutural tem-se então as subclassificações das quinonas, sendo elas: benzoquinonas, naftoquinonas (Figura 2) ou antraquinonas (NEVES, 2007; AUCÉLIO *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2014).

**Figura 2.** Representação estrutural das subclasses das quinonas nas conformações (a) *para*-naftoquinona e (b) *orto*-naftoquinona.



FONTE: BROTTTO, 2015.

As quinonas destacam-se como metabólicos secundários presentes em alguns fungos, bactérias e plantas, nas quais distribuem-se abundantemente nas famílias *Bignoniaceae*,

*Droseraceae, Ebenaceae, Juglandaceae e Plumbaginaceae* (DINDA *et al.*, 1997; ZANI *et al.*, 1993; BABULA *et al.*, 2009). A investigação das quinonas provenientes destes produtos naturais é vinculada a suas importantes propriedades farmacológicas, nas quais incluem às antiviral (CROSBY, 2008), antitumoral (DA SILVA JUNIOR, 2007; CHEN *et al.*, 2011), antimaláricas (DA SILVA, 2009 (A)), bactericidas (NEVES, 2009; TANDON, 2009), tripanossomicidas (TAPIA, 2009), fungicidas (MACIAS-RUBALCAVA, 2008) etc.

A abordagem das quinonas como um todo nestas atividades estão relacionadas a reações de catálise com metais de transição, por meio de mecanismos redox, e pela geração de espécies quinônicas radicalares. Neste direcionamento, estão ligadas a processos fisiológicos de regulação, em destaque na respiração e fotossíntese. Nestes processos, dentre alguns membros do grupo das quinonas destaca-se a ubiquinona (abundantemente distribuída nas células do organismo atuando no processo de produção de ATP) e plastoquinona (vinculada a transferência de elétrons em moléculas excitadas de clorofila (ERKKILA & BOOTH, 2008; SHEA *et al.*, 2009). Além destas, grande foco está centrado na importante função que a vitamina K, pertencente a classe das quinonas, desenvolve em sistemas bioquímicos, como é o caso de sua atividade benéfica em processos patógenos contra a aterosclerose e apoptose de diversas linhagens de células tumorais (SHIBAYAMA-IMAZU *et al.*, 2008; IM *et al.*, 2010).

Dentre os aspectos biológicos destacados para as naftoquinonas tem-se interesse prioritário em sua atividade antiproliferativa, visto que os mecanismos de ação citotóxica deste grupo de compostos atuam diretamente na inibição de geração de espécies reativas de oxigênio (EROS), inibição de incorporação de timidina dentro do DNA e rompimento das funções mitocondriais (BABULA *et al.*, 2012; DA SILVA *et al.*, 2003). Entretanto, as quinonas podem atuar de maneira tóxica às células por meio de mecanismos de inibição do transporte de elétrons, bioalquilação, intercalação, indução de quebras nas fitas do DNA e geração de EROS (NEVES, 2007).

Na amplitude de ação dessas moléculas ressalta-se o uso das mesmas nos ramos da química inorgânica e bioquímica, em virtude de sua capacidade de serem reduzidas por transferência monoelétrica para formar um radical semiquinona, ao que deve suas atividades biológicas (ORAMAS-ROYO *et al.*, 2013).

Evidências dos benefícios da química de coordenação das naftoquinonas são demonstrados por recentes estudos realizados por Oliveira (2015) e Cabeza (2015) com lapachol, nos quais complexos de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  e  $\text{Ag}^{\text{I}}$ , respectivamente, foram amplamente seletivos nos quesitos antimicrobianos, em destaque frente a bactéria gram-negativa *Escherichia coli*, e antitumoral, inibindo o crescimento de células de glioma e adeno carcinoma, neste último caso em vários órgãos, destacando-se o complexo de prata quando a superioridade de atuação no estudo em relação ao padrão antitumoral naftoquinônico doxorrubicina.

Assim, identifica-se a importância de avaliar e estudar a interação de metais com novas quinonas, em particular as *p*-naftoquinonas, como a lausona.

### 3.3. Sensores Luminescentes e Fotoquímica de Quinonas

Há um grande número de referências relatadas na literatura que destacam a síntese de novos sensores químicos fluorescentes capazes de detectar o sinal de íons metálicos, sendo este campo próspero e ainda emergente. Um dos focos é a descoberta de novas e mais eficientes unidades fluorescentes, capazes de mudar a emissão em um intervalo óptico reduzido nas proximidades da região do infravermelho próximo (NIR) (ANTARIS *et al.*, 2015). O meio aquoso no qual os íons metálicos geralmente devem ser detectados, comumente é um obstáculo para a aplicação de diversos dispositivos fluorescentes, porque eles são muitas vezes insolúveis em água. Adicionalmente, o meio pode reduzir a resposta fluorescente através de efeitos de inibição mediada pela transferência de prótons e elétrons (DE LUCAS, 2015).

Em particular, um sensor de fluorescência eficaz para os íons metálicos é um sistema capaz de interagir com o íon em solução, sinalizando a sua presença e alterando propriedades de fluorescência, como o comprimento de onda ou intensidade da emissão, bem como pelo aparecimento de uma nova banda de fluorescência diferente daquela do sensor livre. Sensores clássicos para íons metálicos geralmente contêm uma ou mais ligações a fluoróforos, que são unidades ativas de coordenação contendo um espaçador. Esta parte ativa geralmente contém grupos funcionais capazes de se coordenar a um íon metálico como poliaminas, poliéteres, polissulfetos, ácidos carboxílicos, ácidos hidroxâmicos, entre outros; os ligantes podem ser tanto de cadeia aberta como macrocíclicos, sendo que a escolha dos



grupos doadores e estrutura molecular são determinadas pelo íon metálico alvo (FORMICA, 2012).

A coordenação de um íon metálico a um fluoróforo pode causar um aumento da emissão fluorescente, chamado de Efeito de Fluorescência Melhorada por Quelação (do inglês, Chelation Enhanced Fluorescence - CHEF) ou uma diminuição/extinção da fluorescência, efeito denominado CHEQ (do inglês, Chelation Enhancement Quenching). Ambos os efeitos podem ser acompanhados por um desvio da banda de emissão para o vermelho ou para o azul do espectro (FORMICA, 2012).

Conforme salientado anteriormente, devido às suas propriedades fotoquímicas e redox, compostos de coordenação utilizando quinonas como ligantes têm sido de considerável interesse por muitos anos. Estas moléculas podem se ligar potencialmente a íons metálicos em três diferentes formas de oxidação: (I) quinona, (II) semiquinona, e (III) catecol. A capacidade de ligação das quinonas nestas diferentes formas permite que elas desempenhem um papel importante nos sistemas biológicos, sendo que seus complexos podem apresentar diferenças em suas propriedades estruturais, magnéticas, eletroquímicas e fotoquímicas (GAWALI, 2004; GAWALI, 2012; ORAMAS-ROYO, 2013; KATHAWATE, 2014).

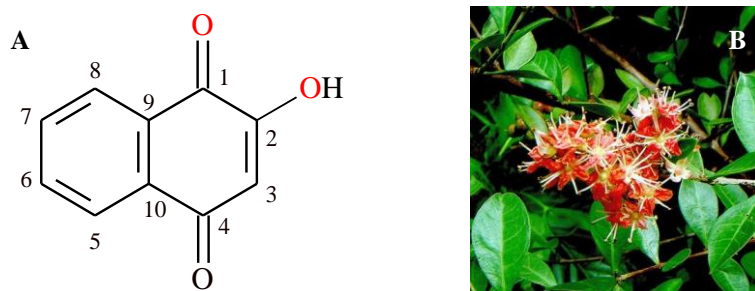
Salientando que a fotoquímica de quinonas tem aplicação bastante ampla, inclusive no estudo da decomposição fotocatalisada de água para produção de hidrogênio; como agente de transferência de elétron em sistemas biológicos e em conversão de energia em fotossíntese artificial e natural (DE LUCA, 2015). A coordenação das quinonas a íons metálicos promove um amplo rearranjo eletrônico com a formação de um sistema de ligações  $\pi$  estendidos ou também a processos de transferência de carga ligante-metal (LMCT) e trocas de elétrons  $\pi^*$  dos ligantes para os orbitais d ou f dos íons metálicos. Tudo isto leva a distinções no perfil tanto da absorção quanto da emissão de luz (CABEZA, 2015; OLIVEIRA, 2015).

### 3.4. Lausona

Representante das quinonas, a lausona (Figura 3) possui nomenclatura 2-hidroxi-1,4-naftoquinona, apresenta características estruturais favoráveis, quanto a seu bom potencial quelante, via função ceto-enólica (C1-C2), em conjunto com sua estrutura planar e altamente redox pela formação de espécies catecol e naftosemiquinona, favorecendo sua atuação em processos de ação *in situ* (BUSTAMANTE *et al.*, 2012; BABULA *et al.*, 2012; KATHAWATE *et al.*, 2014).

A referida naftoquinona está distribuída, principalmente, nas espécies *Lawsonia inermis* e *Lawsonia alba*, pertencentes à família *Lythraceae*, popularmente conhecida como Henna (NOHYNEK *et al.*, 2004; RAO *et al.*, 1968). A quinona é isolada através das folhas secas e das raízes dessas plantas, obtendo-se como produto final um sólido de coloração laranja, o qual possui característica de pigmentação (THOMSON, 1971; NOHYNEK *et al.*, 2004). Por este motivo, a lausona é aplicada desde a antiguidade, inicialmente pelos egípcios, com a finalidade de atingir coloração castanho-avermelhada em cabelos e também na realização de trabalhos artísticos sobre a pele, por meio de grafia de símbolos abstratos ou vinculados a religião (EMERY *et al.*, 2011; FERREIRA *et al.*, 2010; RAO *et al.*, 1968). Contemporaneamente, essa naftoquinona é aplicada no ramo estético, com foco principal em tinturas, e também em tatuagens temporárias. Além disso, estudos desta substância evidenciam fatores excepcionais quanto a seu promissor uso como antibiótico e atuação como mediador na transferência de combustíveis químicos nas células (CASANOVA *et al.*, 2013).

**Figura 3.** Representação estrutural do (a) ligante lausona (destacando em vermelho sua principal posição de coordenação) e (b) da planta *Lawsonia inermis*, uma das fontes naturais de sua obtenção.



FONTES: BROTTTO, 2015; [www.flickriver.com](http://www.flickriver.com).

Na literatura o uso da lausona no campo de síntese bioinorgânica ainda não se apresenta vastamente explorado, principalmente no âmbito de avaliação dos mecanismos e atividades medicinais. Dos relatos encontrados, registrados na Tabela 1, pode-se observar que os poucos complexos isolados atrelados a estes fins apresentaram maior efetividade de ação contra as patologias, quando comparados a naftoquinona *in natura*, reforçando neste sentido as relações benéficas já ressaltadas quando se trata da interação íons metálicos-ligantes orgânicos, em particular os de fonte natural.

**Tabela 1.** Complexos metálicos contendo lausona.

	Complexos	Autores	Estudos Biológicos
1	[Fe <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> ]	BODINI <i>et al.</i> , 1994	-
2	[Zn <sup>II</sup> L <sub>1</sub> .Cl <sub>2</sub> ]* [Cu <sup>II</sup> L <sub>1</sub> .Cl <sub>2</sub> ]*	NEVES <i>et al.</i> , 2012	-
3	[lauNa.0,25H <sub>2</sub> O] [lauNa <sub>3</sub> .10,5H <sub>2</sub> O] [lauNa <sub>3</sub> .2,5H <sub>2</sub> O] [lauNa.0,5H <sub>2</sub> O] [lauNa.1,5H <sub>2</sub> O] [lauK.0,25H <sub>2</sub> O]	KATHAWATE <i>et al.</i> , 2014	-
4	[Zn <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O [Co <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] [Cu <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] [Ni <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] [Mn <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	ORAMAS-ROYO <i>et al.</i> , 2013	Antitumoral
5	[Cu <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].5H <sub>2</sub> O	BABULA <i>et al.</i> , 2012	Interação com DNA
6	cis,cis,cis-[Zn <sup>II</sup> L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O* trans,trans,trans-[Zn <sup>II</sup> L <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]* [Zn <sup>II</sup> L <sub>4</sub> (py) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O*	BUSTAMANTE <i>et al.</i> , 2012	-
7	trans-[UO <sub>2</sub> (NQ) <sub>2</sub> ] cis-[MoO <sub>2</sub> (NQ) <sub>2</sub> ] [M <sup>III</sup> Cl <sub>2</sub> (EPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NQ]	EI-HENDAWY, 1991	Ação pró-oxidante
8	[Co <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (lm) <sub>2</sub> ].CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> [Co <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (phen)].2THF [Co <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (bpy)] [Co <sup>II</sup> (lau) <sub>2</sub> (bpy)].CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	RIBEIRO, 2013	-
9	[Cu <sup>II</sup> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O* [Cu <sup>II</sup> (L <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub> ]* Zn <sup>II</sup> (L <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O* [Cu(L <sub>3</sub> )Cl].0,5H <sub>2</sub> O* [Zn <sup>II</sup> (L <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ]* Zn <sup>II</sup> (L <sub>4</sub> )Cl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O* [Cu <sup>II</sup> (L <sub>4</sub> )(Cl)] <sup>+</sup> BPh <sub>4</sub> <sup>-</sup> *	NEVES, 2007	Tripanossomicida e Citotoxicidade
10	[Tb <sup>IV</sup> (L <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> ]2ClO <sub>4</sub> *	AL-NADY <i>et al.</i> , 2001	-

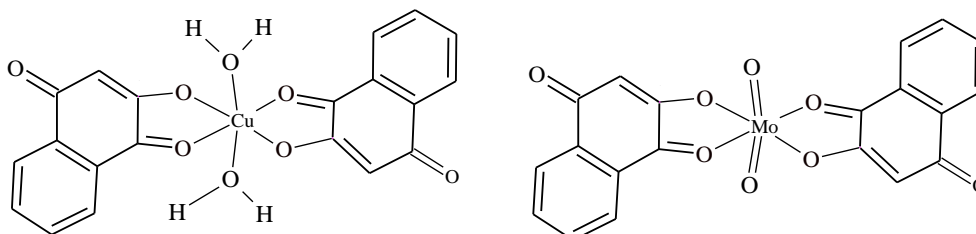
\* NQ= lausonato; M= Ru, E = As; Os; E = P; lm= imidazol (1,3-diazole); phen= 1,10-fenantrolina; bpy= 2,2'-bipiridina; L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, L<sub>3</sub> e L<sub>4</sub>= lausona nitrogenada. FONTE: BROTTTO, 2015.

Em destaque dos exemplos de ação biológica dos complexos metálicos listados, vale frisar a avaliação do potencial citotóxico relatada por Oramas-Royo e colaboradores (2013), na qual verificou-se vasta efetividade dos complexos, sobressaindo-se quanto a inibição de crescimento efetivo de linhagens de adenocarcinoma cervical, hepatocelular e colorretal humanos, em particular, o complexo de Cu (Figura 4 Esq.), com valor excelente de IC<sub>50</sub> de 2,5 µM.

Babula e colaboradores (2012) demonstraram resultados significativos quanto a citotoxicidade de complexos ternários de lausona com íon Cu<sup>II</sup> (Figura 4a), estudos nos quais o caráter avaliado foi mais eficaz em todos os complexos frente a naftoquinona livre, adicionalmente, os novos compostos detiveram fitotoxicidade também superior ao ligante.

Os estudos realizados por El-Hendawy (1991) com lausona já comprovaram efeitos significados da ação pró-oxidante dos complexos de urânio(VI), molibdênio(VI) (Figura 4b), rutênio(III) e ósmio(III) frente a álcoois primários, secundários, aldeídos e cetonas.

**Figura 4.** Complexos de lausona com (a) cobre(II) e (b) molibdênio(VI) biologicamente ativos.



FONTE: BROTTTO, 2015.

Nessa perspectiva, a utilização da lausona em novos compostos de coordenação (em particular agentes antitumorais) se deve a sua importância como *p*-quinona natural, em consonância com seu sítio quelante ceto-enólico favorável, no qual após desprotonação através da coordenação ao íon metálico e a geração de uma diversidade de estruturas de ressonância, principalmente a formação do caráter *o*-quinona, torna-se vantajoso quanto aos mecanismos de ação nos sistemas biológicos como novo fármaco (BODINI *et al.*, 1994).

### 3.5. Gálio

Importante metal do grupo 13 da tabela periódica com configuração  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$ , apresenta características que assemelham-se com as dos compostos de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (pela proximidade de raio iônico), principalmente em suas propriedades físico-químicas e bioquímicas, dentre as quais estão a afinidade pelas mesmas bases de Lewis, geometria de coordenação e propriedades metabólicas (GREEN & WELCH *et al.*, 1989; CHITAMBAR, 2004; MELNIKOV *et al.*, 2008), por estes motivos os íons de gálio(III) ligam-se facilmente a diversas moléculas presentes nos sistemas biológicos. No ramo tecnológico, o gálio é aplicado na indústria de eletrônicos, nas formas de arseneto e nitreto (LASER FOCUS WORLD, 2001; LESSA *et al.*, 2013), devido a suas propriedades como semicondutor.

No organismo sua atuação está vinculada a processos bioquímicos metabólicos na forma de íons complexos,  $[\text{Ga}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  e  $[\text{Ga}^{\text{III}}(\text{OH})_4]^-$ , e na interação com proteínas carregadoras de ferro, como a transferrina e a lactoferrina (MELNIKOV *et al.*, 2008).

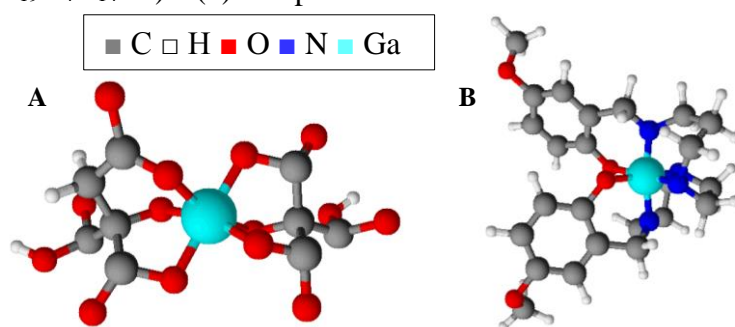
Na medicina, o gálio é reconhecidamente usado no tratamento de tumores sólidos na forma de sais, nitrato e cloreto de gálio (BANDOLI *et al.*, 2009) e como marcador radioativo na forma de citrato de  $\text{Ga}^{\text{III}}$  [ $^{67}\text{Ga}(\text{citrato})_2$ ] $^{3-}$  (Figura 5 Esq.), atuando na detecção de focos de infecção e inflamação (BERNSTEIN, 1998; COLLERY *et al.*, 2002; CHITAMBAR, 2010). Quanto aos estudos de atividade antiproliferativa do nitrato de gálio, desde 1986 mostraram excelentes efeitos *in vivo*, dos quais incluem carcinossarcoma, fibrossarcoma, leucemia, adenocarcinoma, carcinoma da mama, sarcoma de células do retículo, linfoma, e osteossarcoma em animais. Adicionalmente, a aplicação clínica do sal de  $\text{Ga}^{\text{III}}$  também é direcionada ao tratamento de tumores malignos do trato geniturinário (renal, bexiga, próstata e testículos) (FOSTER *et al.*, 1986).

Além disso, outras pesquisas do uso do nitrato de gálio frente a hipercalcemia apresentou efeitos extremamente potentes comparados aos fármacos etidronato, calcitonina e pamidronato, utilizados no controle agudo deste fim, detendo efeito inibidor sobre a reabsorção de cálcio nos ossos em pacientes com câncer, promovendo a melhoria na dor dos pacientes, mobilidade e outros aspectos na qualidade de vida (WARRELL, 1997). Outra interessante avaliação do nitrato de gálio(III) apresentou bons resultados no quesito de atividade antimicrobiana, o qual atuou contra o crescimento de microorganismos dos

gêneros *Escherichia*, *Enterococcus*, *Klebsiella*, *Listeria*, *Pseudomonas* e *Staphylococcus* (MOORE *et al.*, 2009). Além disso, estudos de Gonçalves e colaboradores (2010) avaliaram os efeitos de laser arseneto de gálio-alumínio, incidido sobre pomadas, na cicatrização cutânea *in vivo* diante da proliferação fibroblástica e revascularização, onde obtiveram resultados positivos na análise cicatricial e aplicação futura da terapia a laser.

O estudo da coordenação de íons metálicos com aspectos benéficos já reconhecidos tem se destacado na geração de novos produtos direcionados a química bioinorgânica, conforme ressalvas anteriores. Dentre estes estão os compostos de gálio, promissores em aplicações como agentes de contraste (LOPEZ-RODRIGUEZ *et al.*, 2015; ROSESTEDT *et al.*, 2015), antimicrobiano (ABDALLA *et al.*, 2015), no tratamento de tumores sólidos (BANDOLI *et al.*, 2009), entre outros. Além disso, os mecanismos de atuação deste íon em conjunto com ligantes quelatos maltolato, quinolinolatos, hidrazonas, carbazonas (N,O doadores) demonstrou que os mesmos podem atuar como: antitumoral (atividade superior ao GaCl<sub>3</sub>) (BERNSTEIN, 2000), antimalárico (HARPSTRITE *et al.*, 2003; GOLDBERG *et al.*, 1997; OCHESKEY *et al.*, 2003; DA SILVA *et al.*, 2009 (B)) (Figura 5 Dir.), antifúngico (BASTOS *et al.*, 2010), antimicrobiano (BERALDO & GAMBINO, 2004; SAINI *et al.*, 2009; RSHEPISHEVSKA *et al.*, 2011) e contra pneumonia (MARTENS *et al.*, 2010).

**Figura 5.** Estruturas tridimensionais de compostos de gálio(III), respectivamente, (a) citrato de Ga<sup>III</sup> (C<sub>19</sub>H<sub>4</sub>O<sub>14</sub>Ga) e (b) complexo de Ga<sup>III</sup> com atividade antimalárica (C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ga).



FONTE: BROTTTO, 2015

Apesar da eficiência dos compostos inorgânicos de gálio, na forma de sais, há fatores limitantes de sua atuação, em relação principal com seu nível de ação. Quando estes compostos são imergidos no meio fisiológico ocorre a redução de sua interação com as



membranas celulares, principalmente no intestino, fazendo com que os mecanismos e potencialidade de atuação desses antineoplásicos na área afetada seja minimizada, tudo isso em virtude da baixa solubilidade dos compostos em questão, ocasionando menor permeabilidade nas células (BANDOLI *et al.*, 2009). Buscando melhorar estas deficiências, tem-se o intuito de estudar novos compostos contendo gálio(III).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais e Reagentes

Os materiais, reagentes e solventes empregados na síntese do complexo e análises são de grau analítico: acetona (P.A.) [Synth-99,5%], acetonitrila (P.A.) [Synth-99,8%], agitador magnético [Solab SL-91], água destilada, álcool etílico (P.A.) [Dinâmica-99,5%], álcool isopropílico (P.A.) [Vetec-99,5%], álcool metílico (P.A. e HPLC) [Dinâmica-99,8%], barra magnética, cela eletroquímica (10 mL), clorofórmio (P.A.) [Synth-99,8%], cubeta de quartzo (3,5 mL) diclorometano (P.A.) [Synth-99,5%], dimetilformamida (P.A.) [Vetec-99,8%], dimetilsulfóxido (HPLC) [Synth-99,9%], eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de  $C_{\text{vítreo}}$ , eletrodo de referência de prata ( $Ag/Ag^+$ ), éter etílico (P.A.) [Dinâmica-98,0%], ferroceno (P.A.) [Sigma-98,0%], hexafluorofosfato de tetrabutilamônio ( $TBAPF_6$ ) (P.A.) [Sigma-98,0%], hexano (P.A.) [Fmaia-98,0%], lausona (P.A.) [Sigma-97,0%], nitrato de gálio (P.A.) [Sigma-99,9%] e termômetro [Incoterm 119186/09 - Máximo de temperatura 360 °C].

### 4.2. Métodos e Instrumentação

#### 4.2.1. Síntese do complexo $[Ga^{III}(L_1)_2(H_2O)_2]NO_3.H_2O.CH_3OH$

O processo de síntese foi realizado em reação estequiométrica 2:1 (MeOH/ $H_2O$ ) entre o ligante lausona ( $2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) e o sal nitrato de gálio(III) ( $1 \text{ mmol L}^{-1}$ ), sob agitação por 2 horas a 25 °C. Sequencialmente, a solução resultante foi deixada sob repouso. Após três dias coletou-se um precipitado vermelho, o qual foi devidamente lavado com metanol gelado, seco e caracterizado. O Apêndice A mostra as etapas da rota sintética.



#### **4.2.2. Ponto de fusão**

As temperaturas de fusão do ligante e complexo foram medidas em aparelho Quimis Iso 9001, modelo Q340M13, utilizando termômetro com máximo de temperatura em 360 °C.

#### **4.2.3. Teste de solubilidade**

A solubilidade foi avaliada pesando-se cerca de 1,0 mg das amostras e adicionando-se 2,0 mL de solvente. Foram utilizados água destilada e solventes (P.A.) com distintas polaridades (acetona, acetonitrila, clorofórmio, diclorometano, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etanol, éter etílico, hexano, isopropanol, metanol).

#### **4.2.4. Análise Condutimétrica**

As análises foram realizadas em Condutivímetro Metrohm 912 Conductometer. O complexo foi analisado em dimetilformamida (DMF) com temperatura controlada, utilizando banho termostaticado a 25 °C. Nas medidas seguiu-se os parâmetros de concentração estabelecidos por Geary (1971), onde a molaridade adequada para análise foi  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Além destas medidas foram feitas diluições em série de  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $2,0 \times 10^{-4}$ ,  $3,0 \times 10^{-4}$ ,  $4,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , a fim de estabelecer a confiabilidade das medidas através da análise de regressão linear.

#### **4.2.5. Espectroscopia no Infravermelho**

As leituras na região do infravermelho ( $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$ ) foram realizadas em estado sólido em espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexus 650, com acessório de detecção por fotoacústica (resolução de  $8 \text{ cm}^{-1}$ ; média de 128 espectros), no Grupo de Espectroscopia Óptica e Fototérmica (GEOF) do Centro Integrado de Análise e Monitoramento Ambiental

(CInAM) na UEMS/Unidade de Dourados, em colaboração com os professores Dr. Sandro Márcio Lima e Dr. Luís Humberto da Cunha Andrade.

#### **4.2.6. Análise Elementar de CHN**

A determinação dos percentuais de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram medidos em Analisador Elementar Perkin Elmer CHN 2400 na Universidade de São Paulo (USP).

#### **4.2.7. Análise Térmica**

Os estudos térmicos envolveram técnicas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), realizadas em aparelho de varredura simultânea Netzsch Thermische Analyse em colaboração com os professores Dra. Daniela Cristina Manfroi Rodrigues (UEMS/Unidade de Naviraí) e Dr. Leining Antônio Perazolli (UNESP/Araraquara). As condições usadas foram: faixa de aquecimento de 25 a 800 °C, gradiente de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>, fluxo do gás de 20 °C min<sup>-1</sup>, volume de gás de 50 mL min<sup>-1</sup> e atmosfera de ar sintético.

#### **4.2.8. Espectroscopia no UV-Vis**

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível foram obtidos no espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50, no Laboratório de Pesquisa da UEMS/Unidade de Naviraí. Nas análises realizadas utilizou-se dimetilsulfóxido (DMSO), grau espectroscópico, e cela de quartzo com capacidade para 3,5 mL com 1,0 cm de caminho óptico.

#### 4.2.8.1. Absortividade molar ( $\epsilon$ )

A análise foi realizada com o preparo das amostras, ligante e complexo, a  $5,0 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e diluídas em série de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e  $6,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, em DMSO (HPLC). Posteriormente, fez-se a leitura das amostras em cela de quartzo no espectrofotômetro Varian, modelo Cary 50, na região do UV-Vis na UEMS/Unidade de Naviraí.

#### 4.2.9. Espectroscopia de Luminescência

As medidas de emissão procederam-se em cela de quartzo em um sistema de mesa óptica, com fonte de excitação um laser OPO (Modelo Opotek Vibrant 355) de energia com 200  $\mu$ J por pulso e 10 Hz de taxa de repetição, fenda 1 mm, rede de 1200, média de três espectros, aquisição de 0,1 s e ganho de 1800. As demais condições usadas nas varreduras do ligante e complexo estão listadas na Tabela 2. A análise foi realizada na UEMS (Dourados), em colaboração com o Prof. Dr. Luís Humberto da Cunha Andrade.

**Tabela 2.** Parâmetros da análise de luminescência.

Condição	Compostos	Excitação (nm)	Delay	Largura de Pulso	Filtro do Laser
1	Lausona	270	5 ns	50 ns	Sim
2	Lausona	270	0 ns	500 ns	-
3	Lausona	270	2 ms	5 ms	-
4	Complexo	460	0 ns	10 $\mu$ s	-
5	Complexo	460	5 ns	500 ms	-
6	Complexo	460	5 ns	500 ns	-
7	Complexo	460	5 ns	1000 ns	-
8	Complexo	490	5 ns	500 $\mu$ s	-

FONTE: BROTTTO, 2015.

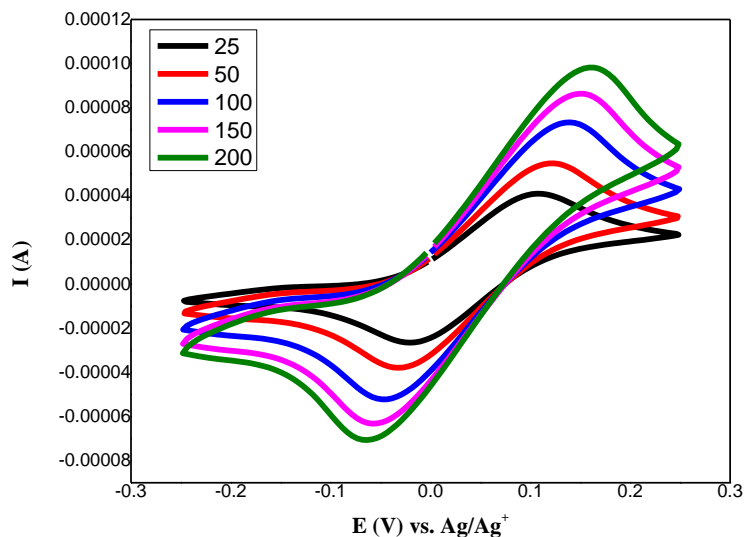
#### 4.2.10. Estudos Eletroquímicos

O comportamento redox da lausona e do complexo foi investigado por voltametria cíclica em potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab PGSTAT 302 interfaceado a um

microcomputador e gerenciado pelo software GPES (Versão 4.9) para aquisição dos dados. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Química Ambiental do CINAN/UEMS/Unidade de Dourados (em colaboração com o Prof. Dr. Antonio Rogério Fiorucci) em solução de dimetilsulfóxido, sob atmosfera ambiente.

Usou-se um sistema convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo (diâmetro de 2,0 mm), eletrodo de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  como referência e um fio de platina usado como eletrodo auxiliar (contra-eletrodo). O eletrodo de trabalho foi cuidadosamente polido antes de cada medida com alumina, lavado com água destilada e posteriormente seco. Neste sistema, uma célula convencional com capacidade máxima de 10,0 mL foi usada nas medidas. Uma solução de hexafluorofosfato de tetrabutylamônio ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) foi utilizada como eletrólito suporte. Para calibrar o eletrodo de referência utilizou-se o par redox ferrocínio/ferroceno ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ) (Figura 6) como padrão interno, com  $E_{1/2} = 0,045 \text{ V}$  versus  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (GAGNÉ, *et al.*, 1980).

**Figura 6.** Voltamograma Cíclico do padrão de referência interna ferroceno em DMSO ( $E_{1/2} = 0,045 \text{ V}$  versus  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ).



FONTE: BROTTO, 2015

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Ponto de Fusão e Teste de Solubilidade

A análise físico-química preliminar do novo composto sintetizado apresentou resultados satisfatórios quanto as temperaturas de fusão e avaliação de solubilidade. Na decomposição térmica por fusão dos compostos, verificou-se resultado acima do dado descrito na literatura de 190 °C para o ligante livre (KATHAWATE *et al.*, 2014). No complexo, o valor obtido foi distinto, adquirindo temperatura de fusão superior a 360 °C, alteração potencial da coordenação da naftoquinona ao centro metálico.

Na análise de solubilidade os dados mostraram diferenciação entre os compostos avaliados. Comparando o complexo ao ligante (Tabela 3), observa-se que ocorreram distinções na maioria dos solventes em que a quinona livre apresenta-se solúvel, sendo o complexo miscível parcial em metanol e totalmente em dimetilsulfóxido e dimetilformamida. Frente as modificações observadas pelas análises prévias, pode-se constatar que o novo composto detem propriedades que o diferencia do ligante *in natura*, possivelmente relacionadas a coordenação.

**Tabela 3.** Resultados de solubilidade do ligante e complexo.

<b>Solventes</b>	<b>Lausona</b>	<b>Complexo</b>
Água	Pouco Solúvel	-
Metanol	Solúvel	Pouco Solúvel
Etanol	Solúvel	-
Isopropanol	Solúvel	-
Acetonitrila	Solúvel	-
Acetona	Solúvel	-
DMF	Solúvel	Solúvel
DMSO	Solúvel	Solúvel
Clorofórmio	Solúvel	-
Diclorometano	Solúvel	-
Éter etílico	Solúvel	-
Hexano	Pouco Solúvel	-

FONTE: BROTTTO, 2015.

## 5.2. Análise Condutimétrica

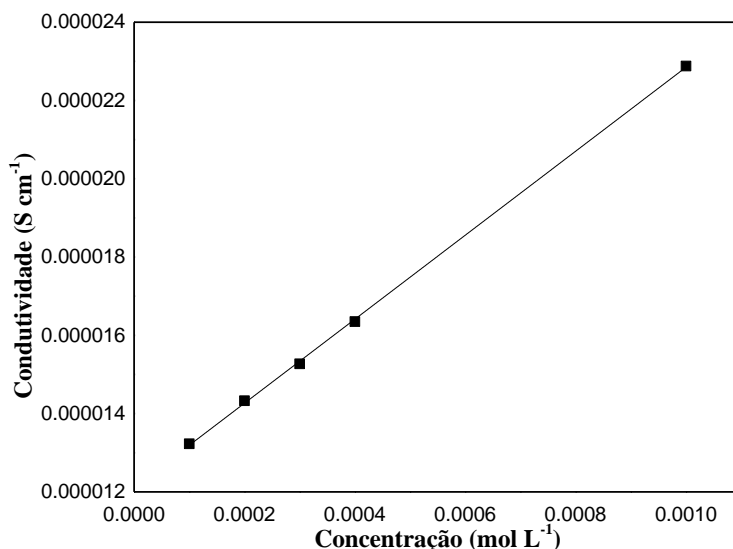
As análises condutimétricas são baseadas em medidas da condutividade de uma solução, a qual depende da concentração do soluto e do número de cargas presentes. As medidas desse parâmetro permitem estimar o número de cargas existentes em um complexo metálico, e assim deduzir o tipo de estequiométrica eletrolítica (1:1; 2:1; 3:1 etc.) por comparação com dados tabelados (VELHO, 2006; OHLWEILER, 1981; GEARY, 1970). Normalmente, usa-se valores de condutividade molar ( $\Lambda_m$ ) para expressar a relação entre as medidas de condutividade ( $\kappa$ ) com a concentração do analito (C), permitindo assim melhor compreender a estrutura dos compostos de coordenação.

$$\Lambda_m = 1000 \cdot \kappa / C \quad (\text{Equação 1})$$

Neste âmbito, a fim de auxiliar na caracterização preliminar do novo complexo metálico a análise de condutividade foi realizada, obtendo-se o tipo de eletrólito em questão, comparativamente aos dados da literatura (GEARY, 1970).

Os resultados de condutividade e de condutividade molar obtidos foram, respectivamente,  $2,28 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  ( $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) e  $22,88 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ , indicando que possivelmente o complexo é um eletrólito 1:1, comparativamente aos valores e faixas estabelecidas pela literatura ( $20,00$  e  $70,00 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) para complexos e sais com a mesma estequiometria eletrolítica (VELHO, 2006; KHAN *et al.*, 1990; GEARY, 1970). Sendo assim, pode-se constatar frente aos dados encontrados que ocorreu a coordenação de duas naftoquinonas ao centro metálico, caracterizando o novo composto como um cátion complexo. As demais medidas de condutividade estão abordadas graficamente na Figura 7, mostrando a linearidade das análises realizadas.

**Figura 7.** Gráfico de concentração *versus* condutividade mostrando a regressão linear ( $R^2$ : 0,998; Desvio Padrão:  $\pm 0,01$ ) da avaliação condutimétrica do complexo lausona- $\text{Ga}^{\text{III}}$  em concentrações de  $1,0 \times 10^{-4}$ ,  $2,0 \times 10^{-4}$ ,  $3,0 \times 10^{-4}$ ,  $4,0 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .



FONTE: BROTTTO, 2015

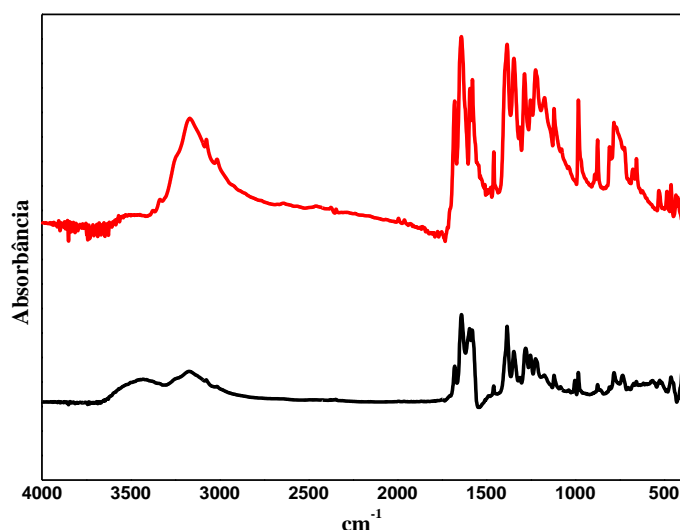
### 5.3. Espectroscopia no Infravermelho

O espectro vibracional do complexo (Figura 8) evidencia claramente as modificações nas bandas referentes aos principais grupos funcionais do ligante livre, conforme representado na Tabela 4. Analisando os espectros, observa-se nitidamente uma nova banda fraca em  $524 \text{ cm}^{-1}$ , relacionada a ligação de  $\nu(\text{Ga-O})$ , conforme registrado na literatura com outros ligantes (BANDOLI *et al.*, 2009; MOHAMMADI *et al.*, 2005), comprovando a presença do íon metálico na amostra analisada.

Outros indicativos da coordenação são os deslocamentos das bandas de estiramento carbonílico  $\nu(\text{C=O})$  em  $1680$  e  $1641 \text{ cm}^{-1}$  (lausona) para menores frequências em  $1677$  e  $1638 \text{ cm}^{-1}$  (complexo). Esta alteração é explicada através da deslocalização da carga negativa no anel quinonoídico no ânion lausonato e mudanças nas distâncias de ligação do mesmo, as quais são confirmadas na literatura por estudos de difração de raio X em complexos metálicos de lausona (PADHYÉ *et al.*, 1997; SALUNKE-GAWALI *et al.*, 2004; KATHAWATE *et al.*, 2014). Vibrações de  $\delta(\text{C-O}_{\text{fenol}})$  em  $1118 \text{ cm}^{-1}$  (lausona), aparecem com perfil distinto em  $1120 \text{ cm}^{-1}$  (complexo), decorrentes do aumento na ordem de ligação

frente à coordenação ao grupamento fenólico da lausona ( $C_3-O_2$ ). Complementarmente, o desaparecimento da banda característica de  $\nu(O-H_{\text{fenol}})$  do ligante, em  $3169\text{ cm}^{-1}$ , confirma a coordenação ao íon metálico via oxigênio fenólico.

**Figura 8.** Espectro vibracional comparativo entre a lausona (vermelho) e o complexo (preto).



FONTE: BROTTTO, 2015

A banda larga de frequência vibracional de  $\nu(O-H)$  em  $3627$  a  $3018\text{ cm}^{-1}$  (complexo), indica a presença de moléculas de água hidratadas e/ou coordenadas no novo composto de coordenação (ORAMAS-ROYO *et al.*, 2013; KATHAWATE *et al.*, 2014; BUSTAMANTE *et al.*, 2012).

Assim, a expansão na região da banda de estiramento do grupamento fenólico da lausona em conjunto com as demais alterações no espectro vibracional, melhor observadas na ampliação na Figura 9, sugerem que a coordenação ocorreu via quelatação ao centro de  $Ga^{III}$ , através da função ceto-enólica da quinona.

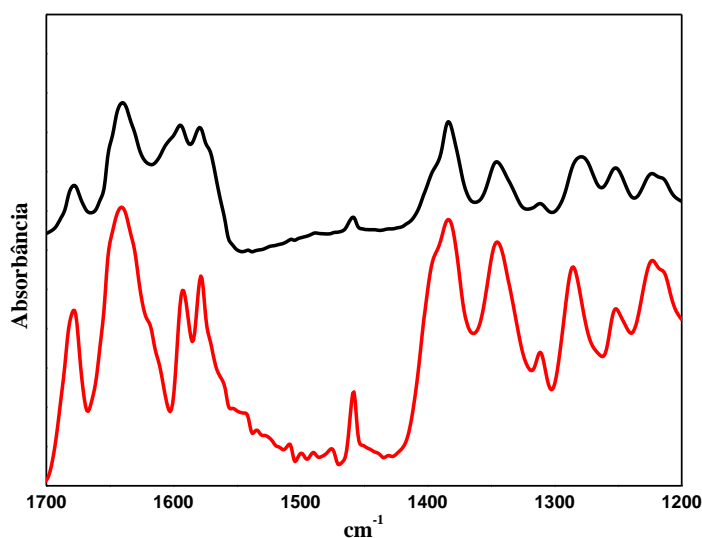


**Tabela 4.** Relação comparativa das principais atribuições na região do infravermelho do ligante, o complexo sintetizado e outros complexos da literatura (unidades em  $\text{cm}^{-1}$ ).

Atribuições	Lausona	Complexo	1	2	3	4
$\nu(\text{O-H})$	3169	3018~3627	3400	-	-	3490
$\nu(\text{C1=O1})$	1641	1638	-	1610	1587	1603
$\nu(\text{C4=O3})$	1680	1677	1674	1642	1630	1628
$\nu(\text{C-O}_{\text{fenol}})$	1225	1223	-	1252	1273	1200
$\delta(\text{C-O}_{\text{fenol}})$	1118	1120	-	-	-	-
$\nu(\text{C=C})$	1594	1590	1550	1558	1560	1543
$\nu(\text{M-O})$	-	524	-	-	920 e 958	-

\*Complexo:  $[\text{Ga}^{\text{III}}(\text{L}_1)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ ; Complexo 1:  $[\text{KL}_1]$  (KATHAWATE *et al.*, 2014); Complexo 2:  $\text{trans,trans,trans-}[\text{Zn}^{\text{II}}\text{L}_1(\text{H}_2\text{O})_2]$  (BUSTAMANTE *et al.*, 2012); Complexo 3:  $\text{cis}[\text{MoO}_2(\text{L}_1)]$  (EL-HENDAWY, 1991); Complexo 4:  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{3-aminolausonato})(\text{CH}_3\text{OH})]$  (GARGE *et al.* 1989).

**Figura 9.** Espectro vibracional comparativo ampliado entre a lausona (preto) e o complexo (vermelho) na faixa de  $1700\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ .



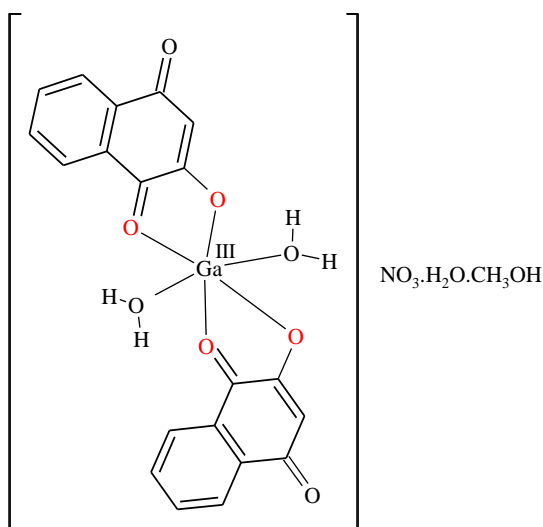
FONTE: BROTTTO, 2015.

## 5.4. Análise Elementar de CHN

Os resultados obtidos na análise elementar confirmam a coordenação da naftoquinona ao centro metálico de  $\text{Ga}^{\text{III}}$ , reforçados pelas análises de infravermelho, ponto de fusão e condutimetria, juntamente com as relatadas posteriormente de absorção no UV-Vis, estudos térmicos e eletroquímicos. A estrutura proposta (Figura 10) para o complexo, com geometria octaédrica distorcida, caracteriza-o como um íon complexo, apresentando

duas moléculas de ligante coordenadas de forma bidentada, duas águas coordenadas, além de uma água e um metanol na forma de solvato, e um contra íon nitrato. A fórmula molecular e percentuais obtidos foram:  $[Ga^{III}(C_{10}H_5O_2)_2(H_2O)_2]NO_3 \cdot H_2O \cdot CH_3OH$  (MM= 564,11 g mol<sup>-1</sup>), com valores calculados: C= 44,71%; H= 3,57%; N= 2,28%; e encontrados: C= 44,39%; H= 3,10%; N= 2,05%. A proximidade dos valores experimentais e teóricos mostram que o composto de coordenação foi sintetizado com elevado grau de pureza.

**Figura 10.** Proposta estrutural para o complexo C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>13</sub>NGa.



FONTE: BROTTTO, 2015

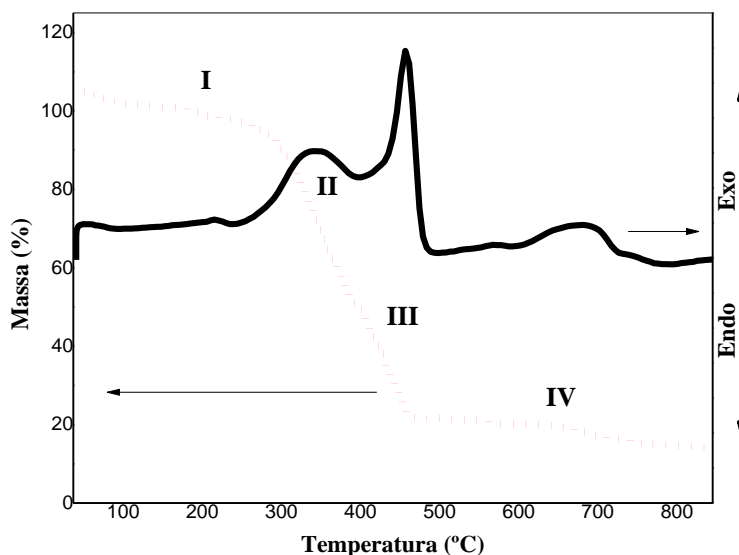
## 5.5. Análise Térmica

Primeiramente, conforme ressaltado por Kathawate *et al.* (2014) o ligante detém um perfil de decomposição térmica com três processos endotérmicos. No primeiro tem-se a evaporação de moléculas de água de hidratação entre 33-90 °C. Na sequência, o processo é atrelado a fragmentação de parte da estrutura da naftoquinona, na faixa de aquecimento de 170-329 °C. Por fim, o último estágio é vinculado a queima total do ligante, entre 360-587 °C.

Na curva TG/DTA (Figura 11) do complexo observa-se quatro estágios principais de decomposição térmica, todos exotérmicos, verificando-se distinção no perfil de perda de

massa, quando comparado ao ligante livre. Os processos iniciais são conferidos a evaporação de moléculas de metanol (52-132° C) e água (132-240 °C), de solvatação e hidratação, respectivamente, na esfera externa de coordenação. A segunda, terceira e quarta perdas de massa na faixa de temperatura entre 284-768 °C são aferidas às moléculas presentes na esfera interna de coordenação. Inicialmente, o processo de decomposição refere-se a quebra de ligação de moléculas de água de coordenação. Nas perdas posteriores estão abordadas as clivagens da estrutura do ligante e perda do contra-íon nitrato, gerando os dois últimos processos exotérmicos registrados por Análise Térmica Diferencial (DTA).

**Figura 11.** Curva TG/TGA do complexo em atmosfera de oxigênio.



FONTE: BROTTTO, 2015

Assim, os resultados de avaliação termogravimétrica (Tabela 5) mostraram-se eficientes na caracterização estrutural do complexo metálico, pois os dados obtidos conferem com aqueles registrados na análise elementar de CHN e infravermelho, confirmando a estrutura proposta anteriormente.

**Tabela 5.** Resultados da análise termogravimétrica do complexo.

Estágios	Temperatura (°C)	%Massa experimental	%Massa teórico	Espécies
I	52-132	4,71	5,67	CH <sub>3</sub> OH
I	132-240	3,30	3,19	H <sub>2</sub> O
II	284-768	79,18	78,76	2H <sub>2</sub> O
III				2C <sub>10</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>
IV				NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Resíduo		14,27	12,36	Ga

FONTE: BROTTTO, 2015.

## 5.6. Espectroscopia no UV-Vis

As naftoquinonas apresentam de quatro a cinco bandas características de absorção na região do ultravioleta e visível, distribuídas nas regiões de 211-280 nm, relacionadas às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis aromáticos, além de outras quatro absorções nas faixas de 300-344, 460, 490 e 549 nm, referentes ao sistema quinonoídico, atribuídas as transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  das carbonilas (FARIAS, 1998). A visualização dessas bandas é dependente do tipo de solvente de análise empregado, no caso dos solventes que contenham átomos de hidrogênio ionizáveis (metanol, etanol, isopropanol) é possível diferir as bandas citadas, em contrapartida nas varreduras com solventes apróticos (tais como DMSO e DMF), na qual, em sua maioria, a faixa de resolução espectral passa para regiões acima de 250 nm (BODINI & ARANCIBIA, 1989).

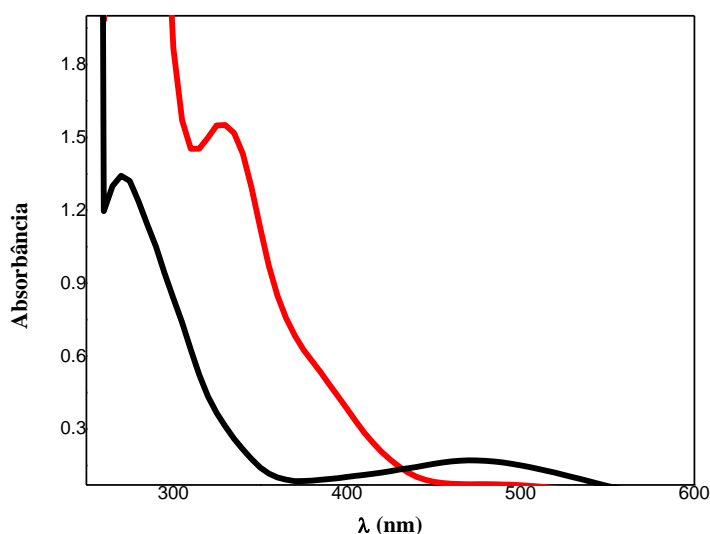
O perfil eletrônico de absorção da lausona foi avaliado em DMSO (Figura 12), a  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , em virtude da melhor adequação paramétrica da análise para comparar os espectros do ligante e complexo, nota-se uma banda de absorção com máximo em 330 nm, a qual está diretamente associada a transição eletrônica das carbonilas ( $n \rightarrow \pi^*$ ) das naftoquinonas (BODINI *et al.*, 1994; BUSTAMANTE *et al.*, 2012).

O espectro eletrônico do complexo em DMSO (Figura 12), além de apresentar um significativo deslocamento da banda do ligante, nota-se como principal indício da coordenação da lausona ao centro metálico o surgimento de uma banda em 480 nm (complexo), possivelmente atribuída a redistribuição eletrônica entre o ligante com o íon Ga<sup>III</sup>, tornando um sistema de ligações  $\pi$  estendidos, ou também aos processos de

transferência eletrônica das bandas intraligantes, com transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  (KATHAWATE *et al.*, 2014; BUSTAMANTE *et al.*, 2012). Além do aparecimento dessa nova banda de absorção, também é detectada a presença de uma banda em 270 nm, peculiar da naftoquinonas, a qual é aferida às transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  dos anéis aromáticos, podendo ser associada ao deslocamento hipsocrômico da banda de absorção do ligante em 330 nm (MORTON, 1965; THOMSON, 1971; MARTÍNEZ *et al.*, 2003; RODRIGUES *et al.*, 2006) ou também o deslocamento da banda  $n \rightarrow \pi^*$ .

Essas modificações evidenciam a influência do íon metálico e a formação do complexo via quelação cetona-enólica, devido as alterações nas bandas de absorção (Tabela 6) referentes as transições eletrônicas  $n \rightarrow \pi^*$  e/ou  $\pi^* \rightarrow \pi^*$  da lausona.

**Figura 12.** Espectro eletrônico comparativo em DMSO entre naftoquinona (vermelho) *versus* complexo (preto) a  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.



FONTE: BROTTTO, 2015

**Tabela 6.** Relação comparativa das principais atribuições na região do UV-Vis do ligante e o complexo sintetizado (unidades em nm).

	Banda I	Banda II	Banda III
<b>Lausona</b>	-	330	-
<b>Complexo</b>	270	-	480

FONTE: BROTTTO, 2015.

### 5.6.1. Absortividade molar ( $\epsilon$ )

A absortividade molar é um parâmetro característico dos analitos que é expresso pela Lei de Lambert Beer (Equação 1), a qual infere a intensidade da absorção dos compostos, dependentes da faixa de absorção e do tipo de transição eletrônica envolvida. A análise dos dados através dessa lei é relacionada com os valores de absorbância (A), concentração molar do analito (b) e comprimento do caminho óptico (c) da célula espectroscópica (SOLOMONS & FRYHLE, 2001).

$$\epsilon = A / b.c \quad (\text{Equação 2})$$

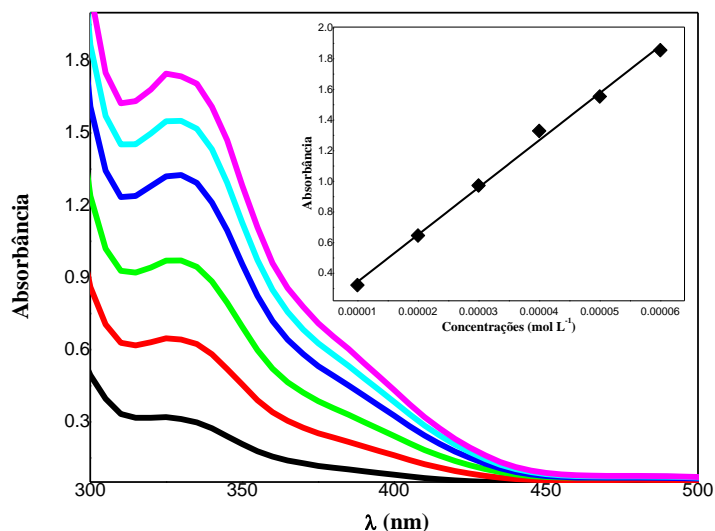
Analisando o espectro eletrônico do complexo, em DMSO, ressalta-se que a coordenação resultou em alterações nos resultados de absortividade molar, e conseqüentemente em mudanças nas absorções das espécies presentes. A distinção nos valores de  $\epsilon$  de 32.050 L cm<sup>-1</sup> mol (lausona), em 330 nm, para 3.687 e 26.386 L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> (complexo), respectivamente para as bandas em 270 (Banda I) e 480 nm (Banda II), estão relacionadas às modificações ocorridas na estrutura cromófora da naftoquinona. Esta diferenciação na intensidade das bandas, visualizada anteriormente no espectro comparativo (Figura 11), pode ser interpretada como efeito hipocrômico entre as bandas em 270 nm (complexo) e 330 nm (ligante), atrelado a redução na intensidade de absorção, sendo evidência da coordenação. Na Tabela 7, Figuras 13 e 14 estão abordadas graficamente as diferenças de absorbância máxima, conseguinte nas absortividades molares entre os compostos, dados estes concordantes com a literatura (DUFRESNE *et al.*, 1973; GARGE *et al.*, 1990; AL-NADY *et al.*, 2001; SKOOG *et al.* 2008; BUSTAMANTE *et al.*, 2012).

**Tabela 7.** Resultados da análise de absortividade molar do ligante e complexo (unidades em L cm<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>).

	$\epsilon_{270\text{nm}}$	$\epsilon_{330\text{nm}}$	$\epsilon_{480\text{nm}}$
<b>Lausona</b>	-	32.050	-
<b>Complexo</b>	3.687	-	26.386

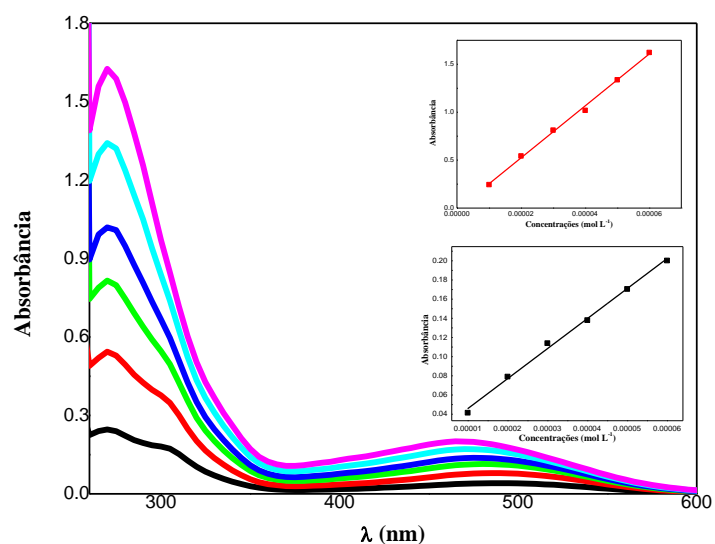
FONTE: BROTTTO, 2015.

**Figura 13.** Espectro eletrônico da lausona em DMSO em concentrações seriadas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; e 6,0; x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Inserção: Gráfico de Concentração *versus* Absorbância mostrando a regressão linear (R<sup>2</sup>: 0,998; Desvio Padrão: ± 0,01).



FONTE: BROTTTO, 2015

**Figura 14.** Espectro eletrônico do complexo em DMSO em concentrações seriadas de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; e 6,0x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Inserção: Gráfico de Concentração *versus* Absorbância mostrando a regressão linear (R<sup>2</sup>: 0,997 (**Banda I**) e (**Banda II**); Desvio Padrão: ± 0,026 (**Banda I**) e 0,006 (**Banda II**)).



FONTE: BROTTTO, 2015

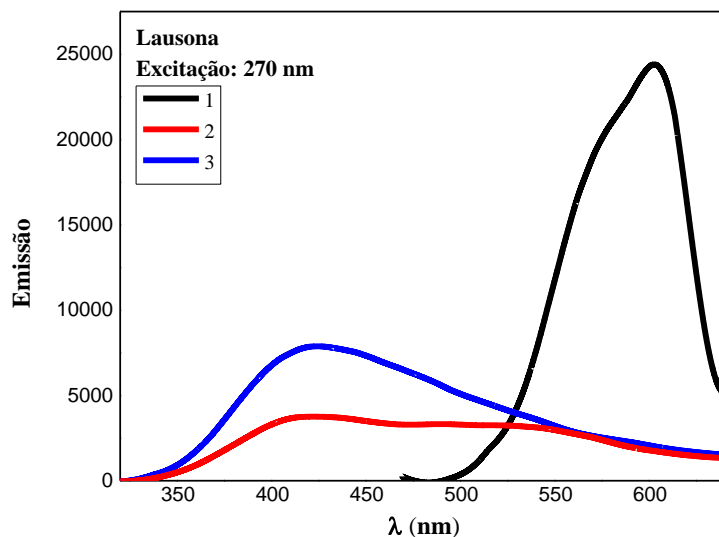
## 5.7. Espectroscopia de Luminescência

Partindo dos resultados distintos obtidos nos espectros de absorção, ligante frente o complexo metálico, indagou-se estudar o perfil de emissão dos mesmos, a fim de melhor caracterizar as diferenças espectrais e averiguar suas potenciais aplicações tecnológicas.

Nas condições de análise da investigação do perfil de emissão do ligante (Figura 15) nota-se caráter diversificado de acordo com os intervalos de medida. Neste sentido, é verificado que conforme varia-se o parâmetro de velocidade de detecção dos processos, nas faixas de mili e nanosegundos, ocorre grande deslocamento da emissividade das bandas da quinona para menor energia na região do visível; além disso ocorre a redução da intensidade de emissão na banda em  $\lambda_{\text{máx}} = 424$  nm, após alteração na sensibilidade de detecção, demonstrando a dependência do processo. Quanto as atribuições das bandas, possivelmente podem estar atreladas as transições intraligantes ( $\pi \rightarrow \pi^*$  e/ou  $n \rightarrow \pi^*$ ), nas regiões de 424 e 600 nm (MORTON, 1965; THOMSON, 1971; KATHAWATE *et al.*, 2014; BUSTAMANTE *et al.*, 2012), sendo a primeira banda semelhante ao relatado nos estudos de emissão com primina, plumbagina, lapachol, tingenona, pristemerina, aminonaftoquinona, hidroxifeniltionaftalenodionas e derivados hidroxil naftaleno-1,4-dionas (ALCANFÔR *et al.*, 1993; JALI *et al.*, 2010; JALI & BARUAH, 2014; DABIRI *et al.*, 2011). Similarmente ao que é descrito no espectro de absorção, os resultados de emissão nas condições 2 e 3 apresentam caracteristicamente as atribuições relacionadas aos grupos cromóforos das quinonas, havendo assim relação direta dos processos de transição eletrônica observados na absorção e emissão.



**Figura 15.** Espectro de emissão do ligante em DMSO a  $6,4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com condições experimentais de delay e largura de pulso: 1) 5 ns e 50 ms (com filtro de laser); 2) 0 ns e 500 ns; 3) 2 ms e 5 ms.

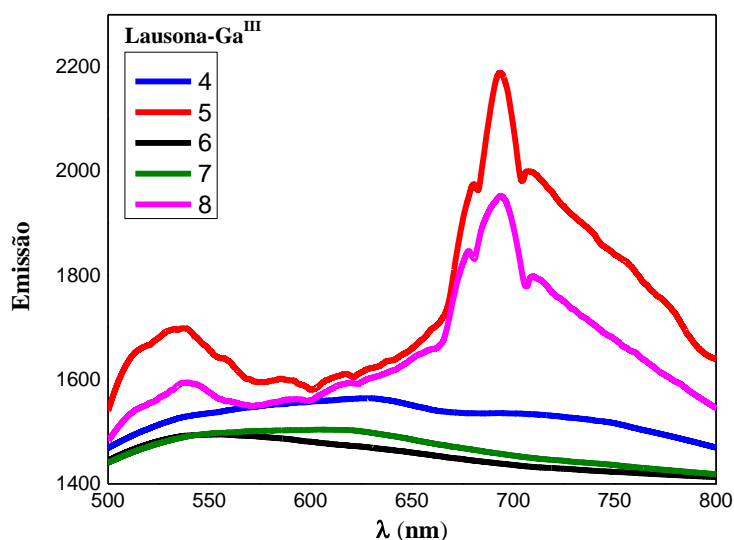


FONTE: BROTTTO, 2015

Comparando o perfil de emissão do ligante e complexo nota-se a distinção na região dos processos, conforme foram alteradas as configurações de análise. No espectro do complexo (Figura 16) é visualizada uma banda na faixa de 550 nm, possivelmente relacionada aos processos de transição eletrônica intraligante da lausona (similarmente ao que foi descrito na espectroscopia de absorção) e ainda o surgimento de uma nova banda na faixa de 700 nm, também atrelada a estes processos. Analisando o caráter de emissividade do complexo nota-se que, variando-se a velocidade de detecção do processo, ocorre o aumento do perfil de emissão, reforçando a dependência com os parâmetros utilizados. Considerando a intensidade de emissão constata-se que a coordenação ocasionou sua diminuição, sendo que este efeito segundo a literatura é denominado CHEQ (Chelation Enhancement Quenching effect) (FORMICA *et al.*, 2012), no qual podem estar envolvidos diferentes processos eletrônicos, tais como as transferências dos tipos eletrônica fotoinduzida (PET) e o de carga fotoinduzida (PCT) (LERAY *et al.*, 2001). No fenômeno PET não ocorrem deslocamentos nos valores de comprimentos de onda das bandas de emissão após a coordenação, enquanto que no mecanismo PCT há alterações nesses valores, com um desvio da banda de emissão para o vermelho ou para o azul do espectro (FORMICA *et al.*, 2012). Desta forma, quando se compara o complexo frente ao ligante livre, pode-se

relacionar que as diferenciações nos espectros de emissão estão correlacionadas a transferência do tipo PCT (KADARKARISAMY & SYKES, 2007). Assim, é reforçada a ocorrência do processo de ligação entre a naftoquinona natural e o íon  $\text{Ga}^{\text{III}}$ , mostrando que o complexo formado detém algumas características do ligante (o que é observado pela banda em  $\lambda_{\text{máx}} = 540 \text{ nm}$ ), bem como propriedades específicas do novo composto de coordenação (pelo surgimento de uma nova banda em  $\lambda_{\text{máx}} = 700 \text{ nm}$ ).

**Figura 16.** Espectro de emissão do complexo em DMSO a  $6,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  com condições experimentais de  $\lambda_{\text{excitação}}$ , delay e largura de pulso: 4) 460 nm, 0 ns e 10  $\mu\text{s}$  (com filtro de laser); 5) 460 nm, 5 ns e 500 ms; 6) 460 nm, 5 ns e 500 ns; 7) 460 nm, 5 ns e 1000 ns; 8) 490 nm, 5 ns e 500  $\mu\text{s}$ .



FONTE: BROTTTO, 2015

O pico agudo que está acoplado a banda em 700 nm pode ser um indicativo de impurezas do íon lantanóide európio(III) que tipicamente apresenta perfil similar nessa região espectral. Esta impureza pode ser proveniente do sal nitrato de gálio(III) utilizado no processo de síntese, embora o fabricante não disponibilize informações a este respeito.

Afora esse efeito, ressalta-se a importância do perfil de emissão diferenciado do complexo metálico, tanto do ponto de vista do potencial uso como biomarcador quanto como fonte de geração de luz branca.

Na literatura ainda há carência de publicações relacionando a investigação luminescente de complexos metálicos de quinonas. Dos trabalhos nessa linha temos os desenvolvidos no grupo de pesquisa GBBTEC, onde comparando os resultados de emissão

do complexo sintetizado é observada semelhança com o estudo de Oliveira (2015), no qual também ocorreu a redução da intensidade de luminescência para o complexo de lapachol- $\text{Fe}^{\text{II}}$  frente ao ligante livre. Já em relação a investigação de Cabeza (2015), com complexo de lapachol- $\text{Ag}^{\text{I}}$ , os dados foram distintos, pois neste caso ocorreu o aumento da intensidade de luminescência. As diferenças abordadas podem estar vinculadas aos diferentes íons metálicos envolvidos (que podem apresentar especificidades que alteram o perfil de emissão) e também as geometrias dos complexos em questão, octaédrica distorcida e linear, respectivamente, e a química de coordenação em cada caso.

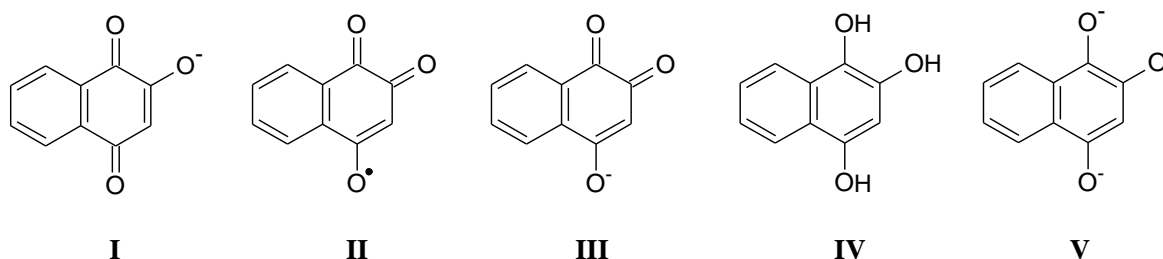
## 5.8. Estudos Eletroquímicos

### 5.8.1. Voltametria Cíclica

Apesar das diversas formas redox das quinonas apresentadas na literatura, como as apresentadas na Figura 17, ainda surgem dificuldades em elucidar os processos eletroquímicos das mesmas, em virtude da infinidade de mecanismos e espécies envolvidos, tais como tautomerização, protonação/desprotonação, formação de ligações de hidrogênio, formação de espécies radiculares, entre outros; os quais dificultam a correta atribuição. Portanto, a fim de melhor elucidar os processos redox desses compostos se faz necessário a utilização de técnicas acopladas, como por exemplo as espectroeletroquímicas (RPE, IV, Raman, UV-Vis e luminescência) (OLIVEIRA, 2015; WINTER, 2007).

As Tabelas 8 e 9 sumarizam os dados de potenciais redox da lausona e do complexo, respectivamente, mostrando as alterações no comportamento eletroquímico da naftoquinona natural, evidenciando a influência do centro metálico nos processos redox e confirmando a formação de um novo composto de coordenação lausonato- $\text{Ga}^{\text{III}}$ . Não há nenhum processo relacionado diretamente ao íon metálico gálio(III), uma vez que o mesmo é inerte eletroquimicamente no intervalo de potencial analisado (DOS ANJOS, 2006).

**Figura 17.** Possíveis espécies formadas a partir dos processos redox da lausona (I): quinona radicalar (II), semiquinona (III), hidroquinona (IV) e catecol (V).



FONTE: BROTTTO, 2015

**Tabela 8.** Resultados dos potenciais redox da lausona *vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc (unidades em V).

Velocidades (mv s <sup>-1</sup> )	I <sub>a</sub>	II <sub>a</sub>	III <sub>a</sub>	I <sub>c</sub>	II <sub>c</sub>	III <sub>c</sub>	IV <sub>c</sub> Onda
25	-0,455	-	-	-	-1,016	-0,648	-
50	-	-0,165	0,234	-1,162	-1,050	-0,711	-0,513
100	-	-0,135	0,334	-1,188	-1,115	-0,755	-0,554
150	-	-0,121	0,364	-1,213	-1,117	-0,779	-0,572
200	-	-0,115	0,378	-1,224	-1,117	-0,796	-0,583

FONTE: BROTTTO, 2015.

**Tabela 9.** Resultados dos potenciais redox do complexo *vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc (unidades em V).

Velocidades (mv s <sup>-1</sup> )	I <sub>a</sub>	II <sub>a</sub>	III <sub>a</sub>	IV <sub>a</sub>	V <sub>a</sub>	I <sub>c</sub>	II <sub>c</sub> Onda	III <sub>c</sub>
25	-	-	-	-	0,315	-1,086	-	-0,553
50	-0,465	-0,231	-0,085	-	0,351	-1,139	-	-0,553
100	-0,465	-0,225	-0,077	0,211	0,366	-1,167	-0,898	-0,553
150	-0,465	-0,220	-0,071	0,222	0,374	-1,174	-0,898	-0,567
200	-0,465	-0,220	-0,068	0,235	0,379	-1,186	-0,898	-0,575

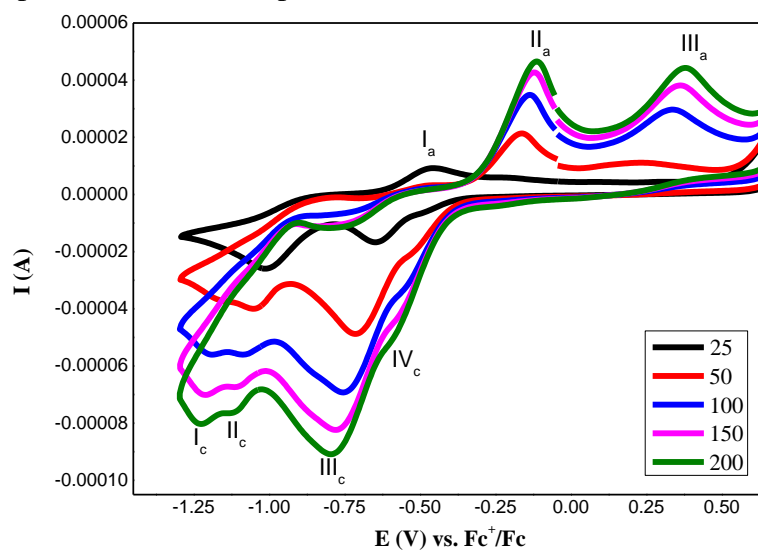
FONTE: BROTTTO, 2015.

Analisando o voltamograma cíclico da lausona (Figura 18) observa-se o aparecimento de sete processos redox, três de oxidação e quatro de redução, dependentes da velocidade de varredura. O processo anódico em -0,455 V *vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc (I<sub>a</sub>) em 25 mV s<sup>-1</sup> possivelmente está atrelado a formação da espécie quinona radicalar (Figura 17) (SELVA, 2010), o mesmo encontra-se deslocado nas velocidades seguintes para potenciais ligeiramente positivos, variando entre -0,165 e -0,115 V *vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc (processo II<sub>a</sub>). O sinal anódico seguinte em 0,378 V *vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc (III<sub>a</sub>) refere-se a segunda etapa monoeletrônica de

oxidação do outro grupo quinônico da 2-hidroxi-1,4-naftoquinona (BODINI *et al.*, 1994; GARGE *et al.*, 1990).

O processo catódico observado -0,583 V *vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc (IV<sub>c</sub>) é atribuído a redução da espécie quinona radicalar para semiquinona (Figura 17), através da transferência de 1e<sup>-</sup> (SALUNKE-GAWALI *et al.*, 2004; BODINI *et al.*, 1994), formando assim um par redox quase reversível com o pico I<sub>a</sub>. Nos últimos picos de redução I<sub>c</sub>, II<sub>c</sub> e III<sub>c</sub> tem-se as atribuições, respectivamente, de redução da semiquinona para catecol (Figura 17) e possíveis reações de formação de ligações de hidrogênio, tautomerização e dimerização para os últimos (EL-HENDAWY, 1991; SELVA, 2010).

**Figura 18.** Voltamograma cíclico da naftoquinona livre em diferentes velocidades (Solvente: DMSO; Eletrodo de trabalho: C<sub>vítreo</sub>; Eletrodo de referência: Ag/Ag<sup>+</sup>; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito suporte: TBAPF<sub>6</sub>).



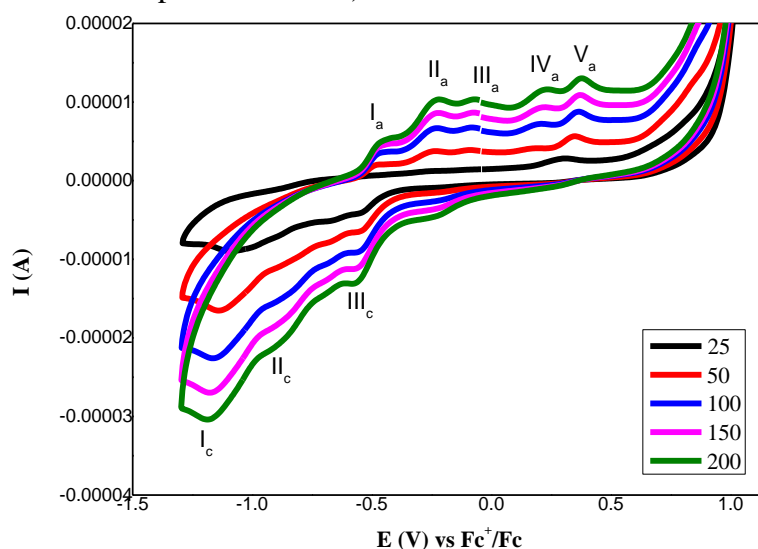
FONTE: BROTTTO, 2015

No voltamograma do complexo (Figura 19) detecta-se distinção nos processos redox do ligante *in natura*. Na varredura anódica verifica-se o deslocamento dos valores de potencial de pico para os principais processos da naftoquinona livre, podendo-se atribuir o pico em -0,465 V *vs.* Fc<sup>+</sup>/Fc (I<sub>a</sub>) a formação da espécie quinona radicalar (Figura 17) (SELVA, 2010; SALUNKE-GAWALI *et al.*, 2004) e os sinais em -0,220 V (IV<sub>a</sub>) e 0,379 V

vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  ( $V_a$ ), referentes a segunda etapa de oxidação do outro grupo quinônico da lausona (BODINI *et al.*, 1994; GARGE *et al.*, 1990).

Analisando o perfil catódico nota-se sutis alterações nos valores de potencial, os quais situaram-se em valores mais positivos. Na região de  $-0,575 \text{ V vs. Fc}^+/\text{Fc}$  ( $\text{III}_c$ ), associada a redução da espécie quinona radicalar para semiquinona (Figura 17), tendo-se então um par redox semi-reversível entre  $\text{III}_c$ - $\text{I}_a$ . Nos últimos picos de redução  $\text{I}_c$  e  $\text{II}_c$  tem-se as atribuições, respectivamente, de redução da semiquinona para catecol (Figura 17) e possíveis reações de formação de ligações de hidrogênio, tautomerização e dimerização (EL-HENDAWY, 1991; SELVA, 2010). Quanto aos demais sinais anódicos e catódicos, não é possível afirmar com clareza suas atribuições, sendo necessário o uso de técnicas acopladas a eletroquímica, tais como técnicas espectroscópicas, para seu correto esclarecimento.

**Figura 19.** Voltamograma cíclico do complexo em diferentes velocidades (Solvente: DMSO; Eletrodo de trabalho:  $\text{C}_{\text{vítreo}}$ ; Eletrodo de referência:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ; Eletrodo auxiliar: fio de platina; Eletrólito suporte:  $\text{TBAPF}_6$ ).



FONTE: BROTTTO, 2015

Estudos eletroquímicos de complexos metálicos de quinonas abordam valores de potencial similares aos apresentados, onde são evidenciadas alterações nos mecanismos redox dos ligantes livres, direcionados principalmente a valores mais positivos (comportamento que no complexo de estudo foi observado, com exceção do processo de formação da quinona radicalar ( $\text{I}_a$ ), que obteve maior deslocamento para região negativa),

permitindo assim melhor atribuir os resultados obtidos, apesar da distinção em alguns parâmetros de análise utilizados (OLIVEIRA, 2015; CABEZA, 2015; BUSTAMANTE *et al.*, 2012; BODINI *et al.*, 1994; HERNÁNDEZ-MOLINA *et al.*, 2007).

Verifica-se ainda nas avaliações da literatura que não há discussão de todos os processos redox exibidos pelos compostos de coordenação, em virtude da complexidade dos sistemas investigados e da necessidade de análises de monitoramento em tempo real dos mecanismos envolvidos, neste caso o uso de técnicas de caracterização acopladas relatadas previamente. Outra característica que vale a pena ser salientada é o aparecimento do processo de conversão da *p*-quinona a *o*-quinona no composto em estudo, assim como na literatura, que favorece a possível atuação dos mesmos em sistemas biológicos, visto que este mecanismo está diretamente relacionado a atividade biológica das quinonas, através da formação das espécies como semiquinona radicalar, ânions radicalares ou os diânions análogos e catecolatos (BODINI *et al.*, 1994; SALMON-CHEMIN *et al.*, 2001).

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados apresentados evidenciaram a formação de um novo composto de coordenação entre a naftoquinona natural lausona e o íon  $\text{Ga}^{\text{III}}$ . Primeiramente, as distinções obtidas nos estudos preliminares de temperatura de fusão e solubilidade evidenciaram eficácia no processo de coordenação.

Nas análises espectroscópicas pode-se propor a coordenação através dos oxigênios carbonílicos e fenólicos da naftoquinona, a partir das observações de deslocamentos das bandas de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  (menor comprimento de onda) e o desaparecimento da banda característica de  $\nu(\text{O}-\text{H}_{\text{fenol}})$  do ligante no infravermelho; surgimento de uma nova banda em 480 nm no espectro de absorção do complexo, referente a redistribuição eletrônica entre o ligante e o íon gálio(III) e/ou processo de transferência eletrônica intraligantes, e também alterações nos valores de absorvidade molar.

Os estudos luminescentes conferiram modificações no perfil de emissão do complexo comparado ao ligante livre, ocorrendo diminuição da luminescência (efeito CHEQ), indicando um mecanismo do tipo PCT (transferência de carga fotoinduzida), caracterizado pelo deslocamento da banda de emissão, além do surgimento de uma nova banda em 700 nm.

As avaliações redox do complexo abordaram distinções nos mecanismos eletroquímicos da lausona livre, com deslocamentos dos potenciais de pico anódicos e catódicos, demonstrando a efetiva interação do íon metálico com a quinona, diante das alterações dos potenciais do ligante não coordenado, visto que o íon gálio(III) é inerte eletroquimicamente no intervalo de potencial analisado.

As análises elementar, térmica e condutimétrica permitiram melhor elucidar a estrutura do complexo, confirmando o sucesso da síntese, propondo os seguintes parâmetros estruturais e moleculares:  $[\text{Ga}^{\text{III}}(\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (MM = 564,11 g mol<sup>-1</sup>), com geometria octaédrica distorcida.

Portanto, além do sucesso da síntese do novo complexo metálico, destaca-se as alterações no perfil de emissão, principalmente pela presença da banda na região do visível, propiciando aplicar o novo composto como sensor químico fluorescente, com usos como





biomarcador ou auxiliar na geração de luz branca. Em consonância, há perspectivas para investigação de suas atividades biológicas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDALLA, M. Y.; SWITZER, B. L.; GOSS, C. H.; AITKEN, M. L.; SINGH, P. K.; BRITIGAN, B. E. Gallium Compounds Exhibit Potential as New Therapeutic Agents against Mycobacterium abscessus. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, Estados Unidos, v. 59, 8 ed., p. 4826-4834, 2015.

ALCANFÔR, S. K. B.; CARDOSO, S. V.; LIMA, C. G. Fluorimetric studies of some quinones and quinonoid compounds after reduction reaction. **Analytica Chimica Acta**, Brasil, v. 289, p. 273-290, 1994.

AL-NADY, A. B. M.; AL-SHAIBI, Y.; BA-ISSA, A.; ARIQUI, W. Complexation equilibria and spectrophotometric determination of thorium(IV) with lawsone. **Annali di Chimica**, Egito, v. 91, p. 9-10 ed., p. 659-665, 2001.

ANTARIS, A. L.; CHEN, H.; CHENG, K.; SUN, Y.; HONG, G.; QU, C.; DIAO, S.; DENG, Z.; HU, X.; ZHANG, B.; ZHANG, X.; YAGHI, O. K.; ALAMPARAMBIL, Z. R.; HONG, X.; CHENG, Z.; DAI, H. A small-molecule dye for NIR-II imaging. **Nature Materials**, China, 2015.

AUCÉLIO, R. Q.; CORDOVÉS, A. I. P.; LIMA, J. L. X.; FERREIRA, A. B. B.; GUAS, A. M. E.; da SILVA, A. R. Determination of Lapachol in the Presence of Other Naphthoquinones Using 3MPA-Cdte Quantum Dots Fluorescent Probe. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Rio de Janeiro, v. 100, p. 155–160, 2013.

BABULA, P.; ADAM, V.; HAVEL, L.; KIZEK, R. Noteworthy Secondary Metabolites Naphthoquinones - their Occurrence, Pharmacological Properties and Analysis. **Current Pharmaceutical Analysis**, Grécia, v. 5, 22 ed., p. 47-68, 2009.

BABULA, P.; VANCO, J.; KREJCOVA, L.; HYNEK, D.; SOCHOR, J.; ADAM, V.; TRNKOVA, L.; HUBALEK, J.; KIZEK, R. Voltammetric Characterization of Lawsone-Copper(II) Ternary Complexes and Their Interations with DNA. **International Journal of Electrochemical Science**, República Checa, v. 7, p. 7349-7366, 2012.

BANDOLI, G. DOLMELLA, A. TISATO, F. PORCHIA, M. REFOSCO, F. Mononuclear six-coordinated Ga(III) complexes: A comprehensive survey. **Coordination Chemistry Reviews**, Itália, v. 253, p. 56–77, 2009.

BASTOS, T. O.; SOARES, B. M.; CISALPINO, P. S.; MENDES, I. C.; SANTOS, R. G.; BERALDO, H. Coordination to gallium(III) strongly enhances the potency of 2-pyridineformamide thiosemicarbazones against *Cryptococcus* opportunistic fungi. **Microbiological Research**, Brasil, v. 165, p. 573-577, 2010.

BASTOS, T. O.; SOARES, B.M.; CISALPINO, P.S.; MENDES, I.C.; DOS SANTOS, R.G.; BERALDO, H.; GAMBINO, D. The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes. **Mini-Reviews in Medical Chemistry**, Brasil, v. 4, p. 31-39, 2004.

BERALDO, H.; GAMBINO, D. The wide pharmacological versatility of semicarbazones, thiosemicarbazones and their metal complexes. **Mini-Reviews in Medical Chemistry**, Brasil, v. 4, 1 ed., p. 31-39, 2004

BERNSTEIN L. R. Mechanisms of Therapeutic Activity for Gallium. **Pharmacological Reviews**, Estados Unidos, v. 50, 4 ed., p. 665-680, 1998.

BERNSTEIN, L. R.; TANNER, T.; GODFREY, C.; NOLL, B. Chemistry and pharmacokinetics of gallium maltolate, a compound with high oral gallium bioavailability. **Metal-Based Drugs**, Estados Unidos, v. 7, 1 ed., p. 33-47, 2000.

BODINI, M. E.; ARANCIBIA, V. Manganese Complexes with 2-hydroxy-3(3-methyl-2-butenyl)-1,4-naphthoquinone (Lapachol). Redox Chemistry and Spectroscopy in Dimethylsulphoxide. **Polyhedron**, Chile, v. 8, 11 ed., p. 1407-1412, 1989.

BODINI, M. E.; BRAVO, P. E.; ARANCIBIA, V. M. Voltammetric and spectroscopic study of the ion(II) complexes with the semiquinone of 2-hidroxi-1,4-natoquinone (lawsone) in aprotic medium. **Polyhedron**, Chile, v. 13, 3 ed., p. 497-503, 1994.

BUSTAMANTE, F. L. S.; MIRANDA, F. S.; CASTRO, F. A. V.; RESENDE, J. A. L. C.; PEREIRA, M. D.; LANZMASTER, M. A study on the properties and reactivity of naphthoquinone-cobalt(III) prototypes for bioreductive prodrugs. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Brasil, v. 132, p. 37-44, 2014.

BUSTAMANTE, F. L. S.; SILVA, M. M. P.; ALVES, W. A.; PINHEIRO, C. B.; RESENDE, J. A. L. C.; LANZMASTER, M. Isomerism and nuclearity control in bis(lawsonato)zinc(II) complexes. **Polyhedron**, Brasil, v. 42, p. 43-49, 2012.

CABEZA, N. A. **Síntese e Caracterização de um Novo Complexo de Ag<sup>I</sup> Contendo Ligante Bioativo Lapachol e Estudo das Suas Propriedades Biológicas.** 2015. 91 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2015.

CAMARA, C. A.; SILVA, T. M. S.; DA-SILVA, T. G.; MARTINS, R. M.; BARBOSA, T. P.; PINTO, A. C.; VARGAS, M. D. Molluscicidal activity of 2-hydroxy-[1,4]naphthoquinone and derivatives. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, Rio de Janeiro, v. 80, 2 ed., p. 329-334, 2008.

CASANOVA, I.; SOUSA-PEDRARES, A.; VIQUEIRA, J.; DURÁN, M. L.; ROMERO, J.; SOUSA, A; GARCÍA-VÁZQUEZ, J. A. Electrochemical synthesis and structural characterization of homoleptic and heteroleptic cobalt, nickel, copper, zinc and cadmium compounds with the 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone ligand. **New Journal Chemistry**, Espanha, v. 37, p. 2303-2316, 2013.

CHEN, Z. F. C. Z. F.; TAN, M. X.; LIU, Y. C.; PENG, Y.; WANG, H. H.; LIU, H. G.; LIANG, H. Synthesis, characterization and preliminary cytotoxicity evaluation of five Lanthanide(III)-Plumbagin complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, China, v. 105, p. 426-434, 2011.

CHITAMBAR, C. R. Gallium nitrate for the treatment of non-Hodgkin's lymphoma. **Expert Opinion Investigational Drugs**, Estados Unidos, v. 13, 5 ed., p. 531-541, 2004.

CHITAMBAR, C. R. Medical Applications and Toxicities of Gallium Compounds. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, Estados Unidos, v. 7, p. 2337-2361, 2010.

COLLERY, P.; KEPPLER, B.; MADOULET, C.; DESOIZE, B. Gallium in cancer treatment. **Critical Reviews in Oncology/Hematology**, França, v. 42, 3 ed., p. 283, 2002.

CREAVEN, B.S.; EGAN, D.A.; KAVANAGH, K.; MCCANN, M.; MAHON, M.; NOBLE, A.; THATI, B.; WALSH, M. Synthesis and Antimicrobial Activity of Copper(II) and Silver(I) Complexes of Hydroxynitrocoumarins: X-ray crystal structures of [Cu(hnc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\times$ 2H<sub>2</sub>O and [Ag(hnc)](hncH = 4-hydroxy-3-nitro-2H-chromen-2-one). **Polyhedron**, Irlanda, v. 24, p. 949-957, 2005.

CREAVEN, B.S.; EGAN, D.A.; KAVANAGH, K.; MCCANN, M.; MAHON, M.; NOBLE, A.; THATI, B.; WALSH, M. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a

series of substituted coumarin-3-carboxylatosilver(I) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, Irlanda, v. 359, p. 3976-3984, 2006.

CROSBY, I. T.; ROSE, M. L.; COLLIS, M. P.; DE BRUYN, P. J.; KEEP, P. L. C.; ROBERTSON, A.D. Antiviral Agents. I. Synthesis and Antiviral Evaluation of Trimeric Naphthoquinone Analogues of Conocurvone. **Australian Journal of Chemistry**, Austrália, v. 61, 10 ed., p. 768-784, 2008.

CURINI, M.; EPIFANO, F.; MALTESE, F.; MARCOTULLIO, M. C.; GONZALES, S. P.; RODRIGUEZ, J. C. Synthesis of collinin, an antiviral coumarin. **Australian Journal of Chemistry**, Austrália, v. 56, 1 ed., p. 59-60, 2003.

DABIRI, M.; TISSEH, Z. N.; BAZGIR, A. Synthesis of fluorescent hydroxyl naphthalene-1,4-dione derivatives by a three-component reaction in water. **Dye and Pigments**, Iran, v. 89, p. 63-69, 2011.

DA SILVA JÚNIOR, E. N.; DE SOUZA, M. C. B.V.; PINTO, A. V.; PINTO, M. C. F. R.; GOULART, M. O. F.; BARROS, F. W. A.; PESSOA, C.; COSTA-LOTUFO, L. V.; MONTENEGRO, R. C.; DE MORAES, M. O.; FERREIRA, V. F. Synthesis and potent antitumor activity of new arylamino derivatives of nor- $\beta$ -lapachone and nor- $\alpha$ -lapachone. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, Brasil, v. 15, 22 ed., p. 7035-7041, 2007.

DA SILVA, A. J. M.; NETTO, C. D.; PACIENZA-LIMA, W.; TORRES-SANTOS, E. C.; ROSSI-BERGMANN, B.; MAUREL, S.; VALENTIN, A; COSTA, P. R. R. Antitumoral, Antileishmanial and Antimalarial Activity of Pentacyclic 1,4-Naphthoquinone Derivatives. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brasil, v. 20, p. 176-182, 2009 (A).

DA SILVA, J. G.; AZZOLINI, L. S.; WARDELL, S. M. S. V.; WARDELL, J. L. BERALDO, H. Increasing the antibacterial activity of gallium(III) against *Pseudomonas aeruginosa* upon coordination to pyridine-derived thiosemicarbazones. **Polyhedron**, Brasil, v. 28, 11 ed., p. 2301-2305, 2009 (B).

DA SILVA, M. N.; FERREIRA, V. F.; DE SOUZA, M. C. B. V. Um panorama atual da Química e da farmacologia de naftoquinonas com ênfase na  $\beta$ -lapachona e derivados. **Química Nova**, Brasil, v. 26, n. 3, p. 407-416, 2003.

DE LUCAS, N. C.; FERREIRA, A. B. B.; NETTO-FERREIRA, J. C. Fotoquímica de Naftoquinonas. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro, v. 7, n. 1, p. 403-463, 2015.

DE OLIVEIRA, L. G.; SILVA, M. M.; DE PAULA, F. C. S.; MAIA, E. C. P.; DONNICI, C. L.; DE SIMONE, C. A.; FRÉZARD, F.; JÚNIOR, E. N. S.; DEMICHELI, C. Antimony(V) and Bismuth(V) Complex of Lapachol: Synthesis, Crystal Structure and Cytotoxic Activity. **Molecules**, Brasil, v. 16, p. 10314-10323, 2011.

DEHGHAN, G.; KHOSHKAM, Z. Tin(II)-quercetin complex: Synthesis, spectral characterization and characterization and antioxidant activity. **Food Chemistry**, Iran, v. 131, p. 422-426, 2012.

DEVI, V. K. R.; FERNANDEZ, A.; GEORGE, A. Synthesis, characterisation, thermal stability and antimicrobial activities of transition metal complexes of plumbagin and its azo derivatives. **Journal of the Indian Chemical Society**, Índia, v. 88, p. 483-490, 2011.

DINDA, B.; HAJRA, A. K.; CHEL, G. Naphthoquinones of Plumbago species: a Review. **Journal of the Indian Chemical Society**, Índia, v. 74, 11-12 ed., p. 974-979, 1997.

DOSS, S. H.; WARDAKHAN, W. W.; LOUCA, N. A. The Reaction of Digitoxin and Digoxin with Cyanoacetic Acid Hydrazide: Synthesis of Coumarin, Thiazole, Thiophene and Pyridine Derivatives with Potential Biological Activities. **Archives of Pharmacal Research**, Egito, v. 24, 5 ed., p. 377-384, 2001.

dos ANJOS, A., BORTOLUZZI, A. J. CARO, M. S. B. PERALTA, R. A. FRIEDERMANN, G. R. MANGRICH, A. S. NEVES, A. New phenoxyl radical complexes of manganese, gallium, indium and iron based on an H<sub>2</sub>bbpen ligand derivative. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, p.1540 - 1550, 2006.

DRZEWIECKA, A.; KOZIOL, A. E.; KLEPKA, M. T.; WOLSKA, A.; PRZYBYLINSKA, H.; JIMENEZ-PULIDO, S. B.; OSTROWSKA, K.; STRUGA, M.; KOSSAKOWSKI, J.; LIS, T. Synthesis and structural studies of novel Cu(II) complexes with hydroxyl derivatives of benzo[b]furan and coumarin. **Polyhedron**, Polónia, v. 43, p. 71-80, 2012.

DUFRESNE, A; DE LIMA, C. G.; MOREIRA, J. E. Chemical and spectral studies of the products of some 2-hydroxy-1,4-naphthoquinones with iron. **Journal Inorganic and Nuclear Chemistry**, Brasil, v. 35, p. 789-797, 1973.

EI-HENDAWY, A. M. Complexes of lawsone with uranium, molybdenum, ruthenium and osmium, and their use as organic oxidants. **Polyhedron**, Egito, v. 10, 20/21 ed., p. 2511-2518, 1991.



EMERY, F. S.; SANTOS, G. B.; BIANCHI, R. C. **A Química na Natureza**. Coleção Química no Cotidiano, Brasil, v. 7, 70 p, 2011.

ERKKILA, A. T.; BOOTH, S. L. Vitamin K Intake and Atherosclerosis. **Current Opinion in Lipidology**, Finlândia, v. 19, 1 ed., p. 39-42, 2008.

FARIAS, M. 1998. **Estudo da Síntese da 5-laurilamino-8-hidróxi-1,4-naftoquinona e sua Complexação com Metais de Transição**. 1998. p.103. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química). Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (Instituto de Química) – Curso de Pós-graduação em Química, Rio Grande do Sul.

FERREIRA, V. F.; FERREIRA, S. B.; GONZAGA, D. T. G.; SANTOS, W. C.; ARAÚJO, K. G. L.  $\beta$ -Lapachona: Sua Importância em Química Medicinal e Modificações Estruturais. **Revista Virtual de Química**, Brasil, v. 2, 2 ed., p. 140-160, 2010.

FORMICA, M.; FUSI, V.; GIORGI, L.; MICHELONI, M.; New fluorescent chemosensors for metal ions in solution **Coordination Chemistry Reviews**. Vol. 256 p. 170– 192, 2012.

FOSTER B. J.; CLAGETT-CARR, K.; HOTH D.; LEYLAND-JONES B. Gallium nitrate: the second metal with clinical activity. **Cancer Treatment Reviews**, p. 1311-1319, v. 70, n. 11, 1986.

GAGNÉ, R. R.; KOVAL, C. A.; LISENSKY, G. C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. **Inorganic Chemistry**, Estados Unidos, v. 19, p. 2854-2855, 1980.

GARGE, P.; CHIKATE, R.; PADHYE, S.; SAVARIAUT, P.; LOTH, P.; TUCHAGUES, J. P. Iron(II) Complexes of Ortho-Functionalized p-Naphthoquinones. 2. crystal and molecular structure of bis(aquo)bis( lawsonato)iron(II) and Intermolecular magnetic exchange interactions in bis(3-aminolawsonato)iron(II). **Inorganic Chemistry**, Índia, v. 29, 18 ed., p. 3315-3320, 1990.

GARGE, P.; PADHYE, S.; TUCHAGUES, J. Iron(II) complexes of ortho-functionalized para-naphthoquinones 1. Synthesis, characterization, electronic structure and magnetic properties. **Inorganica Chimica Acta**, França, v. 157, 2 ed., p. 239-249, 1989.

GAWALI, S. S.; RANE, S.Y.; PURANIK, V.G.; DUHAYON, C. G.; VARRET, F. Three Dimensional Hydrogen-Bonding Network in a Copper Complex of 2-Hydroxy-1,4-



Naphthoquinone: Structural, Spectroscopic and Magnetic Properties. **Polyhedron**, India, v. 23, p. 2541–2547, 2004.

GAWALI, S. S.; KATHAWATE, L.; SHINDE, Y.; PURANIK, V. G.; WEYHERMÜLLER, T. Single Crystal X-Ray Structure of Lawsone Anion: Evidence for Coordination of Alkali Metal Ions and Formation of Naphthosemiquinone Radical in Basic Media. **Journal of Molecular Structure**, India, v. 1010, p. 38–45, 2012.

GEARY, W. J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterisation of coordination compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, Inglaterra, v. 7, p. 81-122, 1971.

GOLDBERG, D. E.; SHARMA, V.; OKSMAN, A.; GLUSMAN, I. Y.; WELLEMS, T. E.; WORMS, D. P. Probing the chloroquine resistance locus of *plasmodium falciparum* with a novel class of multidentate metal(III) coordination complexes. **The Journal of Biological Chemistry**, Estados Unidos, v. 272, 10 ed., p. 6567-6572, 1997.

GONÇALVES, R. V.; DE SOUZA, N. T. A.; SILVA, P. H.; BARBOSA, F. S.; NEVES, C. A. Influência do laser arseneto de gálio-alumínio em feridas cutâneas de ratos. **Fisioterapia em Movimento**, v. 23, n. 3, p. 381-388, 2010.

GRECO, S.; FILHO, J. F. A.; FIOROT, R. G.; DELARMELINA, M.; LACERDA JR, V.; DOS SANTOS, R. B. Reação de Mannich: Metodologia Clássica na Formação de Ligação Carbono-Carbono. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, Brasil, v. 5, 2 ed., p. 96-142, 2013.

GREEN, M. A.; WELCH, M. J. Gallium radiopharmaceutical chemistry. **International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part B. Nuclear Medicine and Biology**, Estados Unidos, v. 16, 5 ed., p. 435-443, 445-448, 1989.

HARPSTRITE, S. E.; BEATTY, A. A.; COLLINS, S. D.; OKSMAN, A.; GOLDBERG, D. E.; SHARMA, V. Metalloantimalarials: Targeting of *P. falciparum* Strains with Novel Iron(III) and Gallium(III) Complexes of an Amine Phenol Ligand., **Inorganic Chemistry**, Estados Unidos, v. 42, p. 2294-2300, 2003.

HAYAKAWA, I.; SHIOYA, R.; AGATSUMA, T.; FURUKAWA, H.; NARUTO, S.; SUGANO, Y. 4-Hydroxy-3-methyl-6-phenylbenzofuran-2-carboxylic acid ethyl ester derivatives as potent anti-tumor agents. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, Tóquio, v. 14, p. 455-458, 2004.



HERNÁNDEZ-MOLINA, R.; KALININA, I.; ESARZA, P.; SOKOLOV, M.; GONZALEZ-PLATAS, J.; ESTÉVEZ-BRAUN, A.; PÉREZ-SACAU, E. Complexes de Co(II), Ni(II) and Cu(II) with lapachol. **Polyhedron**, Espanha, v. 26, p. 4860-4864, 2007.

IM, Y. S.; CHUNG, Y.; WON, D. Y.; KWON, S. H.; KIM, H. R.; LEE, D. G.; KIM, S. R.; PARK, K. D.; LEE, H. K.; CHOI, J. K. Apoptotic effect of Naphthoquinone derivatives on HCT116 colon cancer cells. **Genes & Genomics**, Coreia do Sul, v. 32, 6 ed., p. 592-598, 2010.

JAISWAL, S.; BHATTACHARYA, K.; SULLIVAN, M.; WALSH, M.; CREAVEN, B.; LAFFIR, F.; DUFFY, B.; McHALE, P. Non-cytotoxic antibacterial silver-coumarin complex doped sol-gel coating. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. Irlanda, v. 102, p. 412-419, 2013.

JALI, B. R.; BARUAH, J. B. Fluorescence properties, aluminium ion selective emission changes and self-assemblies of positional isomers of 4-(hydroxyphenylthio)naphthalene-1,2-diones. **Dye and Pigments**, Índia, v. 110, p. 56-66, 2014.

JALI, B. R.; KUANG, Y.; NEAMATI, N.; BARUAH, J. B. Selective binding of naphthoquinone derivatives to serum albumin proteins and their effects on cytotoxicity. **Chemico-Biological Interactions**, Estados Unidos, v. 214, p. 10-17, 2014.

KADARKARISAMY, M.; SYKES, A. G. Selective luminescence detection of cadmium(II) and mercury(II) utilizing sulfur-containing anthraquinone macrocycles (part 2) and formation of an unusual Hg-2(2+)-crown ether dimer via reduction of Hg(II) by DMF. **Polyhedron**, Estados Unidos, v. 26, 6 ed., p. 1323-1330, 2007.

KATHAWATE, L.; SHINDE, Y.; YADAV, R.; KASABE, U.; NIKALJE, M. SALUNKE-GAWALI, S. Thermal and spectral properties of alkali metal complexes of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Hungria, v. 115, p. 2319-2330, 2014.

KHAN, B. T.; NAJMUDDIN, K.; SHAMSUDDIN, S.; ZAKEERUDDIN, S. M. Mixed ligand complexes of *cis*-dichloroethionine palladium(II) with purines, pyrimidines and nucleosides. **Inorganica Chimica Acta**, Índia, v. 170, p. 129-131, 1990.

KO, M.; CHEIGH, C.; CHO, S.; CHUNG, M. Subcritical water extraction of flavonol quercetin from onion skin. **Journal of Food Engineering**, Coreia do Sul, v. 102, 4 ed., p. 327-333, 2011.

KOSSAKOWSKI, J.; KRAWIECKA, M.; KURAN, B.; STEFAŃSKA, J.; WOLSKA, I. Synthesis and preliminary evaluation of the antimicrobial activity of selected 3-Benzofurancarboxylic acid derivatives. **Molecules**, Polônia, v. 15, p. 4737-4749, 2010.

KOSSAKOWSKI, J.; OSTROWSKA, K.; HEJCHMAN E.; WOLSKA, I. Synthesis and structural characterization of derivatives of 2- and 3-benzo[b]furan carboxylic acids with potential cytotoxic activity. **Farmaco**, Polônia, v. 60, p. 519-527, 2005.

KUMBHAR, A.; PADHYE, S.; ROSS, D. Cytotoxic properties of iron-hydroxynaphthoquinone complexes in rat hepatocytes. **Biomaterials**, v. 9, p. 235-240, 1996.

LASER FOCUS WORLD. **Indium gallium nitride LED shines in green and blue**. PENNWELL PUBL CO, 98 SPIT BROOK RD, NASHUA, NH 03062-2801 USA, 12 ed., v. 37, 13 p. 2001.

LERAY, I.; LEFEVRE, J. P.; DELOUIS, J. F.; DELAIRE, J.; VALEUR, B. Synthesis and photophysical and cation-binding properties of mono- and tetranaphthylcalix[4]arenes as highly sensitive and selective fluorescent sensors for sodium. **Chemistry-A European Journal**, França, v. 7, 21 ed., p. 4590-4598, 2001.

LESSA, J. A.; SOARES M. A.; DOS SANTOS R. G.; MENDES, I. C.; SALUM, L. B.; DAGHESTANI, H.N.; ANDRICOPULO A. D.; DAY, B.W.; VOGT, A.; BERALDO, H. Gallium(III) complexes with 2-acetylpyridine-derived thiosemicarbazones: antimicrobial and cytotoxic effects and investigation on the interactions with tubulin. **Biomaterials**, Brasil, v. 26, p. 151- 165, 2013.

LOPEZ-RODRIGUEZ, V.; GASPAR-CARCAMO, R.E.; PEDRAZA-LOPEZ, M.; ROJAS-CALDERON, E.L.; ARTEAGA DE MURPHY, C.; FERRO-FLORES, G.; AVILA-RODRIGUEZ, M. A. Preparation and preclinical evaluation of <sup>66</sup>Ga-DOTA-E(c(RGDfK))<sub>2</sub> as a potential theranostic radiopharmaceutical. **Nuclear Medicine and Biology**, México, v. 42, p. 109-114, 2015.

LU, Y.; MA, W.; HU, R.; DAI, X.; PAN, Y. Ionic liquid-based microwave-assisted extraction of phenolic alkaloids from the medicinal plant *Nelumbo nucifera* Gaertn. **Journal of Chromatography A**, China, v. 1028, 1-2 ed., p. 42-46, 2008.

MACIAS-RUBALCAVA, M.L.; HERNANDEZ-BAUTISTA, B.E.; JIMENEZ-ESTRADA, M.; GONZALEZ, M.C.; GLENN, A.E.; HANLIN, R.T.; HERNANDEZ-ORTEGA, S.; SAUCEDO-GARCIA, A.; MURIA-GONZALEZ, J.M.; ANAYA, A.L.

Naphthoquinone spiroketal with allelochemical activity from the newly discovered endophytic fungus *Edenia gomezpompae*. **Phytochemistry**, México, v. 69, 5 ed., p. 1185-1196, 2008.

MARTENS, R. J.; COHEN, N. D.; FAJT, V. R.; NERREN, J. R.; CHAFFIN, M. K.; TAYLOR, R. J.; BERNSTEIN, L. R. Gallium maltolate: safety in neonatal foals following multiple enteral administrations. **Journal of Veterinary Pharmacology and Therapeutics**, Estados Unidos, v. 33, p. 208–212, 2010.

MARTÍNEZ, M. A.; JIMÉNEZ, M. C. L.; CASTELLANO, E. E.; PIRO, O. E.; AYMÓNINO, P. J. Synthesis, Structure and Properties of a Zinc(II) Complex with the Lapacholate Anion and Ethanol as Ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, Argentina, Vol. 56, p. 803-816, 2003.

MELNIKOV, P. MALZAC, A. COELHO, M. B. O gálio e a patologia óssea. **Acta Ortopédica Brasileira**, Brasil, v. 16, 1 ed., p. 54-57, 2008.

MOORE, J. E.; MURPHY, A.; MILLAR, B. C.; LOUGHREY, A.; ROONEY, P. J.; ELBORN, J. S.; GOLDSMITH, C. E. Improved cultural selectivity of medically significant fungi by suppression of contaminating bacterial flora employing gallium(III) nitrate. **Journal of Microbiological Methods**, Reino Unido, v. 76, 2 ed., p. 201-203, 2009.

MOHAMMADI, K. THOMPSON, K. H. PATRICK, B. O. STORR, T. MARTINS, C. POLISHCHUK, E. YUEN, V. G. MCNEILL, J. H. ORVIG, C. Synthesis and characterization of dual function vanadyl, gallium and indium curcumin complexes for medicinal applications. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Canada, v. 99, p. 2217–2225, 2005.

MORTON, R. A. **Biochemistry of quinone**. London/New York: Academic Press, 585, 1965.

MUSA, M. A.; COOPERWOOD, J. S.; KHAN, M. O. F. A. Review of Coumarin Derivatives in Pharmacotherapy of Breast Cancer. **Current Medicinal Chemistry**, Estados Unidos, v. 15, 26 ed., p. 2664-2679, 2008.

NEVES, A. P. **Síntese, caracterização e estudo da atividade farmacológica de novas 2-Hidroxi-3-alkilaminonaftoquinonas e seus complexos metálicos**. 2007. 197 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal Fluminense, 2007.

NEVES, A. P.; BARBOSA, C. C.; GRECO, S. J.; VARGAS, M. D.; VISENTIN, L. C.; PINHEIRO, C. B.; MANGRICH, A. S.; BARBOSA, J. P.; DA COSTA, G. L. Novel aminonaphthoquinone mannich bases derived from lawsone and their copper(II) complexes: synthesis, characterization and antibacterial activity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brasil, v. 20, 4 ed., 2009.

NEVES, A. P.; DA SILVA, G. B.; VARGAS, M. D.; PINHEIRO, C. B.; VISENTIN, L. D.; FILHO, J. D. B. M.; ARAUJO, A. J.; COSTA-LOTUFO, L. V.; PESSOA, C.; DE MORAES, M. O. Novel platinum(II) complexes of 3-(aminomethyl) naphthoquinone Mannich bases: synthesis, crystal structure and cytotoxic activities. **Dalton Transactions**, Brasil, v. 39, 42 ed., p. 10203-10216, 2010.

NEVES, A. P.; VARGAS, M. D.; SOTO, C. A. T.; RAMOS, J. M.; VISENTIN, L. C.; PINHEIRO, C. B.; MANGRICH, A. S.; REZENDE, E. I. P. Novel zinc(II) and copper(II) complexes of a Mannich base derived from lawsone: Synthesis, single crystal X-ray analysis, *ab initio* density functional theory calculations and vibrational analysis. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Brasil, v. 94, p. 152-163, 2012.

NOHYNEK, G. J.; FAUTZ, R.; BENECH-KIEFFER, F.; TOUTAIN, H. Toxicity and human health risk of hair dyes. **Food and Chemical Toxicology**, França, v. 42, p. 517-543, 2004.

OCHESEKEY, J. A.; POLYAKOV, V. R.; HARPSTRITE, S. E.; OKSMAN, A.; GOLDBERG, D. E.; PIWNICA-WORMS, D.; SHARMA, V. Synthesis, characterization, and molecular structure of a gallium(III) complex of an amine-phenol ligand with activity against chloroquine-sensitive Plasmodium falciparum strains. **Journal of Inorganic Biochemistry**, Estados Unidos, v. 93, 3-4 ed., p. 265-270, 2003.

OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de Análise Instrumental**. 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro, 1981.

OLIVEIRA, T. D. **Ligante natural bioativo utilizado na síntese de um novo complexo metálico Contendo íon Fe<sup>II</sup>**. 2015. 82 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Naturais) - Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2015.

ORAMAS-ROYO, S.; TORREJÓN, C.; CUADRADO, I.; HERNÁNDEZ-MOLINA, R.; HORTELANO, S.; ESTÉVEZ-BRAUN, A.; DE LAS HERAS, B. Synthesis and cytotoxic activity of metallic complexes of lawsone. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, Espanha, v. 21, 9 ed., p. 2471-2477, 2013.

PADHYÉ, S. B.; JOSHI, C. R., KULKARNI, B. A. Studies of some rare earth chelates of naphthoquinone antibacterials. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Índia, v. 39, p. 1289–90, 1977.

PINGAEW, R.; SAEKEE, A.; MANDI, P.; NANTASENAMAT, C.; PRACHAYASITTIKUL, S.; RUCHIRAWAT, S.; PRACHAYASITTIKUL, V. Synthesis, biological evaluation and molecular docking of novel chalcone-coumarin hybrids as anticancer and antimalarial agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Tailândia, v. 85, p. 65-76, 2014.

PRAJAPATI, R.; DUBEY, S. K.; GAUR, R.; KOIRI, R. K.; MAURYA, B. K.; TRIGUN, S. K.; MISHRA, L. Structural characterization and cytotoxicity studies of ruthenium(II)-dmsO-chloro complexes of chalcona and flavone derivaties. **Polyhedron**, Índia, v. 29, 3 ed., p. 1055-1061, 2010.

RAO, K. V.; McBRIDE, T. J.; OLESON, J. J. Recognition and Evaluation of Lapachol as an Antitumor Agent. **Cancer Research**, Estados Unidos, v. 28, p. 1952-1954, 1968.

RAVELO, A. G.; ESTÉVEZ-BRAUN, A.; PÉREZ-SACAU, E. The chemistry and biology of lapachol and related natural products  $\alpha$  and  $\beta$ -lapachones. **Studies in Natural Products Chemistry**. Espanha, v. 29, p. 719-760, 2003.

RIBEIRO, M. A. **Estudo de Compostos de Coordenação de Cobalto e Labilidade Eletrônica**. 2013. 168 p. Tese (Doutorado em Ciências-Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

RODRIGUES, R. F.; TASHIMA, A. K.; PEREIRA, R. M. S.; MOHAMED, R. S.; CABRAL, F. A. Coumarin solubility and extraction from emburana (*Torresea cearensis*) seeds with supercritical carbon dioxide. **The Journal of Supercritical Fluids**, Brasil v. 43, 3 ed., p. 375-382, 2008.

RODRIGUES, S. V.; VIANA, L. M.; BAUMANN, W. UV/Vis spectra and solubility of some naphthoquinones, and the extraction behavior of plumbagin from *Plumbago scandens* roots in supercritical CO<sub>2</sub>. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Brasil, v. 385, 5 ed., p. 895-900, 2006.

ROSESTEDT, M.; ANDERSSON, K. G.; MITRAN, B.; TOLMACHEV, V.; LÖFBLUM, J.; ORLOVA1, A.; STÅHL, S. Affibody-mediated PET imaging of HER<sub>3</sub> expression in malignant tumours. **Scientific Reports – Nature**, Londres, v. 5, 15226 ed., p. 1-12, 2015.

RZHEPISHEVSKA, O.; HAMMARSTRO, B. E.; POPP, M.; BJORN, E.; BUCHT, A.; SJOSTEDT, A.; ANTTI, H.; RAMSTEDT, M. The antibacterial activity of Ga(III) is influenced by ligand complexation as well as the bacterial carbon source. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, Suécia, v. 55, 12 ed., p. 5568-5580, 2011.

SAINI, M. K.; SWAMI, M.; FAHMI, N.; JAIN, K.; SINGH, R.V. Antimicrobial, antifertility, and antiradiation studies of Ga(III) and Tl(I) complexes with N∩S and N ∩ O donor systems. **Journal of Coordination Chemistry**, Índia, v. 62, 24 ed., p. 3986-3996, 2009.

SALMON-CHEMIN, L.; BUISINE, E.; YARDLEY, V.; KOHLER, S.; DEBREU, M. A.; LANDRY, V.; SERGHERAERT, C.; CROFT, S. L.; KRAUTH-SIEGEL, R. L.; DAVIOUD, C. E. 2-and 3-substituted 1,4-naphthoquinone derivatives as subversive substrates of trypanothione reductase and lipoamide dehydrogenase from *Trypanosoma cruzi*: Synthesis and correlation between redox cycling activities and in vitro cytotoxicity. **Journal of Medicinal Chemistry**, França v.44, p.548, 2001.

SALUNKE-GAWALI, S.; RANE, S.Y.; PURANIK, V.G.; GUYARD-DUHAYON, C.; VARRET, F. Three dimensional hydrogen-bonding network in a copper complex of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone: structural, spectroscopic and magnetic properties. **Polyhedron**, Índia, v. 23, 16 ed., p. 2541-2547, 2004.

SANTOS, A. F.; BROTTTO, D. F.; FAVARIN, L. R. V.; CABEZA, N. A.; ANDRADE, G. R.; BATISTOTE, M.; CAVALHEIRO, A. A.; NEVES, A.; RODRIGUES, D. C. M.; DOS ANJOS, A. Study of the antimicrobial activity of metal complexes and their ligands through bioassays applied to plant extracts. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, Brasil, v. 24, p. 309-315, 2014.

SELVA, T. M. G. **Estudos eletroquímicos da lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona) e derivados da 1,4-naftoquinona com atividade moluscicida**. 2010. 67 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2010.

SHEA, M. K.; O'DONNELL, C. J.; HOFFMANN, U.; DALLAL, G. E.; DAWSON-HUGHES, B.; ORDOVAS, J. M.; PRICE, P. A.; WILLIAMSON, M. K.; BOOTH, S. L. Vitamin K supplementation and progression of coronary artery calcium in older men and women. **The American Journal of Clinical Nutrition**, Estados Unidos, v. 89, 6 ed. 1799-1807, 2009.



SHIBAYAMA-IMAZU, T.; AIUCHI, T.; NAKAYA, K. Vitamin K2-mediated apoptosis in cancer cells: role of mitochondrial transmembrane potential. **Vitamins & Hormones**, Japão, v. 78, p. 211-226, 2008.

SILVA, E. O.; CARVALHO, T. C.; PARSHIKOV, I. A.; SANTOS, R. A.; EMERY, F. S.; FURTADO, N. A. J. C. Cytotoxicity of Lapachol Metabolites Produced by Probiotics. **Applied Microbiology**, Brasil, v. 59, 1 ed., p. 108-114, 2014.

SIMÕES, V. N.; FAVARIN, L. R. V.; CABEZA, N. A.; OLIVEIRA, T. D.; FIORUCCI, A. R.; STROPA, J. M.; RODRIGUES, M. D. C.; CAVALHEIRO, A. A.; dos ANJOS, A. Síntese, caracterização e estudo das propriedades de um novo complexo mononuclear contendo quercetina e íon Ga(III). **Química Nova**, Brasil, v. 36, n. 4, p. 495-501, 2013.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. São Paulo: Cengage Learning, 1026 p, 2008.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos S. A. v. 1, 645 p, 2001.

SPOERLEIN-GUETTLER, C., MAHAL, K., SCHOBERT, R., BIERSACK B. Ferrocene and (arene)ruthenium(II) complexes of the natural anticancer naphthoquinone plumbagin with enhanced efficacy against resistant cancer cells and a genuine mode of action. **Journal of Biochemistry**, Alemanha, v. 138, p. 64-72, 2014.

TAN, J.; ZHU, L. C.; WANG, B. C. From GC-rich DNA binding to the repression of survivin gene for quercetin nickel(II) complex: implications for cancer therapy. **Biomaterials**, China, v. 23, 6 ed., p. 1075-1084, 2010.

TANDON, V.K.; MAURYA, H.K.; MISHRA, N.N.; SHUKLA, P.K. Design, synthesis and biological evaluation of novel nitrogen and sulfur containing hetero-1,4-naphthoquinones as potent antifungal and antibacterial agents. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Índia, v. 44, 8 ed., p. 3130-3137, 2009.

TAPIA, R. A.; CANTUARIAS, L; CUÉLLAR, M.; VILLENA, J. Microwave-assisted reaction of 2,3-dichloronaphthoquinone with aminopyridines. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brasil, v. 20, 5 ed., p. 999-1002, 2009.

TENG, H.; CHOI, Y. H. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of bioactive alkaloid compounds from *rhizoma coptidis* (*Coptis chinensis Franch.*) using response surface methodology. **Food Chemistry**, Coreia do Sul, v. 142, p. 299-305, 2014.



THOMSON, R. H. **Naturally occurring quinones**. 2<sup>a</sup> ed. London, New York Academic Press, 734, 1971.

UNITED STATES PATENT APPLICATION PUBLICATION. COURCHESNE, W.E.; HEJCHMAN, E.; MACIEJEWSKA, D.; KOSSAKOWSKI, J.; OSTROWSKA, K. **Antifungal compounds**. US 2012/0095093, 2008.

VELHO, R. G. **Medidas de condutividade na caracterização de complexos inorgânicos: um levantamento bibliográfico**. 2006. 203 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, 2006.

WANG, L.; MEI, Y.; WANG, F.; LIU, X.; CHEN, Y. A novel and efficient method combining SPE and liquid-liquid extraction for separation of coumarins from *Angelica dahurica*. **Separation and Purification Technology**, China, v. 77, 3 ed., p. 397-401, 2011.

WARRELL, R. P. Jr. Gallium nitrate for the treatment of bone metastases. **Cancer**, v. 80, n. 8, p. 1680-1685, 1997.

WINTER, E. **Influência de compostos carboxílicos e íons metálicos na degradação de neurotransmissores**. 2007. 163 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2007.

WIRTH, S.; ROHBOGNER, C. J.; CIESLAK, M.; KAZMIERCZAK-BARANSKA, J.; DONEVSKI, S.; NAWROT, B.; LORENZ, I. P. Rhodium(III) and iridium(III) complexes with 1,2-naphthoquinone-1-oximate as a bidentate ligand: synthesis, structure, and biological activity. **Journal of Biological Inorganic Chemistry**, Alemanha, v. 15, 3 ed., 429-440, 2010.

ZANI, C. L.; DE OLIVEIRA, A. B.; STARLING, S. M. Síntese de para-furanonaftoquinonas. Uma revisão. **Química Nova**, Brasil, v. 17, n. 1, p. 43-52, 1993.

ZU, T.; ROW, K. H. Preparation of amino-modified active carbon cartridges and their use in the extraction of quercetin from *Oldenlandia diffusa*. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, Coreia do Sul, v. 56, 4 ed., p. 713-720, 2011.

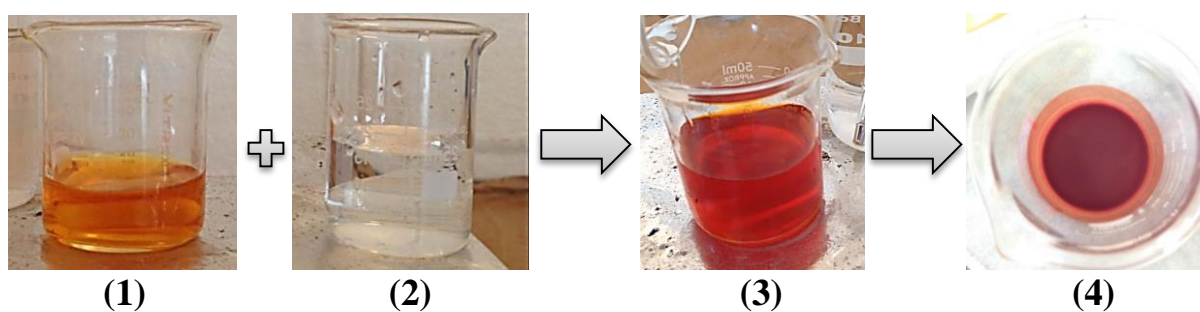
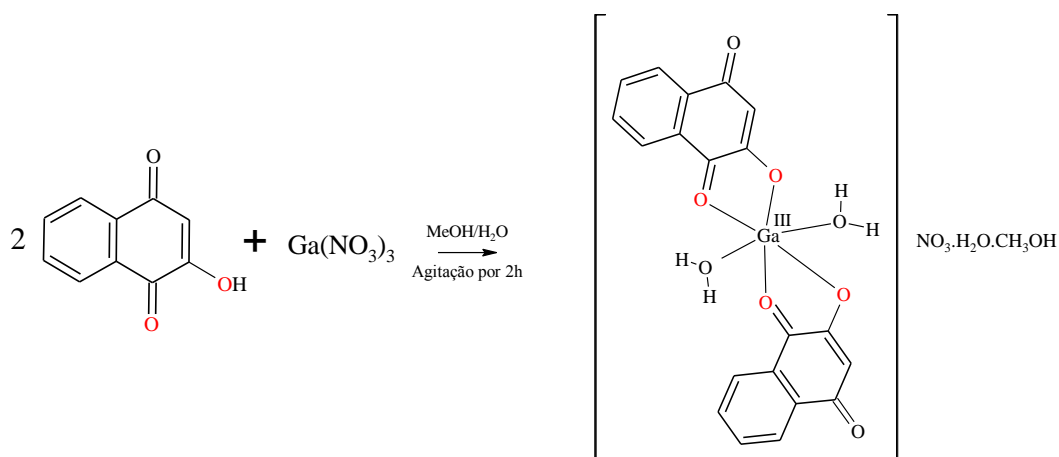




## 8. APÊNDICES

# APÊNCIDE A

## Rota de Síntese do Complexo



- (1) Solvatação do ligante natural em metanol sob agitação;
- (2) Dissolução do sal nitrato de gálio em água;
- (3) Mistura reacional entre o sal do íon metálico e o ligante sob reação por 2 horas;
- (4) Produto final (complexo) após três dias de repouso da mistura (3).



**APÊNCIDE B**  
**Apresentação de Trabalho:**  
**I Reunião da Sociedade Brasileira de**  
**Química (I SBQ MS)**

## Investigação redox de um novo complexo heteroléptico contendo 2-hidroxi-1,4-naftoquinona e íons gálio(III)

Débora F. Brotto<sup>1,2</sup> (PG)\*, Alice Gonçalves<sup>1,2</sup> (PG), Michele M. da Cruz<sup>1,2</sup> (PG), Janaína T. Facco<sup>1,2</sup> (PG), Estefane I. Teixeira<sup>1</sup> (IC), Natali L. Faganello<sup>1</sup> (IC), Amanda C. N. Pinheiro<sup>1</sup> (IC), Antonio R. Fiorucci<sup>2</sup> (PQ), Ademir dos Anjos<sup>1,2</sup> (PQ). E-mail: deh\_s2fb@hotmail.com

<sup>1</sup>GBBTEC. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rua Emilio Mascoli, 275, CEP 79950-000, Naviraí/MS.

<sup>2</sup>PPGRN. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária, CEP 79804-970, Dourados/MS.

Área: QI

Palavras Chave: lausona, CHN, voltametria.

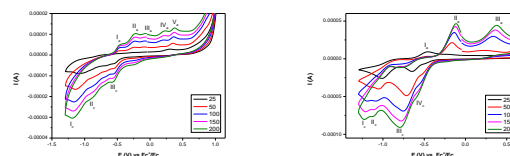
### Introdução

Ligantes naftoquinônicos são conhecidos por assumir variadas formas redox, ao que se deve suas funções biológicas, tornando-se favorável na formação de ligações estáveis com íons metálicos através de sua função ceto-enólica.<sup>1,3</sup> Neste sentido, a avaliação direcionada para o estudo eletroquímico das quinonas coordenadas a íons metálicos tem motivado pesquisas, a fim de melhor averiguar a relação estrutura e potencial redox de seu comportamento *in situ*. Assim, este trabalho propõe a síntese, caracterização (elementar e vibracional) e estudo eletroquímico de um novo complexo de lausona com íons Ga<sup>III</sup>.

### Resultados e Discussão

A síntese do complexo foi realizada em reação estequiométrica 2:1, respectivamente, entre o ligante lausona (L<sub>1</sub>) e o sal nitrato de gálio(III) (MeOH/H<sub>2</sub>O), sob agitação por 2 horas. Após três dias coletou-se um precipitado amorfo vermelho, o qual foi devidamente lavado com metanol gelado, seco e caracterizado por ponto de fusão, IV, análise elementar de CHN e voltametria cíclica. As análises vibracional e de temperatura de fusão mostraram que o ligante coordenou-se via oxigênios carbonílico e fenólico, o que é deduzido pelas observações: i) deslocamentos nas bandas de  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em 1680 e 1641 cm<sup>-1</sup> (L<sub>1</sub>) para menor número de onda em 1677 e 1638 cm<sup>-1</sup> (complexo); ii) deformação  $\delta(\text{C}-\text{O}_{\text{fenol}})$  em 1118 cm<sup>-1</sup> (L<sub>1</sub>), também foram modificadas para 1120 cm<sup>-1</sup> (complexo); iii) aumento da temperatura de fusão do ligante (190°C) para >360 °C no complexo. Nos estudos eletroquímicos do complexo (Figura 2a) detecta-se a distinção nos processos redox do ligante (Figura 2b) *in natura*. Na varredura anódica verifica-se o deslocamento dos valores de potencial para os principais processos da naftoquinona livre, podendo-se atribuir o pico em -0,46 V (I<sub>a</sub>) a formação da espécie quinona radicalar e os sinais em 0,23 (IV<sub>a</sub>) e 0,37 V (V<sub>a</sub>), referentes a segunda etapa de oxidação

do outro grupo quinônico da lausona.<sup>2</sup> No perfil catódico nota-se sutis alterações nos valores de potencial, os quais situaram-se em valores mais positivos. Na região de -0,57 V (III<sub>c</sub>), associada a redução da espécie quinona radicalar para semiquinona, tem-se um par redox semi-reversível (III<sub>c</sub>-I<sub>a</sub>).<sup>1</sup> Nos últimos picos de redução I<sub>c</sub> e II<sub>c</sub> tem-se as atribuições, respectivamente, de redução da semiquinona radicalar para catecol e possíveis reações de formação de ligações de hidrogênio, tautomerização e/ou dimerização.<sup>2</sup>



**Figura 2.** Voltamogramas cíclicos em DMSO do (a) complexo e (b) ligante (Eletrodo de trabalho: C<sub>vitreo</sub>; Eletrólito suporte: TBAPF<sub>6</sub>).

A análise elementar confirma a formação do complexo, concomitantemente com as análises vibracional e de decomposição térmica, apresentando na esfera interna de coordenação duas moléculas de água e duas de lausona, quelada ao íon metálico via funções ceto-enólica, [Ga<sup>III</sup>(L<sub>1</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.CH<sub>3</sub>OH (MM= 564,11 g mol<sup>-1</sup>), com valores calculados: C= 44,71%; H= 3,57%; N= 2,28%; e encontrados: C= 44,39%; H= 3,10%; N= 2,05%.

### Conclusões

As alterações espectrais, de análise elementar, de temperatura de fusão e o comportamento eletroquímico do complexo aferem quanto a formação de um novo composto de coordenação lausonato-Ga<sup>III</sup>, evidenciando a influência do centro metálico nos processos redox.

### Agradecimentos

CAPES, FUNDECT, PGRN/UEMS.



<sup>1</sup> Lanznaster, M.; Bustamante, F. L. S.; Silva, M. M. P.; Alves, W. A.; Pinheiro, C. B.; Resende, J. A. L. C. *Polyhedron*. **2012**, 42, 43-49.

<sup>2</sup> Lima, N. M. F.; Correia, C. S.; Ferraz, P. A. L.; Pinto, A. V.; Pinto, M. C. R. F.; Sant'ana, A. E. G.; Goulart, M. O. F. *J. B. C. Society*. **2002**, 13, 822-829.

<sup>3</sup> Casanova, I.; Sousa-Pedrares, A.; Viqueira, J.; Durán, M. L.; Romero, J.; Sousa, A.; García-Vázquez, J. A. *New. J. Chem.* **2013**, 37, 2303.

# APÊNCIDE C

## Apresentação de Trabalho:

### XXII SBQ Sul - Encontro de Química da Região Sul

# Investigação espectral e termogravimétrica de um novo composto de coordenação a partir de naftoquinona natural

Débora F. Brotto<sup>1,2</sup> (PG)\*, Bento P. C. Júnior<sup>1</sup> (IC), Leining A. Perazolli<sup>3</sup> (PQ), Daniela C. M. Rodrigues<sup>1</sup> (PQ), Ademir dos Anjos<sup>1,2</sup> (PQ). E-mail: [deh\\_s2fb@hotmail.com](mailto:deh_s2fb@hotmail.com)

<sup>1</sup>GBBTEC. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Rua Emílio Mascoli, 275, CEP 79950-000, Naviraí/MS.

<sup>2</sup>PPGRN. Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, Cidade Universitária, CEP 79804-970, Dourados/MS.

<sup>3</sup>IQ. Universidade Estadual Paulista, Rua Prof. Francisco Degni, 55, CEP 14800-060, Araraquara/SP.

Área: QI

Palavras Chave: UV-Vis, DTA, naftoquinona.

## Introdução

A aplicação de moléculas provenientes de fontes naturais em química de coordenação propicia amplitude na síntese de novos complexos metálicos, neste âmbito de pesquisa está a naftoquinona lausona, biologicamente ativa em mecanismos antitumoral, tripanossomicida, antimicrobiano, entre outras.<sup>1,2</sup>

Compostos de gálio são promissores agentes antimicrobianos, antifúngicos e antitumorais na forma de sais.<sup>3</sup> Por estes motivos, este trabalho objetiva estudar, via termogravimetria e absorção no UV-Vis, um novo complexo metálico, produto da interação do ligante quinonoídico e o íon Ga<sup>III</sup>.

## Resultados e Discussão

A síntese do complexo consistiu na reação estequiométrica 2:1 (MeOH/H<sub>2</sub>O) entre o ligante lausona (L<sub>1</sub>) e o sal nitrato de gálio(III), sob agitação por 2 horas. Após três dias, coletou-se um precipitado vermelho, o qual foi devidamente lavado com metanol gelado, seco e caracterizado por análises térmicas (TG/DTA), análise elementar (CHN) e espectroscopia na região do UV-Vis.

Na análise termogravimétrica do complexo (Figura 1 Esq.) observa-se quatro estágios principais de decomposição, todos exotérmicos, verificando-se similaridade no perfil de perda de massa, quando comparado ao ligante livre.<sup>4</sup> O processo inicial é conferido a evaporação de uma molécula de metanol (52-132° C) e uma água (132-240 °C), de solvatação e hidratação, respectivamente, na esfera externa de coordenação. A segunda, terceira e quarta perdas de massa, na faixa de temperatura entre 284-768 °C, são aferidas às moléculas presentes na esfera interna de coordenação. Inicialmente, o processo de decomposição refere-se a quebra de ligação de moléculas de água de coordenação. Nas perdas posteriores estão abordadas as clivagens da estrutura do ligante, gerando os três processos exotérmicos, registrados via DTA. Estes resultados conferem com os obtidos na análise elementar de CHN (Tabela 1).

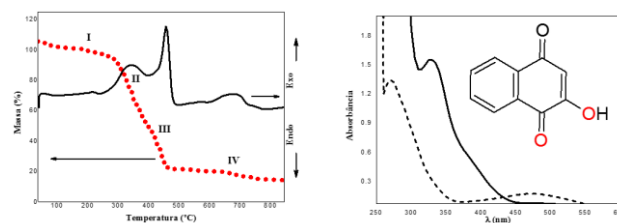
Os estudos de absorção (Figura 1 Dir.) mostraram alterações consistentes, comparando os perfis da quinona e do complexo, principalmente quanto ao surgimento de uma nova banda em 480 nm, referente

**Tabela 1.** Resultados de percentuais obtidos via análise elementar.

<b>[Ga<sup>III</sup>(C<sub>10</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O.CH<sub>3</sub>OH</b> (MM= 564,11 g mol <sup>-1</sup> )			
	%C	%H	%N
Teórico	44,71	3,57	2,28
Experimental	44,39	3,10	2,05

a extensão dos sistemas conjugados, ocasionada pela redistribuição eletrônica entre o ligante e o íon Ga<sup>III</sup> e/ou transferência de carga do tipo LMCT. Estes dados fornecem informações concisas do processo de coordenação, em conjunto com as modificações de absorvidade molar de 32.050 (330 nm) [ligante] para 26.386 (270 nm) e 3.687 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (480 nm) [complexo].

**Figura 1.** (Esq.) Termograma de TG e DTA e (Dir.) Espectro eletrônico comparativo em DMSO entre ligante (—) e complexo (----) a 5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Inserção (Dir.): Estrutura da lausona.



## Conclusões

Os resultados do perfil térmico, análise elementar e estudos de absorção comprovam a formação do novo composto de coordenação, contendo duas moléculas de ligante no sítio quelante.

## Agradecimentos

CAPES, FUNDECT, PGRN/UEMS.

<sup>1</sup> Oramas-Royo, S.; Torrejón, C.; Cuadrado, I. *et al. Bioorg. Med. Chem.*, **2013**, 21, 2472.

<sup>2</sup> Neves, A. P.; Vargas, M. D.; Soto, C. A. T. *et al. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2012**, 94, 153.

<sup>3</sup> Lessa, J. A.; Parrilha, G. L.; Beraldo, H. *Inorg. Chim. Acta.* **2012**, 393, 55.

<sup>4</sup> Kathawate, L.; Shinde, Y.; Yadav, R. *et al. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, 115, 2327-2328.