



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

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



Instituto de Química-Universidade Estadual de Campinas

## INTRODUÇÃO

A perda da atividade do eletrodo durante a oxidação fenólica, bem como de outros compostos orgânicos aromáticos é bem documentada na literatura<sup>1</sup>. O resultado deste bloqueio interfere em processos eletroquímicos envolvendo a oxidação de fenóis tais como tratamento de poluentes, síntese de quinonas e análise eletroquímica<sup>2</sup>. Este trabalho apresenta como proposta o estudo da estrutura dos compostos fenólicos (CFs) e a sua relação com o bloqueio eletroquímico.

## METODOLOGIA

Os CFs analisados foram: catecol, resorcinol, guaiacol, cloroguaiacol, p-aminofenol, o-aminofenol, paracetamol, dopamina, L-dopa e serotonina. A Figura 1 apresenta a metodologia experimental e a Figura 2 apresenta o voltamograma da serotonina e a resposta utilizada.

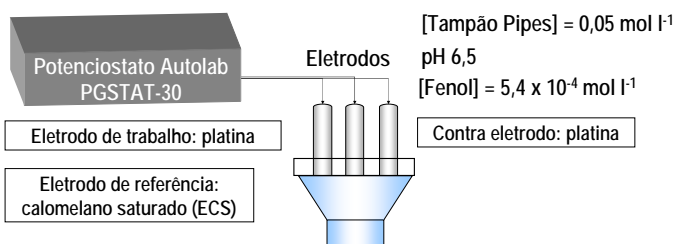


Figura 1. Medidas voltamétricas.

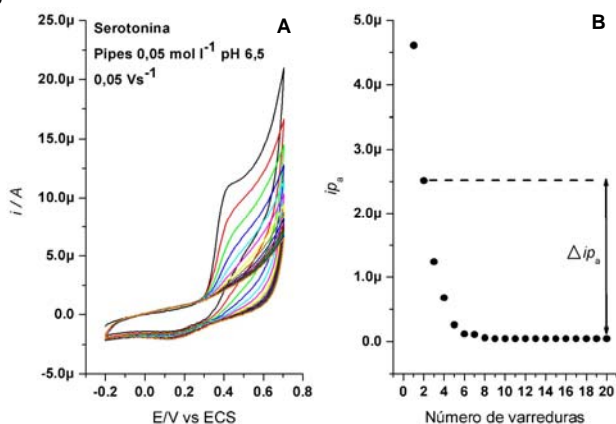


Figura 2. (A) voltamograma da serotonina, (B) resposta utilizada

Foram calculados vários descritores moleculares globais e locais a partir de cálculos ab initio (conjunto de base B3LYP 631-G\*\*). Estes descritores foram empregados com o objetivo de se

encontrar um relação quantitativa entre as propriedades moleculares dos CFs com a diferença entre a altura da segunda corrente de pico anódica em relação à vigésima (Figura 2A). Seis descritores moleculares locais de natureza eletrônica e estérica, foram selecionados.

O método de regressão PLS (Partial Least Squares) foi empregado para a construção do modelo QSPR (Quantitative Structure Property Relationship) com os dados autoescalados e aplicando o método de validação cruzada (leave-one-out).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os descritores selecionados e o modelo PLS (Figura 3), indicam que os efeitos eletrônicos intramoleculares são responsáveis para o bloqueio eletroquímico. Os substituintes no anel benzênico afetam a deslocalização eletrônica e propriedades do grupo OH. Existe a deslocalização eletrônica entre o grupo OH e o anel aromático, que fortalece a estabilidade e diminui a reatividade química necessária para a primeira oxidação eletroquímica de compostos fenólicos. Uma vez oxidados, os radicais formados sofrerão oxidações posteriores e rearranjos intramoleculares e intermoleculares formando oligômeros e polímeros que se depositam no eletrodo.

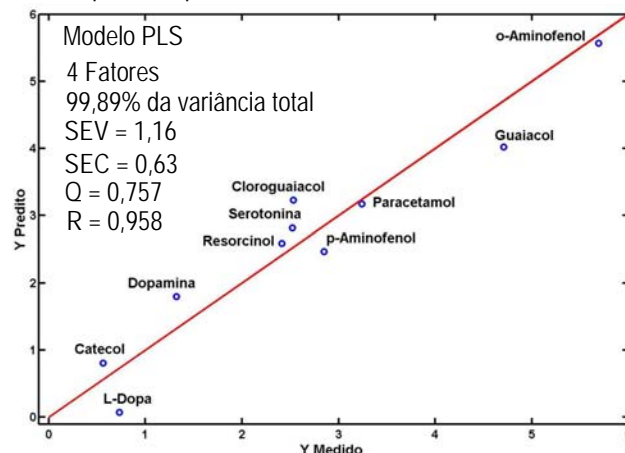


Figura 3. Resposta medidas vs as previstas pelo modelo PLS.



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

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

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