

Síntese, caracterização e aplicação de ésteres oxálicos de curcumina na reação peroxioxalato em meios aquosos e parcialmente aquosos

Henrique Kamantschek Watanabe

Alexander Garreta Gonçalves Costa Pinto

Josef Wilhelm Baader

Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP)

rique.k.w@usp.br

Objetivos

Este projeto de Iniciação Científica teve como objetivo a síntese de diéster oxálico de curcumina, Curc_2Ox , a partir da reação mostrada na **Figura 1**.

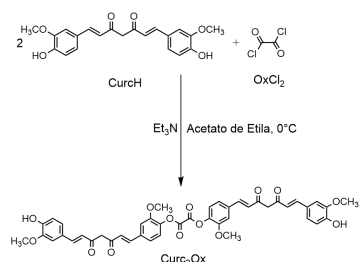


Figura 1: Reação para síntese de Curc_2Ox .¹

Feita a caracterização do produto, ele seria utilizado em ensaios cinéticos da quimiluminescência da reação peroxioxalato, onde um éster oxálico reage com peróxido de hidrogênio, na presença de uma base, formando um intermediário de alta energia (IAE) que interage com um fluoróforo (curcumina), denominado ativador (ACT), pelo mecanismo de “luminescência iniciada quimicamente por transferência de elétrons” (CIEEL, em inglês)². Dessa maneira, esperava-se uma economia atômica do sistema, ao utilizar Curc_2Ox tanto como éster oxálico quanto ativador da reação.

Métodos e Procedimentos

Como teste, uma síntese inicial de oxalato de divanilila (DVO) foi feita, para se obter uma melhor compreensão da síntese dos ésteres oxálicos por parte do aluno. Com o DVO caracterizado, foi feita a síntese de Curc_2Ox . 250 mg (0,68 mmol) de uma mistura de curcuminoides foram pesados em um balão de três bocas. Então, 50 mL de AcOEt foram adicionados e o sistema na **Figura 2** foi montado.



Figura 2: Sistema reacional para síntese de Curc_2Ox .

Ele foi purgado com gás nitrogênio durante 10 min, e 110 μL (0,81 mmols) de Et_3N foram adicionados ao balão. O funil de adição contendo 29 μL (0,34 mmols) de OxCl_2 em 5,0 mL de AcOEt foi aberto de forma que a adição durasse em torno de 15 min. Terminada a

adição, o banho de gelo foi retirado e a agitação no balão continuou a temperatura ambiente. Após uma hora, adicionou-se 50 mL de água deionizada ao balão. O sistema de duas fases foi transferido a um funil de separação e as fases foram separadas. À fração aquosa, foram feitas mais duas extrações com 50 mL de AcOEt. As frações orgânicas coletadas foram lavadas rapidamente com HCl 10 mmol L⁻¹ e em seguida com 100 mL de água. A fase orgânica, em um Erlenmeyer limpo, e foi seca com quantidade suficiente de MgSO₄ anidro, durante um dia sob refrigeração. O sistema foi filtrado e o líquido rotaevaporado. Após seco, o produto bruto foi pesado.

Posteriormente, outra síntese foi efetuada com o mesmo procedimento experimental, mas com 230 µL (2,7 mmol) de OxCl₂ (excesso).

Resultados

Ao observar o rendimento bruto da reação, como indica a **Tabela 1**, espera-se um grande rendimento para a síntese realizada.

Tabela 1: Dados de rendimento obtidos para as sínteses de Curc₂Ox.

Condições sintéticas	Massa de Reagente (mg)	Massa de Produto (mg)	Rendimento bruto (%)
Estequiométrica	249,0	184,3	74
Excesso de OxCl ₂	242,0	200,9	83

Os dados de HPLC-MS mostraram que o produto foi efetivamente sintetizado nas condições estequiométricas (m/z = 789), mas em quantidades baixas, sendo necessário a otimização futura das condições sintéticas. A condição de excesso de OxCl₂ não mostrou picos relativos a Curc₂Ox. Os dados de IV, RMN-1H e RMN-13C obtidos dos produtos das duas sínteses concordam com os dados de HPLC-MS, sendo que se observa somente sinais das curcuminas.

