

## ENCAPSULAMENTO DE REAGENTES DO SISTEMA PEROXIOXALATO EM ESFERAS DE ALGINATO

Marcos Antônio Parreira Filho

Alexander Garreta Gonçalves Costa Pinto

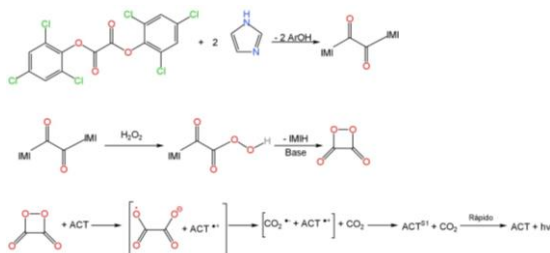
Prof. Dr. Josef Wilhelm Baader

Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQUSP)

ma.antofi@usp.br

### Objetivos

O principal objetivo deste projeto foi efetuar a reação quimiluminescente peroxioxalato (**Esquema 1**)<sup>1,2</sup> com alguns reagentes encapsulados em esferas de alginato. Os efeitos do encapsulamento foram avaliados em relação aos componentes livres. Para os ensaios, a  $\beta$ -carbolina 4-(9H-pirido[3,4-b]indol-1-il)fenol ( **$\beta$ -C**) e o éster oxálico (oxalato de bis(2,4,6-triclorofenila), **TCPO**) foram encapsulados em esferas de alginato (**Alg**).



**Esquema 1:** Etapas da reação peroxioxalato, catalisada por imidazol (IMI), liberando  $ArOH$  (2,4,6-triclorofenol), até a formação do intermediário de alta energia (IAE) 1,2-dioxetanodiona e sua interação com um ACT, levando este ao estado excitado singlete e emitindo luz ao decair.<sup>3</sup>

### Métodos e Procedimentos

**Encapsulamento de reagentes solúveis em água nas esferas de alginato (tipo a)**

Solubilizou-se **Alg** e  **$\beta$ -C** em água destilada. A solução foi gotejada em solução aquosa de  $CaCl_2$ , na qual as esferas foram formadas instantaneamente. Estas foram filtradas, lavadas com água destilada, secas com aquecimento a  $100^\circ C$  em pressão reduzida (30 mmHg) e maceradas, utilizando-se almofariz e pistilo.

### Encapsulamento de reagentes não solúveis em água nas esferas de alginato (tipo b)

Em dois béqueres, solubilizou-se **TCPO** em diclorometano (**DCM**) e **Alg** +  **$\beta$ -C** em água destilada, deixando sob agitação por 24 h. As duas soluções foram misturadas lentamente, mantendo agitação por 48 h. A mistura foi gotejada em  $CaCl_{2(aq)}$  sob agitação. O procedimento de separação foi o mesmo das esferas do **tipo a**.

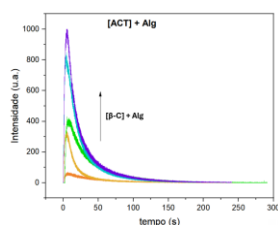
### Ensaio de quimiluminescência das esferas contendo $\beta$ -carbolina

Foram realizados experimentos com as esferas contendo somente  $\beta$ -C encapsulado e com esferas com  $\beta$ -C e TCPO encapsulados. Em cubeta de quartzo de caminho óptico 1 cm, foi adicionado DME, 20 mg de esferas em pó, solução de  $H_2O_2$  e imidazol a fim de obter, na cubeta, as concentrações finais 10 mmol e 2 mmol, respectivamente. Já no caso das esferas tipo (a), solução de TCPO foi adicionada ao final, visando atingir concentração de 0,1 mmol.

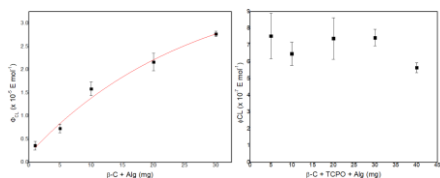
## Resultados

As curvas cinéticas de intensidade de emissão obtida consistem em um rápido incremento da intensidade, seguido por um decaimento mais lento, que é acompanhado por cinco tempos de meia-vida (**Figura 1**).

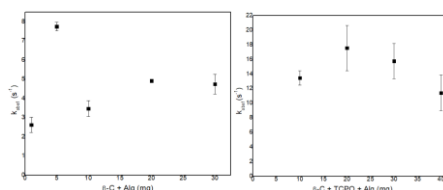
**Figura 1:** Perfis cinéticos de emissão contendo esferas com  $\beta$ -C encapsulado nas quantidades 1, 5, 10, 20 e 30 mg, TCPO (0,1 mmol),  $H_2O_2$  (10 mmol) e imidazol (2 mmol).



As curvas cinéticas, obtidos para ambos os tipos de esferas, foram tratadas com uma equação monoexponencial, obtendo-se as constantes de velocidade de decaimento da intensidade de emissão ( $k_{obs1}$ ) e, da integral abaixo das curvas cinéticas, os rendimentos quânticos de quimiluminescência ( $\Phi_{CL}$ ). O  $\Phi_{CL}$  da reação mostra aumento com a quantidade das esferas para as esferas tipo a (**Figura 2**, esquerda), compatível com uma interação bimolecular entre o intermediário de alta energia (IAE) e a  $\beta$ -C (**Esquema 1**). Para as esferas do tipo b, não há mudança significativa do  $\Phi_{CL}$  com a quantidade de esferas (**Figura 2**, direita), indicando que o IAE interage na mesma esfera com a  $\beta$ -C na qual está formada.



**Figura 2:** Variação do rendimento quântico de CL ( $\Phi_{CL}$ ) em mol de fótons emitidos por mol de reagente consumido, em função da quantidade de esferas do tipo a [ $\beta$ -C + Alg] (esquerda) e tipo b [ $\beta$ -C + TCPO + Alg] (direita).



**Figura 3:** Dependência da constante de velocidade ( $k_{obs1}$ ) com a quantidade de esferas tipo a [ $\beta$ -C + Alg] (esquerda) e tipo b [ $\beta$ -C + TCPO + Alg] (direita).

As constantes de velocidade ( $k_{obs1}$ ) mostram um leve aumento para esferas do tipo a, com um grande desvio do valor para 5 mg de esferas (**Figura 3**, esquerda). Para as esferas do tipo b obtém-se variação significativa, mas não sistemática, do  $k_{obs1}$  (**Figura 3**, direita). A baixa variação de  $k_{obs1}$  com a [ $\beta$ -C] é explicada pelo fato de que a interação entre o IAE e o  $\beta$ -C ocorrerem em um passo não limitante para a velocidade da reação (**Esquema 1**).

## Conclusões

Os dados cinéticos de emissão de CL obtidos para o sistema peroxioxalato com reagentes encapsulados em esferas de alginato mostram que esta reação pode se efetuado nestes meios usando-se como ativadores derivados de  $\beta$ -carbolina

**Os autores declaram não haver conflito de interesses.**

## Agradecimentos

Agradecimentos a CNPq por financiar tal projeto com bolsa PIBIC e à Fapesp (2023/06417-2) pelo apoio financeiro ao laboratório.

## Referências

- <sup>1</sup> Bartoloni, F.H., Ciscato, L.F.M.L., Peixoto, M.M.D.M., Santos, A.P.F.D., Santos, C.D.S., Oliveira, S.D., Augusto, F.A., Pagano, A.P.E., Baader, W.J., Bastos, E.L. "Luz: um raro produto de reação." *Quim. Nova* **34** (2011): 544-554.
- <sup>2</sup> Stevani, C.V., Lima, D.F., Toscano, V.G., Baader, W.J. "Kinetic studies on the peroxyoxalate chemiluminescent reaction: imidazole as a nucleophilic catalyst." *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **5** (1996): 989-995.
- <sup>3</sup> Stevani, C. V., Silva, S. M., & Baader, W. J. (2000). Studies on the mechanism of the excitation step in peroxyoxalate chemiluminescence. *Europ. J. Org. Chem.*, 2000 (24), 4037-4046.