

Evidências da reação de esterificação em estado sólido entre a beta-ciclodextrina hidroxipropilada e D/L-triptofano.

Luiz Fernando Brum Malta (PG), Marta Eloisa Medeiros* (PQ), Octavio Augusto Ceva Antunes (PQ)
martam@iq.ufrj.br.

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFRJ.

Palavras Chave: ciclodextrina, triptofano, análise térmica, espectroscopia no infravermelho

Introdução

O estudo de compostos do tipo “hospedeiro – convidado” com ciclodextrinas compreende o uso de análise térmica para comprovar a formação dos adutos. A diminuição/desaparecimento do pico de fusão/decomposição do “convidado”¹ e a modificação da hidratação da ciclodextrina² comprovam o processo de encapsulamento. Entretanto, evidências de reação química em estado sólido entre ciclodextrinas e moléculas “convidadas” são poucas. O presente trabalho propõe o estudo de complexos de 2-hidroxipropil-beta-ciclodextrina (HPbetaCD) com D ou L-Triptofano (Trp) por análise termo-gravimétrica (ATG) e calorimetria diferencial exploratória (CDE). O resíduo do processo de aquecimento foi estudado por espectroscopia no infravermelho (EIV) de forma a melhor identificar as modificações ocorridas.

Resultados e Discussão

Foram adquiridas curvas de ATG para HPbetaCD pura e para os seus adutos com D- e L-Trp, estes obtidos a partir da liofilização de misturas equimolares em solução aquosa. Entre 20° e 300° verifica-se apenas um evento térmico para a ciclodextrina enquanto os complexos apresentam duas perdas de massa. A Tabela 1 relaciona as faixas de temperatura e perda de massa para cada evento. A faixa de 20° a 100°C corresponde à liberação de água. Verifica-se que há variações, que sinalizam para o aumento ou diminuição da hidratação em relação a HPbetaCD quando o complexo é composto por L- ou D-Trp, respectivamente. Este resultado pode indicar que diferentes interações ciclodextrina-triptofano levam a diferentes graus de hidratação dos complexos. O segundo evento só ocorre nas curvas de ATG dos complexos e se estende entre 200° e 260°C. O processo a que se refere não é conhecido. Desta forma, foram adquiridas curvas de CDE do DL-triptofano, puro e em uma mistura contendo 25 mol% de HPbetaCD obtida a partir da evaporação do solvente aquoso, de modo a identificar o fenômeno relacionado ao segundo evento térmico. Verificou-se que o DL-Trp funde e se decompõe a 290°C. Entretanto na presença de HPbetaCD uma sequência de pequenos picos endotérmicos entre 200° e 260°C é encontrada. Os espectros de EIV da

mistura antes e após o aquecimento encontram-se na Figura 1 e mostram que após o aquecimento a banda de estiramento assimétrico de CO_2^- (1594 cm^{-1}) do triptofano desaparece com o surgimento de um sinal em 1736 cm^{-1} , provavelmente relativo ao modo de estiramento de carbonila de éster. Conclui-se que a reação entre as hidroxilas da HPbetaCD e o carboxilato do triptofano leva a esterificação deste último, acompanhado de perda de água.

Tabela 1. Dados obtidos a partir das curvas de ATG

	1º evento		2º evento	
	ΔT (°C)	%massa (no. H ₂ O)	ΔT (°C)	%massa
HPbetaCD-D	20-89	2,5 (2,4)	197-261	2,3
HPbetaCD-L	20-99	4,9 (4,7)	196-264	2,3
HPbetaCD	20-100	4,3 (3,6)	—	—

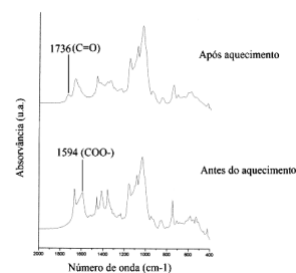


Figura 1. EIVs da mistura 25:75 mol% HPbetaCD:DLTrp antes e após o aquecimento.

Conclusões

Há evidências que a perda de massa entre 200°-260°C relaciona-se a reação de esterificação entre HPbetaCD e DL-Trp.

Agradecimentos

LADEQ-EQ-UFRJ, IMA-UFRJ, CAPES, CNPq

¹ Vandelli, M. A.; Salvioli, G.; Panini, R.; Malmusi, L.; Forni, F.; *Int. J. Pharm.* **1995**, *118*, 77.

² Song, L.X.; Teng, C.F.; Yang, Y. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2006**, *54*, 221-232.