

Síntese e caracterização de olefinas solúveis em meio aquoso para ensaios bioanalíticos quimiluminescentes.

Felipe T. G. Maragni (IC)*, Luiz F. M. L. Ciscato (PQ), Wilhelm J. Baader (PQ)

E-mail: felipe.maragni@usp.br

Instituto de Química - Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Bloco 12 S, São Paulo, SP

Palavras Chave: Fotoquímica, 1,2-dioxetano, quimiluminescência, ensaios bioanalíticos, oxigênio singlete.

Introdução

A quimiluminescência têm se mostrado de grande importância para a detecção quali- e quantitativa de espécies reativas de oxigênio em sistemas biológicos. O oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), uma destas espécies altamente reativas, pode ser detectado através de sua reação de cicloadição [2+2] com olefinas ricas em elétrons, levando a formação de um derivado de 1,2-dioxetano cuja clivagem resulta em emissão de quimiluminescência.¹

1,2-Dioxetanos substituídos com um grupo *N*-metilacridano são exemplos de derivados que podem ser obtidos pela fotooxigenação das olefinas correspondentes. A decomposição unimolecular destes peróxidos leva à formação eficiente de estados excitados singlete e emissão de quimiluminescência com alto rendimento quântico ($\Phi_{\text{CL}} \sim 0,15$), envolvendo a versão intramolecular do mecanismo "Chemically Initiated Electron Exchange Luminescence" (CIEEL),² no qual ocorre uma transferência de elétron do átomo de nitrogênio para o anel peroxídico, iniciando sua clivagem (Figura 1)^{1,2}.

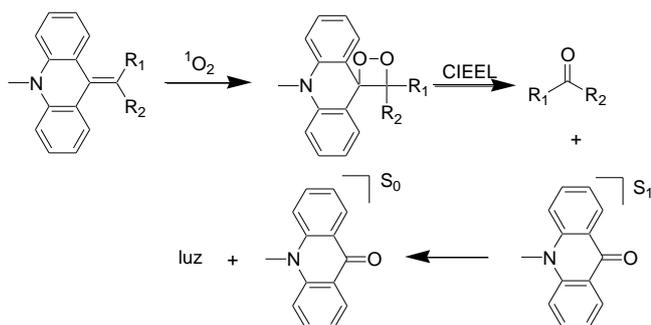


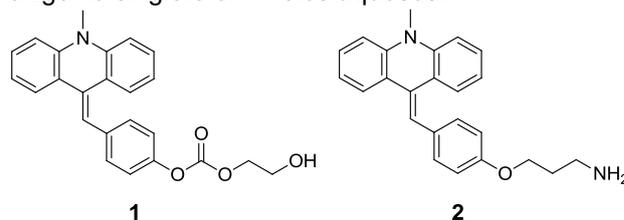
Figura 1. Formação do 1,2-dioxetano com oxigênio singlete e sua decomposição térmica com emissão de quimiluminescência.

Resultados e Discussão

Com o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de sondas específicas para a sensível detecção de oxigênio singlete em meios biológicos *in vivo* e *in vitro*, foi iniciada a síntese de olefinas contendo o grupo *N*-metilacridano e restos polares para aumentar sua solubilidade em água.

Para o início deste estudo escolheu-se as olefinas **1** e **2**, que possuem o grupo funcional carbonato ou éter com espaçadores e grupos hidroxila e amina como restos polares.

Nesta comunicação será discutida a síntese e a caracterização por métodos espectroscópicos destas olefinas. Dados iniciais mostraram a reatividade destas com oxigênio singlete, indicando a utilidade destes derivados como sondas para oxigênio singlete em meios aquosos.



Conclusões

Efetuuou-se a síntese de olefinas contendo o grupo *N*-metilacridano e uma cauda polar para uma possível aplicação em ensaios bioanalíticos para a determinação de oxigênio singlete em sistemas *in vivo*, através da formação do respectivo 1,2-dioxetano, cuja decomposição deve levar à formação eficiente de estados electronicamente excitados singlete da acridona, resultando em emissão de fluorescência deste composto carbonílico. Desta maneira será possível a detecção e quantificação de $^1\text{O}_2$ formado em sistemas biológicos, devida à solubilidade das olefinas em água.

Agradecimentos

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro, especificamente uma Bolsa de Iniciação Científica para FTMG. À Capes pelo apoio financeiro e uma Bolsa PRODOC para LFMLC.

¹ Ciscato, L.F.M.L.; Weiss, D.; Beckert, R.; Bastos, E.L.; Bartoloni, F.H.; Baader, W. *J. New J. Chem.* **2011**, *35*, 773.

² Ciscato, L.F.M.L.; Bartoloni, F. H.; Weiss, D.; Beckert, R.; Baader, W. *J. J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6574.