

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÕES DE NANOCÁPSULAS FORMADAS POR COPOLÍMEROS DE METILMETACRILATO E CICLOPALADADOS FLUORESCENTES COMO SENSORES ÓPTICOS

Rita de Cássia Santos da Costa¹; Antonio Carlos Fávero Caires²

Estudante do Curso de Química; e-mail: cassia_quimicaumc@yahoo.com.br¹

Professor da Universidade de Mogi das Cruzes; e-mail: caires@umc.br²

Área do Conhecimento: Complexos Organometálicos

Palavras-chave: Sensores; Fluorescência; Paladaciclo; Heterociclos; Benzazólicos

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de sensores moleculares novos que podem reconhecer seletivamente e sinalizar a presença de moléculas ou elementos químicos têm sido impulsionados devido ao seu alto potencial em aplicações médicas, biológicas e ambientais [1-2]. A alta seletividade e facilidade de operação são duas características primordiais na fabricação de um sensor. Técnicas de fluorescência podem facilmente fornecer tais características, além de permitir o monitoramento de importantes analitos [2]. Entretanto, evitar-se o consumo de tempo em sínteses altamente complexas, adaptar o custo-benefício do sensor e a construção de um sensor óptico capaz de analisar multi-analitos constituem-se em grande desafio tecnológico [3,4] utilizando-se estratégias da química orgânica, inorgânica, fotoquímica e química supramolecular. Este trabalho visou a aplicação de um novo ciclopaladado fluorescente imobilizado em uma matriz polimérica de metacrilato de metila de forma ordenada como sensor óptico para a determinação de íons cobre em etanol. Assim, neste estudamos a reatividade química do paladaciclo gerado por reação do dímero $[Pd(C^2,N-dmba)(N_3)]_2$ com o heterociclo benzazólico (2-[4'-(N-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazol) possuidor de propriedades fotofísicas de ESIPT (Transferência Protônica Intramolecular no Estado Excitado) [5]. Dessa forma, o novo composto paladaciclo fluorescente $[Pd_2(C^2,N-dmba)_2(\mu-N_3)(\mu-VHFB)]$, onde VHFB representa o ligante fluorescente, foi isolado e estudado.

OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo a síntese, a caracterização e o emprego do paladaciclo fluorescente $[Pd_2(C^2,N-dmba)_2(\mu-N_3)(\mu-VHFB)]$, gerado por reação do dímero $[Pd(C^2,N-dmba)(N_3)]_2$ com o 2-[4'-(N-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazol e seu estudo como sensor óptico para detecção do cobre em etanol.

METODOLOGIA

Síntese dos complexos de paládio de partida.

Em atmosfera inerte reagiu-se estequiometricamente dimetilbenzilamina (dmba) com Li_2PdCl_4 , obtido por dissolução de $PdCl_2$ em metanol na presença de quantidades estequiométricas de $LiCl$, isolando-se o dímero $[Pd(C^2N-dmba)Cl]_2$. Posteriormente, por substituição metatética do íon cloreto por azida, obteve-se o dímero análogo $[Pd(C^2N-dmba)N_3]_2$.

Síntese dos ligantes fluorescentes.

A síntese do precursor benzazolico foi realizada por uma reação de condensação na razão molar de 1:1 entre ácido 4-aminosalicílico e 2-aminotiofenol e 20ml de ácido polifosfórico a 180°C . Após o tempo de reação a mistura foi resfriada e homogeneizada. O sólido resultante foi filtrado em um funil e neutralizado com uma solução de NaHCO₃ 10%, logo após foi seco à temperatura ambiente e purificado por cromatografia em coluna utilizando diclorometano como eluente. Para a síntese do 2-[4'-(N-vinileno)-2'-hidroxifenil]benzazol o benzazol foi funcionalizado por reação com alceno eletrofílico. Dessa forma realizou-se uma reação estequiométrica entre 12,4 mmol do benzazol com uma quantidade estequiométrica do alceno.

Síntese do paladacilo fluorescente.

Em atmosfera inerte reagiu-se em proporções estequiométricas molares 1:1 o dímero [Pd(C²,N-dmba)N₃]₂ e o ligante 2-(4'-N-vinileno-2'-hidroxifenil)benzazol, utilizando-se refluxo em metanol por 24h. O composto paladacilo fluorescente [Pd₂(C²,N-dmba)₂(μ-N₃) (μ-VHFB)] foi isolado por filtração e seco em um dessecador em temperatura ambiente.

Síntese do copolímero do ciclopaladado fluorescente.

O copolímero fluorescente foi sintetizado a partir da reação do monômero de metil metacrilato com o complexo fluorescente em refluxo com clorofórmio utilizando-se AIBN para iniciar a reação. Nas sínteses do copolímero variou-se as quantidades do complexo paladacilo na razão de 0,01 a 1,0% da massa do polímero.

Caracterização do Complexo fluorescente.

O ciclopaladado fluorescente foi caracterizado por técnicas espectroscópicas de FTIR, análise elementar (C, H, N) e ressonância magnética. **IV (cm⁻¹ KBr):** 2053 (ν N₃)/**Análise Elementar C,H,N(%)(calc.%; encontrado.%):** C (50.1; 47.0); H (4.3;3.9); N (12,6;10.0) / **RMN ¹H (δ,ppm, CDCl₃):**12,8 (s-br,Ar-OH); 10.6 (d.d., NH-Pd); 6,2-8.1 (m, Aromatic protons); 4,6(d,2H,-CH₂; dmba); 4,3 (m,2H, CH₂ – Esther); 3,9 (d,4H,-CH₂,dmba), 3,5(d,2H,-CH₂,dmba); 3,0 (s,3H,-CH₃,dmba); 2,7 (d,6H,-CH₃,dmba); 2.6(s,3H,-CH₃,dmba); 1.6(s, 3H,-CH₃-C=); 1.4 (m,3H,-CH₃, Esther)/**Ponto de fusão:** 25°C sólido amarelo, 180°C marrom e 192°C preto/**Fórmula Molecular:** C₄₁H₄₆N₈SO₃Pd₂/**Massa Molecular:** 943, 678 g/mol.

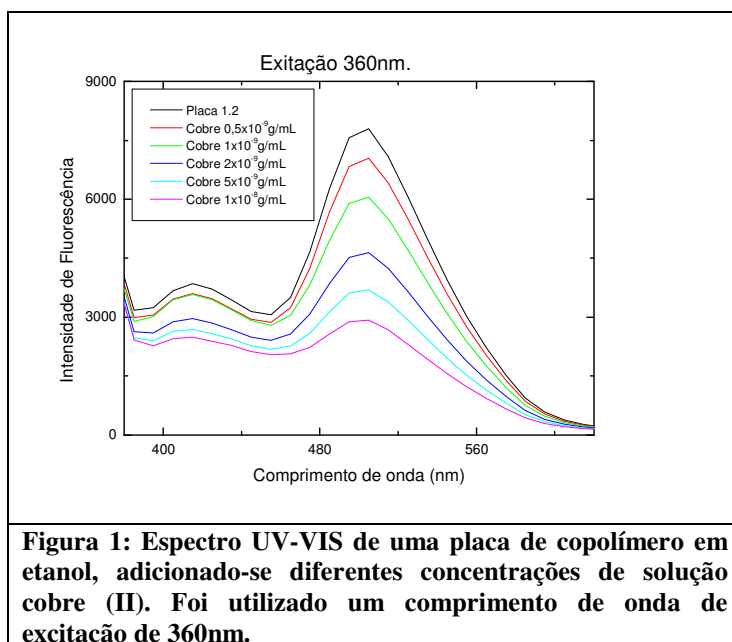
Para as análises de espectrofluorimetria utilizou-se o copolímero na forma de uma placa rígida de acrílico com um fino filme de copolímero fluorescente sobre a mesma que foi utilizada na diagonal da cubeta do espectrofluorímetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo ciclopaladado fluorescente sintetizado foi ensaiado de várias formas por espectrofluorimetria para a verificação da melhor maneira de utilização do mesmo como sensor óptico de quantificação de cobre (II) em etanol. Foi empregado como critério de seleção, o grau de ordenação do complexo de paládio nos materiais, sendo que quanto mais ordenado maior a precisão nas medidas de intensidade da fluorescência, da praticidade de manuseio do composto no sensor, permitindo-nos estudar as condições analíticas ideais bem como os materiais mais adequados.

O copolímero de MMA com o complexo de paládio na forma de uma placa rígida mostrou ser a forma mais prática de manuseio, e de maior simplicidade na construção

de um sensor óptico, como pode ser observado no espectro da Figura 1, no qual se visualiza a sensibilidade do composto ciclopaladado ao cobre (II) em etanol.



No espectro da Figura 1, que apresenta a fluorescência da placa de copolímero em etanol anidro, com a adição concentrações distintas de solução cobre (II), observa-se que o copolímero mostra-se sensível ao cobre, apresentando bandas de emissão em 505nm para a excitação em 360nm. A diminuição da fluorescência com a adição do cobre ocorreu de forma linear. O espectro obtido possibilitou a construção de uma curva analítica. Obteve-se então a equação da reta, que com auxílio de programas computacionais tornará possível a construção do sensor óptico. O composto fluorescente detectou uma ampla faixa de concentração de cobre, no nível de ppm, sendo que a faixa de detecção está diretamente ligada à concentração do ciclopaladado fluorescente encontrado na placa de copolímero. Dependendo da necessidade do uso do sensor óptico pode-se utilizar uma placa de copolímero de concentração específica do complexo fluorescente.

CONCLUSÕES

A utilização do complexo fluorescente para um sensor óptico mostrou-se viável, sendo que este composto demonstrou ser sensível ao íon cobre em soluções de etanol em concentrações muito baixas. O complexo fluorescente na forma de uma placa rígida evidenciou ser a forma de utilização do material de maior precisão nas medidas de intensidade da fluorescência. O aprimoramento da técnica utilizada e da placa fluorescente mostra-se ainda necessária para se alcançar à produção de um sensor de rápida resposta e praticidade de uso.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

M. Schmittel and H.W. Lin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, 46, 893.

Maximiliano Segala, Nei Sebastião Domingues Jr., Paolo Roberto Livotto and Valter Stefani * *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1999, 1123–1127 1123.

Rodrigues,E.G.;Silva,L.; Fausto,D.M.; Hayashi,M.S.; Dreher,S.D.; Santos,E.L.;
Pesquero,J.B.;Travassos,L.R.;Caires, A.C.F. *Int.J.Cancer*, **2003**, *107*,498.

Barbosa , C.M.V.; Oliveira, C.R.; Nascimento,F.D.; Smith, M.C.M.; Fausto,D.; Soufen,
M.A.; Sena, E.; Araújo,R.C. ; Tersariol, I.L.S.; Bincoletto,C.; Caires,A.C.F. **European
Journal of Pharmacology**, 542, 2006, p. 37 – 47.

Le-Le Li, Hao Sun, Cheng-Jie Fang, Jun Xu, Jing-Yi Jin and Chun-Hua Yan*, *J. Mat.
Chem*, 2007, 17, 4492-4498.