

SÍNTESE DE ROTAXANOS FLUORESCENTES CONTENDO IMIDAS AROMÁTICAS E CICLODEXTRINAS

Barbara Perez Gonçalves Silva¹; Sergio Brochzstain²

Estudante do Curso de Química; e-mail: barbara_pe@hotmail.com¹

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

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e Tecnológicas

Palavras-chaves: Imidas Aromáticas; Ciclodextrinas; Rotaxanos

INTRODUÇÃO

As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos constituídos por unidades D-glicopiranosil ligadas uma à outra por ligações α -1 β 4,¹ dando origem a estruturas com formato de cone truncado. As ciclodextrinas mais conhecidas são o α -CD, o β -CD, e o γ -CD, contendo seis, sete ou oito unidades de glicose, respectivamente. As CD possuem uma cavidade interna relativamente hidrofóbica, e por isto formam complexos do tipo hóspede-hospedeiro (também chamados de complexos de inclusão) com uma grande variedade de moléculas orgânicas em meio aquoso, aumentando a solubilidade destas moléculas em água. Devido a esta propriedade, as CD têm sido utilizadas extensivamente como veículos carregadores de drogas. Nos últimos anos, as CD passaram a ser exploradas como constituintes em sistemas supramoleculares, como catenanos, rotaxanos e polirotaxanos, as quais são supramoléculas onde duas ou mais moléculas são mantidas juntas por forças mecânicas, ao invés de ligações químicas. Primeiramente, é formado um complexo de inclusão entre uma molécula linear e uma molécula macrocíclica (por exemplo, uma CD). Se a molécula linear tiver uma cadeia longa, as extremidades desta serão projetadas para fora da cavidade da molécula hospedeira, formando assim um chamado pseudo-rotaxano. Este pode ser estabilizado através da formação de ligações covalentes entre grupos funcionais nas extremidades da molécula linear e moléculas volumosas (que devem ser grandes o suficiente para não passarem através da cavidade da molécula macrocíclica). Forma-se assim um rotaxano estável, onde as moléculas volumosas nas extremidades agem como "rolhas", impedindo o desmanche do sistema.^{2,3} Os rotaxanos tem grande potencial de aplicação na área de novos materiais e nanotecnologia, como carregadores de drogas, interruptores moleculares e biosensores, entre outras aplicações.²⁻⁴

OBJETIVOS

O primeiro objetivo deste projeto é a caracterização de complexos de inclusão entre as imidas MONOANI e BISANI e ciclodextrinas diversas. Sendo investigadas, entre outras coisas, a estequiometria dos complexos, as constantes de equilíbrio para a complexação e as estruturas dos complexos, tentando determinar qual a parte da molécula que está incluída na cavidade das CD. Estes estudos são necessários para que se possa posteriormente otimizar a síntese de rotaxanos. O segundo objetivo do projeto é a síntese e caracterização de um rotaxano fluorescente, contendo uma ciclodextrina como molécula macrocíclica e imidas aromáticas fluorescentes como moléculas rolhas.

METODOLOGIA

A caracterização foi realizada por espectroscopia de fluorescência. Foram realizados experimentos com solventes de diferentes polaridades para a determinação do rendimento quântico de fluorescência. Para os complexos de inclusão e determinação das constantes de equilíbrio, os experimentos foram realizados através da adição de concentrações crescentes de ciclodextrinas diversas. Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando voltametria cíclica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imidas MONOANI e BISANI apresentam comportamento similar em diferentes solventes, com exceção à água. Todas as ciclodextrinas mostraram-se eficientes na formação de complexos com as duas imidas.

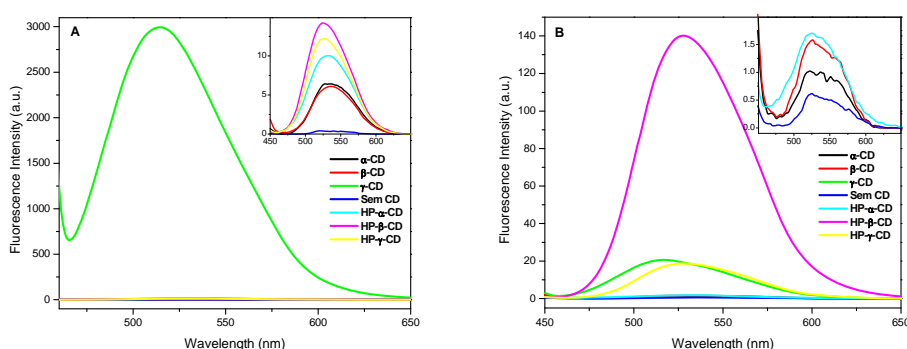


Figura 1. Espectros de emissão das ANI na presença das diversas ciclodextrinas (soluções aquosas tamponadas) ($\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$). (A) MONOANI ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$); (B) BISANI ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$).

Os resultados obtidos mostram que para a imida MONOANI a ciclodextrina que foi mais eficiente para a formação de complexos de inclusão foi a α -CD indicando que os grupos cromofóricos da imida MONOANI estão completamente dentro da cavidade da CD, já que houve um grande aumento da intensidade e um deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão para o azul em relação ao da água (Figura 1A). Para as ciclodextrinas derivadas da HP- α -CD, os resultados indicam que aparentemente os cromóforos não estão completamente incluídos nas cavidades das CD's com uma porção da molécula exposta ao meio aquoso, pois não houve um aumento significativo da intensidade em relação ao da água (Figura 1). Para a α -CD e para a β -CD, não há evidências na formação de complexos de inclusão, pois os espectros de emissão não mostram mudanças significativas em relação aos espectros em água (Insero figura 1A). Para a imida BISANI, as CD's que aparentemente formaram complexos são a HP- α -CD, a HP- β -CD e a β -CD, sendo que a HP- α -CD mostrou-se mais eficiente na formação de complexos de inclusão pelo grande aumento da intensidade em relação ao da água (280 vezes maior). Para a determinação das constantes de equilíbrio, é utilizada uma variação da Equação de *Benesi-Hildebrand*, e esse valor é encontrado com a razão intercepto: inclinação. Quando o tratamento com as equações de *Benesi-Hildebrand*, também conhecido como duplo-recíproco, é realizado e fica evidente que não é linear, isso indica que o sistema não é simplesmente 1:1. Para as duas imidas MONOANI e BISANI, os complexos que mostram ter estequiometria 1:1 são com a HP- α -CD e HP- β -CD, já que com o tratamento dos dados o duplo-

recíproco ficou linear. Para as outras CD's, o comportamento não foi o mesmo, indicando que para as mesmas, a estequiometria é diferente de 1:1.

CONCLUSÕES

A intensidade da imida BISANI é menor que a da imida MONOANI. Sugere-se que em água, a imida BISANI tenha se dobrado e ocorrido uma supressão intramolecular. Para os complexos de inclusão é possível notar que as ciclodextrinas derivadas da HP- β -CD mostraram-se mais eficientes na formação de complexos com as imidas, por possuírem grupo 2-hidroxipropil que é flexível e pode “abraçar” moléculas maiores. Os resultados eletroquímicos mostram que a imida BISANI tem um par redox a mais que o MONOANI, sugerindo então que a reação redox seja realizada em duas etapas, concordando com os dados da fluorescência.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Campos I. B.; Brochsztain S. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.* **2002**, 44: 207-211.

Connors Kenneth A. *Binding Constants - The measurement of Molecular Complex Stability.* **1987**, Capítulo 4, página 161.

Hoshino M; Imamura M.; Ikehara K.; Hama Y. *Journal of Physical Chemistry* **1981**, 85, 1820-1823.

Saha S.; Samanta A. *Journal of Physical Chemistry A.* **2002**, 106, 4763-4771.

Tian He; Qu Da-Hui; Wang Qiao-Chun; Ma Xiang. *Journal Chem. Eur.* **2005**, 11, 5929-5937.