

Modelagem Molecular Visando a Síntese de um Polímero de Impressão Molecular para Fenitrotiona

Leonardo A. Barros¹ (PG)*, Leandro A. Pereira¹ (PG), Rogério Custódio² (PQ), Susanne Rath¹ (PQ)

¹ Grupo de Toxicologia de Alimentos e Fármacos, DQA, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, SP, Brasil

² Departamento de Físico Química, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, SP, Brasil

Email: lbarros@iqm.unicamp.br.

Palavras Chave: MIP, Modelagem Molecular, Energia Livre de Gibbs, Reconhecimento Molecular, Fenitrotiona.

Introdução

A impressão molecular é uma tecnologia capaz de produzir polímeros dotados de sítios específicos de reconhecimento, estereoquimicamente moldados a partir de uma molécula molde. Em um processo de impressão molecular, a formação de um complexo entre o molde e os monômeros funcionais (MF) na presença de um solvente porogênico é o primeiro passo e o mais determinante em relação à seletividade no reconhecimento molecular do mesmo. Por meio de estudos de modelagem molecular é possível calcular a força da interação monômeros funcionais-molde e, assim, prever qual MF será mais apropriado para complexar-se com o molde. O objetivo deste trabalho foi selecionar o melhor monômero para a síntese de um polímero de impressão molecular (MIP) para o agrotóxico fenitrotiona (FNT) utilizando cálculos quânticos e avaliar a influência do solvente porogênico no reconhecimento molecular da FNT.

Resultados e Discussão

Os cálculos quânticos foram realizados usando o programa Gaussian 03. As energias eletrônicas de ligação foram calculadas através do método DFT (*Density Functional Theory*) com o funcional B3LYP e a base 6-31G*. Os MF's avaliados foram: ácido metacrílico (MAA), acrilamida, ácido p-vinilbenzóico (ácido p-VB) e alilamina. As energias de ligação da molécula molde-monômero funcional foram estimadas através energia livre de Gibbs (G) (Equação 1).

$$\Delta G = G_{\text{complexo}} - [G_{\text{molde}} + G_{\text{monômero}}] \quad (\text{Eq. 1})$$

A Tabela 1 apresenta os valores de ΔG obtidos para os monômeros estudados, considerando a interação com o grupo nitro ou PS da molécula de FNT.

Tabela 1. ΔG para FNT em diferentes monômeros.

Monômero	ΔG (kJ/mol)	
	FNT (NO ₂)	FNT (PS)
MAA	-2464,8	-2465,7
Acrilamida	-2467,5	-2453,8
Ácido p-VB	-2456,3	-2438,3
Alilamina	-2461,4	-2460,6

A Figura 1 apresenta os valores médios das interações MF-FNT.

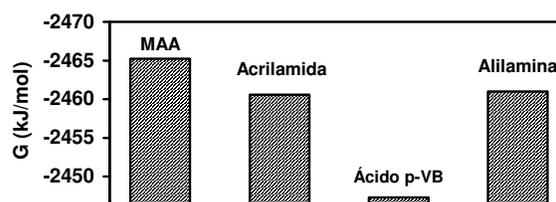


Figura 1. Valor médio de ΔG para interação FNT-MF

A energia de ligação mais favorável para a formação do complexo MF-FNT foi obtida para o MAA.

Foi sintetizado um MIP e um polímero de controle (NIP) em diclorometano (DCM) e também em tolueno (Tol), utilizando o MAA como monômero, para avaliar a influência do solvente porogênico no reconhecimento molecular da FNT. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Valores de adsorção de FNT em DCM e em tolueno.

Polímero	Adsorção	
	DCM	Tol
MIP	29 %	52 %
NIP	7 %	6 %
$\alpha = \text{MIP} / \text{NIP}$	4,1	8,7

Com base no valor de coeficiente de seletividade relativo, α , o tolueno (8,7) é mais adequado para ser utilizado como solvente porogênico em relação ao DCM (4,1). Isso se deve ao fato do tolueno ter menos afinidade pelo complexo FNT-MAA¹.

Conclusões

Cálculos de DFT e experimentos em diferentes solventes prevêm que o MAA/tolueno é a combinação ótima que leva a uma interação mais estável com FNT, ocasionando sítios de ligação mais seletivos.

Agradecimentos

FAPESP e CAPES.

¹ Dong, W; Yan, M.; Liu, Z.; Wu, G. e Li, Y. Separation and Purification Technology **2007**, 53, 183.