

Fabricação e funcionamento de nanoválvulas

Gleiciani de Q. Silveira¹ (PG)*, Maria D. Vargas¹ (PQ), Célia M. Ronconi² (PQ).

¹Programa de pós-graduação em Química, IQ-UFF, Niterói-RJ; ²Instituto de Química-UFRJ, Rio de Janeiro-RJ. gleiciani_queiros@hotmail.com

Palavras Chave: nanoválvula, sílica mesoporosa, pseudorotaxana

Introdução

Nanoválvulas funcionalizadas com moléculas que apresentam uma parte móvel capaz de abrir e fechar para a liberação do conteúdo incluso no interior dos poros das nanopartículas (NPs) de sílica são amplamente estudadas como sistemas de entrega controlada de drogas.¹ Dentre os elementos móveis estão os derivados rotaxanas e pseudo-rotaxanas. Em todos os casos, a parte móvel opera em resposta a um estímulo químico, fotoquímico ou eletroquímico². Deste modo, este trabalho tem como objetivo sintetizar protótipos de nanoválvulas biocompatíveis formadas pela funcionalização da sílica MCM-41 com moléculas de pseudorotaxanas. A parte linear destas moléculas contém o grupo ferrocenil (Fc) como sítio de reconhecimento para a β -ciclodextrina (β -CD), que irá abrir e fechar o poro da MCM-41 em função do pH liberando, assim, o seu conteúdo (moléculas de rodamina).

Resultados e Discussão

A MCM-41 (Sigma Aldrich) foi inicialmente modificada com grupos aminopropil **1**.³ A reação de **1** com ferrocenocarboxialdeído forneceu o composto **2**, o qual foi imerso em uma solução de rodamina (0,5 mM) **3**. Sabe-se que o Fc e a (β -CD) formam compostos de inclusão⁴ que são destruídos pela oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} . Deste modo, a MCM-41 funcionalizada com o Fc e contendo a rodamina no interior dos seus poros foi colocada na presença de uma solução de (β -CD) objetivando o fechamento dos poros da MCM-41 e impedindo, assim, a saída do corante (Fig. 1 e 2).

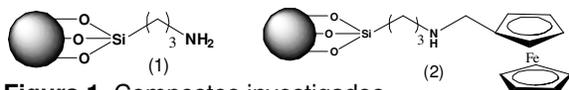


Figura 1. Compostos investigados.

O composto **2** foi caracterizado por espectroscopia IV e voltametria cíclica. O espectro IV mostrou além das bandas da sílica, o aparecimento das bandas ν_{N-H} , $\nu_{C=O}$ e ν_{C-H} do Fc em 3380, 1701 e 3085 cm^{-1} , respectivamente, confirmando a sua funcionalização. A voltametria cíclica revelou um processo de oxirredução reversível, em 628 e 534 mV (Ag/AgCl), referente ao Fc no composto **2**. O espectro UV-Vis da sílica funcionalizada com o ferroceno e com a rodamina incluída no interior dos poros apresenta uma banda de absorção em 564 nm referente à absorção da rodamina. Ao adicionar a β -CD ocorre

o desaparecimento desta banda indicando que os poros mesoestruturais foram fechados.

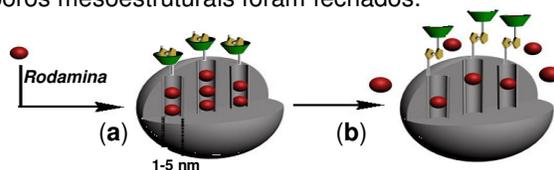


Figura 2. (a) Nanoválvula com os poros fechados pela β -CD; (b) Abertura por estímulos químicos.

Após a adição de HCl (1 mol/L) **5**, o Fc é oxidado a Fe^{3+} , causando a perda de afinidade da β -CD por este composto, destruindo, assim, o complexo de inclusão e desobstruindo os poros da MCM-41. Como consequência, o corante é liberado do interior dos poros para a solução. Este processo é visualizado através do aparecimento da banda da rodamina, em 564 nm, no espectro UV-Vis. Essa intensidade é diminuída após a adição de uma solução de ácido ascórbico (1mol/L) **6**, levando à redução do Fc e o fechamento dos poros.

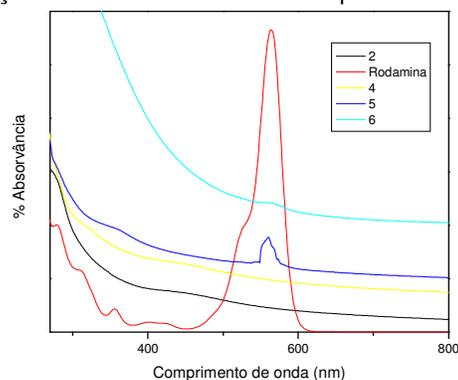


Figura 3. Espectroscopia no UV-Vis

Conclusões

Uma nanoválvula baseada em uma pseudo-rotaxana foi sintetizada e o seu funcionamento foi monitorado por espectroscopia no UV-Vis.

Agradecimentos

FAPERJ, CAPES e PRONEX

¹Patel, K.; Stoddart, J.F.; *J. Am. Chem.* **2008**, 130, 2382.

²Hernandez, R.; Stoddart, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3370.

³Silveira, G. de Q. Dissertação de Mestrado, UFF, **2008**.

⁴Togni, A.; Hayashi, T. Editors. *Ferrocenes*, VCH, Weinheim **1995**.