

Avaliação do Solvente Porogênico na Síntese de um Polímero de Impressão Molecular para a Determinação de Fenitrotiona por HPLC

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

¹Laboratório de Bioanálítica Paracelsus, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, SP, Brasil

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

Email: lbarros@iqm.unicamp.br.

Palavras Chave: Modelagem Molecular, Efeito do Solvente, MIP, Fenitrotiona, HPLC.

Introdução

A modelagem molecular tem sido amplamente utilizada para otimizar a síntese dos polímeros de impressão molecular (MIP). Cálculos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), utilizando o modelo contínuo polarizável (PCM), têm sido usados para selecionar, entre um conjunto de reagentes tradicionalmente utilizados na formulação de um MIP, o solvente porogênico que possibilite um reconhecimento molecular mais seletivo para uma determinada molécula molde (MM), cujo o qual afeta significativamente a interação desta com os monômeros funcionais (MF)¹.

Este trabalho teve como objetivo realizar estudos de modelagem molecular para avaliar o efeito do solvente na síntese de um MIP para a determinação de fenitrotiona (FNT) em tomate por cromatografia líquida de alta eficiência, com detector de arranjo de diodos (HPLC-DAD).

Resultados e Discussão

Os cálculos de modelagem molecular foram executados usando o programa computacional Gaussian03®, onde as energias eletrônicas de ligação foram calculadas através do método DFT e o efeito do solvente (energia de solvatação de cada espécie) foi estimado pelo PCM. A avaliação quantitativa do efeito do solvente no complexo MM-MF foi realizado considerando-se os valores de ΔG . A diferença de energia do complexo em solução e no vácuo foi empregada para caracterizar o efeito do solvente, de acordo com a Equação 1:

$$\Delta G = G_{\text{solvente}} - G_{\text{vácuo}} \quad (\text{Eq. 1})$$

Os solventes avaliados no estudo de modelagem molecular foram: tolueno, diclorometano e água.

Dois MIP foram sintetizados para avaliar o efeito do solvente, onde um foi sintetizado usando como solvente porogênico o tolueno (MIP-T)² e o outro usando diclorometano (MIP-D)³. O MF foi o ácido metacrílico (MAA). Além do MIP, foi sintetizado um polímero de controle, o polímero não-impresso (NIP).

A Tabela 1 mostra os valores da energia de Gibbs da interação entre a FNT e o MAA no vácuo e considerando o solvente como meio reacional:

Tabela 1. Efeito do solvente na interação FNT-MAA.

.Ambiente	G / kJ mol ⁻¹	ΔG / kJ mol ⁻¹
Vácuo	-2465	-
Tolueno	-2447	18
Diclorometano	-2434	31
Água	-2411	54

A magnitude de ΔG da interação FNT-MAA nos diferentes solventes, conforme apresentado na Tabela 1, mostra a seguinte ordem:

$$|\Delta G_{\text{Água}}| > |\Delta G_{\text{Diclorometano}}| > |\Delta G_{\text{Tolueno}}|$$

Para o complexo molde-MF, um valor mais negativo de G indica um processo de complexação termodinamicamente mais favorável, onde o solvente interfere menos na interação entre o molde e o MF.

Quanto maior for a magnitude de ΔG , menor é a interação entre os monômeros funcionais e a molécula molde através das ligações de hidrogênio. Os MIP foram utilizados como material sorvente em extração em fase sólida (MISPE), onde os cartuchos foram condicionados, carregados, lavados e a FNT eluída e quantificada conforme descrito por Barros *et al.*² e Pereira *et al.*³.

A eficiência de extração de FNT na matriz tomate foi de 60 % para o MIP-D e de 96 % para o MIP-T, o que condiz com os resultados teóricos obtidos pelos estudos de modelagem molecular.

Conclusões

Cálculos teóricos prevendo a energia livre permitiram selecionar o solvente porogênico que iria viabilizar a formação de um complexo mais estável entre a FNT e o MAA, originando sítios de ligação mais seletivos.

O polímero sintetizado em tolueno apresentou maior eficiência de extração quando comparado com um polímero sintetizado com os mesmos reagentes em diclorometano.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP e CAPES.

¹ Kowalska, A.; Stobieka, A.; Wysocki, S. *J Mol Struct* **2009**, *901*, 88.

² Barros, L.A.; Martins, I.; Rath, S. *Anal Bioanal Chem* **2010**, *397*, 1355.

³ Pereira, L.A.; Rath, S. *Anal Bioanal Chem* **2009**, *393*, 1063.