

Síntese e avaliação fotofísica de novos derivados tiazol-cumarinas como protótipos de sondas "turn-off" seletivas para Cu⁺².

Thiago M. Pereira¹ (IC), Felipe Vitória¹ (PG), Arthur E. Kummerle¹ (PQ)*

¹UFRRJ, ICE-Departamento de Química, BR 465 Km 07, 23890-000 - Seropédica, RJ, Brasil.

*Email: akummerle@ufrj.br

Palavras chave: Cumarina, cobre, fluorescência.

Abstract

Synthesis and photophysical evaluate of new thiazol-coumarin derivates as selective probe to Cu⁺² in chemical and biological systems. Synthesis of new derivates linked coumarin and thiazol group was described and photophysical parameters as UV-vis and fluorescence were evaluated with many different metal ions. These compounds showed high selective turn-off fluorescence emission after addition 1eq of copper ion.

Introdução

Cumarinas são heterociclos encontrados em fontes vegetais e que possuem diversas rotas de síntese. Estes anéis apresentam diversas aplicações na ciência e tecnologia¹ como a utilização para protetores solares, sondas biológicas¹, sensores fluorescentes², no monitoramento de matrizes poliméricas³ e em sistemas miscelares⁴. E suas características espectrais respondem de acordo com a polaridade do meio¹⁻⁴.

O objetivo deste trabalho é síntese, avaliação estrutural e fotofísica de novos derivados cumarínicos e sua interação frente a diferentes cátions.

Resultados e Discussão

A cetocumarina (1) foi obtida a partir de salicilaldeídos substituídos (2) e acetoacetato de etila (3) em refluxo com etanol como meio solvente e piperidina como catalisador por 24h, com rendimento de 64-70%.

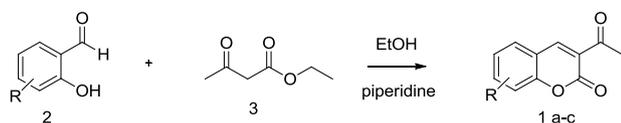


Figura 1. Síntese da cetocumarina

A bromação das cumarinas foi feita solubilizando-se 0,3 mmol de cetocumarina (1 a-c) em ácido acético (10 ml) e simultaneamente adicionando-se gota a gota bromo (0,3 mmol) dissolvido em ácido acético (1ml). A temperatura reacional foi mantida entre 0°-5°C. Após duas horas formou-se sólido em solução que foi filtrado e lavado com hexano. O rendimento reacional foi de 75%.

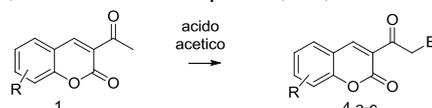


Figura 2. Síntese da bromocetocumarina

O segundo bloco reacional foi sintetizado utilizando-se aldeídos aromáticos e tiosemicarbazida solubilizados em etanol e ácido acético como catalisador. A mistura reacional permaneceu em refluxo por aproximadamente 10 horas e após resfriamento à temperatura ambiente a solução foi vertida em gelo para precipitação. (6a-94%, 6b-63%, 6c-89%, 6d-86%)

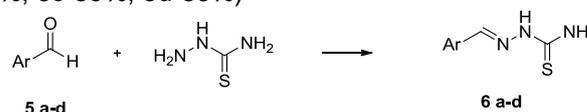


Figura 3. Síntese das tiosemicarbazonas

A tiosemicarbazona (6a) e a bromocetocumarina (4a) foram solubilizadas em etanol e mantidas em refluxo por aproximadamente 20 horas. Após este tempo, o solvente foi evaporado em rotaevaporador e adicionou-se acetato de etila para forçar a precipitação. O sólido foi filtrado e o rendimento reacional foi de 98%.

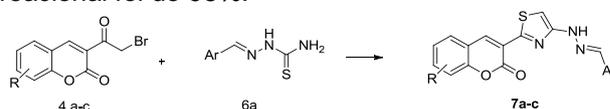


Figura 4. Síntese derivados de tiazol.

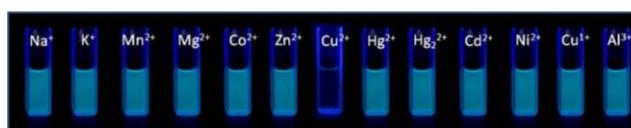


Figura 5. Avaliação qualitativa de 7a frente a diferentes cátions (365nm).

Conclusões

Todas as reações foram monitoradas por cromatografia e analisadas por técnicas espectroscópicas de ¹H RMN. Os compostos sintetizados demonstraram elevada pureza e alta seletividade frente a Cu⁺².

Agradecimentos

FAPERJ-CNPQ-UFRRJ

1 Ghouili A, et al. J Phys Chem Solids 2014;75:188-193. 2 Danko M, et al. Dyes and Pigments 2011;90:129-138. 3 Winnik FM, et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 1996; 118: 1-39. 4 Capek I. Advances in colloid and interface science 2002; 97: 91-149.