

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HÍBRIDOS RODAMINA-B/SELENOUREIA
PARA ESTUDOS DE EMISSÃO E SUPRESSÃO DE FLOURESCÊNCIA:
APLICAÇÕES ANALÍTICAS E/OU BIOLÓGICAS**

Flávia Alessandra Ramos, Rogério Aparecido Gariani

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, moléculas orgânicas fluorescentes têm despertado grande interesse devido às suas aplicações em áreas como bioimagem, sensores químicos e monitoramento ambiental. Em especial, compostos derivados de corantes, como a rodamina, apresentam propriedades fotofísicas favoráveis, incluindo alta intensidade de fluorescência, estabilidade e sensibilidade a diferentes espécies químicas. Nesse contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver novas moléculas orgânicas fluorescentes, de modo a avaliar seu potencial como quimiossensores para detecção de íons metálicos em solução.

DESENVOLVIMENTO

Foi proposta uma rota sintética a partir de uma molécula simples e de fácil aquisição comercial. A rodamina-b (RD-B), amplamente empregada na indústria têxtil, também apresenta grande relevância em diversas áreas da química, sobretudo em função de suas propriedades fluorescentes. A síntese foi delineada em três etapas principais: (i) funcionalização da rodamina B com etilenodiamina; (ii) preparação do selenocianato de potássio; e (iii) etapa convergente entre a RD-B funcionalizada e o selenocianato de potássio, culminando na obtenção do quimiossensor.

Na primeira etapa, em um balão de fundo redondo de duas bocas, foram adicionados 10 mmol (4,80 g) de rodamina-b dissolvidos em 20 mL de acetonitrila. Em seguida, adicionaram-se 20 mmol (13,34 mL) de etilenodiamina previamente destilada. A mistura reacional foi aquecida a 55 °C em banho-maria e mantida sob refluxo por 5 horas. Observou-se mudança gradual da coloração, de marrom inicial para laranja ao longo da reação. Após o tempo estabelecido, a mistura foi filtrada a vácuo e o sólido obtido foi lavado sequencialmente com acetonitrila gelada (3 × 5 mL) e etanol gelado (5 × 5 mL). O material foi então deixado em bancada por, no mínimo, 18 horas para secagem ao ar, resultando em um sólido puro de coloração levemente rosada.

Na segunda etapa, de acordo com a metodologia descrita por Bulka (1977), foram adicionados a um balão de fundo redondo 30 mmol (1,95 g) de cianeto de potássio e 33 mmol (2,61 g) de selênio em pó. A mistura foi inicialmente homogeneizada em agitador mecânico, à temperatura ambiente, por 5 minutos. Em seguida, o sistema foi submetido a aquecimento em banho-maria a 140 °C, sob agitação constante, por 2 horas, resultando em um líquido de coloração preta. Após o tempo reacional, o balão foi resfriado à temperatura ambiente e, posteriormente, adicionaram-se gradualmente 40 mL de metanol seco para solubilização do material. A solução obtida foi filtrada, sem vácuo, para outro balão de fundo redondo e, em seguida, submetida à evaporação rotatória até que o líquido amarelado se convertesse em cristais de coloração branca. O sólido final foi então seco sob vácuo, por 1 hora.

Na terceira etapa, a síntese foi conduzida com base nas metodologias propostas por Botelho (2023) e Tang et al. (2010). Em um balão de fundo redondo, foram adicionados 0,5 mmol (0,072 g) de selenocianato de potássio, seguido da adição de 1,25 mL de acetona seca, em sistema fechado. A mistura foi mantida sob agitação, no escuro e à temperatura ambiente, por 5 minutos, para completa homogeneização. Em seguida, adicionou-se lentamente, ainda em sistema fechado, 0,5 mmol (0,0575 mL) de cloreto de benzoíla. A reação prosseguiu por 24 horas,

resultando na formação de isoselenocianato de benzoíla, com mudança de coloração do branca inicial para laranja.

Após 24 horas, em outro balão de fundo redondo fechado, foram solubilizados 0,5 mmol (0,2423 g) do produto obtido na primeira etapa em 24,2 mL de acetona seca. Após o término da primeira reação, o balão contendo o isoselenocianato de benzoíla foi envolto com papel alumínio e, sob agitação contínua, adicionou-se lentamente a solução de RD-B+etilenodiamina. A reação foi mantida em total ausência de luz, à temperatura ambiente, por mais 24 horas, resultando em solução de coloração rosa-avermelhada intensa.

Por fim, a mistura foi filtrada a vácuo e o filtrado submetido à evaporação rotatória, fornecendo o produto como um material de aspecto oleoso, de coloração rosa-escura.

O produto final foi purificado por cromatografia em coluna de sílica gel, utilizando uma mistura de hexano/acetato de etila (2:1) como fase móvel, seguida de diclorometano para obtenção da pastilha. A caracterização estrutural foi realizada por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear unidimensional (^1H , ^{13}C , ^{77}Se e DEPT-135).

RESULTADOS

Nas duas primeiras etapas da síntese, foi possível isolar os produtos em estado puro, conforme evidenciado pelas características físicas observadas e pelas técnicas de purificação empregadas. Entretanto, a análise por espectroscopia de RMN (^1H e ^{13}C) apresentada na Figura 1 indica que a molécula alvo não foi formada. Observou-se a ausência de dois sinais característicos, esperados em torno de 10 ppm e 8 ppm, atribuíveis aos hidrogênios ligados a nitrogênios próximos ao átomo de selênio, cuja presença seria indicativa da correta funcionalização do intermediário.

A falha na formação do composto foi corroborada pela análise RMN de selênio contido na amostra, na qual não foram detectados sinais referentes ao elemento, mesmo após longos períodos de medição. Esses resultados sugerem que, embora os intermediários tenham sido obtidos com sucesso, a etapa de introdução do grupo selenocianato ou a subsequente reação de acoplamento não ocorreu conforme esperado, possivelmente devido a limitações cinéticas ou à instabilidade do reagente sob as condições utilizadas.

Portanto, os dados obtidos fornecem informações relevantes sobre a eficiência das etapas iniciais da síntese e indicam a necessidade de otimizações nas condições reacionais, como temperatura, tempo de reação e proteção da espécie reativa, para viabilizar a obtenção do quimiossensor desejado. A análise permite ainda discutir vantagens do método empregado, como a pureza dos intermediários, e limitações, principalmente relacionadas à incorporação do selênio e à sensibilidade das técnicas analíticas utilizadas.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

As etapas iniciais da síntese permitiram a obtenção de produtos puros, evidenciando a viabilidade parcial da rota proposta. Entretanto, a caracterização do material final demonstrou que a molécula alvo não foi formada, uma vez que os espectros de RMN não apresentaram os sinais característicos esperados e a análise de selênio não indicou a presença do elemento na amostra. Esses resultados reforçam que, embora o delineamento experimental tenha possibilitado avanços na preparação de intermediários, ajustes metodológicos são necessários para viabilizar a formação do composto de interesse. Assim, o trabalho contribui como ponto de partida para o desenvolvimento de novos quimiossensores fluorescentes, ressaltando a importância de otimizações futuras tanto nas condições reacionais quanto nas técnicas de purificação.

Palavras-chave: quimiossensores; fluorescência; rodamina-b; metais; sustentabilidade.

ILUSTRAÇÕES

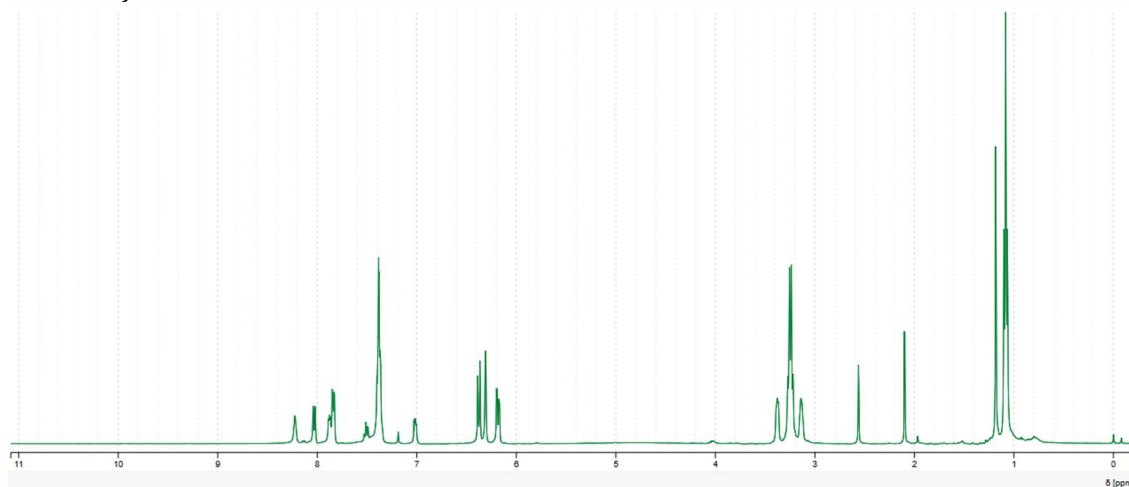


Figura 1. Espectro de ^1H do produto puro da reação final.

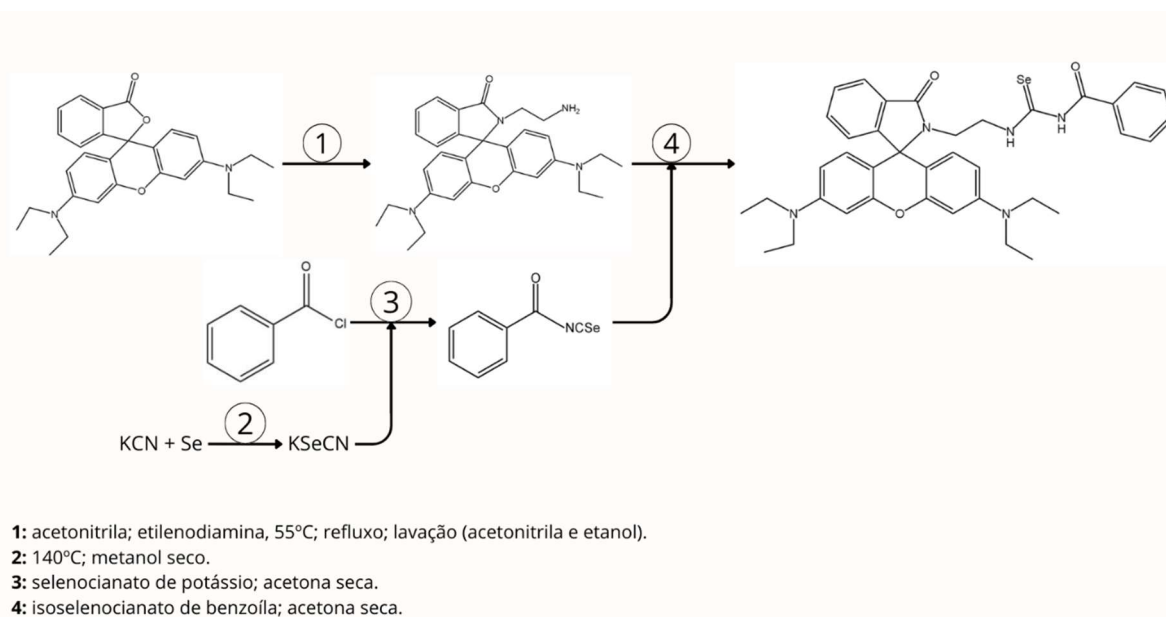


Figura 2. Etapas da síntese.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOTELHO, Guilherme Furtado. *Síntese telescópica de 2-amino-selenazóis mediada pelo ácido tribromo-isocianúrico e síntese de fenil-selenoureia*. 2023.

TANG, L. et al. *An unprecedented rhodamine-based fluorescent and colorimetric chemosensor for Fe³⁺ in aqueous media*. *Journal of Fluorescence*, v. 20, n. 5, p. 1125–1131, 2010.

BULKA, E. (1977). "Selenocianatos e Compostos Relacionados". Em Saul Patai (org.). *Cianatos e Seus Derivados Tio: Parte 2, Volume 2. Química de Grupos Funcionais de Patai*. p. 619-818. doi:10.1002/9780470771532.ch3. ISBN 978-0-470-77153-2.

DADOS CADASTRAIS

BOLSISTA: Flávia Alessandra Ramos

MODALIDADE DE BOLSA: PROBIC/UDESC (IC)

VIGÊNCIA: 09/24 a 08/25 – Total: 12 meses

ORIENTADOR(A): Rogério Aparecido Gariani

CENTRO DE ENSINO: CCT

DEPARTAMENTO: Departamento de Química

ÁREAS DE CONHECIMENTO: Ciências Exatas e da Terra / Química / Química Orgânica / Síntese Orgânica

TÍTULO DO PROJETO DE PESQUISA: Preparo e aplicação de seleno- e teluro-derivados de aza-BODIPY: quimiossensores fluorescentes na região do infravermelho próximo.

Nº PROTOCOLO DO PROJETO DE PESQUISA: NPP3931-2022