



SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE NUEVOS SISTEMAS CON CAPACIDAD ACOMPLEJANTE DE IONES Y SU APLICACIÓN EN DETECCIÓN SELECTIVA

Gutierrez, Leandro¹

¹Instituto de Química Aplicada del Litoral IQAL (UNL-CONICET)
Director/a: Dra. Ormachea, Carla
Codirector/a: Dr Ferretti, Cristian

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: Quimiosensores, cationes, síntesis orgánica

INTRODUCCIÓN

El diseño y síntesis de quimiosensores que permitan una detección selectiva y sensible de metales pesados es un área de creciente interés. Con el avance de las industrias modernas y la agricultura, la contaminación ambiental causada por cationes inorgánicos es cada vez más preocupante. Por su parte, el grupo funcional hidrazona ha sido ampliamente estudiado y usado en el contexto de la química supramolecular dado sus métodos simples de obtención y purificación. Por otro lado, el grupo semicarbazona también se ha utilizado como medio acomplejante debido a que la presencia de un grupo carbonilo adicional puede también implicarse en la quelación. Por estos motivos, el presente trabajo estuvo orientado al diseño y obtención de sistemas nitrogenados derivados de la condensación de vainillina/benzaldehído con diferentes hidrazinas y semicarbazidas.

OBJETIVOS

- Diseñar y sintetizar moléculas que presenten potencial capacidad para formar complejos con cationes metálicos y transformar dicho evento molecular de coordinación en una señal macroscópica fácilmente medible como consecuencia del cambio de propiedades electrónicas, iónicas, ópticas o conformacionales.
- Evaluar la capacidad de los ligandos (sintetizados por medio de reacciones de condensación) de reconocer selectivamente cationes metálicos en medios acuosos.

Título del proyecto: Diseño y síntesis de sensores químicos aplicables a la detección selectiva de iones

Instrumento: CAI+D

Año convocatoria: 2016

Organismo financiador: UNL

Director/a: Kneeteman, María N.

METODOLOGÍA

En base a la búsqueda bibliográfica y los antecedentes sobre el tema, se planificó la síntesis de 4 ligandos: 3 de ellos derivados de la vainillina y uno derivado del benzaldehído.

Para la preparación de **G1**, se suspendieron 0,21 g (1,32 mmol) de 2-hidrazinobenzotiazol en etanol absoluto agregándole 0,135 mL (1,32 mmol) de benzaldehído. El sistema se dejó a reflujo por 24 horas, obteniéndose un sólido marrón claro.

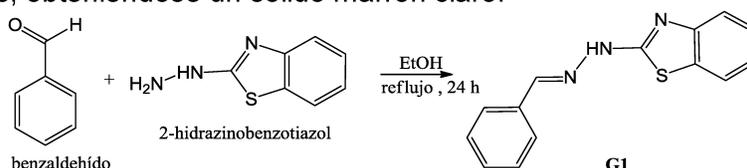


Figura 1: Síntesis de G1

Para la preparación de **G2**, se suspendieron 0,108 g de 2-hidrazinobenzotiazol en 15 mL de una mezcla etanol-metanol 1:1 agregándole 0,109 g de vainillina y 0,9 g de acetato de sodio. El sistema se dejó a reflujo por 24 horas, obteniéndose un sólido blanco.

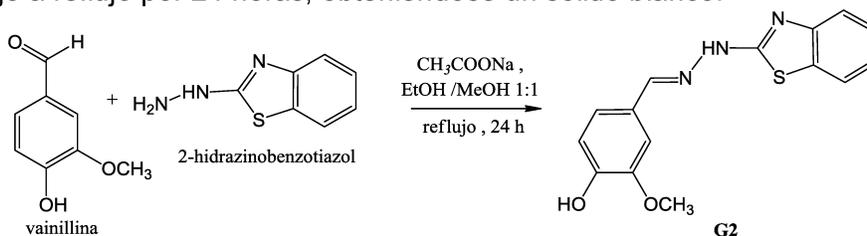


Figura 2: Síntesis de G2

Para la preparación de **G3**, se suspendieron 0,147 g (1,32 mmol) de clorhidrato de semicarbazida, 0,2 g (1,32 mmol) de vainillina y 0,162 g (1,98 mmol) de acetato de sodio en 30 mL de agua destilada. El sistema se dejó a temperatura ambiente durante 1 hora, obteniéndose un sólido blanco.

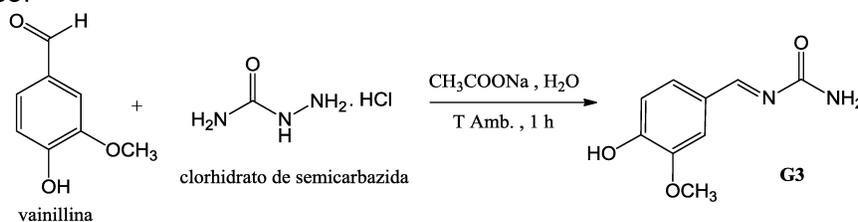


Figura 3: Síntesis de G3

Para la preparación de **G4**, se suspendieron 0,181 g (1,32 mmol) de isoniazida en 40 mL de metanol agregándole 0,2 g (1,32 mmol) de vainillina y 0,162 (1,98 mmol) de acetato de sodio. El sistema se dejó a reflujo por 3 horas, obteniéndose un sólido amarillo.

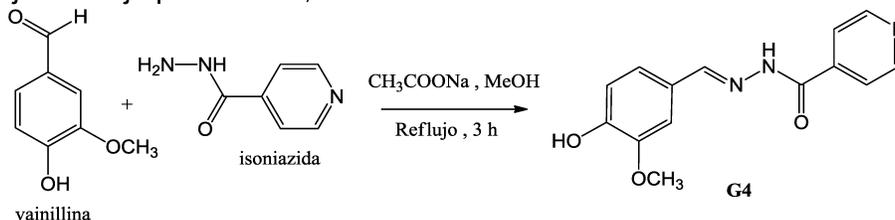


Figura 4: Síntesis de G4

Los sólidos formados fueron aislados por precipitación, secados en estufa a temperatura baja y purificados por recristalización. El seguimiento de las reacciones se realizó por TLC (Thin Layer Chromatography) utilizando una mezcla de hexano-acetato de etilo 1:1 como fase móvil. Se determinó para cada compuesto el punto de fusión, y se realizó la evaluación de los grupos funcionales y la estructura química mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN), respectivamente.

Elección de solventes y preparación de soluciones

Se prepararon soluciones 1×10^{-4} M de los compuestos **G1**, **G2** y **G3** en DMSO y **G4** en metanol. Para el estudio del comportamiento UV-Vis de los compuestos **G1-G4** frente a los cationes metálicos se prepararon soluciones 1×10^{-4} M de Al^{3+} , Sb^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Li^+ , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} bajo la forma de sales del tipo cloruros, nitratos o sulfatos.

El examen de capacidad para reconocer cationes se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro UV-VIS PERKIN-ELMER Lambda 20. Las mediciones de absorbancia se efectuaron luego de la adición de 1 mL de la solución 1×10^{-4} M del ligando correspondiente y 1 mL de la solución 1×10^{-4} M de la sal.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

El espectro de absorción UV-Visible de **G1** en DMSO mostró absorbancia en la región UV, centrada a 330 nm. La banda característica de absorción mostró modificaciones frente al agregado de las sales, produciéndose un aumento significativo de la absorbancia para las sales de Ni^{2+} , Cu^+ y Cu^{2+} . A su vez, el estudio de este ligando mostró una nueva banda de absorción a 405 nm en presencia de Cu^{2+} . Dicho cambio se visualizó de manera inmediata al agregar la sal cúprica a la solución de **G1**, adquiriendo una coloración amarilla. Los espectros de absorción de **G1** con el agregado de diferentes sales se muestran en la **Fig. 5**.

El espectro de absorción de UV-Visible de **G2** en DMSO mostró absorbancia en la región UV, centrada a 347 nm. La banda característica de absorción mostró modificaciones frente al agregado de las sales, produciéndose una disminución significativa de la absorbancia para la sal de Cu^{2+} . A su vez, el estudio de este ligando mostró dos nuevas bandas de absorción a 405 nm y 500 nm en presencia de Cu^{2+} . Dicho cambio se visualizó de manera inmediata al agregar la sal cúprica a la solución de **G2**, adquiriendo una coloración rojiza. Los espectros de absorción de **G2** con el agregado de diferentes sales se muestran en la **Fig. 6**.

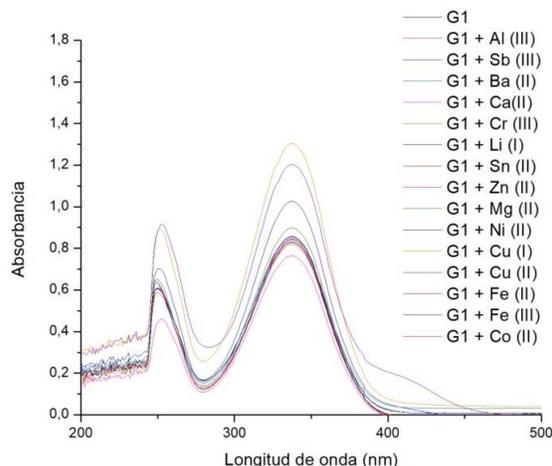


Figura 5: Espectros de absorción de **G1** con el agregado de diferentes sales

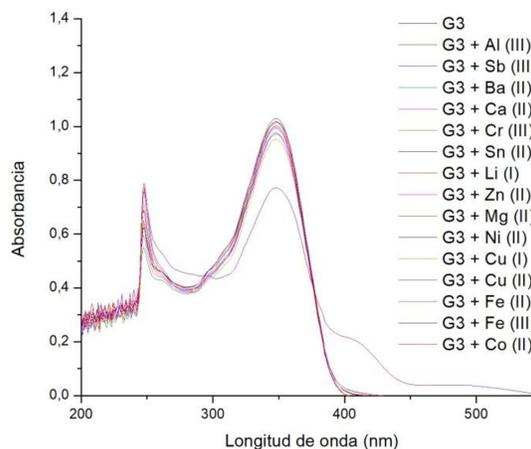


Figura 6: Espectros de absorción de **G2** con el agregado de diferentes sales.

Respecto a **G3**, el espectro de absorción de luz en el UV-Visible en DMSO mostró 3 picos de absorbancia en la región UV, a 314 nm, 290 nm y 246 nm respectivamente. Los espectros de absorción de **G3** muestran que en presencia de los diferentes cationes se produce una disminución en la intensidad de estos picos. Los espectros de absorción de **G3** con el agregado de diferentes sales se muestran en la **Fig. 7**.

El espectro de absorción de UV-Visible de **G4** en metanol mostró absorbancia en la región UV, centrada a 330 nm. Los espectros de absorción de **G4** muestran que en presencia de los diferentes cationes se produce un aumento en la intensidad de su banda característica. Los espectros de absorción de **G4** con el agregado de diferentes sales se muestran en la **Fig. 8**.

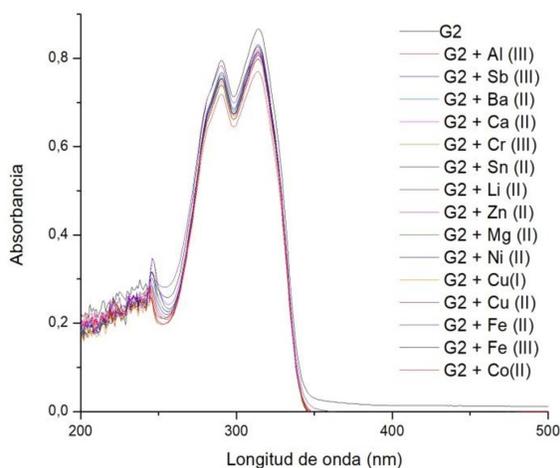


Figura 7: Espectros de absorción de **G3** con el agregado de diferentes sales

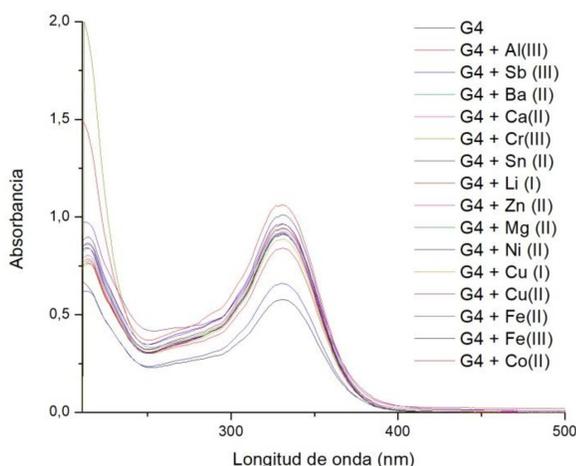


Figura 8: Espectros de absorción de **G4** con el agregado de diferentes sales

En conclusión, todos los ligandos propuestos fueron obtenidos con buen rendimiento y mostraron respuesta frente al agregado de sales metálicas. Particularmente, **G1** y **G2** presentaron un cambio de color selectivo frente al agregado de la sal cúprica, lo que podría convertirlos en interesantes sondas cromogénicas selectivas a Cu^{2+} .

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- Katsuhiko A.**, 2009, Supramolecular chemistry, fundamentals and applications. Tokyo. Springer.
- Costero, A. M; Gil, S; Parra, M; Mancini, P. M. E; Kneeteman, M. N; Quindt, M. I.**; 2015. Tetrahedron Lett., 56, 3988.
- P. Gründler**, 2007. Chemical Sensors. An introduction for Scientists and Engineers. Berlin. Springer.
- Binil, P.S.; Anoop, M.R.; Jisha, K.R.; Suma, S.**, 2012. Journal of Thermal Analysis and Calorim. 111, 575.
- Behera, N.; Manivannan, V.**, 2017. Chemistry Select., 2, 11048.
- Mo, S.; Li, J.L.; Luo H.Q.; Li, N.B.**, 2017. Journal of molecular liquids. 242, 822.