

Sensores de espécies tóxicas baseados em ligantes amidas/imínicos.

Juliane F. Ferreira¹ (IC), Bruna C. Balbino¹ (IC), Izilda A. Bagatin^{1*} (PQ).

¹Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas – Universidade Federal de São Paulo, Diadema, SP, Brasil

Palavras Chave: sensores iônicos, calixarenos, metais tóxicos, ligantes imínicos.

Introdução

Agentes detectores de íons são utilizados para o reconhecimento e extração de íons metálicos tóxicos, permitindo muitas aplicações na química e na biologia. Moléculas com propriedades sensores vêm sendo cada vez mais estudadas, principalmente com foco em aplicações ambientais. Como exemplos, existem os sistemas ionóforos cuja função é detectar e/ou capturar íons, sejam metais ou ânions tóxicos¹. Os calix[4]arenos têm características estruturais singulares que permitem funcionalizações químicas nas posições superiores “upper rim” ou inferiores “lower rim”, proporcionando maior solubilidade em solventes orgânicos e uma arquitetura adequada para a complexação de íons^{2,3}. Para permitir a propriedade de ligação seletiva de íons metálicos, grupos funcionais como as amidas, iminas, tióis, entre outros, são ligados ao calix[4]areno. O enfoque deste trabalho é mostrar alguns sistemas com calix[4]arenos capazes de atuar como sensores de íons metálicos e/ou ânions tóxicos.

Resultados e Discussão

O ligante 1 foi planejado para interagir com ânions via ligação de hidrogênio (grupo amida) ou a metais pela ligação coordenada covalente (coordenação) dos nitrogênios e oxigênios do grupo quinolina (vide figura 1).

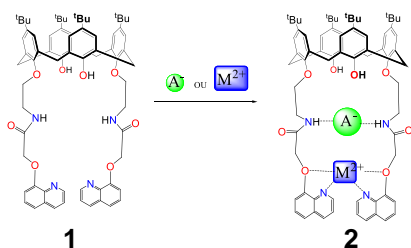


Figura 1 – Esquema de ligação/interação de ânions e cátions ao ligante 1.

Os dados de interação do ligante 1 com o ânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ observados pelos gráficos no UV-vis, mostraram uma constante de associação de $K_{11} = 3,9 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$. Esses dados mostraram que este ligante possui potencial para identificação de Hg^{2+} e íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, frente a vários outros metais e

38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

ânions testados. Por outro lado, o gráfico de fluorescência, obtido a partir da titulação do ligante 1 com ânion $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mostra um decréscimo de emissão, compatível com a supressão deste sistema pelo ânion dicromato (figura 2). A constante alcançada é da mesma ordem de grandeza da observada no UV-vis, $K_{11} = 5,5 \times 10^3 \text{ mol dm}^{-3}$.

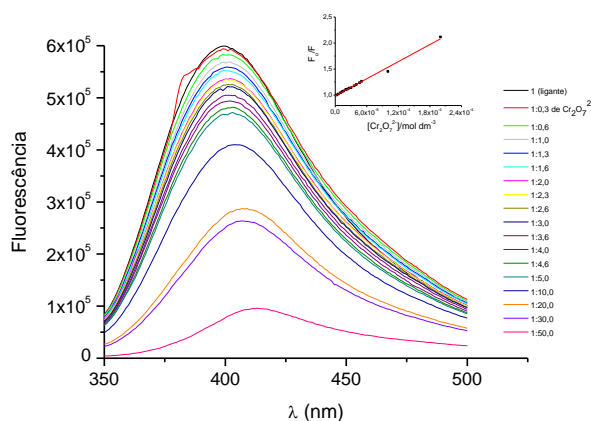


Figura 2. Decréscimo de emissão do ligante 1 ($1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) com a adição de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, em acetonitrila.

Conclusões

Os sistemas com calixarenos funcionalizados com ligantes amidas/imínicos mostraram grande potencial para aplicação em sensores para identificar metais e ânions tóxicos.

Foi obtido o valor de $\text{pK}_a = 3,64$ ($K_a = 2,29 \times 10^{-4}$) do ligante 1, que é menor que o $\text{pK}_a = 4,90$ do grupo 8-hidroxiquinolina. Comparações estão sendo estudadas com vários ligantes já sintetizados pelo grupo.

Dados com outros ligantes também serão expostos neste congresso.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fapesp e o CNPq.

¹Ho TI, Lee GH, Chung WS, J. Org. Chem., 72, 2007, 2434-2442

²Bagatin, I. A.; Toma, H.E.; New J. Chem, 2000, 24, 841-844.

³Bagatin IA, Araki K, Toma, HE, Can. J. Chem., 89, 2011, 562-567