

SINTESIS Y EVALUACION FLUOROGENICA DE UN SISTEMA SENSOR SELECTIVO PARA ANIONES CN^-

Reinick, Ana

Instituto de Química Aplicada del Litoral IQAL (UNL, CONICET)

Director: Dr. Ferretti, Cristian

Codirectora: Dra. Ormachea, Carla

Área: Ciencias Exactas

Palabras claves: Sensores, cianuro, análisis fluorogénico.

INTRODUCCIÓN

El anión cianuro es extremadamente tóxico para la salud humana, debido a su estrecha interacción con los iones Fe^{3+} en las metaloenzimas que pueden inhibir importantes procesos biológicos asociados con el metabolismo oxidativo y la respiración celular. Sin embargo, los compuestos de cianuro siguen siendo ampliamente utilizados en una gran variedad de industrias, incluyendo minería, galvanoplastia, limpieza de metales, productos farmacéuticos, plásticos, etc. Los desechos industriales contaminados con cianuro pueden contaminar napas subterráneas, lagos y ríos, lo que representa una gran amenaza para la salud humana. Por lo expuesto, el desarrollo de métodos efectivos para la detección y cuantificación de los niveles de este anión en muestras de agua, resulta de gran importancia. Actualmente, está en auge el uso de sensores químicos colorimétricos y fluorométricos, ya que los mismos presentan diversas ventajas, entre las que se incluyen alta selectividad y sensibilidad, rápido tiempo de respuesta, simplicidad técnica y portabilidad. Los sensores químicos son sistemas que transforman un fenómeno químico en una señal analítica útil; esto se logra generando un cambio en las propiedades electrónicas, conformaciones u ópticas de la molécula sensora, produciendo una respuesta química traducida en una señal medible, cuya magnitud normalmente es proporcional a la concentración del analito. Por estas razones y teniendo en cuenta que el CN^- puede actuar como nucleófilo, se llevará a cabo el diseño, síntesis y análisis fluorométrico de un nuevo sistema sensor selectivo para aniones CN^- .

OBJETIVOS

- Diseñar y sintetizar un sistema sensor que actúe como dosímetro químico, ya que, en estos casos, los reactivos que forman el sistema sensor, reaccionan específicamente con el anión dando como resultado un compuesto coloreado o fluorescente.
- Evaluar la capacidad del sistema sensor de generar adición nucleofílica con aniones CN^- en medios líquidos en base a cambios en las señales de emisión molecular.

Título del proyecto: "Diseño y caracterización de sensores químicos micro-nanoparticulados selectivos para la detección de iones contaminantes. Empleo de sustancias presentes en la biomasa como matriz de encapsulado"

Instrumento: CAID

Año de la convocatoria: 2020

Organismo financiador: UNL

Director: Ferretti, Cristian

METODOLOGÍA

Síntesis del sistema sensor

En base a la búsqueda bibliográfica [1] y los antecedentes sobre el tema [2,3] se planificó la síntesis de un sistema sensor derivado del 9-antracenaldehído.

Para la preparación de (9-Antrilmetileno)propanodinitrilo (**AMPDN**), se prepararon dos soluciones. Para tal fin, se disolvieron 0,955 mmol (0,197 g) de 9-antracenaldehído en acetonitrilo y 3,055 mmol (0,186 g) de malononitrilo en acetonitrilo. Se colocó en un balón la solución de malononitrilo y se añadió una gota de piperidina. Luego se añadió, gota a gota, la solución de 9-antracenaldehído. El sistema se mantuvo a reflujo a 90°C por 30 minutos, obteniéndose una solución verde oscura. A continuación, se eliminó el solvente mediante vacío y se purificó el material por recristalización, obteniéndose un sólido naranja. En la **Fig. 1** se esquematiza la síntesis realizada.

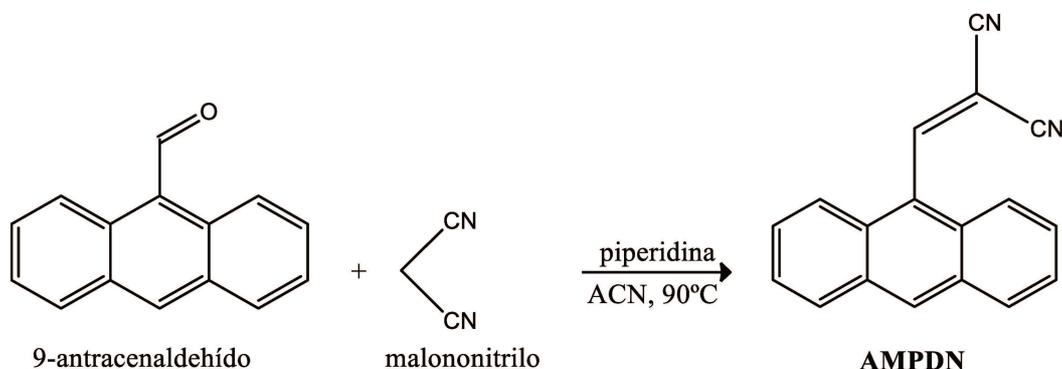


Figura 1. Síntesis de AMPDN.

El seguimiento de la reacción se realizó por TLC (Thin Layer Chromatography) utilizando una mezcla de diclorometano-hexano 1:4 como fase móvil. Se determinó 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).

Elección del solvente y preparación de las soluciones

Se preparó una solución 5×10^{-4} M del compuesto AMPDN en THF. Para el estudio del comportamiento fluorogénico del compuesto AMPDN frente a aniones, se prepararon soluciones acuosas 10^{-2} M de KCN, CH₃COOK, KBr, KCl, FNa, IK, KNO₃, KClO₄, NaHCO₃, Na₂S₂O₃·5H₂O y NH₄SCN.

El examen de capacidad para reconocer aniones (selectividad) se llevó a cabo utilizando un Espectrofotómetro de Fluorescencia Hitachi F-7000 en modo emisión, con $\lambda_{exc}=280$ nm y un rango de emisión de 300 a 500 nm, resultando de interés las señales a $\lambda_{em}=403$ y 419 nm. Las mediciones de emisión molecular se efectuaron luego de la adición de 400 μ L de la solución 5×10^{-4} M de AMPDN, 20 μ L de la solución 10^{-2} M de los distintos aniones y cantidad suficiente de buffer fosfato pH 7,4 para completar 5 ml.

Optimización de las condiciones del sistema óptico para detectar CN⁻

Para analizar la linealidad en la respuesta de emisión molecular, se prepararon soluciones con 400 μ L de AMPDN 5×10^{-4} M, con el volumen correspondiente de KCN 10^{-2} M para lograr la concentración deseada y cantidad suficiente de buffer fosfato de pH 7,4 para completar 5 ml. Para esto, se analizó la respuesta de emisión a 403 nm.

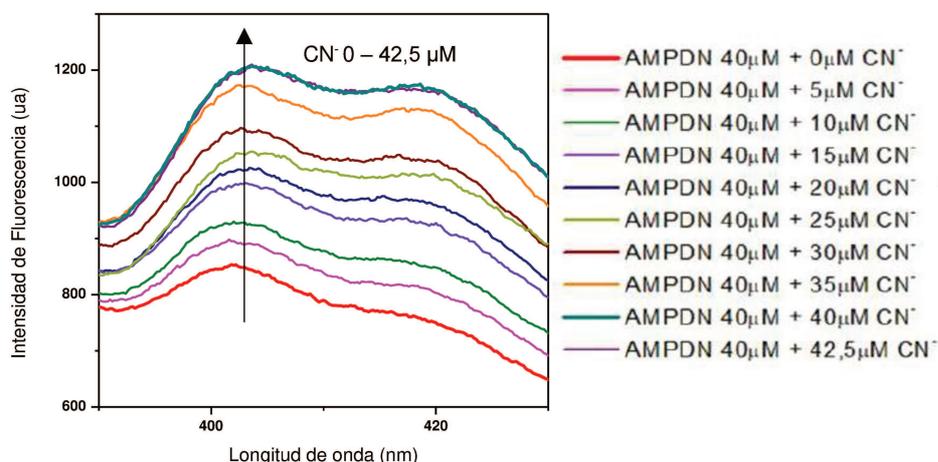


Figura 4. Espectro de emisión molecular obtenido para diferentes concentraciones de CN^- .

Tabla 1. Parámetros obtenidos mediante el ajuste por mínimos cuadrados.

| PARÁMETRO | VALOR |
|--|----------------------|
| Pendiente, a (μM^{-1}) | $7,8762 \pm 0,4095$ |
| Ordenada al origen, b | $-1,5837 \pm 9,7479$ |
| Coefficiente de correlación, R | 0,9921 |
| Sensibilidad analítica, γ (μM) | 0,5907 |
| Rango lineal (μM) | 0-40 |
| Límite de detección, LD (μM) | 6,1354 |
| Límite de cuantificación, LC (μM) | 17,9634 |

CONCLUSIÓN

En base a los resultados obtenidos, es posible concluir que se sintetizó un nuevo sistema sensor fluorogénico apto para la detección de aniones CN^- en muestras acuosas. Además, el método analítico propuesto es selectivo y lineal para la determinación cuantitativa y cualitativa de CN^- por Espectroscopia de Fluorescencia Molecular. Permitiendo detectar aniones CN^- en un rango de concentración de 0 a 40 μM de CN^- y cuantificar en un rango de concentración de 17,96 a 40 μM de CN^- .

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- [1] Byrne, A. J., Bright, S. A., McKeown, J. P., O'Brien, J. E., Twamley, B., Fayne, D., Williams, D. C., & Meegan, M. J. 2020. Design, Synthesis and Biochemical Evaluation of Novel Ethanoanthracenes and Related Compounds to Target Burkitt's Lymphoma. *Pharmaceuticals*, 13(1), 16. <https://doi.org/10.3390/ph13010016>
- [2] Long, L., Yuan, X., Cao, S., Han, Y., Liu, W., Chen, Q., Han, Z., & Wang, K. 2019. Determination of cyanide in water and food samples using an efficient naphthalene-based ratiometric fluorescent probe. *ACS Omega*, 4(6), 10784–10790.
- [3] Padghan, S. D., Wang, C. Y., Liu, W. C., Sun, S. S., Liu, K. M., & Chen, K. Y. 2020. A naphthalene-based colorimetric and fluorometric dual-channel chemodosimeter for sensing cyanide in a wide pH range. *Dyes and Pigments*, 183, 108724.