

SENSORES QUÍMICOS FLUOROGÉNICOS BASADOS EN TIACALIX[4]ARENOS CON DOS PODANDOS PIRENOS: COMPORTAMIENTO CON ANIONES SELECCIONADOS. TRATAMIENTO CUÁNTICO SEMIEMPÍRICO.

Autores: Milani, Andrés García, Ricardo

Lugar de trabajo: UNNOBA sede Junín.

Av Roque Saenz Peña 345 Junín B s As
garciaricardo2010@yahoo.com.ar

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de sensores químicos de aplicación analítica resulta de interés en campos tan diversos como medicina, biología y control del ambiente. La posibilidad de ensayos sensibles y selectivos para determinadas especies es por demás atractiva. Así, los llamados sensores fluorescentes resultan una opción importante pues, gracias a su diseño, disponen de un ionóforo encargado de reconocer determinado ion, y de un fluoróforo que convierte la combinación ion-ionóforo en una señal luminosa altamente sensible.

Kumar y col.[1] informaron haber desarrollado sensores fluorescentes selectivos para el Cu^{2+} y el CN^- . Éste último, es una especie altamente tóxica y, sin embargo, presente en numerosos procesos químicos. Los autores sintetizaron dos tipos de tiacalix[4]arenos sustituidos, cada uno, con dos podandos pirenos (Fig. 1).

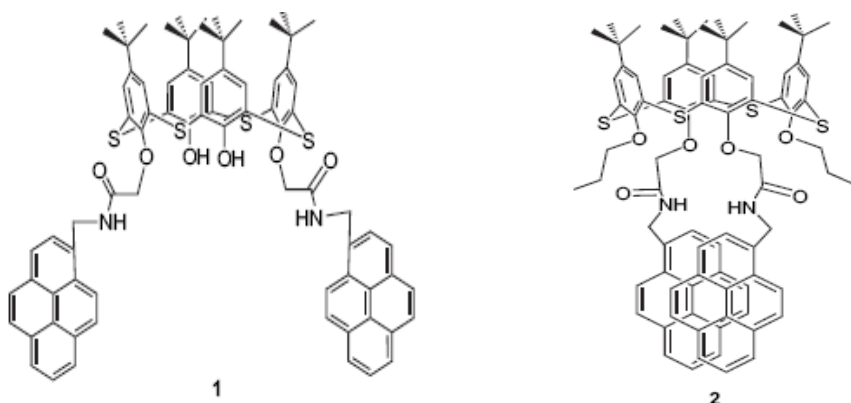


Fig. 1: Sensores fluorescentes con selectividad para Cu^{2+} y CN^- .

En los podandos, los grupos amida representan sitios de combinación tanto para el Cu^{2+} como para el CN^- , en tanto que los grupos pirenos informan acerca de cambios conformacionales debidos a la complejación, a través de alteraciones en su fluorescencia (Fig. 2, tomada de [1]).

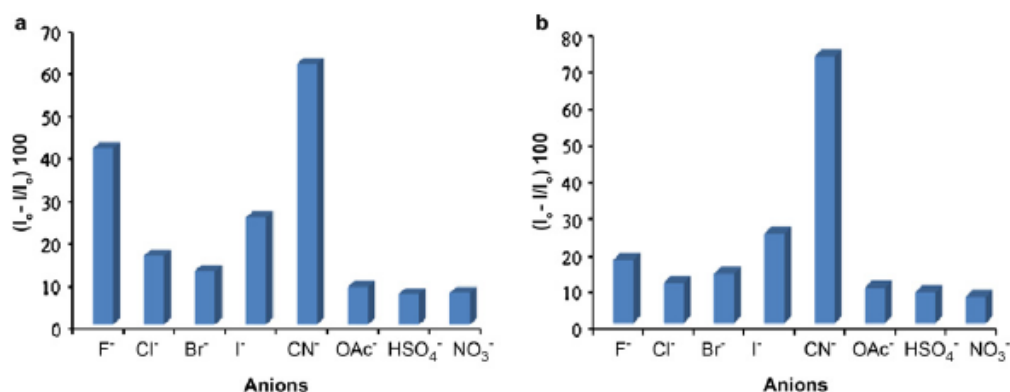


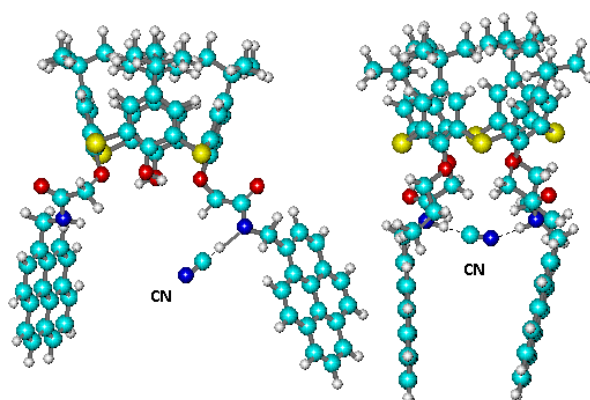
Fig. 2: *Quenching* fluorescente para el compuesto **1** (izq.) y el compuesto **2** (der.), en presencia de diferentes aniones. I_0 : intensidad de la emisión fluorescente del ligando libre. I : intensidad para el complejo anión:calixareno.

Nuestro objetivo es estudiar el proceso de formación de los complejos entre los calixarenos de la Fig.1 y especies iónicas diversas, a fin de explicar la selectividad informada en [1]. Aquí presentamos nuestros resultados actuales referidos a los aniones halogenuros y el CN^- .

MÉTODO Y RESULTADOS

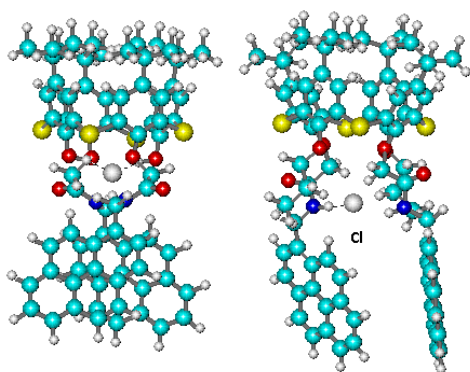
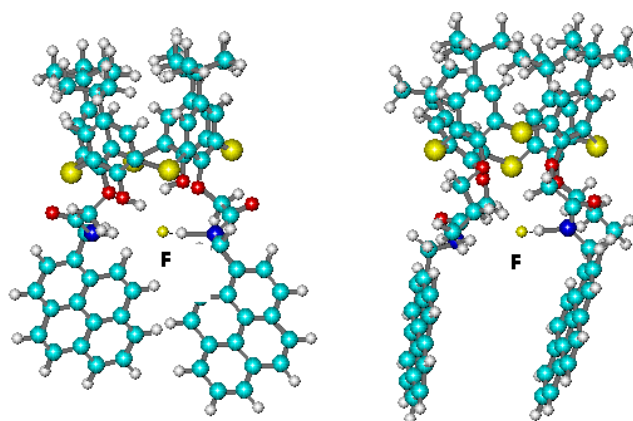
Las estructuras de ambos calixarenos fueron modeladas en vacío mediante mecánica molecular (MM+) primero, y luego mediante una optimización PM3, hasta grad. 0,05 kcal/Å.mol (programa HyperChem-6 [2]). Tal como lo indica la Fig.1, los podandos se hallan ampliamente separados en **1**, y más cerrados, con los pirenos cuasi-paralelos, en **2**.

Para modelar los complejos y atendiendo al criterio del diseño de los sensores, se eligió ubicar cada anión en la zona central entre los podandos de cada estructura, **1** ó **2**. Se dejó converger la energía de cada sistema, por tratamiento con PM3 y hasta igual gradiente que para los calixarenos libres. En las imágenes siguientes, se pueden comparar las estructuras de los complejos obtenidas para **1** (izq.) y **2** (der.) con los iones antes señalados.



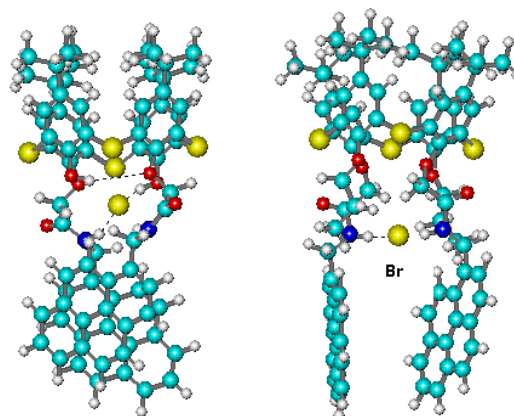
El CN^- establece uniones H (UH) con los grupos amida de los podandos: una en **1** y con sendos grupos en **2**.

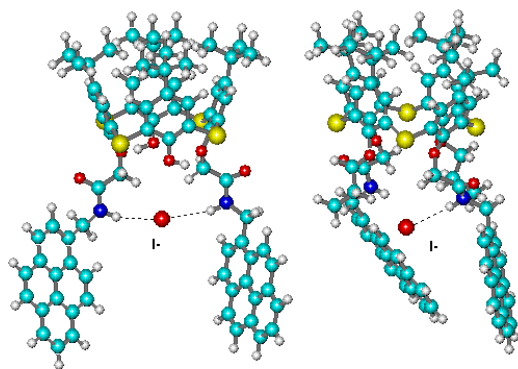
El F^- forma UH con la amida del podando, pero en **1** se observa también interacción con un grupo OH de la base del *calix*.



El Cl^- genera -en **1**- UH con dos OH del *calix* pero no lo hace con los grupos amida (interacción débil). Forma una UH con la amida en **2**.

El Br^- establece dos UH en **1**: con el grupo amida y con un OH del *calix*. En **2**, interactúa con ambas amidas, pero se une (UH) sólo a una.





El I^- forma sendas UH con los grupos amidas en **1**, y sólo con una de ellas en **2**.

DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El notorio cambio de fluorescencia en el caso de complejos con CN^- , puede atribuirse a que en **2**, el anión aparece interactuando con los H amídicos por sus dos extremos, N y C; mientras tanto, en **1**, además de la influencia de la UH, podría sumarse el efecto de una circunstancial estequiometría 1:2 para el sistema calixareno:anión, dada la separación de los podandos.

A diferencia de lo que muestra la Fig. 2, nuestros complejos con F^- indican que la interacción con los H amídicos es importante en ambos calixarenos, a tal punto que la distancia N-H en el grupo amida aumenta de 0,99 Å a $1,71 \pm 0,01$ Å. Tal distancia, en los complejos con CN^- , llega a 1,68 Å en **1**, y varía entre 1,03 Å hasta 1,10 Å en **2**.

Las interacciones del grupo ionóforo con los halógenos restantes son más débiles en función de la relación carga/tamaño de estos aniones y de su ubicación más o menos alejada del ionóforo, visto que aparecen interactuando también con los OH de la base del *calix*.

Para tratar de pormenorizar qué es lo que permite a estos calixarenos ser más sensibles al CN^- que al F^- , esperamos realizar el tratamiento DFT de los complejos obtenidos. También exploraremos el eventual alojamiento de dos aniones CN^- entre los podandos de **1**.

REFERENCIAS

- 1] Kumar R., Bhalla V., Kumar M., *Tetrahedron* **64** (2008) 8095-8101.
- 2] HyperChem 6 p/ Windows – Hypercube Inc. 2000.