



Síntese de bases de Schiff derivadas de Fluoresceína como quimiossensores seletivos para íons cobalto

Matheus B. S. Machado¹ (G)*, Júlia R. de Souza¹ (G), Bruno H. S. T. da Silva¹ (PG)

¹ Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121 – Campus Santa Mônica, Uberlândia – MG, Brasil.

*matheusbsm21@gmail.com

RESUMO

Há uma demanda crescente por sensores químicos capazes de detectar íons metálicos, devido aos efeitos nocivos causados por suas concentrações descontroladas no meio ambiente. Nesse cenário, as bases de Schiff se destacam como uma classe promissora de moléculas, com aplicações em diversas áreas, especialmente na química de coordenação, atuando como ligantes versáteis capazes de se coordenar com diferentes cátions metálicos. A fluoresceína, por sua vez, apresenta propriedades fotoquímicas bem estabelecidas, sendo utilizada principalmente como corante, marcador e quimiossensor. Portanto, neste estudo, foram sintetizadas bases de Schiff derivadas de fluoresceína, visando à obtenção de quimiossensores colorimétricos seletivos para metais de transição. A metodologia empregada foi eficiente, com rendimentos superiores a 70% em apenas 10 minutos, à temperatura ambiente. Os compostos obtidos atuaram como sensores seletivos para íons Co^{2+} , com absorção no UV-Vis em torno de 500 nm.

Palavras-chave: Bases de Schiff; Fluoresceína; Sensores químicos; Nióbio.

Introdução

A contaminação por metais de transição é uma preocupação ambiental e de saúde pública em âmbito global. Em razão dos riscos associados, diversos grupos de pesquisa ao redor do mundo têm concentrado esforços no desenvolvimento de métodos analíticos mais sensíveis, seletivos e portáteis para a análise quantitativa e qualitativa desses poluentes, especialmente íons metálicos (1-2).

Nesse cenário, os quimiossensores colorimétricos emergem como ferramentas promissoras para a detecção desses metais, graças à sua alta sensibilidade, seletividade e baixo custo (3-4). Simplificadamente, tais quimiossensores são moléculas orgânicas que interagem com o analito de interesse, promovendo uma transdução de sinal por meio de transformações químicas que geram respostas colorimétricas (5). Dentro desse contexto, as bases de Schiff se destacam como uma classe versátil e promissora de moléculas para atuar como quimiossensores, sendo amplamente aplicadas na química de coordenação, onde atuam como ligantes de diferentes cátions metálicos. (5-6). Associado às bases de Schiff, a fluoresceína é uma substância de grande relevância no desenvolvimento desses sensores, pois suas propriedades fotoquímicas podem amplificar a sinalização do analito (5). Dessa forma, a síntese de derivados de bases de Schiff com estruturas derivadas de fluoresceína representa uma alternativa promissora para a criação de sensores químicos colorimétricos eficientes.

Assim, o presente trabalho propõe a síntese de bases de Schiff derivadas de fluoresceína, visando o desenvolvimento de sensores colorimétricos seletivos e eficazes na detecção de metais de transição.

Experimental

Síntese da hidrazida de fluoresceína.

Primeiramente, visando a síntese de bases de Schiff derivados de fluoresceína (BSF), a hidrazida de fluoresceína (**2**), foi obtida a partir da reação entre fluoresceína (**1**) e hidrazina. Para isso, fluoresceína (18,1 mmol) foi dissolvida em 50 mL de metanol, com hidrato de hidrazina em excesso. A mistura reacional foi mantida em refluxo por 6 h e monitorada por CCD.

Síntese das bases de Schiff derivadas de fluoresceína (BSF).

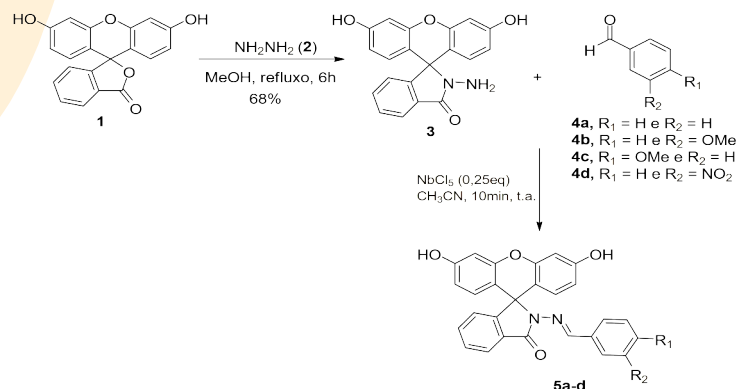
Para a síntese das BSF (**5a-d**), em balão redondo contendo uma solução de acetonitrila (5 mL) e NbCl_5 (0,25 eq.), foram adicionados a hidrazida de fluoresceína (**2**, 1,0 mmol) e o derivado de benzaldeído (**4a-d**, 1,0 mmol). As reações foram conduzidas em temperatura ambiente por 10 min. O curso de todas as reações foi monitorado por cromatografia em camada delgada e as purificações, quando necessário, foram realizadas por cromatografia em coluna. Todos os produtos obtidos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear ^1H e de ^{13}C .

Teste de quimiossensores.

Para realização dos testes foram preparadas soluções dos íons metálicos na concentração de 1×10^{-2} M, em água destilada. As soluções dos sensores BSF foram preparadas em metanol, na concentração de 1×10^{-3} M. O procedimento de reconhecimento do metal pelo sensor foi feito através da mistura de cada uma das soluções metanólicas dos BSF, com cada uma das soluções aquosas dos cátions metálicos, na proporção de 9:1. As respostas analíticas foram monitoradas por espectrofotometria na região do UV-Vis.

Resultados e Discussão

As reações realizadas e os resultados obtidos são apresentados na Esquema 1 e Tabela 1.



Esquema 1. Síntese de derivados de bases de Schiff, a partir da reação entre hidrazida de fluoresceína e aldeídos.

Tabela 1. Rendimentos das reações de síntese das BSF

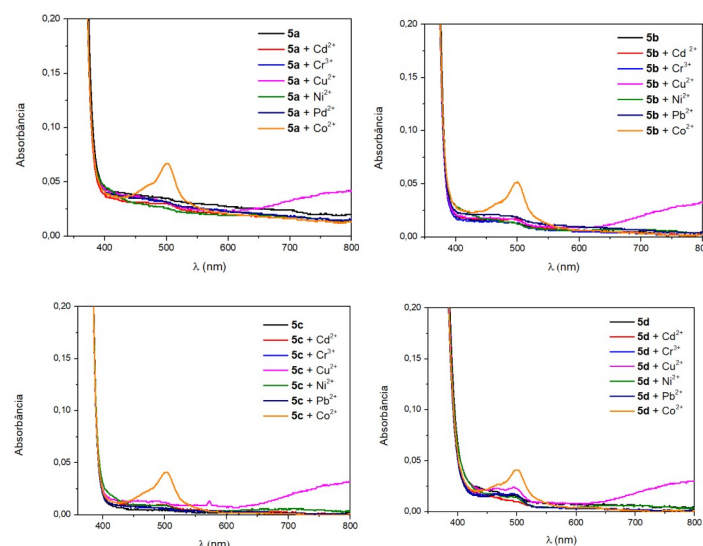
BSF	R_1	R_2	Rendimento (%)
5a	H	H	83
5b	H	OMe	78
5c	OMe	H	70
5d	H	NO_2	84

Com base na tabela 1, é possível observar que o NbCl_5 é um excelente catalisador na síntese de bases de Schiff derivadas de fluoresceína, permitindo a obtenção dos produtos desejados com altos rendimentos de 70 a 84%, em apenas 10 minutos e sob temperatura ambiente. Observa-se que o maior rendimento foi obtido para o derivado de BSF contendo o grupo nitro (NO_2). Esse resultado pode ser atribuído à natureza eletronegativa do NO_2 , um grupo fortemente retirador de elétrons, que aumenta a carga parcial positiva no carbono carbonílico do aldeído. Essa polarização favorece o ataque nucleofílico do par de elétrons do nitrogênio da hidrazida de fluoresceína ao carbono da carbonila, facilitando a formação da base de Schiff. Este efeito foi comprovado observando os derivados contendo o grupo metoxi (OMe), onde o isômero meta (m-OMe), de caráter retirador indutivo, foi significativamente mais reativo que o isômero para (p-OMe), um forte doador por ressonância, validando a correlação direta entre a eletrofilia do aldeído e o rendimento da reação.

As BSF sintetizadas foram testadas como sensores para íons metálicos Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^+ , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Co^{2+} . Os resultados obtidos estão apresentados na figura 1. É possível observar que todas as BSF apresentaram maior sensibilidade ao íon Co^{2+} , com mudança de cor visível e absorção em torno de 500 nm no UV-Vis. Todos os

compostos apresentaram resposta a esse cátion, sugerindo uma interação preferencial pelo grupo imino (grupo funcional).

Figura 1. Resultados dos testes de quimiossensores dos compostos 5a-d na presença de diferentes cátions metálicos.



Conclusões

Conclui-se que bases de Schiff com estrutura derivada de fluoresceína podem ser sintetizadas por meio de reações entre hidrazidas de fluoresceína e aldeídos na presença de NbCl_5 , obtendo-se os produtos desejados com elevados rendimentos e em tempos reacionais curtos. É possível concluir, ainda, que as BSF sintetizadas demonstraram potencial como sensores colorimétricos seletivos para o íon Co^{2+} , evidenciado pelas mudanças de cor visíveis e pelas bandas de absorção em torno de 500 nm no UV-Vis.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG (Projeto APQ-01887-22 da 001/2022-DEMANDA UNIVERSAL) e CNPq pelo apoio financeiro, e CBMM pelo pentacloreto de Nióbio fornecido.

Referências

- Berhanu, A. et al., *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **401**, 213079.
- Silva, M. R. et al., *Quím. Nova*, 2011, **34**, 55-59.
- Zoubi, W. et al., *J. Mol. Struct.*, 2019, **1182**, 217-225.
- Mohammad, A. et al., *Sens. Actuators B*, 2019, **290**, 387-395.
- Peralta-Domínguez, D. et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2015, **303-304**, 1-11.
- Huerta-Aguilar, C. A. et al., *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2015, **140**, 123-130.