

EVALUACIÓN DE UN NUEVO QUIMIOSENSOR SELECTIVO PARA COBRE (II) MEDIANTE UN ESTUDIO TEÓRICO DFT

Noriega, Pablo

*Laboratorio de investigación "Gustavo A. Fester" – IQAL (UNL – CONICET). Área de química orgánica
Facultad de Ingeniería Química - UNL
Directora: Kneeteman, María
N. Codirectora: Ormachea,
Carla*

Área: Ciencias Exactas

INTRODUCCIÓN

El diseño y la síntesis de quimiosensores para cationes de metales de transición del bloque p, es un apartado importante en el campo de la química supramolecular dado su impacto sobre el medioambiente y la salud humana.

Específicamente, el catión cúprico (Cu^{2+}) tiene propiedades biológicas importantes, al ser el tercer catión más abundante en nuestro cuerpo y ser esencial para el buen funcionamiento de los procesos metabólicos. Sin embargo, su presencia en grandes cantidades es tóxica para humanos y plantas, además de representar un problema de contaminación en aguas superficiales.

Por lo dicho, la detección de este tipo de cationes presenta un creciente interés en la química supramolecular y de coordinación. En este campo, los sensores biológicos son en general muy selectivos pero extremadamente sensibles a cambios de pH, temperatura, potencial redox, etc. Debido a esto, el diseño y síntesis de nuevos sensores más estables adquiere gran importancia. Se ha reportado que algunos sensores bifenílicos pueden sufrir cambios en sus propiedades colorimétricas y fluorométricas como resultado de una modificación en el ángulo diedro entre los anillos aromáticos, lo que hace posible el reconocimiento de ciertos cationes.

En este trabajo decidimos emplear 5,5'-bis-vainillina, un dialdehído que se prepara por acoplamiento oxidativo del monómero vainillina, el cual posteriormente es funcionalizado a través de los grupos carbonilo presentes. El grupo funcional adicionado es del tipo hidrazona, cuyo empleo en la detección de cationes metálicos ha sido largamente estudiado.

El uso de técnicas computacionales como la teoría del funcional de la densidad (DFT), basadas en los resultados espectroscópicos, resultan muy útiles a la hora de conocer los cambios estructurales de los mismos y su forma de complejación.

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: Dra. María N. Kneeteman

OBJETIVOS

Tomando en consideración que los cambios en el ángulo diedro de las estructuras bifenilicas, obtenidos por la interacción con cationes metálicos, pueden ser usados para el reconocimiento del metal, el objetivo del presente estudio es explorar de forma teórica, cuales son los cambios estructurales que derivan en la capacidad y sensibilidad de una benzotiazol hidrazona derivada de la 5,5'-bis-vainillina (BVBT) cómo sensor de Cu^{2+} frente a otros cationes. La estructura, geometría y estabilidad tanto del complejo con Cu^{2+} como del ligando libre será evaluada teóricamente mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando cálculos cuánticos computacionales.

RESULTADOS/CONCLUSIONES

El ligando BVBT (benzotiazol hidrazona derivada de la 5,5'-bis-vainillina) fue seleccionado de una serie de ligandos debido a su selectividad respecto al catión Cu^{2+} .

La selectividad es un parámetro fundamental para determinar la viabilidad de un quimiosensor. Para el ligando BVBT su capacidad de detección frente a diferentes cationes (Mn^{2+} , Sn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+}) fue estudiada mediante espectroscopia UV-Vis, utilizando soluciones de los cloruros o nitratos de los nombrados metales. La detección instantánea y selectiva de Cu^{2+} se observa a simple vista. Inicialmente la solución del ligando es incolora mientras que después de la adición de un equivalente de Cu^{2+} , exhibe un cambio instantáneo hacia rojo intenso. Otros cationes no muestran una respuesta notoria. Esta gran selectividad para Cu^{2+} , que se debe a que al adicionar la sal de Cu^{2+} la banda de absorción del ligando a 360 nm decrece gradualmente y experimenta un corrimiento hasta 490 nm, nos demuestra que estamos frente a un quimiosensor cromogénico de gran importancia.

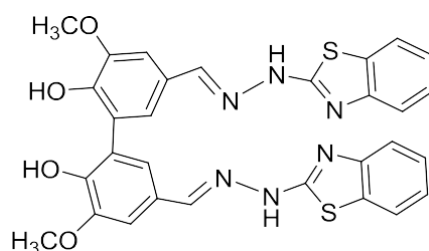


Figura 1. Ligando BVBT (benzotiazol hidrazona derivada de la 5,5'-bis-vainillina)

Sabiendo que el ligando empleado puede ser utilizado cómo quimiosensor de Cu^{2+} por métodos colorimétricos y de fluorescencia, se decidió llevar a cabo un estudio teórico del mismo, analizando su acomplejación con cobre, ya que fue el catión con el que se obtuvieron los resultados más notorios.

Se realizó un estudio teórico en el marco de la teoría DFT, utilizando el método B3LYP y el set de bases 6-31G (d,p). Las geometrías optimizadas del ligando y el complejo se muestran en la **Figura 2**. Se encontró además que el catión está coordinado con ambos sitios $-\text{N}$ de los

bezotiazoles, de la forma que se aprecia en la figura. Los enlaces N–Cu²⁺ tienen distancias de 1,88 y 1,89 Å. La energía total de las estructuras optimizadas de L y L-Cu²⁺ fueron -2582,74 y -4222,76 Hartree respectivamente. El menor valor de energía encontrado para el complejo en comparación con el ligando solo, es un indicador de la estabilidad de este complejo.

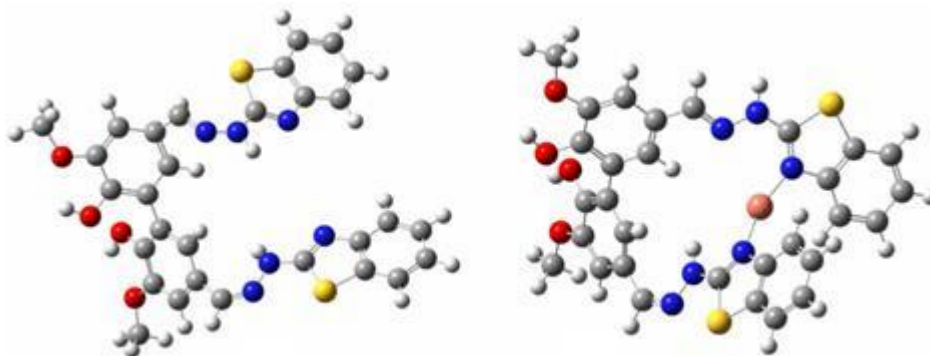


Figura 2: Estructuras optimizadas de BVBT y BVBT-Cu²⁺.

Del análisis estructural se puede observar que en la formación del complejo, el ligando adopta una disposición molecular más rígida debido a la quelación, mientras que el ligando solo tiene rotación libre. Esto se ve reflejado en un notable aumento en la emisión fluorescente. Los otros iones metálicos estudiados no presentan incremento de la fluorescencia en las mismas condiciones.

Se estimaron los valores de los gap HOMO-LUMO de BVBT y BVBT-Cu²⁺ utilizando el mismo método DFT con el fin de comprender las propiedades de transporte electrónicas. Los valores negativos de las energías del HOMO y el LUMO en BVBT y BVBT-Cu²⁺ significan que ambas estructuras son estables. Los gap de energía (E_{H-L}) resultaron 89,81 Kcal/mol para BVBT y 13,51 Kcal/mol para BVBT-Cu²⁺. Este hecho sugiere que el proceso de transferencia electrónica se lleva a cabo desde el ligando rico en electrones hacia el catión electrodeficiente.

A partir de estas geometrías se obtuvieron los valores del ángulo diedro entre los anillos bencénicos. Los ángulos diedros fueron 59,53° para el ligando y 48,41° para el complejo. **Figura 3.** Estos resultados ponen en evidencia que el decrecimiento en el ángulo diedro como consecuencia de la quelación del Cu²⁺ incrementa la rigidez conformacional del ligando. Este cambio puede ser la causa del corrimiento batocromico de las bandas UV-Vis del complejo con respecto a las del ligando, así como de la mejora en la intensidad de la fluorescencia, ya que, cómo se ve en los valores del ángulo diedro, este decrece, con lo cual la molécula del complejo está más cerca de la planaridad que el ligando libre, lo que hace más efectiva la conjugación del sistema aromático.

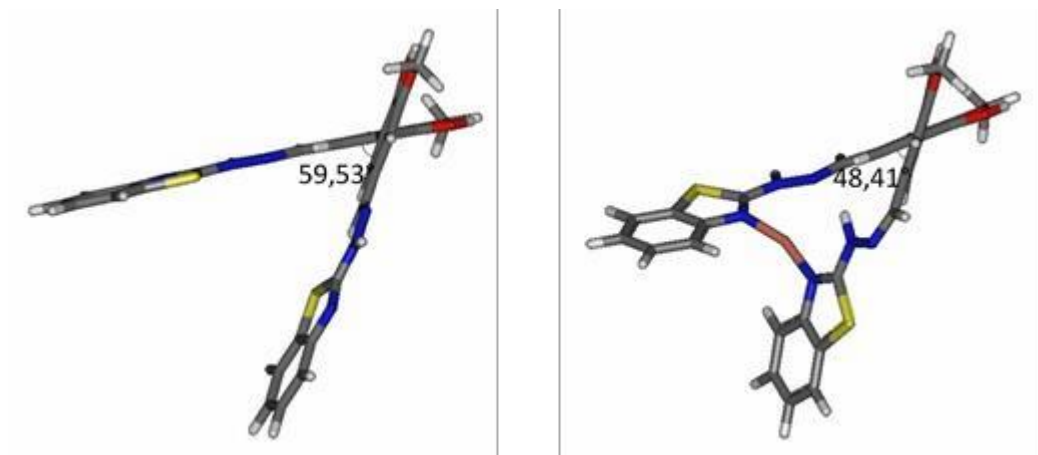


Figura 3: Ángulo diedro para BVBT y BVBT-Cu²⁺.

Fueron llevados a cabo también cálculos teóricos NBO, a fin de calcular la distribución de densidad electrónica en átomos y enlaces. A partir de esto se obtuvieron los cambios que se dan en las energías de enlace con la presencia del catión. Del mismo modo se pudo observar que el mayor cambio se encuentra en los átomos de nitrógeno que participan en directamente en la quelación (N heterocíclicos).

Se observan cambios tanto en los orbitales de dichos átomos, como los cambios las energías de enlace de estos con los átomos adyacentes. De los resultados se ve que el carácter p de los orbitales de los nitrógenos aumenta y la energía de los enlaces C-N disminuye. Esto permite concluir que estos átomos son los que están implicados directamente en la quelación del metal.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Bravo V., Gil S., Costero A.M., Kneeteman M.N., Llaosa U., Mancini P.M.E., Ochando L.E., Parra M., 2012. A new phenanthrene-based bis-oxime chemosensor for Fe(III) and Cr(III) discrimination. *Tetrahedron*, 68, 4882-4890.

Costero A.M., Bañuls M.J., Aurell M.J., Ochando L.E., Doménech A., 2005. Cation and anion fluorescent and electrochemical sensors derived from 4,4'-substituted biphenyl. *Tetrahedron*, 61, 10309-10314.

Costero A.M., Gil S., Parra M., Mancini P.M.E., Kneeteman M.N., Quindt M.I., 2015. 5,5'-Bis-vanillin derivatives as discriminating sensors for trivalent cations. *Tetrahedron Letters*, 56, 3988-3997

Quindt M., Gutierrez L., Kneeteman M., Mancini P.M.E., Parra M., Gil S., Costero A., 2018. A new highly selective chromogenic and fluorogenic chemosensor for Copper (II). *Letters in Organic Chemistry*. 15 (8). 659-664.