

DESARROLLO DE DOS NUEVAS SONDAS FLUOROGENICAS DERIVADAS DE LA BIS-VAINILLINA PARA LA DETECCIÓN DE CATIONES METÁLICOS TRIVALENTES

M. Quindt, L. Gutierrez, V. Guntero, P.M.E. Mancini, M. Kneeteman

Laboratorio Fester – IQAL (UNL-CONICET)

Facultad de Ingeniería Química – Santiago del Estero 2829, (3000), Santa Fe.

e-mail: mkneeteman@fiq.unl.edu.ar

Introducción

El diseño y síntesis de nuevos quimiosensores para el reconocimiento de cationes es un área de creciente interés dentro de la química supramolecular. Un ejemplo de ello es la preocupación por detectar cationes metálicos trivalentes como Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+} que son altamente tóxicos para el medio ambiente. Los sensores para Cr^{3+} y Fe^{3+} interfieren entre ellos y, en consecuencia, el desarrollo de sistemas que permitan una detección selectiva y sensible es deseable.

Se conoce que los derivados de la *bis*-vainillina que contienen hidrazinas o semicarbazidas son capaces de actuar como sensores para cationes^[1]. Continuando en esta línea de investigación se desarrollaron dos nuevas sondas a partir de *bis*-vainillina con isoniazida e hidralazina, empleando la fluorescencia como señal analítica para la detección de los analitos, dado que la misma es un método rápido, altamente sensible y no destructivo^[2].

Metodología

Los ligandos **1** y **2** se prepararon según la secuencia siguiente:

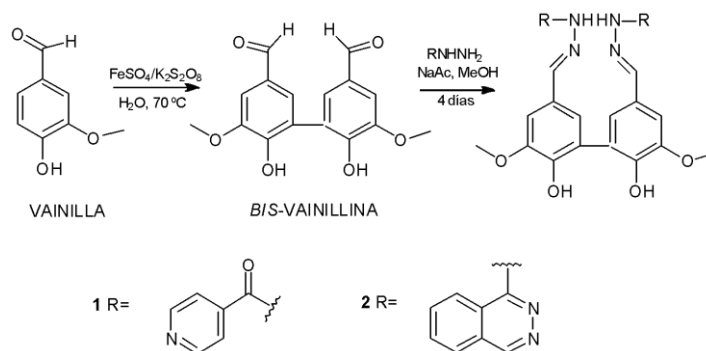


Figura 1. Obtención de los compuestos **1** (derivado de la isoniazida) y **2** (derivado de la hidralazina).

Las estructuras de los productos se analizaron mediante cálculos teóricos y caracterizaron espectroscópicamente. Los rendimientos cuánticos fueron determinados usando Rodamina B en DMSO como patrón.

Los experimentos de complejación se llevaron a cabo adicionando un equivalente de los correspondientes cationes (Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+}) en forma de sales a las soluciones de los ligandos en DMSO. Posteriormente se registraron sus espectros UV-Vis y de fluorescencia a una $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm.

Por medio de una valoración espectrofotométrica se determinaron las constantes de acoplamiento y estequiometría metal-ligando, agregando distintos equivalentes del catión por separado a una solución del ligando 10^{-5} M. Los valores de las constantes K se determinaron mediante un ajuste no lineal de mínimos cuadrados empleando el modelo propuesto por J. Bourson^[3].

Resultados

Las moléculas sintetizadas se obtuvieron con rendimientos cercanos al 85%.

Los datos espectrales de ¹H RMN (DMSO-d₆, 300 MHz) se detallan a continuación:

1 8,77 (d, 4H, C_{Py}-H); 8,31 (s, 2H, CH=N); 7,86 (d, 4H, C_{Py}-H); 7,73 (s, 2H, C_{Ar}-H); 7,36 (s, 2H, C_{Ar}-H); 7,9 (s, 2H, NH); 5,66 (s, 2H, OH); 3,84 (s, 6H, OCH₃)

2 8,77 (s, 2H, C_{Hidraz.}-H); 8,23 (s, 2H, HC=N); 7,95 (m, 4H, C_{Hidraz.}-H); 7,88 (m, 4H, C_{Hidraz.}-H); 7,47 (s, 2H, C_{Ar}-H); 7,58 (s, 2H, C_{Ar}-H); 4,03 (2H, NH); 3,41 (s, 6H, OCH₃).

Para los cálculos teóricos se empleó el programa *Gaussian 09*, utilizando el método B3LYP con el set de bases 6-311G(d,p). Las geometrías de las moléculas estudiadas, con y sin catión, fueron optimizadas efectuándose cálculos de frecuencias de vibración para asegurar la validez de cada estructura. También se calcularon las energías globales y de los FMO. De la optimización geométrica se obtuvieron los valores del ángulo diedro resultante entre los anillos bencénicos:

| Áng. Diedro | ΔE (Kcal/mol) | Áng. Diedro | ΔE (Kcal/mol) |
|-----------------|---------------|---------------------------------|---------------|
| 1 59,35° | 84,55 | Al³⁺-1 54,51° | 9,88 |
| 2 59,26° | 75,87 | Al³⁺-2 53,83° | 6,75 |

Tabla 1. GAP's de energías entre los FMO de los sensores y los complejos incluyendo al ión Al³⁺ y sus ángulos diedros.

El compuesto **1** presenta bandas a 230 y 340 nm, mientras que **2** lo hace a 230 y 380 nm. Por otro lado, **2** presentó un rendimiento cuántico significativo de $\phi = 0,39$ ($\lambda_{exc} = 280$ nm) en relación a **1** que presentó escasa fluorescencia $\phi = 0,039$ ($\lambda_{exc} = 280$ nm). Frente a cationes trivalentes, muestran un ligero efecto hipocrómico y un desplazamiento hipsocrómico de la banda situada a aproximadamente 330 nm y 390 nm de **1** y **2** respectivamente. El espectro de emisión de **2** mostró un efecto *quenching* con el agregado de distintos equivalentes de Fe³⁺, mientras que con Al³⁺ y Cr³⁺ se apreció un fuerte realce en la fluorescencia. Con **1** se observó una disminución en sus propiedades fluorescentes con Al³⁺ y un importante incremento con Cr³⁺ (Figura 2).

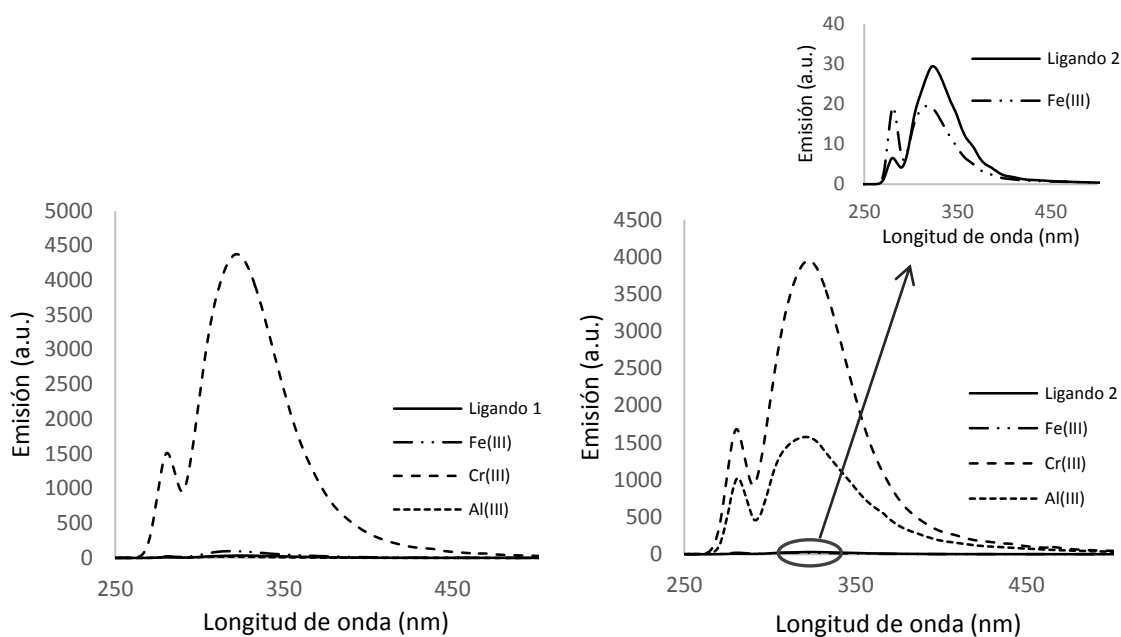
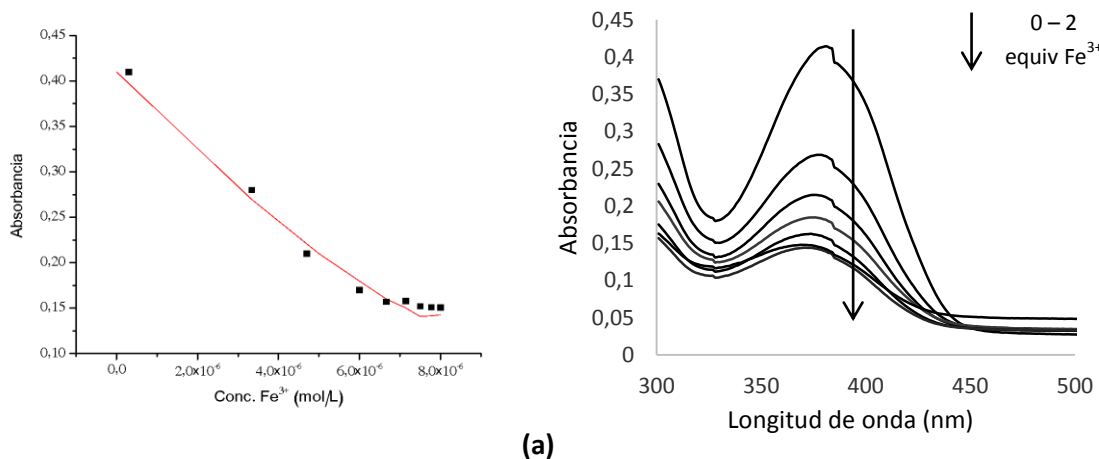


Figura 2. Espectros de fluorescencia de los ligandos **1** y **2** (10^{-5} M en DMSO) libre y en presencia de 1 equiv. de Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} .

Por lo anterior, **1** permitiría discriminar entre cationes Fe^{3+} de Cr^{3+} y Al^{3+} . Asimismo **2** resultaría útil en la discriminación de iones Cr^{3+} de Al^{3+} por sus respuestas contrarias a la emisión.

Una comparación estructural entre ambos permitiría inferir que la presencia de un grupo carbonilo daría lugar a un importante cambio en la habilidad de detección de Al^{3+} . Mientras que no presentaría diferencias frente al Cr^{3+} .

Para **2**, se determinaron sus constantes de acoplamiento K en estequiometría 1:1 siendo el $\log K = 4,19; 2,74; 2,74$ (Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+}) (Figura 3).



(a)

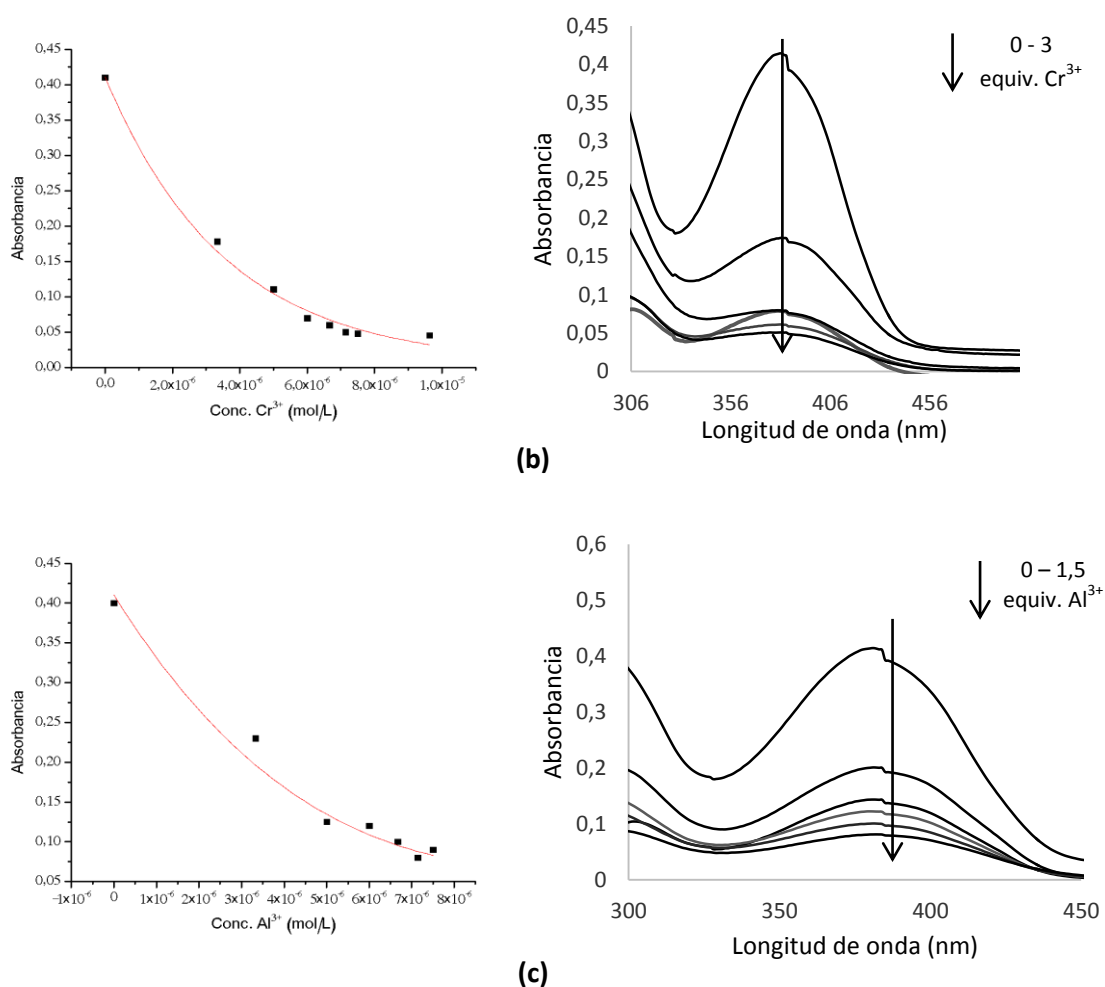


Figura 3. Curvas de valoración y ajuste del ligando **2**, disolución 10⁻⁵ M en DMSO con (a) Fe³⁺ (b) Cr³⁺ (c) Al³⁺.

Conclusiones

Derivados de la *bis*-vainillina con grupos hidralazina e isoniazida en las posiciones 3,3' se estudiaron como sensores de cationes trivalentes. Mediante DFT se determinó su estabilidad y estructura geométrica. Las diferencias estructurales modifican propiedades fluorescentes en presencia de Al³⁺, consecuencia de la disminución del ángulo diedro. Además, los valores de ΔE al acomplejarse el ion Al³⁺, indican que la brecha de energía entre el HOMO y el LUMO decrece, incrementando así la estabilidad de estos sistemas. Por otro lado, ambos compuestos exhibieron un fuerte realce de la intensidad frente a Cr³⁺ y en el ligando **1** se observó un efecto de *quenching* con Fe³⁺. Finalmente se concluye que una mezcla de ambos productos pueden emplearse para discriminar entre Fe³⁺, Al³⁺ y Cr³⁺.

Referencias

- [1] A. Costero, *et. col*, *Tetrahedron*, vol. 56, no. 26, pp. 3988–3991, 2015.
- [2] X. Chen, *et. col*, *Chem. Rev.*, vol. 112, pp. 1910–1956, 2012.
- [3] J. Bourson, *et. col*, *J. Phys. Chem.*, vol. 97, pp. 4552–4557, 1993.