

DISEÑO Y SÍNTESIS DE QUIMIOSENSORES DERIVADOS DE LA 5,5'-BIS-VAINILLINA PARA LA DETECCIÓN Y DISCRIMINACIÓN DE CATIONES TRIVALENTES.

Matías Quindt

Laboratorio de Investigación "Gustavo A. Fester". Área Química Orgánica. Facultad de Ingeniería Química. Santiago del Estero 2829. UNL.

Área temática: Ciencias Exactas.

Sub-área: Química.

INTRODUCCIÓN

Los sensores químicos son aquellos sistemas que transforman un fenómeno químico en una señal analítica útil. Esto se logra generando un cambio en las propiedades electrónicas, conformacionales u ópticas de una molécula sensor, dando como consecuencia a ello una respuesta química traducida en una señal. Este fenómeno se utiliza como indicador de reconocimiento molecular y debe ser una propiedad medible experimentalmente, como por ejemplo una variación en la intensidad de emisión en la región del UV-visible, el corrimiento de una señal de RMN o de una banda de emisión, etc.

Por otra parte, el diseño y síntesis de quimiosensores es un área que se ha ido perfeccionando en los últimos años como consecuencia del gran desarrollo en materia de química supramolecular. A esto se le suma la necesidad de contar con sistemas que detecten cationes en medios acuosos debido al aumento de problemas medioambientales por la presencia de metales pesados contaminantes arrojados por la industria.

En conexión a estos hechos, resulta de gran importancia generar a escala laboratorio sensores capaces de detectar y discriminar cationes metálicos que permitan llevar a cabo un estudio cualitativo y cuantitativo en matrices acuosas.

Un importante tipo de sensor químico lo constituyen las moléculas bifenílicas, en donde el proceso de acomplejación o *quelación* de un metal pesado produce la modificación de su ángulo diedro (esto es, la amplitud entre dos anillos bencénicos), lo cual se traduce en una señal fluorimétrica y, a veces, colorimétrica de la sustancia.

El grupo funcional *hidrazona* ha sido ampliamente estudiado y usado en el contexto de la química supramolecular dado sus métodos simples de obtención y purificación. Por otro lado, el grupo *semicarbazona* también se ha utilizado como medio acomplejante debido a que la presencia de un grupo carbonilo adicional puede también implicarse en la quelación.

Por estos motivos, el presente trabajo estuvo orientado al diseño y obtención de sistemas nitrogenados derivados de la 5,5'-bis-vainillina (Fig. 1), un bifenol preparado fácilmente por acoplamiento radicalario a través de su monómero, la *vainillina* (3-metoxi-4 hidroxibenzaldehído).

Estos procedimientos sintéticos son muy simples y de bajo costo por lo que hacen que estos compuestos sean los candidatos apropiados para evaluar su comportamiento quelante frente a diversos cationes.

OBJETIVOS

- Evaluar en medios acuosos la capacidad para reconocer y discriminar cationes Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} de ligandos bifenílicos obtenidos por medio de reacciones de acoplamiento vía radicalaria en base a moléculas de origen natural.

Proyecto: "Derivados de indoles, piridinas, diazinas y triazinas como componentes en reacciones Diels-Alder polares con demanda normal e inversa de electrones. Un estudio teórico-experimental".

Director: Pedro M. E. Mancini.

Director de investigación: María N. Kneeteman.

- Estudiar la influencia de diferentes grupos funcionales en la *bis*-vainillina para la captación de cationes, luego de ser sometida a diferentes reacciones de funcionalización, centrando principal atención en estructuras nitrogenadas, como hidrazonas y semicarbazonas.

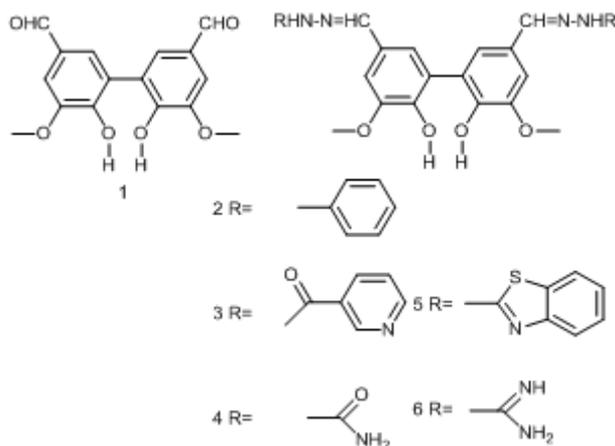


Figura 1. Estructura de sensores sintetizados.

METODOLOGÍA

Síntesis y caracterización

La *5-5'-bis-vainillina* (compuesto **1**) se sintetizó por medio de un acoplamiento oxidativo de vainillina en presencia de sulfato ferroso y persulfato de sodio, con un 95% de rendimiento posterior a su precipitación. Luego, se le practicó distintas reacciones con las correspondientes hidrazinas o semicarbazonas generando los compuestos o ligandos **2-6** (Fig. 1) los cuales fueron aislados por precipitación y purificados por recrystalización. Todos los compuestos obtenidos fueron caracterizados mediante espectroscopía H^1NMR y $C^{13}NMR$.

Los compuestos **1** y **2** no presentaron ninguna banda de absorción a longitudes de onda superiores a 200 nm, mientras que los compuestos **4** y **5** mostraron bandas de absorción en la zona comprendida entre 220-250 nm. Además, los compuestos **3** y **6** mostraron picos característicos a 350 y 330 nm respectivamente.

Por otro lado, mientras que el compuesto **4** resultó tener un rendimiento cuántico de fluorescencia significativo ($\Phi = 0,21; \lambda_{exc} = 278$ nm) los demás compuestos presentaron una escasa fluorescencia ($\Phi < 0,001; \lambda_{exc} = 278$ nm).

El examen de la capacidad para reconocer cationes de los compuestos **1-6** se llevó a cabo a través de espectroscopía de UV-VIS y fluorescencia. Las mediciones se efectuaron luego de la adición de 1 equiv. de catión ($FeCl_3$, $Cr(NO_3)_3$ o $AlCl_3$) de manera separada a los diferentes ligandos en DMSO.

RESULTADOS

Los espectros de absorción de los ligandos en presencia de diferentes cationes trivalentes presentaron sólo un pequeño desplazamiento *batocrómico*. Sin embargo, en algunos compuestos se observó un realce de sus propiedades fluorescentes. El espectro de emisión del compuesto **6** mostró un fuerte realce en la fluorescencia en presencia de Fe^{3+} , pero no ocurrió lo mismo frente a Al^{3+} y Cr^{3+} . Por otra parte, el compuesto **4** exhibió un realce apreciable en su fluorescencia con Fe^{3+} y Cr^{3+} , mientras que se produjo un *quencheo* con Al^{3+} . En este ligando también se observó un

desplazamiento *hipsocrómico* en 6 nm de su banda de emisión en presencia de Cr^{3+} . (Fig. 2).

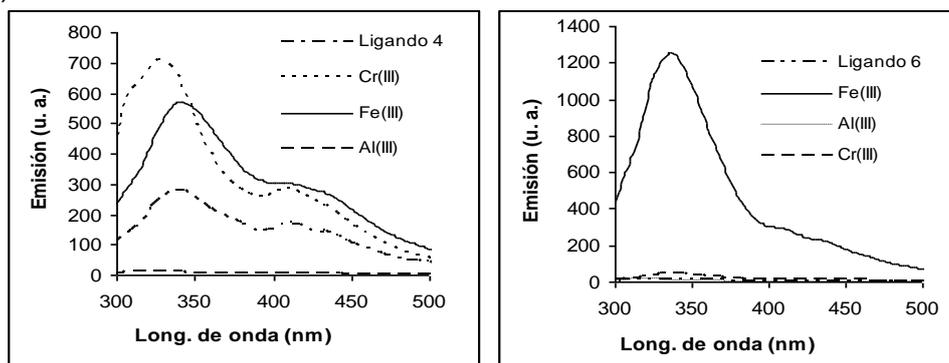


Figura 2. (Izq.) Espectro de fluorescencia del ligando **4** (10^{-5} M en DMSO) libre y en presencia de 1 equiv de Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+} ($\lambda_{\text{exc}}= 279$ nm). (Der.) Espectro de fluorescencia del ligando **6** (10^{-5} M en DMSO) en presencia de 1 equiv. de Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+} ($\lambda_{\text{exc}}= 278$ nm).

Teniendo en cuenta el incremento en la intensidad de fluorescencia y el corrimiento en longitudes de onda de sus picos, el ligando **4** fue capaz de discriminar los tres cationes trivalentes Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+} .

Una comparación estructural entre los ligandos **6** y **4** permite inferir que la sustitución del grupo carbonilo por el grupo imino da lugar a un importante cambio en la habilidad de detección de Cr^{3+} . Mientras que las respuestas de ambos ligandos frente a Fe^{3+} y Al^{3+} fueron similares (realce de la fluorescencia del Fe^{3+} y quencheo producido por Al^{3+}).

Desde el punto de vista cualitativo el ligando **6** fue capaz de distinguir Fe^{3+} frente a Cr^{3+} y Al^{3+} , mientras que el ligando **4** podría ser utilizado para discriminar los tres cationes en estudio. En contraste, el acomplejamiento con el ligando **3** dio lugar a un gran aumento en la fluorescencia con Cr^{3+} y Fe^{3+} , superando en un orden de magnitud a la intensidad observada en el ligando **4**. (Fig. 3)

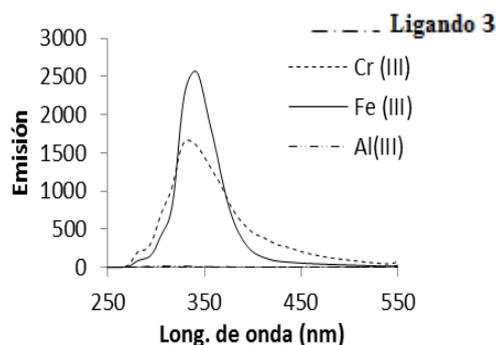


Figura 3. Espectro de fluorescencia del ligando **3** (10^{-5} M en DMSO) libre y en presencia de 1 equiv. de Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+} ($\lambda_{\text{exc}}= 278$ nm).

Dado el fuerte efecto presentado por el ligando **3**, se decidió determinar los parámetros que caracterizan la quelación: constante de *acoplamiento* frente a los cationes trivalentes y la relación estequiométrica metal-ligando. Esto se llevó a cabo con la ayuda del software *SPECFIT/32M Global Analysis System V 3.0* y por medio de una titulación espectrofotométrica, arrojando un valor de estequiometría 1:1 y valores de $\log K= 4,5\pm 0,4$; $5,2\pm 0,4$ y $4,4\pm 0,5$ para Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+} respectivamente.

Para determinar qué grupos funcionales se ven envueltos en la acomplejación de metales, se recurrió a las técnicas espectroscópicas de ^1H NMR sobre el ligando **3**. Los cambios observados en el espectro de ^1H NMR ante la presencia de Al^{3+} sugieren

que tanto el carbonilo y el átomo de nitrógeno de la imina están involucrados en la quelación, dando lugar a un complejo *tetradentado*. (Fig. 4).

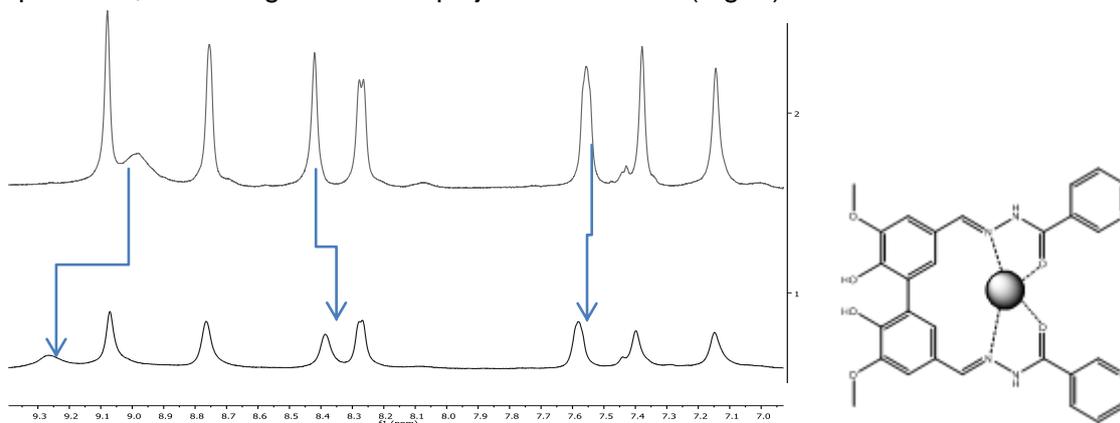


Figura 4. (Izq.) Espectro de ^1H NMR del ligando **3** y en presencia de 1 equivalente de Al^{3+} . (Der.) Modelo del complejo propuesto para $\mathbf{3}\text{-Al}^{3+}$ basado en las observaciones del espectro de ^1H NMR.

CONCLUSIONES

La obtención de cinco derivados de la bis-vainillina que contienen grupos hidrazina o semicarbazona permitieron estudiar su comportamiento como sensores frente a cationes trivalentes (Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+}).

Se pudo constatar que las diferencias estructurales de los compuestos preparados, aislados por precipitación y purificados por recristalización influyen fuertemente en su respuesta analítica frente a diversos cationes. El estudio del ligando **4** permitió concluir que éste puede ser utilizado para discriminar entre cationes Fe^{3+} , Cr^{3+} y Al^{3+} . Además, el sensor **3** resultó ser el compuesto más sensible frente a los cationes trivalentes. Por este motivo, se determinaron las constantes de formación de los correspondientes complejos y, junto a observaciones por espectroscopía H^1RMN , se propuso un modelo de complejo en el cual las uniones coordinadas se dan entre los átomos de nitrógenos y oxígenos del ligando con el metal central.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- **Costero A. M., Gil S., Parra M., Mancini P. M. E., Kneeteman M. N., Quindt M. I.**, 2015. 5,5'-Bis-vainillin derivatives as discriminating sensors for trivalent cations. *Tetrahedron Letters*, 56, 3988-3991.
- **Bravo V., Gil S., Costero A. M., Kneeteman M. K., Allosa 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, 4882-4887.
- **Lehn J. M.**, 1995. *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*. VCH.Weinheim (Alemania).
- **Fabbrizzi L., Licchelli M., Pallavicini P., Parodi L., Taglietti A.** 1999. *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*. Editado por J.P. Sauvage, Wiley, New York.