

ESTUDIO TEÓRICO DE ESTRUCTURAS DERIVADAS DE LA 5-5'BIS-VAINILLINA COMO POTENCIALES SENSORES DE IONES Al^{3+}

Gutierrez Leandro^A

^ALaboratorio Gustavo A. Fester – Santiago del Estero 2829 (3000) Santa Fe, Argentina.

^BFacultad de Ingeniería Química - UNL

Área: Ciencias Exactas

Sub-Área: Química

Grupo: X

Palabras clave: DFT, Bis-vainillin, Quimiosensores

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. Un importante tipo de sensor químico lo constituyen las moléculas bifénlicas, 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.

Los métodos mecánico-cuánticos, por su parte, son potencialmente útiles ya que proporcionan un gran apoyo para la interpretación de datos experimentales y para la posterior programación de experiencias.

Dentro de este trabajo se analizaron en forma teórica sistemas nitrogenados derivados de la 5,5'-bis-vainillina para evaluar su comportamiento quelante frente al catión Al^{3+} . Dichos cálculos fueron basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y se han definido, dentro de esta teoría, los índices de reactividad global que constituyen herramientas muy útiles para comprender la reactividad química. Entre ellos: dureza química (1) y potencial químico electrónico (2), los cuales pueden aproximarse en términos de las energías de los orbitales moleculares de frontera (FMO) (ϵ_{HOMO} y ϵ_{LUMO}).

Proyecto: -PICT 2014 No.1587- (ANCyT)

Director del proyecto: P.M.E. Mancini

Director del becario/tesista: P.M.E. Mancini

$$(1) \quad \eta \approx (\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})$$

$$(2) \quad \mu \approx \frac{(\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO})}{2}$$

OBJETIVOS

Se propone estudiar, en base a cálculos teóricos, utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad, la estructura de diferentes derivados de la bis-vainillina propuestos como potenciales sensores de iones Al^{+3} . Se analizarán geometría de las estructuras, posibilidades de quelación y energías de las diferentes moléculas en estudio.

METODOLOGÍA

El estudio teórico fue realizado empleando el programa *Gaussian 09*. El método de modelado utilizado fue el B3LYP con el set de bases 6-31G(d,p).

Las geometrías de las moléculas estudiadas (incluyendo o no al catión) fueron optimizadas y en todos los casos se efectuaron cálculos de frecuencias de vibración para asegurar la validez de cada estructura hallada.

Se seleccionaron seis derivados de la bis-vainillina (1-6), de los cuales se optimizó la geometría, se calcularon las energías (globales y de los FMO) y se analizaron las posibilidades de complejación.

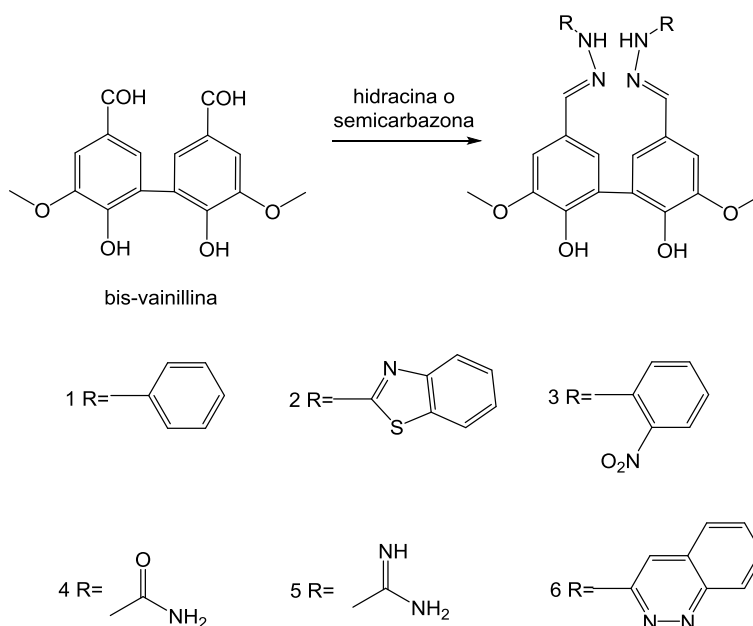


Figura 1: bis-vainillina y sus derivados propuestos como sensores químicos

RESULTADOS

De la optimización geométrica de las moléculas en estudio, se obtuvieron los valores del ángulo diedro formado entre los anillos bencénicos. Se observa que este ángulo disminuye al acomplejar el ión Al^{3+} . Se toma como ejemplo la molécula **4**, en la cual el ángulo diedro es de $61,32^\circ$ sin acomplejar y de $55,14^\circ$ al formarse el complejo **AI-4**.

Respecto a la quelación del metal, se observa que en todos los casos se acompleja con átomos de nitrógeno correspondientes a la hidracina, y particularmente en el sistema **AI-6** lo hace además con el enlace N-N de la cinolina mientras que en los complejos **AI-3** y **AI-4** lo hace con los átomos de oxígeno. El complejo **AI-1** presenta también interacción con los anillos bencénicos. Estas diferencias pueden observarse en las distancias de enlace.

Los sistemas **AI-2** y **AI-5** resultaron desfavorables como sensores, ya que la optimización del complejo metálico no fue la deseada.

Se calcularon, además, las diferencias de energía (ΔE) entre los orbitales HOMO (orbital molecular ocupado de mayor energía) y LUMO (orbital molecular vacío de menor energía) y la distancia de enlace entre el catión y el heteroátomo correspondiente al sustituyente R (o al centro del anillo bencénico en el caso del compuesto 1) -**Tabla 1**-.

Se observa que en todos los casos, la diferencia de energía ΔE disminuye al acomplejar el ión Al^{3+} .

Compuesto	ΔE (Kcal/mol)	Complejo	ΔE (Kcal/mol)	Dist. Enlace Al-R (Å)
1	89,85	AI-1	10,68	2,27
2	89,61	AI-2	-	-
3	72,32	AI-3	9,33	1,98
4	101,71	AI-4	14,17	1,91
5	105,17	AI-5	-	-
6	70,16	AI-6	10,01	2,11

Tabla 1: GAP's de energías entre los FMO de los sensores y los complejos incluyendo al ión Al^{3+} . Distancias de enlace Al-R.

CONCLUSIONES

Se puede concluir que mediante la DFT se pudieron determinar la estabilidad y estructura geométrica de los complejos (1-6).

Examinando los parámetros geométricos, se pudo observar que hay una disminución del ángulo diedro al acomplejar el ion Al^{3+} , lo cual podría ser un potencial sensor dando una señal fluorimétrica o colorimétrica.

Los valores de ΔE al acomplejarse el ion Al^{3+} , indican que la brecha de energía entre el HOMO y el LUMO decrece, incrementando así la estabilidad de estos sistemas.

Respecto a esto, el complejo **AI-3** es la estructura más estable presentando la menor

diferencia de energía ΔE de los complejos estudiados.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- **Bao, X.**, 2015. Synthesis and evaluation of a new Rhodamine B and Di(2-picoyl) amine conjugate as a highly sensitive and selective chemosensor for Al^{3+} and its application in living-cell imaging. BMC, 23, 694-702.
- **Becke, A. D.**, 1993. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. J. Chem. Phys., 98, 5648-5652.
- **Costero A. M.**, 2015. 5,5'-Bis-vainillin derivatives as discriminating sensors for trivalent cations. Tetrahedron Letters, 56, 3988-3991.
- **Lehn J. M.**, 1995. Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. VCH.Weinheim (Alemania).