

ESTUDIO TEÓRICO DE UN NUEVO LIGANDO BIFENÍLICO COMO SENSOR QUÍMICO DE CATIONES METÁLICOS

Gutierrez, Leandro

¹ Laboratorio Fester Química Orgánica - IQAL (UNL-CONICET)

² Facultad de Ingeniería Química UNL

Directora: Ormachea, Carla

Área: Ciencias Exactas

INTRODUCCIÓN

Existe una enorme demanda de sensores químicos para muchas áreas y disciplinas. La alta sensibilidad y su facilidad de operación son dos temas principales para el desarrollo de sensores.

Los iones metálicos son de gran significancia para el sistema biológico, particularmente Zn^{2+} y Cu^{2+} que son respectivamente el segundo y tercer metal de transición más abundantes en el cuerpo humano. Por otra parte, se hace importante contar con sistemas que detecten cationes en medios acuosos debido al aumento de problemas medioambientales basados en la presencia de metales pesados contaminantes arrojados por la industria, particularmente Cd^{2+} , Pb^{2+} y Hg^{2+} .

La combinación de métodos espectroscópicos con cálculos teóricos basados en la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) son herramientas poderosas para entender las propiedades fundamentales y la estructura electrónica de los compuestos¹.

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 (entre los anillos bencénicos), lo cual puede traducirse en una señal fluorimétrica y, a veces, colorimétrica de la sustancia.

OBJETIVOS

Se estudiará de manera teórica la capacidad acomplejante de un sistema derivado de la 5-5'-bis-vainillina conteniendo hidralazina (Ligando L, ver Fig. 1) frente a diferentes cationes de valencia +2. Se evaluarán teóricamente la estructura, geometría y estabilidad tanto del complejo con los cationes metálicos como del ligando libre utilizando cálculos cuánticos computacionales.

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: María N. Kneeteman

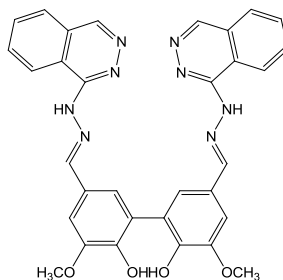


Figura 1: Ligando L

METODOLOGÍA

Los cálculos fueron efectuados para el estado fundamental y fase gaseosa usando el método DFT (teoría del funcional de la densidad) con el set de bases LANL2DZ a través del paquete de software Gaussian09. La visualización estructural del ligando y de los complejos como también sus propiedades electrónicas fueron llevadas a cabo con el software Gaussview. Se realizó un análisis estructural, y se calcularon energías, distancias interatómicas N-M, ángulos diedros, orbitales naturales de enlace (NBO) y orbitales Moleculares de Frontera (FMO).

RESULTADOS

Análisis estructural

La primera tarea para el trabajo computacional fue determinar la optimización geométrica del ligando. Para determinar el conformero más estable se seleccionó el grado de libertad torsional θ (ángulo diedro) el cual fue variado de 0° a 180° obteniendo un perfil energético. El valor de θ para el conformero más estable del ligando es de $56,52^\circ$.

A su vez se realizaron cálculos analíticos de frecuencias para confirmar que la estructura optimizada sea un mínimo energético. Al no haberse obtenido modos de frecuencia imaginarios, se dice que se obtuvo un verdadero mínimo en la superficie potencial de energía. Una vez optimizado el ligando L, se evaluó la estructura del mismo acompañado a diferentes cationes. Los metales utilizados para este estudio fueron Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} y Zr^{2+} . Las geometrías optimizadas para L y L- Zr^{2+} son mostradas en la Fig. 2. De la misma forma se observa que los metales Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} y Zr^{2+} también fueron coordinados con los átomos de N=N de ambos sustituyentes hidralazina.

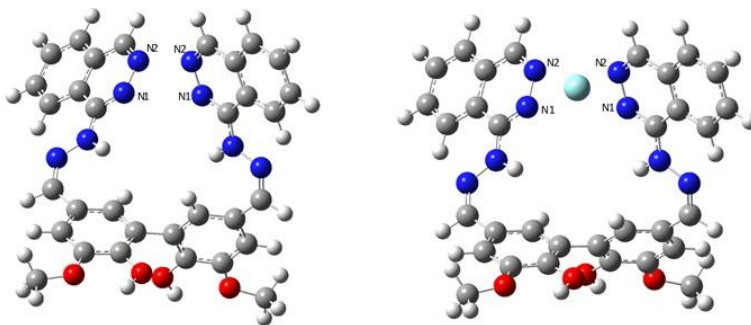


Figura 2: Geometría optimizada de L y de L- Zr^{2+} .

Orbitales Moleculares de Frontera (FMO)

Los FMO son definidos por el orbital molecular ocupado de mayor energía y el orbital molecular no ocupado de más baja energía (HOMO y LUMO respectivamente de sus siglas en inglés). La diferencia de energía entre el HOMO y LUMO se denomina gap. Estos orbitales son parámetros significativos para determinar la reactividad de las moléculas y el gap (ΔE) ayuda a caracterizar la estabilidad molecular.

Basados en estos datos, se evaluaron los cambios en la distancia interatómica entre el catión y los átomos de N, el ángulo diedro, la diferencia en la energía total entre L y el complejo L con los diferentes cationes ($L-M^{2+}$) y el GAP de energía entre los FMO. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

	Ángulo diedro (°)	Energía total (Kcal/mol)	Dist. N- M^{x+} (Å)	GAP (Kcal/mol)
L	56,52	-1973,27	-	88,01
L-Pb ²⁺	52,50	-1976,04	2,36	63,01
L-Cu ²⁺	67,60	-2168,69	2,53	13,21
L-Mg ²⁺	95,04	-1973,46	2,04	69,17
L-Zn ²⁺	98,68	-2038,14	2,03	69,77
L-Cd ²⁺	119,58	-2020,60	2,26	62,44
L-Zr ²⁺	121,26	-2019,12	2,17	27,82
L-Hg ²⁺	123,87	-2015,23	2,19	36,75

Tabla 1. Energías globales y GAP de L y de los complejos $L-M^{2+}$, distancias interatómicas N- M^{2+} y ángulos diedros.

En esta tabla puede observarse que las energías totales y los GAP de energía entre los FMO de los diferentes complejos es menor a la del ligando solo. También se observa que el ángulo diedro aumenta para los complejos $L-M^{x+}$.

Análisis NBO

El análisis NBO (De sus siglas en inglés Natural Bond Orbital) es un método ampliamente utilizado para investigar las interacciones de donador-aceptor y para poder entender el comportamiento químico de los sistemas moleculares.

De este análisis se evaluaron las energías de enlace y el carácter p de los Nitrógenos N1 y N2 (Ver Fig. 1).

	Energía Enl. N1-N2 (a.u.)	Carácter p N1 (eV)	Carácter p N2 (eV)
L	-0,76	3,86	3,77
L-Pb ²⁺	-0,99	4,19	4,07
L-Cu ²⁺	-1,08	4,06	3,98
L-Mg ²⁺	-1,03	4,14	4,03
L-Zn ²⁺	-1,04	4,14	4,02
L-Cd ²⁺	-1,03	4,13	4,01
L-Zr ²⁺	-1,05	4,10	4,00
L-Hg ²⁺	-1,03	4,19	3,87

Tabla 2. Energías de enlace N1-N2 y el carácter p para N1 y N2.

En esta tabla puede observarse que la energía del enlace N1=N2 disminuye en presencia de los cationes, lo cual demuestra que el enlace N1=N2 del ligando L participa de la acomplejación.

A su vez, se observa un aumento del carácter p en N1 y N2 para los complejos L con los diferentes cationes.

CONCLUSIONES

Un nuevo derivado de la 5-5'-bisvainillina conteniendo grupos hidralazina fue estudiado como sensor de diferentes cationes metálicos. El estudio DFT determinó la estabilidad y las estructuras de todos los compuestos. La comparación de las energías globales muestra que los complejos tienen una energía menor que los ligandos, lo cual muestra que la formación del complejo está termodinámicamente favorecida. La disminución del GAP y el ángulo diedro muestran la estabilidad de estos sistemas y pueden ser relacionados con cambios espectroscópicos. El análisis NBO confirmó que la acomplejación se da involucrando los nitrógenos cinolínicos (N1-N2), disminuyendo la energía de enlace y aumentando el carácter p de estos nitrógenos, lo que se ve reflejado en los cambios espectroscópicos.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

Costero A. M., 2015. 5,5'-Bis-vainillin derivatives as discriminating sensors for trivalent cations. Tetrahedron Letters, 56, 3988-3991

Kneeteman M. N., 2018. A New Highly Selective Chromogenic and Fluorogenic Chemosensor for Copper (II). Letters in Organic Chemistry, 15 (8), 659-664.