

Sensores de metales del grupo 8 con ligandos fluorescentes piridina

García González José Alejandro¹, Martín Varela Kylian Alfonso¹, Pérez Elías Hannia Itzel¹, Pineda Medel Oscar Alonso¹, Rodríguez Alonso Lucía Guadalupe¹, Zarate Valdovinos Ricardo, Martín Serrano Oracio^{1*}

¹ Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Sede Pueblito de Rocha s/n, C.P. 36040, Guanajuato, Gto, México. oraciosinh@ugto.mx^{1*}

Resumen

Los metales de transición, en especial los del grupo 8, tienen una gran importancia a nivel mundial por todas las aplicaciones como: aleaciones resistentes a la corrosión, manufacturación de monedas y la fabricación de material quirúrgico. La presente investigación aborda tres síntesis del ligando derivado de propilendiamina (NS-prop) y su precursor bromo-piridina (NS-Br). Una vez teniendo en mano NS-prop, se obtuvo el compuesto NS-prop-Py, el cual, podrá hacer que la afinidad del ligando-metal y la generación de anillos quelatos sea favorecida. Todas las estructuras propuestas de los ligandos se basan en experimentos de RMN en 1D y 2D. Los experimentos para la detección de los metales de transición se realizaron mediante la técnica de UV/Vis.

Palabras clave: piridina, sensores, metales de transición, ligandos polidentados, compuesto de coordinación.

Introducción

Los metales de transición son de vital importancia, en especial los de la primera serie, debido a sus características y la abundancia promedio en la tierra. Por ello, son un pilar fundamental de la industria, debido a la diversidad de aplicaciones. El hierro, es omnipresente en las aleaciones de estructuras metálicas. En tanto, el cromo gracias es empleado en una variedad de procesos químicos, desde procesos de cromado hasta la curtiduría. Por otro lado, el cobalto se recupera como parte del subproducto de procesos extractivos de otros metales (cobre y níquel). Este metal es estratégico en las aleaciones consideradas "resisten testes al desgaste, corrosión y temperatura" llegando a usarse en la salud en implantes quirúrgicos, esmaltes y radionúclido. El níquel es de mismo modo utilizado en la industria metalúrgica para conformar aleaciones de diferentes aplicaciones.

De manera particular, el Cr(III) posee importancia biológica, tomando como caso específico la ciudad de León, Gto., es posible considerar fuentes antropogénicas con especies de Cr(VI). La principal fuente mediante la cual el Cr(III) puede entrar en el cuerpo humano es mediante la ingesta de agua contaminada (mediante fuentes naturales o antropogénicas), con un límite umbral de 0.05 mg·L.

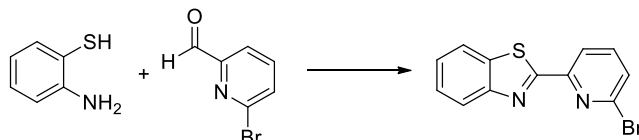
Debido a estas aplicaciones y características, es importante la identificación de estos metales, tanto para determinar purezas en ciertas aleaciones que los contengan, como para la identificación de impurezas en la diversidad de productos que con ayuda de estos se manufacturan. De mismo modo debido al gran uso de estos metales también existe un problema ambiental que de esta deriva, grandes concentraciones de cromo, níquel y cobalto pueden ser encontradas en las aguas.

Tabla 1. límites de detección de los metales (Cobalto, Cromo y Níquel) en referencia a diferentes bibliografías.

	Cobalto	Cromo	Níquel
Límite de detección	0.2 mg/L	0.2 mg/L	0.2 mg/L

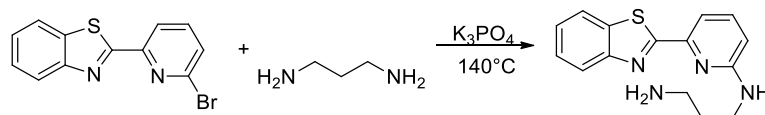
Metodología

Se realizó la síntesis del ligando NS-Bromo, mediante la formación de una imina de la amina primaria del 2-aminotiofenol con el aldehído del 6-Bromopiridin-2-carbaldehído, debido al carácter electrofílico de la imina el tiol puede entonces realizar un ataque nucleofílico, lo que resulta en un anillo de cinco miembros. En el seno de la reacción, el intermediario es oxidado para así obtener el ligando de interés (Ecuación 1).



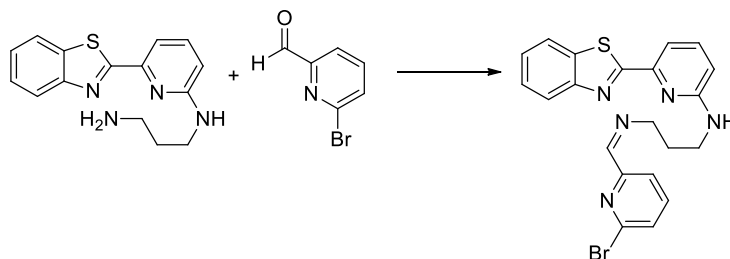
Ecuación 1. Síntesis del ligando NS-Br.

Mediante el producto anteriormente sintetizado fue posible el tratamiento con propilendiamina, en exceso, para llevar a cabo una sustitución del bromo por la amina, dando así el derivado NS-prop (Ecuación 2).



Ecuación 2. Síntesis del ligando NS-prop.

Utilizando el ligando NS-prop y el 6-bromopiridin-2-carbaldehído se puede formar la base de Schiff correspondiente. El aldehído puede reaccionar con la amina terminal del NS-prop, para así obtener la imina, y obtener un tercer ligando NS-prop-Py (Ecuación 3).



Ecuación 3. Síntesis de ligando NS-prop-Py.

Para observar si dichos ligandos poseían una función como indicadores, fue necesario observar si existía un cambio en cuanto al desplazamiento o la intensidad de los espectros en UV. Así, para realizar esta observación se realizaron diferentes disoluciones de Co, Ni, Cr y de los ligandos.

Primero se realizaron nueve disoluciones de NS-prop con concentraciones de 1×10^{-3} , 1×10^{-4} y 1×10^{-6} en etanol, por triplicado. Posteriormente se prepararon disoluciones de Ni, Cr y Co. El experimento con estas disoluciones consiste en analizar en un espectrómetro UV/vis el cambio que existe en el espectro al añadir 0.5 mL de un metal al ligando, hasta añadir 5 mL del metal, lo correspondiente a un equivalente del ligando. Además, se tomaron fotos para observar cambios a simple vista tras cada adiciones.

Resultados

Todos los ligandos fueron sintetizados siguiendo la metodología reportada por nuestro grupo de investigación. El primer paso consistió en llevar a cabo la síntesis de NS-Br, ver ecuación 1. La caracterización se realizó mediante el experimento de ^1H RMN. Se pueden observar siete señales de 8.2 a 7.45 ppm, respectivamente, que integran para siete protones, en buen acuerdo con lo descrito previamente (Figura 1).

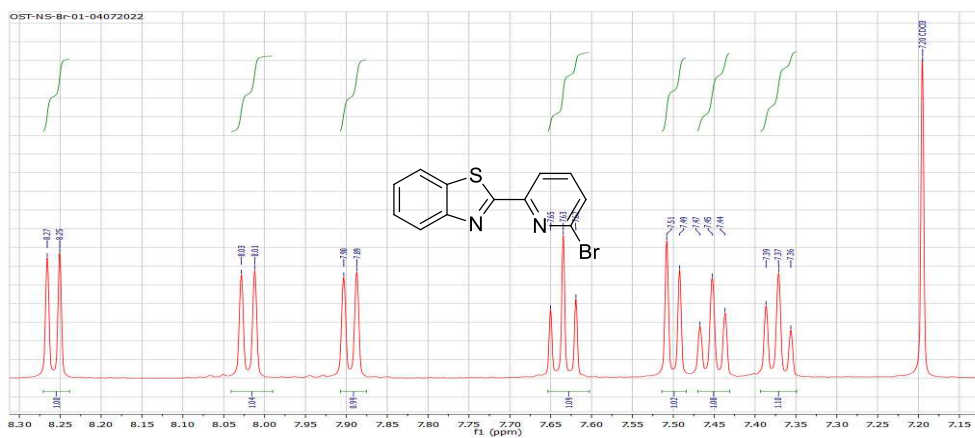


Figura 1. Espectro de RMN de protón del ligando NS-Br.

El segundo paso fue dirigido a obtener el ligando NS-prop, en la figura 2 se muestra el espectro de protón, donde la zona de los aromáticos muestra las señales esperadas, de manera particular la que resuena a 6.40 ppm siendo asignada al protón en posición tres del anillo de la piridina, el cual sufre una protección por tener adyacente al grupo NH, comparado con el ligando NS-Br. En tanto, en la zona de los alifáticos podemos observar tres señales como cuadruplete, triplete y cuadruplete a 3.46, 2.82 y 1.76 ppm, asignadas a los grupos metilenos (CH_2). Finalmente, dos señales a 4.93 y 1.40 ppm, son asignadas a las aminas (Figura 2).

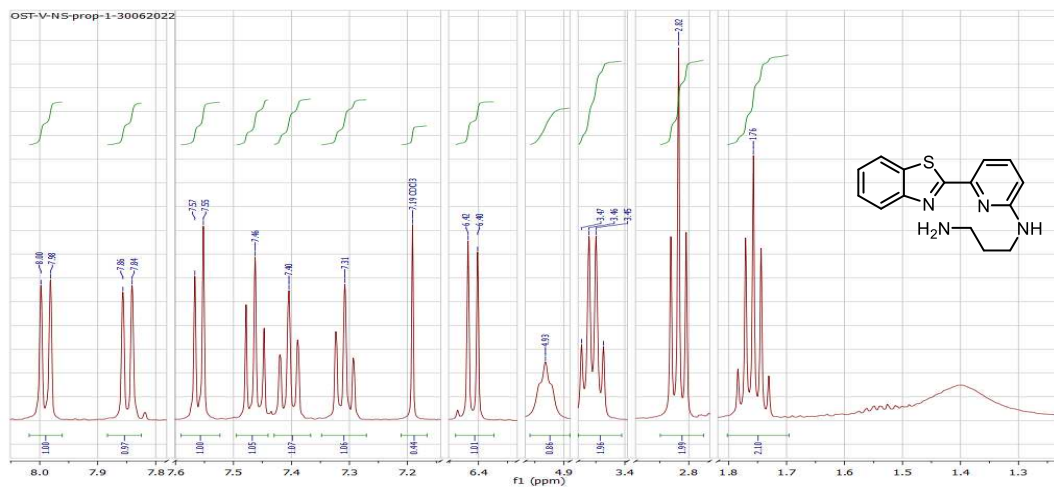


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H del ligando NS-prop.

En la figura 3, se muestra el espectro de protón del ligando NS-prop-Py, derivado de la reacción del correspondiente aldehído de piridina y el NS-prop (Ec. 3). En comparación con el espectro del NS-prop, precursor, podemos observar tres señales adicionales en la zona de los aromáticos, en buen acuerdo con lo descrito previamente por nuestro grupo de investigación. Las señales de los alifáticos aparecen en el rango de 1.74 a 0.81 ppm (Figura 3).

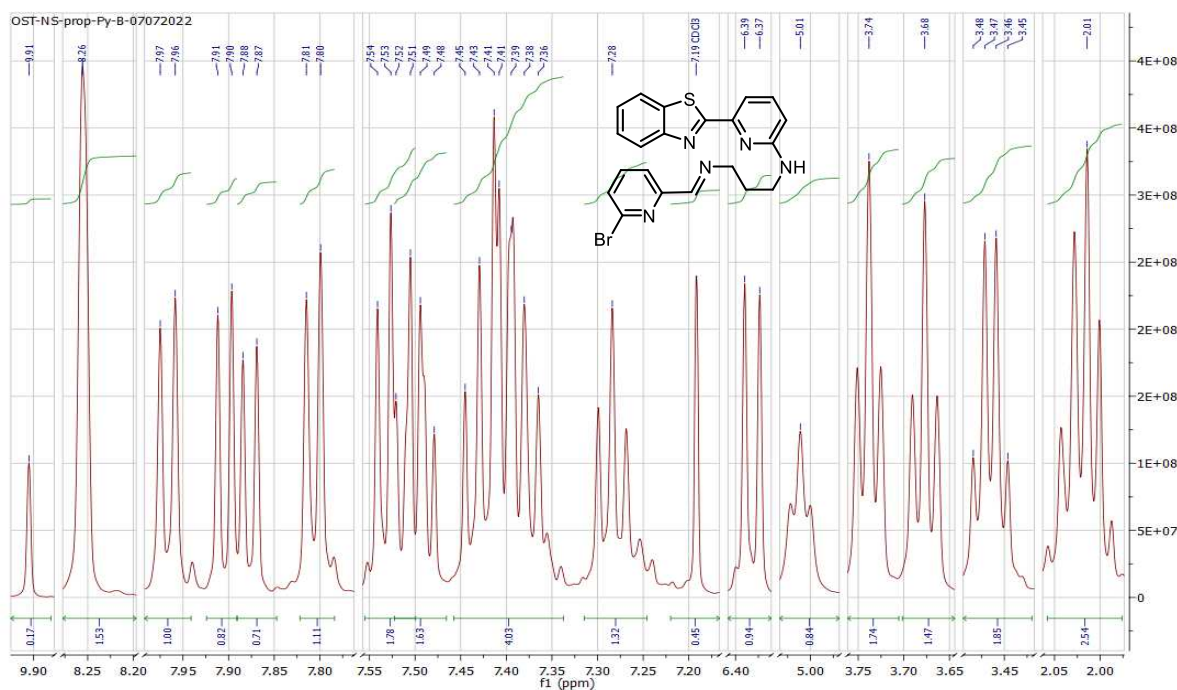


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H del ligando polidentado NS-prop-Py.

Mediante el experimento de NOESY, se puede observar en el espectro del ligando una interacción entre el protón del carbono adyacente a la propilendiamina y los protones de la amina terminal, lo que sugiere que están cercanos en el espacio. Además, nos permite descartar la estructura lineal del fragmento alifático y puede sugerir una estructura pseudo-cíclica que favorece el carácter quelante a diferencia de el precursor de este ligando.

Análisis cualitativo de Cobalto, realizada en una solución de etanol/agua (1:1) con una solución del ligando NS-prop 1×10^{-3} M, con adiciones parciales. De igual manera, la solución en acetonitrilo fue analizada bajo luz UV (366 nm), los resultados se muestran en la imagen 2.

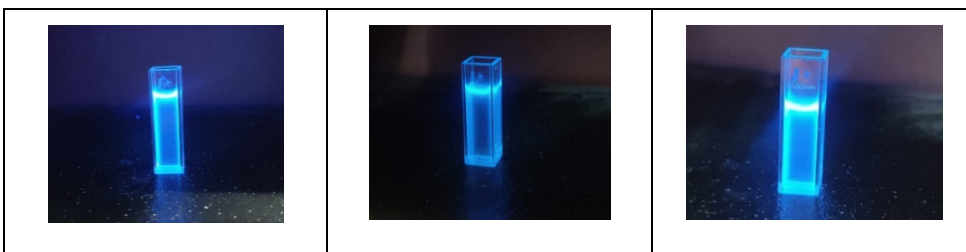


Imagen 1. Celda de cuarzo la cual contiene solución del ligando de NS-prop (1×10^{-3} M), después de adicionar 0.5, 2.5 y 5 mL de una solución de cobalto en etanol/agua.

C

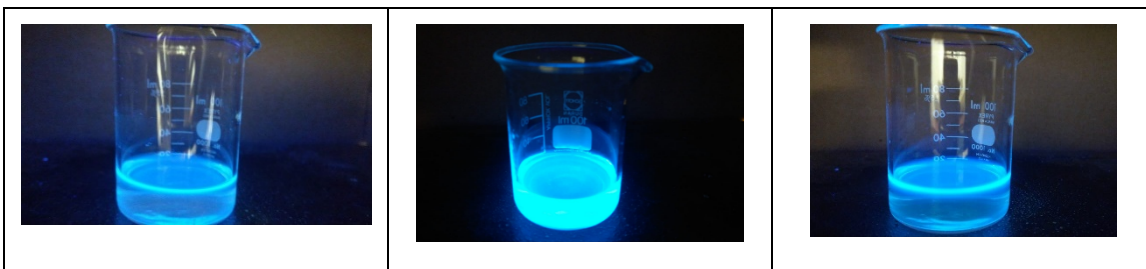


Imagen 2. Soluciones del ligando de NS-prop (1×10^{-3} M) en adición de 0.5, 2.5 y 5 mL, de una solución de cobalto en acetonitrilo, respectivamente.

En la figura 4 se muestra el espectro de UV/Vis de cada una de las soluciones, una vez realizada la adición de cada volumen de la solución de cobalto. Para este caso se puede observar que la absorbancia aumentó en la zona de los 432 nm aproximadamente, haciendo que haya una curvatura máxima al adicionar los 5 mL. Además de un ligero cambio a 640 nm, atribuido a transición prohibidas en el centro metálico.

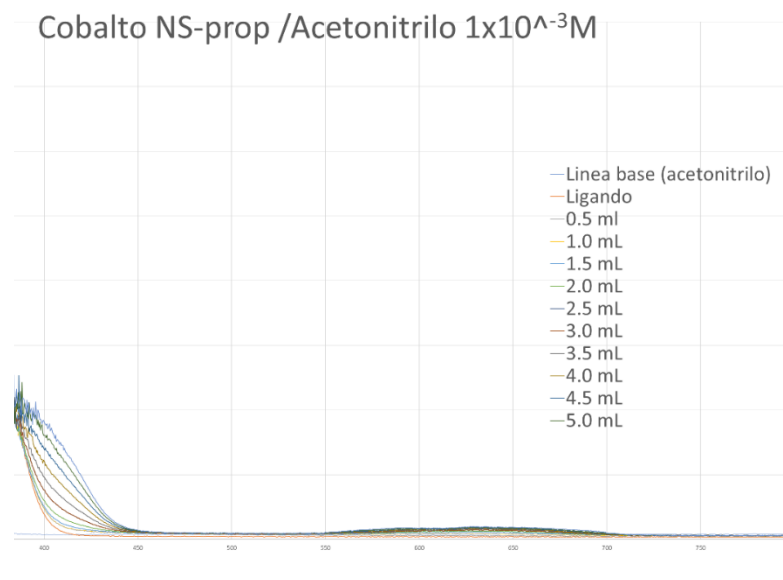


Figura 4. Espectros de UV/Vis a diferentes adiciones de la solución de Co al ligando NS-prop.

Finalmente, para los casos específicos de cromo, hierro y níquel no se observaron cambios significativos en ninguno de los solventes utilizados, acetonitrilo y etanol, independientemente de las concentraciones empleadas.

Conclusión

Se sintetizaron algunos derivados de piridina siguiendo la metodología descrita previamente por nuestro grupo de investigación. Los ligandos fueron caracterizados mediante RMN y comparados con los datos obtenidos previamente. Al realizar los estudios de dichos ligandos como potenciales sensores, bajo nuestras condiciones experimentales, sugieren la detección de Co, mientras que para Cr, Fe, Ni y otros metales se requieren realizar experimentos adicionales.

Referencias

- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2012. Reseña Toxicológica del Cromo (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de los EE.UU., Servicio de Salud Pública.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades (ATSDR). 2005. Reseña Toxicológica del Níquel (versión actualizada) (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública.
- Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (ATSDR). 2004. Reseña Toxicológica del Cobalto (en inglés). Atlanta, GA: Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU., Servicio de Salud Pública
- González-Rivero, Rosa Amalia, Ribalta-Quesada, Juan Alberto, Ramírez-González, Surey, & Jiménez-Prieto, Yamell. (2021). Cuantificación de níquel y cobalto en aguas residuales de una planta de procesamiento de minerales auríferos. Revista Cubana de Química, 33(3), 345-366. Epub 26 de octubre de 2021. Recuperado en 25 de julio de 2022, de http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2224-54212021000300345&lng=es&tlng=es.

- Orlindes Calzado Lamela, Pérez, R. M., Dannis, & Aguilera, I. (2022). VALIDACIÓN INTERNA DEL MÉTODO ESPECTOFOTOMÉTRICO POR ADECUACIÓN, PARA LA DETERMINACIÓN DE CROMO (VI) EN AGUAS RESIDUALES. *Revista Cubana de Química*, XXII(3), 9–13. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=443543720002>
- Robles-Camacho, J., & Armienta, M. (2000). Natural chromium contamination of groundwater at León Valley, México. *Journal of Geochemical Exploration*, 68(3), 167–181. [https://doi.org/10.1016/s0375-6742\(99\)00083-7](https://doi.org/10.1016/s0375-6742(99)00083-7)
- Memon, S. Q., Bhangar, M. I., & Khuhawar, M. Y. (2005). Preconcentration and separation of Cr(III) and Cr(VI) using sawdust as a sorbent. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 383(4), 619–624. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3391-1>
- Yan, Z., Jiang, L., Xu, C., & Liu, J. (2018). Determination of chromium (III) ions in water samples by UV–vis spectrometry based on benzyl-functionalized benzimidazolylidene ligand. *Water Supply*, 18(6), 2081–2091. <https://doi.org/10.2166/ws.2018.032>
- Villalobos-Aragón, A., Ellis, A. S., Armienta, M. A., Morton-Bermea, O., & Johnson, T. M. (2012). Geochemistry and Cr stable isotopes of Cr-contaminated groundwater in León valley, Guanajuato, México. *Applied Geochemistry*, 27(9), 1783–1794. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.013>
- Nicasio-Collazo, J.; Ramírez-García, G.; Flores-Álamo, M.; Gutiérrez-Granados, S.; Peralta-Hernández, J.M.; Maldonado, J.L.; Jimenez-Halla, J.O.C.; Serrano, O. A novel coordination mode of κ^1 -N-Brpyridylbenz-(imida, oxa or othia)-zole to Pt(II): synthesis, characterization, electrochemical and structural análisis. *RSC Adv.*, 2019, 9, 14033-14039. DOI: 10.1039/C9RA01856E.