

SENSOR COLORIMÉTRICO BASADO EN IMIDAZOL PARA DETECCIÓN DE F⁻ : MODELADO MOLECULAR

Ruth Hojvat¹, Dora A. Barbiric², Eduardo A. Castro³

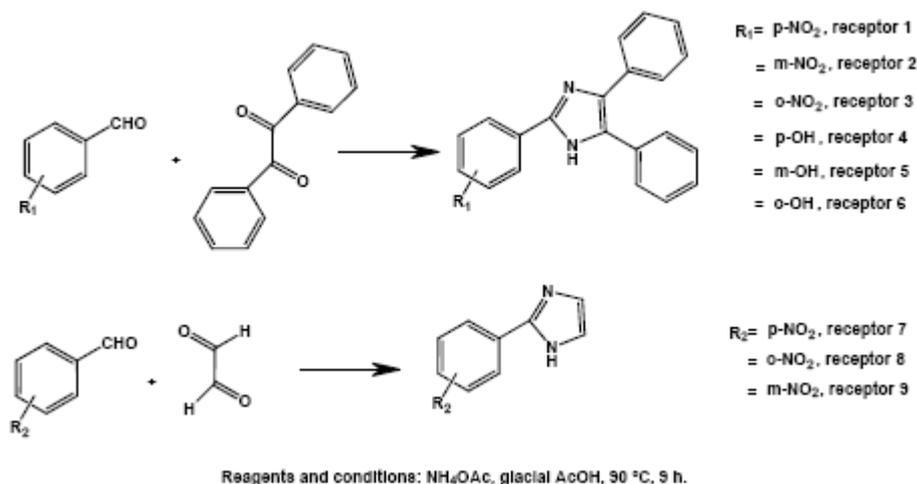
¹ Escuela de Tecnología y Escuela de Ciencias Agrarias, Universidad Nacional del Noroeste de la Provincia de Buenos Aires, Sede Junín, R. Sáenz Peña 456, Junín B6000, Buenos Aires; rht@fibertel.com.ar.

² Fac. Ingeniería (UBA), Av. Paseo Colón 850, C1063ACV CABA; dbarbiri@fi.uba.ar

³ INIFTA, División Química Teórica (UNLP), Suc. 4, C.C. 16, La Plata B1906ZAA

Introducción

Entre los aniones biológicamente importantes, el F⁻ se destaca como el más básico y electronegativo, pudiendo formar uniones hidrógeno (UH) con grupos electrodonores tales como NH u OH. En exceso de F⁻, se puede producir incluso la deprotonación de tales grupos. Goswami y Chakrabarty [1] estudiaron las propiedades de nueve derivados del 2,3,5-triphenylimidazol (Fig. 1) con relación a la detección colorimétrica de F⁻, *i.e.* a simple vista. Observaron que el receptor 1 se une selectivamente al F⁻ (estequiometría 1:1) y, en un medio acetonitrilo-agua (9:1, v:v), la solución vira del amarillo al rojo. Los autores informaron también acerca de las características salientes de los espectros ¹H RMN, IR, UV-vis y fluorescencia del receptor libre y del sistema receptor 1: F⁻.



Hemos modelado los nueve receptores aplicando el funcional híbrido DFT-B3LYP contenido en el programa Gaussian 09, a fin de comprender sus respectivos comportamientos respecto a la interacción con F⁻. Aquí informamos nuestros resultados referidos al receptor 1 (R1).

Método

Se sometió el R1 aislado a optimización hasta convergencia mediante el tratamiento DFT-b3lyp/6-31++g(d,p) en vacío, en CH₃CN y DMSO, para simular las condiciones experimentales informadas para las distintas espectroscopias. La presencia del solvente se simuló mediante la opción scrf, con las características del *Polarizable*

Continuum Model. El mismo criterio se aplicó para el sistema (R1+ F⁻), ubicando el ion inicialmente a 3,5Å del grupo NH. Este segundo sistema se sometió también a una dinámica molecular BOMD, con el F⁻ ubicado inicialmente a 2,5Å del NH, según las condiciones de cálculo siguientes:

```
"#bomd=(rtemp=298,stepsize=10000,maxpoints=1000,ntraj=1) PM6
geom=connectivity scrf=(solvent=acetonitrile) scf=maxcyc=2000"
```

Para el cálculo de fluorescencia se procedió con los pasos 1 y 2 del ciclo indicado en [2], con lo cual se obtiene la energía de la excitación vertical del sistema. No se dispone de la opción 'oldchk' para recorrer el ciclo completo. Las condiciones computacionales elegidas fueron:

```
"#td=(nstates=6) b3lyp/6-31++g(d,p) scrf=(iefpcm,
solvent=acetonitrile) scf=maxcyc=2000"
```

Resultados

Las Figs. 2 y 3 muestran los resultados de las corridas DFT y BOMD, respectivamente.

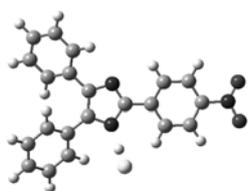


Fig. 2: R1 en presencia de F⁻

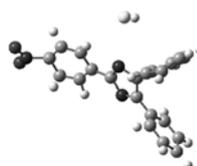


Fig. 3: según BOMD, se aleja HF

En la Tabla 1 se informan para el sistema R1: F⁻ y en los distintos medios modelados: a) las energías DFT obtenidas; b) las distancias N–H–F en la UH generada y las cargas parciales sobre sus átomos participantes.

Tabla 1:

Propiedad → Sistema ↓	Medio	E (DFT) (u.a.)	Distancias (Å)		Cargas de Mulliken		
			H–N	F–H	q(N)	q(H)	q(F)
R1	vacío	-1123.9688	1.009	---	-0.358	0.339	---
	CH ₃ CN	-1123.9860	1.011	---	-0.311	0.370	---
	DMSO	-1123.9862	1.011	---	-0.312	0.378	---
R1 : F ⁻	vacío	-1223.9341	1.454	1.034	-0.548	0.525	-0.574
	CH ₃ CN	-1224.0035	1.118	1.365	-0.484	0.497	-0.782
	DMSO	-1124.0042	1.116	1.368	-0.488	0.497	-0.784

La Tabla 2 muestra los desplazamientos correspondientes al H del grupo NH del imidazol, según el cálculo RMN en los tres medios tratados, para R1 y R1: F⁻; análogamente, se informan las señales asignadas al estiramiento N–H, obtenidas del cálculo IR. Se incluyen los valores experimentales de [1].

Tabla 2:

Espectroscopia →	¹ H RMN δ (ppm)		IR Estiramiento N-H (cm ⁻¹)		
	Sistema →	R1	R1:F-	R1	R1:F-
Medio ↓					
Vacío	8.98	17.11	3659	2078	
CH ₃ CN	9.57	20.35	3644	1896	
DMSO	9.54	20.29	3643	1912	
<i>Experimento [1]</i>	13.17	15.32*	3390	3435 (ancho)	

* Desaparece a concentraciones altas de F⁻ [1].

La Tabla 3 informa acerca de las energías DFT de los Homo y Lumo, la energía de la transición electrónica entre éstos y la del cálculo de excitación vertical al primer estado excitado (*f*, fuerzas de oscilador incluidas). Se informan los valores de absorción de [1].

Tabla 3:

Sistema → Propiedad → Medio ↓	R1				R1:F-			
	Energía (u.a.)		Transic. H→L (nm)	Abs. vert. (nm)	Energía (u.a.)		Transic. H→L (nm)	Abs. vert. (nm)
	HOMO	LUMO			HOMO	LUMO		
Vacío	- 0.21880	- 0.10861	414	452 <i>f</i> =0.4610	- 0.09228	- 0.00319	511	527 <i>f</i> =0.6696
CH ₃ CN	- 0.21592	- 0.11683	460	509 <i>f</i> =0.5824	- 0.19244	- 0.11490	588	537 <i>f</i> =0.6667
DMSO	- 0.21592	- 0.11694	460	---	- 0.20207	- 0.10957	493	---
<i>Experim.[1]</i> (en CH ₃ CN)	---	---	386 (Abs. UV- vis.)	←	---	---	484 (Abs. UV- vis.)	←

Las Figs. 4 y 5 exhiben los HOMO y LUMO emergentes del cálculo en CH₃CN, para el R1 y R1:F⁻, respectivamente:

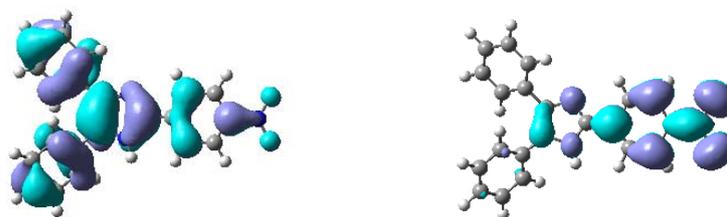


Fig. 4: Homo (izq.) y Lumo (der.) obtenidos para R1

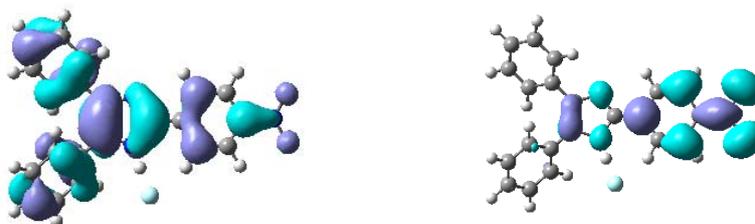


Fig. 5: Homo (izq.) y Lumo (der.) obtenidos para R1: F⁻

Discusión y Conclusiones:

Se puede apreciar que el F⁻ forma UH con R1 y que la dinámica señala como posible el desprendimiento de HF, consistente con lo observado en RMN [1]. La UH es menor que 2.5Å (donor-receptor) en todos los medios, por tanto es fuerte [3]. La UH polariza los enlaces y la carga sobre F se acentúa en presencia de los solventes.

El desplazamiento obtenido para la señal en RMN sigue cualitativamente la tendencia experimental. En cuanto al estiramiento N-H en IR para R1:F⁻, la señal calculada y la experimental difieren. La discrepancia sería atribuible a un error en la asignación de la señal, por los autores, en el espectro correspondiente [1].

En cuanto a la colorimetría observada, lo que se ve amarillo, implica absorción en púrpura (380-495nm); lo que se ve rojo absorbe en el verde (495-570nm). Los resultados computacionales son consistentes con estos rangos.

Las transiciones energéticas al primer estado excitado resultan subvaluadas, fueran como H→L ó como excitación vertical en el ciclo de fluorescencia de [2], siendo los resultados en vacío mejores que en solvente, en general. Los Homo de R1 y de R1:F⁻ se ven muy similares; otro tanto ocurre con los Lumo. Nos proponemos completar el cálculo de fluorescencia.

Referencias

[1] Goswami S., Chakrabarty R.; Eur. J. Chem., 2 (3), 2011, 410-415.

DOI:10.5155/eurjchem.2.3.410-415.189

[2] http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_scrf.htm

[3] Jeffrey, G. A.; *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, 1997.

Agradecimiento: a la Univ. de Catamarca y al Dr. R. Pis Diez por el uso del programa Gaussian 09.