

2024

5°

Colección Memorias de los Congresos de la Sociedad Química de México

**Congreso Internacional de
la Sociedad Química de
México 2024**

**Congreso Internacional de
Educación Química**

*"Una química para el
futuro"*

19 al 22 de noviembre de 2024

Modalidad Presencial
Puerto Vallarta, Jalisco, México



SOCIEDAD QUÍMICA
DE MÉXICO, A.C.
"La química nos une"

Sociedad Química de México, A.C
Ciudad de México
Publicación anual

ISSN 2448-914X
Versión digital
www.sqm.org.mx



CISQM-QSML-PO01

Díadas fluorescentes aminobenzamida-naftalimida y su interacción con iones metálicos en solución

Adrián Ochoa-Terán^{1*}, Marco A. Landey-Álvarez¹, Ángel A. Lizárraga-García¹, Jesús Jara-Cortés², Georgina Pina-Luis¹, Antonio Tirado-Guizar¹, Marisela Martínez-Quiroz³

¹Tecnológico Nacional de México campus IT de Tijuana.

²Universidad Autónoma de Nayarit.

³CETYS Universidad.

adrian.ochoa@tectijuana.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron las propiedades fotoluminiscentes de díadas naftalimida-aminobenzamida (NAPIM-2ABZ) y aminonaftalimida-aminobenzamida (ANAPIM-2ABZ) y su complejación con cationes metálicos. Los resultados muestran que en las díadas NAPIM-2ABZ con espaciador corto ocurre un PET desde 2ABZ hacia NAPIM y éste se inhibe cuando la díada se compleja con un catión metálico mostrando una respuesta "OFF/ON". En las díadas ANAPIM-2ABZ se verifica un proceso FRET debido a que la banda de emisión de 2ABZ se traslapa con la excitación de ANAPIM, además de existe un arreglo espacial en paralelo entre ambos fluoróforos. El proceso FRET se ve interrumpido cuando se forma un complejo metálico observando una respuesta "ON/OFF". Ambos tipos de díadas presentaron sensibilidad y afinidad hacia Hg(II) y Cu(II) debido que el sitio de complejación está en 2ABZ, con diferencias en la respuesta generada por la complejación con el ion metálico.

INTRODUCCIÓN

Una díada fluorescente es una molécula que tiene en su estructura dos grupos cromóforos fluorescentes conectados a través de un espaciador de longitud variable. Dependiendo de factores como longitud de onda de excitación y emisión, distancia y posición relativa de los fluoróforos, ocurren mecanismos de transferencia de energía diferentes entre los fluoróforos como la transferencia electrónica inducida (PET), transferencia de energía de singulete a singulete (SSET), transferencia de energía resonante de Förster (FRET), entre otras. Además, si los fluoróforos tienen en su estructura grupos ionizables y/o coordinantes, las variaciones del pH y la presencia de cationes metálicos perturban las propiedades ópticas de estas díadas, por lo que pueden emplearse como receptores moleculares en el desarrollo de sensores para estas especies. La familia de compuestos 2-aminobenzamida (2ABZ) son fluorescentes debido a la transferencia de carga interna (ITC) desde el grupo amino hacia el carbonilo de amida, funcionando como un sistema donador-aceptor (D-A) de electrones. Las propiedades coordinantes de compuestos tipo 2ABZ y derivados han sido investigadas por varios grupos de investigación. Lingaiah y colaboradores reportaron la formación de complejos octahédricos distorsionados de color verde a partir de *N*-fenil-2ABZ con Cu(II) en una relación metal-ligando 1:2 (Ravindar, 1985). Posteriormente, complejos mixtos con ligandos 2ABZ, α -amino ácidos y cationes de transición como Cu(II) y Ni(II) fueron reportados proponiendo que la coordinación con el catión metálico se da a través de los grupos funcionales amina y carbonilo de la 2ABZ y la amina y carboxilato del amino ácido (Dharmaraja, 2013; Dharmaraja, 2014). Por otra parte, díadas biscromofóricas que contienen fluoróforos 1,8-naftalimida (NAPIM) y dansilamida (DANS) unidos mediante cadenas alquílicas presentan mecanismos SSET y PET. Ambos procesos se afectan por la presencia de H⁺ en el medio abatiendo la fluorescencia de DANS y encendiendo la de NAPIM (Abad, 2005), también cationes como Cu(II) y Zn(II) tienen el mismo efecto en las díadas con espaciador corto debido al interrupción de los procesos SSET y PET (Shankar, 2011). Mientras que en las díadas NAPIM-DANS (Fig. 1(A)) con espaciador largo (seis y ocho metilenos) ocurre un proceso



CISQM-QSML-PO01

FRET, que también es inhibido en la presencia de iones Cu(II) (Jisha, 2009). Es muy conocido que derivados de NAPIM tienen propiedades electroceptoras excelentes y se han empleado en el diseño de muchos sistemas que funcionan mediante un mecanismo PET con donadores diferentes. Además, otras díadas naftalimida-fenotiazina NAPIM-FTZ (Fig. 1(B)) son capaces de formar excíplejos intramoleculares y excímeros intermoleculares en solventes no polares (Cho, 2006). En este trabajo se han preparado una serie de díadas fluorescentes NAPIM-2ABZ (Fig. 1(C)) y ANAPIM-2ABZ (Fig. 1(D)) conteniendo espaciadores de longitud diferente para evaluar sus propiedades ópticas, los mecanismos de transferencia de energía y la formación de complejos en solución con iones metálicos (Landey-Álvarez, M. A., 2016; García, A. L., 2022).

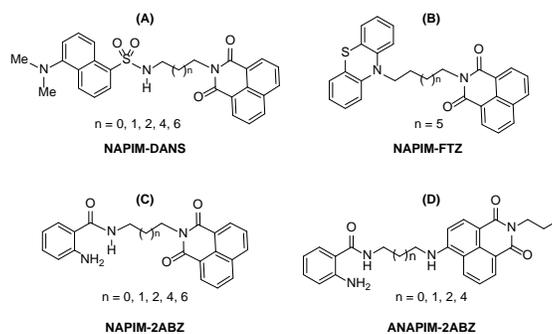


Fig. 1. Estructura química díadas fluorescentes NAPIM-DANS (A), NAPIM-FTZ (B), NAPIM-2ABZ (C) y ANAPIM-2ABZ (D).

MATERIALES Y MÉTODOS

Los procedimientos experimentales para la síntesis y caracterización de las díadas y sus intermedios de reacción que confirman su estructura molecular, así como los procedimientos y cálculos para la determinación de los coeficientes de absorptividad molar (ϵ), rendimientos cuánticos (ϕ_F), eficiencia de transferencia de energía (E_T), integral de traslape (J), distancia de Förster (R_0), distancia entre fluoróforos (r) y las titulaciones de las díadas con cationes metálicos están descritos con detalle en las publicaciones de Landey-Álvarez, M. A., 2016 y García, A. L., 2022.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La síntesis de las díadas fluorescentes NAPIM-2ABZ (**3a-3e**) se realizó utilizando como precursores el anhídrido naftoico, anhídrido isatoico y una serie de alquildiaminas de longitud variable (dos a ocho metilenos) siguiendo la metodología reportada en la literatura. También se sintetizaron con fines comparativos los compuestos *N*-propil-2-aminobenzamida (**1**) y *N*-propilnaftalimida (**2**). Todos los compuestos puros fueron caracterizados mediante las técnicas espectrométricas y espectroscópicas disponibles confirmando su estructura molecular. Primero, se evaluó las propiedades fluorescentes de los compuestos **1**, **2** y **3a-3d** en acetonitrilo. En la Fig. 2(A) se observa que los compuestos **1** y **2** presentan longitudes máximas de excitación muy cercanas en $\lambda_{ex}(\mathbf{1}) = 324$ nm y $\lambda_{ex}(\mathbf{2}) = 332$ nm, respectivamente. La intensidad de fluorescencia es mayor en **1** que en **2** a una misma concentración, debido a que el primero tiene un rendimiento cuántico mayor (Tabla 1). También se observan diferencias cualitativas en las bandas de fluorescencia, mientras en **1** las bandas son amplias y continuas, en **2** son más estrechas y estructuradas. Cuando ambos fluoróforos están unidos a través de una cadena alquílica se observa que, en las díadas con cadena espaciadora corta **3a** y **3b**, la intensidad de fluorescencia se abate drásticamente y el rendimiento cuántico es menor comparado con el de ambos fluoróforos por separado. Esta evidencia experimental indica que en estas díadas ocurre un PET, estudios electroquímicos y

Sociedad Química de México, A.C.

"La química nos une"

congresos@sqm.org.mx

www.sqm.org.mx



CISQM-QSML-PO01

teóricos indicaron que la transferencia electrónica ocurre de la 2ABZ hacia la NAPIM formando una especie $\text{NAPIM}^{(-)}\text{-2ABZ}^{(+)}$ que no emite la energía en forma radiante. Es interesante que conforme aumenta la longitud del espaciador la intensidad de fluorescencia y el rendimiento cuántico aumentan y que la emisión **3a** se encuentra desplazada respecto al resto de las díadas (Fig. 2(B)).

La complejación de las díadas con cationes de metales alcalinos, alcalino-térreos y de transición en solución se evaluó mediante fluorescencia. De todos los cationes evaluados solo Cu(II), Hg(II), Ni(II) y Zn(II) generaron un efecto en la fluorescencia. En las díadas **3a**, **3b** y **3c** ocurre un efecto “OFF/ON” debido a que la complejación con el catión inhibe la transferencia de carga en la 2ABZ, la fluorescencia de este ligando se apaga y por lo tanto, ya no se verifica el PET entre fluoróforos. La fluorescencia de la NAPIM se enciende observándose un ligero corrimiento de la banda estructurada hacia el azul (Fig. 2(C)). El efecto más importante en la fluorescencia se observó con Hg(II) y Cu(II), los perfiles indican un aumento de fluorescencia de 10 y 6 veces, respectivamente, y la aparente formación de agregados con estequiometría metal-ligando 3:2. Además, el efecto de encendido disminuye al aumentar la longitud del espaciador (**3a** > **3b** > **3c**). En las díadas **3d** y **3e** se observa el apagamiento de la emisión de la 2ABZ mientras se mantiene la de NAPIM con Hg(II), mientras que con Cu(II) ambas emisiones se abaten debido al efecto paramagnético de este catión que favorece el cruce entre sistemas.

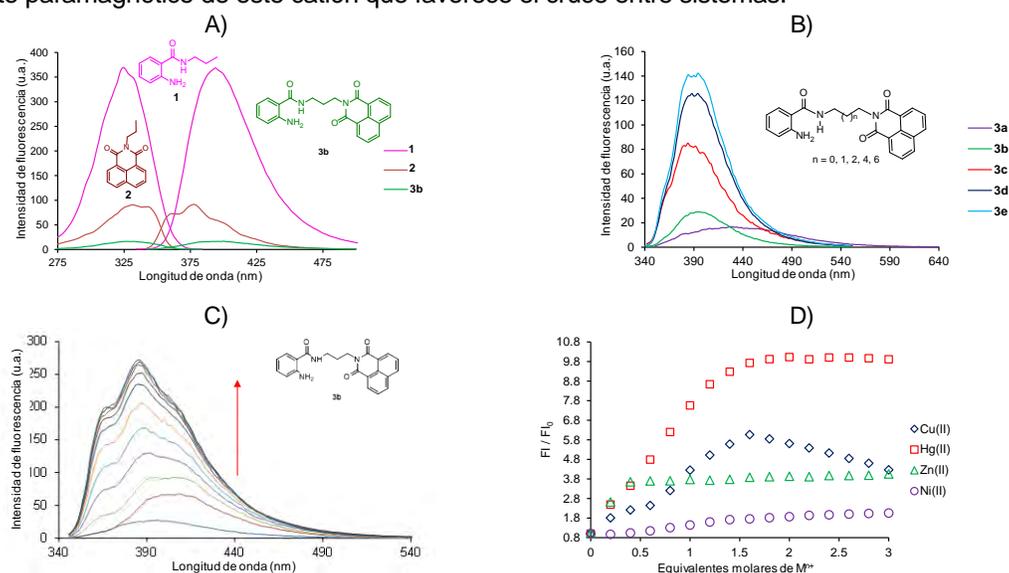


Fig. 2. (A) Bandas de excitación y emisión de **1**, **2** y **3b**. (B) Espectros de emisión de díadas **3a-3e**. (C) Espectros de emisión obtenidos en la titulación de **3b** con $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. (D) Perfiles de fluorescencia relativa por titulación de **3b** con cationes. $[\mathbf{1}]=[\mathbf{2}]=[\mathbf{3a-3e}]=1 \times 10^{-5}$ M. Solvente: acetonitrilo.

Tabla 1. Propiedades fotofísicas de **1**, **2** y díadas **3a-3d**.

Compuesto	λ_{ex}	λ_{em}	$\lambda_{\text{ex}}-\lambda_{\text{em}}$	Φ_F
1	330	390	60	0.189
2	343	376	33	0.097
3a	350	432	82	0.030
3b	339	397	58	0.090
3c	340	398	58	0.100
3d	336	390	54	0.126
3e	331	388	57	0.123



CISQM-QSML-PO01

Por su parte, la síntesis de díadas ANAPIM-2ABZ (**5a-5e**) se realizó utilizando como precursores el anhídrido 6-bromonaftoico, anhídrido isatoico y una serie de alquildiaminas de longitud variable (dos a seis metilenos) siguiendo la metodología reportada en la literatura. También se sintetizó con fines comparativos 6-propilamino-*N*-propilnaftalimida (**4**). En la Fig. 3(A) se observa que la banda de emisión (λ_{em} = 390 nm) de **1** se traslapa con la banda excitación de **4** (λ_{ex} = 430 nm) lo que favorece un proceso FRET entre fluoróforos. A partir de estas bandas se determinó una integral de traslape J de $2.94 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ M}^{-1}$ y una distancia de Förster R_0 de 3.18 nm. En la Tabla 2 se enlistan los valores de los parámetros fotofísicos de **1**, **4** y díadas **5a-5d**, se observa que ϵ y ϕ_F disminuyen en las díadas al aumentar la longitud del espaciador, pero la eficiencia de transferencia de carga (E_T) aumenta. Las distancias entre fluoróforos calculadas indican que la transferencia de carga es favorable porque se encuentran en el intervalo $0.5R_0 < r < 1.5R_0$ y la optimización teórica de la geometría de las díadas muestra un acomodo espacial en paralelo entre los dos fluoróforos.

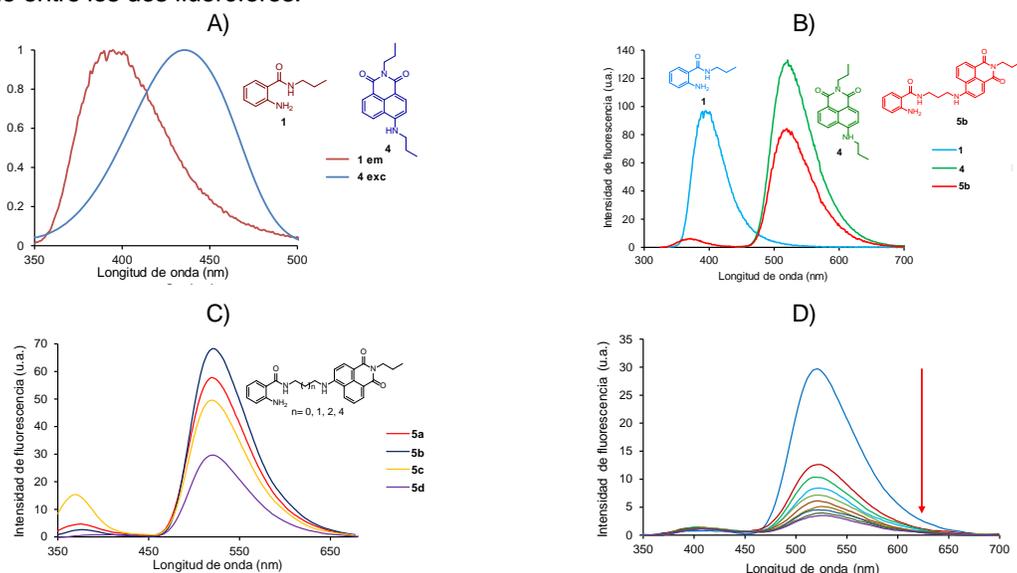


Fig. 3. (A) Espectro de emisión de **1** y excitación de **4** normalizados. (B) Espectros de emisión de **1**, **4** y **5b**. (C) Espectros de emisión de díadas **5a-5d**. (D) Espectros de emisión obtenidos en la titulación de **5d** con $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$. $[\mathbf{1}] = [\mathbf{2}] = [\mathbf{3a-3e}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$. Solvente: acetonitrilo.

Tabla 2. Parámetros fotofísicos de **1**, **4** y díadas **5a-5d**.

Díada	$\epsilon (\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$	E_T	r (nm)	ϕ_F
1	4,370			0.19
4	11,327			0.72
5a	20,530	0.87	2.3	0.61
5b	18,387	0.93	2.1	0.65
5c	14,943	0.61	2.9	0.46
5d	14,361	0.98	1.7	0.47

La Fig. 3(B) muestra la banda de emisión de **1** en 390 nm y de **4** en 517 nm, esta última considerablemente más hacia el rojo comparada con la de **2** (380 nm) por efecto de la transferencia de carga interna desde el sustituyente amino hacia el sistema aromático. La emisión de **5b** excitando a 325 nm muestra las dos bandas correspondientes a 2ABZ en 375 nm y ANAPIM en 519 nm, esta última con intensidad mayor debido a que la transferencia de energía es muy eficiente. El resto de las díadas presentan un espectro de emisión con características similares (Fig. 3(C)). En el estudio de complejación

Sociedad Química de México, A.C.

congresos@sqm.org.mx

www.sqm.org.mx

"La química nos une"



CISQM-QSML-PO01

con cationes en solución se encontró que solo Cu(II) y Hg(II) ejercen un cambio en la fluorescencia, siendo este último el que induce un abatimiento de fluorescencia más significativo. La Fig. 3(D) muestra los espectros obtenidos en la titulación de **5d** con Hg(II) excitando a 315 nm. La complejación de la 2ABZ con el catión abate la emisión de este fluoróforo e inhibe el FRET hacia la ANAPIM. Cuando se excita a 435 nm también ocurre el abatimiento de fluorescencia, lo que sugiere que en estas díadas la ANAPIM también participa en la complejación con el ion metálico. La optimización teórica de la geometría del complejo **5d**-Hg(II) confirmó que los grupos amino, amida y un carbonilo de imida participan en la complejación con el metal.

CONCLUSIONES

Los estudios experimentales demostraron que las díadas fluorescentes NAPIM-2ABZ y ANAPIM-2ABZ presentan mecanismos de transferencia de energía distintos entre los fluoróforos, PET y FRET, respectivamente, como resultado de la diferencia en las propiedades fluorescentes en el fragmento naftalimida. Desde un enfoque estructural, el cambio en la conectividad de la cadena alquílica y la naftalimida origina una diferencia en la emisión de manera significativa. Por otra parte, las propiedades coordinantes y la afinidad del fragmento 2ABZ hacia Hg(II) y Cu(II) se identificaron debido a que al formarse los complejos ocurre la desactivación de los procesos de transferencia de energía, mostrando respuestas significativamente diferentes, "OFF/ON" con las díadas NAPIM-2ABZ y "ON/OFF" con las ANAPIM-2ABZ.

REFERENCIAS

1. Abad, S., Kluciar, M., Miranda, M. A., y Pischel, U. (2005). Proton-induced fluorescence switching in novel naphthalimide-dansylamide dyads. *The Journal of Organic Chemistry*, 70(25), 10565–10568.
2. Cho, D. W., Fujitsuka, M., Choi, K. H., Park, M. J., Yoon, U. C., y Mijama, T. (2006). Intramolecular exciplex and intermolecular excimer formation of 1,8-naphthalimide-linker-phenothiazine dyads. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(10), 4576–4582.
3. Dharmajara, J., Esakkidurai, T., Subbaraj, P., y Shobana, S. (2013). Mixed ligand complex formation of 2-aminobenzamide with Cu(II) in the presence of some amino acids: Synthesis, structural, biological, pH-metric, spectrophotometric and thermodynamic studies. *Spectrochimica Acta Part A*, 114, 607–621.
4. Dharmajara, J., Subbaraj, P., Esakkidurai, T., y Shobana, S. (2014). Coordination behavior and bio-potent aspects of Ni(II) with 2-aminobenzamide and some amino acid mixed ligands–Part II: Synthesis, spectral, morphological, pharmacological and DNA interaction studies. *Spectrochimica Acta Part A*, 132, 604–614.
5. García, A. L., Ochoa-Terán, A., Tirado-Guizar, A., Jara-Cortés, J., Pina-Luis, G., Labastida-Galván, V., Ordoñez, M., y Peón, J. (2022). Experimental and theoretical study of novel aminobenzamide-aminonaphthalimide fluorescent dyads with a FRET mechanism. *RSC Advances* 12, 6192-6204. <https://doi.org/10.1039/D1RA09278B>.
6. Jisha, V. S., Thomas, A. J., y Ramaiah, D. (2009). Fluorescence ratiometric selective recognition of Cu²⁺ ions by dansyl-naphthalimide dyads. *The Journal of Organic Chemistry*, 74(17), 6667–6673.
7. Landey-Álvarez, M. A., Ochoa-Terán, A., Pina-Luis, G., Martínez-Quiroz, M., Aguilar-Martínez, M., Elías-García, J., Miranda-Soto, V., Ramírez, J.-Z., Machi-Lara, L., Labastida-Galván, V., y Ordoñez, M. (2016). Novel naphthalimide-aminobenzamide dyads as OFF/ON fluorescent supramolecular receptors in metal ion binding. *Supramolecular Chemistry*, 28(11-12), 892-906.



CISQM-QSML-PO01

9. Ravindar, S., Swamy, S. J., Srihari, S., y Lingahiah, P. (1985). Synthesis and spectral studies of copper(II) complexes with amide group ligands. *Polyhedron*, 4(8), 1511–1518.
10. Shankar, B. H., y Ramaiah, D. (2011). Dansyl—naphthalimide dyads as molecular probes: effect of spacer group on metal ion binding properties. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(45), 13292–13299.