

# Química de coordinación de elementos seleccionados de la tabla periódica: propiedades ópticas y sus aplicaciones

Rodrigo A. Chan Navarro<sup>1,\*</sup>, Ma. Concepción García-López<sup>2</sup>, Victor M. Jiménez-Pérez<sup>1</sup>, Blanca M. Muñoz-Flores<sup>1</sup>, Perla Elizondo-Martínez<sup>1</sup>

Palabras clave: boro, zinc, terbio, europio.

El reconocimiento científico del primer elemento químico realizado por el alquimista alemán, Hennig Branden 1669, detonó el interés hacia la búsqueda de nuevos elementos que permitieran profundizar en el conocimiento de la materia [1], en forma tal que para 1850 ya se conocían cerca de 63 nuevos elementos. Por tal motivo, la comunidad científica enfocó sus esfuerzos en encontrar un sistema de clasificación, siendo la primera propuesta el ordenamiento sistemático en función de sus masas atómicas [2]. Sin embargo, este primer intento resultó rechazado debido a que no reflejaba las diferencias y similitudes entre los elementos. Esto fue posible hasta 1869, cuando el químico ruso Dmitri Ivánovich Mendeléiev reportó la primera organización coherente de los elementos basada en la masa atómica y la similitud química [3]. Hoy en día, es conocido que dicha similitud química se encuentra descrita en función de la configuración electrónica con la que los elementos se clasifican en elementos del grupo principal o representativo (s, p), metales de transición (d), y metales de transición interna (f). Entre los elementos del bloque principal, uno de los elementos que ha llamado la atención debido a su versatilidad química es el boro, elemento no metálico cuyo orbital p semi-ocupado le permite comportarse como un ácido o una base de Lewis, formando enlaces altamente covalentes con oxígeno (536 kJ/mol), carbono (385 kJ/mol) o nitrógeno (356 kJ/mol) [4]. En particular, el estudio de los compuestos orgánicos de boro ha crecido exponencialmente debido a sus sobresalientes propiedades ópticas tanto en solución como en estado sólido, las cuales han permitido explorar su utilidad en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz [5], celdas solares orgánicas [6], óptica no lineal [7], agente de contraste [8], sonda fluorescente [9], y recientemente, su utilidad como rotor molecular para la diferenciación de células en microfluidos [10]. Como cuerpo académico en Química Sintética nos hemos enfocado en la preparación de compuestos de boro derivados de bases de Schiff con un diseño estructural de naturaleza Push-Pull [11], lo cual ha permitido modular las propiedades luminiscentes con rendimientos cuánticos ( $\Phi_f$ ) moderados (~1%).

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, <sup>2</sup>CONACYT-Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas.

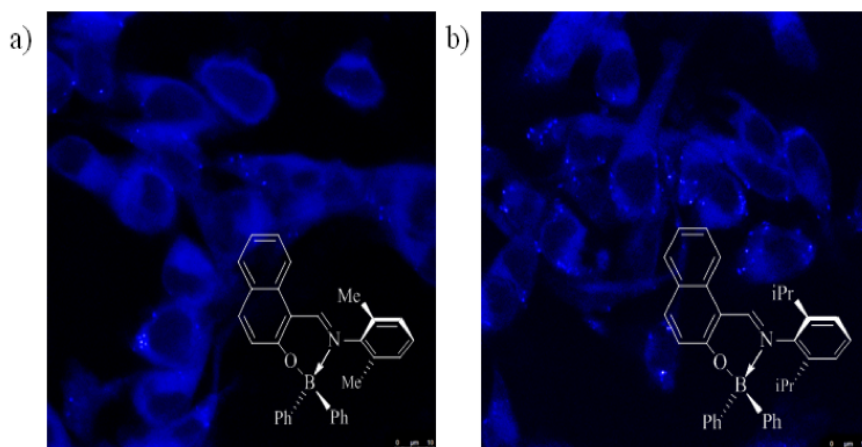


Figura 1. Bio-imágenes de análogos de boro obtenidas mediante microscopía confocal reproducidas con permiso de la referencia [12]. Copyright © 2019 Elsevier B.V.

El análisis estructural reveló que el átomo de boro se encuentra desviado ( $\theta$ ) del plano principal del ligante (0.488-0.749 Å), lo que disminuye  $\Phi_f$ . Recientemente, reportamos una serie de borinatos con  $\Phi_f$  superiores al 3%, donde el boro adopta un mayor carácter tetraédrico y un menor ángulo de desviación (0.366 Å), lo cual, aunado a la nula toxicidad, alta fotoestabilidad y capacidad hidrolítica, permitieron su aplicación como agentes de tinción contra células cancerosas de melonoma murino [12]. Los estudios de imagen demostraron su utilidad como agentes de tinción citoplasmáticos con una nula toxicidad, una adecuada capacidad de tinción, una adecuada fotoestabilidad y capacidad hidrolítica, lo cual abre la oportunidad para el desarrollo de agentes de contraste con fines de diagnóstico médico basados en boro (ver Figura 1).

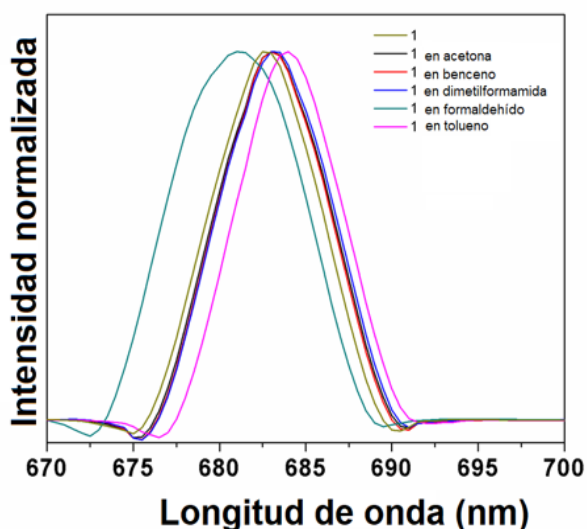
Por otra parte, entre los elementos del bloque d, sobresale el zinc, ya que es un elemento esencial para todas las formas de vida. Este elemento metálico moderadamente reactivo y agente reductor predomina con un número de oxidación de 2+, lo cual le confiere la capacidad de formar compuestos de coordinación con geometrías moleculares usualmente tetraédricas u octaédricas de acuerdo a los requerimientos del sistema molecular quelante [13]. Entre estas moléculas, los polímeros de coordinación basados en zinc sobresalen debido a su elevada estabilidad térmica e interesantes propiedades luminiscentes [14], las cuales han permitido explorar sus aplicaciones en áreas como catálisis [15], magnetismo [16], conductividad eléctrica [17], luminiscencia [18], almacenamiento de gases [19], liberación de fármacos [20], biomedicina [21] y sensado molecular [22]. En la literatura se encuentra reportado un número importante de polímeros de coordinación preparados por

técnicas convencionales, las cuales involucran tiempos de reacción relativamente largos con rendimientos químicos moderados, limitando en parte la cristalinidad y dimensionalidad del sistema resultante [23]. Con el propósito de modular la porosidad y la morfología de los análogos de zinc, hemos explorado rutas de síntesis verdes. Recientemente se reportó la preparación de un polímero de coordinación luminiscente de zinc basado en un azoderivado de arilo *vía* mecanoquímica y convencional [24]; el estudio por métodos espectroscópicos del producto resultante reveló que la mecano-síntesis y la síntesis convencional permiten obtener un polímero de coordinación en donde el átomo de zinc adopta una geometría octaédrica y forma cadenas unidimensionales a través de enlaces de coordinación con el grupo carboxilato del ligante [25]. Para el polímero obtenido por mecano-síntesis, los estudios de fluorescencia revelaron que la longitud de onda de máxima emisión ( $\lambda_{\text{max}} = 682 \text{ nm}$ ) es desplazada por 5 nm en comparación con el producto convencional ( $\lambda_{\text{max}} = 687 \text{ nm}$ ). Con el propósito de evaluar las propiedades sensoras de los polímeros, el material previamente activado se impregnó con acetona, benceno, dimetilformamida, formaldehído y tolueno, todos ellos compuestos orgánicos volátiles causantes del *síndrome del edificio enfermo* [26]. El cual comprende un conjunto de enfermedades originadas o estimuladas por la contaminación del aire en espacios cerrados tales como: alergias, irritaciones en piel, ojos y vías respiratorias así como náuseas, mareos, jaquecas y resfriados persistentes. El estudio de sensado demostró que los polímeros de zinc exhiben la capacidad de diferenciar entre formaldehído ( $\lambda_{\text{max}} = 690 \text{ nm}$ ) y benceno ( $\lambda_{\text{max}} = 686 \text{ nm}$ ), mientras que con el resto de los compuestos resultó insensible. Los resultados demostraron que la mecano-síntesis permite cambiar la morfología y porosidad de los polímeros de zinc en presencia de compuestos

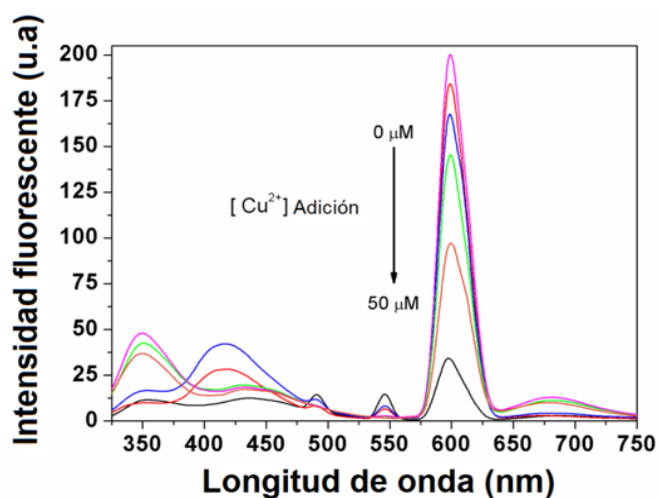
orgánicos volátiles, lo cual brinda la oportunidad de obtener estas moléculas en ausencia de disolvente con la posibilidad de modular sus propiedades químico-ópticas que permitan extender las áreas de estudio y sus aplicaciones potenciales (ver Figura 2).

Continuando con el desarrollo de sensores moleculares fluorescentes, dentro del bloque f, los lantánidos han sido ampliamente estudiados en áreas como: catálisis [27], separación y almacenamiento de gases [28], sensores de temperatura [29] y sensado fluorescente [30]. En particular, los elementos Tb y Eu exhiben interesantes propiedades optoelectrónicas atribuidas a los orbitales 4f que los convierten en sensores alternativos fluorescentes hacia cationes, aniones, y moléculas neutras [31]. Considerando estos antecedentes, hemos reportado la síntesis de un derivado luminiscente de Tb preparado mediante mecanoquímica [32]. El análisis de la estructura cristalina demostró que el átomo de Tb adopta una geometría de antiprisma cuadrado formando una monocapa en la superficie, la cual co-cristaliza con una molécula del ligante. Un estudio de fluorescencia en función del pH reveló que la intensidad de emisión del complejo es incrementada bajo condiciones alcalinas. Asimismo, el estudio de sensado sobre metales tóxicos seleccionados reveló que el complejo muestra buena sensibilidad hacia iones Cu(II) inclusive a las concentraciones más bajas evaluadas con una disminución en la respuesta de emisión (ver Figura 3).

De acuerdo con los estudios descritos anteriormente se pone en evidencia la importancia de disponer de una poderosa herramienta como la tabla periódica y su impacto en la investigación científica y, aunque hay adelantos significativos, aún queda mucho campo por explorar en este mapa del tesoro de los elementos químicos.



**Figura 2.** Espectro de fluorescencia del polímero de zinc preparado *vía* mecanoquímica expuesto a diferentes compuestos orgánicos volátiles reproducido con permiso de la referencia [24]. Copyright © 2017, Springer Science Business Media New York.



**Figura 3.** Espectro de fluorescencia del complejo de Tb (10 μM) después de la adición de iones (CuII) (0, 10, 20, 30, 40 y 50 μM) en una disolución acuosa de acetonitrilo (9:1 v/v) a un pH = 7.32, reproducido con permiso de la referencia [32]. Copyright © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Referencias

1. Weeks, M. E. *J. Chem. Educ.* **1933**, *10*, 302-306.
2. Döbereiner, J. *V. Ann. Phys. (Berlin)*. **1829**, *15*, 301-307.
3. Mendelejew, D. *Z. Chem.* **1869**, *12*, 405-406.
4. Frath, D.; Massue, J.; Ulrich, G.; Ziessel, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2290-2310.
5. Salla, C.A.; Teixeira dos Santos, J.; Farias, G.; Bortoluzi, A.J.; Curcio, S.F.; Cazati, T.; Bechtold, I. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *17*, 2247-2257.
6. Liu, F.; Ding, Z.; Liu, J.; Wang, L. *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 12213-12216.
7. Chan-Navarro, R.; Muñoz-Flores, B. M.; Jiménez-Pérez, V. M.; Moggio, I.; Arias, E.; Ramos-Ortiz, G. *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol.* **2014**, *1*, 462-475.
8. Chong, H.; Lin, H.A.; Shen, M.Y.; Liu, C.Y.; Zhao, H.; Yu, H. H. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 3198-3201.
9. Ibarra-Rodríguez, M.; Muñoz-Flores, B. M.; Gómez-Treviño, A.; Chan-Navarro, R.; Berrones Reyes, J. C.; Chávez-Reyes, A.; Jiménez-Pérez, V. M. *Appl. Organomet. Chem.* **2019**, *33*, e4718.
10. Ibarra-Rodríguez, M.; Muñoz-Flores, B. M.; Dias, H. R.; Sánchez, M.; Gomez-Treviño, A.; Santillan, R.; Jimenez-Perez V. M. *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 2375-2385.
11. Chan-Navarro, R.; Jiménez-Pérez, V. M.; Muñoz-Flores, B. M.; Dias, H. R.; Moggio, I.; Arias, E.; Yousufuddin, M. *Dyes. Pigm.* **2013**, *99*, 1036-1043.
12. Corona-López, M. M.; Pérez, V. M. J.; Chan-Navarro, R.; Ibarra-Rodríguez, M.; Dias, H. R.; Chávez-Reyes, A.; Muñoz-Flores, B. M. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *852*, 64-73.
13. Krężel, A.; Maret, W. *Arch. Biochem. Biophys.* **2016**, *611*, 3-19.
14. Li, Z. G.; Wang, G. H.; Jia, H. Q.; Hu, N. H.; Xu, J. W. *Cryst. Eng. Comm.* **2007**, *9*, 882-887.
15. Gascon, J.; Corma, A.; Kapteijnand, F.; Llabrésí Xamena, F. S. *ACS Catal.* **2017**, *4*, 361.
16. Halcrow, M. A., Ed. *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*; Wiley: Hoboken, 2013.
17. Givaja, G.; Amo-Ochoa, P.; Gómez-García, C. J.; Zamora, F. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 115-147.
18. Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9232-9242.
19. Van de Voorde, B.; Denayer, J.; De Vos, D. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5766-5788.
20. Della Rocca, J.; Liu, D.; Lin, W. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 957-968.
21. Sun, C.-Y.; Qin, C.; Wangand, X.-L.; Su, Z.-M. *Expert Opin. Drug Deliv.* **2013**, *10*, 89-101.
22. Du, M.; Zhang, Z. H.; Tang, L. F.; Wang, X. G.; Zhao, X. J.; Batten, S.R. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2578-2586.
23. Sakamoto, H.; Matsuda, R.; Kitagawa, S. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3956-3956.
24. Chan-Navarro, R.; Corpus-Coronado, D.; Muñoz-Flores, B. M.; Loredó-Cancino, M.; Waksman, N.; Ramírez, R.; Jiménez-Pérez, V. M. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2017**, *27*, 467-473.
25. Liu, B.; Xu, Q. *Acta Cryst.* **2009**, *E65*, m509.
26. Ooi, P. L.; Goh, K. T. *Int. J. Epidemiol.* **1997**, *26*, 1243-1249.
27. Hong, S.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 673-686.
28. Jiang, H.-L.; Tsumori, N.; Xu, Q. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10001-10006.
29. Zhou, Y.; Yan, B. *J. Mater. Chem. C.* **2015**, *3*, 9353-9358.
30. Chow, C. F.; Lam, M. H.; Wong, W. Y. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 8246-8253.
31. Roosen, J.; Binnemans, K. *J. Mater. Chem. A.* **2014**, *2*, 1530-1540.
32. Chan-Navarro, R.; Elizondo, P.; Garcia-Lopez, M. C.; Jiménez-Barrera, R. M.; Pérez, N.; Guadalupe-Sanchez, M.; Garza, L. A. *Polyhedron.* **2018**, *149*, 66-72.