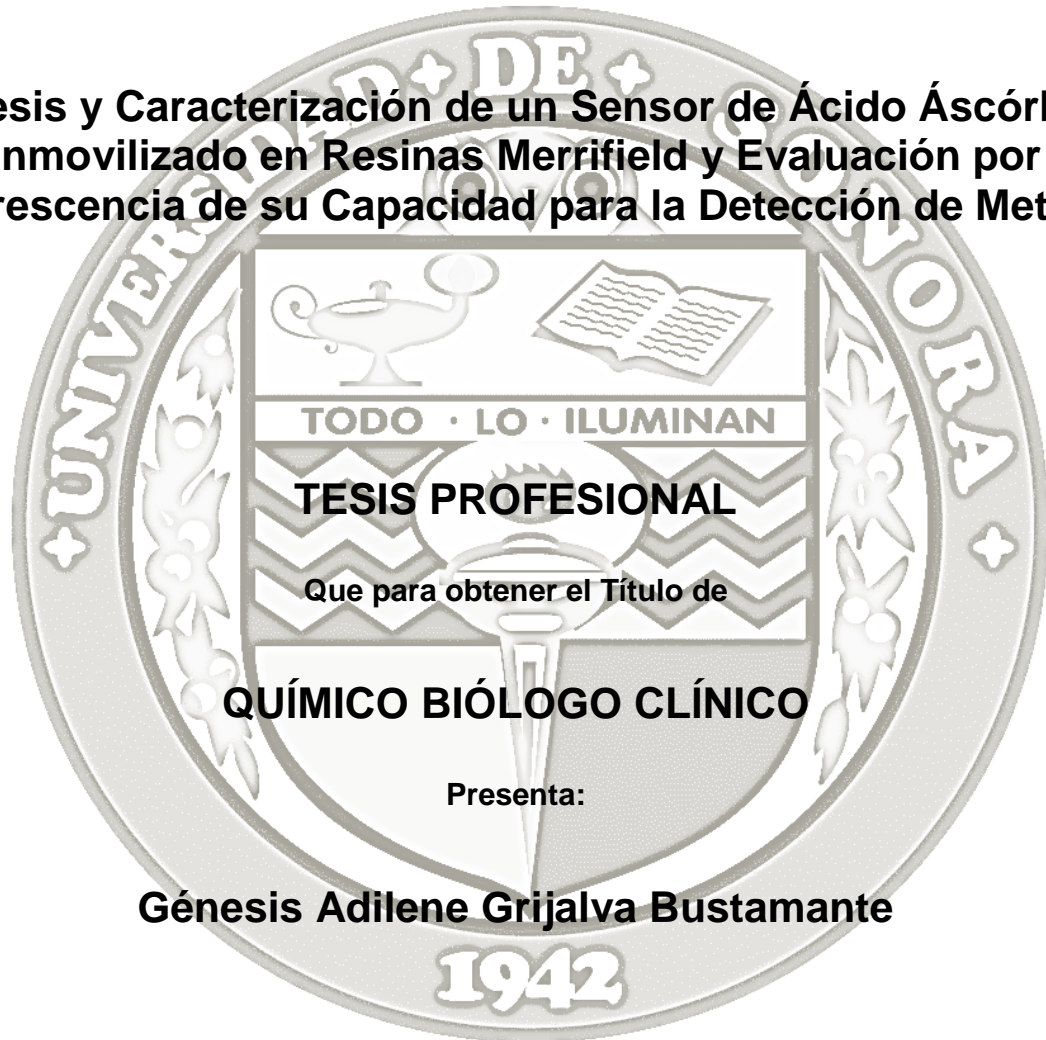


# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

**Síntesis y Caracterización de un Sensor de Ácido Áscórbico  
Inmovilizado en Resinas Merrifield y Evaluación por  
Fluorescencia de su Capacidad para la Detección de Metales**



Hermosillo, Sonora

Junio de 2013

# Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## FORMA DE APROBACIÓN

Los miembros del jurado para revisar la tesis profesional de **Génesis Adilene Grijalva Bustamante**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el título de **Químico Biólogo Clínico**.

---

Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega  
Director de Tesis

---

Dr. Juan Carlos Gálvez Ruiz  
Secretario

---

M.C. Oralia Orduño Fragoza  
Vocal

---

M.C. María Rosa Estela Lerma Maldonado  
Suplente

Dedico este trabajo especialmente a mi mamá Yolanda por todo su apoyo incondicional, por sus palabras de fortaleza y por ser mi ejemplo de lucha todos los días. Gracias por tanto amor, ni toda la vida me bastará para agradecerte y devolverte todo lo que me has dado. Te amo mamá.

## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer de manera muy especial a la Dra. Hisila Santacruz Ortega por todo su apoyo, su paciencia y por compartir sus conocimientos conmigo, por todas sus aportaciones, por su tiempo ya que siempre ha estado ahí con una gran disponibilidad para ayudarme.

A mis sinodales Dr. Juan Carlos Gálvez Ruiz, M.C. Oralia Orduño Fragoza y M.C. Rosa Estela Lerma Maldonado por el apoyo y el tiempo dedicado a realizar sus valiosas correcciones para concluir satisfactoriamente éste trabajo.

A mi mamá Yolanda, a mi papá Keko y mis hermanos Roberto y Mariana por estar siempre a mi lado. Y a toda mi familia por igual gracias por todo su apoyo y comprensión.

A Michelle, Sarahy, Esquer, German, JP, Azore, Toño, Lucero por sus palabras, sus consejos, su cariño, su paciencia, por el tiempo para estudiar, platicar, divertirnos...Simplemente, por ser mis amigos.

A mi amiga Dorita por ser una persona muy especial en mi vida, por su cariño, por todo el tiempo compartido y por esa gran amistad que se ha mantenido fuerte ante todo.

A mis amigos del DIPM, por ayudarme y aconsejarme desde que inicié éste trabajo.

A los docentes que me han acompañado durante el largo camino y han contribuido para mi formación académica y personal, ocupando un lugar en mi corazón, profesora Juanny, químico Reynaldo, profesor Joaquín y profesor Darío.

## ÍNDICE

Contenido	Página
LISTA DE TABLAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
OBJETIVOS.....	10
General.....	10
Específicos.....	10
RESUMEN.....	11
INTRODUCCIÓN.....	12
ANTECEDENTES.....	13
Síntesis Orgánica en Fase Sólida.....	13
Soporte Sólido.....	14
Espaciadores.....	17
Grupo Enlazante.....	18
Sensores.....	19
Química de Coordinación.....	21
Técnicas Espectroscópicas de Análisis.....	24
Espectroscopia de Infrarrojo.....	24
Espectroscopia de Fluorescencia.....	28
Factores que afectan la fluorescencia.....	30
MATERIALES Y MÉTODOS.....	32
Materiales.....	32
Métodos.....	33
Síntesis de los Materiales.....	33
Modificación de las resinas.....	33
Inmovilización del ácido ascórbico en las resinas modificadas con etilenglicol y 1, 3-diaminopropano.....	34
Inmovilización del ácido-1-amino-4-naftalensulfónico en las resinas modificadas con ácido ascórbico.....	35
Caracterización.....	35
Infrarrojo (IR).....	35
Fluorescencia.....	35

Evaluación por Fluorescencia de las Propiedades de Sensores de los Materiales hacia los Metales Calcio, Zinc, Cobalto, Litio y Plomo.....	36
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
Modificación de las Resinas M1 y M2 con Etilenglicol y 1,3-diaminopropano.....	38
Caracterización por IR de las Resinas Modificadas con los Espaciadores Etilenglicol y 1,3-diaminopropano.....	38
Caracterización por Fluorescencia de las Resinas Modificadas con los Espaciadores Etilenglicol y 1,3-diaminopropano.....	41
Inmovilización del Ácido Ascórbico en las Resinas Modificadas con Etilenglicol y 1,3-diaminopropano.....	43
Caracterización por IR de las Resinas con Ácido Ascórbico Inmovilizado.....	43
Caracterización por Fluorescencia de las Resinas con Ácido Ascórbico Inmovilizado.....	44
Inmovilización del Ácido-1-amino-naftalensulfónico en las Resinas Modificadas con Ácido Ascórbico.....	45
Caracterización por IR de los Materiales Finales.....	45
Caracterización por Fluorescencia de los Materiales Finales.....	46
Evaluación por Fluorescencia de los Materiales Sensores con los Metales Cobre, Calcio, Plomo, Zinc, Cobalto y Níquel.....	47
CONCLUSIONES.....	56
RECOMENDACIONES.....	57
BIBLIOGRAFÍA.....	58

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
1. Espaciadores presentes en diferentes resinas.....	17
2 Comparación del volumen de expansión de resinas en distintos solventes.....	18
3 Clasificación de Pearson para ácidos y bases duros y blandos.....	23
4 Frecuencia de vibración de los principales grupos funcionales.....	26
5 Comparación de las características morfológicas de los materiales obtenidos en cada etapa de síntesis.....	37



## LISTAS DE FIGURAS

Figura	Página
1. Esquema general de la SOFS.....	14
2. Estructura de la resina de Merrifield.....	15
3. Distribución de los sitios de reacción en la resina.....	16
4. Tipos de enlazantes en soportes poliméricos.....	19
5. Esquema de un sensor.....	20
6. Tipos de vibraciones moleculares en la región de infrarrojo.....	25
7. Estado singulete fundamental y los dos diferentes estados electrónicos excitados singulete y triplete.....	28
8. Diagrama de las distintas vías de relajación que puede tener una molécula en estado excitado.....	29
9. Modificación del espaciador en las resinas Merrifield modificadas.....	33
10. Inmovilización del ácido ascórbico en las resinas Merrifield modificadas.....	34
11. Inmovilización de la unidad indicadora.....	35
12. Sistema de inyección de flujo para la evaluación de sistemas sensores.....	36
13. Espectros de IR de la resina M1 (línea negra) y del producto M1E (línea roja).....	39
14. Espectros de IR de la resina M2 (línea negra) y del producto M2E (línea roja).....	39
15. Espectros de IR de la resina M1 (línea negra) y del producto M1P (línea azul).....	40
16. Espectros de IR de la resina M2 (línea negra) y del producto M2P (línea azul).....	40
17. Espectros de fluorescencia de los materiales secos de la resina M1 y de los productos M1E y M1P.....	42
18. Espectros de fluorescencia de los materiales secos de la resina M2 y de los productos M2E y M2P.....	42
19. Espectros de IR de los productos M1EA (A), M1PA (B), M2EA (C), M2PA (D).....	43
20. Espectros de fluorescencia de los materiales M1EA, M1PA, M2EA, M2PA.....	44
21. Espectros de Ir en pastillas de KBr de los productos M1EAS (A), M1PAS (B), M2EAS (C), M2PAS (D).....	46
22. Espectros de fluorescencia de los materiales secos M1EAS, M1PAS, M2EAS, M2PAS.....	47
23. Espectro de fluorescencia de M1EAS al interaccionar con los distintos metales $\lambda_{ex}= 332 \text{ nm}$ $[M]= 0.01 \text{ M}$ .....	48

24. Cambios en la intensidad de emisión de fluorescencia de la resina M1EAS por la presencia de los diferentes metales evaluado. $\lambda_{ex}$ = 332 nm, $\lambda_{em}$ = 417 nm.....	49
25. Espectro de fluorescencia de M1PAS al interactuar con los distintos metales. $\lambda_{ex}$ = 250 nm. [M]= 0.01 M.....	50
26. Cambios en la intensidad de emisión de fluorescencia de la resina M1PAS por la presencia de los diferentes metales evaluados. $\lambda_{ex}$ = 250 nm, $\lambda_{em}$ = 515 nm.....	50
27. Espectro de fluorescencia de la resina M2EAS y su interacción con los metales. $\lambda_{ex}$ = 342. [M]= 0. 01 M.....	51
28. Cambios en la intensidad de emisión de fluorescencia de la resina M2EAS por la presencia de los diferentes metales evaluados. $\lambda_{ex}$ = 342 nm, $\lambda_{em}$ =427 nm.....	52
29. Espectro de fluorescencia de la resina M2PAS y su interacción con los metales. $\lambda_{ex}$ = 249 nm. [M] = 0.01 M.....	53
30. Cambios en la intensidad de emisión de fluorescencia de la resina M2PAS por la presencia de los diferentes metales evaluados. $\lambda_{ex}$ = 249 nm, $\lambda_{em}$ = 462 nm.....	53
31. Modelo propuesto del complejo de coordinación entre M1PAS y el ión calcio (rojo= C, gris= H, verde= O, azul= N, amarillo= S, rosa= Ca).....	55

## **OBJETIVOS**

### **General**

Síntesis y caracterización de un sensor de ácido ascórbico y 1-amino-4-naftalen sulfónico en resinas Merrifield por la síntesis orgánica en fase sólida y evaluación de sus propiedades fluorescentes en la detección de metales.

### **Específicos**

1. Funcionalizar dos resinas Merrifield con los espaciadores etilenglicol y 1,3-diaminopropano e inmovilizar el ácido ascórbico y el 1-amino-4-naftalen sulfónico.
2. Caracterizar los materiales en cada etapa de síntesis por las técnicas espectroscópicas de infrarrojo y fluorescencia.
3. Evaluar los cuatro materiales sintetizadas como sensores para los metales Ni, Cu, Co, Ca, Zn y Pb, por la técnica de fluorescencia.
4. Determinar el efecto del tipo de espaciador así como el tipo de resina utilizada en la respuesta sensora hacia los metales.

## RESUMEN

Se reporta la síntesis en fase sólida de cuatro materiales sensores de ácido ascórbico inmovilizado sobre resinas Merrifield (M1PAS, M1EAS, M2PAS, M2EAS), realizando su caracterización por técnicas espectroscópicas de infrarrojo y fluorescencia. Se utilizaron dos resinas como material de soporte con distinto de cargado, una con 1.5 mmol/g (M1) y la otra con 2 mmol/g (M2), las cuales fueron modificadas en su espaciador, utilizando etilenglicol o 1,3-diaminopropano, y el 1-amino-4-naftalen-4-sulfónico como unidad fluorófora. Los espectros de infrarrojo correspondientes a cada etapa de síntesis confirman la formación de los materiales esperados, observando cambios en la presencia de bandas características. En la primera etapa donde se lleva a cabo la unión del espaciador a la resina se observó la formación de bandas características de aminas para M1P y M2P y los estiramientos correspondientes a la formación del enlace éter para M1E y M2E. Mientras que en las siguientes etapas se observan los estiramientos propios que indicaron la presencia de ácido carboxílico presente en el ácido ascórbico así como aquellas bandas características de los grupos naftaleno y sulfónico. A través de los espectros de fluorescencia se comprobó que las reacciones esperadas se llevaron a cabo con éxito y que los productos formados eran los adecuados, mediante desplazamientos en los espectros de emisión y excitación de cada material evaluado. La finalidad de éste trabajo fue obtener nuevos quimiosensores sintetizados sobre soportes sólidos, que sean capaces de detectar la presencia de cationes divalentes a través del monitoreo de los cambios en la intensidad de sus espectros de emisión y excitación. Se encontró una respuesta selectiva al ión calcio por parte del material M1PAS al observar un aumento del 65% en la emisión de fluorescencia al interactuar con dicho catión, considerándolo como un sensor potencial hacía el mismo. Además se demostró que el tipo de espaciador utilizado, influye significativamente en el tipo de respuesta, siendo el 1,3-diaminopropano el más adecuado en este caso. La gran ventaja que representa la inmovilización de sensores en fase sólida se debe a la posibilidad de reutilización, resultando de gran importancia su uso para la detección y cuantificación de iones metálicos que se encuentran involucrados en una gran variedad de procesos químicos y biológicos.

## INTRODUCCIÓN

Al área de la química donde se utilizan soportes sólidos para unir o anclar a diferentes moléculas se le conoce como Síntesis Orgánica en Fase Sólida (SOFS). Éste concepto fue introducido por primera vez por Bruce Merrifield al sintetizar un tetrapéptido en 1963 (Merrifield, 1963). Esta resina actúa como una matriz polimérica que puede soportar moléculas con algún grupo funcional específico de acuerdo a la reacción que interesa llevar a cabo. Esto ha favorecido el desarrollo de una variedad de materiales con aplicaciones diversas, por ejemplo su uso como sensores de metales, que comúnmente son contaminantes de aguas de ríos, lagos y mares debido a la actividad industrial (Vargas, 2010).

El tema del desarrollo de sensores de naturaleza óptica ha tenido un marcado auge en los últimos años, por las posibilidades de aplicación en aspectos del medio ambiente, la industria y la medicina. Las investigaciones más recientes se inclinan hacia la obtención de materiales sensores que permitan, dado un sustrato diseñar un receptor de características químicas y estructurales adecuadas para reconocerlo. La síntesis orgánica ha asumido el reto que significa diseñar y construir receptores con formas y dimensiones adecuadas para “hospedar” toda clase de sustratos, por lo que se considera una herramienta importante para lograr los objetivos antes mencionados (Machi y col, 2006). Los sensores fluorescentes son aquellos que reflejan la presencia de iones metálicos mediante cambios en las propiedades luminiscentes y el esquema más útil de la transducción de esta clase de sistemas se basa en la disminución o el aumento de la fluorescencia (Bargossi y col, 2000).

La selección de la unidad que se unirá covalentemente al sustrato de interés se hace de acuerdo a las características químicas deseadas en el sensor diseñado, en este trabajo destaca el uso del ácido ascórbico tomando en cuenta su disponibilidad, bajo costo, no tóxico y sus propiedades para formar complejos de coordinación con metales de transición. Por lo que resulta conveniente trabajar con este compuesto.

En el presente trabajo se reporta la síntesis de un material sensor de ácido ascórbico inmovilizado sobre resinas Merrifield mediante la técnica de SOFS, donde se varió la unidad espaciadora y el tipo de resina, llevando a cabo un análisis con el propósito de evaluar si los materiales soportados modifican sus propiedades como sensores mediante la formación de complejos con iones metálicos. Proponiendo su uso en la detección de metales, tomando en cuenta que actualmente existe un número pequeño de sensores que han sido sintetizados sobre soportes poliméricos.

## ANTECEDENTES

### Síntesis Orgánica en Fase Sólida

La Síntesis Orgánica en Fase Sólida se basa en el uso de una resina de poliestireno que se emplea en forma de pequeñas esferas sobre cuyos grupos funcionales se realiza la reacción de interés (Fabbrizzi y Poggi, 1995) y es insoluble en casi todos los disolventes (Rivero y col, 2004). La SOFS se refiere a aquella síntesis en la cual el material de partida y los intermediarios sintéticos están vinculados a un material insoluble (soporte), que permite la fácil separación mecánica de los compuestos intermediarios a partir de reactivos y disolventes (Zaragoza, 2002).

Las ventajas principales sobre la técnica estándar en solución son las siguientes: la facilidad de aislamiento del producto por métodos rutinarios como lavado y filtración, el uso de reactivos en exceso para forzar las reacciones hasta su terminación; escala de tiempo global reducida para la síntesis (Blaney y col, 2002), aislamiento del sitio o, al menos, "aparente" aislamiento a través de una elección adecuada de las características del polímero y condiciones de reacción, la resina actúa como un grupo protector para una funcionalidad dada, la posibilidad de automatización y, por lo tanto su gran potencial para la síntesis combinatoria (Delgado y Janda, 2002). Así como también la reutilización de los reactivos y la no toxicidad de éstos. Todo lo anterior se traduce a reacciones cuantitativas en cada etapa y disminución del tiempo de síntesis y purificación. El éxito de esta técnica consiste en la correcta elección de la resina y de la estrategia del grupo protector (Fritz y col, 2000).

El esquema general de la SOFS se muestra en la Figura 1. Esta técnica consiste en tres partes fundamentales: soporte sólido, espaciador y enlazante. El sistema completo debe de ser estable a las condiciones físicas y químicas que se requieren para las diferentes etapas de la síntesis, debe formar uniones covalentes con el sustrato, y que posteriormente este último se puede liberar fácilmente (Merrifield, 1963).

Estudios en fase sólida han mostrado que soportes poliméricos flexibles aumentan la reactividad de los grupos funcionales unidos debido a la alta solvatación y difusión de los reactivos solubles a través de la matriz polimérica (Vargas, 2010).

A continuación se describirán las características y funciones de cada uno de los componentes de la SOFS.

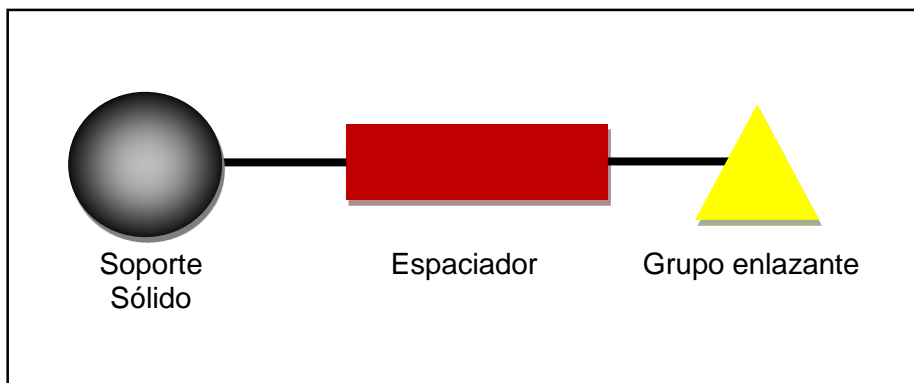


Figura 1. Esquema general de la SOFS.

### **Soporte Sólido**

Soportes de diferente forma macroscópica se han utilizado para la síntesis en fase sólida. Los más comunes son partículas esféricas (perlas, 0.04 - 0.15 mm), que son fáciles de pesar, de filtrar y de secar, y se adaptan bien a la mayoría de las aplicaciones. Los requisitos generales con los que debe contar son la estabilidad mecánica y ser químicamente inertes ante las condiciones de reacción a aplicar. La estabilidad mecánica es necesaria para evitar la descomposición del polímero en pequeñas partículas, que podrían conducir a la obstrucción del filtro. El soporte también debe ser químicamente funcional, por lo que los intermediarios sintetizados pueden ser unidos covalentemente al soporte por medio de grupos funcionales adecuados. Por otra parte, si los intermediarios se encuentran dentro del soporte (y no solo en la superficie), las partículas del soporte deben permitir la difusión de los reactivos, y los materiales y deben poseer una permeabilidad suficiente o capacidad de hidratación para ser elegidos (Zaragoza, 2002).

Varios soportes de diferentes materiales han demostrado ser útiles para la síntesis orgánica en fase sólida, pero no todos los materiales son compatibles con todo tipo de disolventes y reactivos (Delgado y Janda, 2002). Por lo tanto, para cada aplicación se selecciona el tipo adecuado y se deben de considerar varias características como el grado de entrecruzamiento, la capacidad de expandirse y el cargado.

El poliestireno entrecruzado con 1 - 2% de divinilbenceno (DVB) es el polímero más común para la SOFS (Figura 2) y fue el soporte elegido inicialmente por Merrifield para la síntesis de péptidos (Merrifield, 1963). Estos polímeros están comercialmente disponibles en forma de perlas con una amplia elección de grupos funcionales y grupos enlazantes. Los polímeros de DVB son esencialmente insolubles si el entrecruzamiento es superior a 0.2%, pero se pueden expandir en un grado variable, en disolventes orgánicos. La capacidad del poliestireno para hincharse generalmente disminuye con el aumento del entrecruzado. La cinética de la reacción también se ve influida por el grado de entrecruzamiento, normalmente con reacciones más rápidas sobre polímeros escasamente entrecruzados (menor rigidez) (Zaragoza, 2002).

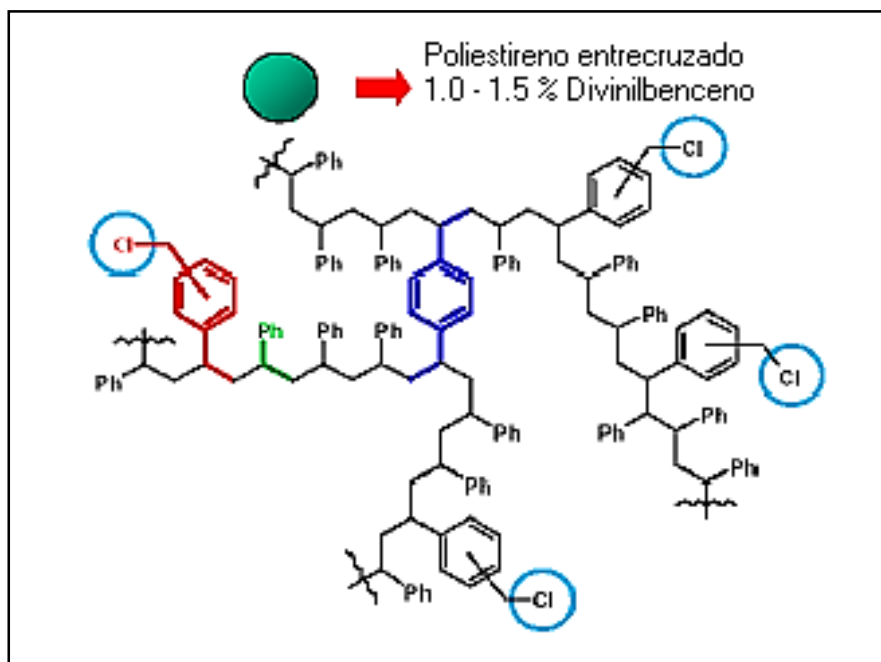


Figura 2. Estructura de la resina de Merrifield (Merrifield, 2003).



Los disolventes pueden penetrar en el poliestireno, en diversos grados, haciendo que el tamaño de las perlas aumente. El aumento es más pronunciado en disolventes que se pueden unir al polímero de una manera no covalente. Debido a que el poliestireno es un material hidrófobo, polarizable, el aumento de las perlas es generalmente mayor en disolventes apróticos dipolares, pero pobre en alcanos, disolventes próticos, o agua.

El cargado de un soporte se expresa habitualmente como la cantidad de grupos funcionales presentes, expresado como mmol por gramo de resina (Figura 3), y los sitios donde se encuentran están lo suficientemente alejados unos de otros, indicando el aislamiento de la reacción. Ésta característica influye en el tamaño de las resinas por la cantidad de compuestos intermedios sintetizados que se encuentran unidos a ellas (Zaragoza, 2002).

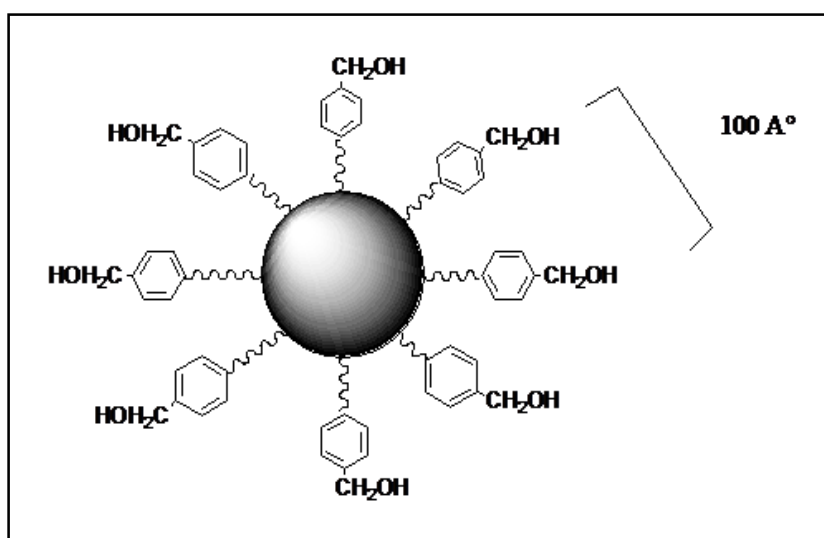


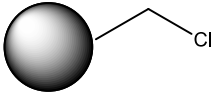
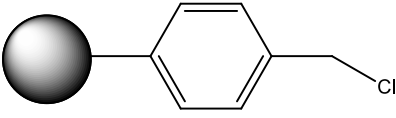
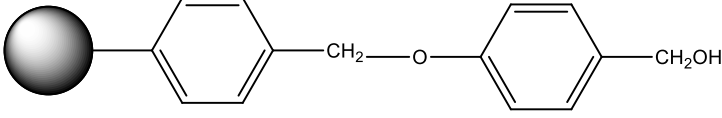
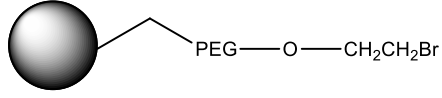
Figura 3. Distribución de los sitios de reacción en la resina (Pina y col, 2004)

Desde una visión global, los soportes poliméricos en las reacciones en fase sólida, juegan el mismo papel que el del disolvente en reacciones químicas de fase líquida proporcionando el microambiente en donde ocurre la reacción, y es lógico pensar que, fundamentalmente, las diferentes matrices poliméricas sean requeridas para un rendimiento óptimo en aplicaciones sustancialmente diferentes (Delgado y Janda, 2002)

## Espaciadores

La unidad espaciadora es la parte de la resina que une al soporte sólido y al grupo enlazante. Tiene varias funciones, principalmente, actúa como distancia química del soporte sólido y adapta las propiedades de expansión de las resinas para dar mayores propiedades "como solución" y mejor compatibilidad con los disolventes (Guillier y col, 2000). Pueden variar en longitud, pero deben de mantener la condición de ser estables químicamente durante las etapas de síntesis y al realizar la separación del material soportado. En la Tabla 1 se enlistan algunos tipos de espaciadores (Rivero y col, 2005).

Tabla 1. Espaciadores presentes en diferentes resinas

Resina	Espaciador
Merrifield	
Argopore	
Wang	
Argogel	

(Li y Yan, 1998)

Los espaciadores pueden alterar las propiedades del enlazante, afectando el hinchamiento de la resina así como complicando los efectos electrónicos (Guillier y col, 2000). En la Tabla 2 se muestra una comparación del efecto que tiene el entrecruzante y el tipo de espaciador sobre la propiedad de expandirse de la resina en presencia de diferentes solventes. Se puede concluir que a mayor entrecruzante es menor el volumen de expansión de la resina, influyendo directamente sobre la velocidad de reacción (Rivero, 2005).

Tabla 2. Comparación del volumen de expansión de resinas en distintos solventes.

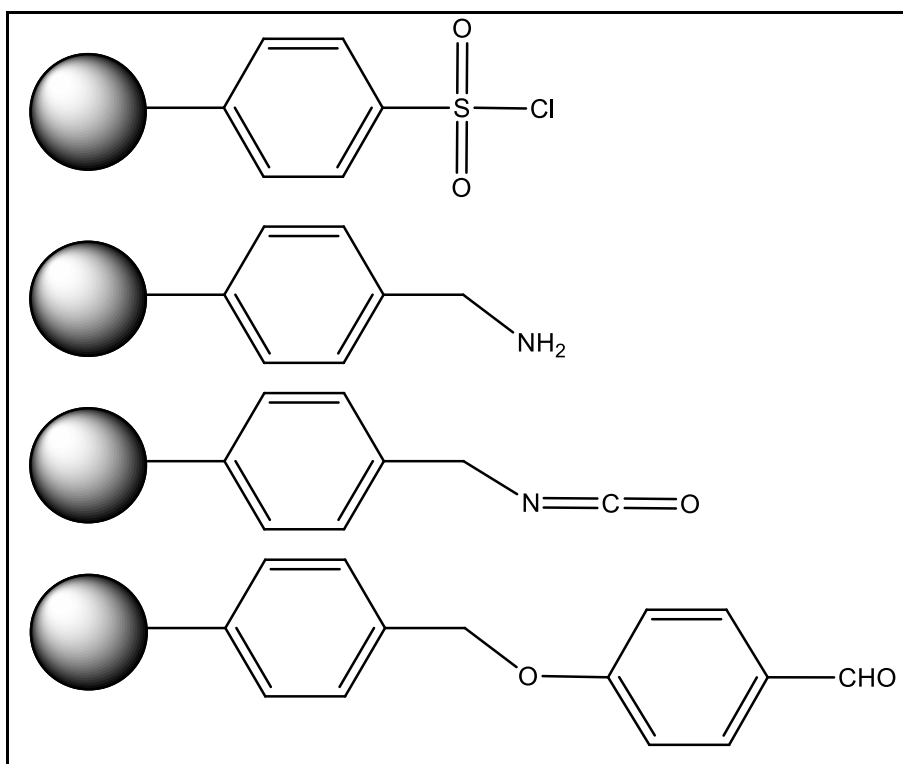
Resina	Volumen de expansión mL/g				
	Dioxano	THF	DMF	Benceno	DCM
Merrifield 1 % DVB	6.0	6.4	4.8	6.6	6.0
Merrifield 2 % DVB	5.4	5.4	4.2	4.0	5.8
Tentagel	4.8	4.4	4.4	4.0	5.8
Wang	6.2	6.6	4.4	5.0	5.4

THF= tetrahidrofurano, DMF= dimetilformamida, DCM= diclorometano, (Li y Yan, 1998)

### Grupo Enlazante

Entre las consideraciones prácticas en la elección de un soporte sólido, el enlazante es clave. Un enlazante es un grupo protector especializado que conecta covalentemente las moléculas a la resina y proporciona los medios para su fijación y escisión química (Díaz y col, 2006). La adecuada selección de este grupo es un factor de gran importancia en cada una de las etapas de SOFS. Ésta unidad se elige de acuerdo al tipo de reacción química que se llevará a cabo, por ejemplo reacciones de ataque nucleofílico, electrofílico, asistida por metales, en condiciones de reducción, oxidativas, etc. (Li y Yan, 1998). Existe una gran variedad de resinas comerciales con diferentes grupos enlazantes, es posible hacerles modificaciones tales como colocar un grupo enlazante deseado y alargar el grupo espaciador. En la Figura 4 se muestran algunos ejemplos de grupos enlazantes.

Figura 4. Tipos de enlazantes en soportes poliméricos



(Rivero, 2003)

Al momento de diseñar un material que será sintetizado por SOFS es primordial elegir la unidad adecuada, y tomar en cuenta todas las condiciones anteriormente señaladas, como el tipo de resina elegida, el grado de entrecruzamiento, el solvente adecuado, el cargado etc. Todo esto con el fin de que el producto final tenga la función y las propiedades deseadas.

Una vez terminada la síntesis, el producto final se puede evaluar en la resina o se separa de ella para ser evaluado (Li y Yan, 1998).

## Sensores

El desarrollo de nuevas moléculas con la capacidad para reconocer e informar de la presencia de una especie química deseada, es un problema difícil de lograr para su aplicación analítica de muestras reales. Se deben de alcanzar dos objetivos: 1) el diseño de la molécula debe presentar una geometría óptima para la interacción con el analito y 2) que la síntesis de la molécula sea fácil de llevar a cabo. El campo de desarrollo de nuevos materiales para la

detección química ha sido poco abordado. Aunque este enfoque ha logrado grandes avances, permanece con inconvenientes tales como los procedimientos tediosos y lentos, baja reproducibilidad y el número limitado de materiales sintetizados (Castillo y Rivero, 2003). Tomando en cuenta las grandes ventajas que ofrece la SOFS se propone esta técnica como la adecuada para el diseño y síntesis de materiales que tienen funciones de sensores, con la finalidad de detectar analitos de interés ya sea por su importancia biológica, industrial o ambiental.

Un sensor químico se define según la IUPAC como aquel dispositivo que transforma una información química en una señal analítica de utilidad, en la Figura 5 se ilustra el esquema de un sensor. Efectivamente, los sensores químicos se caracterizan por integrar un receptor y un transductor que son responsables, respectivamente, del reconocimiento molecular y de la transformación de la interacción analito-receptor en una señal medible que debe ser procesada y registrada (Seqa, 2003).

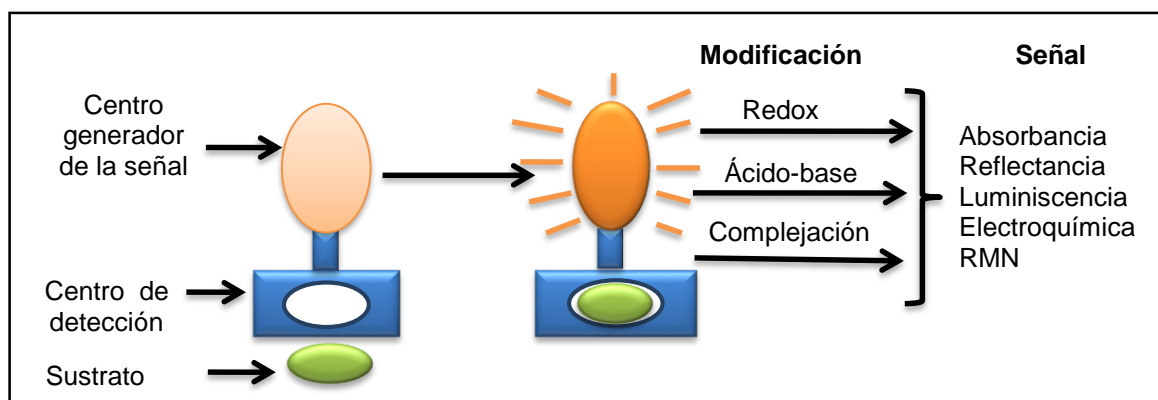


Figura 5. Esquema de un sensor (Santacruz y col, 2009).

Existen muchas moléculas fluorescentes que presentan buenas propiedades como sensores para cationes, sin embargo, muchas de ellas son insolubles en agua, lo que limita su aplicación en sistemas biológicos o sistemas acuáticos. (Kawakami y col, 2001) También existen sensores fluorescentes que son solubles en agua, sin embargo, estos sistemas se pierden tras utilizarlos en una medición.

La inmovilización de quimiosensores en un soporte sólido puede dar lugar al mejoramiento de las características de un sensor, tales como un consumo menor de reactivo,

mayor estabilidad al reconocimiento y la posibilidad de usar el sensor en solventes donde la molécula libre muestra baja solubilidad. Además, es posible llevar a cabo las mediciones de las concentraciones sin dañar la muestra y de manera continua. El comportamiento del material inmovilizado va a depender directamente del material en el que se va a soportar, ya que las características del material de soporte influyen directamente en el microambiente en el que se encuentra el material (Díaz y col, 2006).

Estas moléculas que pueden notificar la presencia de iones metálicos a través de cambios en las propiedades ópticas proporcionan una forma particularmente conveniente de detectar un evento de detección. Posiblemente, el esquema de transducción más útil de este tipo de sistemas se basa o bien en el “apagamiento” o en el aumento de la fluorescencia (Santacruz y col, 2009).

### **Química de Coordinación**

Algunos sensores fluorescentes se pueden diseñar y sintetizar en fase sólida para reconocer sustratos como metales, la detección ocurre al formarse un complejo entre la unidad enlazante (receptor) y algún ión metálico (sustrato). A la hora de realizar el diseño se deben de considerar características que presenta la química de coordinación, el tipo de átomos donadores que debe contener, así como el arreglo geométrico de ellos para los tipos de cationes que se desean coordinar, además del estado de oxidación del metal (Roslis y col, 2004).

En los compuestos de coordinación el ión metálico está unido covalentemente a otros iones o moléculas, el conocimiento de estas especies se debe al trabajo de Alfred Werner, quien propuso la teoría de coordinación de Werner, la cual nos dice que la mayoría de los metales poseen dos tipos de valencia: una primaria que corresponde al número de oxidación y una secundaria que es el número de coordinación (Rayner, 2000).

Un complejo es una asociación entre un átomo metálico o ión y un ligante. Todos los metales tienen la capacidad de formar complejos, comportándose como un ácido de Lewis (aceptor de electrones) y el ligante como una base de Lewis (donador). La especie donadora debe tener disponible al menos un par de electrones no compartidos para formar un enlace

coordinado (Skoog, 2000). De ésta manera, los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados (Chang, 2010).

El átomo de un ligante que se encuentra unido directamente al átomo del metal se llama átomo donador y según el número de éstos átomos presentes, los ligantes se clasifican en monodentados, bidentados o polidentados. Los ligantes bidentados y polidentados también se conocen como agentes quelatantes debido a su capacidad para unirse al metal como una pinza (Chang, 2010), en general los quelatos son más estables que los complejos monodentados debido a su mayor número de enlaces metal-ligantes.

La estabilidad de los complejos se rige de acuerdo a la teoría de Pearson de ácidos y bases duros y blandos (Harley, 2000), y es adicional a otros factores que contribuyen a la fortaleza de los enlaces entre el donador y el aceptor. Estos factores incluyen el tamaño del catión y el átomo donador, sus cargas, sus electronegatividades y la superposición de orbitales entre ellos (Housecraft y Sharpe, 2005).

En la Tabla 3 se presenta la clasificación de algunas especies químicas de acuerdo a la teoría de Pearson. Los cationes metálicos ligeros de los bloques *s* y *p*, primeros del bloque *d* y iones metálicos del bloque *f* (clase a) presentan mayor afinidad por ligantes con donadores N y O, mientras que los iones metálicos más pesados del bloque *p* y los últimos del bloque *d* (clase b) son más afines a ligantes que tienen donadores S y P. También existe un número de iones metálicos que no muestran preferencias para los ligantes con átomos donantes particulares.

Tabla 3. Clasificación de Pearson para ácidos y bases duros y blandos.

Clasificación	Ligante (Base de Lewis)	Metal (Ácido de Lewis)
Duro, clase (a)	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> O, ROH, R <sub>2</sub> O, [OH] <sup>-</sup> , [RO] <sup>-</sup> , [RCO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [CO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup> , [NO <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , [PO <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup> , [SO <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup> , [ClO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> , [ox] <sup>2-</sup> , NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub>	Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Pu <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , [VO] <sup>2+</sup> , [VO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>
Blando, clase (b)	I <sup>-</sup> , H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup> , [CN] <sup>-</sup> (enlace C-), CO (enlace C-), RNC, RSH, R <sub>2</sub> S, [RS] <sup>-</sup> , [SCN] <sup>-</sup> (enlace S-), R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As, R <sub>3</sub> Sb, alcanos, aromáticos.	Centros metálicos con numero de oxidación cero Tl <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , [Hg <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Tl <sup>3+</sup>
Intermedios	Br <sup>-</sup> , [N <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> , py, [SCN] <sup>-</sup> (enlace N-), ArNH <sub>2</sub> , [NO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [SO <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Os <sup>2+</sup> , Ru <sup>3+</sup> , Rh <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup>

(Housecraft y Sharpe, 2005)

Los parámetros del complejamiento de los ligantes sobre soportes, depende de: naturaleza del esqueleto polimérico, la naturaleza y extensión del agente entrecruzante, la naturaleza del ligando y su distribución y accesibilidad en el polímero (Seqa, 2003).

Existen muchos compuestos en la naturaleza capaces de formar quelatos por ejemplo el ácido ascórbico forma complejos de fuerza débil con metales de transición como el cobre y el hierro (Young y col, 1994). Ésta molécula orgánica conocida como vitamina C es considerada como un poderoso agente antioxidante del organismo y está involucrada en muchos procesos biológicos.



## **Técnicas Espectroscópicas de Análisis**

La determinación de las estructuras de los compuestos es fundamental en la química orgánica, y la espectroscopia es un método instrumental en el cual se mide la interacción de compuestos químicos con radiación electromagnética. La medición de esta interacción puede proporcionar información valiosa acerca de la sustancia. Cuando una molécula absorbe energía, ocurre una transformación o perturbación que puede ser temporal o permanente. Ya sea que la interacción implique rotación molecular, vibración de enlaces o transición electrónica, la molécula absorbe solo la longitud de onda de la radiación que tiene exactamente la energía necesaria para la transición. Puesto que la absorción de radiación es selectiva para la transición específica y ésta depende de la estructura molecular, la espectroscopia tiene un enorme valor desde el punto de vista cualitativo ya que al medir los espectros de absorción de compuestos, podemos correlacionar las longitudes de onda de la energía absorbida con rasgos estructurales característicos (Bailey, 1998).

### **Espectroscopia de Infrarrojo**

De todas las propiedades de un compuesto orgánico, la que da más información acerca de su estructura es su espectro infrarrojo (IR). Una de las grandes ventajas es que la muestra puede encontrarse en cualquier estado, ya sea en forma de líquido, solución, pastas, gases, películas, fibras etc. (Vargas, 2010).

La absorción de luz infrarroja produce aumentos en las frecuencias de alargamiento y flexión de los enlaces entre los átomos. La frecuencia de vibración y de flexión de un enlace está determinada principalmente por la masa de los átomos que participan en él y por la fuerza del enlace. Los enlaces que caracterizan los grupos funcionales tienen frecuencias específicas a las cuales absorben y bandas de absorción característica en la región infrarroja del espectro electromagnético (Fox y Whitesell, 2000).

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas pueden presentar dos tipos de transiciones inducidas por la radiación, y se conocen como transiciones por

vibración y transiciones por rotación. La energía de vibración está cuantizada y solo puede adoptar ciertos niveles discretos. Para tener una idea de la naturaleza de los estados de vibración, el enlace químico se puede representar como un resorte flexible con átomos unidos a los extremos. En la Figura 6 se ejemplifican los tipos de vibraciones por tensión y por flexión. Con cada vibración, los átomos primero se aproximan y luego se apartan. Existen dos tipos de vibraciones de alargamiento, es decir, el movimiento durante el cual la distancia entre los átomos aumenta o disminuye, pero los átomos permanecen en el mismo eje de enlace: simétrico, en el cual los dos enlaces se alargan o se contraen al mismo tiempo, y antisimétrico en el que un enlace se contrae y otro se alarga. El modo vibracional o de flexión ocurre cuando la posición de los átomos varía en relación al eje de enlace original, es decir cambia el ángulo de enlace (Skoog, 2000).

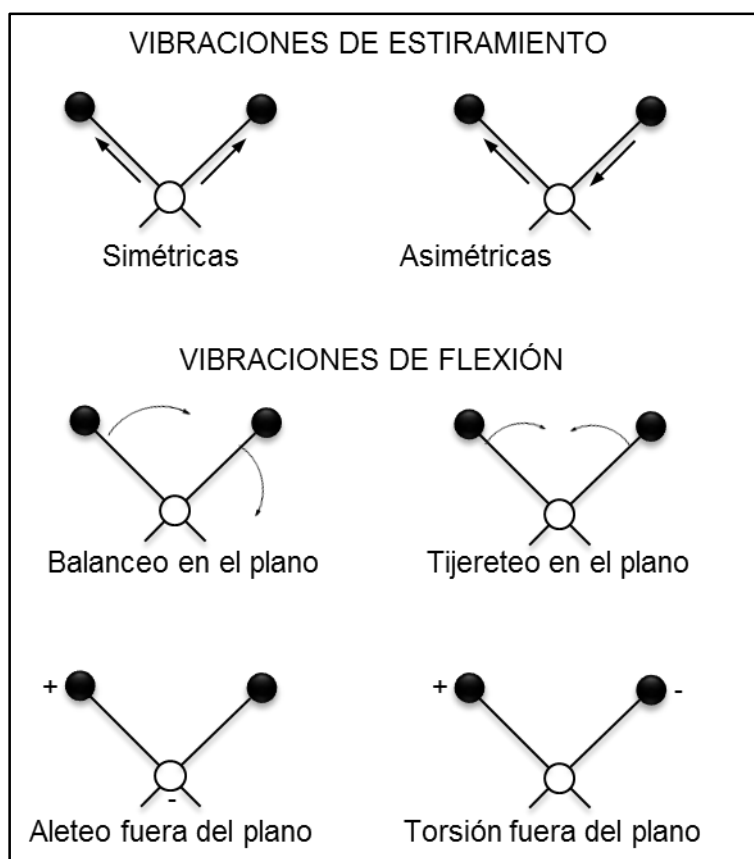


Figura 6. Tipos de vibraciones moleculares en la región de infrarrojo (Skoog, 2000)

Como se mencionó anteriormente, la absorción de la luz infrarroja produce cambios en las vibraciones de una molécula: la luz que se encuentra más allá (frecuencia menor, longitud de onda mayor, energía menor) del rojo del espectro visible. Las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su longitud de onda o por su frecuencia. La longitud de onda se expresa en micrones ( $\mu$ ,  $1\mu = 10^{-4}$  cm o  $10^4$  Å). La frecuencia no se expresa en hertz, sino en números de onda,  $\text{cm}^{-1}$ , a menudo llamados centímetros recíprocos, el número de onda es simplemente el número de ondas por centímetro, y es igual al recíproco de la longitud de onda en centímetros (Morrison, 1998).

La región que le corresponde en el espectro electromagnético se divide en tres regiones: cercano, medio y lejano, nombrado así respecto a su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ , medio  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  y la región cercana  $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente. Casi todas las bandas distintivas de los grupos funcionales aparecen a frecuencias superiores a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , y rara vez varían de un compuesto a otro; sin embargo la intensidad de la absorción y la anchura de la banda si cambian. Además, la interacción de grupos funcionales puede dar origen a cambios de frecuencia e intensidades de absorción. En la región que abarca de  $1200$  a  $700\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, se observan por lo común bandas complejas características de una molécula específica (ya no de un grupo funcional), ésta región se conoce como región de huella digital (Fox y Whitesell, 2000).

El espectro IR ayuda a conocer la estructura de un compuesto nuevo al informar de los grupos que se encuentran en una molécula, o que no están en ella. Un grupo de átomos determinado da origen a bandas de absorción características; es decir, un grupo específico absorbe luz de frecuencias determinadas, que son prácticamente las mismas de un compuesto a otro (Morrison, 1998).

Su interpretación no es sencilla: ciertas bandas pueden estar enmascaradas por el solapamiento de otras. Pueden aparecer sobretonos (armónicos) a frecuencias exactamente del doble que la banda fundamental. La banda de absorción de un grupo en particular puede desplazarse por vías características estructurales (como conjugación, atracción de electrones por un sustituyente vecino, tensión angular o de van der Waals, puentes de hidrógeno) y puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente (Morrison, 1998).

La Tabla 4 reúne las frecuencias características de absorción infrarroja de varios grupos.

Tabla 4. Frecuencia de vibración de los principales grupos funcionales

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencia, cm <sup>-1</sup>
C-H	Alcanos	2850-2960
		1350-1470
C-H	Alquenos	3020-3080 (m)
		675-1000
C-H	Anillos aromáticos	3000-3100 (m)
		675-870
C-H	Alquinos	3300
C=C	Alquenos	1640-1680 (v)
C≡C	Alquinos	2100-2260 (v)
C=C	Anillos aromáticos	1500,1600 (v)
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1080-1300
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760
	Alcoholes, monómeros, fenoles	3610-3640 (v)
O-H	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200-3600 (ancha)
	Ácidos carboxílicos	2500-3000 (ancha)
N-H	Aminas	3300-3500 (m)
C-N	Aminas	1180-1360
C≡N	Nitrilos	2210-2260 (v)
-NO <sub>2</sub>	Compuestos nitro	1515-1560
		1345-1385

\*Todas las bandas son intensas, salvo las marcadas: m, moderada; v, variable (Morrison, 1998).

## Espectroscopia de Fluorescencia

La fluorescencia es un proceso de fotoluminiscencia que tiene lugar en átomos o moléculas capaces de absorber radiación electromagnética de cierta longitud de onda para, posteriormente, emitir a una longitud de onda mayor (Gary, 2009). Cuando las especies absorben radiación experimentan una “transición” a un estado electrónico de mayor energía o estado excitado, desde ese estado las moléculas se relajan luego hacia el estado fundamental, dos de las posibles formas de hacerlo implican la liberación del exceso de energía en forma de fotones: fluorescencia y fosforescencia. La primera se lleva a cabo desde un estado excitado singlete, mientras que la fosforescencia lo hace desde un estado triplete (Valeur, 2002). El resto de los procesos de desactivación son no radiativos: relajación vibracional, conversión interna, conversión externa, cruce entre sistemas (Skoog, 2000).

Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel superior de energía y el espín del electrón promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental se forma un estado de singlete excitado. En cambio, en un estado de triplete excitado los espines de los electrones se han desapareado y se encuentran paralelos, este estado tiene un tiempo de vida de alrededor de  $10^{-4}$  segundos, mientras que el estado de singlete excitado presenta un tiempo de vida de entre  $10^{-8}$  y  $10^{-5}$  segundos. En la Figura 7 se muestra un esquema del estado singlete fundamental y los dos diferentes estados electrónicos excitados (Lakowicz y Masters, 2008).

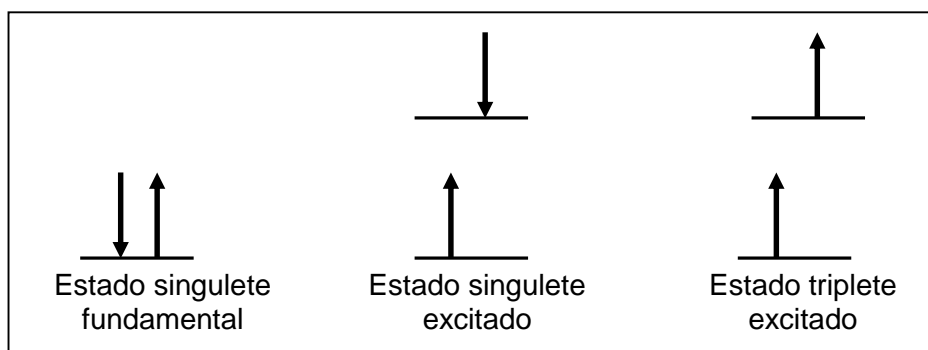


Figura 7. Estado singlete fundamental y los dos diferentes estados electrónicos excitados: singlete y triplete (Skoog, 2000)

Mediante el diagrama de Perrin-Jablonski se representan los diferentes procesos que pueden ocurrir después de la excitación (Figura 8). Mediante la absorción de un fotón de luz, una molécula es promovida desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

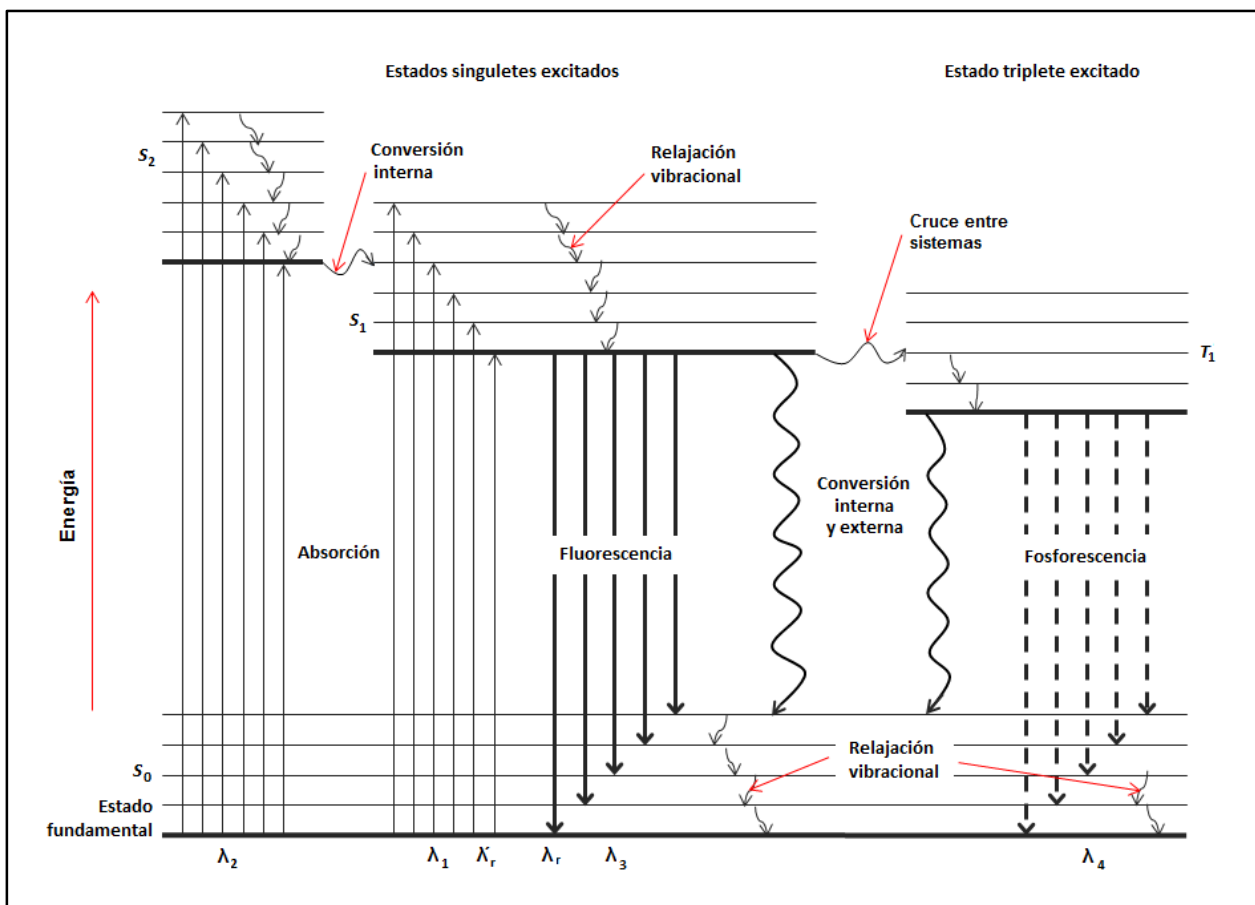


Figura 8. Diagrama de las distintas vías de relajación que puede tener una molécula en estado excitado (Skoog, 2000)

Este proceso es denominado relajación vibracional. Una vez en el estado vibracional más bajo del estado excitado, la molécula puede caer al estado basal por diferentes rutas, siendo una de ellas la fluorescencia. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los

diferentes niveles de vibración en el estado basal, emitiendo energía en forma de luz o fotones; los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto diferentes frecuencias

La relajación vibracional se debe a las colisiones entre moléculas excitadas y el disolvente, en esas colisiones el exceso de energía vibratoria se transfiere a las moléculas del disolvente en una sucesión de pasos. La ganancia de energía vibratoria solamente se refleja en un pequeño aumento en la temperatura del medio. La relajación vibratoria es un proceso tan eficaz que la vida media del estado excitado solamente dura  $10^{-15}$  segundos. También es posible la relajación no radiante entre el nivel vibratorio mínimo de un estado excitado y el nivel vibratorio superior de otro estado electrónico, este proceso es llamado conversión interna y la vida media del estado excitado es de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  segundos (Skoog, 2000).

La principal ventaja de la fluorescencia es su elevada sensibilidad, que suele ser de uno a tres órdenes de magnitud superior a la de la espectroscopia de absorción. De hecho con este método se han detectado moléculas únicas de especies seleccionadas y en condiciones controladas. Otra de sus ventajas es el amplio intervalo de concentración lineal, el cual es significativamente mayor que el que se encuentra en la espectroscopia de absorción. Con todo esto, los métodos de fluorescencia tienen menos aplicaciones que los de absorción. Esto se debe a que es relativamente limitada la cantidad de sistemas químicos que exhiben una fluorescencia apreciable, además esta propiedad es más susceptible a los efectos de las interferencias que la absorción (Skoog, 2000).

Por lo anterior mencionado resulta conveniente la síntesis de nuevos materiales fluorescentes con estrategias de diseño que mejoren sus propiedades luminiscentes.

**Factores que afectan la fluorescencia.** Pueden ser propios de la molécula fluorescente o bien pueden estar relacionados con el medio en el cual se encuentra. A continuación se enlistan algunos de los factores principales.

- Rendimiento cuántico o eficacia cuántica: es simplemente la relación entre el número de moléculas que emiten fluorescencia respecto al número total de moléculas excitadas. Las moléculas altamente fluorescentes tienen eficiencias cuánticas que, en ciertas

condiciones, se aproximan a la unidad. Las especies no fluorescentes tienen eficiencias que son prácticamente cero.

- Estructura: la fluorescencia más intensa y la más útil es la que presentan los compuestos que contienen grupos funcionales aromáticos. Los compuestos que contienen estructuras alifáticas y alicíclicas de carbonilo o estructuras con dobles enlaces muy conjugados pueden presentar también fluorescencia. La mayoría de los hidrocarburos aromáticos no sustituidos son fluorescentes en disolución, la eficacia cuántica aumenta con el número de anillos y con su grado de conjugación.
- Rigidez: empíricamente se encuentra que la fluorescencia está particularmente favorecida en moléculas que poseen estructuras rígidas. La influencia de la rigidez también tiene importancia en el aumento de la fluorescencia de ciertos quelantes orgánicos cuando están formando un complejo con un ion metálico.
- Temperatura y naturaleza del disolvente: la eficacia cuántica disminuye en muchas moléculas con el aumento de la temperatura, ya que el aumento de la frecuencia de las colisiones a temperatura elevada favorece la probabilidad de desactivación no radiante (conversión externa). Una disminución en la viscosidad del disolvente también aumenta la probabilidad de conversión externa y produce el mismo resultado.
- Efectos del pH: la fluorescencia de un compuesto aromático con sustituyentes ácidos o básicos en el anillo depende normalmente del pH. Tanto la longitud de onda como la intensidad de emisión son probablemente diferentes para la forma ionizada y no ionizada del compuesto. Por lo tanto será muy frecuente en los métodos fluorimétricos el control estricto del pH.
- Presencia de oxígeno disuelto:  $O_2$  es paramagnético y provoca cruzamiento entre sistemas, causando un efecto de desactivación (Skoog, 2000).



## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo de tesis se enlistan a continuación.

Resina Merrifield de 1.5 mmol/g marca Aldrich Chemical 2% DVB

Resina Merrifield de 2 mmol/g marca Aldrich Chemical 1% DVB

1,3-diaminopropano, marca Aldrich Chemical

Etilenglicol, marca Fago Lab

N,N-dimetilformamida (DMF) marca Aldrich Chemical

Hidróxido de Potasio (KOH), marca J. T. Baker

Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), marca Aldrich

Ácido Ascórbico, marca Monterrey

N, N'- Diisopropilcarbodiimida (DIC) marca Aldrich Chemical

Diclorometano (DCM), marca Aldrich Chemical

1-Hidroxibenzotriazol, hidrato (HOBt) marca Aldrich Chemical

Ácido 1-amino-4-naftalensulfónico, marca Aldrich Chemical

Agua desionizada

Etanol, marca Fago Lab

Acetona, marca Fago Lab

HCl, marca Fermont

Sales metálicas de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{PbCl}_2$  marca Aldrich Chemical

## Métodos

### Síntesis de los Materiales

**Modificación de las resinas.** Para este objetivo se utilizó la metodología reportada por Rivero y col. y se ejemplifica en la Figura 9. La metodología fue la siguiente: se colocó en un matraz de reacción 0.5 g de la resina a modificar (resina Merrifield (M1) ó (M2), la resina M1 presenta un cargado de 1.5 mmol/g, mientras que la resina M2 presenta un cargado de 2 mmol/g), se le adicionaron 15 mL de dimetilformamida (DMF), posteriormente se les adicionaron seis equivalentes de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y tres equivalentes de 1,3-diaminopropano (DP), para obtener los materiales M1P y M2P, y seis y tres equivalentes de Hidróxido de Potasio (KOH) y etilenglicol, respectivamente para obtener los materiales M1E y M2E. El matraz de reacción se colocó en un agitador elíptico y se dejó en agitación constante por 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción la resina se lavó con agua, etanol y acetona. Posteriormente se secó a vacío por seis horas, y se caracterizó por infrarrojo (IR) y fluorescencia.

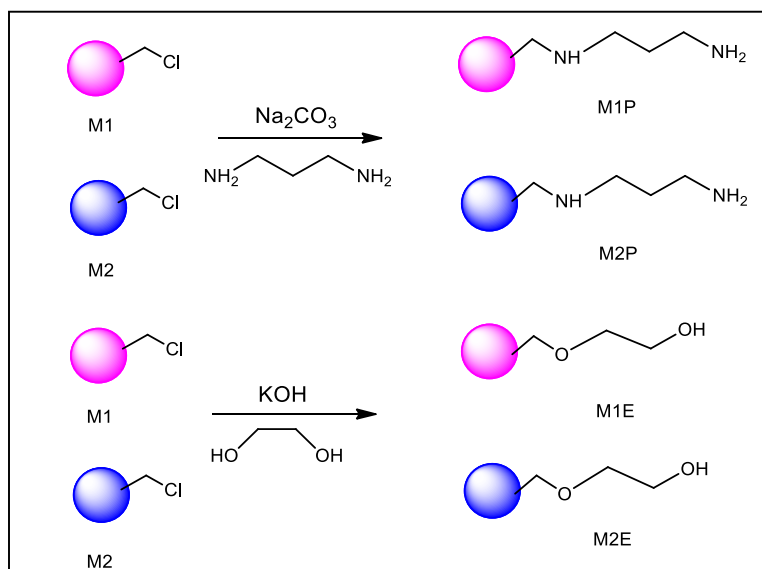


Figura 9. Modificación del espaciador en las resinas M1 y M2.

**Inmovilización del ácido ascórbico en las resinas modificadas con etilenglicol y 1,3-diaminopropano.** Para la inmovilización del ácido ascórbico en las resinas modificadas se siguió la siguiente metodología y en la Figura 10 se ejemplifica la reacción. Se colocaron 0.5 g de la resina modificada (M1P, M2P, M1E o M2E) en un matraz de reacción y se le adicionaron 10 mL de DMF, posteriormente se le adicionaron tres equivalentes de N, N'-diisopropilcarbodiimida (DIC), de 1-Hidroxibenzotriazol, hidrato (HOBt) y del ácido ascórbico. El matraz de reacción se colocó en un agitador elíptico por 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción la resina se lavó con agua, etanol, metanol y acetona. Posteriormente se secó a vacío por seis horas, y se caracterizó por infrarrojo (IR) y fluorescencia.

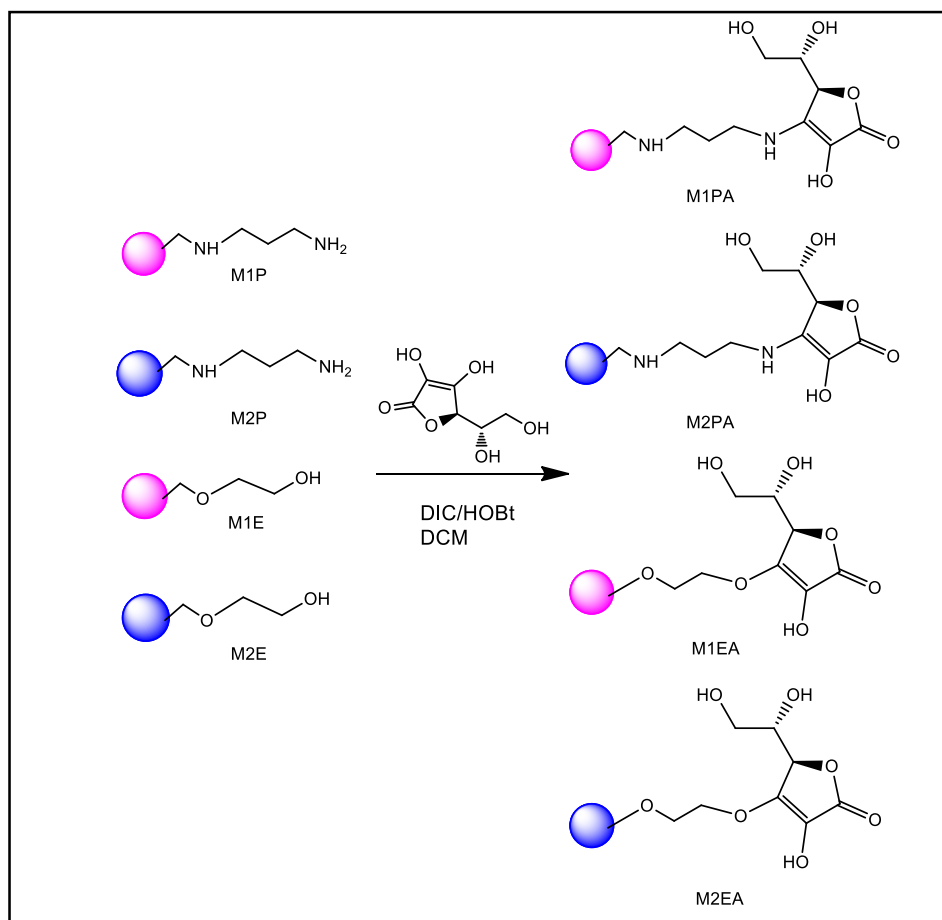


Figura 10. Inmovilización del ácido ascórbico en las resinas Merrifield modificadas.

**Inmovilización del ácido-1-amino-4-naftalensulfónico en las resinas modificadas con ácido ascórbico.** Para la inmovilización de la unidad fluorescente ácido-1-amino-4-naftalensulfónico en las resinas modificadas con el ácido ascórbico se siguió la siguiente metodología y en la Figura 11 se ejemplifica la reacción. Se colocaron 0.5 g de la resina modificada (M1PA, M2PA, M1EA o M2EA) en un matraz de reacción y se le adicionaron 10 mL de diclorometano (DCM), posteriormente se le adicionaron tres equivalentes de N, N'-diisopropilcarbodiimida (DIC), de 1-Hidroxibenzotriazol, hidrato (HOBT) y del ácido-1-amino-4-naftalensulfónico. El matraz de reacción se colocó en un agitador orbital por 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción la resina se lavó con agua, etanol y acetona. Posteriormente se secó a vacío por seis horas, y se caracterizó por infrarrojo (IR) y fluorescencia.

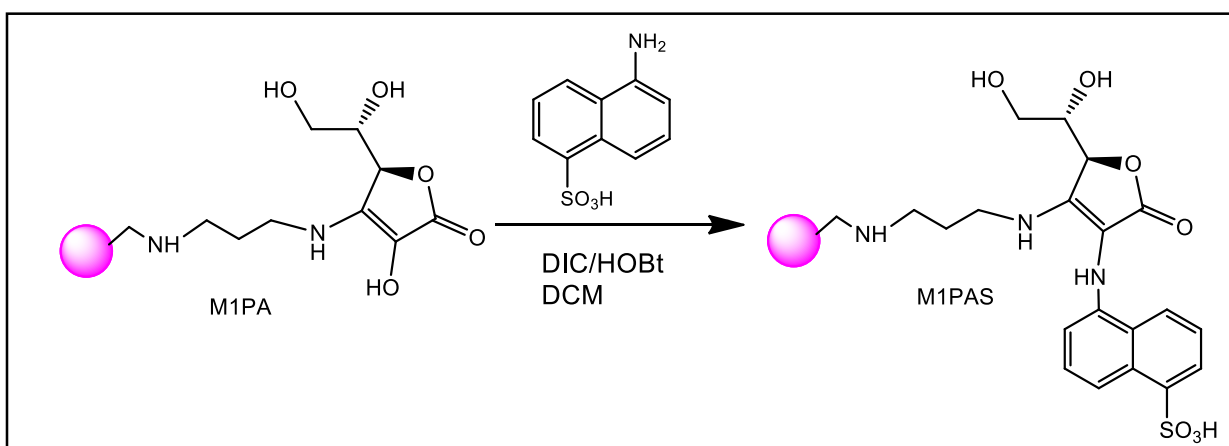


Figura 11. Inmovilización de la unidad indicadora

## Caracterización

**Infrarrojo (IR).** Los espectros en infrarrojo de los materiales obtenidos en cada una de las etapas de síntesis se obtuvieron en pastillas de KBr, utilizando un espectrómetro FT-IR marca Perkin-Elmer Modelo Spectrum GX.

**Fluorescencia.** Los espectros de emisión y de excitación se obtuvieron en un espectrofotómetro de luminiscencia marca Perkin-Elmer, modelo LS50B. Para la caracterización se utilizó una celda de flujo, en la cual se colocaron las resinas y se obtuvieron los espectros.

## Evaluación por Fluorescencia de las Propiedades de Sensores de los Materiales hacia los Metales Calcio, Zinc, Cobalto, Níquel, Cobre, Litio y Plomo

Con el fin de evaluar el efecto de la resina, así como de la unidad espaciadora en las propiedades de emisión de los materiales, se llevó a cabo un estudio de fluorescencia utilizando un sistema de flujo como el que se muestra en la Figura 12. El cual consistió en la siguiente metodología: se colocó una cierta cantidad de la resina a evaluar en la celda de flujo y se tomó el espectro de fluorescencia, enseguida se utilizó una bomba peristáltica para pasar la solución acuosa del metal a evaluar (de concentración 0.01 M y pH neutro) por varios minutos para permitir que el sistema llegara al equilibrio y nuevamente se tomó el espectro de fluorescencia y se evaluó la interacción que tuvo la resina con el metal al hacer una comparación de los espectros de emisión y excitación obtenidos.. Posteriormente se hizo pasar HCl 0.1 M para desprender los iones metálicos y después agua para eliminar el ácido de la resina. Este procedimiento se repitió con todos los metales evaluados.

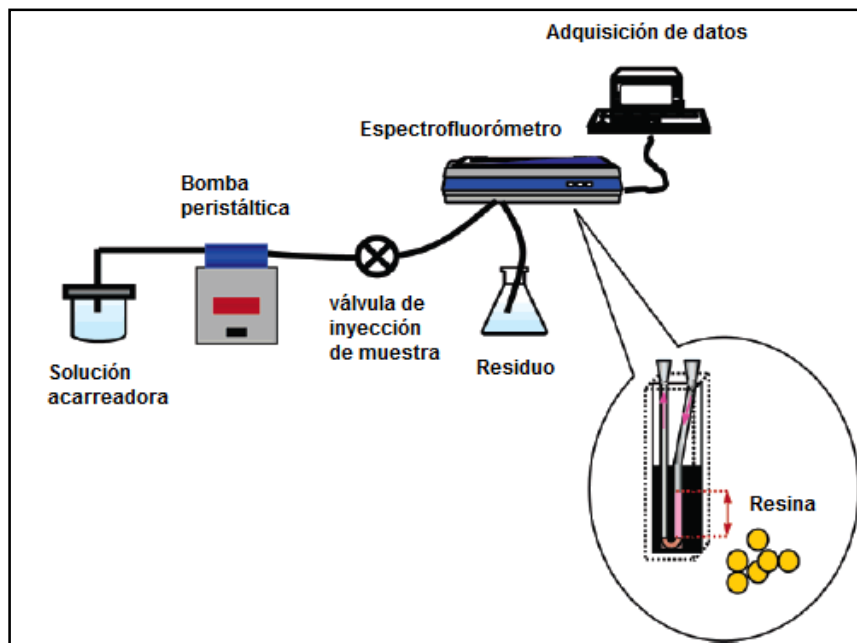


Figura 12. Sistema de inyección de flujo para la evaluación de sistemas sensores (Pina y col, 2003)

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los productos obtenidos en cada una de las etapas de síntesis se observaron cambios, tales como el color de la resina así como la textura. Estos cambios se reportan en la Tabla 5. Para verificar que las reacciones se llevaron a cabo los materiales fueron caracterizados por infrarrojo y fluorescencia.

Tabla 5. Comparación de las características morfológicas de los materiales obtenidos en cada etapa de síntesis.

Material	Características morfológicas
M1	Amarillo claro, grumoso
M2	Blanco, muy fino
M1E	Amarillo fuerte, fino
M2P	Amarillo claro, fino
M1P	Amarillo claro, poco fino
M2P	Café claro, grumoso
M1EA	Amarillo claro, grumoso
M2EA	Amarillo claro, grumoso
M1PA	Amarillo claro, poco fino
M2PA	Naranja fuerte, grumoso
M1EAS	Amarillo claro, fino
M2EAS	Amarillo claro, poco fino
M1PAS	Naranja claro, poco fino
M2PAS	Rojo, fino

## **Modificación de las Resinas M1 y M2 con Etilenglicol y 1,3-diaminopropano**

### **Caracterización por IR de las Resinas Modificadas con los Espaciadores Etilenglicol y 1,3-diaminopropano**

En las Figuras 13 y 14 se muestran los espectros de IR de las resinas antes y después de ser modificadas con el etilenglicol. En los espectros de las resinas de partida (M1 y M2) se observan las vibraciones propias del material, donde se presentan las bandas de vibración de grupos aromáticos en las regiones de 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a estiramientos C-H de tipo  $\text{sp}^2$ , en el rango de 2000 a 1600  $\text{cm}^{-1}$  aparecen los sobretonos de grupos aromáticos y en 1600  $\text{cm}^{-1}$  aparecen las vibraciones de estiramiento C-C doble enlace. Además presentan bandas de estiramiento C-H alifático en las regiones de 2900-2800, 1480  $\text{cm}^{-1}$  además en la región de los 1000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , se presentan las vibraciones de las flexiones de los materiales. Los espectros de los materiales de partida son muy semejantes esto es debido a que los dos materiales son de poliestireno y la diferencia entre ellos es el porcentaje de entrecruzante en el material, además del cargado.

En los espectros de IR de los productos M1E y M2E, se siguen presentando las bandas antes descritas de los materiales de partida M1 y M2. Se observa un estiramiento en la región 1222  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 13) que corresponde a la formación del nuevo enlace éter, mientras que para M2E éste estiramiento se observa en 1218  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 14). Además se presenta una banda ancha en la región de 3300 a 2500  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de estiramiento O-H presente en el etilenglicol.

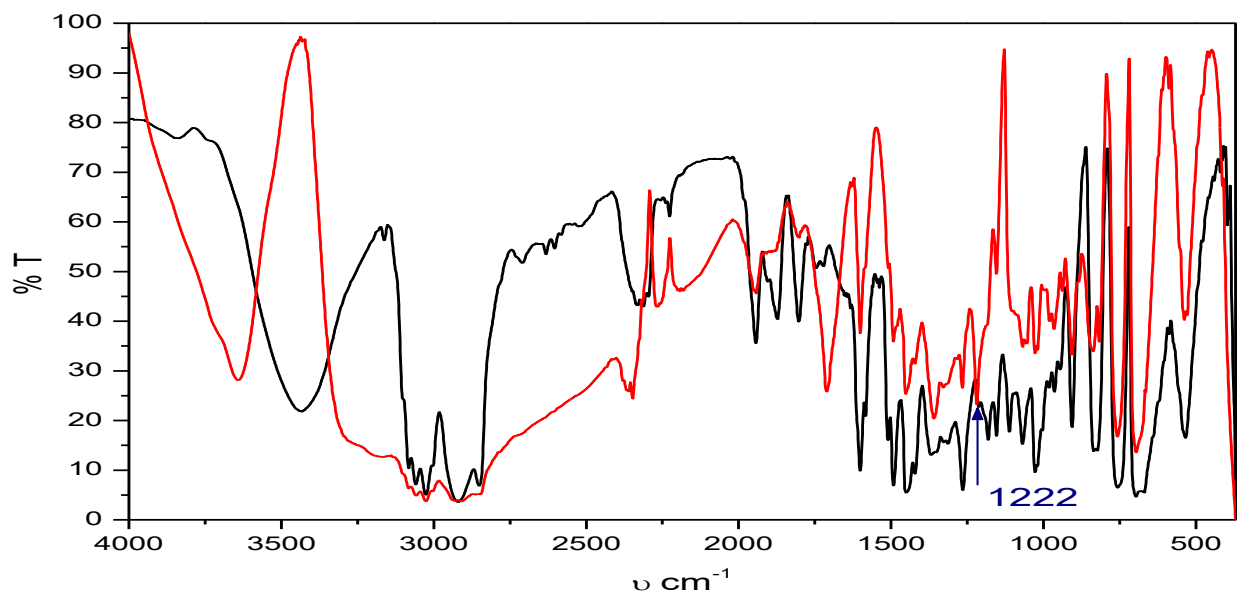


Figura 13. Espectros de IR de la resina M1 (línea negra) y del producto M1E (línea roja).

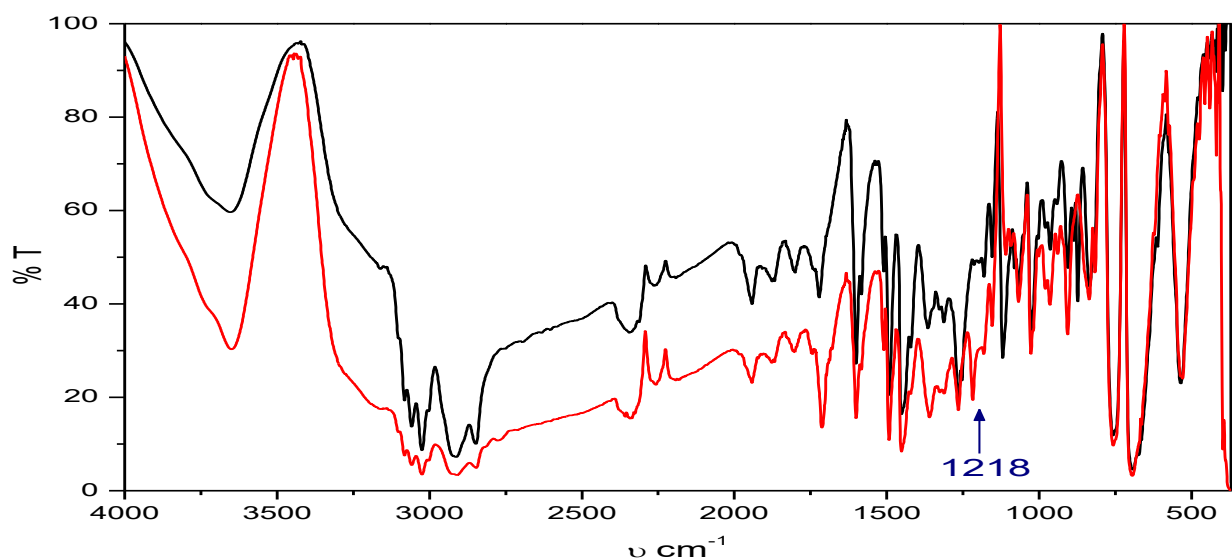


Figura 14. Espectros de IR de la resina M2 (línea negra) y del producto M2E (línea roja).

En las Figuras 15 y 16 se muestran los espectros de IR de las resinas antes y después de ser modificadas con el 1,3-diaminopropano. En los productos M1P y M2P se presentan las bandas de vibración de estiramiento N-H en el rango de  $3290\text{ cm}^{-1}$ , en las dos resinas se observan bandas anchas el movimiento de flexión del  $\text{NH}_2$  en  $1676$  y  $1678\text{ cm}^{-1}$  y también



aparece la banda de estiramiento de C-N en  $1263\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas de absorción en el infrarrojo nos indican la presencia de grupos aminos, que son las vibraciones que se esperan por el tipo de moléculas que se soportaron en las resinas.

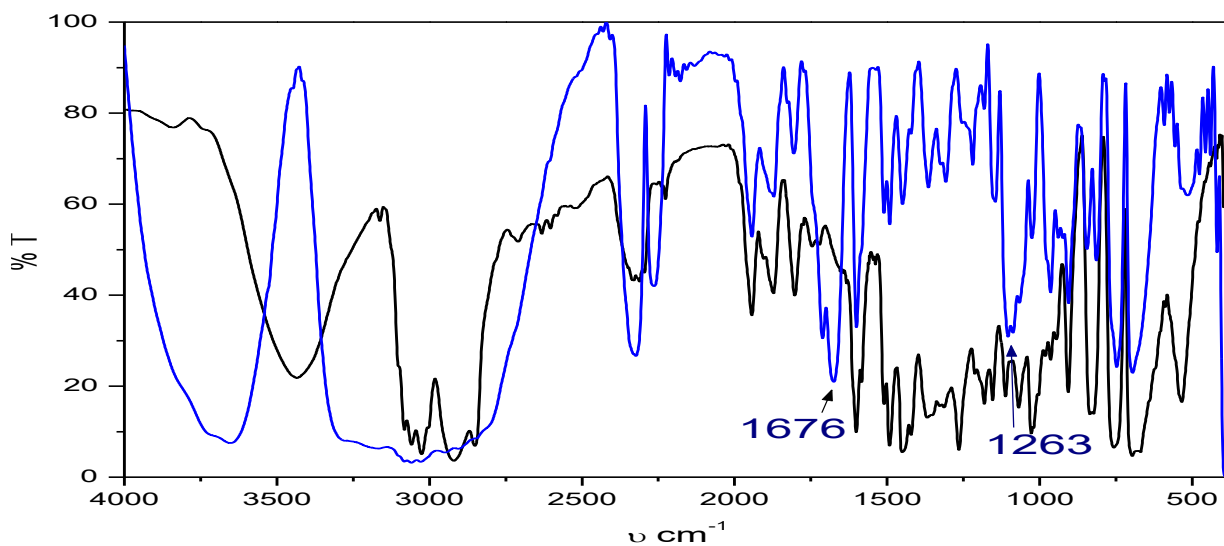


Figura 15. Espectros de IR de la resina M1 (línea negra) y del producto M1P (línea azul).

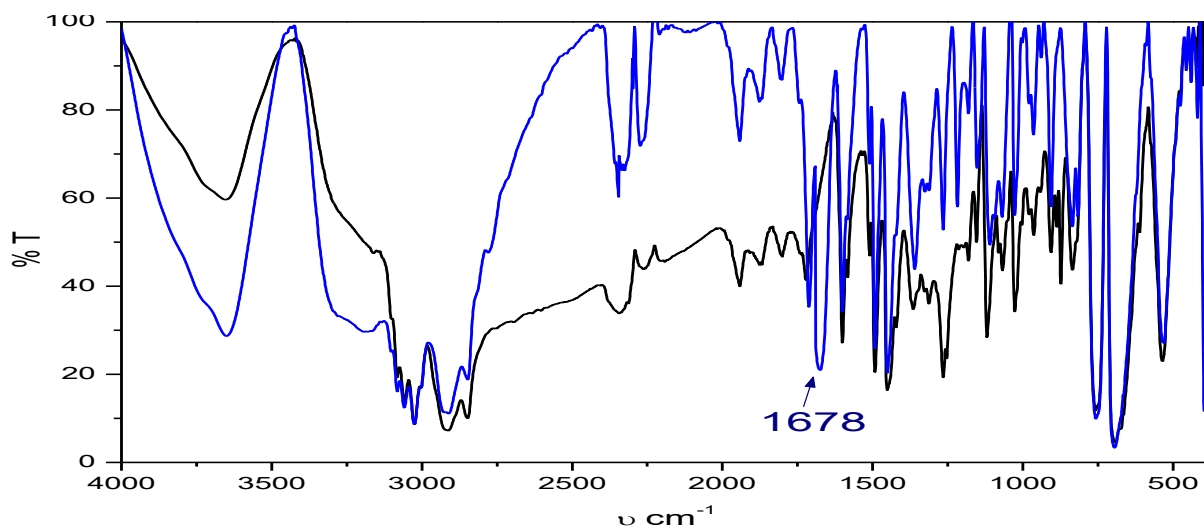


Figura 16. Espectros de IR de la resina M2 (línea negra) y del producto M2P (línea azul).

## **Caracterización por Fluorescencia de las Resinas Modificadas con los Espaciadores Etilenglicol y 1,3-diaminopropano**

En la Figura 17 se muestran los espectros correspondientes a la caracterización por fluorescencia de la resina M1, así como las de los productos M1E, M1P. La resina M1 presenta en su banda de excitación un máximo a 360 nm y su máximo en el espectro de emisión a 420 nm. Cuando la modificación es con el 1,3-diaminopropano, (M1P) se observó que el máximo en las bandas de excitación como la de emisión se desplazaron hacia el azul, con respecto a la resina de partida, el máximo en la banda de excitación se presenta a 340 nm y en su espectro de emisión a 410 nm, también se observa un aumento de 40% en la intensidad de fluorescencia. Para el producto M1E, donde la modificación del espaciador fue con etilenglicol, se encontró que el espectro de excitación muestra dos máximos a 357 y 381 nm y excitando a cualquiera de estas dos longitudes de onda se obtiene el espectro de emisión con máximo a 426 nm. La modificación con etilenglicol provocó un desplazamiento de las bandas hacia el rojo. Además de los cambios en la posición del máximo de emisión, también se observa una disminución en la intensidad de fluorescencia de 36%.

En la Figura 18 se muestran los espectros de excitación y emisión de la resina M2 así como la de los productos de la modificación del espaciador con 1,3-diaminopropano (M2P) y etilenglicol (M2E). La resina M2 presenta en su banda de excitación dos máximos a 354 y 371 nm y su máximo en el espectro de emisión a 416 nm. En el producto M2P se observó que en su espectro de excitación un máximo a 346 nm, y en su espectro de emisión a 423 nm. Para el producto M2E, en su espectro de excitación se presentan dos bandas centradas a 358 y 382 nm, y en su espectro de emisión el máximo se presenta a 425 nm. La modificación de la resina provocó una disminución de la intensidad de fluorescencia, siendo ésta de un 52 % al usar etilenglicol, mientras que al utilizar 1,3-diaminopropano disminuyó un 10%.

La presencia de las nuevas bandas de vibración, C-O para las resinas M1E y M2E, así como las bandas de C-H, y N-H en las resinas M1P y M2P, además de los cambios observados en los espectros de fluorescencia, nos indican que se llevó a cabo la formación de los enlaces esperados, dado que la técnica de fluorescencia es de alta sensibilidad y cualquier cambio en la estructura química se puede detectar al comparar los espectros de emisión y excitación. (Pina y col, 2011).

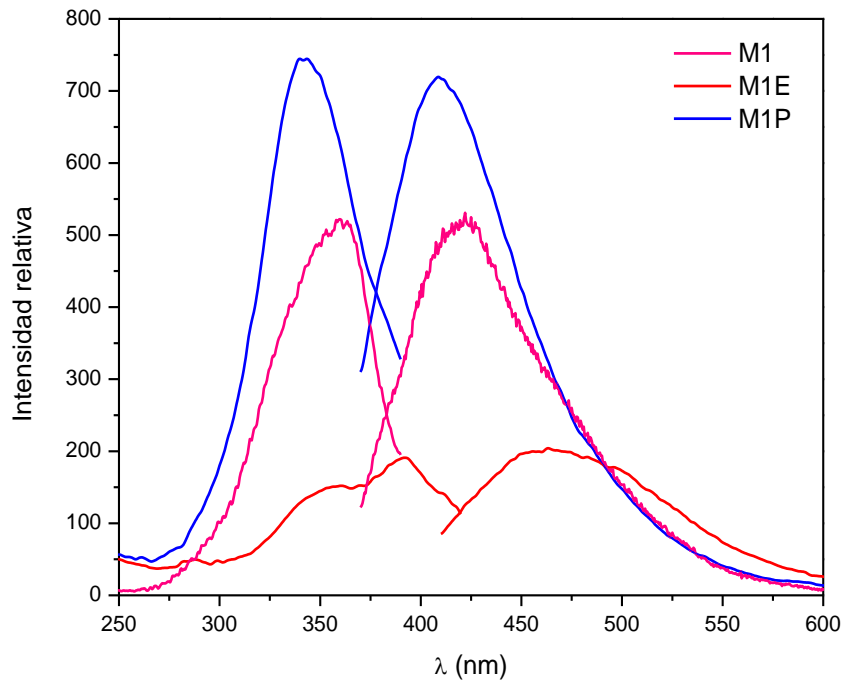


Figura 17. Espectros de fluorescencia de los materiales secos de la resina M1 y de los productos M1E y M1P.

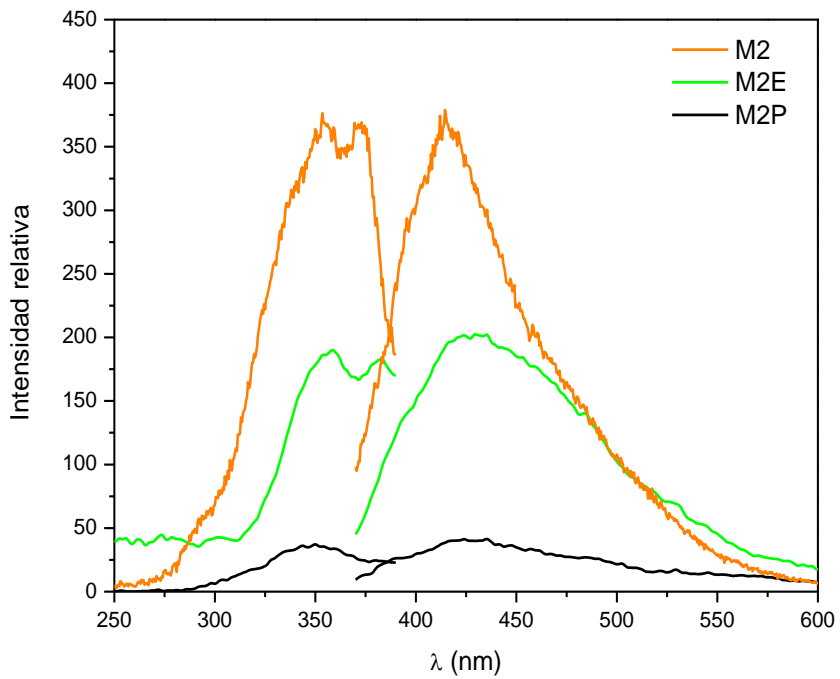


Figura 18. Espectros de fluorescencia de los materiales secos de la resina M2 y de los productos M2E y M2P.

## Inmovilización del Ácido Ascórbico en las Resinas Modificadas con Etilenglicol y 1,3-diaminopropano

### Caracterización por IR de las Resinas con Ácido Ascórbico Inmovilizado

En la Figura 19 se muestran los espectros de IR, en pastillas de KBr, de las resinas al inmovilizarles el ácido ascórbico (M1EA, M1PA, M2EA y M2PA). Además de las bandas de vibración de las resinas de partidas se observan nuevas bandas de vibración correspondientes al ácido ascórbico. Las bandas de vibración que nos indica la presencia del ácido ascórbico presente en las resinas son las siguientes: 1) Al inicio del espectro aparece una banda ancha ( $\approx 3500\text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente a la banda de estiramiento OH, presente en el ácido ascórbico, además se puede observar que esta banda tiene varias bandas pequeñas a  $3520$ ,  $3407$ ,  $3323$ , y  $3229\text{ cm}^{-1}$ , movimientos característicos que aparecen en el espectro de IR del compuesto. 2) Aparece una banda a  $1670\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de grupo carbonilo y 3) además aparecen bandas características correspondientes a los movimientos de flexión del compuesto en posiciones de  $1270$ ,  $1142$ ,  $1074$  y  $1106\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de estas bandas de absorción nos sugiere que la reacción esperada se llevó a cabo.

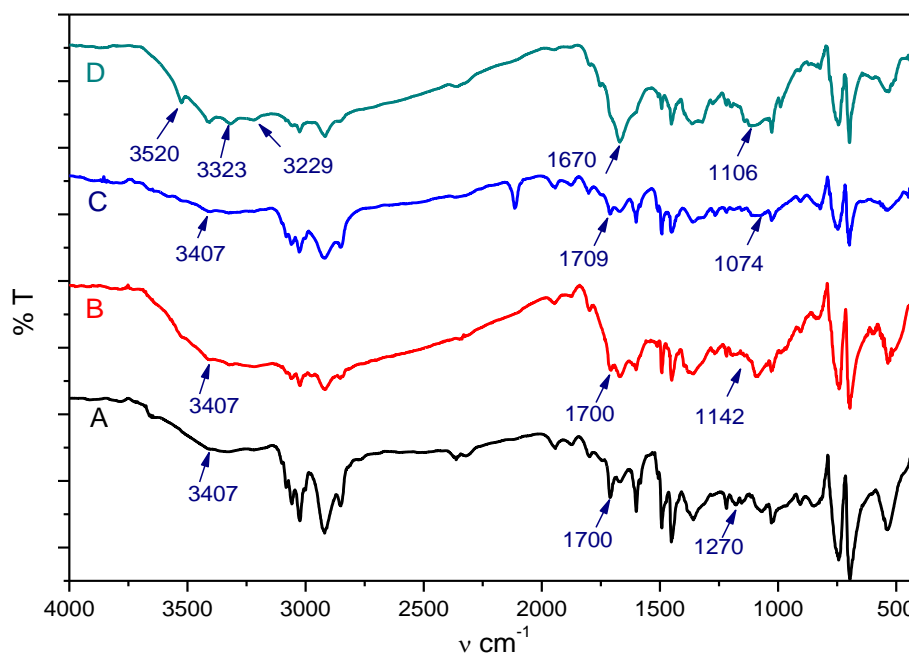


Figura 19. Espectros de IR de los productos M1EA (A), M1PA (B), M2EA(C) y M2PA (D).

## Caracterización por Fluorescencia de las Resinas con Ácido ascórbico Inmovilizado

En la Figura 20 se muestran los espectros de excitación y emisión de las resinas M1EA, M1PA, M2EA y M2PA. La inmovilización del ácido ascórbico provocó desplazamientos en los máximos de excitación y de emisión de los espectros de fluorescencia. La resina M1EA presenta en su banda de excitación un máximo a 282 nm y su máximo en el espectro de emisión a 424 nm, M2EA presentó un máximo de excitación a 344 nm y un máximo de emisión a 489 nm. En el producto M1EA y M2PA se observó un máximo de excitación a 280 nm y de emisión a 466 nm, La modificación de la resina provocó una disminución en la intensidad de fluorescencia en todos los materiales, y ésta fue más baja para las resinas que habían sido modificadas con 1,3-diaminopropano.

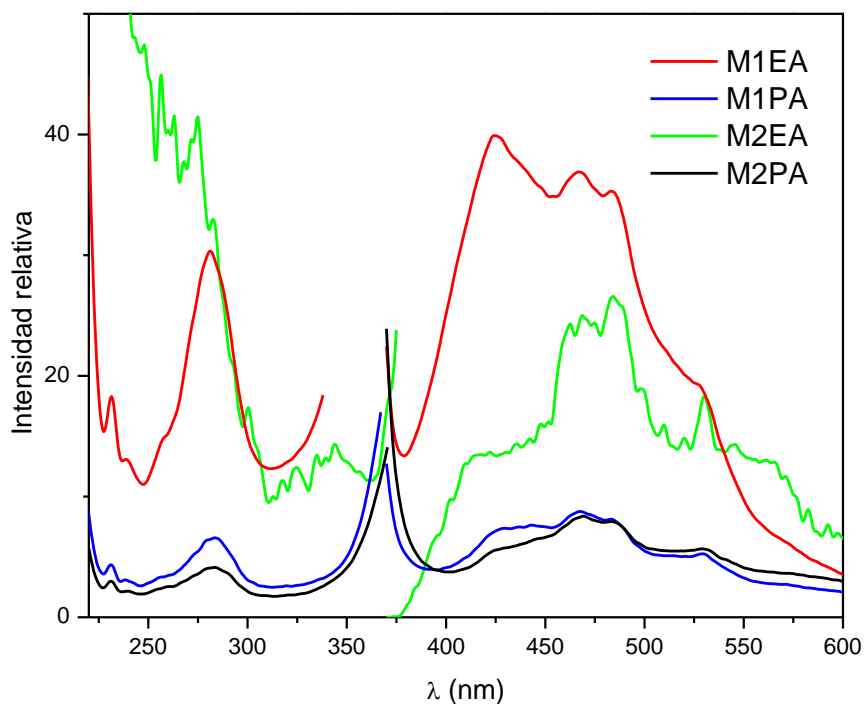


Figura 20. Espectro de fluorescencia de los materiales M1EA, M1PA, M2EA y M2PA.

## **Inmovilización del Ácido-1-amino-4-naftalensulfónico en las Resinas Modificadas con Ácido Ascórbico**

### **Caracterización por IR de los Materiales Finales**

En la Figura 21 se muestran los espectros de IR obtenidos en pastillas de KBr de los productos finales, donde se unió al ácido-1-aminonaftalen-4-sulfónico en el ácido ascórbico y las etiquetas para estos productos son: M1EAS, M1PEAS, M2EAS y M2PAS. Además de las bandas de vibración de las resinas, aparecen nuevas bandas de absorción correspondientes al grupo que se les unió. Aparece en todos los productos una banda ancha y bastante fuerte alrededor de 1093 corresponde a la presencia de  $\text{SO}_3^-$ , y los estiramientos que pertenecen a la presencia del naftaleno se encuentran en 758 y 694. Al inicio del espectro aparece una banda ancha, la región donde aparece corresponde a movimientos de vibración de grupos aminos, de grupos alcoholes, los cuales están presentes en las moléculas sintetizadas, pero no se pueden asignar con precisión, debido a que la banda se encuentra ancha y no bien definida. Sin embargo por las vibraciones del grupo sulfónico y grupo naftaleno, nos indica que la formación del enlace entre el ácido ascórbico y el compuesto 1-aminonaftalen-4-sulfónico se llevó a cabo.

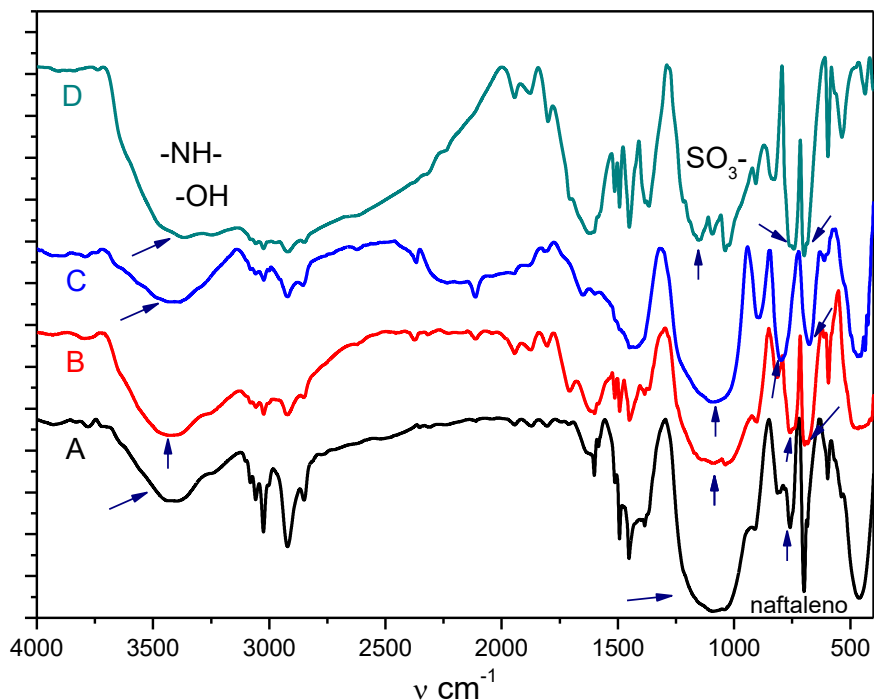


Figura 21. Espectros de IR en pastillas de KBr, de los productos M1EAS (A), M1PAS (B), M2EAS (C) y M2PAS (D).

### Caracterización por Fluorescencia de los Materiales Finales

En la Figura 22 se muestran los espectros de excitación y emisión de los productos finales M1EAS, M1PAS, M2EAS y M2PAS, en forma seca. En los productos se encuentra un máximo de emisión a 420 nm, sin embargo en los productos M1EAS y M2EAS, la intensidad de emisión es mucho más fuerte comparada con los productos M1PAS y M2PAS, sin embargo para estos dos últimos compuestos el máximo se encuentra en la misma posición (Santacruz, 2009) Probablemente en los productos M1PAS y M2PAS la presencia de los grupos amino en la cadena espaciadora provocan un apagamiento de la emisión del naftaleno por el proceso de PET (transferencia electrónica fotoinducida), y este proceso no lo presentan los grupos éteres (Aucejo y col, 2005). Estos resultados nos indican la obtención de los materiales esperados.

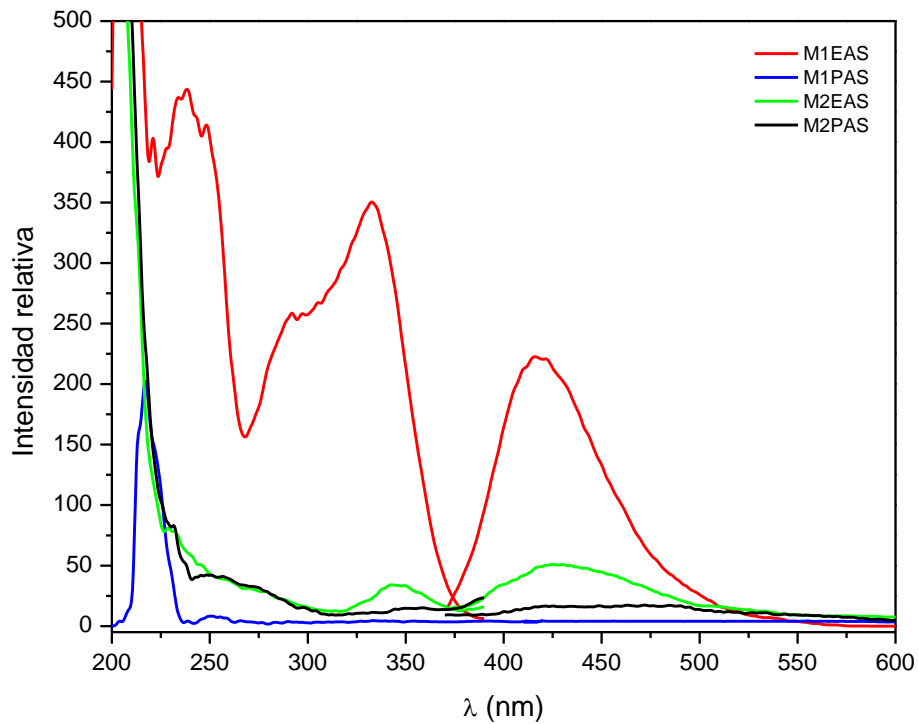


Figura 22. Espectros de fluorescencia de los materiales secos M1EAS, M1PAS, M2EAS y M2PAS.

### Evaluación de los Materiales Sensores con los Metales Cobre, Calcio, Plomo, Zinc, Cobalto y Níquel

En las Figuras 23, 25, 27 y 29 se muestran los espectros de emisión de los materiales M1EAS, M1PAS, M2EAS, M2PAS solos y después se ponen en contacto con las soluciones de los diferentes metales evaluados. Y en las Figuras 24, 26, 28 y 30 se muestran las gráficas de barras donde se muestra una comparación del cambio de intensidad de fluorescencia, considerando como 1, la intensidad de fluorescencia de la resina sola.

Como se puede apreciar en las Figuras 23 y 24, la presencia de los diferentes metales provocó una amortiguación de la fluorescencia en el material M1EAS. Siendo el ion calcio el que presentó la menor amortiguación, alrededor de 87%, y los que amortiguaron la fluorescencia más fuertemente fueron los iones paramagnéticos níquel, cobre y cobalto.



Existen muchos mecanismos por lo que la fluorescencia puede ser afectada. Uno de los mecanismos de la amortiguación de la fluorescencia es el fenómeno de transferencia de electrones fotoinducida (PET) entre el grupo fluoróforo y el metal. Se encuentra reportado que los metales paramagnéticos, como son el níquel, cobre y cobalto, este es el mecanismo por el cual amortiguan la fluorescencia. El fenómeno PET es un efecto de amplio alcance que ocurre entre grupos aceptores y donadores y que depende del potencial redox de ambos grupos. Es probable que en estos casos la transferencia electrónica ocurra del centro metálico hacia el fluoróforo, formándose el catión  $M^{+3}$  (Fabrizzi y col, 1996). Otro mecanismo de amortiguación de la fluorescencia es el que se conoce como amortiguación por átomos pesados. Este mecanismo se encuentra reportado para átomos como el plomo, cadmio, mercurio, zinc, entre otros.

El mecanismo de la amortiguación de la fluorescencia por la presencia de átomos pesados es que la presencia de estos átomos favorece el proceso de cruzamiento entre sistemas, favoreciendo el cruce del estado de singulete excitado al estado de triplete excitado, provocando la disminución de la fluorescencia. (Skoog, 2000).

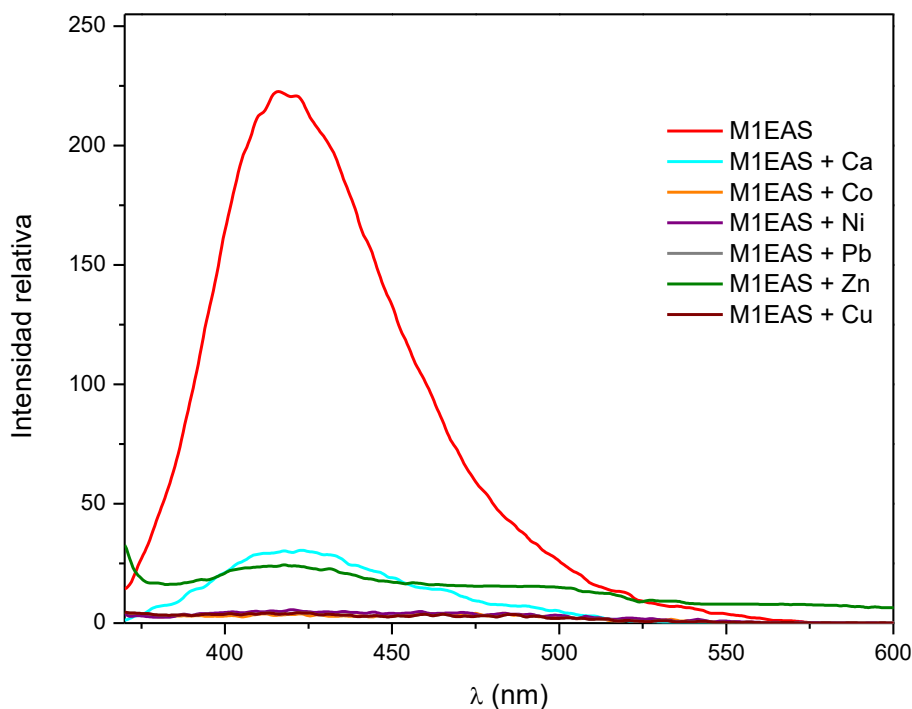


Figura 23. Espectro de fluorescencia de M1EAS al interactuar con los distintos metales.

$\lambda_{ex}= 332 \text{ nm}$   $[M]= 0.01 \text{ M}$ .

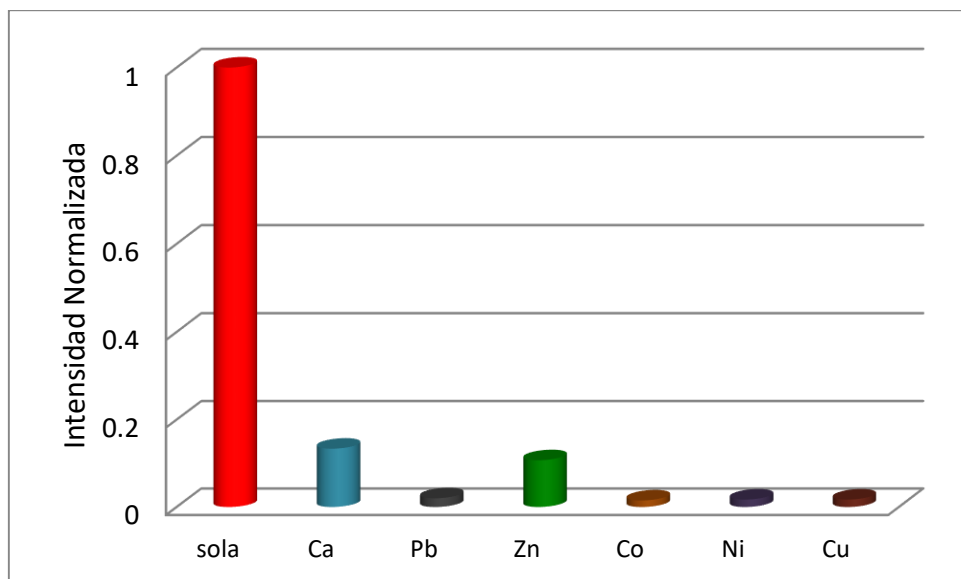


Figura 24. Cambios en la intensidad de emisión de fluorescencia de la resina M1EAS por la presencia de los diferentes metales evaluado.  $\lambda_{ex}= 332 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}= 417 \text{ nm}$   $[M]= 0.01 \text{ M}$ .

En las Figuras 25 y 26 se muestran los resultados obtenidos en la evaluación en el material M1PAS. A diferencia del material M1EAS, en este material los metales provocaron un aumento en la emisión del material, con diferente grado de cambio de intensidad. Los iones  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ , aumentaron la emisión entre un 3 y un 10 veces la intensidad del material, sin embargo la intensidad total es baja. La respuesta hacia el ion  $\text{Ca}^{2+}$ , es el más destacado, ya que al interaccionar el material con este ión la intensidad de fluorescencia se incrementó significativamente, aumentando 65 veces la intensidad de fluorescencia.

Una posible explicación a este comportamiento sea el siguiente, en el material libre la emisión del fluoróforo se ve disminuida por la presencia de los grupos aminos, de la unidad espaciadora, por un proceso PET (Prodi y col, 2000). Al interaccionar el metal, con la unidad quelante y la unidad espaciadora, el proceso PET entre los grupos aminos y el fluoróforo se ve interrumpido y con esto aumenta la emisión de fluorescencia, como se observa esta respuesta con todos los metales evaluados. Por otro lado, es conocido que la fluorescencia se ve favorecido en sistemas rígidos, es probable que al coordinar al metal el sistema aumente la

rigidez del sistema, favoreciendo que la ruta de desactivación del fluoróforo sea emitiendo luz. (Valuer, 2002).

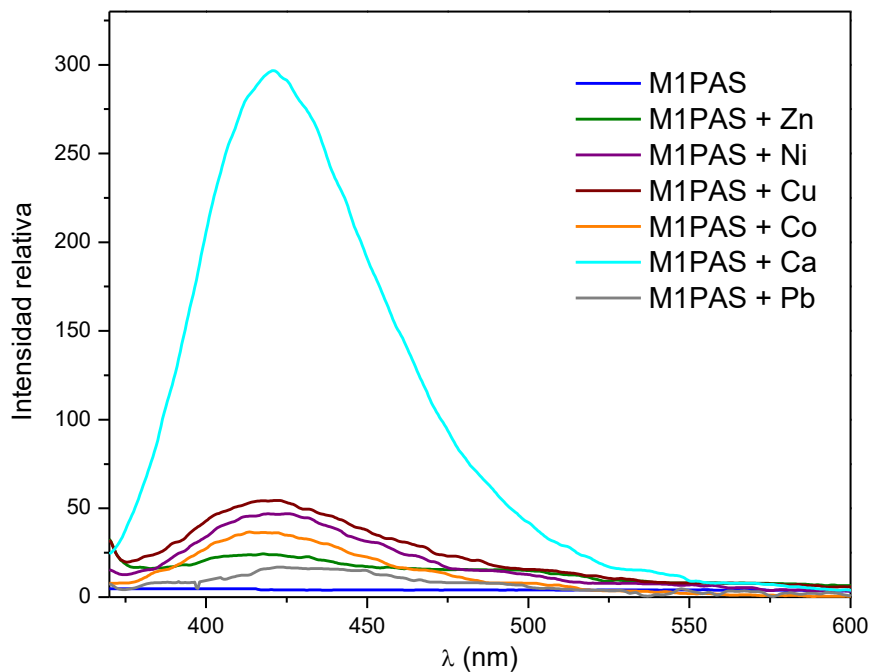


Figura 25. Espectro de fluorescencia de M1PAS al interactuar con los distintos metales.  $\lambda_{ex}=250$  nm.  $[M]=0.01$  M.

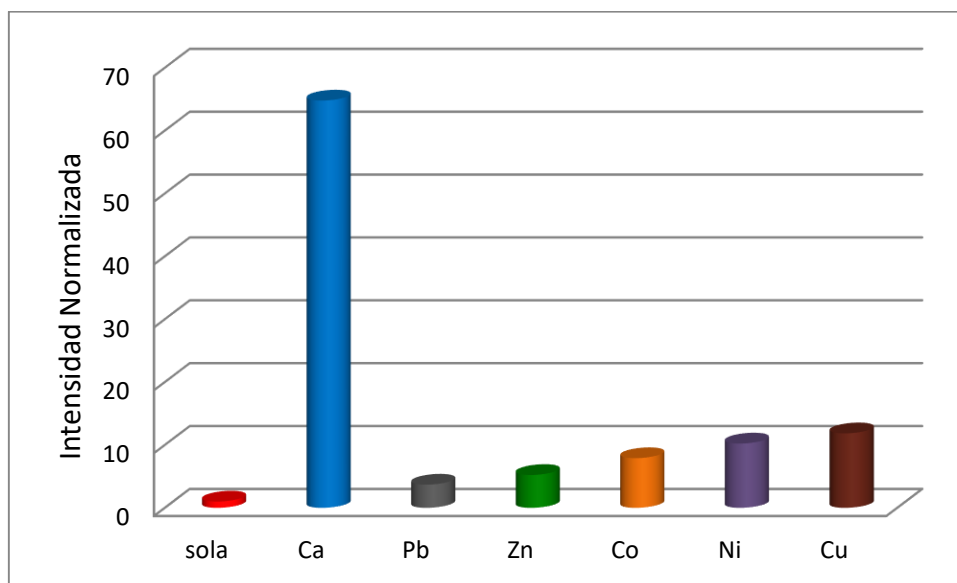


Figura 26. Cambios en la intensidad de emisión de fluorescencia de la resina M1PAS por la presencia de los diferentes metales evaluados.  $\lambda_{ex}=250$  nm,  $\lambda_{em}=515$  nm.

En las Figuras 27 y 28 se muestran los resultados obtenidos de la interacción de los diferentes metales evaluados con el material M2EAS. Al igual que la resina M1EAS, este material presenta fluorescencia, sin embargo, la intensidad de emisión es menor que la resina mencionada. Esto puede atribuirse a que la resina de soporte presenta menor porcentaje de entrecruzante, lo que induce que la resina sea más flexible y esto permite que el material se relaje por vías no radiativas que radiativas (Demchenko, 2009). La respuesta en este material es el siguiente los iones  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  apagaron la fluorescencia y los iones  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  la aumentaron. Los iones  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$  provocaron un apagamiento del 30%, el ion  $\text{Ni}^{2+}$  un 12% y el  $\text{Ca}^{2+}$  un 10%. El ion  $\text{Cu}^{2+}$  aumentó la fluorescencia un 5% y el ion  $\text{Pb}^{2+}$  aumento un 77% la emisión de la fluorescencia.

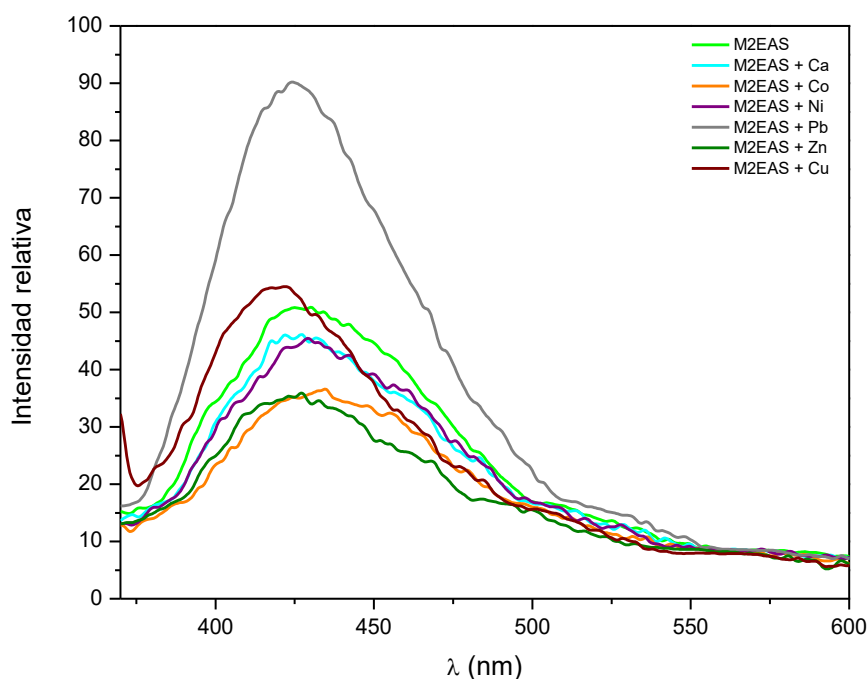


Figura 27. Espectro de fluorescencia de la resina M2EA y su interacción con los metales.

$\lambda_{\text{ex}} = 342$ .  $[M] = 0.01 \text{ M}$ .

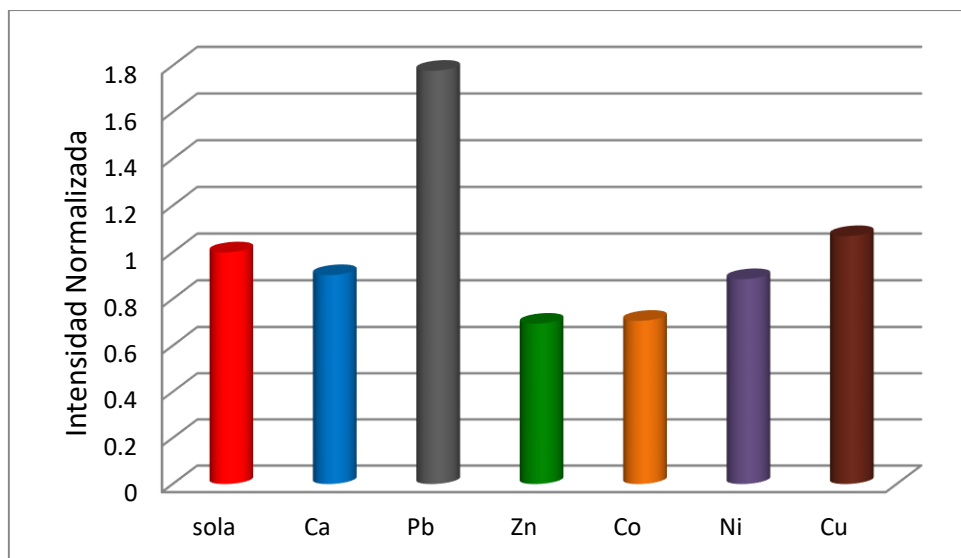


Figura 28. Cambios en la intensidad de emisión de fluorescencia de la resina M2EAS por la presencia de los diferentes metales evaluados.  $\lambda_{ex}= 342 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em}=427 \text{ nm}$ .

En la Figuras 29 y 30 se presentan los resultados obtenidos de la evacuación del material M2PAS con los diferentes metales evaluados. En este material se observó que los diferentes metales provocaron amortiguación de la fluorescencia a excepción del ion  $\text{Cu}^{2+}$ . Al igual que el material M1PAS la intensidad de fluorescencia es muy baja, por lo que se presenta el mismo comportamiento en la resina M2PAS. El metal que presentó el efecto más marcado fue el ion  $\text{Ni}^{2+}$ , con un 45% y el menor efecto lo presentó el ion  $\text{Zn}^{2+}$  con un 9%. Estos efectos pueden ser atribuidos a los diferentes efectos descritos anteriormente como son el proceso PET, el efecto del átomo pesado. El aumento de la fluorescencia por la interacción con el ión  $\text{Cu}^{2+}$ , puede atribuirse al aumento de la rigidez en el sistema al ocurrir la interacción entre el material y el metal.

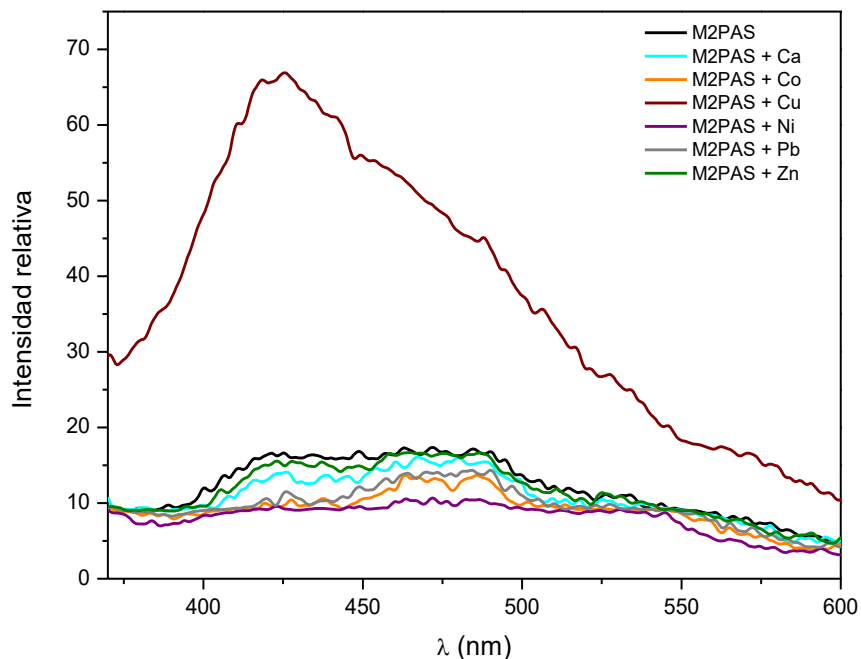


Figura 29. Espectro de fluorescencia de la resina M2PAS y su interacción con los metales.

$\lambda_{ex} = 249 \text{ nm}$ .  $[M] = 0.01 \text{ M}$

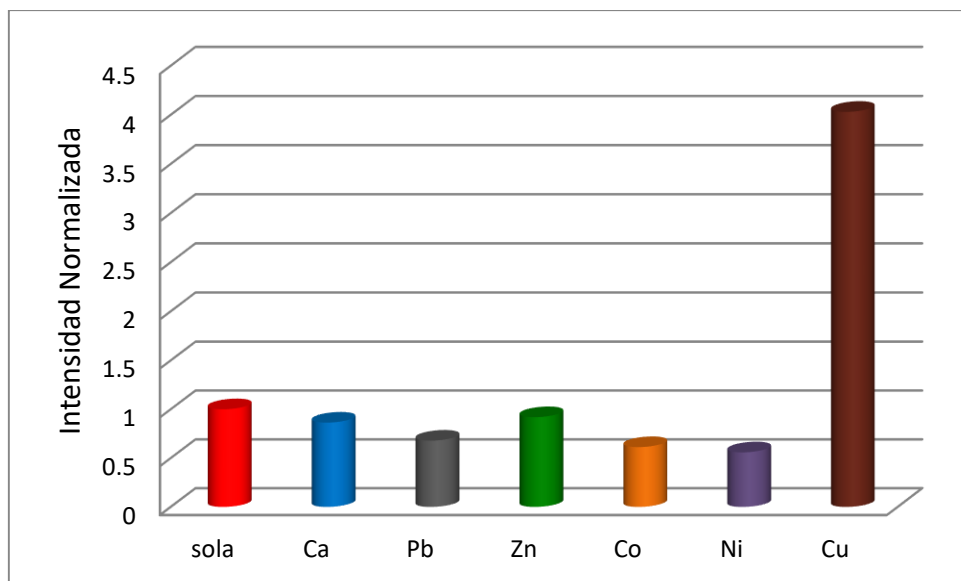


Figura 30. Cambios en la intensidad de emisión de fluorescencia de la resina M2PAS por la presencia de los diferentes metales evaluados.  $\lambda_{ex} = 249 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{em} = 462 \text{ nm}$ .

Al comparar los resultados obtenidos podemos concluir que las características de la resina como es el grado de entrecruzamiento y el cargado influyen en las respuesta del material, presentando las mejores respuestas la resina que presenta mayor rigidez (M1) y menor cargado (1.5 mmol/g). La modificación del grupo espaciador también presento una influencia en las respuesta del material, presentando mejor comportamiento como materiales sensores los materiales que presentan al espaciador con grupos aminos (M1PAS y M2PAS).

De los cuatro materiales evaluados el material que presento una respuesta destacada fue el material M1PAS, que al hacerlo interactuar con el ión calcio la intensidad de fluorescencia se incrementó 65 veces.

Con el fin de poder explicar los resultados obtenidos en este material, se realizó un estudio de modelado molecular, considerando para el cálculo al grupo espaciador (1,3-diaminopropano), al ácido ascórbico y al fluoróforo. Para este estudio se le solicitó ayuda al Dr. Zeferino Ramírez del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales. El modelado se realizó empleando el método semi-empírico PM6 (Stewart, 2007). Utilizando el programa MOPAC2012 (Stewart, 2012).

El modelado molecular es una herramienta que actualmente es utilizado para modelar, imitar y predecir el comportamiento de una molécula.

En este modelado se consideró las posibles interacciones que se pueden llevar a cabo entre la molécula y el ion calcio. En la molécula se presentan diferentes grupos donadores con los que el metal puede interactuar, como son los grupos amino del grupo espaciador, los oxígenos del grupo etilenglicol del ácido ascórbico, el grupo éster del anillo del ácido ascórbico y el grupo sulfónico del fluoróforo. Se realizaron varios cálculos considerando las diferentes posibilidades de interacción entre el metal y los diferentes grupos donadores y en la Figura 31 se muestra la estructura que presento la menor energía (43.65 kcal/mol).

En esta estructura optimizada, el ion calcio se coordina con los nitrógenos del grupo espaciador, con los oxígenos del grupo etilenglicol del ácido ascórbico y con un oxígeno del grupo sulfónico de la unidad indicadora. La geometría de coordinación del ion calcio puede variar dependiendo de los grupos donadores que estén presentes, su número de coordinación varía desde 4 hasta 12 (Ito y col, 2013), por lo que la geometría obtenida en este estudio, es probable de que ocurra.

Al relacionar el estudio teórico con lo obtenido en la evaluación del material M1PAS como sensor para el ion  $\text{Ca}^{2+}$ , ayuda a visualizar que al ocurrir la interacción el sistema adquiere una rigidez que favorece que el fluoróforo se relaje por la vía de emisión de luz en lugar de relajación no radiativa.

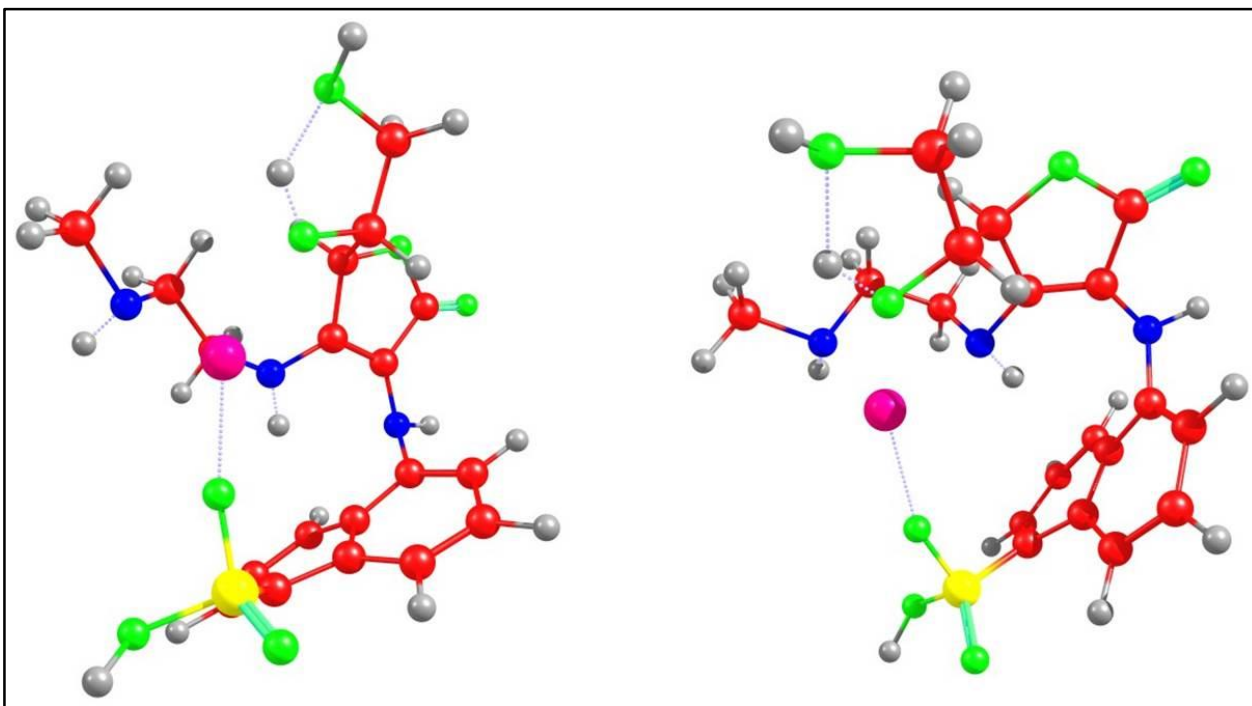


Figura 31. Modelo propuesto del complejo de coordinación entre M1PAS y el ión calcio (rojo= C, gris= H, verde= O, azul= N, amarillo= S, rosa= Ca).



## CONCLUSIONES

- Se prepararon 4 materiales sensores M1EAS, M1PAS, M2EAS Y M2PAS por la técnica de Síntesis Orgánica en Fase Sólida. Variando el tipo de soporte polimérico (resinas Merrifield con cargado de 1.5 mmol/g y 2 mmol/g) y el tipo de espaciador (etilenglicol y 1,3-diaminopropano). Cada etapa de síntesis se caracterizó por IR y Fluorescencia para asegurar la formación de los productos.
- La unidad espaciadora utilizada es el factor que más influye en la respuesta del material, ya que la presencia de los grupos amino en la cadena espaciadora provocan un apagamiento de la emisión del naftaleno por el proceso de PET, y este proceso no lo presentan los grupos éteres.
- La cantidad de cargado en las resinas así como el tipo de espaciador presente en los materiales, influye en el tipo de respuesta como sensor.
- El 1,3-diaminopropano como espaciador aumentaba la emisión de fluorescencia de M1PAS al interactuar con el ion  $\text{Ca}^{+2}$  y de M2PAS con el ión  $\text{Cu}^{+2}$ .
- El material M1PAS mostró una respuesta selectiva para calcio y puede utilizarse como un sensor y aplicarlo en la detección de iones de  $\text{Ca}^{+2}$  disueltos en aguas duras.
- El material M2PAS mostró una buena respuesta sensora hacía el ión  $\text{Cu}^{+2}$ .
- El material M1EAS apagó la fluorescencia en todos los casos al interactuar con los metales.

## RECOMENDACIONES

Evaluar la respuesta en la emisión de fluorescencia de los materiales sintetizados con soluciones de metales de distinta concentración.

Analizar el sensor M1PAS y M2PAS en muestras reales para detectar la presencia de iones calcio disueltos en aguas.

Variar el espaciador utilizando otras aminas de mayor tamaño y analizar la influencia que tiene la longitud de ésta unidad en la respuesta sensora del material.

Utilizar compuestos con azufre para evaluar el efecto de los grupos tioles de su estructura en la respuesta de fluorescencia al interaccionar con metales.

Utilizar otras resinas como la Wang, Argopore o Tentagel para comparar las respuestas de los materiales con los metales evaluadas.

Evaluar los materiales desarrollados en este trabajo como sensores para otros metales de transición y alcalinotérreos.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aucejo R, Alarcón J, García-España E, Linares J, Marchin K, Soriano C, Lodeiro C, Bernardo A, Pina F, Pina J, de Melo J. **2005**. A NewZnII Tweezer Pyridine-Naphthalene System – An Off-On-Off System Working in a Biological pH Window. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 4301–4308.
- Bargossi C, Fiorini M, Montalti M, Prodi L, Zaccheroni N. **2000**. “Recent Developments in Transition Metal Ion Detection by Luminescent Chemosensors”, *Coordination.Chemical. Review*. 208,17-32.
- Bailey P Jr, Bailey Ch. *Química Orgánica. Conceptos y aplicaciones*. **1998**. 5ta edición. México DF. Editorial Pearson. ,424 – 426 p.
- Blaney P, Grigg R, Sridharan V. **2002**. Traceless Solid-Phase Organic Synthesis. *Chemical Review*, 102, 2607-2624
- Castillo M, Rivero I. **2003**. Combinatorial Synthesis of Fluorescent Trialkylphosphine Sulfides as Sensor Materials for Metal Ions of Environment Concern. *Arkivoc*;11:193-202
- Gary D. **2009**. *Química Analítica*. 6ta edición. México DF. Mc.Graw-Hill. 505 p.
- Chang R. **2010**. *Química*. 10ma ed. México DF. McGraw-Hill. 951, 960, 961 p.
- Davis R, Whitten K. **2008**. *Química*. 8va edición. Cengage Learning Editores. 2006 p.
- Delgado M, Janda K. **2002**. Polymeric Supports for Solid Phase Organic Synthesis, *Journal of American Chemical Society*, 6, 1031-1043.
- Demchenko A. **2009**. *Introduction to fluorescence Sensing*. Editorial Springer.
- Díaz M, Pina L, Rivero I. **2006**. Combinatorial Solid-phase Organic Synthesis for Developing Materials with Molecular Recognition Properties. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*; 25:112-21
- Fabrizzi L, Licchelli M, Pallavicini P, Sacchi D, Taglieti A, **1996**. Sensing of Transition Metals Through Fluorescence Quenching or Enhancement. A review. *Analyst*, 121;1763-1768.
- Fabbrizzi L. Poggi A. **1995**. Sensor and Switches from Supramolecular Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 24;197-202.
- Fox M. Whitesell J. **2000**. *Química Orgánica*. 2da edición. México DF. Editorial Pearson.191, 200 p.
- Fritz J. Baller M, Lang H, Rothuizen H, Vettiger P, Meyer E, **2000**. Translating Biomolecular Recognition into Nanomechanics. *Science*.288:316-8.

- Guillier F, Orain D, Bradley M, **2000**. Linkers and Cleavage Strategies in Solid-Phase Organic Synthesis and Combinatorial Chemistry. *Chemical Review*, 100, 2091-2157.
- Hatley J, James T, Ward C. **2000**. Synthetic Receptors. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*. 2000; 3155-84
- Housecraft C, Sharpe A. **2005**. *Inorganic Chemistry*. 2da Edición. Pearson Prentice Hall.
- Ito H, Tsukube H, Shinoda S. **2013**. Chirality Transfer in Propeller-Shaped Cyclen-Calcium(II) Complexes: Metal-Coordinating and Ion-Pairing Anion Procedures. *Chemistry-A European Journal*. Vol 19, Issue 10, (3330-3339)
- Jung M, Kim SK, Kim SY. **1995**. Riboflavin-sensitized Photooxidation of Ascorbic Acid: Kinetics and Amino Acid Effect. *Food Chemistry*, Volume 53, Issue 4, Pages 397-403
- Kawakami, J, Komai Y, Sumori T, Fukushi A, Shimosaki K, Ito S. **2001**. Intramolecular excimer Formation and Complexing Behavior of 1,n-bis(naphthalenecarboxy)oxaalkanes as Fluorescent Chemosensors for Calcium and Barium Ions. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 139(1), 71-78.
- Lakowicz J, Masters B. **2008**. Principles of Fluorescence Spectroscopy, Third Edition. *Journal of Biomedical Optics*, 13 /2), 029901-2.
- Li W, Yan B. **1998**. Effects of Polymer Supports on the Kinetics of Solid-Phase Organic Reactions: A Comparison of Polystyrene-and TentagelGel-Based Resins. *The Journal of Organic Chemistry*.63:4092-7
- Machi L, Santacruz H, Sánchez M, Inoue M. **2006**. New Bichromophoric Naphthalene Derivatives of Ethylenediaminetetraacetate: Fluorescence from Intramolecular Excimer, Protonation and Complexation with Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>. *Supramolecular Chemistry*, 18, 561-569
- Marco S. **2003**. Sociedad Española de Química Analítica, publicación Trimestral de la SEQA.
- Merrifield R. **1963**. Solid Phase Peptide Synthesis. I. The Synthesis of a Tetrapeptide. *Journal of the American Chemical Society*. 85:2149-54
- Morrison R, Boyd R. **1998**. *Química Orgánica*. 5ta ed. México DF. Pearson Education. 564 p.
- Pina L, Badía R, Díaz-García M, Rivero I. **2004**. Fluorometric Monitoring Of Organic Reactions On Solid Phase. *Journal of Combinatory Chemistry*;6;391-7.
- Pina G, Zazueta M, Rivero I, Díaz-García M. **2011**. Sensitive Single Step Fluorimetric Method for Monitoring Solid-Phase Reactions on Polystyrene Resins-Bound Chloride Groups. *J. Braz.Chem. Soc.* Vol. 22 No. 6, 1024-1032.

- Prodi L, Bolletta F, Montalti M, Zaccheroni N. **2000**. Luminiscent Chemosensors for Transition Metal ions. *Coordination Chemistry Reviews*, 205, 59-83)
- Rayner Canham F. **2000**. *Química Inorgánica Descriptiva*. 2da Edición. México DF. Pearson Educación. 180-190 p.
- Rivero I, Aceves R. **2000**. Síntesis de BOP (Acoplador de péptidos) en Fase Sólida, *Journal of the Mexican Chemical Society*, 44(002), 97-100,
- Rivero I, Gonzalez T, Basterrechea M, **2004**. Síntesis en Paralelo de Decapéptidos en Fase Sólida y sus Afinidades a Cationes de Interés Biológico. *Journal of Mexican Chemical Society*, 48, 310-314.
- Rivero I, Gonzalez T, Pina L, Díaz M. **2005**. Library Preparation of Derivatives of 1, 4, 10, 13-tetraoxa-7, 16-diaza-cyclooctadecane and their Fluorescence Behavior for Signaling Purposes. *Journal of Combinatory Chemistry*.7:46-53.
- Roslis J, García B, Jiménez D, Martínez M, Sancenón F, Soto J. **2004**. Squaraines as Fluoro-Chromogenic Probes for Thiol- Containing Compounds and their Application to the Detection of Biorelevant Thiols. *Journal of American Chemistry Society*. 124;4064-5
- Santacruz H, Pina L, Karime S. **2009**. Preparation of a Library of EDTA Amide x-Aminonaphthalene-y-sulfonic Acid Derivatives on Solid Phase and their Fluorescence Behavior toward Transition Metals. *Journal of Combinatory Chemistry*, 1030-1037.
- Skoog D, West D, Holler F. **2000**. *Química Analítica*. 7ma ed. México DF. McGraw-Hill. 363, 364, 636 p.
- Sociedad española de química analítica junio 2003 nº 4, boletín de la sociedad española de química analítica publicación trimestral de la seqa h t t p:// [www.seqa.es](http://www.seqa.es)
- Stewart J. **2007**. Optimization of Parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. *Journal of Molecular Modeling*. Vol 13. Issue 12 pages 1173-1213).
- Stewart J. **2012**. *Stewart Computational Chemistry*, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net).
- Vargas J. **2010**. Síntesis y Caracterización de Resinas Quelantes Derivadas de la Resina Wang y Aminas Bidentadas y sus Complejos con Metales Alcalinos, Tesis de Licenciatura, UNISON,
- Valeur B. **2002**. *Molecular Fluorescence: principles and applications*. Wiley-VCH.
- Zaragoza F. **2002**. *Organic Synthesis on Solid Phase* 2da Ed. Cap. 2.