

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERIA
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y MATERIALES

**NUEVOS LIGANTES FLUORESCENTES EN SOLUCIÓN Y
FASE SÓLIDA PARA LA DETECCIÓN DE Au³⁺**



TESIS
Para obtener el grado de
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

Presenta

Q.B.C HAYDEE SARAHY LÓPEZ MARTÍNEZ

Hermosillo, Sonora

Agosto 2017

Universidad de Sonora

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 designado para revisar la tesis de maestría de **Haydee Sarahy López Martínez**, la han encontrado satisfactoria y recomiendan que sea aceptada como requisito parcial para obtener el grado de **Maestro en Ciencia de Materiales**.

Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega
Presidente

Dr. Enrique Fernando Velázquez Contreras
Secretario

Dra. Lorena Machi Lara
Sinodal

Dr. Adrián Ochoa Terán
Sinodal Externo

Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca
Suplente

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la **Universidad de Sonora** y al **Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM)** por ser parte importante de mi formación para la obtención de este grado.

Agradezco de manera especial a mi directora de tesis **Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega**, por ser siempre una gran guía desde la culminación de mi licenciatura hasta este grado, por darme su confianza y compartirme su tiempo, por su apoyo en todo momento y por ser una gran amiga.

De la misma manera, también quiero agradecer a mis sinodales, **Dr. Enrique Velázquez Contreras, Dra. Lorena Machi Lara, Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca y Dr. Adrián Ochoa Terán**, por su tiempo y dedicación en la revisión de este trabajo.

Un agradecimiento especial al **Centro de Graduados e Investigación en Química** de Tijuana, por la estancia realizada, a la **Dra. Pina, Dr. Adrián y Dr. Rivero** por su tiempo y apoyo para poder concluir los objetivos planteados.

A **CONACYT** por la beca otorgada con el proyecto No. Ref. 214524.

DEDICATORIAS

A **Dios** por darme fuerza y salud, y a mis Padres **María de Jesús Martínez de López y Martín Ignacio López Escalante** por estar siempre conmigo en los momentos felices y en los tristes, en los fáciles y los difíciles, por apoyarme, por brindarme todo lo necesario para completar mis estudios hasta hoy obtenidos, por su confianza, por su amor incondicional y por hacerme la persona que soy, los amo.

A mis hermanos **Elda, Ivan y Luis Miguel**, por compartir tantos momentos buenos y malos, por su cariño y su apoyo, los amo.

A **Ramón Gándara** por tu amor y tu confianza, por darme fuerza y por impulsarme en esta meta, te amo.

A mis amigos **JP, Esquer y Lesly** que siempre han sido como mis hermanos, por tantos años compartidos y por el apoyo brindado durante todo este tiempo, los quiero.

A todos mis compañeros y amigos, **del DIPM y de QBC y a todos** los que me han apoyado y acompañado en el transcurso del tiempo y triunfos.

A mis compañeros del Centro de Graduados de Tijuana, **Deisly, Krisnar, Eleazar, Marcos, Abel, Ana, Doris y Ernesto** por su gran compañerismo y amistad en mis estancias en TJ, por aguantarme mis locuras y por hacerme parte de ustedes, los quiero.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE ESQUEMAS	xi
LISTA DE TABLAS	xii
OBJETIVOS	xiii
Objetivo General	xiii
Objetivos Particulares	xiii
RESUMEN.....	xiv
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1. Sensores.....	3
2.1.1. Diseño de Quimiosensores Fluorescentes	4
2.1.2. Mecanismos de respuesta de quimiosensores fluorescentes	6
2.1.2.1. Supresión de transferencia electrónica fotoinducida (PET).....	6
2.1.2.2. Transferencia de energía (ET).....	7
2.1.2.3. Transferencia de carga fotoinducida (PCT)	8
2.1.2.4. Formación de Excímero.....	9
2.1.2.5 Aumento de rigidez.....	10
2.2. Síntesis Orgánica en Fase Sólida (SOFS)	11
2.2.1 Soporte sólido	13
2.2.2. Espaciadores	13
2.2.3 Grupo funcional.....	14
2.2.4 Síntesis de resinas quelantes.....	16
2.3. Química de coordinación.....	17
3. Materiales y Métodos	19
3.1 Materiales	19
3.2 Métodos	20
3.2.1 Síntesis en solución de los ligantes 1 y 2	20
3.2.2 Síntesis en fase sólida.	21
3.2.2.1 Modificación de las Resinas con 1,3-diaminopropano	21
3.2.2.2 Inmovilización del Ácido 2,2-(etilenditio)diacético en las resinas modificadas....	21
3.2.2.3 Inmovilización de la unidad fluorescente 2-Naftilmetilamina y 1-Naftilmetilamina en las resinas modificadas con Acido 2,2-(etilenditio)diacético.....	22

3.2.3 Caracterización de los ligantes 1 y 2 y de los materiales obtenidos por SOFS.....	23
3.2.4 Estudio del efecto de la coordinación metálica en los espectros de emisión en los ligantes en solución.....	24
3.2.5 Estudio del efecto de la coordinación metálica en los espectros de emisión de los materiales obtenidos por SOFS.	25
4. Resultados	27
4.1. Síntesis de Ligantes en Solución	27
4.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo del ligante 1	27
4.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C del ligante 1	28
4.1.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) del ligante 1	30
4.1.4. Espectroscopia de Fluorescencia.....	31
4.2. Evaluación de la Capacidad Sensora de los Ligantes 1 y 2 hacia los Metales Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+}	32
4.2.1. Titulaciones espectrofluorimétricas con Ag^+	35
4.2.2. Titulaciones espectrofluorimétricas con Au^{3+}	37
4.2.3. Determinación de la constante de asociación.....	40
4.2.4. Cálculo del límite de detección de los ligantes 1 y 2 , con Au^{3+} y Ag^+	41
4.2.5. Titulación espectrofluorimétrica con Zn^{2+}	43
4.2.6. Pruebas de selectividad de los ligantes 1 y 2 para Au^{3+}	46
4.3. Síntesis de los materiales por SOFS.....	48
4.3.1. Caracterización por Infrarrojo de los Materiales M1 , M2 , M3 y M4	49
4.3.2. Caracterización por fluorescencia de los materiales.....	52
4.3.3. Caracterización por SEM de los Materiales.	55
4.4. Estudio del efecto de la coordinación metálica en los espectros de emisión en los materiales M1 , M2 , W1 y W2	55
4.4.1 Estudio del efecto de la coordinación metálica en los espectros de emisión en las resinas mediante Análisis de Inyección en Flujo (FIA).	60
4.5. Diferencias de la intensidad de fluorescencia obtenida en la coordinación de los ligantes con metales.	61
5. Conclusiones	63
6. Recomendaciones	63

7. Bibliografías	65
8. Anexos.....	71
Anexo 1. Espectros de IR, RMN de ^1H y ^{13}C del ligante 2	71
Anexo 2. Estudio de afinidad de los ligantes 1 y 2 a Au y Au^{3+}	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de los ligantes 1 y 2	2
Figura 2. Figura de los materiales M1 , M2 , W1 y W2	2
Figura 3. Diseño de un sensor molecular. ⁶	3
Figura 4. Representación esquemática de un sensor fluorescente. ¹⁰	5
Figura 5. Sensor PET. a) En la parte izquierda presenta el ligante sin coordinar y en la parte derecha se representa la formación del complejo, y b) representa los niveles de energía correspondientes al ligante (izquierda) y complejo metal ligante (derecha). ⁷	7
Figura 6. Desplazamientos espectrales resultantes de la interacción de sensores PCT con un catión unido con un grupo donante de electrones o aceptor de electrones. ⁷	9
Figura 7. Representación esquemática del mecanismo de formación de excímero intramolecular inducido por Ni ²⁺ . ¹⁸	10
Figura 8. Síntesis Orgánica En Fase Sólida (SOFS). ²³	12
Figura 9. Componentes principales de la SOFS.....	12
Figura 10. Resinas de Merrifield y Wang. ²⁷	15
Figura 11. Complejación metálica de la resina dansil alquil-bis-o-aminobenzamida. ¹⁵	16
Figura 12. Evaluación de los metales con los ligantes en solución.	25
Figura 13. Sistema de inyección de flujo para el análisis de los materiales con metales. ¹⁵	26
Figura 14. Espectro de IR del ligante 1 en pastilla de KBr	28
Figura 15. Espectro de RMN de ¹ H del ligante 1 , en DMSO-d6.	29
Figura 16. Espectro de RMN de ¹³ C del ligante 1 en DMSO-d6.....	30
Figura 17. Espectro de absorción del ligante 1 , en etanol con [1] = 1X10 ⁻⁴ M.	31
Figura 18. Espectro electrónico de fluorescencia del ligante 1 en etanol [1]=1X10 ⁻⁶ M.	32
Figura 19. Espectros de emisión del ligante 1 y de sus complejos en solución con los iones Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Au ³⁺ , Hg ⁺ , Ni ²⁺ y Zn ²⁺ . λ _{ex} =280nm, [M]/[L]=30. [1]=1X10 ⁻⁶ M en etanol.....	34

Figura 20. Espectros de emisión del ligante 2 y de sus complejos en solución con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{ex}}=280$ nm, $[\text{M}]/[\text{L}]=30$. $[\text{2}]=1 \times 10^{-6}$ M en etanol.....	34
Figura 21. Espectros de emisión de 1 a concentraciones diferentes de Ag^+ , en etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm. $[\text{1}] = 1 \times 10^{-6}$ M. Inserto Efecto de la concentración del metal sobre la intensidad de emisión a 335 nm.	35
Figura 22. Espectros de emisión de 2 a concentraciones diferentes de Ag^+ , en etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm. $[\text{2}] = 1 \times 10^{-6}$ M. Inserto Efecto de la concentración del metal sobre la intensidad de emisión a 335 nm.	36
Figura 23. Espectros de emisión de 1 a concentraciones diferentes de Au^{3+} , en etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm. $[\text{1}] = 1 \times 10^{-6}$ M. Inserto Efecto de la concentración del metal sobre la intensidad de emisión a 335 nm.	38
Figura 24. Espectros de emisión de 2 a concentraciones diferentes de Au^{3+} , en etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm. $[\text{2}] = 1 \times 10^{-6}$ M. Inserto Efecto de la concentración del metal sobre la intensidad de emisión a 335 nm.	39
Figura 25. Esquema de desactivación del ligante 1 y 1-Au³⁺	40
Figura 26. Espectros de emisión de 2 a diferentes concentraciones de Zn^{2+} , en etanol, $\lambda_{\text{ex}}= 280$ nm. $[\text{2}]= 1 \times 10^{-6}$ M.	44
Figura 27. A) Efecto de la concentración del ión Zn^{2+} vs la razón de la Intensidad de Monómero a 335 nm sobre la Intensidad de excímero a 404 nm. B). Posible coordinación del ión Zn^{2+} con el ligante 2 para la formación de excímero intramolecular. C) Efecto de la concentración del ión Zn^{2+} en la intensidad de excímero. D) Propuesta de la posible coordinación del ion Zn^{2+} con el ligante 2 para formar un sistema supramolecular de coordinación formando una red metal orgánica (MOFs).....	46
Figura 28. Ensayo de competencia del ligante 1 por el Au^{3+} contra los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} , en etanol con $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm.	47
Figura 29. Ensayo de competencia del ligante 2 por el Au^{3+} contra los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} , en etanol con $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm.	48
Figura 30. Espectro de IR de cada paso de la síntesis para obtener M1 y M2 , en pastilla de KBr. En cada espectro se indica cada etapa de síntesis.....	51

Figura 31. Espectro de IR de cada paso de la síntesis para obtener W1 y W2 , en pastilla de KBr. En cada espectro se indica cada etapa de síntesis.....	52
Figura 32. Espectro electrónico de fluorescencia de la resina Merrifield, M1 y M2	54
Figura 33. Espectro electrónico de fluorescencia de la resina Wang, W1 y W2	54
Figura 34. Micrografías de SEM para la resina Merrifield (Izquierda)(90 μm) y el producto M1 (derecha)(200 μm).....	56
Figura 35. Micrografías de SEM para la resina Wang (izquierda)(200 μm) y el producto W1 (derecha)(200 μm)	56
Figura 36. Intensidades de emisión del ligante M1 y de sus complejos con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{em}}= 525 \text{ nm}$ [metal]= 0.01M.....	58
Figura 37. Intensidades de emisión del ligante M2 y de sus complejos con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{em}}= 525 \text{ nm}$ [metal]= 0.01M.....	58
Figura 38. Intensidades de emisión del ligante W1 y de sus complejos con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{em}}= 540 \text{ nm}$ [metal]= 0.01M.....	59
Figura 39. Intensidades de emisión del ligante W2 y de sus complejos con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{em}}= 560 \text{ nm}$ [metal]= 0.01M.....	59
Figura 40. Análisis por inyección en flujo de la resina M1 con Hg^+	60

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis del ligantes 1 y 2	20
Esquema 2. Modificación de las resinas M y W con 1,3-diaminopropano.....	21
Esquema 3. Inmovilización del compuesto ácido 2,2-(etilenditio)diacético, en las resinas modificadas.....	22
Esquema 4. Inmovilización de las unidades fluorescentes 2-Naftalilmetilamina y 1-Naftilmetilamina en las resinas modificadas.....	23

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Clasificación de Pearson para ácidos y bases duros y blandos. ³⁷	18
Tabla 2. Constantes de formación de los ligantes 1 y 2 con los metales Au y Ag.	41
Tabla 3. Características Analíticas de los ligantes 1 y 2 para los iones Plata y Oro.	42
Tabla 4. Comparación de la respuesta sensora para detección de Au ³⁺ , de los ligantes 1 y 2 y algunos reportados en la literatura.....	43
Tabla 5. Porcentajes de variación en las Intensidades de fluorescencia normalizadas de los ligantes 1,2 y los materiales M1 , M2 , W1 y W2 por la presencia de los metales en estudio.....	62

OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar nuevos ligantes fluorescentes con grupos azufre como donadores y naftaleno como unidad fluorófora, en solución y en fase sólida, y evaluar su respuesta sensora hacia Au^{3+} mediante espectroscopia de fluorescencia.

Objetivos Particulares

- Sintetizar los ligantes 2,2-(etano-1,2-diilbis(sulfanidiil)) bis (N-naftalen-1-il-metilacetamida)(**1**) y 2,2-(etano-1,2-diilbis(sulfanidiil)) bis (N-naftalen-2-il-metilacetamida)(**2**) y caracterizarlos por diferentes técnicas como son: punto de fusión, RMN de ^1H y ^{13}C , IR, UV-Vis, Fluorescencia, Espectrometría de Masas.
- Funcionalizar las resinas Merrifield y Wang con 1,3-diaminopropano y sintetizar los ligantes **M1**, **M2**, **W1** y **W2** por la técnica de síntesis orgánica en fase sólida (SOFs) y caracterizarlos por espectroscopia de infrarrojo y Fluorescencia.
- Evaluar la respuesta de los ligantes **1**, **2** y de los materiales **M1**, **M2**, **W1** y **W2** hacia los metales Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} , por espectroscopia de fluorescencia.
- Comparar la respuesta sensora de los sensores **1** y **2** con los sensores **M1**, **M2**, **W1** y **W2** hacia los metales evaluados.
- Realizar estudios de competencia de **1** y **2** con diferentes metales y Au^{3+} .

RESUMEN

En este trabajo de tesis se reporta la síntesis de 6 sensores fluorescentes, dos del tipo biscromofóricos (**1 y 2**) obtenidos por síntesis tradicional y cuatro obtenidos por SOFS, utilizando como soportes las resinas Wang y Merrifield (**M1, M2, W1 y W2**). Los 6 sensores contienen en su estructura grupos azufre y amida como grupos donadores y naftaleno como unidad indicadora. Los ligantes **1 y 2** se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas diferentes: Resonancia Magnética Nuclear de Protón y de Carbono (RMN de ^1H y ^{13}C), Infrarrojo (IR), Espectroscopia electrónica (UV-Vis y fluorescencia), además de punto de fusión y espectrometría de masas, y los sensores **M1, M2, W1 y W2** se caracterizaron por IR, Fluorescencia y pruebas colorimétricas. Los resultados indican la obtención de las moléculas esperadas. También se reporta la evaluación por espectroscopia de fluorescencia de las moléculas hacia los metales Oro (Au^{3+}), Zinc (Zn^{2+}), Cadmio (Cd^{2+}), Níquel (Ni^{2+}), Plata (Ag^+) y Mercurio (Hg^+). En solución se encontró que los ligantes **1 y 2** muestran respuesta selectiva para Au^{3+} , también, el ligante **2** con la presencia de Zn^{2+} incremento la emisión de excímero de naftaleno, cambio que no se pudo observar en el ligante **1**, pero éste, presenta respuesta de apagamiento de fluorescencia para Ag^+ .

El estudio de los cuatro materiales **M1, M2, W1 y W2** con los metales, mostró un aumento de fluorescencia por la presencia de Hg^+ en todos los materiales, también se pudo observar un apagamiento de la fluorescencia en presencia de Cd^{2+} y Au^{3+} con la resina **M1**. Mientras que en un estudio más detallado de las resinas con metales de análisis por inyección en flujo (FIA) no se obtuvo ningún cambio relevante.

1. INTRODUCCIÓN

El tema del desarrollo de sensores de naturaleza óptica ha tenido un auge marcado en los últimos años, por las posibilidades de aplicación de estos materiales en aspectos del medio ambiente, la industria y la medicina.

Una parte de la investigación en el área de la química supramolecular, se ha centrado en el diseño de quimiosensores fluorescentes con la capacidad de coordinarse específicamente a algún analito de interés y reflejar la señal fluorimétricamente.¹

Las moléculas que pueden detectar la presencia de iones metálicos a través de cambios en las propiedades luminiscentes se les llama sensores fluorescentes y el esquema más útil de la transducción de ésta clase de sistemas se basa en el amortiguamiento o el realce de la fluorescencia.²

La evaluación de una molécula como sensor para un metal se puede llevar a cabo en solución o el material puede estar soportado en un material sólido. La Síntesis Orgánica en Fase Sólida (SOFS) se basa en utilizar un soporte sólido funcionalizado para llevar a cabo las reacciones químicas. Existen soportes diferentes, como gel de sílice, nano partículas metálicas y orgánicas, nanotubos de carbono y materiales poliméricos. Uno de los materiales más utilizados son las resinas de poliestireno, las cuales se emplean en forma de esferas pequeñas y se caracterizan porque pueden soportar moléculas con algún grupo funcional específico, de acuerdo a la reacción que nos interese llevar a cabo.³

La respuesta de una molécula soportada puede variar con respecto a la respuesta que presenta dicho compuesto en solución, porque la respuesta de un sensor depende de su entorno.⁴ Una de las ventajas que presentan los materiales sensores soportados respecto a sus análogos en solución es que pueden presentar propiedades de dosímetros. En este último caso, si el material es un sensor de metales, también puede ser utilizado para la remoción de estos analitos del medio en estudio. Otra ventaja de los materiales soportados es que las evaluaciones de reconocimiento de un analito se pueden realizar en diferentes solventes, a diferencia de

los estudios en solución, que es necesario que el ligante se encuentre disuelto en un solvente específico. Además los materiales soportados se pueden reutilizar.

El trabajo desarrollado durante la presente tesis, contempla la síntesis y caracterización de dos ligantes biscromofóricos en solución, uno ya reportado⁵ y uno nuevo que se caracterizan por presentar átomos de azufre como donadores y naftalenos como unidad fluorófora, diferenciándose por la posición de unión a la unidad fluorófora (**1**) y (**2**) (Figura 1). Además se sintetizaron sus análogos por la metodología de síntesis orgánica en fase sólida (SOFS) en dos resinas diferentes Merrifield (M) y Wang (W), para obtener en total cuatro materiales (**M1**, **M2**, **W1** y **W2**) (Figura 2). Se llevaron a cabo estudios de coordinación con los metales Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} , tanto en solución como en fase sólida, con la finalidad de determinar si presentan selectividad o afinidad a alguno de ellos.

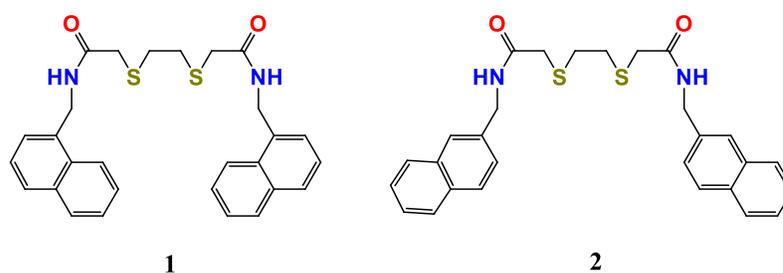


Figura 1. Estructura de los ligantes **1** y **2**

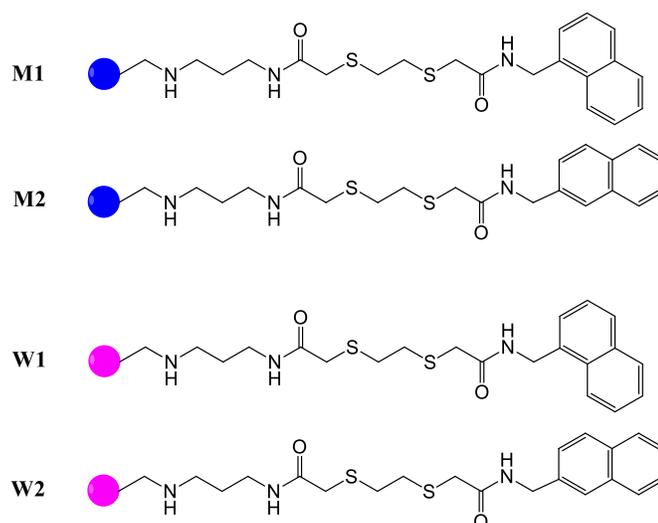


Figura 2. Figura de los materiales **M1**, **M2**, **W1** y **W2**.

2. ANTECEDENTES

2.1. Sensores

El área de Sensores Moleculares se encuentra dentro de la Química Supramolecular, ciencia dedicada al estudio de las interacciones que se producen entre moléculas. Un sensor puede definirse como aquella molécula capaz de enlazarse de forma selectiva y reversible a un analito con un cambio en una o más propiedades del sistema, indicio de que la interacción receptor-analito se ha producido. Por lo tanto, los sensores moleculares constan de dos partes: una unidad de reconocimiento y otra de señalización (Figura 3), capaz de transmitir a un operador externo el reconocimiento que se ha producido.⁶ Así pues, ha de entenderse que el simple reconocimiento no implica capacidad sensora del receptor, siendo imprescindible que el reconocimiento lleve asociado la alteración de alguna propiedad física fácilmente perceptible por un observador; la unidad de señalización funciona como un transductor que convierte el fenómeno de reconocimiento en una señal por cambios en sus propiedades redox, cromogénicas o fluorescentes, dando lugar a sensores electroquímicos, colorimétricos y fluorescentes, respectivamente.⁷

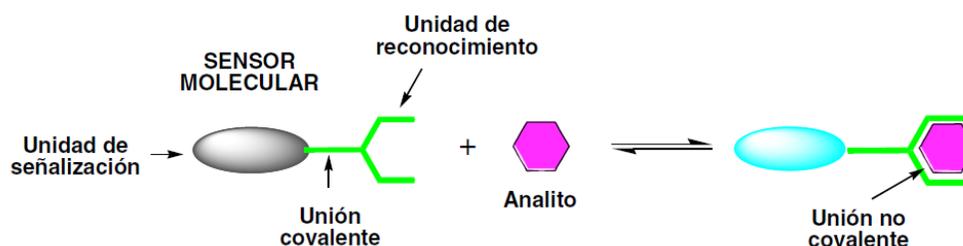


Figura 3. Diseño de un sensor molecular.⁶

La necesidad de sintetizar materiales nuevos que puedan trabajar como sensores selectivos y sensibles, que su respuesta se pueda monitorizar en tiempo real y con aplicaciones en áreas como son la biología, química, y química clínica, es una parte importante del diseño de sensores moleculares. El estudio de las interacciones intermoleculares y el reconocimiento molecular son aplicaciones que ayudan

significativamente a la investigación, ya que se realiza la formación de moléculas nuevas con importancia alta.⁸ Las metas principales en el desarrollo de sistemas moleculares son la capacidad de enlazarse a sustratos específicos con una afinidad altamente selectiva y específica, y la capacidad de cambiar sus propiedades.⁹

Es por ello que se estudian los sensores químicos o quimiosensores, basados en luminiscencia. Algunos de estos sensores químicos están dirigidos a la detección de iones de metales de transición, ya que algunos están presentes en los sistemas biológicos, otros aportan interés económico importante y al mismo tiempo, todos pueden representar un problema ambiental cuando están presentes en cantidades no controladas.¹⁰

2.1.1. Diseño de Quimiosensores Fluorescentes

Existen numerosos métodos para la detección de analitos, como absorción atómica, cromatografías, etc. que resultan caras y complicadas. En cambio, los métodos fluorimétricos ofrecen ventajas distintas entre ellas: selectividad y sensibilidad alta lo que permite obtener respuestas excelentes del sensor, trabajando a concentraciones bajas de analito, costo bajo y el análisis en tiempo real. Los hidrocarburos aromáticos polinucleares con anillos fusionados (naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, etc.) son las unidades fluorescentes más utilizadas para la preparación de sensores moleculares.¹⁰

Los sensores fluorescentes se dividen en dos grupos, biosensores fluorescentes; los cuales están diseñados por un componente de naturaleza biológica y otro físico-químico, y quimiosensores fluorescentes; diseñados de componentes fisicoquímicos. El diseño clásico de un indicador fluorescente incluye tres partes, un receptor responsable del reconocimiento molecular del analito, un fluoróforo responsable de señalar el reconocimiento y, en algunos casos, un espaciador que modula la interacción electrónica entre dos unidades,¹¹ como se muestra en la Figura 4.

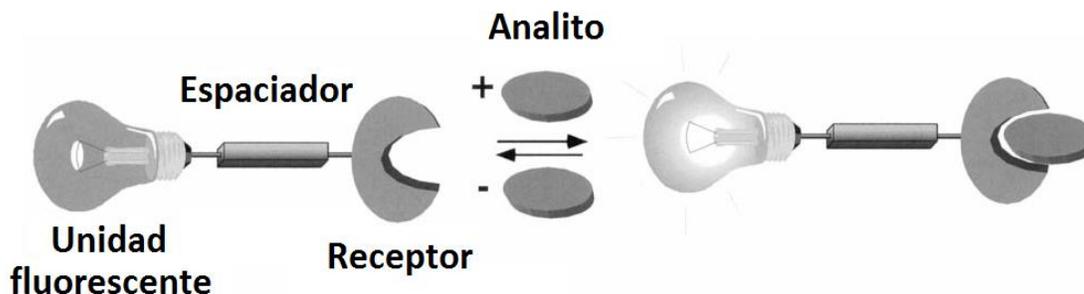


Figura 4. Representación esquemática de un sensor fluorescente.¹⁰

Hay tres métodos principales para el diseño de sensores fluorescentes para la detección de iones en solución. El primero se basa en el uso de sondas fluorescentes intrínsecas; son moléculas fluorescentes donde el mecanismo de transducción de señales implica la interacción del analito con un ligando que es parte del fluoróforo. El segundo mediante sondas fluorescentes extrínsecas, en el cual, el receptor y el fluoróforo están unidos covalentemente pero son electrónicamente independientes, debido a que ambos están próximos se induce una respuesta fluorescente. El tercero se denomina quimiosensor ensamblado en la cual hay un ensayo competitivo y la interacción receptor-fluoróforo se disocia selectivamente.¹²

En particular, un quimiosensor fluorescente es un sistema capaz de interactuar con el analito en disolución, señalizando su presencia mediante el cambio de sus propiedades fluorescentes tales como la longitud de onda de emisión, la intensidad de la emisión, o la presencia de una banda de emisión nueva ausente en el espectro del sensor libre. La coordinación de un ión metálico al centro de reconocimiento del receptor puede generar un aumento de la emisión fluorescente, denominado efecto CHEF (Chelation Enhanced Fluorescence) o una inhibición o disminución de la fluorescencia denominado CHEQ (Chelation Enhancement Quenching), ambos efectos pueden estar acoplados, a su vez, con un desplazamiento al rojo o al azul de la banda de emisión.¹⁰

2.1.2. Mecanismos de respuesta de quimiosensores fluorescentes

Según la naturaleza del proceso responsable de los cambios fotofísicos en el receptor, tras la coordinación del analito, los sensores moleculares fluorescentes pueden clasificarse en tres grupos: sensores fluorescentes que actúan mediante transferencia electrónica fotoinducida (PET: Photoinduced Electron Transfer), sensores fluorescentes que actúan mediante transferencia de carga fotoinducida (PCT: Photoinduced Charge Transfer) y sensores basados en la formación o desaparición de un excímero o un excíplejo.¹²

2.1.2.1. Supresión de transferencia electrónica fotoinducida (PET)

La Figura 5 ilustra cómo un catión puede controlar la PET en un fluoróforo, en la que el catión es un receptor de electrones por parte del átomo donador y el fluoróforo desempeña el papel de un aceptor de electrones. Durante la excitación del fluoróforo, un electrón del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) es promovido al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO). La presencia de un átomo donante libre donde el orbital HOMO de este átomo se encuentra entre los niveles HOMO-LUMO del fluoróforo, permite que el proceso PET se lleve a cabo, transfiriendo un electrón desde el orbital HOMO del átomo donante al HOMO del fluoróforo, causando una extinción de la fluorescencia de este último. Tras la unión de cationes, el potencial redox del donante se eleva de modo que su HOMO disminuye la energía a un nivel menor que del fluoróforo; en consecuencia, el PET no es posible y la extinción de la fluorescencia se suprime, por lo tanto la intensidad de fluorescencia aumenta con la unión de cationes.⁷

En la mayoría de los sensores basados en supresión de PET, el receptor de cationes implica aminas alifáticas o aromáticas que actúan como desactivadores. La mayoría de los sensores de PET fluorescentes se basan en este mecanismo mencionado, pero otros pueden tener lugar con iones de metales de transición. De hecho, los metales 3d muestran actividad redox y la transferencia de electrones puede ocurrir por el fluoróforo al ion metálico unido, o viceversa. En algunos casos, el

intercambio de electrones es posible que resulte en la extinción del fluoróforo mediante transferencia de energía no radiante.⁷

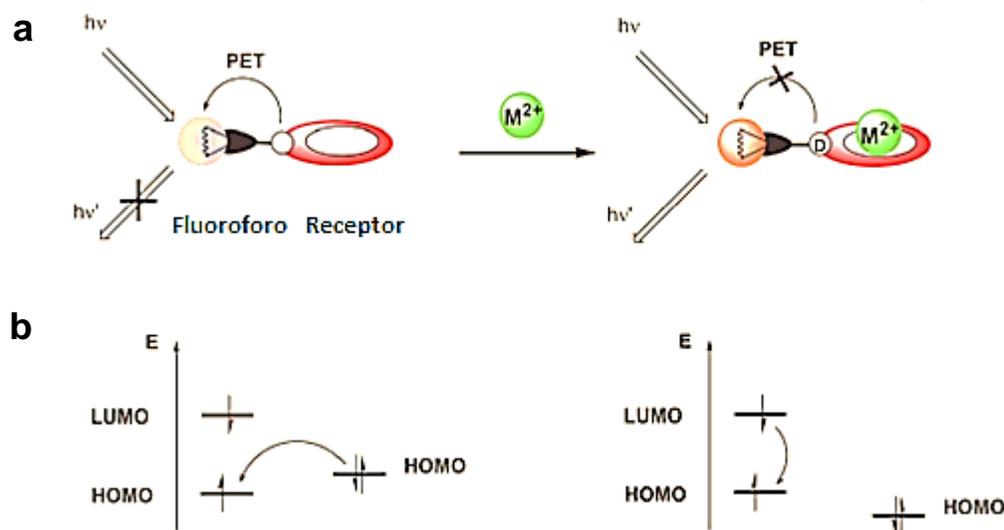


Figura 5. Sensor PET. a) En la parte izquierda presenta el ligante sin coordinar y en la parte derecha se representa la formación del complejo, y b) representa los niveles de energía correspondientes al ligante (izquierda) y complejo metal ligante (derecha).⁷

2.1.2.2. Transferencia de energía (ET)

En presencia de un aceptor de electrones externo el electrón del estado excitado puede reducir químicamente el aceptor, resultando una separación de carga espacial de larga vida (separación de carga secundaria) por lo que hay una recombinación eventual acompañada de emisión de luz o por emisión de calor. Finalmente, la energía del estado excitado puede ser transferida a un aceptor externo sin transferencia de electrones, esta transferencia de energía se denomina ET. El estado excitado secundario resultante puede relajarse con emisión de luminiscencia, de nuevo de una frecuencia inferior a la absorción inicial.¹³ Este proceso es el inicio de una cascada de transferencia de energía. Los sistemas que se basan en este mecanismo están compuestos por dos o más moléculas de fluoróforos diferentes enlazadas mediante grupos espaciadores saturados, la mayoría de ellos basados en cambios conformacionales que ocurren con la coordinación de un analito.¹⁴

2.1.2.3. Transferencia de carga fotoinducida (PCT)

Cuando un fluoróforo contiene un grupo donador de electrones conjugado con un grupo aceptor de electrones, ocurre la transferencia de carga intramolecular desde el donante al aceptor tras la excitación por la luz, en consecuencia se cambia el momento dipolar obteniendo como resultado un desplazamiento de Stokes dependiente del microambiente del fluoróforo. Por lo tanto, se puede prever que los cationes en interacción con el donante o el resto del aceptor cambiarán las propiedades fotofísicas del fluoróforo, ya que el catión complejado afecta la eficiencia de transferencia de carga intramolecular.¹⁵

Cuando un grupo que juega el papel de una donador de electrones dentro del fluoróforo, interactúa con un catión, este último reduce el carácter donante de electrones de este grupo; y debido a la reducción de la conjugación se espera un desplazamiento del espectro de absorción al azul, junto con una disminución del coeficiente de extinción. Inversamente, cuando un catión interactúa con el grupo aceptor aumenta el carácter aceptor de electrones de este grupo; el espectro de absorción por el contrario se observa desplazado hacia el rojo y el coeficiente de absorción molar se incrementa, dichos efectos se muestran en la Figura 6. Los espectros de fluorescencia son desplazados en la misma dirección que los espectros de absorción. Además de estos cambios, también se producen cambios en los rendimientos cuánticos y tiempos de vida de la fluorescencia. Todos estos efectos fotofísicos son evidentemente, dependientes de la carga, el tamaño del catión y la selectividad de estos últimos.⁷

Los cambios fotofísicos sobre la unión de cationes también pueden ser descritos por la interacción carga dipolo, considerando sólo el caso en el que el momento dipolar en el estado excitado es mayor que en el estado fundamental. Entonces, cuando el catión interacciona con el grupo donante, el estado excitado está más desestabilizado por el catión que el estado fundamental, y un desplazamiento azul de la absorción y emisión. Por el contrario, cuando el catión interacciona con el grupo aceptor, el estado excitado está más desestabilizado por el catión que en estado fundamental, y esto conduce a un desplazamiento de la absorción y la emisión hacia el rojo.⁷

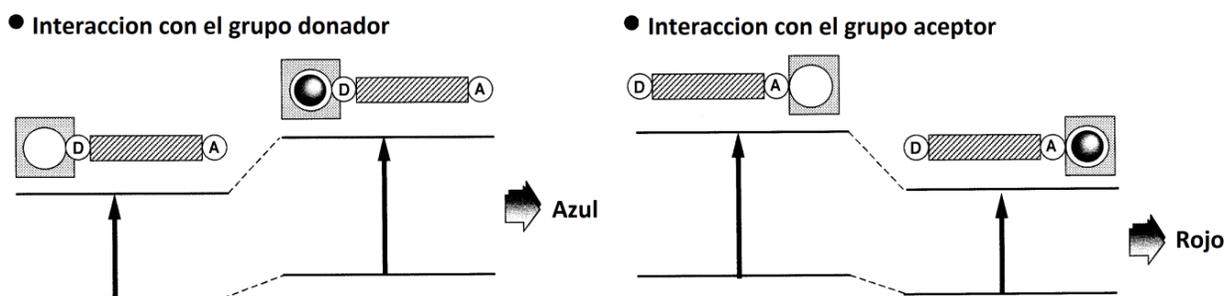


Figura 6. Desplazamientos espectrales resultantes de la interacción de sensores PCT con un catión unido con un grupo donante de electrones o aceptor de electrones.⁷

2.1.2.4. Formación de Excímero

Los excímeros son dímeros que se asocian en un estado de excitación electrónica y que es asociativa en su formación de estado y se forman debido a colisiones entre una molécula excitada y una molécula idéntica no excitada, este proceso es controlado por difusión y es una interacción de corto alcance.¹²

En algunos casos, fluoróforos en estado excitado forman complejos supramoleculares al entrar en contacto con algún catión, ya sea con fluoróforos en estado fundamental en la misma molécula o mediante la formación de un excímero (dímero estado excitado) o, si los dos fluoróforos son diferentes entre sí forman un exciplejo. La unión de un catión puede favorecer o dificultar la formación de excímero.¹² Por lo general, en diferentes síntesis de sensores químicos los hidrocarburos aromáticos fluorescentes en estos compuestos, son pireno o antraceno, ya que pueden formar excímero cuando una molécula excitada se aproxima a otra durante el estado excitado, y esto se puede visualizar mediante fluorescencia donde se observa una banda de monómero y, a longitudes de onda más largas, una banda ancha debido a la formación excímero.¹⁶

La ventaja de utilizar un derivado de antraceno o pireno es su capacidad para formar un excímero intermolecular o exciplejo, debido a las concentraciones de solución muy bajas ($10^{-5} \text{ mol/dm}^{-3}$) utilizadas para estudios espectroscópicos; resulta difícil distinguir excímero intermolecular o intramolecular o emisiones exciplejo a concentraciones bajas. Sin embargo, en compuestos con naftaleno, las interacciones

intermoleculares se producen en concentraciones mayores a 10^{-1} mol/dm⁻³, por lo que ya se han sintetizado algunos derivados de naftaleno como sensores fluorescentes para iones metálicos que forman excímero intramolecular o exciplexo.¹⁷

Banerjee A. y col., reportaron la síntesis de un ligante biscromofórico de cadena abierta, con grupos azufre como donadores y naftalenos como unidad fluorófora, este artículo informa la formación de excímero de naftaleno intramolecular inducida por la complejación con Ni²⁺ (Figura 7).¹⁸ El naftaleno muestra desplazamiento mayor hacia el rojo (~150 nm) que el pireno (~100 nm) después de la formación de excímero inducida por el metal, y también se observa menos interferencia.

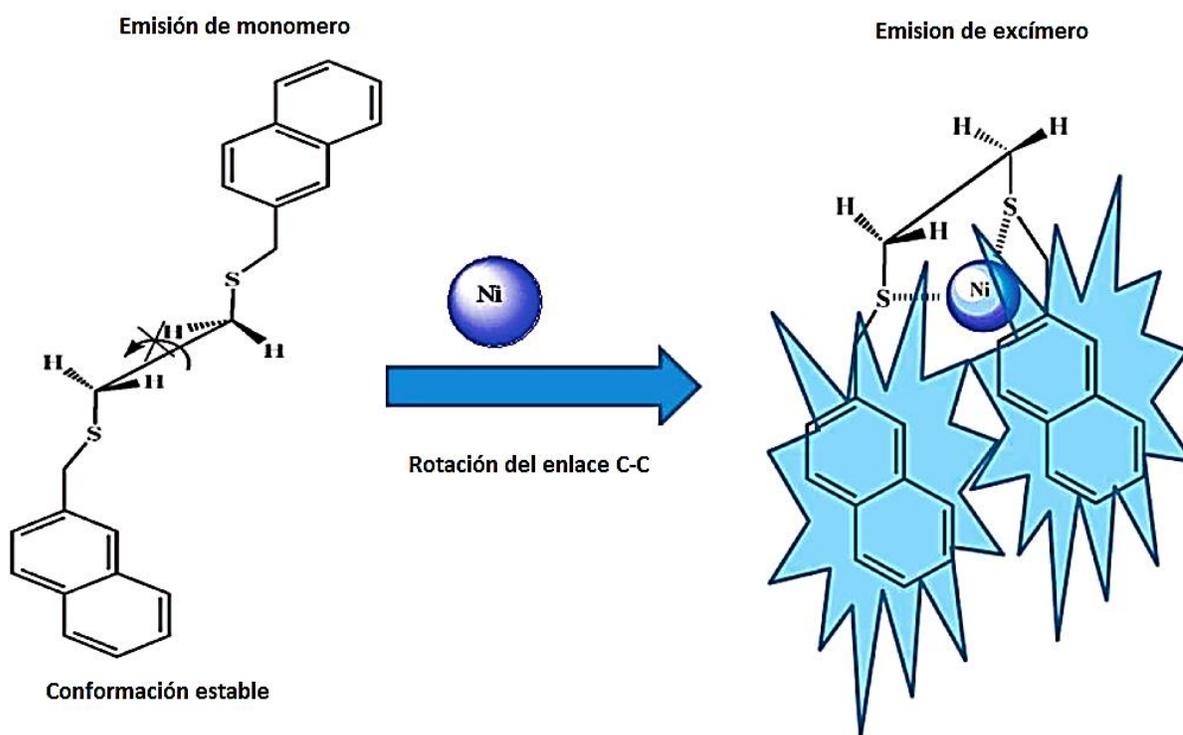


Figura 7. Representación esquemática del mecanismo de formación de excímero intramolecular inducido por Ni²⁺.¹⁸

2.1.2.5 Aumento de rigidez

Otro de los fenómenos de respuesta que se pueden presentar es el aumento en la intensidad de fluorescencia. Dorh y colaboradores reportan que los sensores

derivados con BODIPY que contienen grupos amino, amida y éter cuando interaccionan con una proteína forman interacciones de puente de hidrógeno entre que impide las rotaciones de un anillo aromático provocando un aumento de la fluorescencia.¹⁹ Menegassi y colaboradores reportan un estudio de pseudoisocianinas en varios solventes y en medios viscosos encontrando que a medida aumenta la viscosidad del medio aumenta la intensidad de fluorescencia de las moléculas, relacionando que la viscosidad aumenta la rigidez de las moléculas, al que no permitir los giros de los anillos aromáticos, con lo que provoca la disminución de la desactivación no radiativa.²⁰ Como consecuencia de la coordinación del catión puede tener lugar un aumento de la rigidez del complejo formado, lo que hace menos probable la desactivación no radiante del estado excitado dando lugar a aumentos en la intensidad de emisión, en estos sistemas se observa un aumento de la fluorescencia tras el proceso de coordinación.¹² Ding y colaboradores reportan la síntesis de moléculas derivadas de pirrole que antes de la coordinación las moléculas presentan conformación flexible y fluorescencia baja, pero cuando las moléculas se coordinan con el ion Zn^{2+} incrementa la rigidez del sistema dando como resultado un aumento significativo de la fluorescencia.²¹

2.2. Síntesis Orgánica en Fase Sólida (SOFS)

Desde 1963, que Bruce Merrifield introdujo el concepto de síntesis de péptidos en fase sólida, la síntesis sobre soportes sólidos se ha desarrollado como una herramienta de gran alcance para los químicos orgánicos. Durante los últimos cincuenta años, esta técnica se ha aplicado para la síntesis de otros polímeros, tales como oligonucleótidos y oligosacáridos.²² Al área de la química donde se utilizan soportes sólidos para unir o anclar a moléculas diferentes se le conoce como Síntesis Orgánica en Fase Sólida (SOFS) (Figura 8). El método se basa en el uso de una resina, la cual se emplea en forma de pequeñas esferas sobre cuyos grupos presentes se realiza la reacción de interés y es insoluble en casi todos los disolventes.^{23,24} La SOFS se refiere a aquella síntesis en la cual el material de partida y los intermedios

sintéticos están vinculados a un material insoluble (soporte), que permite la fácil separación física de los compuestos intermedios a partir de disolventes.²⁵

La síntesis de resinas por SOFS consiste estructuralmente en tres partes fundamentales: soporte sólido, espaciador y grupo funcional (o enlazador) como se muestra en la Figura 9. El sistema completo debe de ser estable a las condiciones físicas y químicas que se requieren para las etapas diferentes de la síntesis, debe formar uniones covalentes con el sustrato, y que posteriormente este último se puede liberar fácilmente.²⁶

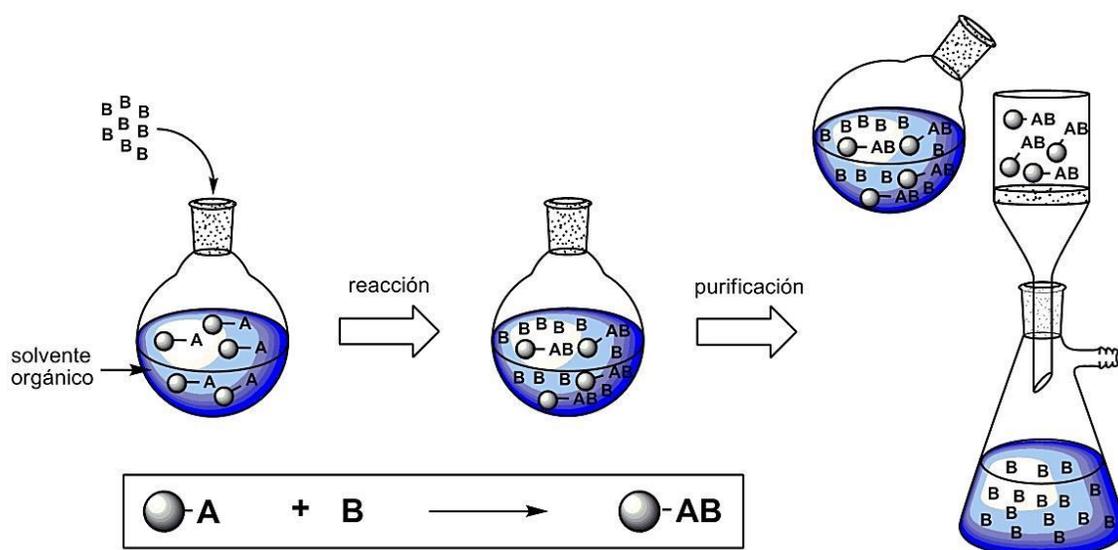


Figura 8. Síntesis Orgánica En Fase Sólida (SOFS).²³



Figura 9. Componentes principales de la SOFS.

2.2.1 Soporte sólido

El soporte sólido consiste en una resina polimérica que contiene grupos funcionales incorporados sobre la matriz los cuales son capaces de interactuar con otras moléculas orgánicas. La selección de la resina depende de sus propiedades químicas y físicas. 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 partículas pequeñas, que podrían conducir a la obstrucción del filtro. El soporte también debe ser químicamente funcional, de tal manera que los intermedios sintetizados puedan ser unidos covalentemente al soporte por medio de grupos funcionales adecuados. Por otra parte, si los intermedios se encuentran dentro del soporte (y no solo en la superficie), las partículas del soporte deben permitir la difusión de los reactivos, y deben poseer una permeabilidad suficiente o capacidad de hidratación para ser elegidos.²⁷

Los soportes sólidos más comunes son los derivados de poliestireno y polietilenglicol, a menudo estos polímeros son entrecruzados (1-2%) con aditivos, como divinilbenceno para que cumplan características físicas deseadas de hinchamiento y tamaño.²⁷

El cargado de un soporte se expresa habitualmente como la cantidad de grupos funcionales presentes, expresado como mmol por gramo de resina, 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.²⁷

2.2.2. Espaciadores

La unidad espaciadora es la parte de la resina que une al soporte sólido y al grupo enlazante, y debe cumplir con una serie de criterios: debe ser estable a las condiciones de reacción empleadas, la inmovilización de la molécula orgánica debe

lograrse con rendimientos altos y las moléculas soportadas deben separarse en condiciones suaves que no degraden el producto.²⁷

Los espaciadores pueden alterar las propiedades del enlazador o grupo funcional afectando el hinchamiento de la resina así como complicando los efectos electrónicos, por lo que se pueden utilizar solventes diferentes; para las resinas a base de poliestireno se utiliza diclorometano (DCM), tolueno o una mezcla de dimetilformamida (DMF)/DCM.²⁷

Según el efecto que tiene el entrecruzante y el tipo de espaciador sobre la propiedad de hincharse de la resina en presencia de solventes diferentes, concluye que a mayor entrecruzante es menor el volumen de hinchamiento de la resina, influyendo directamente sobre la velocidad de reacción.²⁸

2.2.3 Grupo funcional

Entre las consideraciones prácticas en la elección de un soporte sólido, el enlazador o grupo funcional es clave. Este, es un grupo que conecta covalentemente grupos deseados a la resina.²⁹ Existe una gran variedad de resinas comerciales con grupos enlazadores diferentes, entre las que se destacan la de Merrifield y Wang (Figura 10); es posible hacer modificaciones tales como colocar un grupo enlazante deseado y alargar el grupo espaciador. Una vez terminada la síntesis, el producto final se puede evaluar en la resina o se separa de ella para ser evaluado.²⁷

La técnica de SOFS, ofrece una metodología eficaz para la síntesis de compuestos con estructuras diferentes disminuyendo los tiempos de reacción. También permite el uso de reactivos en exceso para llevar las reacciones cuantitativas, ya que el residuo se elimina fácilmente por lavado de la resina en cada una de las etapas de reacción,³⁰ el reciclaje de los reactivos recuperados es económico y eficiente, se facilita el manejo de las muestras; los reactivos tóxicos, explosivos y nocivos a menudo se manejan con seguridad mayor cuando están contenidos en un soporte sólido, y los reactivos en un soporte sólido reaccionan más selectivamente que en solución.³¹

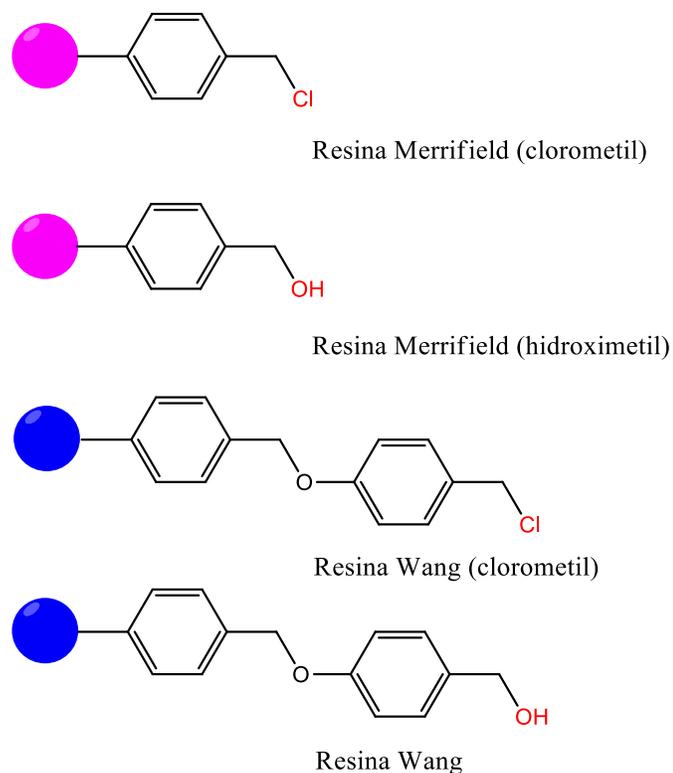


Figura 10. Resinas de Merrifield y Wang.²⁷

Se han desarrollado varios métodos analíticos para la monitorización de las reacciones en fase sólida, sin embargo los métodos más usuales son los ensayos colorimétricos. Un ejemplo de estos métodos es el test de la ninhidrina o test de Kaiser para determinar aminas primarias. Es muy sensible y detecta la presencia de concentraciones muy bajas de aminas primarias sobre el soporte sólido.³² Otro método que se utiliza para el seguimiento de SOFS es la espectroscopia de fluorescencia a partir de un cambio en la emisión, y la espectroscopia infrarroja, que es un método rápido y simple para la determinación cualitativa de ciertos grupos funcionales sobre el soporte insoluble, y es útil en el progreso de transformaciones químicas, donde los intermediarios tienen absorciones características en el IR.³³

2.2.4 Síntesis de resinas quelantes

La síntesis de materiales sensores para el reconocimiento, detección y medición de iones metálicos es de gran importancia en la química y la biología. En particular, existe un interés creciente en la síntesis de moléculas capaces de detectar y reportar la presencia de iones de transición y metales pesados. Las moléculas que pueden informar la presencia de iones metálicos a través de cambios en las propiedades ópticas proporcionan una forma particularmente conveniente de detección. El esquema de transducción más útil de este tipo de sistemas se basa tanto en la extinción o como el aumento de la fluorescencia.³⁴

Se han diseñado una gama de sensores quelantes por el método de SOFS, intercambiando propiedades diferentes con la intención de proporcionarle afinidad deseada a un cierto metal.^{15,34} Los cambios principales se establecen en su cadena espaciadora, variando principalmente la longitud de esta, así también variando los grupos funcionales que serán los donadores que otorgaran la afinidad a metales. Pina y col., reportan la Síntesis en fase sólida de *N*-alquil-bis-*o*-aminobenzamidas para la detección de iones metálicos basado en los cambios en la fluorescencia del grupo dansilo fluorescente (figura 11).¹⁵ Los ligantes se sintetizaron en resina Merrifield y estudiaron la coordinación de los ligantes soportados con los metales Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ y Zn²⁺, observándose una respuesta de aumento de la fluorescencia con Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺, y de disminución de la fluorescencia con Cu²⁺, Fe³⁺ y Zn²⁺.

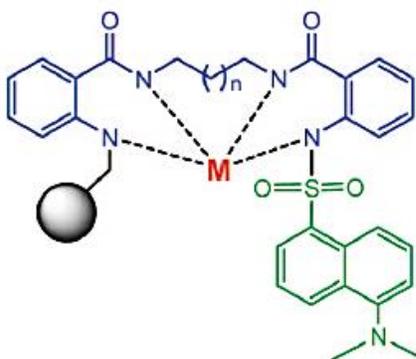


Figura 11. Complejación metálica de la resina dansil alquil-bis-*o*-aminobenzamida.¹⁵

2.3. Química de coordinación

Los compuestos de coordinación tienen una gama amplia de utilidad en la industria, medicina y el hogar. En metalurgia la extracción de plata y oro mediante formación de complejos y la purificación de níquel a través de la conversión del metal en un compuesto gaseoso son un ejemplo de estos compuestos de coordinación, así como también, los agentes quelantes terapéuticos como el EDTA y la modificación de detergentes contra el agua dura.³⁵ El reconocimiento molecular está determinado por la energía y la información involucrada en la selección y anclaje del sustrato por una molécula receptora dada. Es un proceso de reconocimiento a través de un conjunto de interacciones moleculares estructuralmente definidas. En 1893, Werner propuso la teoría de la coordinación, postuló que la mayoría de los elementos presentan dos tipos de valencia: una primaria y una secundaria que corresponden al número de oxidación y el número de coordinación respectivamente. Un complejo de coordinación consiste en la interacción de un ligante y un catión. Los metales de transición tienen una tendencia particular de formar iones complejos. Los ligantes son moléculas o iones que rodean al metal formando un compuesto de coordinación, las interacciones que existen entre el átomo de un metal y los ligantes se pueden ver como reacciones ácido-base de Lewis, la base de Lewis es una sustancia capaz de donar uno o más pares de electrones, y el átomo de metal que actúa como ácido de Lewis,³⁶ o regidas de acuerdo al principio de Pearson de ácidos y bases duros y blandos (HSAB); donde los ácidos duros forman complejos más estables con las bases duras y los ácidos blandos muestran preferencia a las bases blandas.³⁷ Los ácidos duros presentan radio iónico pequeño con alta densidad de carga y baja polarizabilidad; por lo que presentan afinidad a átomos donantes que no son muy polarizables tales como las bases duras, mientras que los ácidos blandos tienden a ser de radio iónico grande, con carga baja y son muy polarizables y prefieren formar enlaces coordinados con átomos donantes con las mismas características como las bases blandas.³⁷

La clasificación de Pearson se muestra en la Tabla 1. Los enlaces metal-ligante casi siempre son enlaces covalentes coordinados³⁵ y la afinidad de las reacciones dependerá según la naturaleza del ion metálico y de los ligantes, tomando en cuenta las propiedades que contribuyen a la fortaleza de los enlaces entre el donador y el

aceptor como el tamaño del catión y el átomo donador, sus cargas, sus electronegatividades y la superposición de orbitales entre ellos.³⁷

Tabla 1. Clasificación de Pearson para ácidos y bases duros y blandos.³⁷

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

En esta tesis, de acuerdo a la clasificación de Pearson, se eligieron los metales Au³⁺, Cd²⁺, Ag⁺ y Hg⁺; considerados como ácidos blandos, Ni²⁺ con características intermedias y Zn²⁺ como ácido duro, para el estudio de coordinación metálica mediante espectroscopia de fluorescencia con los sensores sintetizados, los cuales presentan en su estructura grupos azufre con características de base blanda y amida como base dura, y son determinantes para la respuesta de afinidad a los metales.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

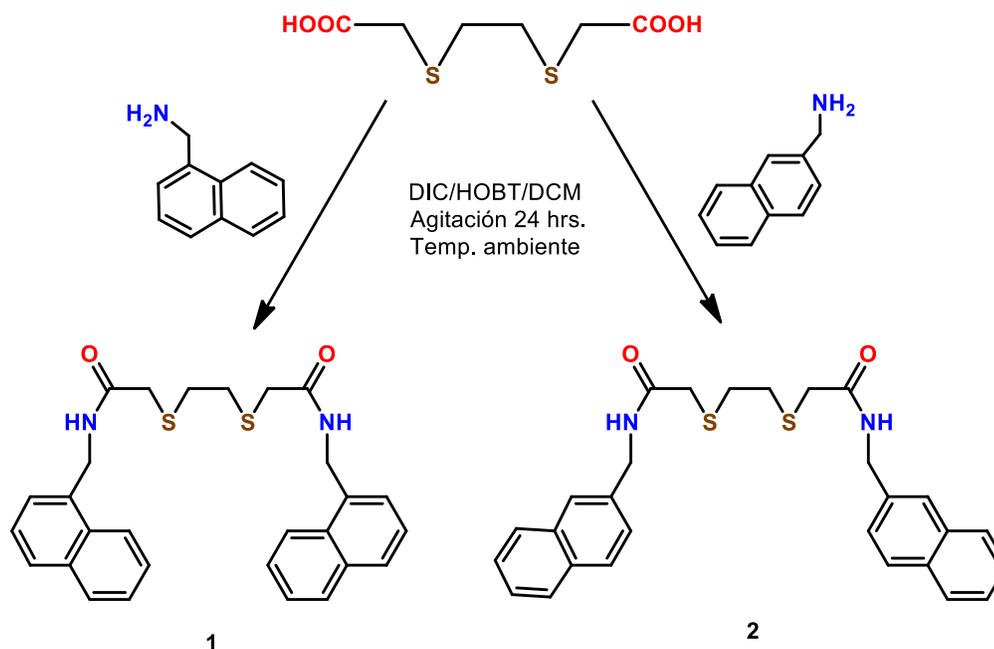
Los materiales utilizados en la síntesis de los ligantes, tanto en solución como en fase sólida, y en los estudios espectroscópicos de coordinación metálica están disponibles comercialmente y se enuncian a continuación.

- 2-Naftilmetilamina, marca Karl Industries Inc.
- 1-Naftilmetilamina, marca Aldrich
- Resina Merrifield, 2 mmol/g, 2% de DVB, marca Aldrich
- Resina Wang, 0.5-1.5 mmol/g, 1% de DVB, marca Aldrich
- Ácido 2,2´(etilenditio)diacético marca Aldrich
- Diisopropilcarbodimida (DIC) Marca Aldrich
- Hidroxilbenzotriazol hidratado (HOBt), marca Aldrich
- Diclorometano (DCM), marca Aldrich
- Dimetilformamida (DMF) marca Fisher Scientific
- Propilendiamina marca Aldrich
- DMSO-d6 marca Aldrich
- Etanol marca Fago Lab
- Agua desionizada
- Cloruro de Zinc marca Aldrich
- Cloruro de Mercurio marca Aldrich
- Cloruro de Cadmio marca Aldrich
- Cloruro de Oro (III) marca Aldrich
- Nitrato de plata marca Aldrich
- Cloruro de Níquel(II) marca Aldrich
- Cloruro de Cobre(II) marca Aldrich

3.2 Métodos

3.2.1 Síntesis en solución de los ligantes 1 y 2

Los ligantes **1** y **2** se obtuvieron por la metodología reportada por López H. 2013,⁵ que consiste en hacer la reacción entre el ácido 2,2'-(etilenditio) diacético con las aminas 1-Naftilmetilamina ó 2-Naftilmetilamina, respectivamente, utilizando una relación ácido:amina 1:2.1. En el esquema 1 se ejemplifica la obtención de los dos ligantes. Para la formación del enlace amida se utilizaron el acoplante DIC y el aditivo HOBt, colocando de estos dos reactivos 2.1 equivalentes con respecto a la cantidad del ácido. En un matraz de reacción se colocaron 10 mL de DCM, 0.5 mM (0.105 g) del ácido 2,2'-(etilenditio)diacético y 1.05 mM de la amina correspondiente 1-Naftilmetilamina (155 μ L) o 2-Naftilmetilamina (0.165g), así como de DIC (163 μ L) y HOBt (180 μ L). La mezcla de reacción se colocó en agitación por 24 horas. Transcurrido el tiempo de reacción se observó la formación de un precipitado blanco, el cual se recuperó por filtración y para su purificación se lavó con agua y carbonato de sodio. Los ligantes se secaron en estufa de vacío por 24 horas a temperatura ambiente.

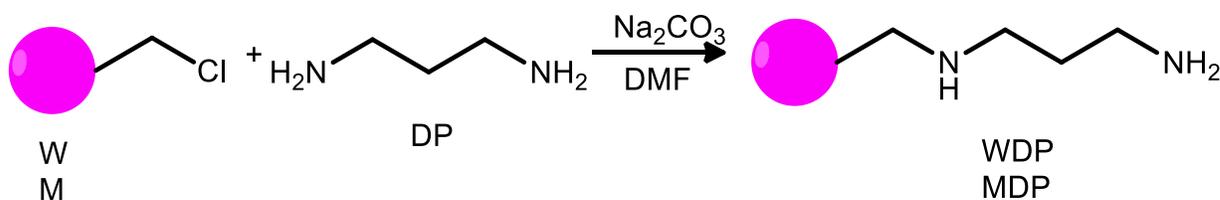


Esquema 1. Síntesis del ligantes 1 y 2

3.2.2 Síntesis en fase sólida.

3.2.2.1 Modificación de las Resinas con 1,3-diaminopropano

Para este objetivo se utilizó la metodología reportada por Rivero y colaboradores²⁸ y se ejemplifica en el esquema 2. La metodología es la siguiente: se colocó en un matraz de reacción 0.5 g de la resina a modificar Merrifield (M) ó Wang (W), la resina M presenta un cargado de 2 mmol/g, mientras que la resina W presenta un cargado de 1.5 mmol/g; se le adicionó 15 mL de dimetilformamida (DMF), posteriormente se les adicionó 3 equivalentes con respecto al cargado de las resinas de Na_2CO_3 (0.106 g para M y 0.080 g para Wang) y de 1,3-diaminopropano (DP) (84 μL para M y 63 μL para Wang). 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 filtró y se lavó con agua, etanol, metanol y acetona. Posteriormente se secó a vacío por 6 horas, y se caracterizó por Infrarrojo (IR) y la prueba colorimétrica de Kaiser, la cual es una prueba basada en el cambio de color de la resina a azul por la presencia de grupos aminos. Con esta reacción se obtuvieron los materiales MDP y WDP.

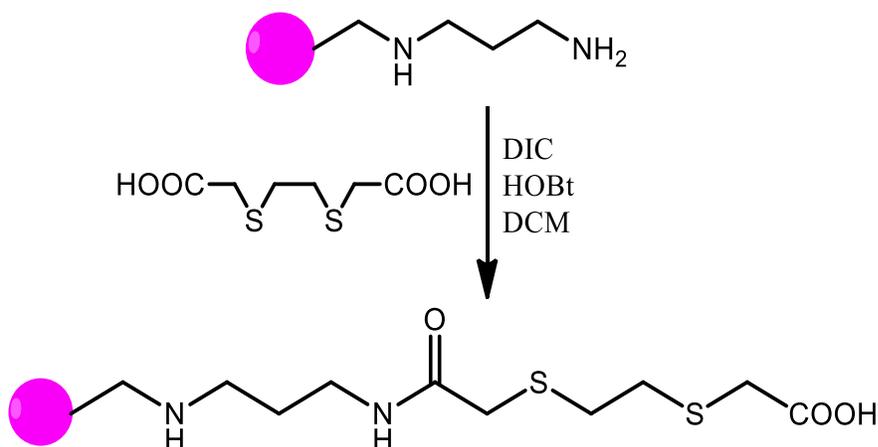


Esquema 2. Modificación de las resinas M y W con 1,3-diaminopropano.

3.2.2.2 Inmovilización del Ácido 2,2'-(etilenditio)diacético en las resinas modificadas.

Una vez modificadas las resinas, se inmovilizó el ácido 2,2'-(etilenditio)diacético. La metodología fue la siguiente y la reacción se ejemplifica en el esquema 3. Se colocó 0.400 g de la resina modificada con DP en un matraz de reacción, y se le

adicionó 15 mL de DCM, y 3 equivalentes con respecto al cargado de cada resina del ácido 2,2'-(etilenditio) diacético, del DIC y de HOBt. Para la resina MDP se adicionaron 2.4 mmol (0.504 g) del ácido, 372 μ L de DIC y 341 μ L de HOBt y para la resina WDP se adicionaron 2.25 mmol (0.378 g) del ácido, 279 μ L de DIC y 256 μ L de HOBt. El matraz de reacción se colocó en un agitador elíptico y se dejó en agitación constante por 24 horas a temperatura ambiente, para obtener los productos. Transcurrido el tiempo de reacción la resina se lavó con agua, etanol, metanol y acetona. Posteriormente se secó a vacío por 6 horas, y se caracterizó por Infrarrojo (IR).

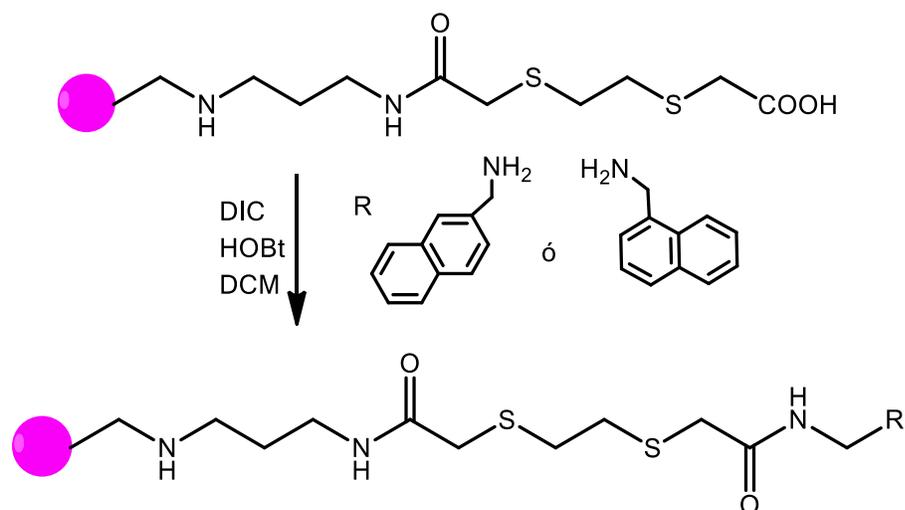


Esquema 3. Inmovilización del compuesto ácido 2,2-(etilenditio)diacético, en las resinas modificadas.

3.2.2.3 Inmovilización de la unidad fluorescente 2-Naftilmetilamina y 1-Naftilmetilamina en las resinas modificadas con Acido 2,2-(etilenditio)diacético.

Una vez purificados los productos inmovilizados se procedió a inmovilizar a la unidad indicadora fluorescente 1-Naftilmetilamina y 2-Naftilmetilamina, para obtener 4 resinas como productos finales, en el esquema 4 se muestra la reacción. La metodología fue la siguiente: se colocaron 0.15 g de la resina modificada en un matraz de reacción, se le adicionó 15 mL de DCM, y 3 equivalentes con respecto a los sitios activos de la amina, DIC y HOBt. Para la resina M modificada se adicionaron 0.9 mmol de amina, DIC y HOBt (132 μ L de 1-naftilmetilamina ó 0.142 g de 1-naftilmetilamina,

139 μL DIC y 0.122 g de HOBt) y para la resina W modificada se adicionaron (99 μL de 1-naftilmetilamina ó 0.107 g de 1-naftilmetilamina, 104 μL DIC y 0.091 g de HOBt). El matraz de reacción se colocó en un agitador elíptico y se dejó en agitación constante por 24 horas, para obtener los productos W1, W2, M1 y M2. Transcurrido el tiempo de reacción la resina se lavó con agua, etanol, metanol y acetona. Posteriormente se secó a vacío por 6 horas, y se caracterizó por Infrarrojo (IR) y fluorescencia.



Esquema 4. Inmovilización de las unidades fluorescentes 2-Naftalilmetilamina y 1-Naftilmetilamina en las resinas modificadas.

3.2.3 Caracterización de los ligantes 1 y 2 y de los materiales obtenidos por SOFS.

Punto de fusión. El punto de fusión de los compuestos **1** y **2** obtenidos mediante la síntesis en solución, se obtuvo en el equipo Mel-Temp II.

Espectrometría de masas. El espectro de masas del ligante **1** se obtuvo por el método de ESI de alta resolución, y las muestras se analizaron por inserción directa. El análisis se realizó en los laboratorios de la Universidad de Arizona.

Espectroscopia de infrarrojo. Los espectros de infrarrojo se obtuvieron mediante la formación de pastillas de KBr, utilizando un espectrómetro FT-IR Perkin-Elmer Modelo Frontier.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los ligantes en solución se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear Bruker Avance 400 que opera a 400 MHz para ^1H y 100 MHz para ^{13}C . Para llevar a cabo las mediciones, los ligantes se disolvieron en DMSO- d_6 .

Espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis). Los espectros de absorción electrónica, se obtuvieron en un espectrofotómetro de ultravioleta-visible marca Agilent modelo 8453. Las muestras se disolvieron en etanol y se prepararon soluciones en un rango de concentraciones de 1×10^{-2} a 1×10^{-7} M.

Espectroscopia de fluorescencia. Los espectros de emisión y de excitación se obtuvieron en un espectrofotómetro de luminiscencia marca Perkin-Elmer, modelo LS50B. Para los estudios en solución las muestras se disolvieron en etanol y para el análisis de los materiales sólidos las muestras se colocaron en una celda de flujo.

Prueba colorimétrica de Kaiser. También llamada prueba de la ninhidrina, es una prueba confirmatoria de grupos aminos en el proceso de modificación en SOFS, la cual consiste en tratar las perlas de resina modificada con ninhidrina y fenol, después se somete a calentamiento. La aparición de coloración azul o violeta confirma la presencia de grupos aminos.³⁷

3.2.4 Estudio del efecto de la coordinación metálica en los espectros de emisión en los ligantes en solución.

Para la evaluación del efecto de la coordinación metálica en las propiedades de emisión de los ligantes en solución, se llevó a cabo un estudio de fluorescencia el cual consistió en la siguiente metodología: En la celda del fluorímetro se colocaron 3 mL de la solución del ligante en estudio a una concentración de 1×10^{-6} M y se le adicionaron alícuotas de 10 μL de la solución metal a evaluar (oro, plata, zinc, mercurio, cadmio o níquel), de concentración 0.01M en relación 1:30, se agitó por tres minutos con ayuda de un agitador magnético y posteriormente se tomaron los espectros de excitación y emisión (Figura 12).

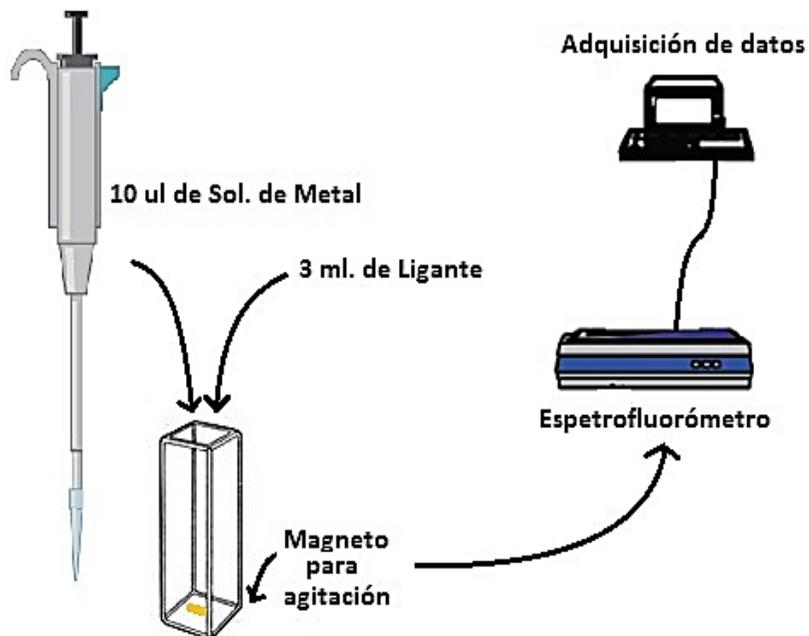


Figura 12. Evaluación de los metales con los ligantes en solución.

3.2.5 Estudio del efecto de la coordinación metálica en los espectros de emisión de los materiales obtenidos por SOFS.

Con el fin de evaluar el efecto de los metales sobre la emisión de las resinas, se llevó a cabo un estudio de fluorescencia utilizando un sistema de flujo como el que se muestra en la Figura 13, el cual consistió en la siguiente metodología: se colocó una cierta cantidad de la resina a evaluar en la celda de flujo y se hizo pasar con la ayuda de una bomba peristáltica soluciones acuosas de los metales a evaluar (Oro, plata, zinc, mercurio, cadmio y níquel), de concentración 0.01M. Cada solución se hizo pasar por tres minutos para permitir que el sistema llegue al equilibrio y posteriormente se tomaron los espectros de excitación y emisión.

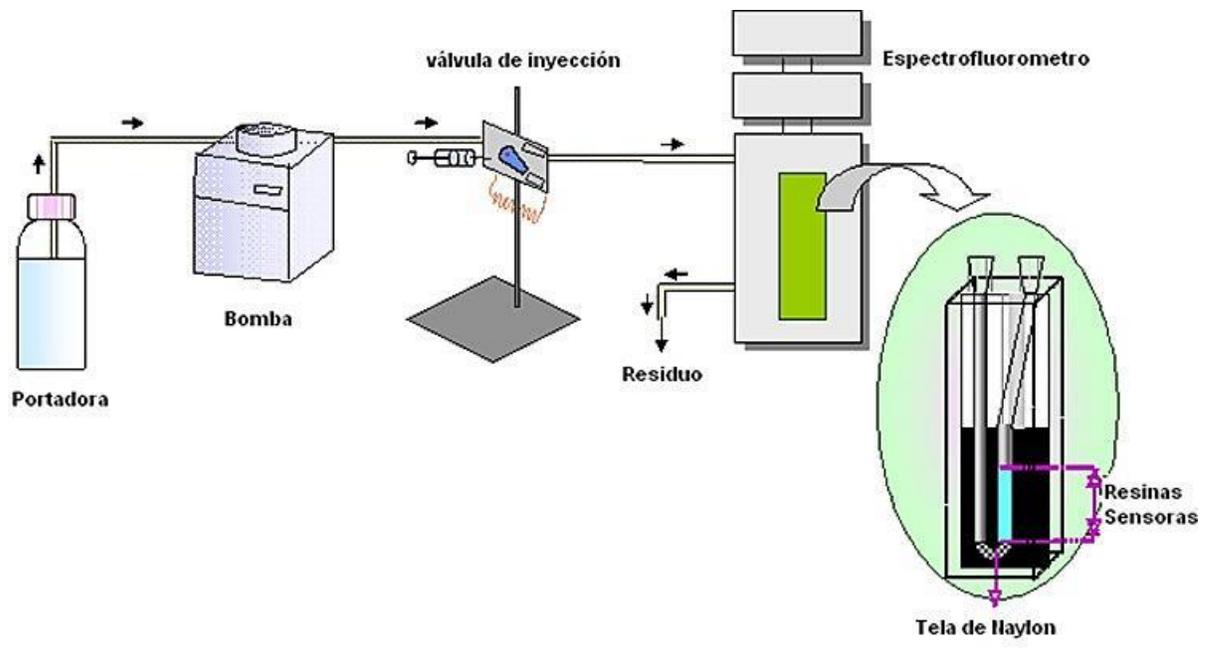


Figura 13. Sistema de inyección de flujo para el análisis de los materiales con metales.¹⁵

4. RESULTADOS

4.1. Síntesis de Ligantes en Solución

Utilizando la síntesis en solución se obtuvieron dos ligantes (**1** y **2**) que poseen las estructuras que se muestran en la **Figura 1**.

El ligante **2** se reportó previamente, y se realizó nuevamente la síntesis para estudios comparativos. Se determinó el punto de fusión, y se adquirieron los espectros de infrarrojo y RMN de ^1H . Los resultados se compararon con los obtenidos con anterioridad para la confirmación de la obtención del producto y pureza, en el Anexo 1 se presentan los espectros obtenidos.

Se realizó la síntesis del ligante **1** utilizando la misma metodología utilizada para obtener el ligante **2**. De la reacción entre 1-naftilmetilamina y ácido 2,2´(etilenditio)diacético se obtuvo un producto de color blanco con un rendimiento de 95% y un punto de fusión de 165-166 °C. Los resultados de la caracterización se muestran a continuación. El análisis de masas por el método de ESI de alta resolución, en modo positivo, muestra un pico de mayor intensidad en 489.16 *m/e*, el cual corresponde al ion molecular esperado, el cual corresponde a la fórmula molecular $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$, $[\text{M}+\text{H}]^+$.

4.1.1. Espectroscopia de Infrarrojo del ligante 1

El espectro de IR del ligante **1** se muestra en la Figura 14. El espectro muestra las siguientes bandas de vibración: en 3283 cm^{-1} la banda de estiramiento N-H de amida; en 3048 cm^{-1} las bandas de estiramiento C-H de anillos aromáticos; en 2913 cm^{-1} las bandas de estiramiento C-H alifáticos; en 1639 cm^{-1} aparece la banda de estiramiento de C=O del grupo amida; en 1532 cm^{-1} aparece la banda de flexión N-H del grupo amida; en 706 cm^{-1} aparece la banda de movimiento característico del anillo de naftaleno y 500 cm^{-1} aparece la banda de estiramiento C-S.

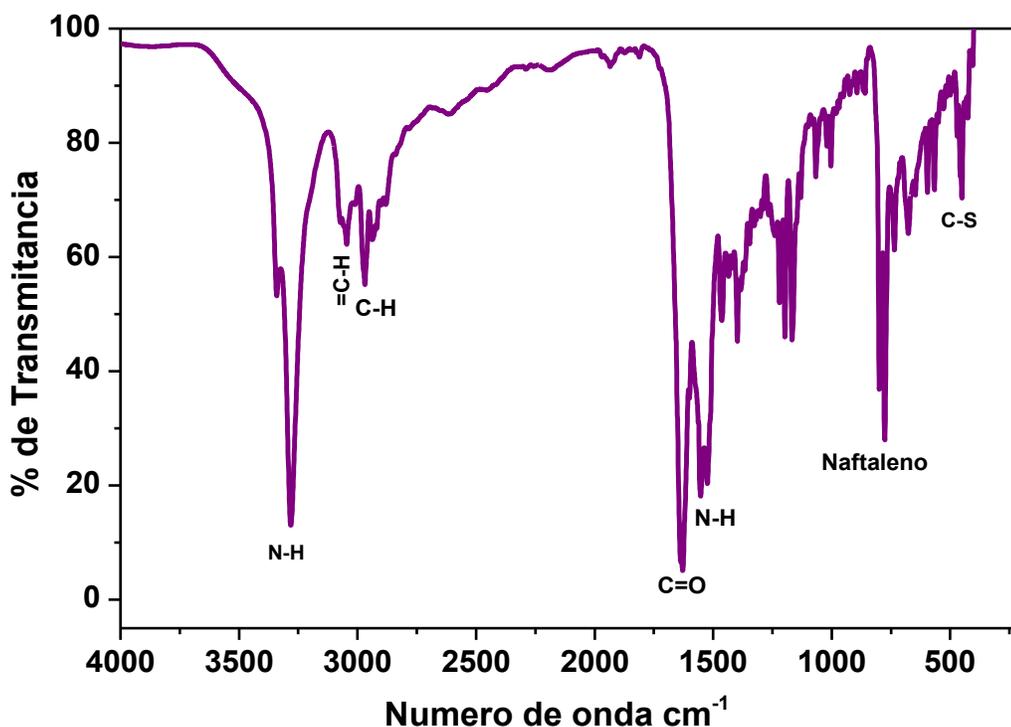


Figura 14. Espectro de IR del ligante 1 en pastilla de KBr

4.1.2. Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C del ligante 1

En la Figura 15, se muestra el espectro de RMN de ^1H , en DMSO- d_6 del ligante 1. En el espectro se observan 9 grupos de señales. En 2.7 ppm aparece un singulete correspondiente a los metilenos unidos a los grupos tioéter $\text{R-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-R}$, etiquetados con la letra **a**, la señal integra para cuatro hidrógenos; en 3.1 ppm aparece un singulete correspondiente a los metilenos que se encuentran entre el grupo carbonilo de amida y el grupo tioéter, $\text{NH-CO-CH}_2\text{-S-R}$ etiquetados con la letra **b**, esta señal integra para cuatro hidrógenos. En 4.7 ppm aparece un doblete ($J = 5.3$ Hz) correspondiente a los hidrógenos etiquetados con la letra **d**, asignado a los grupos metilenos que se encuentran entre el grupo naftaleno y el grupo amida $\text{Naf-CH}_2\text{-NH-R}$, el desdoblamiento de la señal se debe al acoplamiento con el hidrogeno del NH- amida, la señal integra para cuatro hidrógenos. En 8.5 ppm aparece una señal en forma de triplete ($J = 5.3$ Hz), correspondiente al hidrogeno unido al nitrógeno amida que se

acopla con los protones etiquetados con **d**, la señal integra para dos protones. En la región aromática del espectro aparecen cinco señales, dos dobletes aproximadamente a 8.0 y 8.5 ppm, un triplete a 7.9 ppm, dos tripletes a 7.55 ppm y un El doblete a 7.4 ppm. El doblete a 7.4 ppm ($J = 7.5$ Hz) integra para cuatro hidrógenos y se asignó la señal a los protones de las posiciones 2 y 4 del naftaleno. Los dos tripletes que aparecen en 7.55 ppm ($J = 8$ Hz) corresponde a los hidrógenos de las posiciones 6 y 7 del anillo naftaleno, las señales aparecen traslapadas, esta señal integra para cuatro hidrógenos. Las señales que aparecen a 8.0 y 8.5 ppm ($J = 8$ Hz), son dos dobletes y se asignaron a los hidrógenos de las posiciones 5 y 8 del anillo naftaleno, cada señal integra para dos hidrógenos. La señal que aparece en 7.9 ppm ($J = 7.5$ Hz), integra para dos hidrógeno, es un triplete que se asignó para el hidrógeno de la posición 3.

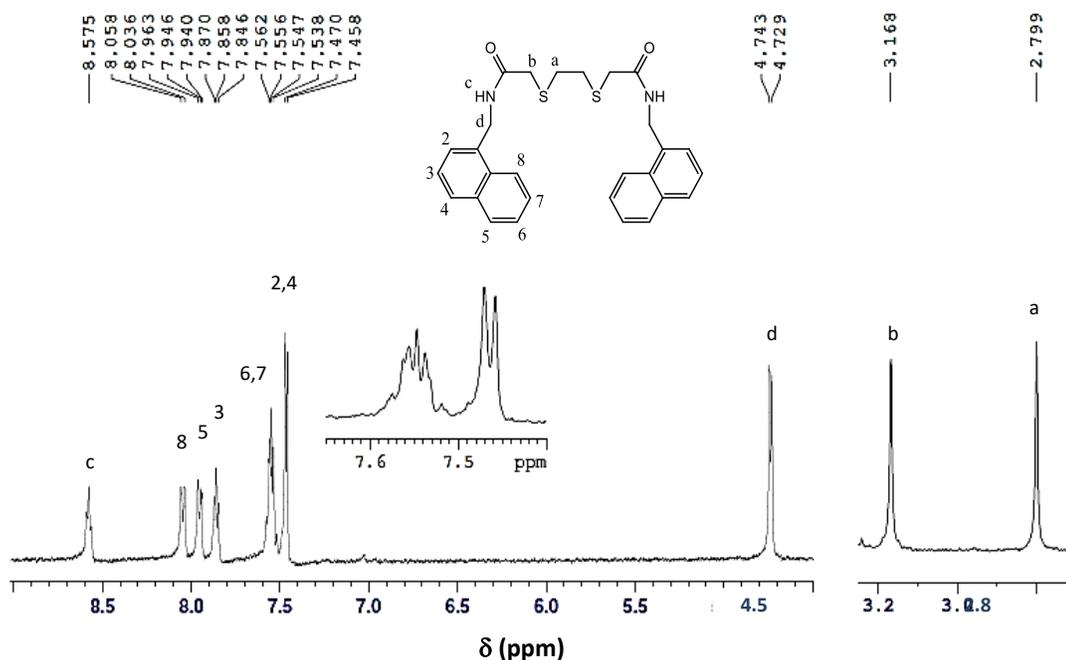


Figura 15. Espectro de RMN de ^1H del ligante **1**, en DMSO-d_6 .

En la Figura 16 se muestra el espectro de ^{13}C del ligante **1** en DMSO-d_6 . Se encontraron 14 señales de carbonos diferentes en el espectro, la asignación es la siguiente, la señal que aparece en 31.7 ppm corresponde al carbono de los metilenos etiquetado con la letra **a**, que se encuentran entre los grupos tioéter, en 34.3 y 34.6

ppm aparecen dos señales de los carbonos etiquetados con las letras **d** y **b**. en la región entre 120 y 135 ppm aparece 10 señales correspondientes a los carbonos del anillo de naftaleno y en 169.57 ppm aparece la señal correspondiente al carbonilo. Este análisis nos indica los diferentes tipos de carbonos presentes en la molécula esperada.

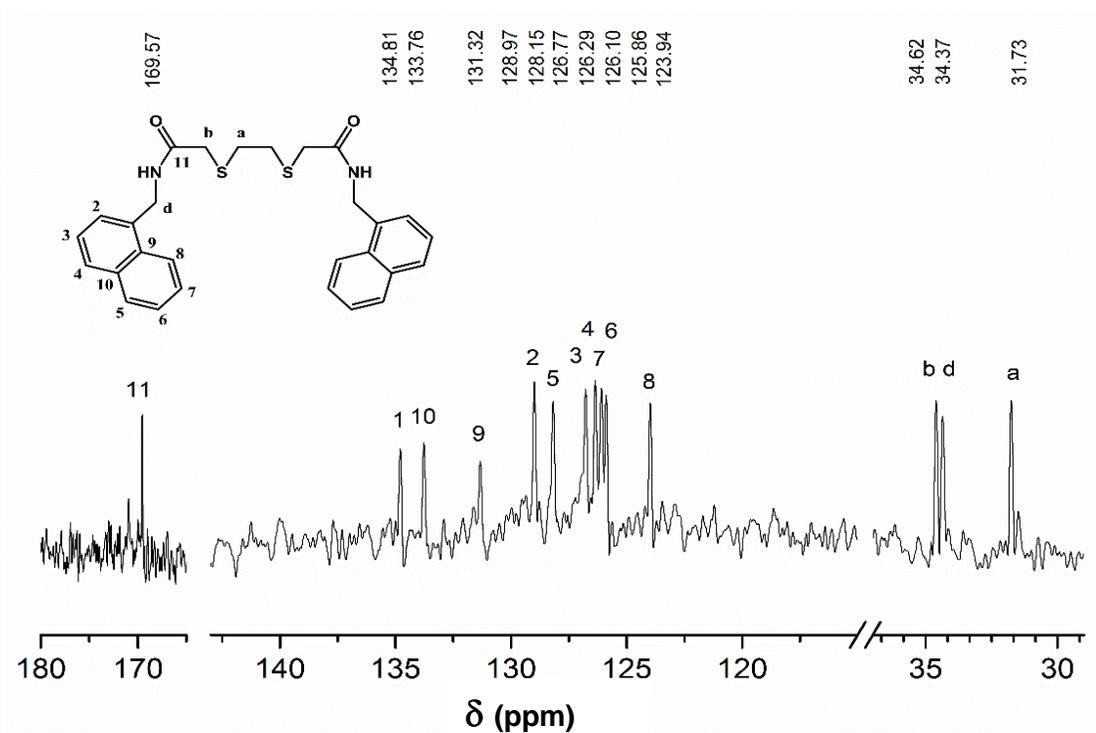


Figura 16. Espectro de RMN de ^{13}C del ligante **1** en DMSO-d6

4.1.3. Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) del ligante **1**.

En la Figura 17 se muestra el espectro de absorción del ligante **1** en etanol con una concentración de 1×10^{-4} M. Los espectros presentan una banda a 230 nm y otra banda estructurada con máximos a 270 nm, 281 nm y 290 nm. En la posición de λ 281 nm, presenta un ϵ_{max} de $14114 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La forma y posición de la banda corresponden a la absorción de los anillos de naftaleno presentes en la molécula y coinciden con lo reportado por varios autores, Grabner G. y col,³⁸ Todesco R. y col,³⁹ y Machi L. y col.⁴⁰

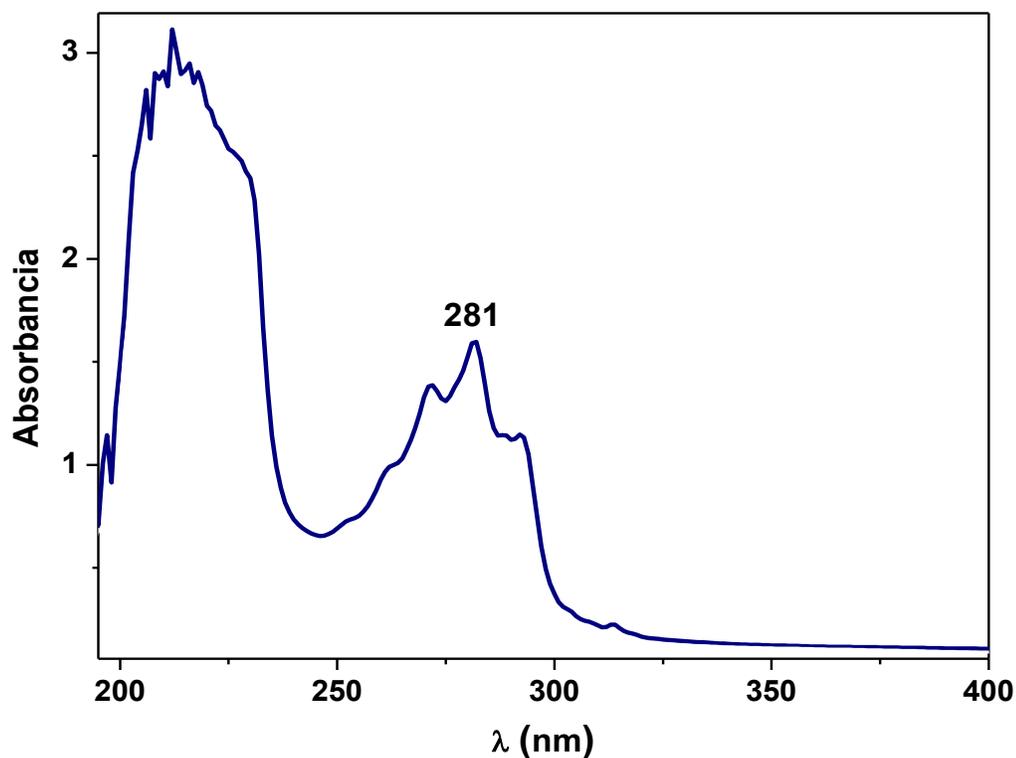


Figura 17. Espectro de absorción del ligante **1**, en etanol con $[1] = 1 \times 10^{-4}$ M.

4.1.4. Espectroscopia de Fluorescencia.

En la Figura 18 se muestran los espectros de excitación y emisión del ligante **1** en solución de concentración 1×10^{-6} M en etanol. El espectro de excitación presenta dos bandas: una centrada a 220 nm y otra a 280 nm. Al excitar con cualquiera de estas dos longitudes de onda se obtiene el espectro de emisión que se observa en la figura, el cual consiste en una banda estructurada centrada a 335 nm, que corresponde a emisión de monómero de naftaleno, y concuerda con lo reportado en la bibliografía,^{40,41} además se observa un hombro a 370 nm.

Los resultados obtenidos por las diferentes técnicas utilizadas indican la obtención de los productos esperados.

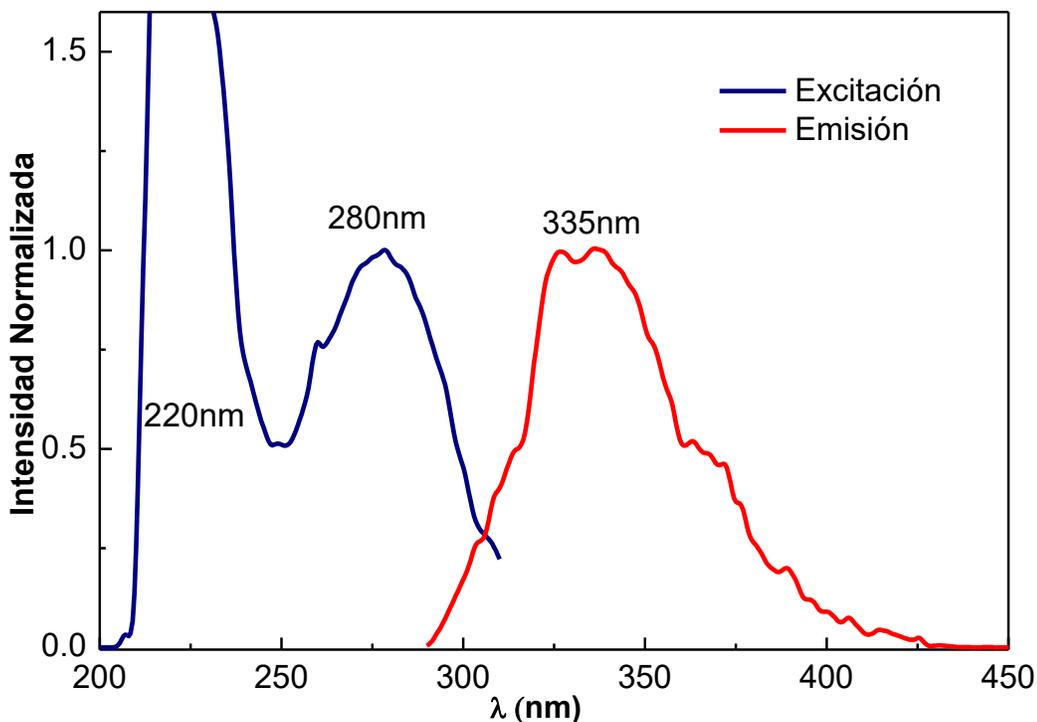


Figura 18. Espectro electrónico de fluorescencia del ligante **1** en etanol $[1]=1 \times 10^{-6}$ M.

4.2. Evaluación de la Capacidad Sensora de los Ligantes **1** y **2** hacia los Metales Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} .

Uno de los principales objetivos en este trabajo es evaluar la respuesta como sensores de los ligantes **1** y **2** por la técnica de fluorescencia. Los ligantes presenta como grupos donadores tioéter y amidas, por lo cual se eligieron para llevar a cabo estudios de comportamiento de sensor a los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} por ser cationes blandos, los cuales presentan compatibilidad con los grupos tioéter presentes en la molécula. Para realizar la evaluación con los metales se prepararon soluciones de ligante a concentraciones diferentes y de acuerdo con las intensidades obtenidas la que fue más adecuada para realizar el estudio fue la solución de concentración 1×10^{-6} M.

Para la evaluación de la respuesta sensora de los ligantes (**1** y **2**) con los metales diferentes seleccionados se llevó a cabo una estudio cualitativo de la

formación del complejo, donde se colocó 3 mL de la solución, de una concentración de 1×10^{-6} M en etanol en la celda de fluorescencia y se le adicionaron 10 μ L de la solución del metal a evaluar de concentración 0.01 M, se agitó por 3 minutos y se tomó el espectro de emisión utilizando una longitud de onda de excitación de 280 nm. Al adicionar el metal este se encuentra en exceso, 30 veces más concentrado el metal que el ligante, esto es con la finalidad de que todo el ligante forme complejo con el metal y observar si el ligante presenta cambio en sus propiedades de emisión tras la coordinación con el metal. Los espectros obtenidos de este estudio se muestran en las figuras 20 y 21. En la Figura 19 se muestran los espectros para el ligante **1**, como se puede observar en la figura los iones Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Hg^{+} no producen cambio en el espectro de emisión del ligante **1**. La presencia con plata provocó una disminución de aproximadamente el 50% en la banda de emisión y la presencia de ion Au^{3+} , se observó un apagamiento de más del 75% en la intensidad de emisión del ligante.

En la Figura 20 se muestran los espectros obtenidos de la evaluación con el ligante **2**. Se puede observar que la presencia de los iones Cd^{2+} , Ni^{2+} y Hg^{+} , no provocó cambio en el espectro de emisión del ligante **2**. La presencia del ión Zn^{2+} , provocó la formación de una banda de emisión a 400 nm. Esta nueva banda se atribuye a la formación de un excímero, lo cual indica que al coordinarse el ión Zn^{2+} los anillos de naftaleno adquieren una conformación de cara a cara. La presencia de la plata provocó una disminución en la banda de emisión del ligante **2** y un corrimiento hacia el azul del máximo de emisión de aproximadamente 15 nm. En el caso del ion Au^{3+} , se observó un apagamiento total de la emisión de fluorescencia del ligante **2**.

Por el tipo de respuesta obtenido en el análisis cualitativo, se realizaron titulaciones con los iones Ag^{+} y Au^{3+} para los dos ligantes y con Zn^{2+} para el ligante **2**, los resultados se muestran a continuación.

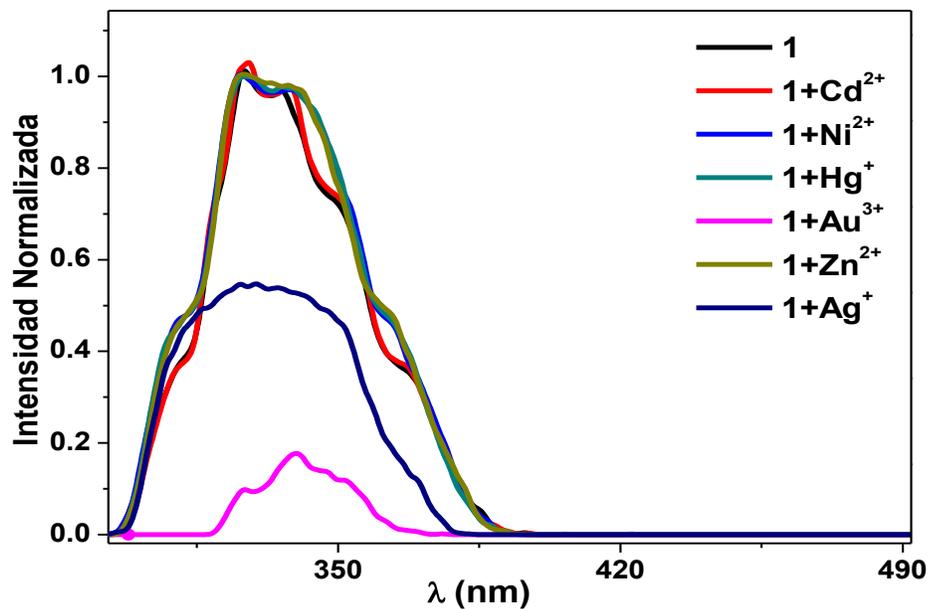


Figura 19. Espectros de emisión del ligante **1** y de sus complejos en solución con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $[\text{M}]/[\text{L}] = 30$. $[\text{1}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ en etanol.

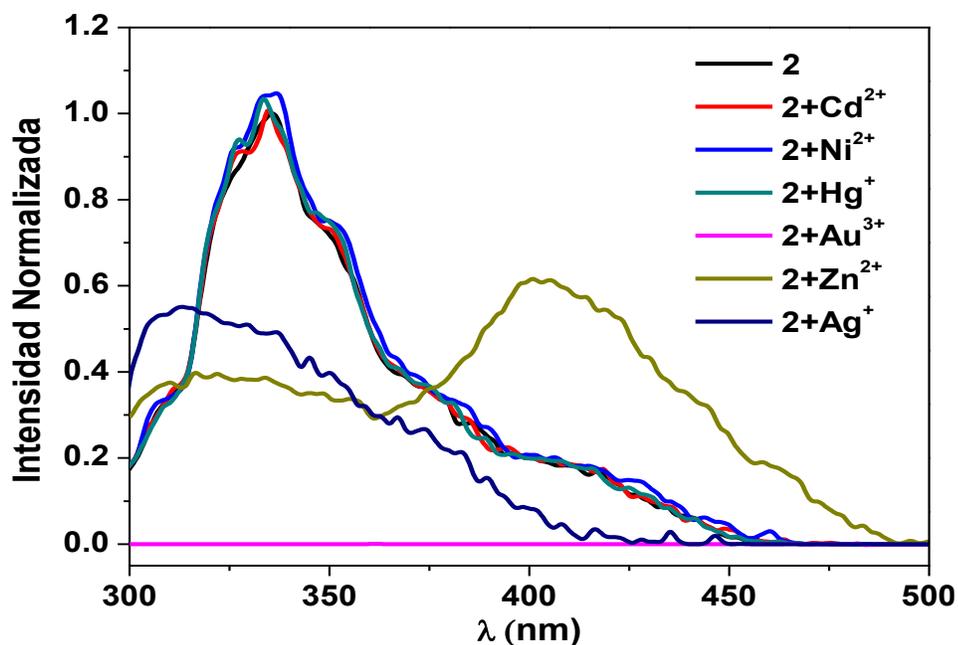


Figura 20. Espectros de emisión del ligante **2** y de sus complejos en solución con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $[\text{M}]/[\text{L}] = 30$. $[\text{2}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ en etanol.

4.2.1. Titulaciones espectrofluorimétricas con Ag⁺

En la Figura 21 se presentan los espectros de emisión del ligante **1** en relaciones diferentes [Ag]/[**1**], a una λ_{ex} de 280 nm; para las mediciones se manejó una solución de ligante en etanol de 1×10^{-6} M y se hicieron adiciones de 10 μL de una solución de plata de 1×10^{-3} M para poder observar cambios, ya que a concentraciones menores no se observó cambios en la emisión del ligante **1**. En este estudio se observó una amortiguación de la fluorescencia en la banda de emisión de monómero de naftaleno. En el inserto de la figura se muestra el perfil de intensidad a 330 nm al adicionar la solución de Ag⁺; se encontró que entre las relaciones de 0 a 15 (0 a 1×10^{-5} M) el comportamiento de la caída de la fluorescencia es en forma lineal y posterior a esta relación los cambios no fueron significativos.

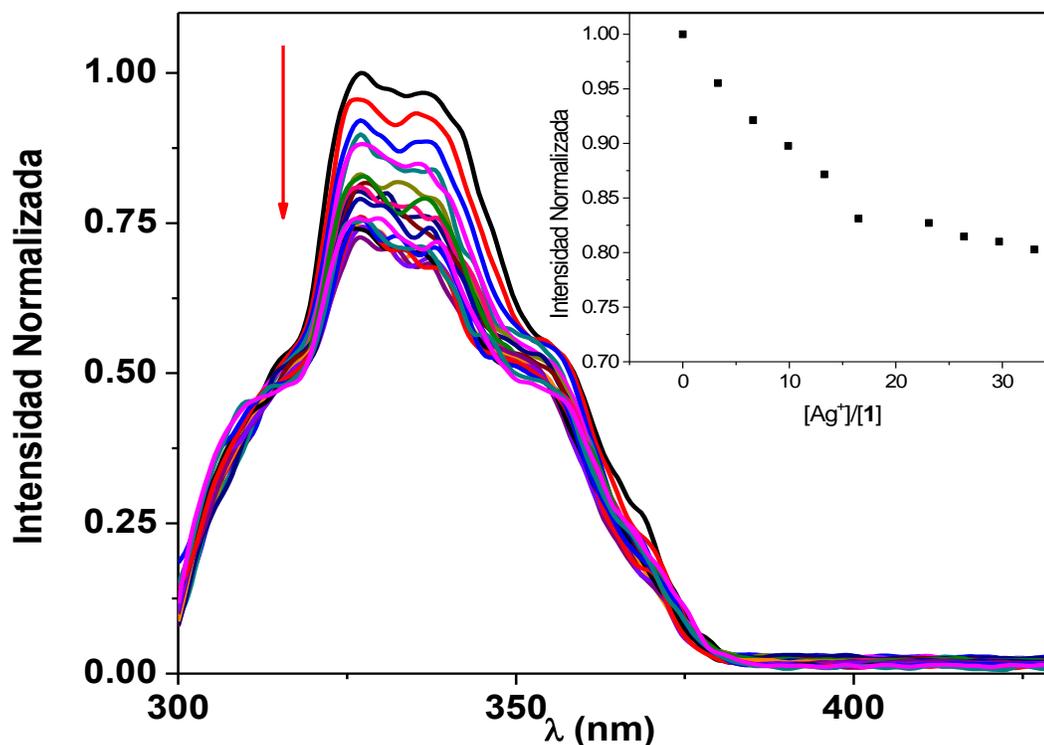


Figura 21. Espectros de emisión de **1** a concentraciones diferentes de Ag⁺, en etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm. [**1**] = 1×10^{-6} M. Inseto Efecto de la concentración del metal sobre la intensidad de emisión a 335 nm.

En la Figura 22 se presentan los espectros de emisión del ligante **2** en etanol en presencia del ion Ag^+ en concentraciones diferentes. En este estudio se observó que el metal no provoca cambio en la banda de emisión del ligante donde los equivalentes se encuentran entre 0 y 1, por lo que fue necesario trabajar con solución de metal más concentrada, se utilizó una solución de concentración 0.01 M, al igual que el ligante **1**, la presencia del ion Ag^+ provocó un amortiguamiento de la fluorescencia a 335 nm del 40%, en el rango de relación entre 0 y 125 (0 y 1.25×10^{-4} M), sin embargo el cambio no fue en forma lineal. También se observó que la banda se hizo más ancha, destacando un aumento en la emisión a 310 nm.

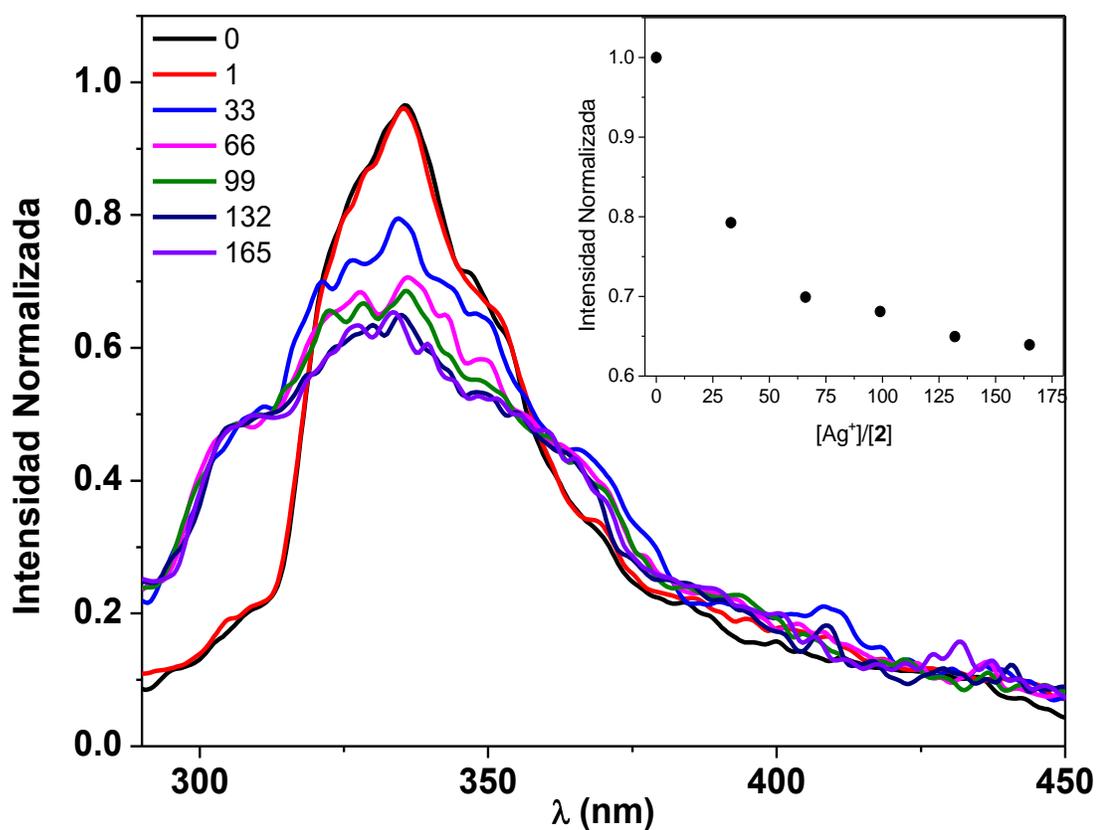


Figura 22. Espectros de emisión de **2** a concentraciones diferentes de Ag^+ , en etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm. $[\text{2}] = 1 \times 10^{-6}$ M. Inseto Efecto de la concentración del metal sobre la intensidad de emisión a 335 nm.

Se encuentran reportados dos mecanismos por el cual la plata apaga la fluorescencia de grupos aromáticos como es el naftaleno. Un mecanismo es la

formación de un excíplejo entre los naftalenos con el ion plata, pero en los espectros obtenidos en esta titulación no se observa una banda de emisión nueva a longitud de onda mayor. Un excíplejo se define como la formación de un complejo entre el anillo aromático en el estado excitado y otra molécula o ion en el estado basal. El segundo mecanismo propuesto es el que el metal provoca un cruzamiento de sistema del estado de singulete excitado al estado de triplete, provocando el apagamiento de la emisión de fluorescencia.⁴² En los dos ligantes, en los dos hay un apagamiento de la fluorescencia, sin embargo con el ligante **1** la concentración de la solución de plata es menor con respecto a la requerida para provocar cambios en la emisión del ligante **2**.

4.2.2. Titulaciones espectrofluorimétricas con Au³⁺

En las Figuras 23 y 24 se muestran la respuesta de los ligantes **1** y **2** a la presencia de los iones Au³⁺ respectivamente. El efecto del metal provocó la amortiguación de emisión de fluorescencia del monómero de naftaleno en forma gradual a medida que aumenta la concentración del metal. En los insertos en cada figura se muestra la intensidad de fluorescencia a 335 nm, a las relaciones diferentes [Au³⁺]/[L], en ambos ligantes se encontró que los cambios más importantes ocurren en la relación 0 a 1, provocando una amortiguación de la fluorescencia en un 50% y en el intervalo de 1 a 2 los cambios fueron menores alcanzando un apagamiento total del 60% para ambos ligantes en la relación 2:1 [M]/[L].

Al comparar estos resultados obtenidos en las titulaciones con el análisis cualitativo, donde se observó un apagamiento total de la fluorescencia para el ligante **2** y un 75% para el ligante **1**, esto se atribuye a que en el análisis cualitativo la concentración de los iones era 30 veces mayor con respecto a las titulaciones, posiblemente el exceso de iones metálicos provoca que todas las moléculas de los ligantes se encuentren coordinadas y cuando se hace la titulación permite que exista un equilibrio. Además en el estudio cualitativo el experimento se realizó en forma de lote, lo que permite mayor tiempo de contacto y que llegue a su equilibrio, en cambio en las titulaciones las adiciones son continuas y las mediciones se realizaron a los tres minutos de contacto.

Existen reportes de sistemas donde el ion Au^{3+} presenta el comportamiento de amortiguación de la fluorescencia. Los reportes de Zhiguang Song y col.,⁴³ Yang Yutao y col.,⁴⁴ Zahide Öztas y col.⁴⁵ Describen comportamientos similares al observado en este estudio, es decir amortiguación de la fluorescencia del sistema al incrementar la concentración del ión Au^{3+} .

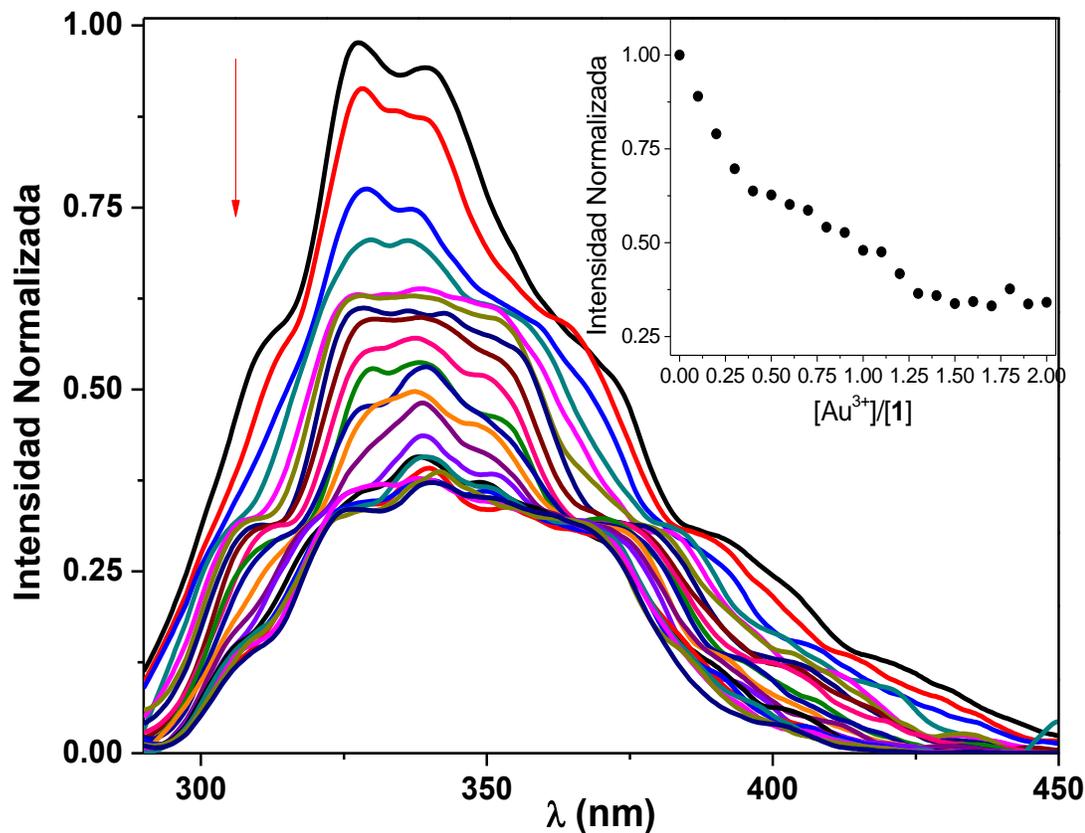


Figura 23. Espectros de emisión de **1** a concentraciones diferentes de Au^{3+} , en etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$. **[1]** = $1 \times 10^{-6} \text{ M}$. Inseto Efecto de la concentración del metal sobre la intensidad de emisión a 335 nm.

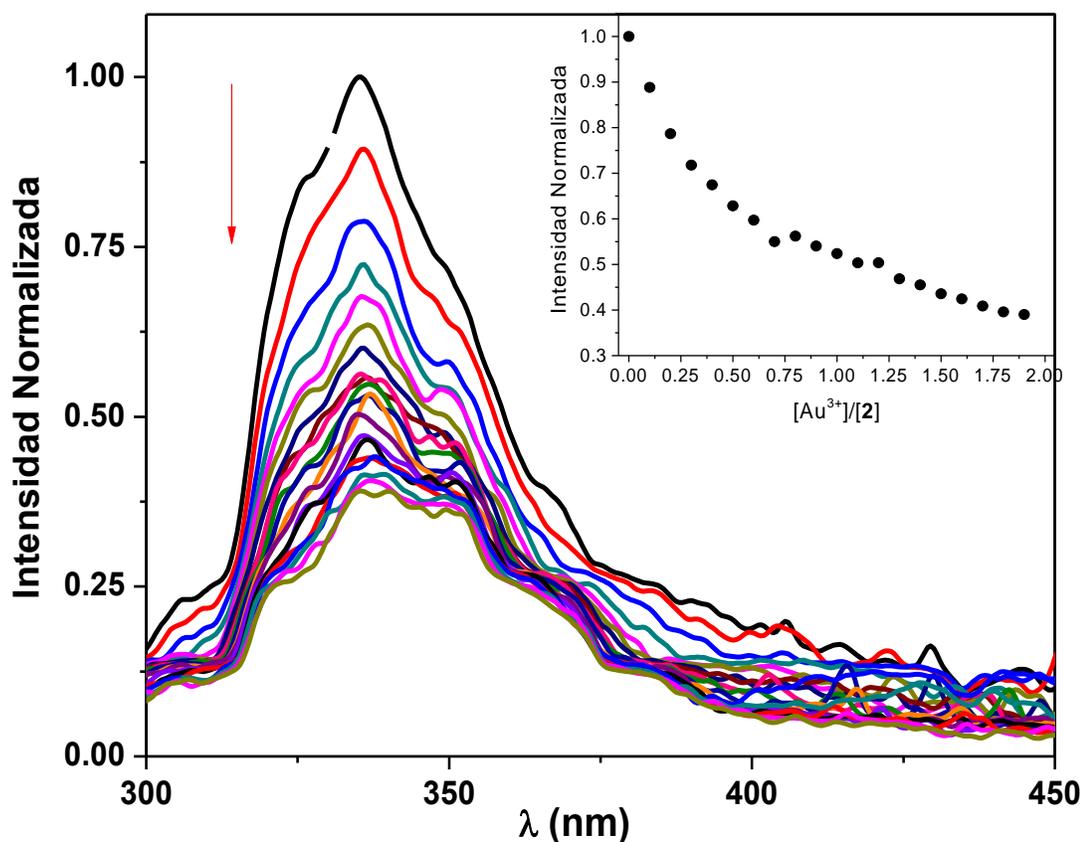


Figura 24. Espectros de emisión de **2** a concentraciones diferentes de Au^{3+} , en etanol, $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$. $[\mathbf{2}] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$. Inseto Efecto de la concentración del metal sobre la intensidad de emisión a 335 nm.

El mecanismo que atribuye el apagamiento de la fluorescencia por el ion Au^{3+} es el de transferencia de carga fotoinducida. En la Figura 25 se muestra un esquema del sistema en estudio, el ligante en forma libre es excitado a 280 nm y al regresar al estado basal lo hace emitiendo luz de una longitud de onda a 335 nm. Cuando el ligante se le adiciona el metal se forma el complejo, probablemente el metal se coordine con los grupos tioéter por la afinidad que existe del Au y el S, y posiblemente también ocurra una interacción con los grupos amida. Al excitar al complejo, el cromóforo es el responsable de la absorción de la energía, que transfieren su energía al catión, regresando los grupos naftaleno al estado basal y el catión libera la energía por mecanismos no radiativos como puede ser por medio de vibración. La eficiencia de

este proceso de amortiguación de la fluorescencia depende directamente de la distancia entre el metal y el fluoróforo.¹²

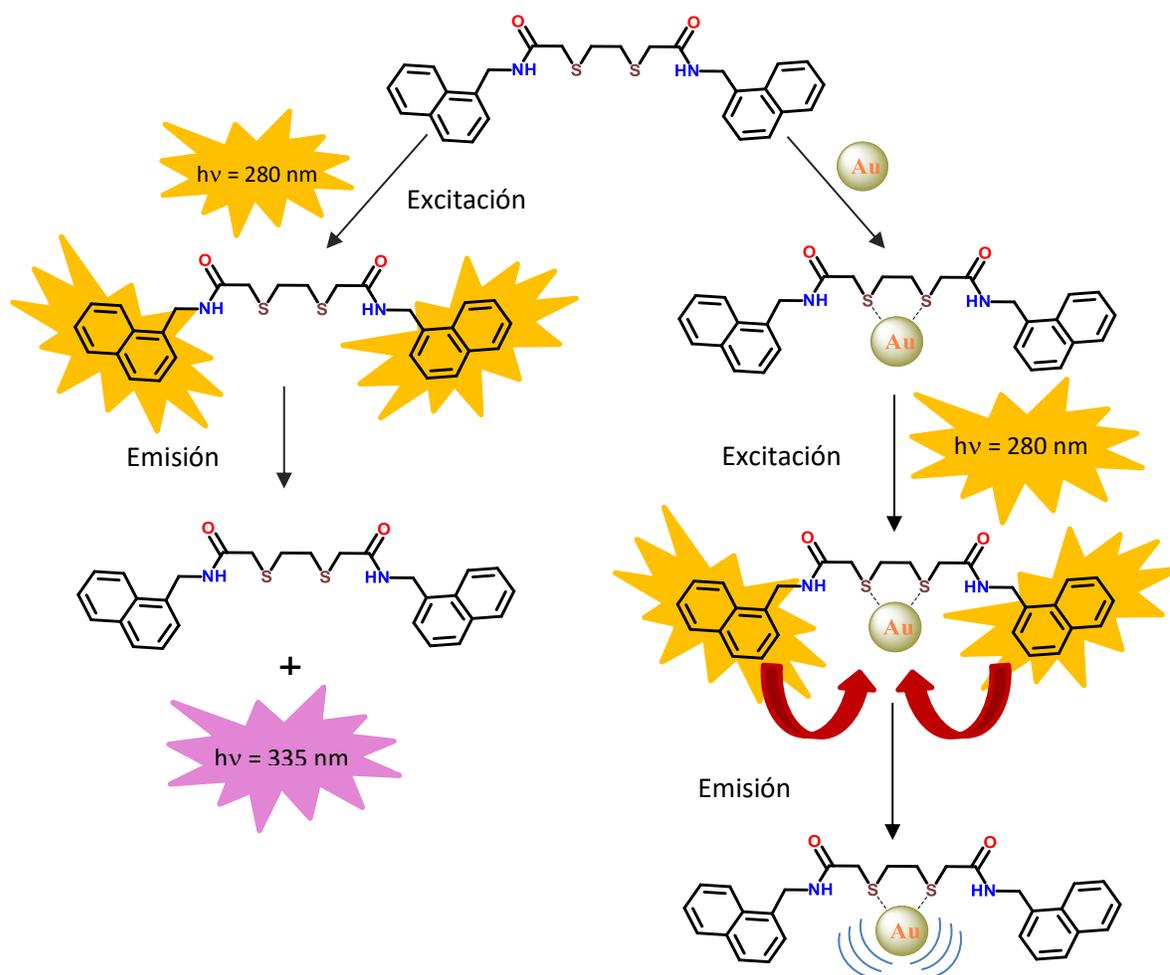


Figura 25. Esquema de desactivación del ligante 1 y 1-Au³⁺.

4.2.3. Determinación de la constante de asociación

La determinación de las constantes de asociación de los ligantes 1 y 2 con los metales Au³⁺ y Ag⁺ por espectroscopia de fluorescencia se hizo mediante la ecuación 1, utilizando un modelo no lineal 1:1.⁴⁶

$$IF_{obs} = IF_H + 0.5\Delta IF_{\infty} \left\{ \frac{[H]_T + [G]_T + \frac{1}{K} - \sqrt{\left([H]_T + [G]_T + \frac{1}{K}\right)^2 - 4[H]_T \cdot [G]_T}}{[H]_T} \right\} \quad (1)$$

Dónde:

IF_{obs} = Intensidad de fluorescencia del receptor acomplejado

IF_{obsH} = Intensidad de fluorescencia del receptor libre

ΔIF_{obs} = Cambio máximo inducido por complejación (CIS)

$[H]_T$ = Concentración total del receptor

$[G]_T$ = Concentración total del huésped

K = Constante de asociación

En la tabla 2 se reportan los valores de las constantes encontradas por la técnica de fluorescencia de los ligantes **1** y **2** con los iones Ag^+ y Au^{3+} . Se encontró que los valores de las constantes con el ion Au^{3+} son 26 veces mayores, con el ligante **1** y más de 50 veces con el ligante **2** con respecto a las constantes con Ag^+ .

Tabla 2. Constantes de formación de los ligantes **1** y **2** con los metales Au^{3+} y Ag^+ .

Ligante	K (M ⁻¹)	
	Ag ⁺	Au ³⁺
1	17.31 ± 0.18	452.48 ± 1.10
2	11.49 ± 0.18	602.41 ± 0.73

4.2.4. Cálculo del límite de detección de los ligantes **1** y **2**, con Au^{3+} y Ag^+ .

En la Tabla 3 se resumen las características analíticas de los ligantes **1** y **2** para la cuantificación de Ag^+ y Au^{3+} . Los cálculos se realizaron por la metodología reportada en Ávila E. 2012.^{47,48} El límite de detección se define, como la cantidad mínima del analito a evaluar que se puede detectar por una técnica en particular. Este límite

depende de la relación entre la magnitud de la señal analítica del ligante y el valor de las fluctuaciones estadísticas de la señal del blanco. Para esta determinación es necesario medir por lo menos diez veces la lectura del blanco, y determinar la desviación estándar de dichas mediciones. El límite de detección se determina en relación de la señal del blanco (y_B), más tres veces la desviación estándar del blanco (S_B) y el ajuste lineal de los datos de la curva de calibración.⁴⁷

Tabla 3. Características Analíticas de los ligantes **1** y **2** para los iones Au^{3+} y Ag^+ .

Ligante	Metal	Límite de detección (M)	Intervalo Lineal (M)	Coefficiente de Correlación	Ecuación de Regresión lineal
1	Ag^+	3.46×10^{-5}	0 a 1.5×10^{-4}	0.9723	$Y = -8.4494 \times 10^5 X + 441.18543$
1	Au^{3+}	2.94×10^{-8}	0 a 5×10^{-7}	0.96379	$Y = -5.5097 \times 10^8 X + 381.2052$
2	Ag^+	3.64×10^{-5}	0 a 1.2×10^{-4}	0.9848	$Y = -9.8956 \times 10^4 X + 726.4712$
2	Au^{3+}	4.88×10^{-8}	0 a 5×10^{-7}	0.9809	$Y = -5.8731 \times 10^8 X + 434.5367$

En la tabla 4 se presentan los límites de detección y el rango de linealidad para respuesta sensora para Au^{3+} de los ligantes **1** y **2** y de algunos reportados en la bibliografía. Comparando los resultados obtenidos en este trabajo con lo reportado en la bibliografía se encontró que presentan valores comparables con los reportados por Kanokorn Wechakorn y colaboradores en el año del 2016.⁴⁹ Los autores reportan a una molécula conjugada llamada rhodol-propargilo que presenta selectividad para el Au^{3+} y respuesta de encendido de fluorescencia, además reportan que presenta un comportamiento de dosímetro. El límite de detección se encuentra en el mismo orden que los obtenidos en este trabajo (10^{-8} M), sin embargo, los ligantes **1** y **2** presentan valores más bajos, pero el intervalo de linealidad es mayor en el preportado por el Kanokorn Wechakorn y colaboradores. Comparando los resultados con los reportados en la bibliografía que presentan respuesta de apagado de fluorescencia, se encontró

que los ligantes reportados en este trabajo están por lo menos dos órdenes de magnitud más pequeño en el límite de detección y la cuantificación.

Tabla 4. Comparación de la respuesta sensora para detección de Au³⁺, de los ligantes 1 y 2 y algunos reportados en la literatura.

Autores	Tipo de Respuesta fluorescente	Límite de detección (M)	Intervalo de linealidad (M)
Este trabajo Ligante 1	Apagado	2.94X10 ⁻⁸	0 - 5X10 ⁻⁷
Este trabajo Ligante 2	Apagado	4.88X10 ⁻⁸	0 - 5X10 ⁻⁷
Ji Eun Park y colaboradores, 2012. ⁵⁰	Encendido	8.4X10 ⁻⁶	0 - 4X10 ⁻⁶
Kanokorn Wechakorn y colaboradores. 2016. ⁴⁹	Encendido	9.5X10 ⁻⁸	2X10 ⁻⁷ - 9.6X10 ⁻⁷
Aniruddha Kundu y colaboradores. 2012. ⁵¹	Apagado	N. R.	2X10 ⁻⁵ - 3X10 ⁻⁴
Noi Niamsa y colaboradores. 2013. ⁵²	Encendido	0.85 X10 ⁻⁶	0.7X10 ⁻⁶ - 1.7X10 ⁻⁶
Shahabuddin Memon y colaboradores. 2015. ⁵³	Apagado	1.5X10 ⁻⁵	1.3 x10 ⁻⁵ - 1.3X10 ⁻⁴
Shahabuddin Memon y colaboradores. 2016. ⁵⁴	Apagado	1X10 ⁻⁶	1X10 ⁻⁶ - 1X10 ⁻⁵
Ming Dong y colaboradores. 2010. ⁵⁵	Radiométrica	N. R.	1X10 ⁻⁴ - 1.5 X10 ⁻⁵

N. R. No reportado

4.2.5. Titulación espectrofluorimétrica con Zn²⁺

En la Figura 26 se muestran los espectros de emisión del ligante **2** en presencia concentraciones crecientes del ion Zn²⁺ hasta alcanzar una concentración 700 veces mayor que la del ligante. Como se puede observar, al ir adicionando las alícuotas del metal, aparece una nueva banda de emisión, donde el máximo se centra en 404 nm, la posición de la banda corresponde a banda de emisión de excímero, con arreglo de tipo

cara a cara, la forma y posición de la nueva banda coincide con lo reportado por Machi y colaboradores.⁴⁰ Al utilizar concentraciones tan altas del metal con respecto al ligante, nos sugiere que no existe una afinidad muy alta de la interacción del ligante 2 con el Zn^{2+} . Sin embargo, como la respuesta es destacada por el cambio observado en el espectro, se sugiere dos posibilidades de la formación de este complejo.

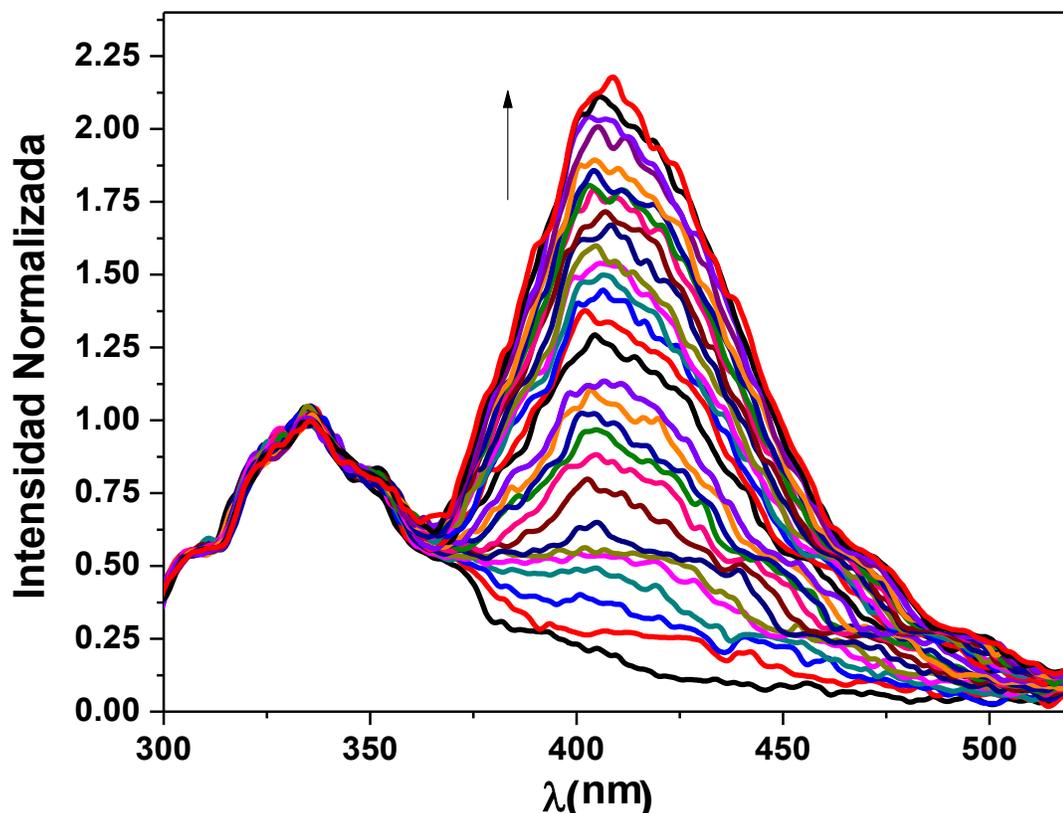


Figura 26. Espectros de emisión de **2** a diferentes concentraciones de Zn^{2+} , en etanol, $\lambda_{ex}= 280$ nm. $[2]= 1 \times 10^{-6}M$.

En la Figura 27A, se muestra un gráfico de la razón de intensidad de monómero (IM) entre la intensidad de excímero (IE) con respecto a la concentración del metal, donde se observa que alcanza un equilibrio en la relación $[Zn]/[2]=250$. En la Figura 27B se muestra una coordinación posible del ion $Zn(II)$ con el ligante **2**. El modelado se realizó empleando el método semi-empírico PM6 (Stewart, 2007), Utilizando el programa MOPAC2012 (Stewart, 2012). Se encuentra reportado que el zinc no presenta un comportamiento de “duro” o de “blando” según la escala de Pearson⁵⁶ y no

existe una preferencia fuerte para coordinarse con átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre.⁵⁷ Una de las posibilidades es que se coordine con los átomos de azufre y los oxígenos del grupo carbonilo y la otra posibilidad es que coordine con los átomos de azufre y los nitrógenos del grupo amida. De estas dos posibilidades, la coordinación que permite la formación de excímero intramolecular es el que se muestra en la Figura 27B, donde ion Zn(II) se encuentra coordinado con los átomos de azufre y con los nitrógenos del grupo amida.

Algo destacado en este estudio es que la emisión de la banda de monómero siempre se mantuvo constante y la banda de excímero de naftaleno creció a medida que aumentaba la concentración de zinc en la solución, sin llegar a un punto de saturación del sistema entre 0 y 700 $[Zn^{2+}]/[2]$; al graficar la concentración del metal contra la intensidad de excímero de naftaleno se observa un comportamiento casi lineal, tal como se muestra en la Figura 27C, un comportamiento casi lineal. Una explicación posible a este comportamiento podría ser que se formara un arreglo como el que se muestra en la Figura 27D, donde se forma como un polímero en solución donde el metal tuviera el comportamiento de entrecruzante, es decir, que el metal se coordine con un átomo de azufre y con el oxígeno del grupo carbonilo de dos moléculas diferentes, permitiendo formar un sistema supramolecular de coordinación formando una red metal orgánica (MOFs), permitiendo el apilamiento de los anillos de naftaleno y se puede explicar la formación de excímero. Este tipo de comportamiento lo han reportado en complejos de adenina-pireno con Ag, formando un polímero en una dirección.⁵⁸ Komal Prasad y col. reportan arreglos supramoleculares fluorescentes modulado por el arreglo de grupos aromáticos apilados que se forman al coordinar al ion Zn^{2+} , obteniendo arreglo que se extienden en 2D.⁵⁹ Para asegurar cuál de las dos posibilidades expuestas en este trabajo es recomendable obtener un monocristal del complejo.

Esta respuesta no fue posible observada en el ligante **1**, cuando se encontraba complejado con el ion Zn^{2+} .

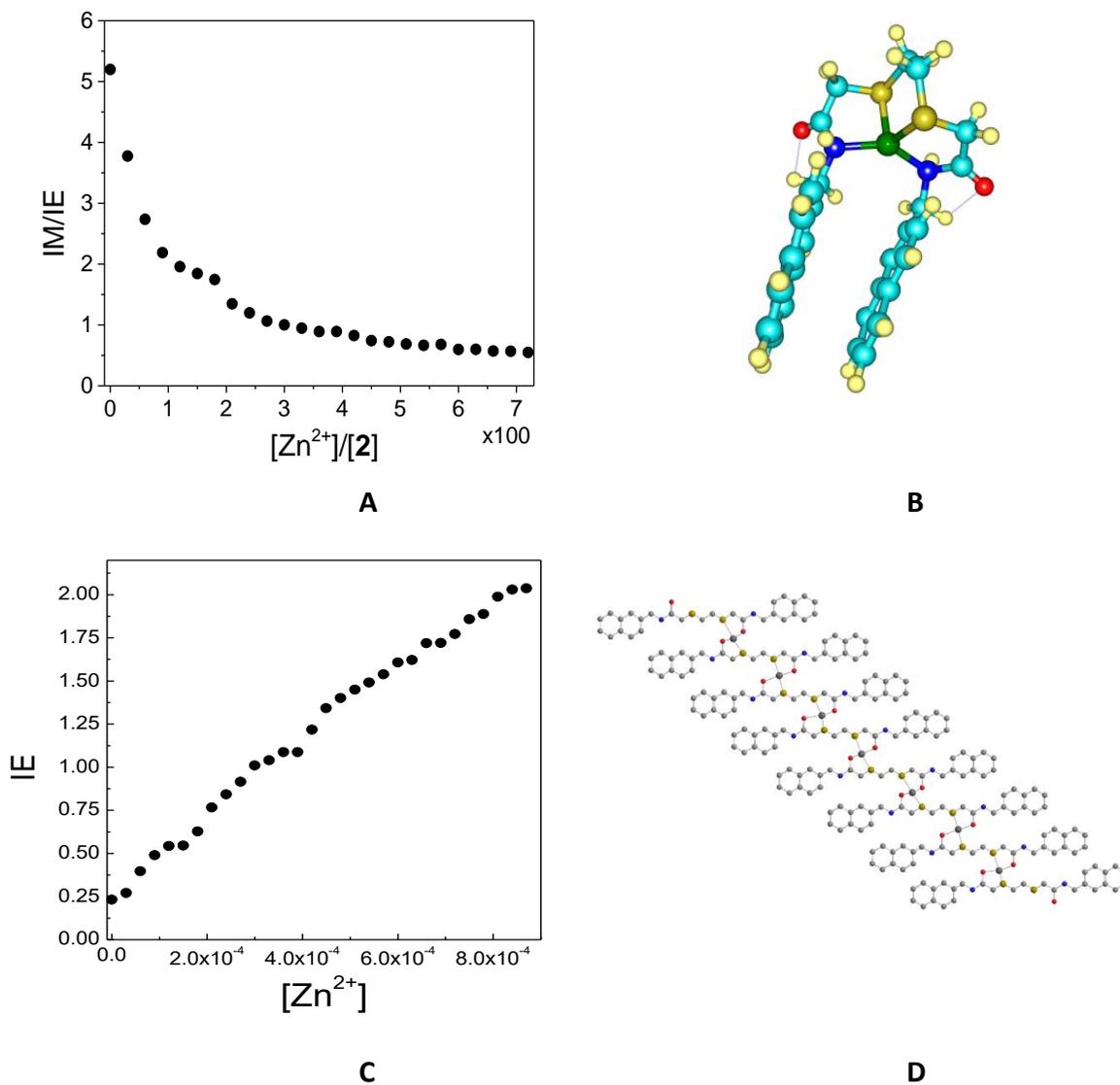


Figura 27. A) Efecto de la concentración del ión Zn^{2+} vs la razón de la Intensidad de Monómero a 335 nm sobre la Intensidad de excímero a 404 nm. B). Posible coordinación del ión Zn^{2+} con el ligante **2** para la formación de excímero intramolecular. C) Efecto de la concentración del ión Zn^{2+} en la intensidad de excímero. D) Propuesta de la posible coordinación del ion Zn^{2+} con el ligante **2** para formar un sistema supramolecular de coordinación formando una red metal orgánica (MOFs).

4.2.6. Pruebas de selectividad de los ligantes **1** y **2** para Au^{3+}

En la Figura 28 y 29 se muestran los resultados de la evaluación de la selectividad hacia el Au^{3+} de los ligantes **1** y **2**, por un estudio de competencia entre los metales diferentes evaluados. En ambas gráficas, las barras en color azul indican la

emisión de fluorescencia del ligante libre en forma normalizada. La barra morada representa la intensidad de fluorescencia del complejo L:Au³⁺, donde el ion Au³⁺ amortiguó la emisión del ligante en un 80% en el ligante 1 y el 90% en el ligante 2. La barra roja representa la emisión correspondiente al ligante mas el metal evaluado (Ag⁺, Cd²⁺, Hg⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺); el único cambio observado fue el amortiguamiento de la fluorescencia en más del 60% en el ligante 1 cuando se le adiciona Ag⁺. La barra amarilla representa el ligante en presencia de solución de metal en estudio más un equivalente de Au³⁺; se puede observar que la intensidad de la fluorescencia disminuye más del 60% en los estudios de competencia con Cd, Hg, Ni y Zn. Con el ligante 1, la amortiguación de la fluorescencia fue mayor del 90% con Ag⁺, posiblemente los dos iones estén involucrados en la amortiguación de la fluorescencia. En el estudio de competencia el ligante 2 presentó un comportamiento similar a la de los otros iones estudiados. En la Figura 29, se muestra una barra en color verde, que representa la banda de emisión de excímero que se observa cuando está presente el ion Zn²⁺, y enseguida se muestra como se disminuye esta banda al estar presente el ion Au³⁺. Este estudio nos indica que el ligante 2 presenta respuesta selectiva para el ion Au³⁺, si se encuentran presentes los metales diferentes evaluados. El ligante 1 presenta respuesta para los iones Au³⁺ y Ag⁺.

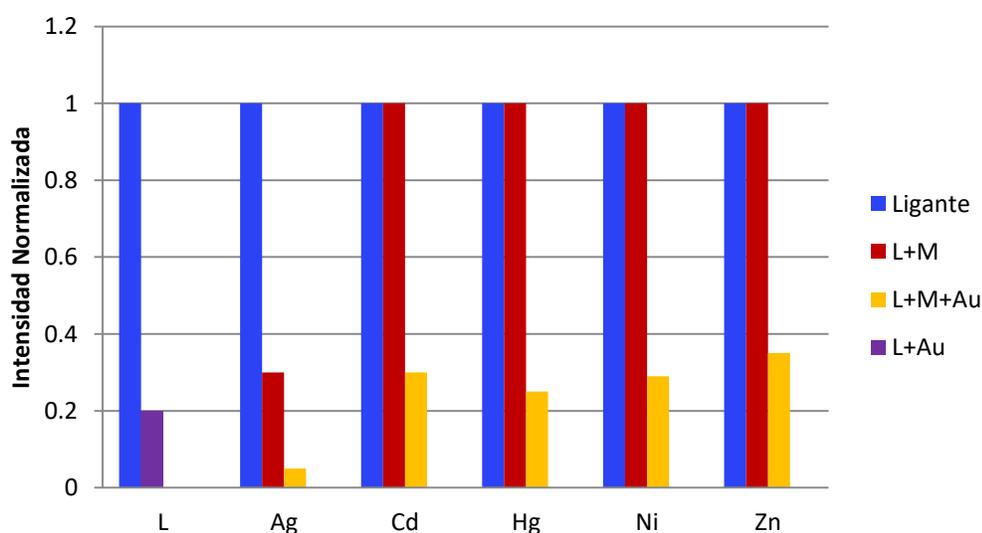


Figura 28. Ensayo de competencia del ligante 1 por el Au³⁺ contra los iones Ag⁺, Cd²⁺, Hg⁺, Ni²⁺ y Zn²⁺, en etanol con $\lambda_{ex} = 280$ nm.

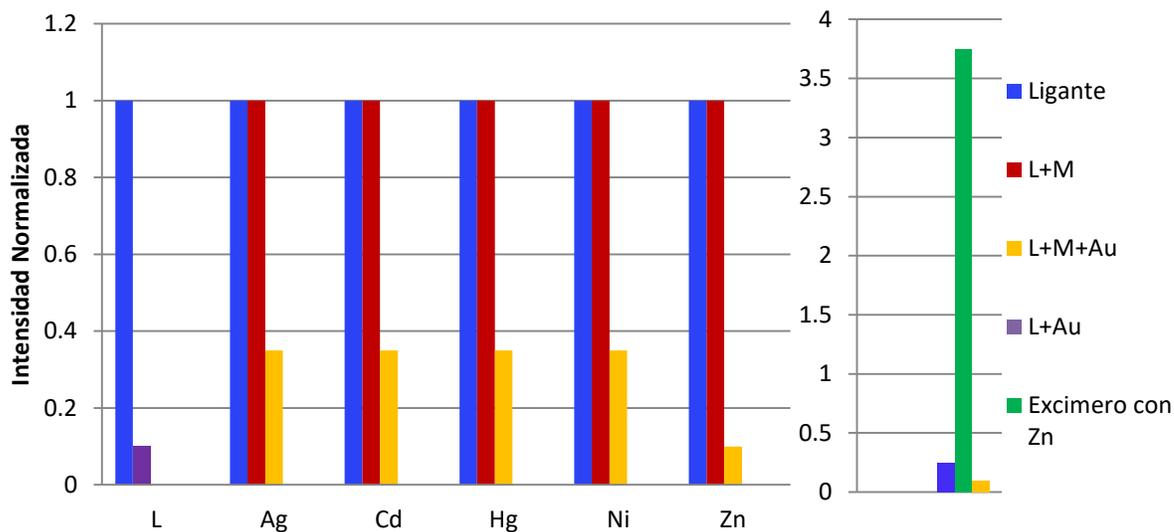


Figura 29. Ensayo de competencia del ligante **2** por el Au^{3+} contra los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} , en etanol con $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$.

4.3. Síntesis de los materiales por SOFS

Uno de los objetivos de la presente tesis fue sintetizar cuatro materiales (Figura 2), que presenten la misma unidad de coordinación que los ligandos **1** y **2**, y en uno de los extremos presenten la unidad indicadora de naftaleno y en el otro extremo se encuentren unida al soporte sólido. Como materiales de soporte se utilizaron dos tipos de resinas Merrifield (M) y Wang (W). Ambas resinas presentan como polímero al poliestireno y presentan como unidad entrecruzante al divinilbenceno (DVB), la diferencia entre estos dos materiales de soporte es el enlazante, que en la resina del Wang es más largo y presenta un grupo éter entre la unión entre los dos anillos. A continuación se presentan los resultados de la caracterización de los materiales. En la sección de materiales y métodos se describieron los pasos para obtener los materiales **M1**, **M2**, **W1** y **W2**.

La primera etapa de síntesis fue modificar al grupo enlazante, tanto la resina M como W se utilizaron con el grupo enlazante -Cl, la primera reacción, es una reacción

de sustitución del -Cl por un grupo amino (NH), se utilizó DMF como solvente ya que este hace que la reacción ocurra más rápido, y Na_2CO_3 para tener un ambiente neutro que evita la reversibilidad de la reacción. A continuación se inmovilizó al grupo enlazante con el ácido 2,2-etilenditio diacético, para esta se agregó DIC el cual actúa como un reactivo acoplante formando un éster activo el cual facilita la formación del grupo amida y el HOBT aditivo actuando como un activante del grupo de unión, y DCM como solvente. Por último se llevó a cabo la tercera reacción inmovilizando la unidad indicadora con las mismas condiciones y mecanismo de reacción del segundo paso.

4.3.1. Caracterización por Infrarrojo de los Materiales M1, M2, M3 y M4.

En la Figura 30 y 31 se muestran los espectros de IR de las Resinas M y W y de las diferentes etapas de síntesis para la obtención de los materiales. En las Figuras 30a y 31a, se muestran los espectros de las resinas de partida M y W respectivamente, ambos materiales presentan las bandas de vibración características de poliestireno en las siguientes posiciones: en 3050 cm^{-1} las bandas de estiramiento C-H de anillos aromáticos; en 2900 cm^{-1} las bandas de estiramiento C-H de alifáticos; a 1600 cm^{-1} las bandas estiramiento C=C y a 900 cm^{-1} las bandas de flexión C-H correspondiente al poliestireno. En el espectro 31, además de las bandas antes mencionadas también se encuentra una banda de estiramiento C-O a 1220 cm^{-1} características del espaciador presente en la resina W.

En los incisos b de las figuras 30 y 31 se muestran los espectros de las resinas M y W modificadas con el espaciador propilendiamina, en ambos materiales se observa una banda nueva de vibración alrededor de los 3300, correspondiente a la vibración de estiramiento del tipo N-H y en la posición de 1650 cm^{-1} se presenta una banda correspondiente al movimiento de flexión N-H del grupo amino. Esta modificación también fue evaluada con la prueba de Kaiser, dando positiva para las dos resinas.

La segunda reacción fue la de unión del Ácido 2,2-(etilenditio)diacético a la resina, los espectros obtenidos de este paso de la reacción se muestran en el inciso c de las Figuras 30 y 31, en los espectros se encontró una banda ancha alrededor en el rango de los 3400 a los 2800 cm^{-1} , banda asignada a vibración del grupo O-H del grupo COOH, además se presenta una banda en 1710 cm^{-1} , correspondiente a vibración del

tipo de estiramiento de C=O del grupo ácido carboxílico; además se observan las la presencia de bandas de vibración de grupo amida en 3328 cm^{-1} correspondiente al estiramiento N-H, en 1651 cm^{-1} correspondiente a estiramiento C=O y en 1573 cm^{-1} correspondiente a la flexión N-H del grupo amida. La presencia del grupo amida nos confirma que se llevó a cabo la reacción esperada entre el grupo amino del grupo intermediario y el grupo ácido carboxílico del ácido 2,2-(etilenditio)diacético. La última reacción para la obtención de los materiales fue la de unir el fluoróforo 1-Naftilmetilamina y 2-Naftilmetilamina, los espectros de estos productos se muestran en los incisos d y e respectivamente, en los cuales se observa la desaparición de las bandas del grupo ácido carboxílico, la banda ancha de la vibración del grupo O-H además de la banda correspondiente al del grupo C=O en 1710 cm^{-1} , también se observa que las bandas correspondiente a grupo amida se presentan en forma más definida. Además se observan las vibraciones alrededor de 816 cm^{-1} , correspondiente a la vibración de los anillos de naftaleno.

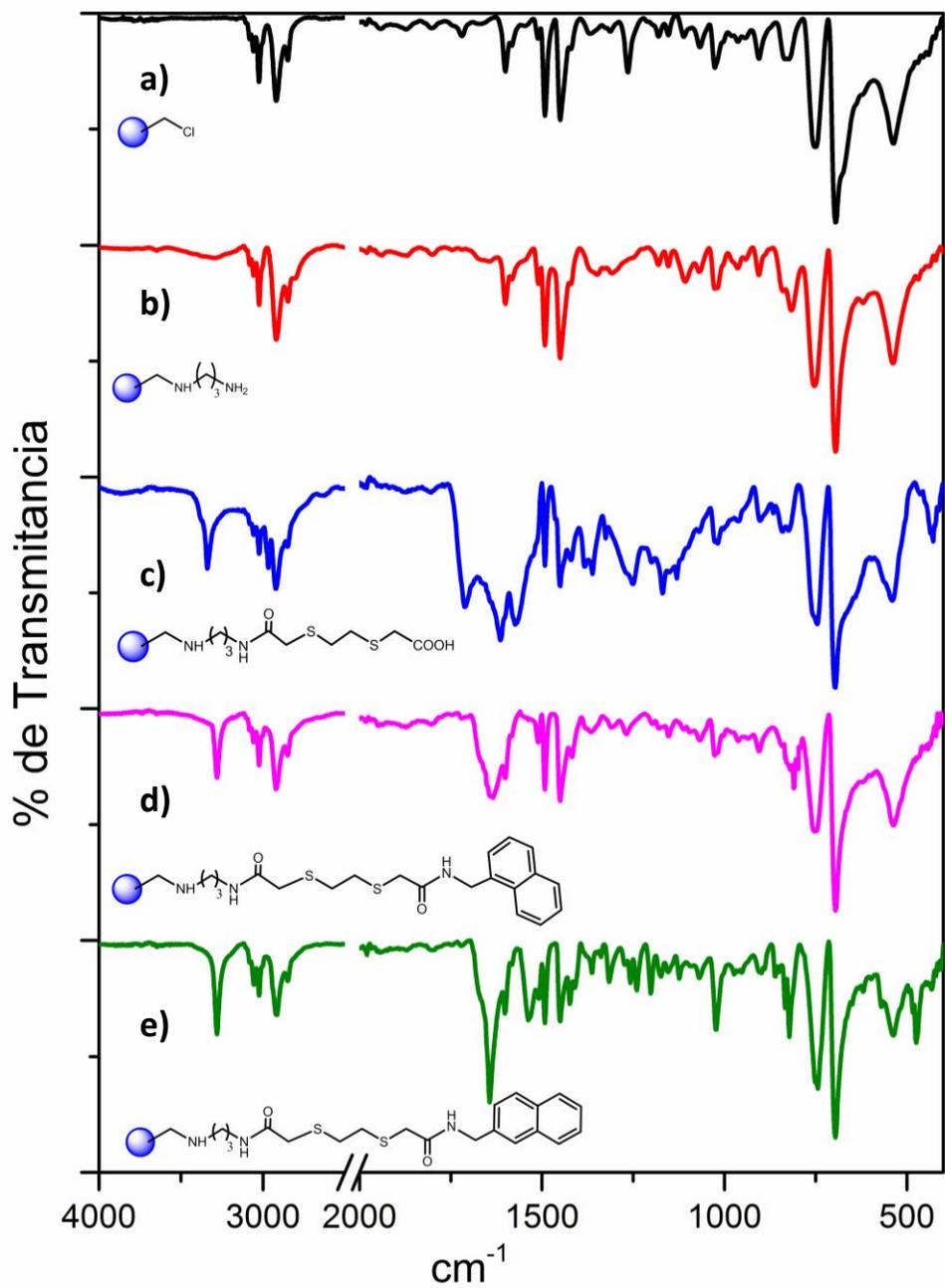


Figura 30. Espectro de IR de cada paso de la síntesis para obtener **M1** y **M2**, en pastilla de KBr. En cada espectro se indica cada etapa de síntesis.

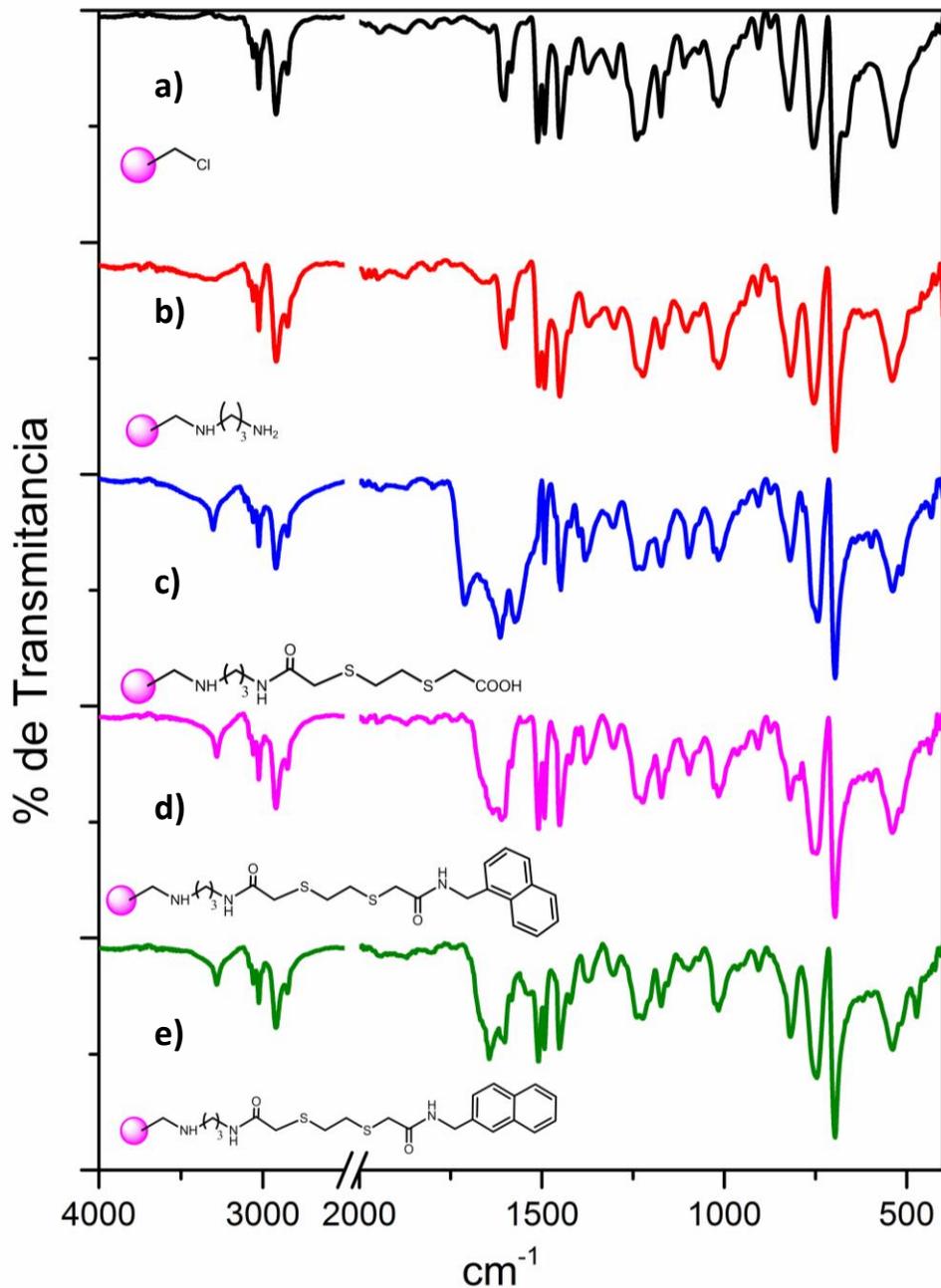


Figura 31. Espectro de IR de cada paso de la síntesis para obtener **W1** y **W2**, en pastilla de KBr. En cada espectro se indica cada etapa de síntesis.

4.3.2. Caracterización por fluorescencia de los materiales.

En la Figura 32 se muestran los espectros de excitación y emisión de las resinas **M1** y **M2** en forma seca. Los espectros se normalizaron con base al máximo

que presenta la resina Merrifield. El espectro de excitación de la resina Merrifield presenta un máximo a 390 nm; y con máximo de emisión a 450 nm, mientras que los productos **M1** y **M2** presentan una banda de excitación a 480 nm, y el espectro con máximo de emisión a 535 nm, presentando **M1** intensidad de fluorescencia menor que **M2**, y las dos con menor intensidad de fluorescencia que la resina original.

En la Figura 33 se muestran los espectros de emisión y excitación de la resina Wang y de los productos **W1** y **W2**, en forma seca. El espectro de excitación de la resina Wang tiene un máximo a 340 nm, una banda de emisión con un máximo a 390 nm. El espectro de excitación de la resina **W1** presenta tres máximos a 407 nm, 438 y a 490 nm, al excitar estas longitudes de onda se obtiene un máximo de emisión 490 nm y un hombro a 530 nm, mientras que **W2** presenta un máximo en su banda de excitación de 480 nm y un máximo en su banda de emisión a 535 nm. Los cambios en la posiciones de las bandas de excitación y de emisión de la resina indican que el material fue modificado, además que se soportó un material que es fluorescente. Así también, se observaron cambios en la intensidad de la fluorescencia, presentando intensidad menor después de la modificación. Las bandas de emisión del naftaleno aparecen a longitud de onda mayor, con respecto a los productos en solución (335 nm), se puede atribuir a que el microambiente del polímero es un ambiente más hidrofóbico que el etanol debido al contenido alto de ramificaciones, lo que nos indica que el naftaleno es sensible a la polaridad del microambiente. El desplazamiento de la banda, también se le puede atribuir a que la viscosidad que le proporciona el polímero afecta a la relajación del naftaleno en la molécula soportada. Esto significa que los tiempos de vida de los grupos naftaleno y la micro viscosidad del polímero no permiten que la relajación sea suficientemente rápida al estado de mínima energía comparada con el ligante en solución.⁶⁰

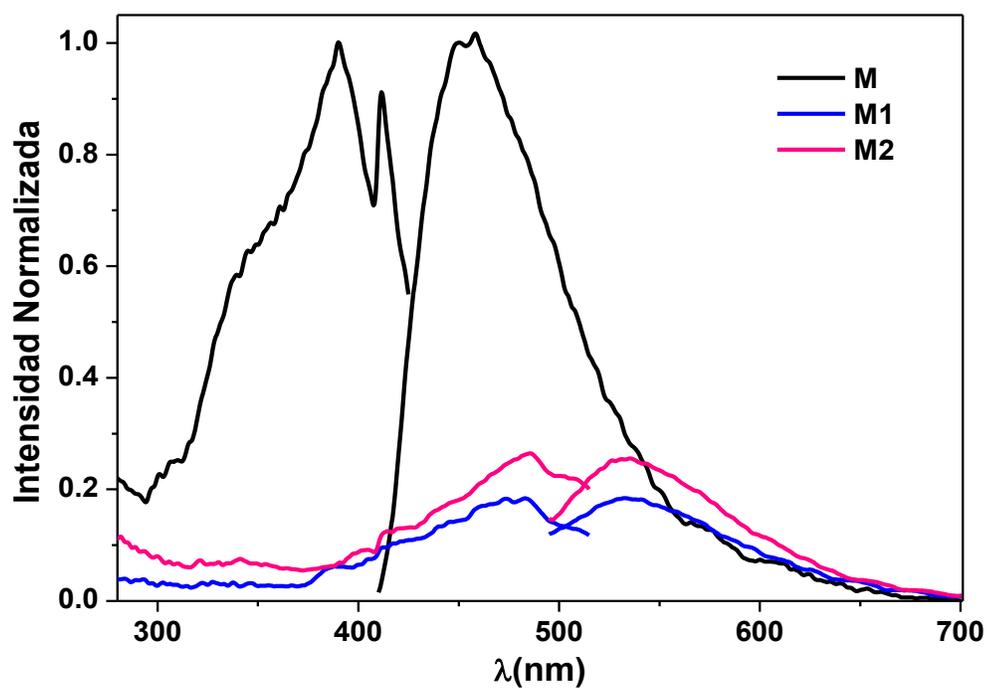


Figura 32. Espectro electrónico de fluorescencia de la resina Merrifield, **M1** y **M2**.

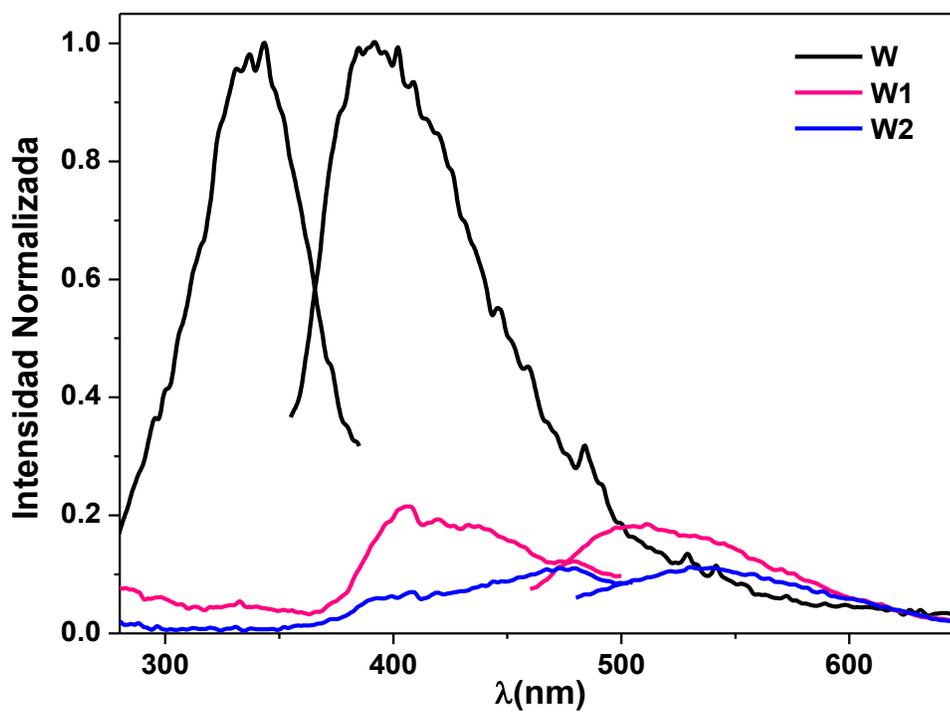


Figura 33. Espectro electrónico de fluorescencia de la resina Wang, **W1** y **W2**.

4.3.3. Caracterización por SEM de los Materiales.

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento que combina a un microscopio de electrones y una micro sonda de barrido de electrones. Se utiliza una fuente y un sistema de focalización de electrones, un detector de electrones y la micro sonda utilizada un detector de rayos-X, lo que permite determinar la composición de la superficie de un material.

Se realizó un estudio por Microscopia Electrónica de Barrido de las resinas **M** y **W** y de los productos **W1** y **M1**, utilizando un equipo modelo TESCAN VEGA3, marca BRUKER, para comparar la morfología de los materiales antes y después de llevar a cabo las reacciones. Las micrografías se obtuvieron en forma directa, lo que provocó que el haz de electrones utilizado (10 KV) degradara al material. La micrografía obtenidas fueron entre 100 y 283X.

En la Figura 34, se presenta la micrografía de la resina de **M** y la del producto **M1** y en la Figura 35 la micrografía de **W** y **W1**. Como se puede observar en las micrografías las resinas presentan una morfología esférica de varios tamaños, que oscilan entre 90 y 150 μm . La morfología se mantuvo después de llevar a cabo las reacciones.

La micro sonda detectó que los elementos presentes en las resinas **M** y **W** es principalmente carbono, además de oxígeno, y en los productos **M1** y **W1** se encontró azufre y nitrógeno, lo cual es concordante con lo esperado en la síntesis.

4.4. Estudio del efecto de la coordinación metálica en los espectros de emisión en los materiales M1, M2, W1 y W2.

Otro objetivo en el trabajo es realizar estudios de coordinación y evaluarlos por la técnica de fluorescencia. Para el estudio se evaluaron los mismos metales que se evaluaron con los ligantes **1** y **2**, esto con la finalidad de observar si presentan la misma respuesta o el soportarlos en un material rígido se presentan cambios en su respuesta.

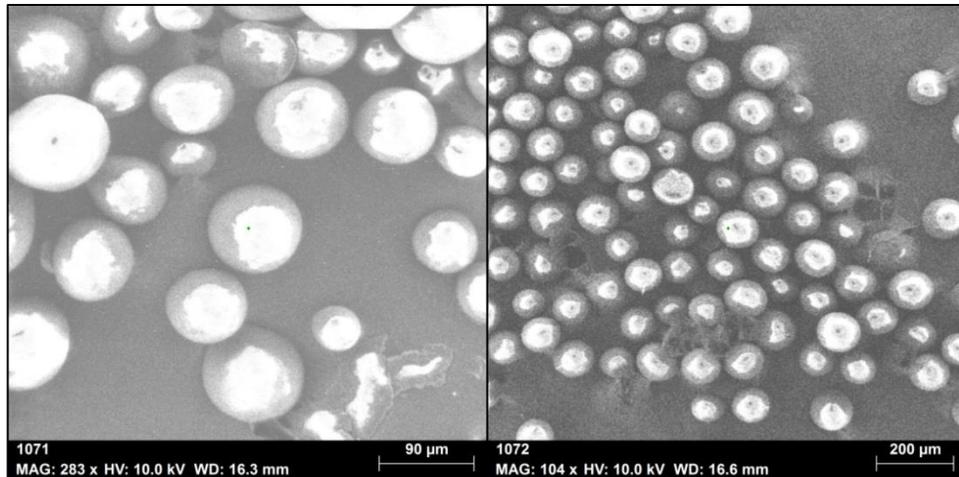


Figura 34. Micrografías de SEM para la resina Merrifield (Izquierda)(90 µm) y el producto **M1** (derecha)(200µm)

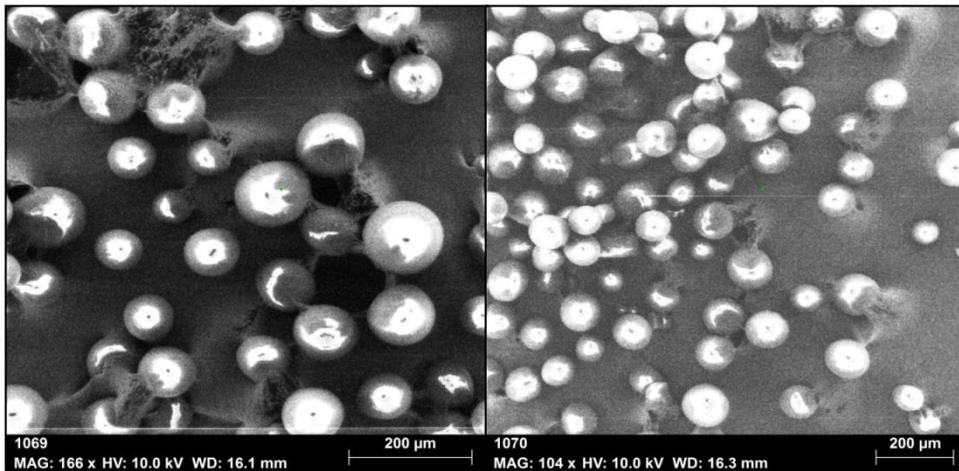


Figura 35. Micrografías de SEM para la resina Wang (izquierda)(200 µm) y el producto **W1** (derecha)(200 µm)

En las Figuras 36-39 se presentan los resultados en grafica de barras del efecto de los metales diferentes evaluados en las propiedades de emisión de los materiales sintetizados y en la Tabla 4 se muestran los valores en los cambios de emisión. Para hacer los estudios comparativos las intensidades se normalizaron, se tomó como 1 la

intensidad de emisión del material libre. Los resultados encontrados fueron los siguientes, para **M1** (Figura 36) se encontró que la presencia de los iones Zn^{2+} y Ag^+ , no produjeron ningún cambio en el espectro de emisión del material. La presencia de Hg^+ provocó un aumento de fluorescencia de 41%. En el caso de los iones Au^{3+} , Cd^{2+} y Ni^{2+} se observó un apagamiento del 32, 20 y 13% respectivamente, en la emisión de fluorescencia del material.

En la Figura 37 se presentan los cambios observados en la emisión de **M2**, donde se encontró que los iones Ni^{2+} , Zn^{2+} y Ag^+ no produjeron cambio en el espectro de emisión, el Au^{3+} un apagamiento del 8% y el Cd^{2+} , un aumento del 10% en la emisión de **M2**. El cambio más significativo lo provocó el catión Hg^+ , el cual provocó un aumento de 58% en la intensidad de emisión de **M2**.

En la Figura 38 se muestran los cambios observados por la presencia de los iones diferentes en el material **W1**, en la cual, se encontró que los iones Au^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} y Ag^+ , provocaron un apagamiento de la intensidad de fluorescencia entre un 12 y 17%, mientras que la presencia de Hg^+ provocó un aumento de 45% en la emisión de **W1**.

En la Figura 39 se presentan los cambios observados en la emisión de **W2**, en la cual, se observó que los iones Au^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} y Ag^+ , provocaron un aumento entre 11 y 14% en la intensidad de fluorescencia del material. La presencia Cd^{2+} provocó un apagamiento de 6% en la intensidad de emisión. Y nuevamente la presencia de Hg^+ provocó un aumento del 38% en la emisión de fluorescencia de **W2**.

En general se encontró que los materiales presentan una respuesta favorable a la presencia de Hg^+ , aumentando la intensidad de emisión de los materiales entre 38 y 58%.

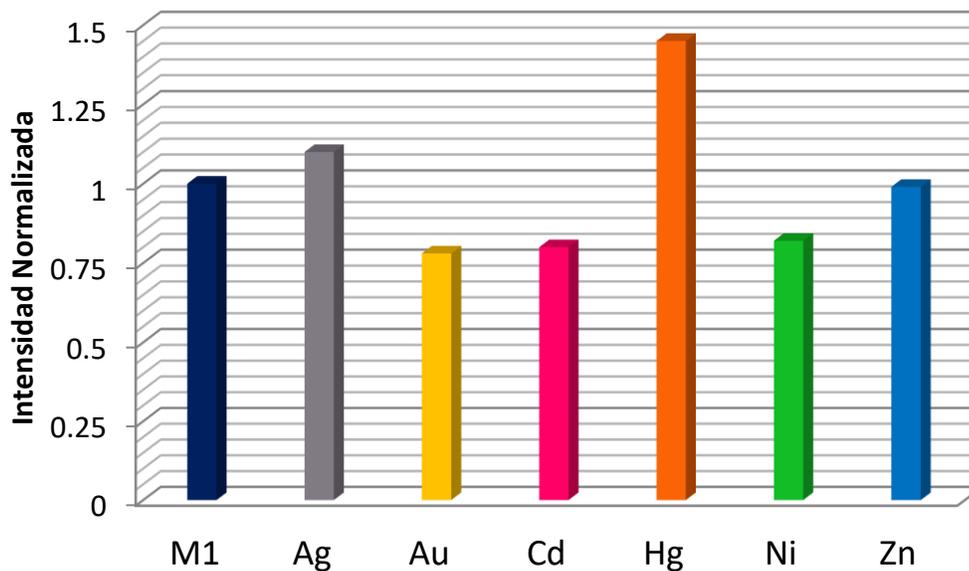


Figura 36. Intensidades de emisión del ligante **M1** y de sus complejos con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$ $[\text{metal}] = 0.01\text{M}$.

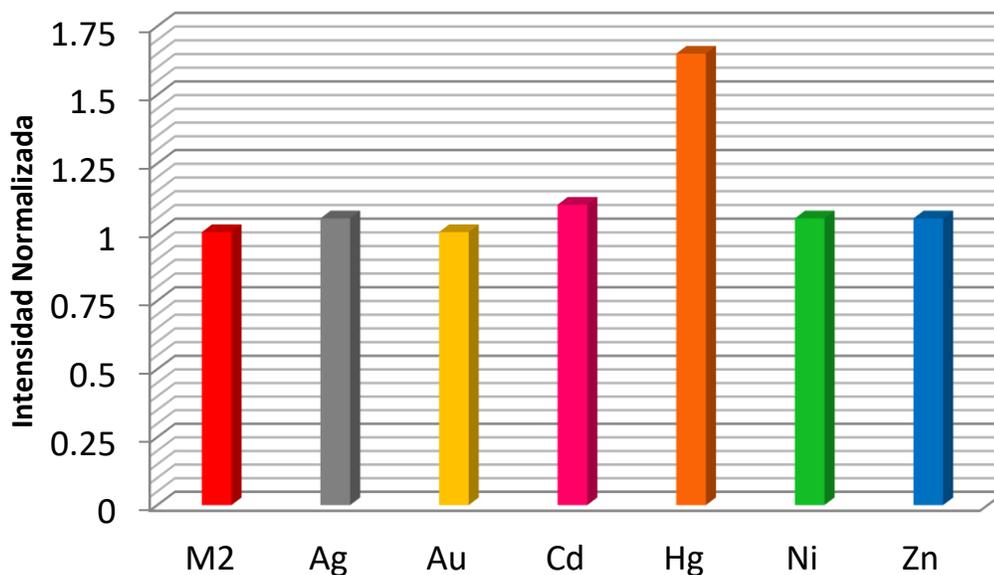


Figura 37. Intensidades de emisión del ligante **M2** y de sus complejos con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{em}} = 525 \text{ nm}$ $[\text{metal}] = 0.01\text{M}$.

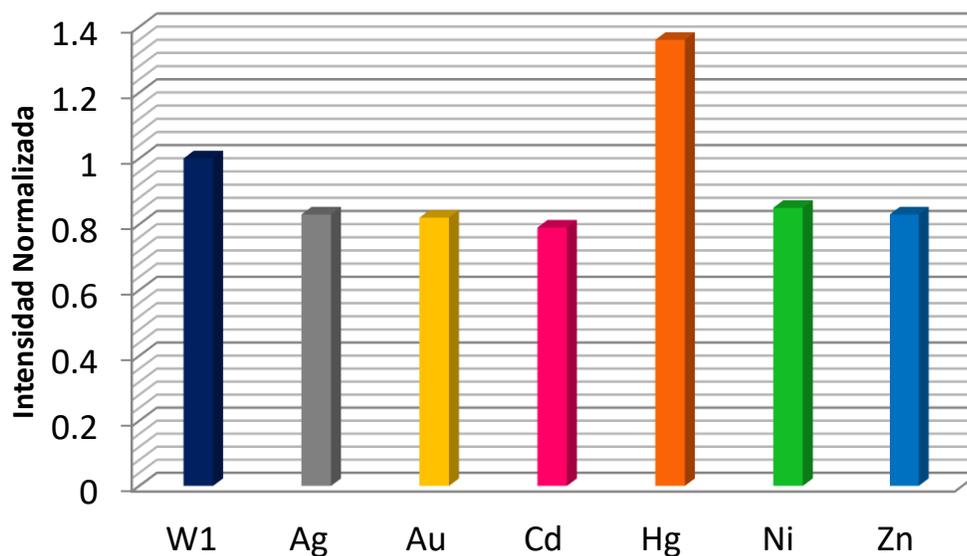


Figura 38. Intensidades de emisión del ligante **W1** y de sus complejos con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{em}} = 540 \text{ nm}$ [metal] = 0.01M.

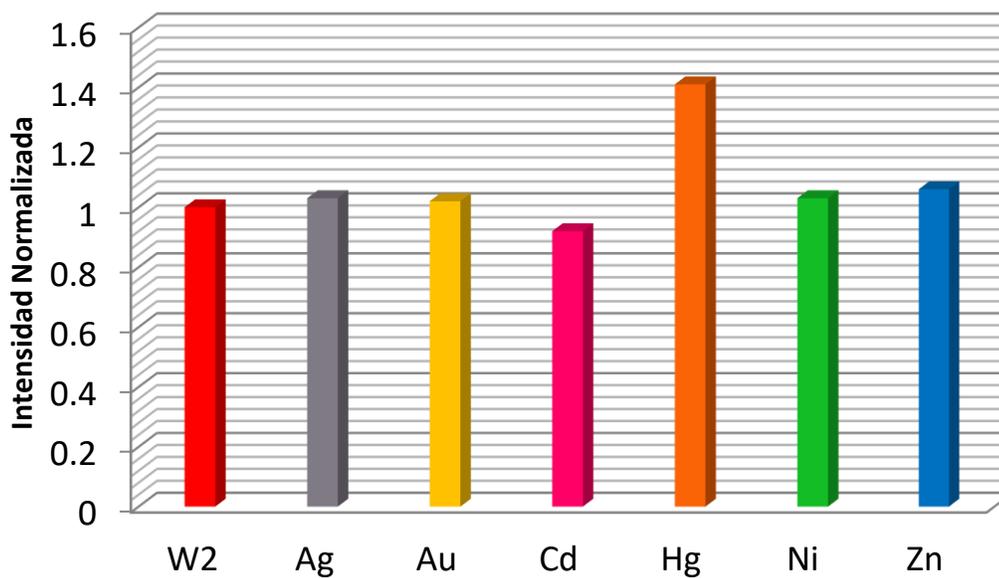


Figura 39. Intensidades de emisión del ligante **W2** y de sus complejos con los iones Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Hg^+ , Ni^{2+} y Zn^{2+} . $\lambda_{\text{em}} = 560 \text{ nm}$ [metal] = 0.01M.

4.4.1 Estudio del efecto de la coordinación metálica en los espectros de emisión en las resinas mediante Análisis de Inyección en Flujo (FIA).

Este estudio se llevó a cabo en el en el Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana. Se utilizó un Espectrofluorimetro Shimadzu RF-5301PC, equipado con un sistema FIA. Se colocó el material a evaluar en una celda de flujo (1.50mm) y por medio de una bomba peristáltica se hizo pasar agua, utilizando una velocidad de flujo de agua de 0.83 mL/min y por medio de una bomba de inyección se llevaron a cabo inyecciones de 0.5 mL de la solución del metal a evaluar de una concentración 0.01M. En este estudio se monitoriza el cambio con respecto al tiempo la intensidad de emisión del material, a una longitud de onda dada, al momento que llega la solución del metal. Se evaluaron los cuatro materiales obtenidos, se realizaron titulaciones con los metales Cd^{2+} Au^{3+} y Hg^{+} que fueron los que provocaron cambios en las intensidades de emisión de los materiales. En la figura 40 se muestra el estudio de FIA para el material **M1** cuando se le inyectó la solución de Hg^{+} , en el cual no se observó ningún cambio significativo en la emisión de **M1**. Se esperaba un aumento en la emisión pero este no fue observado. Este comportamiento se observó en todos los sistemas evaluados, lo que nos indica que el material no presenta sensibilidad para la detección de los metales evaluados en las condiciones realizadas.

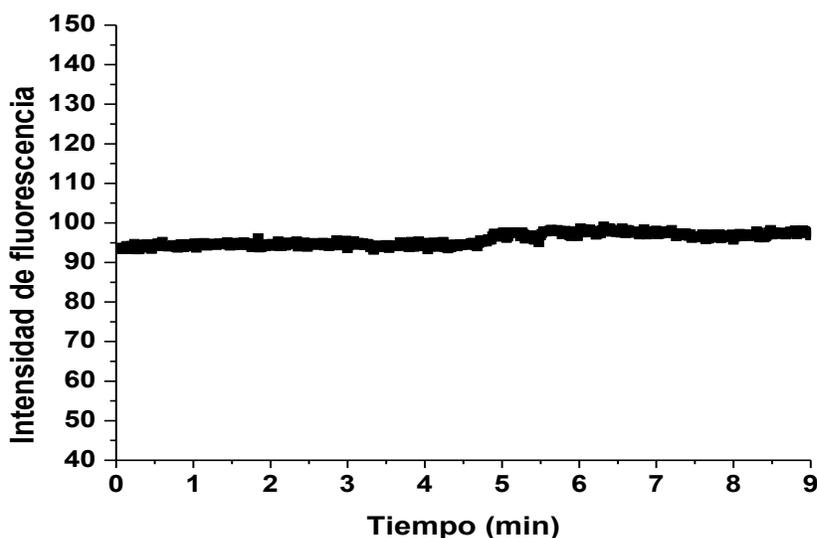


Figura 40. Análisis por inyección en flujo de la resina **M1** con Hg^{+}

4.5. Diferencias de la intensidad de fluorescencia obtenida en la coordinación de los ligantes con metales.

Uno de los objetivos del presente trabajo es comparar los resultados obtenidos en los estudios en solución y con los obtenidos en fase sólida. Los dos ligantes estudiados en solución (**1** y **2**) mantuvieron respuestas destacadas como sensores fluorescentes para el ion Au^{3+} , apagando la emisión del ligante arriba del 80%, mientras que para los materiales **M1** y **W1** se observó un apagamiento entre un 15 y un 25%, no se alcanza un apagamiento total de la emisión; posiblemente para que eso ocurra es necesario utilizar concentraciones más altas de la solución del metal. En el caso del ion Ag^+ , se encontró que la presencia del metal en los ligantes **1** y **2** se observa una respuesta de apagamiento de alrededor del 50%, mientras solo se encontró respuesta de apagamiento en el material **W1** del 17%. Sin embargo, los materiales obtenidos mediante SOFS (**M1**, **M2**, **W1** y **W2**) presentaron muy buena respuesta con aumento en la emisión de fluorescencia de los materiales cuando se encuentra presente el ion Hg^+ .

Existen varios reportes de sensores fluorescentes que contienen grupos tioéteres como átomos donadores, la mayoría obtenidos por síntesis en solución; sin embargo, se encontraron pocos reportes donde comparan la respuesta de los sensores en solución y soportados en algún soporte sólido. Uno de los reportes encontrados es el reportado por Jancsó y colaboradores, quienes reportar un sensor fluorescente del tipo hexa péptido contiene cisteína en su cadena y lo inmovilizaron en diferentes materiales (resinas hidrofílicas, en superficie de cuarzo y de vidrio), el material se evaluó como sensor de Cd, presentando muy buenas propiedades como sensor tanto en solución como soportado.⁶¹

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que no se reprodujo la respuesta obtenida en los estudios en solución, en los materiales sólidos. Esto se puede atribuir a que la selección del material de soporte no fue el adecuado, posiblemente en otro tipo de material se pueda obtener mejores resultados.

Tabla 5. Porcentajes de variación en las Intensidades de fluorescencia normalizadas de los ligantes **1,2** y los materiales **M1, M2, W1** y **W2** por la presencia de los metales en estudio.

LIGANTE	MONOMERO						EXCÍMERO					
	Ag ⁺	Cd ²⁺	Au ³⁺	Hg ⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺ ,	Cd ²⁺	Au ³⁺	Hg ⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺
SOLUCIÓN												
1	-46	0	-83	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	-49	0	-99	0	0	0	0	0	0	0	0	320
SOFS												
M1	1	-8	-22	45	-18	-1	0	0	0	0	0	0
M2	5	1	0	65	5	5	0	0	0	0	0	0
W1	-17	-22	-18	36	-15	-17	0	0	0	0	0	0
W2	3	2	2	41	3	6	0	0	0	0	0	0
*El signo negativo (-) indica la disminución de la fluorescencia												
*En rojo aparecen los cambios más importantes de intensidad de fluorescencia												

5. CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos ligantes del tipo biscromofóricos con rendimientos y pureza alta, los cuales contienen en su estructura dos grupos tioéter, dos grupos amidas y dos grupos naftalenos. El sitio de unión a los grupos naftalenos (posición 1 o 2), tiene un papel importante en la formación de excímero de naftaleno.

Los ligantes **1** y **2** mostraron ser sensores potenciales para los iones Ag^+ y Au^{3+} , debido a que es eficiente la transmisión de la señal inducida por la formación del complejo metálico desde la unidad quelante a la unidad fluorescente. La coordinación con Au^{3+} provocó una amortiguación de más del 80%, presentando una alta selectividad por este catión. Esta respuesta se atribuye a un proceso de transferencia de energía.

La coordinación del ligante **2** con el ion Zn^{2+} , provocó un aumento en la emisión de excímero de naftaleno, respuesta que no mostró el ligante **1**, lo que indica que la conformación que adquiere el complejo metálico está influenciado por el sitio de unión en la unidad indicadora.

Se sintetizaron cuatro materiales por la técnica de SOFS, que presentan la misma unidad de coordinación que los ligantes **1** y **2** y solo una unidad indicadora, donde se varió el soporte polimérico (M y W), con altos rendimientos. Todos los materiales presentaron un aumento en la fluorescencia al estar en contacto con soluciones de Hg^+ .

Al comparar las evaluaciones de los estudios en solución y en fase sólida se encontró que las respuestas de los ligantes son muy diferentes y esto se puede atribuir a que en fase sólida el ambiente químico que produce el material polimérico es muy diferente al estudio en solución y no permite que se mantenga las respuestas observadas en solución.

6. RECOMENDACIONES

- 1) Intentar la formación de cristales, tanto del ligante libre como de los complejos con zinc y oro para caracterizarlos mediante cristalografía de rayos-X de monocristal.
- 2) Evaluar la respuesta de los ligantes en muestras reales de minas, para identificación de Au.
- 3) Cambiar el soporte polimérico para SOFS; ya que este podría mejorar las características de afinidad hacia los metales evaluados.

7. BIBLIOGRAFÍAS

1. Swager, T. M., *The molecular wire approach to sensory signal amplification. Accounts of Chemical Research* 1998, 31 (5), 201-207.
2. Bargossi, C.; Fiorini, M. C.; Montalti, M.; Prodi, L.; Zaccheroni, N., *Recent developments in transition metal ion detection by luminescent chemosensors. Coordination Chemistry Reviews* 2000, 208 (1), 17-32.
3. Rivero, I. A.; Aceves, R., *Síntesis de BOP (acoplador de péptidos) en fase sólida. REVISTA de la SOCIEDAD* 2000, 91 (2), 97-100.
4. Jiskoot, W.; Visser, A.; Herron, J. N.; Sutter, M., *Fluorescence spectroscopy. Methods for structural analysis of protein pharmaceuticals* 2005, 1, 27-82.
5. López Martínez, H. S. *Síntesis y estudio de las propiedades de complejación metálica de un nuevo ligante con grupos azufre como donadores y naftaleno como unidad fluorófora. Universidad de Sonora*, 2013.
6. Tárraga Tomás, A., *Sensores moleculares: un reto para el químico, una demanda social. Academia de Ciencias de la Región de Murcia*: 2012.
7. Valeur, B.; Leray, I., *Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition. Coordination Chemistry Reviews* 2000, 205 (1), 3-40.
8. Ariga, K.; Kunitake, T., *Supramolecular chemistry-fundamentals and applications: advanced textbook. Springer Science & Business Media*: 2006.
9. Lehn, J.-M.; Sanders, J. K., *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives. Angewandte Chemie-English Edition* 1995, 34 (22), 2563.
10. Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N., *Luminescent chemosensors for transition metal ions. Coordination Chemistry Reviews* 2000, 205 (1), 59-83.
11. Basabe-Desmonts, L.; Reinhoudt, D. N.; Crego-Calama, M., *Design of fluorescent materials for chemical sensing. Chemical Society Reviews* 2007, 36 (6), 993-1017.
12. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N., *Molecular fluorescence: principles and applications. John Wiley & Sons*: 2012.
13. Steed, J. W.; Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry, ; Jhon Wiley & Sons. Inc.: West Sussex, UK* 2009.

14. Czarnik, A. W., *Fluorescent chemosensors for ion and molecule recognition*. ACS Publications: 1993.
15. Pina-Luis, G.; Ochoa-Teran, A.; Rivero, I. A., *Solid phase synthesis of N-alkyl-bis-o-aminobenzamides for metal ion sensing based on a fluorescent dansyl platform*. *Journal of combinatorial chemistry* 2008, 11 (1), 83-90.
16. Pina, J.; Seixas de Melo, J.; Pina, F.; Lodeiro, C.; Lima, J. C.; Parola, A. J.; Soriano, C.; Clares, M. P.; Albelda, M. T.; Aucejo, R., *Spectroscopy and Coordination Chemistry of a New Bisnaphthalene– Bisphenanthroline Ligand Displaying a Sensing Ability for Metal Cations*. *Inorganic chemistry* 2005, 44 (21), 7449-7458.
17. Clares, M. P.; Aguilar, J.; Aucejo, R.; Lodeiro, C.; Albelda, M. T.; Pina, F.; Lima, J. C.; Parola, A. J.; Pina, J.; Seixas de Melo, J., *Synthesis and H⁺, Cu²⁺, and Zn²⁺ coordination behavior of a bis (fluorophoric) bibrachial lariat aza-crown*. *Inorganic chemistry* 2004, 43 (19), 6114-6122.
18. Banerjee, A.; Sahana, A.; Guha, S.; Lohar, S.; Hauli, I.; Mukhopadhyay, S. K.; Sanmartín Matalobos, J. s.; Das, D., *Nickel (II)-induced excimer formation of a naphthalene-based fluorescent probe for living cell imaging*. *Inorganic chemistry* 2012, 51 (10), 5699-5704.
19. Dorh, N.; Zhu, S.; Dhungana, K. B.; Pati, R.; Luo, F.-T.; Liu, H.; Tiwari, A., *BODIPY-Based Fluorescent Probes for Sensing Protein Surface-Hydrophobicity*. *Scientific reports* 2014, 5, 18337-18337.
20. Menegussi, L. R.; Valandro, S. R.; Poli, A. L.; Schmitt, C. C.; Neumann, M. G., *Behaviour of pseudoisocyanine in macromolecular and hydrotropic solutions*. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2014, 25 (8), 1455-1461.
21. Ding, Y.; Li, T.; Li, X.; Zhu, W.; Xie, Y., *From nonconjugation to conjugation: novel meso-OH substituted dipyrromethanes as fluorescence turn-on Zn²⁺ probes*. *Organic & biomolecular chemistry* 2013, 11 (16), 2685-2692.
22. Collot, M.; Eller, S.; Weishaupt, M.; Seeberger, P. H., *Glycosylation efficiencies on different solid supports using a hydrogenolysis-labile linker*. *Beilstein journal of organic chemistry* 2013, 9 (1), 97-105.
23. Fabbrizzi, L.; Poggi, A., *Sensors and switches from supramolecular chemistry*. *Chemical Society Reviews* 1995, 24 (3), 197-202.

24. Rivero, I. A.; González, T.; Basterrechea, M., *Síntesis en paralelo de decapeptidos en fase sólida y sus afinidades a cationes de interés biológico*. *Rev. Soc. Quím. Méx* 2004, 48, 310-314.
25. Dörwald, F. Z., *Organic synthesis on solid phase*. Wiley-VCH: 2001.
26. Merrifield, R. B., *Solid phase peptide synthesis. I. The synthesis of a tetrapeptide*. *Journal of the American Chemical Society* 1963, 85 (14), 2149-2154.
27. Scott, P., *Linker strategies in solid-phase organic synthesis*. John Wiley & Sons: 2009.
28. Rivero, I. A.; Gonzalez, T.; Pina-Luis, G.; Diaz-Garcia, M. E., *Library preparation of derivatives of 1, 4, 10, 13-tetraoxa-7, 16-diaza-cyclooctadecane and their fluorescence behavior for signaling purposes*. *Journal of combinatorial chemistry* 2005, 7 (1), 46-53.
29. Diaz-Garcia, M. E.; Pina-Luis, G.; Rivero, I. A., *Combinatorial solid-phase organic synthesis for developing materials with molecular recognition properties*. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2006, 25 (2), 112-121.
30. He, A.; Sheng, S.; Huang, Z.; Liu, L.; Cai, M., *Solid-Phase Organic Synthesis of 1, 4-N-Vinyl-and 1, 4-N-Allyl-Triazoles with the Sulfonate Linker*. *Journal of Heterocyclic Chemistry* 2014, 51 (6), 1862-1865.
31. Larsen, C., *Solid-Supported Reagents for Organic Synthesis*. Meeting, M. G., Ed. 2001.
32. Gaggini, F.; Porcheddu, A.; Reginato, G.; Rodriguez, M.; Taddei, M., *Colorimetric tools for solid-phase organic synthesis*. *Journal of combinatorial chemistry* 2004, 6 (5), 805-810.
33. Furlán, R.; Mata, E., *Química combinatoria: metodologías relacionadas con la generación de diversidad molecular*. Fondo de Cultura Económica: 2012.
34. Santacruz Ortega, H.; Pina-Luis, G.; Karime López, S.; Rivero, I. A., *Preparation of a library of EDTA amide x-aminenaphthalene-y-sulfonic acid derivatives on solid phase and their fluorescence behavior toward transition metals*. *Journal of combinatorial chemistry* 2009, 11 (6), 1030-1037.
35. Chang, R., *Química*, 10ma edición McGraw-Hill–Mexico. 2010.
36. Hartley, J. H.; James, T. D.; Ward, C. J., *Synthetic receptors*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1* 2000, (19), 3155-3184.

37. Housecroft, C. a. S., A. G., *Inorganic Chemistry*. 2nd ed.; 2005.
38. Grabner, G.; Rechthaler, K.; Mayer, B.; Köhler, G.; Rotkiewicz, K., *Solvent influences on the photophysics of naphthalene: Fluorescence and triplet state properties in aqueous solutions and in cyclodextrin complexes*. *The Journal of Physical Chemistry A* 2000, 104 (7), 1365-1376.
39. Todesco, R.; Gelan, J.; Martens, H.; Put, J.; De Schryver, F. C., *Kinetic scheme for intramolecular excimer formation in bis (. alpha.-naphthylmethyl) ether, involving different starting conformations*. *Journal of the American Chemical Society* 1981, 103 (24), 7304-7312.
40. Machi, L.; Santacruz, H.; Sánchez, M.; Inoue, M., *Bichromophoric naphthalene derivatives of ethylenediaminetetraacetate: fluorescence from intramolecular excimer, protonation and complexation with Zn²⁺ and Cd²⁺*. *Supramolecular Chemistry* 2006, 18 (7), 561-569.
41. de Melo, J. S.; Albelda, M. T.; Díaz, P.; García-España, E.; Lodeiro, C.; Alves, S.; Lima, J. C.; Pina, F.; Soriano, C., *Ground and excited state properties of polyamine chains bearing two terminal naphthalene units*. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 2002, (5), 991-998.
42. Masuhara, H.; Shioyama, H.; Saito, T.; Hamada, K.; Yasoshima, S.; Mataga, N., *Fluorescence quenching mechanism of aromatic hydrocarbons by closed-shell heavy metal ions in aqueous and organic solutions*. *The Journal of Physical Chemistry* 1984, 88 (24), 5868-5873.
43. Song, Z.; Xiao, C.; Dai, Y.; Fei, Q.; Huan, Y.; Feng, G., *Fluorescence quenching amplification in silica nanosensors for Au³⁺*. *Nanotechnology* 2012, 23 (42), 425501.
44. Yang, Y.; Yin, C.; Huo, F.; Chao, J., *A selective fluorescent probe for detection of gold (III) ions and its application to bioimaging*. *RSC Advances* 2013, 3 (25), 9637-9640.
45. Öztaş, Z.; Pamuk, M.; Algi, F., *Nonreaction-based fluorescent Au³⁺ probe that gives fast response in aqueous solution*. *Tetrahedron* 2013, 69 (8), 2048-2051.
46. Thordarson, P., *Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry*. *Chemical Society Reviews* 2011, 40 (3), 1305-1323.
47. Miller, J. C.; Miller, J. N., *Estadística para química analítica*. 1993.
48. Ávila Manzanares, E. d. J. *Estudios*

de coordinación metálica de dos nuevos quimiosensores fluorescentes derivados del TTTHA, funcionalizados con grupos pireno. . Universidad de Sonora, 2012.

49. Wechakorn, K.; Prabpai, S.; Suksen, K.; Piyachaturawat, P.; Kongsaree, P., Rhodol-based fluorescent probe for Au³⁺ detection and its application in bioimaging. *RSC Advances* 2016, 6 (29), 24752-24755.

50. Park, J. E.; Choi, M. G.; Chang, S.-K., Colorimetric and fluorescent signaling of Au³⁺ by desulfurization of thiocoumarin. *Inorganic chemistry* 2012, 51 (5), 2880-2884.

51. Kundu, A.; Layek, R. K.; Kuila, A.; Nandi, A. K., Highly fluorescent graphene oxide-poly (vinyl alcohol) hybrid: an effective material for specific Au³⁺ ion sensors. *ACS applied materials & interfaces* 2012, 4 (10), 5576-5582.

52. Niamsa, N.; Kaewtong, C.; Srinonmuang, W.; Wannoo, B.; Pulpoka, B.; Tuntulani, T., Hybrid organic–inorganic nanomaterial sensors for selective detection of Au³⁺ using rhodamine-based modified polyacrylic acid (PAA)-coated FeNPs. *Polymer Chemistry* 2013, 4 (10), 3039-3046.

53. Memon, S.; Bhatti, A. A.; Bhatti, A. A.; Ocak, Ü.; Ocak, M., Calix [4] arene based highly efficient fluorescent sensor for Au³⁺ and I⁻. *Journal of fluorescence* 2015, 25 (5), 1507-1515.

54. Memon, S.; Bhatti, A. A.; Bhatti, A. A.; Ocak, Ü.; Ocak, M., A new calix [4] arene Schiff base sensor for Hg²⁺ and Au³⁺. *Journal of the Iranian Chemical Society* 2016, 13 (12), 2275-2282.

55. Dong, M.; Wang, Y.-W.; Peng, Y., Highly selective ratiometric fluorescent sensing for Hg²⁺ and Au³⁺, respectively, in aqueous media. *Organic letters* 2010, 12 (22), 5310-5313.

56. Pearson, R. G., Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society* 1963, 85 (22), 3533-3539.

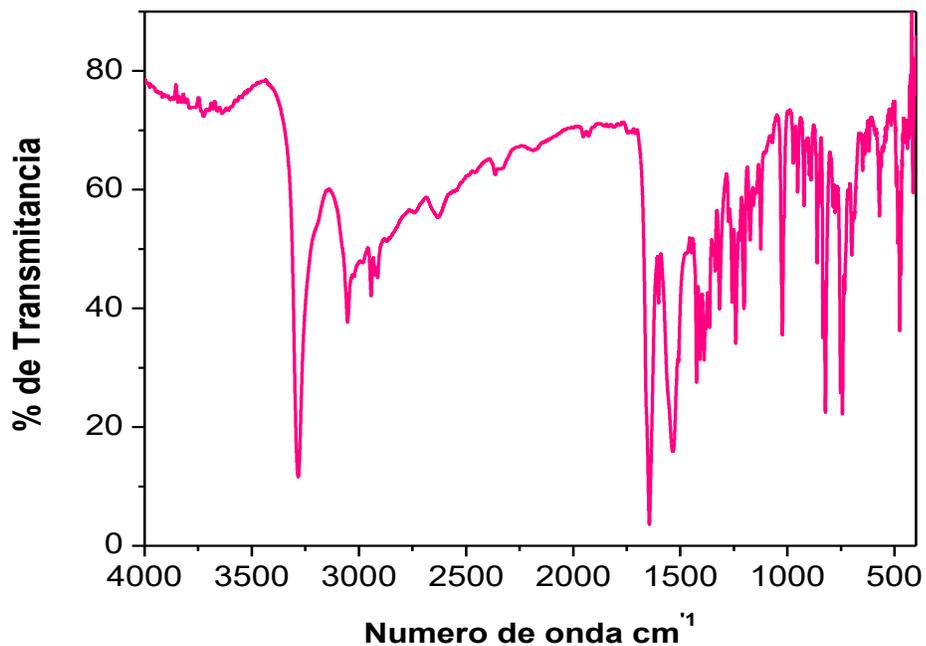
57. McCall, K. A.; Huang, C.-c.; Fierke, C. A., Function and mechanism of zinc metalloenzymes. *The Journal of nutrition* 2000, 130 (5), 1437S-1446S.

58. Pandey, M. D.; Mishra, A. K.; Chandrasekhar, V.; Verma, S., Silver-Guided Excimer Emission in an Adenine– Pyrene Conjugate: Fluorescence Lifetime and Crystal Studies. *Inorganic chemistry* 2010, 49 (5), 2020-2022.

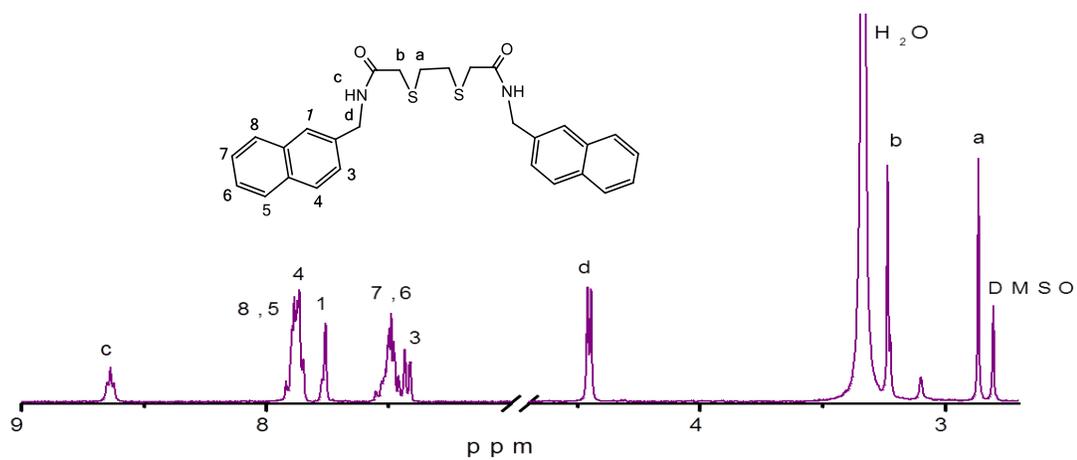
59. Prasad, K.; Haldar, R.; Maji, T. K., *Rational design of a pyrene based luminescent porous supramolecular framework: excimer emission and energy transfer. RSC Advances* 2015, 5 (92), 74986-74993.
60. Pina-Luis, G.; Badía, R.; Díaz-García, M. E.; Rivero, I. A., *Fluorometric Monitoring Of Organic Reactions On Solid Phase. Journal of combinatorial chemistry* 2004, 6 (3), 391-397.
61. Galbács, G.; Szokolai, H.; Kormányos, A.; Metzinger, A.; Szekeres, L.; Marcu, C.; Peter, F.; Muntean, C.; Negrea, A.; Ciopec, M.; Jancs, A. *Cd(II) Capture Ability of an Immobilized, Fluorescent Hexapeptide. Bull, chem. Soc. Jpn.* 2016, 89,243-253.

8. ANEXOS

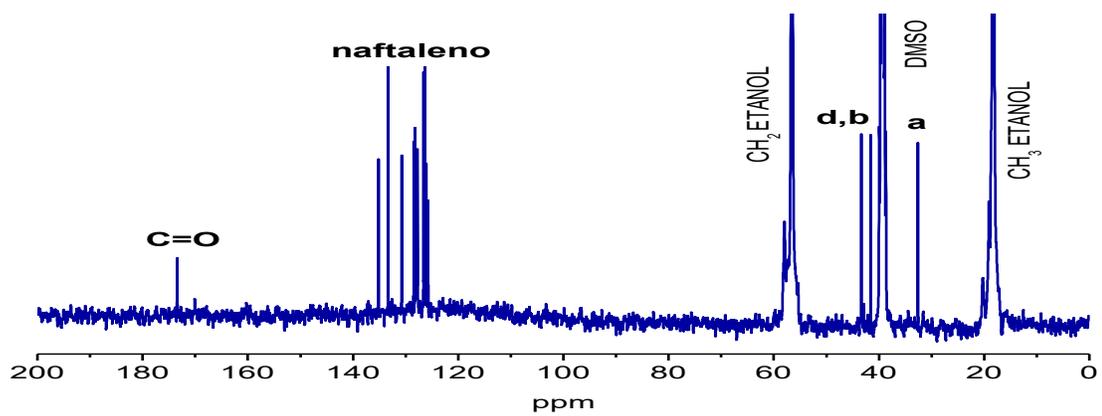
Anexo 1. Espectros de IR, RMN de ^1H y ^{13}C del ligante 2.



A1. Espectro de IR del ligante 2 en pastilla de KBr.

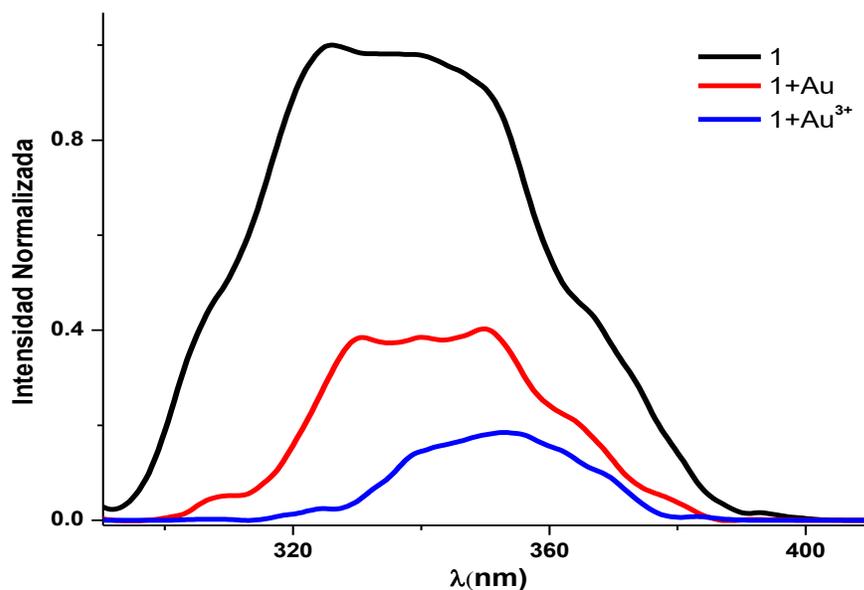


A2. Espectro de RMN de ^1H del ligante 2 en DMSO- d_6 .

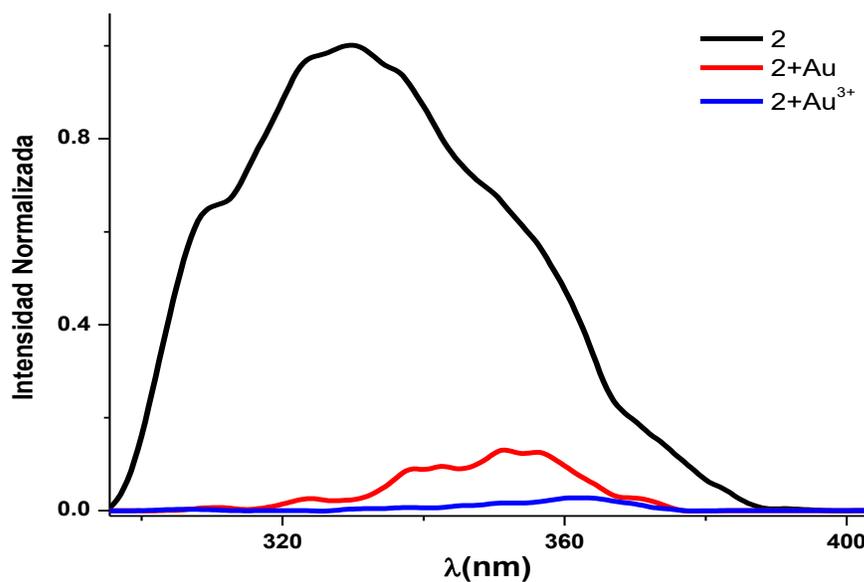


A3. El espectro de RMN de ^{13}C del ligante **2** en DMSO-d₆/Etanol.

Anexo 2. Estudio de afinidad de los ligantes 1 y 2 a Au y Au³⁺



A4. Espectros de emisión del ligante **1** y de sus complejos en solución con los iones Au³⁺ y Au. $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $[M]/[L] = 30$. $[1] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ en etanol.



A5. Espectros de emisión del ligante **2** y de sus complejos en solución con los iones Au³⁺ y Au. $\lambda_{\text{ex}} = 280 \text{ nm}$, $[M]/[L] = 30$. $[2] = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$ en etanol.