

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN POLÍMEROS Y
MATERIALES**

**PREPARACIÓN DE NUEVOS MATERIALES SENSORES DE
METALES BASADOS EN LA UNIÓN COVALENTE A
RESINAS POLIMÉRICAS DE DOS LIGANTES
FLUORESCENTES TIPO BIS-PIRENIL DERIVADOS DEL
ÁCIDO TRIETILENTETRAAMINOHEXAACÉTICO (TTHA)**

Presentada como requisito parcial para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

Por:

JESUS EDUARDO AVILA MANZANARES

Hermosillo, Sonora

Mayo de 2019

Repositorio Institucional UNISON



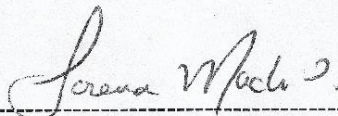
"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



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

APROBACIÓN DE TESIS

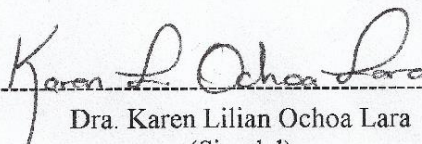
Los miembros del jurado designado para revisar la tesis de doctorado de JESUS EDUARDO AVILA MANZANARES han dictaminado que el trabajo cumple satisfactoriamente como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ciencia de Materiales otorgado por la Universidad de Sonora.



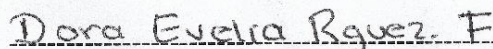
Dra. Lorena Machi Lara
(Presidente)



Dra. Hisila del Carmen Santacruz Ortega
(Secretario)



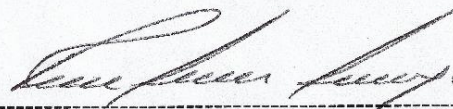
Dra. Karen Lilian Ochoa Lara
(Sinodal)



Dra. Dora Evelia Rodríguez Félix
(Sinodal)



Dr. Juan Carlos Gálvez Ruiz
(Sinodal)



Ignacio Alfredo Rivero Espejel
(Sinodal Externo)

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Clorinda y Eduardo por darme los cimientos para llegar a ser la persona que soy.

Un agradecimiento muy especial a la Dra. Lorena Machi, por sus enseñanzas, confianza, paciencia y su gran amistad.

Otro agradecimiento muy especial a la Dra Hisila Santacruz Ortega, amiga y maestra de muchos años, sus enseñanzas como maestra, y una gran amistad que hicieron muy amenas el tiempo que compartimos en el laboratorio.

A mis sinodales: Dra. Karen L. Ochoa, Dra. Dora E. Rodríguez, Dr. Juan Carlos Gálvez, Dr. Ignacio A. Rivero., por su apoyo tan importante para la realización de este trabajo.

A mis amigos VIPS: Angela, Fernando, Cuco, Yedith, Lore por su amistad tan valiosa para mí.

A mis amigos polimericos: Any, Bere[†], Blanca, Sheyla, El caro, Jan, Miky, Moises, Vianey, Marcos por tantos tantos tantos momentos inolvidables.

A mis amigas del alma: Yasmin S., Aurora G., Cinthia B., Danitza V.

A Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo brindado para realizar esta investigación (Proyecto con No. Referencia 79272).

Al Departamento de Investigación en Materiales y Polímeros por permitirme trabajar en sus instalaciones y la disposición del equipo necesario.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIACIONES	v
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABLAS	x
OBJETIVOS	xi
General	xi
Particulares	xi
RESUMEN	xii
ABSTRACT	xiii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	6
2.1 Inmovilización de Quimiosensores Fluorescentes.....	6
2.2 Fundamentos de las Técnicas de Caracterización.....	8
2.2.1 Prueba Colorimétrica Kaiser	8
2.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo	10
2.2.3 Espectroscopia de Raman	12
2.2.4 Espectroscopia de Fluorescencia	14
3. EXPERIMENTAL	18
3.1 Reactivos	18
3.2 Metodología.....	19
3.2.1 Síntesis de los Materiales [$I(m,w)(a-d)(x,y)$]	19
3.2.1.1 Modificación de la Resinas Merrifield y Wang.....	19
3.2.1.2 Inmovilización de los Quimiosensores 1py o 1mpy en las Resinas Modificadas.	19
3.2.2 Medición de la Fluorescencia a Diferente pH de los Materiales [$I(m,w)(a-d)(x,y)$].....	20
3.2.3 Estudios de Coordinación Metálica de los Materiales [$I(m,w)(a-d)(x,y)$].....	20
3.2.3.1 Estudios de Competencia Metálica con las Resinas	21
3.2.4 Determinación del Límite de Detección y Porcentaje de Sorción de Pb^{2+} de la resina Iwax	22
3.2.4.1 Límite de Detección.....	22
3.2.4.2 Porcentaje de Sorción.	22

3.2.5 Especificaciones en las Técnicas de Caracterización y Equipo Analítico Utilizado.....	23
3.2.5.1 Prueba Colorimétrica Kaiser.	23
3.2.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo.....	23
3.2.5.3 Espectroscopia de Raman.....	23
3.2.5.4 Espectroscopia de Fluorescencia.....	23
3.2.5.5 Espectrometría de Absorción Atómica.....	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
4.1 Caracterización Espectroscópica de los Materiales.....	25
4.1.1 Resinas Modificadas con los Espaciadores Alquildiaminas: [$I(m,w)(a-d)$]...	25
4.1.2 Resinas Funcionalizadas con los Quimiosensores 1py y 1mpy : [$I(m,w)(a-d)(x,y)$].....	33
4.1.2.1. Caracterización de los Materiales Derivados de la Resina 1m : [$I(m-a-d)(x,y)$].	33
4.1.2.2 Caracterización de los Materiales Derivados de la Resina 1w : [$I(w-a-d)(x,y)$].	35
4.2 Fluorescencia de Esfera Única de los Materiales (Epifluorescencia)	38
4.3 Estudio del Efecto del pH sobre las Propiedades Fluorescentes de los Materiales	40
4.4 Efecto de Coordinación Metálica en los Espectros de Emisión	43
4.4.1 Coordinación Metálica de los Materiales Derivados de la Resina Merrifield	44
4.4.1.1 Materiales $I(m-a-d)x$	44
4.4.1.2 Materiales $I(m-a-d)y$	44
4.4.2 Coordinación Metálica de los Materiales Derivados de la Resina Wang	50
4.4.2.1 Materiales $I(w-a-d)x$	50
4.4.2.2 Materiales $I(w-a-d)y$	50
4.5 Estudios de Competencia Metálica de los Materiales $I(w-a-c)x$	54
4.6 Determinación del Límite de Detección y Porcentaje de Sorción de Pb^{2+} de la Resina $I(wax)$	60
4.6.1 Límite de Detección	60
4.6.2 Porcentaje de Sorción.....	63
5. CONCLUSIONES	64
6. PERSPECTIVAS	65

7. BIBLIOGRAFÍA.....	66
8. ANEXOS.....	70

LISTA DE ABREVIACIONES

TTHA	Ácido trietilentetraaminohexaacético
SOFS	Síntesis orgánica en fase solida
DVB	Divinilbenceno
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
PS	Poliestireno
DIC	N,N'-Diisopropilcarbodiimida
HOBt	1-Hidroxibenzotriazol
MOPS	Ácido 3-(N-morfolino)propanosulfónico
I_E	Intensidad de excímero
I_M	Intensidad de monómero
$[M^{2+}]$	Concentración de metal
I_0	Intensidad de fluorescencia inicial
I	Intensidad de fluorescencia final
PET	Transferencia electrónica fotoinducida
λ_{max}	Longitud de onda máxima de emisión
λ_{exc}	Longitud de onda de excitación
Figura A1	Figura 1 encontrada en la sección de anexos

LISTA DE FIGURAS

Figura		Pág.
1	Quimiosensores dirigidos a iones metálicos, inmovilizados en resinas poliméricas.....	9
2	Tipos de vibraciones moleculares. (+) Indica un movimiento del plano de la página hacia arriba; (-) indica un movimiento del plano de la página hacia abajo.....	11
3	Origen del espectro Raman.....	13
4	Representación esquemática de los distintos estados, donde las flechas representan la orientación del espín.....	14
5	Diagrama parcial de energía para un sistema fotoluminiscente.....	16
6	Espectros de infrarrojo de la resina Merrifield <i>1m</i> y las resinas modificadas con los espaciadores tipo alquildiamina <i>1m(a-d)</i>	26
7	Espectros de Raman de <i>1m</i> y <i>1m(a-d)</i> . *banda perteneciente a la flexión -CH ₂ corresponde al grupo CH ₂ -Cl.....	28
8	Espectros de fluorescencia (excitación y emisión) en sólido de los materiales: <i>1m</i> , <i>1m(a-d)</i> y <i>1m(a-d)x</i> . En los espectros de emisión y excitación de <i>1mbx</i> , la intensidad se aumentó x5.....	31
9	Espectros de fluorescencia (excitación y emisión) en sólido de los materiales: <i>1m</i> , <i>1m(a-d)</i> y <i>1m(a-d)y</i> . En los espectros de emisión y excitación de <i>1ma</i> y [<i>1m(a,b,d)y</i>], la intensidad se aumentó x3 y x5 respectivamente.....	31
10	Espectros de fluorescencia (excitación y emisión) en sólido de los materiales: <i>1w</i> , <i>1w(a-d)</i> y <i>1w(a-d)x</i>	32
11	Espectros de fluorescencia (excitación y emisión) en sólido de los materiales: <i>1w</i> , <i>1w(a-d)</i> y <i>1w(a-d)y</i>	32
12	Espectros de infrarrojo de las resinas Merrifield modificadas con los espaciadores alquildiaminas [<i>1m(a-d)</i>] y con el anclaje del quimiosensor 1mpy [<i>1m(a-d)y</i>]. Arriba se muestra el espectro de infrarrojo del quimiosensor 1mpy para comparación.....	34
13	Espectros de infrarrojo de las resinas Wang modificadas con los espaciadores alquildiaminas [<i>1w(a-d)</i>] y con el anclaje del quimiosensor 1py [<i>1m(a-d)x</i>]. Arriba se muestra el espectro de infrarrojo del quimiosensor 1py para comparación.....	36
14	Imágenes de epifluorescencia de Merrifield <i>1m</i> , resina modificada con los espaciadores [<i>1m(a-d)</i>] y las resinas con los quimiosensores [<i>1m(a-d)(x,y)</i>].....	39
15	Imágenes de epifluorescencia de Wang <i>1w</i> , resina modificada con los espaciadores [<i>1w(a-d)</i>] y las resinas con los quimiosensores [<i>1w(a-d)(x,y)</i>].....	39

16	Perfiles de intensidad de fluorescencia a diferente pH de los materiales <i>Imax</i> ($\lambda_{em}= 468nm$) <i>Imbx</i> ($\lambda_{em}= 467nm$) <i>Imcx</i> ($\lambda_{em}= 447nm$) <i>Imdx</i> ($\lambda_{em}= 474nm$) (A) y <i>Imay</i> ($\lambda_{em}= 449nm$) <i>Imby</i> ($\lambda_{em}= 471nm$) <i>Imcy</i> ($\lambda_{em}= 418nm$) <i>Imdy</i> ($\lambda_{em}= 462nm$) (B). Las intensidades son normalizadas al valor del pH máximo en cada medición. T= 25 °C. Arriba se muestran los perfiles de intensidad de emisión de excímero vs pH de los ligantes en solución (<i>1py</i> $\lambda_{em}= 488nm$, [1×10^{-6} M] y <i>1mpy</i> $\lambda_{em}= 475nm$, [5×10^{-7} M]), así como la distribución de especies obtenida por potenciometría para comparación.....	41
17	Perfiles de intensidad de fluorescencia a diferente pH de los materiales <i>Iwax</i> ($\lambda_{em}= 479nm$) <i>Iwbx</i> ($\lambda_{em}= 469nm$) <i>Iwcx</i> ($\lambda_{em}= 412nm$) <i>Iwdx</i> ($\lambda_{em}= 468nm$) (A) y <i>Iway</i> ($\lambda_{em}= 482nm$) <i>Iwby</i> ($\lambda_{em}= 480nm$) <i>Iwcy</i> ($\lambda_{em}= 420nm$) <i>Iwdy</i> ($\lambda_{em}= 485nm$) (B). Las intensidades son normalizadas al valor del pH máximo en cada medición. T= 25 °C. Arriba se muestran los perfiles de intensidad de emisión de excímero vs pH de los ligantes en solución (<i>1py</i> $\lambda_{em}= 488nm$, [1×10^{-6} M] y <i>1mpy</i> $\lambda_{em}= 475nm$, [5×10^{-7} M]), así como la distribución de especies obtenida por potenciometría para comparación.....	42
18	Espectros de fluorescencia (emisión) en sólido de los materiales <i>Im(a-d)x</i> antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). T= 25 °C. ($\lambda_{exc}= 393, 397, 383$ y 389 nm para <i>Imax</i> , <i>Imbx</i> , <i>Imcx</i> y <i>Imdx</i> respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Cada espectro es el resultado del promedio de tres mediciones.....	45
19	Cambios en la intensidad de fluorescencia (I/I_0) de los materiales <i>Im(a-d)x</i> antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.) T= 25 °C. ($\lambda_{em}= 470, 472, 410$ y 473 nm para <i>Imax</i> , <i>Imbx</i> , <i>Imcx</i> y <i>Imdx</i> , respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de tres experimentos.....	46
20	Espectros de fluorescencia (emisión) en sólido de los materiales <i>Im(a-d)y</i> antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). T= 25 °C. ($\lambda_{exc} = 391$ nm para <i>Imay</i> y <i>Imby</i> , 387 nm para <i>Imcy</i> y 337 nm para <i>Imdy</i>). Los espectros de emisión de <i>Imdy</i> y <i>Imdy-Cd</i> , la intensidad se aumentó x5. Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Cada espectro es el resultado del promedio de tres mediciones.....	48
21	Cambios en la intensidad de fluorescencia (I/I_0) de los materiales <i>Im(a-d)y</i> antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.) T= 25 °C. ($\lambda_{em}= 466, 493, 418$ y 489 nm para <i>Imay</i> , <i>Imby</i> , <i>Imcy</i> y <i>Imdy</i> , respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de tres experimentos.....	4 9

22	Espectros de fluorescencia (emisión) en sólido de los materiales <i>Iw(a-d)x</i> antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T= 25\text{ }^{\circ}C$. ($\lambda_{exc} = 398, 399, 387$ y 395 nm para <i>Iwax, Iwbx, Iwcx</i> y <i>Iwdx</i> , respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Cada espectro es el resultado del promedio de tres mediciones.....	51
23	Cambios en la intensidad de fluorescencia (I/I_0) de los materiales <i>Iw(a-d)x</i> antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T= 25\text{ }^{\circ}C$. ($\lambda_{em}= 471, 460, 412$ y 487 nm para <i>Iwax, Iwbx, Iwcx</i> y <i>Iwdx</i> , respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de tres experimentos.....	52
24	Espectros de fluorescencia (emisión) en sólido de los materiales <i>Iw(a-d)y</i> antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T= 25\text{ }^{\circ}C$. ($\lambda_{exc} = 383, 385, 380$ y 387 nm para <i>Iway, Iwby, Iwcy</i> y <i>Iwdy</i> , respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Cada espectro es el resultado del promedio de tres mediciones.....	53
25	Cambios en la intensidad de fluorescencia (I/I_0) de los materiales <i>Iw(a-d)y</i> antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T= 25\text{ }^{\circ}C$. ($\lambda_{em}= 490$ nm para <i>Iway, Iwby</i> y <i>Iwdy</i> , y 455 nm para <i>Iwcy</i>). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de tres experimentos.....	55
26	Cambios en la intensidad de fluorescencia de los materiales <i>Iwax, Iwbx</i> y <i>Iwcx</i> después de haber sido tratados con Pb^{2+} , con Hg-Pb y con Cd-Pb (experimento tipo-B). La intensidad de emisión de los materiales tratados con Hg^{2+} y Cd^{2+} de manera independiente se muestra con fines de comparación. Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal ($\lambda_{em}= 479, 503$ y 409 nm para <i>Iwax, Iwbx</i> y <i>Iwcx</i> , respectivamente). Las etiquetas muestran el orden de adición de los metales al material fluorescente. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de dos experimentos.....	57
27	Espectro de fluorescencia (emisión) en sólido del material <i>Iwax</i> después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $\lambda_{exc}= 398$ nm, $T= 25\text{ }^{\circ}C$. Los espectros están normalizadas a la intensidad máxima del material sin metal. El etiquetado de los iones indica el orden en la adición al material fluorescente.....	58

28	Cambios en la intensidad de fluorescencia a 479 nm del material fluorescente Iwax ($\lambda_{exc}= 398$ nm) después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (9 eq.) (Experimento- tipo 1). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. El etiquetado de los iones indica el orden en la adición al material fluorescente. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de dos experimentos.....	59
29	Cambios en la intensidad de fluorescencia a 479 nm del material fluorescente Iwax ($\lambda_{exc}= 398$ nm) después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (9 eq.) (Experimento- tipo 2). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. El etiquetado de los iones indica el orden en la adición al material fluorescente. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de dos experimentos.....	61
30	Intensidad de fluorescencia de Iwax a $\lambda_{em}= 471$ nm en función a la concentración de Pb^{2+} (0-3000 μ M) a pH 5 (MOPS). La línea solida muestra la regresión lineal de los datos.....	62
31	Perfil de regeneración basado en el porcentaje de sorción de Pb^{2+} de la resina Iwax	63
A1	Espectros de infrarrojo de la resina Wang Iw y las resinas modificadas con los espaciadores tipo alquildiamina Iw(a-d)	69
A2	Espectros de Raman de 1w y 1w(a-d) . *banda perteneciente a la flexión -CH ₂ corresponde al grupo CH ₂ -Cl.....	70
A3	Espectros de infrarrojo de las resinas Merrifield modificadas con los espaciadores alquildiaminas [Im(a-d)] y con el anclaje del quimiosensor 1py [Im(a-d)x]. Arriba se muestra el espectro de infrarrojo del quimiosensor 1py para comparación.....	71
A4	Espectros de infrarrojo de las resinas Wang modificadas con los espaciadores alquildiaminas [Iw(a-d)] y con el anclaje del quimiosensor 1mpy [Iw(a-d)y]. Arriba se muestra el espectro de infrarrojo del quimiosensor 1mpy para comparación.....	72
A5	Estructura de las resinas Merrifield y Wang nativas.....	73
A6	Cambios en la intensidad de fluorescencia de los materiales Iwax , Iwbx y Iwcx después de haber sido tratados con Pb^{2+} , con Pb-Hg y con Pb-Cd (experimento tipo-A). La intensidad de emisión de los materiales tratados con Hg^{2+} y Cd^{2+} de manera independiente se muestra con fines de comparación. Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal ($\lambda_{em}= 479$, 503 y 409 nm para Iwax , Iwbx y Iwcx , respectivamente). Las etiquetas muestran el orden de adición de los metales al material fluorescente. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de dos experimentos.....	74

LISTA DE TABLAS

Tabla		Pág.
1	Porcentajes de sustitución de residuos Cl en las resinas obtenidos por espectroscopia de Raman (esfera única).....	29
2	Datos espectroscópicos de las resinas Merrifield y Wang $I(m,w)$, resinas modificadas con los espaciadores tipo alquildiamina [$I(m,w)(a-d)$] y de los materiales finales fluorescentes [$I(m,w)(a-d)(x,y)$].....	30
3	Intensidades relativas de fluorescencia (I/I_0) de los materiales [$I(m,w)(a-d)(x,y)$] después de la coordinación de los iones Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+}	47

OBJETIVOS

General

Obtener una biblioteca combinatoria de 16 materiales fluorescentes mediante el anclaje covalente de dos bicromóforos de pireno, (ttha1py)H₄ y (ttha1mpy)H₄, a resinas Merrifield y Wang funcionalizadas con espaciadores de tipo alquildiamina y evaluar sus propiedades de detección de Pb²⁺, Cd²⁺ y Hg²⁺ en agua.

Particulares

- Modificar las resinas Merrifield y Wang con diferentes espaciadores de tipo alquildiamina (1,2-diaminoetano, 1,4-diaminobutano, 1,6-diaminohexano y 1,8-diaminooctano) y caracterizarlas por espectroscopia de infrarrojo, Raman y fluorescencia.
- Inmovilizar a los quimiosensores (ttha1py)H₄ y (ttha1mpy)H₄ en las resinas modificadas y caracterizar los materiales obtenidos por espectroscopia de infrarrojo y fluorescencia.
- Evaluar la capacidad de los materiales finales de actuar como sensores fluorescentes de Pb²⁺, Cd²⁺ y Hg²⁺ en agua.

RESUMEN

En el presente trabajo se obtuvo una biblioteca química de 16 materiales fluorescentes, $[I(m,w)(a-d)(x,y)]$, mediante el anclaje covalente de dos bicromóforos de pireno, $(ttha1py)H_4$, (**1py**, **x**) y $(ttha1mpy)H_4$, (**1mpy**, **y**), a resinas poliméricas Merrifield (**I m**) y Wang (**I w**) modificadas con diferentes espaciadores de tipo alquildiamina: 1,2-diaminoetano (**a**), 1,4-diaminobutano (**b**), 1,6-diaminohexano (**c**) y 1,8-diaminooctano (**d**). Se llevó a cabo la caracterización de los materiales en cada una de las etapas de síntesis por diferentes técnicas espectroscópicas (infrarrojo, Raman y fluorescencia). Se encontró que los espectros de fluorescencia de la mayoría de los materiales muestran una banda ancha, bien definida, localizada entre 400 y 500 nm, característica de excímeros de pireno. Los materiales derivados de la resina Wang mostraron intensidades de emisión más altas que los derivados de la resina de Merrifield, lo que se atribuyó a una mayor funcionalización de los sitios activos con los quimiosensores fluorescentes. Se estudió el efecto del pH sobre la intensidad de emisión de los materiales. Se encontraron perfiles de I_F vs pH similares a los reportados para los quimiosensores **1py** y **1mpy** libres en solución acuosa, los cuales al variar el pH cambian su estado de protonación y su conformación. Esto indica que los quimiosensores conservan sus propiedades ácido-base y su flexibilidad después del anclaje en las resinas. Se estudiaron las propiedades de detección de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} en agua de los materiales $[I(m,w)(a-d)(x,y)]$. Dentro del conjunto de materiales, las resinas **I w (a-c) x** se distinguieron por responder de forma selectiva a Pb^{2+} con un aumento en la intensidad de emisión. Más importante aún, la resina **I wax** mantuvo la respuesta de encendido de la fluorescencia por coordinación a Pb^{2+} incluso en presencia de Hg^{2+} y Cd^{2+} . Para el sistema **I wax -Pb**, se determinaron el límite de detección y el porcentaje de sorción en 29.6 μ M y 80.3%, respectivamente. La resina **I wax** muestra una alta estabilidad y capacidad de regeneración hasta en diez ciclos repetidos sorción-desorción de Pb^{2+} . Estos resultados indican el potencial de aplicación de la resina **I wax** como un sensor fluorescente selectivo para Pb^{2+} y como un material eficaz para la separación de trazas de iones metálicos en agua contaminada por metales pesados.

ABSTRACT

In the present work a chemical library of 16 fluorescent materials was obtained, [$I(m,w)(a-d)(x,y)$], by covalent anchoring of two pyrene bichromophores (ttha1py)H₄, (**1py**, **x**) and (ttha1mpy)H₄, (**1mpy**, **y**), to Merrifield (**Im**) and Wang (**Iw**) resins modified with different spacers of the alkyldiamine type: 1,2-diaminoethane (**a**), 1,4-diaminobutane (**b**), 1,6-diaminohexane (**c**) and 1,8-diaminooctane (**d**). The characterization of the materials in each of the synthesis steps was carried out by different spectroscopic techniques (infrared, Raman and fluorescence). It was found that the fluorescence spectra of the most of the materials show a broad and well defined band, located between 400 and 500 nm, characteristic of pyrene excimers. The materials derived from the Wang resin showed higher emission intensities than those derived from the Merrifield resin, which was attributed to a greater functionalization of the active sites with the fluorescent chemosensors. The effect of pH on the emission intensity of the materials was studied. It was found that the profiles of I_F vs pH are similar to those reported for free **1py** and **1mpy** chemosensors in aqueous solution, which change the protonation state and its conformation when the pH varies. This indicates that the chemosensors retain their acid-base properties and their flexibility after anchoring in the resins. The detection properties of Pb²⁺, Cd²⁺ and Hg²⁺ in water of the materials [$I(m,w)(a-d)(x,y)$] were studied. The set of final materials **Iw(a-c)x** were distinguished by selectively responding to Pb²⁺ with an increase in the emission intensity. More importantly, **Iwax** resin maintained the fluorescence response toward Pb²⁺ even in the presence of Hg²⁺ and Cd²⁺. For **Iwax-Pb** system, the detection limit and sorption percentage were determined in 29.6 μ M and 80.3% respectively. The **Iwax** resin shows a high stability and regeneration capacity even after 10 repeated cycles sorption-desorption of Pb²⁺. These results indicate the application potential of the **Iwax** resin as a selective fluorescent sensor for Pb²⁺ and as an effective material for the separation of traces of metal ions in water contaminated by heavy metals.

1. INTRODUCCIÓN

Los cationes metálicos tienen un papel fundamental en los seres vivos. Algunos iones, como sodio, potasio, calcio y magnesio, son importantes para procesos biológicos vitales como son la contracción muscular, la transmisión de impulsos nerviosos, regulación de la actividad celular, entre otros. Existe un conjunto de metales que se encuentran dentro del grupo de los elementos de transición y que son esenciales para la vida, estos son: cobre, hierro y níquel. No obstante, estos elementos se han definido como peligrosos debido a que su presencia por encima del nivel normal produce severos efectos tóxicos en los seres vivos. Por otro lado, iones tales como plomo, mercurio y cadmio no tienen función biológica y son altamente tóxicos para los organismos, por lo que es necesario detectar oportunamente su presencia en el medio ambiente.^[1,2,3]

En la actualidad, la exposición a elementos metálicos se produce de forma específica en la actividad laboral, como ha sucedido a lo largo de la historia, pero además la población general entra en contacto con ellos a través del agua, los alimentos y el ambiente, donde su presencia se ha incrementado por la intervención de la actividad industrial sobre los ciclos hidrogeológicos.^[4,5] En el estado de Sonora, México, la industria minera es una de las actividades económicas fundamentales y por ello existe un gran riesgo de que se presente este tipo de contaminación ambiental. Estudios recientes demuestran que existe una contaminación considerable del Río San Pedro, que se encuentra dentro del área de la explotación minera de cobre en Cananea, Sonora. Se han detectado altas concentraciones de metales (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) en las aguas superficiales. Además se han detectado metales (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn) en aguas residuales procedentes de la ciudad de Cananea, pero en concentraciones más bajas a las detectadas en el Río San Pedro.^[6] Otro caso de contaminación por la actividad minera se presenta en la ciudad de Nacozari de García, Sonora, en la cual, se detectaron concentraciones bajas de metales como Cr, Mn, Ni, Zn, As, Se, Mo, Ba y Pb, así como concentraciones altas de Ag, Cu y Hg.^[7]

La peligrosidad de los metales pesados reside en que no pueden ser degradados y tienden a bioacumularse provocando efectos tóxicos y carcinogénicos en humanos incluso en pequeñas concentraciones.^[8, 9] Dentro de los metales pesados más conocidos por su tendencia a causar serios problemas medioambientales se encuentran el mercurio (Hg), el plomo (Pb), el cadmio (Cd) y el talio (Tl). En particular, los iones de plomo contaminan el medio ambiente y causan serios problemas para la salud humana y la ecología, ya que la mayoría de las 300 millones de toneladas de este metal pesado extraído hasta la fecha siguen circulando en el suelo y las aguas subterráneas.^[10-13]

Por todo lo anteriormente expuesto, es clara la importancia de detectar metales tóxicos, aún en concentraciones bajas, para evaluar riesgos a la salud y para el monitoreo ambiental. Actualmente existen una gran cantidad de métodos analíticos con los cuales se puede llevar a cabo la detección de cationes metálicos, entre los que se encuentran la fotometría de flama, la espectroscopia de absorción atómica, el análisis de activación de neutrones, etc. Las desventajas de estos métodos son que requieren de técnicas sofisticadas y que utilizan instrumentos muy caros. Es por lo tanto de gran importancia el desarrollo de nuevas técnicas de detección de metales con alta especificidad y sensibilidad, además de que sean rápidas, que permitan mediciones en tiempo real y que requieran equipo de bajo costo.^[14]

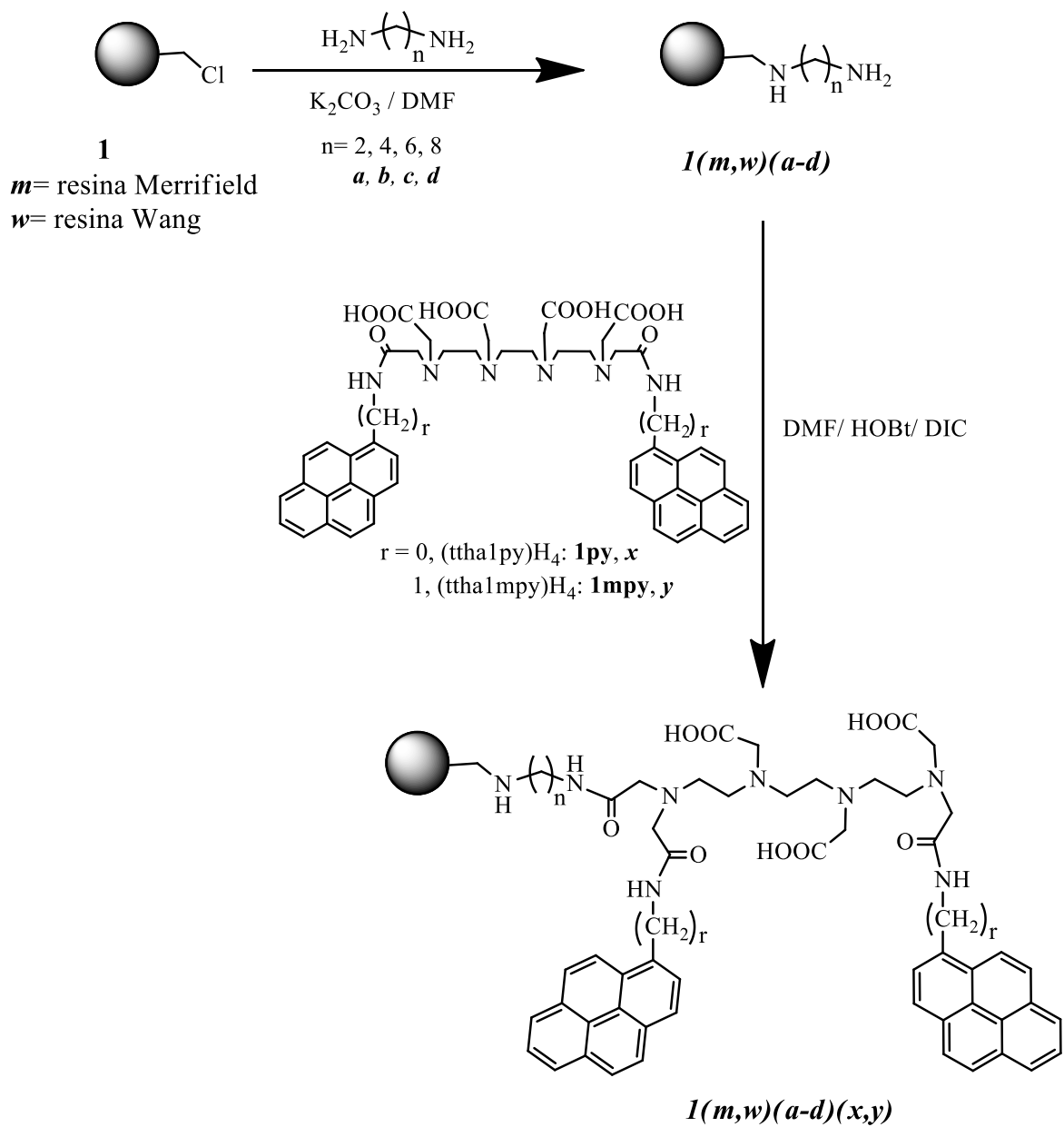
La fluorescencia es una técnica analítica que cumple con las características necesarias para ser aplicada en la detección y cuantificación de metales. La unión de metales específicos a receptores fluorescentes provoca cambios en los espectros de emisión de la molécula, mismos que pueden correlacionarse de forma cuantitativa con la concentración de dichos analitos. A la fecha, se han reportado una gran diversidad de sensores moleculares fluorescentes de metales (quimiosensores fluorescentes), muchos de los cuales actúan en agua y pueden ser aplicados en medios biológicos o medioambientales.^[3, 15-19]

Después de la síntesis de un quimiosensor, el siguiente paso hacia la fabricación de un dispositivo sensor es generalmente la incorporación de la molécula a un soporte sólido (inmovilización del sistema). Un gran número de materiales han sido utilizados como soporte

sólido de quimiosensores, tales como resinas poliméricas, partículas de sílice, superficies de vidrio y oro, etc.^[20-29] La inmovilización de los receptores ofrece varias ventajas: 1) incrementa la estabilidad del sistema, 2) permite la realización de lecturas continuas, con un menor consumo de reactivo y 3) permite adecuar el sensor al medio en el que se van a realizar las mediciones.^[21]

En 2011, nuestro grupo de investigación en química supramolecular (QS) del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora (DIPM-UNISON) reportó la síntesis de dos nuevos quimiosensores acíclicos biscromofóricos, derivados de TTHA, funcionalizados con grupos pireno: (ttha1py)₄ (**1py**) y (ttha1mpy)₄ (**1mpy**) (Esquema I).^[30] Estos compuestos son solubles en agua y presentan una intensa emisión de fluorescencia en solución con bandas características tanto de pireno monomérico (entre 375 y 395 nm) como de excímeros de pireno (a 488 nm). Los espectros de fluorescencia de **1py** y **1mpy** son dependientes del pH y sensibles a la presencia de cationes metálicos.

En un estudio reciente^[31] encontramos que los quimiosensores **1py** y **1mpy** en solución acuosa (pH 7.9, MOPS) responden a la presencia de metales tales como Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺ y Cd²⁺ con cambios en las intensidades de emisión de las bandas de monómero (I_M) y de excímero (I_E). La mayoría de los iones estudiados actúan como desactivadores de la emisión de fluorescencia de los quimiosensores en todo el intervalo de longitudes de onda. Las excepciones son Zn²⁺, que causa un cambio radiométrico en la fluorescencia en ambos quimiosensores (disminución de la intensidad del excímero y aumento de la emisión de monómero) y Cd²⁺, que produce el mismo tipo de respuesta, pero sólo en la fluorescencia de **1mpy**. Este último resultado es de relevancia debido a que hay pocos sensores fluorescentes radiométricos de Cd²⁺ que actúan en medio acuoso, entre los cuales se encuentra un derivado de EDTA-bisnaftaleno reportado previamente por nuestro grupo.^[32]



Esquema I

Con el fin de optimizar la respuesta obtenida en solución y desarrollar materiales fluorescentes sensores de metales, en el presente trabajo se plantea inmovilizar a los quimiosensores **1py** y **1mpy** en soportes sólidos y estudiar su modo de respuesta hacia los cationes metálicos altamente tóxicos Hg^{2+} , Pb^{2+} y Cd^{2+} . Se utilizarán como soportes resinas Merrifield y Wang modificadas con distintos espaciadores de tipo alquildiamina para preparar una biblioteca de 16 materiales sensores [$I(m,w)(a-d)(x,y)$] (Esquema I). Se espera que los nuevos materiales actúen con un alto nivel de sensibilidad y selectividad para la detección y cuantificación de cationes metálicos.

2. ANTECEDENTES

2.1 Inmovilización de Quimiosensores Fluorescentes

Las resinas poliméricas han sido ampliamente utilizadas como material de soporte en la síntesis orgánica en fase sólida (SOFS). La resina Merrifield, formada de poliestireno clorometilado entrecruzado con divinilbenceno (DVB), es de las más utilizadas. El grupo clorometil es el sitio reactivo del polímero y es el que encamina el tipo de reacción que se llevará a cabo. La resina Merrifield se ha mantenido como estándar para SOFS, debido a que los grupos clorometil pueden ser fácilmente cambiados por grupos aminometil con rendimientos altos.^[8, 33] Con el transcurso de los años se han hecho modificaciones a la resina Merrifield, las cuales le confieren propiedades distintas. Otras resinas utilizadas en la SOFS son: JandaJel, Wang, Tentagel y Poliacrilamidas.

Las resinas poliméricas han sido utilizadas para la inmovilización o anclaje de receptores químicos. Esto debido a su disponibilidad, bajo costo, buenas características físicas (rigidez, estabilidad a medio ácido y básico) y su baja reactividad ante una diversa gama de reactivos o catalizadores.

En la literatura se encuentra reportada la inmovilización de varios quimiosensores en resinas poliméricas.^[8, 34-39] Santacruz Ortega *et al.*^[34] reportaron la síntesis de una biblioteca combinatoria derivada de EDTA como unidad receptora y el grupo naftalen-sulfónico como la unidad fluorófora. Los compuestos fueron inmovilizados en una variedad de resinas poliméricas a través de distintos espaciadores tipo alquildiamina y se evaluaron para la detección de iones metálicos. Los autores demostraron que la naturaleza de la resina, la longitud del espaciador y la posición de los grupos sustituyentes en el fluoróforo son determinantes para la respuesta fluorescente de sus materiales sensores. En particular se reportó que el compuesto derivado de la resina Argopore y la unidad fluorescente 1-aminonaftaleno-4-sulfónico (Figura 1-M₁) demostró ser dosímetro para iones Cu²⁺.

Rivero *et al.*^[35] reportaron una biblioteca combinatoria derivada de 1,4,10,13- tetraoxa-7,15-diaza-ciclooctadecano con grupos dansil como unidad fluorófora (Figura 1–**M**₂). Los compuestos fueron inmovilizados en varias resinas poliméricas y se evaluó su capacidad de detección de metales alcalinos y alcalinotérreos. Los autores destacan a los quimiosensores que fueron anclados en la resina PS-trisamina, debido a que muestran un aumento importante de la intensidad de fluorescencia al coordinarse a los iones estudiados. La mejor respuesta la observaron con el ion Mg^{2+} , con un aumento de 200 veces de la intensidad de fluorescencia respecto a la intensidad del quimiosensor libre de metal.

Por otro lado, Nath *et al.*^[36] reportaron un quimiosensor de metales alcalinos con diseño similar al de Rivero. El compuesto está constituido de un receptor tipo aza-corona como unidad ionófora y una unidad de pireno como fluoróforo, anclado en las resinas Merrifield y Tentagel (Figura 1–**M**₃). El compuesto **M**₃ resultó ser reusable y selectivo a K^+ , con un aumento de intensidad de la fluorescencia.

Otra estrategia de diseño para el desarrollo de materiales sensores de iones metálicos es la inmovilización de péptidos en resinas poliméricas. Joshi *et al.*^[37] en la que reportaron, la inmovilización de un péptido unido a un grupo dansil (dansyl-Cys-Gly-Gly-His-Pro-Gly-Glu) en la resina Tentagel (Figura 1–**M**₄). Los autores encontraron selectividad del material a los iones Cu^{2+} y Zn^{2+} .

Pina-Luis *et al.*^[38] reportaron la síntesis e inmovilización en la resina Merrifield de un sensor químico derivado de alquil-bis-o-aminobenzamidas como unidad quelante y al grupo dansilo como unidad fluorescente (Figura 1–**M**₅). Se llevaron a cabo estudios de reconocimiento hacia diferentes cationes metálicos y se encontró una mayor sensibilidad hacia el ion Mg^{2+} con un mayor aumento en la fluorescencia. Los autores destacaron que el mecanismo de respuesta del quimiosensor hacia los metales es de tipo PET (photoinduced electron transfer). En otro trabajo realizado por Pina-Luis *et al.*^[8] se reportaron la inmovilización del flavenol morina en la resina Merrifield (Figura 1–**M**₆) y se describieron las propiedades del material en la detección y absorción de iones metálicos tales como Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} . Los autores encontraron que

los iones Cu^{2+} y Pb^{2+} apagan la fluorescencia, mientras que los iones Zn^{2+} y Cd^{2+} incrementan la intensidad de emisión. La mayor sensibilidad encontrada fue hacia el ion Zn^{2+} .

Mello *et al.*^[39] reportaron la construcción de una biblioteca combinatoria derivada de un sensor químico de tipo poliarilpiridinas (Figura 1–**M7**). La resina utilizada como soporte sólido fue argogel. Los autores encontraron una selectividad hacia el ion Hg^{2+} con la aparición de la banda de emisión de excímero.

Aguilar-Martínez *et al.*^[40] reportaron la síntesis de una biblioteca combinatoria derivada de distintas diaminas soportadas en las resinas Merrifield y Wang. Los autores llevaron a cabo estudios de detección fluorescente hacia iones de metales alcalinos (Li^+ , Na^+ y K^+) y encontraron que la emisión de los materiales derivados de la resina Merrifield aumentaba con la coordinación. Se encontró una correlación entre el aumento de intensidad y el incremento del tamaño del ion metálico. En particular, las resinas quelantes derivadas de la 1,2-fenilendiamina soportada tanto en Merrifield como en Wang (Figura 1–**M8**) mostraron ser sensores adecuados para Li^+ y K^+ , respectivamente.

2.2 Fundamentos de las Técnicas de Caracterización

2.2.1 Prueba Colorimétrica Kaiser

Esta prueba colorimétrica es la más utilizada para determinar la presencia o ausencia de grupos aminos libres ya que es rápida y sencilla. Una coloración amarilla indica la ausencia de aminas primarias (prueba negativa) y una coloración azul (prueba positiva) indica la presencia de aminas primarias.^[41]

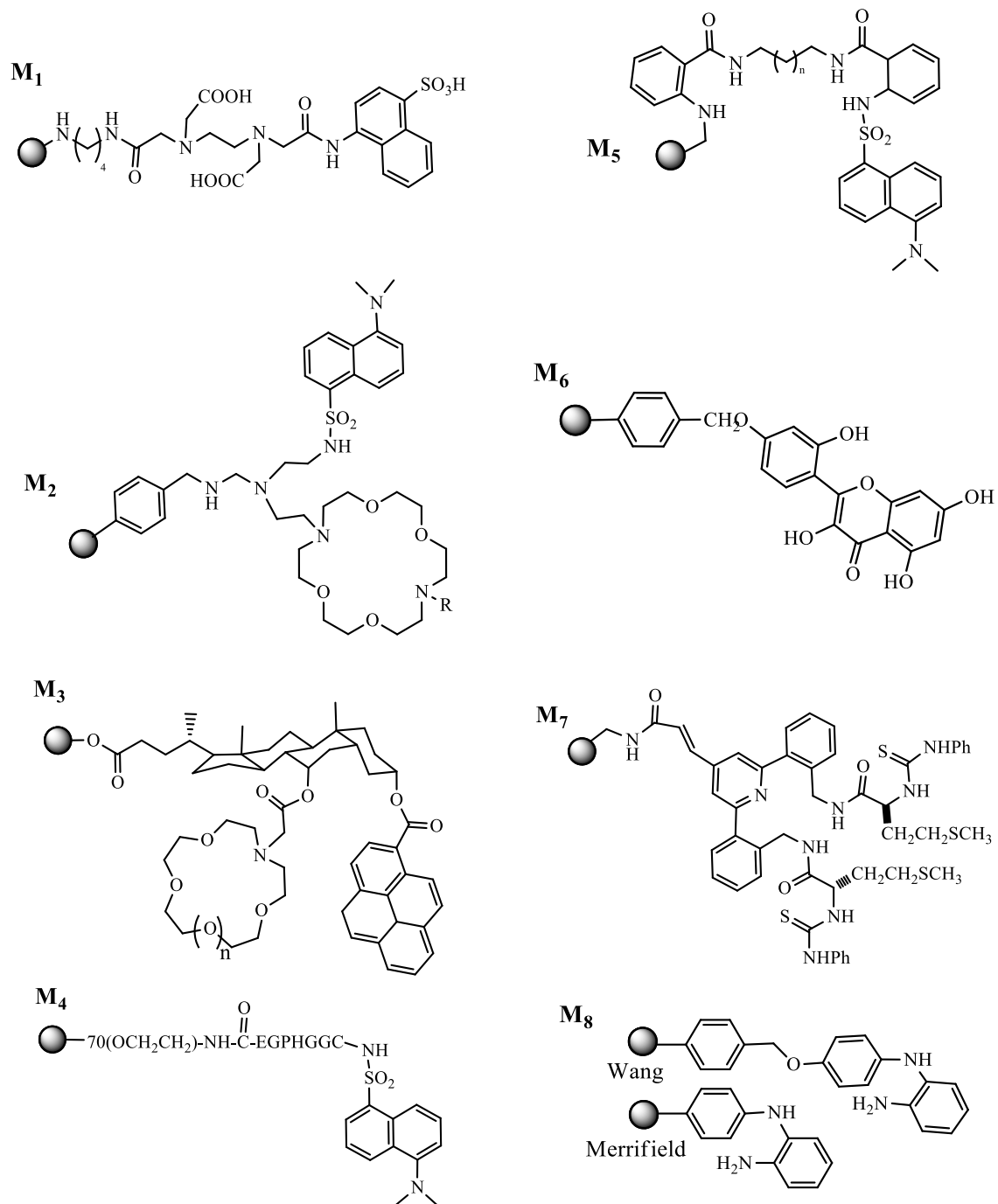


Figura 1. Quimiosensores dirigidos a iones metálicos, inmovilizados en resinas poliméricas.

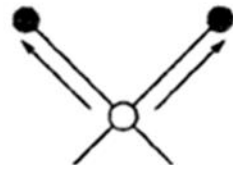
2.2.2 Espectroscopia de Infrarrojo

La moderna espectroscopia en el infrarrojo es una herramienta versátil que se aplica a la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo. Gracias a esta técnica podemos identificar un compuesto e investigar la composición de la muestra, mediante la identificación de grupos funcionales.^[42]

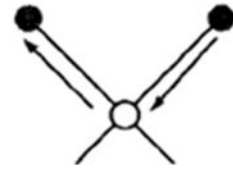
La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12,800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0.78 a 1.00 μm . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de la instrumentación, el espectro de infrarrojo se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, mediano y lejano. La región del *infrarrojo mediano* la más utilizada que se extiende entre 670 y 4,000 cm^{-1} (2.5 y 14.9 μm), la cual es útil para la investigación estructural de compuestos moleculares, principalmente compuestos orgánicos y de especies bioquímicas.

La radiación en el infrarrojo no lo es suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible y de rayos X. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.^[42]

Tipos de vibraciones moleculares. Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Puede distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de *tensión* y de *flexión*. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: *tijereteo*, *balanceo*, *aleteo* y *torsión*. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Figura 2.^[42]

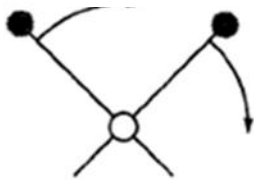


Simétrica

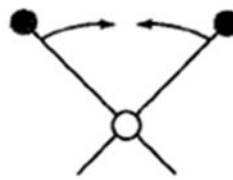


Asimétrica

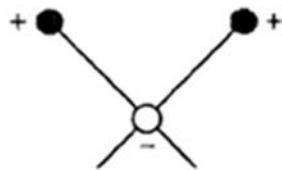
a) Vibraciones de tensión



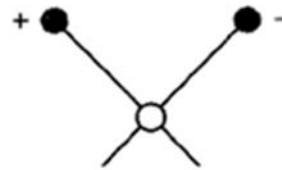
Balaneo en el plano



Tijereteo en el plano



Aleteo fuera del plano



Torsión fuera del plano

b) Vibraciones de flexión

Figura 2 Tipos de vibraciones moleculares. (+) Indica un movimiento del plano de la página hacia arriba; (-) indica un movimiento del plano de la página hacia abajo.

2.2.3 Espectroscopia de Raman

Los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos laser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre 90° , con ayuda de un espectrómetro apropiado. ^[42]

En la Figura 3, la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía $h\nu_{\text{ex}}$. Como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un *estado virtual* del nivel energético j , indicado mediante la línea discontinua de la Figura 3a. Una molécula en el nivel vibracional fundamental ($\nu=0$) puede absorber un fotón de energía $h\nu_{\text{ex}}$ y volver a emitir un fotón de energía $h(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}})$, como se ilustra a la izquierda en la Figura 3a. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina *difusión de Stokes*. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ($\nu=1$) pueden difundir también radiación de manera inelástica y producir una señal Raman de energía $h(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}})$. La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama *difusión anti-stokes*. ^[42]

Asimismo, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación, $h\nu_{\text{ex}}$. La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de *difusión de Rayleigh*. Los desplazamientos de la frecuencia de la radiación difundida en forma inelástica $(\nu_{\text{ex}} + \nu_{\text{v}}) - \nu_{\text{ex}} = \nu_{\text{v}}$ y $(\nu_{\text{ex}} - \nu_{\text{v}}) - \nu_{\text{ex}} = -\nu_{\text{v}}$ corresponden a la frecuencia de vibración, ν_{v} . El espectro Raman simplificado que corresponde a las transiciones mostradas se muestran en la Figura 3b. ^[42]

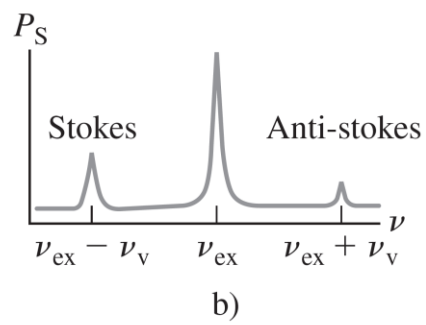
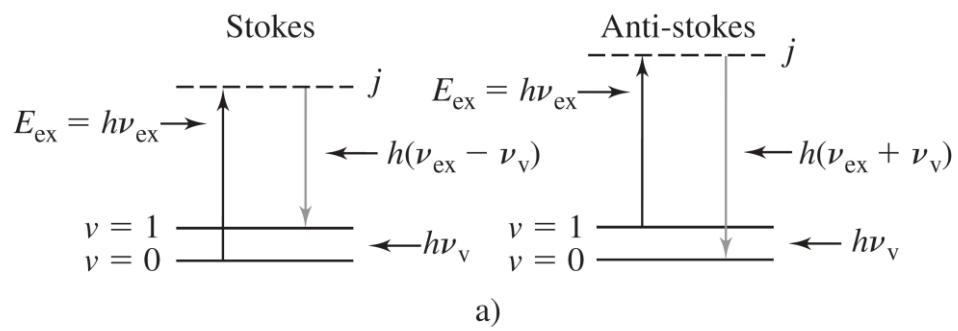


Figura 3. Origen del espectro Raman.

2.2.4 Espectroscopia de Fluorescencia

La fotoluminiscencia comprende básicamente dos tipos de fenómenos: la fluorescencia y la fosforescencia. En ambos casos, las moléculas de analito son fotoexcitadas para dar especies cuyo espectro de emisión suministra información para el análisis cualitativo y cuantitativo.^[42]

La absorción de un fotón del rango ultravioleta o visible promueve un electrón desde un estado fundamental a un estado excitado con la conservación de la orientación del espín. Por ejemplo, cuando un par de electrones ocupan el mínimo estado basal electrónico, los cuales tienen espines opuestos (apareados) (Figura 4a), se dice que están en un *estado singulete fundamental*. La absorción de un fotón promueve uno de los electrones a un *estado singulete excitado* (Figura 4b). La emisión de un fotón desde un estado singulete excitado al estado singulete fundamental se le conoce como fluorescencia. El tiempo de vida del electrón en el estado singulete excitado es de 10^{-5} - 10^{-8} s, por consiguiente, la fluorescencia decrece rápidamente después de que la fuente de la excitación es retirada. En algunos casos un estado singulete excitado es transformado a un *estado triplete excitado* (Figura 4c) en donde el espín del electrón invierte su orientación y queda desapareado con el electrón del estado fundamental. La emisión entre un estado triplete excitado y un estado singulete fundamental se le llama fosforescencia. El tiempo de vida de la fosforescencia es de 10^{-4} - 10^4 s, por lo que la fosforescencia puede continuar durante algún tiempo después de que se retira la fuente de la excitación.

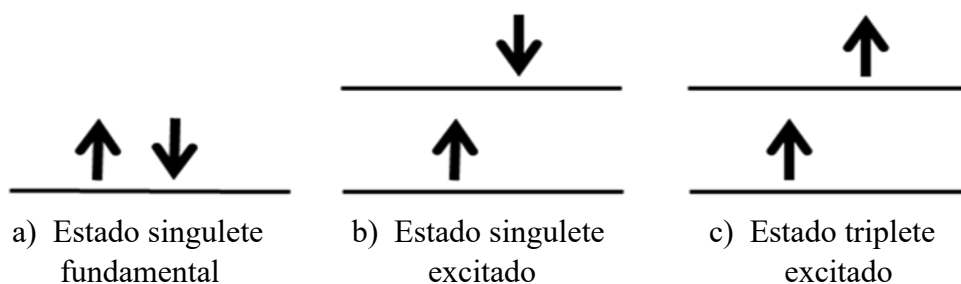


Figura 4. Representación esquemática de los distintos estados, donde las flechas representan la orientación del espín.

En la Figura 5 se muestra el diagrama parcial de niveles de energía para una molécula fotoluminiscente. La línea horizontal gruesa que se encuentra en la parte inferior de la figura representa la energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente es un estado *singulete* y se designa S_0 . Las líneas gruesas superiores son los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de los tres estados electrónicos excitados: *singuletes* primero (S_1) y segundo (S_2) y *triplete* primero (T_1). A cada uno de los cuatro estados electrónicos están asociados numerosos niveles de energía vibracionales, los cuales se representan por las líneas delgadas.^[42]

La absorción de un fotón de energía correcta excita la molécula a uno de los estados electrónicos excitados y ésta puede volver a su estado fundamental mediante una combinación de varios procesos, entre los que se encuentran la fluorescencia y la fosforescencia (líneas rectas verticales sólidas y segmentadas de la Figura 5), que conllevan la emisión de un fotón de radiación.

Otros procesos de desactivación son los no-radiativos. Entre los que se encuentran la *relajación vibracional*, *conversión interna* y el *cruzamiento entre sistemas*. Mediante la *relajación vibracional* una molécula puede caer a cualquiera de los diversos niveles vibracionales como consecuencia de colisiones entre las moléculas de especies excitadas.^[42]

El camino más propicio hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por ello, si la desactivación por fluorescencia es más rápida que los procesos no radiantes, se observa tal emisión.

La fotoluminiscencia está limitada a un número relativamente pequeño de sistemas que incorporan características estructurales adecuadas, o bien que se encuentran en un medio propicio, que hacen que la velocidad de los procesos de relajación o desactivación no radiantes se reduzcan hasta el punto en el que la emisión puede competir cinéticamente con ellos.^[43]

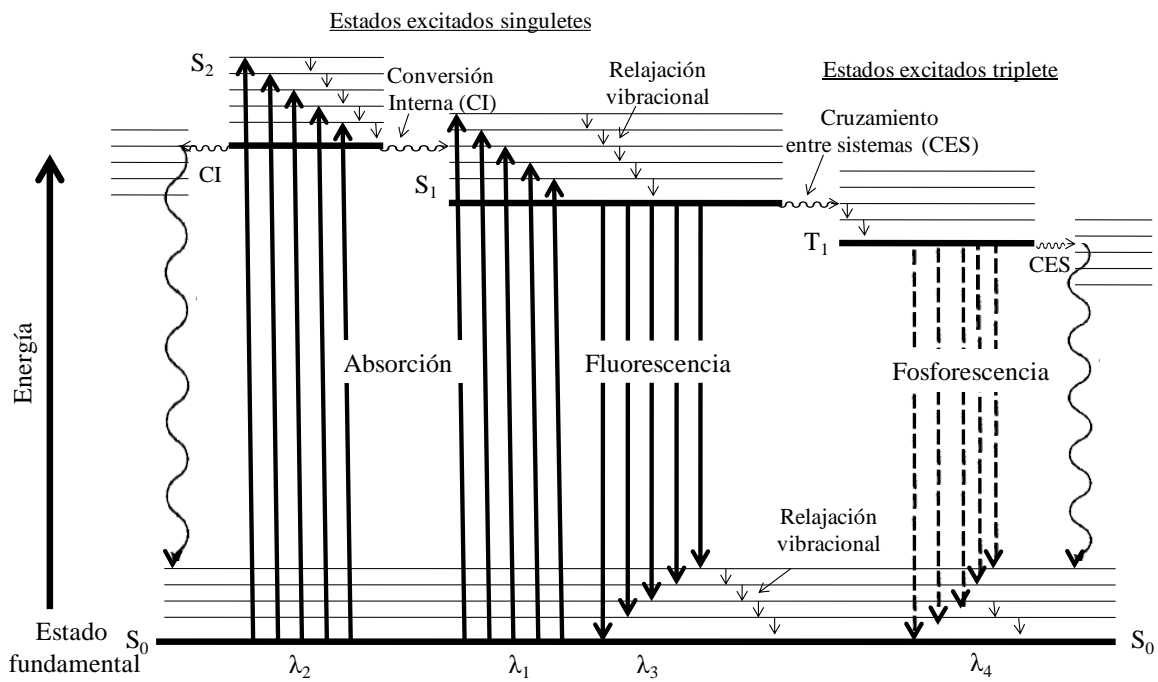


Figura 5. Diagrama parcial de energía para un sistema fotoluminiscente.

Los espectros fotoluminiscentes son de dos tipos: espectros de *excitación* y *emisión*.

Espectros de excitación. Se obtiene midiendo la intensidad luminiscente a una longitud de onda fija mientras se varía la longitud de onda de excitación.

Espectros de emisión. Se obtienen irradiando a una longitud de onda fija mientras se registra la intensidad de la emisión como función de la longitud de onda.^[42]

3. EXPERIMENTAL

3.1 Reactivos

Para la realización del trabajo de tesis se sintetizaron los quimiosensores **1py** y **1mpy** de acuerdo a la metodología reportada por Pérez-González *et al.*^[30] La pureza de los compuestos fue verificada por ¹H RMN.

Los reactivos que se utilizaron para la modificación de las resinas, el anclaje de los quimiosensores y los estudios de coordinación metálica y fluorescencia a diferente pH se enlistan a continuación. Todos están disponibles comercialmente y fueron utilizados tal como se recibieron del proveedor.

- Resina Merrifield-Cl (1.5 mmol/g; 2%-divinilbenceno), marca Aldrich
- Resina Wang-Cl (1.5 mmol/g; 1%-divinilbenceno), marca Aldrich
- 1,2-diaminoetano, marca Sigma 99%
- 1,4-diaminobutano, marca Aldrich 99%
- 1,6-diaminohexano, marca Aldrich 99%
- 1,8-diaminooctano, marca Aldrich 98%
- N,N'-diisopropilcarbodiimida, marca Sigma 99%
- 1-hidroxibenzotriazol, marca Aldrich 97%
- N,N-dimetilformamida, marca Aldrich
- Sales metálicas:
 - PbCl₂, marca Aldrich 99%
 - CdCl₂, marca Aldrich 99%
 - HgCl₂, marca Baker Analyzed, Grado Analítico.
- Buffer MOPS (ácido 3-(N-morfolino)propanosulfónico), pH 7.9, marca Aldrich.
- Hidróxido de sodio (NaOH), marca JT Baker.
- Cloruro de sodio (NaCl), marca Merck.
- Ácido Clorhídrico (HCl), marca Merck

3.2 Metodología

3.2.1 Síntesis de los Materiales [$I(m,w)(a-d)(x,y)$]

3.2.1.1 Modificación de la Resinas Merrifield y Wang. Para la modificación de las resinas Merrifield y Wang $I(m,w)$ con los diferentes espaciadores (1,2-diaminoetano (*a*), 1,4-diaminobutano (*b*), 1,6-diaminohexano (*c*) y 1,8-diaminooctano (*d*)) se utilizó la metodología reportada por Rivero *et al.*^[35] En un vial se suspendieron 0.250 g de resina Merrifield (*Im*) (cargado: 1.5 mmol/g, 0.375 mmol, 1 eq) en 15 mL de dimetilformamida (DMF) y se mantuvieron en agitación mecánica por 30 min para la expansión de la resina en el solvente. Posteriormente, se agregaron 4 eq. de K_2CO_3 y 4 eq. de la alquildiamina a reaccionar (el exceso de estos reactivos es en relación al número de mmoles de residuos -cloro presentes en la resina) y el sistema se mantuvo en agitación mecánica por 72 h a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la suspensión se filtró para separar la resina del DMF y se realizaron repetidos lavados con DMF (4 x 15 mL), H_2O (3 x 15 mL) y acetona (3 x 15 mL) con el fin de eliminar los reactivos que no hubieran reaccionado. Finalmente, la resina modificada se secó a vacío por 10 h. En el caso de la resina Wang (*Iw*), la modificación se realizó siguiendo la misma metodología utilizada con la resina Merrifield a partir de 0.600 g de resina (1.5 mmol/g, 0.900 mmol, 1 eq). Las resinas modificadas con los espaciadores alquildiamina, tanto Merrifield como Wang [$I(m,w)(a-d)$], fueron caracterizadas por espectroscopia de Raman, infrarrojo y fluorescencia. El porcentaje de sustitución de cloro de las resinas modificadas fue determinado mediante la técnica de esfera única por espectroscopia de Raman, monitoreando las señales pertenecientes a los enlaces C-Cl y -CH₂ del grupo CH₂-Cl (Merrifield: C-Cl a 677 cm⁻¹ y -CH₂-Cl a 1263 cm⁻¹; Wang: 666 y 1264 cm⁻¹).

3.2.1.2 Inmovilización de los Quimiosensores 1py o 1mpy en las Resinas Modificadas.

La inmovilización (o anclaje covalente) de los ligantes **1py** y **1mpy** se llevó a cabo mediante la formación de enlaces amida entre los grupos funcionales -NH₂ de las resinas modificadas y los grupos -COOH de los receptores (Esquema I). La reacción fue asistida con los reactivos acoplantes DIC y HOBT, los cuales son ampliamente utilizados para la formación de amidas a

partir de ácidos carboxílicos con una alta eficiencia.^[44] En un vial se suspendieron 0.100 g de resina modificada [*I(m,w)(a-d)*] (cargado: 1.5 mmol/g, 1 eq) en 15 mL de dimetilformamida (DMF) y se mantuvieron en agitación mecánica por 30 min para la expansión en el solvente. Posteriormente, se agregaron 1.1 eq. del quimiosensor (**1py** o **1mpy**) y 4 eq. de cada uno de los reactivos acoplantes DIC (0.103 mL) y HOBt (0.090 g). El sistema se mantuvo en agitación mecánica por una semana a temperatura ambiente. Transcurrido este tiempo, la suspensión se filtró para separar la resina del DMF y se realizaron repetidos lavados con DMF (4 x 15 mL), H₂O (3 x 15 mL) y acetona (3 x 15 mL) para remover los reactivos que no hayan reaccionado. Finalmente, los materiales obtenidos se secaron a vacío por 10 h. Los productos finales fueron caracterizados por infrarrojo y fluorescencia.

3.2.2 Medición de la Fluorescencia a Diferente pH de los Materiales [*I(m,w)(a-d)(x,y)*]

Para llevar a cabo este estudio se obtuvieron los espectros de emisión utilizando un sistema de flujo. En una micro celda de flujo marca Hellma QS de una capacidad de 8 μ L se colocaron alrededor de 0.025 g del material a estudiar. Con la ayuda de una bomba peristáltica se hizo pasar una solución de NaOH/NaCl 0.01M, a la cual, mediante adición de HCl 0.01M se le fue ajustando el pH. La solución de pH ajustado se hizo pasar 3 min antes de cada toma de lectura.

3.2.3 Estudios de Coordinación Metálica de los Materiales [*I(m,w)(a-d)(x,y)*]

Para estudiar los cambios espectrales provocados por la complejación metálica, se procedió a obtener los espectros de emisión de los materiales después de haber sido puestos en contacto con soluciones acuosas de los iones metálicos en estudio (Pb²⁺, Cd²⁺ y Hg²⁺). Para ello, en un vial se colocaron alrededor de 0.03 g (0.045 mmol, 1 eq) del material a estudiar y se adicionó el volumen apropiado de la solución 0.01 M del metal a coordinar para lograr una relación de 2.1 eq respecto al cargado de la resina. Las soluciones metálicas se prepararon en buffer MOPS 0.01 M (pH 7.9 para las soluciones de CdCl₂ y HgCl₂ y pH 5 para la solución de PbCl₂). La suspensión se mantuvo en agitación mecánica por 48 h. Pasado este tiempo la suspensión se filtró y se lavó con agua deionizada (3 x 15mL). Finalmente, los materiales obtenidos se secaron a vacío por 24 h. Los productos finales fueron empaquetados en una micro celda de flujo marca

Hellma QS de una capacidad de 8 μL y se obtuvieron los espectros de emisión en sólido. Todos los experimentos y las mediciones se realizaron por triplicado a 25°C.

3.2.3.1 Estudios de Competencia Metálica con las Resinas *Iw(a-c)x* (Pruebas Binarias y Ternarias). De todos los derivados de las resinas Merrifield y Wang estudiados en este trabajo, destacaron las resinas *Iw(a-c)x* por presentar una respuesta selectiva al ion Pb^{2+} con un aumento en la intensidad de fluorescencia. Para investigar la selectividad al ion Pb^{2+} de estos materiales en presencia de los iones competidores Hg^{2+} y Cd^{2+} se realizaron pruebas de competencia binarias y terciarias. Para las pruebas binarias, se hicieron dos tipos de experimentos (tipo-A y tipo-B), en los cuales se varió la secuencia en que se trató a la resina con los metales. El experimento tipo-A consistió en primero poner al material fluorescente en contacto con el Pb^{2+} y posteriormente, tratarlo con el catión competidor. En el experimento tipo-B, primero se puso el material fluorescente en contacto con el ion metálico competidor (Cd^{2+} o Hg^{2+}) y posteriormente, se trató con el catión de interés. Adicionalmente, cada una de las resinas *Iw(a-c)x* se trató de manera independiente con Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , para ser utilizadas como referencia del lote correspondiente. Es importante señalar que en cada una de las etapas del experimento los materiales fueron tratados de acuerdo al protocolo que se describe en la sección anterior (3.2.3), con una relación molar de 9 eq de metal con respecto al cargado de la resina. Esto último para asegurar la total coordinación de los sitios activos de la resina a los iones metálicos. Además, las mediciones en estos experimentos fueron realizados por duplicado.

Para las pruebas ternarias se realizaron dos tipos de experimentos (tipo-1 y tipo-2), en los cuales se varió la secuencia en que se trató a la resina con los metales. En el experimento tipo-1 la resina se trató primero con Hg, enseguida con Cd y finalmente con Pb (Hg, Hg-Cd y Hg-Cd-Pb). En el experimento tipo-2 la secuencia fue: Cd, Cd-Hg y Cd-Hg-Pb. De manera adicional, el material *Iwax* se trató exclusivamente con Pb^{2+} para ser utilizado como referencia en estas pruebas. En cada una de las etapas el material fluorescente se trató de acuerdo al protocolo establecido, con una relación molar de 9 eq de metal con respecto al cargado de la resina, y los experimentos se realizaron por duplicado.

3.2.4 Determinación del Límite de Detección y Porcentaje de Sorción de Pb^{2+} de la resina *Iwax*.

3.2.4.1 Límite de Detección. Para la determinación del límite de detección (DL) de Pb^{2+} de la resina *Iwax*, se construyó una curva de calibración con las intensidades de fluorescencia de la resina tratada con diferentes concentraciones del metal. Para ello, cinco muestras estándar del material *Iwax* fueron tratadas con concentraciones crecientes de Pb^{2+} (0 μM , 750 μM , 1500 μM , 2200 μM , 3000 μM). En cada vial de trabajo, se colocaron alrededor de 0.03 g (0.045 mmol, 1 eq) de *Iwax* y se adicionó el volumen apropiado de una solución 0.01 M de $PbCl_2$ (pH 5, buffer MOPS) para cada muestra. La suspensión se mantuvo en agitación mecánica por 48 h. Pasado este tiempo la suspensión se filtró y se lavó con agua deionizada (3 x 15mL). Finalmente, los materiales obtenidos se secaron a vacío por 24 h. Los productos finales fueron empaquetados en la celda de flujo y se obtuvieron los espectros de emisión en sólido. Los experimentos se realizaron por duplicado y los promedios de las intensidades de fluorescencia se graficaron frente a la concentración de Pb^{2+} . El DL fue calculado con la siguiente ecuación: ^[9, 45, 46]

$$DL = 3\sigma/m \quad (1)$$

donde σ es la desviación estándar de 10 mediciones del blanco (*Iwax* libre de ion Pb) y m es la pendiente de la gráfica intensidad fluorescencia vs concentración del metal.

3.2.4.2 Porcentaje de Sorción. Para la determinación del porcentaje de sorción de Pb^{2+} (% de sorción) de la resina *Iwax* se utilizó la técnica de columna. En una columna de vidrio (0.5 cm x 10 cm) se colocaron 0.02 gr del material *Iwax* se fijaron con una pequeña cantidad de algodón. Se pasó una solución estándar de $PbCl_2$ (20 ml, 9 ppm, pH 5, buffer MOPS) a través de la columna usando una bomba peristáltica a una velocidad de flujo de 1.2 mL/min. Después de pasar la solución estándar del metal a través de la columna, se recolectó y se determinó la concentración final de Pb^{2+} mediante espectroscopia de absorción atómica. Los experimentos se realizaron por triplicado. El % de sorción se calculó con la siguiente ecuación:

$$\% \text{ de sorción} = [(C_i - C_f) / C_i] \cdot 100 \quad (2)$$

donde C_i es la concentración inicial de Pb^{2+} en la solución estándar (en ppm) y C_f es la concentración final después de la sorción.

La estabilidad y la capacidad de regeneración de *Iwax* después de diez ciclos repetidos de sorción-desorción de iones Pb^{2+} se determinaron siguiendo la técnica de columna descrita anteriormente. Después de cada ciclo de sorción, la columna se lavó con 5 ml de HNO_3 al 1% y 5 ml de agua desionizada para la regeneración de la resina. A cada ciclo se le determinó el % de sorción.

3.2.5 Especificaciones en las Técnicas de Caracterización y Equipo Analítico Utilizado

3.2.5.1 Prueba Colorimétrica Kaiser. Para realizar este ensayo se colocó una pequeña cantidad de las resinas modificadas dentro de un mini-tubo de ensayo, después se agregó una gota de los reactivos fenol, piridina y ninhidrina a cada muestra, posteriormente, las muestras se calentaron en baño maría por 10 minutos, pasado el tiempo los ensayos fueron observados en el microscopio. En paralelo al ensayo se realizó un control el cual contiene la resina nativa sin modificar.

3.2.5.2 Espectroscopia de Infrarrojo. Para obtener los espectros de infrarrojo de las resinas, se prepararon pastillas de KBr y fueron obtenidos en un espectrómetro FT-IR Perkin-Elmer Modelo GX y de manera directa de las resinas por un espectrómetro UATR Perkin-Elmer spectrum Two.

3.2.5.3 Espectroscopia de Raman. Los espectros de Raman fueron obtenidos en Horiba Scientific LabRam HR Evolution microscopio Raman usando un láser a 632.8 nm.

3.2.5.4 Espectroscopia de Fluorescencia. Para este trabajo los espectros de emisión y de excitación se obtuvieron en un espectrofotómetro de Luminiscencia marca Perkin-Elmer, modelo LS50. Todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura controlada de 25 °C. Las

imágenes de epifluorescencia se obtuvieron con un microscopio utilizando una lámpara de luz blanca Olympus U-MNU2 y un set de filtros de 365 nm.

3.2.5.5 Espectrometría de Absorción Atómica. Para los estudios de sorción, la cuantificación de iones plomo de los eluyentes, se realizaron en un espectrómetro de absorción atómica, Perkin Elmer Analyst 400. Las mediciones se llevaron a cabo en una llama de aire/acetileno. Todas las mediciones se realizaron a 25 °C.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo una biblioteca química de 16 materiales fluorescentes a partir de la inmovilización de los dos quimiosensores bicromofóricos **1py** y **1mpy** en las resinas poliméricas Merrifield y Wang modificadas con diferentes espaciadores de tipo alquildiamina. En las siguientes secciones se muestran los resultados de la caracterización de los materiales, así como de las pruebas de coordinación metálica y los estudios de competencia.

4.1 Caracterización Espectroscópica de los Materiales

4.1.1 Resinas Modificadas con los Espaciadores Alquildiaminas: [*I(m,w)(a-d)*]

La modificación de las resinas con los espaciadores se confirmó con la ayuda de la prueba colorimétrica Kaiser, espectroscopia de infrarrojo, Raman y fluorescencia. Con la ayuda de estas técnicas se pudo confirmar que los grupos –Cl de las resinas nativas fueron sustituidos por los grupos –NH₂ de las alquildiaminas.

A todas las resinas modificadas con los espaciadores se les realizó la prueba colorimétrica Kaiser, la cual nos aporta evidencia cualitativa de la presencia de grupos amino terminales en las resinas.^[41] Las resinas modificadas se tiñeron de color azul, teniendo así una prueba positiva a la presencia de grupos amino. Como control se realizó la prueba Kaiser a las resinas Merrifield y Wang sin modificar, las cuales dieron resultado negativo (las resinas se tiñeron de amarillo). Lo anterior indica que se llevó a cabo satisfactoriamente la adición de las alquildiaminas como espaciadores.

En la Figura 6 se muestran los espectros de infrarrojo de la resina Merrifield y de las resinas modificadas con las diferentes alquildiaminas [*Im(a-d)*]. La evidencia de que la reacción se llevó a cabo es la aparición de una nueva banda vibracional alrededor de los 3300 cm⁻¹ la cual pertenece al grupo NH de amina secundaria, así como la desaparición de la banda 874 cm⁻¹ perteneciente al enlace C-Cl.^[47, 48] De igual manera se realizó el análisis para la modificación

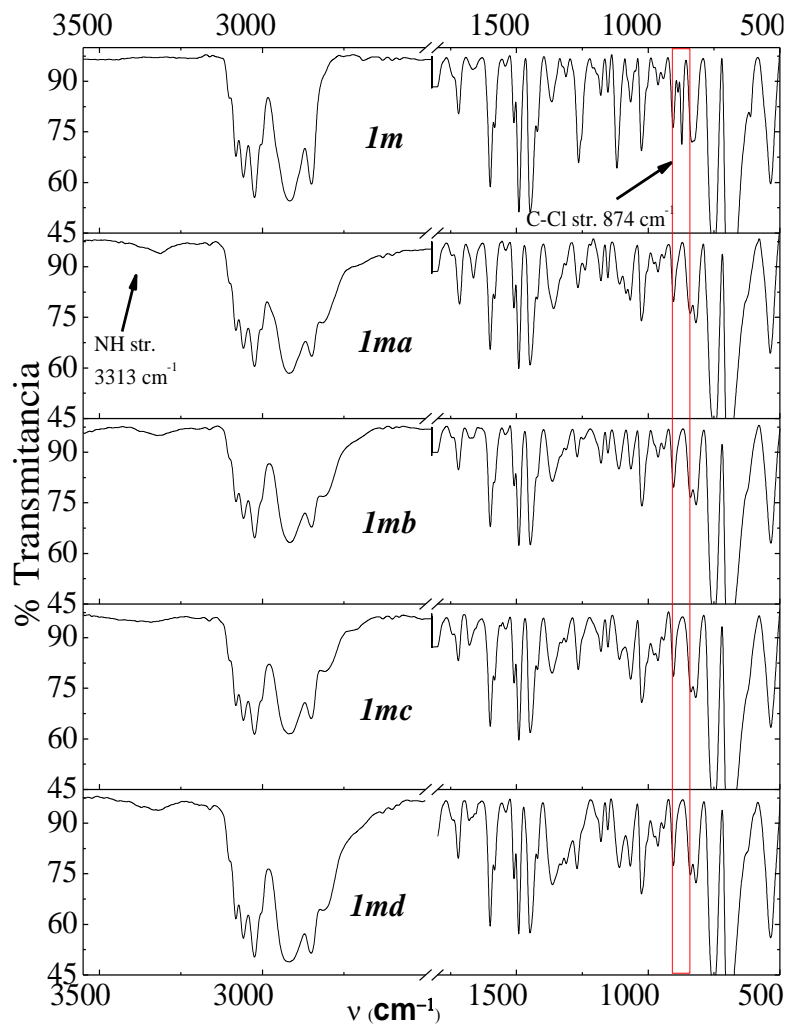


Figura 6. Espectros de infrarrojo de la resina Merrifield *Im* y las resinas modificadas con los espaciadores tipo alquildiamina *Im(a-d)*.

de la resina Wang. En este caso, se observa la aparición de la banda a 3350 cm^{-1} perteneciente al grupo NH de amina secundaria, y la desaparición de la banda a 668 cm^{-1} perteneciente al C-Cl (Ver Figura A1, en Anexos).

En la Figura 7 se muestran los espectros de Raman de la resina Merrifield y las resinas modificadas con los espaciadores [*Im(a-d)*], en donde se puede apreciar la desaparición de las señales a 677 y 1263 cm^{-1} pertenecientes al estiramiento C-Cl y flexión $-\text{CH}_2$ del grupo $\text{CH}_2\text{-Cl}$ respectivamente. Los espectros de Raman de las resinas modificadas a partir de la resina Wang se encuentra en la sección de Anexos (Figura A2). En dichos espectros se puede observar la desaparición de las señales a 666 y 1264 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento C-Cl y flexión $-\text{CH}_2$ del grupo $\text{CH}_2\text{-Cl}$ respectivamente.

Con la ayuda de la técnica de espectroscopia de Raman y el método de esfera única se puede obtener de manera cuantitativa el porcentaje de sustitución de cloro de las resinas Merrifield y Wang.^[49, 50] Para ello, se obtuvieron los espectros de Raman de 5 esferas o pellets, seleccionadas de manera aleatoria, de cada resina modificada. Los espectros se promediaron y se monitoreó la señal perteneciente al enlace C-Cl como señal de referencia (Merrifield: 677 cm^{-1} y Wang: 666 cm^{-1}). La intensidad de dicha señal se comparó con la correspondiente a la resina nativa (a la cual se le asignó el 100%) y la disminución observada se consideró proporcional a la sustitución del grupo $-\text{Cl}$ por el grupo $-\text{NH}_2$. En la Tabla 1 se presentan los porcentajes de sustitución de residuos cloro de las resinas modificadas.

La unión de los espaciadores a las resinas Merrifield y Wang provocó disminución en la intensidad de fluorescencia de los materiales, sin cambios significativos en las longitudes de onda máximas (ver Figuras 8-11 y Tabla 2).

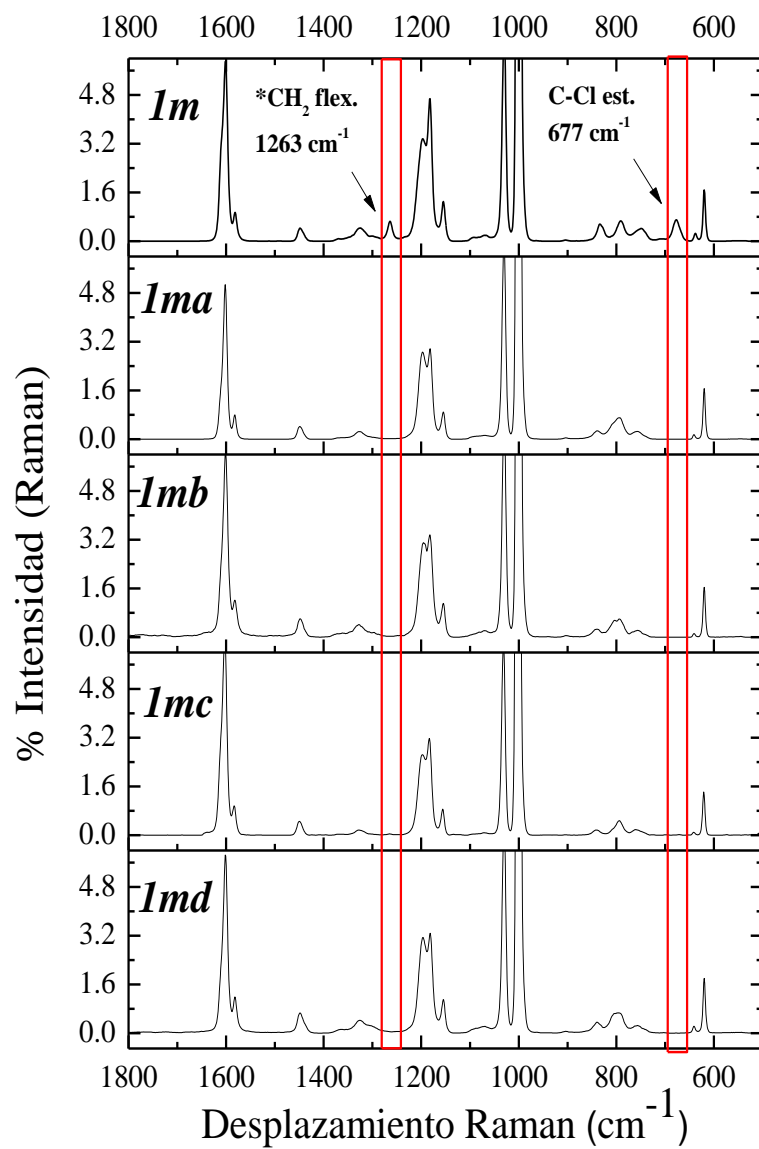


Figura 7. Espectros de Raman de *Im* y *Im(a-d)*. *banda perteneciente a la flexión -CH₂ corresponde al grupo CH₂-Cl.

Tabla 1. Porcentajes de sustitución de residuos Cl en las resinas obtenidos por espectroscopia de Raman (esfera única).

Resina	Conversión (%)	Resina	Conversión (%)
<i>Im</i>	0	<i>Iw</i>	0
<i>Ima</i>	99	<i>Iwa</i>	97
<i>Imb</i>	99	<i>Iwb</i>	97
<i>Imc</i>	97	<i>Iwc</i>	96
<i>Imd</i>	98	<i>Iwd</i>	97

Tabla 2. Datos espectroscópicos de las resinas Merrifield y Wang $I(m,w)$, resinas modificadas con los espaciadores tipo alquildiamina [$I(m,w)(a-d)$] y de los materiales finales fluorescentes [$I(m,w)(a-d)(x,y)$].

Resina	λ_{\max} (nm)		$I_R^{a, b}$	Resina	λ_{\max} (nm)		I_R^a
	Excitación	Emisión			Excitación	Emisión	
<i>Im</i>	340	405	1	<i>Iw</i>	389	448	1
<i>Ima</i>	337	406	0.68 (0.18)	<i>Iwa</i>	392	457	0.64
<i>Imb</i>	339	402	0.77 (0.85)	<i>Iwb</i>	390	449	0.71
<i>Imc</i>	338	405	0.48 (0.92)	<i>Iwc</i>	390	448	0.85
<i>Imd</i>	337	402	0.60 (0.88)	<i>Iwd</i>	388	448	0.75
<i>Imax</i>	393	450 ^c	0.31	<i>Iwax</i>	398	483	1.28
<i>Imbx</i>	397	469 ^c	0.09	<i>Iwbx</i>	399	479	1.51
<i>Imcx</i>	383	414	0.33	<i>Iwcx</i>	387	410	1.21
<i>Imdx</i>	389	425 ^c	0.23	<i>Iwdx</i>	395	479	1.16
<i>Imay</i>	391	482 ^c	0.04	<i>Iway</i>	383	491	0.82
<i>Imby</i>	391	500 ^c	0.03	<i>Iwby</i>	385	491	1.33
<i>Imcy</i>	387	418	0.43	<i>Iwcy</i>	380	421	1.25
<i>Imdy</i>	337	485	0.06	<i>Iwdy</i>	387	490	0.57

^a I_R = Intensidad de emisión de la resina modificada / Intesidad de emisión de la Resina sin modificar *Im* o *Iw*.

^b En paréntesis: Intensidad relativa de la resina modificada utilizada para la inmovilizacion de *Impy*.

^c La longitud máxima de emisión se tomó a partir del punto medio de la parábola (vértice).

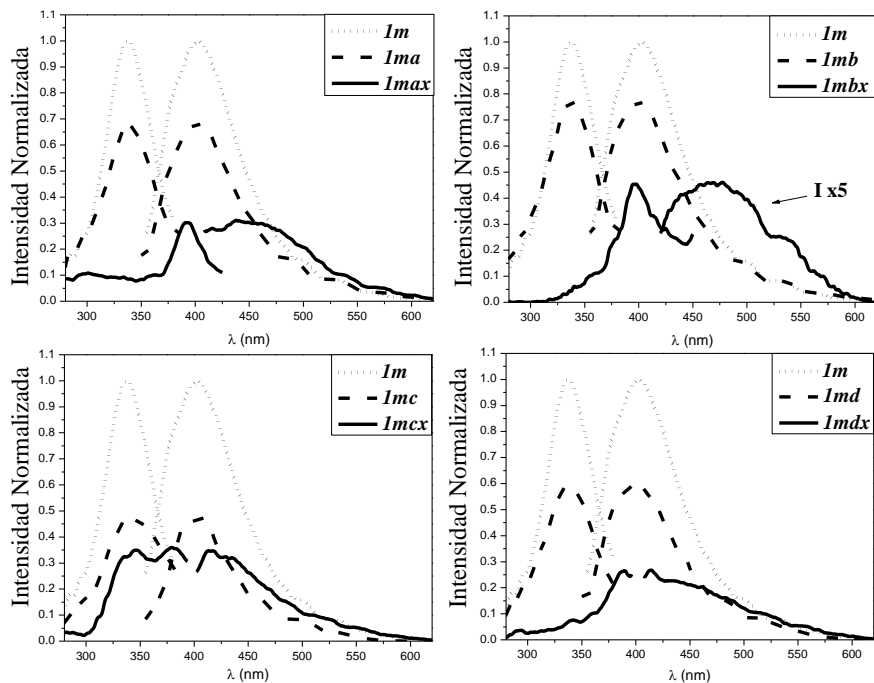


Figura 8. Espectros de fluorescencia (excitación y emisión) en sólido de los materiales: *Im*, *Im(a-d)* y *Im(a-d)x*. En los espectros de emisión y excitación de *Imbx*, la intensidad se aumentó x5.

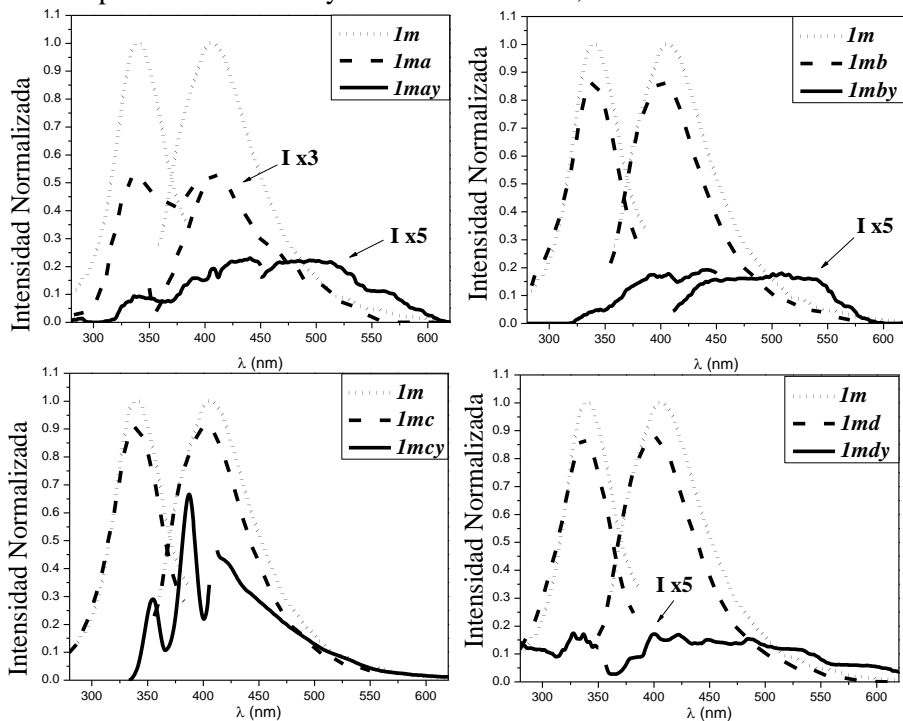


Figura 9. Espectros de fluorescencia (excitación y emisión) en sólido de los materiales: *Im*, *Im(a-d)* y *Im(a-d)y*. En los espectros de emisión y excitación de *Ima* y [*Im(a,b,d)y*], la intensidad se aumentó x3 y x5 respectivamente

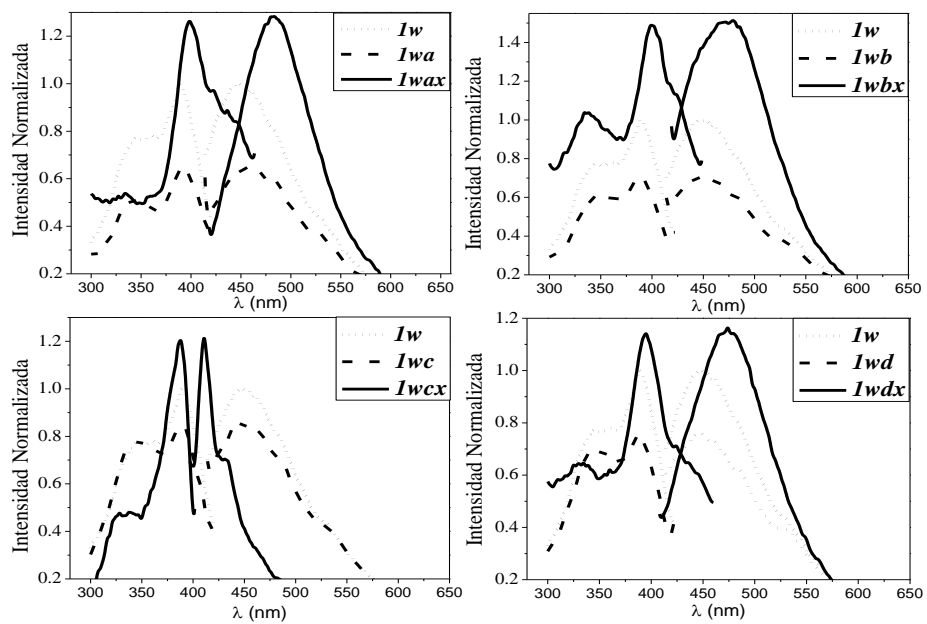


Figura 10. Espectros de fluorescencia (excitación y emisión) en sólido de los materiales: *Iw*, *Iw(a-d)* y *Iw(a-d)x*

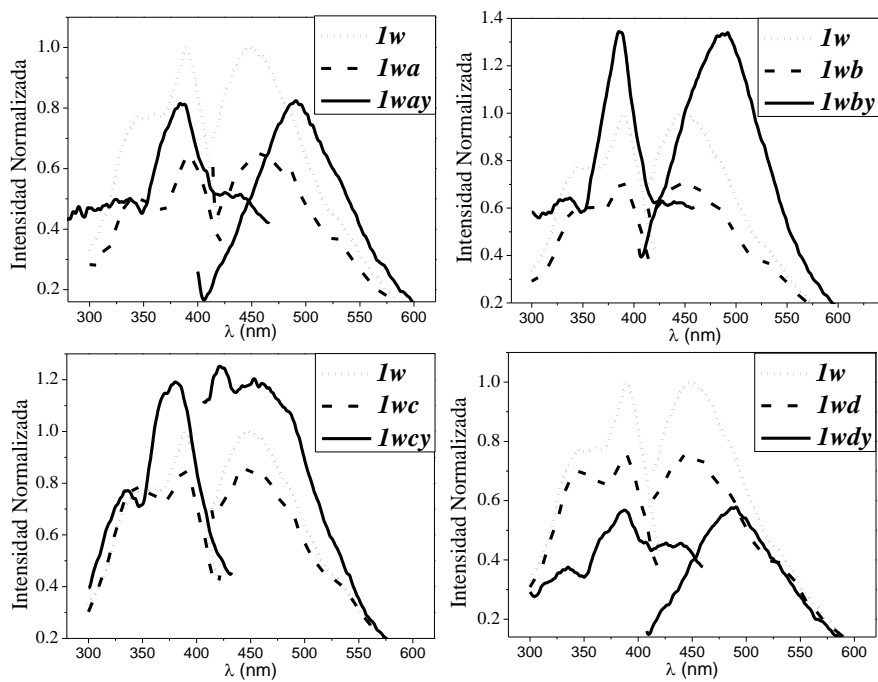


Figura 11. Espectros de fluorescencia (excitación y emisión) en sólido de los materiales: *Iw*, *Iw(a-d)* y *Iw(a-d)y*.

4.1.2 Resinas Funcionalizadas con los Quimiosensores **1py** y **1mpy**: [$I(m,w)(a-d)(x,y)$]

Como parte de la caracterización de los nuevos materiales sensores se obtuvieron los espectros de fluorescencia (excitación y emisión) e infrarrojo. Cuando se inmovilizan los quimiosensores **1py** y **1mpy** los cambios espectroscópicos de la resina son muy notables tanto en intensidad de fluorescencia como en los valores de $\lambda_{\text{máx}}$. A continuación, se describen los cambios espectrales detalladamente. En la primera sección se hablará de los materiales derivados de la resina Merrifield y posteriormente, de los materiales derivados de la resina Wang.

4.1.2.1. Caracterización de los Materiales Derivados de la Resina **1m**: [$I(m)(a-d)(x,y)$].

En la Figura 12 se muestran los espectros de infrarrojo de las resinas Merrifield modificadas con los espaciadores alquildiaminas [$I(m)(a-d)$] y con el anclaje del quimiosensor **1mpy** [$I(m)(a-d)y$]. Cuando se comparan los espectros de las resinas modificadas con los espaciadores y las resinas con el anclaje de **1mpy**, se observa un ensanchamiento y desplazamiento de la banda vibracional perteneciente al grupo NH de amida (aprox. 3300 cm^{-1}), así como la aparición de las bandas del grupo carbonilo (aprox. 1600 cm^{-1}) de los grupos ácidos carboxílicos presentes en la estructura del quimiosensor. En la sección de Anexos Figura A3, se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales obtenidos a partir de la resina Merrifield y el quimiosensor **1py**.

En las Figuras 8 y 9 se muestran los espectros de fluorescencia de la resina Merrifield sin modificar (**1m**), de las resinas modificadas con los espaciadores tipo alquildiamina [$I(m)(a-d)$] y de los materiales finales obtenidos después de la inmovilización de los quimiosensores **1py** y **1mpy** [$I(m)(a-d)(x,y)$]. En la Tabla 2 se resumen las longitudes de onda máximas ($\lambda_{\text{máx}}$) de excitación y emisión encontradas en los nuevos materiales.

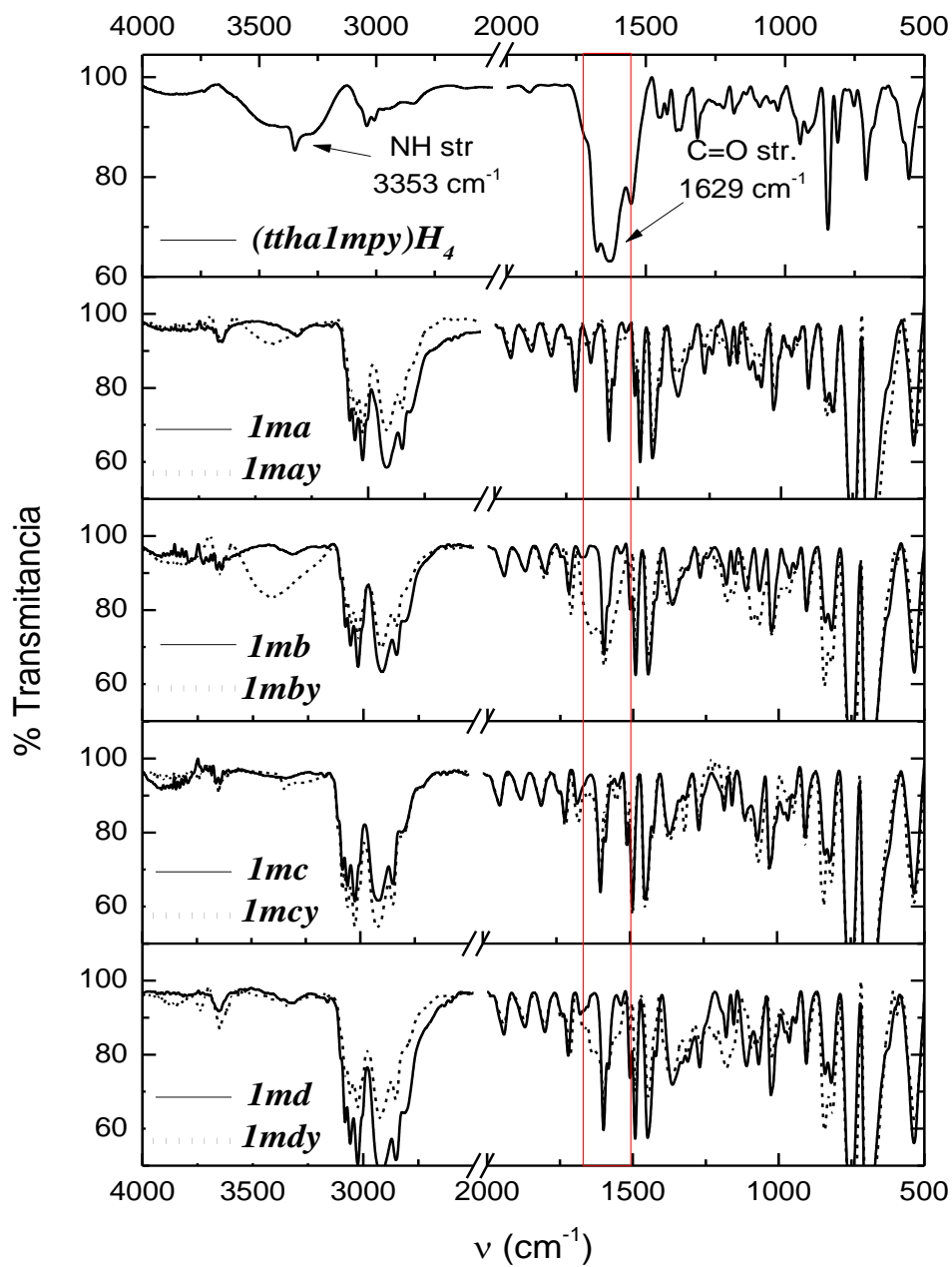


Figura 12. Espectros de infrarrojo de las resinas Merrifield modificadas con los espaciadores alquildiaminas [$Im(a-d)$] y con el anclaje del quimiosensor $1mpy$ [$Im(a-d)y$]. Arriba se muestra el espectro de infrarrojo del quimiosensor $1mpy$ para comparación.

En todos los casos, la unión de los espaciadores a la resina provocó una disminución de la intensidad de fluorescencia y pequeños desplazamientos en las $\lambda_{\text{máx}}$ de excitación y emisión ($\Delta\lambda = \pm 1-3$ nm), sin cambios significativos en la forma de las bandas. Por otro lado, la inmovilización de los quimiosensores en las resinas modificadas provocó un apagamiento de la fluorescencia así como desplazamiento en las $\lambda_{\text{máx}}$, tanto de excitación como de emisión, hacia longitudes de onda mayores ($\Delta\lambda = 45-58$ nm para excitación y $\Delta\lambda = 19-90$ nm para emisión). En cuanto a la forma de los espectros de emisión, la incorporación de los ligantes **1py** y **1mpy** en las resinas modificadas [**Im(a-d)**] provocaron un ensanchamiento de dichas bandas, a excepción del material **Imcy**, el cual mostró solo una banda de emisión estrecha con una $\lambda_{\text{máx}}$ de 418 nm. Dichos corrimientos indican la presencia de los quimiosensores inmovilizados en las resinas y tanto la forma como $\lambda_{\text{máx}}$ de emisión observadas pueden ser atribuidas a la fluorescencia de excímero de pireno.^[30]

4.1.2.2 Caracterización de los Materiales Derivados de la Resina 1w: [**1w(a-d)**](x,y)].

Con la ayuda de la espectroscopia de infrarrojo se pudo confirmar la presencia de los quimiosensores **1py** y **1mpy** en las resinas Wang modificadas. En la Figura 13 se muestran los espectros de infrarrojo de las resinas Wang modificadas con los distintos espaciadores y los de las resinas después del anclaje del quimiosensor **1py**. La aparición de una banda ancha alrededor de los 1648 cm^{-1} se atribuye al estiramiento del carbonilo (C=O) presente en los grupos ácidos carboxílicos del quimiosensor. También se observa un ensanchamiento de la banda 3394 cm^{-1} perteneciente al grupo NH de amida. Estos datos confirman que el quimiosensor **1py** fue inmovilizado satisfactoriamente. En la Figura A4 en la sección de Anexos se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales obtenidos a partir de la resina Wang y el quimiosensor **1mpy**.

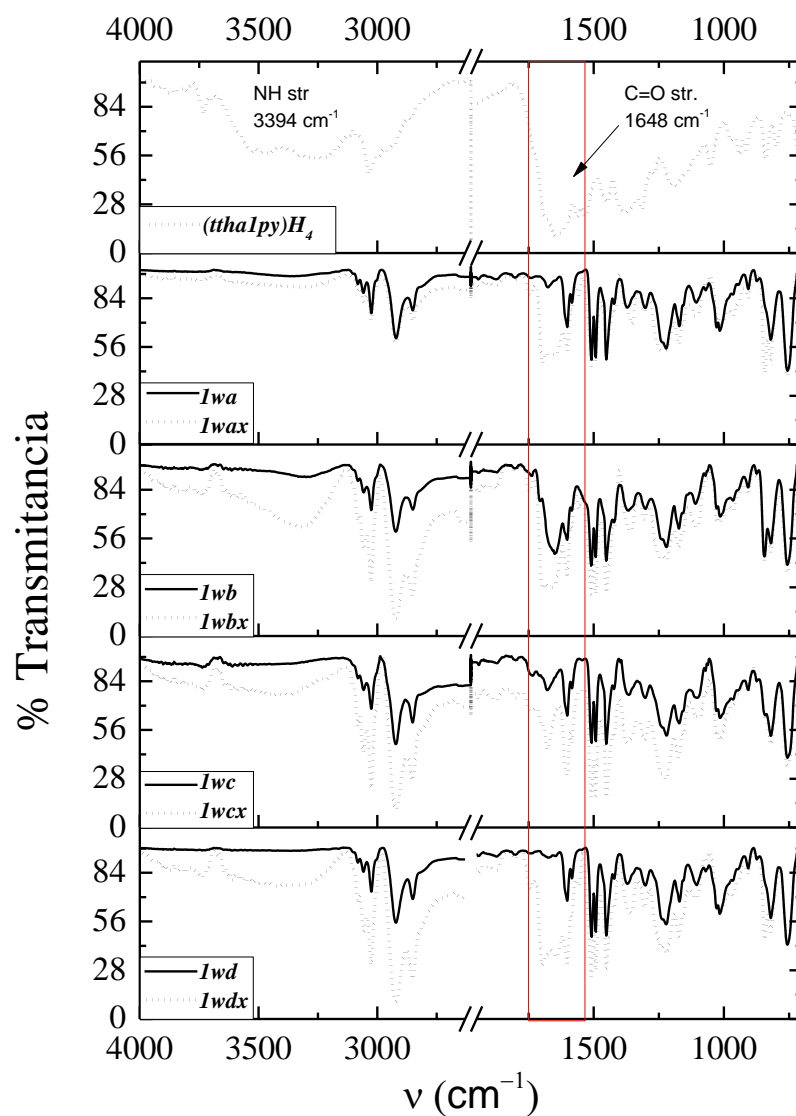


Figura 13. Espectros de infrarrojo de las resinas Wang modificadas con los espaciadores alquildiaminas [*Iw(a-d)*] y con el anclaje del quimiosensor **1py** [*Im(a-d)x*]. Arriba se muestra el espectro de infrarrojo del quimiosensor **1py** para comparación.

En las Figuras 10 y 11 se muestran los espectros de fluorescencia de las resinas ***Iw***, ***Iw(a-d)*** y ***Iw(a-d)(x,y)*** y en la Tabla 2 se resumen las longitudes de onda máximas ($\lambda_{\text{máx}}$) de excitación y emisión encontradas en los nuevos materiales.

De igual manera que para la resina ***Im***, la unión de los espaciadores en la resina ***Iw*** provocó una disminución de la intensidad de fluorescencia. En cambio, a diferencia de lo observado con los materiales basados en la resina Merrifield, la inmovilización de los quimiosensores en las resinas Wang modificadas ***Iw(a-d)*** provocó un aumento en la intensidad de fluorescencia (a excepción del material ***Iwdy***, el cual presentó menos intensidad de fluorescencia que la resina ***Iwd***).

Por otro lado, la inmovilización de los quimiosensores en las resinas Wang modificadas con los espaciadores diaminoetano, diaminobutano y diaminooctano ***Iw(a, b, d)*** causó un corrimiento de la $\lambda_{\text{máx}}$ de emisión a longitudes de onda mayores ($\Delta\lambda = 36-42$ nm). La forma y posición de la banda coincide con lo reportado para la emisión de excímeros de pireno. En el caso de los materiales ***Iwcx*** y ***Iwcy***, los espectros de emisión presentaron características distintas al resto de los materiales derivados de la resina Wang. El material ***Iwcy*** presentó una banda ancha de emisión a 457 nm, desplazada al rojo solo 9 nm respecto a la banda de emisión de la resina precursora ***Iwc***, y una banda adicional angosta a 421 nm. Por otra parte, el material ***Iwcx*** presentó una banda de emisión muy aguda con $\lambda_{\text{máx}}$ a 410 nm (lo cual representa un corrimiento al azul de 38 nm con respecto a ***Iwc***) y hombros a 431 y 460 nm. Las intensidades relativas de estas tres bandas de emisión coinciden con lo reportado para pireno monomérico,^[2, 30] lo cual es una evidencia de la unión del receptor a la resina modificada.

4.2 Fluorescencia de Esfera Única de los Materiales (Epifluorescencia)

La imagen de epifluorescencia es una herramienta útil que nos permiten estudiar con más detalles y precisión la fluorescencia emitida por moléculas, la localización y distribución de partes específicas de un sistema mediante algún método de tinción o utilización de sondas marcadas, así como las concentraciones e interacciones de analitos de interés en un sistema de estudio. Esto debido a los altos niveles de sensibilidad, especificidad y resolución microscópica que ofrece la técnica. En materia de sensores, esta técnica nos brinda información en el seguimiento de reacciones, identificación de interacciones, así como en la cuantificación de analitos por parte de moléculas fluorescentes. [21, 36, 37, 51] En el caso de los materiales preparados en este trabajo, la aplicación de la técnica de epifluorescencia nos permitió: 1) reafirmar las modificaciones hechas a las resinas en cada etapa del proceso, mediante la observación de los cambios en las imágenes; 2) constatar cambios en la morfología de las esferas, después de los tratamientos a que se sometieron para su modificación y 3) comparar las imágenes de epifluorescencia de cada material con su respectivo espectro de emisión.

En las Figuras 14 y 15 se muestran las imágenes de epifluorescencia de todos los materiales preparados en este trabajo, así como de las resinas nativas Merrifield y Wang. Como puede apreciarse, los materiales finales mantienen su morfología aun después del tratamiento a las que fueron expuestos para su modificación. En general, puede afirmarse que las imágenes muestran cambios en la intensidad de emisión y en el color de la luz emitida por las resinas, después de la modificación con las diferentes alquildiaminas y con la inmovilización de los quimiosensores **1py** y **1mpy**. En algunos casos, dichos cambios se correlacionan estrechamente con lo observado en los espectros de emisión de los materiales, tanto en intensidad como en el corrimiento de la $\lambda_{\text{máx}}$ de emisión. Tal es el caso de los materiales **1max** y **1mbx**, los cuales en las imágenes de epifluorescencia se muestran más brillantes que los materiales análogos **1may** y **1mby**. Dicha propiedad se pone también de manifiesto en los correspondientes espectros de emisión (ver Figuras 8 y 9 y Tabla 2). Otro ejemplo es el material

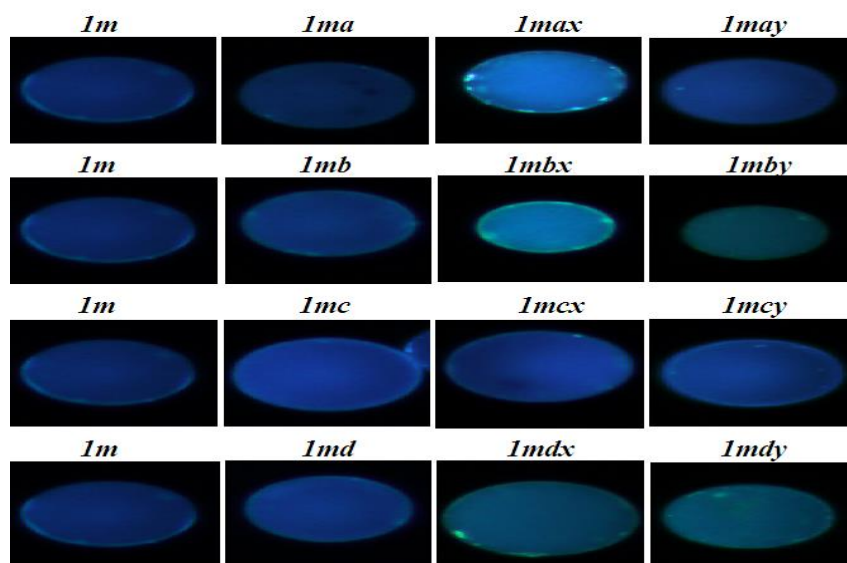


Figura 14. Imágenes de epifluorescencia de Merrifield I_m , resina modificada con los espaciadores $[I_m(a-d)]$ y las resinas con los quimiosensores $[I_m(a-d)(x,y)]$.

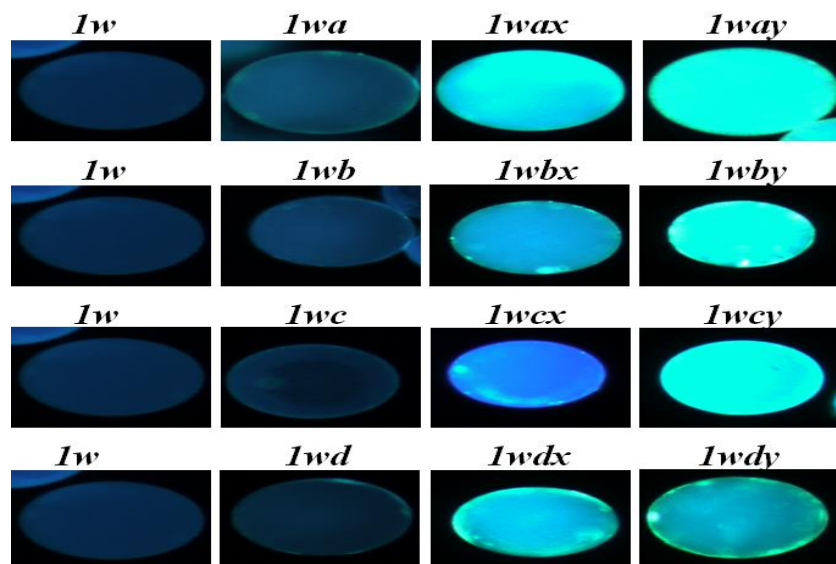


Figura 15. Imágenes de epifluorescencia de Wang I_w , resina modificada con los espaciadores $[I_w(a-d)]$ y las resinas con los quimiosensores $[I_w(a-d)(x,y)]$.

I_{wcx} , el cual en la imagen se observa de color azul, en contraste con el resto de materiales derivados de la resina Wang que emiten luz verde. Dicha propiedad coincide con las características del espectro de emisión de I_{wcx} , tal como se discute en la sección anterior.

Por otro lado, al comparar las imágenes de epifluorescencia de los materiales derivados de la resina Wang $I_w(a-d)(x,y)$ se observa que presentan mayor intensidad de fluorescencia que los materiales derivados de la resina Merrifield $I_m(a-d)(x,y)$. Esto es acorde con las características de los espectros de emisión de dichos materiales (ver Figuras 10 y 11 y Tabla 2).

La mayor intensidad de fluorescencia de los materiales derivados de la resina Wang puede deberse a dos factores: 1) La resina Wang tiene el linker más largo que la resina Merrifield (Figura A5, Anexos), por lo cual el grupo funcional $-Cl$ está más alejado de la matriz polimérica, facilitando así la modificación con las alquildiaminas y el anclaje de los quimiosensores; 2) El grado de entrecruzamiento- divinilbenceno, es menor en la resina Wang que en la resina Merrifield (1% y 2% respectivamente), lo que permite un mayor grado de hinchamiento por el solvente y una mayor difusión de los reactivos dentro de la resina polimérica.^[52]

4.3 Estudio del Efecto del pH sobre las Propiedades Fluorescentes de los Materiales

Se obtuvieron los espectros de emisión a diferente pH de los nuevos materiales [$I(m,w)(a-d)(x,y)$]. En general, a pH alto los materiales presentan una alta intensidad de fluorescencia y al disminuir el pH la intensidad de fluorescencia disminuye (excepto los casos I_{wcx} y I_{way}).

En las Figuras 16 y 17 se grafican los perfiles de intensidad de emisión vs pH, tanto de los nuevos materiales como de los quimiosensores libres. A pesar de que los datos correspondientes a los materiales sólidos presentan dispersión, en dichas gráficas se puede apreciar que los perfiles de intensidad son similares al del quimiosensor libre correspondiente. La variación de la fluorescencia en función del pH de los receptores $1py$ y $1mpy$ en solución está relacionada con cambios conformacionales inducidos por la protonación-desprotonación de la cadena

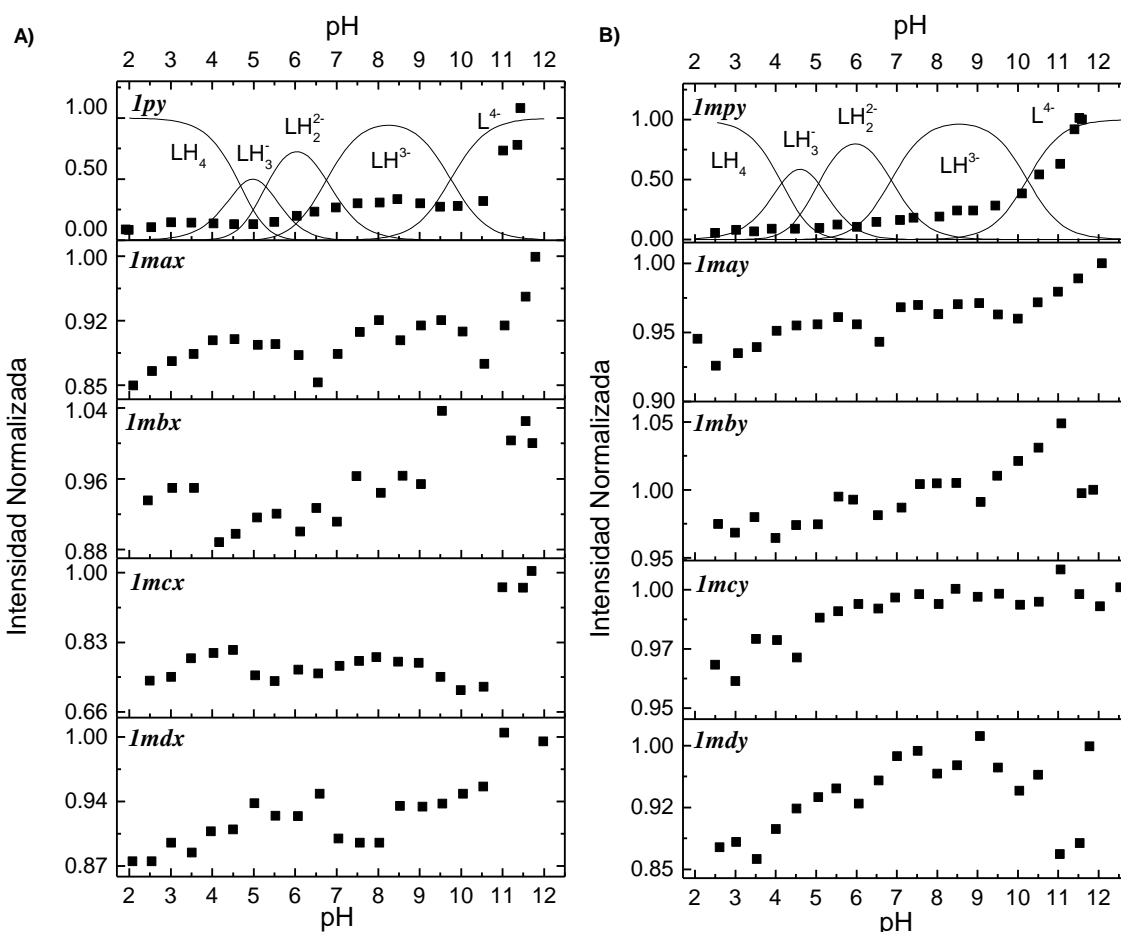


Figura 16. Perfiles de intensidad de fluorescencia a diferente pH de los materiales *Imax* ($\lambda_{em} = 468\text{nm}$) *Imbx* ($\lambda_{em} = 467\text{nm}$) *Imcx* ($\lambda_{em} = 447\text{nm}$) *Imdx* ($\lambda_{em} = 474\text{nm}$) (A) y *Imay* ($\lambda_{em} = 449\text{nm}$) *Imby* ($\lambda_{em} = 471\text{nm}$) *Imcy* ($\lambda_{em} = 418\text{nm}$) *Imdy* ($\lambda_{em} = 462\text{nm}$) (B). Las intensidades son normalizadas al valor del pH máximo en cada medición. T= 25°C. Arriba se muestran los perfiles de intensidad de emisión de excímero vs pH de los ligantes en solución (**lpy** $\lambda_{em} = 488\text{nm}$, [$1 \times 10^{-6}\text{M}$] y **lmpy** $\lambda_{em} = 475\text{nm}$, [$5 \times 10^{-7}\text{M}$]), así como la distribución de especies obtenida por potenciometría para comparación. ^[30]

TTHA.^[30] Esto indica que los quimiosensores **1py** y **1mpy** conservan su flexibilidad después del anclaje en las resinas y presentan los mismos cambios conformacionales con la protonación.

Dentro del grupo de materiales derivados de la resina Wang, los materiales **Iwcx** y **Iway** mostraron perfiles de intensidad vs pH inversos a los ligantes correspondiente en solución. A pH alto la intensidad de fluorescencia es baja y conforme el pH disminuye la intensidad de fluorescencia aumenta gradualmente. Dicha respuesta fue observada hasta por tres mediciones. El comportamiento de la fluorescencia de los materiales **Iwcx** y **Iway** puede explicarse si se considera que el proceso de PET domina sobre otros mecanismos posibles, como el descrito en el párrafo anterior para los ligantes en solución: A pH alto, los nitrógenos amina están totalmente desprotonados y el proceso PET está activo (PET-ON). Al excitar al fluoróforo, un electrón del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) del donador (en este caso los nitrógenos amina) se promueve al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) del aceptor (en este caso los grupos pireno excitados), lo que apaga la fluorescencia parcialmente. A pH bajo, los nitrógenos amina están protonados y el proceso PET se desactiva (PET-OFF), lo que enciende la fluorescencia. Tras la protonación, el potencial redox del donador se incrementa, de modo que el HOMO correspondiente se hace más bajo en energía que el del fluoróforo, en consecuencia, el PET ya no es posible y se suprime la amortización de la fluorescencia.^[15, 18, 26]

4.4 Efecto de Coordinación Metálica en los Espectros de Emisión

Uno de los objetivos de este trabajo es estudiar el efecto de la coordinación metálica en la fluorescencia de los nuevos materiales con el propósito de evaluarlos como sensores. Los metales seleccionados para el estudio fueron Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , debido a su toxicidad y efecto adverso en la salud humana. El procedimiento consistió en poner en contacto a las resinas con soluciones acuosas de los metales bajo condiciones controladas de pH, temperatura y tiempo (ver sección 3.2.3), para posteriormente, adquirir sus espectros de fluorescencia. En todos los casos se utilizó como blanco la resina libre de metal. A continuación, se describen los resultados de este estudio.

4.4.1 Coordinación Metálica de los Materiales Derivados de la Resina Merrifield

4.4.1.1 Materiales *Im(a-d)x*. En la Figura 18 se muestran los espectros de emisión de fluorescencia de los materiales *Im(a-d)x*, después de haber sido tratados con los iones Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} . Dentro de este grupo de materiales destaca la resina *Imax*, debido a que los iones Pb^{2+} y Hg^{2+} provocan un aumento en la intensidad de fluorescencia, junto con un desplazamiento de la banda de emisión hacia el azul de aproximadamente 12 nm. En la Figura 19 se muestra un gráfico de barras con los cambios en intensidad de fluorescencia (expresados en I/I_0 , donde I_0 e I son la intensidad de emisión de la resina antes y después de haber sido tratada con el metal) de los materiales causados por la coordinación metálica. Los incrementos en la intensidad de emisión del material *Imax* por efecto de los iones Pb^{2+} y Hg^{2+} fueron de 1.40 y 1.25, respectivamente. En la Tabla 3 se tabulan los valores de I/I_0 para todos los materiales *Im(a-d)x* con los distintos iones metálicos.

4.4.1.2 Materiales *Im(a-d)y*. En la Figura 20 se muestran los espectros de fluorescencia de los materiales *Im(a-d)y* en forma libre y en la presencia de los iones metálicos. En la mayoría de este grupo de materiales, la complejación de los metales provoca un aumento moderado o una disminución de la intensidad de fluorescencia. Sin embargo, el material *Imdy* destaca, ya que presentó incrementos significativos en la intensidad de fluorescencia por efecto de la coordinación a Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} . Los espectros de los complejos *Imdy-Pb* y *Imdy-Hg* muestran picos intensos de monómero de pireno entre 350 y 450 nm, y una banda ancha característica de excímero de pireno a 480 nm. Los valores de I/I_0 medidos a la longitud de onda de emisión de excímero (480 nm) son de 7.13 y 4.02, para Pb^{2+} y Hg^{2+} respectivamente. En el caso de *Imdy-Cd* los espectros muestran predominantemente emisión de excímero, con un valor de $I/I_0=1.90$ a 480 nm. (Ver Tabla 3 y Figura 21).

En general, los materiales derivados de la resina Merrifield no presentaron una respuesta selectiva a un catión metálico específico, ni se observa una tendencia definida en el cambio de intensidad al variar la longitud del grupo espaciador. Sin embargo, es importante señalar que del grupo de materiales *Im(a-d)y*, la resina *Imdy* es la que única que mostró incrementos

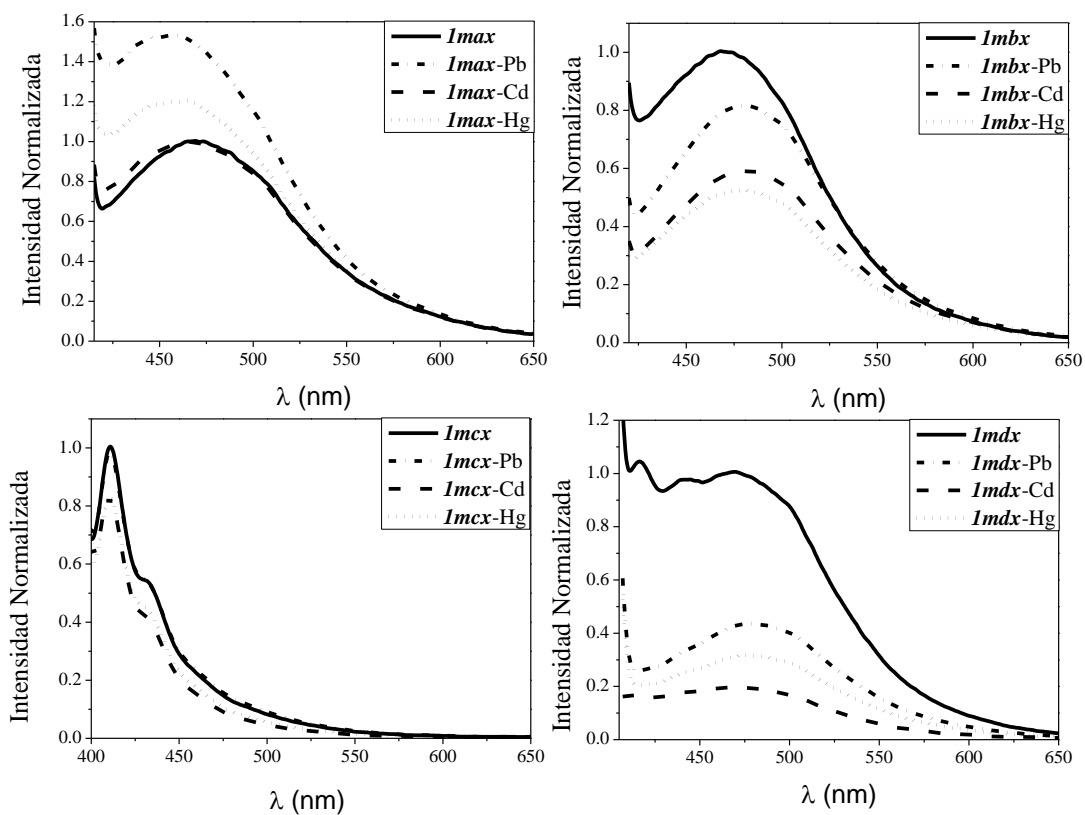


Figura 18. Espectros de fluorescencia (emisión) en sólido de los materiales $I_{m(a-d)x}$ antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T=25^{\circ}C$. ($\lambda_{exc}=393, 397, 383$ y 389 nm para I_{max} , I_{mbx} , I_{mcx} y I_{mdx} respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Cada espectro es el resultado del promedio de tres mediciones.

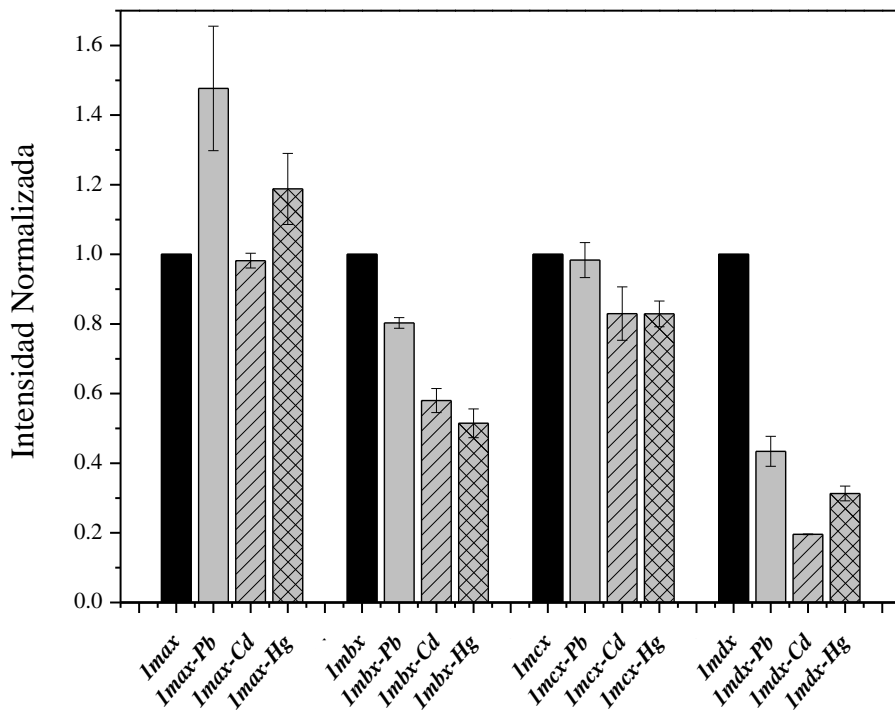


Figura 19. Cambios en la intensidad de fluorescencia (I/I_0) de los materiales *Im(a-d)x* antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.) $T= 25^\circ C$. ($\lambda_{em}= 470, 472, 410$ y 473 nm para *Imax*, *Imbx*, *Imcx* y *Imdx*, respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de tres experimentos.

Tabla 3. Intensidades relativas de fluorescencia (I/I_0) de los materiales [$I(m,w)(a-d)(x,y)$] después de la coordinación de los iones Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} .^{a,b}

Material	Ion Metálico			Material	Ion Metálico		
	Pb^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}		Pb^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
<i>I_{max}</i>	1.40	0.98	1.25	<i>I_{wax}</i>	1.32	0.71	0.64
<i>I_{mbx}</i>	0.80	0.61	0.55	<i>I_{wbx}</i>	1.19	0.78	0.34
<i>I_{mcx}</i>	0.94	0.82	0.80	<i>I_{wcx}</i>	1.28	0.81	0.94
<i>I_{mdx}</i>	0.41	0.19	0.31	<i>I_{wdx}</i>	0.31	0.92	0.72
<i>I_{may}</i>	0.94	1.04	1.18	<i>I_{way}</i>	0.90	1.02	0.87
<i>I_{mby}</i>	0.89	0.58	0.67	<i>I_{wby}</i>	0.45	0.90	0.91
<i>I_{mcy}</i>	0.77	0.96	0.71	<i>I_{wcy}</i>	0.87	0.94	0.79
<i>I_{mdy}</i>	7.13	1.90	4.02	<i>I_{wdy}</i>	0.88	1.00	0.52

^a I_0 e I son las intensidades de emisión del material antes y después de haber sido tratado con el metal.

^b Las intensidades se midieron a la longitud de onda máxima de emisión de la resina correspondiente antes del contacto con los metales.

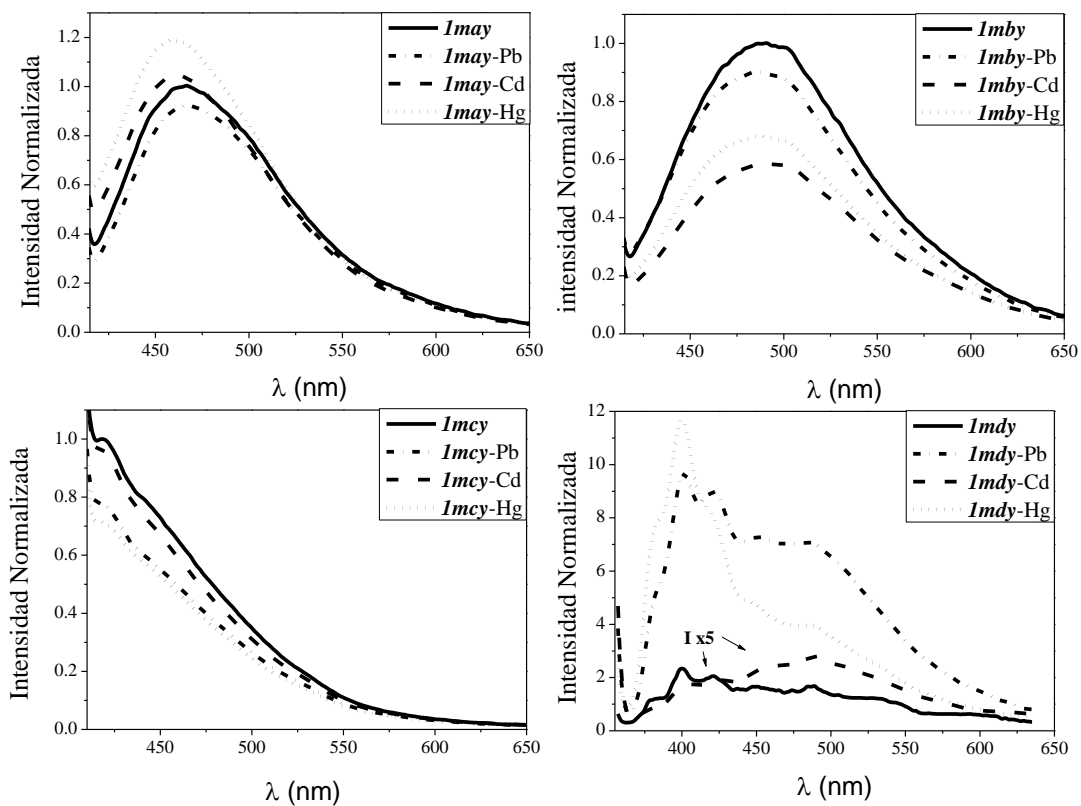


Figura 20. Espectros de fluorescencia (emisión) en sólido de los materiales *Im(a-d)* y antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. ($\lambda_{\text{exc}} = 391\text{ nm}$ para *Imay* y *Imby*, 387 nm para *Imcy* y 337 nm para *Imdy*). Los espectros de emisión de *Imdy* y *Imdy-Cd*, la intensidad se aumentó x5. Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Cada espectro es el resultado del promedio de tres mediciones.

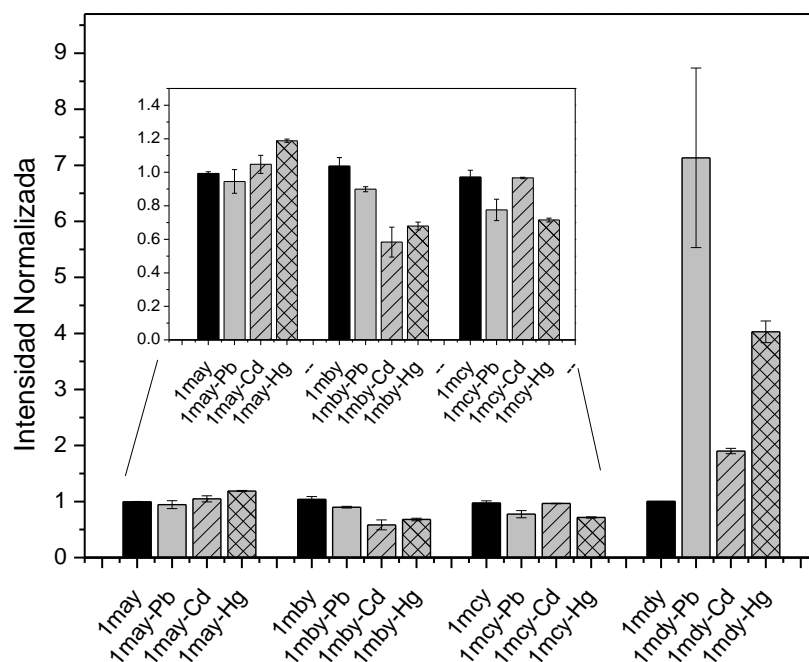


Figura 21. Cambios en la intensidad de fluorescencia (I/I_0) de los materiales **1m(a-d)** y antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.) $T= 25$ °C. ($\lambda_{em}= 466, 493, 418$ y 489 nm para **1may**, **1mby**, **1mcy** y **1mdy**, respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de tres experimentos.

significativos en la intensidad de emisión al coordinar a los tres iones metálicos estudiados. Esto puede atribuirse a que el material *Imdy* contiene el espaciador diamina mas largo (1,8-diaminooctano), el cual mantiene a mayor distancia al quimiosensor de la matriz polimerica. Este factor parece favorecer la coordinacion de los metales al ligante.

4.4.2 Coordinación Metálica de los Materiales Derivados de la Resina Wang

4.4.2.1 Materiales *Iw(a-d)x*. En la Figura 22 se muestran los espectros obtenidos de los materiales *Iw(a-d)x* después del tratamiento con los tres iones metálicos. Dentro de este grupo, sobresalen los materiales *Iw(a-c)x* por presentar un incremento selectivo de la intensidad de emisión por coordinación a Pb^{2+} y una disminución de la misma por efecto de Cd^{2+} y Hg^{2+} . Esta respuesta selectiva no la presentó el material *Iwdx*, ya que los tres metales estudiados causaron amortización de la fluorescencia. En el caso del material *Iwax*, la coordinación con Cd^{2+} provocó un desplazamiento batocrómico de aprox. ~ 20 nm de la banda de emisión de excímero, lo que es indicativo de un cambio en la orientación relativa de los pirenos al unirse al metal.

En la Figura 23 se muestran los valores de I/I_0 para los materiales *Iw(a-d)x* antes y después de la coordinación de los iones Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} . Como se mencionó anteriormente los materiales *Iwax*, *Iwbx* y *Iwcx* sobresalen por un aumento selectivo de la intensidad de fluorescencia por efecto de la coordinación a Pb^{2+} teniendo valores de I/I_0 de 1.32, 1.19 y 1.28 respectivamente (ver Tabla 3).

4.4.2.2 Materiales *Iw(a-d)y*. En la Figura 24 se grafican los espectros de fluorescencia de los materiales *Iw(a-d)y*, antes y después de haber sido puestos en contacto con los iones metálicos en estudio. Los espectros muestran una banda ancha bien definida característica de excímeros de pireno, con máximo a aproximadamente 500 nm para las resinas *Iw(a,b,d)y* y a 475 nm para la resina *Iw(a-d)y*. En este grupo de materiales, el tratamiento con los iones metálicos provocó cambios menos marcados en la intensidad de fluorescencia, respecto a los observados con los materiales [*Iw(a-d)x*], sin selectividad de ningún tipo. Los valores de I/I_0 se encuentran en el rango de 0.8 a 0.9, lo que puede indicar que estos materiales derivados de la

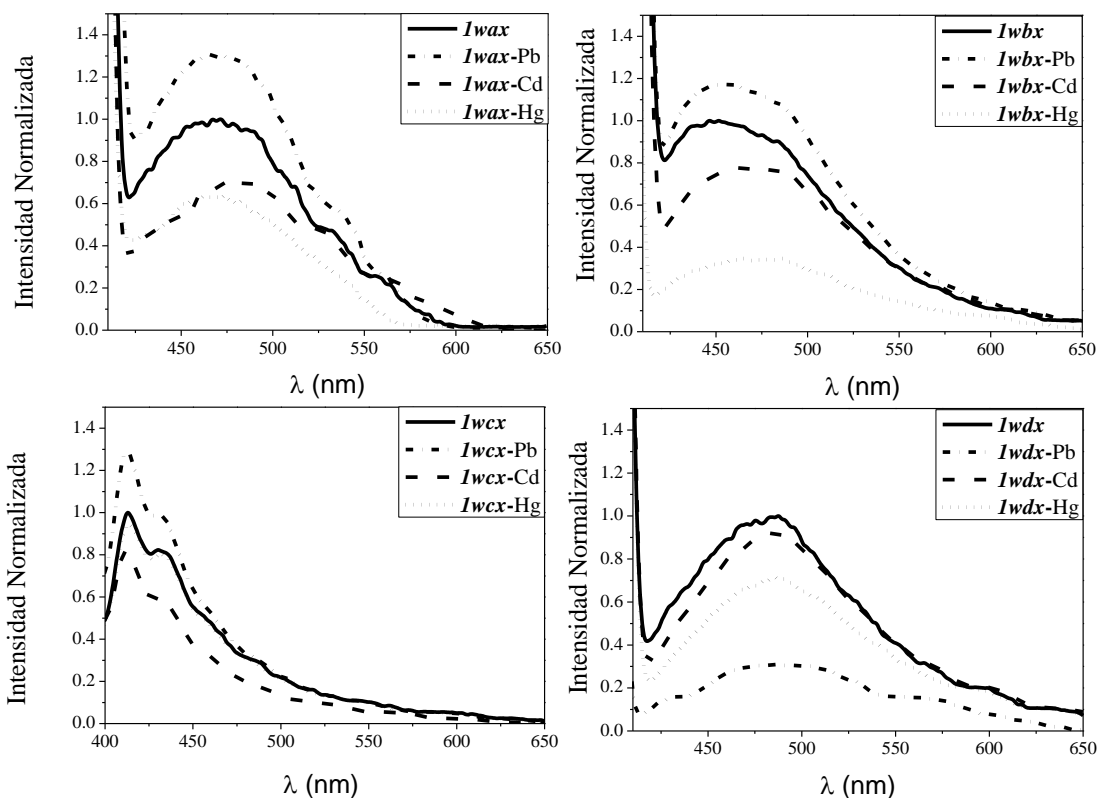


Figura 22. Espectros de fluorescencia (emisión) en sólido de los materiales $Iw(a-d)x$ antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T= 25$ °C. ($\lambda_{exc} = 398, 399, 387$ y 395 nm para $Iwax, Iwbx, Iwax$ y $Iwdx$, respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Cada espectro es el resultado del promedio de tres mediciones.

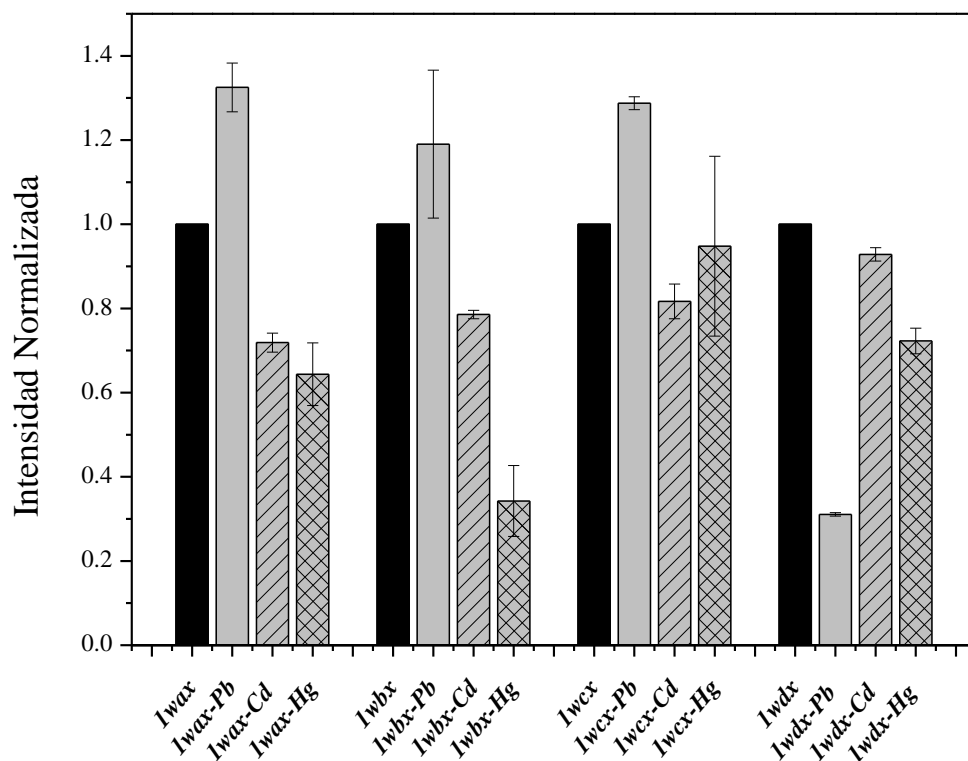


Figura 23. Cambios en la intensidad de fluorescencia (I/I_0) de los materiales $Iw(a-d)x$ antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$. ($\lambda_{em} = 471, 460, 412$ y 487 nm para $Iwax$, $Iwbx$, $Iwex$ y $Iwdx$, respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de tres experimentos.

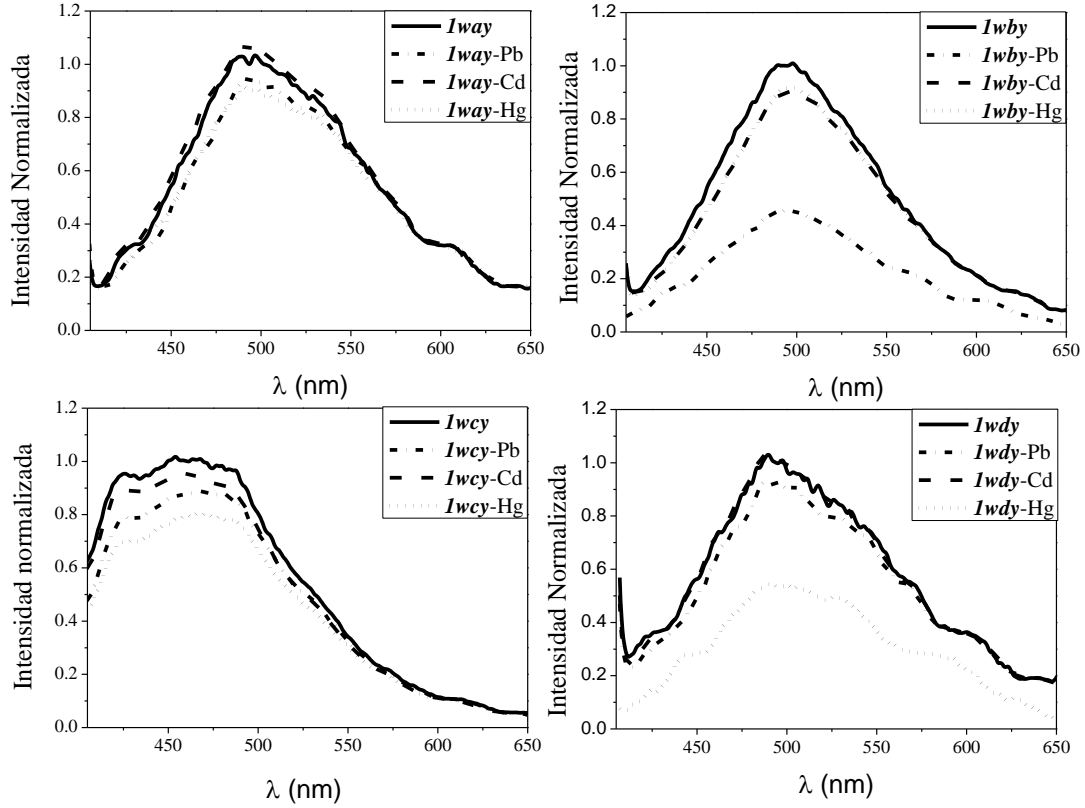


Figura 24. Espectros de fluorescencia (emisión) en sólido de los materiales *Iw(a-d)y* antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T= 25\text{ }^{\circ}C$. ($\lambda_{exc} = 383, 385, 380$ y 387 nm para *Iway*, *Iwby*, *Iwcy* y *Iwdy*, respectivamente). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Cada espectro es el resultado del promedio de tres mediciones.

resina Wang y el ligante **1mpy** son poco sensibles a la presencia de los iones metálicos de estudio. No obstante, el ion Pb^{2+} provocó una disminución significativa de la fluorescencia del material **Iwby** ($I/I_0 = 0.45$) y, en el caso del material **Iwdy**, el ion Hg^{2+} provocó una disminución la fluorescencia con valor de $I/I_0 = 0.52$ (Ver Tabla 3 y Figura 25).

En general, se puede decir que los materiales derivados al ligante **1py** presentan mayores cambios en la fluorescencia por efecto de la coordinación metálica que los derivados de **1mpy**. Además, en ambos grupos de materiales, no se observó una tendencia definida en el cambio de intensidad provocada por los iones metálicos al variar la longitud del grupo espaciador. Sin embargo, se destaca la respuesta selectiva de encendido de los materiales **Iw(a-c)x** por coordinación a Pb^{2+} .

4.5 Estudios de Competencia Metálica de los Materiales **Iw(a-c)x**.

De todos los materiales derivados de las resinas Merrifield y Wang estudiados, destacan los materiales **Iw(a-c)x**, los cuales presentaron una respuesta selectiva al ion Pb^{2+} , debido a que este ion fue el único que provocó un aumento en la intensidad de fluorescencia en comparación a los iones Hg^{2+} y Cd^{2+} , los cuales apagaron la intensidad de fluorescencia.

Para investigar la selectividad de los materiales **Iw(a-c)x** al ion Pb^{2+} , frente a los iones competidores Hg^{2+} y Cd^{2+} , se realizaron dos tipos de experimentos independientes de competitividad metálica (experimentos tipo-A y tipo-B, ver sección 3.2.3.1 en Experimental). El experimento tipo-A consistió en primero poner al material fluorescente en contacto con el Pb^{2+} y posteriormente, tratarlo con el catión competidor. En el experimento tipo-B, primero se puso el material fluorescente en contacto con el ion metálico competidor (Cd^{2+} o Hg^{2+}) y posteriormente, se trató con el catión de interés. Adicionalmente, cada una de las resinas **Iw(a-c)x** se trató de manera independiente con Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} , para ser utilizadas como referencia del lote correspondiente.

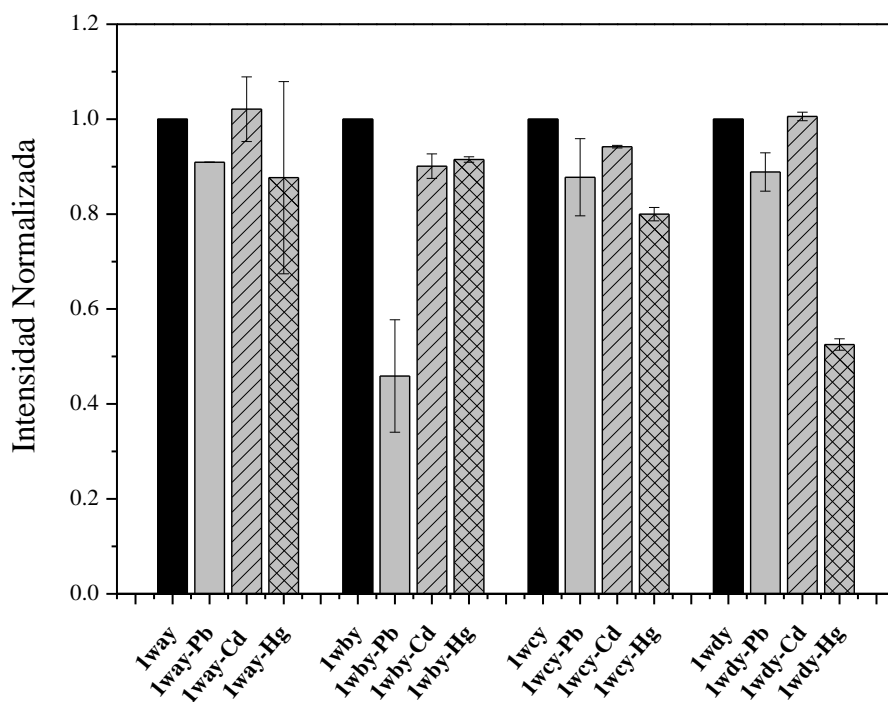


Figura 25. Cambios en la intensidad de fluorescencia (I/I_0) de los materiales *Iw(a-d)* antes y después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $T= 25\text{ }^\circ\text{C}$. ($\lambda_{em}= 490\text{ nm}$ para *Iway*, *Iwby* y *Iwdy*, y 455 nm para *Iwcy*). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de tres experimentos.

Los resultados obtenidos en el experimento-tipo A de competitividad se muestran en la Figura A6 en Anexos. Como puede observarse, las tres resinas mostraron incrementos en la intensidad de emisión al coordinarse a Pb^{2+} , con valores de I/I_0 de 1.18, 1.20 y 1.32 para *Iwax*, *Iwbx* y *Iwcx*, respectivamente. Este incremento en intensidad es consistente con el observado en los estudios iniciales de coordinación metálica, lo cual refleja la alta reproducibilidad de la respuesta fluorescente de las resinas *Iw(a-c)x* hacia Pb^{2+} . Después de la respuesta positiva inicial, la adición de cualquiera de los dos metales competidores, Cd^{2+} o Hg^{2+} , provocó una amortización de la fluorescencia en las tres resinas. Esto sugiere que el Pb^{2+} es reemplazado por los metales competidores, los cuales actúan como apagadores de la fluorescencia.

En la Figura 26 se muestran los resultados del experimento de competencia tipo-B. Como puede apreciarse, el material *Iwax* es el único que mantiene la respuesta de encendido hacia Pb^{2+} , aún después de haber estado en contacto con el ion Hg^{2+} . Esto indica que la resina es un potencial sensor fluorescente selectivo a Pb^{2+} , que puede actuar aún en presencia de Hg.

Los resultados anteriores nos motivaron a probar la selectividad del material *Iwax* hacia plomo, frente a los dos metales competidores en conjunto: Hg^{2+} y Cd^{2+} . Para ello se realizaron dos tipos de experimentos de competencia ternarios (experimentos tipo-1 y tipo-2, ver sección 3.2.3.1 en Experimental) en los cuales se varió el orden en que se trató a la resina con los metales. En el experimento tipo-1 la secuencia fue Hg, Hg-Cd y Hg-Cd-Pb. Experimento tipo-2: Cd, Cd-Hg y Cd-Hg-Pb. De manera adicional, el material *Iwax* se trató exclusivamente con Pb^{2+} para ser utilizado como referencia en estas pruebas. En cada una de las etapas el material fluorescente se trató de acuerdo al protocolo establecido y los experimentos se realizaron por duplicado.

En la Figura 27 se muestran los espectros de fluorescencia obtenidos en la prueba de competencia tipo-1 y en la Figura 28 se grafica la intensidad de fluorescencia del material en cada etapa del experimento y de la resina patrón. Como puede observarse, el material *Iwax* mantiene la respuesta de encendido hacia Pb^{2+} , aún después de haber estado en contacto con los iones competidores en el orden Hg, Hg-Cd. La intensidad de fluorescencia de la resina *Iwax-Hg-Cd-Pb* es prácticamente igual a la de la resina de referencia *Iwax-Pb*.

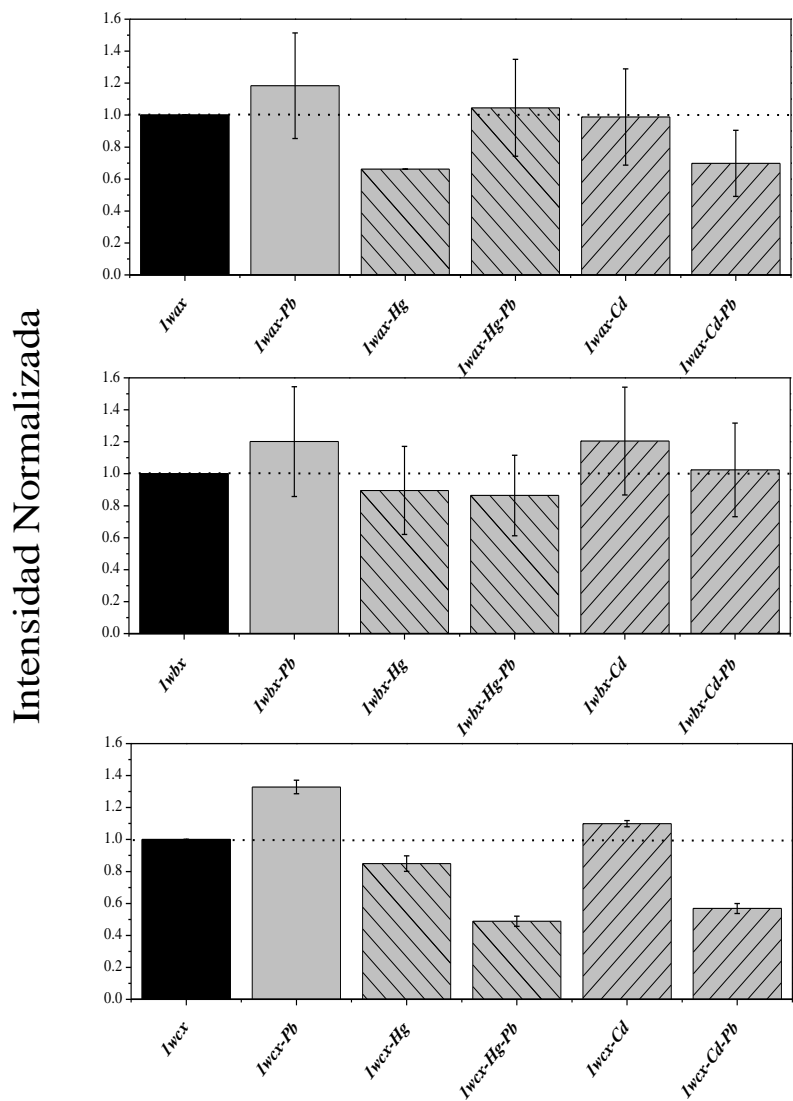


Figura 26. Cambios en la intensidad de fluorescencia de los materiales *Iwax*, *Iwbx* y *Iwcx* después de haber sido tratados con Pb^{2+} , con Hg-Pb y con Cd-Pb (experimento tipo-B). La intensidad de emisión de los materiales tratados con Hg^{2+} y Cd^{2+} de manera independiente se muestra con fines de comparación. Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal ($\lambda_{em}= 479, 503$ y 409 nm para *Iwax*, *Iwbx* y *Iwcx*, respectivamente). Las etiquetas muestran el orden de adición de los metales al material fluorescente. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de dos experimentos.

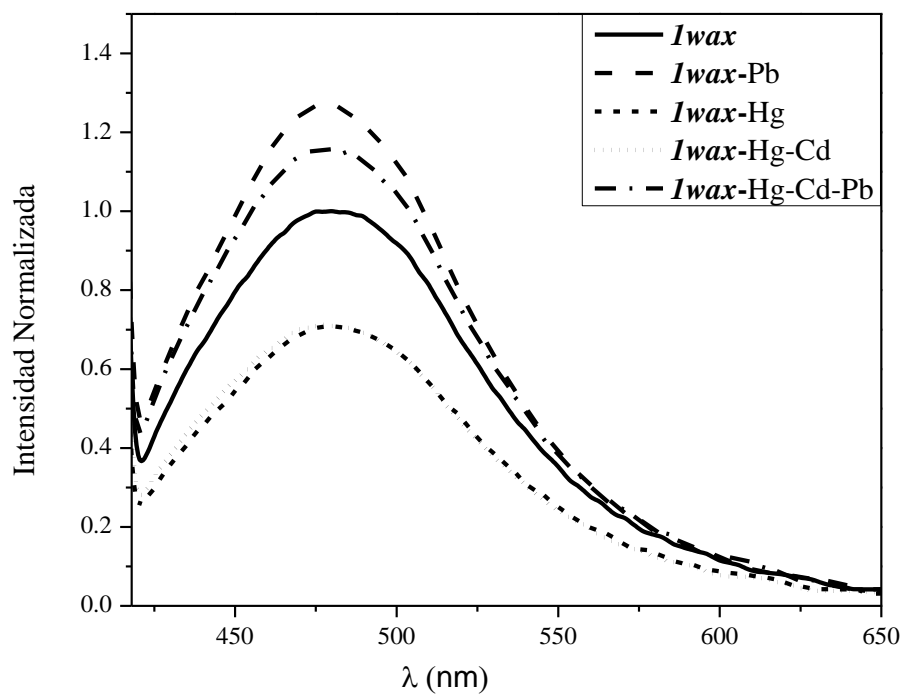


Figura 27. Espectro de fluorescencia (emisión) en sólido del material *Iwax* después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (2.1 eq.). $\lambda_{exc} = 398$ nm, $T = 25^\circ C$. Los espectros están normalizados a la intensidad máxima del material sin metal. El etiquetado de los iones indica el orden en la adición al material fluorescente.

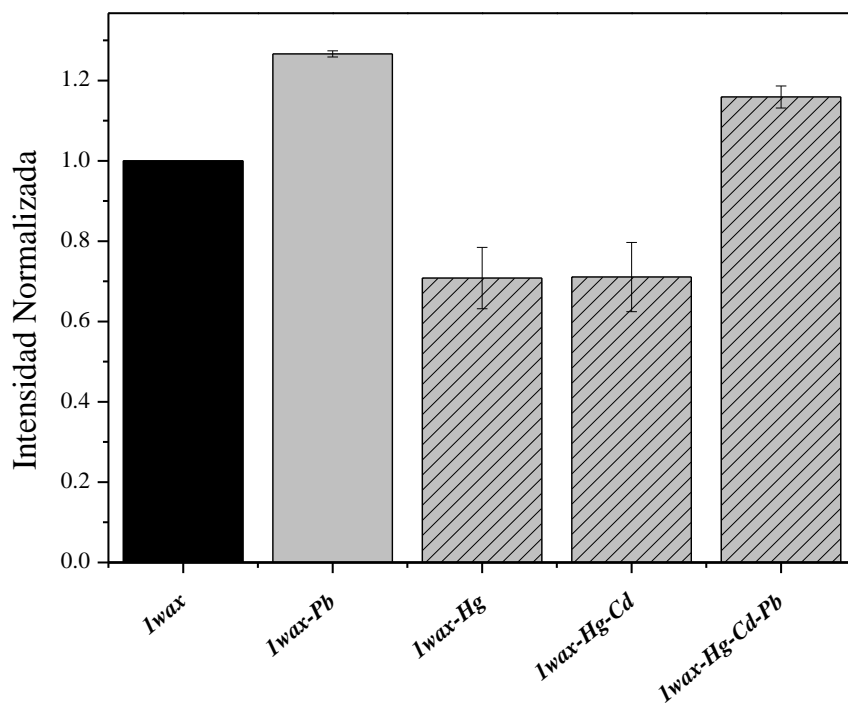


Figura 28. Cambios en la intensidad de fluorescencia a 479 nm del material fluorescente *Iwax* ($\lambda_{exc}=398$ nm) después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (9 eq.) (Experimento-tipo 1). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. El etiquetado de los iones indica el orden en la adición al material fluorescente. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de dos experimentos.

La notable capacidad de respuesta fluorescente a Pb de la resina *Iwax* después de haber sido puesta en contacto con Hg^{2+} y Cd^{2+} no se observó cuando se invirtió el orden en que se trató a la resina con los metales (experimento tipo-2). Como puede apreciarse en la Figura 29, el tratamiento inicial con cadmio causó una amortización significativa de la fluorescencia de la resina ($I/I_0 = 0.17$), misma que se agudizó con el posterior tratamiento con mercurio. En este caso, la adición de plomo no encendió la fluorescencia del material.

A pesar de que las pruebas ternarias de competencia revelaron que la respuesta fluorescente de la resina *Iwax* frente a Pb^{2+} depende del orden en que se trata al material con los metales competidores, los resultados apoyan la premisa inicial de que el material es un potencial sensor fluorescente selectivo a Pb^{2+} que puede actuar aún en presencia de Hg^{2+} .

Se observó que el primer metal que entra en contacto con el material *Iwax*, es el que dirige el tipo de respuesta que se observa y la selectividad. Así, el Pb^{2+} puede reemplazar al ion Hg^{2+} solo cuando éste ha entrado en contacto primero con la resina (ver Figuras 27 y 28, experimento tipo-1).

4.6 Determinación del Límite de Detección y Porcentaje de Sorción de Pb^{2+} de la Resina *Iwax*.

4.6.1 Límite de Detección

El límite de detección de Pb^{2+} del material *Iwax* se calculó con la Ec. 1 en función de la relación lineal entre la intensidad de emisión máxima y la concentración de iones Pb^{2+} (Figura 30). La resina *Iwax* tiene un límite de detección (DL) de iones Pb^{2+} de $29.63 \mu\text{M}$, calculado de la siguiente manera: $\text{DL} = 3\sigma / m = 3(0.8098)/0.08199 = 29.63 \mu\text{M}$. Este resultado, indica que el material se puede usar para detectar niveles bajos de Pb^{2+} en soluciones acuosas.

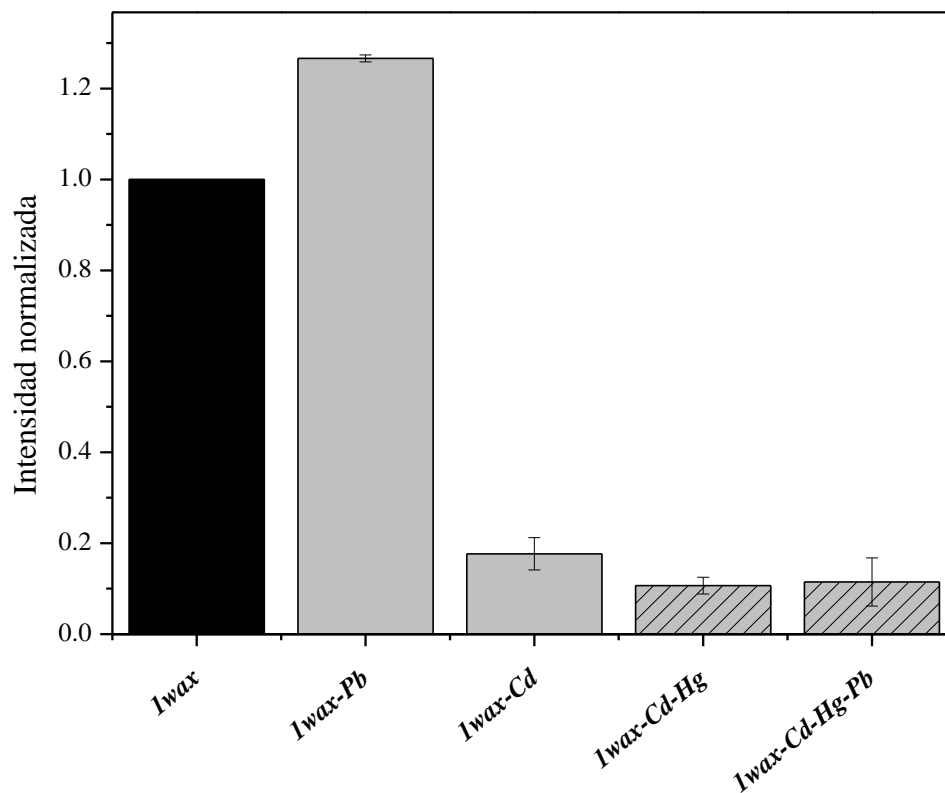


Figura 29. Cambios en la intensidad de fluorescencia a 479 nm del material fluorescente *Iwax* ($\lambda_{exc}=398$ nm) después de haber sido tratados con los iones metálicos Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} (9 eq.) (Experimento-tipo 2). Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal. El etiquetado de los iones indica el orden en la adición al material fluorescente. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de dos experimentos.

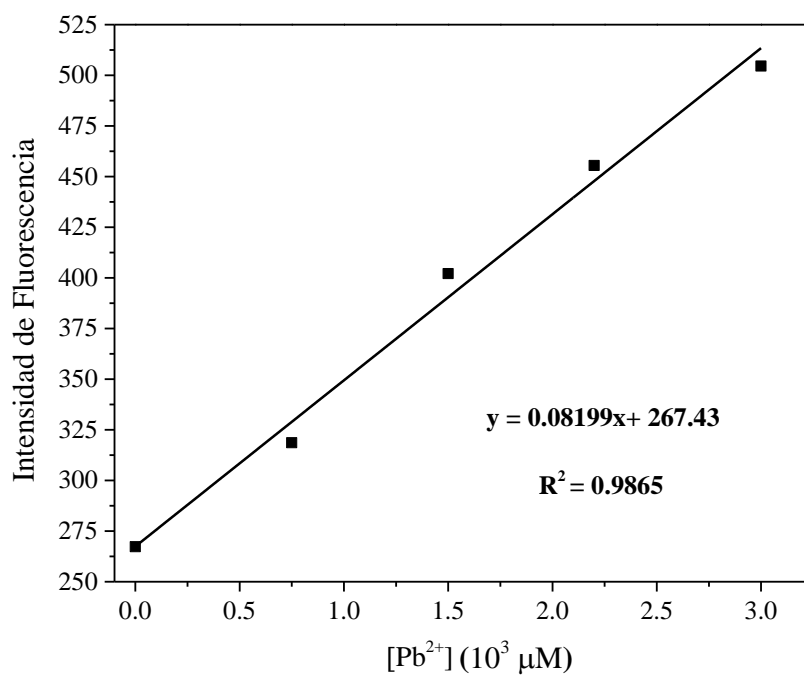


Figura 30. Intensidad de fluorescencia de *Iwax* a $\lambda_{em} = 471$ nm en función a la concentración de Pb^{2+} (0-3000 μM) a pH 5 (MOPS). La línea sólida muestra la regresión lineal de los datos.

4.6.2 Porcentaje de Sorción

La capacidad de eliminación de plomo de la resina *Iwax* se determinó como porcentaje de sorción (% de sorción) utilizando la técnica de columna. El valor obtenido fue del 80.3 %, lo que indica una alta capacidad de la resina para eliminar ese metal de las soluciones acuosas contaminadas. Además, la estabilidad y la capacidad de regeneración de *Iwax* permanecen casi inalteradas después de 10 ciclos de sorción-desorción, como se puede apreciar en la Figura 31.

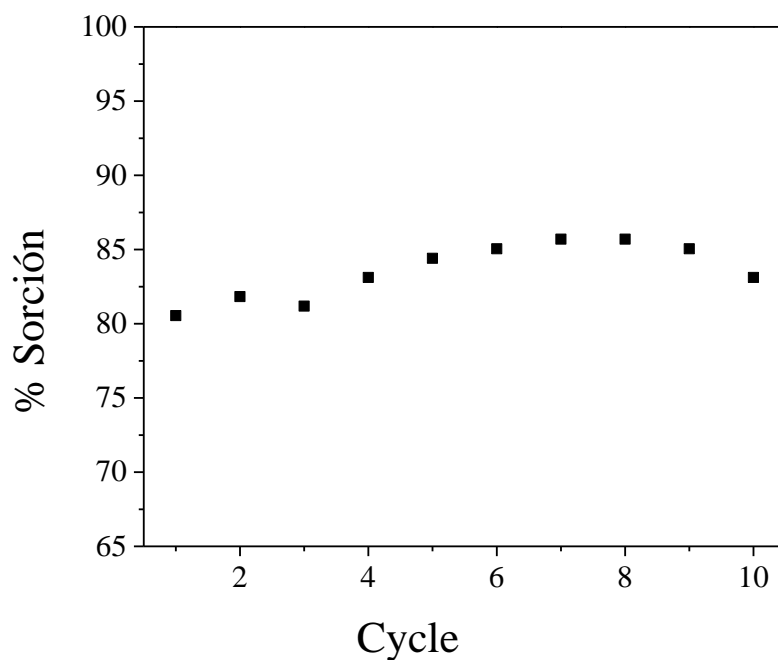


Figura 31. Perfil de regeneración basado en el porcentaje de sorción de Pb^{2+} de la resina *Iwax*.

5. CONCLUSIONES

- En este trabajo se preparó una nueva biblioteca química de materiales fluorescentes mediante el anclaje de dos quimiosensores biscromofóricos derivados de pireno (*Ipy* y *Impy*) en resinas poliméricas Merrifield y Wang modificadas con espaciadores tipo alquildiamina de diferente longitud. Los espectros de fluorescencia de los materiales presentaron una banda ancha característica de excímeros de pireno entre 400 y 500 nm, lo cual confirmó la unión covalente de los compuestos *Ipy* y *Impy* a las resinas.
- Los materiales derivados de la resina Wang mostraron intensidades de emisión más altas que los derivados de la resina de Merrifield, lo cual se atribuyó a un mayor porcentaje de funcionalización de los sitios activos de la resina con los quimiosensores *Ipy* y *Impy*.
- Se evaluaron los cambios en la fluorescencia de los materiales al estar en contacto con los iones Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} en agua. Los derivados de la resina Merrifield no mostraron selectividad hacia un ion metálico específico, ni una tendencia definida en los cambios de intensidad al variar la longitud del espaciador. En cambio, del grupo de materiales derivados de la resina Wang que contienen al quimiosensor *Ipy*, tres se distinguieron por responder de forma selectiva hacia el ion Pb^{2+} con un incremento en la intensidad de fluorescencia. Dichos materiales contienen a los espaciadores de cadena más corta y se denominaron *Iwax*, *Iwbx* y *Iwcx*.
- Se realizaron pruebas de competencia y se encontró que el material *Iwax* mantiene la respuesta de encendido hacia Pb^{2+} , aún después de haber estado en contacto con el ion Hg^{2+} y Cd^{2+} . Este es el resultado más destacado del trabajo, ya que la resina *Iwax* es un sensor potencial de Pb^{2+} en agua contaminada.

6. PERSPECTIVAS

- Estudiar la coordinación de otros iones metálicos que se encuentran como principales contaminantes en ríos tales como Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Ni, Zn.
- Realizar mediciones con el material *Iwax* en muestras reales de agua contaminada.
- Modificar los quimiosensores bismocromofóricos utilizados, para direccionar la selectividad en la coordinación metálica.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Sullivan, J. B.; Krieger, G. R., *Clinical Environmental Health and Toxic Exposures*. Lippincott Williams & Wilkins: 2001.
2. Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N., *Molecular Fluorescence*. John Wiley & Sons: 2012.
3. 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.
4. Ferrer, A., Intoxicación por Metales. *ANALESSis San Navarra* **2003**, *Vol. 26* (1), 141-153.
5. Bailey, H. C., Elphick, J. R., Potter, A., Zak, B., Zinc Toxicity in Stormwater Runoff from Sawmills in British Columbia. *Wat. Res.* **1999**, *Vol. 33* ((11)), 2721-2725.
6. Gómez, A.; Meza, F., D.; Villalba Atondo, A., Estimation of Potential Pollution from Mine Tailings in the San Pedro River (1993-2005), México-US Border. *Environmental Geology* **2008**, *57*, 1469-1479.
7. Meza-Figueroa, D.; Maier, R. M.; de la O-Villanueva, M.; Gómez-Alvarez, A.; Moreno-Zazueta, A.; Rivera, J.; Campillo, A.; Grandlic, C. J.; Anaya, R.; Palafox-Reyes, J., The Impact of Unconfined Mine Tailings in Residential Areas From a Mining Town in a Semi-arid Environment: Nacozari, Sonora, Mexico. *Chemosphere* **2009**, *77* (1), 140-147.
8. Pina-Luis, G.; Rosquete Pina, G. A.; Valdés González, A. C.; Terán, A. O.; Espejel, I. R.; Díaz-García, M. E., Morin functionalized Merrifield's resin: A new material for enrichment and sensing heavy metals. *Reactive and Functional Polymers* **2012**, *72* (1), 61-68.
9. Lohani, C. R.; Neupane, L. N.; Kim, J.-m.; Lee, K.-H., Selectively and sensitively monitoring Hg²⁺ in aqueous buffer solutions with fluorescent sensors based on unnatural amino acids. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, *161* (1), 1088-1096.
10. He, Q.; Miller, E. W.; Wong, A. P.; Chang, C. J., A Selective Fluorescent Sensor for Detecting Lead in Living Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (29), 9316-9317.
11. Neupane, L. N.; Park, J.-Y.; Park, J. H.; Lee, K.-H., Turn-on Fluorescent Chemosensor Based on an Amino Acid for Pb(II) and Hg(II) Ions in Aqueous Solutions and Role of Tryptophan for Sensing. *Organic Letters* **2013**, *15* (2), 254-257.
12. Ranyuk, E.; Douaihy, C. M.; Bessmertnykh, A.; Denat, F.; Averin, A.; Beletskaya, I.; Guillard, R., Diaminoanthraquinone-Linked Polyazamacrocycles: Efficient and Simple Colorimetric Sensor for Lead Ion in Aqueous Solution. *Organic Letters* **2009**, *11* (4), 987-990.
13. Hou, C.; Xiong, Y.; Fu, N.; Jacquot, C. C.; Squier, T. C.; Cao, H., Turn-on Ratiometric Fluorescent Sensor for Pb²⁺ Detection. *Tetrahedron Letters* **2011**, *52* (21), 2692-2696.
14. Boyke, W., *Detection of Transition Metal Ion Using Fluorescent Sensor*. School of Chemical Science, 2002.
15. Valeur, B., *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Weinheim: New York 2001; p p, 3-16, 34-37, 94-99.
16. Fabbri, L., Poggi, A., *Sensor and Switches from Supramolecular Chemistry*. *Chemical Society Reviews* **1995**, *Vol. 200*, 197-202

17. Prodi, L.; Montalti, M.; Zaccheroni, N.; Dolci, L. S., *Topics in Fluorescence Spectroscopy*. 2 ed.; Springer US: 2005; Vol. 9.
18. Fan, L.-J.; Zhang, Y.; Murphy, C. B.; Angell, S. E.; Parker, M. F. L.; Flynn, B. R.; Jones Jr, W. E., Fluorescent conjugated polymer molecular wire chemosensors for transition metal ion recognition and signaling. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (3–4), 410-422.
19. Prodi, L.; Bolletta, F.; Montalti, M.; Zaccheroni, N., Luminescent Chemosensors for Transition Metal Ions. *Coordination Chemistry Reviews* **2000**, *205* (1), 59-83.
20. Maity, D.; Gupta, R.; Gunupuru, R.; Srivastava, D. N.; Paul, P., Calix[4]arene functionalized gold nanoparticles: Application in colorimetric and electrochemical sensing of cobalt ion in organic and aqueous medium. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *191*, 757-764.
21. Basabe-Desmonts, L.; Reinhoudt, D. N.; Crego-Calama, M., Design of fluorescent materials for chemical sensing. *Chemical Society Reviews* **2007**, *36* (6), 993-1017.
22. Bronson, R. T.; Michaelis, D. J.; Lamb, R. D.; Hussein, G. A.; Farnsworth, P. B.; Linford, M. R.; Izatt, R. M.; Bradshaw, J. S.; Savage, P. B., Efficient Immobilization of a Cadmium Chemosensor in a Thin Film: Generation of a Cadmium Sensor Prototype. *Organic Letters* **2005**, *7* (6), 1105-1108.
23. Grabchev, I.; Qian, X.; Xiao, Y.; Zhang, R., Novel heterogeneous PET fluorescent sensors selective for transition metal ions or protons: polymers regularly labelled with naphthalimide. *New Journal of Chemistry* **2002**, *26* (7), 920-925.
24. van der Veen, N. J.; Flink, S.; Deij, M. A.; Egberink, R. J. M.; van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N., Monolayer of a Na⁺-Selective Fluoroionophore on Glass: Connecting the Fields of Monolayers and Optical Detection of Metal Ions. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (25), 6112-6113.
25. Vinod Kumar, V.; Anthony, S. P., Silver nanoparticles based selective colorimetric sensor for Cd²⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺ ions: Tuning sensitivity and selectivity using co-stabilizing agents. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *191*, 31-36.
26. Brown, G. J.; de Silva, A. P.; James, M. R.; McKinney, B. O. F.; Pears, D. A.; Weir, S. M., Solid-bound, proton-driven, fluorescent ‘off-on-off’ switches based on PET (photoinduced electron transfer). *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8301-8306.
27. Raymo, F. M.; Cejas, M. A., Supramolecular Association of Dopamine with Immobilized Fluorescent Probes. *Organic Letters* **2002**, *4* (19), 3183-3185.
28. Lü, F.; Gao, L.; Ding, L.; Jiang, L.; Fang, Y., Spacer Layer Screening Effect: A Novel Fluorescent Film Sensor for Organic Copper(II) Salts. *Langmuir* **2006**, *22* (2), 841-845.
29. Uysal Akkuş, G.; Memon, S.; Gürkaş, D. E.; Aslan, S.; Yilmaz, M., The synthesis and metal cation extraction studies of novel polymer-bound calix(aza)crowns. *Reactive and Functional Polymers* **2008**, *68* (1), 125-132.
30. Pérez-González, R.; Machi, L.; Inoue, M.; Sánchez, M.; Medrano, F., Fluorescence and Conformation in Water-soluble Bis(pyrenyl amide) Receptors Derived from Polyaminopolycarboxylic Acids. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2011**, *219* (1), 90-100.
31. Avila Manzanares, J. E. *Estudios de coordinación metálica de dos nuevos quimiosensores fluorescentes derivados del ttha, funcionalizados con grupos pireno*. Estudios de

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

32. Machi, L.; Santacruz, H.; Sánchez, M.; Inoue, M., Cd²⁺-sensiting bichromophore: Excimer Emission from an EDTA-methyl-naphthalene Derivative. *Inorganic Chemistry Communications* **2007**, *10* (5), 547-550.
33. Gambs, C.; Dickerson, T. J.; Mahajan, S.; Pasternack, L. B.; Janda, K. D., High-Resolution Diffusion-Ordered Spectroscopy To Probe the Microenvironment of JandaJel and Merrifield Resins. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68* (9), 3673-3678.
34. Santacruz Ortega, H.; Pina-Luis, G.; Karime López, S.; Rivero, I. A., Preparation of a Library of EDTA Amide x-Aminonaphthalene-y-sulfonic Acid Derivatives on Solid Phase and Their Fluorescence Behavior toward Transition Metals. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2009**, *11* (6), 1030-1037.
35. 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* **2004**, *7* (1), 46-53.
36. Nath, S.; Maitra, U., A Simple and General Strategy for the Design of Fluorescent Cation Sensor Beads. *Organic Letters* **2006**, *8* (15), 3239-3242.
37. Joshi, B. P.; Park, J.-Y.; Lee, K.-H., Recyclable sensitive fluorimetric detection of specific metal ions using a functionalized PEG-PS resin with a fluorescent peptide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *191* (0), 122-129.
38. Pina-Luis, G.; Ochoa-Terán, 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.
39. Mello, J. V.; Finney, N. S., Reversing the Discovery Paradigm: A New Approach to the Combinatorial Discovery of Fluorescent Chemosensors. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (29), 10124-10125.
40. Aguilar-Martínez, M.; Vargas-Durazo, J.; Ochoa-Lara, K. L.; Santacruz-Ortega, H.; Gálvez-Ruiz, J. C., Merrifield and Wang Resins Functionalized with Bidentate Amines: Useful Materials to Support Reducing Complexes and as Alkali Metal Sensors. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2013**, *639* (7), 1166-1172.
41. Gaggini, F.; Porcheddu, A.; Reginato, G.; Rodríguez, M.; Taddei, M., Colorimetric Tools for Solid-Phase Organic Synthesis. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2004**, *6* (5), 805-810.
42. Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; Holler, F. J.; Anzures, M. B., *Principios de análisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning Latin America: 2008.
43. Fabbrizzi, L.; Poggi, A., *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*. Springer: 2010.
44. Fernández-Carneado, J.; Giralt, E., An efficient method for the solid-phase synthesis of fluorescently labelled peptides. *Tetrahedron Letters* **2004**, *45* (31), 6079-6081.
45. Yang, M.-H.; Thirupathi, P.; Lee, K.-H., Selective and Sensitive Ratiometric Detection of Hg(II) Ions Using a Simple Amino Acid Based Sensor. *Organic Letters* **2011**, *13* (19), 5028-5031.
46. Thirupathi, P.; Lee, K.-H., A ratiometric fluorescent detection of Zn(II) in aqueous solutions using pyrene-appended histidine. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2013**, *23* (24), 6811-6815.

47. Lambert, J. B., *Organic Structural Spectroscopy*. Pearson Prentice Hall: 1998.
48. Larkin, P., *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier Science: 2011.
49. Dal Cin, M.; Davalli, S.; Marchioro, C.; Passarini, M.; Perini, O.; Provera, S.; Zaramella, A., Analytical methods for the monitoring of solid phase organic synthesis. *Il Farmaco* **2002**, 57 (6), 497-510.
50. Yan, B.; Gremlich, H.-U.; Moss, S.; Coppola, G. M.; Sun, Q.; Liu, L., A Comparison of Various FTIR and FT Raman Methods: Applications in the Reaction Optimization Stage of Combinatorial Chemistry. *Journal of Combinatorial Chemistry* **1998**, 1 (1), 46-54.
51. McNaughton, B. R.; Miller, B. L., Resin-Bound Dynamic Combinatorial Chemistry. *Organic Letters* **2006**, 8 (9), 1803-1806.
52. Rana, S.; White, P.; Bradley, M., Influence of Resin Cross-Linking on Solid-Phase Chemistry. *Journal of Combinatorial Chemistry* **2001**, 3 (1), 9-15.

8. ANEXOS

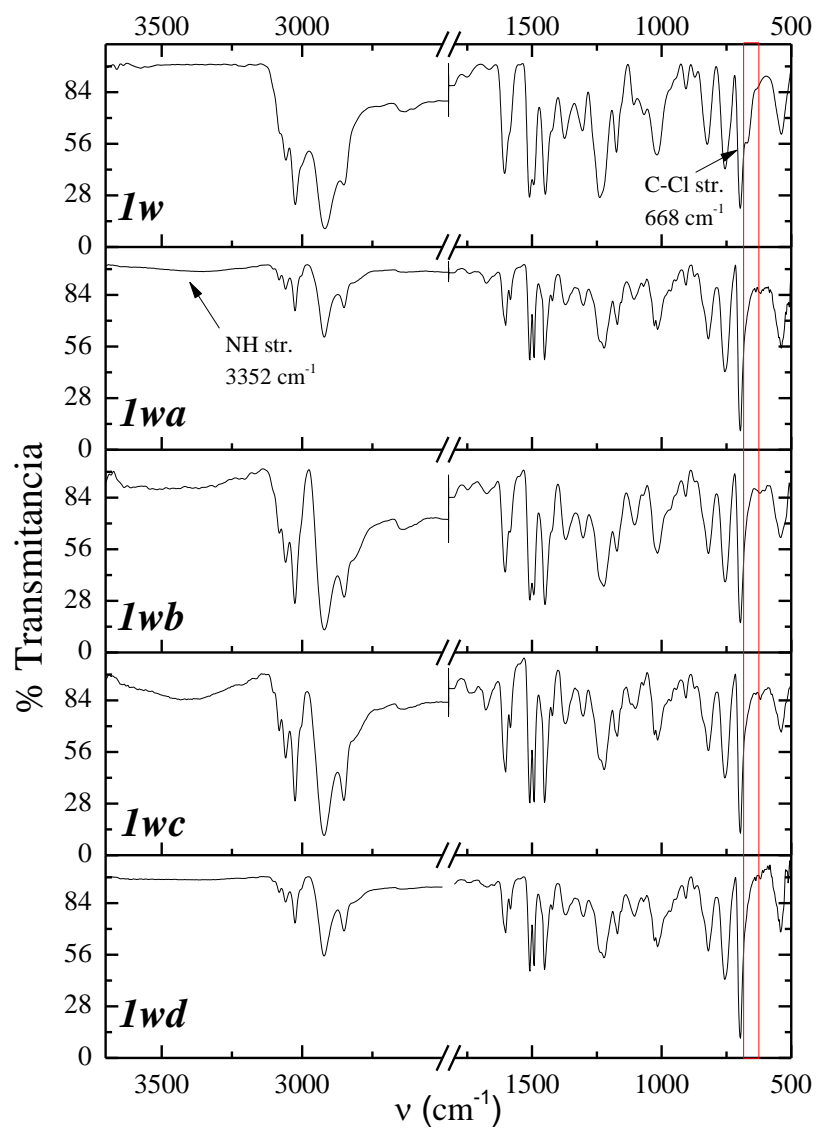


Figura A1. Espectros de infrarrojo de la resina Wang *Iw* y las resinas modificadas con los espaciadores tipo alquildiamina *Iw(a-d)*.

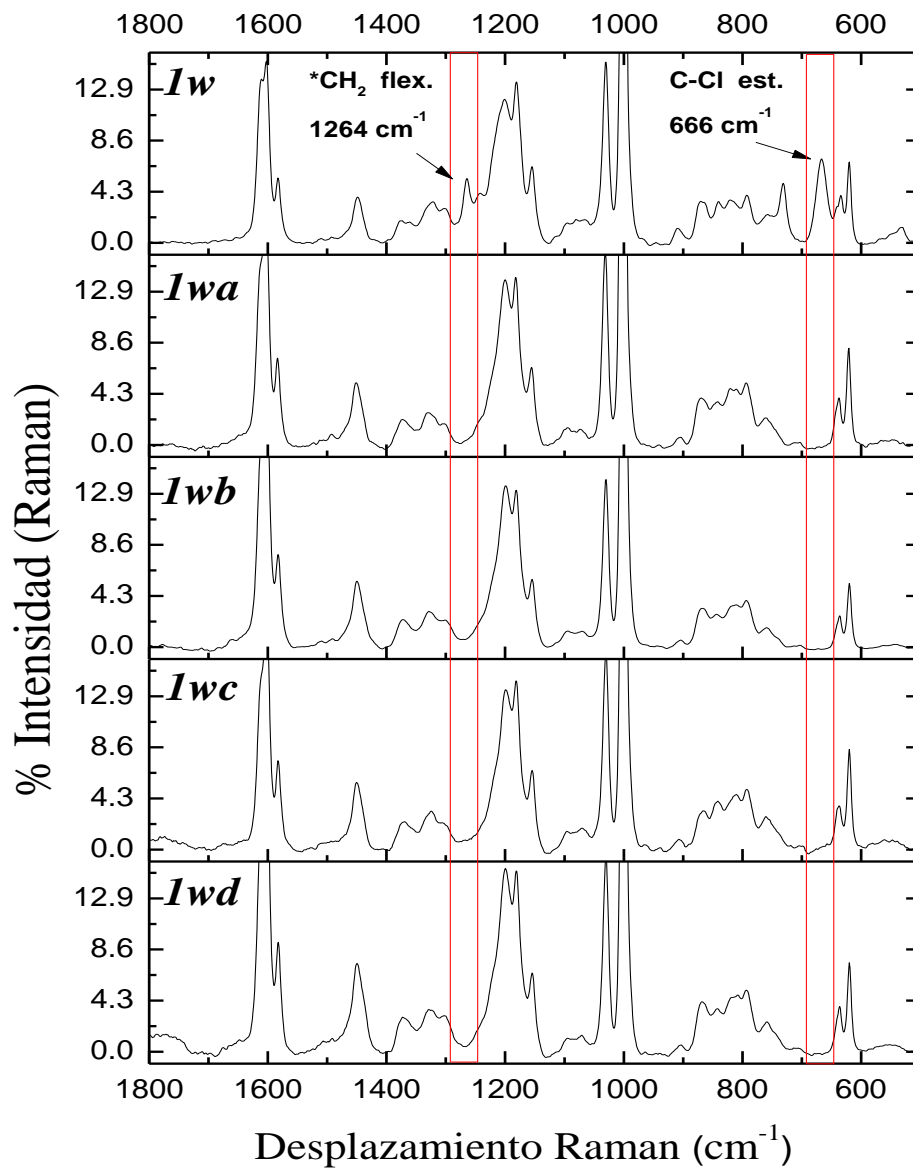


Figura A2. Espectros de Raman de *Iw* y *Iw(a-d)*. *banda perteneciente a la flexión -CH_2 corresponde al grupo $\text{CH}_2\text{-Cl}$.

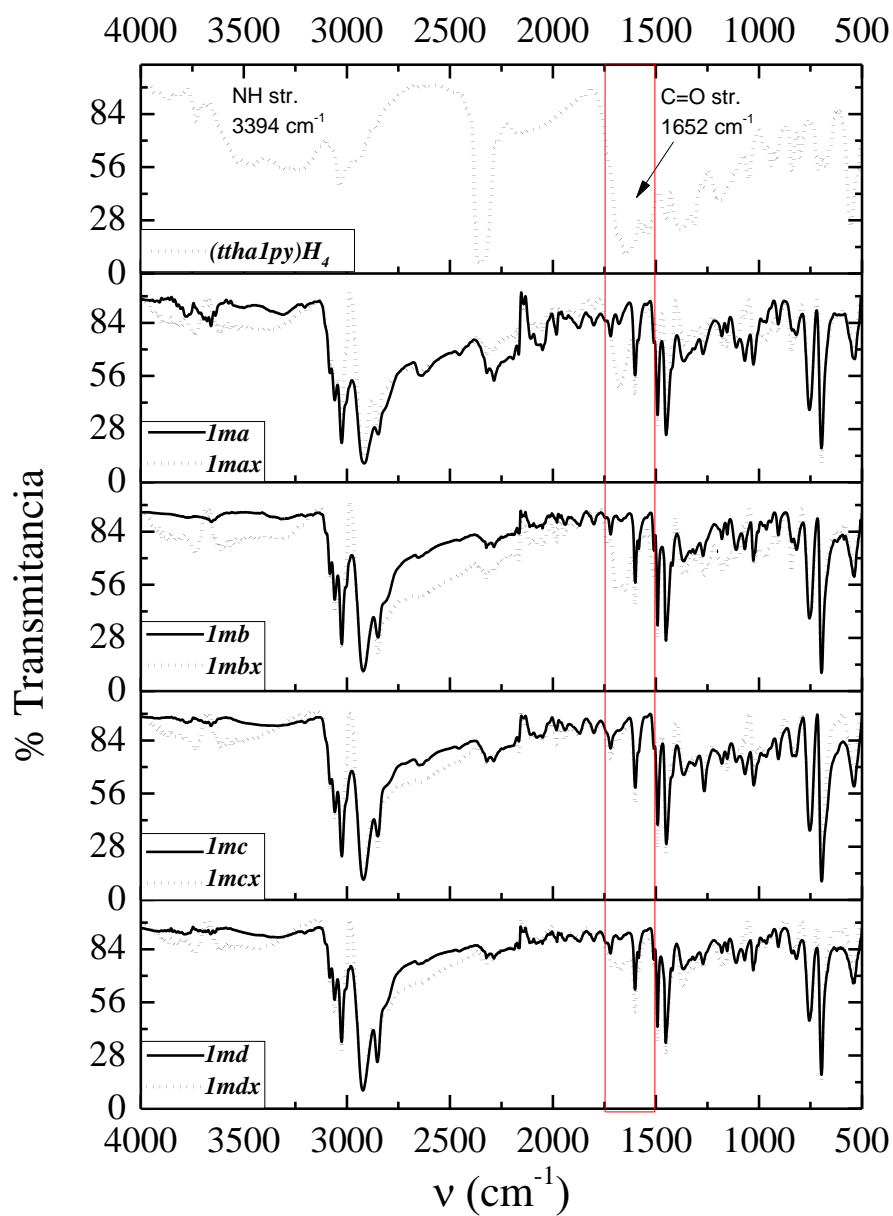


Figura A3. Espectros de infrarrojo de las resinas Merrifield modificadas con los espaciadores alquildiaminas [$I_{m(a-d)}$] y con el anclaje del quimiosensor **1py** [$I_{m(a-d)x}$]. Arriba se muestra el espectro de infrarrojo del quimiosensor **1py** para comparación.

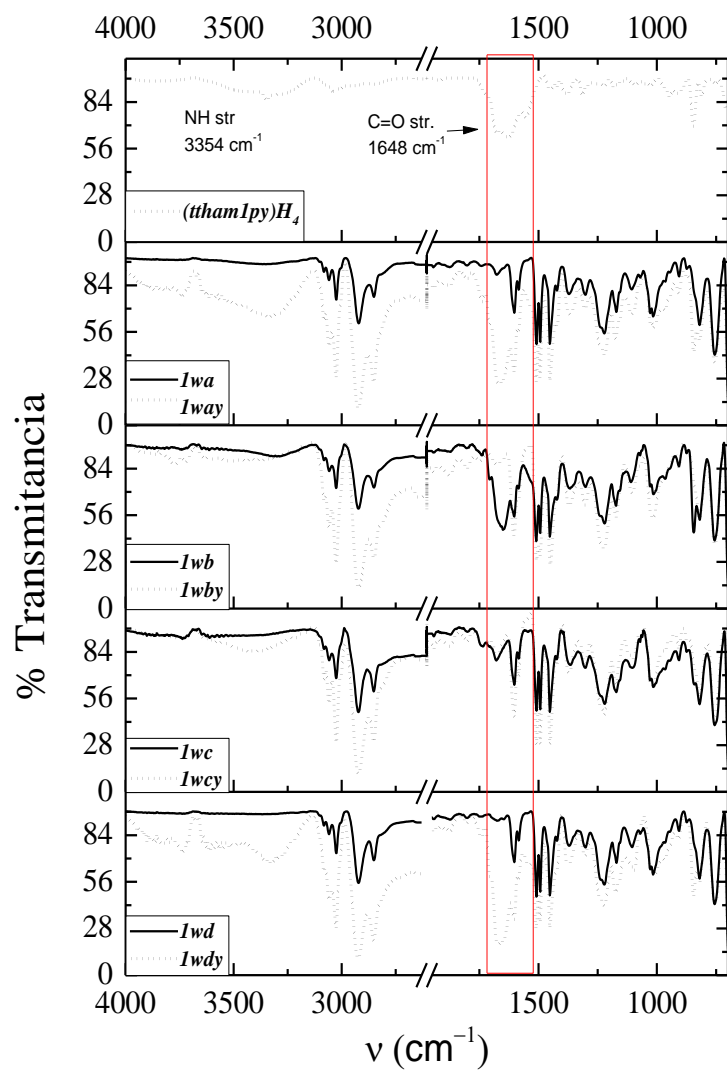


Figura A4. Espectros de infrarrojo de las resinas Wang modificadas con los espaciadores alquildiaminas [$Iw(a-d)$] y con el anclaje del quimiosensor **1mpy** [$Iw(a-d)y$]. Arriba se muestra el espectro de infrarrojo del quimiosensor **1mpy** para comparación.

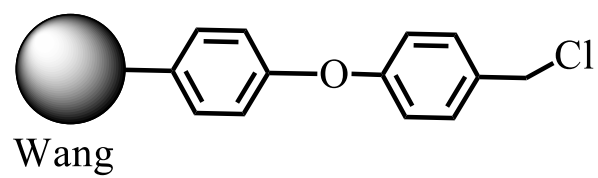
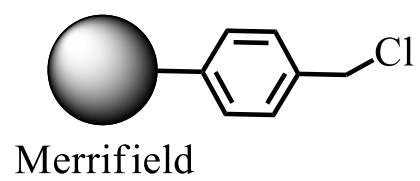


Figura A5. Estructura de las resinas Merrifield y Wang nativas

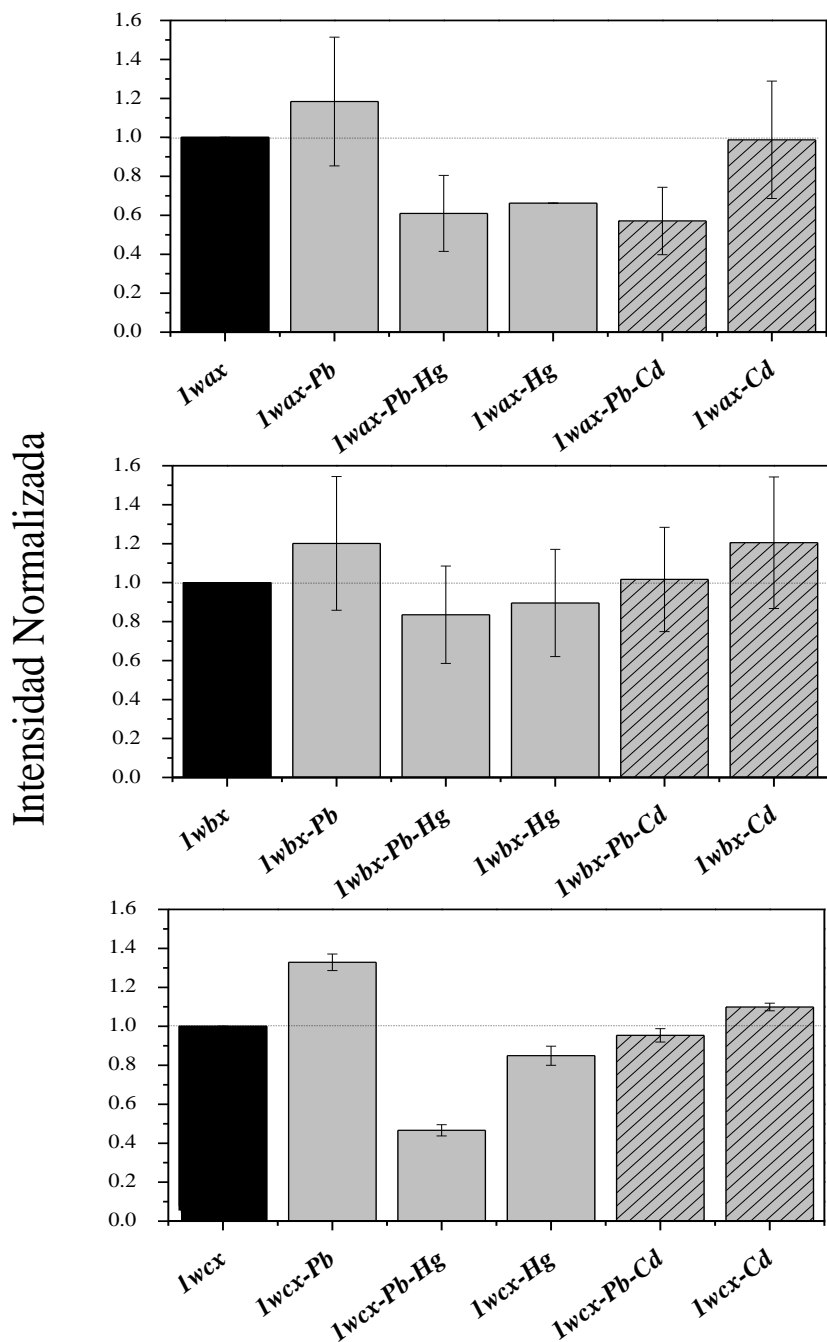


Figura A6. Cambios en la intensidad de fluorescencia de los materiales **1wax**, **1wbx** y **1wex** después de haber sido tratados con Pb^{2+} , con Pb-Hg y con Pb-Cd (experimento tipo-A). La intensidad de emisión de los materiales tratados con Hg^{2+} y Cd^{2+} de manera independiente se muestra con fines de comparación. Las intensidades están normalizadas a la máxima intensidad de la resina sin metal ($\lambda_{\text{em}} = 479, 503$ y 409 nm para **1wax**, **1wbx** y **1wex**, respectivamente). Las etiquetas muestran el orden de adición de los metales al material fluorescente. Las intensidades son presentadas como la media \pm la desviación estándar de dos experimentos.

Productos Obtenidos: Participación en Congresos

2015. Exposición Cartel “Obtención de nuevos Materiales Quelantes Mediante la Inmovilización de Dos Ligantes Biscromofóricos en Resinas Poliméricas Para Reconocimiento de Metales de Metales Pesados”. Reunión Universitaria de Investigación en Materiales (RUIM). **Jesus E. Avila Manzanares**, Lorena Machi Lara, Hisila Santacruz Ortega. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.

2015. Exposición Cartel “Obtención de nuevos Materiales Quelantes Mediante la Inmovilización de Dos Ligantes Biscromofóricos en Resinas Poliméricas Para Reconocimiento de Metales de Metales Pesados”. X Simposio Internacional Investigación Química en la Frontera. **Jesus E. Avila Manzanares**, Lorena Machi Lara, Hisila Santacruz Ortega. Instituto Tecnológico de Tijuana ITT. Tijuana, Baja California

2015. Exposición Oral “Obtención de nuevos Materiales Quelantes Mediante la Inmovilización de Dos Ligantes Biscromofóricos en Resinas Poliméricas Para Reconocimiento de Metales de Metales Pesados”. III Minisimposio de Química Supramolecular. **Jesus E. Avila Manzanares**. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.

2015 Exposición Oral “Obtención de nuevos Materiales Quelantes Mediante la Inmovilización de Dos Ligantes Biscromofóricos en Resinas Poliméricas Para Reconocimiento de Metales de Metales Pesados”. Congreso Internacional de Ingeniería Ambiental. **Jesus E. Avila Manzanares**. Universidad Estatal de Sonora. Hermosillo, Sonora.

2015. Exposición Cartel “Obtención de Nuevos materiales Sensores Para Metales Mediante la Inmovilización de Dos Ligantes Biscromofóricos en Resinas Poliméricas”. XI Coloquio Biental en Ciencias de Materiales. **Jesus E. Avila Manzanares**, Lorena Machi Lara, Hisila Santacruz Ortega. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.

2014. Exposición Oral “Inmovilización en Resinas Poliméricas de Dos Ligantes Biscromofóricos como Nuevos Materiales Sensores hacia Metales”. Simposio Mexicano de Química Supramolecular. **Jesus E. Avila Manzanares**, Yesenia Hernández Giottonini, Lorena Machi Lara, Hisila Santacruz Ortega. Puente de Ixtla, Morelos.

2014. Exposición Oral “Preparación de Nuevos Materiales sensores de metal basados en la unión covalente a Resinas Poliméricas dos Ligantes Fluorescentes Tipo Bis-pirenil Derivados del Ácido Trietilentaamino hexaacético (TTHA)”. II Minicongreso de Química Supramolecular. **Jesus E. Avila Manzanares**. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.

2013. Exposición Cartel “Inmovilización de Dos Ligantes Biscromofóricos en Resinas Poliméricas como Nuevos Materiales Sensores Hacia Metales”. XVIII Reunión Universitaria de Investigación en Materiales (RUIM). **Jesus E. Avila Manzanares**, Yesenia Hernández Giottonini, Lorena Machi Lara, Hisila Santacruz Ortega. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.

2013. Exposición Cartel “Inmovilización de Dos Ligantes Bis-cromofóricos Derivados de TTHA, Funcionalizados con Grupos Pireno”. X Coloquio Bienal en Ciencias de Materiales. **Jesus E. Avila Manzanares**, Lorena Machi Lara, Hisila Santacruz Ortega. Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora

Productos Obtenidos: Artículo

Artículo Aceptado: Avila-Manzanares, J.; Santacruz-Ortega, H.; Machi Lara L., Pyrene Bichromophores Supported on Polymer Beads: A New Library of Fluorescent Materials for Sensing Heavy Metals in Water. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*.



PYRENE BICROMOPHORES SUPPORTED ON POLYMER BEADS: A NEW LIBRARY OF FLUORESCENT MATERIALS FOR SENSING HEAVY METALS IN WATER

BICROMÓFOROS DE PIRENO SOPORTADOS EN PERLAS DE POLÍMEROS: UNA NUEVA BIBLIOTECA DE MATERIALES FLUORESCENTES PARA LA DETECCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA

J.E. Ávila-Manzanares, H. Santacruz and L. Machi*

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora, México.

Received: August 13, 2018; Accepted: October 19, 2018

Abstract

A new combinatorial library of fluorescent materials was prepared by covalent anchoring of 1-pyrene and 1-methylpyrene bichromophores to Merrifield and Wang resins functionalized with alkyl diamine spacers and its sensing properties toward Pb^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} were evaluated in water. It was found that the Wang resin modified with ethane-1,2-diamine as spacer and functionalized with the 1-pyrene bichromophore senses selectively Pb^{2+} with an enhancement of fluorescence intensity. The detection limit and the percentage of sorption were determined as $29.6 \mu M$ and 80.3%, respectively.

Keywords: Pyrene bichromophores, fluorescent probe, chemical sensors, heavy metals.

Resumen

Se preparó una nueva biblioteca combinatoria de materiales fluorescentes mediante el anclaje covalente de dos bicromóforos de pireno (derivados de 1-pireno y 1-metilpireno, respectivamente) a resinas Merrifield y Wang funcionalizadas con espaciadores de tipo alquildiamina y se evaluaron sus propiedades de detección de los metales Pb^{2+} , Cd^{2+} y Hg^{2+} en agua. Se encontró que la resina Wang modificada con el espaciador etano-1,2-diamina y funcionalizada con el bicromóforo de 1-pireno detecta selectivamente a Pb^{2+} con un aumento en la intensidad de fluorescencia. Se determinaron el límite de detección y el porcentaje de sorción como $29.6 \mu M$ y 80.3%, respectivamente.

Palabras clave: Bicromóforos de pireno, sonda fluorescente, sensores químicos, metales pesados.

1 Introduction

Nowadays, the design and preparation of fluorescent sensors is a research topic of great interest because of the high demand that these devices have in fields such as analytical chemistry, clinical biochemistry and medical research. One strategy to development of this kind of devices consists in the covalently attachment of fluorescent chemosensors (molecules whose fluorescence emission changes in response to a binding event) to the surface of solid supports (Akhila Maheswari and Subramanian, 2003; Kara, 2005; Narin *et al.*, 2003; Prabhakaran and Subramanian, 2003; Xie *et al.*, 2014).

The anchoring would result in improved analytical properties, such as continuous readouts, increased sensitivity, lower reagent consumption, and the possibility of using the sensor in solvents in which the free molecule may display low solubility. Resin bound fluorescent chemosensors for several analytes have been made by combinatorial methods (Aguilar-Martínez *et al.*, 2013; Brown *et al.*, 2008; Castillo and Rivero, 2004; Joshi *et al.*, 2007; Joshi *et al.*, 2014; Nath and Maitra, 2006; Rivero *et al.*, 2004; Santacruz Ortega *et al.*, 2009). A variety of fluorescent motifs have been employed on the design of those materials, including dansyl group (Joshi *et al.*, 2014), anthracene (Brown *et al.*, 2008; Castillo and Rivero, 2004), aminenaphthalene sulfonic acid (Santacruz Ortega *et al.*, 2009) and pyrene (Nath and Maitra, 2006).

* Corresponding author. E-mail: lmachi@polimeros.uson.mx
Tel. +521-662-2592161