



UNIVERSIDAD MICHOCANA DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES QUIMICO BIOLÓGICAS

***“Síntesis de nuevas quinonas funcionalizadas con
sistemas pirrólicos incorporados a biopelículas de
quitosano y su reconocimiento aniónico”***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA:

Q.F.B. Melissa Tapia Juárez

ASESOR DE TESIS: DOCTORA EN CIENCIAS DE MATERIALES.

J. Betzabe González Campos.

CO-ASESOR DE TESIS: DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Luis Chacón García

MORELIA, MICHOCÁN; MARZO 2014.

Resumen

Palabras clave: pirrolil quinonas, quitosano, especies iónicas.

En el presente proyecto de investigación se reporta la síntesis de compuestos cromogénicos diseñados para el reconocimiento selectivo de especies iónicas de interés clínico, industrial y ambiental.

Los compuestos quinónicos presentes en productos naturales han sido estudiados como sensores cromogénicos ya que fusionados a pirroles son capaces de traducir la señal cuando existe reconocimiento a través de cambios intensos de coloración.

Los compuestos pirrolil quinonas sintetizados en este trabajo están formados por dos unidades de pirrol (dipirrometanos) unidos a un compuesto quinónico, características que le confieren a los compuestos una alta especificidad de reconocimiento.

Los compuestos antes mencionados fueron incorporados al quitosano; un biopolímero natural de gran relevancia por su biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad, además de poseer la capacidad de formar películas delgadas, por lo que es usado en diferentes campos como en la industria alimentaria, la medicina, y la biotecnología, entre otros.

Las películas quitosano/pirrolil quinonas resultaron un excelente medio para la remoción de diferentes aniones, por lo que su empleo en el tratamiento de aguas contaminadas con exceso de especies iónicas puede resultar una vía promisoría para evitar el efecto dañino de estos iones sobre la salud humana.

Abstract.

Key words: Pyrrolyl quinones, chitosan, ionic species.

This research project reports the synthesis of chromogenic compounds designed to perform a selective recognition of ionic species for clinical, industrial and environmental interest.

Quinone compounds from natural products have been studied as chromogenic sensors, and joined to pyrroles they are able to translate the signal when there is recognition through an intense change of color.

The pyrrolyl quinones compounds synthesized in this work are composed of two units of pyrrole (dipirromethane) bonded to a quinone compound; these features provide high specificity recognition.

These compounds were blended to chitosan; a naturally occurring biopolymer of great importance due to its biodegradability, biocompatibility, nontoxicity and its ability to form thin films, so that it is used in various fields such as in food industry , medicine and biotechnology to name a few.

Chitosan/pyrrolyl quinones films demonstrated to be an excellent compound for the removal of different anions, so its use in the treatment of water with excess ionic species can be promising to avoid their harmful side effects on human health.

INDICE GENERAL.

INDICE GENERAL:	4
INDICE DE FIGURAS	7
INDICE DE ESQUEMAS.....	11
INDICE DE TABLAS	12
1.INTRODUCCIÓN	13
2. ANTECEDENTES.....	19
2.1 Receptores aniónicos derivados del pirrol:.....	19
2.2 Quitosano (CT) y su uso como agente quelante y adsorción de iones.	26
3. JUSTIFICACION	29
4. HIPOTESIS:.....	29
5. OBJETIVOS:.....	29
5.1. Objetivo General:.....	29
5.1.1. Objetivos particulares:	29
6. PARTE EXPERIMENTAL	31
6.1 Síntesis de pirrolil quinonas.	31
6.1.1 Síntesis del meso-dimetildipirrometano (17).....	31
6.1.2 Síntesis del meso-dietildipirrometano (18).	31
6.1.3 Síntesis del meso-ciclohexildipirrometano (19).	31
6.1.4 Síntesis de 2-pirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (11).....	32
6.1.5 Síntesis de 2-meso-dimetil-dipirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona. (12).....	32
6.1.6 Síntesis de 2-meso-dietil-dipirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (13)	32
6.1.7 Síntesis de 2-meso-ciclohexil-dipirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (14)	33

6.1.8 Síntesis del dímero de 2-pirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (15).....	33
6.1.9 Síntesis del dímero de 2-meso-dimetil-dipirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (16)	33
6.2 Preparación de películas Quitosano/Pirrolil quinonas.	34
6.2.1 Preparación de Películas de CT al 1%.	35
6.2.2 Películas del compuesto CT 1%/PQ12 en polvo.....	35
6.2.3 Películas del compuesto CT 1%/ PQ12 disuelto en CH ₃ OH.	35
6.2.4 Películas del compuesto CT 1% /PQ12 disuelto en DMSO.	35
6.2.5 Preparación de Películas de CT al 2%.	35
6.2.6 Películas del compuesto CT 2%/PQ12 en polvo.....	35
6.3 Experimentos de adsorción de películas Quitosano/Pirrolil quinonas.	36
6.3.1 Curvas de calibración para experimentos de Adsorción de aniones nitrito (NO ₂ -) y fluoruro (F-).	36
6.3.2 Experimentos de Adsorción de NO ₂ ⁻ por películas del compuesto CT /1.5 % PQ12.	39
6.3.3 Adsorción de F ⁻ por películas CT /1.5 % PQ12 a 30°C.	40
6.3.4 Adsorción de F ⁻ por películas CT /1.5 % PQ12 a 40°C.	41
6.3.5 Adsorción de F ⁻ por películas CT /1.5 % PQ12 a 50°C.	41
6.3.6 Adsorción de NO ₂ ⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12.....	42
6.3.7 Adsorción de F ⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12.....	43
7. RESULTADOS Y DICUSIÓN.....	44
7.1 Síntesis de pirrolil quinonas.	44
7.2 Acomplejamiento de los compuestos PQ12 y 13 mediante RMN.	51
7.2.1 Titulación del compuesto PQ12 con TBA-Cl, TBA-F en CD ₂ Cl ₂ , C ₅ D ₅ N, CD ₃ Cl ₃ , CD ₃ CN.	51
7.2.2 Titulación de PQ13 con TBA-F en CD ₂ Cl ₂	61
7.3 Titulación por medio de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) de PQ12, con de TBA-F en CH ₃ CN.....	64

7.4 Caracterización de las películas de CT, CT/PQ 12 por medio de Infrarrojo (IR).....	72
7.5 Experimentos de Adsorción de películas de CT/PQ12 y con aniones NO ₂ ⁻ y F ⁻ ..	77
7.5.1 Descripción de proceso de hinchamiento y de adsorción.....	77
7.5.2 Adsorción de NO ₂ ⁻ por películas de CT y CT /1.5 % PQ12 a 30°C.	79
7.5.3 Adsorción de F ⁻ por películas CT puro y CT /1.5 % PQ12 a 30°C, 40°C y 50°C.	81
7.5.4 Experimentos de Adsorción de NO ₂ ⁻ y F ⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12	88
7.5.5 Adsorción de NO ₂ ⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12 a 25°C.....	88
7.6.6 Adsorción de F ⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12 a 25°C.	89
8. CONCLUSIONES.	91
9.BIBLIOGRAFIA.....	92
10. ANEXOS	96

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. 1 Complejos de Éter Corona con catión potasio.	14
Figura 1. 2 Estructura química de Calixpirrol y conformación de cono al acomplejarse con fluoruro de cesio (CsF).	15
Figura 1. 3 Clasificación de quinonas según su estructura química.	16
Figura 1. 4 Obtención del quitosano a partir de la desacetilación de la quitina.	17
Figura 1. 5 Protonación de los grupos amino libres en la cadena del quitosano.	17
Figura 2. 1 Estructura de rayos X del primer ejemplo de un complejo pirrol-Cl (TBA).	19
Figura 2. 2 Estructura química del dipirrometano.	20
Figura 2. 3 Estructura química del dipirrometanos y tripirrometanos meso sustituidos.	20
Figura 2. 4 a) Estructura química del meso adamantano dipirrometano. b) Estructura de rayos X de complejo 2:1 con el anión fluoruro.	21
Figura 2. 5 Estructura química del 1-adamantil-(N-meso-dipirrolilmetilen)-carboxamida y su estructura de rayos X.	22
Figura 2. 6 Estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X para los complejos de los compuestos con cloro y flúor respectivamente.	22
Figura 2. 7 Titulación por RMN de ¹ H de C[5] 11 frente a F-, Cl- y Br- en CD ₂ Cl ₂ a 298°K.	23
Figura 2. 8 Representación esquemática del compuesto según las áreas de reconocimiento.	24
Figura 2. 9 Cambios de color producidos por el compuesto apreciado a simple vista producido por diferentes sales inorgánicas.	24
Figura 2. 10 Biopelícula de CT.	26
Figura 2. 11 Incorporación de receptores ionicos a la estructura del CT.	27
Figura 2. 12 Hidroesferas de CT.	28

Figura 6. 1 a) Concentraciones de NO ₂ ⁻ usadas para la curva de calibración b) Línea de tendencia para obtener la ecuación.	38
Figura 6. 2 a) Concentraciones de F ⁻ usadas para la curva de calibración b) Línea de tendencia para obtener la ecuación.	38
Figura 7. 1 Espectro de RMN de ¹ H (400 MHz), asignación de los ¹ H de PQ11.	48
Figura 7. 2 Espectros de RMN de ¹ H (400 MHz), asignación de los ¹ H PQ12.	48
Figura 7. 3 Espectros de RMN de ¹³ C (100 MHz), asignación de los ¹³ C de PQ12.	49
Figura 7. 4 Espectros de RMN de ¹ H (400 MHz), asignación de los ¹ H de PQ13.	49
Figura 7. 5 Espectros de RMN de ¹ H (400 MHz), asignación de los ¹ H de PQ14.	49
Figura 7. 6 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz), asignación de los ¹ H de PQ15.	50
Figura 7. 7 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz), asignación de los ¹ H de PQ16.	50
Figura 7. 8 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-Cl en CD ₂ Cl ₂	52
Figura 7. 9 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-F en CD ₂ Cl ₂	53
Figura 7. 10 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-F en C ₅ D ₅ N.	55
Figura 7. 11 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-F en CD ₃ Cl ₃	56
Figura 7. 12 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-F en CD ₃ CN.	57
Figura 7. 13 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) a) PQ12 b) PQ12 con TBA-F en CD ₃ CN.	58
Figura 7. 14 Espectros de RMN (400 MHz) a) ¹ H PQ12 con 0 y 0.8 eq de TBA-F y la posterior adición de D ₂ O b) ¹³ C PQ12 con 0 y 0.8 eq de TBA-F en CD ₃ CN.	59
Figura 7. 15 Espectros de RMN ¹⁹ F (470 MHz), tras la adición de 0.08 eq de TBA-F.	60
Figura 7. 16 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) de PQ12 TBA-F en: a) CD ₂ Cl ₂ b) C ₅ D ₅ N c) CDCl ₃ , d) DMSO-d ₆ y e) CD ₃ CN.	61

Figura 7. 17 Espectros de RMN ¹ H (400 MHz) para la titulación de PQ13 con TBA-F en CD ₂ Cl ₂	62
Figura 7. 18 a) PQ12 b) PQ13, modelados en el software Spartan.....	63
Figura 7. 19 Titulación en UV-Vis de PQ12 (5x10 ⁻⁴ M) en CH ₃ CN con la adición de cantidades crecientes de F. a) 0-30 eq. b) 0-3 eq. c) 4-14 eq. d) 15-30 eq.....	64
Figura 7. 20 Espectros de UV-Vis de PQ12 (5x10 ⁻⁴ M) en presencia de 20 eq de diferentes aniones.....	67
Figura 7. 21 Titulación en UV-Vis de a) compuesto 17 (2x10 ⁻² M) en CH ₃ CN con la adición de cantidades crecientes de F. b) compuesto 10 (2x10 ⁻² M) en CH ₃ CN con la adición de cantidades crecientes de F.....	68
Figura 7. 22 Primer complejo teórico anión -π observado entre Cl ⁻ y triazina.	69
Figura 7. 23 Representación esquemática para el momento cuadrupolar del a) benceno y b) hexafluorobenceno.	69
Figura 7. 24 Compuestos orgánicos deficientes de electrones.	70
Figura 7. 25 a) Interacciones π-anión del tetraoxacalix[2]areno[2]triazina y b) Interacciones π-anión del meso tetraarilcalix[4]pirrol y Cl ⁻	71
Figura 7. 26 Espectros de IR obtenidos para: a) CT 1% blanco b) CT 1%/1.5% PQ12 en polvo c) CT 1%/1.5 % PQ12 en metanol b) CTS 1%/1.5%PQ12 en polvo.....	72
Figura 7. 27 Espectros de IR obtenidos en la región de 1600 cm ⁻¹ a 800 cm ⁻¹ para: a) CT 1% blanco b) CT 1%/1.5% PQ12 en polvo c) CT 1%/1.5% PQ12 en metanol. b) CTS 1%/2.5% PQ12 en polvo.	74
Figura 7. 28 Espectros de IR obtenidos para: a) CT 2% blanco b) CT 2%/2.5%PQ12 en polvo.	74
Figura 7. 29 Espectros de IR obtenidos en la región de 1600 cm ⁻¹ a 800 cm ⁻¹ para: a) CTS 2% blanco b) CTS 2%/c PQ12 2.5% en polvo.....	75
Figura 7. 30 Puentes de hidrogeno inter e intramoleculares que presenta la estructura del CT.	76
Figura 7. 31 Propuesta de interacción por puentes de hidrogeno intramoleculares que presenta la estructura del CT con el PQ12.	76
Figura 7. 32 Proceso de adsorción sobre una superficie solida.	77
Figura 7. 33 Isotherma de adsorción de Cadmio por películas de CT a 25°C.	78
Figura 7. 34 Mecanismo de reacción del anión F ⁻ con el complejo Zirconilo-SPANDS.	81

Figura 7. 35 Isotherma de adsorción de flúor por películas de CT/1.5% PQ12 a 30°C. 83

Figura 7. 36 Isotherma de adsorción de flúor por películas de CT/1.5% PQ12 a 30°C, 40°C y 50°C..... 87

INDICE DE ESQUEMAS.

Esquema 5. 1 Benzoquinonas funcionalizadas con sistemas pirrólicos.	30
Esquema 7. 1 Propuesta sintética para la obtención de pirrolil quinonas (PQ). 46	
Esquema 7. 2 Estructura química de PQ12 y PQ13.	62
Esquema 7. 3 Interacciones propuestas para PQ12 con el anión fluoruro.....	65

INDICE DE TABLAS.

Tabla 6.1 Forma de incorporación del PQ12 a las películas de CT	31
Tabla 6. 1 Concentraciones para curva de calibración NO ₂ -	34
Tabla 6.3 Concentraciones para curva de calibración F-	34
Tabla 6.4: Concentraciones corregidas mediante la curva de calibración.	36
Tabla 6.5: Concentraciones corregidas mediante la curva de calibración.	37
Tabla 6.6: Parámetros empleados en la metodología SPANDS.	38
Tabla 6.7: Concentraciones corregidas mediante la curva de calibración.	38
Tabla 6.8: Concentraciones corregidas mediante la curva de calibración.	38
Tabla 7.1. Rendimientos de los compuestos PQ 11-16	44
Tabla 7.2: Desplazamientos de las señales de los ¹ H a y b respecto a los diferentes equivalentes de cloruro de TBA.	49
Tabla 7.3: Desplazamientos de las señales de las NH's 1 y 2 respecto al incremento del fluoruro de TBA.	49
Tabla 7.4: Parámetros empleados para la obtención de q_e CT /1.5 % PQ12 a 30°C.	77
Tabla 7.5: Parámetros empleados para la obtención de q_e para películas CT puro a 30°C	79
Tabla 7.6: Parámetros empleados para la obtención de q_e para CT/1.5% PQ12 a	79
Tabla 7.7: Parámetros empleados para la obtención de q_e para CT/1.5% PQ12 a 40°C.	82
Tabla 7.8: Parámetros empleados para la obtención de q_e para CT/1.5% PQ12 a 50°C	83
Tabla 7.9: Parámetros empleados para la obtención de q_e para CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12 a 25°C.	86
Tabla 7.10: Parámetros usados para la obtención de q_e CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12 a 25°C.	87

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la detección de aniones es de gran importancia debido al impacto que estos presentan en la vida cotidiana. Representan un papel muy importante en sistemas biológicos, en el medio ambiente y en la industria.¹

Un ejemplo importante es el del anión cloruro Cl^- que regula diferentes procesos relacionados con el pH, homeostasis y secreción en numerosas células del organismo, así como mantiene el balance osmótico de las mismas.

Por su parte, los aniones fosfato PO_4^- y nitrato NO_3^- están presentes en una gran variedad de fertilizantes, si se encuentran en altas concentraciones, pueden causar un incremento excesivo de nutrientes en ríos y lagos provocando la muerte de flora y fauna afectando así el medio ambiente.²

De igual forma los aniones nitrito NO_2^- y nitrato NO_3^- son de gran importancia en la industria alimentaria, especialmente en los productos cárnicos. El monitoreo de estos iones ha ganado un auge relevante debido a que en altas concentraciones resultan sumamente tóxicos. En particular los nitratos pueden causar enfermedades tales como el cáncer de tubo digestivo y la cianosis, que resulta de la conversión de la hemoglobina a metahemoglobina, lo que imposibilita el transporte de oxígeno en la sangre.^{3, 4} Por tal razón existen marcos legales destinados a controlar sus niveles en el medio ambiente y productos alimenticios.⁵

Otro anión de importancia es el fluoruro (F^-) este puede estar presente en aguas de lagos, ríos etc, siendo liberado como parte de diferentes procesos industriales como la fabricación de semiconductores, galvanoplastia y caucho; también se encuentra en pequeñas cantidades en fertilizantes, por tal razón algunos vegetales pueden poseer trazas de F^- al ser absorbidas del suelo y agua.⁶ En ocasiones el agua potable también puede llegar a poseer trazas de flúor, en concentraciones por encima de 1.5 mg L^{-1} que pueden ser perjudiciales para la salud humana, dando lugar a una enfermedad llamada fluorosis ósea o dental.⁷

Por tales razones, el diseño y la síntesis de compuestos reconocedores de aniones han ganado un gran auge actualmente.

La química del reconocimiento de iones tiene sus raíces en 1960 cuando Charles Pedersen reportó la síntesis y posteriormente la coordinación química de los “éteres corona” (**Figura 1.1**). Esta fue la primera vez que se observó que una molécula sintética neutra anclara cationes.⁸ A partir de entonces, la síntesis y el estudio de compuestos capaces de presentar reconocimiento hacia diferentes especies iónicas ganó importancia, es así como surge el interés creciente en la química supramolecular.⁹

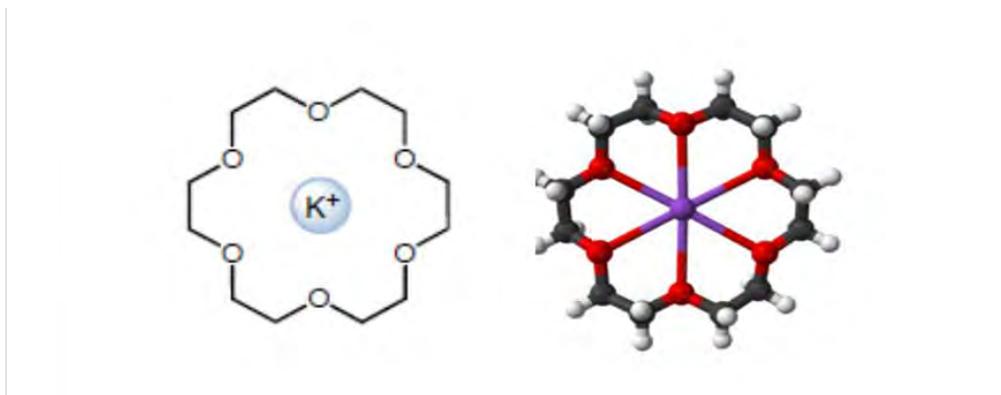


Figura 1. 1 Complejos de Éter Corona con catión potasio.

La química supramolecular abarca un campo muy extenso de exploración entre estructuras químicas y su función molecular llevada a cabo mediante interacciones no covalentes, teniendo como base el reconocimiento específico entre anfitrión y huésped.

Gracias a la química supramolecular se ha logrado demostrar con éxito que las interacciones intermoleculares forman la base para explicar el reconocimiento selectivo, así como un gran número de reacciones y múltiples procesos biológicos de gran importancia, por lo que poco a poco ha cobrado gran relevancia que abarca aspectos químicos físicos y biológicos de gran interés.

Las interacciones clásicas incluyen puentes de hidrogeno, complejos catión- π , interacciones π - π , interacciones de van de Waals. Recientemente han tomado relevancia las interacciones anión- π . Este tipo de interacciones son útiles en el desarrollo de nuevas aplicaciones sintéticas en la catálisis, ciencia de materiales, en el transporte y regulación de diversos procesos biológicos, etc.¹⁰

Existe una larga lista de receptores diseñados para el reconocimiento de cationes, aniones, multianiones etc, que mediante las interacciones antes mencionadas son capaces de formar distintos tipos complejos ¹¹

Un ejemplo bien conocido de receptores anionicos son los calixpirroles.¹² Estos macrociclos derivados del pirrol poseen la capacidad de acomplejar aniones a través de puentes de hidrogeno mediante el grupo amino.¹³ Gracias a la conformación que adoptan, forman un complejo muy estable con el anión. (**Figura 1. 2**).

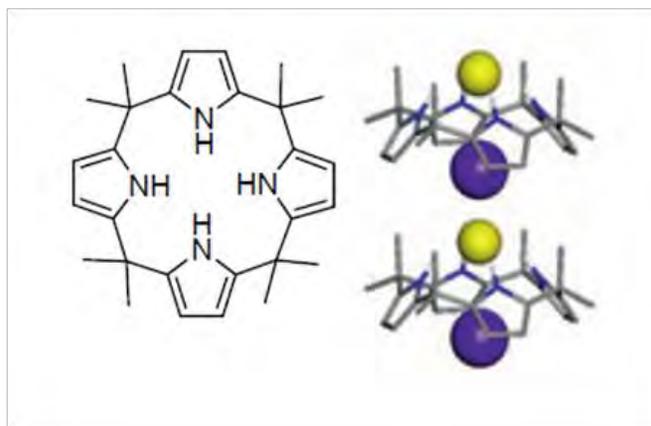


Figura 1. 2 Estructura química de Calixpirrol y conformación de cono al acomplejarse con fluoruro de cesio (CsF).

De esta forma el pirrol y sus derivados han emergido como receptores selectivos para aniones y se encuentran entre los más útiles en el área de sensores aniónicos.¹⁴

En este mismo contexto, se han descrito sistemas quinónicos que han sido explorados como posibles receptores iónicos. ^{15, 16, 17, 18}

Las quinonas son dicetonas cíclicas α - β insaturadas, producto de la oxidación de los fenoles y se clasifican en: benzoquinonas, naftoquinonas, antraquinonas y fenantroquinonas (Figura 1.3) Estos compuestos se encuentran en la corteza y la raíz de plantas superiores, así como forman parte de hongos, bacterias, entre otros. ¹⁹

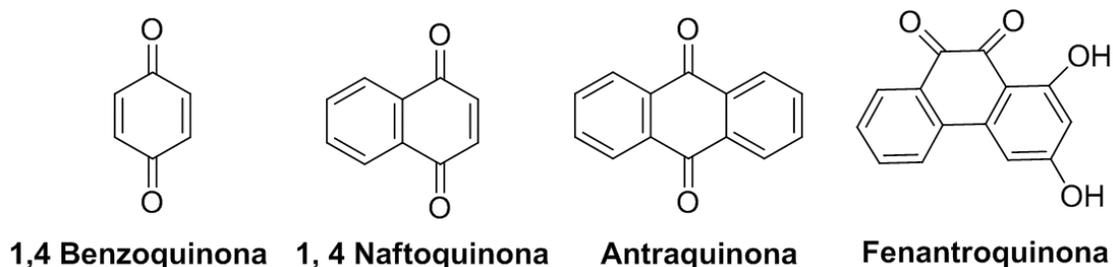


Figura 1. 3 Clasificación de quinonas según su estructura química.

Las quinonas juegan un papel fundamental en diversos procesos biológicos debido a que estas presentan reacciones de oxidación-reducción, un ejemplo es la coenzima Q (CoQ) que desempeña funciones de transportador de electrones en la membrana interna mitocondrial y regulación de apoptosis celular. También se ha reportado que las quinonas poseen actividad antitumoral.²⁰

Por su parte el biopolímero quitosano (CT) ha ganado gran importancia en esta área debido a que es bien conocido como bioadsorbente de colorantes e iones metálicos, además de que los hidrogeles de quitosano han mostrado ser efectivos en la remoción de nitratos de soluciones acuosas²¹, y diversos estudios se han llevado a cabo en torno a la adsorción de iones flúor por diferentes compuestos y derivados de CT.²²

El CT es un biopolímero que posee una gran facilidad para la formación de finas y delgadas películas con la capacidad de adoptar en su estructura gran variedad de moléculas, permaneciendo estas en la red polimérica.²³ El CT ha sido empleado en diversos campos como el agrícola, en biotecnología, medicina, en el tratamiento de aguas, la industria alimentaria, etc.^{24, 25.}

Estructuralmente el CT [poli β -(1-4)-2 amino 2-desoxi-D glucopiranososa] , es obtenido por la desacetilación de la quitina (Figura 1.4), que es un componente orgánico presente en la estructura esquelética de los moluscos y celentéreos entre otros. También está presente en forma natural en la pared celular de algunos hongos y levaduras.²⁶

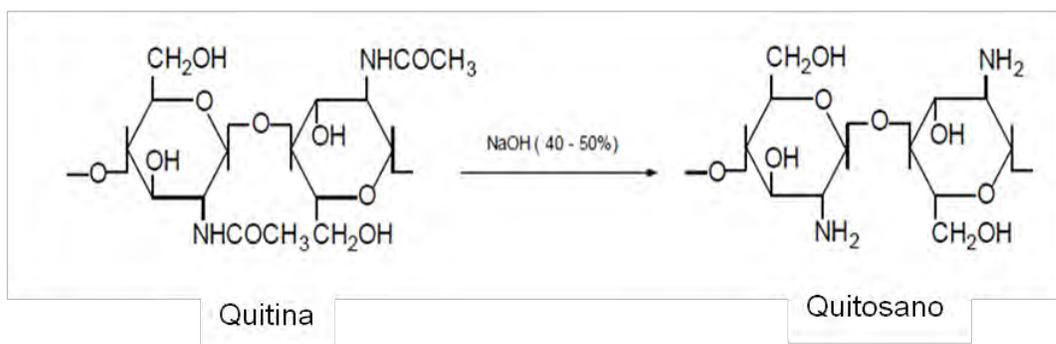


Figura 1. 4 Obtención del quitosano a partir de la desacetilación de la quitina.

Como se puede observar en la **Figura 1.4**, el CT presenta en su estructura grupos funcionales hidroxilo y amino, que son capaces de formar puentes de hidrógeno intra e intermoleculares que proporcionan una gran estabilidad al polímero^{27,28}.

Los grupos amino libres presentes en la cadena polimérica, se protonan en medio ácido (Figura 1.5), resultando soluble el quitosano en la mayoría de los ácidos orgánicos acuosos como el acético, fórmico, tartárico, entre otros.²⁹ y son estos grupos amino protonados los que confieren su propiedad característica de adsorción de iones.

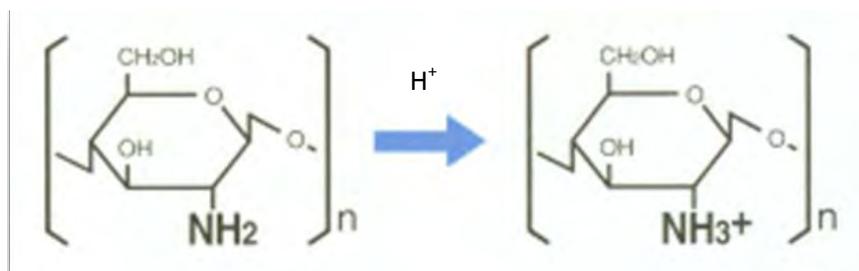


Figura 1. 5 Protonación de los grupos amino libres en la cadena del quitosano.

Como puede observarse, la síntesis de compuestos con reconocimiento aniónico ha ganado gran auge, de tal forma que el desarrollo de materiales poliméricos con moléculas reconocedoras de aniones representa un campo relativamente nuevo y prometedor en el área química.

En el presente trabajo se propone la incorporación de pirroles y dipirrometanos a un sistema quinónico y su incorporación con un biopolímero como el CT con la finalidad de obtener un material (sensor aniónico) que permita la detección de aniones tomando ventaja de la previsible capacidad de reconocimiento los tres componentes y generando un material flexible y resistente que permita su aplicación bajo diferentes condiciones. Lo anterior considerando que la incorporación de sistemas pirrólicos a compuestos quinónicos reforzará la capacidad de reconocimiento, dando como resultado un compuesto que posea una afinidad aun mayor hacia distintos aniones y que la inmovilización de este en la estructura del CT podrá ofrecer numerosas e importantes ventajas tales como mayor estabilidad para su uso como material de extracción de metales y especies aniónicas en soluciones acuosas³⁰ y potencialmente ser usados como sensores para el reconocimiento de NO_2^- y NO_3^- ³¹.

2. ANTECEDENTES

2.1 Receptores aniónicos derivados del pirrol:

En las últimas décadas el pirrol ha sido ampliamente estudiado por resultar ser una molécula apta para el reconocimiento de aniones; ya que es eficaz donador de puentes de hidrógeno³². Se ha demostrado que por sí mismo, en estado sólido, puede formar complejos bastante estables con el anión cloruro³³ (**Figura 2.1**).

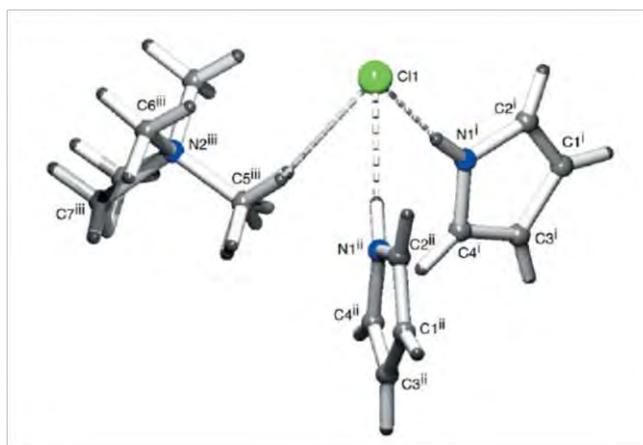


Figura 2. 1 Estructura de rayos X del primer ejemplo de un complejo pirrol-Cl (TBA).

El pirrol es un bloque importante para la síntesis de moléculas orgánicas complejas, entre las que se encuentran macrociclos como las porfirinas³⁴, calix pirroles¹² y diversos antibióticos³⁵. De la misma forma son usados como ligandos en síntesis organometalica y catálisis³⁶

Un ejemplo de derivados pirrólicos, son los dipirrometanos (**Figura 2.2**) que están formados por 2 anillos de pirrol unidos en la posición α (2 y 5) por un carbono *meso* sp^3 .

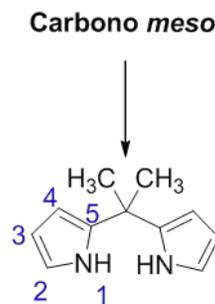


Figura 2. 2 Estructura química del dipirrometano.

Se han sintetizado gran variedad de dipirrometanos *meso* sustituidos^{37, 38, 39, 40, 41} (Figura 2.3). Generalmente la síntesis de estos compuestos se lleva a cabo por medio de la condensación de aldehídos o cetonas con exceso de pirrol en presencia de un ácido fuerte tal como ácido trifluoroacético, ácido metansulfónico, ácido clorhídrico⁴², etc. Sin embargo en los últimos años han sido reportados métodos sintéticos que involucran procesos de reacción amigables con el medio ambiente que incluyen ácidos de Lewis como InCl₃³⁷ y SnCl₂³⁸ entre otros.

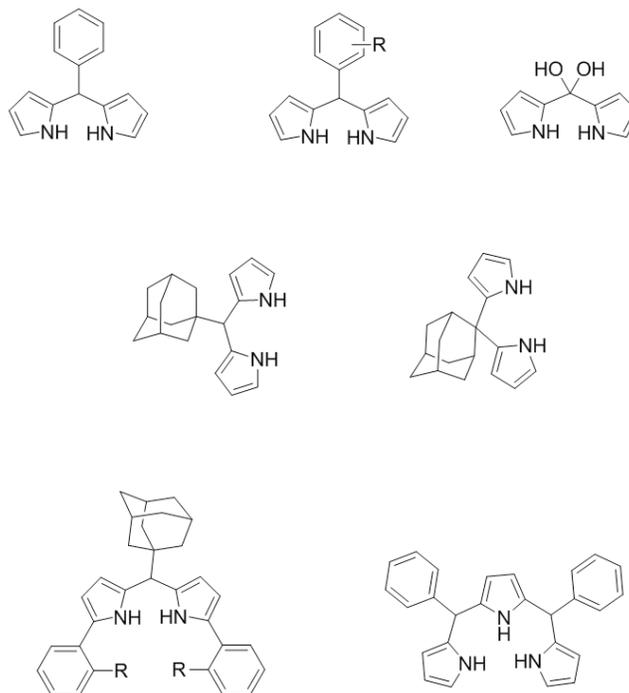


Figura 2. 3 Estructura química del dipirrometanos y tripirrometanos meso sustituidos.

Los sustituyentes en la posición *meso* de los dipirrometanos le proporcionan estabilidad al compuesto así como diferencia en la afinidad hacia diferentes aniones. Los grupos voluminosos como el adamantilo, impiden la movilidad de rotación de la cavidad de los electrones e incrementan la estabilidad de los complejos con el anión.⁴⁰

El *meso* adamantano dipirrometano (**Figura 2.4a**) formó complejos estables con diferentes aniones tales como F⁻, Cl⁻, Br⁻, AcO⁻, NO₃⁻, HSO₄⁻ y H₂PO₄⁴⁻, donde la geometría de estos compuestos fue determinada por medio de sus estructuras de rayos X. Los complejos más estables mostraron una estequiometría 2:1 para los aniones F⁻ y AcO⁻ (Figura 2.4b).⁴³

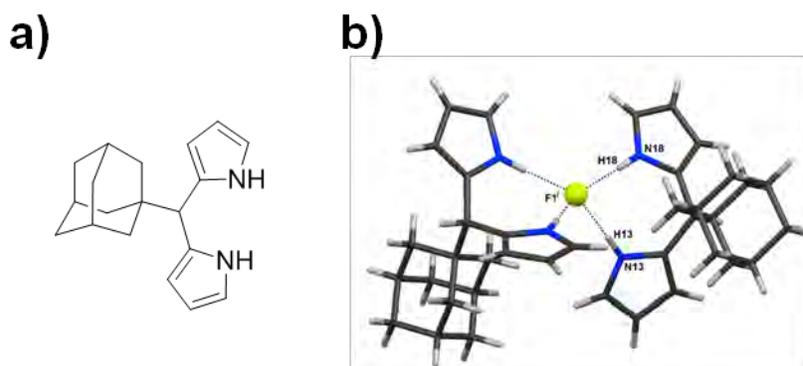


Figura 2. 4 a) Estructura química del meso adamantano dipirrometano. b) Estructura de rayos X de complejo 2:1 con el anión fluoruro.

Recientemente Chacón-García y col obtuvieron el nuevo 1-adamantil-(N-meso-dipirrolilmetilen)-carboxamida (**Figura 2.5**). La capacidad de reconocimiento de este compuesto se comprobó por medio de titulaciones en RMN de ¹H con aniones como Cl⁻ y F⁻ en su forma de sales de tetrabutilamonio y a partir de estos datos se calcularon sus constantes de afinidad (*K_a*). Se observó que la *K_a* para el F⁻ tiene un valor mucho mayor (1169.20) que la *K_a* para el Cl⁻ (256.89). Por lo tanto se puede decir que el compuesto tiene una afinidad mucho mayor por el anión fluoruro que por el cloruro.⁴⁴

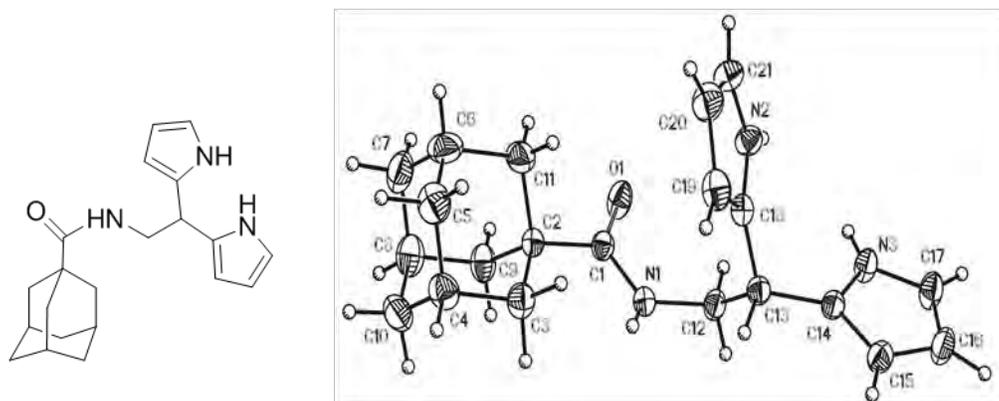


Figura 2. 5 Estructura química del 1-adamantil-(N-meso-dipirrolilmetil)-carboxamida y su estructura de rayos X.

El reconocimiento aniónico por parte de macrociclos pirrólicos como del meso-octametilcalix[4]pirrol (**1**) y del meso-tetraespirociclohexilcalix[4]pirrol (**2**) también ha sido ampliamente estudiado, demostrando que estos compuestos forman un complejo 1:1 calix-anión y que presentan una gran selectividad por el F⁻ sobre otros aniones como el Cl⁻, Br⁻, I⁻, H₂PO₄⁻ y NaHSO₄⁻ (Figura 2.6).⁴⁵

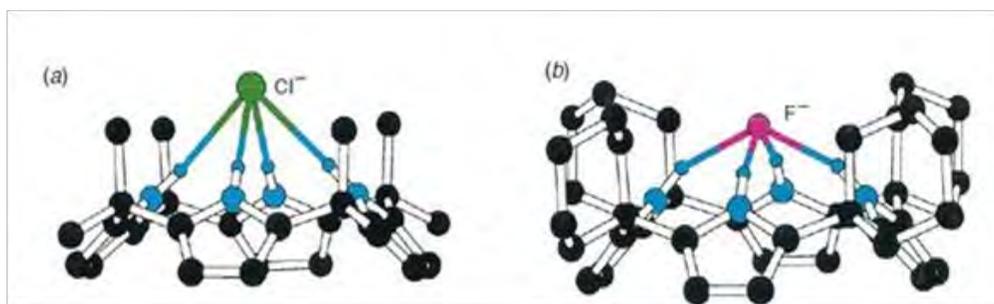


Figura 2. 6 Estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X para los complejos de los compuestos con cloro y flúor respectivamente.

En el 2010, Chacón-García y col⁴⁶ sintetizaron y obtuvieron las constantes de afinidad (K_a 's) del nuevo meso-pentaespirociclohexilcalix[5]pirrol (**Figura 2.7**) frente a los iones F⁻, Cl⁻ y Br⁻ en su forma de sales de tetrabutilamonio (TBA) mediante titulaciones por RMN de ¹H midiendo los desplazamientos químicos del NH pirrólicos.

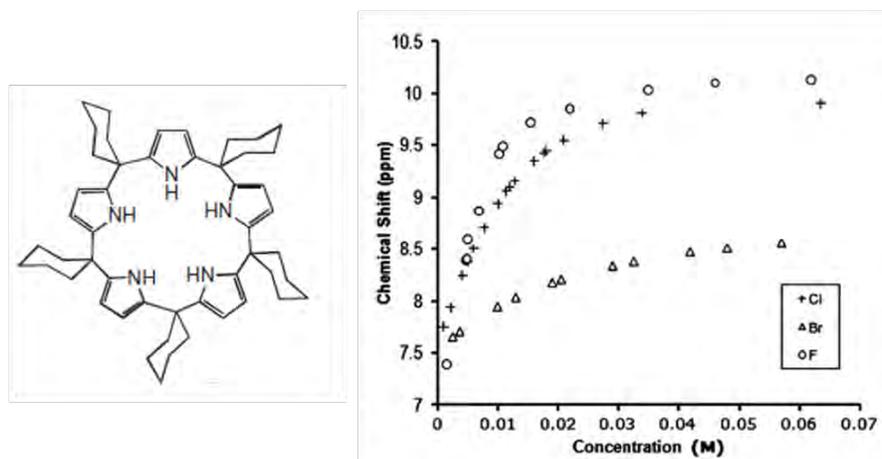


Figura 2. 7 Titulación por RMN de ^1H de C[5] 11 frente a F⁻, Cl⁻ y Br⁻ en CD_2Cl_2 a 298°K .

Las propiedades de reconocimiento de los derivados pirrólicos antes mencionados han sido ampliamente estudiadas, sin embargo existen muy pocos reportes de sistemas quinónicos acoplados a pirroles que presenten reconocimiento hacia aniones. Uno de estos trabajos relevantes para el presente estudio es la síntesis del 2-(1,5-dimetil-4-oxo-hexil)-3-hidroxi-5-metil-6-pirrolil-1,4-benzoquinona (**3**), a partir del producto natural perezona (**4**) descrito recientemente por Chacón y col.¹⁸

Las propiedades de reconocimiento se evaluaron en presencia de F⁻, Cl⁻, Br⁻ y I⁻, en sales de tetrabutilamonio utilizando técnicas de titulación mediante RMN ^1H , mostrando buena especificidad hacia el anión de F⁻.

Este compuesto fue diseñado para funcionar como un receptor ditópico que podría asociarse con pares de iones. El compuesto incluye una región reconocedora de aniones (el pirrol como un grupo donador de puente de hidrógeno) y una región reconocedora de cationes mediante grupo carbonilo de la quinona y el de la cadena lateral (**Figura 2.8**).

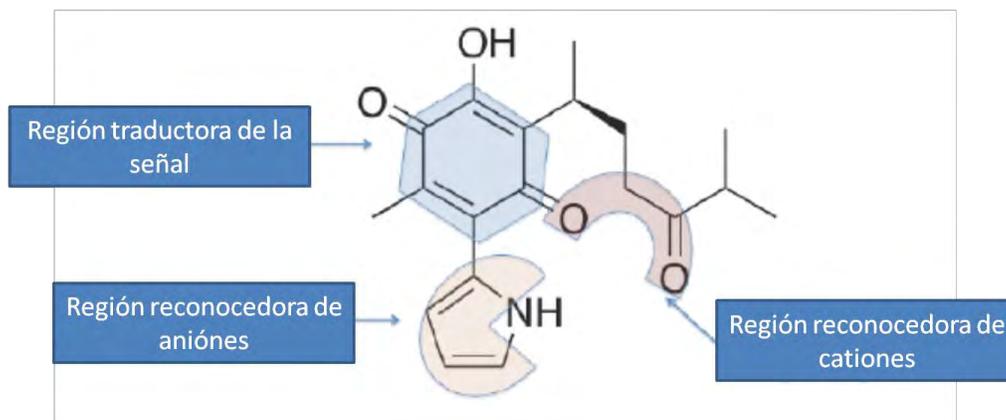


Figura 2. 8 Representación esquemática del compuesto según las áreas de reconocimiento.

Gracias al anillo quinonico (grupo cromóforo), que funciona como transductor de señales, el compuesto mostró un comportamiento colorimétrico interesante en presencia de diferentes sales inorgánicas (**Figura 2.9**), pudiéndose observar cambios a simple vista, lo que lo puede catalogar como un sensor colorimétrico.

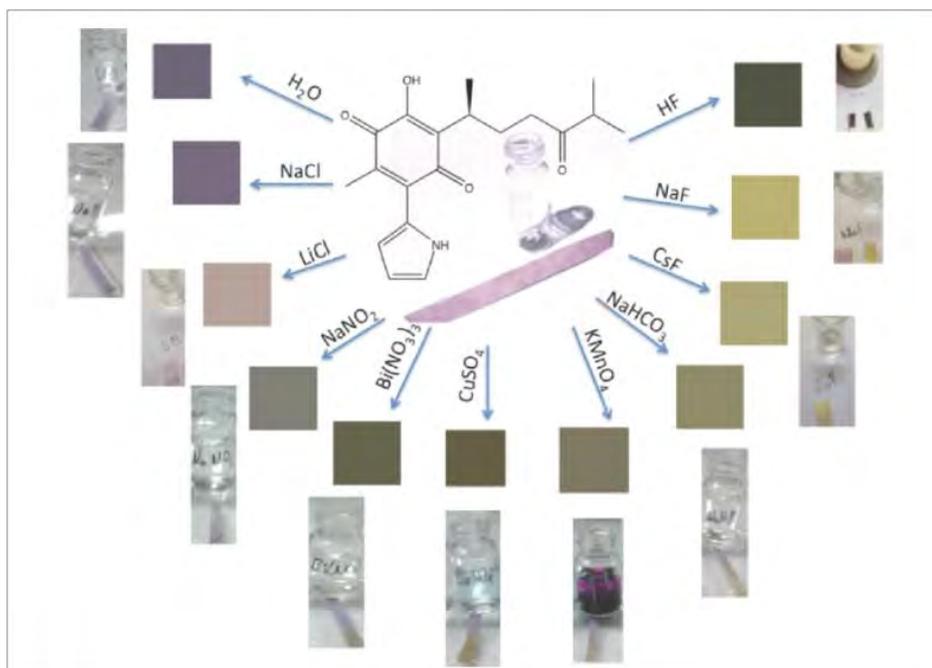


Figura 2. 9 Cambios de color producidos por el compuesto apreciado a simple vista producido por diferentes sales inorgánicas.

En los últimos años el diseño de receptores colorimétricos ha atraído considerable atención ya que este tipo de compuestos puede reconocer selectivamente especies aniónicas a través de cambios de color visible, con la conveniente ventaja de ser detectados a simple vista sin requerir, como consecuencia, equipo sofisticado.

Hasta nuestro conocimiento, el ejemplo anterior fue el único descrito referente a pirrolilquinonas, al menos hasta la realización de este trabajo, aunque existen algunos ejemplos de la incorporación de cromóforos de tipo quinonoides a oligopirroles acíclicos como compuestos conjugados basados en hemiquinonas-pirrol **(5)** que han mostrado respuesta colorimétrica al contacto con el anión fluoruro en donde la estructura hemiquinónica funciona como cromóforo y los grupos NH del pirrol como sitio de reconocimiento.^{47, 48.}

2.2 Quitosano (CT) y su uso como agente quelante y adsorción de iones.

El CT **(6)** fue descubierto en 1859 por el profesor C. Rouget, tras el descubrimiento de la quitina **(7)** en el año de 1811. No fue realmente hasta 1894 que Hoppe-Seyler llamarón “quitosano” al derivado más importante de la quitina.

El CT ha sido ampliamente utilizado por poseer características químicas y biológicas importantes, se destaca por ser biopólímero natural, biodegradable, biocompatible, no tóxico y que presenta actividad antimicrobiana⁴⁹.

La presencia de grupos amino e hidroxilo en la cadena polimérica han hecho del CT uno de los materiales más versátiles y le confieren la capacidad de unirse a diferentes clases de biomoléculas como el colesterol, grasas, proteínas así como a iones metálicos e incluso a células tumorales.⁵⁰ Estas propiedades únicas permiten que este polímero sea utilizado como agente quelante.

Existe una amplia variedad de modificaciones que se han realizado al CT, tales como las reacciones de anclaje de enzimas, reacciones de injerto, obtención de biopelículas (**Figura 2.10**), fibras etc., de las cuales se obtienen materiales con propiedades adecuadas para diversas aplicaciones.⁵¹



Figura 2. 10 Biopelícula de CT.

De la misma forma ha sido empleado como soporte para inmovilización de moléculas orgánicas (receptores iónicos), como material de recubrimiento de otros materiales, o bien ha sido funcionalizado, por medio de sus grupos funcionales en cadenas laterales o en la cadena principal del polímero (**Figura 2.11**).⁵²

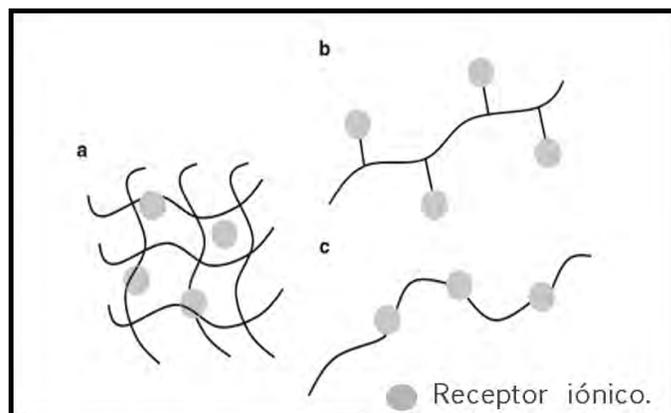


Figura 2. 11 Incorporación de receptores iónicos a la estructura del CT.

Vazquez y col⁵³ emplearon un material granular a base de polietileno de alta densidad y fibra de agave recubierto con CT usado para la eliminación de Cd(II) and Cu(II), este material adsorbente resulto eficaz para la eliminación de estos metales tóxicos en soluciones acuosas.

Por otro lado, las capacidades de adsorción y selectividad por ciertos metales fueron mejoradas por la incorporación de “éteres corona” (**8**) en la estructura del CT. La selectividad de absorción por los iones metálicos en el polímero fue: Ag⁺, Pd⁺, Pb⁺. Los resultados revelan que este nuevo tipo de material CT/éteres corona puede tener importantes aplicaciones en el campo del análisis ambiental, para la separación de metales pesados en aguas residuales.⁵⁴

Películas de CT/calix [4] árenos (**9**) y CT/calix [4] pirroles (**1**), han sido usadas para estudios de reconocimiento y absorción de aniones tales como CrO₇²⁻/HCr₂O₇⁻ y metales como: Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Hg₂⁺ y Pb₂⁺⁵⁵

Novedosamente se han desarrollado “hidro-esferas” (**Figura 2.12**) preparadas a base de CT, resultando ser un eficaz bio-absorbente de aniones NO₃⁻ en soluciones acuosas. El proceso de absorción es dependiente del pH, aumentando la capacidad de absorción con la disminución de este.⁵⁶ Tales características representan numerosas ventajas para el desarrollo de derivados de CT útiles en el reconocimiento de varios analitos.



Figura 2. 12 Hidroesferas de CT.

Debido al impacto generado por la presencia de trazas del anión fluoruro (0.6–1.1 mg/litro) en el agua potable de diversas entidades y con ello el riesgo que conlleva su ingesta para la salud humana, se han llevado a cabo el desarrollo de diferentes materiales adsorbentes derivados del CT (hidro-esferas, biopelículas⁵⁷, CTS funcionalizado o químicamente modificado⁵⁸ etc.) Este tipo de materiales arrojaron excelentes resultados de remoción del exceso de F⁻ en aguas potables y residuales.

Por lo tanto esta nueva metodología de adsorción de aniones fluoruro resulta muy atractiva, ya que es amigable con el medio ambiente, económica y de fácil uso.

3. JUSTIFICACION

Los aniones desempeñan un papel fundamental regulando numerosos procesos químicos y biológicos. Recientemente forman parte de desechos en varios procesos industriales, aumentando el riesgo potencial para la salud. Hoy en día la exigencia de desarrollar nuevos y mejores receptores de detección de estas especies, es de suma importancia para controlar su presencia, especialmente en el agua.

La combinación de tres componentes (quinonas, sistemas pirrólicos y quitosano) quienes de forma individual poseen una conocida capacidad de reconocimiento aniónico resulta de gran interés para potenciar sus aplicaciones en el área de los sensores aniónicos.

4. HIPOTESIS:

Las capacidades de reconocimiento de aniones por benzoquinonas funcionalizadas con sistemas pirrólicos se potencializará gracias a las propiedades adsorbentes del quitosano; debido a esta combinación, estos materiales pueden ser explotados como sensores aniónicos.

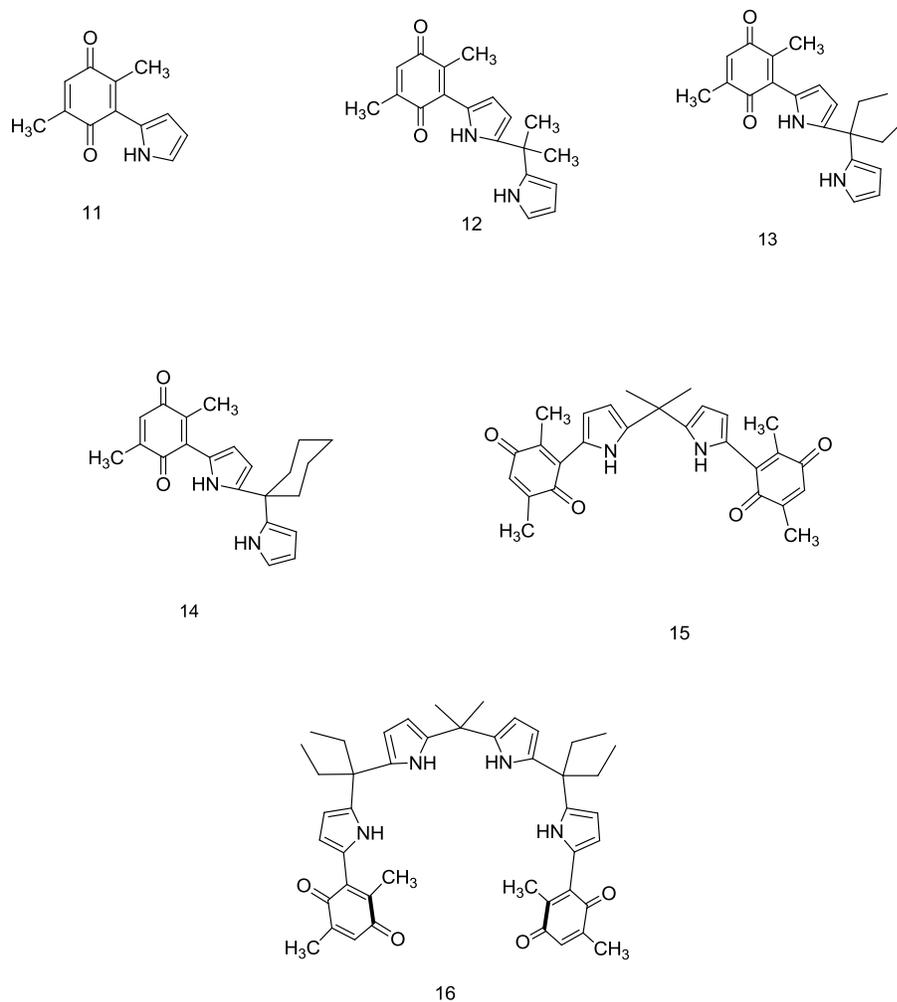
5. OBJETIVOS:

5.1. Objetivo General:

Evaluar el reconocimiento aniónico de 2,5-dimetil-1-4-benzoquinona **(10)** funcionalizada con sistemas pirrólicos, soportadas en películas de quitosano y explorar su potencial como receptores aniónicos.

5.1.1. Objetivos particulares:

1. Sintetizar las nuevas quinonas funcionalizadas con sistemas pirrólicos (compuestos **11-16**).



Esquema 5. 1 Benzoquinonas funcionalizadas con sistemas pirrólicos.

2. Estudiar la capacidad de reconocimiento por aniones de los compuestos obtenidos (compuestos **11-16**), mediante espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear y Ultravioleta -Visible.
3. Evaluar el uso de los compuestos obtenidos, incorporados en películas de quitosano, como reconocedores de aniones.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Síntesis de pirrolil quinonas.

Los espectros de RMN de ^1H se obtuvieron con un equipo Varian Mercury Plus de 400 MHz y Varian de 500 MHz modelo NMR System utilizándose CDCl_3 , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, CD_2Cl_2 , DMSO-d_6 , CD_3CN como disolventes y TMS como referencia interna. Los reactivos utilizados fueron de la marca Sigma-Aldrich, el pirrol y las cetonas empleadas no fueron destilados antes de su uso. Las reacciones se hicieron a temperatura ambiente. Las purificaciones fueron realizadas por cromatografía en columna utilizando sílice de 70-230 mesh marca Aldrich.

6.1.1 Síntesis del meso-dimetildipirrometano (17).

En un matraz balón se añadieron 20 ml de agua destilada se agregaron 3 gotas de HCl concentrado a continuación 3 ml de pirrol y finalmente gota a gota 1.5 ml de acetona, se dejó reaccionar en agitación a temperatura ambiente por un periodo de 17 hrs. La mezcla de reacción fue neutralizada con una solución saturada de NaHCO_3 , se extrajo la fase orgánica con CH_2Cl_2 y se seco con Na_2SO_4 . El producto fue purificado en columna cromatográfica empacada con sílica gel y como eluyente una mezcla Hexano: AcOEt 95:5. La caracterización fue por RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.6 (s, 2H), 6.55 (td, $J = 2.7, 1.6$ Hz, 2H), 6.18 – 6.03 (m, 4H), 1.73 – 1.49 (m, 6H).

6.1.2 Síntesis del meso-dietildipirrometano (18).

En un matraz balón se añadieron 20 ml de agua destilada se agregaron 3 gotas de HCl concentrado a continuación 3 ml de pirrol y finalmente gota a gota 1.5 ml de 3-pentanona, se dejó reaccionar en agitación a temperatura ambiente por un periodo de 17 hrs. La mezcla de reacción fue neutralizada con una solución saturada de NaHCO_3 , se extrajo la fase orgánica con CH_2Cl_2 y se seco con Na_2SO_4 . El producto fue purificado en columna cromatográfica empacada con sílica gel y como eluyente una mezcla Hexano: AcOEt 95:5. La caracterización fue por RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.60 (s, 2H), 6.79 – 6.55 (m, 2H), 6.16 – 6.07 (m, 4H), 1.93 (q, $J = 7.4$ Hz, 4H), 0.69 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H).

6.1.3 Síntesis del meso-ciclohexildipirrometano (19).

En un matraz balón se añadieron 20 ml de agua destilada se agregaron 2 gotas de HCl concentrado a continuación 3 ml de pirrol y finalmente gota a gota 1.5 ml de acetona, se dejó reaccionar en agitación a temperatura ambiente por un periodo de 17 hrs. La mezcla de reacción fue neutralizada con una solución saturada de NaHCO_3 , se extrajo la fase orgánica con CH_2Cl_2 , se seco con Na_2SO_4 .

El producto fue purificado en columna cromatografica empacada con silica gel y como eluyente una mezcla Hexano: AcOEt 95:5. La caracterización fue por RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7.71 (s, 2H), 6.64 – 6.47 (m, 2H), 6.26 (d, $J = 2.1$ Hz, 2H), 6.19 – 6.07 (m, 2H), 2.21 – 2.14 (m, 4H), 1.64 – 1.33 (m, 6H).

6.1.4 Síntesis de 2-pirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (11).

En un vial limpio de 10 ml se pesaron 0.150 g de 2,5 dimetil 1,4 benzoquinona (**10**) (1 eq, 1.1mmol) se disolvieron en 2 ml de CH_2Cl_2 , posteriormente se agrego 0.1 ml de pirrol (1.2 eq, 1.3mmol) y finalmente 1.3 g de SiO_2 . El vial se tapo con papel aluminio con pequeñas perforaciones y se dejo reaccionar por 42 hrs. La reacción se monitoreo por TLC, hasta la aparición de subproductos. El crudo de reacción (en sílice) fue purificado en columna cromatografica empacada con silica gel y como eluyente una mezcla Hexano:AcOEt 9:1. Resultando un sólido color rojo, con un rendimiento del 10% y punto de fusión de: 98-100°C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 10.70 (s, 1H), 7.06 (td, $J = 2.7, 1.3$ Hz, 1H), 6.75 – 6.68 (m, 1H), 6.62 (q, $J = 1.6$ Hz, 1H), 6.37 (dt, $J = 3.8, 2.6$ Hz, 1H), 2.30 (s, 3H), 2.20 – 2.11 (m, 3H).

6.1.5 Síntesis de 2-meso-dimetil-dipirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona. (12)

En un vial limpio de 10 ml se pesaron 0.129 g de *meso*-dimetil-dipirrol (**7**) (1 eq, 0.741mmol), en cristales, se disolvieron en 2 ml de CH_2Cl_2 , posteriormente a la solución anterior se agregarón 0.100 g de 2,5- dimetil-1,4 benzoquinona (**6**) (1 eq, 0.735mmol), finalmente 1.3 g de SiO_2 . El vial se tapo con papel aluminio con pequeñas perforaciones y se dejo reaccionar por 24 hrs. La reacción se monitoreo por TLC, hasta la aparición de subproductos. El crudo de reacción (en sílice) fue purificado en columna cromatográfica empacada con silica gel y como eluyente una mezcla Hexano: AcOEt 9:1. Resultando un sólido color morado, con un rendimiento de 42% y punto de fusión de: 115–118°C. HRMS $^M + 1$, calc. 309.152478, obs. 309.1378. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): d 10.36 (s, 1H), 7.91 (s, 1H), 6.72–6.67 (m, 1H), 6.63 (dd, $J \frac{1}{4} 3.8, 2.7$ Hz, 1H), 6.57 (dd, $J \frac{1}{4} 3.0, 1.5$ Hz, 1H), 6.22–6.17 (m, 2H), 6.15 (td, $J \frac{1}{4} 3.0, 1.6$ Hz, 1H), 2.24 (d, $J \frac{1}{4} 3.6$ Hz, 3H), 2.01 (d, $J \frac{1}{4} 1.5$ Hz, 3H), 1.72(s, 6H). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3): d 190.9, 186.9, 144.5, 144.3, 138.0, 133.8, 133.6, 131.5, 124.6, 118.03, 117.09, 108.1, 106.2, 104.0, 35.6, 28.9, 15.9, 14.7.

6.1.6 Síntesis de 2-meso-dietil-dipirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (13)

En un vial limpio de 10 ml se pesaron 0.147 g de *meso*-dietil-dipirrol (**8**) (1 eq, 0.727 mmol), en cristales, se disolvieron en 2 ml de CH_2Cl_2 , posteriormente a la solución anterior se agregarón 0.100 g de 2,5 dimetil, 1,4 benzoquinona, (**6**) (1 eq, 0.735 mmol), finalmente 1.3 g de SiO_2 .

El vial se tapo con papel aluminio con pequeñas perforaciones y se dejó reaccionar por 24 hrs. La reacción se monitoreó por TLC, hasta la aparición de subproductos. El crudo de reacción (en sílice) fue purificado en columna cromatográfica empacada con sílice gel y como eluyente una mezcla Hexano: AcOEt 9:1. Resultando un sólido color morado, con un rendimiento de 34% y punto de fusión de: 105-108°C. RMN ¹H (400 MHz, CD₂Cl₂) δ 10.22 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 6.79 – 6.59 (m, 1H), 6.59 – 6.46 (m, 2H), 6.23 (dt, J = 6.5, 3.3 Hz, 1H), 6.18 – 6.09 (m, 2H), 2.23 (s, 6H), 2.12 – 1.93 (m, 5H), 0.75 (t, J = 7.4 Hz, 6H).

6.1.7 Síntesis de 2-meso-ciclohexil-dipirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (14)

En un vial limpio de 10 ml se pesaron 0.157 g de *meso*-ciclohexil-dipirrol, (**9**) (1 eq, 0.733mmol), en cristales, se disolvieron en 2 ml de CH₂Cl₂, posteriormente a la solución anterior se agregaron 0.100 g de 2,5 dimetil, 1,4 benzoquinona, (**6**) (1 eq, 0.735mmol), finalmente 1.3 g de SiO₂. El vial se tapo con papel aluminio con pequeñas perforaciones y se dejó reaccionar por 24 hrs. La reacción se monitoreó por TLC, hasta la aparición de subproductos. El crudo de reacción (en sílice) fue purificado en columna cromatográfica empacada con sílice gel y como eluyente una mezcla Hexano: AcOEt 85:15. Resultando un sólido color morado, con un rendimiento de 31% y punto de fusión de 129-130°C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 10.39 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 6.66 (d, J = 2.6 Hz, 2H), 6.56 (d, J = 1.4 Hz, 1H), 6.24 – 6.10 (m, 3H), 2.23 (s, 4H), 2.01 (d, J = 1.4 Hz, 3H), 1.72 – 1.41 (m, 8H).

6.1.8 Síntesis del dímero de 2-pirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (15)

En un vial limpio de 10 ml se pesaron 0.020 g del compuesto **11**, se disolvió en 2 ml de acetona, posteriormente a la solución anterior se agregó con la punta de un capilar una micro gota de ácido metansulfónico. Se dejó en agitación por 12 hrs. La reacción se monitoreó por TLC, hasta la aparición de subproductos. Al crudo de reacción se evaporó la acetona restante quedando un polvo fino. La caracterización del producto se llevó a cabo por RMN ¹H.

6.1.9 Síntesis del dímero de 2-meso-dimetil-dipirrolil-2,5-dimetil-p-benzoquinona (16)

En un vial limpio de 10 ml se pesaron 0.010 g del compuesto **12**, se disolvió en 2 ml de una solución 1:1 acetona-agua, posteriormente a la solución anterior se agregaron 0.020 g de Bi₃(NO₃)₃. Se dejó en agitación por 2 hrs, la solución restante se extrajo con CH₂Cl₂ y se secó con Na₂SO₄. La reacción se monitoreó por TLC, hasta la aparición de subproductos. La caracterización del producto se llevó a cabo por RMN.

6.2 Preparación de películas Quitosano/Pirrolil quinonas.

Los espectros de IR se realizaron en un espectrofotómetro de Infrarrojo Thermo Scientific modelo Nicolet iS10 empleando la técnica ATR. Los datos se expresan en números de onda ($\nu \text{ cm}^{-1}$) para los máximos de absorción.

Los espectros de UV-Vis se realizaron en un espectrofotómetro Jenway 6505, utilizando una celda de cuarzo para el estudio de las soluciones. En todos los experimentos se utilizó agua desionizada.

Las soluciones de aniones utilizadas fueron de la marca Sigma-Aldrich y Merck.

Los experimentos de adsorción se realizaron a 25°, 30°, 40° y 50° C en baño María, por triplicado.

Como se menciona, la ciencia y tecnología de polímeros ofrece la posibilidad de trabajar con materiales de diversa morfología y propiedades, además de que permite el diseño de biopelículas que incluyan como parte de su estructura compuestos que actúen como reconocedores de aniones. Para este fin el material polimérico, tiene que poseer las propiedades mecánicas necesarias para su aplicación como material adsorbente y de reconocimiento de iones así como la capacidad de formar películas delgadas.

Los polímeros no son sólo un buen soporte, sino que además permiten controlar el carácter hidrofílico/hidrofóbico, permitiendo la optimización de la capacidad reconocedora del compuesto incorporado a la matriz polimérica.

El estudio de la presencia de aniones potencialmente tóxicos y peligrosos con interés biológico se realiza en medio acuoso, por lo que es importante el diseño de sistemas capaces de ser empleados en estas circunstancias.

Por tal razón, se ha decidido trabajar con el CT que es un biopolímero que cubre todas las características descritas anteriormente, incorporando compuestos de tipo pirrolil quinonas (**PQ**) a la matriz polimérica del CT en su forma de películas, para estudiar su capacidad de adsorción frente a aniones nitrito (NO_2^-) y fluoruro (F^-).

Las películas compuestas analizadas se obtuvieron incorporando al CT el compuesto 12 (**PQ12**).

Se prepararon diferentes películas de CT modificando diferentes parámetros descritos a continuación con el objetivo de optimizar las propiedades físicas y mecánicas de dichas películas.

6.2.1 Preparación de Películas de CT al 1%.

Se pesó 1 g de CT en polvo y se disolvió en 94 ml de una solución 0.4 M de CH₃COOH, esta mezcla se mantuvo en agitación durante 24 hrs, después de este tiempo la solución se dejó reposar por 12 hrs más hasta que se observó clara y homogénea. Posteriormente la solución fue transferida a cajas Petri las cuales se introdujeron a una estufa de secado a 60°C durante 24 hrs para llevar a cabo la evaporación del solvente y de esta forma obtener películas delgadas.

6.2.2 Películas del compuesto CT 1%/PQ12 en polvo.

Las películas de CT se pesan y de acuerdo a su peso se redisuelven en la solución de CH₃COOH 0.4 M para obtener una solución 1% en peso. Posteriormente se agregó PQ12 en polvo fino a diferentes concentraciones (1.5% y 2.5% (w/v)) a la solución ácida de CT agitándose mecánicamente por media hora para su incorporación, la mezcla fue homogeneizada en un baño ultrasónico media hora más para posteriormente transferirlas a cajas Petri y secarlas a 60°C en la estufa para la evaporación del solvente. Finalmente las películas se cortaron en pequeños cuadros de 1cm por 1cm para su mejor manipulación para su análisis por IR y ensayos de adsorción.

6.2.3 Películas del compuesto CT 1%/ PQ12 disuelto en CH₃OH.

Para la preparación de dichas películas se siguió la metodología anterior (6.2.2) con la variable de que PQ12 se disuelve en 600 µl de CH₃OH.

6.2.4 Películas del compuesto CT 1% /PQ12 disuelto en DMSO.

Para la preparación de dichas películas se siguió la metodología anterior (6.2.2) con la variable de que el PQ12 se disuelve en 1000 µl de DMSO. Para esta técnica no se pudieron obtener películas flexibles, su aspecto fue gelatinoso impidiendo ser manipuladas y por lo tanto estas no resultaron viables para ser caracterizadas.

6.2.5 Preparación de Películas de CT al 2%.

Se pesaron 2 g de CT en polvo y se disolvió en 100 ml una solución 0.1 M de CH₃COOH, esta mezcla se dejó en agitación durante 24 hrs, después de este tiempo la solución se dejó reposar por 12 hrs más hasta que se observó clara y homogénea. Posteriormente la solución fue transferida a placas petri que se introdujeron a una estufa de secado a 60°C durante 24 hrs hasta estar libres de la solución ácida y se observen flexibles.

6.2.6 Películas del compuesto CT 2%/PQ12 en polvo.

Se usó la misma metodología que en 6.2.2

En la tabla 6.1 se resumen diferentes condiciones empleadas para la incorporación de **PQ12** a las películas de CT.

Forma de incorporación del PQ12 a las películas de CT

Tabla 6. 2 Forma de incorporación del PQ12 a las películas de CT.			
Concentración CT	PQ12 en polvo	PQ12 disuelto en Metanol.	PQ12 disuelto en DMSO.
CTS 1%	✓	✓	✓
CTS 2%	✓		

Las películas que resultaron con mejores características físicas y mecánicas fueron las que se prepararon incorporando **PQ12** en forma de polvo al CT al 1% de tal forma que se decidió trabajar con ellas para su análisis de adsorción de aniones.

6.3 Experimentos de adsorción de películas Quitosano/Pirroli quinonas.

6.3.1 Curvas de calibración para experimentos de Adsorción de aniones nitrito (NO₂⁻) y fluoruro (F⁻).

Las curvas de calibración se obtuvieron a partir de una serie de diluciones de la solución patrón del ión a estudiar en un espectrofotómetro UV-Vis. De cada dilución se mide la absorbancia (*A*) a una longitud de onda máxima (λ_{max}) (ver Figura 6.1 y 6.2), estos valores se representan gráficamente y la curva de calibración es el resultado de la función gráfica *Absorbancia versus longitud de onda*. Una vez obtenida la gráfica se determina la función matemática que representa dicha recta a través de un método estadístico de regresión, el cual relaciona la absorbancia y la concentración del ión, obteniéndose una ecuación matemática. Posteriormente se miden las absorbancias de las soluciones problema y se interpola su valor en la gráfica o se reemplaza en la ecuación para obtener el valor de la concentración del ión.

A partir de esta curva de calibración es posible conocer la concentración de la muestra problema a estudiar.

Las Tablas 6.2 y 6.3 muestran las concentraciones empleadas para la obtención de las curvas de calibración de los aniones NO_2^- y F^- mostradas en las Figuras 6.1 y 6.2

Tabla 6.2 Concentraciones para curva de calibración NO_2^-
mg /g anión NO_2^-
200
300
500
600
800
1000

Tabla 6.3 Concentraciones para curva de calibración F^-
mg /g anión NO_2^-
1.25
2.5
5
10
20
30
50

De esta forma, las concentraciones para los estudios realizados a continuación fueron determinadas a partir de las siguientes curvas.

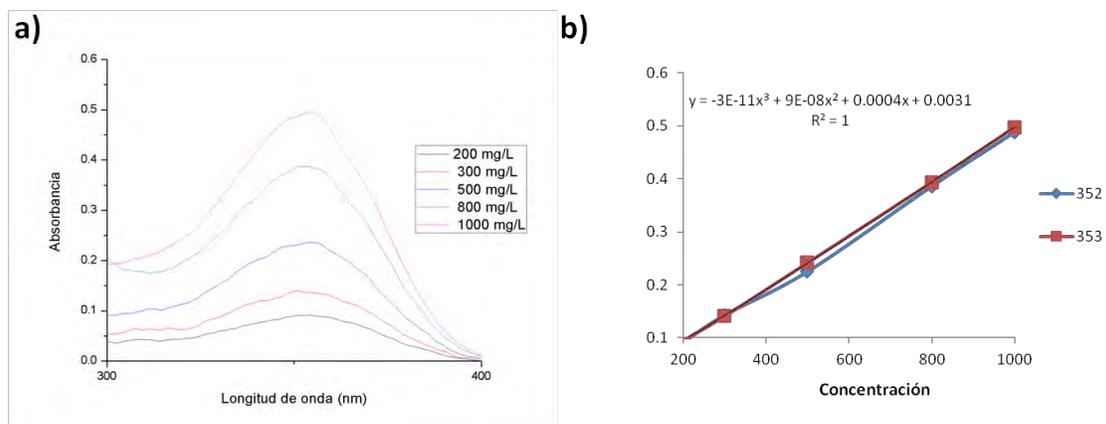


Figura 6. 1 a) Concentraciones de NO₂⁻ usadas para la curva de calibración b) Línea de tendencia para obtener la ecuación.

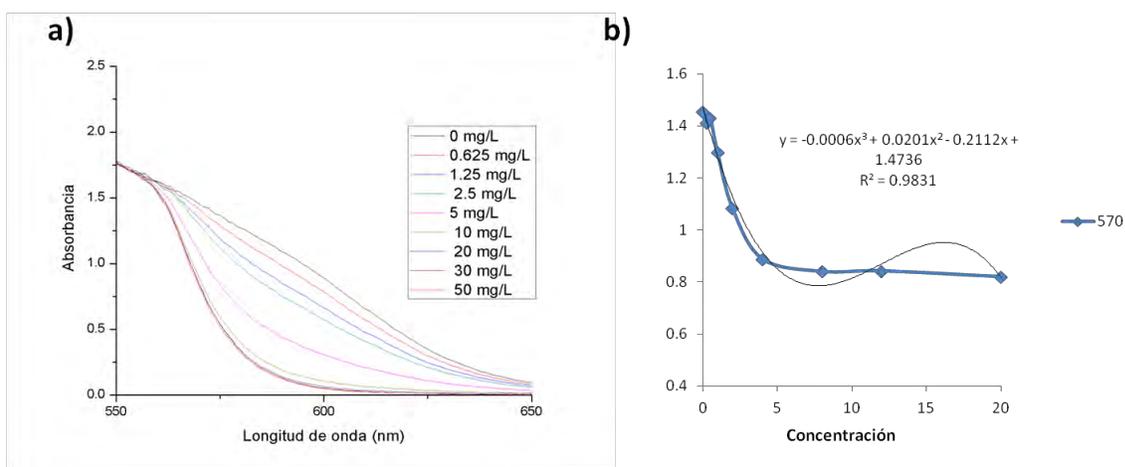


Figura 6. 2 a) Concentraciones de F⁻ usadas para la curva de calibración b) Línea de tendencia para obtener la ecuación.

6.3.2 Experimentos de Adsorción de NO₂⁻ por películas del compuesto CT /1.5 % PQ12.

La capacidad de Adsorción de películas del compuesto CT/1.5% **PQ12** fue analizada en una solución acuosa de NO₂⁻ (Solución Stock 1000 mg/L, 0.02M). A partir de dicha solución se prepararon diferentes soluciones con concentraciones de entre 200 y 900 mg/L (Tabla 6.4).

Posteriormente una muestra de aproximadamente 1cm x 1cm de la película CTS / 1.5 %**PQ12** fue pesada e introducida en viales, conteniendo 4 ml de la solución de cada una de las concentraciones del anión NO₂⁻ indicadas en la Tabla 6.4. Los viales se llevaron a un baño María a una temperatura de 30±2°C con recirculación por un periodo de 1 hora. Pasado el tiempo de contacto, cada una de las soluciones de nitritos se analizó en un espectrofotómetro de UV-Vis. El espectro de cada una de las soluciones mostró un pico de absorción a 360 nm correspondiente al anión NO₂⁻.⁵⁹

Tabla 6.4: Concentraciones corregidas mediante la curva de calibración.

C₀ mg/L	C₀ mg/L (corregido)
200	189.5
300	289.5
400	389.4
500	489.3
600	589.3
700	689.2
800	789.2
900	889.2

6.3.3 Adsorción de F⁻ por películas CT /1.5 % PQ12 a 30°C.

La determinación del anión fluoruro por métodos espectrofotométricos se llevo a cabo mediante el método colorimétrico: SPANDS.⁶⁰

Las absorbancias de las soluciones iniciales fueron determinadas mediante en la curva de calibración (Figura 6.1 a y 6.2 b) obteniéndose así las concentraciones reales de acuerdo a curva.

Se trabajo con una muestra de 1cm x 1cm de la película CTS / 1.5 % **PQ12** previamente pesada para introducirla en viales, conteniendo 4 ml de la solución a la concentración correspondiente de anión F⁻ de acuerdo a la Tabla 6.5. Los viales se llevaron a un baño María a una temperatura de 30±2°C con agitación por un periodo de 1 hora.

Tabla 6.5: Concentraciones corregidas mediante la curva de calibración.	
C₀ mg/L	C₀ mg/L (corregido con curva de calibración)
5	2.75
10	3
15	7
20	13
30	14.7
40	24.2
50	36.5

Pasado el tiempo de contacto, la solución de fluoruro fue preparada mediante el método de Spands (Tabla 6.6) para ser analizada en el UV-Vis a una longitud de onda de 570 nm.⁶⁰

Tabla 6.6: Parámetros empleados en la metodología SPANDS.

Solución de Flúor.	Agua desionizada	Solución SPANDS
1.2 ml	1.2 ml	0.6 ml

6.3.4 Adsorción de F⁻ por películas CT /1.5 % PQ12 a 40°C.

La metodología a seguir fue la misma que en el apartado 6.3.3, las condiciones de temperatura en este caso fueron a una temperatura de 40±2°C.

Las concentraciones correspondientes de anión F⁻ se enlistan en la **Tabla 6.7**

Tabla 6.7: Concentraciones corregidas mediante la curva de calibración.

C₀ mg/L	C₀ mg/L (corregido con curva de calibración)
5	2.25
10	3
15	4
20	5.5
30	16.6
40	26.2
50	36.5

6.3.5 Adsorción de F⁻ por películas CT /1.5 % PQ12 a 50°C.

La metodología a seguir fue la misma que en el apartado 6.3.4, las condiciones de temperatura en este caso fueron a una temperatura de 50±2°C.

Las concentraciones correspondientes de anión F^- se enlistan en la **Tabla 6.8**

Tabla 6.8: Concentraciones corregidas mediante la curva de calibración.	
C_0 mg/L	C_0 mg/L (corregido con curva de calibración)
5	0.5
10	0.5
15	1.7
20	2.6
30	12
40	21.5
50	34

6.3.6 Adsorción de NO_2^- por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12

Las muestras de CT se trataron térmicamente a una temperatura de $50^\circ C$ durante 2 horas previo a los experimentos de adsorción.

El CT-Tto (tratamiento) térmico /1.5% **PQ12** fue probado para evaluar su capacidad de adsorción sobre 3 diferentes concentraciones de NO_2^- (189.5, 389.4 y 589.3).

Se pesaron 0.100 g de CT-Tto térmico en un matraz Erlenmeyer, se añadieron 0.0015 g (1.5%) del **PQ12** y posteriormente se agregaron 20 ml de la concentración correspondiente de la solución de NO_2^- . Se mantuvo en agitación durante 1 hora a una temperatura de $25 \pm 2^\circ C$. Pasado el tiempo de contacto, las soluciones fueron analizadas en el espectrofotómetro de UV-Vis.

6.3.7 Adsorción de F⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12

Las muestras de CT se trataron térmicamente a una temperatura de 50°C durante 2 horas previo los experimentos de adsorción.

Se pesaron 0.100 g de CT-Tto térmico en un matraz Erlenmeyer, se añadieron 0.0015 g (1.5%) del **PQ12** y posteriormente se agregaron 20 ml de la concentración correspondiente de la solución de F⁻. Se mantuvo durante 1 hora a una temperatura de 25±2 °C.

Pasado el tiempo de contacto, la solución de fluoruro fue preparada mediante el método de Spands para ser analizada en el UV-Vis a una longitud de onda de 570 nm.

7. RESULTADOS Y DICUSIÓN.

7.1 Síntesis de pirrolil quinonas.

La síntesis de compuestos con esqueletos carbonados complejos se lleva a cabo a partir de moléculas más sencillas mediante formación sucesiva de enlaces C-C.

Las reacciones más eficaces para la formación de determinados tipos de enlaces C-C son catalizadas por complejos de metales de transición (especialmente catalizadores de paladio, cobre, hierro y níquel), este tipo catálisis ha generado uno de los mayores avances en el campo de la química organica.⁶¹

Ejemplos de reacciones clásicas de formación de enlaces C-C catalizadas por metales incluyen: reacciones de Heck,⁶² Stille,⁶³ Suzuki,⁶⁴ Sonogashira,⁶⁵ entre otras.

En los últimos años la búsqueda de nuevos métodos sintéticos para la formación de enlaces C-C es de vital importancia así como la forma que estos procesos transcurran de la manera más eficaz y con el menor daño posible al medio ambiente.

En los últimos años la sílice gel (SiO₂) ha sido ampliamente utilizada, no sólo como adsorbente para cromatografía sino también como catalizador y medio de reacción. Resultó ser un excelente medio de catálisis para diferentes reacciones orgánicas tales como nitración aromática, olefinación tipo Wittig, y reacciones tipo Morita-Baylis-Hillman.⁶⁶ Uno de los aspectos importantes de este medio de reacción es el punto de vista ambiental, ya que dichas reacciones son llevadas a cabo con una cantidad mínima de solvente o en la ausencia de este, así que se reduce de manera significativa los desechos orgánicos que se puedan generar a partir de dichas reacciones.

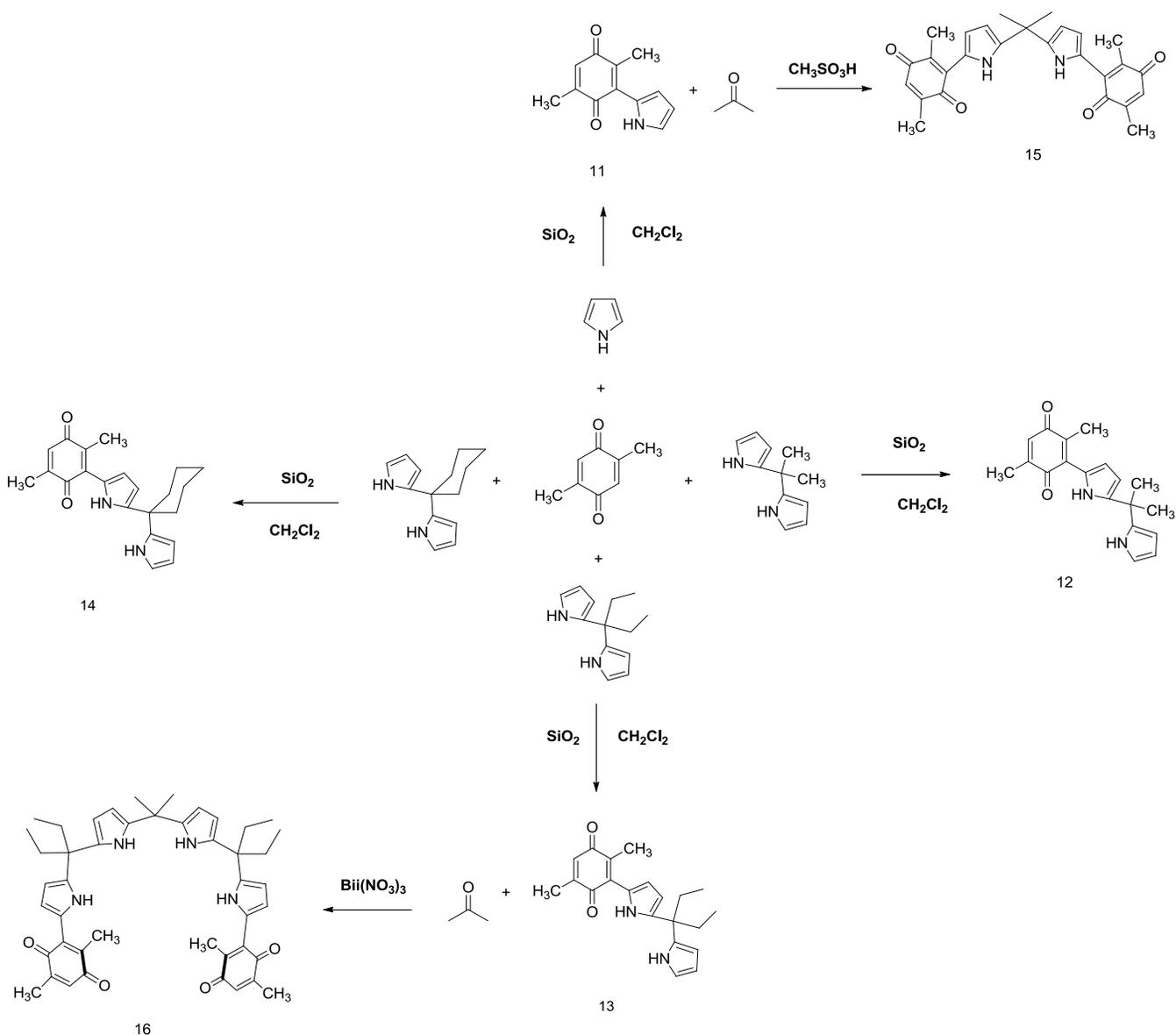
Se tiene poco conocimiento de alguna reacción que involucren quinonas y pirrol, sin embargo hay reportes que describen la síntesis de pirrolil-naftoquinonas^{67, 68.} usando condiciones ácidas de catálisis (ácido acético y ácido p-toluensulfónico). La principal desventaja de este tipo de reacciones, es que no se llevan a cabo en un solo paso, ya que el producto principal de reacción de dichas adiciones es la hidroquinona que bajo condiciones de oxidación (Cu(CH₃COO)₂, hidronaftoquinona etc) se obtiene la naftoquinona sustituida esperada.

Aunque la obtención de pirrolilquinonas no es un proceso evidentemente sencillo, Chacón y col¹⁸ llevaron a cabo la primera síntesis de una pirrolil quinona catalizada por sílice gel (ácido de Lewis) haciendo reaccionar el producto natural perezona con pirrol en un solo paso y bajo condiciones de reacción amigables con el medio ambiente. Considerando este antecedente, se visualizó la incorporación de pirrol y los *meso*-dipirroles **17**, **18** y **19** a la 2,5-dimetil, 1,4-benzoquinona (**10**), bajo estas condiciones de reacción.

La funcionalización del sistema quinonico (**10**) con sistemas pirrólicos así como la obtención de dímeros a partir de estos compuestos, se llevó a cabo mediante la propuesta sintética ilustrada en el **Esquema 7.1**, usando una mínima cantidad de solvente orgánico.

Para la obtención del compuesto **PQ11** el tiempo de reacción fue de 72 hrs, mientras que para los compuestos **PQ 12, 13** y **14** disminuyó a 24 hrs, siendo así entonces los *meso*-dipirroles más reactivos que el pirrol. Los compuestos **PQ 15** y **16** se obtuvieron en un tiempo de reacción de 17 hrs. El tiempo de reacción, temperatura y las concentraciones de todos los reactivos se mantuvieron constantes para todos los ensayos y la purificación se llevó a cabo sin contratiempo en sílica gel dado que este era el mismo medio de reacción.

Los productos de reacción **PQ12, 13, 14** y **16** presentaron un color morado intenso, el compuesto **PQ 11** y **15** presentar una coloración rojiza.



Esquema 7. 1 Propuesta sintética para la obtención de pirrolil quinonas (PQ).

Los rendimientos de las reacciones se resumen en la **Tabla 7.1** y la estructura de los compuestos antes mencionados fue corroborada mediante RMN ^1H , ^{13}C .

La asignación de las señales para los espectros de ^1H (**PQ 11, 13, 14, 15, 16**) y espectros de ^1H ^{13}C (**PQ12**) se resumen en las **Figuras 7.1- 7.7**.

Tabla 7.1. Rendimientos de los compuestos PQ 11-16

Compuesto	Tiempo de reacción (hrs)	Rendimiento %
11	72	10%
12	24	42%
13	24	34%
14	24	31%
15	17	Aprox.10%
16	17	Aprox. 10%

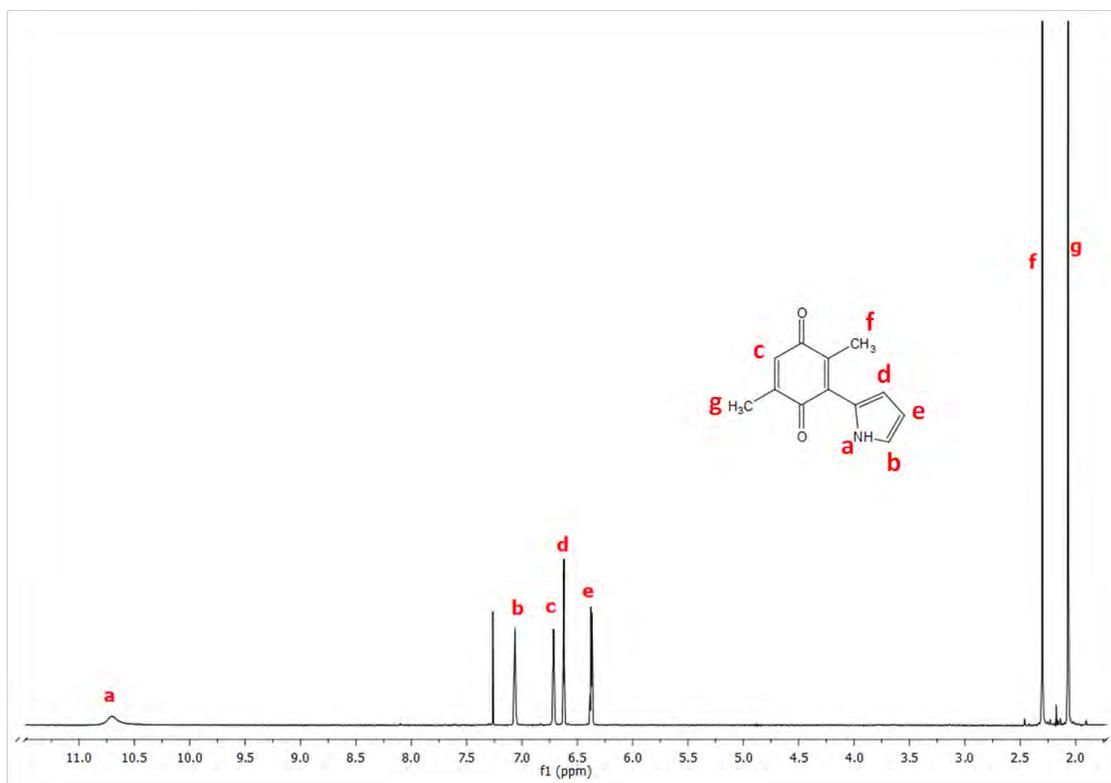


Figura 7. 1 Espectro de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H de **PQ11**.

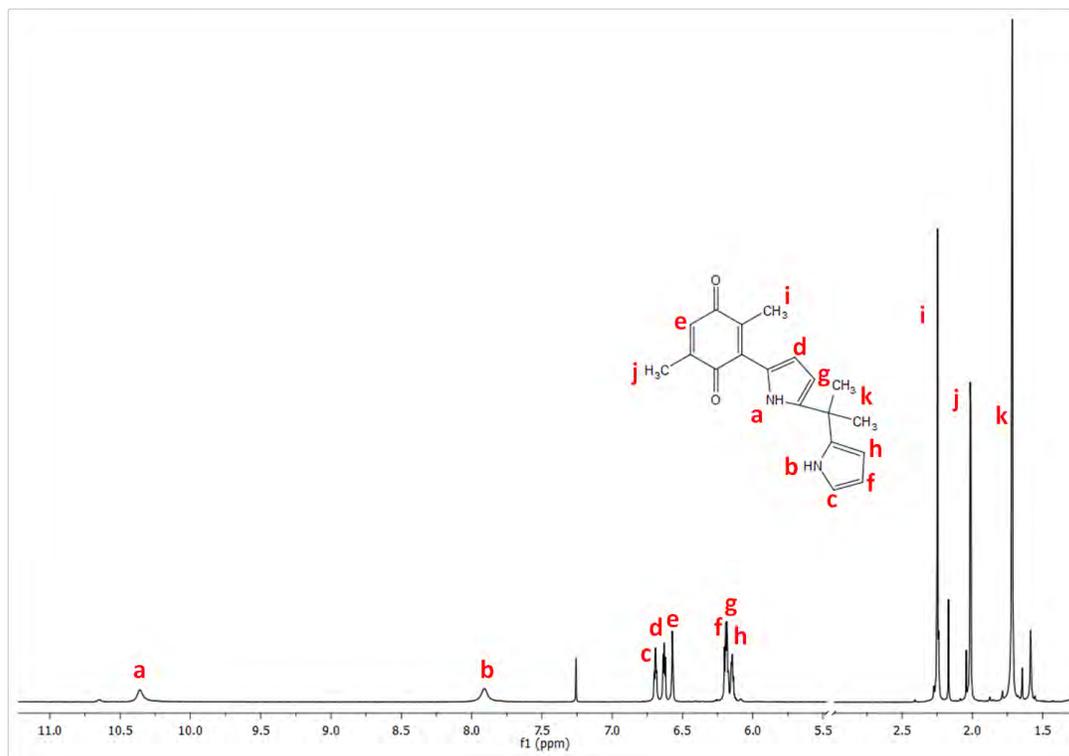


Figura 7. 2 Espectros de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H **PQ12**

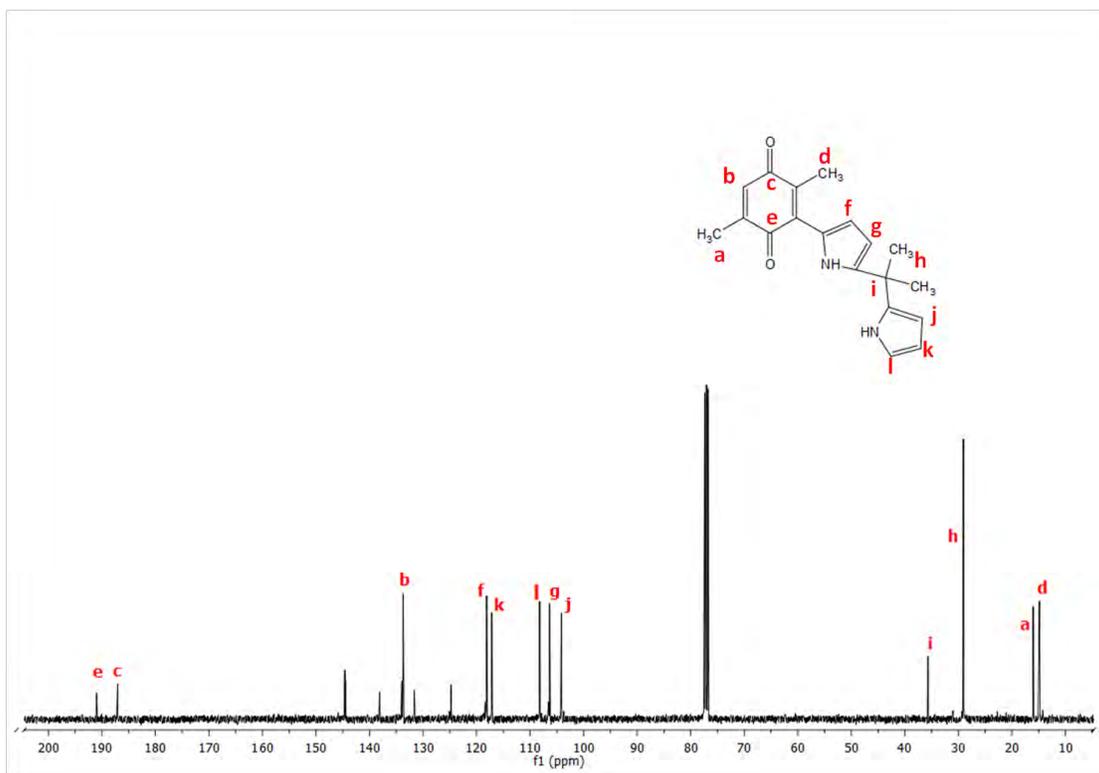


Figura 7. 3 Espectros de RMN de ^{13}C (100 MHz), asignación de los ^{13}C de PQ12.

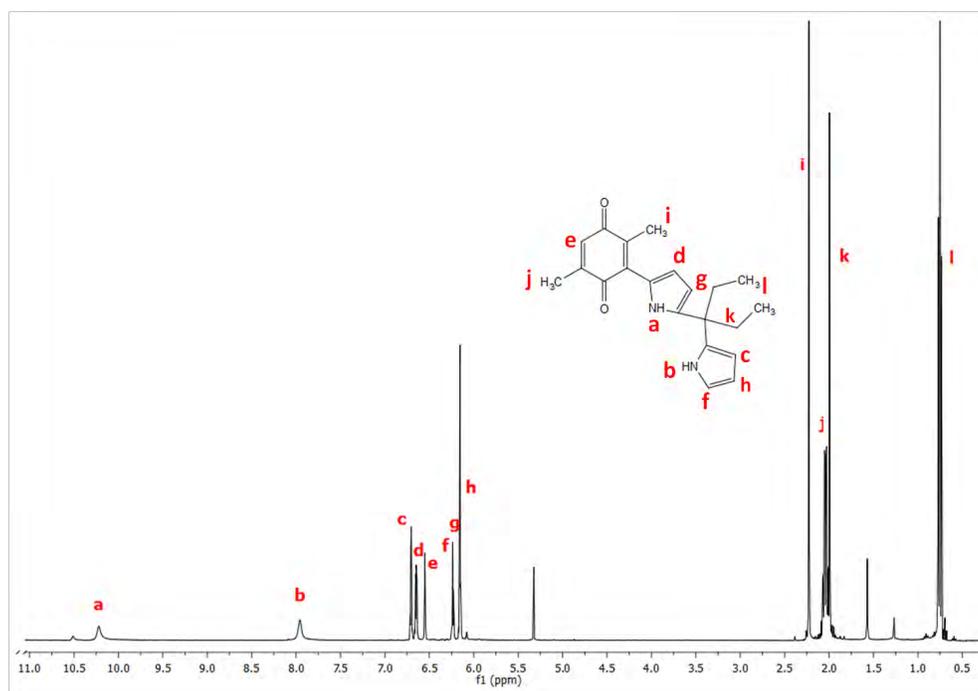


Figura 7. 4 Espectros de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H de PQ13.

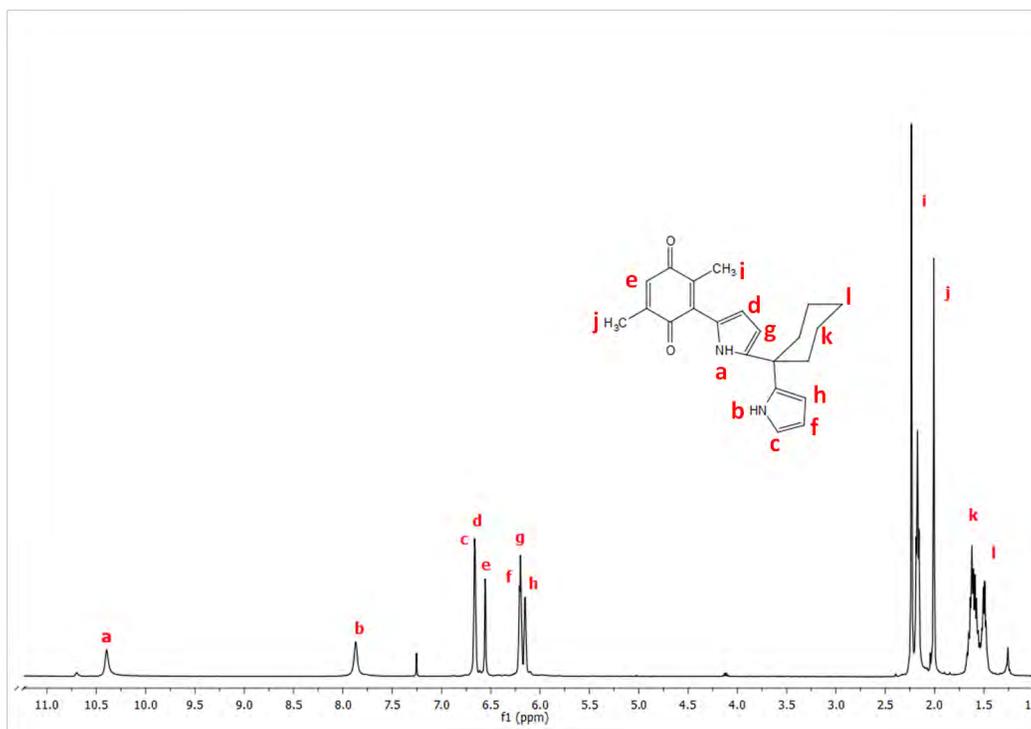


Figura 7. 5 Espectros de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H de PQ14.

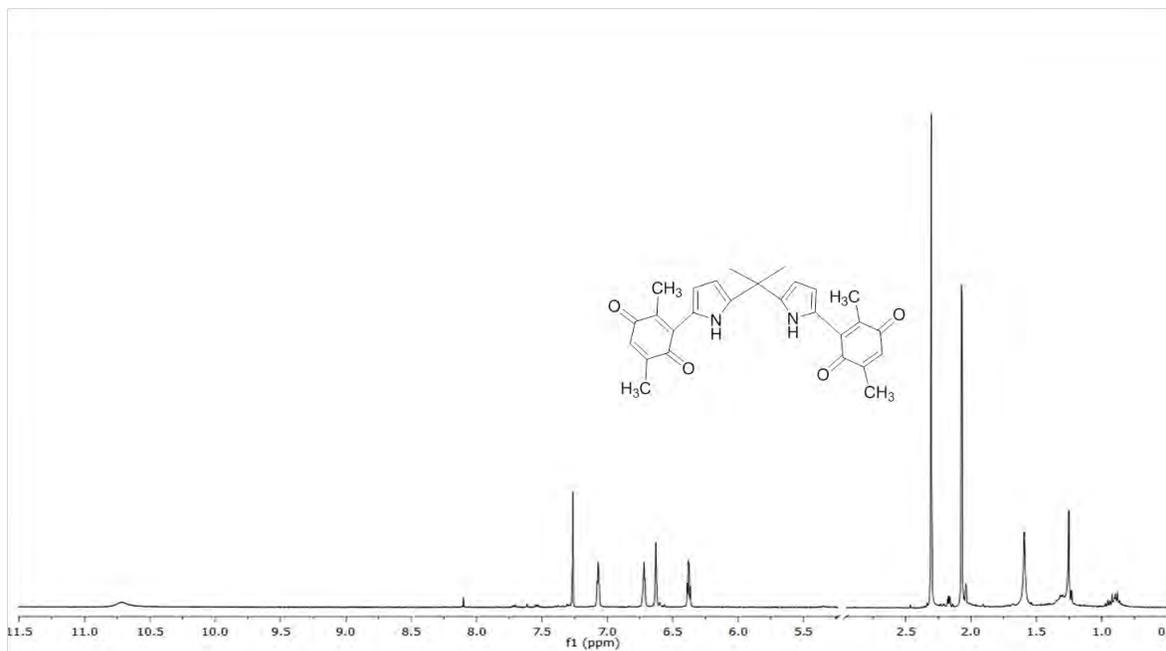


Figura 7. 6 Espectros de RMN ¹H (400 MHz), asignación de los ¹H de **PQ15**.

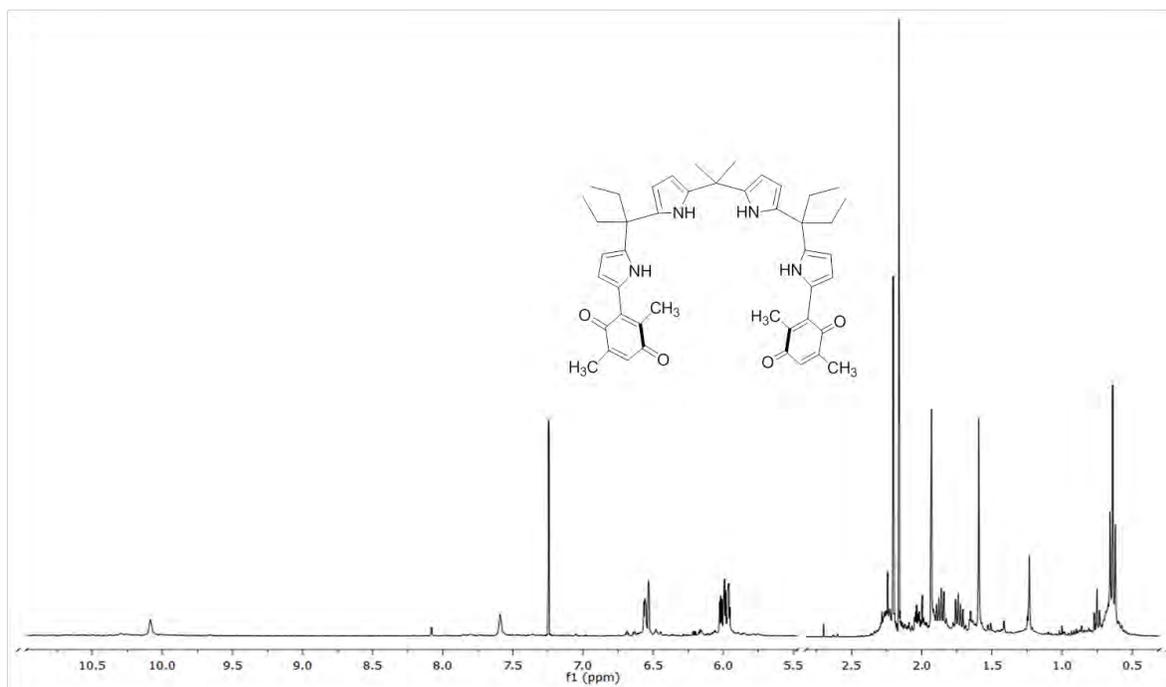


Figura 7. 7 Espectros de RMN ¹H (400 MHz), asignación de los ¹H de **PQ16**.

7.2 Acomplejamiento de los compuestos PQ12 y 13 mediante RMN.

En los últimos años ha sido de gran importancia el diseño de compuestos capaces de reconocer aniones, este tipo de compuestos han sido objeto de numerosos estudios y su desarrollo va en aumento ya que es un área que requiere investigación inmediata para su aplicación a corto y mediano plazo. Por tal razón se pretende estudiar el comportamiento de las nuevas pirrolil quinonas antes mencionadas frente a diferentes aniones en su forma de sal de tetrabutilamonio (TBA). Los estudios de acomplejamiento se llevaron a cabo por RMN de ^1H .

7.2.1 Titulación del compuesto PQ12 con TBA-Cl, TBA-F en CD_2Cl_2 , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, CD_3Cl_3 , CD_3CN .

El diseño de la titulación se llevo a cabo en RMN de ^1H en base a métodos ya reportados en la literatura y en trabajos ya descritos en nuestro grupo de investigación.⁴⁶ Para dicho estudio, se preparó una solución 0.01 M **PQ12** posteriormente se fueron agregando diferentes equivalentes del anión en su forma de sal de TBA-Cl.

La titulación se llevó a cabo tomando en cuenta el desplazamiento químico de los protones NH de los dos pirroles presentes en **PQ12** que de forma libre aparecen en 7.91 y 10.36 ppm en CD_2Cl_2 .

En la **Figura 7.8** y **Tabla 7.2** se pueden observar los desplazamientos de las señales de los protones correspondientes a los grupos NH del pirrol (^1Ha y ^1Hb) presentes en el compuesto, respecto a los diferentes equivalentes de cloruro de TBA.

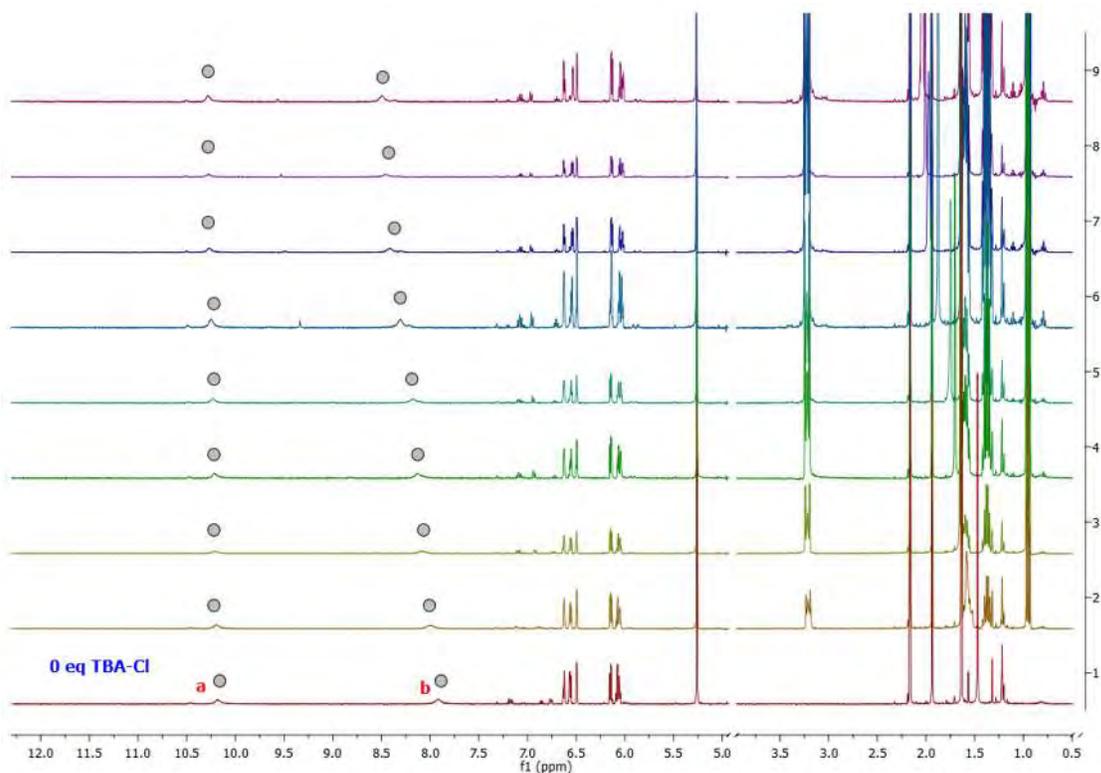


Figura 7. 8 Espectros de RMN ^1H (400 MHz) para la titulación de **PQ12** con TBA-Cl en CD_2Cl_2 .

Tabla 7.2: Desplazamientos de las señales de los ^1H a y b respecto a los diferentes equivalentes de cloruro de TBA.

TBA-Cl (eq)	TBA-Cl (mmol)	δ (ppm) NH a	δ (ppm) NH b
0.0	0	10.16	7.89
0.3	3.34	10.18	7.98
0.6	6.06	10.19	8.06
0.9	9.9	10.19	8.11
1.2	12.0	10.21	8.16
1.5	15.0	10.23	8.29
1.8	18.0	10.25	8.40
2.1	21.0	10.26	8.43
2.4	24.0	10.26	8.47

Como se puede observar en la **Figura 7.8** y **Tabla 7.2**, la señal correspondiente al $^1\text{H}_b$ es la que más presenta el efecto del desplazamiento a campo bajo desde 7.89 a 8.47 ppm, mientras que para la señal del $^1\text{H}_a$ el desplazamiento que se observa es de 10.16 a 10.26 ppm.

Dichos desplazamientos demuestran que la interacción con el anión es más fuerte con el protón que se encuentra a campo alto (H_a) por lo que el desplazamiento de las señales se ve más afectada.

Siguiendo la metodología anterior se llevo a cabo la titulación de **PQ12** (0.01 M) en CD_2Cl_2 con TBA-F. Cabe resaltar que en dicha titulación no fue posible pesar la sal de TBA ya que esta se hidrata de manera instantánea, por lo que se opto por poner pequeñas cantidades de la sal al tubo de RMN e ir sacando los distintos espectros, como se muestra en la **Figura 7.9**.

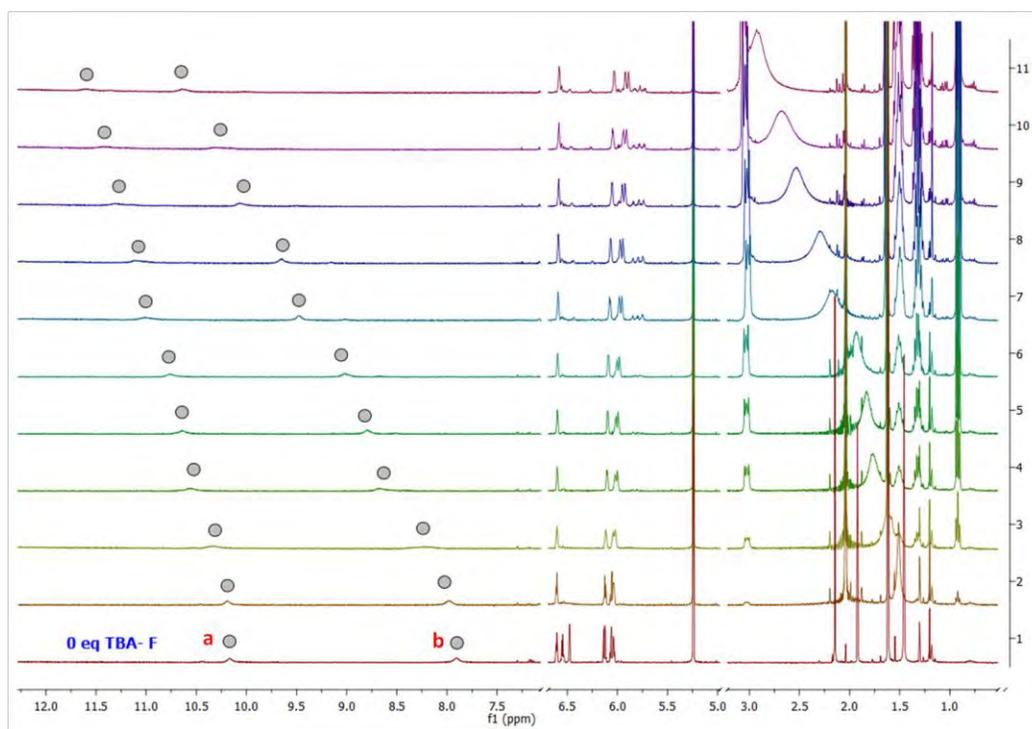


Figura 7. 9 Espectros de RMN ^1H (400 MHz) para la titulación de **PQ12** con TBA-F en CD_2Cl_2 .

Al ir obteniendo los diferentes espectros (**Figura 7.9**), nos percatamos que los multipletes en aproximadamente en 6.57 y 6.63 ppm correspondientes a los $^1\text{H}_d$ y $^1\text{H}_e$ (Figura 7.2) desaparecen al primer contacto con la sal de TBA.

Al ir aumentando la cantidad del anión las señales que se encuentran 6.15 y 6.18 ppm correspondientes a los ^1Hf , ^1Hg , ^1Hh comenzaron a ensancharse y a desplazarse a campo alto, de igual forma comenzaron a desaparecer y deformarse señales desde aproximadamente 1 ppm hasta 2.2 ppm, correspondientes a los ^1Hi , ^1Hj y ^1Hk .

Cabe mencionar que la desaparición de señales de algunas señales con la sal de TBA-F fue desconcertante.

En lo que respecta a los desplazamientos de los de los protones de los grupos NH del dipirrometano, podemos observar que de la misma forma que en la titulación con TBA-Cl el protón ^1Hb es el que más presenta el efecto del desplazamiento a campo bajo desde 7.90 a 10.62 ppm, mientras que para la señal del protón ^1Ha el desplazamiento que se observa es de 10.17 a 11.56 ppm como se muestra en la tabla 7.3.

Tabla 7.3: Desplazamientos de las señales de las NH's 1 y 2 respecto al incremento del fluoruro de TBA.

TBA-F(eq)	δ (ppm) NH 1	δ (ppm) NH 2
0	7.90	10.17
	7.98	10.19
	8.18	10.33
	8.64	10.57
	8.80	10.67
	9.02	10.76
	9.39	10.96
	9.98	11.02
	9.65	11.10
	10.06	11.31
	10.25	11.39
	10.62	11.56



Debido a los resultados anteriores se pensó que probablemente estuviera ocurriendo algún tipo de reacción entre el compuesto y la sal de TBA en CD_2Cl_2 .

Se realizó otra titulación probando un solvente más básico como $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ para corroborar si ocurre el mismo fenómeno.

Se repito la metodología anterior para la titulación de **PQ12** (0.01M) en C_5D_5N . (Figura 7.10)

En los resultados se puede observar que las señales en 6.54 y 6.55 ppm de 1H_b , 1H_d (Figura 19) van disminuyendo de forma importante hasta desaparecer conforme aumentan los equivalentes de fluoruro de TBA.

El multiplete que se encuentra en 6.48 ppm se empieza a deformar con el incremento de la sal, de la misma forma sucede con las señales correspondientes a los NH's 1H_a y 1H_b en campo bajo, que finalmente desaparecen. Las señales a campo alto (protones 1H_a , 1H_c , 1H_g) también presentan este fenómeno.

Se corrobora que en C_5D_5N ocurre el mismo fenómeno que en CD_2Cl_2 , para **PQ12**

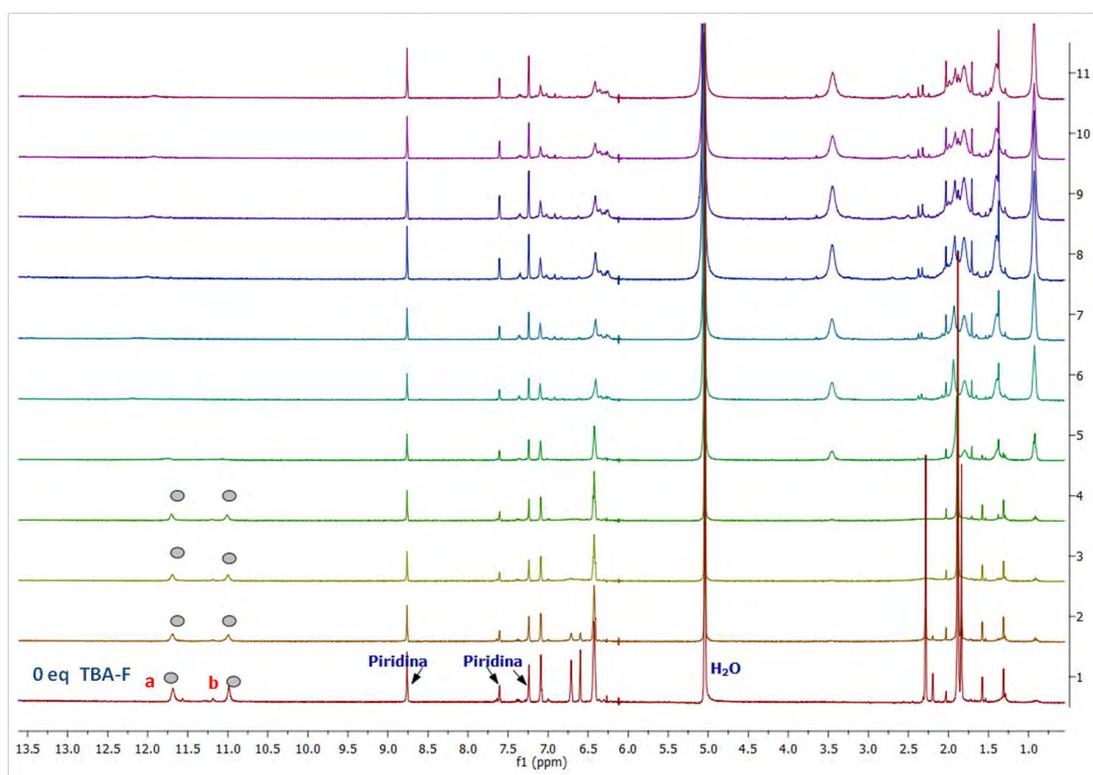


Figura 7. 10 Espectros de RMN 1H (400 MHz) para la titulación de **PQ12** con TBA-F en C_5D_5N .

Debido a que el fenómeno se presenta en los solventes CD_2Cl_2 y C_5D_5N , se realizo otra titulación en CD_3Cl_3 a una concentración 0.01 M de **PQ12**, con la sal TBA-F.

Los resultados se muestran en la **Figura 7.11** Una vez más se pueden observar las señales en 6.63 y 6.69 ppm (protones ^1He , ^1Hd) van disminuyendo poco a poco hasta casi desaparecer, aquí la cantidad de fluoruro de TBA fue mínima ya que se pretendía ver la disminución de las señales de forma paulatina.

En lo que respecta a las señales a campo alto en aproximadamente 2.01 ppm y 2.25 ppm (^1Hi , ^1Hj), se puede observar la disminución de estas hasta quedar muy anchas.

Las señales correspondientes a los a los NH's ^1Ha y ^1Hb en campo bajo no muestran cambio alguno debido a la baja concentración del TBA-F.

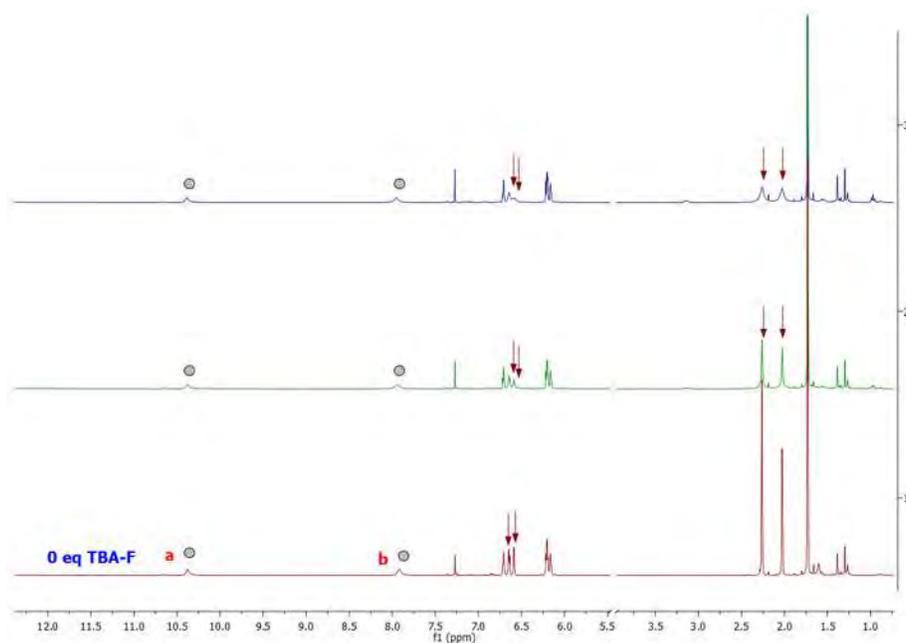


Figura 7. 11 Espectros de RMN ^1H (400 MHz) para la titulación de **PQ12** con TBA-F en CD_3Cl_3 .

Siguiendo con este estudio, se llevo a cabo una titulación en CD_3CN , siguiendo la misma metodología que las anteriores (concentración 0.1 M).

Al ir agregando las diferentes cantidades de la sal de TBA-F, (**Figura 7.12**) se produjo un cambio de coloración pasando de morado a café claro. Como se observo en titulaciones anteriores, tras la primera adición de TBA-F se presentó la desaparición de señales de protones ^1Ha , ^1Hb y ^1Hc así como el subsecuente

desplazamiento de los protones correspondientes a los NH's del dipirrometano ($^1\text{H}_a$ y $^1\text{H}_b$).

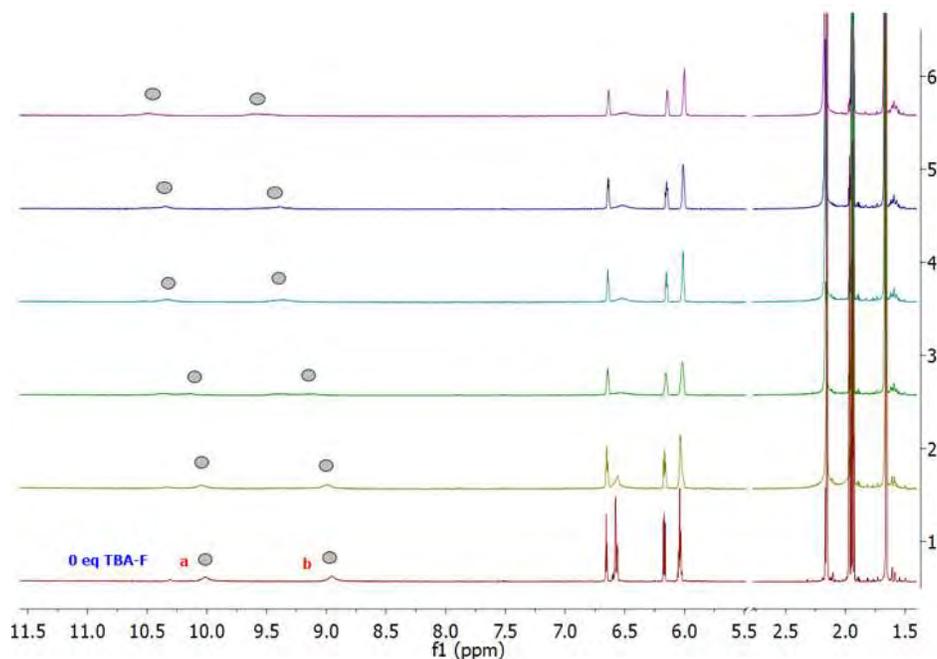


Figura 7. 12 Espectros de RMN ^1H (400 MHz) para la titulación de **PQ12** con TBA-F en CD_3CN .

Como se pudo observar en las titulaciones anteriores, se presentó la desaparición de señales específicamente para los protones presentes en el anillo quinónico, esto nos lleva a pensar que el anillo quinónico también presente alguna influencia por parte del anión fluoruro y debido a la electronegatividad de éste, las señales desaparezcán.

Este tipo de comportamiento ha sido descrito para compuestos que interactúan con aniones a través de interacciones anión- π , de la misma forma que en nuestro caso, se observó en espectros de RMN ^1H y ^{13}C como paulatinamente van desapareciendo señales al ir incrementando la cantidad de TBA-F.⁶⁹

Schneider utilizó por primera vez el término “Interacción anión- π ” siendo pionero en este nuevo campo.⁷⁰

Las interacciones anión - π son definidas como una interacción no covalente entre un sistema aromático deficiente de electrones y aniones.⁷¹

Los complejos anión – π que fueron descritos inicialmente en estado sólido e implican la transferencia de densidad electrónica entre sistemas deficientes de electrones y sistemas ricos en electrones.⁷²

En base a lo anterior podemos demostrar que el compuesto **12** presenta dos tipos de interacciones con el anión, la primera de tipo anión – π (anillo quinónico) siendo la responsable de los cambios (desaparición de señales) en los espectros de RMN de ^1H que veníamos observando con anterioridad. Y la segunda interacción se da mediante puentes de hidrogeno con los grupos NH del dipirrometano. En la figura 7.13 se describen dichas interacciones y las señales que se ven afectadas.

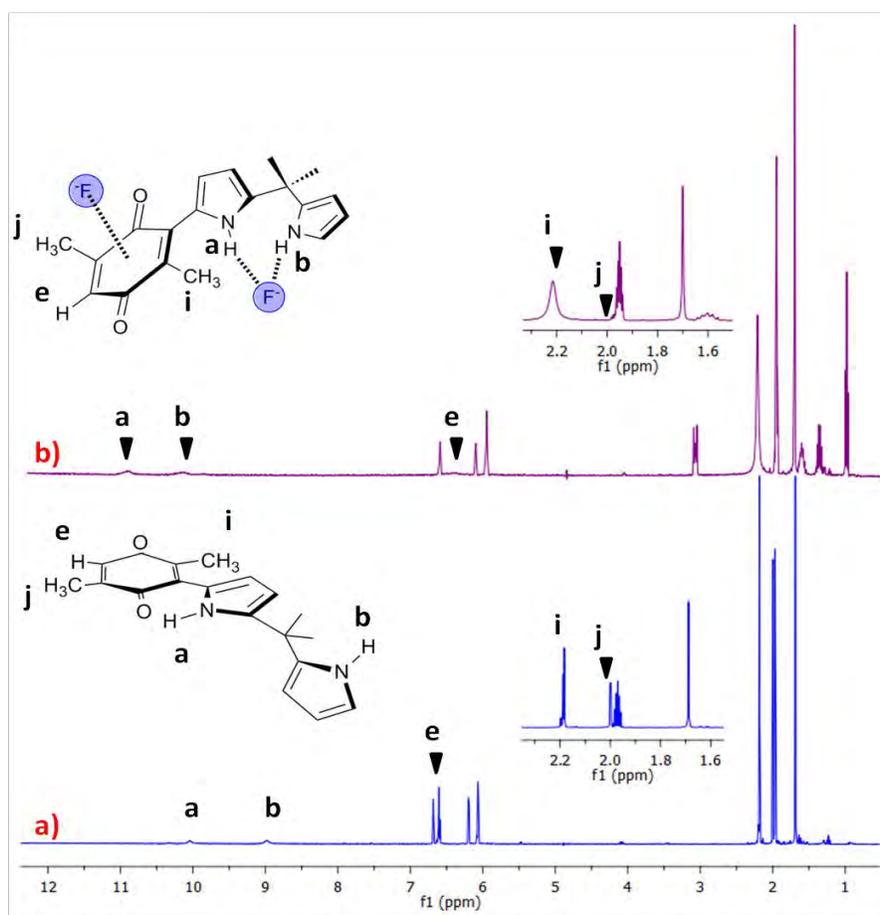


Figura 7. 13 Espectros de RMN ^1H (400 MHz) a) **PQ12** b) **PQ12** con TBA-F en CD_3CN .

Tras la adición de agua deuterada (D_2O) a la muestra anterior, el espectro muestra la reaparición de las señales que se vieron afectadas debido a las interacciones anión π (**Figura 7.14a**).

Los espectros de RMN de ^{13}C revelaron también la desaparición de la mayoría de las señales, muchas de ellas correspondientes al anillo de la quinona (**Figura 7.14b**).

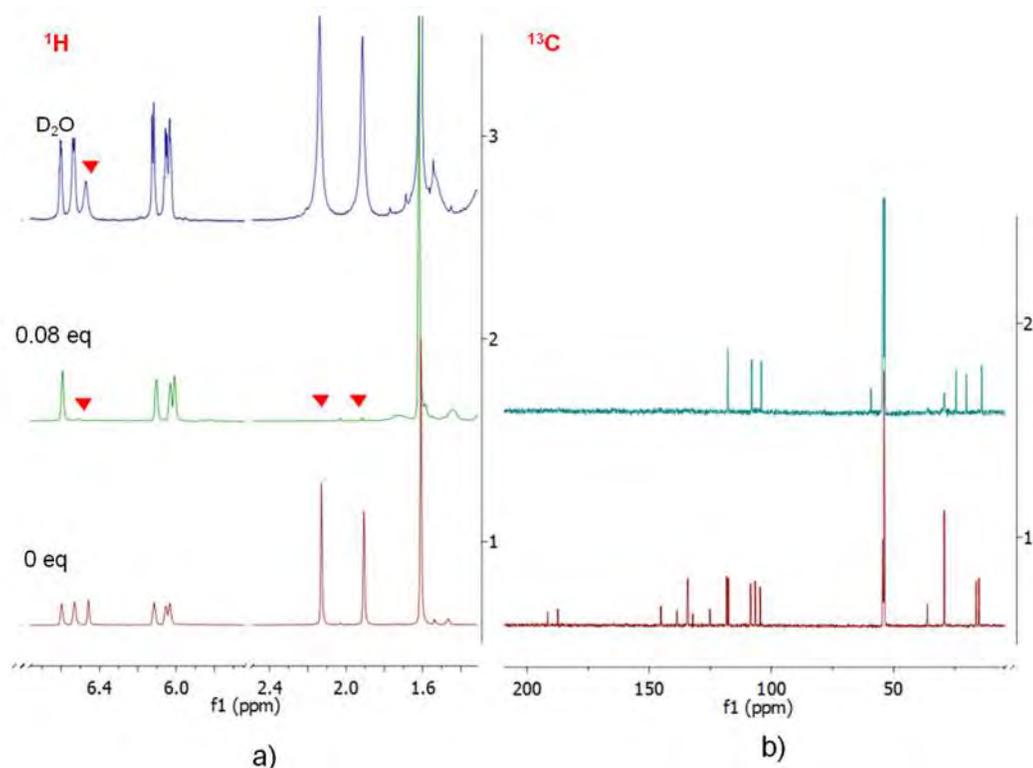


Figura 7. 14 Espectros de RMN (400 MHz) a) 1H **PQ12** con 0 y 0.8 eq de TBA-F y la posterior adición de D_2O b) ^{13}C **PQ12** con 0 y 0.8 eq de TBA-F en CD_3CN .

Recordemos que este fenómeno solo ha ocurrido con la sal de TBA-F ya que ninguna señal desapareció en las titulaciones en RMN en presencia de TBA-Cl.

En lo que respecta a los espectros de RMN correspondientes a ^{19}F en CD_3CN (Figura 7.15) primeramente se observa la referencia de la sal de TBA-F con una sola señal en -127.33 ppm.

Al tener **PQ12** en presencia de 0.08 eq de TBA-F se revela la aparición de de dos señales nuevas, la primera aparece en -151 ppm que de acuerdo con los datos

anteriores de ^1H y ^{13}C en RMN sugieren la interacción entre el flúor y el anillo de la quinónico. La segunda señal aparece en -109 ppm que es la correspondiente a la interacción con los NH's del dipirrol. Los desplazamientos a campo bajo y a campo alto en estas señales podrían deberse a efectos anisotrópicos e inductivos.

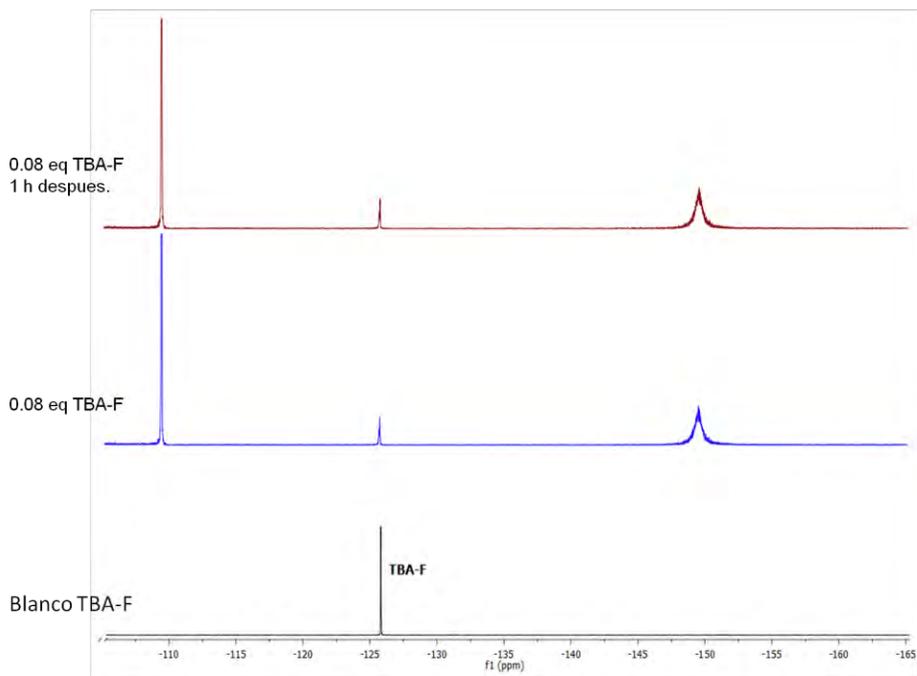


Figura 7. 15 Espectros de RMN ^{19}F (470 MHz), tras la adición de 0.08 eq de TBA-F.

En la **Figura 7.16** se muestra un resumen de los espectros de RMN de ^1H de **PQ 12** con TBA-F en diferentes solventes deuterados (CD_2Cl_2 , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, CDCl_3 , CH_3CN y DMSO-d_6). En todos se puede observar el comportamiento de desaparición de señales debido a la interacción anión- π entre el anillo quinónico y el flúor.

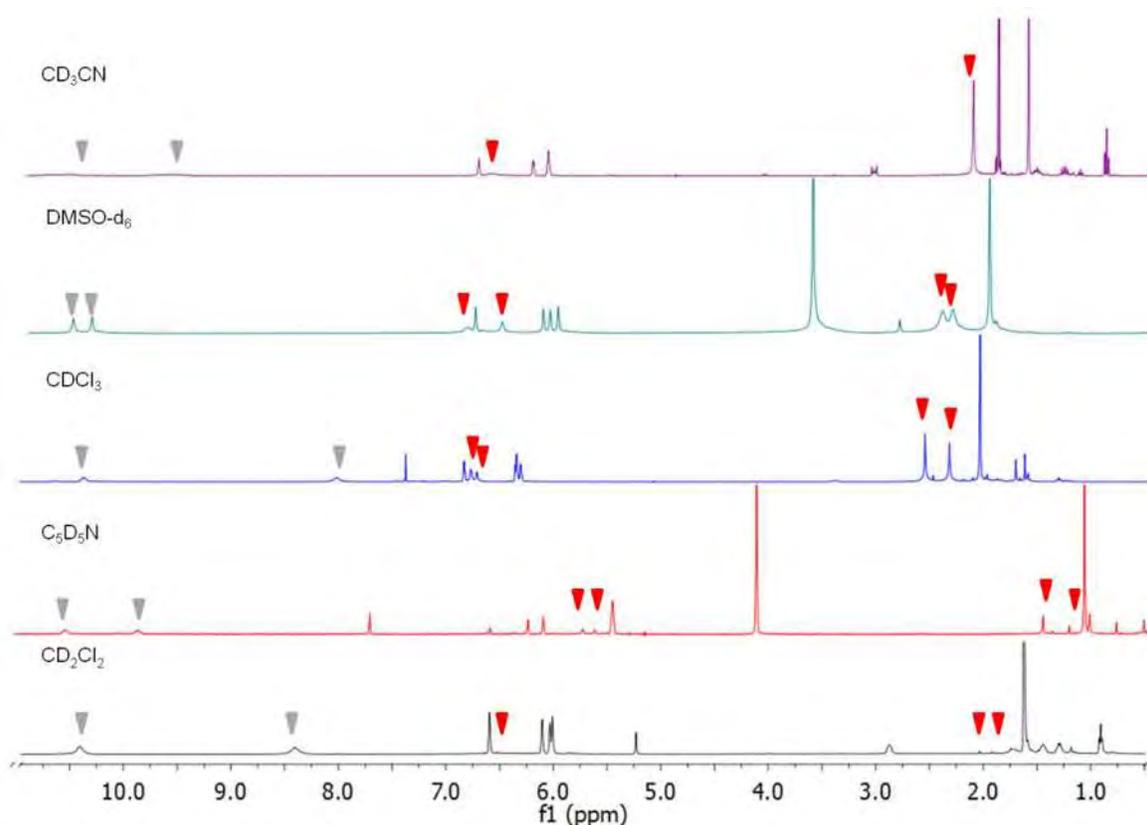
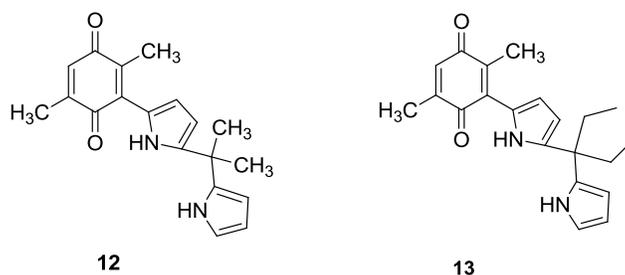


Figura 7. 16 Espectros de RMN ¹H (400 MHz) de **PQ12** TBA-F en: a) CD₂Cl₂ b) C₅D₅N c) CDCl₃, d) DMSO-d₆ y e) CD₃CN.

7.2.2 Titulación de PQ13 con TBA-F en CD₂Cl₂.

Para esta titulación se siguió la misma metodología que las anteriores, en este caso el compuesto **PQ13** (0.01 M) en CD₂Cl₂ (Figura 7.17).

En dicho estudio se pretende comprobar las interacciones anión-π y el acomplejamiento por parte de los NH's del pirrol, su estructura química solo difiere en que **PQ12** posee metilos en la posición meso del dipirrometano y el **PQ13** etilos en la misma posición (**Esquema 7.2**).



Esquema 7. 2 Estructura química de PQ12 y PQ13.

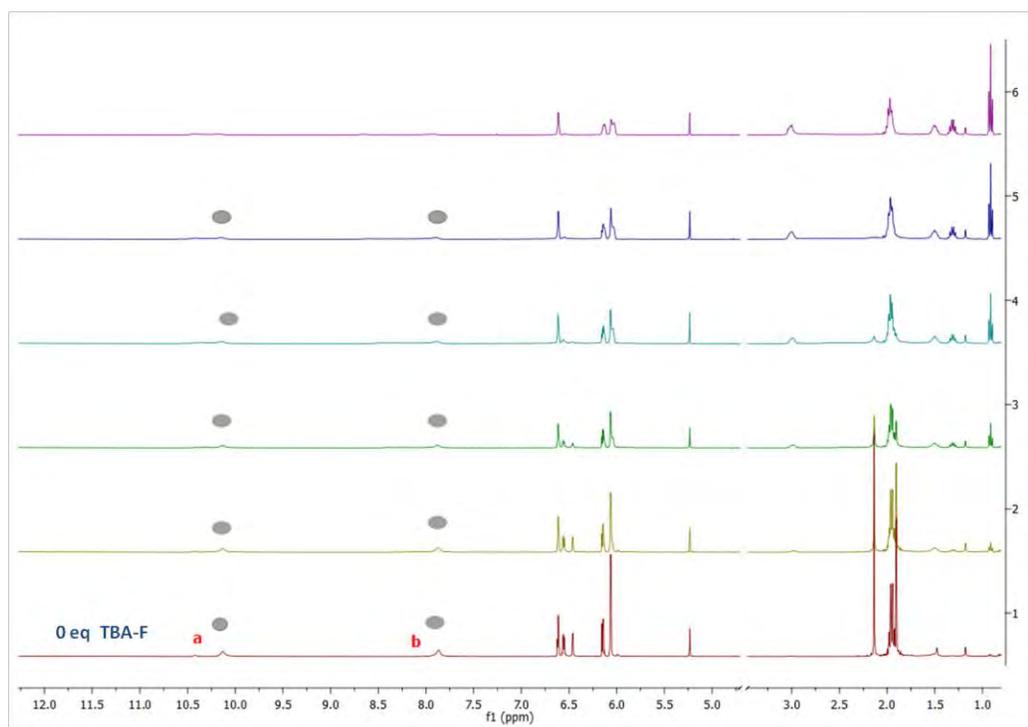


Figura 7. 17 Espectros de RMN ^1H (400 MHz) para la titulación de PQ13 con TBA-F en CD_2Cl_2 .

Específicamente en 6.56 y 6.62 ppm los $^1\text{H}_d$, $^1\text{H}_e$ van disminuyendo poco a poco hasta desaparecer por completo, la cantidad de fluoruro de TBA fue mínima para poder observar la disminución de las señales en esta región de forma paulatina, por tal razón no existe un desplazamiento de los NH's del dipirrol como lo veníamos observando.

A campo alto también se observan cambios, en las señales 2.23 ppm correspondiente al $^1\text{H}_i$ desaparece al poco tiempo de agregarle el anión, las señales 2.02 ppm correspondientes al $^1\text{H}_j$ se ensanchan de manera gradual, la

señal en 1.99 correspondientes al $^1\text{H}_k$ también desaparece o se junta con la señal en 2.02 ppm $^1\text{H}_j$.

Se corrobora que para el compuesto **13** ocurren las mismas interacciones que para el compuesto **12**.

Como se ha podido observar en los experimentos anteriores además de la desaparición de señales gracias a las interacciones anión- π , es notorio que el reconocimiento por parte de los dos pirroles presentes en los compuesto **12** es mayor en el $^1\text{H}_a$ que en el $^1\text{H}_b$.

El efecto de desplazamiento de una señal de NH se puede explicar en términos de una posible conformación, de impedimentos estéricos etc. De acuerdo a los desplazamientos observados en las titulaciones anteriores (**Figura 7.9- 7.17**) es de suponerse que el $^1\text{H}_a$ está menos impedido estéricamente y permite mayor reconocimiento que el $^1\text{H}_b$. Se decidió entonces hacer un modelado de **PQ12** y **PQ13** con el software Spartan (**Figura 7.18**), realizando una búsqueda conformacional utilizando mecánica molecular, se obtuvo solamente un conformero para cada compuesto los cuales fueron optimizados mediante DFT B3LYP 6-31G** (Teoría de las funcionales de la densidad).

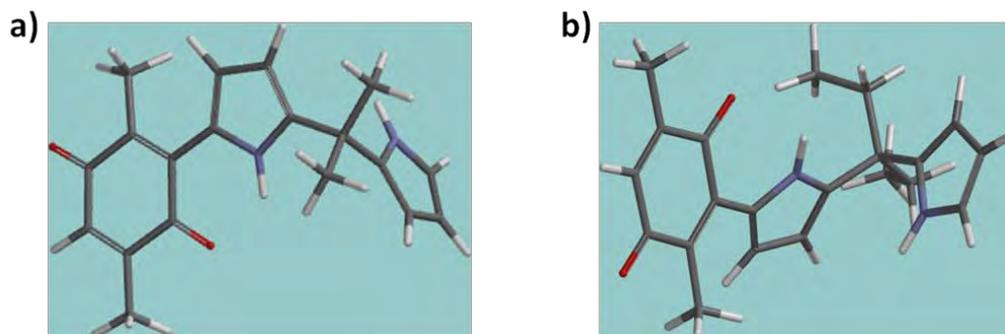


Figura 7. 18 a) **PQ12** b) **PQ13**, modelados en el software Spartan.

Se puede observar claramente en la Figura 7.18 a) y b) la conformación que presentan ambos compuestos, comprobando que el $^1\text{H}_a$ se encuentra menos impedido permitiendo mayor reconocimiento, en cuanto al $^1\text{H}_b$ se observa su proximidad con el oxígeno del grupo carbonilo con el cual posiblemente este formando un puente de hidrogeno y posteriormente reconocer al anión

En base a los resultados de optimización, con los que podemos apreciar la conformación de ambos compuestos y en base a las titulaciones anteriores nos damos una idea más clara de su comportamiento.

7.3 Titulación por medio de Ultravioleta-Visible (UV-Vis) de PQ12, con de TBA-F en CH₃CN.

Una vez realizadas las titulaciones en RMN de **PQ12** en diferentes solventes con las sales de TBA-Cl y TBA-F donde específicamente con esta última sal se observó un cambio notable de color debido a las fuertes interacciones que presenta con el flúor, se procedió entonces a realizar una titulación en CH₃CN mediante UV-Vis.

La titulación de **PQ12** (**Figura 7.19**), se llevo a cabo agregando pequeñas alícuotas de una solución 5×10^{-2} M de sal de TBA-F a una solución 5×10^{-4} M de **PQ12** utilizando en ambas soluciones CH₃CN como solvente.

La solución del **PQ12** presenta una coloración morado intenso mostrando una banda centrada en 520 nm, con un pequeño hombro en 589 nm.

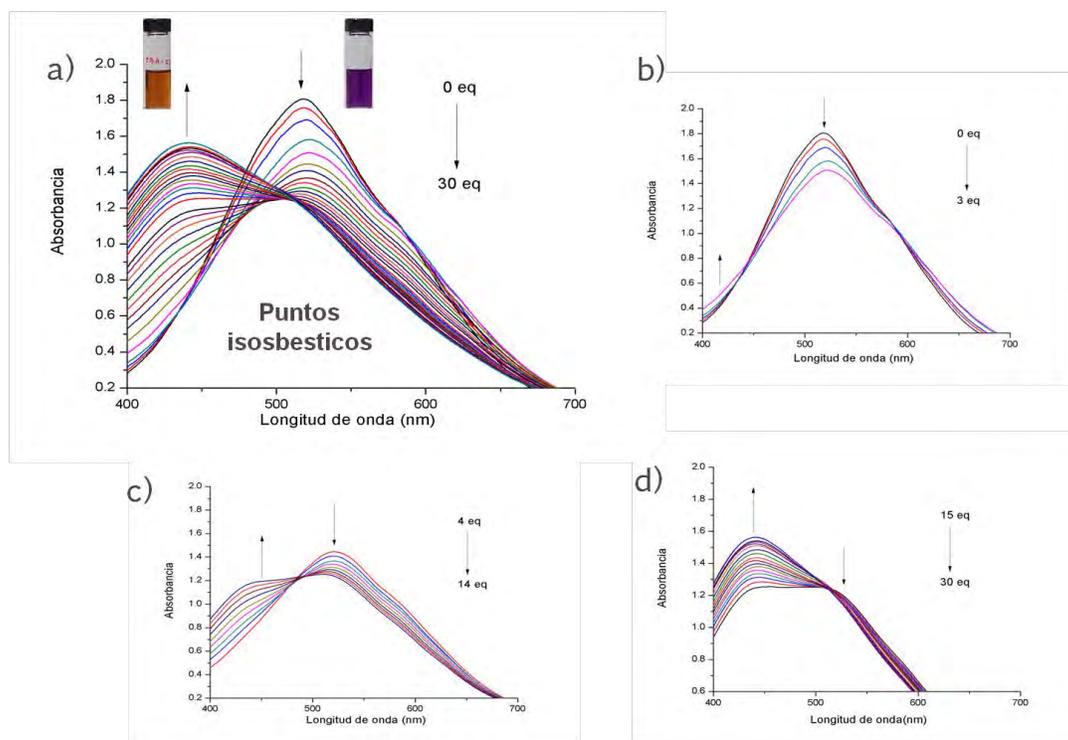


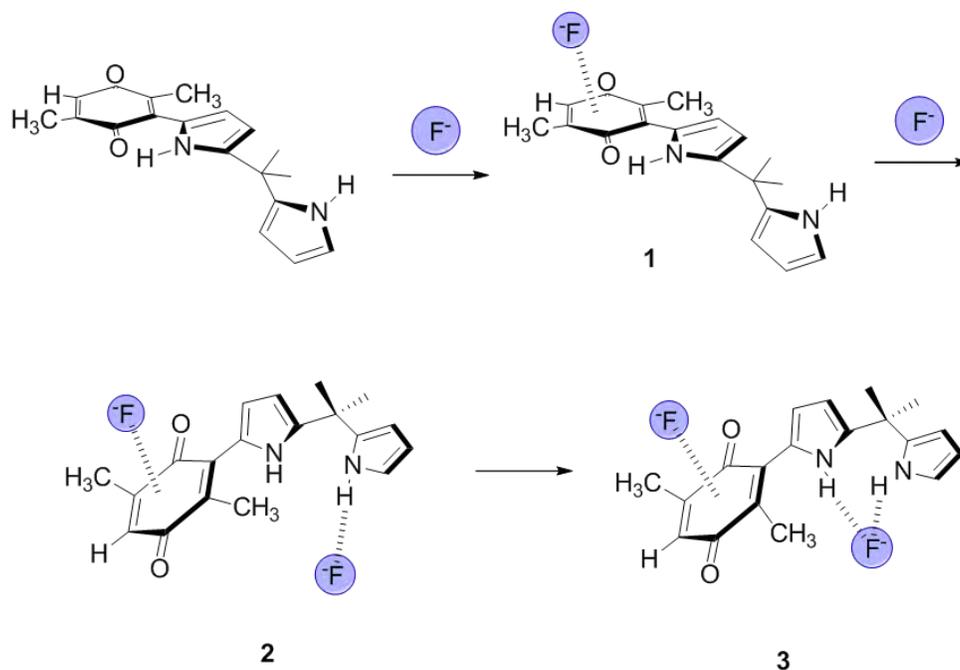
Figura 7. 19 Titulación en UV-Vis de **PQ12** (5×10^{-4} M) en CH₃CN con la adición de cantidades crecientes de F. a) 0-30 eq. b) 0-3 eq. c) 4-14 eq. d) 15-30 eq.

Con la adición de cantidades crecientes del anión fluoruro (0-30 eq) se produjo un intenso cambio de color acompañado de la disminución progresiva de esta banda, mientras el cambio de color se hace más evidente la formación de la nueva banda de absorción a 434 nm correspondiente al complejo formado era más clara.

La aparición de la nueva banda de absorción a una longitud de onda menor (efecto hipocromico), es causada por la eliminación de la conjugación, que en este caso concuerda con la formación de un complejo inducido por la interacción de la sal de TBA-F.

Resultados similares han sido reportados para compuestos que presentan interacciones anión- π con el anión fluoruro.⁷³

Los puntos isobesticos se refieren a la longitud de onda a la cual los espectros parecen unirse (**Figura 7.19b, c y d**), esta esto es debido a que dos especies químicas (complejo) presentan la misma absorbancia a determinada longitud de onda. Por lo que los tres puntos isobesticos se aprecian en la **Figura 7.19**, sugieren la formación de tres complejos diferentes formados tras la adición de la sal de TBA-F, esto fue confirmado de acuerdo a los datos obtenidos mediante las titulaciones en RMN ^1H (**Esquema 6**).



Esquema 7. 3 Interacciones propuestas para **PQ12** con el anión fluoruro.

Como se puede apreciar en el **esquema 7.3** (1) el primer complejo formado corresponde a la interacción del anillo quinónico con el flúor (interacción π -anión) que concuerda con los experimentos de RMN de ^1H , ya que las primeras señales en desaparecer fueron las del anillo quinónico.

El segundo complejo (2) involucra un cambio de conformación del compuesto y la formación de un puente de hidrogeno entre $^1\text{H}_a$ y el flúor, que de acuerdo a los espectros de ^1H es la primer señal que se desplaza a campo alto, debido a la interacción con el anión.

El tercer complejo (3) está dado por la formación de un segundo puente de hidrogeno entre $^1\text{H}_b$ con el anión que ya se encontraba puenteado con $^1\text{H}_a$, esto también fue corroborado mediante los espectros de ^1H siendo esta señal última que presento cambio al desplazarse a campo alto en concentraciones mayores de la sal de TBA-F.

Posteriormente el compuesto **PQ12** en CH_3CN fue puesto en contacto con 20 eq de diferentes aniones y su comportamiento se demostró por medio de espectroscopia UV-vis.

En la Figura 7.20 se muestran diferentes espectros de UV-Vis de **PQ12**, como se puede observar no se presenta ningún cambio en la coloración ni en los desplazamientos de las bandas correspondientes al compuesto **12** en la presencia de otros aniones, se podría decir entonces que el compuesto **PQ12** presenta alta especificidad por el fluoruro y podría utilizarse como sensor específico para el este anión.

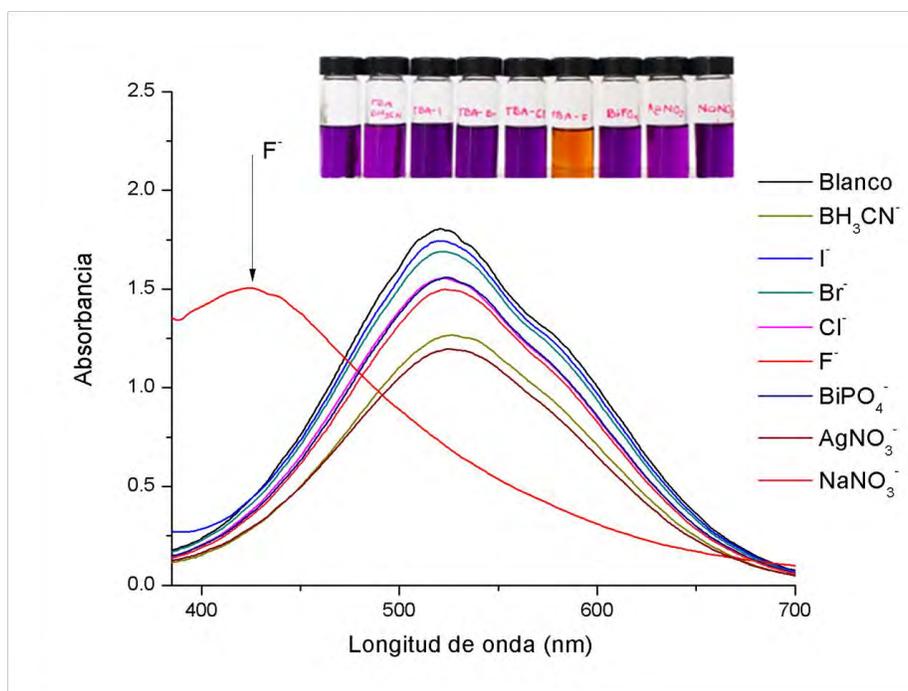


Figura 7. 20 Espectros de UV-Vis de **PQ12** (5×10^{-4} M) en presencia de 20 eq de diferentes aniones.

De igual forma que para **PQ12** se llevaron a cabo titulaciones del *meso*-dimetil-dipirrometano (**17**) y de la 1,5-dimetil-1,4-benzoquinona (**10**) con TBA-F en CH₃CN, con el fin de comparar su comportamiento en UV-Vis, con **PQ12**.

El *meso*-dimetil-dipirrol no mostró cambio de color de tras la adición de un exceso de la sal de TBA-F (**Figura 7.21a**).

Por otro lado la benzoquinona (**Figura 7.21b**) mostro un cambio de coloración pasando de amarillo a verde acompañado de un efecto hipercromico (incremento en la absorbancia), esto quiere decir que el anillo quinonico es el responsable de una fuerte interacción anión- π , sin embargo no presenta el mismo comportamiento que se observó anteriormente para **PQ12**.

Como se pudo observar ninguno de estos dos compuestos presentaron efecto hipsocromicos (absorción a una longitud de onda menor) como el observado para el complejo entre el compuesto **PQ12** y el flúor.

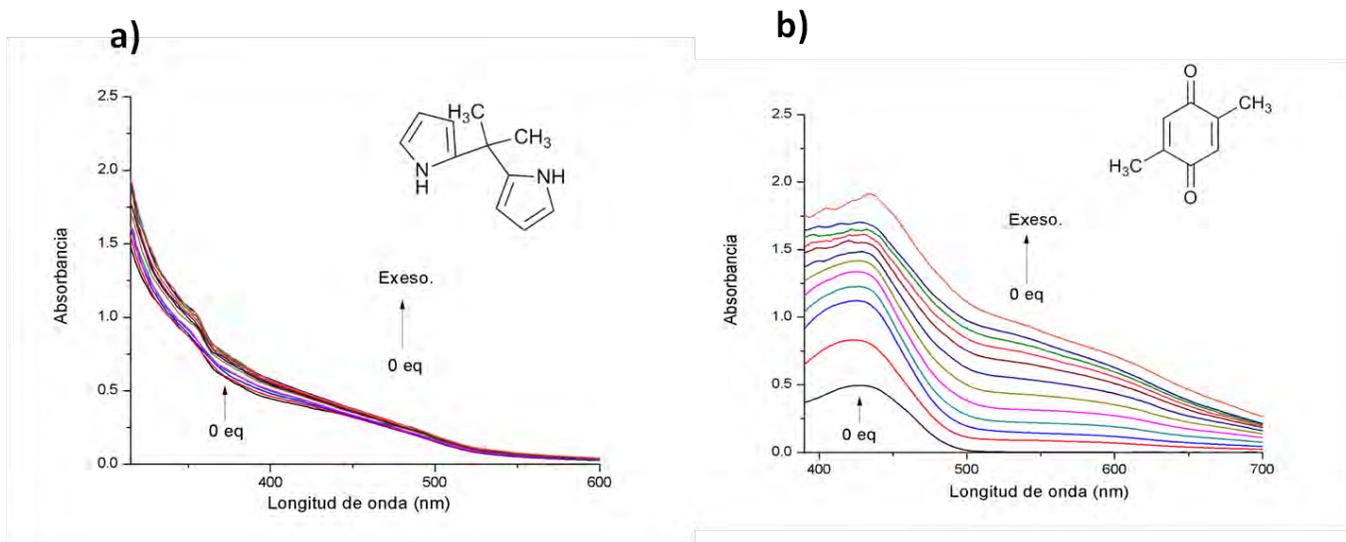


Figura 7. 21 Titulación en UV-Vis de a) compuesto 17 (2×10^{-2} M) en CH_3CN con la adición de cantidades crecientes de F. b) compuesto 10 (2×10^{-2} M) en CH_3CN con la adición de cantidades crecientes de F.

Los resultados descritos, hacen pensar en una interacción π -anión. El estudio de las interacciones π -anión es relativamente nueva, las primeras investigaciones que se realizaron fueron estudios teóricos y datos cristalográficos, pero la primera evidencia experimental reportada fue en el 2004.⁷⁴

Las interacciones π -anión se generan cuando una especie cargada negativamente es atraída por el centro del sistema π deficiente de electrones en anillo aromático tal como se muestra en la **Figura 7.22.**⁷⁵

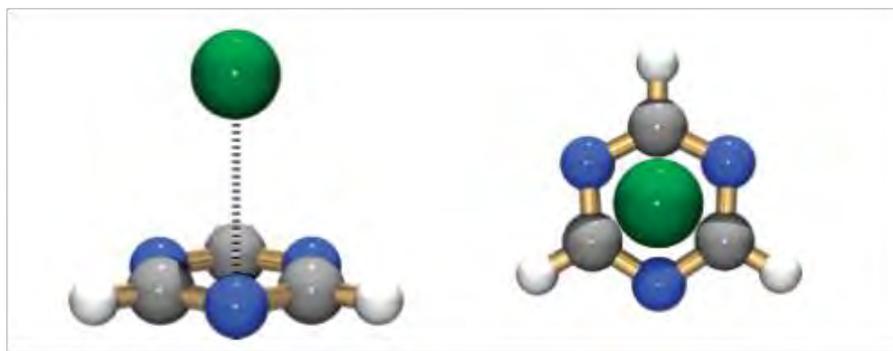


Figura 7. 22 Primer complejo teórico anión π observado entre Cl- y triazina.

La naturaleza física de las interacciones π -anión está dada por fuerzas electrostáticas y efectos de polarización inducida entre un sistema π deficiente de electrones con un fuerte momento cuadrupolar positivo.

Las fuerzas electrostáticas siempre están asociadas con momento cuadrupolar (Q_{zz}) que es la medida de distribución de carga de una molécula con respecto a un eje molecular.

Por ejemplo, el benceno posee un momento cuadrupolar negativo, el valor Q_{zz} es -8.45 B (B = Buckingham), por lo tanto, el benceno es capaz de interactuar con una carga positiva, tal como un catión (interacción catión- π). Cuando los átomos de hidrógeno del benceno se sustituyen por átomos aceptores de electrones como el flúor, el valor Q_{zz} de la molécula de hexafluorobenceno resulta ser positivo y asciende a +9.50 B, por lo que el hexafluorobenceno puede interactuar favorablemente con especies ricas en electrones (Figura 7.23 a y b), como los aniones (interacción anión- π).⁷⁶

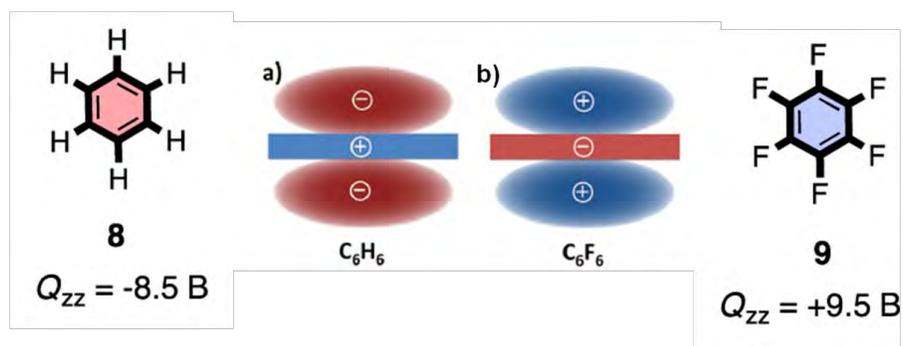


Figura 7. 23 Representación esquemática para el momento cuadrupolar del a) benceno y b) hexafluorobenceno.

Diversos sistemas deficientes de electrones han sido objeto de estudio y se ha evaluado su capacidad de reconocimiento mediante interacciones π -anión (**Figura 7.24**)

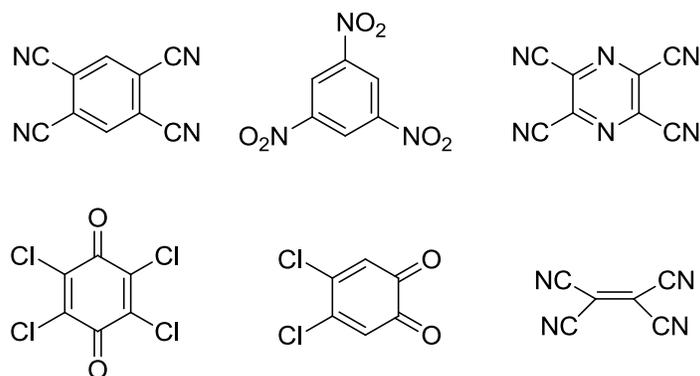


Figura 7. 24 Compuestos orgánicos deficientes de electrones.

El reconocimiento de los compuestos de la figura hacia aniones Cl⁻, Br⁻ y I⁻ se estableció mediante la determinación de su estructura de rayos X que mostró la formación de un complejo 1:1 con el anión correspondiente. Cambios en las bandas típicas de absorción en UV-Vis también fueron un factor para comprobar las interacciones π -anión.⁷⁷

Se ha reportado que diferentes clases de macrociclos como el tetraoxacalix[2]areno[2]triazina y el *meso* tetraarilcalix[4]pirrol presentan interesantes comportamientos gracias a este tipo de interacciones.^{78, 79.}

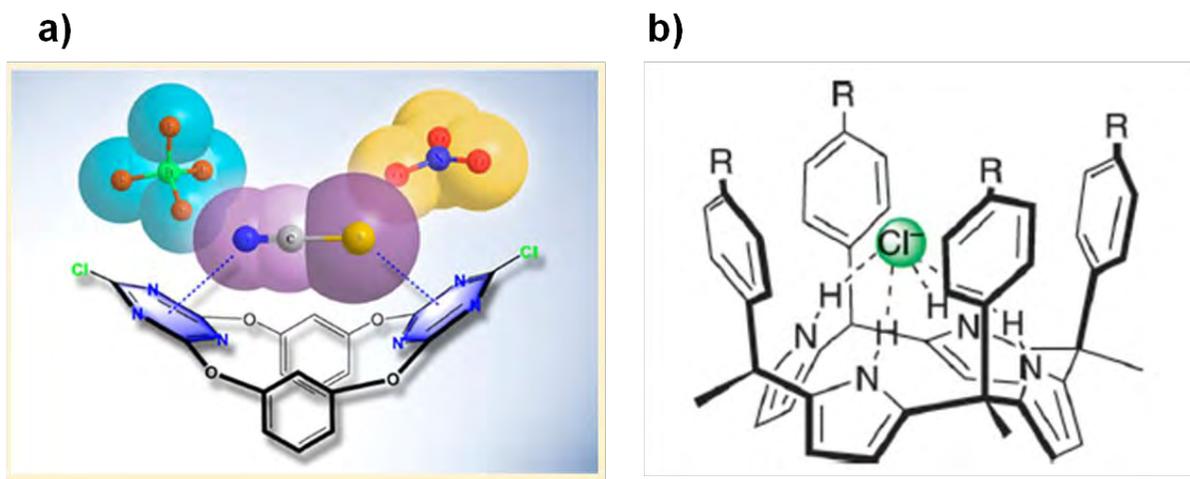


Figura 7. 25 a) Interacciones π -anión del tetraoxacalix[2]areno[2]triazina y b) Interacciones π -anión del meso tetraarilcalix[4]pirrol y Cl^-

Existen diversos factores que son determinantes en interacciones π -anión entre ellos: el tamaño, la electronegatividad del anión, la densidad electrónica del anillo aromático así como otras interacciones como puentes de hidrogeno presentes en el mismo compuesto.⁷⁵

Son numerosas ya las aplicaciones que se han atribuido gracias a interacciones π -anión las cuales han sido reportadas en diversas áreas, como en química supramolecular, en la ciencia de materiales, en sistemas biológicos etc.⁷⁴

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación parecen indicar que el compuesto **PQ12** presenta una primera interacción de tipo π -anión entre el anillo quinonico y el anión fluoruro y posteriormente se ven involucrados los grupos NH del pirrol que mediante puentes de hidrogeno reconocen al anión. Esto indica que la afinidad de la quinona por el anión fluoruro es mayor que la que presentan los grupos NH. Hasta ahora no han sido reportadas evidencias experimentales que soporten alguna interacción anión-quinona. Este estudio demuestra que el compuesto **PQ12** es un receptor específico para fluoruro principalmente vía π -anión.⁸⁰

7.4 Caracterización de las películas de CT, CT/PQ 12 por medio de Infrarrojo (IR).

Una vez obtenidos los compuestos de tipo pirrolil quinona (PQ) y habiendo demostrado su capacidad de reconocimiento frente a aniones; se procedió a evaluar la incorporación de estos compuestos a un biopolímero como el quitosano, mediante IR esto con el fin de probar una sinergia entre estos y posteriormente estudiar la capacidad de reconocimiento, así como de absorción y extracción de iones con relevancia clínica, ambiental e industrial.

La caracterización de las películas de CTS con el **PQ12** en sus diferentes variantes descritas en el apartado 8, se llevó a cabo mediante espectroscopia de Infrarrojo.

En la **Figura 7.26** se muestran los espectros apilados de IR del CT puro así como del CT con **PQ12** en diferentes condiciones de incorporación así como de concentración.

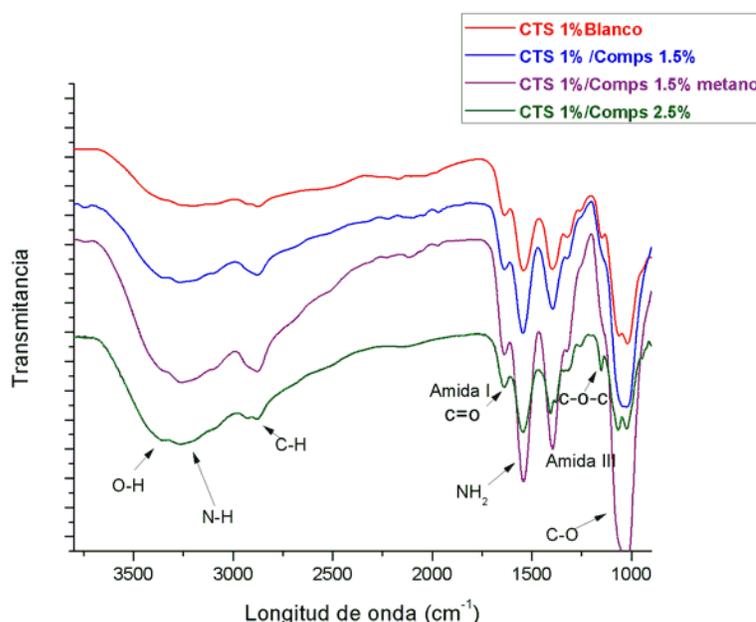


Figura 7. 26 Espectros de IR obtenidos para: a) CT 1% blanco b) CT 1%/1.5% **PQ12** en polvo c) CT 1%/1.5 % **PQ12** en metanol b) CTS 1%/1.5%**PQ12** en polvo.

Las vibraciones características para el CT se observan entre 3352 y 3362 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos OH y NH, en 2929 y 2880 cm^{-1} las vibraciones típicas de los estiramientos para los enlaces C-H.

En $1545-1600\text{ cm}^{-1}$ se representa la flexión de los enlaces C-N-H y N-H, mientras que en 1636 cm^{-1} se observan bandas características para del grupo C=O de las amidas, en 1339 cm^{-1} las vibraciones de la Amida III, en 1152 cm^{-1} estiramientos para el puente C-O-C, así como de 1067 a 1023 cm^{-1} las bandas típicas para el estiramiento C-O del grupo piranósico.

Todas las bandas nombradas anteriormente permiten corroborar la estructura típica del biopolímero.

Para la película CT 1%/PQ12 incorporado en polvo a una concentración de 1.5% respecto al CT, no se observan cambios aparentes en ninguno de los picos. Lo cual sugiere que no existe interacción química entre los componentes

Para la película CT 1%/PQ12 disuelto en CH_3OH a una concentración de 1.5% se observa un cambio aparente en la banda correspondiente al estiramiento C-O del grupo piranósico que posiblemente se le atribuya a una interacción por puente de hidrogeno con el solvente o el compuesto, en lo que respecta a las bandas correspondientes a los grupos OH y NH entre $3352-3362\text{ cm}^{-1}$, se observa un ligero desplazamiento de estos hacia una frecuencia mayor.

Para la película CT 1%/PQ12 incorporado en polvo a una concentración de 2.5% se observa de igual forma un ligero desplazamiento en la región de los OH y NH.

En resumen los cambios más relevantes observados son en las bandas correspondientes a vibraciones de los grupos OH y NH, así como el pico C-O del grupo piranósico. Lo que sugiere interacción química entre el PQ12 y el quitosano a través de estos grupos, posiblemente por la formación de puentes de hidrógeno.

En la Figura 7.27 se observa la región desde 1600 cm^{-1} a 800 cm^{-1} donde se puede apreciar el ensanchamiento de la vibración del C-O del grupo piranósico.

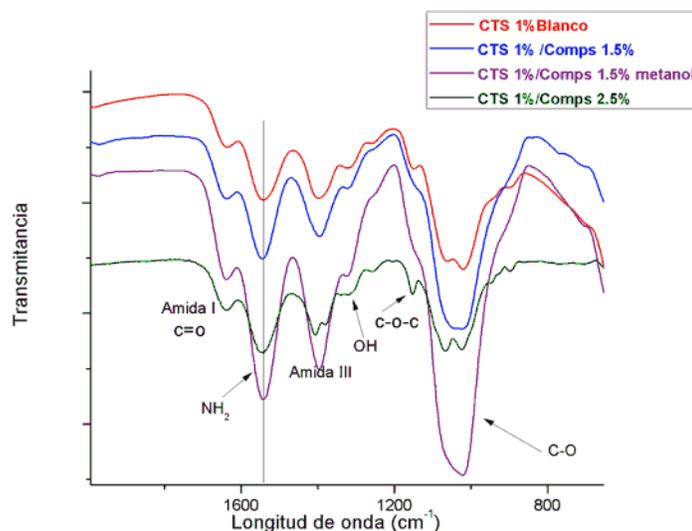


Figura 7. 27 Espectros de IR obtenidos en la región de 1600 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹ para: a) CT 1% blanco b) CT 1%/1.5% **PQ12** en polvo c) CT 1%/1.5% **PQ12** en metanol. b) CTS 1%/2.5% **PQ12** en polvo.

En la **Figura 7.28** se muestran los espectros apilados de IR del CT puro al 2% así como el del CT con el **PQ12** en polvo a una concentración de 2.5%.

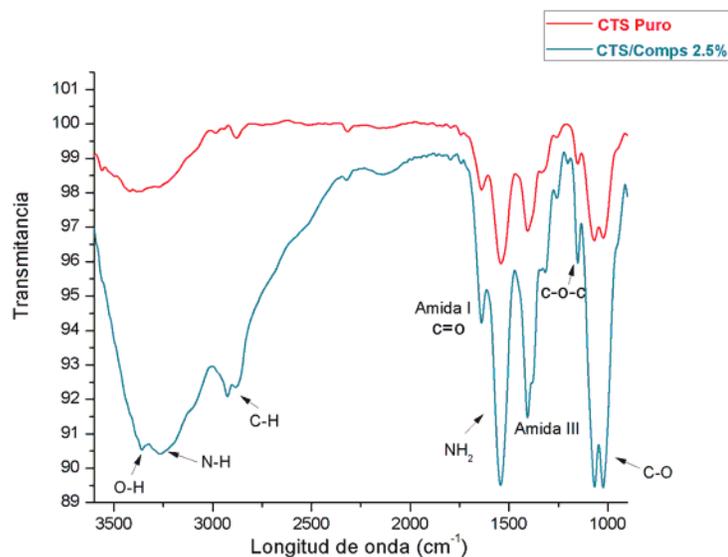


Figura 7. 28 Espectros de IR obtenidos para: a) CT 2% blanco b) CT 2%/2.5%**PQ12** en polvo.

De igual forma que en los espectros anteriores se observa que la región donde se encuentran las vibraciones referentes a los grupos OH y NH se hacen más evidentes

En la **Figura 7.29** se evidencia que no hay cambios significativos en las vibraciones desde 1600 cm^{-1} a 800 cm^{-1} para este compuesto.

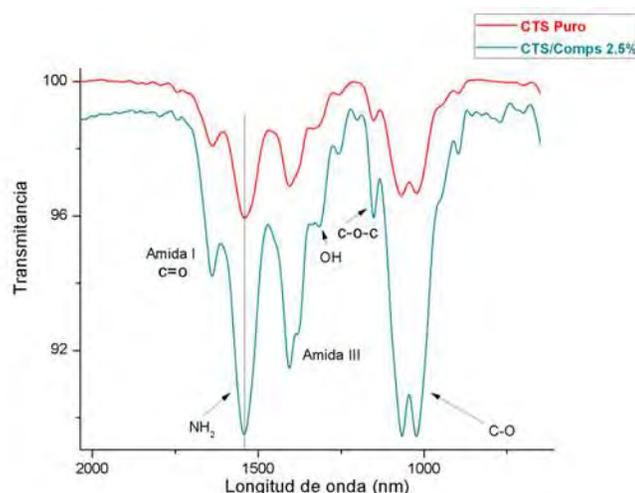


Figura 7. 29 Espectros de IR obtenidos en la región de 1600 cm^{-1} a 800 cm^{-1} para: a) CTS 2% blanco b) CTS 2%/c **PQ12** 2.5% en polvo.

En base a todos los espectros analizados anteriormente se deduce que solo ocurrió la incorporación física entre el **PQ12** y el polímero ya que no se encontraron grandes cambios en ninguno de sus vibraciones características. Los únicos cambios relevantes observados fueron en la región de las vibraciones correspondientes a los grupos OH y NH haciéndose más evidentes al aumentar la concentración del **PQ12**.

Esto se podría explicar en base a lo siguiente: los grupos OH y NH presentes en la estructura química del CT forman puentes de hidrógeno inter e intramoleculares y son los responsables de la gran estabilidad del polímero (**Figura 7.30**).

Al incrementar la cantidad del **PQ12** incorporada a la estructura del CT posiblemente algunos de estos puentes de hidrógeno intramoleculares de la estructura típica del CT se rompan para interactuar también mediante puentes de hidrógeno con el **PQ12** (**Figura 7.31**).

De tal forma que la estructura voluminosa del **PQ12** impide la interacción intramolecular entre las cadenas del quitosano, evidenciando así en los espectros del compuesto **CTS/PQ12** una menor interacción por puente de hidrógeno intramoleculares entre las cadenas del quitosano.

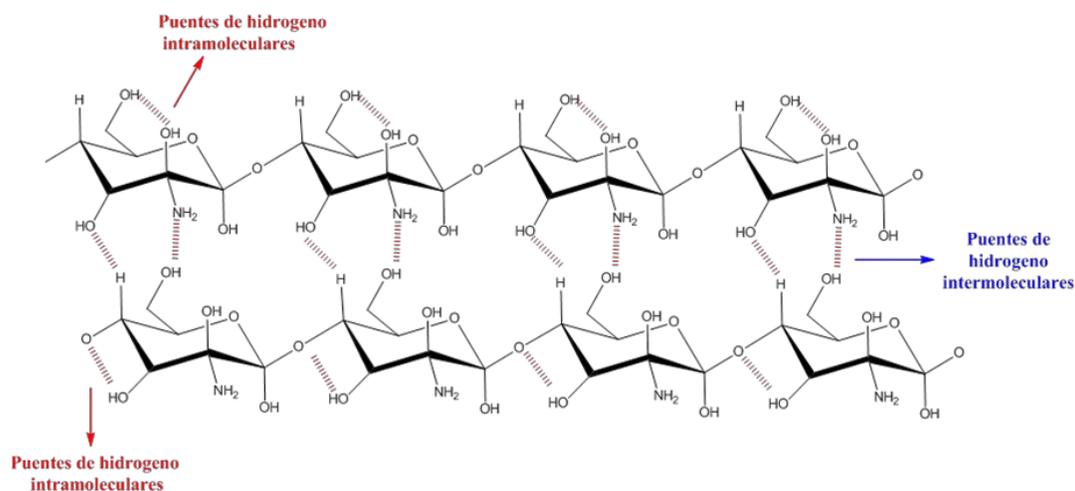


Figura 7. 30 Puentes de hidrogeno inter e intramoleculares que presenta la estructura del CT.

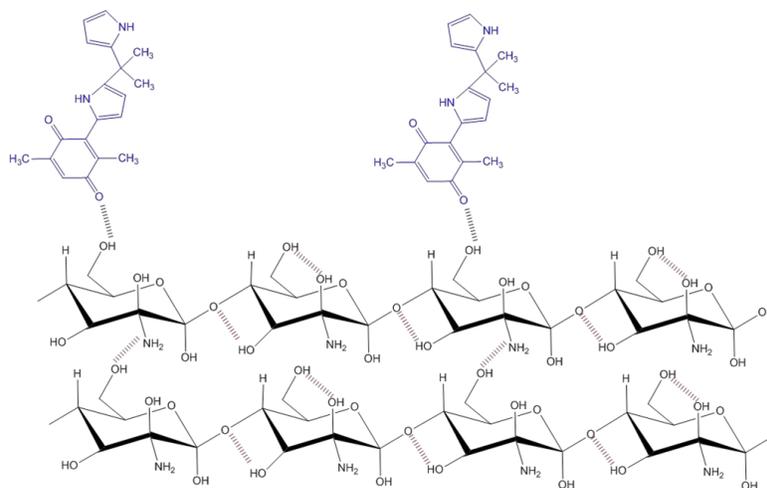


Figura 7. 31 Propuesta de interacción por puentes de hidrogeno intramoleculares que presenta la estructura del CT con el **PQ12**.

7.5 Experimentos de Adsorción de películas de CT/PQ12 y con aniones NO₂- y F- .

7.5.1 Descripción de proceso de hinchamiento y de adsorción.

La hidratación de los polímeros es uno de los factores con mayor influencia en los procesos de adsorción. El grado de hinchamiento, depende de las características físicas, morfológicas y mecánicas del polímero; Se calcula a partir de la relación entre el volumen del polímero hinchado y el volumen de polímero seco, mediante la ecuación 1. Durante el proceso de hinchamiento se produce la incorporación del líquido en el interior y superficie de la matriz. El equilibrio de hinchamiento se alcanza cuando el material adsorbente llega a su límite de saturación y por lo tanto a su límite de adsorción.⁸¹

$$S = \frac{W_s - W}{W} \times 100\% \quad (1)$$

El grado de hinchamiento para las películas CT/**PQ12** se realizó con agua destilada a temperatura ambiente por un periodo de 1 hr, con lo que se determinó que la capacidad de hinchamiento de dichas películas es de 17%.

El proceso de Adsorción es la acumulación preferencial de un líquido o gas sobre el interior y la superficie de un sólido. Este proceso se puede ejemplificar en la Figura 7.32

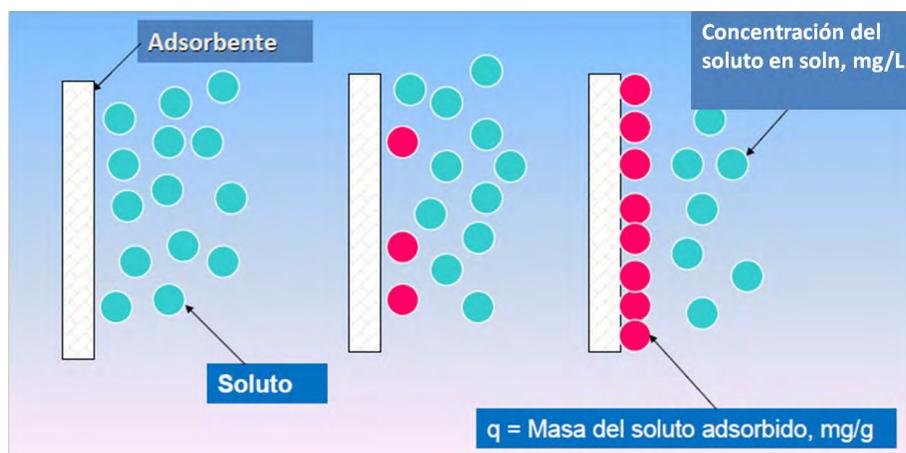


Figura 7. 32 Proceso de adsorción sobre una superficie solida.

Un material adsorbente deberá tener una gran capacidad de adsorción así como una rápida velocidad de adsorción.

Una isoterma de adsorción es un método sencillo mediante el cual se describe el equilibrio de adsorción y que permite una interpretación física sencilla de las interrelaciones entre una sustancia adsorbida (sorbato) y una fase que adsorbe (adsorbente).

La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa de soluto adsorbido y la concentración del soluto en la solución una vez que se ha alcanzado el equilibrio.

En 1918 Irving Langmuir dedujo la isoterma empleando un modelo simplificado de la superficie de un sólido y está dada por la ecuación 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} b} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (2)$$

Donde: q_e es la cantidad de solución del anión adsorbida (mg/g); C_e es concentración de la solución del anión en equilibrio (mg/L); q_{\max} la máxima capacidad de adsorción (mg/g); b coeficiente relacionado con la fuerza de adsorción.⁸²

En la **Figura 7.33** se observa un ejemplo de una isoterma tipo Lagmuir para películas de CT en la adsorción de Cadmio.⁴⁹

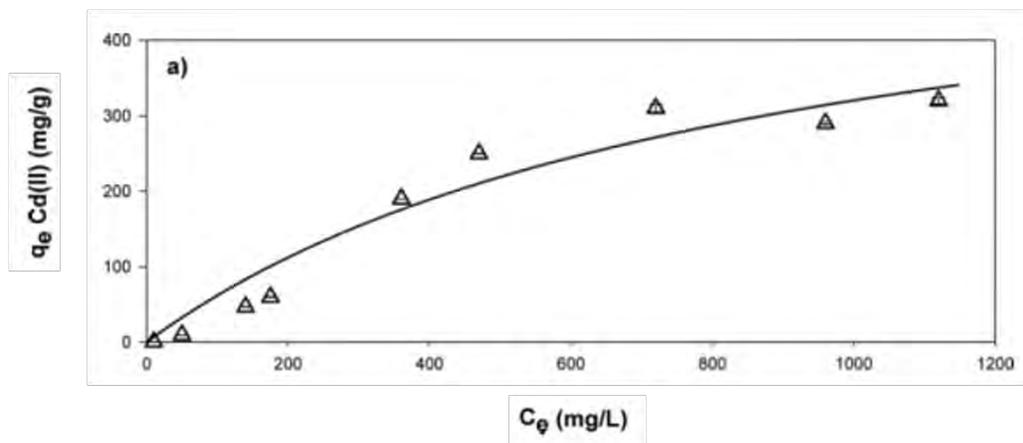


Figura 7. 33 Isoterma de adsorción de Cadmio por películas de CT a 25°C.

Figura 7.33 1 Isotherma de adsorción de Cadmio por películas de CT a 25°C.

Los procesos de adsorción son ampliamente usados en muchas aplicaciones industriales y en la purificación de agua potable o tratamiento de agua residuales.⁸³

La capacidad de adsorción de las películas CT /1.5 % **PQ12** y CT en polvo con tratamiento térmico/**PQ12** se analizó mediante UV-Vis por triplicado determinando el tiempo de equilibrio para la adsorción de cada anión a estudiar por separado, encontrando así el tiempo idóneo al cual la cantidad adsorbida de anión en cuestión permaneciera constante, que en ambos casos resulto ser de 1 hora.

En algunos casos fue posible ajustar los resultados obtenidos a una isoterma tipo Lagmuir, como se observará a continuación.

7.5.2 Adsorción de NO₂⁻ por películas de CT y CT /1.5 % PQ12 a 30°C.

El pH inicial de cada solución de NO₂⁻ fue de 7, mientras que el pH final después del contacto con las películas fue de 6, recordemos que las películas CT /1.5 % **PQ12** se prepararon en una solución de ácido acético 0.04 M, probablemente las películas pudieron contener algún remanente de ácido y debido a esto se acidificaría un poco la solución posterior al contacto con estas.

Recordemos la protonación de los grupos amino libres de la estructura del CT ocurre a pH bajo, dando lugar a la especie cargada positivamente (NH₃⁺) adquiriendo el polímero un comportamiento de policación, por lo que posee la capacidad de enlazarse a iones cargados negativamente.⁸⁴ La ligera acidez generada en el proceso de adsorción por películas de CT /1.5 % **PQ12** ayudará al proceso de adsorción.

Posteriormente la cantidad de anión adsorbida por el compuesto polimérico (q_e) fue calculada por el balance de masa de acuerdo a la ecuación (3)

$$q_e = \frac{V}{W} [C_o - C_e] \quad (3)$$

Donde C_o y C_e son las concentraciones de la solución del anión iniciales y finales respectivamente (mg/L); V es el volumen de la solución del anión (L) y W es el peso del la película a estudiar (g).⁴⁹

En la **Tabla 7.4** se muestran los datos de las concentraciones iniciales (C_0), finales (C_e) y la diferencia entre estas (C_0-C_e), así como los datos obtenidos para q_e . En la Tabla 7.4 se muestran los datos de las concentraciones iniciales (C_0), finales (C_e) y la diferencia entre estas (C_0-C_e), así como los datos obtenidos para q_e

Tabla 7.4: Parámetros empleados para la obtención de q_e CT /1.5 % PQ12 a 30°C.			
C_0 mg/L	C_e mg/L	(C_0-C_e) mg/L	q_e mg/g
189.5	179	10.5	6.84
289.5	278	11.5	7.64
389.4	378	11.4	6.96
489.3	478	11.3	6.37
589.3	578	11.3	7.09
689.2	678	11.2	6.46
789.2	778	11.2	6.55
889.2	878	11.2	7.05

En la Tabla 7.4 se puede observar que los resultados indican que en este rango de concentraciones el material adsorbente llega a un punto de saturación. A mayor concentración de la solución de anión, la capacidad del adsorbente llega a un punto de equilibrio impidiendo la adsorción, por lo tanto los valores de la cantidad adsorbida (q_e) se mantienen constantes entre 6 y 7 mg/g.

Cabe mencionar que no se pudieron realizar experimentos a menores concentraciones de anión nitrito debido a que el espectrofotómetro no cuenta con

la resolución para tales mediciones, de tal forma que no fue posible obtener la isoterma de Lagmuir en este caso.

7.5.3 Adsorción de F⁻ por películas CT puro y CT /1.5 % PQ12 a 30°C, 40°C y 50°C.

La determinación del anión fluoruro por métodos espectrofotométricos se lleva a cabo mediante el método colorimétrico llamado SPANDS que consiste en la reacción entre el anión fluoruro y el complejo colorido de Zirconilo-SPANDS (ver **Figura 7.34**).

El fluoruro reacciona con el Zirconilo del complejo Zr-SPANDS formando otro anión complejo incoloro (ZrF₆²⁻). La reacción se lleva a cabo en medio ácido.

Al aumentar el contenido de fluoruro, la intensidad del color disminuye. Siendo por lo tanto la absorbancia inversamente proporcional a la concentración de fluoruros.⁷⁸

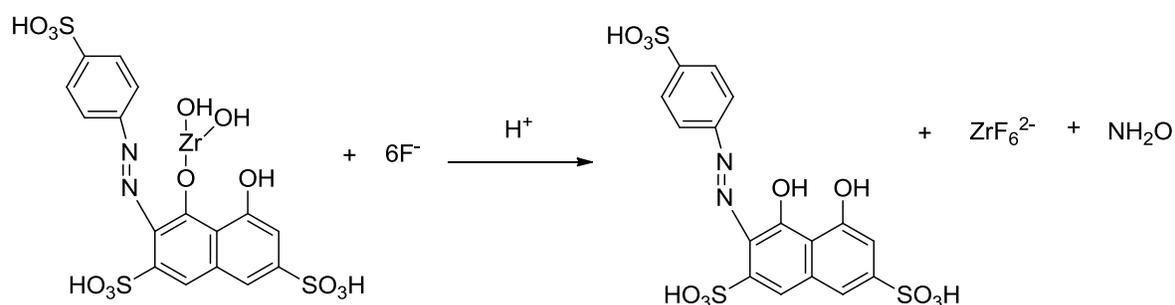


Figura 7. 34 Mecanismo de reacción del anión F⁻ con el complejo Zirconilo-SPANDS.

En diversos estudios de adsorción usando CT bajo diferentes condiciones como material adsorbente se ha usado este método colorimétrico para la determinación de flúor empleando un electrodo selectivo para este anión.

Durante el análisis de adsorción del ión F⁻ en películas de CT y compuesto CT/1.5% **PQ12**, el pH de cada solución de F⁻ inicial y final fue: 7. Existen reportes en la literatura, que demuestran que un pH entre 6 y 7, es el rango óptimo para los procesos de adsorción de aniones fluoruro por CT.

En las **Tablas 7.5 y 7.6** se muestran los datos de las concentraciones iniciales, finales y la diferencia entre estas, así como los datos obtenidos para q_e de las películas de CT puro y películas CT /1.5 % **PQ12** a respectivamente a 30°C.

Tabla 7.5: Parámetros empleados para la obtención de q_e para películas CT puro a 30°C

C_0 mg/L	C_e mg/L	(C_0-C_e)	q_e mg/g
2.25	0.75	1.5	0.93
3	0.82	2.18	1.37
3.25	0.88	2.3	1.53
4	0.9	3.1	1.9
12.7	9.5	3.2	2
24.2	21.25	2.9	1.8
34	30.75	3.25	2

Tabla 7.6: Parámetros empleados para la obtención de q_e para CT/1.5% PQ12 a 30°C

C_0 mg/L	C_e mg/L	(C_0-C_e)	q_e mg/g
2.25	1	1.25	0.77
3.5	1.12	2.3	1.4
4.5	1.5	3	1.8
6	1.6	4.4	2.72
15	10	5	3.1
22	16	6	3.7
35	28.8	6.2	3.8

Se observa que los datos para q_e de la películas de CT puro, van en aumento de 0.2 a 2 mg/g conforme aumenta la concentración del anión F^- , de la misma forma los valores de q_e para películas CT /1.5 % **PQ12** aumentan de forma gradual de 0.77 a 3.8 mg/g de acuerdo al incremento de la concentración. Se puede observar que los valores de cantidad absorbida (q_e) son mayores para las películas CT /1.5 % **PQ12** estos resultados son de esperarse ya que **PQ12** mostró una gran afinidad por el F^- , por tal motivo al aumentar la concentración de éste, la película mostro mayor capacidad de afinidad y de adsorción.

Los datos obtenidos en ambos casos se pudieron ajustar a la ecuación 2, mostrando una isoterma Lagmuir tipo I (Ver **Figura 7.35**).

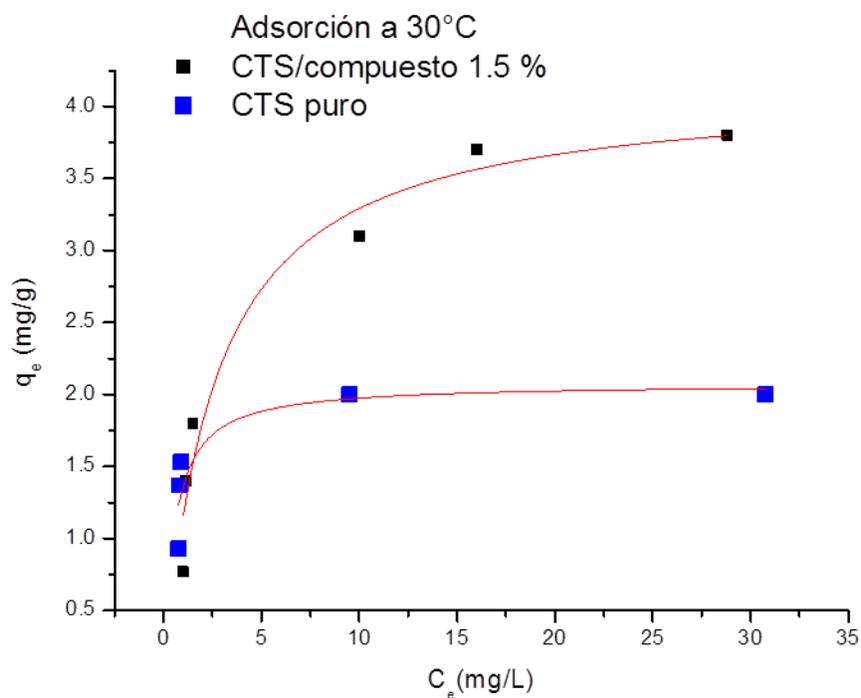


Figura 7. 35 Isotherma de adsorción de flúor por películas de CT/1.5% **PQ12** a 30°C.

La capacidad de adsorción del CT fue mejorada con la incorporación del **PQ12**, en la **Figura 7.35** se muestra la comparación en el proceso de adsorción de las películas de CT/1.5% **PQ12** y películas de CT puro (sin compuesto), a 30°C mediante su ajuste a la isoterma de Lagmuir

El valor para el coeficiente de correlación ($R^2 = 0,96$) indican que la adsorción de flúor por películas de CT/1.5% **PQ12** se ajustan bien al modelo de Langmuir.

La forma general de las curvas muestran que los materiales adsorbentes llegan a su punto de saturación a $q_{e=}$ 3.8 y $q_{e=}$ 2, CT/1.5% **PQ12** y películas de CT puro respectivamente por lo tanto, se sugiere que este proceso de adsorción se lleva a cabo en los sitios de unión (grupos funcionales del polímero OH, NH y los sitios de reconocimiento de **PQ12**) sobre la superficie de las películas de CT, este tipo de procesos de adsorción están considerados como adsorción de monocapa.⁴⁹

Los procesos de adsorción representan un equilibrio termodinámico entre el soluto adsorbido y el soluto en solución y por esta razón, es dependiente de la temperatura. La temperatura afecta el equilibrio debido a que las interacciones entre la superficie y las moléculas en solución dependen de la temperatura.

Es por ello que se realizaron la misma serie de experimentos que en el apartado anterior (7.5.3) para observar el comportamiento de la adsorción con el aumento de la temperatura.

La temperatura para estos estudios fue de 40°C y 50°C, temperatura regulada en un baño María.

Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 7.7** y **7.8**.

Tabla 7.7: Parámetros empleados para la obtención de q_e para CT/1.5% PQ12 a 40°C.

C_0 mg/L	C_e mg/L	$(C_0 - C_e)$	q_e mg/g
2.25	0.49	1.76	1.1
3	0.59	2.41	1.4
4	1.17	2.83	1.7
5.5	2.05	3.49	2.4
16.6	9.07	7.53	3.9
26.2	19.8	6.4	3.9
36.5	29	7.5	4.7

Los datos para la cantidad adsorbida q_e (Tabla 7.7) muestran un aumento en función a la concentración del anión, como se observó anteriormente a 30°C.

Los valores obtenidos para q_e a 40°C son mayores que los observados a 30°C. Como se puede ver, efectivamente la temperatura es un factor decisivo en el proceso de adsorción, favoreciéndose en este caso, con su aumento.

En cuanto a la apariencia de hinchamiento de la película al cambio de temperatura (40°C), ésta se observó homogénea y resistente. En este caso, los resultados obtenidos también permitieron obtener la isoterma correspondiente. El valor obtenido para el coeficiente de correlación ($R^2 = 0,98$) indican un buen ajuste al modelo de Langmuir.

Tabla 7.8: Parámetros empleados para la obtención de q_e para CT/1.5% PQ12 a 50°C

C_0 mg/L	C_e mg/L	$(C_0 - C_e)$	q_e mg/g
2.25	0.5	1.75	0.93
3	0.5	2.5	1.3
4.5	1.7	2.8	1.7
5.5	2.6	2.9	1.7
16.3	12	4.3	2.5
25.5	21.5	4	2.5
38	34	4	2.4

En la **Tabla 7.8** podemos observar que para una temperatura de 50°C la cantidad adsorbida q_e va en aumento en función a la concentración del anión, como se venía observando para las dos temperaturas anteriores (30°C y 40°C). Sin embargo a 50°C podemos apreciar que q_e muestra valores que tienden a mantenerse estables.

Los valores de q_e a 50°C son menores que los observados a 30°C y a 40°C, se observo en estos experimentos que película mostro cambios en su apariencia física, es decir, pérdida de resistencia y por lo tanto no mantuvo su estructura homogénea por tal razón adsorbió pero no retuvo suficiente en su superficie ni en su interior. A nivel molecular significa que a medida que aumenta la temperatura, aumenta la movilidad de las moléculas adsorbidas sobre la superficie del sólido, con lo cual aumenta la probabilidad de que escapen de esta superficie.

De igual forma para 30 y 40°C, los datos obtenidos se ajustan al modelo de la isoterma de Lagmuir.

En la **Figura 7.36** se muestran las isotermas para la comparación del proceso de adsorción a las tres diferentes temperaturas antes mencionadas.

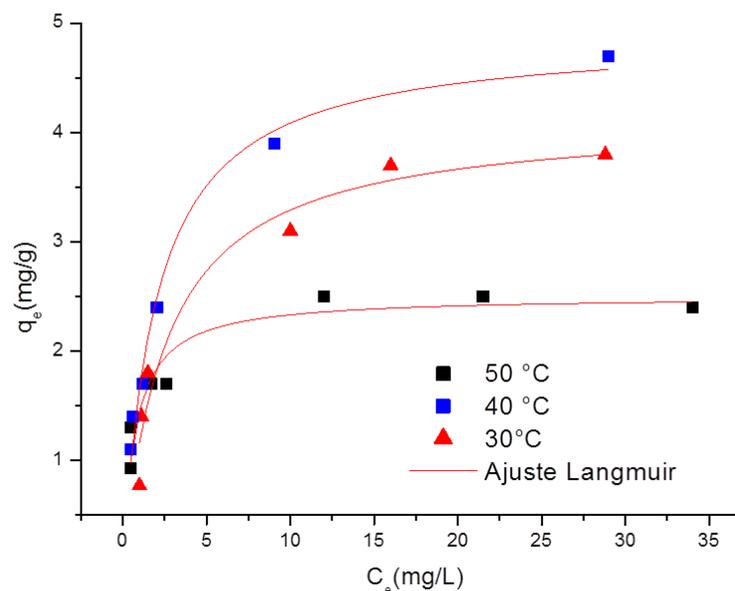


Figura 7. 36 Isotherma de adsorción de flúor por películas de CT/1.5% **PQ12** a 30°C, 40°C y 50°C.

Las isotermas en la Figura 7.36 de las diferentes temperaturas muestran que todas llegan a su punto de saturación, mostrándose una mayor cantidad de anión absorbido ($q_e=24.7$) a 40°C.

Es claro que el equilibrio de adsorción se favoreció aumentando la temperatura de 30°C a 40°C, resultando esta última óptima para el proceso de adsorción de películas CT /1.5 % **PQ12**, por aniones fluoruro.

El proceso de adsorción a 40°C indica una fuerte unión entre el adsorbente y el adsorbato, mientras que con un incremento de temperatura a 50°C pueden registrarse uno o más de los siguientes tres escenarios:

- (1) La unión entre los componentes es más débil
- (2) El proceso de adsorción y desorción es más rápido.
- (3) Los componentes del material compuesto CT/1.5% **PQ12** pueden sufrir cambios en su estructura debido al aumento de la temperatura.

En cuanto la comparación de las películas de CT/1.5% **PQ12** y películas de CT puro a 40°C se observa una tendencia similar a la observada a 30°C, a 50 °C no se observa una tendencia de absorción clara para el CT puro, esto podría ser por las razones antes mencionadas.

Se ha reportado en estudios anteriores que el CT resulta ser un excelente material para la eliminación de Flúor en agua potable. Nuestro trabajo de investigación mostró mejores capacidades de adsorción que compuestos probados a base de CT y lantano para la eliminación de flúor.⁵⁸

7.5.4 Experimentos de Adsorción de NO₂⁻ y F⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12

El CT ha sido utilizado en diferentes campos de aplicación en forma de polvo, geles, hojuelas, membranas, esponjas, fibras, entre las más frecuentes. Sin embargo, se ha reportado que este biopolímero en forma de hojuelas y polvo no resulta adecuado para ser utilizado como material adsorbente debido a su baja área superficial y porosidad.⁸⁵

Recientemente, estudios preliminares de adsorción de muestras de CT en polvo, revelaron que realizar un tratamiento térmico mejora significativamente la capacidad de adsorción mediante el aumento de la porosidad y área superficial. Debido a lo anterior, las muestras de CT se trataron térmicamente.⁸⁶

7.5.5 Adsorción de NO₂⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12 a 25°C.

Para dicho experimento el pH inicial de cada solución de NO₂⁻ fue de 7, el pH final después del contacto con el CT se mantuvo en 7, a diferencia de la solución estudiada con las películas el pH de la solución tratada con CT-Tto. térmico /1.5% **PQ12** no mostró cambio debido a que el CT-Tto. térmico no fue tratado con soluciones acidas previo al estudio.

La **Tabla 7.9** muestra los datos de las concentraciones iniciales, finales y la diferencia entre estas, así como los datos obtenidos para q_e

Tabla 7.9: Parámetros empleados para la obtención de q_e para CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12 a 25°C.

C_0 mg/L	C_e mg/L	(C_0-C_e)	q_e mg/g
189.5	178	11.5	2.26
389.4	378	11.4	2.24
589.3	578	11.3	2.23

En la **Tabla 7.9** se observa una tendencia similar a los resultados obtenidos por películas CT/1.5% **PQ12**, ya que las concentraciones son altas y fácilmente se satura el material adsorbente, q_e disminuye respecto a los resultados obtenidos en los experimentos de adsorción usando películas, ya que la cantidad del material adsorbente y el volumen de la solución iónica aumentaron para estos experimentos.

Cabe mencionar que no se pudieron realizar experimentos a menores concentraciones de anión nitrito debido a que el espectrofotómetro no cuenta con la resolución para tales mediciones, por tal motivo no fue posible obtener isothermas tipo Lagmuir.

7.6.6 Adsorción de F⁻ por CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12 a 25°C.

Así como se probó el CT-Tto térmico en la adsorción de iones NO_2^- , se decidió probar su capacidad absorbente ahora por los aniones F^- . El pH de cada solución de F^- inicial y final fue: 7

La **Tabla 7.10** muestra los datos de las concentraciones iniciales, finales y la diferencia entre estas, así como los datos obtenidos para q_e

Tabla 7.10: Parámetros usados para la obtención de q_e CT en polvo con tratamiento térmico/1.5 % PQ12 a 25°C.

C_0 mg/L	C_e mg/L	(C_0-C_e)	q_e mg/g
13	0.04	12.96	2.4
14.7	2.1	12.6	2.5
24.2	9.6	14.58	2.9
36.5	21.5	15	3.3

La **Tabla 7.10**, muestra que los datos para q_e aumentan de forma gradual de 2.4 a 3.3 al incrementar la concentración del anión F^- , este comportamiento se observó también el caso de las películas de CT/1.5 % **PQ12**.

De acuerdo al análisis previo de CT en forma de películas y CT con tratamiento térmico incorporando el **PQ12** y su estudio de adsorción hacia iones nitrito y flúor se ha mostrado que las cantidades absorbidas del anión en ambas modalidades son mayores para el anión fluoruro.

Para estos resultados experimentales no fue posible obtener isothermas debido a que no se ajustan con puntos menores a 5.

La combinación CT y **PQ12** de estos dos compuestos nos proporcionó un material que posee las características para ser potencialmente usado en procesos de eliminación de aniones fluoruro.

8. CONCLUSIONES.

- ❖ Se llevo a cabo exitosamente la síntesis de diferentes pirrolil quinonas hasta ahora no descritas. Se elucidó por medio de RMN y UV-Vis que el compuesto **PQ12** presenta una alta selectividad por el anión fluoruro por medio de interacciones π -anión así como puentes de hidrógeno.
- ❖ Se incorporó eficazmente la **PQ12** al quitosano obteniendo películas flexibles y resistentes. Se demostró que este compuesto **CT/PQ12** presentó excelente capacidad de adsorción hacia el anión fluoruro, visualizándose como un material prometedor para la remoción de iones fluoruro en soluciones acuosas.

9. BIBLIOGRAFIA

1. Beer, P.D.; Gale, P. A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, 40, 486-516.
2. Sessler, J.L.; Gale, P.; Seob W. C. *Anion Receptor Chemistry*. RSC Publishing **2006**.
3. Afkhami, A. *Carbon*. **2003**, 41, 1320-1332.
4. Golden, P.J.; Weinstein, R.; *Apheresis*. **1998**, 13, 28-31
5. Moorcroft, M. J.; Davis, J.; Compton, Richard G.; *Talanta*. **2001**, 54, 785-803
6. Lee, G.; C.; Chen, S.T.; Yang, W.S.; *Ahn, Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, 127, 152-156.
7. Guidelines for Drinking Water Quality, vol. 1, World Health Organization, WHO, **2006**.
8. Pedersen, C. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
9. Steed, J. W.; Atwood, J. L.; *Supramolecular Chemistry* **2010**.
10. Frontera, A.; Gamez, P.; Mascar, M.; Moorbroek, T. J.; Reedijk, J.; *Angew.Chem.Int. Ed.* **2011**, 50, 9564-9583.
11. Kim, S. K.; Sessler J. L.; *Chem Soc Rev.* **2010**, 39, 3784-3809.
12. Baeyer, A., *Ber. D. Chem. Ges.* **1886**, 19, 2184.
13. Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Kral, V.; Lynch, V. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5140-5141.
14. Sessler, J. L.; Gale P. A., Kadish, K. M.; Smith, K. M.; Guillard R. *Porphyrin Hand Book, vol. 6, Calixpyrroles: Novel Anion and Neutral Substrate Receptors.* **1999**, 275-278.
15. Kim, H.; *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, 31, 3115-3117.
16. Wannalarse, B.; Tuntulani T.; Tomapatanaget, B.; *Tetrahedron*, **2008**, 64, 10619-10624.
17. Lankshear, M. D.; Cowley A. R.; Beer, P. D. *Chem. Commun.* **2006**, 612-614.
18. Chacón-García, L.; Valle-Sánchez, M.; Contreras-Celedón, C.; *Lett. Org. Chem.*, **2013**, 10, 632-636.
19. Oviedo, G. S.; *Pigmentos Naturales Quinónicos.* **1998**.
20. Balraj, C.; Satheskumar, A.; Ganesh, K.; Kuppanagounder, P. E. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2013**, 114, 256-266.
21. Chatterjee, S.; Woo, S. H.; *Journal of Hazardous Materials.* **2009**, 164, 1012-1018.
22. G. Lee, C.; Chen, S.T.; Yang, W.S.; *Ahn, Micropor. Mesopor. Mater.* **2010**, 127, 152-156.
23. Weon, L. D.; Lim, H.; Chong, H. N.; Shim; W. S. *The Open Biomaterials Journal*, **2009**, 1, 10-20
24. Khan, T. A.; Domard, A.; Siegrist, J.J.; *Pharm. Pharmaceut Sci*, **2000**, 3, 303.
25. Hattori, H.; Kikuchi, M.; Kurita, A.; *Biomaterials.* **2003**, 24, 3437-3444.
26. Prabakaran, M. J.; *Biomater Appl* **2008**, 23, 5-36.

27. Qin, C. Qin, Q. Du, Y. Xiao, L. *Polymer Degradation and Stability*, **2003**, *80*, 435-441.
28. Qu X, Wirsen A, Albertsson A.; *Polymer*. **2000**, *41*, 4841-4847.
29. Watcher R, Mc Grath S, Baker A, *Cationic Biopolymers*. **1999**. Patente Norteamericana, 5962663.
30. Wan, N. W. S.; Endud, C.S.; Mayanar, R. *Reactive & Funtional Polymers*. **2002**, *50*, 181-190
31. Honikel, K. O.; *Meat Science*. **2008**, *78*, 68–76.
32. Coles, S. J.; Gale, P. A.; Hurtheose, M. B. *Crystengcomm*. **2001**, *53*, 259-261.
33. Sessler, J. L.; Cyr, M. J.; Lynch, V.; Mc Ghee, E.; Ibers J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2810-2813.
34. Lee, C-H. Li, F. Iwamoto, K. Dadok, J. Bothner- By, A. A. Sessler, J.L. *Tetrahedron*. **1995**, *51*, 11645 –11672.
35. Bialer M, Yagen B, Mechoulam R, Becker Y. *J. Pharm Sci.* **1980**, *69*, 1334-1338.
36. Ganesan, M.; Lalonde, M. P.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A. *Organometallics*, **2001**, 2443-2445.
37. Laha, J. K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J. S. *Organic Process Research & Development*. **2003**, *7*, 799-812
38. Qasim S.S.; Alí S.S. *International Journal of Applied biology and pharmaceutical technology*, **2011**, 301-306.
39. Guo Y.; Shao S.J.; Xu J.; Shi, Y. P.; Jian, S.X. *Chinese Chemical Letters*. **2004**, *9*, 1117-1119.
40. Renic, M.; Basaric, N.; Majersaki, M. K.; *Tetrahedron Letters*. **2007**, *48*, 7843-7877.
41. Alešković, Marija; Basarić, Nikola; Halasz, Ivan; Liang, Xing; Qin, Wenwu; Mlinarić-Majerski, Kata. *Tetrahedron*. **2013**, *69*, 1725-1734.
42. Král, V. V., Vasek P. D.; Dolensky, B. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. **2004**, *69*, 1126-1136.
43. Alešković, M., Basarić, N., Mlinarić-Majerski, K., Molčanov, K., Kojić-Prodić, B., Kesharwani, M. K., & Ganguly, B. *Tetrahedron*, **2010**, *66*, 1689-1698.
44. Gallardo Alfonso S. "Síntesis de 1-Adamantil-(N-Meso-dipirrolilmetileno)-Carboxiamida" Tesis Licenciatura, UMSNH **2013**.
45. Gale, P. A.; Sessler, J. L.; Král, V. *Chem. Commun.* 1998, 1-8.
46. Bedolla-Medrano, M.; Chacón-García, L. Contreras-Celedón, C. Campos-García, J. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 136-138.
47. Wang, Q. G.; Xie, Y. S.; Ding, Y. B.; Li, X.; Zhu, W. H. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3669–3671.
48. Azenbacher, P.Jr.; Palacios, M. A.; Jursikova, K.; Marquez, M. *Organic Letters*. **2005**, *22*, 5027-5030.
49. Dutta, P.K.; Dutta, J.; Tripathi, V. S.; *Journal of Scientific & Industrial Research*. **2004**, *63*, 20-31.
50. Mouryaa V.K.; Nazma, N.; Tiwari, I.; Tiwari, A.; *Adv. Mat. Lett.* **2010**, *1*, 11-33.
51. Lee, D. W. Lim, H.; Chong, H. N. *The Open Biomaterials Journal*, **2009**, *1*, 10-20

52. Gale, P.A.; Dehaen, W.; *Anion Recognition in Supramolecular Chemistry Springer* **2010** p. p 4-5
53. Vázquez, M. O.; Herrera, V.S.; Gómez, C.; Gómez-Salazar, S.; Rodríguez, D.; González-Nunéz, R.; Luna-Barcenas, J. G.; Mani-González P. G.; Herrera-Gomez, A. *Journal of Applied Polymer Science*. **2010**, *115*, 2971–2980.
54. Peng, C.; Wang, Y.; Tang, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 501-506.
55. Mustafa, T.; Mustafa, Y.; *Bioresource Technology*. **2008**, *99*, 6642–6645
56. Chatterjee, S.; HanWoo, S.; *Journal of Hazardous Materials*. **2009**, *164*, 1012–1018.
57. Miretzky P. Fernandez C.; A.; *Journal of fluorine Chemistry*. **2011**, *132*, 231-240.
58. Kamble S.; P.; Jantap. S.; Labhstwar N.; K.; Thakare. P. *Chem Engineering Journal*, **2007**, *129*, 173-180.
59. JanKoswki, J. J.; Kieber, D. J.; Mopper K.; *Photochemistry and Photobiology*, **1999**, *70*, 319-328.
60. Determination of Fluorides SPDANS Photometric Method. EuSalt/AS 010-**2005**. Former numbering: ECSS/CN 311-1982 & ESPA/CN-E-110-1994
61. Fairlamb, I. J. S. *Annu. Rep. Prog. Chem.* **2003**, *99*, 104–137.
62. Biffis, A.; Zecca, M.; Basato, M. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2001**, *173*, 249–274.
63. Farina, V.; Krishnamurthy, V.; Scott, W. J. *Org. React.* **1997**, *50*.
64. Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
65. Cinchilla, R.; Nájera C. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084-5121
66. Onitsuka, S.; Zhi, J.; Shark, Y.; Furuno, A.C.; Inanaga, H. J. *Molecules*. **2012**, *17*, 11469-11483.
67. Lion, C.; Baudry, R.; Hedayatullah, M.; Da Conceição, L. S. *Heterocyclic Chem.* **2002**, *39*, 125-129.
68. Lion, C.; Baudry, R.; Hedayatullah, M.; Da Conceição, L. S.; Maignan, J. *Heterocyclic Chem.* **2000**, *37*, 1635.
69. Guha, S.; Saha, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17674–17677
70. Schneider, H. J.; Schiestel, T. Zimmermann, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7698 – 7703.
71. Quiñonero, D.; Garau C.; Rotger, C.; Frontera, A.; Ballester, P.; Costa Deya` P. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 3389.
72. Mulliken, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 811–824.
73. Xu, Z.; Singh. N. J.; Kim, N, S. K.; Spring, D.R.; Kim, K.S.; Yoon, J. *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 1163-1170.
74. Gamez, P. *Inorg. Chem. Front.* **2014**, *1*, 35-43.
75. Frontera, A.; Gamez, P.; Mascals, M.; Mooibroek, T.J.; Reedijk, J.; *Angew Chem Int Ed Engl.* **2011**, *50*, 9564-9583.
76. Schottel, B.L.; Chifotides, H.T.; Dunbar, K.R. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 68–83.
77. Rosokha, Y. S.; Lindeman, S. V.; Rosokha, S. V.; Kochi, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4650–4652.
78. Wang, D. X.; Wang, M. X. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 892–897.

79. Ramírez, G.G.; Escudero, E. C. Benet B. J.; Ballester, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4114–4118.
80. Tapia Juárez, M.; González Campos, J. B.; Contreras Celedón, C.; Corona, D.; Cuevas-Yañez, E.; Chacón García, L. *RSC Adv*, **2014**, 5660–5665.
81. Pieróg, M.; Gierszewska, D. M.; Ostrowska, C. J. *Progress on Chemistry and application of chitin and its derivatives.* **2009**, 75-82.
82. Díaz de Apodaca D. E.; Villarán V. C.; Río P. F.; Ramírez, L, C.; Ibarreta L. L. *Revista. Iberoamericana. Polímeros* **2007**, 8, 20-37.
83. Wan, N. W. *Endud R. C Reactive & Functional Polymers.* **2002**, 50, 181-190.
84. Guibal, E. *Separation and Purification Technology.* **2004**, 38, 43–74.
85. Varma, A.J.; Deshpande, S.V.; Kennedy, J.F.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, 55, 77–93.
86. Shur, B. *Preparation of chitosan and its use in defluorination of water. National Institute of technology of Rourkela,* **2008**, 29-32.

10. ANEXOS

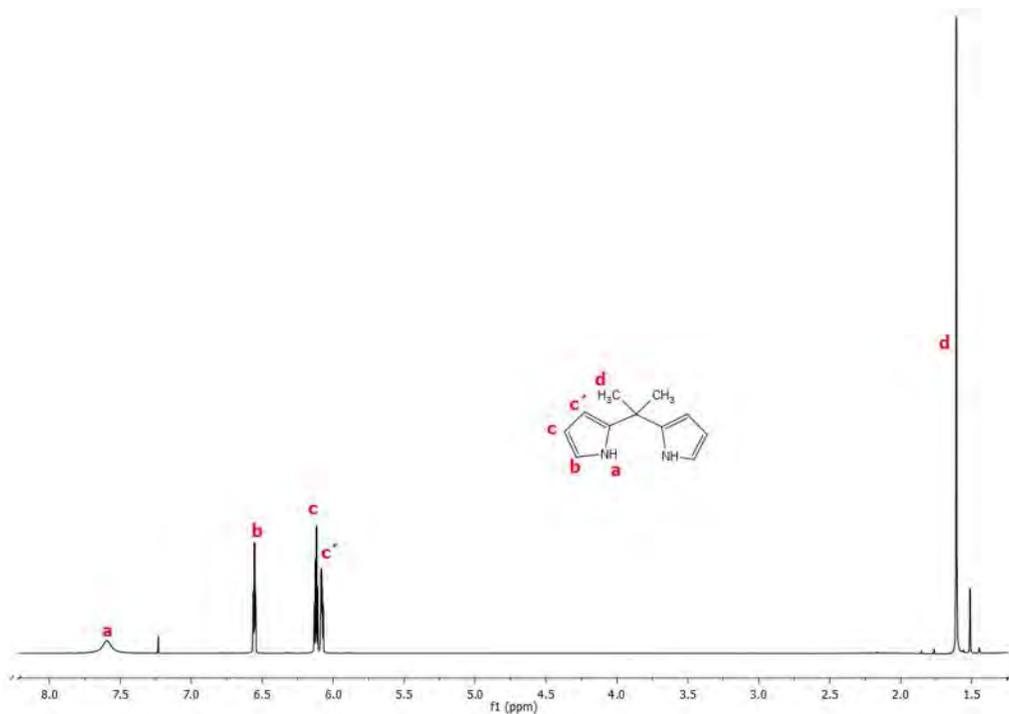


Figura 2. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H del meso-dimetil dipirrometano.

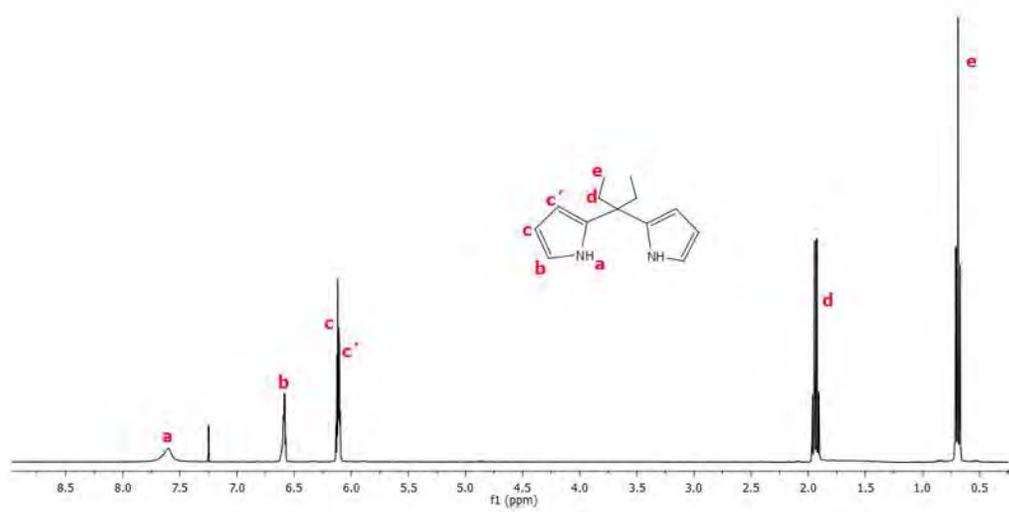


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H del meso-dietildipirrometano.

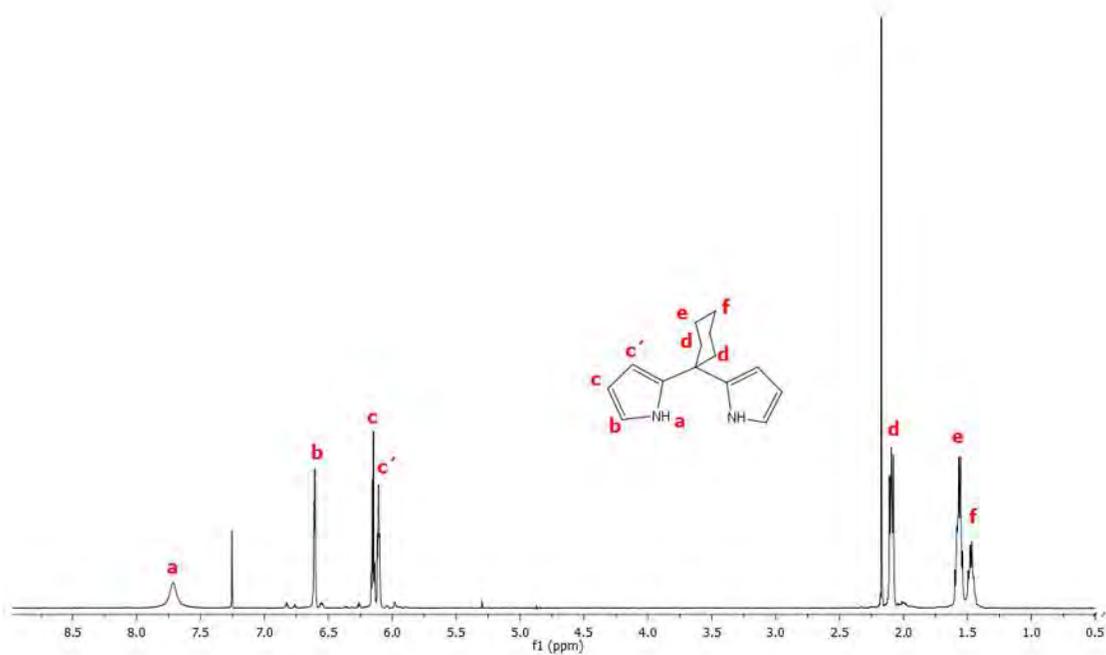


Figura 3. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz), asignación de los ¹H del meso-ciclohexyldipirrometano (17).

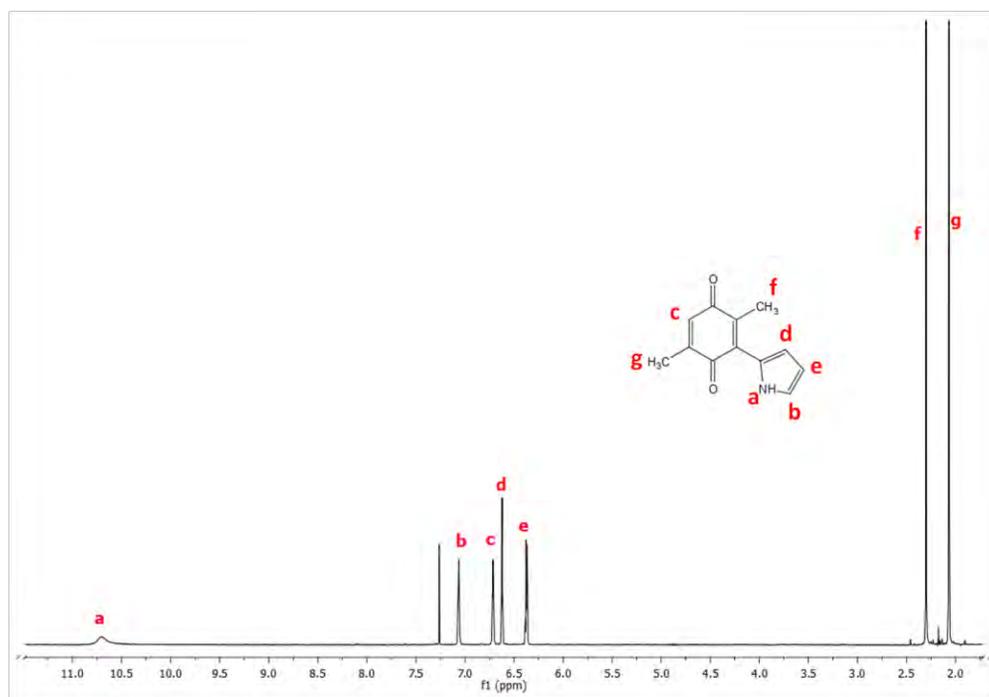


Figura 4. Espectro de RMN de ¹H (400 MHz), asignación de los ¹H de PQ11.

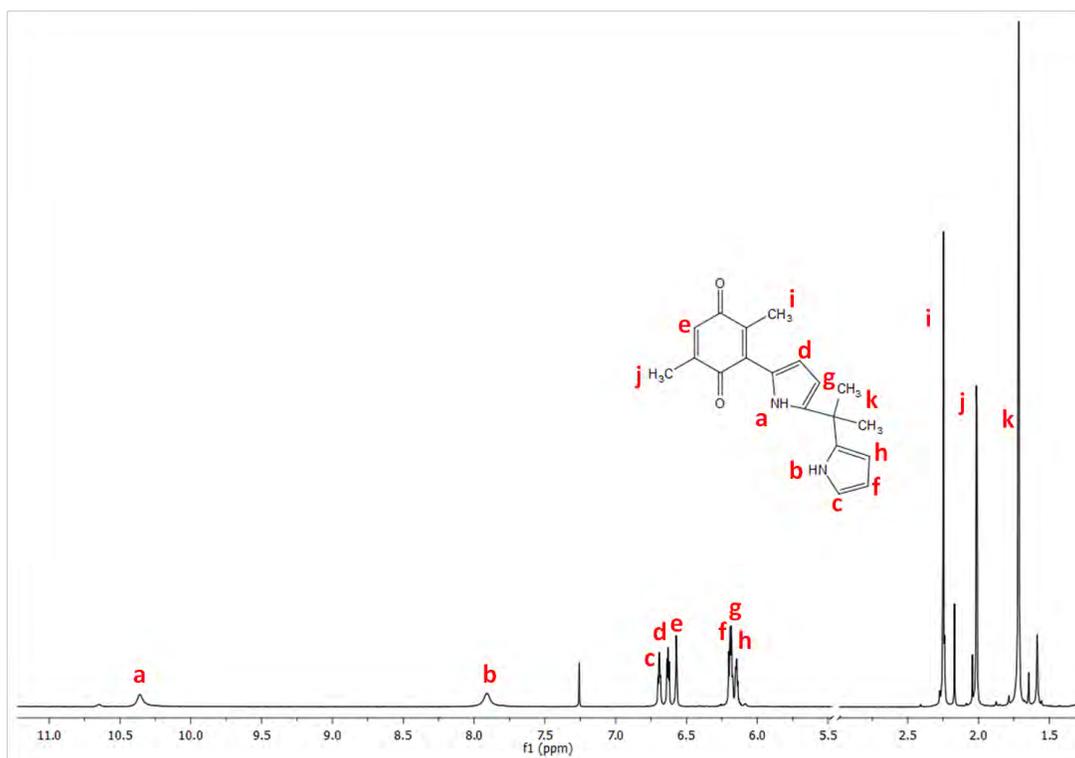


Figura 4. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H de PQ12.

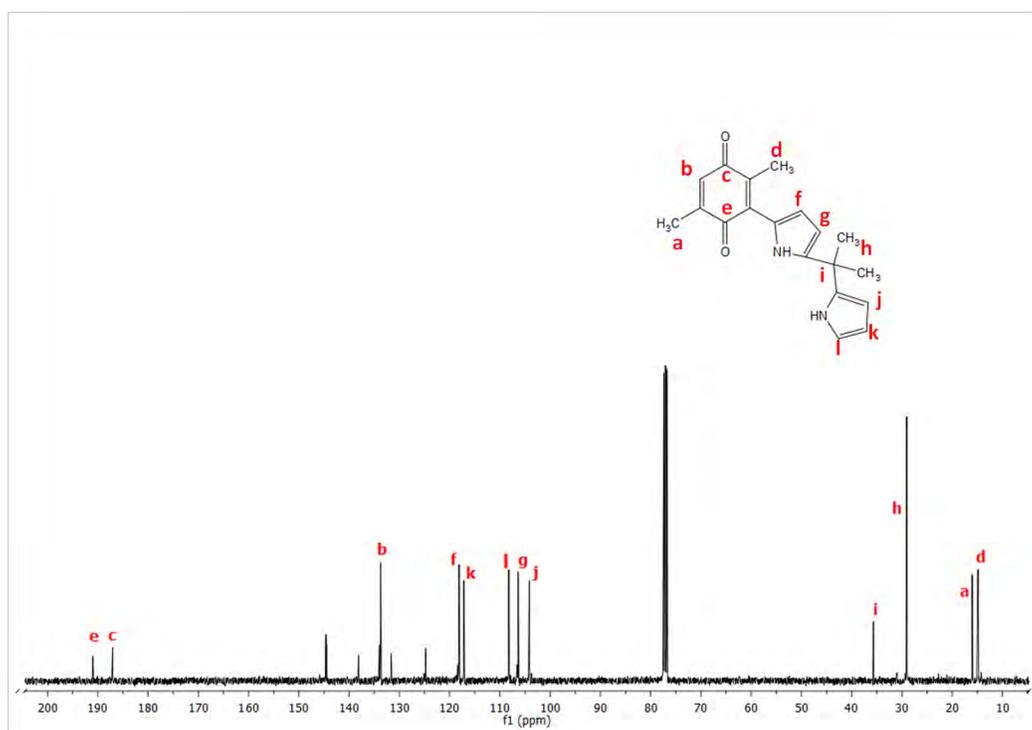


Figura 5. Espectros de RMN de ^{13}C (100 MHz), asignación de los ^{13}C de PQ12.

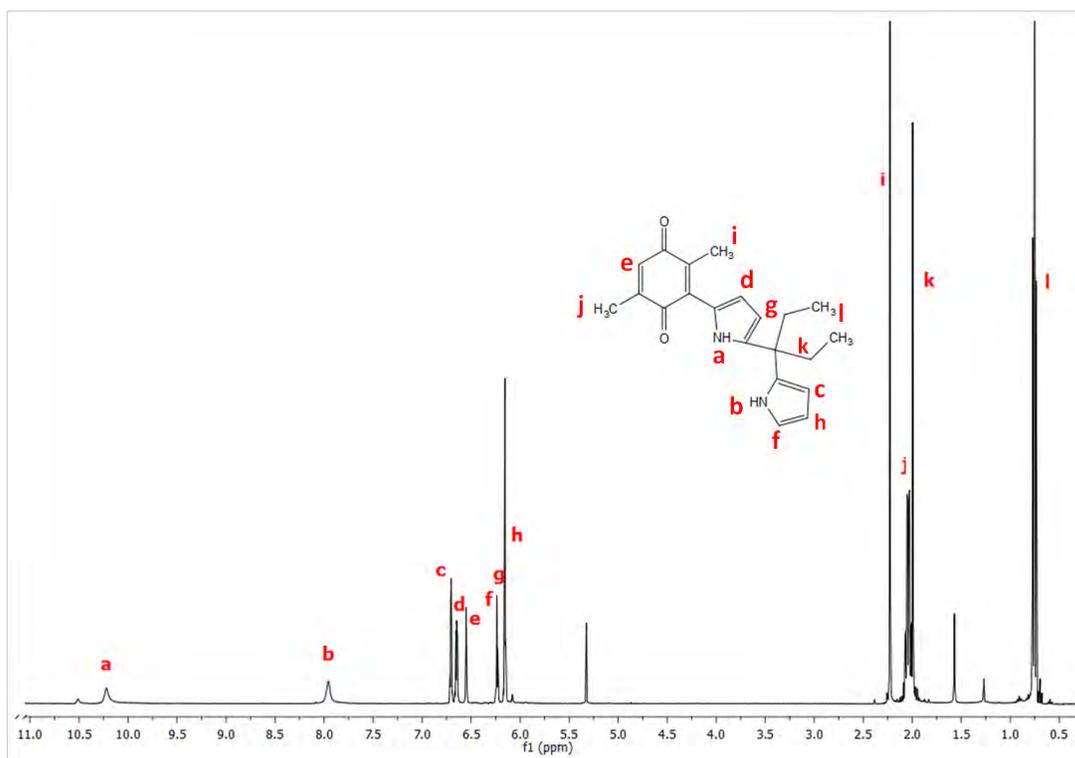


Figura 5. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H de PQ13.

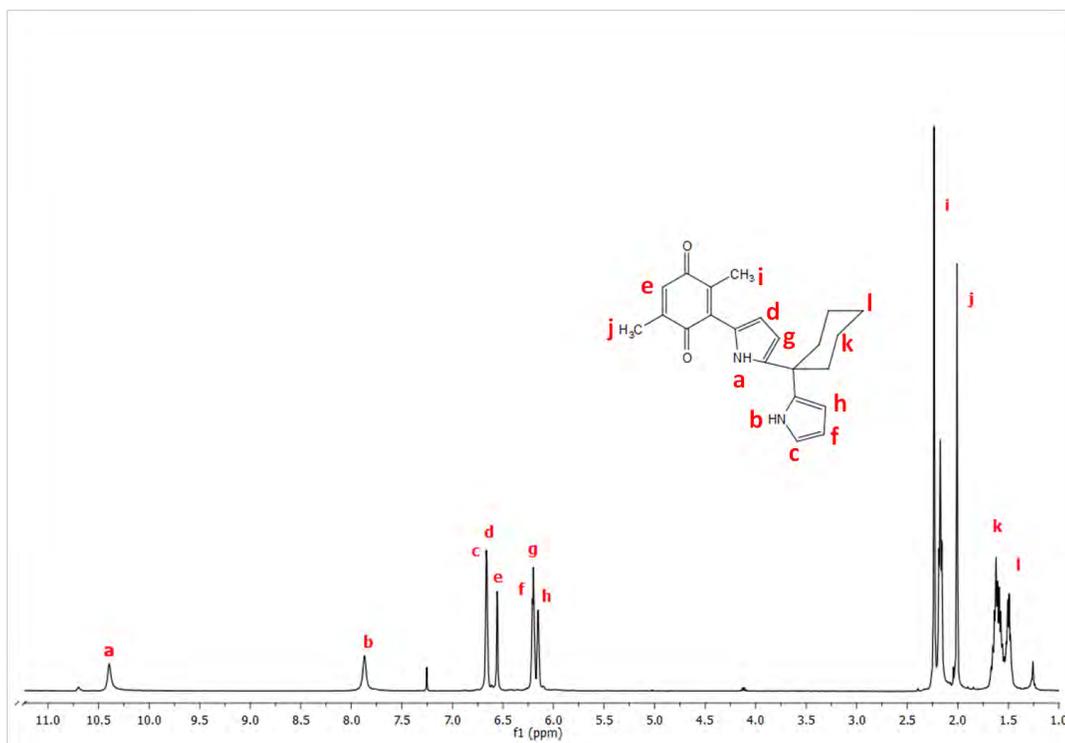


Figura 6. Espectro de RMN de ^1H (400 MHz), asignación de los ^1H de PQ14.

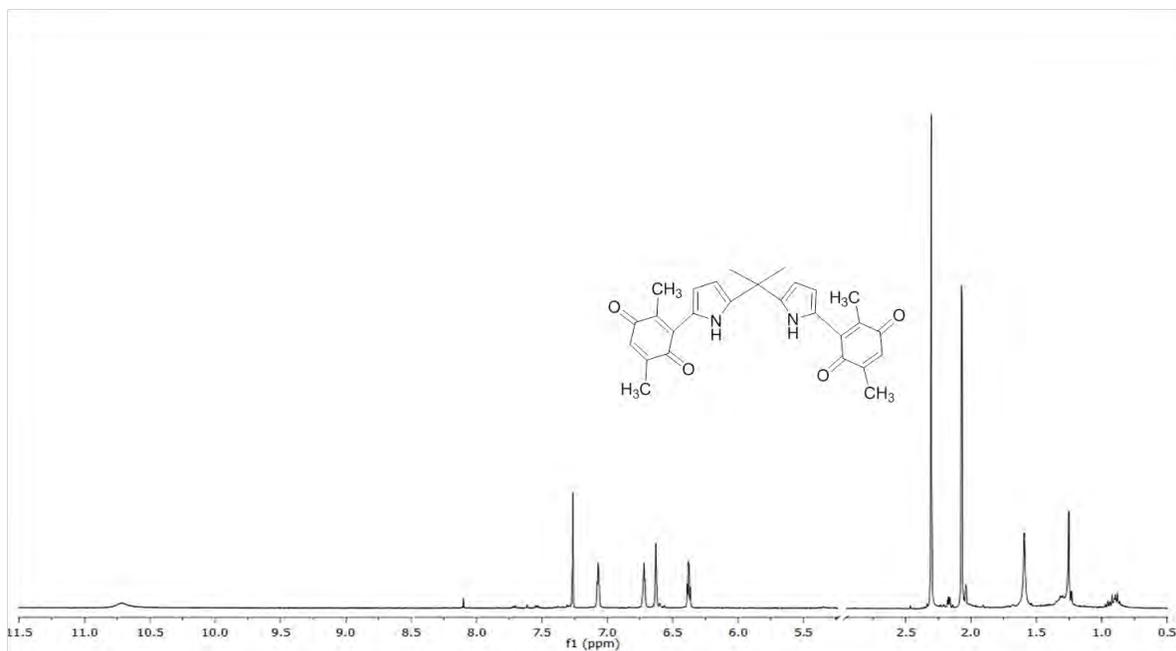


Figura 7. Espectros de RMN 1H (400 MHz), asignación de los ¹H de PQ15.

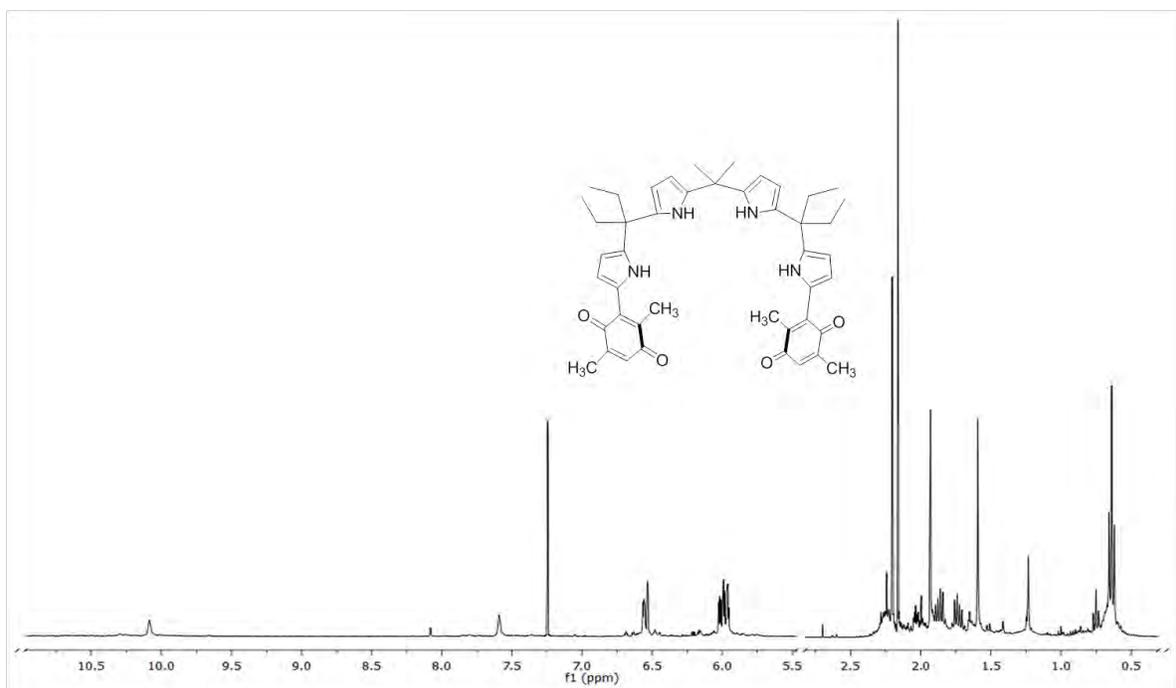


Figura 8. Espectros de RMN 1H (400 MHz), asignación de los ¹H de PQ16.

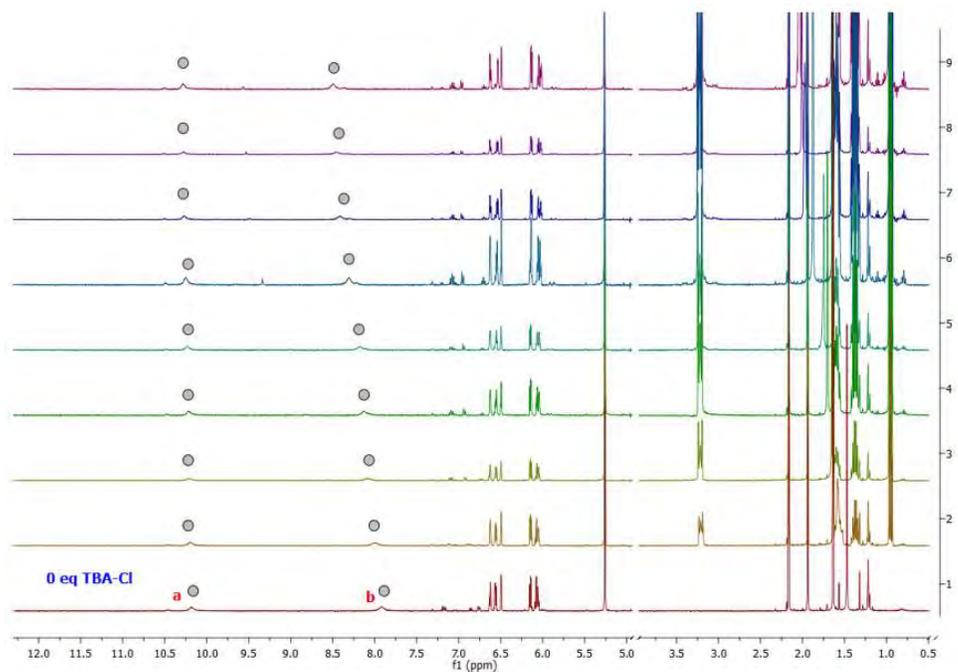


Figura 9. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-Cl en CD_2Cl_2 .

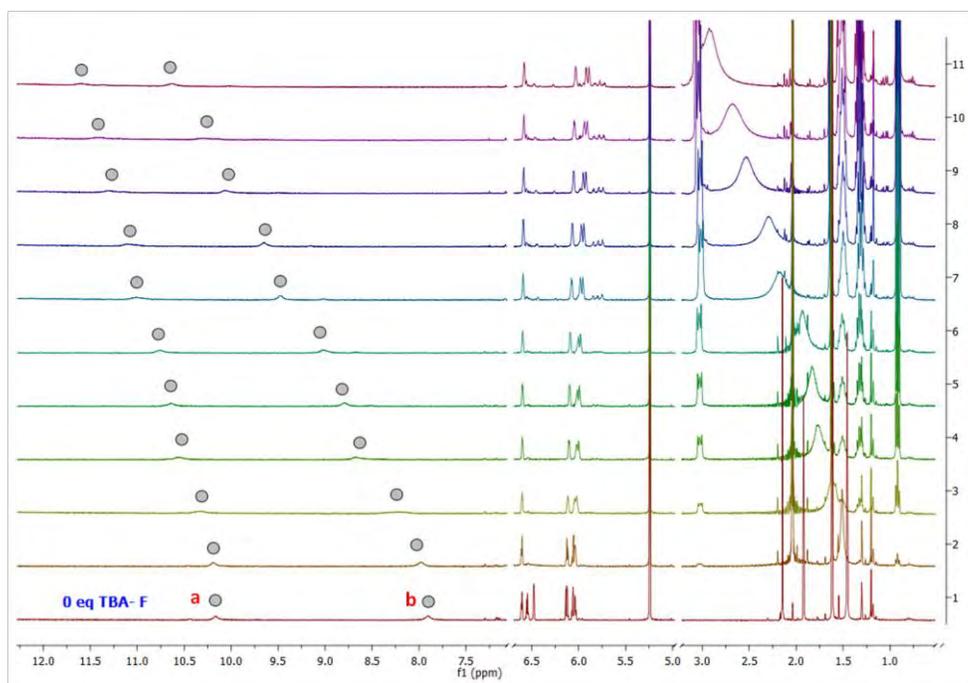


Figura 10. Espectros de RMN ^1H (400 MHz) para la titulación de PQ13 con TBA-F en CD_2Cl_2 .

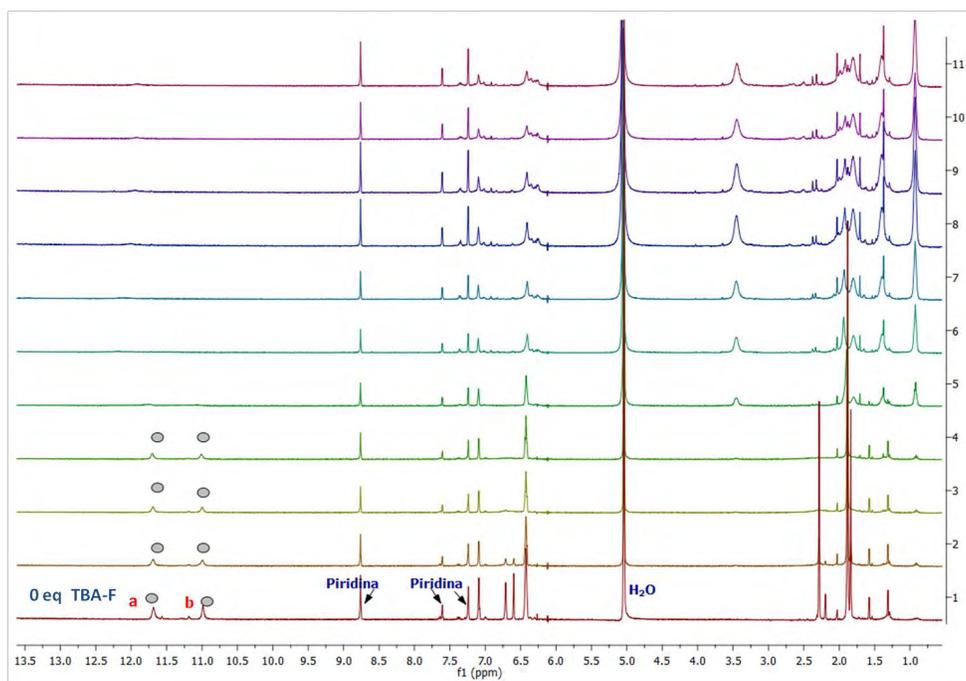


Figura 11. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-F en $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$.

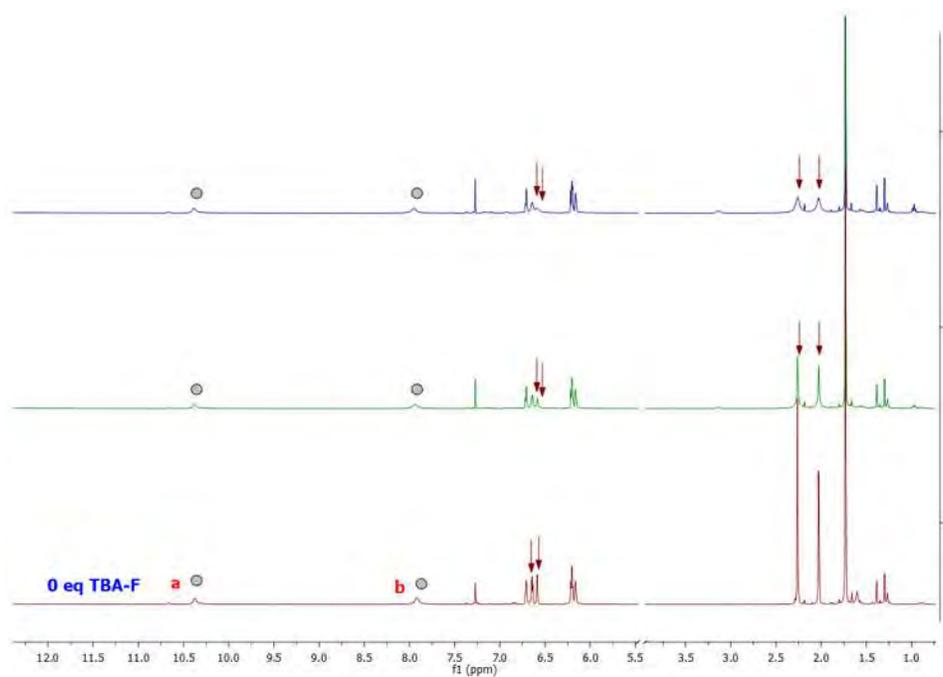


Figura 12. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-F en CD_3Cl_3 .

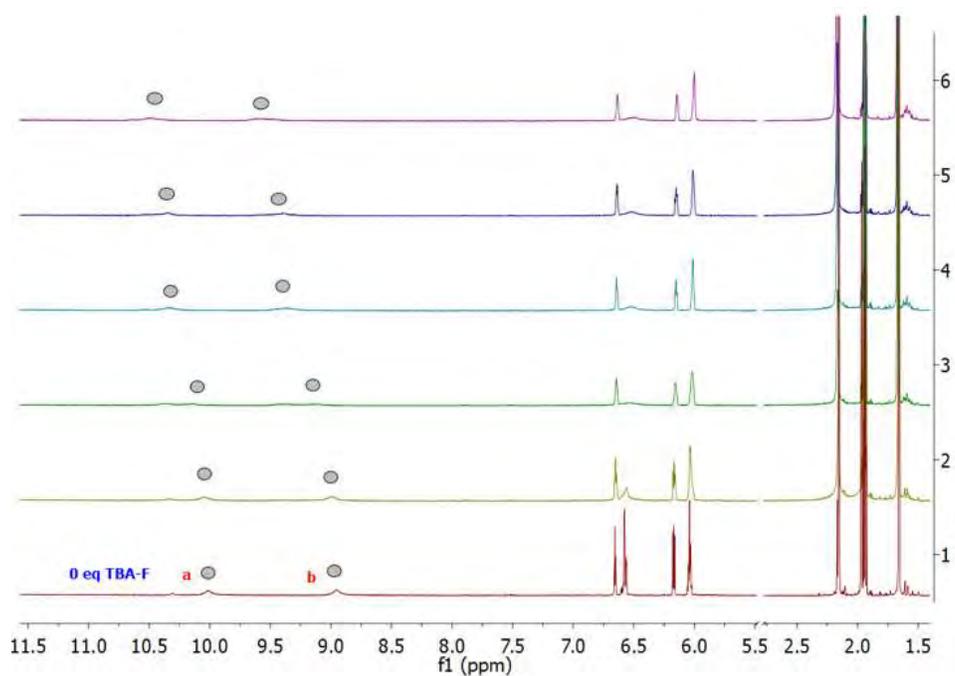


Figura 13. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) para la titulación de PQ12 con TBA-F en CD_3CN .

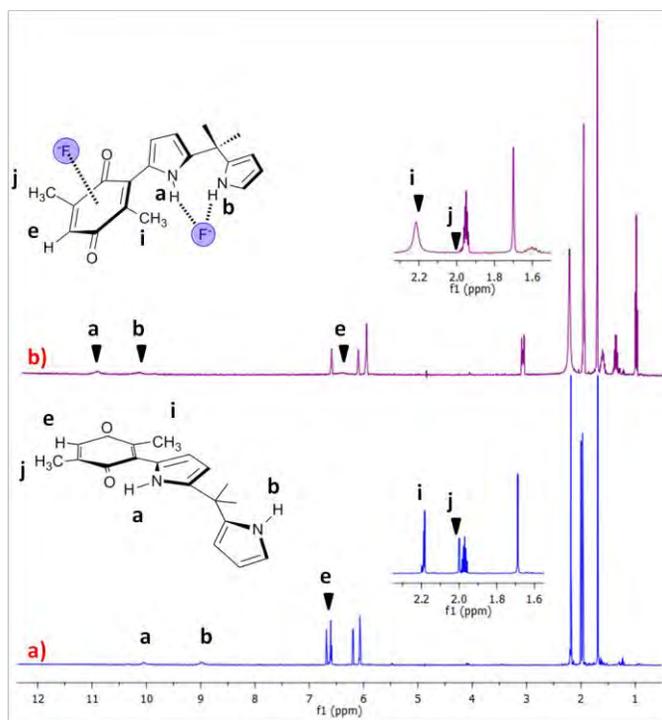


Figura 14. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) a) PQ12 b) PQ12 con TBA-F en CD_3CN .

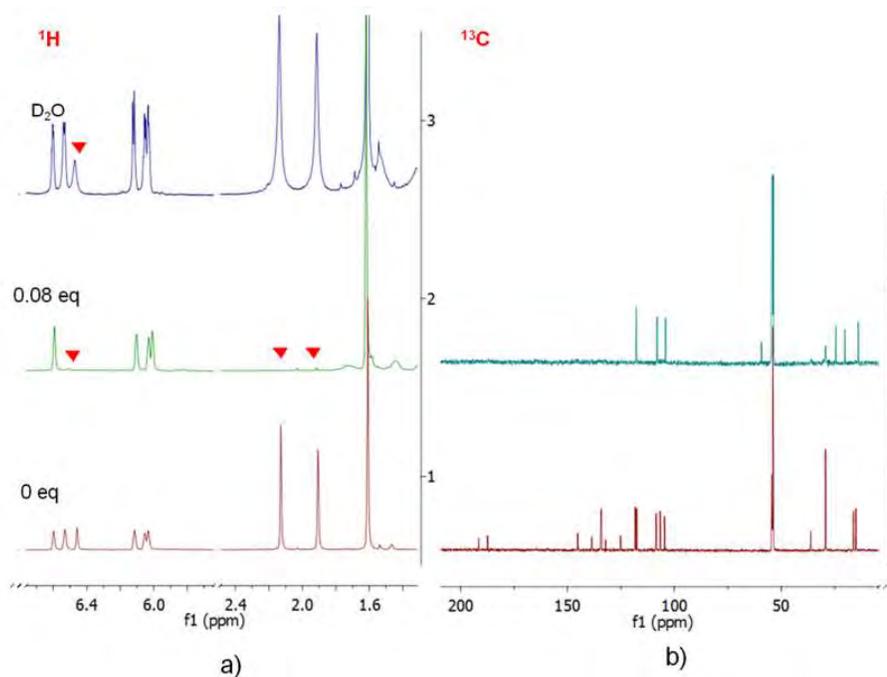


Figura 15. Espectros de RMN (400 MHz) a) ^1H PQ12 con 0 y 0.8 eq de TBA-F y la posterior adición de D_2O b) ^{13}C PQ12 con 0 y 0.8 eq de TBA-F en CD_3CN .

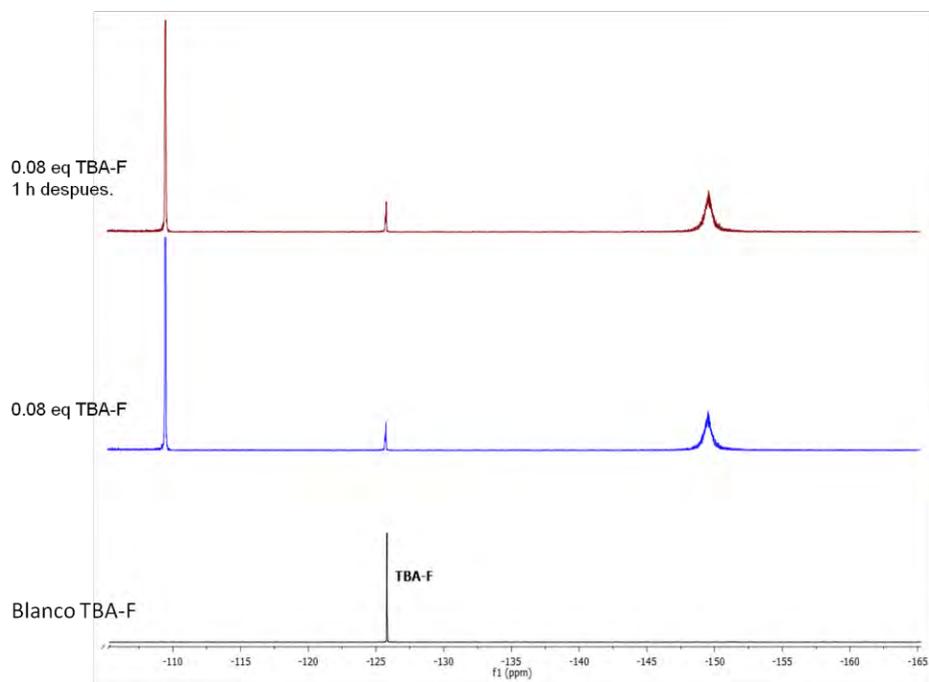


Figura 16. Espectros de RMN ^{19}F (470 MHz), tras la adición de 0.08 eq de TBA-F.

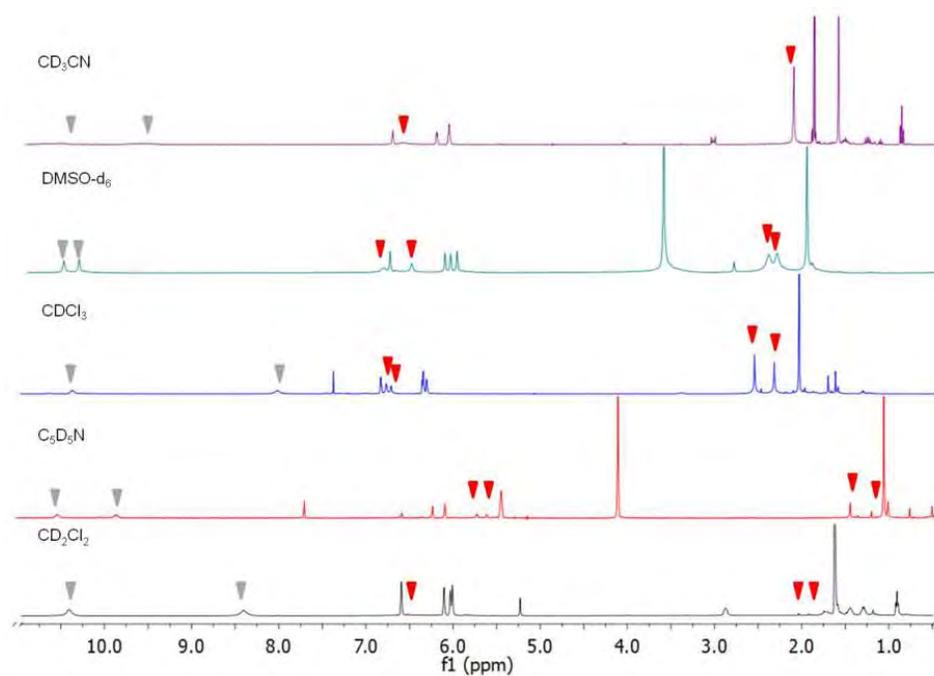


Figura 17. Espectros de RMN de ^1H (400 MHz) de PQ12 TBA-F en: a) CD_2Cl_2 b) $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ c) CDCl_3 , d) DMSO-d_6 y e) CD_3CN .

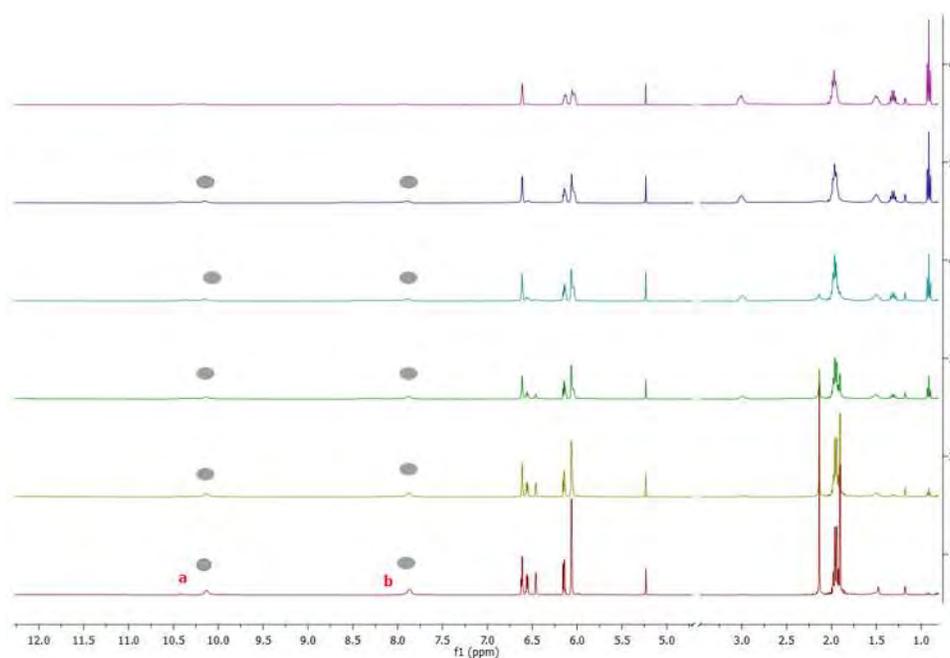


Figura 18. Espectros de RMN ^1H (400 MHz) para la titulación de PQ13 con TBA-F en CD_2Cl_2 .

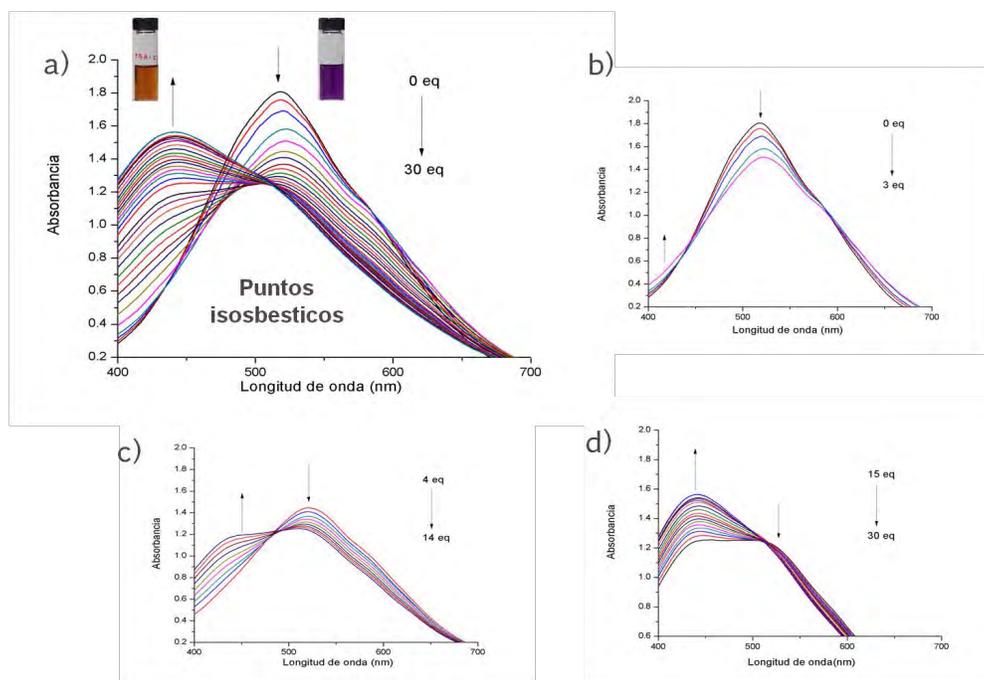


Figura 19. Titulación en UV-Vis de PQ12 (5×10^{-4} M) en CH_3CN con la adición de cantidades crecientes de F. a) 0-30 eq. b) 0-3 eq. c) 4-14 eq. d) 15-30 eq.

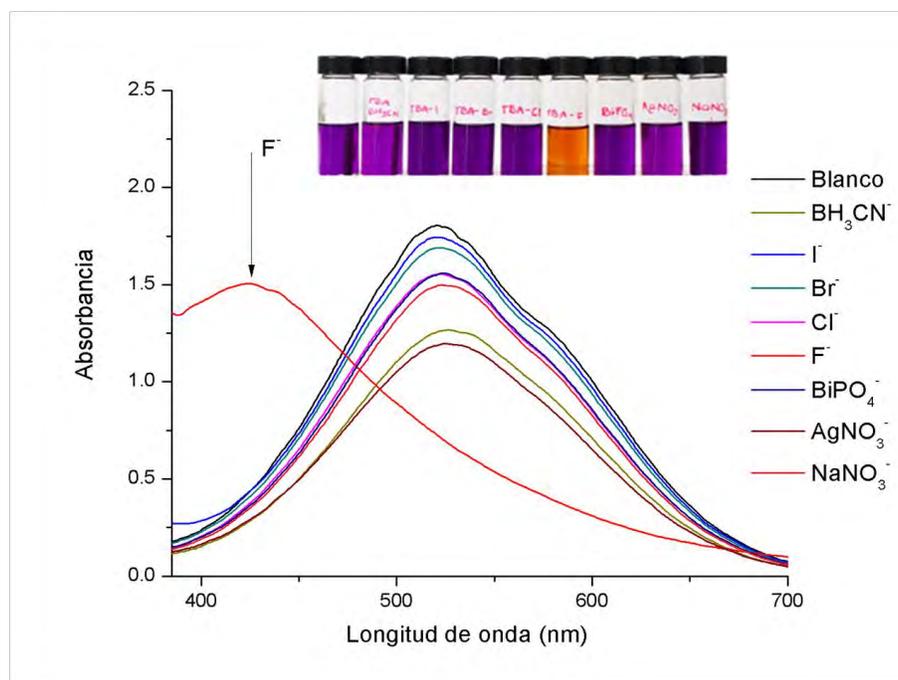


Figura 20. Espectros de UV-Vis del compuesto 13 (5×10^{-4} M) en presencia de 20 eq de diferentes aniones.

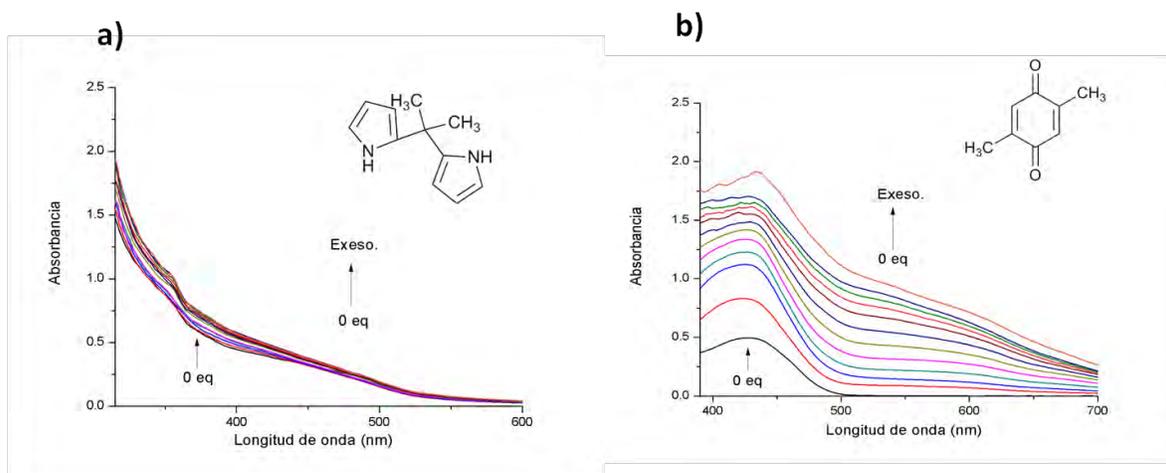


Figura 21. Titulación en UV-Vis de a) compuesto 17 (2×10^{-2} M) en CH_3CN con la adición de cantidades crecientes de F. b) compuesto 10 (2×10^{-2} M) en CH_3CN con la adición de cantidades crecientes de F.

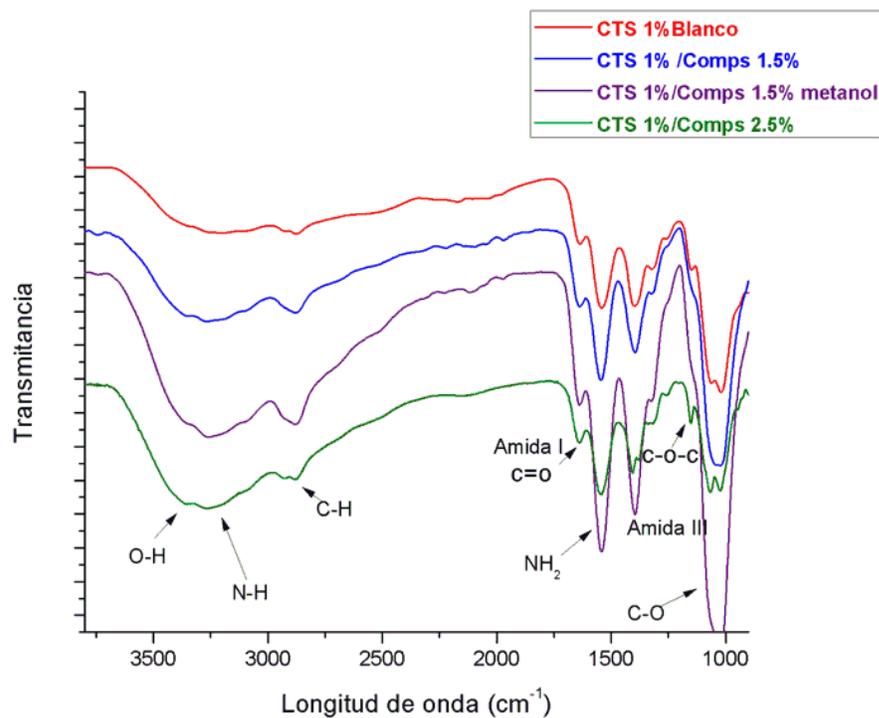


Figura 22. Espectros de IR obtenidos para: a) CTS 1% blanco b) CTS 1%/comps 1.5% en polvo c) CTS 1%/1.5 % **PQ12** en metanol. b) CTS 1%/1.5**PQ12** en polvo.

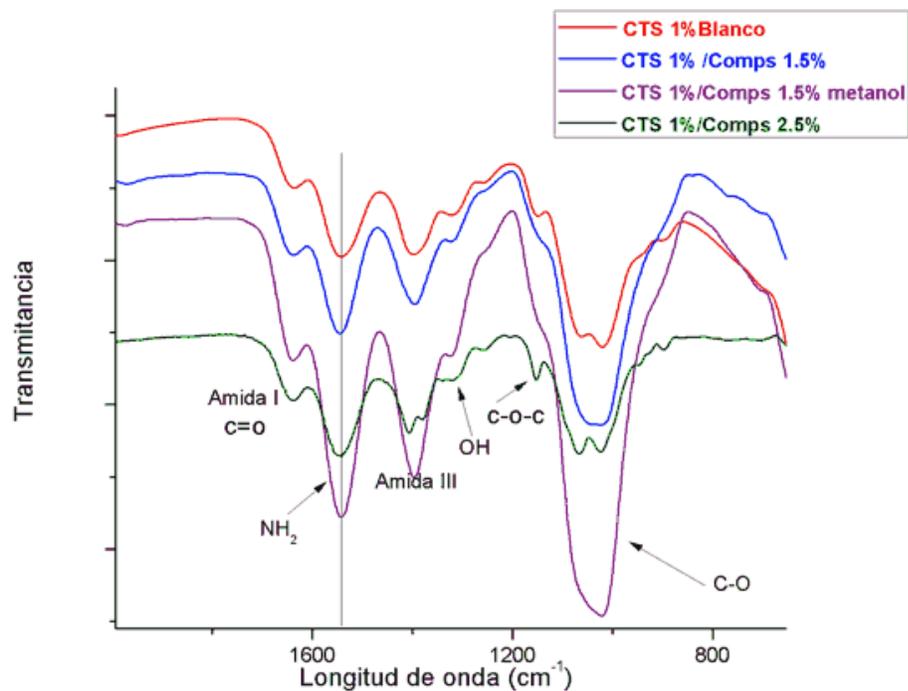


Figura 23. Espectros de IR obtenidos en la región de 1600 cm⁻¹ a 800 cm⁻¹ para: a) CTS 1% blanco b) CTS 1%/comps 1.5% en polvo c) CTS 1%/comps 1.5% en metanol. b) CTS 1%/comps 2.5% en polvo.

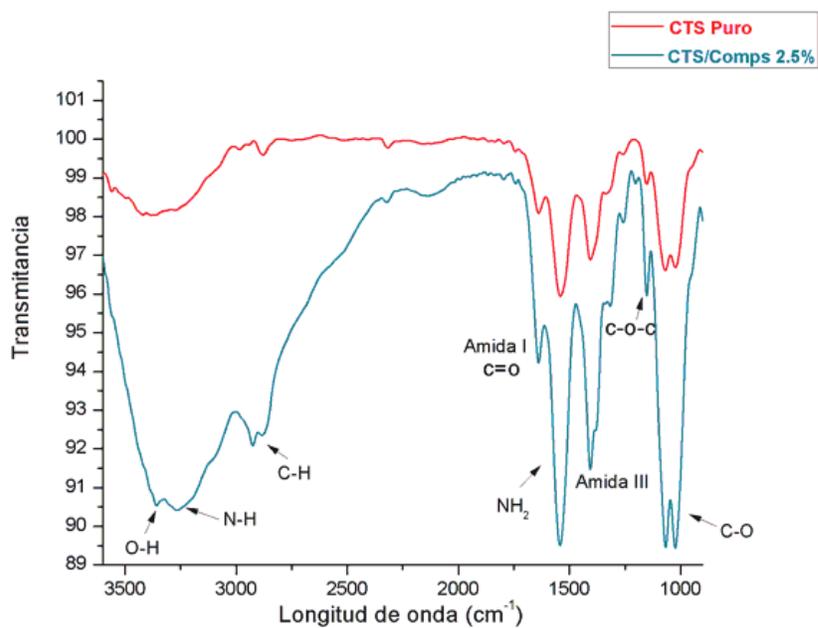


Figura 24. Espectros de IR obtenidos para: a) CTS 2% blanco b) CTS 2%/2.5% de PQ12 en polvo.

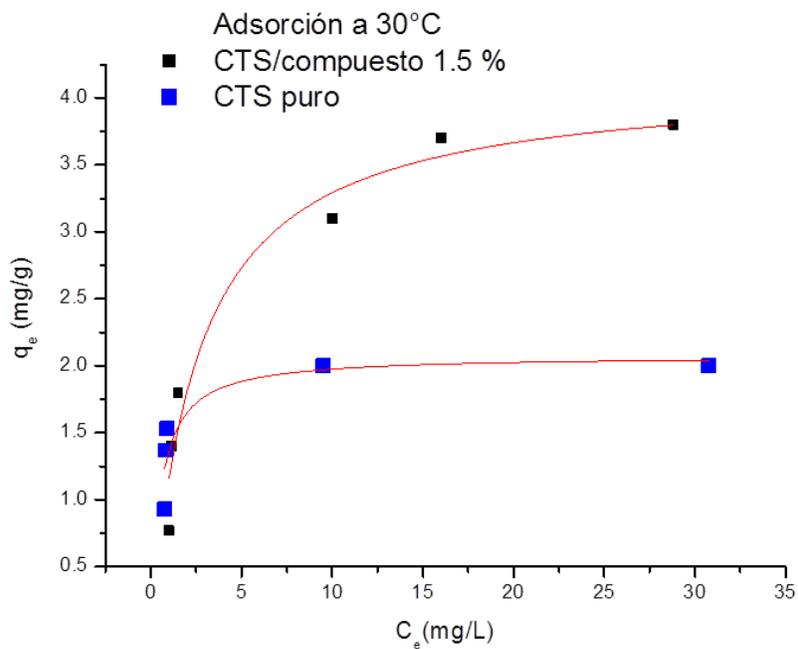


Figura 25. Isoterma de adsorción de flúor por películas de CT/1.5% PQ12 a 30°C.

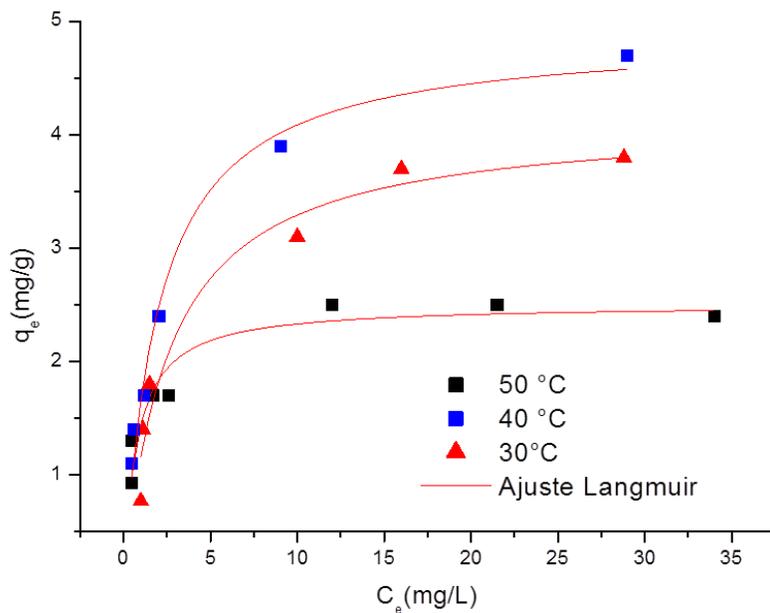


Figura 27. Isoterma de adsorción de flúor por películas de CT/1.5% compuesto 12 a 30°C, 40°C y 50°C.