

## EL SERS COMO SENSOR DE pH EN ENTORNOS NANOMÉTRICOS.

L. Furini<sup>a</sup>, C. Constantino<sup>a</sup>, S. Sanchez-Cortes<sup>b</sup>, J.C. Otero<sup>c</sup>, I. López-Tocón<sup>c</sup>.

<sup>a</sup>FCT, Universidad Estadual Paulista, Presidente Prudente, SP, Brazil.

<sup>b</sup>Instituto de Estructura de la Materia, CSIC, Serrano 121, E-28006-Madrid.

<sup>c</sup>Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga, Campus de Excelencia Internacional. Andalucía Tech, E-29071-Málaga.

tocon@uma.es

La Espectroscopia SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy)<sup>1</sup> se caracteriza por la enorme intensificación de la señal Raman de una molécula cuando se encuentra en las proximidades de una superficie metálica rugosa a escala nanométrica. Se trata, por tanto, de una técnica de alta sensibilidad que permite el registro de muestras a muy baja concentración y además, de alta selectividad, ya que únicamente aquellas moléculas que presenten un centro capaz de interactuar con el metal, como un par de electrones libres o un grupo funcional con carga negativa, son las que producen intenso efecto SERS. Actualmente, es una técnica que cada vez se utiliza más como herramienta analítica para la detección e identificación molecular a nivel de trazas, del orden de ppb, o incluso de moléculas individuales, y con aplicación en diferentes áreas de interés como son el medio ambiente, la medicina o la bioquímica, para el control de contaminantes ambientales<sup>2</sup>, glucosa en sangre<sup>3</sup> o secuenciación de péptidos<sup>4</sup>, respectivamente.

Sin embargo, una de las aplicaciones más novedosas del SERS es como medidor óptico de pH a escala nanométrica.<sup>5</sup> Esto es posible en aquellas moléculas que presentan, además de un centro de interacción con el metal, un grupo funcional que se vea afectado por el pH del medio y que no interviene en el proceso de adsorción superficial como es el caso de la molécula de carbendazim. Carbendazim (MBC) es un derivado del bencimidazol donde el hidrógeno imidazólico es sustituido por un grupo carbamato, el cual presenta un enlace NH sensible al pH del medio, mientras que la interacción con la superficie metálica se produce, principalmente, a través del nitrógeno aromático del anillo imidazólico.

Experimentalmente se han registrado los espectros SERS de MBC en coloide de plata en un rango de pH entre 2-12. Las nanopartículas de plata se han obtenido a partir de una disolución de AgNO<sub>3</sub> utilizando el hidrocloreuro de hidroxilamina como agente reductor.<sup>2</sup> Con objeto de conocer la asignación vibracional de las bandas del espectro, se han calculado las frecuencias vibracionales de cada una de las especies iónicas y de la forma neutra de MBC tanto aisladas como unidas a un átomo de plata mediante metodologías DFT. De esta forma, las dos bandas registradas en la región de 1200 cm<sup>-1</sup>, 1230 y 1270 cm<sup>-1</sup>, cuyas intensidades son sensibles al pH del medio, se han asignado a la deformación en el plano del enlace NH amídico e imidazólico, respectivamente. La relación de intensidad entre estas dos bandas frente al pH da como resultado una dependencia lineal. Por tanto, podría utilizarse este dispositivo como un nanosensor óptico capaz de medir el pH local de forma continua en un rango de 6-14, en aquellos ambientes donde es difícil medir el pH de forma convencional como son en células animales o vegetales y en tejidos dañados como control de lesiones tumorales.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Moskovits, M. *Rev. Mod. Phys.* **1985**, *57*, 783.

<sup>2</sup> López-Tocón, I.; Otero, J.C.; Arenas, J.F.; Garcia-Ramos, J.V.; Sanchez-Cortes, S. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 2518.

<sup>3</sup> Kong, K.V.; Ho, C.J.H.; Gong, T.X.; Olivo, M. *Biosensor & Bioelectronics* **2014**, *56*, 186.

<sup>4</sup> Garrell, R.L. *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 401.

<sup>5</sup> Bishnoi, S.; Rozell, C.; Levin, C.; Hallas, N. *NanoLett.* **2006**, *6*, 1687.

<sup>6</sup> Vaupel, P.; Kallinowski, F.; Okunieff, P. *Cancer Res.* **1989**, *49*, 6449.