

## Resumen

La presente tesis doctoral titulada “*New approaches for the development of chromo-fluorogenic sensors for chemical species of biological, industrial and environmental interest*” está centrada en el desarrollo de nuevos sensores químicos cromo-fluorogénicos basados en los principios básicos de la química supramolecular; particularmente en el reconocimiento molecular y el auto-ensamblaje.

La primera etapa de este estudio consistió en una amplia y minuciosa exploración bibliográfica que dio lugar a la publicación de un artículo de revisión sobre sensores químicos cromogénicos y fluorogénicos para la detección de aniones que fueron publicados durante los años 2010 y 2011 (Santos-Figueroa, L. E., et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3489-3613). Esta revisión bibliográfica, si bien no ha sido incluida explícitamente en esta tesis doctoral debido a su larga extensión, constituye sin lugar a duda, parte del sustento teórico del trabajo experimental que está expuesto en ella, por lo que es citado continuamente como referencia bibliográfica.

El trabajo de tesis doctoral está estructurado en cuatro capítulos. El primero de ellos constituye una introducción general que resume los fundamentos teóricos de la química supramolecular en que se basan los estudios prácticos realizados. Los siguientes tres capítulos condensan los principales resultados de la etapa experimental de esta tesis. El orden en que son presentados sigue un esquema lógico que favorece su mejor comprensión en conjunto y no una distribución temporal del momento en que fueron realizados.

El capítulo dos está dedicado a la síntesis, caracterización y estudios de coordinación con cationes metálicos de un receptor cromo-fluorogénico construido mediante la aproximación unidad coordinante-unidad indicadora. El receptor sintetizado emplea una chalcona como unidad indicadora que esta funcionalizada con dos grupos que conforman un sistema electrón dador-electrón aceptor, formando una molécula que presenta una banda de transferencia de carga en la zona visible del espectro. De todos los cationes y aniones ensayados, solo los trivalentes ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$ ) son capaces de inducir cambios significativos en las bandas de absorción de la zona visible y en las de emisión. El receptor preparado permite la detección selectiva de los cationes trivalentes con notables límites de detección que se encuentran en el rango de concentraciones 2-4 nM y con cambios ópticos apreciables a simple vista (*Chem. Eur. J.*, **2014**, submitted).

Por otra parte, el capítulo tres está dedicado a la síntesis, caracterización y estudios de coordinación con aniones de sensores químicos cromo-fluorogénicos construidos mediante las aproximaciones de unidad coordinante-unidad indicadora, ensayos de desplazamiento y dosímetro químico. Mediante la aproximación de unidad coordinante-unidad indicadora se han preparado 7

receptores basados en tiosemicarbazonas funcionalizadas con anillos de furano y diferentes grupos dadores y aceptores de electrones con el fin de modular la selectividad hacia la coordinación con aniones. En presencia de aniones básicos (fluoruro, cianuro, acetato y dihidrógeno fosfato) se observan cambios de color y fluorescencia significativos asociados a procesos de coordinación y desprotonación de los receptores (*Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 7418–7428). Empleando también tiosemicarbazonas pero con anillos de tiofeno se sintetizaron 4 nuevas sondas que también presentaron cambios de color y de fluorescencia significativos con los mismos aniones básicos (*Tetrahedron*, **2012**, 68, 7179-7186). La aproximación de ensayos de desplazamiento ha sido empleada para el desarrollo de un sensor fluorimétrico selectivo para el anión hidrógeno sulfuro en ambientes acuosos y medios celulares. Para ello se ha preparado un complejo no fluorescente de ciclam-Cu(II) con antraceno. En este caso, el anión hidrógeno sulfuro es capaz de desplazar al Cu(II) del anillo de ciclam obteniéndose un encendido de la fluorescencia del sistema con un paulatino aumento de intensidad de emisión en función de la cantidad de analito detectada (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 41–45). Posteriormente, la aproximación del dosímetro químico fue empleada para la preparación de un sensor cromo-fluorogénico para la detección del anión hidrógeno sulfuro en soluciones acuosas. En este caso, se sintetizó un colorante azoico funcionalizado con un grupo sulfonilazida. En presencia de hidrógeno sulfuro se produce la reducción del grupo sulfonilazida a sulfonilamida que conlleva asociado un cambio de color apreciable a simple vista y un aumento de la intensidad de fluorescencia (*Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 1848–1854).

Finalmente, el capítulo 4 de esta tesis doctoral presenta el desarrollo de un material híbrido sensor para la detección del anión sulfito en medios acuosos. Para ello se ha encapsulado un dosímetro químico, basado en un esqueleto estilbénico, dentro de las cavidades hidrófobas de nanopartículas mesoporosas de sílice. Al añadir el anión sulfito a suspensiones acuosas de las nanopartículas sensoras se observa un aumento significativo de la fluorescencia debido a la reacción entre el anión y el dosímetro dentro de las cavidades del soporte. De forma adicional, un sistema funcional con el uso del material híbrido preparado y un soporte polimérico tipo monolito fueron empleados para realizar ensayos de detección de sulfitos en vinos comerciales (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 13712–13716).

Por todo lo anterior es posible decir que la presente tesis doctoral constituye un aporte científico original al desarrollo de la química molecular y supramolecular. Su contenido, así como las publicaciones que derivan de los estudios presentados en la tesis, deja abiertas rutas para continuar con el estudio y la preparación de nuevos y más eficientes sensores químicos y sistemas híbridos de detección con aplicaciones biológicas, industriales y ambientales.