

RESUMEN

El trabajo realizado durante esta Tesis Doctoral se puede dividir en tres bloques que se corresponden con la síntesis y estudio de distintas familias de sensores para la detección de cationes y aniones:

En primer lugar, se ha llevado a cabo la síntesis de una nueva familia de receptores cromogénicos L^1-L^6 basados en el 2,4,6-trifeniltiopirilio como unidad indicadora y macrociclos de distintos tamaños, conteniendo distintos heteroátomos, como unidades coordinantes. Las disoluciones en acetonitrilo de L^1-L^6 muestran una coloración azul intensa, debido a una banda de transferencia de carga en la región de 575-585 nm. Se estudió la variación del color de los receptores L^1-L^6 en acetonitrilo en la presencia de los cationes metálicos de Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} . Se observó un desplazamiento hipsocrómico de la banda de transferencia de carga selectivo para los sistemas L^4-Pb^{2+} y L^5-Hg^{2+} . Todos los complejos formados han sido caracterizados mediante el cálculo de sus constantes de estabilidad utilizando el programa HYPERQUAD. Por otra parte, los receptores L^1-L^6 son poco fluorescentes pero la coordinación con ciertos cationes metálicos induce la aparición de una banda de emisión intensa centrada a 500 nm. Se obtuvieron resultados similares al adicionar protones, aparición de una banda de emisión intensa centrada a 500 nm ($\lambda_{ex} = 410$ nm), que se puede asignar a la protonación del átomo de nitrógeno de la anilina presente en esta familia de receptores. La adición de Cu^{2+} (aumento de 40 veces respecto a la emisión inicial) y Fe^{3+} (aumento de 44 veces respecto a la emisión inicial) también induce la aparición de la banda de emisión centrada a 500 nm. También L^4 y L^5 generaron una respuesta selectiva, con un aumento de 16 veces de la intensidad de emisión inicial, en presencia de Fe^{3+} y Cu^{2+} , respectivamente. Se estudió el comportamiento electroquímico de los receptores L^1-L^6 en acetonitrilo usando platino como electrodo de trabajo y $[Bu_4N][BF_4]$ como electrolito. Esta familia de receptores muestra un proceso redox reversible en a -0,46 V vs SCE atribuido a la reducción del heterociclo tiopirilio. Se observó que el pico anódico sufre un desplazamiento en presencia de ciertos cationes metálicos. Por último se estudió el efecto en el espectro UV-visible de disoluciones en acetonitrilo de los receptores L^1-L^6 en presencia de aniones observándose una notable decoloración en presencia de cianuro. Esta decoloración es debida al ataque nucleofílico del anión cianuro sobre ciertos átomos de carbono del heterociclo tiopirílico. Este ataque rompe la conjugación del sistema produciéndose una pérdida de color.

En la misma línea de actuación, se ha sintetizado un nuevo sensor (L^7) para la detección colorimétrica de cianuro mediante sustitución electrofílica aromática entre la N,N-dioctilanilina con perclorato de 2,6-difenilpirilio en DMF anhidro, seguido de la sustitución del átomo de oxígeno en el anillo de pirilio por un átomo de azufre con Na_2S . La base de la detección radica en la adición nucleofílica del anión cianuro al anillo aromático central del tiopirilio deficiente de electrones. Los resultados obtenidos en disolución orgánica, mostraron una respuesta selectiva al cianuro respecto a los aniones F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , NO_3^- , NCS^- , $H_2PO_4^-$ y HSO_4^- . Para su empleo en medios acuosos se pensó en su encapsulación en micelas

mediante el uso de un surfactante. Con el fin de superar la competencia del anión OH^- en el mecanismo de ataque, y al mismo tiempo encontrarnos en un pH en el que la especie nucleófila CN^- exista, se seleccionó un pH de 9.5 (a un pH menor se produce la protonación del cianuro dando HCN). Los estudios espectroscópicos del sistema sensor/surfactante en agua muestran una detección sensible y selectiva de cianuro frente a otros aniones. Al adicionar cianuro a las disoluciones sensor/surfactante se produce una pérdida de intensidad de la banda del visible centrada a 575 nm. Esta pérdida progresiva de color se asigna a un ataque nucleofílico del anión cianuro sobre ciertos átomos de carbono del heterociclo tiopirilio. Este ataque rompe la conjugación del sistema produciéndose una pérdida de color. Por otro lado, se han realizado estudios de RMN- ^1H con el fin de comprobar sobre que carbonos del anillo de tiopirilio se produce el ataque. Se observa que el anión cianuro se adiciona a los carbonos C2 en un 75% y C4 en un 25%.

En segundo lugar, se ha estudiado el comportamiento UV-visible de una nueva familia de tiosemicarbazonas (L8-L16) conteniendo diferentes grupos π conjugados como furano, tiazol, bitiofeno, y ariltiofeno, en presencia de diferentes aniones. Las disoluciones de $\text{L}^8\text{-L}^{16}$ en acetonitrilo muestran bandas en la región de 326-407 nm que varían dependiendo de la fuerza electrón-dadora o electrón-aceptora de los sistemas heterocíclicos unidos a la tiosemicarbazona. Se estudiaron los comportamientos de estos receptores con los aniones F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , NO_3^- , NCS^- , H_2PO_4^- , HSO_4^- y CN^- mediante espectroscopia UV-visible. Se obtuvieron respuestas selectivas en presencia de los aniones F^- , AcO^- , H_2PO_4^- y CN^- . Se han observado dos efectos diferentes, (i) un pequeño cambio batocrómico de la banda de absorción debido a la coordinación de los aniones con los protones de la tiourea y (ii) el crecimiento de una nueva banda desplazada hacia el rojo acompañado de un cambio en el color de la disolución, de color amarillo o amarillo pálido a rojo anaranjado, debido a la desprotonación de la tiourea. Este proceso de desprotonación depende de la acidez de los NH de la tiourea que está regulada por los grupos dadores o aceptores existentes en la estructura de cada receptor y en la basicidad de cada anión. Los estudios de fluorescencia realizados también estuvieron de acuerdo con los diferentes efectos observados en los estudios UV-visible. Se calcularon las constantes de estabilidad espectrofotométricamente utilizando el programa HYPERQUAD para los dos procesos (formación de complejos y desprotonación) en presencia de los aniones fluoruro y acetato. Por último se realizaron estudios de RMN- ^1H para comprobar el proceso coordinación-desprotonación y la caracterización electroquímica del compuesto L^{10} en presencia de aniones.

Por último, se ha procedido a la síntesis, caracterización y al estudio de la respuesta frente a cationes metálicos (Ag^+ , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+}) de una familia de receptores cromogénicos funcionalizados con éteres corona y colorantes azoicos derivados del tiazol ($\text{L}^{17}\text{-L}^{22}$). El espectro UV-visible de estos receptores se caracteriza por la presencia de una banda de transferencia de carga centrada a 580 nm, responsable del color azul que presentan las disoluciones de estos compuestos en acetonitrilo. La coordinación selectiva de algunos cationes metálicos con la unidad macrocíclica de los receptores produce desplazamientos importantes de la banda del visible. Las respuestas más selectivas las presentaron los receptores L^{20} y L^{21} con Pb^{2+} y Hg^{2+} , respectivamente. La presencia de estos dos cationes induce importantes desplazamientos hacia el azul de la banda de transferencia de carga. Estos desplazamientos hacia el azul son indicativos de una coordinación preferente con el macrociclo. El resultado más interesante es el obtenido con L^{21} . Así, a banda de transferencia de carga del receptor L^{21} sufre un desplazamiento de 180 nm en presencia de Hg^{2+} .