

## RESUM

El treball realitzat durant aquesta Tesi Doctoral es pot dividir en tres blocs que es corresponen amb la síntesi i estudi de diferents famílies de sensors per a la detecció de cations i anions:

En primer lloc, s'ha dut a terme la síntesi d'una nova família de receptors cromogènics  $L^1-L^6$  basats en el 2,4,6-trifeniltiopirilio com a unitat indicadora i macrocicles de diferents mides, contenint diferents heteroàtoms, com a unitats coordinants. Les dissolucions en acetonitril de  $L^1-L^6$  mostren una coloració blava intensa, a causa d'una banda de transferència de càrrega a la regió de 575-585 nm. Es va estudiar la variació del color dels receptors  $L^1-L^6$  en acetonitril en la presència dels cations metàl·lics de  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  i  $Zn^{2+}$ . Es va observar un desplaçament hipsocròmic de la banda de transferència de càrrega selectiu per als sistemes  $L^4-Pb^{2+}$  i  $L^5-Hg^{2+}$ . Tots els complexos formats han estat caracteritzats mitjançant el càlcul de les seves constants d'estabilitat utilitzant el programa HYPERQUAD. D'altra banda, els receptors  $L^1-L^6$  són poc fluorescents però la coordinació amb certs cations metàl·lics indueix l'aparició d'una banda intensa centrada a 500 nm. Es van obtenir resultats similars en afegir protons, aparició d'una banda d'emissió intensa centrada a 500 nm ( $\lambda_{ex} = 410$  nm), que es pot assignar a la protonació de l'àtom de nitrogen de l'anilina present en aquesta família de receptors. L'addició de  $Cu^{2+}$  (augment de 42 vegades respecte a l'emissió inicial) i  $Fe^{3+}$  (augment de 45 vegades respecte a l'emissió inicial) també indueix l'aparició de la banda d'emissió centrada a 500 nm. També  $L^4$  i  $L^5$  generen una resposta selectiva, augment de 18 vegades de la intensitat d'emissió inicial, en presència de  $Fe^{3+}$  i  $Cu^{2+}$ , respectivament. Es va estudiar el comportament electroquímic dels receptors  $L^1-L^6$  en acetonitril usant platí com a elèctrode de treball i  $[Bu_4N][BF_4]$  com electròlit. Aquesta família de receptors mostra un procés redox reversible en a -0,46 V vs SCE atribuït a la reducció del heterocicles tiopirilio. Es va observar que el pic anòdic pateix un desplaçament en presència de certs cations metàl·lics. Finalment es va estudiar l'efecte en l'espectre UV-visible de dissolucions en acetonitril dels receptors  $L^1-L^6$  en presència d'anions observant-se una notable decoloració en presència de cianur. Aquesta decoloració és deguda a l'atac nucleofílic de l'anió cianur sobre certs àtoms de carboni del heterocicles tiopirilio. Aquest atac trenca la conjugació del sistema produint-se una pèrdua de color.

En la mateixa línia d'actuació, s'ha sintetitzat un nou sensor ( $L^7$ ) per a la detecció colorimètrica de cianur mitjançant la substitució electrofílica aromàtica entre la N, N-dioctilanilina amb perclorat de 2,6-difenilpirilio en DMF anhidre, seguit de la substitució del àtom d'oxigen en l'anell de pirilio per un àtom de sofre amb  $Na_2S$ . La base de la detecció rau en l'addició nucleofílica l'anió cianur a l'anell aromàtic central del tiopirilio deficient d'electrons. Els resultats obtinguts en dissolució orgànica, van mostrar una resposta selectiva al cianur respecte als anions  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ACO^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NCS^-$ ,  $H_2PO_4^-$  i  $HSO_4^-$ . Per a la seva ocupació en mitjans aquosos es va pensar en la seva encapsulació en micelles mitjançant l'ús d'un surfactant. Per tal de superar la competència de l'anió  $OH^-$  en el mecanisme d'atac, i al mateix temps trobar-nos en un pH en el qual existísca l'espècie nucleòfila  $CN^-$ , es va seleccionar un pH de 9.5 (a un pH menor es produeix la protonació del cianur donant HCN). Els estudis espectroscòpics del sistema sensor / surfactant en aigua,

mostren una detecció sensible i selectiva de cianur enfront d'altres anions. En afegir cianur a les dissolucions sensor / surfactant es produeix una pèrdua d'intensitat de la banda del visible centrada a 575 nm. Aquesta pèrdua progressiva de color s'assigna a un atac nucleofílic de l'anió cianur sobre certs àtoms de carboni dels heterocicles tiopirilio. Aquest atac trenca la conjugació del sistema produint-se una pèrdua de color. D'altra banda, s'han realitzat estudis de RMN-<sup>1</sup>H per tal de comprovar sobre quins carbonis de l'anell de tiopirilio es produeix l'atac. S'observa que l'anió cianur s'addiciona als carbonis C2 en un 75% i C4 en un 25%.

En segon lloc, s'ha estudiat el comportament UV-visible d'una nova família de tiosemicarbazonas (**L<sup>8</sup>-L<sup>16</sup>**) contenint diferents grups π conjugats com furà, tiazol, bitiofeno, i ariltiofeno, en presència de diferents anions. Les dissolucions de **L<sup>8</sup>-L<sup>16</sup>** en acetonitril mostren bandes a la regió de 326-407 nm que varien depenent de la força electró-dadora o electró-acceptora dels sistemes heterocíclics units a la tiosemicarbazona. Es van estudiar els comportaments d'aquests receptors amb els anions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ACO<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> i HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> mitjançant espectroscòpia UV-visible. Es van obtenir respostes selectives en presència dels anions F<sup>-</sup>, ACO<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> i HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. S'han observat dos efectes diferents, (i) un petit canvi batocròmic de la banda d'absorció a causa de la coordinació dels anions amb els protons de la tiourea i (ii) el creixement d'una nova banda desplaçada cap al vermell acompanyat d'un canvi en el color de la dissolució, de color groc o groc pàl·lid a vermell ataronjat, a causa de la desprotonació de la tiourea. Aquest procés de desprotonació depèn de l'acidesa dels NH de la tiourea que està regulada pels grups donadors o acceptors existents en l'estructura de cada receptor i en la basicitat de cada anió. Els estudis de fluorescència realitzats també van estar d'acord amb els diferents efectes observats en els estudis UV-visible. Es van calcular les constants d'estabilitat espectrofotomètricament utilitzant el programa HYPERQUAD per als dos processos (formació de complexos i desprotonació) en presència dels anions fluorur i acetat. Finalment es van realitzar estudis de RMN-<sup>1</sup>H per comprovar el procés coordinació-desprotonació i la caracterització electroquímica del compost **L<sup>10</sup>** en presència d'anions.

Finalment, s'ha procedit a la síntesi, caracterització i l'estudi de la resposta enfront de cations metàl·lics (Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> i Zn<sup>2+</sup>) d'una família de receptors cromogènics funcionalitzats amb èters corona i colorants azoics derivats del tiazol (**L<sup>17</sup>-L<sup>22</sup>**). L'espectre UV-visible d'aquests receptors es caracteritza per la presència d'una banda de transferència de càrrega centrada a 580 nm, responsable del color blau que presenten les dissolucions d'aquests compostos en acetonitril. La coordinació selectiva d'alguns cations metàl·lics amb la unitat macrocíclic dels receptors produeix desplaçaments importants de la banda del visible. Les respostes més selectives les van presentar els receptors **L<sup>20</sup>** i **L<sup>21</sup>** amb Pb<sup>2+</sup> i Hg<sup>2+</sup>, respectivament. La presència d'aquests dos cations indueix importants desplaçaments cap al blau de la banda de transferència de càrrega. Aquests desplaçaments cap al blau són indicatius d'una coordinació preferent amb el macrocicle. El resultat més interessant és l'obtingut amb **L<sup>21</sup>**. Així, la banda de transferència de càrrega del receptor **L<sup>21</sup>** pateix un desplaçament de 180 nm en presència de Hg<sup>2+</sup>.