

Resum

La present tesi doctoral titulada "*New approaches for the development of chromo-fluorogenic sensors for chemical species of biological, industrial and environmental interest*" està centrada en el desenvolupament de nous sensors químics cromo-fluorogènics basats en els principis bàsics de la química supramolecular; particularment en el reconeixement molecular i l'autoacoplament.

La primera etapa d'este estudi va consistir en una àmplia i minuciosa exploració bibliogràfica que va donar lloc a la publicació d'un article de revisió sobre sensors químics cromogènics i fluorogènics per a la detecció d'anions que van ser publicats durant els anys 2010 i 2011 (Santos-Figueroa, L. E., et al. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42, 3489-3613). Esta revisió bibliogràfica, si bé no ha sigut inclosa explícitament en esta tesi doctoral a causa de la seua llarga extensió, constituïx sense dubte, part del suport teòric del treball experimental que està exposat en ella, per la qual cosa és citat contínuament com a referència bibliogràfica.

El treball de tesi doctoral està estructurat en quatre capítols. El primer d'ells constituïx una introducció general que resumix els fonaments teòrics de la química supramolecular en que es basen els estudis pràctics realitzats. Els següents tres capítols condensen els principals resultats de l'etapa experimental d'esta tesi. L'orde en què són presentats segueix un esquema lògic que afavorix la seua millor comprensió en conjunt i no una distribució temporal del moment en què van ser realitzats.

El capítol dos està dedicat a la síntesi, caracterització i estudis de coordinació amb cations metàl·lics d'un receptor cromo-fluorogènic construït a través de l'aproximació unitat coordinant- unitat indicadora. El receptor sintetitzat empra una chalcona com a unitat indicadora que esta funcionalitzada amb dos grups que conformen un sistema electró dador-electró acceptor, formant una molècula que presenta una banda de transferència de càrrega en la zona visible de l'espectre. De tots els cations i anions assajats, només els trivalents (Fe^{3+} , Al^{3+} i Cr^{3+}) són capaços d'induir canvis significatius en les bandes d'absorció de la zona visible i en les d'emissió. El receptor preparat permet la detecció selectiva dels cations trivalents amb notables límits de detecció que es troben en el rang de concentracions 2-4 nM i amb canvis òptics apreciables a simple vista (*Chem. Eur. J.*, 2014, submitted).

D'altra banda, el capítol tres està dedicat a la síntesi, caracterització i estudis de coordinació amb anions de sensors químics cromo-fluorogènics construïts mitjançant les aproximacions d'unitat coordinant-unitat indicadora, assajos de desplaçament i dosímetre químic. A través de l'aproximació d'unitat coordinant- unitat indicadora s'han preparat 7 receptors basats en tiosemicarbazones funcionalitzades amb anells de furà i diferents grups dadors i acceptors d'electrons a fi de modular la selectivitat cap a la coordinació amb anions.

En presència d'anions bàsics (fluorur, cianur, acetat i dihidrogen fosfat) s'observen canvis de color i fluorescència significatius associats a processos de coordinació i desprotonació dels receptors (*Org. Biomol. Chem.*, **2012**, 10, 7418–7428). Emprant també tiosemicarbazonas però amb anells de tiofè es van sintetitzar 4 noves sondes que també van presentar canvis de color i de fluorescència significatius amb els mateixos anions bàsics (*Tetrahedron*, **2012**, 68, 7179–7186). L'aproximació d'assajos de desplaçament ha sigut empleada per al desenvolupament d'un sensor fluorimètric selectiu per a l'anió hidrogen sulfur en ambients aquosos i mitjans cellulars. Per a això s'ha preparat un complex no fluorescent de ciclám-Cu (II) amb antracé. En este cas, l'anió hidrogen sulfur és capaç de desplaçar al Cu (II) de l'anell de ciclám obtenint-se una encesa de la fluorescència del sistema amb un gradual augment d'intensitat d'emissió en funció de la quantitat d'anàlit detectada (*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 41–45). Posteriorment, l'aproximació del dosímetre químic va ser empleada per a la preparació d'un sensor cromofluorogènic per a la detecció de l'anió hidrogen sulfur en solucions aquoses. En este cas, es va sintetitzar un colorant azoic funcionalitzat amb un grup sulfonilazida. En presència d'hidrogen sulfur es produïx la reducció del grup sulfonilazida a sulfonilamida que comporta associat un canvi de color apreciable a simple vista i un augment de la intensitat de fluorescència (*Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 1848–1854).

Finalment, el capítol 4 d'esta tesi doctoral presenta el desenvolupament d'un material híbrid sensor per a la detecció de l'anió sulfit en mitjans aquosos. Per a això s'ha encapsulat un dosímetre químic, basat en un esquelet estilbènic, dins de les cavitats hidròfobes de nanopartícules mesoporoses de sílice. A l'afegir l'anió sulfit a suspensions aquoses de les nanopartícules sensores s'observa un augment significatiu de la fluorescència degut a la reacció entre l'anió i el dosímetre dins de les cavitats del suport. De forma adicional, un sistema funcional amb l'ús del material híbrid preparat i un suport polimèric tipus monòlit van ser empleats per a realitzar assajos de detecció de sulfits en vins comercials (*Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 13712–13716).

Per tot l'anterior és possible dir que la present tesi doctoral constituïx una aportació científica original al desenvolupament de la química molecular i supramolecular. El seu contingut, així com les publicacions que deriven dels estudis presentats en la tesi, deixa obertes rutes per a continuar amb l'estudi i la preparació de nous i més eficients sensors químics i sistemes híbrids de detecció amb aplicacions biològiques, industrials i ambientals.