

Resumen

La presente tesis doctoral titulada *“Química supramolecular: Nuevos dosímetros químicos y materiales híbridos para la detección cromo-fluorogénica de aniones y moléculas neutras.”* está basada en la aplicación de principios básicos de la química supramolecular y de la ciencia de materiales en el desarrollo de sensores ópticos para aniones y moléculas neutras.

El segundo capítulo de esta tesis doctoral está dedicado a la preparación de dosímetros químicos para la detección cromo-fluorogénica de fluoruro, diisopropil fluorofosfato (DFP) y sulfuro de hidrógeno. Para la detección óptica del anión fluoruro se sintetizó un derivado de piridina funcionalizado con un *t*-butildimetilsilil éter. Las disoluciones acuosas de este sensor son incoloras volviéndose amarillas en cuanto se adiciona el anión fluoruro. Además, la presencia de este anión induce un aumento de fluorescencia significativo. Los cambios de color y de fluorescencia observados son debidos a la hidrólisis de la agrupación silil éter inducida por el anión fluoruro.

En este capítulo también se describe la preparación de un dosímetro químico para la detección de DFP, que es un simulante de agentes nerviosos. Este dosímetro está basado en un estilbena funcionalizado con una sal de piridinio que contiene grupos hidroxilo y silil éter en su estructura. De nuevo, las disoluciones acuosas de este sensor son incoloras pero se vuelven amarillas en presencia del DFP. Estos cambios de color son debidos a una reacción de fosforilación del grupo hidroxilo con el DFP seguida de una hidrólisis del silil éter inducida por el fluoruro que se libera en el primer paso. La detección de DFP también se produce en fase gas empleando tiras reactivas conteniendo al sensor.

Finalmente se prepararon dos familias de sensores para la detección óptica de hidrógeno sulfuro. La primera familia de sensores consiste en fluoróforos comunes funcionalizados con 2,4-dinitrofenil éteres. Los sensores preparados no presentaron una emisión de fluorescencia importante mientras que, en presencia del anión hidrógeno sulfuro, se observó un aumento significativo. Estos aumentos en la intensidad de emisión fueron adscritos a la hidrólisis de los grupos 2,4-dinitrofenil éter inducida por el hidrógeno sulfuro. La segunda familia de dosímetros también estaba compuesta por ciertos fluorofóros pero, en este caso, funcionalizados con grupos azida y sulfonilazida. Los dosímetros preparados, siguiendo esta segunda aproximación, tampoco dieron una fluorescencia significativa observándose un aumento de la misma al añadir el anión hidrógeno sulfuro. La respuesta observada fue asignada a reacciones de reducción, de los grupos azida y sulfonilazida, inducidas por el hidrógeno sulfuro. Además, ensayos de viabilidad celular

demonstraron que las dos familias de dosímetros preparadas no son tóxicas y que se pueden emplear para detectar hidrógeno sulfuro en células en concentraciones micromolar.

El tercer capítulo de esta tesis doctoral está dedicado a la preparación de materiales híbridos nanoscópicos funcionalizados con puertas moleculares y su aplicación en protocolos de reconocimiento. En primer lugar se preparó un material para la detección óptica de glutatión (GSH). Para ello se emplearon nanopartículas de MCM-41 mesoporosas como soporte inorgánico. Los poros del soporte fueron cargados con el colorante safranina O y la superficie externa funcionalizada con oligo(etilenglicol) conteniendo enlaces disulfuro. Al adicionar GSH sobre suspensiones acuosas de dicho material se observó la liberación de la safranina O debido a la hidrólisis del enlace disulfuro de las cadenas de oligo(etilenglicol).

También se prepararon y caracterizaron varios materiales híbridos para la detección selectiva del anión hidrógeno sulfuro. En este caso también se empleó, como soporte inorgánico, sílice mesoporosa MCM-41. Los poros del soporte inorgánico fueron cargados con $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ y la superficie externa funcionalizada con varios complejos macrocíclicos de Cu(II). El material sensor final fue obtenido al añadir el anion hexametafosfato, que compleja con los complejos de Cu(II), produciendo un bloqueo de los poros. Al suspender los materiales sensores en agua no se observó liberación de colorante mientras que al añadir hidrógeno sulfuro se observaron cambios de color significativos. Esta respuesta óptica ha sido adscrita a un proceso de demetalación de los complejos de Cu(II) inducida por el anión hidrógeno sulfuro.