

Resum

La present tesi doctoral titulada “Materials funcionals híbrids per al reconeixement òptic de explosius nitroaromàtics mitjançant interaccions supramoleculares” es basa en la combinació dels principis de la Química Supramolecular y de la Ciència del Materials per al disseny y desenvolupament de nous materials híbrids orgànic-inorgànics funcionals capaços de detectar explosius nitroaromàtics en dissolució.

En primer lloc es va realitzar una cerca bibliogràfica exhaustiva de tots els sensors òptics (cromogènics i fluorogènics) descrits en la bibliografia i que abasta el període des de 1947 fins a 2011. Els resultats de la cerca estan reflectits en el capítol 2 d'aquesta tesi.

El primer material híbrid preparat està basat en l'aplicació de l'aproximació dels canals iònics i, per açò, empra nanopartícules de sílice funcionalitzades amb unitats reactives i unitats coordinants (veure capítol 3). Aquest suport inorgànic es funcionalitza amb tiols (unitat reactiva) i una poliamina lineal (unitat coordinant) i s'estudia el transport d'una escuaridina (colorant) a la superfície de la nanopartícula en presència de diferents explosius. En absència d'explosius, la escuaridina (color blau i fluorescència intensa) és capaç de reaccionar amb els tiols ancorats en la superfície descolorint la dissolució. En presència d'explosius nitroaromàtics es produeix una inhibició de la reacció escuaridina-tiol i la suspensió roman blava. Aquesta inhibició és deguda a la formació de complexos de transferència de càrrega entre les poliamines i els explosius nitroaromàtics.

En la segona part d'aquesta tesi doctoral s'han preparat materials híbrids amb cavitats biomimètiques basats en l'ocupació de MCM-41 com a suport inorgànic mesoporós (veure capítol 4). Per a açò s'ha procedit a l'ancoratge de tres fluoròfors (piren, dansil i fluoresceïna) a l'interior dels porus del suport inorgànic i, posteriorment, s'hi hidròfoba l'interior de material mitjançant la reacció dels silanols superficials amb 1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano. Mitjançant aquest procediment s'aconsegueixen cavitats hidròfobes que tenen en el seu interior els fluoròfors. Aquests materials són fluorescents quan se suspenen en acetonitril

mentre que quan s'afegeixen explosius nitroaromàtics a aquestes suspensions s'observa una desactivació de l'emissió molt marcada. Aquesta desactivació de l'emissió és deguda a la inclusió dels explosius nitroaromàtics en la cavitat biomimètica i a la interacció d'aquestes molècules (mitjançant interaccions de π -stacking) amb el fluoròfor. Una característica important d'aquests materials híbrids sensors és que poden ser reutilitzats després de l'extracció de l'explosiu de les cavitats hidrofòbiques.

En l'última part d'aquesta tesi doctoral s'han desenvolupat materials híbrids orgànic-inorgànics funcionalitzats amb "portes moleculars" que han sigut emprats també per a detectar explosius nitroaromàtics (veure capítol 5). Per a la preparació d'aquests materials també s'ha utilitzat MCM-41 com a suport inorgànic. En primer lloc, els porus del suport inorgànic es carreguen amb un colorant/fluoròfor seleccionat. En una segona etapa, la superfície externa del material carregat s'ha funcionalitzat amb certes molècules amb caràcter electròdador (piren i certs derivats del tetratriafulvalen). Aquestes molècules riques en electrons formen una monocapa molt densa (deguda a les interaccions dipol-dipol entre aquestes espècies) al voltant dels porus que inhibeix l'alliberament del colorant. En presència d'explosius nitroaromàtics es produeix la ruptura de la monocapa, a causa d'interaccions de π -stacking amb les molècules riques en electrons, amb el consegüent alliberament del colorant atrapat a l'interior dels porus observant-se una resposta cromo-fluorogènica.