



V Congreso Nacional de **i+d** en
Defensa y Seguridad

Actas

Toledo, 22, 23 y 24 de noviembre de 2017



MINISTERIO DE DEFENSA



V Congreso Nacional de **i+d** en Defensa y Seguridad

Actas

Celebrado en la Academia de Infantería de Toledo

Organiza



Isdefe

Patrocina



Isdefe

CATÁLOGO GENERAL DE PUBLICACIONES OFICIALES
<http://publicacionesoficiales.boe.es/>

Edita:



<https://publicaciones.defensa.gob.es/>

© Autores y editor, 2018

NIPO: 083-18-094-7 (edición en línea)

ISBN: 978-84-9091-357-4 (edición en línea)

Fecha de edición: octubre 2018

Maquetación: Ministerio de Defensa

Las opiniones emitidas en esta publicación son exclusiva responsabilidad del autor de la misma.

Los derechos de explotación de esta obra están amparados por la Ley de Propiedad Intelectual. Ninguna de las partes de la misma puede ser reproducida, almacenada ni transmitida en ninguna forma ni por medio alguno, electrónico, mecánico o de grabación, incluido fotocopias, o por cualquier otra forma, sin permiso previo, expreso y por escrito de los titulares del © Copyright.



Sensores de explosivos mediante polímeros heterometálicos fluorescentes en una red Nanovoid

Antonio Romerosa Nievas^{1,*}, Franco Scalambra¹, Benjamín Sierra Martín², Antonio Fernández Barbero², Pablo Antonio Lorenzo Luis³, Isaac de los Rios Hierro⁴, Sonia Mañas Carpio¹, M. Dolores Ureña Amate¹, Vicente Jara Pérez⁵

¹ Área de Química Inorgánica, Departamento de Química y Física, Universidad de Almería. romerosa@ual.es (ARN), fs649@inlumine.ual.es (FS), damate@ual.es (MDUA)

² Área de Física Aplicada, Departamento de Química y Física, Universidad de Almería. bsierra@ual.es (BSM), afernand@ual.es (AFB)

³ Área de Química Inorgánica, Departamento de Química, Universidad de La Laguna. plorenzo@ull.es (PALL)

⁴ Área de Química Inorgánica, Departamento de Química, Universidad de Cádiz. isaac.delosrios@uca.es (IdLH)

⁵ Área de Química-Física, Departamento de Química y Física, Universidad de Almería. vjara@ual.es (VJP)

* Autor principal y responsable del trabajo; romerosa@ual.es (ARN)

Resumen

El confinamiento de polímeros heterometálicos fluorescentes solubles en agua en sistemas amplificadores de campo que maximice su respuesta frente a analitos es una estrategia novedosa para el desarrollo de sensores a explosivos más sensibles, selectivos, pequeños y fiables. Los nanosensores serían de alta sensibilidad por la excitación por parte del fotón visible (varias líneas y tuneables) de los modos de resonancia de plasmón localizado en nanopartículas metálicas y superficies de nanohuecos (*nanovoids*) que actuarán como amplificador de la señal de emisión. Esta idea ha sido probada con gran éxito por nuestro grupo de trabajo en el caso del plasmón localizado de nanopartículas híbridas Au/Ag. Sobra destacar la incidencia social y económica de esta área de trabajo, con implicaciones inmediatas en seguridad tanto militar como alimentaria, recogida como prioritaria en cualquier plan estratégico de política científica y desarrollo. Mediante el desarrollo de una nueva familia de complejos poliheteroorganometálicos fluorescentes en donde se disponen átomos metálicos con entornos que les confieran fluorescencia sensible al entorno. Las superficies de nanohuecos se construirán mediante nanotecnología *low-cost* que consiste en el ensamblaje de nanopartículas del polímero fluorescente sobre superficies de oro. Mediante electrodeposición acuosa se hacen crecer los *nanovoids* alrededor de las partículas fluorescentes, que quedan confinadas en el *void*, zona de máxima amplificación de campo eléctrico. Los polímeros deben ser solubles en agua para poder implementar la tecnología de *nanovoids*. Se estima que este sistema permitiría el desarrollo de nuevos y mejores sensores de explosivos al amplificarse la respuesta diferenciada producida al interactuar el polímero con los gases desprendidos por los diferentes explosivos.

Palabras clave

Explosive sensors; nanovoids; heterometallic polymers.

I. Introducción

Una característica inherente a los metalopolímeros, compuestos químicos poliméricos constituidos por iones metálicos unidos por moléculas orgánicas, es la posibilidad de controlar sus propiedades modificando *el estado de oxidación y el índice de coordinación de los metales* que los constituyen; y por lo tanto los agentes externos que modifiquen alguno o ambos parámetros modificarían sus propiedades de forma selectiva. A partir de los primeros estudios quedó claro que estos compuestos tienen un gran potencial como candidatos para ser sensores, conmutadores, etc [2]. Por ejemplo, una aplicación conocida e importante de los metalopolímeros está ligada a la respuesta específica a estímulos externos que algunos de ellos producen. Por ejemplo, los poliferrocenil-silanos entrecruzados y disueltos en un disolvente orgánico muestran propiedades diferentes en función del estado de oxidación de los átomos de Fe que los constituyen. De esta forma se han desarrollado sistemas fotónicos cristalinos coloidales planos, llamados *Photonic Ink* [3]. Otra posible e interesante utilidad de este tipo de polímeros metálicos puede ser la liberación controlada de fármacos mediante impulsos eléctricos [4]. El ferroceno también ha sido incluido en proteínas dando lugar a organometaloproteínas que funcionan como una enzima redox, con mayor solubilidad, estabilidad y sensibilidad que la de partida lo que favorece que puedan dar lugar a reacciones biológicas nuevas y diferentes a las conocidas (por ejemplo la oxidación estequiométrica del Ferrocitocromo c). Una de las más excitantes líneas de investigación actuales en este campo es la síntesis de sistemas macromoleculares biológicos metalados [5]. La coordinación de iones metálicos a ADN altera sus propiedades electrónicas e incrementa su conductividad [6].

Solo se está empezando a intuir algunas de las posibles aplicaciones, algunas sorprendentes, de los metalopolímeros. No obstante, para que pueda suceder hay que tener un *control preciso de la síntesis, el peso molecular, así como un mayor control sobre el número de centros metálicos y bloques de polímero*, además de la *solubilidad en disolventes como el agua*. En definitiva, habría que mejorar la *reproducibilidad* y el *control estructural* de los nuevos polímeros metálicos [7]. Desde hace años el grupo responsable de esta comunicación ha desarrollado nuevos complejos poliméricos heterometálicos en los que se combinan diversos centros metálicos con propiedades definidas como magnetismo o fluorescencia, con grupos orgánicos que además de conectarlos dando lugar al sistema polimérico, modifican sus propiedades y aportan nuevas como solubilidad en agua o tensioactivas.

Los polímeros heterometálicos que se han sintetizado presentan propiedades fluorescentes y además presentan estructuras flexibles que pueden pasar de cristalina a amorfas fácilmente, lo que cambia su estructura tridimensional y por lo tanto su forma de interaccionar con el entorno. Además algunos de los polímeros presentan estructuras abiertas con micro y nano-cavidades, que puede permitir el paso reversible de moléculas «huésped» al interior de las cavidades. Estos compuestos presentan una serie de características que los hace particularmente interesantes en el campo de la adsorción frente a los materiales porosos tradicionales de naturaleza orgánica (ej.: carbón activado) o inorgánica (ej.: zeolitas) debidas al enlace de coordinación, como son entre otras: (i) Gran diversidad estructural con diferentes metales y grupos orgánicos funcionales. (ii) Posible alta área superficial con largos poros y cavidades. (iii) Gran flexibilidad y robustez, que permite un comportamiento dinámico que facilita modificaciones

estructurales (intercambio de moléculas o reacciones químicas en los poros) muchas veces sin perder la integridad estructural. Dependiendo de su interacción con moléculas externas cambiaría su capacidad adsorbente y su efecto en sus propiedades como la fluorescencia o magnetismo.

Con objeto de comprobar esta idea se sintetizaron polímeros heterometálicos con unidades metálicas que aportaban fluorescencia al sistema polimérico. Estos compuestos son sensibles al entorno y sobre todo a aquellas moléculas que pueden interaccionar mediante puentes de hidrógeno. Estas propiedades hacen de ellos posibles compuestos útiles para ser empleados como sensores. Debido a su facilidad de formar puentes de hidrógeno al disponer de grupos amino, pueden interaccionar con moléculas con grupos amino y nitro, grupos funcionales que poseen los explosivos más utilizados. La combinación de centros metálicos de diferente naturaleza en la cadena de polímero dará lugar a diversas respuestas dependiendo de las moléculas que interaccionen con ella, permitiendo la discriminación de las mismas. Dos moléculas pueden que produzcan el mismo efecto sobre un polímero con una combinación de metales dada, pero será diferente frente a otro metalopolímero con otra combinación de metales. Una combinación adecuada de metales y de metalopolímeros podría, en teoría, discriminar una molécula en presencia de otras similares.

Una vez sintetizados los heteropolímeros que den diferente respuesta según las moléculas del entorno se pretende amplificar la misma mediante la respuesta plasmónica localizada de los *nanovoids* superficiales fabricados por técnica de electrodeposición controlada sobre ensambles de partículas. La respuesta plasmónica localizada es plana en incidencia de la iluminación, lo que constituye una prueba de plasmón localizado. Los *nanovoids* (figura 1) presentan varias regiones de resonancia localizada, correspondientes a varias longitudes de onda de excitación. Una vez rellenados los huecos, y añadido un analito, la respuesta de interacción polímero-analito, se verá amplificada en los distintos modos de resonancia, incrementando así la señal de 10 a 1.000 veces. Esta es la esencia de los nanosensores que se pretenden diseñar en este proceso, intentando movernos en la región *single-detección*.

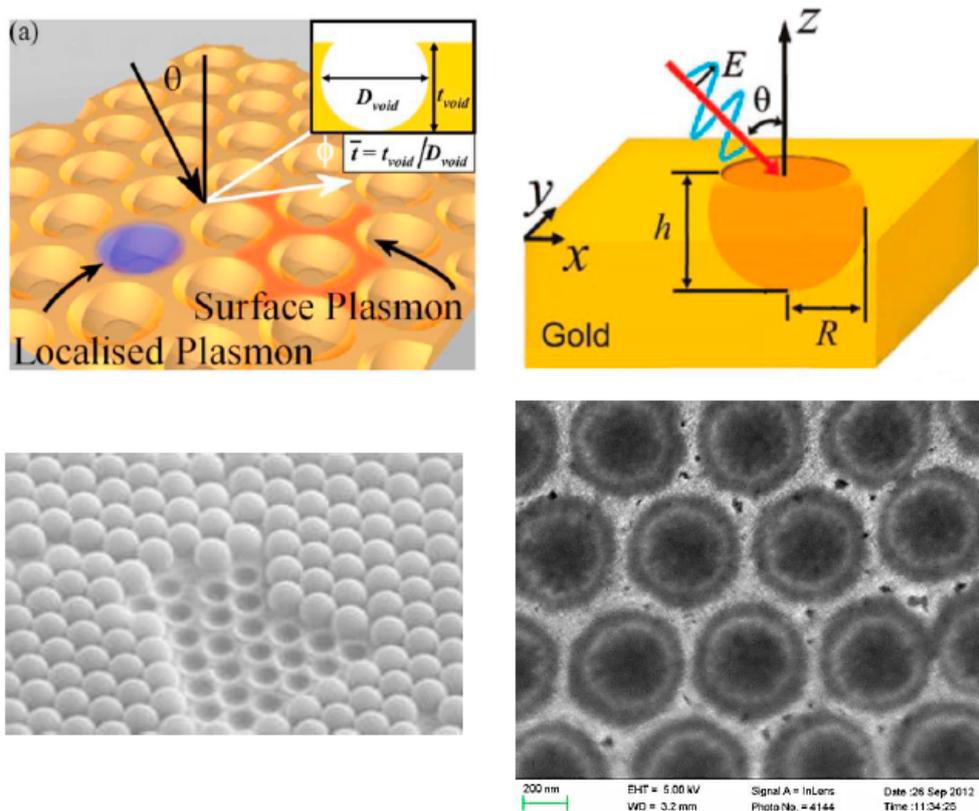


Figura 1. Sistemas nanovoids y algunas de sus características

La posibilidad de obtener sensores selectivos para diferentes moléculas de explosivos que posiblemente serán muy pequeños y pueden implementarse en un sistema electrónico diminuto, ha interesado a la empresa de defensa Expal Disposal-Recovery SA (EDR) (CIF: A10012250) ya que le permitiría disponer de marcadores que evidenciarían de forma selectiva trazas de aquellos compuestos que utilizan en su proceso productivo. Además, el hecho de poder disponer de una variedad de sensores de explosivos muy pequeños, económicos y de fácil implementación en los sistemas electrónicos actuales, les permitiría ser altamente ubicuos, pudiéndose utilizar en una gran variedad de ambientes y disposiciones.

2. Desarrollo

Gracias a la experiencia del grupo en la síntesis de complejos de coordinación se diseñó y puso a punto el método de obtención de toda una familia de dímeros de rutenio que se caracterizan por sus propiedades ópticas y electroquímicas que dependen de los ligandos que hacen de puente entre ambos átomos de rutenio y de las fosfinas empleadas [8]. Estos compuestos se pueden sintetizar mediante diversas rutas como puede ser la reacción directa entre el complejo de rutenio clorado con el ligando puente, tal y como se indica en el esquema.



Figura 2. Síntesis de $[(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2]$

A partir del dímico de rutenio y por reacción con $NiCl_2$, $CdCl_2$ y $[Au(CN)_4]^-$ y un adecuado control de la estequiometría de la reacción se obtiene de forma selectiva y en buen rendimiento los polímeros lineales de fórmula general $trans-[\{(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2\}-\mu-MCl_3]_n$ ($M = Ni, Cd$) y $trans-[\{(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2\}-\mu-Au(CN)_4]_n$.

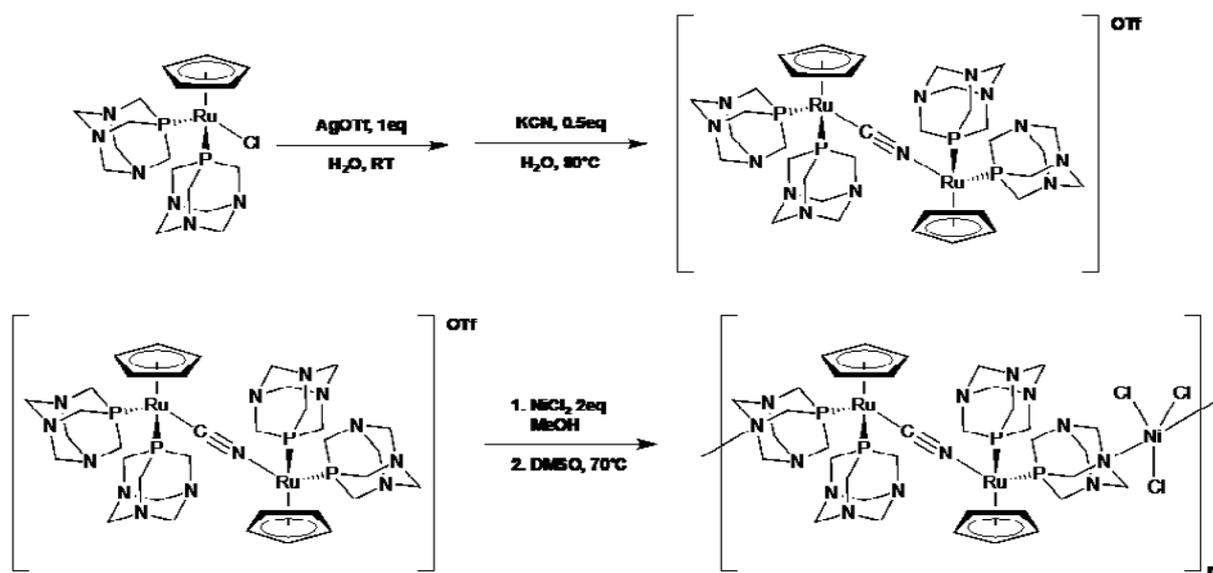


Figura 3. Síntesis del polímero heterometálico $trans-[\{(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2\}-\mu-NiCl_3]_n$

Todos los compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas adecuadas: espectroscopia RMN, IR, análisis elemental, y sobre todo mediante difracción de rayos X de monocristal, para así poder obtener la estructura absoluta de los complejos obtenidos. En este caso el estudio por *light scattering* fué muy importante ya que es uno de los pocos procedimientos que permitirían confirmar la estabilidad de la estructura polimérica en disolución. Todos los complejos poliméricos, tanto los obtenidos en esta tarea

como los de las tareas siguientes se estudiarán mediante voltametría cíclica además de fluorescencia tanto en estado sólido como en disolución. Ello es fundamental para saber si pueden intercambiar electrones reversiblemente y de esa forma ser útiles en sensores que usen el intercambio de electrones.

Una vez obtenidos los polímeros se procederá a disponerlos en nano-partículas de oro siguiendo el mismo procedimiento seguido con anterioridad por nuestro equipo, que preparó sistemas híbridos de nano-partículas de oro rodeadas de un polímero termo-sensible. Sobre el núcleo de oro, en los sistemas previamente estudiados, se añadió un material fluorescente polimérico que será substituido ahora por los polímeros heterometálicos sintetizados. Al contraerse el polímero mediante aumento de la temperatura, las moléculas fluorescentes entran en la región de amplificación plasmónica alrededor de los núcleos de oro y se observa un incremento importante de la señal de fluorescencia [9]. Estos sistemas se pondrán en contacto con los analitos para conseguir una amplificación de la mínima respuesta de interacción. De este modo se pretende construir un sensor molecular de alta sensibilidad y selectividad, gracias a la amplificación plasmónica diferenciada de las señales provenientes de los diferentes centros activos del polímero heterometálico (figura 4).

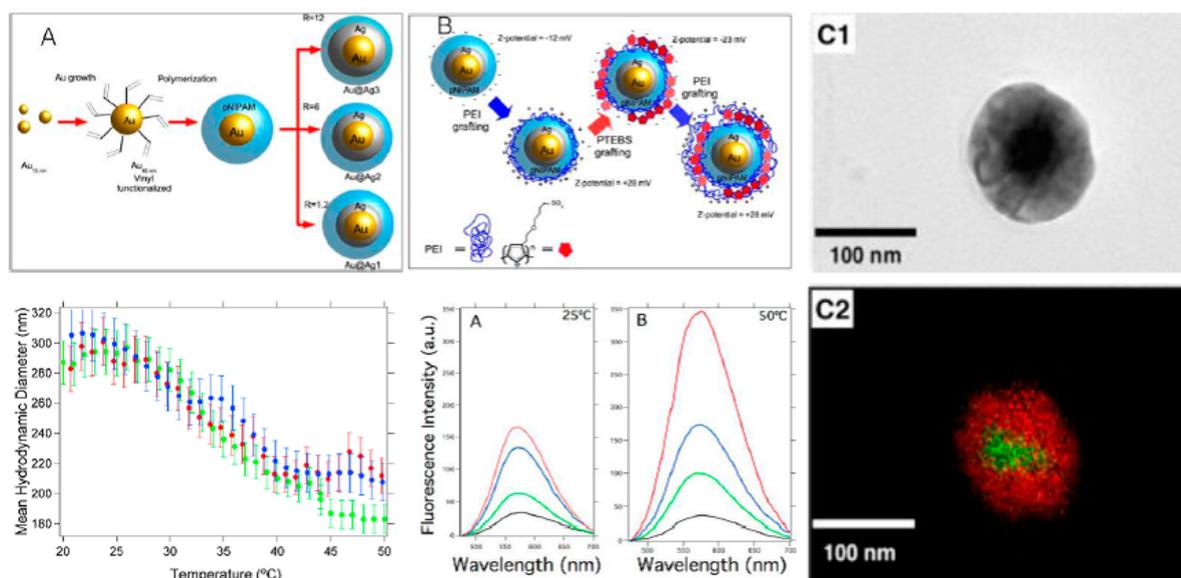


Figura 4. Nanopartículas híbridas oro-plata-polímero termosensibles y swelling de las partículas con la temperatura mediante scattering dinámico de luz (C1). Microscopía electrónica de sistemas híbridos y su respuesta óptica una vez añadidas las moléculas fluorescentes y se acercan a los núcleos metálicos cuando se contrae el polímero (C2)

Aquellos sistemas más prometedores serán insertados en un sistema de huecos tipo *nanovoid* y estudiados en este ambiente, caracterizando su respuesta a aquellos explosivos más comunes y a la mezcla de ellos y de moléculas comunes como perfume u olores característicos de alimentos.

3. Resultados y discusión

Siguiendo la metodología indicada anteriormente se sintetizaron los polímeros heterometálicos $trans-[\{(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2\}-\mu-MCl_3]_n$ ($M = Ni, Cd$) y $trans-[\{(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2\}-\mu-Au(CN)_4]_n$.

El polímero $trans-[\{(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2\}-\mu-Au(CN)_4]_n$ es el primer polímero de di-rutenio-oro soluble en agua, el cual además fue el primer ejemplo de *termo-gel organometálico en disolución acuosa* (figura 5) [10].

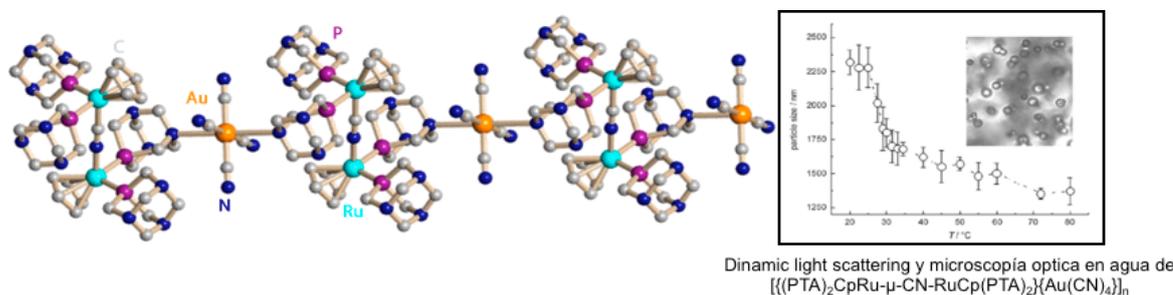


Figura 5. Estructura cristalina de $trans-\{[(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2]-\mu-Au(CN)_4\}_n$ y propiedades de termogel en agua

También se sintetizó y estudió el homólogo Ru-CN-Ru-Ni que es soluble en agua, en donde está como gel y en él la cadena de polímero está retorcida debido a la formación de una red de puentes de hidrógeno intracadena (figura 6) [11].

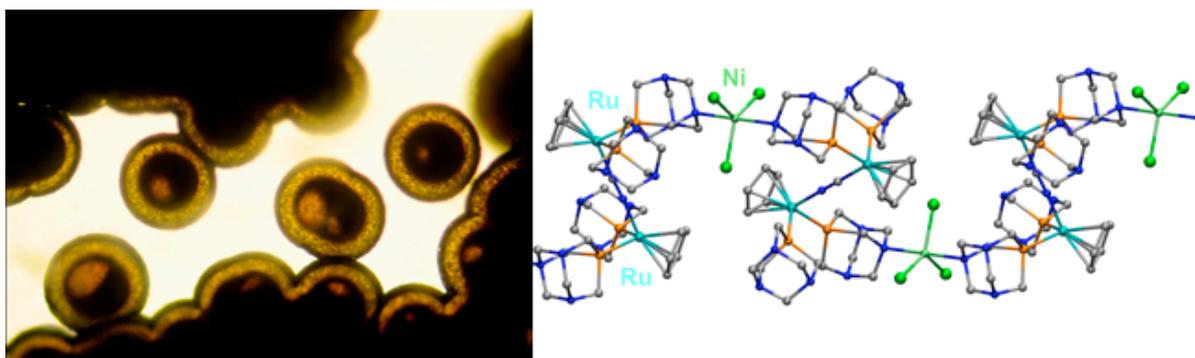


Figura 6. Microscopía óptica de la dispersión de en agua $6 \cdot 10^{-2} M$ y estructura cristalina de $trans-\{[(PTA)_2CpRu-\mu-CN-RuCp(PTA)_2]-\mu-NiCl_3\}_n \cdot 2H_2O \cdot 4DMSO$

También se ha sintetizado y estudiado el equivalente Ru-CN-Ru-Cd, que presenta una flexibilidad que le hace cambiar de fase de forma controlada en función de la presión aplicada al sistema [12]. Las moléculas de disolvente se disponen entre las cadenas formando canales en donde se comportan como líquidos. Al eliminar el disolvente, la estructura mantiene su cristalinidad. No obstante bajo presión, la baja interacción de las moléculas de disolvente con el entorno hace que las cadenas de hetero-metal-polímeros puedan desplazarse fácilmente dando lugar a distintas fases cristalinas y amorfas, sin que se rompan los polímeros tal y como se demostró mediante RMN de estado sólido. Además, en disolución este compuesto también se comporta como un gel, la estructura polimérica se mantiene plegándose sobre sí misma y dando lugar a sistemas esféricos de distinto tamaño en función de la concentración.

El cambio de respuesta de estos sistemas está siendo estudiado tanto sobre esferas metálicas como en sistemas *nanovoids*. Los resultados preliminares de su sensibilidad y selectividad frente a aminas y nitrilos orgánicos, no explosivos, son muy prometedores, lo que aventura que posiblemente serán buenos sistemas para la detección selectiva de explosivos comunes.

4. Conclusiones

El impacto científico-técnico social y/o económico que tendría el desarrollo de detectores diminutos y selectivos a explosivos, que no se vieran interferidos por otras moléculas como la de perfume o alimentos, sería de un interés incuestionable. La fabricación de sistemas de detección de analitos, en concreto de aquellos explosivos más comunes, en forma económica y en gran número permitiría su distribución ubicua en sistemas sensibles como aeropuertos, cabinas de avión y vehículos públicos en general, fábricas de armamento, etc.; contribuyendo a la seguridad en general de dichos sistemas. Por lo tanto,

disponer de este tipo de detectores no solo sería útil para la empresa interesada sino para la vigilancia y prevención del uso de explosivos. Las propiedades de los metalopolímeros en combinación con los sistemas amplificadores *nanovoids* permitiría la miniaturización de los sensores, el abaratamiento de su coste, y por lo tanto el uso generalizado de los mismos en múltiples ambientes. Los primeros resultados obtenidos son muy prometedores. Pero incluso si finalmente no es posible desarrollar los sensores deseados, el conocimiento adquirido permitiría la síntesis de nuevos polímeros heterometálicos que seguramente tendrán propiedades novedosas al combinar propiedades tan interesantes como la fluorescencia, catálisis, propiedades fotoquímicas solares, etc. Aunque ya solo los posibles complejos poliméricos, como nuevos sistemas químicos sofisticados tendrían un previsible impacto en la química en general.

Agradecimientos

Agradecemos a la Comisión Europea por el programa FEDER que cofinancia el proyecto CTQ2015-67384-R (MINECO) y a la empresa Expal Disposal-Recovery SA (EDR) (CIF: A10012250) por apoyar el proyecto así como por su interés en los posibles resultados que se puedan obtener. Se quiere agradecer el apoyo al grupo FQM-317 de la Junta de Andalucía y a la acción COST CM1302 (WG1, WG2).