

CAPACIDAD QUIMIOSENSORA DE PELICULAS DE POLI(*P*-TERFENILENOPERFLUOROISOPROPILIDENO) EN LA DETECCION DE NITROCOMPUESTOS EN SOLVENTES HIDROXILICOS

Ana B. Schvval, Pablo G. Del Rosso, María J. Romagnoli, Marcela F. Almassio y Raúl O. Garay

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Avda. Alem 1253, Bahía Blanca, 8000, Argentina, rgaray@criba.edu.ar

Introducción

Desde el descubrimiento de electroluminiscencia en el PPV (poli-*p*-fenilenovinileno) por parte del grupo de Burroughes¹ en la década del 90, las miradas sobre los polímeros han ido cambiando, pasando de ser exclusivamente un elemento utilizado como soporte por sus propiedades mecánicas a formar parte activa en una gran cantidad de dispositivos debido a sus propiedades optoelectrónicas.

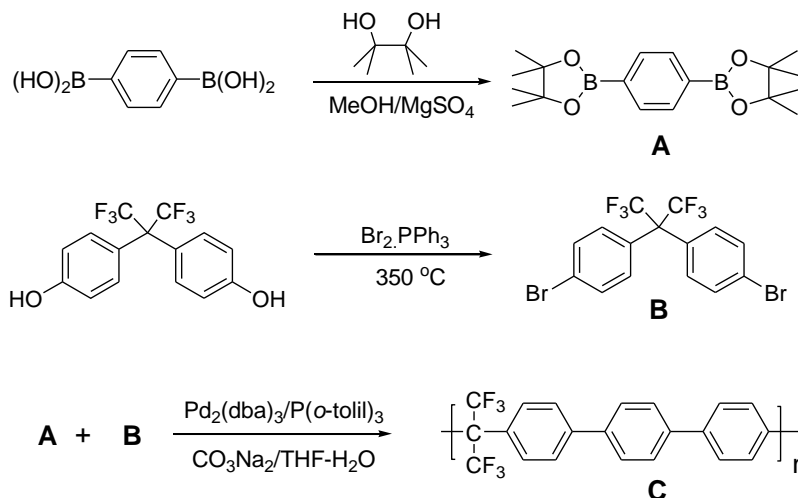
En la actualidad los polímeros conjugados se pueden encontrar formando parte de transistores de efecto de campo (OFETs)², diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)³, fotodetectores⁴, láseres⁵, o celdas solares orgánicas⁶, entre otros. Además, el fácil procesamiento desde solución, que puedan ser utilizados adquiriendo cualquier forma, permitiendo obtener dispositivos con altas eficiencias, sobre sustratos flexibles y a muy bajo costo. Particularmente, los polímeros conjugados, tanto tradicionales⁶ como segmentados,⁷ están siendo evaluados como quimiosensores de una gran variedad de analitos. El método de apagado de la fluorescencia resulta ser muy eficaz dada su robustez y a los bajos límites de detección reportados. La sensibilidad del método estará dada por una sumatoria de efectos electrónicos y estéricos, además de la capacidad del polímero de interactuar con el apagador, la interacción con el medio y la porosidad intrínseca del mismo son factores claves para obtener una buena sensibilidad. Estudios previos realizados sobre polímeros conjugados segmentados con unidades cuaterfenileno^{7a} y difenilfluoreno^{7b,8} unidos por sus posiciones *meta*, han demostrado que presentan excelentes propiedades para soluciones metanólicas de compuestos nitroaromáticos.

En este trabajo presentamos la síntesis, caracterización y respuesta óptica obtenida para el polímero **C**, ver Esquema 1, que posee al grupo terfenileno unido por sus posiciones *para* lo que conduce a una estructura de mayor rigidez con respecto a los polímeros unidos por sus posiciones *meta*. Esta modificación podría generar una mayor porosidad a nivel molecular, favoreciendo así el ingreso del solvente y la difusión del analito dentro de la película. A fin de evaluar la respuesta frente a compuestos nitrados se realizaron estudios utilizando dos series de apagadores; toluenos [nitrotolueno (NT), 2,4-dinitrotolueno (DNT), 2,4,6-trinitrotolueno (TNT)] y nitrofenoles [nitrofenol (NF), 2,4-dinitrofenol (DNF) y 2,4,6-trinitrofenol (TNF)] en tres sistemas de solventes: agua, metanol y una mezcla 1:1 metanol/agua.

Resultados

La síntesis del polímero **C** se llevó a cabo mediante el acoplamiento cruzado de Suzuki de los monómeros **A** y **B** previamente sintetizados según se muestra en el esquema. Todos los compuestos fueron caracterizados estructuralmente mediante técnicas de espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C. La caracterización estructural y térmica de **C** fue efectuada mediante GPC ($M_w = 8600$ Da, $DP_n = 23$) y DSC (polímero amorfo, $T_g = 222$ °C). Las películas depositadas sobre sustratos de cuarzo o vidrio

mostraron ser estables térmica y mecánicamente. Estas películas absorben y emiten en la zona ultravioleta [λ_{max} (absorción) = 293 nm y λ_{max} (emisión) = 378 nm].



Esquema 1. Síntesis del polímero **C**

Los films fueron depositados sobre vidrio y poseen un grosor de 50-100 nm, los espesores fueron medidos mediante un interferómetro UV-vis. que opera en modo reflectancia. Se colocaron en una cubeta utilizando una geometría *front-face* (30°) y se sumergieron en el sistema de solventes apropiado, luego de un período de estabilización se agregaron concentraciones crecientes del agente de apagado y se registraron los espectros de emisión. Los gráficos de Stern-Volmer obtenidos se muestran en las figuras a continuación.

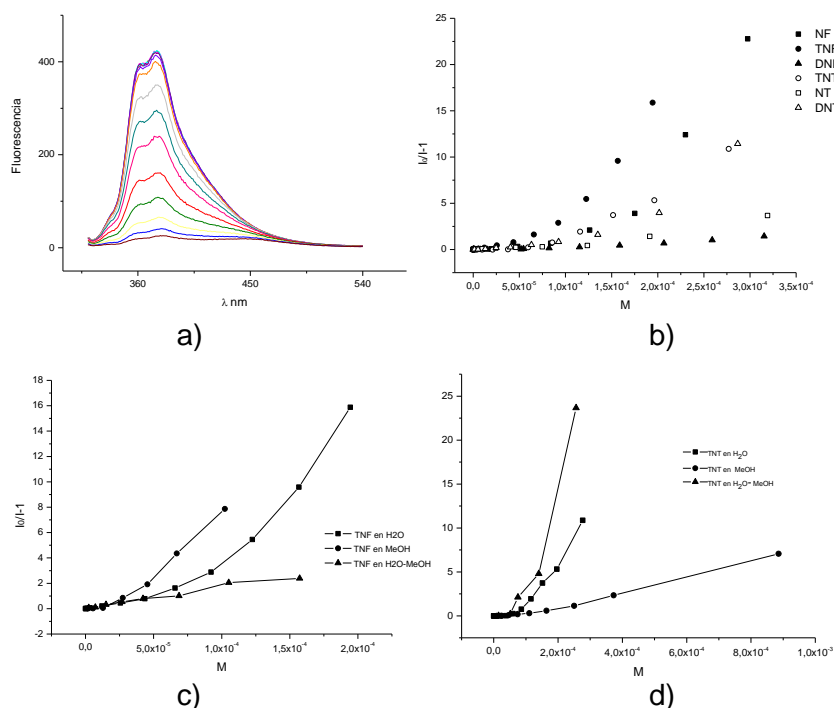


Figura 1. a) Apagado de la fluorescencia ($\lambda_{\text{excitación}} = 284$ nm) de películas de **C** con TNT en H_2O , $[\text{TNT}] = 1.8 \cdot 10^{-8} - 1.9 \cdot 10^{-4}$ M. Gráficos de Stern-Volmer para b) distintos apagadores en H_2O , c) TNT en H_2O , MeOH y MeOH: H_2O (1:1) y d) TNT en H_2O , MeOH y MeOH: H_2O (1:1).

Conclusiones

La morfología amorfa del polímero **C** permite el ingreso de analitos desde el medio líquido hacia el interior de la película. No se observan reacciones secundarias o interacciones irreversibles entre el analito y el polímero. Estos estudios utilizando como agentes de apagado nitrofenoles y nitrotoluenos en tres medios hidroxílicos demostraron que a concentraciones $< 10^{-4}$ M el apagado resulta escasamente afectado por la polaridad del medio, observándose una mayor sensibilidad para los fenoles. Esto permitiría incorporar al polímero en sistemas sensores más complejos sin que esto se refleje en una pérdida de sensibilidad del método.

Referencias

1. J. Burroughes, D. Bradley, A. Brown, R. Marks, K. MacKay, R. Friend, P. Burns, A. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 6293.
2. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. Friend *Science* **1998**, *280*, 1741.
3. A. Kraft, A. Grimsdale, A. Holmes *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
4. D. McQuade, A. Pullen, T. Swager *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
5. M. MaGehee, A. Heeger *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1655.
6. H. Hoppe, N. S. Sariciftci *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924.
7. S. W. Thomas, G. D. Joly, and T. M. Swager, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 1339.
8. a) P. G. Del Rosso, M. F. Almassio, and R. O. Garay, *Tet. Letters* 2011, **52**, 4911. b) P. G. Del Rosso, M. F. Almassio, G. R. Palomar and R. O. Garay, *Sensors and Actuators B* 2011, **160**, 524.
9. P. Del Rosso, M. Romagnolli, M. Almassio, C. Barbero, R. Garay. *Sensors and Actuators B* **2014**, *203*, 612–620.