

EVALUACION DEL EFECTO DE LA RIGIDEZ DE LA CADENA POLIMERICA EN LA CAPACIDAD QUIMIOSENSORA DE PELICULAS DE POLI-BIFENILENO-ARILENOS 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

Los polímeros conjugados se encuentran actualmente formando parte de una gran variedad de dispositivos electro-ópticos como pueden ser, transistores de efecto de campo (OFETs)¹, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)², fotodetectores³, láseres⁴, o celdas solares orgánicas⁵, entre otros, debido principalmente a que junto con sus propiedades electrónicas y ópticas, éstos permiten el fácil procesamiento desde solución, lo cual hace que puedan ser utilizados adquiriendo cualquier forma, permitiendo obtener dispositivos con altas eficiencias, sobre sustratos flexibles y a muy bajo costo. En los últimos años se ha comenzado con el estudio de los polímeros conjugados, tanto tradicionales⁶ como segmentados,⁷ como quimiosensores de una gran variedad de analitos. Si bien, existen métodos para la determinación de analitos, la mayoría de ellos tiene asociado sistemas de detección sofisticados, lo cual los hace costosos y delicados, por el contrario, el apagado de la fluorescencia de polímeros fluorescentes resulta ser muy sencillo y eficaz dada su robustez y a los bajos límites de detección reportados. Estudios realizados demostraron que 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 la detección de pequeñas cantidades de compuestos nitroaromáticos en soluciones metanólicas o acuosas.

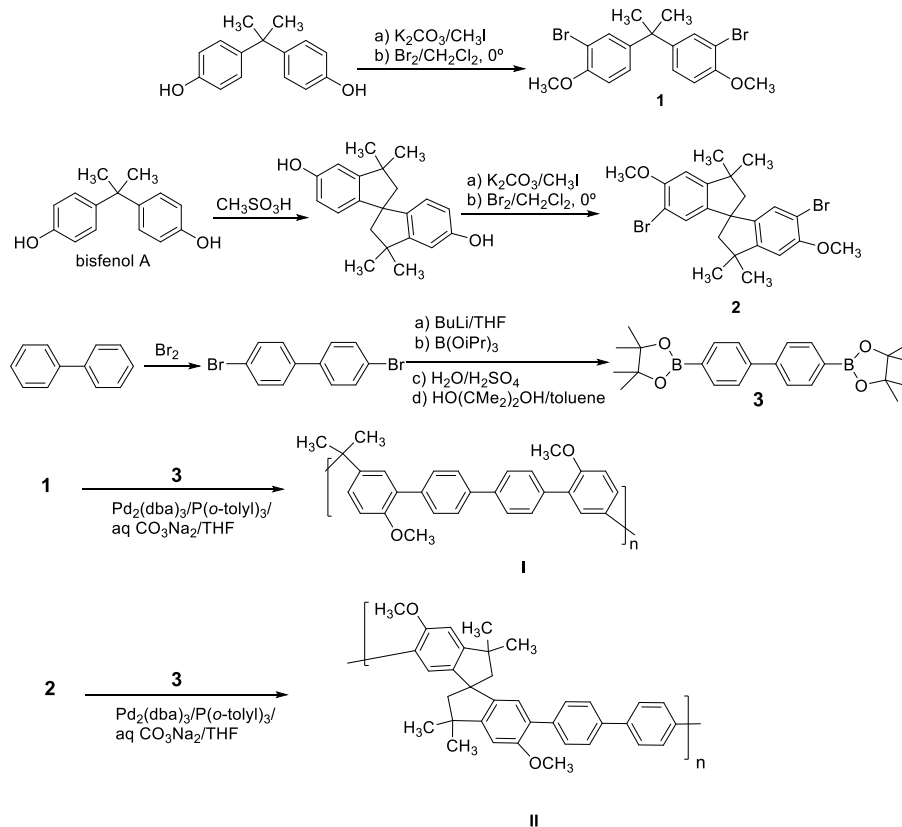
En el presente trabajo mostramos la síntesis, caracterización y respuesta óptica obtenida para dos nuevos polímeros I y II, ver Esquema 1, que poseen virtualmente al grupo cuaterfenileno como cromóforo aislado en la cadena del polímero por dos conectores diferentes, el isopropilideno en el primer caso y el espirobiindano en el segundo. La introducción del espirobiindano en la estructura del polímero conduciría a una mayor rigidez de las cadenas poliméricas lo cual 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 soluciones acuosas de dos series de nitrofenoles y nitrotoluenos.

Resultados

La síntesis de los polímeros se llevó a cabo mediante el acoplamiento cruzado de Suzuki utilizando Pd(dba)₂/P(*o*-tolil)₃ como sistema catalítico. Los monómeros correspondientes fueron previamente sintetizados según se muestra en el esquema.

Todos los compuestos fueron caracterizados estructuralmente mediante técnicas de espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C y GPC (I, M_w = 7500), (II, M_w = 14900). Las películas depositadas sobre sustratos de cuarzo o vidrio mostraron ser estables térmica y mecánicamente. Estudios de efecto de flanco rojo realizados antes

y después de un *annealing* térmico demostraron que los polímeros son estables y no presentan la formación de especies agregadas en estado sólido. Estas películas absorben en la zona ultravioleta y emiten en la región visible [I, $\lambda_{\text{máx.}}$ (absorción) = 309 nm y $\lambda_{\text{máx.}}$ (emisión) = 379 nm], [II, $\lambda_{\text{máx.}}$ (absorción) = 320 nm y $\lambda_{\text{máx.}}$ (emisión) = 388 nm].



Esquema 1. Síntesis de los monómeros y polímeros.

Los polímeros fueron depositados sobre vidrio silanizado obteniéndose películas con grosores que oscilan entre los 50 y 100 nm, estos espesores fueron medidos mediante un interferómetro UV-vis. que opera en modo reflectancia. Éstos fueron colocados en una cubeta utilizando una geometría *front-face* (30°) y se sumergieron en 2,4 mL de agua MilliQ, luego se agregaron concentraciones crecientes del agente de apagado y se registraron los espectros de emisión. Los gráficos de Stern-Volmer obtenidos se muestran en la figura 1. Estudios realizados utilizando soluciones acuosas de TNF y TNT demostraron que ambos polímeros presentan muy buena sensibilidad frente a compuestos nitrados observándose que la sensibilidad es mayor para el polímero II, que presenta valores de Q_{50} menores que el polímero I.

Tabla 1. Valores de Q_{50} (μM) obtenidos para los polímeros.

Apagador	TNF	TNT
I	37	330
II	29	48

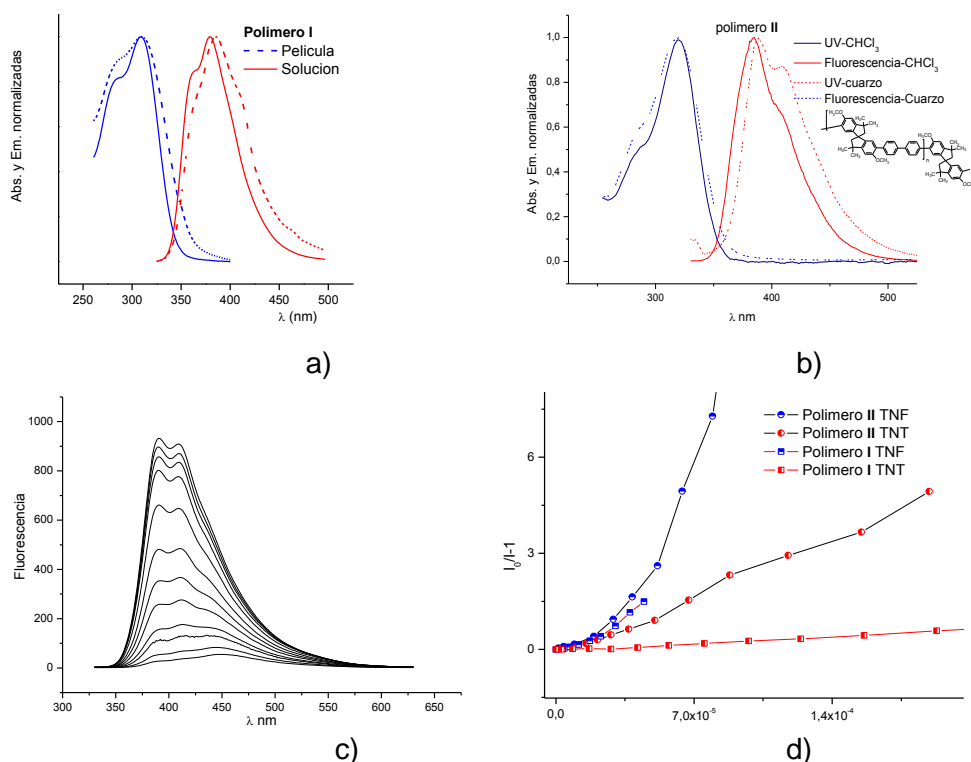


Figura 1. a) Espectros de absorción y emisión para el polímero I en solución clorofórmica y en estado sólido. b) Espectros de absorción y emisión para el polímero II en solución clorofórmica y en estado sólido. c) Apagado de la fluorescencia de películas de II con TNF en H₂O. d) Gráficos de Stern-Volmer para ambos polímeros utilizando como apagadores TNF y TNT en H₂O.

Conclusiones

La morfología amorfa de los polímeros permite el ingreso de analitos desde el medio líquido hacia el interior de la película, mostrando en ambos casos una muy buena sensibilidad. En el mismo sentido puede observarse como el aumento de la rigidez de la estructura generado por la introducción del conector espiro, favorece claramente la interacción polímero-analito viéndose reflejado en un aumento de la sensibilidad, obteniéndose un 50% de apagado de la fluorescencia para concentraciones micromolares de TNT y TNF. Estos resultados permitirían incorporar estos polímeros en sistemas sensores más complejos sin que esto se refleje en una pérdida de sensibilidad del método.

Referencias

1. H. Sirringhaus, N. Tessler, R. Friend *Science* **1998**, *280*, 1741.
2. A. Kraft, A. Grimsdale, A. Holmes *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
3. D. McQuade, A. Pullen, T. Swager *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2537.
4. M. MaGehee, A. Heeger *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1655.
5. H. Hoppe, N. S. Sariciftci *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924.
6. S. W. Thomas, G. D. Joly, and T. M. Swager, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 1339.
7. 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.
8. P. Del Rosso, M. Romagnoli, M. Almassio, C. Barbero, R. Garay. *Sensors and Actuators B* **2014**, *203*, 612–620.