

# PELICULAS DE POLIMEROS CONJUGADOS SEGMENTADOS CON GRUPOS DIESTIRILARILENO. APAGADO DE SU FLUORESCENCIA POR COMPUESTOS NITRADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.

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

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

## Introducción

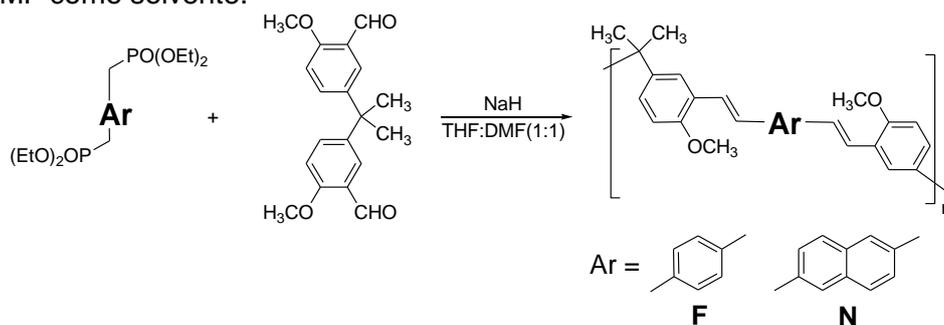
Mientras que el rol de los polímeros en la industria electrónica ha sido tradicionalmente asociado a sus propiedades aislantes, desde la década del 90 con el descubrimiento de la electroluminiscencia en el PPV (poli-*p*-fenilenovinileno) por parte del grupo de Burroughes<sup>1</sup>, los reportes relacionados a las propiedades electro-ópticas de los polímeros conjugados se han incrementado de manera exponencial. Adicionalmente, las propiedades mecánicas de los polímeros y la facilidad de procesamiento desde solución, permiten que los polímeros conjugados puedan ser aplicados de manera económica prácticamente sobre cualquier sustrato adquiriendo la forma necesaria. Así, los polímeros conjugados son actualmente empleados en una gran variedad de dispositivos tales como transistores de efecto de campo (OFETs)<sup>2</sup>, diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)<sup>3</sup>, fotodetectores<sup>4</sup>, lasers<sup>5</sup>, o celdas solares orgánicas<sup>6</sup>, entre otros. La utilización de polímeros conjugados como especie activa en sensores de detección de nitrocompuestos ha sido reportada, mostrando elevada sensibilidad, lo que se atribuye a la particularidad de los polímeros conjugados de amplificar el apagado debido a la alta movilidad de los excitones formados.

Por otro lado, la respuesta de los polímeros conjugados frente a compuestos nitroaromáticos depende de un buen balance entre las interacciones electrónicas y los efectos de la porosidad del film polimérico que permite que los analitos puedan difundir hasta los sitios activos del polímero, en tal sentido, los polímeros conjugados regularmente segmentados conteniendo como espaciador un grupo isopropilideno han demostrado tener una elevada sensibilidad y excelente reversibilidad.<sup>7,8</sup>

En este trabajo presentamos un estudio de la respuesta de dos polímeros con unidades diestirilarileno unidas por medio de grupos isopropilideno frente a dos conjuntos de apagadores nitrados derivados de fenol y tolueno en medio acuoso.

## Resultados

La síntesis de los polímeros **F** (diestiril-1,4-fenileno) y **N** (diestiril-2,6-naftileno) se llevó a cabo mediante el acoplamiento cruzado de Wittig-Horner catalizado por NaH entre el dialdehído y el difosfonato correspondiente utilizando una mezcla 1:1 de THF/DMF como solvente.



El estudio del apagado de la fluorescencia en estado sólido se llevó a cabo analizando la respuesta obtenida frente a soluciones acuosas de nitrotolueno (NT), 2,4-dinitrotolueno (DNT), 2,4,6-trinitrotolueno (TNT), nitrofenol (NF), 2,4-dinitrofenol (DNF) y 2,4,6-trinitrofenol (TNF).

Los experimentos de apagado se realizaron sumergiendo las películas del polímero, depositadas sobre un vidrio previamente silanizado, dentro de la cubeta con 2,4 mL de agua MiliQ. Luego de la estabilización se agregaron concentraciones crecientes del agente de apagado y se registraron los espectros de emisión utilizando una geometría *front-face* (30°).

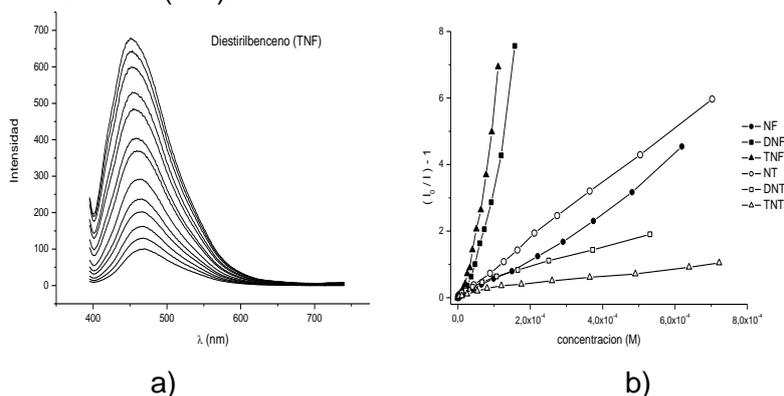


Figura 1. a) Apagado de la fluorescencia ( $\lambda_{\text{excitación}} = 379 \text{ nm}$ ) de películas de **F** por sucesivos agregados de TNF en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{TNF}] = 3.7 \cdot 10^{-6} - 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . b) Gráficos de Stern-Volmer de **F** para distintos apagadores en  $\text{H}_2\text{O}$ .

Los resultados obtenidos para el polímero **F** se graficaron para obtener las correspondientes relaciones de Stern-Volmer que se muestran en la Figura 1. De su análisis se desprende claramente que existe una mayor sensibilidad para el caso de los fenoles, donde el aumento de grupos deficientes en electrones se ve reflejado en un aumento de la sensibilidad conservando el orden  $\text{TNF} > \text{DNF} > \text{NF}$ , mientras que para el caso de los toluenos la relación se invierte,  $\text{NT} > \text{DNT} > \text{TNT}$ . Resultados similares se observan para el polímero **N**, los fenoles apagan un 50% de la fluorescencia inicial de sus películas a  $[\text{nitrofenoles}] \sim 10^{-5} \text{ M}$ , mientras que similar nivel de apagado se observa para  $[\text{nitrotoluenos}] \sim 10^{-4} \text{ M}$ .

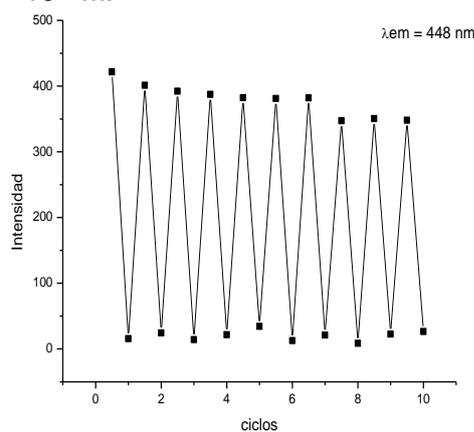


Figura 2. Diez ciclos continuos de apagado-recuperación de una película de **F** al tratarla sucesivamente con una concentración de  $[\text{TNF}] = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  por menos de un minuto ( $\lambda_{\text{ex}} = 379 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 448 \text{ nm}$ ) y con tres lavados con agua.

Los estudios de reversibilidad son muy importantes para evaluar la utilización de un polímero como especie activa en un quimiosensor, por ejemplo, para el polímero

**F** se pudo observar que el sistema es totalmente reversible durante 10 ciclos de apagado-lavado, ver Figura 2.

### Conclusiones

Los polímeros segmentados **F** y **N** presentan una mayor sensibilidad con los nitrofenoles que con los nitrotoluenos. El apagado es reversible. Los resultados indican que tanto **F** como **N** podrían ser utilizados como especie activa en quimiosensores de nitrocompuestos.

### 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. P. Del Rosso, M. Almassio, G. Palomar, R. 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.