

POLI ARILENOS ISOPROPILIDENOS: EFECTO DE LA LONGITUD DEL CROMOFORO EN SU SENSIBILIDAD FRENTE A COMPUESTOS NITRADOS EN SOLUCIÓN ACUOSA.

María J. Romagnoli, Ana B. Schvval, Pablo G. Del Rosso, 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

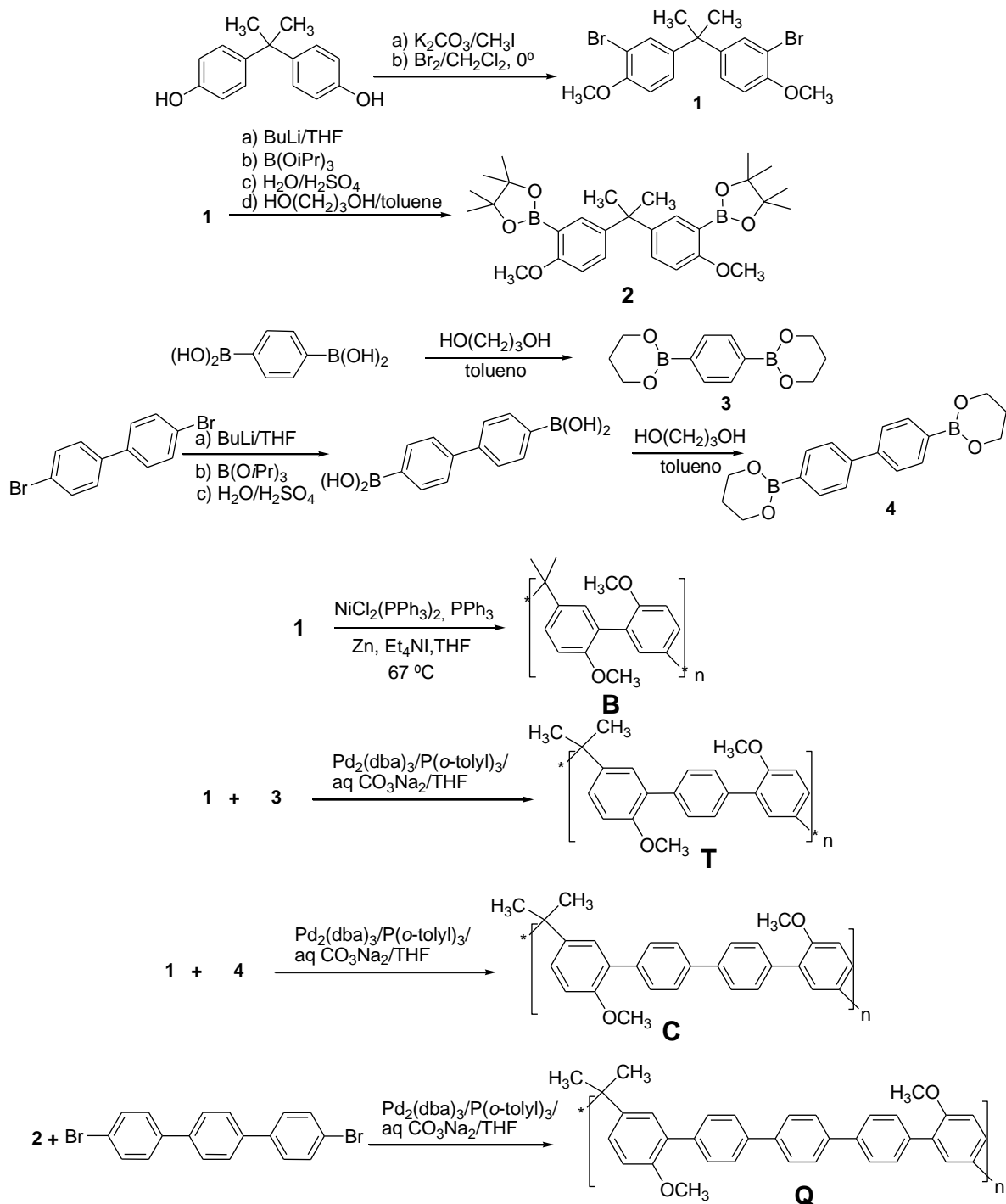
Introducción

A partir del descubrimiento de la electroluminiscencia en el PPV (poli-*p*-fenileno-vinileno) por parte del grupo de Burroughes¹, la concepción de los materiales poliméricos ha sido modificada y éstos han pasado de ser utilizados como material de soporte, debido a sus propiedades mecánicas, a ser empleados en sistemas como especie activa por sus propiedades electro-ópticas. Además, las propiedades mecánicas y la facilidad de procesamiento desde solución permiten que los polímeros conjugados puedan ser aplicados de manera económica prácticamente sobre cualquier sustrato adquiriendo cualquier forma necesaria. Actualmente, se encuentran polímeros conjugados en una gran variedad de dispositivos tales como transistores de efecto de campo (OFETs)², diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)³, fotodetectores⁴, lasers⁵, o celdas solares orgánicas⁶, entre otros. En los últimos años, con la creciente preocupación mundial por los casos de terrorismo y también debido al mayor interés por el control de la contaminación ambiental, se ha comenzado el estudio del fenómeno de apagado de la fluorescencia de polímeros conjugados por compuestos nitrados con el fin de utilizarlos como especie activa en sensores de detección. Se ha demostrado que 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. La elevada sensibilidad reportada, se atribuye a la particularidad de los polímeros conjugados de amplificar el apagado debido a la alta movilidad de los excitones formados. En estudios previos realizados por nuestro grupo de trabajo hemos demostrado como los polímeros conjugados regularmente segmentados conteniendo como espaciador un grupo isopropilideno presentan una elevada sensibilidad y excelente reversibilidad frente a compuestos nitrados en soluciones metanólicas o acuosas.⁷

En este trabajo presentamos la síntesis de una serie de polímeros con unidades bifenileno (**B**), terfenileno (**T**), cuaterfenileno (**C**) y quinquefenileno (**Q**), unidas por medio de un grupo isopropilideno, su caracterización y el estudio de la respuesta frente a dos grupos de apagadores nitrados derivados de fenol y tolueno en medio acuoso, con el fin de evaluar el efecto de la longitud del segmento rígido en la sensibilidad, dado que una mayor longitud podría contribuir a generar una mayor porosidad favoreciendo la difusión del agente nitrado en la matriz polimérica.

Resultados

La síntesis de los polímeros se llevó a cabo mediante el acoplamiento cruzado de Suzuki utilizando Pd₂(dba)₃/P(*o*-tolil)₃ como sistema catalítico, o por homoacoplamiento de Yamamoto utilizando como catalizador NiCl₂(PPh₃)₄, tal como se muestra en el esquema 1.



Esquema 1. Síntesis de monómeros y polímeros.

Los estudios preliminares del apagado de la fluorescencia en estado sólido se llevaron a cabo analizando la respuesta obtenida frente a soluciones acuosas de 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) 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 se agregaron concentraciones crecientes del agente de apagado y se registraron los espectros de emisión utilizando una geometría *front-face* (30°).

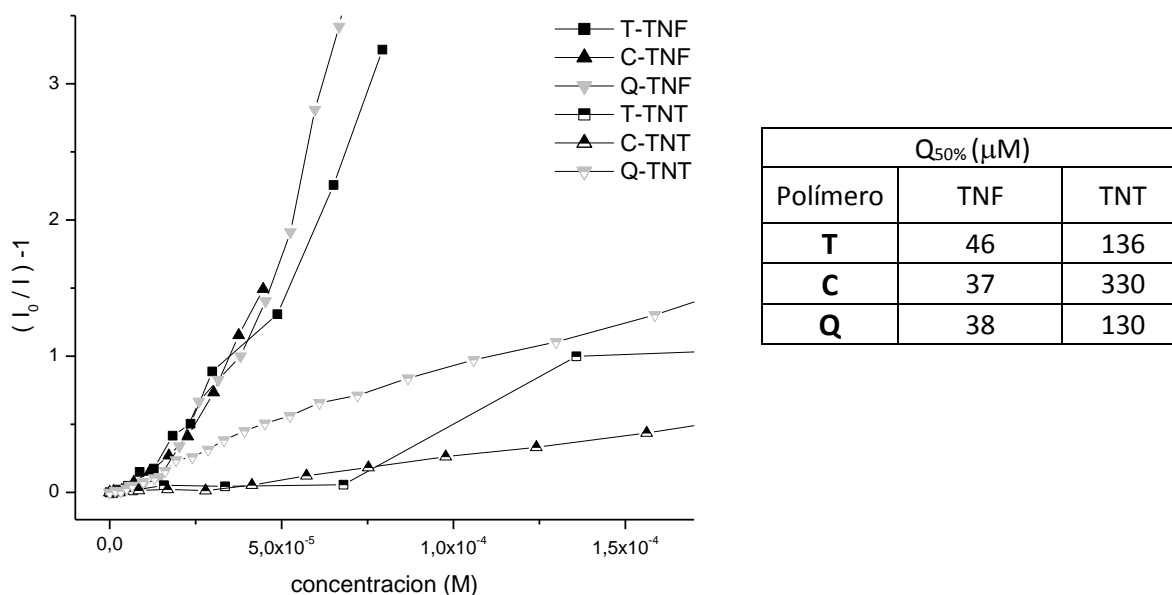


Figura 1. Gráficos de Stern-Volmer y valores de $Q_{50\%}$ obtenidos.

Con el fin de analizar la sensibilidad obtenida se graficaron las relaciones de Stern-Volmer que se muestran en la figura 1. De estos resultados se desprende claramente que todos los polímeros estudiados presentan una mayor sensibilidad para el caso del TNF. La diferencia de sensibilidad para TNF y TNT muestra el mismo patrón para los diferentes polímeros estudiados.

Conclusiones

Los resultados preliminares obtenidos para los polímeros en estudio sugieren que podrían ser buenos candidatos para ser utilizados como especie activa en quimiosensores de nitrocompuestos. Se observa que el efecto del aumento de la longitud del segmento no tiene mayor influencia tanto para el TNF como para el TNT.

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. 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. c) P. Del Rosso, M. Romagnoli, M. Almassio, C. Barbero, R. Garay. *Sensors and Actuators B*, **2014**, *203*, 612–620.