



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN QUÍMICA

Influencia de la morfología y el efecto de filtro interno en la eficiencia de películas de polímeros conjugados segmentados como quimiosensores de compuestos nitroaromáticos en medio acuoso.

Ana Belén Schvval

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2018

PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química durante el período comprendido entre el 21 de agosto de 2012 y el 14 de febrero de 2018, bajo la dirección de Dr. Raúl O. Garay, Director, y Dr. Pablo G. Del Rosso, Co-Director.

Ana Belén Schwval.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el...../...../..... , mereciendo la
calificación de(.....)

Agradezco sinceramente a mi Director de Tesis, el Dr. Raúl O. Garay, por haberme guiado y acompañado en este trabajo de investigación.

A mi co-director, el Dr. Pablo del Rosso por sus conocimientos, su tiempo y ayuda brindados.

A la Dra. Rosana Montani por la colaboración en este trabajo de tesis.

A la Dra. Marcela Almassio por sus aportes al trabajo.

A la Dra. Claudia Heggulustoy, a María José y Tavo por todos estos gratos años compartidos.

Al Laboratorio de Investigaciones en Química Orgánica, a la Universidad Nacional del Sur, al INQUISUR, a CONICET.

A Matias, mi esposo, por estar siempre a mi lado.

A mi familia y amigos queridos.

INDICE

INDICE.....	i
RESUMEN.....	vii
ABSTRACT.....	ix
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 DETECCIÓN Y/O CUANTIFICACIÓN DE ANALITOS MEDIANTE SONDAS Y PELICULAS LUMINISCENTES.....	1
1.1.1 Sondas luminiscentes solubles en agua.....	1
1.1.2 Películas luminiscentes.....	2
1.1.3 Métodos de fabricación de películas luminiscentes.....	3
1.1.3.1 Películas luminiscentes obtenidas por evaporación del solvente (drop-casting, dip-casting y spin-casting).....	4
1.1.3.1.1 <u>Películas luminiscentes quimiosensoras de metales iónicos pesados obtenidas por deposición (drop-casting).....</u>	5
1.1.3.1.2 <u>Películas luminiscentes quimiosensoras de compuestos nitroaromáticos obtenidas por deposición (drop-casting).....</u>	7
1.1.3.1.3 <u>Películas luminiscentes quimiosensoras de pH obtenidas por deposición (drop-casting).....</u>	9
1.1.3.1.4 <u>Películas luminiscentes obtenidas mediante recubrimiento por rotación (spin-coating).....</u>	10
1.1.3.1.5 <u>Películas luminiscentes quimiosensoras de explosivos obtenidas mediante spin-coating.....</u>	10
1.1.3.1.6 <u>Quimiosensores de películas luminiscentes obtenidas por spin-coating para otro tipo de analitos.....</u>	14
1.1.3.2 Películas luminiscentes obtenidas por la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) .	16
1.1.3.3 Películas luminiscentes obtenidas por autoensamblado en monocapa (SAM)	17
1.1.3.4 Películas luminiscentes obtenidas vía ensamblaje capa por capa (LBL)	18
1.1.3.5 Películas luminiscentes obtenidas vía electrospinning y electropolimerización.....	20
1.1.3.5.1 <u>Películas luminiscentes obtenidas vía electrospinning.....</u>	20
1.1.3.5.2 <u>Películas luminiscentes obtenidas vía electropolimerización.....</u>	21
1.2. LUMINISCENCIA Y FLUORESCENCIA.....	22
1.2.1 Luminiscencia. Consideraciones generales.....	22
1.2.2 Absorción y emisión de luz. Procesos de decaimiento del estado excitado.....	23
1.2.2.1 Diagrama de Jablonski.....	24
1.2.3 Conversión interna (decaimiento no radiativo).....	25
1.2.4 Cruzamiento intersistema (proceso no radiativo) y fosforescencia.....	25

1.2.5 Fluorescencia (decaimiento radiativo).....	26
1.2.5.1 Regla de la imagen especular.....	26
1.2.5.2 Independencia de la longitud de onda de excitación (Regla de Kasha).....	27
1.2.5.3 Desplazamiento de Stokes.....	28
1.2.5.4 Tiempos de vida de los estados excitados.....	28
1.2.5.5 Rendimiento cuántico.....	29
1.2.6 Apagado de fluorescencia.....	29
1.2.6.1 Comparación entre el apagado y la transferencia resonante de energía de Foster.....	30
1.2.6.2 Relación de Stern-Volmer.....	32
1.2.7 Mecanismos de apagado de la fluorescencia.....	34
1.2.7.1 Transferencia de electrones fotoinducida.....	34
1.2.7.2 Apagado por intercambio electrónico (Interacción de Dexter).....	35
1.2.7.3 Entrecruzamiento de sistemas o efecto del átomo pesado.....	35
1.2.8 Apagado de la fluorescencia y efecto de filtro interno.....	37
CAPITULO 2: OBJETIVOS.....	41
CAPITULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	43
3.1 POLI(META-DIESTIRILNAFTALENO ISOPROPENILENO)S. Efecto de filtro interno en el apagado de la fluorescencia por NACs.....	43
3.1.1 Consideraciones generales.....	43
3.1.2 Síntesis de los monómeros y polímeros. Caracterización estructural por RMN, IR y GPC.....	45
3.1.2.1 Síntesis de los monómeros.....	45
3.1.2.2 Síntesis de los polímeros y sus compuestos modelo.....	46
3.1.3 Modelado molecular de compuestos modelo y oligómeros.....	48
3.1.3.1 Metodología.....	48
3.1.3.2 Modelado molecular.....	48
3.1.4 Morfología. DSC y MLP.....	51
3.1.5 Propiedades ópticas. Espectroscopía de absorción y de emisión.....	52
3.1.6 Apagado de la fluorescencia.....	54
3.1.6.1 Apagado de la fluorescencia en la región submicromolar.....	58
3.1.6.2 Apagado de la fluorescencia en la región micromolar.....	60
3.1.6.3 Influencia del efecto de filtro interno (IFE).....	61
3.1.6.3.1 <i>Influencia de la longitud de onda de excitación</i>	62
3.1.6.3.2 <i>Influencia de la configuración sensora</i>	64
3.1.6.4 Penetración del apagador en la película sensora.....	65
3.1.6.5 Influencia del espesor de la película sensora.....	68

3.1.6.6 Conclusiones.....	69
3.2. POLI(<i>para</i>-OLIGOFENILENOISOPROPILIDENO)S. Efecto de la reducción de la libertad conformacional de la microestructura en el apagado de la fluorescencia por NACs.....	71
3.2.1 Consideraciones generales.....	71
3.2.2 Pruebas para la formación de películas estables.....	71
3.2.3 Síntesis de PTFa.....	74
3.2.4 Propiedades ópticas de películas de PBF y PTFa.....	75
3.2.5 Apagado de la fluorescencia.....	76
3.2.5.1 Apagado de la fluorescencia de películas de PTFa.....	76
3.2.5.2 Apagado de la fluorescencia de películas de PBF.....	81
3.2.5.3 Apagado de la fluorescencia de películas finas de PTFa.....	83
3.2.5.4 Conclusiones.....	85
3.3 POLIMEROS CONJUGADOS SEGMENTADOS CON CONECTORES RÍGIDOS. Efecto de la rigidez macromolecular en el apagado de la fluorescencia por NACs.....	87
3.3.1 Consideraciones generales.....	87
3.3.2 Síntesis de los monómeros. Caracterización estructural por RMN.....	88
3.3.3 Síntesis de los polímeros PEC y PEF. Caracterización estructural por RMN y GPC.....	90
3.3.4 Propiedades ópticas. Espectroscopía de absorción y de emisión.....	92
3.3.5 Apagado de la fluorescencia.....	95
3.3.6 Conclusiones.....	101
CAPITULO 4: CONCLUSIONES.....	103
CAPITULO 5: PARTE EXPERIMENTAL.....	107
5.1 MATERIALES Y METODOS.....	107
5.1.1 Preparación de las películas silanizadas con DTS.....	108
5.1.2 Preparación de las películas soportadas sobre vidrio o cuarzo.....	108
5.1.3 Modelado molecular.....	110
5.2 SOLVENTES Y REACTIVOS.....	110
5.2.1 Cloruro de butilo.....	111
5.2.2 Butillitio.....	111
5.3 SÍNTESIS.....	111
5.3.1 Síntesis de PN14, PN26, M14 y M26.....	111
5.3.1.1 Síntesis de los aldehídos.....	111

5.3.1.1.1 5- <i>tert</i> -butil-2-metoxibenzaldehído.....	111
5.3.1.1.2 2,2-Bis(4-metoxifenil)propano.....	112
5.3.1.1.3 2,2-Bis(3-(clorometil)-4-metoxifenil) propano.....	112
5.3.1.1.4 2,2-Bis(3-(formil)-4-metoxifenil)propano.....	113
5.3.1.2 Síntesis de los fosfonatos.....	113
5.3.1.2.1 2,6-Bis(dietoxifosfinilmetil)naftaleno.....	113
5.3.1.2.2 1,4-Bis(dietoxifosfinilmetil)naftaleno.....	114
5.3.1.3 Síntesis de los compuestos modelos M14 y M26.....	114
5.3.1.3.1 2,6-Bis(5'- <i>tert</i> -butil-2'-metoxi- β -estiril)naftaleno (M26).....	114
5.3.1.3.2 1,4-Bis(5'- <i>tert</i> -butil-2'-metoxi- β -estiril)naftaleno (M14).....	115
5.3.1.4 Síntesis de los polímeros PN14 y PN26.....	115
5.3.1.4.1 Poli(2,2'-dimetoxi-2,6-diestirilnaftalen-5,5'-ilen)isopropileno (PN26).....	115
5.3.1.4.2 Poli(2,2'-dimetoxi-1,4-diestirilnaftalen-5,5'-ilen)isopropileno (PN14).....	116
5.3.2 Síntesis del polímero PTFa.....	117
5.3.2.1 2,2-Bis-(4-bromofenil)perfluoropropano.....	117
5.3.2.2 1,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenilo.....	117
5.3.2.3 Poli(<i>p</i> -terfenilenoperfluoroisopropileno (PTFa).....	117
5.3.3 Síntesis de los polímeros PEC y PEF.....	118
5.3.3.1 1,1,1',1'-Tetrametil-3,3'-espirobiindano-6,6'-diol.....	118
5.3.3.2 1,1,1',1'-Tetrametil-6,6'-dimetoxi-3,3'-espirobiindane.....	119
5.3.3.3 5,5'-Dibromo-1,1,1',1'-tetrametil-6,6'-dimetoxi-3,3'-espirobiindano.....	121
5.3.3.4 4,4'-Dibromobifenilo.....	123
5.3.3.5 Ácido 1,4'-bifenilendiborónico.....	123
5.3.3.6 1,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenilo.....	124
5.3.3.7 2,7-Bis(1,3,2-dioxaborinan-2-il)-9,9-dihexilfluoreno.....	124
5.3.3.8 Poli[2,9-bis(1,1,1',1'-tetrametil-6,6'-dimetoxi-3,3'-spirobiindane-5,5'-eno)bifenileno] (PEC).....	125
5.3.3.9 Poli[9,9-dihexil-2,7-bis(1,1,1',1'-tetrametil-6,6'-dimetoxi-3,3'-spirobiindan-5,5'-eno)fluorenileno] (PEF).....	126
APENDICE I.....	127

RESUMEN

El fenómeno espectroscópico, y frecuentemente visual, del apagado luminiscente de especies químicas y biológicas inducido por analitos se ha convertido en un método cualitativo y cuantitativo de gran aplicación para su detección y/o cuantificación. Por ello se han estudiado gran cantidad de moléculas orgánicas luminóforas y polímeros conjugados luminiscentes como sondas químicas y químico-biológicas en solución, las cuales son inherentemente hidrofóbicas. En realidad, la mayoría de los analitos existen en sistemas acuosos. Consecuentemente, se está trabajando intensamente en el desarrollo de películas luminiscentes con distintos tipos de materiales funcionales para poder superar los inconvenientes de las sondas luminiscentes en solución acuosa.

Este estudio se focalizó en la detección de compuestos aromáticos nitrados (NACs), que son los analitos relevantes en problemas ambientales e investigación forense, en medio acuoso mediante películas de polímeros segmentados conjugados (PCS). Cabe agregar que las exposiciones breves o prolongadas de compuestos nitroaromáticos producen anemia, cáncer, funcionamiento hepático anormal, desarrollo de cataratas e irritación de la piel, etc.

En principio, distintos polímeros fluorescentes se sintetizaron y se caracterizaron estructuralmente. Asimismo, se estudiaron sus propiedades térmicas, ópticas y de procesabilidad. Posteriormente se estudió la capacidad de sus películas para detectar distintos NACs en medio acuoso.

El objetivo inicial fue analizar el papel de la microestructura polimérica en la capacidad quimiosensora de películas. Para ello se utilizaron tres configuraciones estructurales:

- Serie 1. PCSs con conectores isopropilideno y cromóforos extendidos del tipo de los diestirilnaftalenos unidos por sus posiciones *meta* que poseen gran libertad conformacional.
- Serie 2. PCSs con conectores isopropilideno y cromóforos cortos como el bifenilo y el terfenilo unidos por sus posiciones *para* que poseen menor libertad conformacional que los unidos por sus posiciones *meta*.
- Serie 3. PCSs con conectores espiro rígidos, con una flexibilidad conformacional muy restringida y que introducen ángulos más agudos en la microestructura polimérica, con unidades fluorescentes cuaterfenileno y fluoreno.

Los resultados mostraron que las películas de estos polímeros electrón donores exhiben muy buenas habilidades como sensores de los NACs electrón aceptores en el rango submicromolar y micromolar. Pero el análisis de los resultados del apagado de películas de los tres sistemas estudiados por mono, di y trinitrofenoles y mono, di y trinitrotoluenos indica

que no es posible relacionar la eficiencia en el apagado con parámetros electrónicos (carácter dador de electrones) o estéricos (tamaño molecular) ya sea de los apagadores o de los polímeros. De manera general se observó que los PCS son más sensibles al ácido pícrico (AcP) que al TNT. Esta mayor sensibilidad se asigna a contribuciones adicionales al apagado por el efecto de filtro interno que es particularmente importante con AcP.

Del conjunto de variables que define la respuesta de las películas frente a NACs, el espesor de la película y la morfología son elementos que se han discutido previamente en la literatura y que se constataron nuevamente en este estudio. Se observó un aumento de sensibilidad al disminuir el espesor de la película y en algunos de los polímeros con los valores de transición vítrea más bajos. Cabe destacar que las expectativas de aumentar la sensibilidad en base a consideraciones de carácter estructural no se cumplieron totalmente, aunque, por ejemplo, los polímeros con grupos conectores espiro son más eficientes en el apagado de la fluorescencia por TNT que los que poseen conectores isopropilideno. Sin embargo, a todo esto, hay que agregar la contribución de apagado por IFE que puede modificar sustancialmente la respuesta, y que depende de otras variables como son las longitudes de onda empleadas en la detección.

Los resultados aquí obtenidos sugieren que la estructura y propiedades intrínsecas de los fluoróforos y la microestructura polimérica no son definitorias en sí mismas, sino en la medida que contribuyen a modificar los factores antes mencionados, morfología e IFE.

ABSTRACT

The spectroscopic, and frequently visual, phenomenon of the luminescent quenching of chemical and biological species induced by analytes has become a qualitative and quantitative method of great application for its detection and / or quantification.

For this reason, a large number of luminophores and luminescent organic conjugated polymers have been studied as chemical and chemical-biological probes in solution, which are inherently hydrophobic. Actually, most analytes exist in aqueous systems. Consequently, intense work is being done on the development of luminescent films with different types of functional materials in order to overcome the disadvantages of the luminescent probes in aqueous solution.

This study focused on the detection of nitroaromatic compounds (NACs), which are relevant analytes in environmental problems and forensic investigation, in aqueous medium by means of conjugated segmented polymer (PCS) films. It should be added that brief or prolonged exposures of nitroaromatic compounds produce anemia, cancer, abnormal liver function, development of cataracts and skin irritation, etc.

In principle, different fluorescent polymers were synthesized and structurally characterized. Likewise, its thermal, optical and processability properties were studied. Subsequently the ability of their films to detect different NACs in aqueous medium was studied.

The initial objective was to analyze the role of polymeric microstructure in the chemosensory capacity of films. For this, three microstructural configurations were used

- Series 1. PCSs, with isopropylidene connectors and extended chromophores of the type of the diastyrilnaphthalenes linked by their *meta* positions, that have great conformational freedom
- Series 2. PCSs, with isopropylidene and short chromophores such as biphenyl and terphenyl linked by their *para* positions, that have less conformational freedom than those linked by their *meta* positions.
- Series 3. PCS with rigid spiro connectors, which have very restricted conformational flexibility and introduce more acute angles in the polymeric microstructure, with the fluorescent units quaterphenylene and fluorene.

The results showed that the films of these electron donating polymers exhibit very good abilities as sensors of the electron accepting NACs in the submicromolar and micromolar range. But, the analysis of the results of the quenching of the three systems studied by mono,

di and trinitrophenols and mono, di and trinitrotoluenes indicates that it is not possible to relate the efficiency in the quenching with electronic parameters (electron donor character) or sterics (molecular size) either from the quenchers or from the polymers. In general, it was observed that PCS are more sensitive to picric acid (AcP) than to TNT. This increased sensitivity was assigned to additional contributions to the quenching by internal filter effects which are particularly important with AcP.

From the set of variables that define the response of films to NACs, film thickness and morphology are elements that have been previously discussed in the literature and that were found again in this study. Thus, an increase in sensitivity was observed by decreasing the film thickness and in some of the polymers with the lower glass transition values. It should be noted that the expectations of increasing sensitivity based on considerations of structural nature were not fully met, although, for example, polymers with spiro connecting groups are more efficient in quenching fluorescence by TNT than those with isopropylidene linkers. However, to all this we must add the contribution to quenching by IFE that can substantially modify the response, and that depends on other variables such as the wavelengths used in the detection.

The results obtained here suggest that the structure and intrinsic properties of fluorophores and polymeric microstructure are not definitive by themselves, but to the extent that they contribute to modify the aforementioned factors, morphology and IFE.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

1.1 DETECCION Y/O CUANTIFICACION DE ANALITOS MEDIANTE SONDAS Y PELICULAS LUMINISCENTES

El fenómeno espectroscópico, y frecuentemente visual, del apagado luminiscente de especies químicas y biológicas¹ inducido por analitos, se ha convertido en un método cualitativo y cuantitativo de gran aplicación para el sensado, ya sea detección y/o cuantificación.

1.1.1 Sondas luminiscentes solubles en agua

Recientemente, se han desarrollado en forma exitosa una gran cantidad de sondas químicas y químico-biológicas luminiscentes para detección en solución. La mayoría de ellas están preparadas con pequeñas moléculas orgánicas luminóforas² y polímeros conjugados luminiscentes³ que son inherentemente hidrofóbicos. Sin embargo, es difícil de hacer que luminóforos hidrofóbicos sean hidrofílicos sin que cambien sus propiedades.⁴ En realidad, la mayoría de los analitos, especialmente metales iónicos y muestras biológicas²⁻³ existen en sistemas acuosos.

Por otra parte, el descubrimiento de luminóforos inorgánicos con ligandos solubles en agua, como los quantum dots (QDs)⁵ y nanoclusters metálicos luminiscentes (NCs),⁶ parecen ser un método alternativo pero presentan ciertos problemas como por ejemplo, una variedad limitada. Además, las sondas solubles en agua exhiben en solución algunas deficiencias innatas, que impiden su aplicación amplia:

- 1) las sondas luminiscentes son difíciles de almacenar y transportar en solución.⁷
- 2) las sondas solubles en agua no son reciclables porque la separación de los analitos y la sonda en solución no es sencilla.

¹ Artificial receptors for the recognition of phosphorylated molecules. A. E. Hargrove, S. Nieto, T. Zhang, J. L. Sessler, E. V. Anslyn, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 6603.

² Fluorescent indicators based on BODIPY. N. Boens, V. Leen and W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1130.

³ Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers. S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339.

⁴ Design strategies for water-soluble small molecular chromogenic and fluorogenic probes. X. H. Li, X. H. Gao, W. Shi, H. M. Ma, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 590.

⁵ Optical molecular sensing with semiconductor quantum dots (QDs). R. Freeman, I. Willner, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4067.

⁶ Fluorescent gold nanoclusters: recent advances in sensing and imaging. L.-Y. Chen, C.-W. Wang, Z. Q. Yuan, H.-T. Chang, *Anal. Chem.* **2015**, *1*, 216.

⁷ Development of solution, film and membrane based fluorescent sensor for the detection of fluoride anions from water. G. Saikia, A. K. Dwivedi, P. K. Iyer, *Anal. Methods* **2012**, *4*, 3180.

3) el descarte de estas sondas, que sirven solo una vez, conducen al consumo de reactivos y a la contaminación ambiental.

4) para muestras biológicas (por ej. células y tejidos) las sondas solubles en agua pueden inducir la liberación de moléculas químicas inesperadas desde la muestra biológica.⁸

5) es difícil utilizar las sondas solubles en agua en la detección de vapores y/o gases.⁹

1.1.2 Películas luminiscentes

Consecuentemente, en las últimas décadas se ha preferido desarrollar películas luminiscentes que consistiesen en distintos tipos de fluoróforos y materiales funcionales para poder superar los inconvenientes de las sondas luminiscentes en solución acuosa con muestras químicas y biológicas. Las películas luminiscentes pueden ser transformadas fácilmente en un dispositivo con muy buenas ventajas:

1) Películas luminiscentes de cualquier forma y tamaño (adaptable a la forma del sustrato) pueden ser fácilmente fabricadas para distintos usos.

2) Son fácilmente almacenadas y transportadas como resultado de la buena estabilidad química de los fluoróforos en el estado sólido.

3) No existe interferencia invasiva ya que la detección es realizada en películas luminiscentes sin ninguna adición externa.

4) Las películas luminiscentes son aptas para la detección en tiempo real.

5) Las películas luminiscentes pueden ser regeneradas a través del lavado con solventes adecuados.

En principio, una película luminiscente exitosa en quimio-biosensado debería exhibir alta sensibilidad y selectividad. Por un lado, hay dos estrategias importantes de sensado selectivo en el diseño de películas luminiscentes. La estrategia directa es sintetizar los luminóforos con un elemento de reconocimiento, similar a las pruebas en solución.¹⁰ Alternativamente, los fluoróforos pueden ser ensamblados con unidades de reconocimiento a través de una variedad de interacciones físicas con relativamente poco esfuerzo sintético.¹¹ Gracias a las estrategias de ensamblado, la fabricación de películas luminiscentes se

⁸ Electrospun fibers as a solid-state real-time zinc ion sensor with high sensitivity and cell medium compatibility. J.-H. Syu, Y.-K. Cheng, W.-Y. Hong, H.-P. Wang, Y.-C. Lin, H.-F. Meng, H.-W. Zan, S.-F. Horng, G.-F. Chang, C.-H. Hung, Y.-C. Chiu, W.-C. Chen, M.-J. Tsai, H. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, **2013**, 23, 1566.

⁹ Plasma deposition of perylene–adamantane nanocomposite thin films for NO₂ room-temperature optical sensing. F. J. Aparicio, I. Blaszczyk-Lezak, J. R. Sánchez-Valencia, M. Alcaire, J. C. González, C. Serra, A. R. González-Elípe, A. Barranco, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 8731.

¹⁰ Design of fluorescent materials for chemical sensing. L. Basabe-Desmots, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 993.

¹¹ A novel picric acid film sensor via combination of the surface enrichment effect of chitosan films and the aggregation-induced emission effect of siloles. G. He, H. N. Peng, T. H. Liu, M. N. Yang, Y. Zhang, Y. Fang, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 7347.

convirtió en algo más flexible y diverso. Por otro lado, respecto de la sensibilidad, el efecto de la agregación que causa el apagado (ACQ) es un obstáculo para la detección de la sensibilidad durante la formación de las películas luminiscentes, en donde los fluoróforos inherentemente tienden a agregarse a través de interacciones π - π .¹² La inducción de emisión mediante el agregado de moléculas y de materiales inorgánicos ha sido utilizado para paliar esta limitación. Además, la fotoestabilidad de las películas es el parámetro clave en las aplicaciones prácticas de los dispositivos para el sensado.

1.1.3 Métodos de fabricación de películas luminiscentes

Hay una variedad de métodos para fabricar películas luminiscentes (Figura 1.1), que incluyen:

- 1) Evaporación del solvente (drop-casting/spin-casting)
- 2) Técnica de Langmuir-Blodgett (LB)
- 3) Método de la monocapa autoensamblada (SAM)
- 4) Ensamblado capa por capa (LBL)
- 5) Electrospinning y electropolimerización

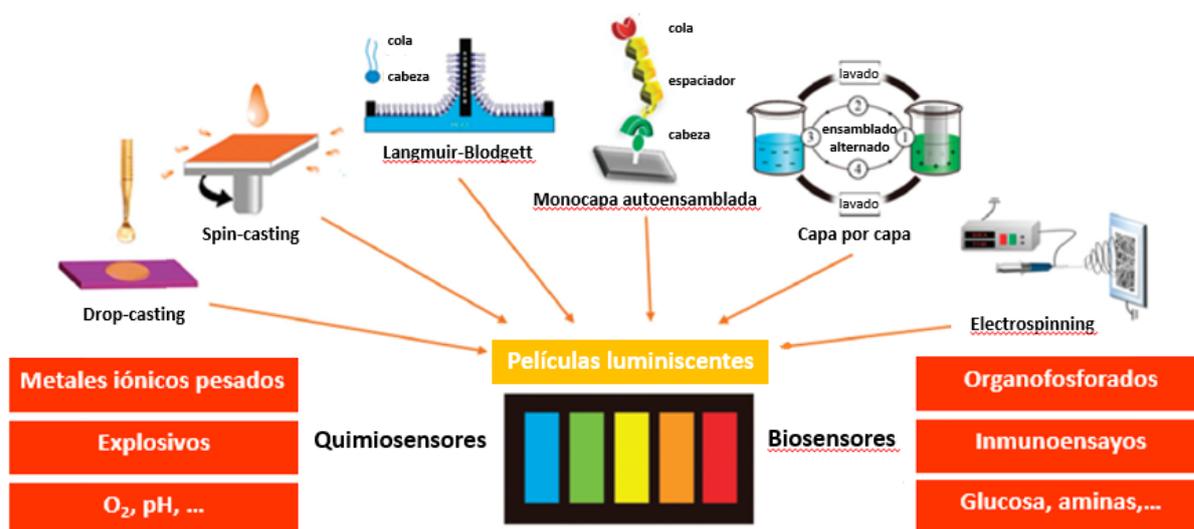


Figura 1.1. Resumen de los métodos de fabricación de películas luminiscentes para aplicaciones en sensado químico y biológico.

Dado que en la literatura existen una gran variedad de películas luminiscentes para el sensado químico y biológico, en las siguientes secciones se muestran ejemplos agrupados según el método utilizado para la fabricación de las películas luminiscentes. Como es de

¹² Ordered poly (p-phenylene)/layered double hydroxide ultrathin films with blue luminescence by layer-by-layer assembly. D. P. Yan, J. Lu, M. Wei, J. B. Han, J. Ma, F. Li, D. G. Evans and X. Duan, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48, 3073.

esperar, las propiedades de sensado de dichas películas está directamente relacionado con su arquitectura molecular o supramolecular.

Por otro lado, en estos ejemplos seleccionados se hace foco en la detección de compuestos aromáticos nitrados (NACs), que son los analitos relevantes en problemas ambientales, detección de minas terrestres e investigación forense. Las exposiciones breves o prolongadas de compuestos nitroaromáticos producen anemia, cáncer, funcionamiento hepático anormal, desarrollo de cataratas e irritación de la piel, etc.^{13,14}

El 2,4,6-trinitrotolueno, TNT, es considerado contaminante en concentraciones superiores a 2 µg/L.¹⁵ Su uso como explosivos es una preocupación medio-ambiental por la contaminación en los sitios donde se producen y se almacenan, a lo que se suma la necesidad del control de su utilización y traslado ilegal.^{16,17} La Agencia de Alcohol, Tabaco y Armas de fuego (ATF) de los EEUU listaba en 2010 un número de 229 materiales explosivos,¹⁸ que son clasificados en seis grupos: nitroalcanos, nitroaromáticos, nitroaminas, nitratos orgánicos, sales de ácidos y peróxidos.

1.1.3.1 Películas luminiscentes obtenidas por evaporación del solvente (drop-casting, dip-casting y spin-casting)

La fabricación de películas delgadas luminiscentes soportadas sobre distintos sustratos por evaporación del solvente es una de las técnicas más populares debido a la simplicidad de esta metodología y su bajo costo.¹⁹

Entre los procesos basados en soluciones, el recubrimiento por deposición (drop-casting) es el más empleado: se coloca una simple gota de solución en un sustrato plano, seguido de secado al aire o en atmósfera del solvente para evaporarlo completamente.²⁰ En este proceso, la arquitectura de la película se basa en el autoensamblaje de las moléculas en la superficie del sustrato durante la evaporación del solvente. La morfología de la película es

¹³ Toxicological characterization of 2,4,6-trinitrotoluene, its transformation products, and to nitramine explosives. J. Neuwoehner, A. Schofer, B. Erlenkaemper, K. Steinbach, K. Hund-Rinke, A. Eisentraeger, *Environ. Toxicol. Chem.* **2007**, *26*, 1090–1099.

¹⁴ Phenol and nitrophenols in the air and dew waters of Santiago de Chile. M. A. Rubio, E. Lissi, N. Herrera, V. Pérez, N. Fuentes, *Chemosphere* **2012**, *86*, 1035–1039.

¹⁵ U. S. E. P. Agency, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, **2011**.

¹⁶ Current trends in explosive detection techniques. J. S. Caygill, F. Davis, S.P.J. Higson, *Talanta* **2012**, *88*, 14–29.

¹⁷ Optical chemosensors and reagents to detect explosives. Y. Salinas, R. Martínez-Máñez, M. D. Marcos, F. Sancenón, A. M. Costero, M. Parra, S. Gil, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1261–1296.

¹⁸ ATF, Fed. Regist., **2010**, *75*, 70291–70293.

¹⁹ Mesoporous thin films: properties and applications. P. Innocenzi, L. Malfatti, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4198.

²⁰ Controllable fabrication of oriented micro/nanowire arrays of dibenzo-tetrathiafulvalene by a multiple drop-casting method. Y. Liu, X. L. Zhao, B. Cai, T. F. Pei, Y. H. Tong, Q. Xin Tang, Y. C. Liu, *Nanoscale* **2014**, *6*, 1323.

controlada por el tipo de solvente, la concentración de la solución y la velocidad de evaporación.²¹

Otro proceso de recubrimiento es por inmersión (dip-coating) donde el sustrato se sumerge en la solución de recubrimiento y luego se retira verticalmente seguido del secado.²² La estructura de las películas está estrechamente relacionada con la evaporación y la velocidad de extracción del sustrato.²³ En comparación con el recubrimiento por inmersión, la técnica de drop-casting es la más usada en la fabricación de sensores de películas luminiscentes.

1.1.3.1.1 Películas luminiscentes quimiosensoras de metales iónicos pesados obtenidas por deposición (drop-casting)

La presencia de metales iónicos pesados en el medio ambiente es siempre preocupante debido a sus efectos tóxicos y al daño que generan al ser acumulados en los sistemas biológicos. Estas especies no son degradables y tienden a bioacumularse en organismos vivos a través de la cadena alimentaria, llevando a enfermedades debilitantes graves. En consecuencia, el monitoreo de los iones metálicos en el medio ambiente está recibiendo actualmente considerable atención.²⁴

Están surgiendo sensores luminiscentes para muchos iones de metales pesados con alta sensibilidad y selectividad. En general, un sensor luminiscente se prepara en película delgada para una detección portátil rápida de iones de metales pesados.²⁵ Los materiales fluorescentes comúnmente utilizados para la detección de iones metálicos incluyen pequeñas moléculas orgánicas, polímeros conjugados, quantum dots (QDs) y nanoclusters (NCs) de metales nobles.

Recientemente, se ha utilizado con éxito para la detección de los iones férrico Fe^{3+} y mercúrico Hg^{2+} una película de un cristal fotónico inverso macroporoso (PC) impregnado en hexafenilsilano (HPS).²⁶ La película de PC infiltrada por HPS fue fabricada por goteo de una solución etanólica de HPS en las películas de SiO_2 construidas sobre un sustrato, Esquema 1.1. La luminiscencia del HPS con propiedades de emisión inducida por agregación (AIE) fue

²¹ Morphology and thermal stability of the active layer in poly(p-phenylenevinylene)/methanofullerene plastic photovoltaic devices. X. N. Yang, J. K. J. van Duren, R. A. J. Janssen, M. A. J. Michels, J. Loos, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2151.

²² Optimizing vanadium pentoxide thin films and multilayers from dip-coated nanofluid precursors. C. Glynn, D. Creedon, H. Geaney, J. O'Connell, J. D. Holmes, C. O'Dwyer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2031.

²³ Highly controlled dip-coating deposition of fct FePt nanoparticles from layered salt precursor into nanostructured thin films: an easy way to tune magnetic and optical properties. M. Faustini, A. Capobianchi, G. Varvaro, D. Grosso, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 1072.

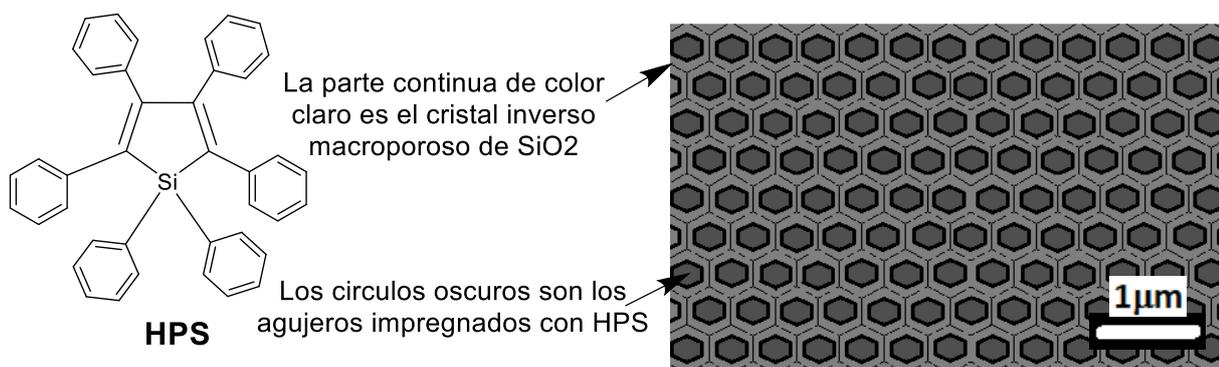
²⁴ Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection. G. Aragay, J. Pons, A. Merkoj, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3433.

²⁵ Solid-state emissive B, S-bridged p-terphenyls: synthesis, properties, and utility as bifunctional fluorescent sensor for Hg^{2+} and F-ions. D.-M. Chen, S. Wang, H.-X. Li, X.-Z. Zhu, C.-H. Zhao, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 12532.

²⁶ Silole-infiltrated photonic crystal films as effective fluorescence sensor for Fe^{3+} and Hg^{2+} . Y. Q. Zhang, X. D. Li, L. J. Gao, J. H. Qiu, L. P. Heng, B. Z. Tang, L. Jiang, *Chem. Phys. Chem.* **2014**, *15*, 507.

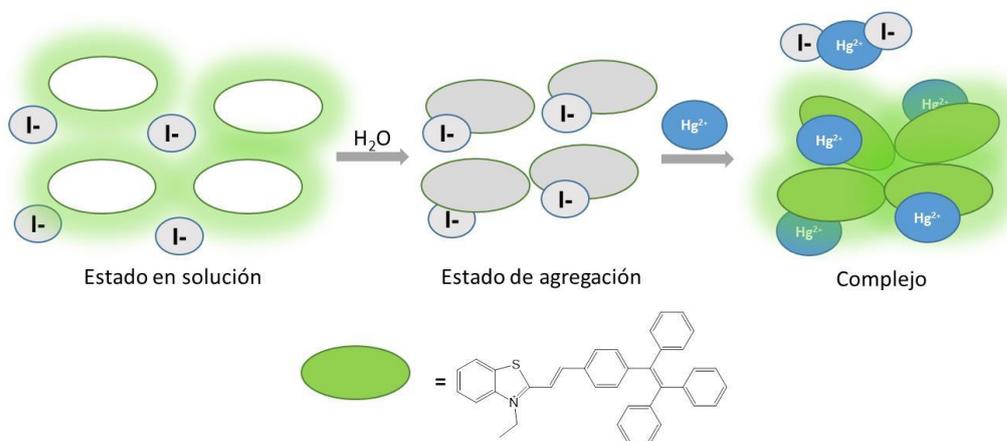
aumentada por el cristal fotónico. En presencia de iones metálicos, la transferencia de electrones desde las moléculas de HPS a los iones metálicos lleva a la extinción de la fluorescencia del HPS. La película luminiscente exhibió alta selectividad hacia los iones Fe^{3+} y Hg^{2+} debido a sus altos potenciales de electrodo estándar y a sus diámetros iónicos pequeños.

Esquema 1.1



Las sondas fluorescentes que no trabajan por apagado de la fluorescencia (turn-off) sino por encendido de ella (turn-on) reducen las señales de falsos positivos y poseen fondo oscuro. Por lo tanto, son superiores a los sensores ópticos de extinción de fluorescencia.

Esquema 1.2



Un sensor de "encendido" de la fluorescencia en presencia de iones Hg^{2+} ha sido diseñado en base a luminógenos que aumentan su fluorescencia por agregación (efecto AIE) (Esquema 1.2).²⁷ Una película delgada luminiscente ha sido fabricada usando una molécula AIE (una sal de benzotiazolio, TPEBe-X, funcionalizada con tetrafeniletano, TPE) con diferentes contraaniones exhiben distintos comportamientos de la emisión, desde apagado

²⁷ Effect of the counterion on light emission: a displacement strategy to change the emission behaviour from aggregation-caused quenching to aggregation-induced emission and to construct sensitive fluorescent sensors for Hg^{2+} detection. N. Zhao, J. W. Y. Lam, H. H. Y. Sung, H. M. Su, I. D. Williams, K. S. Wong, B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 133.

provocado por la agregación ($X = I^-$) hasta emisión provocada por la agregación (ClO_4^- y PF_6^-). La película delgada fabricada con TPEBe-I aparece de color negro bajo la radiación UV de 365 nm, mientras que una fuerte emisión roja se observó en el caso de las películas de TPEBe- ClO_4 y de TPEBe- PF_6 .

1.1.3.1.2 Películas luminiscentes quimiosensoras de compuestos nitroaromáticos obtenidas por deposición (drop-casting)

Es bien sabido que una mejor permeabilidad de la película conduce a una mayor eficiencia de detección. Por otra parte, para lograr una buena permeabilidad es crucial la morfología de la película, que se puede controlar a través del autoensamblaje. Durante la deposición por drop-casting, el autoensamblaje de derivados de oligoareno puede ajustarse simplemente usando diferentes solventes, lo que resulta en diferentes nanoestructuras orgánicas bien controladas desde microfilamentos a supernanoestructuras tridimensionales parecidas a las flores.²⁸

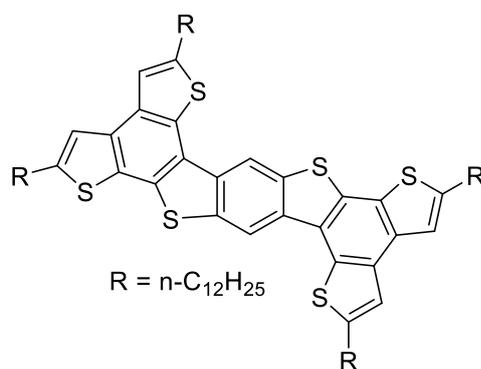
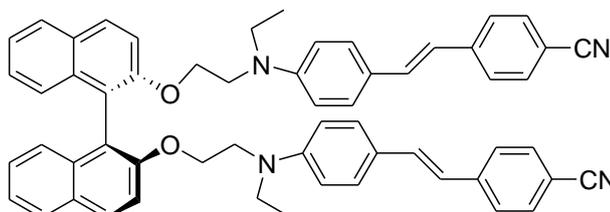


Figura 1.2. Imagen de las estructuras autoensambladas.

La velocidad de respuesta de las supernanoestructuras tridimensionales en forma de flor para la detección de vapores de los explosivos (2,4,6-trinitrotolueno (TNT) y 2,4-dinitrotolueno (DNT) mejora mucho (700 veces) respecto de los microfilamentos unidimensionales.

Esquema 1.3

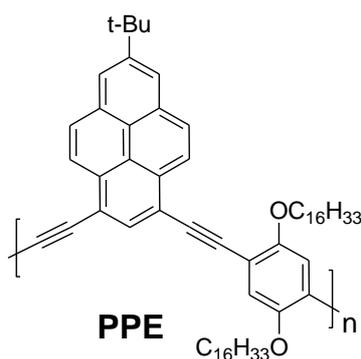


²⁸ Organic supernanostructures self-assembled via solution process for explosive detection. L. Wang, Y. Zhou, J. Yan, J. Wang, J. Pei, Y. Cao, *Langmuir* **2009**, *25*, 1306-1310.

Se ha usado una estrategia similar para controlar la estructura de las películas sensoras de binaftilos funcionalizados con estilbenos sustituidos con grupos donores y aceptores (Esquema 1.3). Se construyeron películas con estas moléculas fluorescentes por drop-casting cambiando los solventes.²⁹ Las películas obtenidas con cloroformo mostraron un 12% de extinción de fluorescencia al ser expuestas a vapores de DNT durante 10 min. Por el contrario, al usar una mezcla cloroformo-tolueno 1:3 (v/v) como solvente para la fabricación de la película se observó el 91% de extinción de fluorescencia de la película al ser expuesta a vapores de DNT.

Películas de poli(terbutilpireno-co-fenilenoetino)s, **PPE**, que también fueron obtenidas por drop-casting, mostraron buena respuesta frente a TNT en medio acuoso. Estos copolímeros poseen una cadena principal con cromóforos unidos en las posiciones meta y grupos tert-butilo voluminosos que perturban el empaquetamiento y originan una estructura más desordenada que la observada en los polímeros unidos en las posiciones para y sin grupos voluminosos (Esquema 1.4).³⁰

Esquema 1.4



Asimismo, la distribución homogénea del compuesto fluorescente sobre el sustrato juega un papel clave en la determinación de la eficiencia de detección de las películas luminiscentes como sensores. Por ejemplo, un gelificante de bajo peso molecular compuesto de colesterol, fenileno y colesterol, Col-Ph-Col, (Esquema 1.5) con propiedades de autoensamblaje se usó para la fabricación de películas delgadas.³¹

Sobre la película de Col-Ph-Col se depositó posteriormente una solución en acetona de un compuesto conteniendo colesterol-guanidina-tertiofeno y pireno, ColG-3T-Py, que es fluorescente. Esta solución impregnó el gel molecular de Col-Ph-Col con el compuesto fluorescente para obtener así películas luminiscentes uniformes que poseen una red

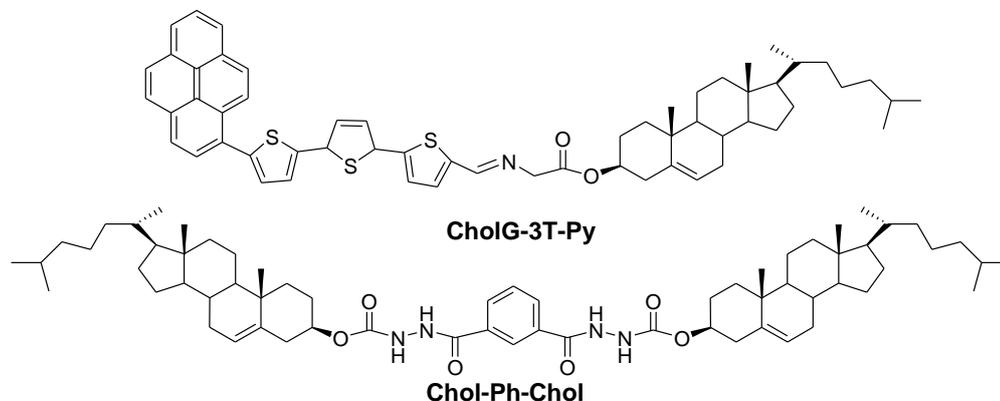
²⁹ Detection of explosive vapors with a charge transfer molecule: self-assembly assisted morphology tuning and enhancement in sensing efficiency. C. Vijayakumar, G. Tobin, W. Schmitt, M.-J. Kim, M. Takeuch, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 874-876.

³⁰ t-Butyl pyrene containing poly (aryleneethynylene)s for highly sensitive and selective sensing of TNT. Jagtap, S. B. Potphode, D. D. Ghorpade, T. K. Palai, A. K. Patri, S. P. Mishra, *Polymer* **2014**, 55, 2792-2798.

³¹ Fluorescent films based on molecular-gel networks and their sensing performances. Liu, T. H. Liu, X. L. Chen, X. H. Sun, Y. Fang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 9830-9836.

estructural. Esta película activada pudo detectar selectivamente nitrobenzono (NB) debido a la alta presión de vapor de NB.

Esquema 1.5

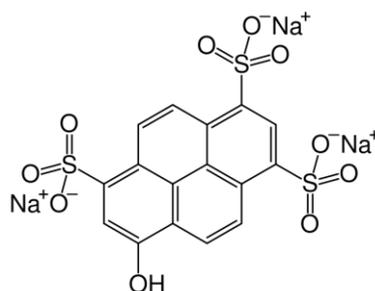


Estos trabajos ilustran la aplicación del autoensamblado para mejorar la eficiencia de detección por la película luminiscente. Sin embargo, la selectividad de las películas sensoras en la detección sigue siendo un gran desafío.

1.1.3.1.3 Películas luminiscentes quimiosensoras de pH obtenidas por deposición (drop-casting)

La hidrofiliidad de la superficie de la película es esencial para la detección en solución acuosa. Los materiales basados en sol-gel que usan tetraetilortosilicato (TEOS) se han utilizado para fabricar sensores luminiscentes de pH.³² Las películas de colorante sol-gel fueron preparadas por recubrimiento por inmersión de sol-gel dopado con un colorante fluorescente sensible al pH (por ejemplo, piranina, Esquema 1.6) en un portaobjetos de vidrio. El carácter hidrofílico del sol-gel puede promover la permeabilidad del protón en la película, y el precursor de TEOS puede mejorar la estabilidad de adhesión de los films. Por otra parte, la microestructura de la matriz puede adaptarse para encapsular por completo el colorante, lo que da como resultado un alto rendimiento en la detección del pH.

Esquema 1.6



³² The development and characterisation of novel hybrid sol-gel-derived films for optical pH sensing. D. Wencel, M. Barczak, P. Borowski, C. McDonagh, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11720-11729.

En conclusión, el método por deposición y recubrimiento por inmersión ha sido muy utilizado para formar películas luminiscentes, debido a su muy fácil operación y aplicabilidad general. Sin embargo, este método sufre de algunas debilidades innatas (por ejemplo, la mala uniformidad). Por otra parte, el efecto ACQ generalmente ocurre en las moléculas fluorescentes tradicionales, polímeros conjugados y los QDs. Además, la mezcla del polímero no es obligatoria, pero es útil para mejorar la adhesión. La capacidad de detección de las películas poliméricas está significativamente influenciada por la velocidad de difusión de los analitos. Por lo tanto, un polímero con buena permeabilidad es fundamental para obtener un buen desempeño.

1.1.3.1.4 Películas luminiscentes obtenidas mediante recubrimiento por rotación (spin-coating)

La técnica de recubrimiento de evaporación del solvente por rotación es muy versátil y aplicable para la fabricación de una variedad de dispositivos basados en películas delgadas. En el método de recubrimiento por rotación (spin-coating) se realiza la deposición de una gota de la solución sobre el sustrato que gira rápidamente, la solución se extiende sobre la superficie y el exceso de recubrimiento se expulsará del borde del sustrato por fuerza centrífuga. El residuo en el sustrato forma rápidamente una película delgada por evaporación del solvente. Además, pueden fabricarse las películas multicapa repitiendo el proceso anterior. El espesor del film puede controlarse por centrifugado alterando la velocidad de centrifugado y de las concentraciones de las soluciones. En comparación con la técnica de drop-casting, el proceso de spin coating está adaptado para fabricar capas más gruesas y múltiples con alta uniformidad. En general, los polímeros son ampliamente utilizados en spin-coating como material para formar películas debido a sus magníficas propiedades para la formación de ellas (aunque esto depende de su peso molecular), y a su capacidad para incorporar múltiples grupos funcionales mediante el diseño sintético.

1.1.3.1.5 Películas luminiscentes quimiosensoras de explosivos obtenidas mediante spin-coating

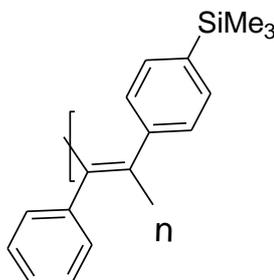
Ya se mencionó que los compuestos explosivos, principalmente los compuestos nitroorgánicos (NACs) pero también las nitraminas y peróxidos, son agentes químicos peligrosos y agentes de guerra química. La detección de trazas de explosivos y compuestos relacionados con explosivos ha recibido mucha atención en la defensa nacional, en la seguridad pública, en el cuidado ambiental y la salud humana. Los compuestos nitroaromáticos, como TNT, DNT, nitrobenzenu (NB) y ácido pícrico (PA), son ampliamente empleados como explosivos industriales. En particular, los explosivos nitroaromáticos

derivados del tolueno poseen una presión de vapor moderada, y pueden ser detectados por el sensor de estado sólido en la fase vapor.

El método de la detección por fluorescencia se basa en la formación de complejos π -stacking entre compuestos nitroarómicos electron deficientes y fluoróforos ricos en electrones, lo cual conduce al apagado de la luminiscencia por transferencia monoeléctrica fotoinducida (ver sección 1.2.7.1).

Al contrario de las sondas moleculares, los polímeros conjugados fluorescentes tienen la capacidad intrínseca de amplificar la respuesta en la detección por luminiscencia, porque la serie de fluoróforos conectados a una misma cadena interacciona colectivamente con el analito. Dicha amplificación originado por el apagado grupal que es provocado por una sola molécula de analito es conocido como el efecto de "un punto de contacto, múltiples puntos de respuesta", o también como el "efecto de superquenching".³³

Esquema 1.7



Un ejemplo pionero es la utilización de películas fluorescentes de polímeros obtenidas por spin-coating para la detección de compuestos nitroarómicos usando un derivado polimérico del poliacetileno, poli[1-fenil-2-(4-trimetilsililfenil)etino] (PTMSDPA), que posee una excepcionalmente alta permeabilidad y un gran volumen libre, Esquema 1.7.³⁴ La formación del complejo de transferencia de carga entre PTMSDPA rico en electrones y los compuestos nitroarómicos pobres en electrones resulta en el apagado de la fluorescencia de la película. Es importante destacar que la velocidad de detección de la película de PTMSDPA aumenta con una disminución en el grosor (de 80 nm a 3 nm) del film, debido a la mayor permeabilidad del vapor de PTMSDPA en una película más delgada.

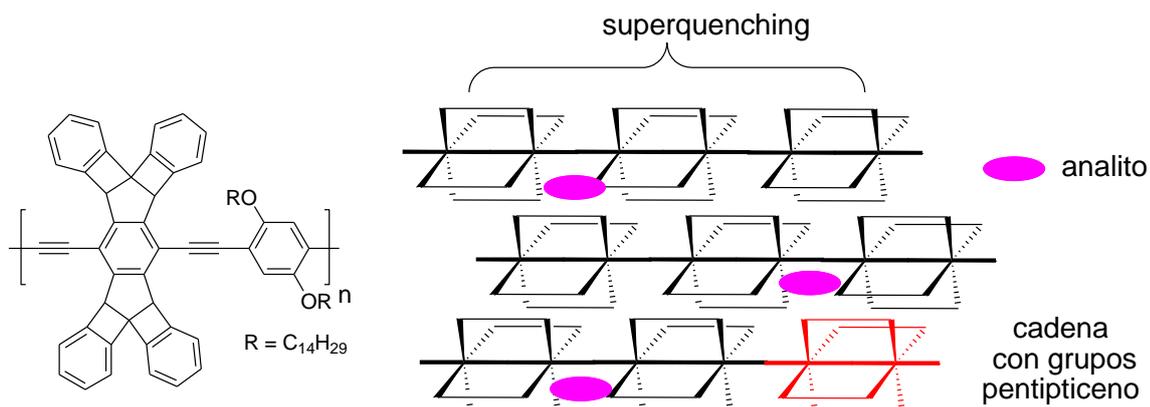
Sin embargo, la mayoría de los sistemas π de polímeros conjugados son planos, lo cual conduce a una disminución por agregación del rendimiento cuántico de la fluorescencia en el estado sólido. Para evitar el apilamiento π de la columna principal del polímero, se han incorporado fragmentos tridimensionales de pentipecticeno en la cadena principal de polímeros

³³ Conjugated amplifying polymers for optical sensing applications. S. Rochat, T. M. Swager, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 4488–4502.

³⁴ Fluorescent polyacetylene thin film sensor for nitroaromatics. Y. Liu, R. C. Mills, J. M. Boncella, K. S. Schanze, *Langmuir* **2001**, 17, 7452-7455.

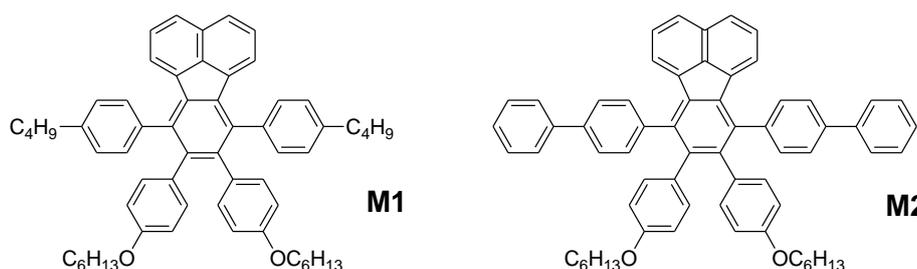
conjugados de fenilenoetiniлено, Esquema 1.8.³⁵ A partir de soluciones de estos polímeros derivados del pentipecticeno se obtuvieron por spin-casting películas luminiscentes altamente eficientes y estables. Tras la exposición a los vapores de TNT y DNT, estas películas sufrieron apagado de la luminiscencia por transferencia de electrones de los polímeros excitados a los analitos. Por otra parte, la difusión de los analitos se acelera en la película del sensor por la formación de cavidades adyacentes entre polímeros tridimensionales.

Esquema 1.8



El desempeño en la detección de NACs por películas obtenidas por drop-casting de los compuestos moleculares **M1** y **M2** basados en el grupo fluoranteno³⁶ (Esquema 1.9) ha sido evaluado en medio acuoso. La fluorescencia de **M2** fue reducida en un 79% por una solución 50 μ M de AcP. Las películas de los dos compuestos son más sensibles frente al ácido pícrico que frente a TNT.

Esquema 1.9



Para obtener una alta eficiencia de apagado en las películas rígidas anteriormente mencionadas se requiere de un espesor ultradelgado incluso en el caso de polímeros conjugados con pentaceno tridimensional.

Por ello, se han estudiado películas porosas formadas por nanofibras moleculares o gelificantes moleculares para lograr una eficiencia de apagado satisfactoria

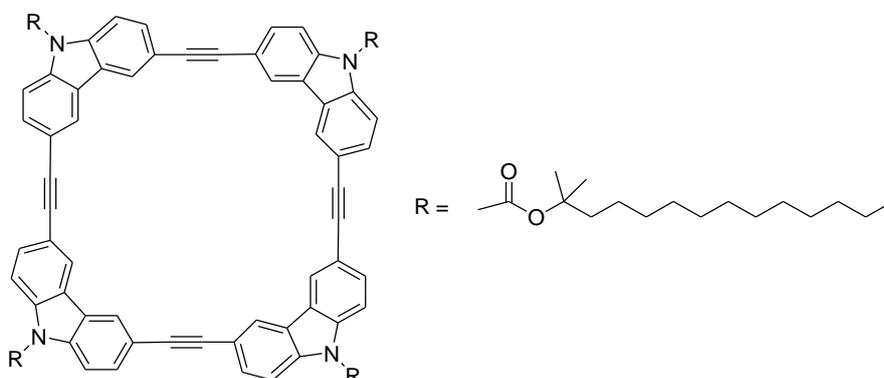
³⁵ Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers. S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339-1386.

³⁶ Fluoranthene based derivatives for detection of trace explosive nitroaromatics. S. Kumar, N. Venkatramaiah, S. Patil, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7236-7245.

independientemente del espesor de la película. Además, estas películas porosas tienen grandes áreas de superficie que promueven la difusión de los analitos hacia los elementos detectores y fortalecen así la interacción entre los analitos y los sitios de sensado.

Una solución en THF de una molécula tetracíclica conjugada con grupos carbazol sustituidos por cadenas alcóxycarbonilo (ACTC) fue depositada por spin-coating,³⁷ y formó películas porosas luminiscentes, Esquema 1.10. La estructura conjugada rígida planar de ACTC permitió el apilamiento π - π cofacial entre las moléculas para producir estructuras de nanofibras monodimensionales. Las películas de nanofibras fueron obtenidas por spin-casting de ACTC. Cuando las películas de ACTC se expusieron a vapores de TNT y DNT, la eficiencia de la fluorescencia se extinguió mediante transferencia de los electrones excitados de ACTC a los explosivos. Gracias a las estructuras porosas, las películas de nanofibras exhibieron una respuesta de fluorescencia a los vapores de TNT y DNT independientemente del espesor, con alta estabilidad y reproducibilidad para la aplicación práctica.

Esquema 1.10



Las nanofibras moleculares y los agentes gelificantes son adecuados para formar films porosos a través del método de spin-casting. Sin embargo, la dificultad en el diseño y la síntesis, reduce su versatilidad.

Los materiales basados en polímeros conjugados poseen altas eficiencias como quimiosensores para la detección de los compuestos nitroaromáticos deficientes de electrones a través del mecanismo de transferencia de electrones; sin embargo, sigue siendo un desafío mejorar efectivamente la selectividad hacia una molécula específica.

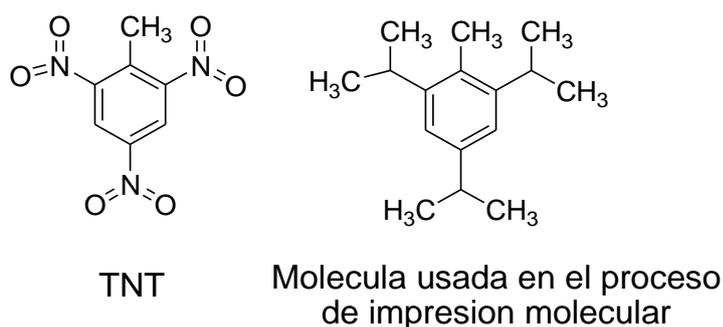
La introducción de la técnica de impresión molecular que genera cavidades con forma específica en la fabricación de películas sensoras proporciona una forma efectiva de obtener sensores selectivos para un analito particular. Usando este enfoque se han diseñado quimiosensores luminiscentes altamente selectivos basados en impresión molecular usando el grupo isopropileno para sustituir el grupo NO_2 del TNT en el proceso de impresión de

³⁷ Detection of explosives with a fluorescent nanofibril film. T. Naddo, Y. K. Che, W. Zhang, K. Balakrishnan, X. M. Yang, M. Yen, J. C. Zhao, J. S. Moore, L. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 6978.

derivados entrecruzados del polifenileno, Esquema 1.11.³⁸ Los polímeros conjugados actúan como materiales de impresión y transductores de la señal analítica. La película “impresa con TNT”, obtenida por spin-casting de la solución polimérica era capaz de detectar selectivamente TNT por el reconocimiento de su forma y/o tamaño.

Sin embargo, inesperadamente, el apagado de la fluorescencia más efectivo fue observado al exponerse la película al vapor de DNT, como resultado de la similitud entre las formas moleculares de TNT y DNT.

Esquema 1.11



1.1.3.1.6 Quimiosensores de películas luminiscentes obtenidas por spin-coating para otro tipo de analitos

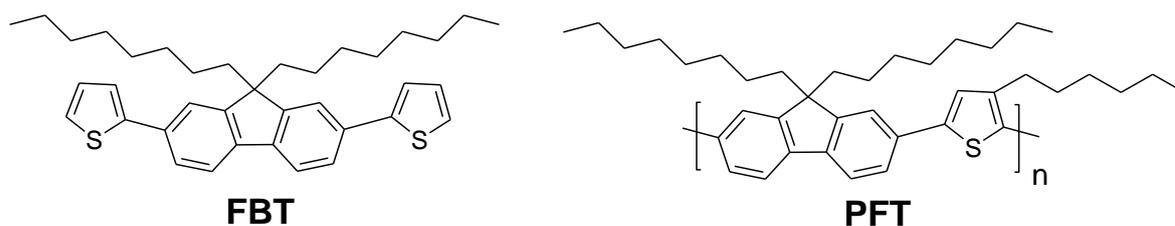
Durante las últimas décadas, se han usado mucho los sensores de gas para la detección de gases tóxicos o nocivos y el monitoreo de la calidad del aire,³⁹ por lo que películas con revestimiento luminiscente, de espesor y morfología controladas también son muy adecuados para la detección de otros gases tales como los de los NACs. Por ejemplo, se usó la molécula 9,9-dioctilfluoreno-2,7-bistiofeno (FBT) y el polímero poli[(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diil)-alt-(3-hexiltiofeno-2,5-diil)] (PFT) para obtener por spin-casting películas luminiscentes para la detectar de vapor de metanfetamina (MA), Esquema 1.12.⁴⁰ Las películas mostraron un aumento de la fluorescencia al ser expuestas a los vapores de MA.

³⁸ Chemosensory Performance of Molecularly Imprinted Fluorescent Conjugated Polymer Materials. J. H. Li, C. E. Kendig, E. E. Nesterov, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15911-15918.

³⁹ Mesoporous materials as gas sensors. T. Wagner, S. Haffer, C. Weinberger, D. Klaus, M. Tiemann, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 4036-4053.

⁴⁰ Fluorene–thiophene-based thin-film fluorescent chemosensor for methamphetamine vapor by thiophene–amine interaction. Y. Y. Fu, L. Q. Shi, D. F. Zhu, C. He, D. Wen, Q. G. He, H. M. Cao, J. G. Cheng, *Sens. Actuators, B* **2013**, *180*, 2-7.

Esquema 1.12



Dado que las películas depositadas por spin-coating poseen una arquitectura robusta y alta estabilidad, también se han utilizado para detectar analitos en solución.⁴¹ Por ejemplo, se ha analizado la efectividad de películas de un copolímero hidrofílico fluorescente, en poli(HEMA-co-VNP), como sensores (turn-on) de HSO_4^- . La imina y los grupos hidroximetilo adyacentes en el copolímero forman enlaces puente de hidrógeno múltiples con el anión HSO_4^- . Esto conduce a la formación de un excímero intramolecular emisor.

Así, estas películas delgadas mostraron una emisión en la zona del rojo desplazada a aproximadamente 450 nm para aniones HSO_4^- , tanto en medios orgánicos como acuosos. La fluorescencia aumenta linealmente en el rango de concentración de iones HSO_4^- de 0-160 mM con un límite de detección de 50 mM. También se han usado Películas fluorescentes para el sensado de iones tales como Cu^{2+} ⁴² y Hg^{2+} .⁴³

La mayoría de los métodos mencionados anteriormente para construir películas sensoras a través de la técnica de spin-coating disfrutaban de las ventajas de generalidad y uniformidad. Siendo el principal inconveniente la falta de eficiencia en el uso del material sintetizado. En principio, todos los materiales luminiscentes pueden ser utilizados para spin-coating. Lamentablemente, el apagado de la fluorescencia por agregación, ACQ, también existe en esta técnica.

La utilización de materiales AIE y polímeros conjugados tridimensionales son maneras de evitar el efecto ACQ. Otra posible solución es usar las partículas de tamaño nano mediante la incorporación de las sondas fluorescentes en un adecuado polímero anfitrión. Además, la solución precursora debe tener una viscosidad propia adecuada para la formación de las películas, lo cual también está relacionado con la solubilidad del material, ya que polímeros poco solubles forman soluciones de muy baja viscosidad. También, en comparación con la técnica de drop-casting, es más difícil depositar una cantidad exacta de material sobre un sustrato.

⁴¹ A polymeric film probe with a turn-on fluorescence response to hydrogen sulfate ions in aqueous media. W. Lu, J. T. Zhou, K. Y. Liu, D. Chen, L. M. Jiang, Z. Q. Shen, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 5014-5020.

⁴² Hydrophilic copolymer bearing dicyanomethylene-4 H-pyran moiety as fluorescent film sensor for Cu^{2+} and pyrophosphate anion. Z. Q. Guo, W. H. Zhu, H. Tian, *Macromolecules* **2010**, *43*, 739-744.

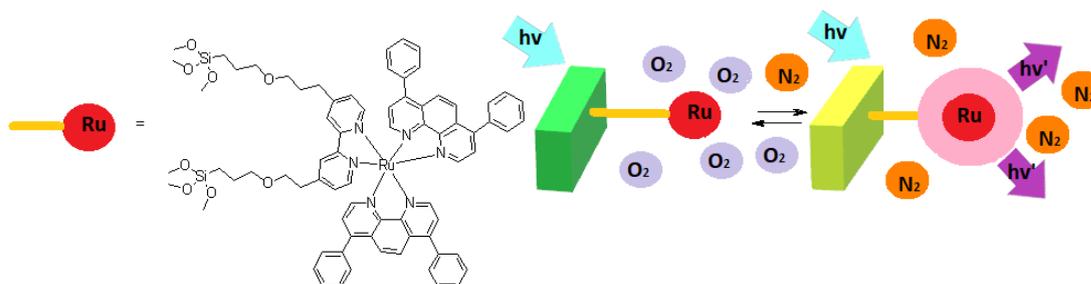
⁴³ A FRET system built on quartz plate as a ratiometric fluorescence sensor for mercury ions in water. B. Y. Liu, F. Zeng, Y. Liu, S. Z. Wu, *Analyst* **2012**, *137*, 1698-1705.

1.1.3.2 Películas luminiscentes obtenidas por la técnica de Langmuir-Blodgett (LB)

La técnica de LB se basa en la formación de una monocapa de Langmuir sobre el agua, donde las moléculas anfílicas se autoorientan en la interfase aire/agua. Las películas en monocapa ordenadas y orientadas son entonces transferidas a sustratos sólidos para formar las películas LB. Además, películas multicapas pueden fabricarse repitiendo el proceso de LB las veces que se desea con diferentes tipos de deposición de LB. En los últimos años, una serie de materiales, tales como compuestos anfílicos, complejos de metales de transición, nanopartículas y biomoléculas, han sido propuestos como candidatos para construir la base de los films luminiscentes de LB, para aplicaciones de quimio y biodetección.

En principio, una película luminiscente de LB es lo suficientemente sensible para determinar analitos gaseosos debido a la delgada estructura de las monocapas y su alta superficie específica. Como en los casos mencionados anteriormente, la detección de gases por las películas luminiscentes LB se basa en el apagado de luminóforos los cuales en este caso están inmovilizados en la monocapa la que es expuesta al ambiente con el gas en cuestión.⁴⁴ Por ejemplo, las películas LB de complejos de metales de transición se han usado para detectar O₂ a través de un mecanismo de apagado de la fluorescencia, Esquema 13.⁴⁵ Los complejos anfipáticos de metales de transición se sintetizaron mediante funcionalización de ligandos de bipyridilo del rutenio(II). Se observó que la respuesta de las películas era rápida y reversible cuando la proporción de O₂ se cambiaba de 0% a 100% como resultado de la alta capacidad de absorción de las moléculas de O₂ en los complejos.

Esquema 1.13



La utilización de películas LB está más extendido en el campo de los biosensores. Sin embargo, el uso de la técnica de las películas LB está limitado por el hecho de que solo los compuestos anfílicos son capaces de formar monocapas en la interfaz aire/agua. Por otro lado, el sistema LB no es muy estable cuando se expone al medio ambiente como resultado de una adhesión física relativamente débil en el proceso de ensamblaje. Por ello, en las

⁴⁴ Dual emitting Langmuir–Blodgett films of cationic iridium complexes and montmorillonite clay for oxygen sensing. K. Morimoto, T. Nakae, K. Ohara, K. Tamura, S. I. Nagaoka, H. Sato, *New J. Chem.* **2012**, 36, 2467-2471.

⁴⁵ Sensitive Single-Layered Oxygen-Sensing Systems: Polypyridyl Ruthenium (II) Complexes Covalently Attached or Deposited as Langmuir–Blodgett Monolayer on Glass Surfaces. B. W. K. Chu, V. W. W. Yam, *Langmuir* **2006**, 22, 7437-7443.

últimas décadas, la técnica de LB ha sido reemplazada gradualmente por otros métodos más simples y robustos, como la deposición a través de las técnicas de SAM y de LBL.

1.1.3.3 Películas luminiscentes obtenidas por autoensamblado en monocapa (SAM)

La técnica SAM se basa en la autoorganización molecular espontánea por quimiosorción sobre una superficie sólida. La estructura molecular incluye un grupo funcional terminal (llamado "grupo principal") con alta afinidad por la superficie, un grupo en el otro extremo de la molécula que se dispone entonces hacia la superficie exterior de la película y de un espaciador que conecta las dos unidades terminales.⁴⁶ La detección química o biológica de la SAM está determinada por las características de la unidad terminal de la superficie externa.

En las películas SAM luminiscentes para quimio y/o biodetección, los cromóforos se inmovilizan en el sustrato para formar monocapas que actúan como receptores de los analitos.⁴⁷ En general, la detección por la película SAM tiene un corto tiempo de respuesta debido a que la capa posee el espesor molecular. En la actualidad, el desarrollo de SAM para aplicaciones de detección por luminiscencia es un tema de gran interés. Sensores de SAM fluorescentes han sido desarrollados tanto para quimiosensado de HCl⁴⁸ como de Cu²⁺ y Hg²⁺.⁴⁹

La mayoría de las películas luminiscentes obtenidas por SAM están inmovilizadas por un procedimiento que implica primero el tratamiento de la superficie del sustrato de vidrio con trialkoxisilanos funcionalizados con grupos amino, lo que es seguido de la reacción con grupos funcionales presentes en las moléculas que se desea inmovilizar. Sin embargo, este tipo de SAM carece de estructuras altamente ordenadas, lo que a veces conduce a la destrucción de la geometría de la monocapa. Para mejorar la estabilidad de las películas SAM, la eficiente unión covalente de los fluoróforos a los sustratos de silicio o vidrio puede lograrse mediante una adecuada funcionalización final. El oligotiofeno funcionalizado que ya posee en su estructura trietoxisilano terminal se inmoviliza sobre sustratos hidroxilados por reacción en una etapa, Esquema 1.14.⁵⁰

⁴⁶ Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805-1834.

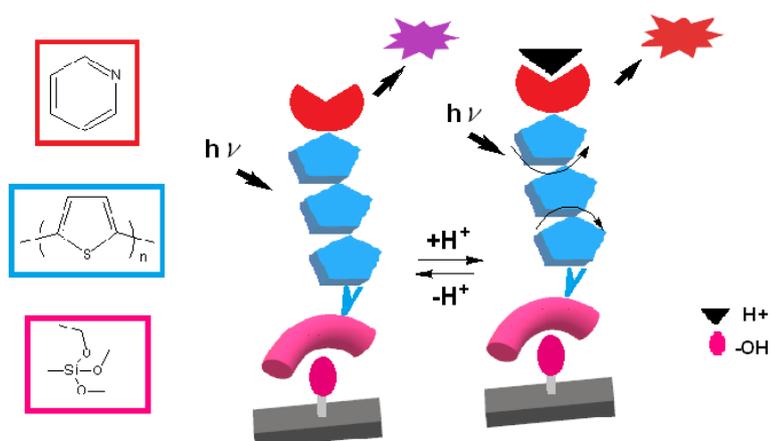
⁴⁷ Chemically assembled monolayers of fluorophores as chemical sensing materials. L. Ding, Y. Fang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4258-4273.

⁴⁸ Fabrication of a novel cholic acid modified OPE-based fluorescent film and its sensing performances to inorganic acids in acetone. H. Cui, G. He, H. Y. Wang, X. H. Sun, T. H. Liu, L. P. Ding, Y. Fang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 6935-6941.

⁴⁹ Detection and identification of Cu²⁺ and Hg²⁺ based on the cross-reactive fluorescence responses of a dansyl-functionalized film in different solvents. Y. Cao, L. P. Ding, S. H. Wang, Y. Liu, J. M. Fan, W. T. Hu, P. Liu, Y. Fang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *6*, 49-56.

⁵⁰ Multicolor, large-area fluorescence sensing through oligothiophene-self-assembled monolayers. M. Melucci, M. Zambianchi, L. Favaretto, V. Palermo, E. Treossi, M. Montalti, S. Bonacchi, M. Cavallini, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1689-1691.

Esquema 1.14



Otra manera de mejorar la respuesta de los sensores con SAM luminiscentes es la modificación de los espaciadores. Una película fluorescente SAM funcionalizada con pireno fue utilizada para detectar ácido pícrico en la fase acuosa. Sin embargo, los otros compuestos nitroaromáticos también podrían apagar la fluorescencia de las películas. Para mejorar la selectividad, una película SAM con mayor poder discriminatorio de nitroaromáticos fue diseñado mediante la introducción de unidades de oligo(oxietileno).⁵¹

Las películas SAM son atractivas porque su grosor molecular resulta en una alta sensibilidad para quimio y biodetección. En general, las conexiones covalentes entre los grupos principales y los sustratos en las películas SAM se logran mediante compuestos de azufre y silanos. Sin embargo, frecuentemente estos fragmentos son difíciles de sintetizar y su reactividad que es incompatible con otros grupos funcionales puede dificultar su funcionalización adicional.

1.1.3.4 Películas luminiscentes obtenidas vía ensamblaje capa por capa (LBL)

El ensamblaje capa por capa (LBL, layer-by-layer) es una de las tecnologías robustas y versátiles para preparar películas delgadas de materiales compuestos en la escala nano. Las películas convencionales LBL se ensamblan por adsorción alternativa de moléculas de carga opuesta o partículas en la superficie del sustrato.⁵²

Inicialmente los sustratos con carga negativa (por ejemplo, vidrios, cuarzo o silicio) se sumergen en una solución de moléculas o partículas cargadas positivamente, lo que es seguido de un lavado con agua pura para eliminar las moléculas ligeramente adsorbidas. Después, los sustratos son expuestos a una solución de moléculas o partículas cargadas negativamente. Para sustratos cargados positivamente, los procedimientos análogos se

⁵¹ A single fluorescent self-assembled monolayer film sensor with discriminatory power. L. P. Ding, Y. Liu, Y. Cao, L. L. Wang, Y. H. Xin, Y. Fang, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 11574-11582.

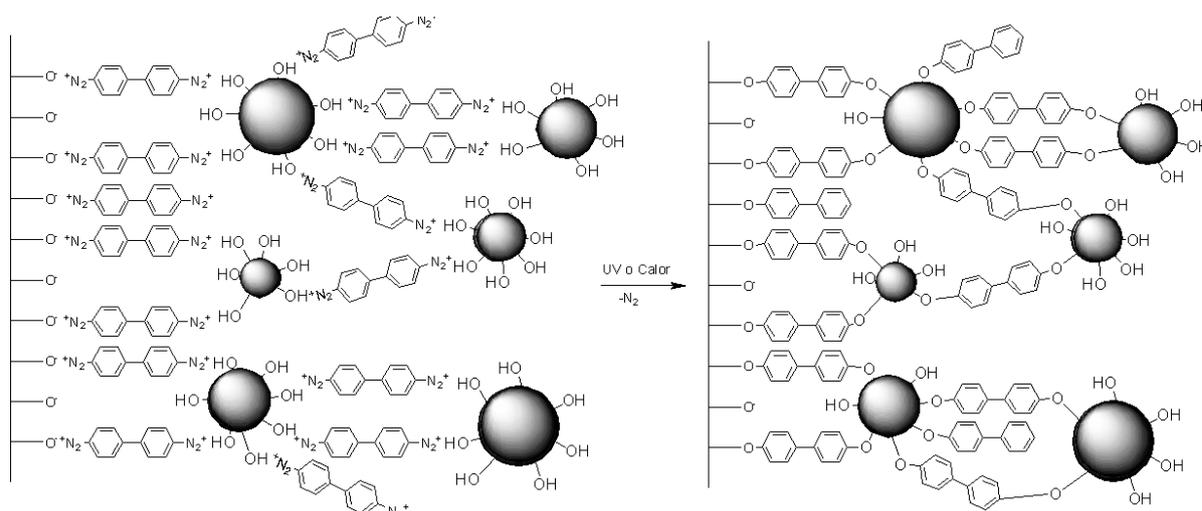
⁵² Composite layer-by-layer (LBL) assembly with inorganic nanoparticles and nanowires. S. Srivastava, N. A. Kotov, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1831-1841.

realizan intercambiando la capa con carga negativa y la capa con carga positiva. Los ciclos de deposición se continúan hasta lograr la multicapa deseada.

La técnica LBL tiene notables ventajas sobre otros métodos de ensamblado: (a) el procedimiento es simple y de bajo costo sin el uso de instrumentos costosos y sofisticados; (b) es una alternativa adecuada para cualquier tipo de componente cargado, tal como polielectrolitos, colorantes orgánicos, nanomateriales inorgánicos y biomoléculas; (c) las películas LBL pueden ser fabricadas con gran flexibilidad en la elección del sustrato, con diferentes materiales y formas; (d) el espesor de la película se puede controlar en la escala nanométrica. Estas ventajas permiten que la técnica de ensamblaje LBL sea una de las más prometedoras para fabricar películas luminiscentes uniformes y robustas para aplicaciones prácticas de detección.

Un nuevo tipo de híbrido orgánico-inorgánico fue fabricado por ensamblaje mediante LBL de nanoláminas orgánicas de un abrillantador aniónico derivado del estilbena y nanoláminas inorgánicas de un doble hidróxido de Mg y Al. La luminiscencia de las LBL fueron sensibles hacia los explosivos nitroaromáticos de manera selectiva. Los compuestos nitroaromáticos muestran tres respuestas; la intensidad de la fluorescencia fue extinguida al aumentar la concentración de NB y m-dinitrobenceno, la intensidad de la fluorescencia aumenta en presencia de DNT y TNT y para ácido pícrico la fluorescencia mostró un máximo notable en la zona del rojo desde 450 a 466 nm acompañado de una disminución de la intensidad fluorescente.

Esquema 1.15



Una bicapa sensora se obtuvo por un procedimiento poco usual, las bicapas fueron inicialmente formada por autoensamblado a través de interacciones puente hidrógeno entre grupos hidroxilo en la superficie de nanoagregados de 1,2-bis[4-(3-hidroxifenil)-fenil]-1,2-

difeniletano (TPE-2PhOH) y los grupos diazonio de 4,4-bifenil diazonio (PBD).⁵³ Y luego, los enlaces de hidrógeno se convirtieron en los enlaces covalentes por descomposición de los grupos diazonio bajo la radiación UV dando como resultado la formación de una LBL estable. La fluorescencia de la película de TPE-2-PhOH/BPD fue apagada con cuatro nitrocompuestos volátiles (3 nitroanilinas y TNT) y la secuencia de las sensibilidades de detección para las cuatro nitroanilinas fue 3-nitroanilina (3-NA) > 4-NA > TNT > 2-NA.

No hay duda que la interacción electrostática es una de las formas más efectivas de fabricar películas LBL luminiscentes. Los materiales neutros necesitan ser encapsulados dentro de polímeros o de micelas tensioactivas para lograr el ensamblaje LBL electrostático. Sin embargo, la estructura 2D densa de estas unidades estructurales que forman la capa tiene un impacto negativo en la difusión y la permeabilidad de los analitos en toda la película, lo que resulta en una respuesta lenta, especialmente en fase vapor. Por otra parte, toma varias horas construir una película completa debido al tiempo largo que lleva lograr el equilibrio de adsorción-desorción (generalmente 10-30 min) necesario para cada etapa del ensamblaje.

1.1.3.5 Películas luminiscentes obtenidas vía electrospinning y electropolimerización

1.1.3.5.1 Películas luminiscentes obtenidas vía electrospinning

El desempeño de las películas sensoras luminiscentes depende de su espesor debido a que las estructuras generalmente rígidas y no porosas de las películas luminiscentes hacen que la difusión de los analitos sea más lenta. Por lo tanto, la fabricación de películas porosas es altamente deseable para mejorar la sensibilidad. La técnica de electrospinning genera nanofilamentos con gran superficie, volumen y resistencia mecánica que pueden formar películas a partir de la solución polimérica. Esta técnica de deposición simple consiste de cuatro componentes principales: una fuente de alimentación de corriente continua, un extrusor de hilos metálico, una jeringa impulsada por una bomba y un colector.

La solución de polímero inicialmente forma una gotita en la punta del extrusor. La gota se deforma bajo la influencia del campo eléctrico alto, la tensión superficial y la resistencia a la viscosidad y finalmente el líquido cargado se eyecta hacia el colector conectado a tierra. El chorro es estirado por repulsión electrostática y batido en el aire, lo que lleva a la formación de filamentos continuos en el colector. Así, una malla porosa tridimensional puede ser formada en la superficie plana del sustrato y se obtiene una película EOF (electrospun optical fibrous film).

⁵³ Applications of self-assembled one-bilayer nanofilms based on hydroxyl-containing tetraphenylethene derivative's nanoaggregates as chemosensors to volatile of solid nitroaromatics. Y. L. Zhang, J. Xia, X. Feng, B. Tong, J. B. Shi, J. G. Zhi, Y. P. Dong, Y. Wei, *Sens. Actuators, B* **2012**, *161*, 587-593.

Esta película EOF consistente en una malla porosa de nanofilamentos se puede obtener con diferentes materiales, tales como polímeros, precursores cerámicos y compuestos híbridos orgánicos/inorgánicos. Finalmente, los elementos sensores o las unidades de reconocimiento molecular pueden ser incorporados fácilmente en estas mallas porosas para sensado químico y biológico. Sin embargo, esta técnica no ha sido extensivamente empleada en la detección de compuestos nitroaromáticos.

Las películas del polímero conjugado **PF** (Figura 1.3) obtenidas por spin-casting exhibieron un fuerte efecto de agregación (ACQ).⁵⁴ Sin embargo, las películas porosas EOF obtenidas por electrospinning mostraron el procedimiento rápidamente congelaba las cadenas del polímero en un estado desordenado, previniendo eficazmente las interacciones intermoleculares de tipo π - π . Estas películas fibrosas EOF con buenas propiedades ópticas tuvieron buen desempeño en la determinación de vapores de DNT. Se comprobó además que la sensibilidad se mejora mediante adición de dodecilsulfato de sodio o tritón, que son agentes porógenos, para formar poros secundarios en las nanofibras.

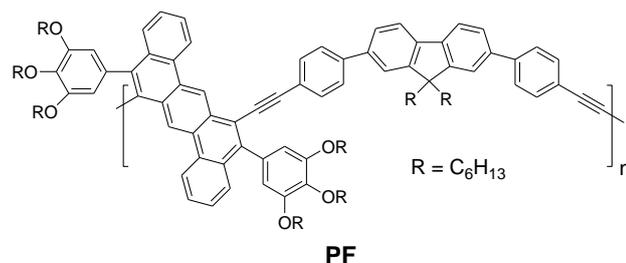


Figura 1.3. Estructura de **PF**.

Hay tres factores principales que influyen en la formación de películas EOF: (1) se debe obtener una solución uniforme del polímero, (2) la viscosidad de la solución del polímero, y (3) los parámetros de electrospinning. Aparentemente, todavía no hay un método efectivo para obtener los parámetros ideales de electrospinning. Además, la existencia de perlas es un problema común en la obtención de fibras por electrospun. En general, el número de esferas pueden reducirse aumentando la concentración del polímero.

1.1.3.5.2 Películas luminiscentes obtenidas vía electropolimerización

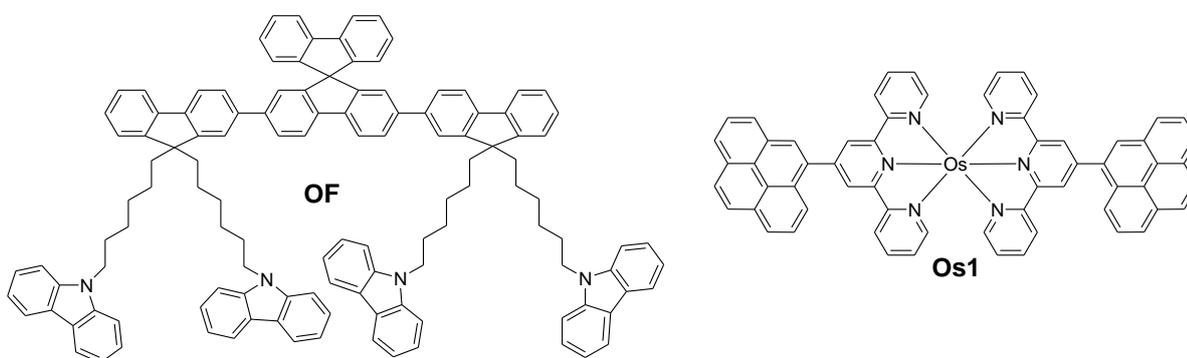
La electropolimerización es otra metodología muy usada para obtener películas de compuestos aromáticos de manera relativamente simple. Diversos precursores aromáticos electroactivos pueden ser polimerizados directamente sobre electrodos de óxido de indio y estaño (ITO) mediante reacciones de acoplamiento oxidativo.

⁵⁴ Electrospun nanofibrous film doped with a conjugated polymer for DNT fluorescence sensor. Y. Y. Long, H. B. Chen, Y. Yang, H. M. Wang, Y. F. Yang, N. Li, K. A. Li, J. Pei, F. Liu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6501-6509.

Lamentablemente, las películas formadas por electropolimerización frecuentemente exhiben malas propiedades luminiscentes.⁵⁵ Esto limita su aplicación para obtener sensores fluorescentes aunque las películas generalmente poseen una microestructura porosa.

Sin embargo, oligómeros electroactivos con relativa complejidad estructural como **OF** (Esquema 1.16) fueron electropolimerizados para dar películas con buenas propiedades fluorescentes, que fueron apagadas en un 50% con una solución acuosa 60 μM de TNT.⁵⁶ También se han depositado películas estables y luminescentes mediante la electropolimerización anódica sobre ITO de complejos de osmio-terpiridina, **Os1** (Esquema 1.16) que fueron apagadas en un 50% con soluciones acuosas 20-50 μM de NACs.⁵⁷

Esquema 1.16



1.2 LUMINISCENCIA Y FLUORESCENCIA

1.2.1 Luminiscencia. Consideraciones generales

La luminiscencia es la emisión de radiación ultravioleta, visible o infrarroja por especies electrónicamente excitadas.^{58,59} Los distintos tipos de luminiscencia se pueden clasificar según el modo de excitación que generan los estados excitados, ver Tabla 1.1.

El modo de excitación en los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia es por medio de la absorción de un fotón que deja a la especie absorbente en un estado electrónico excitado. El decaimiento acompañado por la emisión de fotones se llama fotoluminiscencia.

⁵⁵ Conjugated poly(phenylacetylene) films cross-linked with electropolymerized polycarbazole precursors, T. Fulghm, S. M. Abdul Karim, A. Baba, P. Taraneekar, T. Nakai, T. Masuda, R. C. Advincula, *Macromolecules* **2006**, *39*, 1467–1473.

⁵⁶ Fluorescence detection of trace TNT by novel cross-linking electropolymerized films both in vapor and aqueous medium. H. Nie, Y. Lv, L. Yao, Y. Pan, Y. Zhao, P. Li, G. Sun, Y. Ma, M. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **2014**, *264*, 474–480.

⁵⁷ A pyrene-based electropolymerized film as a solid-state platform for multi-bit memory storage and fluorescence sensing of nitroaromatics in aqueous solutions. M. Chhatwal, A. Kumar, R. D. Gupta, S. K. Awasthi, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4129–4133.

⁵⁸ Principles of Fluorescence Spectroscopy. J. R. Lakowicz, J. Lakowicz. Kluwer, **1999**.

⁵⁹ Molecular Fluorescence: Principles and Applications, B. Valeur, Wiley-VCH, **2002**.

La electroluminiscencia se produce por inyección de especies cargadas, negativas y positivas, en el material sometido a un campo eléctrico, que al aniquilarse mutuamente generan un estado excitado que entonces emite radiación electromagnética.

Estos casos particulares de luminiscencia, fluorescencia y electroluminiscencia, son los dos fenómenos luminiscentes que reciben la mayor atención en el presente.

Por un lado, la aplicación del fenómeno de electroluminiscencia está invadiendo nuestra vida diaria, con la aparición de monitores LED y sistemas de iluminación ambiental privada y pública. Por otro, los fenómenos ópticos, y principalmente la técnica de fluorescencia, son cada vez más utilizados en detección, cuantificación, caracterización por imágenes, estudios biológicos y clínicos estáticos y dinámicos, etc.⁶⁰

Tabla 1.1. Tipos de luminiscencia

Modo de excitación	Fenómeno
Absorción de fotones	Fotoluminiscencia (fluorescencia, fosforescencia)
Campo eléctrico	Electroluminiscencia
Radiación ionizante (rayos X, α , β y γ)	Radioluminiscencia
Rayos catódicos (haz de electrones)	Catodoluminiscencia
Temperatura	Termoluminiscencia
Procesos químicos	Quimioluminiscencia
Procesos bioquímicos	Bioluminiscencia
Fuerzas electrostáticas y de fricción	Triboluminiscencia
Ultrasonido	Sonoluminiscencia

1.2.2 Absorción y emisión de luz. Procesos de decaimiento del estado excitado

Luego que la molécula se excita por la absorción de un fotón y pasa a un estado excitado, la molécula excitada puede regresar al estado fundamental liberando la energía ganada en la transición electrónica por medio de varios mecanismos de decaimiento que no son radiativos, por ejemplo: conversión interna, cruzamiento entre sistemas, transferencia intramolecular de cargas, etc (Figura 1.4). Todos estos procesos de decaimiento no emisivos pueden competir con la emisión de fluorescencia si ellos tienen lugar en una escala de tiempo comparable con el tiempo promedio que existen las moléculas en el estado excitado.

⁶⁰ Fluorescence, phosphorescence, and chemiluminescence. N. Siraj, B. El-Zahab, S. Hamdan, T. E. Karam, L. H. Haber, M. Li, S. O. Fakayode, S. Das, B. Valle, R. M. Strongin, G. Patonay. *Anal. Chem.* **2015**, *88*, 170-202.

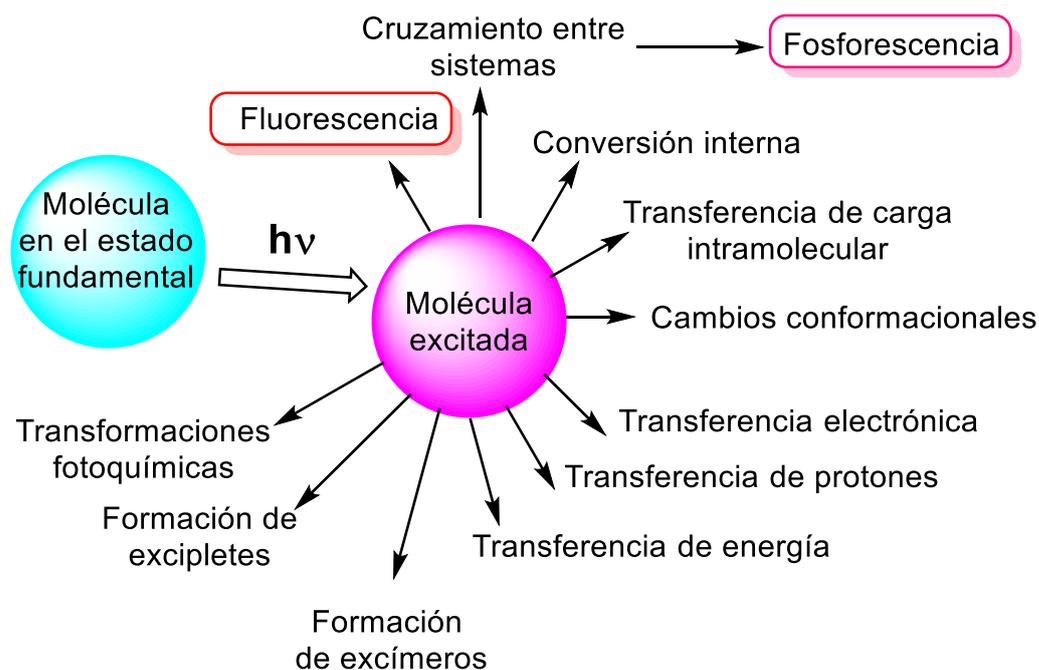


Figura 1.4. Procesos de decaimiento

1.2.2.1 Diagrama de Jablonski

El diagrama de Jablonski permite visualizar los principales procesos radiativos y no radiativos que pueden ocurrir entre los distintos estados electrónicos. Generalmente, la absorción tiene lugar desde el nivel vibracional más bajo del estado fundamental de las moléculas, que es el más poblado ya que la energía térmica a temperatura ambiente no es suficiente como para poblar de manera significativa los niveles vibracionales excitados. Esta transición vertical (sin desplazamientos de los núcleos o sea que la geometría no cambia durante la transición) entre dos estados singlete, por ejemplo: $S_0 \rightarrow S_1$, ocurre en un período de tiempo de $\approx 10^{-15}$ s. El cromóforo es casi siempre excitado a alguno de los niveles vibracionales excitados de los estados electrónicos S_1 o S_2 . A esto le sigue la relajación vibracional que lleva la a molécula al estado vibracional más bajo del estado electrónicamente excitado (S_1 o S_2), en una escala de tiempo de $\approx 10^{-13}$ - 10^{-11} s mediante interacciones con su medio ambiente, por ejemplo, colisiones con moléculas de solvente. Estos estados excitados poseen una geometría que en la mayoría de los casos difiere de la geometría del estado fundamental. A continuación, la molécula se relaja mediante conversión interna o fluorescencia o cruzamiento intersistema.

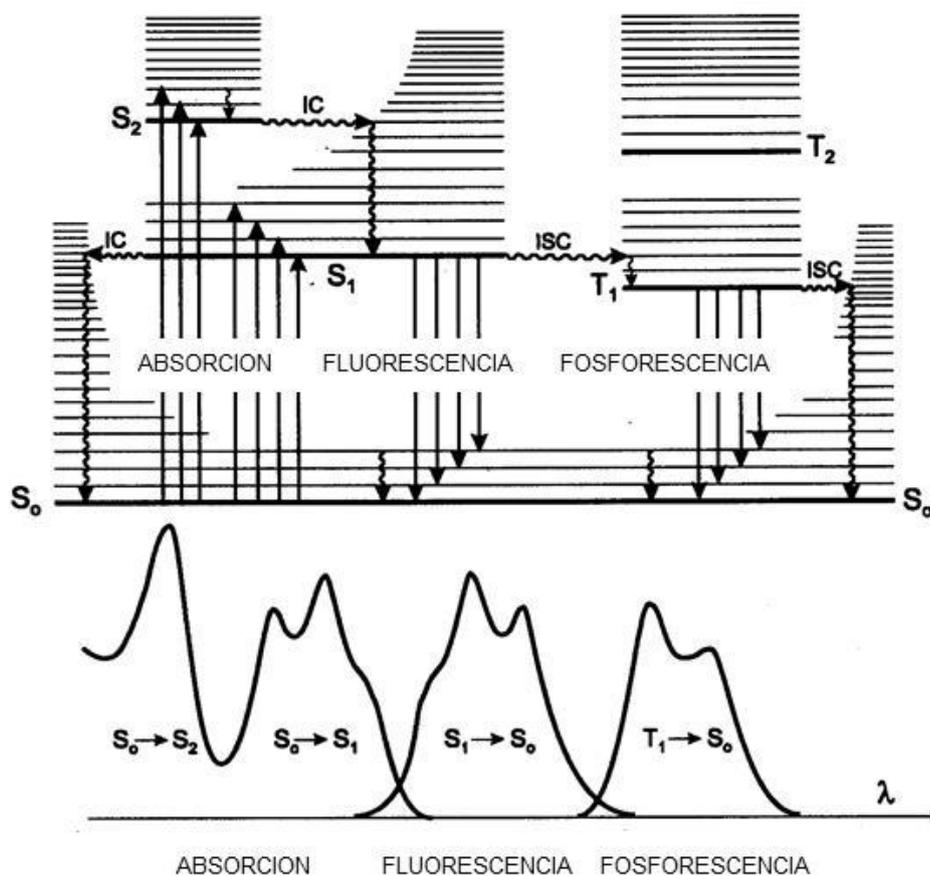


Figura 1.5. Diagrama de Jablonski y posición relativa de los espectros de absorción, emisión y fosforescencia. IC = conversión interna. ISC = cruzamiento intersistema.

1.2.3 Conversión interna (decaimiento no radiativo)

La transición no radiativa (sin emisión de un fotón) entre estados electrónicos con la misma multiplicidad, generalmente son estados singlete, S_n , se denomina conversión interna (IC, internal conversión), por ejemplo $S_2 \rightarrow S_1$.

Luego de pasar del estado vibracionalmente relajado del nivel electrónico de mayor energía S_2 a un estado vibracionalmente excitado del nivel electrónico S_1 , en un punto en el cual los dos estados poseen la misma geometría, el cromóforo libera el exceso de energía vibracional y la energía térmica es transferida como movimiento térmico al medio que rodea la molécula excitada. La conversión interna es muy eficiente en casos donde la diferencia energética entre los estados electrónicos final e inicial es pequeña.

Finalmente, el estado S_1 se relaja al estado fundamental S_0 mediante una transición $S_1 \rightarrow S_0$ que puede ser radiativa (fluorescencia) o no radiativa (IC, conversión interna).

1.2.4 Cruzamiento intersistema (proceso no radiativo) y fosforescencia

El cruzamiento intersistema consiste en transición no radiativa entre dos estados vibracionales que poseen la misma energía (por lo que comparten un punto en la superficie

de energía) pero que pertenecen dos estados electrónicos con distinta multiplicidad. Esto sucede cuando la intersección entre dos superficies de energía potencial correspondientes a un estado singlete S_1 y un estado triplete T_n permite al estado excitado cruzarse de S_1 a T_n . Cuanto menor es la diferencia energética entre el punto de cruce y el mínimo de energía del estado singlete S_1 más probable es el cruzamiento.

El decaimiento radiativo $T_1 \rightarrow S_0$ al estado fundamental S_0 desde el estado triplete T_1 se llama fosforescencia y, dado que la energía del estado T_1 es menor que la energía del estado estado excitado S_1 , su banda esta desplazada aún más hacia el rojo. Esta transición radiativa tiene baja eficiencia. El decaimiento no radiativo predomina en solución a temperatura ambiente y solo se logra mayor eficiencia en la emisión a bajas temperaturas y en medios rígidos. Los tiempos de vida son mucho más grandes que los de la fluorescencia, del orden de los segundos o minutos y en ocasiones aún más.

1.2.5 Fluorescencia (decaimiento radiativo)

La emisión de fotones en la relajación radiativa $S_1 \rightarrow S_0$ se denomina fluorescencia. En primer lugar, las moléculas en fases condensadas se relajan rápidamente al nivel vibracional más bajo del estado electrónico S_1 en $\geq 10^{-12}$ s. Esta relajación se completa antes que ocurra la emisión porque los estados excitados fluorescentes presentan tiempos de vida de $\approx 10^{-8}$ s, o sea que la emisión fluorescente casi siempre tiene lugar desde un estado electrónico térmicamente equilibrado. Las transiciones electrónicas en la emisión fluorescente transcurren en la misma escala de tiempo que en la absorción ($\approx 10^{-15}$ s) y son también verticales, es decir, no hay modificación de las posiciones nucleares. Hay una serie de características importantes de la emisión fluorescente que se presentan a continuación.

1.2.5.1. Regla de la imagen especular

El espectro de fluorescencia (transición $S_1 \rightarrow S_0$) muchas veces tiene similitud con el espectro de UV-vis de la primera banda de absorción (transición $S_0 \rightarrow S_1$) pero no se parece a todo el espectro de absorción, el cual generalmente incluye otras transiciones de mayor energía en la zona de longitudes de onda menor. La naturaleza simétrica de estos espectros se debe a que: a) las mismas transiciones están presentes en ambos espectros y b) existen semejanzas entre los niveles vibracionales de los niveles S_0 y S_1 , esta semejanza ocurre cuando la geometría del estado fundamental S_0 y la geometría del estado excitado S_1 son muy parecidas.

El ejemplo extremo de imagen especular es el antraceno (Figura 1.6a), mientras que el pireno es un ejemplo de imagen no especular, ya que es excitado al estado S_2 y luego de IC al estado S_1 decae al estado S_0 , Figura 1.6b.

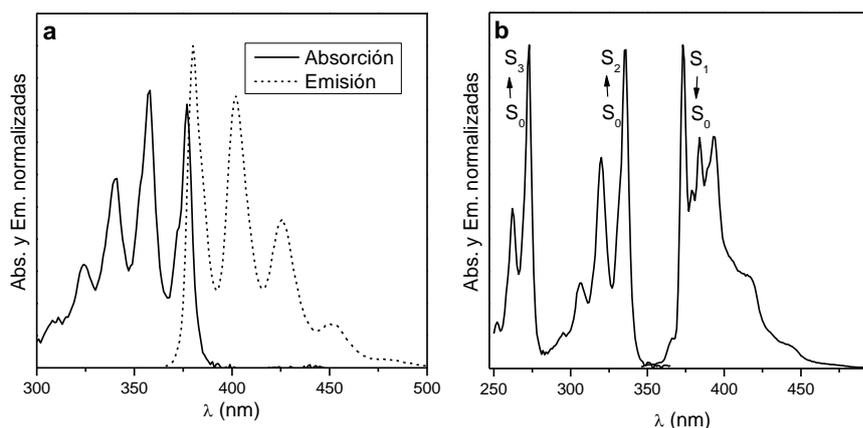


Figura 1.6. Espectros en solución (THF).⁶¹ a) Absorción ($S_0 \rightarrow S_1$) y emisión ($S_1 \rightarrow S_0$) del antraceno. b) Absorción ($S_0 \rightarrow S_2$) y emisión ($S_1 \rightarrow S_0$) del pireno.

Por otro lado, muchos compuestos aromáticos polinucleares forman complejos de transferencia de carga en su estado excitado con aminas. Estos complejos de los estados excitados se denominan exciplotes. Por otro lado, algunos fluoróforos forman complejos con si mismos entre una molécula en el estado excitado con otra en el estado fundamental. Estos complejos se denominan excímeros. Tanto los exciplotes como los excímeros presentan desplazamiento hacia el rojo de las bandas de emisión. O sea que esta regla tiene muchas excepciones.

1.2.5.2 Independencia de la longitud de onda de excitación (Regla de Kasha)

La regla siguiente presenta muchas menos excepciones: “El espectro de emisión de fluorescencia observado es siempre el mismo independientemente de la longitud de onda de excitación empleada”.

Esta regla así enunciada se basa en que casi siempre existe una relajación rápida del estado excitado inicial (ya sea S_3 , S_2 o S_1) al estado excitado S_1 vibracionalmente relajado. Ya que la emisión de fluorescencia transcurre casi siempre desde el estado S_1 relajado, las características de la emisión no dependen de la longitud de onda de excitación, lo cual es válido siempre y cuando la sustancia sea pura o que no existan agregados moleculares en el estado fundamental, es decir, que solo exista una especie que absorba. En estos casos, el espectro de excitación y el espectro de absorción coinciden (Figura 1.7a). El espectro de excitación registra las variaciones de intensidad de la fluorescencia, observada a una λ_{em} fija, en función de la longitud de excitación λ_{exc} .

⁶¹ Highly luminescent anthracene tetrasulfides. Synthesis, experimental and DFT study of their optical properties and TNT detection”. C. M. Heggulustoy, R. S. Montani, P. G. Del Rosso, M. J. Romagnoli, R. O. Garay. *J. Photochem. Photobiol. A* **2017**, 347C, 67-77.

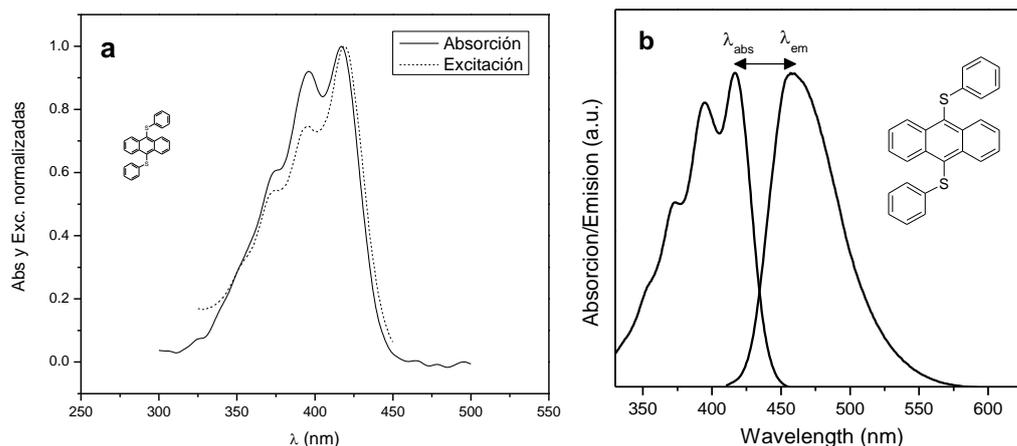


Figura 1.7. a) Espectros del 9,10-difenilmercaptoantraceno en THF, a) de absorción y excitación ($\lambda_{em} = 461$ nm) y, b) de absorción y emisión.⁶¹

1.2.5.3 Desplazamiento de Stokes

El hecho que la energía de la radiación emitida es menor que la energía de la radiación absorbida conduce a que el espectro de fluorescencia aparezca siempre a longitudes de onda mayores que las absorbidas. Entonces, el desplazamiento de Stokes es la diferencia entre el máximo de la primera banda del espectro de absorción (la banda de absorción de menor energía) y el máximo del espectro de fluorescencia, $\Delta\lambda = \lambda_{abs} - \lambda_{em}$, Figura 1.7b.

Esta pérdida de energía se observa siempre y es causada por: a) el decaimiento al nivel vibracional más bajo de S_1 y b) porque el fluoróforo cae verticalmente a un nivel vibracional excitado de S_0 que al relajarse vibracionalmente pierde energía adicional. Además de este efecto intrínseco del fluoróforo, existen efectos extrínsecos que originan $\Delta\lambda$ adicionales, por ejemplo, efectos de solvente, formación de complejos, transferencia de energía y reacciones del estado excitado.

1.2.5.4 Tiempos de vida de los estados excitados

Las propiedades fundamentales de un fluoróforo son: la zona espectral de su emisión, el tiempo de vida del estado excitado y su rendimiento cuántico.

El tiempo de vida, τ , de un estado excitado es el valor de tiempo promedio que la molécula pasa en el estado excitado antes de retornar al estado fundamental. Dado que la emisión es un proceso aleatorio hay una distribución de tiempos de emisión y solo una fracción de las moléculas emiten sus fotones a $t = \tau$.

El fenómeno de fluorescencia tiene tiempos de vida de $\approx 1-10$ ns, aunque el rango total observado en una variedad de moléculas es de decenas de ps a cientos de ns. El tiempo

de vida del estado excitado S_1 , τ_S , depende del proceso radiativo y de los procesos no radiativos. Se define como:

$$\tau_S = 1 / (k_r^S + k_{nr}^S) \quad \text{con} \quad k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc}$$

donde k_r^S = constante de velocidad de decaimiento radiativo $S_1 \rightarrow S_0$ con emisión de fluorescencia, k_{ic}^S = constante de velocidad de la conversión interna $S_1 \rightarrow S_0$ y k_r^S = constante de velocidad del cruzamiento intersistema. k_{nr}^S es la constante de decaimiento no radiativo total. El tiempo de vida del fluoróforo en ausencia de procesos no radiativos se denomina tiempo de vida radiativo, intrínseco o natural; τ_r o τ_n .

$$\tau_r = 1 / k_r^S$$

1.2.5.5 Rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico es el número de fotones emitidos con respecto a los fotones absorbidos, es claro que la diferencia entre ambos números se debe a la existencia de procesos de decaimiento no radiativo que disminuyen dicho rendimiento.

O sea que el rendimiento cuántico de la fluorescencia se define como la razón entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos, además se puede expresar como la relación entre la velocidad de emisión con respecto a la velocidad de decaimiento total, radiativa y no radiativa. Cuando la velocidad de decaimiento no radiativo es muy pequeña, Q_F se aproxima a la unidad.

$$Q_F = k_r^S / (k_r^S + k_{nr}^S) = k_r^S \tau_S$$

Tanto el rendimiento cuántico como los tiempos de vida son modificados por variables que cambian alguna (o ambas) de las constantes de velocidad k_r y k_{nr} . Así, tanto conversión interna rápidas como velocidades de emisión lentas dan como resultado moléculas poco o nada fluorescentes.

1.2.6 Apagado de fluorescencia

Se llama apagado (quenching) de la fluorescencia a cualquier proceso que disminuye la intensidad de fluorescencia de una muestra. Varias interacciones moleculares pueden dar lugar al apagado. Estas incluyen reacciones en estado excitado, reordenamientos moleculares, transferencia de energía, formación de complejos en el estado fundamental y apagado por colisiones.

El apagado necesita contacto molecular entre el fluoróforo y el apagador (quencher). Este encuentro se puede deber a encuentros casuales, apagado dinámico o a la formación de complejos que es llamado apagado estático.

En el caso del apagado por colisiones, el apagador debe difundir hacia el fluoróforo durante el tiempo de vida del estado excitado. Al entrar en contacto, el fluoróforo vuelve al estado fundamental, sin emisión de un fotón. En general, el apagado no produce cambios permanentes en las moléculas, es decir, no hay reacción fotoquímica.

En el apagado estático de la fluorescencia se forma un complejo entre el fluoróforo y el apagador, y éste no es fluorescente. Para cualquiera de las atenuaciones que se produzca, ya sea estática o dinámica, el fluoróforo y el apagador deben estar en contacto.

Estos dos procesos de apagado, estático y dinámico, se pueden distinguir midiendo los tiempos de vida de los estados excitados en ausencia, τ_0 , y en presencia del apagador, τ . Los tiempos de vida se obtienen mediante experimentos de fluorescencia resuelta en el tiempo. El apagado estático no modifica el tiempo de vida ya que toda la emisión proviene de fluoróforos que no han formado los complejos oscuros.

Para el apagado estático, $\tau_0/\tau = 1$, donde τ_0 y τ son los tiempos de vida de fluorescencia en ausencia y presencia de apagador. En cambio, para el apagado dinámico dado que la colisión ocurre durante el tiempo de vida del estado excitado, los choques pueden ocurrir en distintos momentos de su corta vida y la modifican. A bajas concentraciones de apagador τ será $\approx \tau_0$ pero a altas concentraciones de apagador τ será $\ll \tau_0$, o sea que existe una relación lineal entre la cantidad de apagador presente, la intensidad de la fluorescencia remanente y el tiempo de vida aparente.

apagado estatico

$$\tau_0 / \tau = 1$$

apagado dinamico

$$I_0 / I = \tau_0 / \tau$$

Debido a la corta distancia de interacción necesaria para apagar ("quenchar"), la magnitud del apagado es sensible a factores moleculares que afectan la velocidad y probabilidad de contacto, por ejemplo, efectos estéricos e interacciones carga-carga.

Otro proceso que disminuye la intensidad de la fluorescencia, o en ocasiones la apaga totalmente, es la transferencia resonante de energía (resonance energy transfer, RET). Este fenómeno consiste en una interacción espacial entre el fluoróforo y otra molécula capaz de absorber la emisión del fluoróforo que se produce a distancias más largas y no es sensible a los factores mencionados más arriba.

1.2.6.1 Comparación entre el apagado y la transferencia resonante de energía de Foster

El apagado ocurre a corta distancia intermolecular y hace que la energía electrónica del fluoróforo se disipe en forma de calor y no emita, mientras que la transferencia resonante

de energía (RET) ocurre a larga distancia intermolecular (hasta 100 Å) disminuyendo la intensidad de la emisión del fluoróforo donante al transferir la energía a un aceptor.

El aceptor puede ser fluorescente o no, pero en ambos casos la intensidad en la fluorescencia de la molécula inicialmente excitada disminuye. La comparación entre la RET y el apagado aclara la naturaleza de ambos procesos.

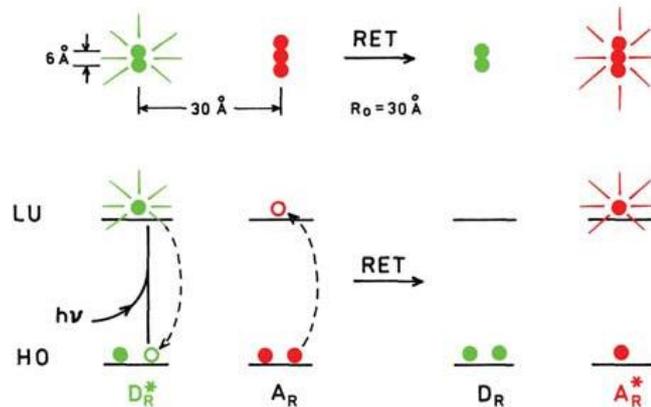


Figura 1.8. Esquema de la transferencia resonante de energía.

La Figura 1.8 muestra el esquema de un orbital molecular para la RET por el mecanismo de Förster. El fluoróforo inicialmente tiene dos electrones en el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO). La absorción de luz eleva un electrón al orbital desocupado de menor energía (LUMO). Cuando se produce la RET, el electrón en el donador excitado (D_R^*) vuelve al estado fundamental. Al mismo tiempo, un electrón en el aceptor (A_R) pasa a un estado excitado en un nivel más alto. Si el aceptor es fluorescente luego podrá emitir. Si el aceptor no es fluorescente la energía se disipa como calor.

El mecanismo de RET es el mismo si el aceptor es o no fluorescente: ambos se dan por transiciones simultáneas de electrones en el D_R y A_R sin que se emita un fotón en el proceso de transferencia. El subíndice R se refiere a la RET.

El donante y las moléculas aceptoras en la Figura 1.8 se dibujan a escala en relación a la distancia de Förster, R_0 , que es la distancia a la que la RET tiene una 50% de eficiencia. Por comparación de la distancia requerida para la RET con el tamaño de las moléculas, se puede ver que la RET es una interacción a través del espacio. La distancia de Förster definida en el diagrama como de 30 Å es demasiado grande para que exista interacción directa entre las nubes electrónicas de las moléculas. Este esquema también muestra que la RET no requiere contacto molecular entre D_R y A_R . Por esta razón no es sensible a factores estéricos o interacciones electrostáticas. Sin embargo, una condición importante para que exista RET es que los espectros de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor solapen, aunque este solapamiento sea parcial.

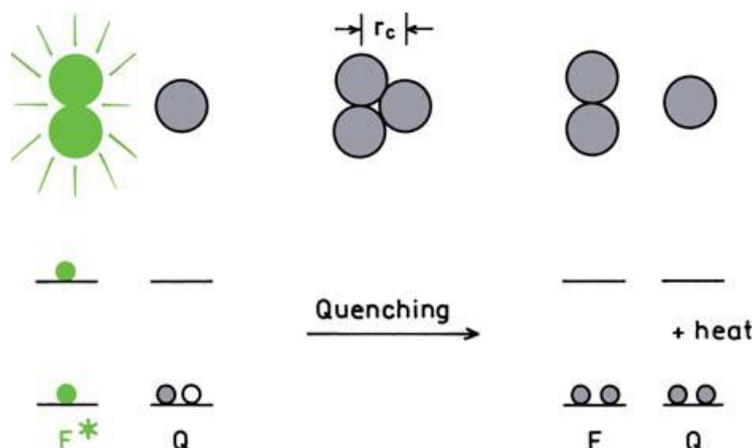


Figura 1.9. Esquema de apagado de fluorescencia.

La Figura 1.9 muestra un esquema de apagado. Para que se produzca el apagado del fluoróforo (F), el apagador (Q) tiene que entrar en contacto molecular, permitiendo que las nubes de electrones de dos moléculas interactúen. La densidad electrónica decae muy rápidamente con la distancia desde la superficie de las moléculas. Esta interacción se hace insignificante para distancias mayores a varios ángstroms. Debido a que las nubes electrónicas están localizadas, el apagado requiere un contacto molecular de orden del radio de van der Waals. Cuando el apagador entra en contacto con el fluoróforo excitado, el electrón excitado en el orbital LUMO retorna al estado fundamental. El fluoróforo no puede emitir, y la energía se disipa como calor. En la Figura 1.9 se muestra como el apagador permanece en el estado fundamental.

Dependiendo del mecanismo, puede ocurrir el proceso anterior o que el apagador también pase a un estado excitado que después vuelve al estado fundamental. Lo importante a tener en cuenta es que el apagado es debido a interacciones de corto alcance entre F y Q , mientras que la RET se debe a interacciones bipolares de largo alcance a través de D_R^* y A_R .

1.2.6.2 Relación de Stern-Volmer

A bajas concentraciones del apagador (*quencher*), la intensidad de la fluorescencia remanente, I , es función lineal de la concentración de apagador, según lo expresa la relación de Stern-Volmer:

$$(I_0 / I) - 1 = K_{SV} [Q] = k_q \tau_0 [Q]$$

donde I_0 es la intensidad de fluorescencia obtenida para el blanco, I es la intensidad de la fluorescencia a una concentración determinada del apagador y $[Q]$ la concentración molar del apagador. El producto $k_q \tau_0$ se denomina constante de Stern-Volmer, K_{SV} , con unidades de mol^{-1} . Esta ecuación simple describe procesos de apagado dinámico y frecuentemente se denomina K_D a K_{SV} .

La obtención de una relación lineal no prueba que el apagado es dinámico porque un apagado puramente estático también presenta una relación lineal entre la atenuación y la concentración del apagador. En estos casos, frecuentemente se denomina K_s a K_{sv} .

$$(I_0/I) - 1 = K_s [Q]$$

Se considera que el apagado de la fluorescencia de polímeros donores por compuestos nitroaromáticos es de naturaleza estático.

Las desviaciones usualmente positivas observadas en el gráfico lineal de Stern-Volmer a concentraciones más altas pueden interpretarse en función de la coexistencia de más de un proceso de apagado, es decir que el apagado se produce por medio de una combinación de apagado estático y dinámico. Este tipo de procesos son descritos mediante una forma modificada de la ecuación de Stern-Volmer:

$$I_0/I = (1 + K_D [Q]) (1 + K_s [Q])$$

donde K_D y K_s son las constantes dinámica y estática de Stern-Volmer respectivamente. Esta ecuación es de segundo orden respecto de $[Q]$, y usualmente presenta una curvatura positiva cuando ocurre apagado estático y dinámico para el mismo fluoróforo. La parte dinámica puede ser determinada a partir de mediciones del tiempo de vida en presencia, τ , y en ausencia del apagador, τ_0 .

La componente de apagado estático puede originarse en la formación de complejos en el estado fundamental (complejos oscuros), pero en ocasiones la aplicación de la ecuación modificada de Stern-Volmer que incluye las constantes dinámica y estática, K_D y K_s , no permite extraer dichos valores.

En estos casos, el apagado de la fluorescencia es interpretado en términos del modelo de "esfera de acción estática" donde se asume que la componente estática aparente se debe a que el apagador se encuentra cerca del fluoróforo en el momento de la excitación. Estos pares fluoróforo-apagador muy cercanos son rápidamente quencheados y por lo tanto aparentan ser complejos oscuros. Así, una fracción de fluoróforos (W) excitados puede ser apagada por un mecanismo colisional. Y otras moléculas en el estado excitado ($1 - W$) son apagadas casi instantáneamente al ser excitadas debido a que las moléculas del apagador se encuentran muy cercanas e interactúan fuertemente con el fluoróforo.

Aunque existen diversos métodos para describir éste fenómeno de apagado estático, la ecuación que los rige en todos los casos es:

$$(I_0/I) = 1 + K_{sv} [Q] / W$$

donde

$$W = e^{-V [Q]}$$

V es la constante de apagado y representa un volumen activo alrededor del fluoróforo excitado. Se considera entonces que el apagado instantáneo ocurre cuando el apagador se encuentra en una esfera de acción de volumen V/N y radio r ($V/N = 4 \pi r^3$) alrededor de la molécula al momento de la excitación. Así la ecuación de Stern-volmer se reescribe a:

$$[1-(I/I_0)] / Q = K_{SV} (I/I_0) + (1-W) / Q$$

De ésta forma el gráfico de $[1-(I/I_0)]/Q$ vs (I/I_0) será lineal y de él puede obtenerse K_{SV} de la pendiente y el valor de W de la ordenada al origen. Por otra parte, la ecuación de esfera de acción puede ser modificada a la ecuación:

$$(I_0/I) \approx e^{VQ}$$

Así de un gráfico de $\ln(I_0/I)$ vs Q es posible obtener el valor de V y de él, el valor correspondiente al radio de la esfera de acción. Dado que el tiempo de vida media del polímero es un parámetro conocido, es posible entonces calcular el valor de la constante bimolecular de apagado k_q .

En polímeros conjugados con carácter de donores de electrones también se observan desviaciones positivas en el gráfico lineal de Stern-Volmer, sin embargo, en estos casos no se atribuye a la existencia de dos mecanismos de apagado simultáneos sino al fenómeno de "superquenching", ver página 11.

1.2.7 Mecanismos de apagado de la fluorescencia

1.2.7.1 Transferencia de electrones fotoinducida

El mecanismo de apagado más común entre sistemas electrodonores y los compuestos nitroaromáticos aceptores es la transferencia de electrones fotoinducida (Photoinduced Electron Transfer, PET). En la PET se forma un complejo de transferencia de carga, $D_P^+ \cdot A_P^-$, entre el donador de electrones D_P y el aceptor de electrones A_P (Figura 1.10). El subíndice P se utiliza para identificar el apagado debido a un mecanismo de PET. Este complejo de transferencia de carga puede volver al estado fundamental sin emisión de un fotón, pero en algunos casos se observa la emisión de excímeros. Finalmente, el electrón extra sobre el aceptor retorna al donador electrónico.

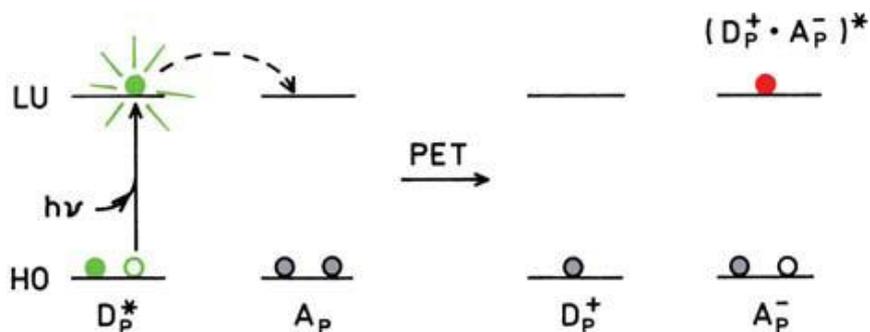


Figura 1.10. Esquema de los orbitales moleculares para la transferencia electrónica fotoinducida.

La terminología PET puede ser confusa debido a que el fluoróforo excitado puede ser el donante de electrones o aceptor. La dirección de la transferencia de electrones en el estado excitado es determinada por el potencial de oxidación y reducción de los estados fundamental y excitado. Cuando se habla de la PET el término donante se refiere a la especie que dona un electrón a un aceptor. En la PET, los términos donante y aceptor no identifican que especie está inicialmente en el estado excitado. Esto es diferente de la RET, donde un fluoróforo es siempre el donador. Sin embargo, la situación más común en la PET es cuando el estado excitado de un fluoróforo actúa como un aceptor de electrones.

1.2.7.2 Apagado por intercambio electrónico (Interacción de Dexter)

La Figura 1.11 muestra un esquema para el intercambio de electrones o interacción de Dexter que ocurren a distancias de $< 10 \text{ \AA}$. Esta interacción se produce entre un donante D_E y un aceptor de A_E , donde E indica el cambio electrónico. El donante tiene un electrón excitado en el orbital LUMO que es transferido al aceptor. A continuación, el aceptor transfiere un electrón al donante. Como este electrón proviene del HOMO del aceptor, este queda en un estado excitado.

El intercambio de electrones es similar a la RET en cuanto a que la energía se transfiere a un aceptor sin que se emita un fotón durante el intercambio. Al igual que la RET a larga distancia por el mecanismo de Foster, la interacción de Dexter depende del solapamiento espectral del donante y aceptor. En contraste con la RET por el mecanismo de Foster, la interacción de Dexter es un efecto mecánico-cuántico que no tiene una analogía en la electrodinámica clásica.

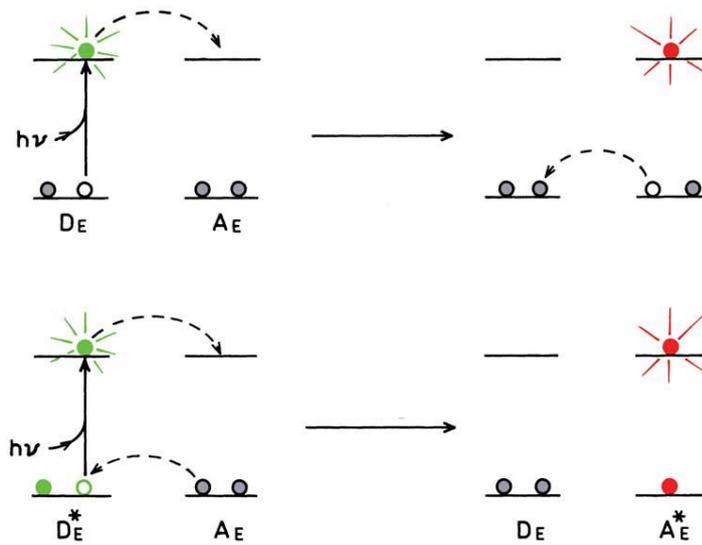


Figura 1.11. Apagado por intercambio electrónico paso a paso o concertado.

Asimismo, mientras que la RET de Foster es conocida por dar lugar a un aceptor excitado que emite posteriormente a distinta longitud de onda que el donante, la interacción Dexter es usualmente asociada con el apagado de la fluorescencia. Esta asociación ocurre porque cuando la RET se produce a grandes distancias, sucede por transferencia de Foster antes que pueda ocurrir la transferencia de Dexter.

La transferencia de Dexter puede ocurrir para distancias aceptor-donante cortas, pero el donante será completamente apagado por RET o transferencia de Dexter, y por lo tanto su emisión no será observable.

Además, para una transferencia de Dexter significativa se necesitan concentraciones elevadas, mientras que la RET por Foster se produce a concentraciones mucho más bajas. Para un donante y aceptor, la concentración del aceptor tiene que ser aproximadamente 10^{-2} M para tener una distancia media de 30 Å. Para un fluoróforo y un apagador, la concentración debe estar cerca de 1M para obtener una distancia media de 6,5 Å entre ambas especies.

1.2.7.3 Entrecruzamiento de sistemas o efecto del átomo pesado

Se cree que el apagado realizado por átomos pesados, e.g.: los halógenos o el oxígeno, ocurre por cruce entre sistemas (ISC). Un encuentro con un átomo pesado o una molécula de oxígeno triplete causa que el estado singulete excitado se convierta en un triplete excitado. Puesto que los estados triplete suelen tener tiempos de vida largos, es probable que sean apagados al estado fundamental por el mismo apagador, o que vuelvan al estado fundamental por decaimiento no radiativo.

1.2.8 Apagado de la fluorescencia y efecto de filtro interno

Generalmente el apagado de la fluorescencia por polímeros con carácter electrodonor se analiza considerando que opera el mecanismo de transferencia electrónica fotoinducida (PET) en complejos oscuros previamente formados, y ocasionalmente se considera una contribución adicional al apagado por la transferencia resonante de energía no radiativa (RET).

Sin embargo, en experimentos de apagado de la fluorescencia en solventes orgánicos o en solución acuosa si el espectro de absorción del apagador (que generalmente no es fluorescente) se superpone con las bandas de absorción o emisión del fluoróforo ocurre el fenómeno denominado efecto de filtro interno (IFE), el cual consiste en la absorción de radiación por parte del apagador que alternativamente puede atenuar el haz de excitación (efecto IFE primario) o el haz de fluorescencia (efecto IFE secundario) emitido por el material evaluado (Figura 1.12).

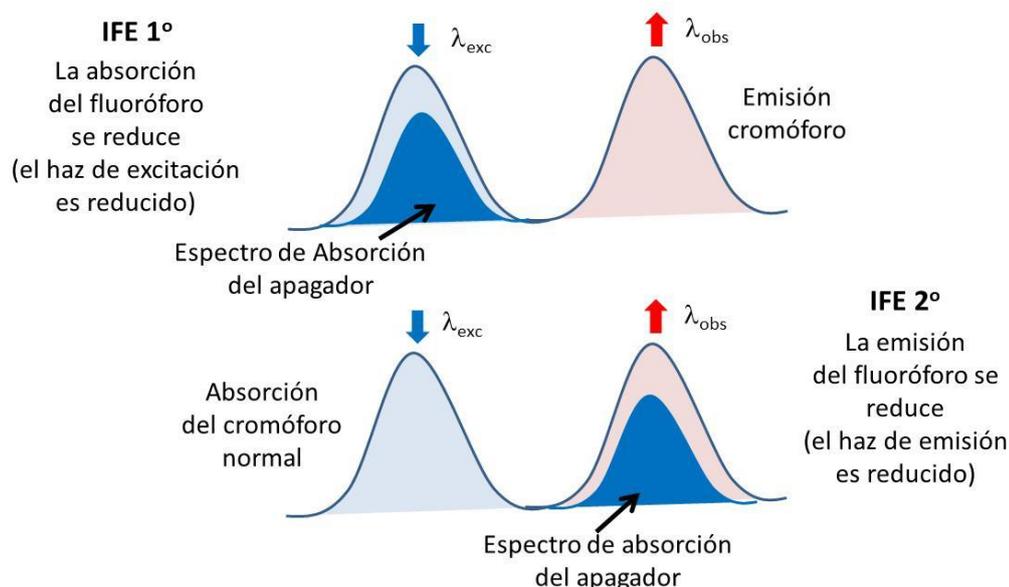


Figura 1.12. Efecto de filtro interno primario y secundario.

La atenuación de la fluorescencia por el IFE se ha utilizado para cuantificar distintas moléculas no fluorescentes tales como glutathiona,⁶² iones cianuro,⁶³ nanopartículas metálicas⁶⁴ y melanina⁶⁵ mediante la adición de una sonda fluorescente

⁶² An inner filter effect fluorescent sensor based on g-C₃N₄nanosheets/chromogenic probe for simple detection of glutathione. C. Yang, X. Wang, H. Liu, S. Ge, M. Yan, J. Yu, X. Song, *Sens. Actuators B* **2017**, *248*, 639-645.

⁶³ Turn-on fluorescent detection of cyanide based on the inner filter effect of silver nanoparticles. L. Shang, C. Qin, L. Jin, L. Wang, S. Dong, *Analyst* **2009**, *134*, 1477-82.

⁶⁴ Reusable sensor based on functionalized carbon dots for the detection of silver nanoparticles in cosmetics via inner filter effect. A. Cayuela, M. L. Soriano, M. Valcárcel, *Anal. Chim. Acta* **2015**, *4*, 70-6.

⁶⁵ Rapid and highly-sensitive melamine sensing based on the efficient inner filter effect of Ag nanoparticles on the fluorescence of eco-friendly ZnSe quantum dots. X. Cao, F. Shen, M. Zhang, C. Sun, *Sens. Actuators B* **2017**, *202*, 1175-1182.

Tabla 1.2. Búsqueda no exhaustiva en la bibliografía en una serie de revistas en el período 2015-presente (\approx 2.5 años).

Revistas ^{a)}	Número de publicaciones encontradas ^{b)}	Número de publicaciones que tratan de apagado por NACs en solución	Número de publicaciones que tratan de apagado por ácido picrico en agua	Número de publicaciones donde se menciona el IFE
	222	138/222	71/138	6/138

a) Realizada con Google Scholar (Acceso a internet: 12-07-2017).

b) ChemistrySelect, European Journal of Inorganic Chemistry, Chemistry - A European Journal, Macromolecular Rapid Communications, ChemPlusChem, ACS Applied Materials & Interfaces, Inorganic Chemistry, Sensors, Polymer Chemistry, Physical Chemistry Chemical Physics, Dalton Transactions, Journal of Materials Chemistry, RSC Advances, Polymer, The Journal of Physical Chemistry, The Journal of Organic Chemistry, Langmuir, Polymer, Sensors & Actuators: B. Chemical.

c) Criterios de búsqueda: **Find articles with at least one of the words: nitroaromatic picric explosives trinitrotoluene trinitrophenol**

where my words occur: **in the title of the article**

Return articles published in: **Journal name**

Return articles **dated** between: 2015 -

En cambio, en el ámbito de la detección de nitrocompuestos mediante la técnica de fluorescencia las consecuencias de este efecto generalmente no son tenidas en cuenta ni discutidas. Por ejemplo, una búsqueda del término “inner filter” en las nueve reseñas (reviews) dedicados al tema de sensores de compuestos nitroaromáticos publicados en los últimos nueve años en la revista Chemical Society Reviews dio resultado negativo.^{66,67,68,69,70,71,72,73,74} Sin embargo, en la literatura se encuentran algunas, aunque escasas, referencias pioneras destacando la contribución del IFE en el apagado de la fluorescencia mediante NACs, que no son citadas.^{75,76} Cabe destacar que en el área de analítica existe una

⁶⁶ Metal–organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications. W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, S. K. Ghosh, *Chem. Soc. Rev.* **2017**,46, 3242-3285.

⁶⁷ Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials. X. Sun, Y. Wang, Y. Lei, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 8019-8061.

⁶⁸ Luminescent films for chemo- and biosensing. W. Guan, W. Zhou, J. Lu, C. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 6981-7009.

⁶⁹ Array sensing using optical methods for detection of chemical and biological hazards. K. L. Diehl, E. V. Anslyn, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 8596-611.

⁷⁰ [Optical chemosensors and reagents to detect explosives. Y. Salinas, R. Martínez-Mañez, M. D. Marcos, F. Sancenón, A. M. Costero, M. Parra, S. Gil, *Chem. Soc. Rev.* **2012**,41, 1261-96.

⁷¹ Aggregation-induced emission. J. W. Hong, Y. Lam, B. Z. Tang, , *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 5361-5388.

⁷² Recent progress on polymer-based fluorescent and colorimetric chemosensors. H. N. Kim, Z. Guo, W. Zhu, J. Yoon, H. Tian, *Chem. Soc. Rev.* **2011**,40, 79-93.

⁷³ Chemically assembled monolayers of fluorophores as chemical sensing materials. L. Ding, Y. Fang, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 4258-4273.

⁷⁴ Optical explosives detection: from color changes to fluorescence turn-on. M. E. Germain, M. J. Knapp, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2543-2555.

⁷⁵ Effect of dimensionality in dendrimeric and polymeric fluorescent materials for detecting explosives, H. Cavaye, P. E. Shaw, X. Wang, P. L. Burn, S. C. Lo, P. Meredith, *Macromolecules* **2010**, 43, 10253–10261.

⁷⁶ Substituted p-phenylene ethynylene trimers as fluorescent sensors for nitroaromatic explosives. A. I. Costa, J. V. Prata, *Sens. Actuators B* **2012**, 161, 251–260.

abundante bibliografía acerca de este efecto y numerosos trabajos presentan distintos enfoque teóricos o experimentales para corregirlo.^{77,78}

Por otro lado, una búsqueda no exhaustiva en la bibliografía (ver Tabla 1.2) realizada mediante google scholar en el período 2015- al presente (aproximadamente dos años y medio) dio el siguiente resultado: número de trabajos encontrados = 222, número de trabajos con apagadores en solución = 138/222, número de trabajos con TNF en solución acuosa = 71/138, número de trabajos donde se menciona el IFE = 6/138. En resumen, sobre 138 trabajos relacionados con apagados realizados en solución con NACs solo \approx 4% mencionó el efecto de filtro interno a pesar que los NACs poseen altas absorptividades molares (ver Apéndice 1).

Es claro que el IFE en sí mismo no es problema que debe ser corregido en el caso de aplicaciones de sensado, al contrario, es una contribución al apagado que en el caso de algunos NACs aumenta la sensibilidad del método. El problema surge al no tenerlo en cuenta, porque las correlaciones estructura-reactividad obtenidas no serán correctas.

Esto ha sucedido en el caso de estudios de cambios conformacionales en proteínas mediante espectroscopía de fluorescencia sincrónica, donde numerosos trabajos no consideraron el IFE en el análisis de los resultados.⁷⁹

La falta de discusión de las consecuencias del IFE es particularmente llamativa en el caso del sensado de ácido pícrico en agua ya que entre 71 trabajos encontrados en nuestra búsqueda que se refieren a este NAC específico, solo 6 analizan la contribución del IFE.

Además, este ácido (al igual que el dinitrofenol) se encuentra ionizado en agua y presenta valores de absorptividad molar muy grandes en medio acuoso comparadas con las encontradas en solventes orgánicos.⁸⁰

⁷⁷ More about the inner filter effect: corrections of Stern–Volmer fluorescence quenching constants are necessary at very low optical absorption of the quencher, I. E. Borissevitch, *J. Luminiscence* **1999**, *81*, 219–224.

⁷⁸ Inner filter effects and other traps in quantitative spectrofluorimetric measurements: origins and methods of correction. A. Credi, L. Prodi, *J. Molec. Struc.*, **2014**, *1077*, 30-39.

⁷⁹ Synchronous fluorescence spectrometry: Conformational investigation or inner filter effect? M. E. Pacheco, L. Bruzzone *J. Lumin.* **2013**, *137*, 138-142.

⁸⁰ Spectrophotometric determination of the thermodynamic pK value of picric acid in water at 25 °C. M. M. Davis, M. Paabo, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1963**, *A 67*, 241–246.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

El incremento en el estudio de polímeros orgánicos amorfos con porosidad a nivel molecular se debe a sus potenciales aplicaciones en catálisis heterogénea, separaciones moleculares y almacenamiento de gases. Actualmente existe un gran esfuerzo en el estudio de materiales orgánicos formados por redes poliméricas que son microporosos. Sin embargo, han recibido menor atención los polímeros lineales con porosidad a nivel molecular o microporosidad intrínseca (no entrecruzados) que son muy atractivos porque poseen mayor procesabilidad que las redes poliméricas ya que son solubles y en ocasiones pueden fundir.

Por otro lado, los compuestos aromáticos nitrados son conocidos contaminantes de acuíferos industriales y naturales por lo que el desarrollo de sondas para monitorear el contenido de nitrocompuestos en medio acuoso es de gran importancia para la protección del medio ambiente. Por ejemplo, las aplicaciones versátiles de ácido pícrico en las industrias del tinte, drogas, cuero, fuegos artificiales y las cajas de cerillas conlleva a la efectiva o potencial contaminación de afluentes naturales, lo cual tiene graves consecuencias para la salud humana, es decir, afectación del hígado, el riñón, así como los órganos respiratorios y desarrollo de cáncer. Sin embargo, la mayoría de estos actuales métodos de detección sufren cuestiones de portabilidad, selectividad, alto costo y dificultades para su uso en el campo. El desarrollo de quimiosensores fluorescentes que posean alta sensibilidad, rápido tiempo de respuesta y facilidad de operación es un campo de investigación muy activo en la actualidad.

Nuestro grupo ha trabajado en el desarrollo de nuevos polímeros conjugados segmentados (PCS), una subclase de PCs cuyas estructuras consisten en segmentos conjugados unidos a lo largo de la cadena principal por conectores saturados donde el espaciador es un único átomo de carbono saturado.

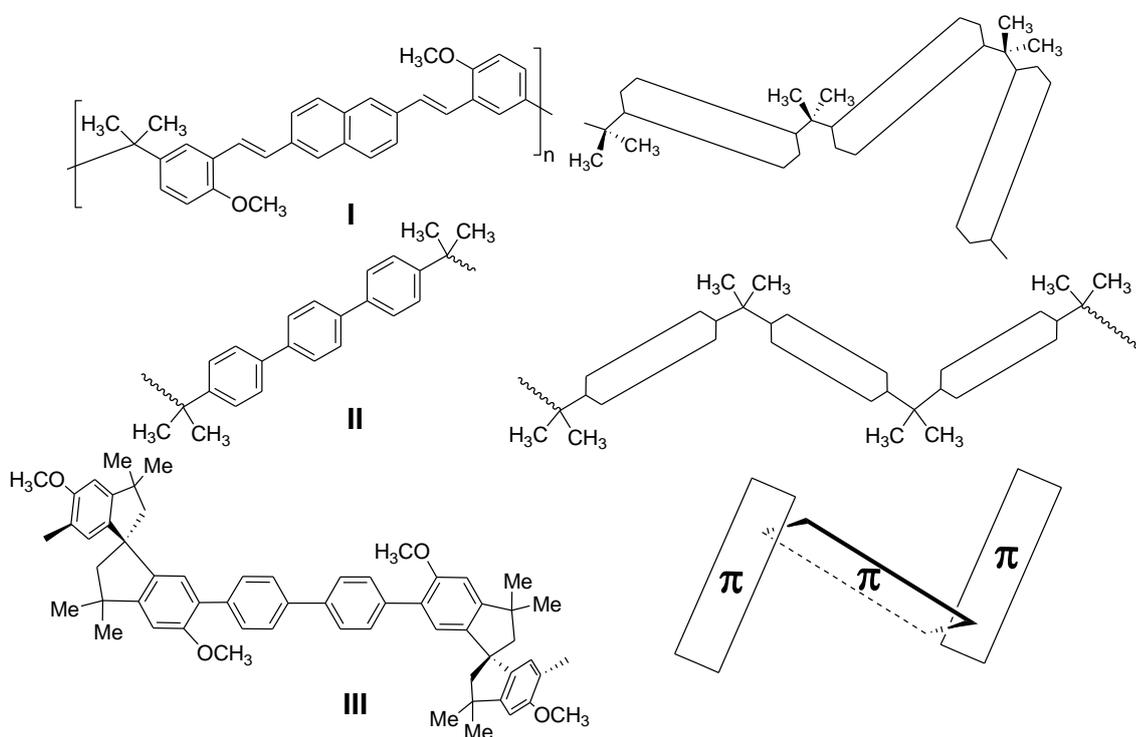
El empaquetamiento eficiente de estos materiales es frustrado en el estado sólido por lo que poseen una naturaleza amorfa y alta solubilidad. La exploración del efecto de soluciones acuosas de nitroderivados sobre la respuesta emisiva de películas indicó que estos polímeros muestran gran sensibilidad. La inclusión de los espaciadores saturados mantiene los segmentos conjugados separados y aparentemente genera la porosidad de dimensiones moleculares que permite a los analitos difundir dentro de las películas mejorando así la respuesta sensora.

Sin embargo, las determinaciones del área superficial aparente BET utilizando gas N_2 dieron valores cercanos a cero por lo que inferimos que el conector $G = m,m$ -difenilenoisopropilideno solo generaría porosidad de dimensiones moleculares. Es conocido

que la porosidad resulta del entrecruzamiento, la rigidez de la cadena y el empaquetamiento ineficiente. En este estudio se utilizaron la rigidez y empaquetamiento ineficiente como los factores de diseño molecular para obtener polímeros que presenten mayor sensibilidad.

El objetivo inicial de este trabajo fue analizar el papel de la microestructura polimérica en la capacidad quimiosensora de películas frente a soluciones acuosas de compuestos nitroaromáticos. Se utilizaron tres configuraciones estructurales:

- PCSs con grupos isopropilideno y cromóforos extendidos del tipo de los diestirilnaftalenos unidos por sus posiciones *meta* que poseen gran libertad conformacional (I).
- PCSs con grupos isopropilideno y cromóforos cortos como el bifenilo y el terfenilo unidos por sus posiciones *para* que poseen menor libertad conformacional que los unidos por sus posiciones *meta* (II).
- PCS con grupos espiro más rígidos, con una flexibilidad conformacional mucho más restringida y que introducen ángulos más agudos en la microestructura polimérica, con unidades cromofóricas aromáticas fluorescentes con alta absorción y rendimientos cuánticos como los grupos cuaterfenileno y fluoreno (III).



CAPITULO 3

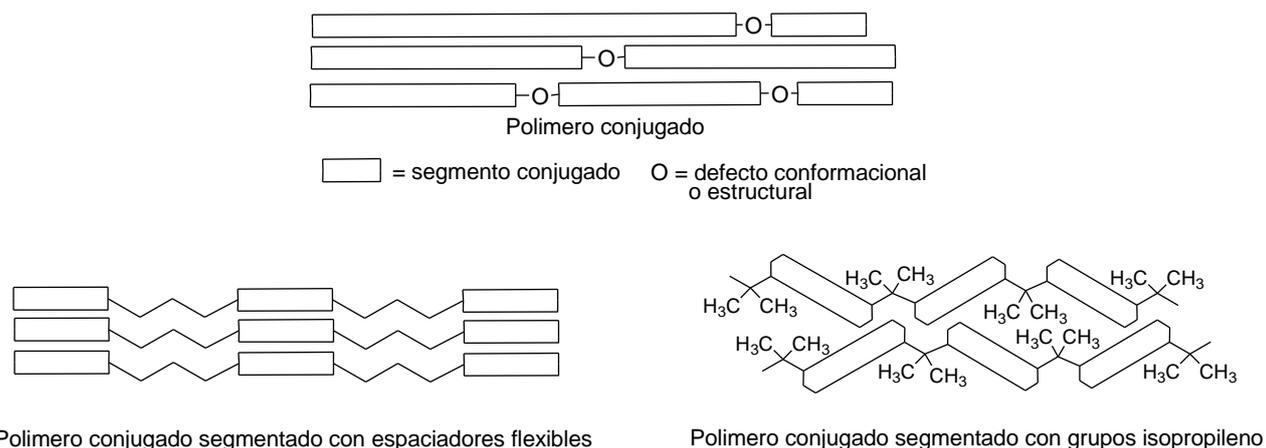
RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 POLI (META-DIESTIRILNAFTALENO ISOPROPENILENO)S. Efecto de filtro interno en el apagado de la fluorescencia por NACs.

3.1.1 Consideraciones generales

En los polímeros conjugados, los cromóforos, o sea las especies que absorben o emiten luz, pueden tener distinta longitud debido a que en la cadena del polímero existen defectos que se disponen al azar, Esquema 3.1.1. Los defectos pueden ser estructurales, es decir, grupos químicos que interrumpen la conjugación a lo largo del sistema pi o también pueden ser defectos conformacionales. Esto origina que las propiedades ópticas no siempre estén bien definidas.

Esquema 3.1.1



La introducción planificada mediante la síntesis de átomos de carbono saturados en la cadena principal del polímero conjugado genera polímeros conjugados regularmente segmentados⁸¹ donde todos los cromóforos tienen la misma estructura y por lo tanto también sus propiedades electroópticas están bien definidas. Sin embargo, los espaciadores flexibles producen microsegregación y los segmentos rígidos comúnmente forman agregados tanto en sus estados fundamentales como excitados que degradan sus propiedades ópticas.

Esta agregación molecular se puede evitar mediante la introducción de grupos conectores isopropilideno⁸² que generan una microestructura contorsionada que impide el

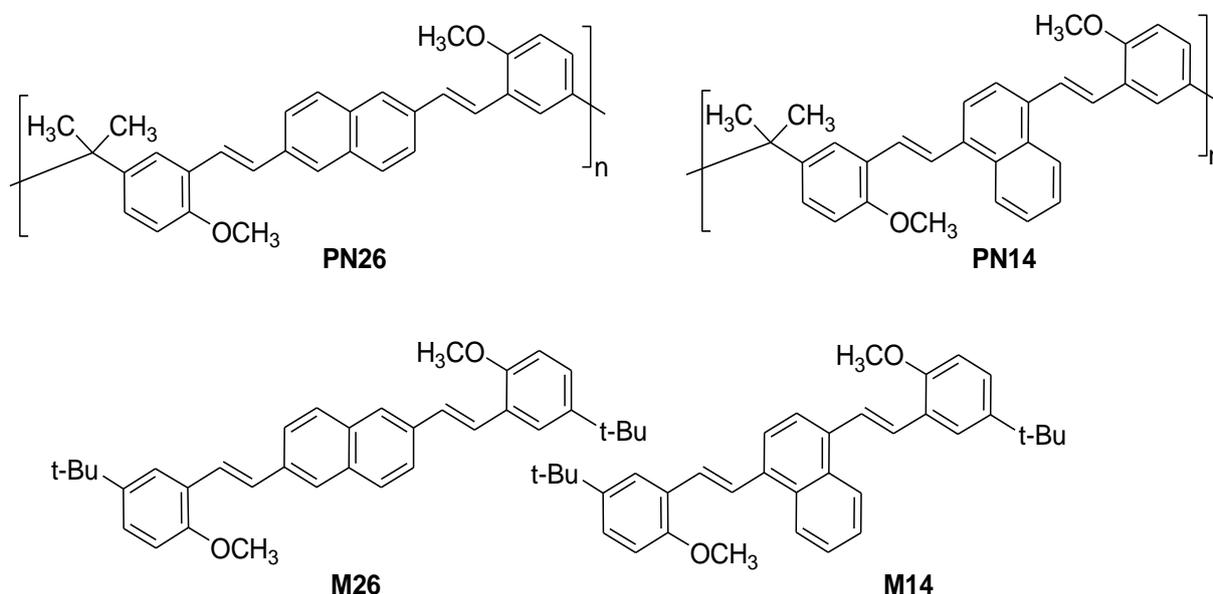
⁸¹ Electroluminescent polymers. L. Akcelrud, Prog. Polym. Sci. **2003**, 28, 875-962.

⁸² Poly[(2,2',5',2''-tetramethoxy-p-terphenyl-5,5''-ylene)propylene]: Synthesis and Physical Properties of a Novel Regularly Segmented Conjugated Polymer. P. G Del Rosso, M. F. Almassio, P. Aramendia, S. S. Antollini, R. O. Garay, Eur. Polym. J. **2007**, 43, 2584.

apilamiento de las unidades rígidas o semirígidas de los sistemas pi. En particular, los polímeros en que los fluoróforos están unidos por sus posiciones meta poseen gran libertad conformacional, y en la cadena principal los fluoróforos adyacentes unidos a un mismo grupo isopropilo pueden adoptar dos tipos de conformaciones predominantes: las extendidas y las arqueadas. Este desorden origina fases amorfas donde las propiedades ópticas de los cromóforos aislados y los unidos en la cadena polimérica son muy similares. Un estudio previo realizado con películas de polímeros conjugados segmentados con grupos diestirilbenceno mostró que su fluorescencia era apagada eficientemente por soluciones acuosas micromolares de compuestos nitroaromáticos, por lo que se infiere que esta estructura polimérica con conectores isopropilideno produce morfologías con suficiente volumen libre como para que los analitos penetren dentro de la película.³

En esta primera sección se presenta un estudio sobre la síntesis, caracterización y análisis de su capacidad como quimiosensores, de polímeros conjugados segmentados (PCS) que contienen grupos naftaleno, **PN14** y **PN26**. Estos grupos permiten obtener polímeros con cromóforos, con distintos impedimentos estéricos y longitud, mediante la sustitución en las posiciones 2,6 o 1,4 del anillo naftalénico. Es lógico asumir que estas diferencias estructurales se verían reflejadas en sus propiedades ópticas, en su morfología y posiblemente en su capacidad de interacción con analitos.

Esquema 3.1.2



Por ello, el primer objetivo fue sintetizar y caracterizar los nuevos poli(meta-diestirilnaftaleno isopropilideno)s **PN14** y **PN26** (Esquema 3.1.2). La influencia de la microestructura y de la morfología en las interacciones cromofóricas entre distintas cadenas

poliméricas se estudió comparando las propiedades térmicas y espectroscópicas de los compuestos modelo **M14** y **M26**.

A continuación, se evaluó el apagado de fluorescencia en solución acuosa de las películas de estos nuevos PCS por dos grupos de compuestos nitroaromáticos (toluenos, no polares y fenoles, polares).

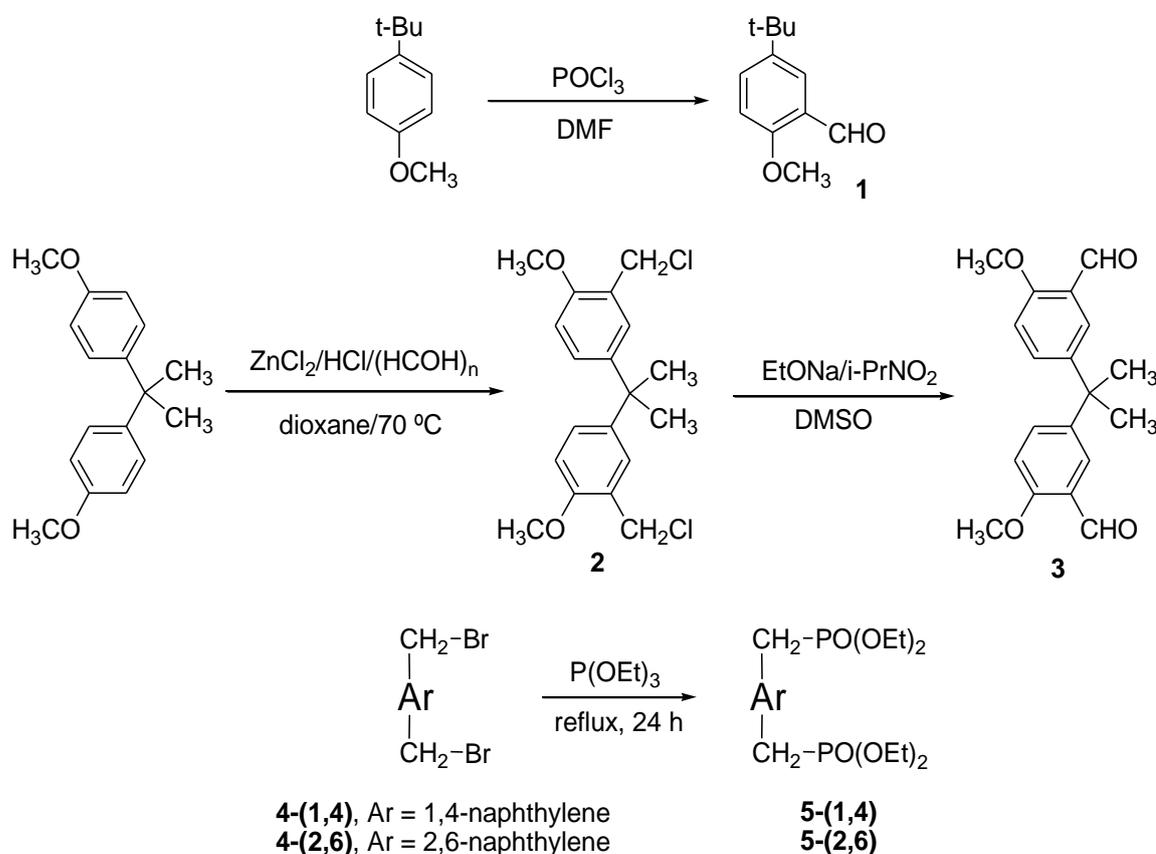
3.1.2 Síntesis de los monómeros y polímeros. Caracterización estructural por RMN, IR y GPC.

3.1.2.1 Síntesis de los monómeros.

La ruta de síntesis para los monómeros se muestra en el Esquema 3.1.3. En primer lugar, se sintetizó el monoaldehído **1**. Las condiciones estándar de la formilación de Vilsmeier del *ter*-butil-4-metoxibenceno con dos equivalentes de POCl₃ en DMF solo rindieron trazas de **1**.

Sin embargo, este compuesto se obtuvo con buen rendimiento (67% luego de la purificación por cromatografía de columna) cuando se trató *ter*-butil-4-metoxibenceno con un gran exceso del reactivo (1:20) y largos tiempos de reacción.

Esquema 3.1.3

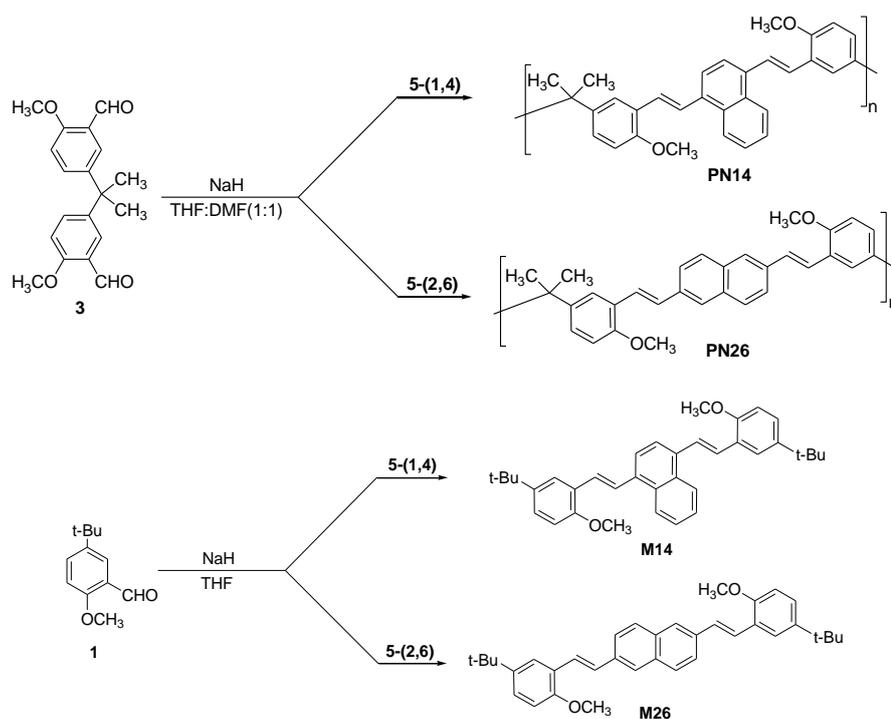


Sin embargo, el método de Vilsmeier falló en la diformilación de 2,2-bis(4-metoxifenil)propano que se intentó para obtener el dialdehído **3**. Posteriormente, este compuesto se obtuvo mediante clorometilación seguida de oxidación en un rendimiento conjunto de 75%. Finalmente, los bisfosfonatos **5** se prepararon con muy buenos rendimientos a partir de los correspondientes bisbromometilenos **4** mediante la reacción de Arbuzov.

3.1.2.2 Síntesis de los polímeros y sus compuestos modelo.

La ruta de síntesis para los nuevos polímeros con unidades rígidas de bis(estirilnaftileno) enlazadas por unidades de isopropileno **PN14** y **PN26** y sus compuestos modelo **M14** y **M26** se muestran en el Esquema 3.1.4. La estrategia general para la síntesis sigue el acoplamiento Horner-Emmons-Wittig entre los aldehídos y los bisfosfonatos para obtener enlaces dobles carbono-carbono con una configuración *E* predominante.

Esquema 3.1.4



Cuando se utilizó THF:DMF (1:1) como medio de reacción de polimerización no se detectó formación de precipitado o gel durante todo el tiempo de reacción. Por el contrario, se observaron precipitaciones tempranas y menores grados de polimerización cuando la reacción de acoplamiento se realizó en THF puro. Las polimerizaciones se terminaron por adición de bencilfosfonato de dietilo y benzaldehído como agente de cierre final. A pesar de la falta de solubilización de cadenas laterales largas de alquilo, los polímeros **PN14** y **PN26** se procesaron en solución en disolventes orgánicos comunes tales como CHCl_3 , CH_2Cl_2 , DMF, tolueno o THF y los polímeros crudos se precipitaron a partir de cloroformo con metanol para

dar sólidos amarillos. Por tanto, el análisis de GPC mostró que los polímeros se sintetizaron con buenos grados de polimerización (**PN14**, $M_n = 18,7$ kDa; $M_n / M_w = 2,4$; $DP_n = 43$; **PN26**, $M_n = 5,5$ kDa, $M_n / M_w = 2,4$; $DP_n = 13$).

Las medidas espectroscópicas de RMN y FTIR confirman la estereoquímica y las estructuras químicas con dobles enlaces con configuración trans deseadas para todos los productos de acoplamiento. Los espectros ^1H de los polímeros **PN14** y **PN26** mostraron señales de etenilo C-H por encima de 7,00 ppm con las constantes de acoplamiento $J_{\text{trans}} = 16,1$ Hz en **PN14** y $J_{\text{trans}} = 13,5$ Hz en **PN26** mientras que no se observaron señales de etenilo en sus homólogos cis en la región de 6,5 ppm (Figura 3.1.1).

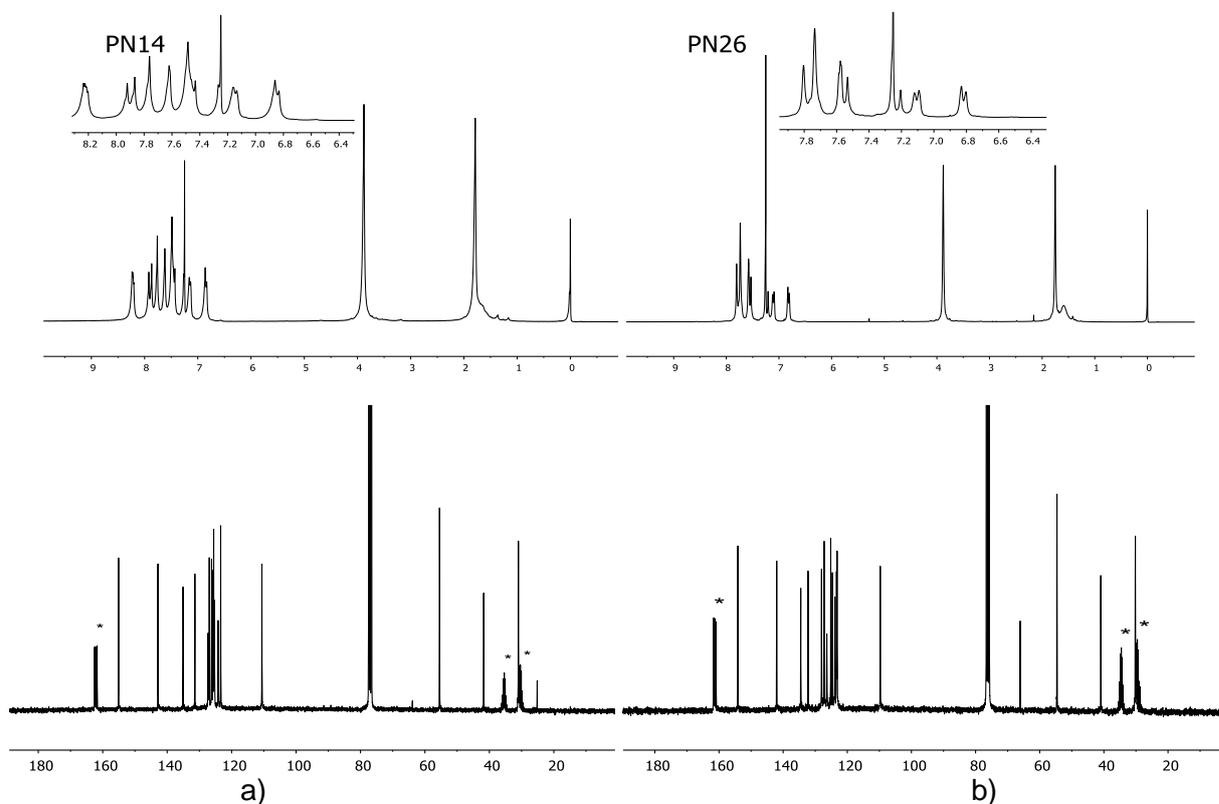


Figura 3.1.1. Espectros de RMN- ^1H (CDCl_3) y RMN- ^{13}C (CDCl_3 with 5% DMF) de los polímeros **PN14** y **PN26** (Espectros ampliados en el RMN- ^1H corresponden a **M14** y **M26**, respectivamente). * ^{13}C señal de DMF o DMF- d_7 .

Del mismo modo, los compuestos modelo **M14** y **M26** mostraron valores bastante similares de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de J_{trans} y ninguna señal cis-etilénica a aprox. 6,5 ppm, de hecho, sus espectros de RMN fueron muy útiles para correlacionar los datos de RMN poliméricos y para evaluar su alto contenido de configuraciones trans (véase la figura 3.1.1). Además, en todos los productos de acoplamiento se observó una intensa banda IR a ≈ 960 cm^{-1} que corresponde a la banda de deformación fuera del plano (CH) de los grupos vinileno trans-sustituídos, mientras que la

ausencia de la absorbancia característica de los grupos alqueno cis a $\approx 730 \text{ cm}^{-1}$ era una indicación adicional del alto contenido de trans-configuraciones.

3.1.3 Modelado molecular de compuestos modelo y oligómeros

3.1.3.1 Metodología

Todos los cálculos se realizaron empleando el programa ORCA 3.0.3 u ORCA 4.0⁸³ utilizando los métodos Hartree-Fock [semiempíricos (AM1), HF parametrizados (HF-3c) o post-HF (MP2)] o de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [estándares (B3LYP-D/def2-SVP) y parametrizados (PBEh-3c)].

Las optimizaciones finales de las geometrías del estado fundamental se realizaron con el método PBEh-3c que ha sido recientemente (2017) implementado en ORCA 4.0. Este método proclama generar rápidamente (en comparación) geometrías muy cercanas a las obtenidas por DFT (funcional PBE0) o por MP2 con grupos de base triple o cuadruple zeta del tipo def2-TZVP. Y mucho mejores que las obtenidas por el popular método B3LYP/6-31G* u otros protocolos DFT/doble-zeta.[1]⁸⁴ El método PBEh-3c utiliza una versión reparametrizada del funcional PBE0, emplea un grupo de base def2-mSVP y adiciona tres correcciones. Una para corregir dispersión (via D3), otra para la superposición de grupos de base (via gCP) y una corrección final de los efectos por el grupo de bases incompleto.

3.1.3.2 Modelado molecular

Los polímeros en que los fluoróforos están unidos por sus posiciones meta poseen gran libertad conformacional, y en la cadena principal los fluoróforos adyacentes unidos a un mismo grupo isopropilo pueden adoptar dos tipos de conformaciones predominantes: las extendidas y las arqueadas. Además, en el caso de los diestirilarenos existen distintos rotámeros en el cromóforo que agregan un desorden conformacional adicional.

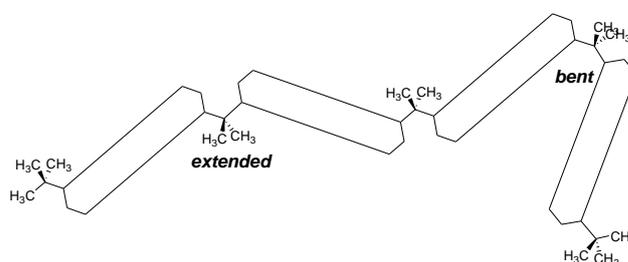


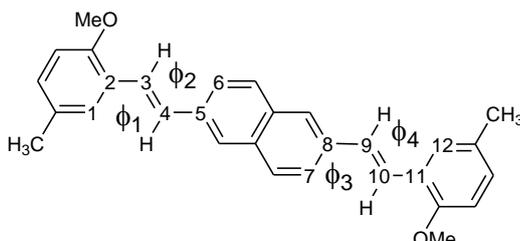
Figura 3.1.2. Esquema de la microestructura de los poli(*m*-diestirilnaftaleno isopropenileno)s.

⁸³ The ORCA program system. F. Neese, *Wiley Interdiscip Rev: Comput Mol Sci* **2012**, 2, 73.

⁸⁴ Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets. S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, 143, 054107.

Se efectuó una comparación de los valores obtenidos por los distintos métodos de los cuatro ángulos diedros que tienen la mayor influencia en definir la estructura del fluoróforo, Tabla 3.1.1. En todos los casos se generó una estructura por mecánica molecular (MMFF94 o MM+), se la mejoró por el método semiempírico AM1 y luego se realizó el cálculo final mediante HF-3c, los distintos métodos DFT o SCS-MP2.

Tabla 3.1.1. Comparación de geometrías y tiempos de cálculo para el compuesto modelo **M26**.^{a)}



Método	tiempo ^{b)}	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
AM1	0,5	-20	21	-21	20
HF-3c	4	0	0	0	0
B3LYP-D/def2-SVP	31	-10	-2	3	9
PBEh-3c	39	-25	-3	3	26
SCS-MP2/def2-TZVP	642	-30	-13	9	28

^{a)} Los grupos t-Bu son reemplazados por grupos CH₃ para acelerar el cálculo, especialmente en el caso del método MP2. ^{b)} En minutos. Se usó una computadora con dos procesadores de seis cores (Xeon E5-2630 V2, 2.6 GHz) y 64 G de RAM.

En la tabla 3.1.1 se puede observar que como de costumbre, los métodos DFT planarizan excesivamente el sistema pi con ángulos diedros más pequeños. Por el contrario, tal cual se observa en la literatura para otros casos, el método MP2 con grupo de base triple zeta rinde geometrías más cercanas a las observadas experimentalmente, por ejemplo, para estilbena los ángulos experimentales son $\alpha_1 = \alpha_2 = 15-20^\circ$ y el calculado por MP2 son $\alpha_1 = \alpha_2 = 17^\circ$.⁸⁵

Los valores MP2 de los diestirilnaftalenos se tomaron como referencia para estimar la calidad de los resultados de los programas HF-3c y PBEh-3c. Vemos en Tabla 3.1.1 que los resultados del método PBEh-3c se acercan más a los resultados MP2 que los métodos tradicionales AM1 y B3LYP-D/def2-SVP con tiempos de cálculo de un orden de magnitud menor. Se usó entonces el método PBEh-3c que rinde las mejores geometrías en tiempos de cálculo razonables para el modelado de los oligómeros.

⁸⁵ Conformational Distribution of trans-Stilbene in Solution Investigated by Liquid Crystal NMR Spectroscopy and Compared with in Vacuo Theoretical Predictions. G. Celebre, G. De Luca, M. E. Di Pietro, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, *116*, 2876-2885.

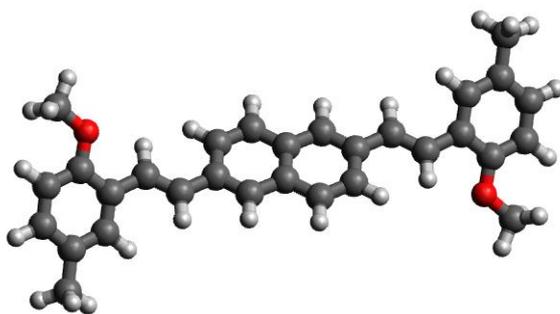


Figura 3.1.3. Geometría DFT (PBEh-3c) del compuesto modelo **M26**

La geometría calculada de **M26** (Tabla 3.1.1 y Figura 3.1.3) permite visualizar el carácter relativamente plano y extendido del compuesto modelo. Por otro lado, aunque el compuesto modelo (y las unidades repetitivas) son relativamente lineales, el polímero posee una estructura altamente no-lineal debido a los conectores isopropilideno (Figura 3.1.4).

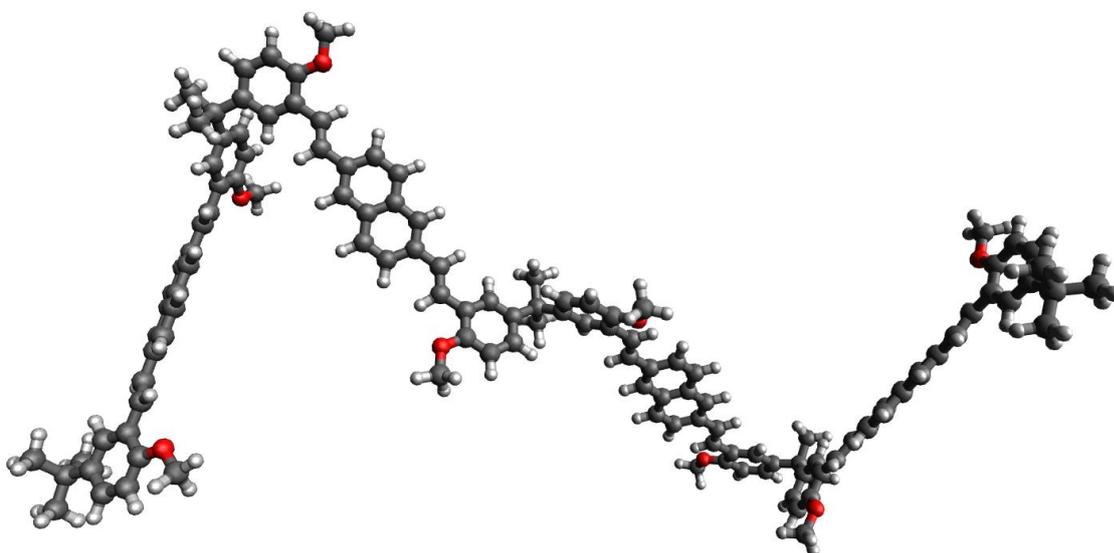


Figura 3.1.4. Geometría DFT (PBEh-3c) de un tetrámero de **PN26**.

Por el contrario, la geometría de **M14** (Tabla 3.1.2 y Figura 3.1.5) muestra que el compuesto modelo (y las unidades repetitivas del polímero), es más corto y con mayores ángulos diedros.

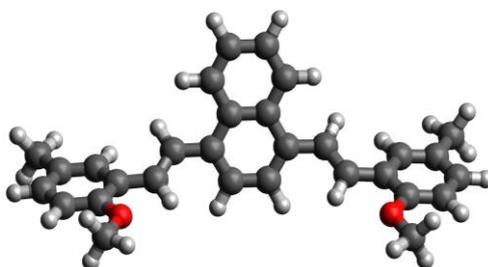
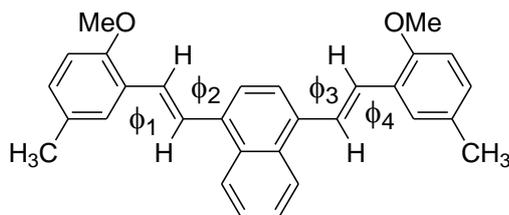


Figura 3.1.5. Geometría DFT (PBEh-3c) del compuesto modelo **M14**

Tabla 3.1.2. Comparación de geometrías y tiempos de cálculo para el compuesto modelo **M14**.^{a)}



Método	tiempo ^{b)}	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
AM1	0,5	19	40	-39	-20
HF-3c	4	1	24	-24	-2
B3LYP-D/def2-SVP	59	27	37	-37	-27
PBEh-3c	45	29	38	-40	-25
SCS-MP2/def2-TZVP	1417	29	40	43	33

a) Los grupos t-Bu son reemplazados por grupos CH₃ para acelerar el cálculo, especialmente en el caso del método MP2. b) En minutos. Se usó una computadora con dos procesadores de seis cores (Xeon E5-2630 V2, 2.6 GHz) y 64 G de RAM.

3.1.4 Morfología. DSC y MLP

El compuesto modelo de diestirilnaftaleno **M14** mostró una perceptible transición vítrea (29 °C) y una endoterma de fusión amplia (74 °C) en el primer ciclo de calentamiento, pero el enfriamiento de la masa fundida dio lugar a la formación de un estado vítreo (19 °C) que persistió en los ciclos de calentamiento subsiguientes. El compuesto modelo **M26** mostró una fuerte transición vítrea (140 °C) y una endoterma de fusión amplia (220 °C) en el primer ciclo de calentamiento. Una exoterma de cristalización amplia (167 °C) estaba presente solamente en el primer enfriamiento que fue seguido por la transición vítrea. Entonces, **M26** exhibió solo fuertes transiciones de vidrio en los ciclos repetidos de calefacción y enfriamiento en parcelas DSC, Figura 3.1.6 y Tabla 3.1.1. Ocasionalmente, se observó una débil cristalización en frío seguida de débiles transiciones de fusión en ciclos de calentamiento.

En general, el **M26** cuya estructura es más larga y más plana mostró temperaturas de transición más altas que **M14**. Sin embargo, ambos compuestos que tienen grupos ter-butilo voluminosos tienen fuertes tendencias a formar agrupaciones desordenadas, aunque las diferencias en sus estructuras moleculares se reflejan en que **M14** forma fases amorfas cinéticamente estables a temperatura ambiente después del primer ciclo de calentamiento mientras que **M26** alcanza el estado amorfo después del segundo ciclo de calentamiento.

Los experimentos DSC y POM indicaron que los polímeros **PN14** y **PN26** son amorfos. Las huellas de DSC registradas en un rango de temperatura entre 50 y 300 °C mostraron solamente transiciones vítreas notables mientras que no se observó birrefringencia en el mismo rango de temperatura, el polímero con la unidad repetitiva más lineal (**PN26**, T_g = 170 °C) muestra una transición vítrea más alta pero la diferencia entre ellos no es grande (**PN14**, T_g = 155 °C). Evidentemente, la alta solubilidad y naturaleza amorfa de los polímeros **PN14** y

PN26 están arraigadas en las conformaciones de cadena distorsionadas que la microestructura del polímero debe adoptar en virtud del ángulo entre los cromóforos gemelos que se impone por el separador de isopropileno saturado.

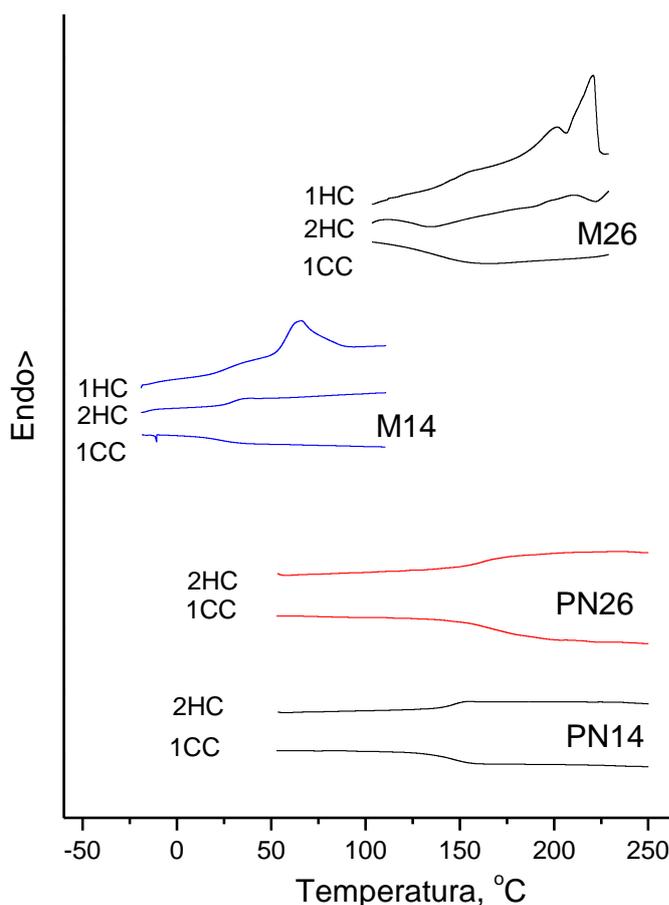


Figura 3.1.6. Trazas de DSC de los polímeros **PN14** y **PN26** y sus compuestos modelo **M14** y **M26**.

3.1.5 Propiedades ópticas. Espectroscopía de absorción y de emisión.

Los polímeros conjugados segmentados poseen una conexión mediante carbonos sp^3 entre los segmentos aromáticos. La estructura del conector influye el carácter conformacional de la microestructura del polímero que a su vez modifica la morfología del polímero y por lo tanto es posible que favorezca o no la interacción intercadena de cromóforos vecinos.

Por lo tanto, se realizó en primer lugar un análisis comparativo de las propiedades ópticas en solución de los polímeros y de sus compuestos modelo, lo que permite establecer si las propiedades ópticas de los cromóforos aislados son modificadas por el estado polimérico por interacciones intracadena. Luego se realizó la comparación entre sus propiedades ópticas en solución y en el estado sólido. Este análisis permite identificar la aparición de especies agregadas (agregados o excímeros) que generalmente modifican las

propiedades ópticas. Así, los espectros de absorción y de emisión de polímeros y compuestos modelo fueron medidas en soluciones clorofórmicas diluidas y en películas delgadas depositadas sobre sustratos de cuarzo por evaporación lenta de soluciones clorofórmicas del compuesto. Los datos se encuentran en la Tabla 3.1.3 y en la Figura 3.1.7.

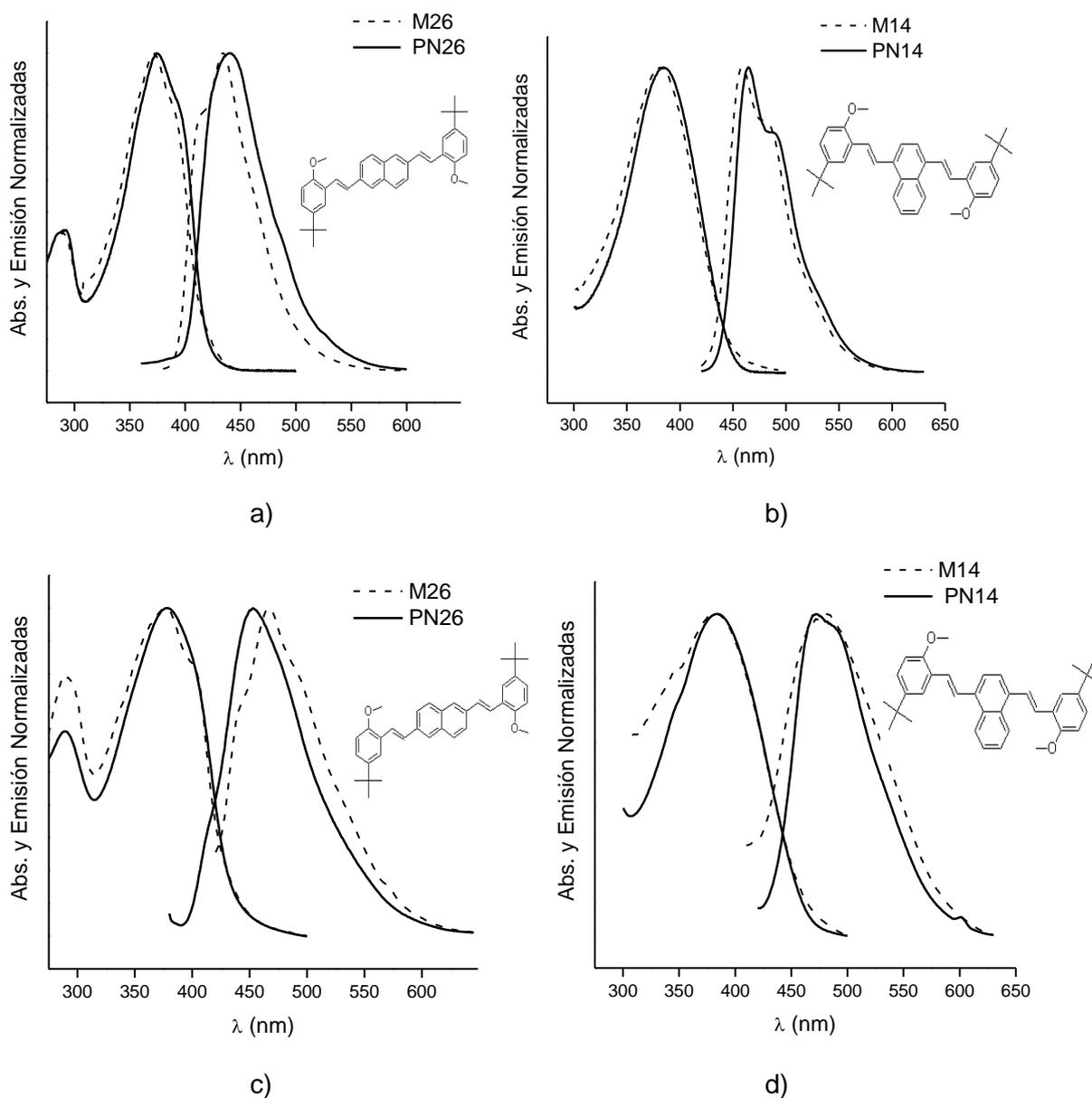


Figura 3.1.7. Espectros de UV y de fluorescencia de soluciones en CHCl_3 (a y b) y de películas (c y d) de los compuesto modelo y polímeros.

La similitud entre los espectros de los compuestos modelo y los polímeros en solución (Figura 3.1.7 a y b) indica que no existen interacciones intracadena entre cromóforos pertenecientes a una misma cadena aislada. Se aprecia además que el comportamiento de absorción y emisión en película de los compuestos modelo **M26** y **M14** no difiere del

mostrado por los polímeros **PN26** y **PN14** (Figura 3.1.7 c y d). Lo cual indica que los cromóforos no presentan interacciones intercadena en el sólido.

Tabla 3.1.3. Propiedades térmicas y fotofísicas de los compuestos modelos **M** y polímeros **PN**.

	DSC ^a		media ^b	Abs.	Fluo.	$\langle r \rangle^e$
	Tg	Tm, Tc		λ_{\max}^c	λ_{\max}^d	
M14	30	-	CHCl ₃	382	459	-
			film	383	482	-
PN14	155	-	CHCl ₃	385	465	-
			film	384	472	0.142
M26	140	210	CHCl ₃	371	434	-
			film	377	467	-
PN26	170	-	CHCl ₃	375	440	-
			film	378	453	0.119

^a Determinado por DSC con velocidad de barrido de 5 °C/min, en °C. Tg = Temperatura de transición vítrea y Tm = temperatura de fusión; segundo ciclo de calentamiento, Tc = temperatura de cristalización después del primer ciclo de enfriamiento.

^b Medido a partir de soluciones diluidas de CHCl₃ y películas delgadas.

^c Máximos de absorción medidos en soluciones diluidas de CHCl₃ y en las películas.

^d Máximo de emisión medido en soluciones diluidas de CHCl₃ y en películas.

^e Anisotropía media medida en películas delgadas en un rango de emisión de 60 nm alrededor del λ_{\max} .

3.1.6 Apagado de la fluorescencia.

Los experimentos de apagado se realizaron sobre películas delgadas depositadas sobre vidrio sin tratar o sustratos de vidrio recubiertos con DTS sumergidos en un disolvente hidroxílico, usualmente agua, Figura 3.1.8. Los experimentos de control de fluorescencia se realizaron previamente comprobando durante 24 horas la ocurrencia de pérdida de polímero desde la película hacia el medio acuoso.

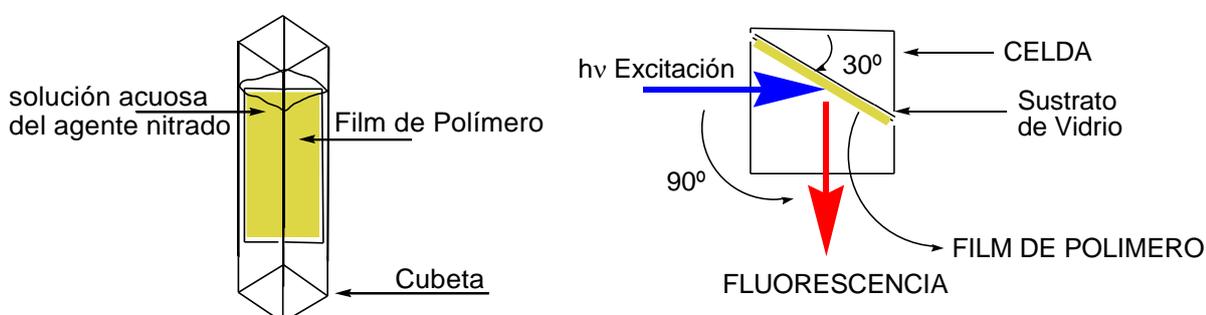


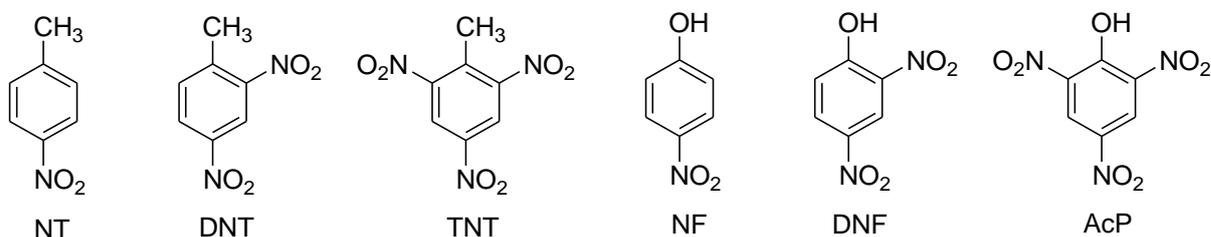
Figura 3.1.8. Geometría utilizada para las mediciones.

Las películas de **PN14** y **PN26** soportadas en vidrio no tratado o tratado no mostraron desprendimiento. También observamos que el proceso de humectación disminuyó ~ 20% la

intensidad de fluorescencia de las películas. Por lo tanto, el film polimérico se sumerge en agua hasta que su intensidad de fluorescencia muestra un valor constante y se registra la fluorescencia al agregar concentraciones crecientes de varios analitos. Las películas soportadas del compuesto modelo **M26** también fueron estables mecánicamente, sin embargo, no se logró obtener películas estables de **M14**.

Se usaron como apagadores tanto toluenos (4-nitrotolueno, NT; 2,4-dinitrotolueno, DNT; 2,4,6-trinitrotolueno, TNT) como fenoles (4-nitrofenol, NF; 2,4-dinitrofenol, DNF; 2,4,6-trinitrofenol o ácido pícrico, AcP) que poseían uno, dos o tres grupos nitro (Esquema 3.1.5).

Esquema 3.1.5.



Los grupos nitro aumentan la capacidad del anillo aromático como aceptor de electrones, que se incrementa a medida que aumenta el número de ellos. Además, el grupo fenólico confiere propiedades hidrofílicas a los NACs mientras que en los toluenos el grupo metilo aumenta las propiedades hidrofóbicas de la molécula. Las soluciones de cada uno de los NACs (10^{-3} M) fueron preparadas disolviendo la cantidad adecuada de apagador en 3 mL de metanol y completando los 10 mL de solución con agua.

El periodo de tiempo desde el momento en que se añadió una alícuota de analito (NAC) hasta el momento en que la intensidad de fluorescencia mostró de nuevo un valor constante en la nueva concentración de analito se denominó tiempo de contacto.

Los datos presentados en la Figura 3.1.9 se elaboraron con intensidades de fluorescencia que se registraron después de tiempos de contacto de 30 minutos en las películas (espesor \approx 130 nm) sumergidas en agua en las condiciones utilizadas comúnmente para recoger datos de apagado de la fluorescencia, es decir, las películas se irradiaron (λ_{exc}) en o cerca del máximo de la banda de absorción de energía más baja y se observaron intensidades de fluorescencia (λ_{em}) en o cerca de la longitud de onda correspondiente al máximo en los espectros de emisión, es decir, con **PN26** y **M26** se utilizaron las frecuencias $\lambda_{exc} = 371$ nm y $\lambda_{em} = 461$ nm, mientras que con **PN14** se utilizaron las frecuencias $\lambda_{exc} = 384$ nm y $\lambda_{em} = 470$ nm.

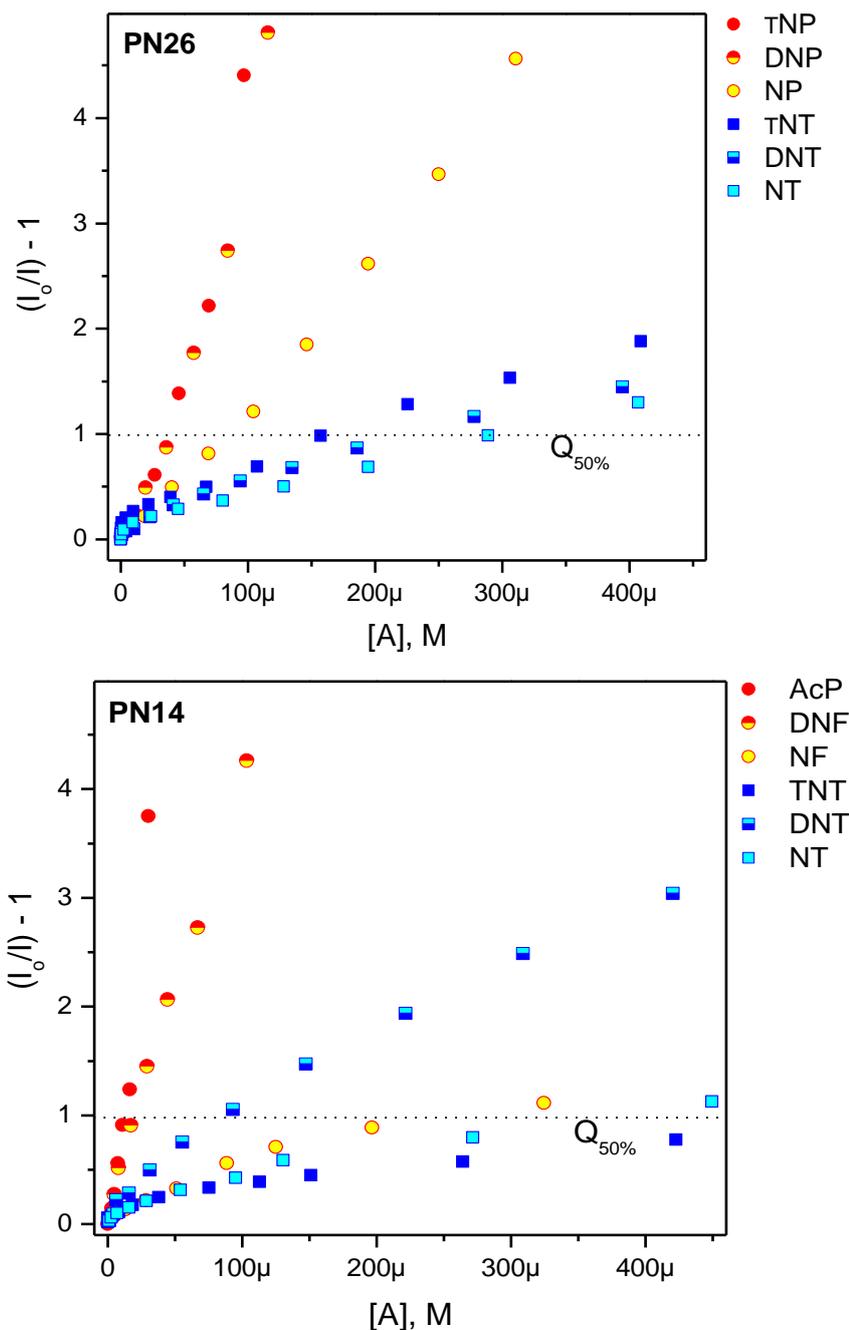


Figura 3.1.9. Gráficos de Stern-Volmer de films poliméricos de **PN26** ($\lambda_{exc} = 371$ nm, $\lambda_{em} = 461$ nm) y **PN14** ($\lambda_{exc} = 384$ nm, $\lambda_{em} = 470$ nm) con nitrofenoles y nitrotoluenos.

La relación de Stern-Volmer (S-V) entre la relación de la intensidad de fluorescencia con y sin el analito, I e I_0 , y la concentración de analito añadida, $[A]$, se utilizó para cuantificar las eficiencias de apagado para varios analitos. Así, las gráficas de la ecuación S-V, $(I_0 / I) - 1 = K_{SV} [A]$, para el apagado por fluorescencia de **PN14** y **PN26** con nitrofenoles y nitrotoluenos se muestran en la Figura 3.1.9. La Tabla 3.1.4 muestra los resultados con los polímeros **PN14** y **PN26**, y con el compuesto modelo **M26**. El apagado completo, $Q_{100\%}$, se alcanzó con todos los compuestos nitroaromáticos (CNAs). Las gráficas incluyen una ayuda visual para indicar

la mitad del apagado máximo, $Q_{50\%}$, es decir, la concentración del apagador necesaria para alcanzar $(I_0 / I) - 1 = 1$.

Tabla 3.1.4 Rangos lineales en las relaciones de Stern-Volmer en agua. Ksv y $Q_{50\%}$

	Ksv	R	Rango conc. ^{a)}	Rango apagado ^{b)}	$Q_{50\%}$ ^{c)}
PN14					
NT	1500	0.994	131-840	37-63	365
DNT	6780	0.997	55-309	43-71	98
TNT	1410	0.993	18-423	15-44	422
NF	2460	0.978	125-481	42-63	322
DNF	43600	0.997	8-308	35-93	23
AcP	77750	0.998	0-16	0-56	14
AcP ^{c)}	38200	0.995	2-66	5-72	31
TNT ^{c)}	1270	0.999	75-423	5-44	430
PN26					
NT	2840	0.999	24-407	18-57	290
DNT	3510	0.996	41-277	25-64	230
TNT	5020	0.994	67-225	34-66	160
NF	12200	0.996	1-146	4-65	88
DNF	32400	0.986	3-84	9-74	39
AcP	33400	0.983	3-69	7-63	37
TNT ^{c)}	3260	0.995	46-1000	35-79	190
AcP ^{c)}	35400	0.976	5-56	6-64	35
M26					
TNT	963	0.993	41-138	17-23	165
AcP	39900	0.993	1-35	8-60	30

a) Concentraciones en μM .

b) En %.

c) Solvente: MeOH-H₂O.

Los resultados indican que la eficiencia de extinción de los nitrofenoles es mayor que la de los nitrotoluenos, tanto en los dos polímeros como en el compuesto modelo. Pero no se pueden establecer correlaciones generales entre los factores estéricos (tamaño) o electrónicos (capacidad de aceptar electrones) de los NACs utilizados. Por ejemplo, los $Q_{50\%}$ de **PN14** y **PN26** con nitrofenoles siguen el orden AcP > DNF > NF, mientras que con los nitrotoluenos el orden para **PN14** es DNT > NT \approx TNT, pero con **PN26** es TNT > DNT \approx NT. Además, para el apagador AcP el $Q_{50\%}$ (**PN14**) > $Q_{50\%}$ (**PN26**) pero para TNT las eficiencias se invierten ya que $Q_{50\%}$ (**PN14**) < $Q_{50\%}$ (**PN26**).

El desempeño del polímero **PN26** y el compuesto modelo **M26** son muy similares, esto reafirma los resultados de las propiedades ópticas, las cuales mostraron que no existen diferencias sustanciales entre ambos conglomerados amorfos de fluoróforos, uno polimérico y

el otro molecular. Además, no se observaron diferencias sustanciales al realizar el apagado usando una mezcla MeOH-H₂O en lugar de agua.

3.1.6.1 Apagado de la fluorescencia en la región submicromolar

Por otro lado, en la Figura 3.1.10 se muestra el apagado de la fluorescencia de **PN26** y **PN14** con AcP y TNT en un rango de concentraciones más reducido.

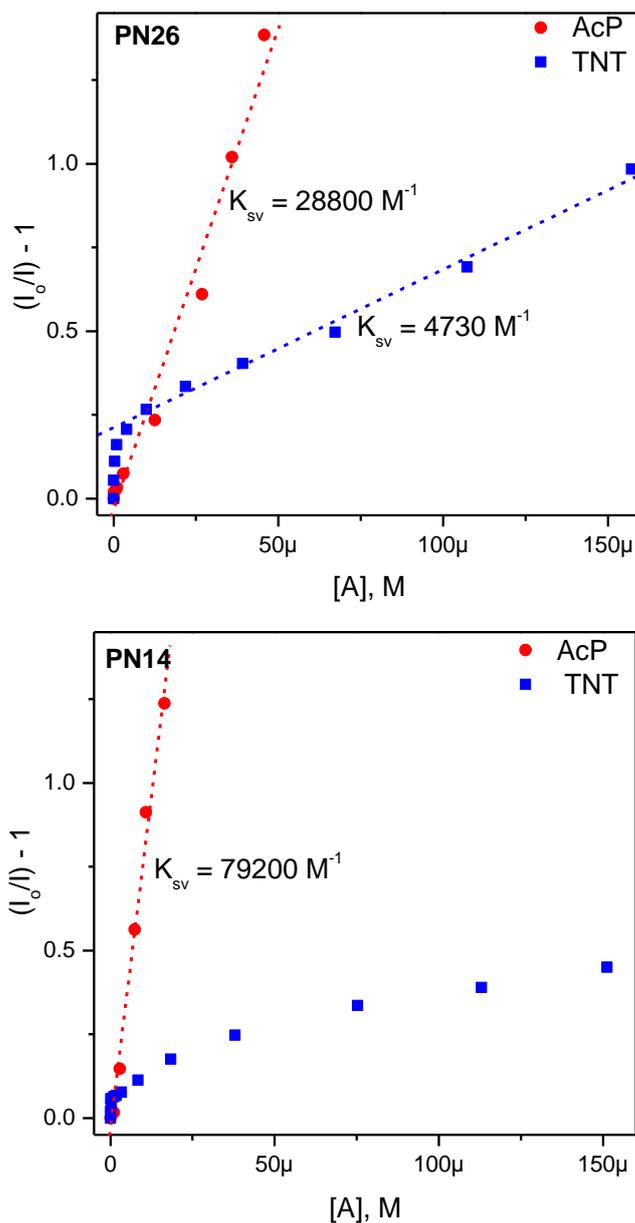


Figura 3.1.10. Gráficos de Stern-Volmer de films poliméricos de **PN26** ($\lambda_{exc} = 371 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 461 \text{ nm}$) y **PN14** ($\lambda_{exc} = 384 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 470 \text{ nm}$) con ácido pícrico (AcP) y TNT.

Para AcP, la relación lineal de Stern-Volmer se comporta normalmente con la interceptación esperada a $y = 0$. Por el contrario, la relación lineal de TNT para **PN26** tiene una interceptación de $y = 0.21$ porque la extinción de fluorescencia aumenta rápidamente a concentraciones por debajo de $1 \mu\text{M}$ mientras que un aumento similar, pero de menor

magnitud se muestra por la relación no lineal de **PN14** con TNT. En tales casos, la combinación de valores de $Q_{50\%}$ y K_{SV} definiría mejor las eficiencias relativas de extinción que solo el valor de K_{SV} .

Inicialmente, el aumento abrupto de la eficiencia del apagado con TNT en el rango submicromolar mostrado en la Figura 3.1.10, que resulta en que la sensibilidad de TNT > AcP, se asoció tentativamente a las interacciones de apagado en la superficie o, más probablemente, dentro de una capa superficial ultrafina del orden de unos pocos nanómetros. Es conocido que existe un gradiente de la T_g en la dirección normal a lo largo de la superficie de películas finas de polímeros amorfos depositadas sobre diversos sustratos y que la T_g en la zona superficial es menor a la T_g del interior. Además, la T_g aumenta a medida que se va profundizando en la película hasta alcanzar el valor de T_g en masa a profundidades próximas a 80-100 nm.⁸⁶

En la superficie libre, los estudios experimentales⁸⁷ y teóricos⁸⁸ indican que las películas delgadas de polímero tienen una capa interfacial blanda de 10-15 nm de espesor con menor densidad y mayor movilidad de las cadenas poliméricas.⁸⁹ Estas características particulares contribuirían, junto con el efecto plastificante de la solvatación, a crear una región de detección blanda en contacto más directo con la solución de analito, donde la penetración en esta capa interfacial podría ser muy rápida y reversible, y entonces se facilitaría la interacción entre el apagador y las unidades cromóforas. En esta región donde la concentración del apagador es muy baja, está desprovista de efectos de filtro interno y los resultados de apagado reflejarían sólo las interacciones de naturaleza analito-polímero.

Se comparó entonces la respuesta de apagado con TNT, NT, AcP y NF en la región submicromolar para **PN26** y **PN14** que tienen altos valores de T_g (alrededor de 170 °C) con el de dos polímeros segmentados conjugados relacionados que tienen T_g s relativamente bajos en virtud de la presencia de cadenas laterales flexibles, es decir, **PF** ($T_g = 95$ °C) que posee cadenas alifáticas no polares en las posiciones 9,9 del grupo fluoreno y **PAN** ($T_g = 82$ °C) que tiene cadenas polares de oligooxietilenos unidas al grupo antraceno, Figura 3.1.11.

⁸⁶ a) Effects of confinement on material behaviour at the nanometre size scale. a) Alcoutlabi M, McKenna GB. *J. Phys..Condens. Matter.* **2005** 17, R461-R524. b) Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between. Priestley RD, Ellison CJ, Broadbelt LJ, Torkelson JM. *Science* **2005** 309:456-9.

⁸⁷ a) Nanoscale confinement and temperature effects on associative polymers in thin films: Fluorescence study of a telechelic, pyrene-labeled poly (dimethylsiloxane). Kim SD, Torkelson JM. *Macromolecules.* **2002** 35:5943-52; b) Multiple glass transition temperatures of polymer thin films as probed by multi-wavelength ellipsometry. El Ouakili A, Vignaud G, Balnois E, Bardeau JF, Grohens Y. *Thin Solid Films.* **2011** Jan 3;519(6):2031-6.

⁸⁸ Size-dependent mechanical behavior of free-standing glassy polymer thin films. Xia W, Keten S. *J. Mater. Res.* **2015** 30:36-45.

⁸⁹ Heterogeneous Diffusion in Thin Polymer-Films as Observed by High-Temperature Single Molecule Fluorescence Microscopy. Flier, B. M. I.; Baier, M. C.; Huber, J.; Müllen, K.; Mecking, S.; Zumbusch, A.; Wöll, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 480-488.

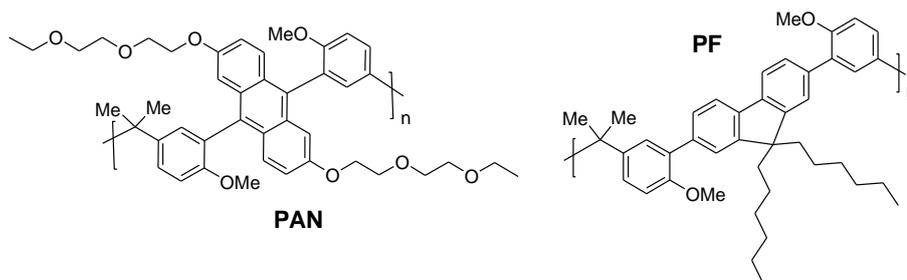


Figura 3.1.11. Estructura de los polímeros **PAN** y **PF**.

En líneas generales, la Figura 3.1.12 muestra que los polímeros **PF** y **PAN** con Tgs bajos presentan mayor sensibilidad. Además, no se puede encontrar una tendencia clara en términos de capacidades de aceptación de electrones o de tamaño de los analitos, así como las interacciones cohesivas analito-polímero. Independientemente de su naturaleza polar o no polares, todos los polímeros sometidos a ensayo presentaron respuestas abruptas con el TNT hidrófobo, alcanzando hasta un cuarto del total del apagado a una concentración de analito de 1 μM para **PF**, mientras que todos eran relativamente insensibles a la presencia del NT en concentraciones submicromolares.

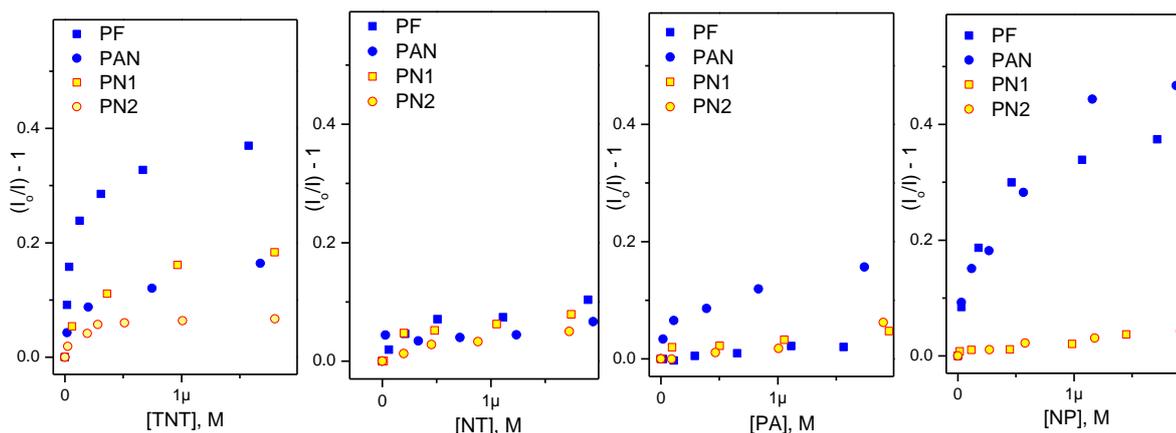


Figura 3.1.12. Gráficos de Stern-Volmer de films de **PF** ($\lambda_{\text{ex}} = 327 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 390 \text{ nm}$), **PAN** ($\lambda_{\text{ex}} = 327 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 390 \text{ nm}$), **PN26** ($\lambda_{\text{ex}} = 371 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 461 \text{ nm}$) y **PN14** ($\lambda_{\text{ex}} = 384 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 470 \text{ nm}$) con TNT, NT, AcP Y NF.

Sin embargo, para los nitrofenoles hidrófilos esta tendencia se invierte. Así, se observó $\approx 30\%$ del apagado total a una concentración de NF de 1 μM , pero sólo con los polímeros **PF** y **PAN**. Además, no se observó una respuesta de apagado significativa al analito AcP para los polímeros **PF**, **PN26** y **PN14** y sólo el polar **PAN** mostró una pequeña respuesta.

3.1.6.2 Apagado de la fluorescencia en la región micromolar

Usualmente en el apagado con nitrofenoles una relación S-V no lineal con curvatura hacia arriba ocurre en el extremo superior de las concentraciones mientras que se observa una curvatura hacia abajo para la mayoría de los nitrotoluenos (ver Figura 3.1.9). La

constante de S-V (K_{SV}) obtenida a partir de la parte lineal de las curvas presentadas en la Figura 3.1.9, corresponde a la región entre el 10-20% y el 50-70% de la extinción total de la fluorescencia, y los valores de la mitad de la extinción máxima, $Q_{50\%}$, se encuentran en la Tabla 3.1.4. Como se mencionó en un principio, estos valores indican que la sensibilidad de estos polímeros (**PN26** y **PN14**) es mayor frente a nitrofenoles, en particular, el ácido pícrico que presenta los valores más altos de K_{sv} .

Sin embargo, la sensibilidad frente a TNT en la región submicromolar era igual (**PN14**) o mayor (**PN26**) que para el ácido pícrico. Esta discrepancia se puede explicar considerando la influencia del efecto de filtro interno en el apagado total.

3.1.6.3 Influencia del efecto de filtro interno (IFE)

De manera clásica, el apagado de la fluorescencia de NACs por sistemas electrodonores contempla dos mecanismos fundamentales. La transferencia electrónica fotoinducida (PET) y la transferencia resonante de energía no radiativa (FRET = Förster o fluorescence resonance energy transfer) desde el fluoróforo hacia el apagador. La transferencia oxidativa depende de factores electrónicos y/o estéricos para que tenga lugar, tales como, la energía relativa de los HOMO y LUMO del fluoróforo y del apagador, mientras que la FRET depende de factores ópticos, es decir, la banda de fluorescencia del fluoróforo se debe superponer parcial o totalmente con la banda de absorción del apagador.

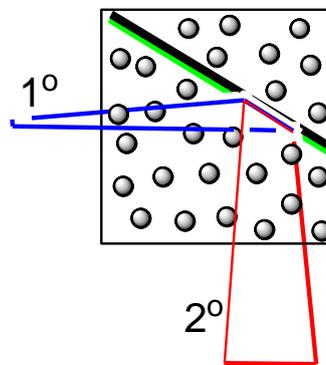


Figura 3.1.13. Atenuación de la intensidad del haz de excitación (IFE 1°) y de la fluorescencia emitida (IFE 2°) debida a la absorbancia por el apagador.

En el caso del apagador AcP los dos mecanismos de apagado pueden ocurrir ya que la naturaleza de electrodonor de los fluoróforos diestirilnaftalenos (DSN) y electroaceptor de los apagadores nitrados genera la fuerza impulsora requerida para la transferencia electrónica y, por otro lado, el espectro de fluorescencia de los grupos DSN se superpone parcialmente con el espectro de absorción del apagador AcP por lo que el fenómeno RET es permitido.

Mientras que este enfoque es adecuado para el apagado de películas por vapores de compuestos nitroaromáticos y permite explicar efectos tales como la amplificación de la respuesta en polímeros conjugados (“superquenching effect”), en solución el apagado puede tener contribuciones de un efecto considerado trivial. Este fenómeno es el efecto de filtro interno (IFE) y consiste en la absorción de radiación por parte del apagador que puede atenuar tanto el haz de excitación (efecto IFE primario) como el haz de emisión de fluorescencia (efecto IFE secundario) generado por el material evaluado, Figura 1.3.13.

3.1.6.3.1 Influencia de la longitud de onda de excitación

En el caso del polímero **PN26** su espectro de absorción se superpone con el espectro de absorción del apagador AcP, Figura 3.1.14a, por lo que el IFE va a contribuir de manera aparente al apagado total de la fluorescencia.

Esto queda claramente de manifiesto cuando se modificó la longitud de onda de la excitación. Vemos en el gráfico de Stern-Volmer en la Figura 3.1.14b que la eficiencia en el apagado total depende de la magnitud de la absorptividad molar de AcP para cada λ_{exc} . Así, la mayor eficiencia se obtiene a $\lambda_{exc} = 371$ nm mientras que la menor se registra a $\lambda_{exc} = 285$ nm. Así, al momento de optimizar la respuesta de una película sería conveniente excitar en una zona donde la absorptividad molar del apagador es grande.

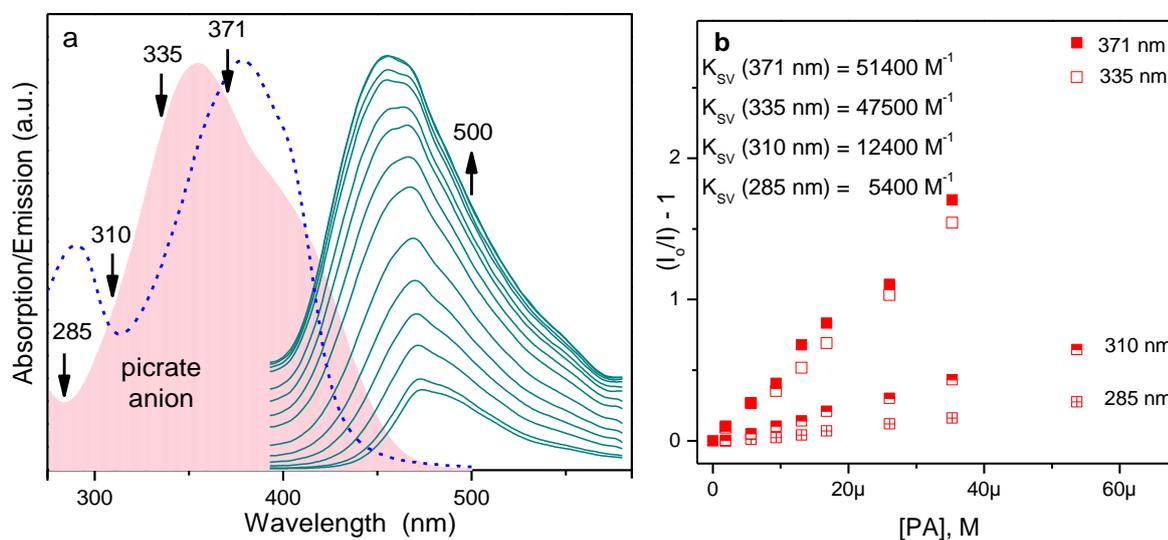


Figura 3.1.14. a) Espectro de absorción de ácido pícrico en agua (área sombreada) y el espectro de absorción de una película de **PN26** (línea punteada). Las flechas hacia abajo indican la λ_{exc} utilizada mientras que la flecha hacia arriba indica la λ_{em} usada para observar la disminución de la fluorescencia. B) Las curvas de Stern-Volmer para una película de **PN26** ($\lambda_{em} = 500$ nm) con AcP a varios λ_{exc} . Tiempo de contacto = 1 min.

La Figura 3.1.15 presenta los espectros de absorción de los compuestos nitroaromáticos utilizados a una concentración de $[A] = 53 \mu\text{M}$, la cual es una concentración utilizada frecuentemente en los experimentos de apagado reportados en numerosos trabajos.

Es claro que tanto el AcP como el DNF presentan absorbancias muy altas en el rango de 370-390 nm, donde se encuentran las λ_{exc} utilizadas con **PN26** y **PN14**. Es muy probable entonces que la causa de la mayor sensibilidad observada con **PN26** y **PN14** sea causada por la contribución del IFE. Esta contribución es pequeña en el caso del NF y de los tres nitrotoluenos a la concentración de $[A] = 53 \mu\text{M}$. Asimismo la contribución del IFE secundario es despreciable para todos los NACs.

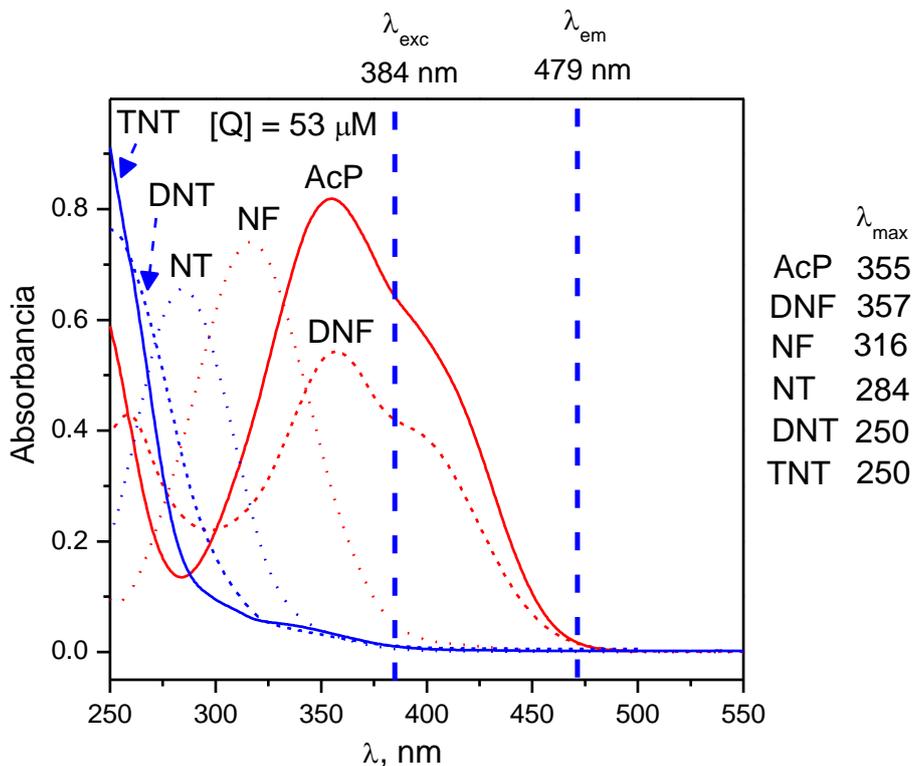


Figura 3.1.15. Espectros de absorción de los seis NACs usados como apagadores a $[\text{NAC}] = 53 \mu\text{M}$. Las líneas punteadas verticales indican la frecuencia de excitación y de observación de la emisión de PN14.

Posiblemente el principal contribuyente al apagado de la fluorescencia en muchos de los trabajos publicados recientemente con distintos materiales que muestran una selectiva y alta sensibilidad de dichos sistemas con AcP sea el IFE.

Para citar unos pocos ejemplos, en un estudio se agrega hasta $[\text{AcP}] = 160 \mu\text{M}$ ($\lambda_{exc} = 365 \text{ nm}$),⁹⁰ en otro hasta $[\text{AcP}] = 480 \mu\text{M}$ ($\lambda_{exc} = 330 \text{ nm}$) y se menciona el “superquenching effect”,⁹¹ la misma mención se encuentra en otro trabajo con nanoagregados donde agregan

⁹⁰ One-step preparation of fluorescent inorganic–organic hybrid material used for explosive sensing. X.M. Hu, Q. Chen, D. Zhou, J. Cao, Y. J. He, B. H. Han, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 1124-1128.

⁹¹ A polytriazole synthesized by 1, 3-dipolar polycycloaddition showing aggregation-enhanced emission and utility in explosive detection. Q. Wang, M. Chen, B. Yao, J. Wang, J. Mei, J. Z. Sun, A. Qin, B. Z. Tang, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 796-802.

hasta $[\text{AcP}] = 400 \mu\text{M}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 328 \text{ nm}$),⁹² también se observa una relación S-V no lineal con curvatura hacia arriba en un trabajo donde agregan $[\text{AcP}] = 100 \mu\text{M}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 300 \text{ nm}$),⁹³ y un trabajo con nanopartículas poliméricas también muestra un gráfico de S-V curvado cuando agregan hasta $[\text{AcP}] = 200 \mu\text{M}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$) y menciona el “superquenching effect”.⁹⁴ La Figura 3.1.16 muestra espectros de absorción de AcP en agua a distintas concentraciones en el rango 0.8 - 242,7 μM . Se aprecia que la absorbancia ya alcanza valores cercanos a 0,5 para $[\text{AcP}] = 50 \mu\text{M}$ y por encima de 1,0 a $[\text{AcP}] = 100 \mu\text{M}$ en la zona donde fueron excitados los distintos sistemas mencionados más arriba. Es claro que la absorbancia del AcP en esas soluciones juega un papel importante en el apagado. Por otro lado, la absorbancia del TNT en la misma región espectral es muy baja (Figura 3.1.16) y por lo tanto la contribución del IFE al apagado es muy pequeña o nula.

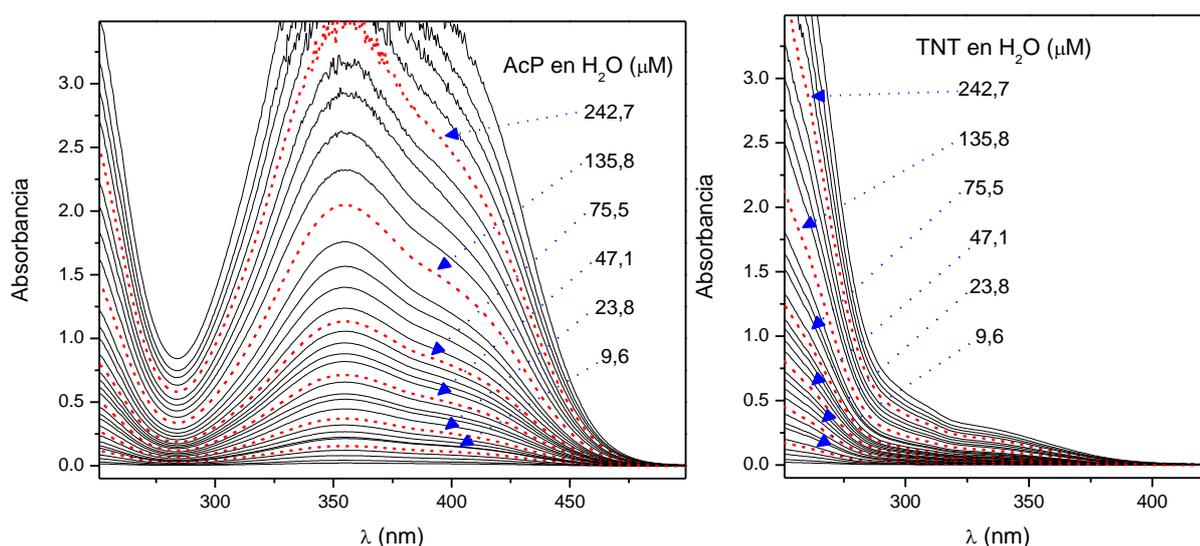


Figura 3.1.16. Espectros de absorción de AcP en agua a distintas concentraciones.

3.1.6.3.2 Influencia de la configuración sensora

Otro elemento a tener en cuenta para el tipo de configuración sensora donde el cromóforo está concentrado en una película es que, a mayor recorrido del haz dentro de la solución, mayor será la eficiencia del apagado.

Las eficiencias obtenidas con mediciones realizadas de manera estándar disponiendo la película a 30° (se recomienda no hacerlo a 45° para evitar el envío del haz de excitación al detector del fluorímetro) pueden ser mejoradas colocando el sustrato a 60° . Se aprecia

⁹² Fluorescent nanoaggregates of pentacenequinone derivative for selective sensing of picric acid in aqueous media. V. Bhalla, A. Gupta, M. Kumar, *Organic Lett.* **2012**, *14*, 3112-3115.

⁹³ Fluorescence quenching of a benzimidazolium-based probe for selective detection of picric acid in aqueous medium. S. Joshi, S. Kumari, E. Chamorro, D. D. Pant, R. Sakhujia, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 1756-1762.

⁹⁴ Metal-free poly-cycloaddition of activated azide and alkynes toward multifunctional polytriazoles: aggregation-induced emission, explosive detection, fluorescent patterning, and light refraction. Y. Wu, B. He, C. Quan, C. Zheng, H. Deng, R. Hu, Z. Zhao, F. Huang, A. Qin, B. Z. Tang, *Macromol. Rapid Commun.* **2017**, *38*, DOI: 10.1002/marc.201700070.

claramente en la Figura 3.1.17 que la eficiencia depende también de la trayectoria del haz dentro de la cubeta, obteniéndose mayor eficiencia cuando el trayecto es más largo (60°L) que cuando es más corto (60°S). Este es otro elemento que dificulta la comparación de resultados experimentales obtenidos en los distintos trabajos publicados.

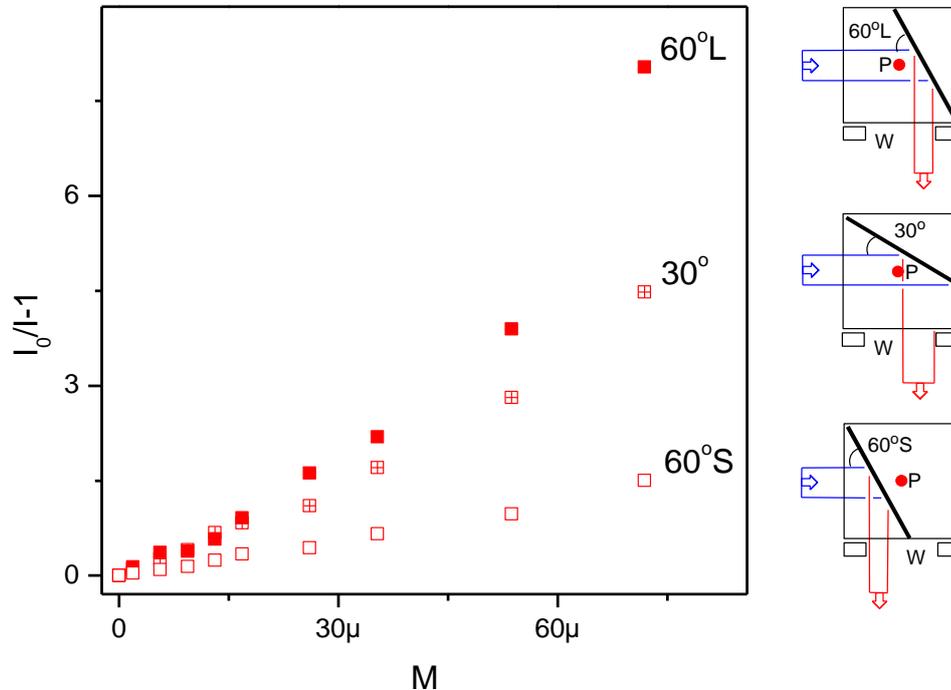


Figure 3.1.17. Gráficos de Stern-Volmer de AcP y películas de **PN26** ($\lambda_{em} = 500 \text{ nm}$) con tres recorridos diferentes del haz dentro de la cubeta.

3.1.6.4 Penetración del apagador en la película sensora

La cuestión remanente, luego de identificar el IFE como un contribuyente importante al apagado total, es determinar en que medida los apagadores penetran en la película contribuyendo así al apagado de la misma. Ya en la sección 3.1.6.1 se mostró que hay apagado con algunos NACs en el rango de concentraciones submicromolar donde la contribución del IFE es mínima.

Para elucidar esta cuestión se realizaron experimentos con películas finas de aproximadamente 30 nm del polímero **PN26**. Se midió la intensidad de la fluorescencia a distintos tiempos de contacto (1, 10, 20 y 30 minutos) luego del agregado de alícuotas del apagador TNT. Se irradió la película a $\lambda_{exc} = 371 \text{ nm}$ y se observó la disminución de la intensidad de la fluorescencia a $\lambda_{em} = 461 \text{ nm}$, longitudes de onda donde la absorbancia del apagador es mínima.

Los resultados muestran que la fluorescencia decae exponencialmente en el tiempo luego del agregado de una determinada cantidad del apagador TNT, Figura 3.1.18a y 3.1.18b, indicando así que las moléculas de TNT penetran en la película de manera gradual.

A continuación, se midió la intensidad de la fluorescencia a distintos tiempos de contacto (1, 10, 20 y 30 minutos) luego del agregado de alícuotas del apagador AcP. Se irradió la película a $\lambda_{exc} = 371$ nm y se observó la disminución de la intensidad de la fluorescencia a $\lambda_{em} = 461$ nm, la absorbancia del apagador es apreciable para ambas longitudes de onda. Las Figuras 3.1.18 c y d muestran un aumento rápido hasta $\approx 2 \mu\text{M}$, luego existe una zona lineal hasta $\approx 30 \mu\text{M}$ para finalmente mostrar una curvatura hacia arriba a concentraciones mayores que es producto de la contribución cada vez más importante del IFE. Los resultados además muestran que la fluorescencia decae luego del agregado de una determinada cantidad del apagador AcP, Figura 3.1.18d, indicando así que las moléculas de AcP penetran en la película.

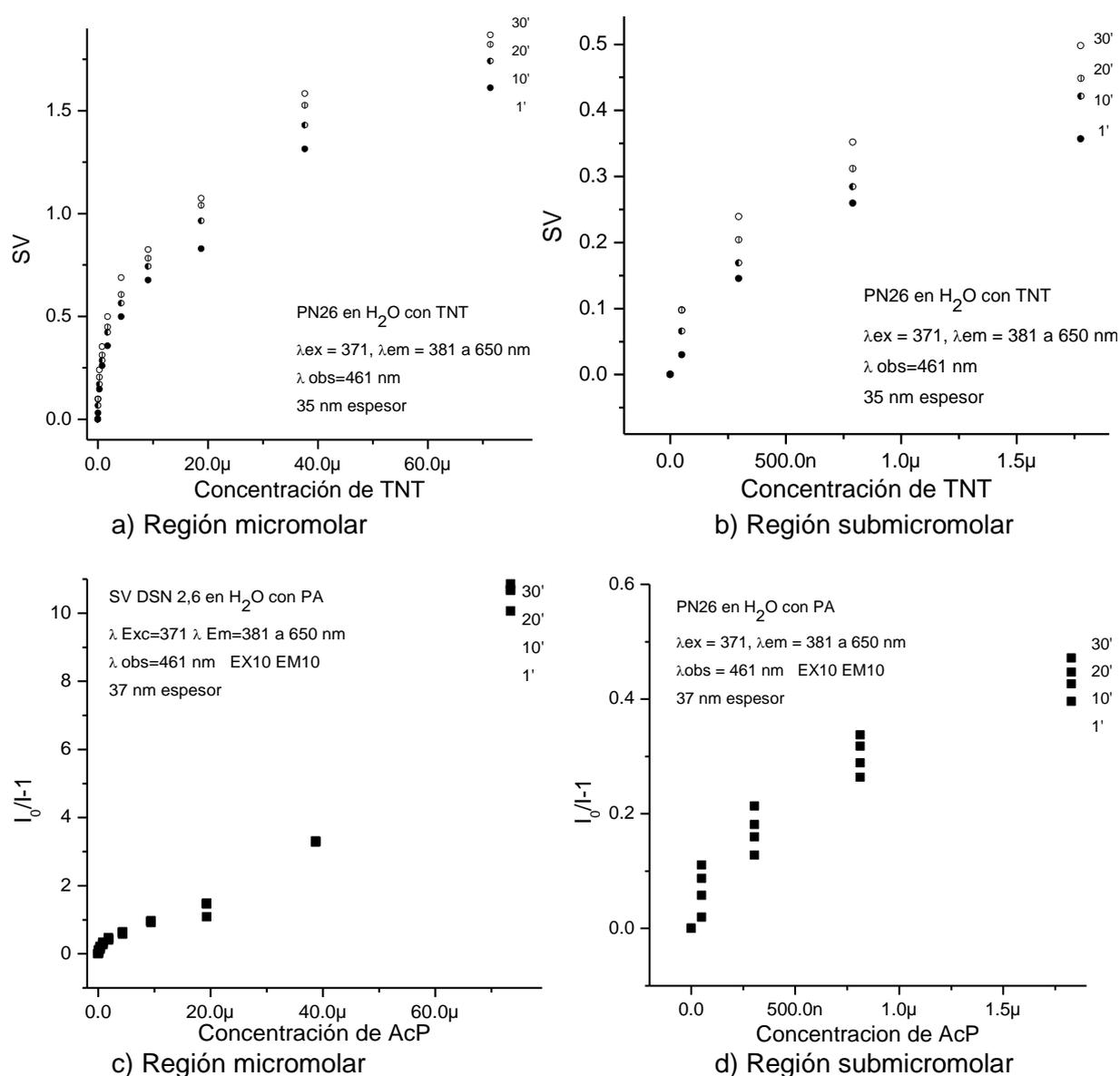


Figura 3.1.18. Gráficos de Stern-Volmer de películas de **PN26**. a y b) con TNT. c y d) con AcP. Se midió la intensidad de la fluorescencia a distintos tiempos de contacto (1, 10, 20 y 30 minutos).

Los datos presentados en la Figura 3.1.18 se presentan resumidos en la Figura 3.1.19 donde se muestra claramente que la contribución del IFE en el apagado por TNT es nula, mientras que para el AcP el IFE es fácilmente apreciable por el incremento rápido del apagado, todo esto queda evidenciado por la pendiente de la traza azul agregada en el gráfico que en el caso de TNT es cero y fácilmente apreciable en el caso de AcP. El $Q_{50\%}$ se obtiene con una concentración de aproximadamente $20 \mu\text{M}$ de TNT mientras que solo es necesaria la mitad de AcP para obtener el 50% de apagado.

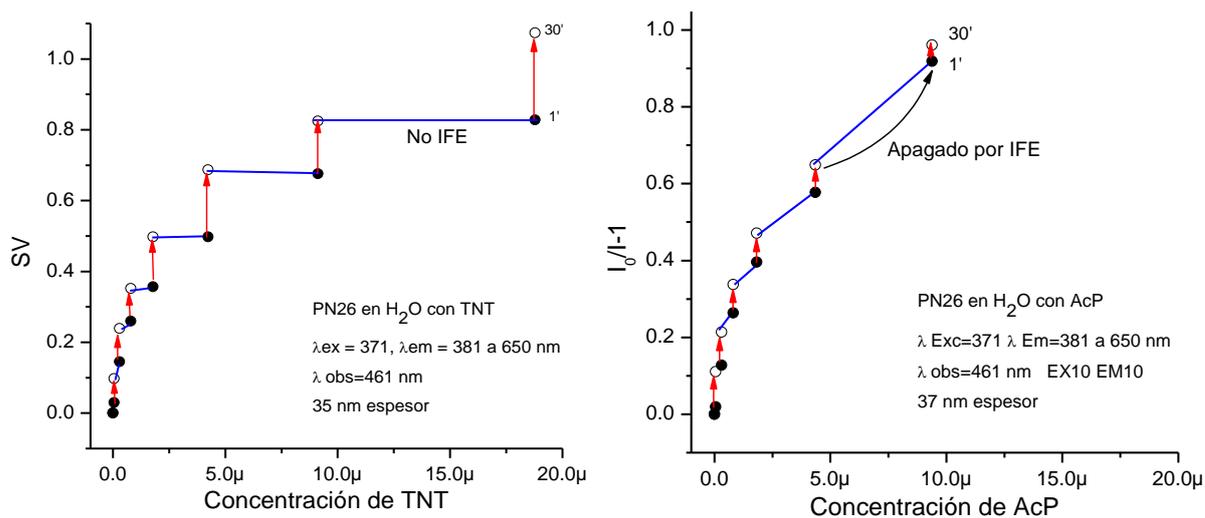


Figura 3.1.19. Gráficos de Stern-Volmer de películas de **PN26**. a) Con TNT y b) con AcP. Las líneas azules resaltan los cambios de concentración, mientras que las flechas rojas indican el aumento del apagado al transcurrir 30 min a concentración constante.

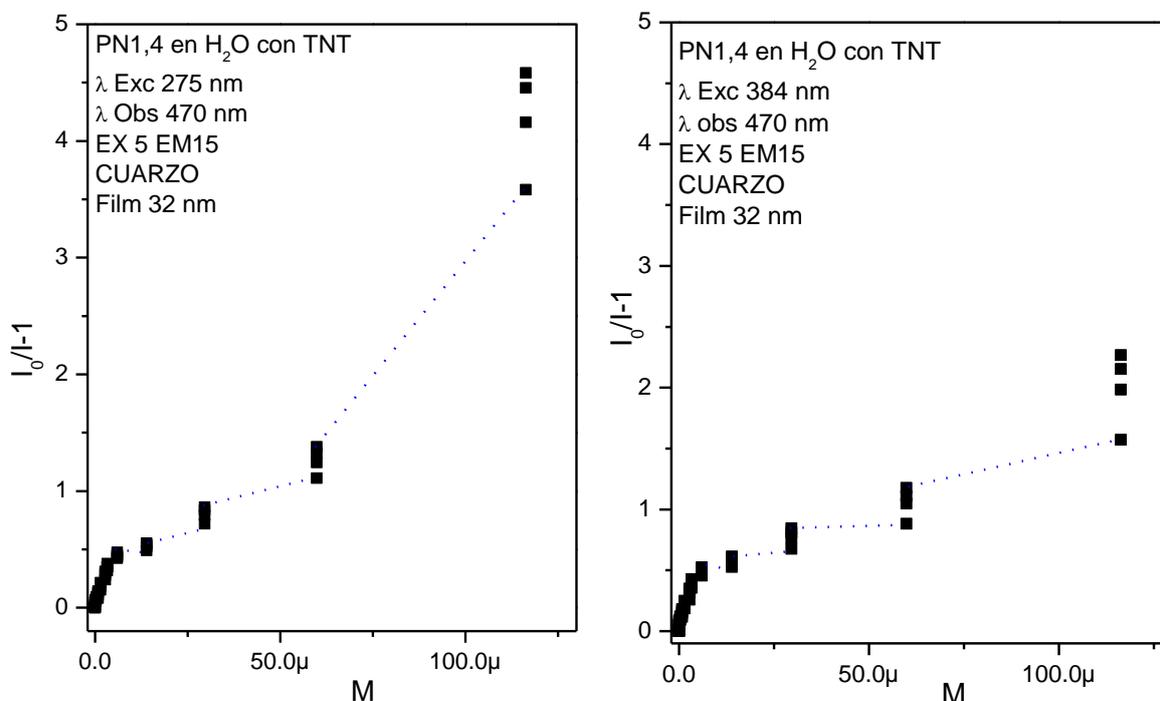


Figura 3.1.20. Gráficos de Stern-Volmer de películas de **PN14** con TNT. Las líneas azules resaltan los cambios de concentración. Se midió la intensidad de la fluorescencia a distintos tiempos de contacto (1, 10, 20 y 30 minutos) a concentración constante.

En otro experimento similar con **PN14** y utilizando TNT como apagador irradiando la película a $\lambda_{exc} = 384$ nm y a $\lambda_{exc} = 275$ nm, se observó que los gráficos de S-V eran muy similares por debajo de $[TNT] = 30 \mu M$ (Figura 3.1.20), sin embargo, a concentraciones superiores sólo el gráfico obtenido con $\lambda_{exc} = 275$ nm mostró la curvatura hacia arriba característica de los apagados con AcP. En este caso podemos asignar la discrepancia entre ambos gráficos a la mayor absorptividad del TNT a 275 nm (ver Figura 3.1.16) que contribuye al apagado por IFE.

3.1.6.5 Influencia del espesor de la película sensora

La comparación de los resultados obtenidos con el apagador TNT con películas de distinto espesor permite analizar la influencia del grosor de la película. Así, la influencia del espesor de la película queda de manifiesto en la Figura 3.1.21 donde se observa que la disminución del espesor aumenta su sensibilidad frente a TNT. Este aumento es de un 50% a concentraciones de $\approx 200 \mu M$. Sin embargo, en la zona submicromolar ($< 1 \mu M$) este aumento es de $\approx 100\%$.

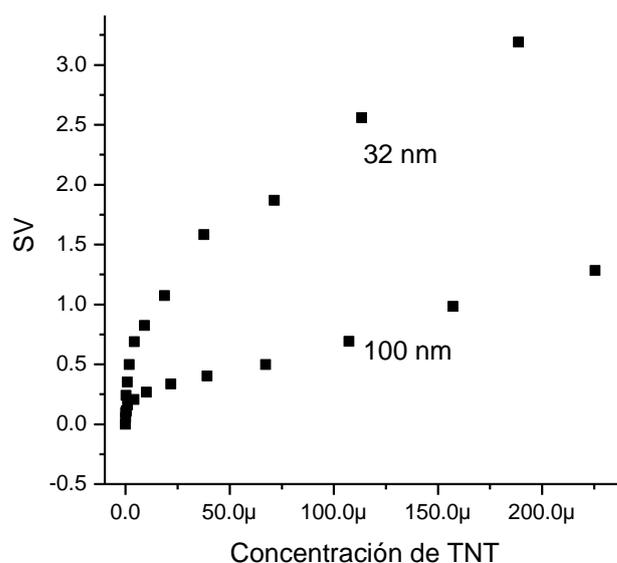


Figure 3.1.21. Gráficos de Stern-Volmer de películas de **PN26** con TNT y distinto espesor de película sensora.

En todos los casos analizados se encontró un aumento de sensibilidad al disminuir el espesor de la película, por ejemplo: para **PN14** con TNT las eficiencias del 50% de apagado son $Q_{50\%}(32 \text{ nm}) = 55 > Q_{50\%}(130 \text{ nm}) = 422$ (Figura 3.1.20 y Tabla 3.1.4). Por otro lado, para **PN26** con TNT se obtiene $Q_{50\%}(32 \text{ nm}) = 20 > Q_{50\%}(100 \text{ nm}) = 160$ (Figura 3.1.18 y Figura 3.1.21) mientras que para el mismo polímero **PN26**, pero con AcP como apagador se obtiene $Q_{50\%}(37 \text{ nm}) = 10 > Q_{50\%}(110 \text{ nm}) = 37$ (Figura 3.1.19 y Tabla 3.1.4).

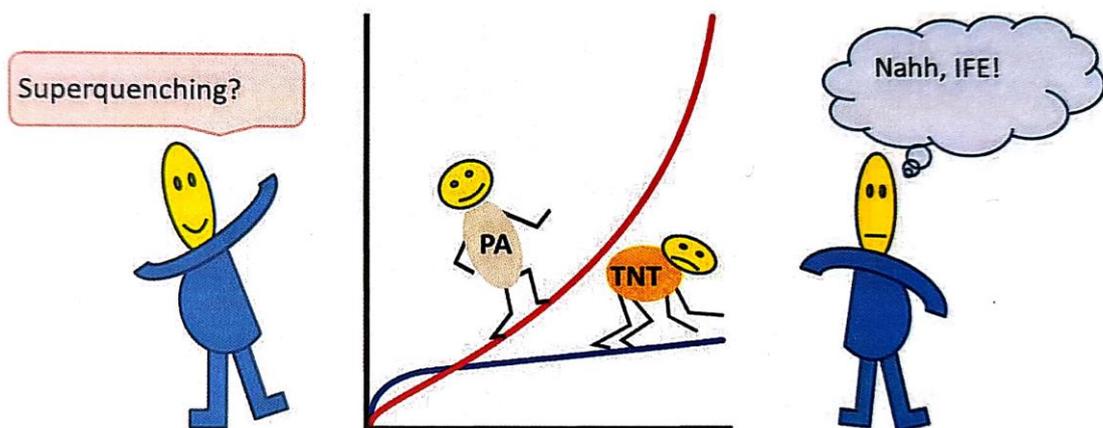
Es probable que mayores sensibilidades se puedan lograr con espesores de 5-10 nm, sin embargo, el equipo de fluorescencia disponible no da lecturas confiables con esos bajos niveles de intensidad de fluorescencia.

3.1.7 Conclusiones

Los resultados indican que la eficiencia de apagado de los nitrofenoles es mayor que la de los nitrotoluenos, por ej.: AcP > TNT, tanto en los dos polímeros como en el compuesto modelo. Pero no se pudo establecer correlaciones entre los factores estéricos (tamaño) o electrónicos (capacidad de aceptar electrones) de los NACs utilizados y la eficiencia en el apagado.

Se observó un aumento abrupto de la eficiencia del apagado con TNT en el rango submicromolar que resulta en que la sensibilidad de TNT > AcP. En esta región donde la concentración del apagador es muy baja por lo que está desprovista de efectos de filtro interno, los resultados de apagado reflejan solo las interacciones de naturaleza analito-polímero. Se encontró que polímeros con Tgs bajos presentan mayor sensibilidad en esta zona. Y que el motivo de la mayor sensibilidad a concentraciones más altas este originada por la contribución del IFE. Es claro que la absorbancia del AcP en esas soluciones juega un papel importante en el apagado. Por otro lado, la absorbancia del TNT en la misma región espectral es muy baja y por lo tanto la contribución del IFE al apagado es muy pequeña o nula.

Es muy probable entonces que el apagado sea producto de contribuciones de PET, RET e IFE, cuyas magnitudes relativas dependen del polímero, del apagador y tanto de la λ_{exc} como de λ_{em} .



Otro elemento a tener en cuenta para el tipo de configuración sensora donde el cromóforo está concentrado en una película es que, a mayor recorrido del haz dentro de la solución, mayor será la eficiencia del apagado. Las eficiencias obtenidas con mediciones realizadas de manera estándar disponiendo la película a 30° fueron mejoradas colocando el

sustrato a 60° , obteniéndose mayor eficiencia cuando el trayecto es más largo (60°L) que cuando es más corto (60°S).

Los resultados también mostraron que la fluorescencia decae exponencialmente en el tiempo luego del agregado de una determinada cantidad del apagador indicando así que las moléculas de apagador penetran en la película de manera gradual. Asimismo, se observó nuevamente que la contribución del IFE en el apagado por TNT es nula, mientras que para el AcP el IFE es fácilmente apreciable por el incremento rápido del apagado.

En todos los casos analizados se encontró un aumento de sensibilidad al disminuir el espesor de la película.

3.2. POLI(*para*-OLIGOFENILENO ISOPROPILIDENO)S. Efecto de la reducción de la libertad conformacional de la cadena principal en el apagado de la fluorescencia por NACs.

3.2.1 Consideraciones generales

Dado que la interacción y apagado de las películas depende del ingreso del apagador dentro de las mismas se pensó que una microestructura más rígida con menor libertad conformacional, podría generar una mayor porosidad a nivel molecular, favoreciendo así el ingreso de agua y la difusión del analito dentro de la película.

Se estudió entonces la respuesta obtenida en películas de polímeros conjugados segmentados cuyos grupos bifenileno o terfenileno están unidos por sus posiciones *para*, Figura 3.2.1, en presencia de soluciones acuosas micromolares de compuestos nitroaromáticos. La unión de los segmentos cromofóricos rígidos mediante sus posiciones *para* conduce a una estructura que posee mayor rigidez y menor movilidad conformacional con respecto a los polímeros unidos por sus posiciones *meta* del tipo de los diestirilnaftalenos estudiados en la sección 3.1.

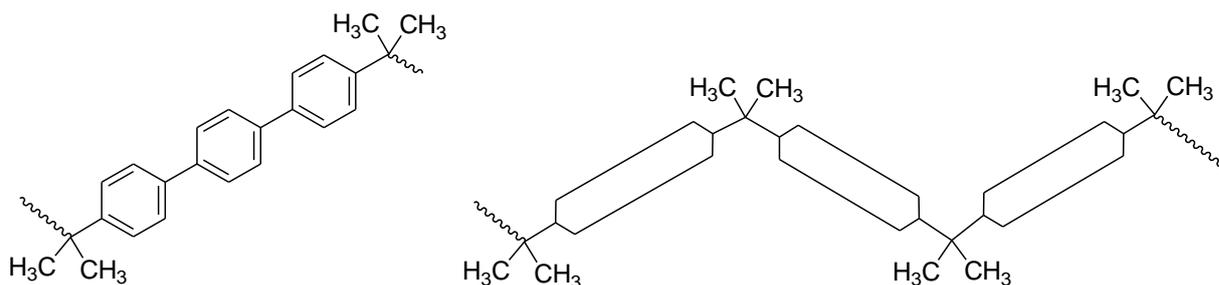


Figura 3.2.1. Estructura general de los poli(*p*-oligofenileno isopropilideno)

Además, la ausencia de grupos metoxi en su estructura y la menor extensión de sus cromóforos hace que estos polímeros absorban en el ultravioleta por lo que sus espectros de absorción tendrán una mayor superposición con los espectros de absorción de los nitrotoluenos por lo que las respuestas ópticas de sus películas con estos apagadores deberían ser mayor.

3.2.2. Pruebas para la formación de películas estables

Aunque se disponía de varios derivados oligoméricos y poliméricos cuyas estructuras contienen los cromóforos bifenileno, terfenileno y cuaterfenileno unidos por sus posiciones para (ver Figura 3.2.2), los ensayos realizados indicaron que los polímeros **PBF** y **PTF** son los que rinden películas con mejor calidad óptica por “drop-casting” utilizando soluciones de los polímeros en cloroformo.

Estas películas de **PBF** y **PTF** son visualmente transparentes y no dispersan la luz ambiente, al contrario de los oligómeros y del polímero **PCF** con los que es difícil obtener películas que no presenten opacidad en ninguna parte de la misma.

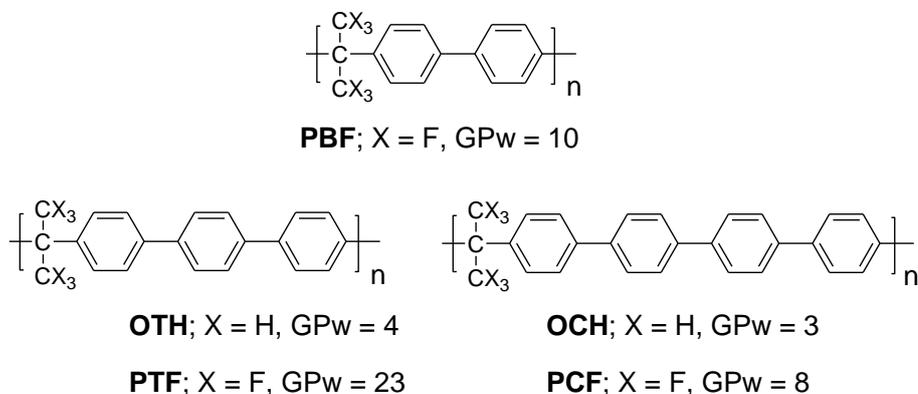


Figura 3.2.2. Estructuras y grados de polimerización en peso (GPw) de compuestos con grupos para-bifenileno, para-terfenileno y p-cuaterfenileno

El modelado molecular de oligómeros de **PBF** (Figura 3.2.3) y **PTF** (Figura 3.2.4) permite visualizar la estructura contorsionada de estos polímeros que conduce a fases desordenadas en estado condensado. Estos compuestos solo muestran transiciones vítreas en sus trazas de DSC. Asimismo, los espectros de absorción y de emisión de las películas de **PBF** (Figura 3.2.5a) y **PTF** (Figura 3.2.5a) son muy parecidos a los obtenidos en solución. Lo cual confirma que el material posee una estructura amorfa con muy poco orden a nivel local conservando así las propiedades de absorción y de emisión de los cromóforos aislados.

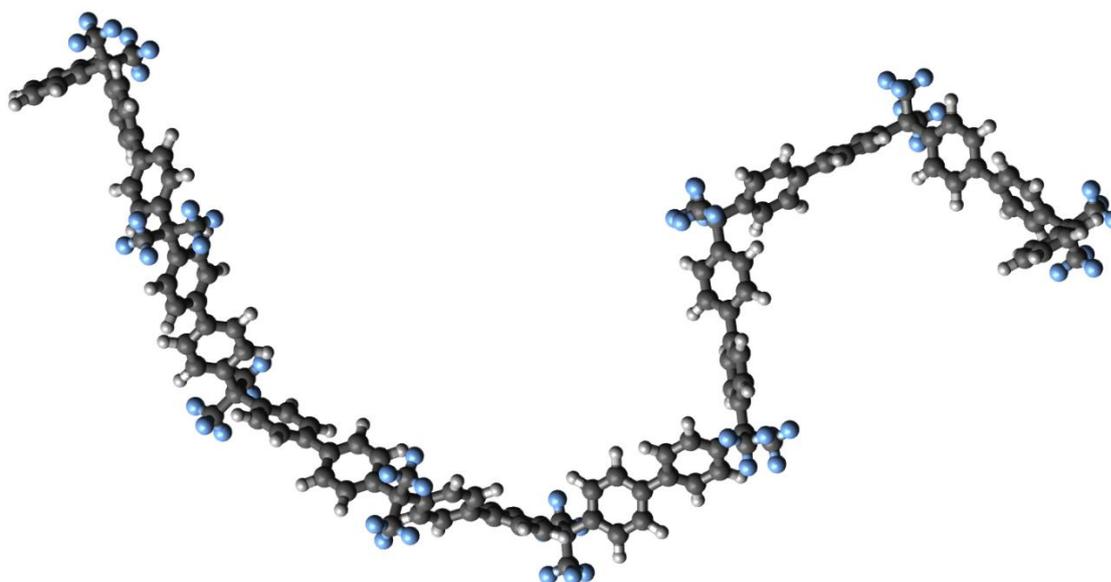


Figura 3.2.3. Geometría DFT (PBEh-3c) de un octámero de **PBF**, con grupos bifenileno.

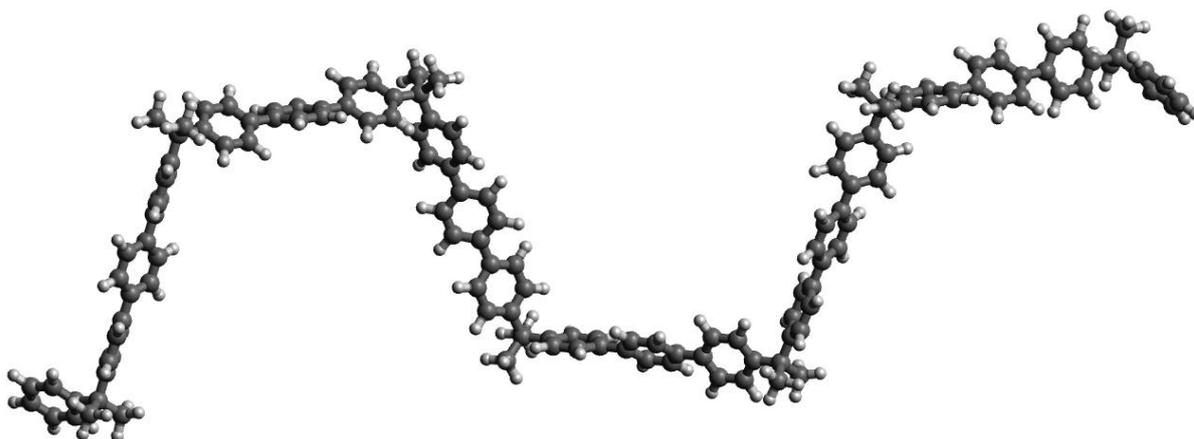


Figura 3.2.4. Geometría DFT (PBEh-3c) de un hexámero de **PTF**, que posee como fluoróforos los grupos terfenileno.

Cuando se hicieron pruebas de estabilidad de las películas de **PTF** depositadas sobre vidrio en solución acuosa y en metanol, se observó la aparición de fluorescencia en las soluciones, con un máximo a menores longitudes de onda, $\lambda_{em} \approx 350$ nm, lo que evidencia el desprendimiento de material de bajo peso molecular con cromóforos desde la película hacia el metanol (Figura 3.2.5).

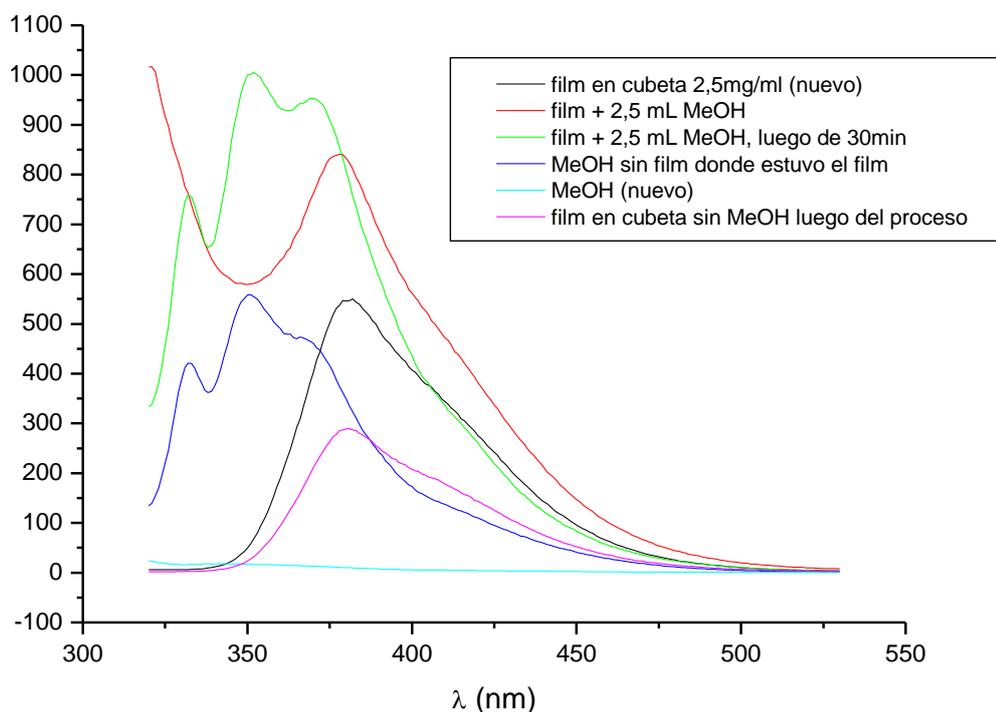


Figura 3.2.5. Espectros de emisión de las pruebas de estabilidad de las películas de **PTF** depositadas sobre vidrio.

Los films se lavaron con metanol sucesivas veces y se midió la emisión del metanol de lavado, pero se comprobó que inclusive luego de nueve días la película continuaba desprendiendo material fluorescente (Figura 3.2.6a). Posteriormente se lavó el polímero con

metanol mediante extracción por soxhlet y se hizo la película nuevamente. La calidad óptica de la película no es tan buena como la del polímero sin lavar y la solubilidad del polímero es menor. Pero al agregarle metanol la intensidad aumenta notablemente y no se observa el desarrollo de la banda adicional a aproximadamente $\lambda_{em} = 350$ nm (Figura 3.2.4b).

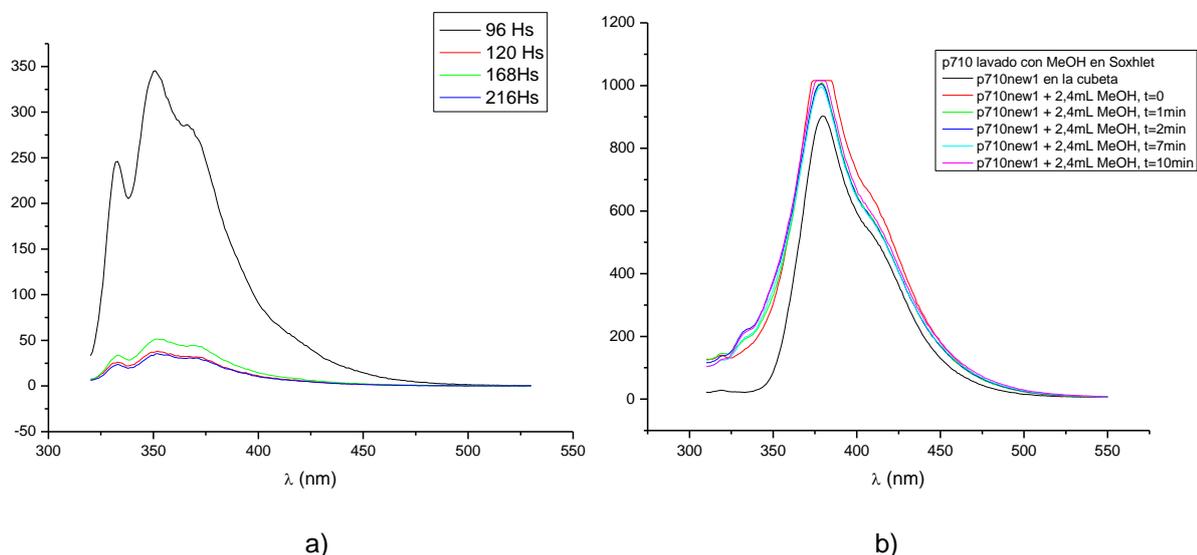


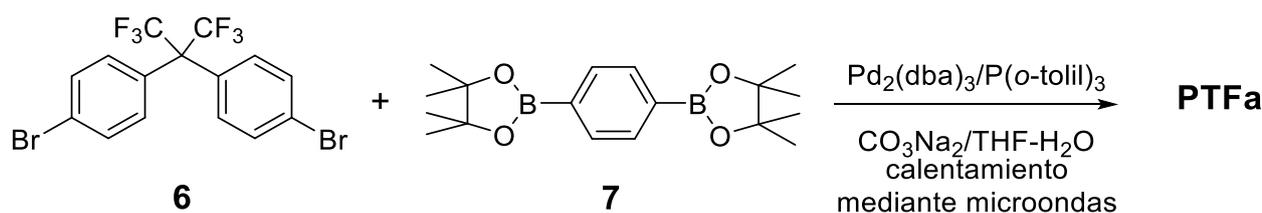
Figura 3.2.6. Espectro de emisión de a). Extractos metanólicos del polímero **PTF**. b) Una película del polímero **PTF** luego del tratamiento en soxhlet.

3.2.3 Síntesis de PTFa

Dado que la integridad física de las películas de **PTF** no estaba garantizada durante todo el transcurso de los experimentos de apagado, se realizó una nueva síntesis del polímero (ver Esquema 3.2.1) empleando el acoplamiento de Suzuki pero esta vez se utilizó irradiación de microondas que es una técnica complementaria muy útil ya que en general mediante este tipo de calentamiento se aumenta el peso molecular del polímero sintetizado por lo que la proporción de oligómeros en el producto disminuye mucho.

Se obtuvo así un nuevo polímero, **PTFa**, con un peso molecular mucho mayor, $M_w = 35400$ Da, $GP_w = 90$, cuya traza de DSC indica que es amorfo, ya que solo muestra una transición vítrea con $T_g = 222$ °C.

Esquema 3.2.1



3.2.4 Propiedades ópticas de películas de PBF y PTFa

Los espectros de absorción y de emisión de **PTFa** (película: $\lambda_{\text{abs}} = 289 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 361$ y 374 nm) son comparables a los mostrados por **PTF** (película: $\lambda_{\text{abs}} = 292 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 379 \text{ nm}$) aunque en **PTFa** el espectro de emisión posee mayor estructura vibracional lo que indica una mayor regularidad estructural que a su vez produce una mayor homogeneidad estructural de los centros de emisión, ver Figura 3.2.7.

El polímero con grupos terfenileno, **PTFa**, resultó tener una solubilidad mucho menor al anterior, **PTF**, en CHCl_3 , THF y tolueno. Por lo tanto, fue más dificultoso obtener películas que no presentaran opacidad. Sin embargo, en este caso no se observó la aparición de una banda a menor longitud de onda en las soluciones metanólicas o acuosas.

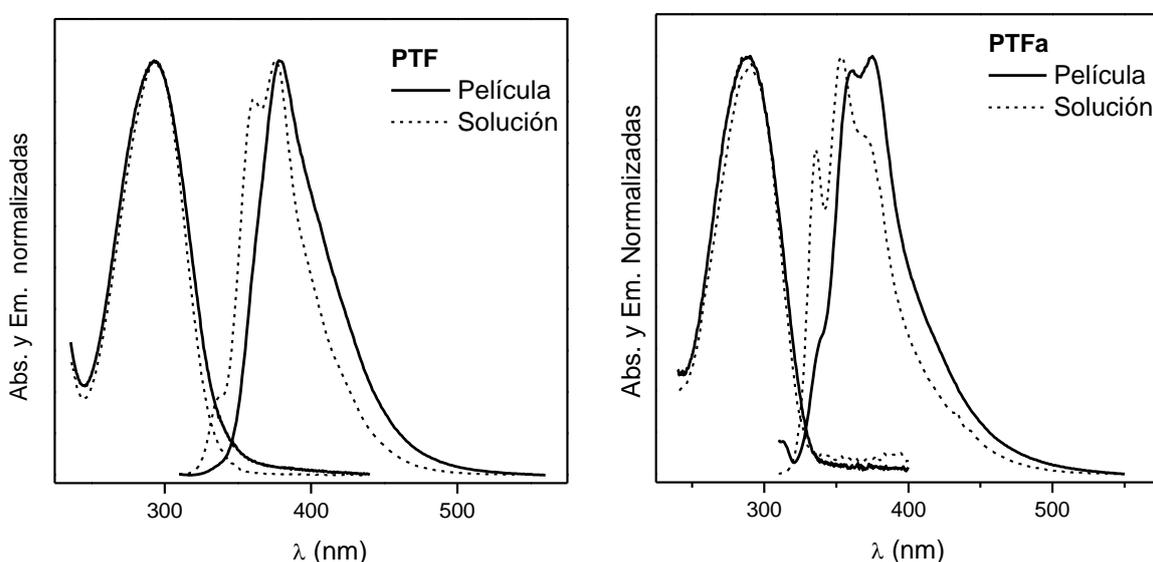


Figura 3.2.7. Espectros de UV y de fluorescencia de soluciones en CHCl_3 y de películas.

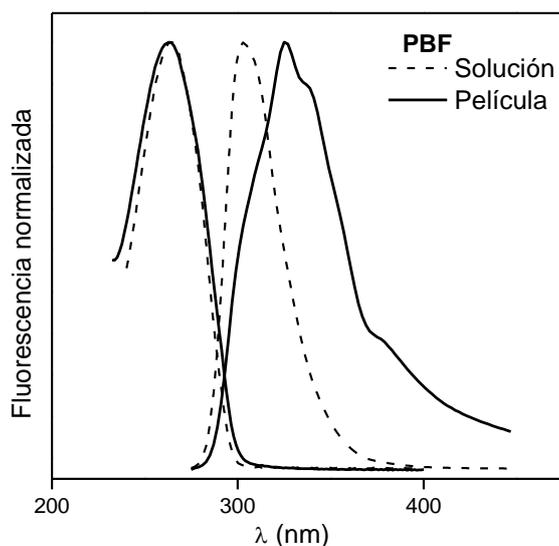


Figura 3.2.8. Espectros de UV y de fluorescencia de **PBF** de soluciones en CHCl_3 y de películas.

Los espectros de absorción y de emisión en solución del polímero con grupos bifenileno **PBF** (CHCl_3 : $\lambda_{\text{abs}} = 263 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 303 \text{ nm}$) son parecidos a los presentados por las películas ($\lambda_{\text{abs}} = 263 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 325 \text{ nm}$) aunque en el espectro de emisión se muestra un pequeño desplazamiento hacia el rojo, ver Figura 3.2.7. Este polímero, **PBF**, posee un $T_g = 186 \text{ }^\circ\text{C}$, medido por DSC en el primer ciclo de enfriamiento y rindió películas que no presentaban opacidad.

3.2.5 Apagado de la fluorescencia

Para evaluar la respuesta de la fluorescencia de estos dos polímeros conjugados regularmente segmentados, **PBF** y **PTFa**, en fase condensada frente a una serie de compuestos nitrados se estudió el efecto en el apagado de su fluorescencia en función de la concentración de diferentes toluenos y fenoles nitrados, las estructuras de los seis apagadores se presentaron previamente en la Figura 3.1.2.

Las películas de polímero **PBF** se obtuvieron por drop-casting de sus soluciones en cloroformo sobre sustratos de vidrio silanizado. Las películas de polímero **PTFa** se obtuvieron por drop-casting de sus soluciones en clorobenceno sobre sustratos de vidrio o cuarzo. Se comprobó que todas estas películas permanecieron estables luego de estar sumergidas en agua por distintos períodos de tiempo.

3.2.5.1 Apagado de la fluorescencia de películas de PTFa

Se midió la disminución de la fluorescencia de películas de **PTFa** sumergidas en agua frente a los seis apagadores, mono, di y trinitrofenol (ácido pícrico) y mono, di y trinitrotolueno. Esta disminución se registró 30 minutos luego del agregado de cada alícuota y los resultados del tratamiento de Stern-Volmer de los apagados se muestra en la Tabla 3.2.1, donde se presentan los valores de $Q_{50\%}$ y $Q_{90\%}$.

Tabla 3.2.1. Valores de $Q_{50\%}$ y $Q_{90\%}$ de **PTFa**^{a)}

Apagador	PTFa ^{b)}	
	$Q_{50\%}$	$Q_{90\%}$
NT	163	-
DNT	102	259
TNT	93	250
NF	94	208
DNF	256	-
AcP	50	152

a) Películas en agua. Tiempos de contacto = 30 min. Espesores $\approx 60\text{-}90 \text{ nm}$. b) $\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{obs}} = 370 \text{ nm}$.

En la Figura 3.2.8 se muestra la secuencia de apagado y las relaciones de Stern-Volmer para **PTFa** con los tres apagadores nitrofenólicos AcP (TNF), DNF y NF.

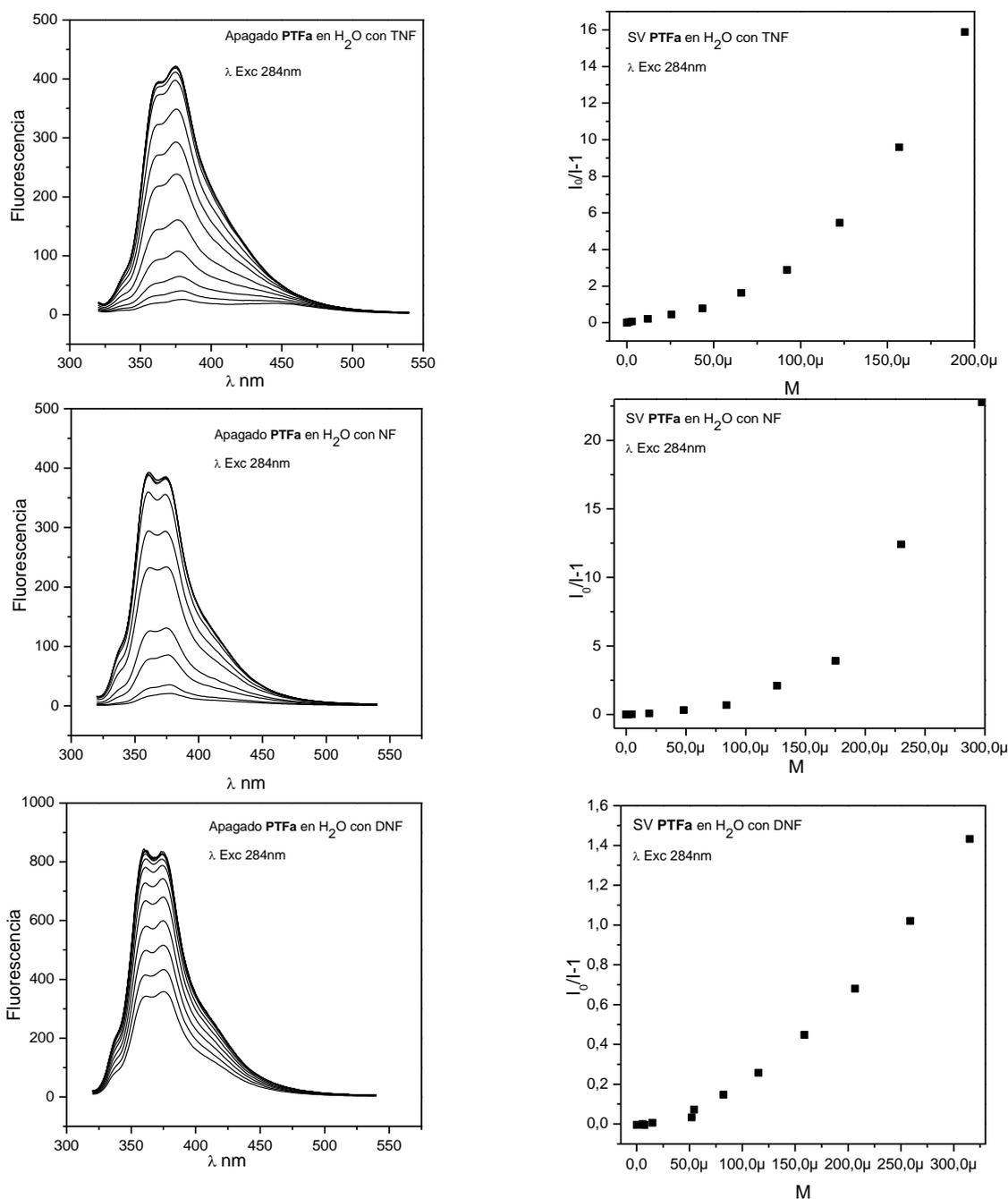


Figura 3.2.8. Gráficos de Stern-Volmer de **PTFa** con AcP, DNF y NF en agua. Las películas fueron obtenidas por drop-casting mediante deposición y evaporación de 0,1 mL de una solución de 1 mg/mL del polímero en clorobenceno. Tiempo de contacto: 30 minutos.

En la Figura 3.2.9a se resumen los experimentos con los nitrofenoles y se comparan con los obtenidos con **PTFa** y los tres apagadores derivados del tolueno: TNT, DNT y NT, Figura 3.2.9b.

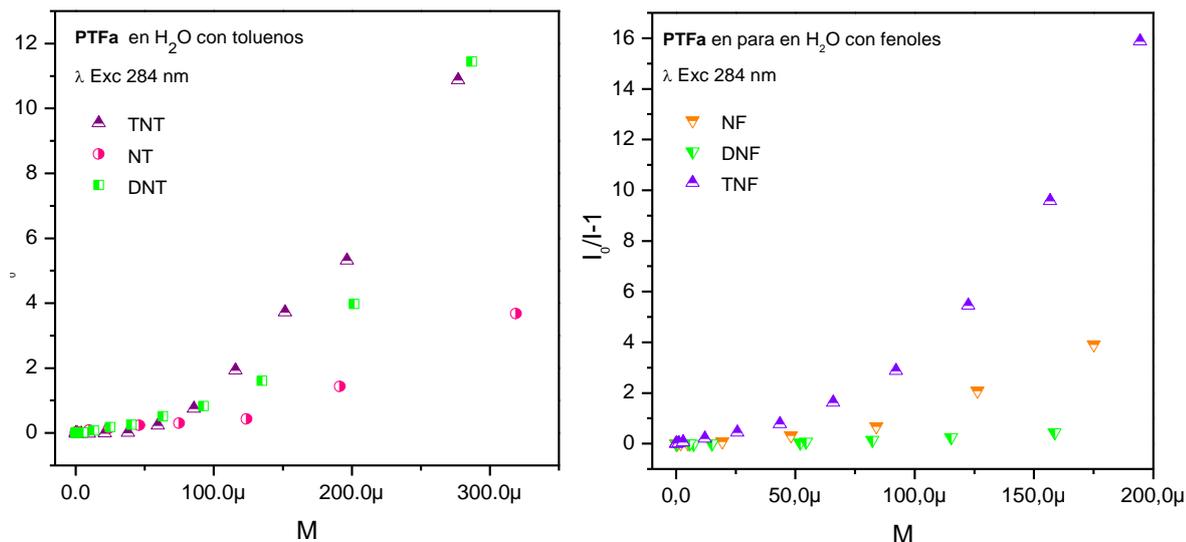


Figura 3.2.9. Gráfico de S-V de **PTFa** con nitrotoluenos y nitrofenoles, [A] = 0-350 μM.

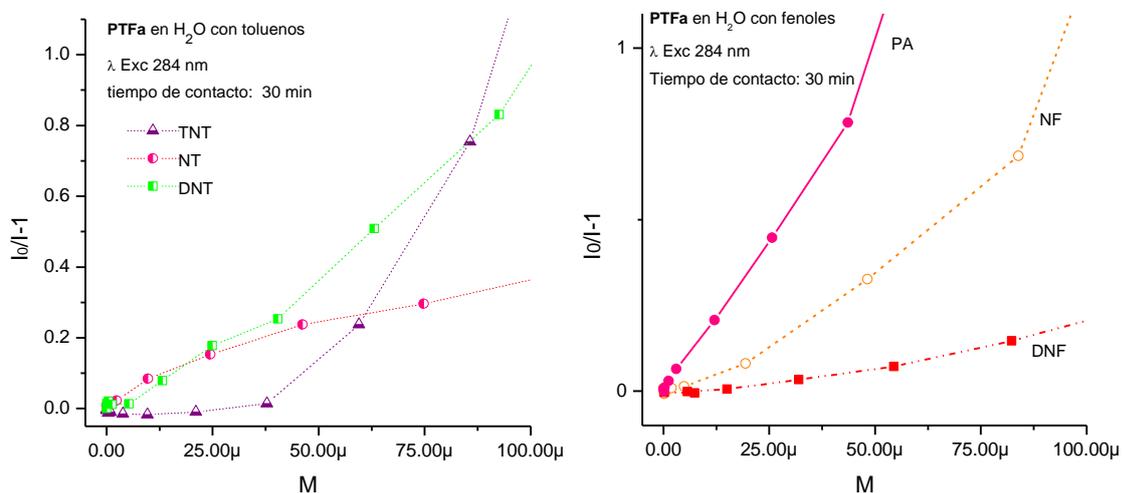


Figura 3.2.10. Gráfico de S-V de **PTFa** con nitrotoluenos y nitrofenoles, [A] = 0-100 μM.

Las secuencias de eficiencia encontradas para **PTFa** en el rango 0-350 μM son:

Nitrofenoles (puente hidrógeno, polares) **AcP > NF > DNF**

Nitrotoluenos (no polares) **TNT > DNT > NT**

El análisis de estos resultados indica que no es posible relacionar la eficiencia en el apagado con parámetros electrónicos como el mayor carácter electrodeficiente (TNT > DNT > NT) o el factor estérico (TNT < DNT < NT) en la serie de nitrotoluenos, por otro lado, los nitrotoluenos presentan un resultado, en principio, compatible con efectos electrónicos. Sin embargo, el análisis de la región 1-100 μM mostrado en la Figura 3.2.10 muestra que la secuencia para los nitrotoluenos es NT > DNT > TNT a concentraciones < 25 μM, DNT > NT > TNT a concentraciones ≈ 50 μM y finalmente a concentraciones > 100 μM la secuencia es TNT > DNT > NT.

Por otro lado, se encontró que la eficacia de los nitrofenoles frente al polímero **PTFa** es ligeramente mayor que la de los nitrotoluenos, aunque anteriormente se observó que los nitrofenoles eran 3-5 veces más eficaces que los nitrotoluenos frente a los polímeros **PN26** y **PN14** (Sección 3.1).

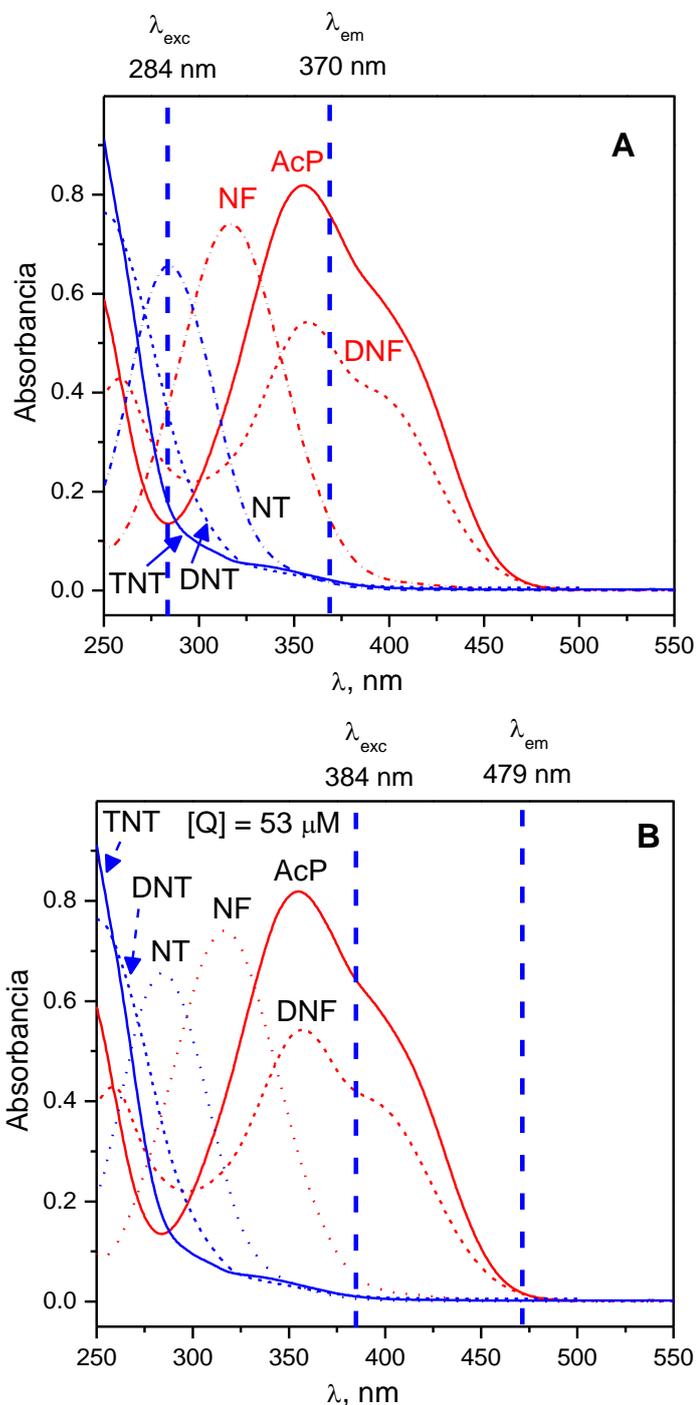


Figura 3.2.11. Espectros de absorción de los seis NACs usados como apagadores a $[NAC] = 53 \mu M$. Las líneas punteadas verticales indican la frecuencia de excitación y de observación de la emisión de A) **PTFa** y B) **PN26**.

El análisis de relaciones en términos de estructura-eficiencia debe incluir la contribución del IFE. Es claro que la reducción de la longitud de los cromóforos de **PTFa** con respecto a los cromóforos de **PN26** y **PN14** origina que la zona de trabajo se desplace a menores longitudes de onda, tanto de las longitudes de onda de excitación utilizadas ($\lambda_{exc} = 284 \text{ nm}$ vs $\lambda_{exc} = 374 \text{ nm}$) como las de observación de la emisión ($\lambda_{em} = 370 \text{ nm}$ vs $\lambda_{em} = 479 \text{ nm}$), Figura 3.2.11.

Este desplazamiento al azul de la zona de trabajo provoca un aumento del apagado por IFE primario en los nitrotoluenos y su reducción en los nitrofenoles. Sin embargo, el aumento de la superposición de los espectros de absorción de los nitrofenoles y de los espectros de emisión de **PTFa**, aumenta por un lado el apagado por IFE secundario y por otro la posibilidad de que exista una contribución por apagado no radiativo (RET) en estos apagadores. Posiblemente la sumatoria de estos efectos hace que las eficacias frente a **PTFa**, aunque diferentes, estén en el mismo orden con los nitrofenoles y los nitrotoluenos.

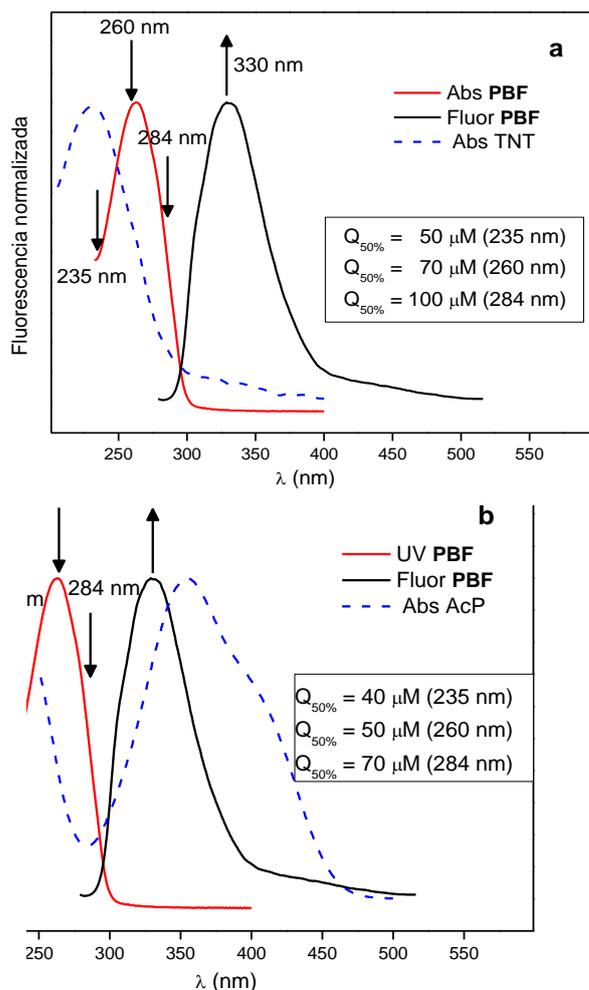


Figura 3.2.12. Espectros de absorción y emisión de **PBF** junto con a) espectro de UV-vis de TNT y b) Espectro de UV-vis de AcP. Flechas hacia abajo = λ_{exc} utilizadas; flecha hacia arriba = λ_{em} de observación de la emisión. Espesores de 30-35 nm. Tiempos de contacto = 30 min.

3.2.5.2 Apagado de la fluorescencia de películas de PBF

Esta dependencia de la eficiencia del apagado con la longitud de onda de excitación se observa claramente con **PBF** cuando se varió la λ_{exc} de 260 nm a 235 nm y 284 nm en presencia de TNT y de AcP (Figura 3.2.12).

En la figura se incluyen los valores de $Q_{50\%}$ obtenidos con los dos apagadores y con las tres λ_{exc} utilizadas. La disminución de la eficiencia del TNT a medida que aumenta la λ_{exc} se corresponde con la disminución del IFE 1^{ro}, Figura 3.2.12a. La misma tendencia, pero menos marcada se observó con AcP, Figura 3.2.12b.

La eficiencia se puede mejorar aún más por variación de la longitud de onda de observación del decaimiento de la fluorescencia, λ_{obs} . Por ejemplo, manteniendo la $\lambda_{exc} = 260$ nm con **PBF**, pero variando la λ_{obs} de 330 nm a 354 nm (máximo de emisión del AcP), se incrementó la eficiencia a $Q_{50\%} = 27 \mu\text{M}$ desde $Q_{50\%} = 70 \mu\text{M}$ ($\lambda_{obs} = 330$ nm), Figura 3.2.13.

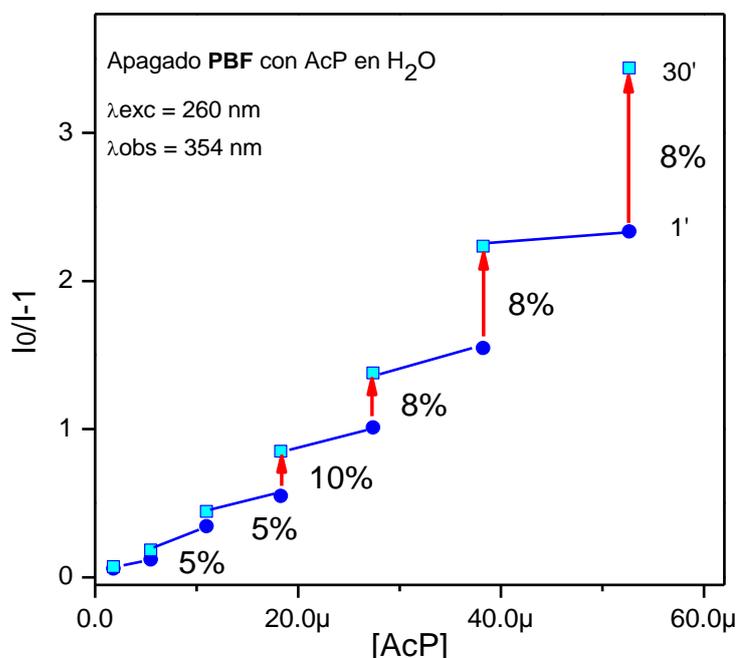


Figura 3.2.13. Gráfico de Stern-Volmer. Las líneas azules resaltan los cambios de concentración, mientras que las flechas rojas indican el aumento del apagado al transcurrir 30 min. Los % indican el porcentaje de la fluorescencia total ($I/I_0 \times 100$) que es apagada en los 30 minutos de espera entre agregado y agregado.

Por otro lado, en la Figura 3.2.13 se muestra que el analito ingresa en la película de **PBF** y produce un apagado creciente que en la figura está indicado por las flechas rojas. Como es usual en los apagados con AcP, la relación de S-V no es lineal y se observa una curvatura ascendente. El análisis en más detalle del apagado hasta $Q_{50\%}$ con AcP indica que la sumatoria de los apagados por ingreso del apagador en la película (5 + 5 + 10) totaliza $\approx 20\%$. Podemos ver que cada salto de concentración produce % apreciable del apagado total.

Por lo tanto, su contribución relativa es importante a estas concentraciones relativamente bajas de AcP donde la contribución del IFE no es sustancial. El apagado por IFE fue de $\approx 30\%$ (50% - 20%). A concentraciones mayores la atenuación por IFE hace que la curvatura ascendente sea todavía más marcada lo que muchas veces se confunde con el fenómeno de “superquenching”.

Con el fin de analizar la reversibilidad de los apagados, se realizaron experimentos donde se agregó una cantidad importante del apagador y se analizó en primer lugar el descenso de la fluorescencia a esta concentración constante, luego se lavó la película dos veces con agua desionizada sin tocar el sustrato para no alterar la geometría y finalmente se midió el aumento de la fluorescencia de la película sumergida en agua pura.

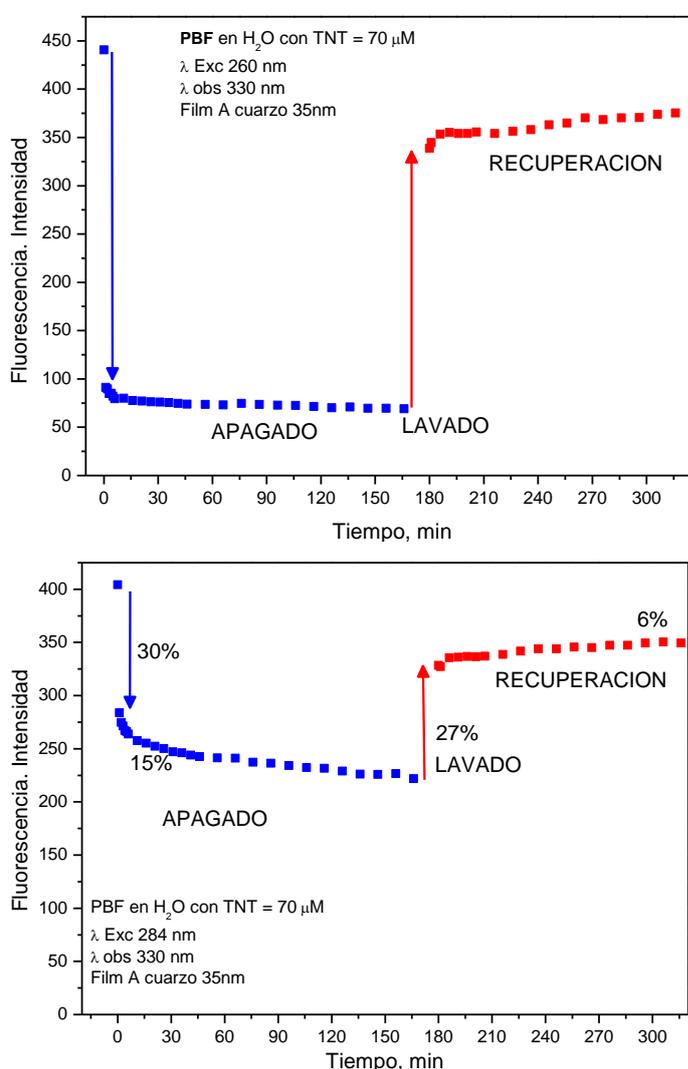


Figura 3.2.14. Variación de la fluorescencia de **PBF**. Por agregado de [TNT] = 70 μM y posterior lavado, $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ nm}$ y $\lambda_{\text{exc}} = 284 \text{ nm}$.

La Figura 3.2.14 muestra este proceso para **PBF** usando [TNT] = 70 μM . Se observa una disminución abrupta de la fluorescencia luego del agregado por IFE 1^{ro}, ya que no hay solapamiento de las bandas que promueva el apagado por RET, y luego un apagado lento.

La magnitud de la atenuación abrupta depende de la absorptividad molar del apagador, que es mayor a $\lambda = 260$ nm. Le sigue una recuperación rápida por el lavado y una recuperación que es también lenta al igual que el ingreso del analito, que se puede asignar al egreso del apagador. Es decir que el proceso es reversible, aunque lento.

3.2.5.3 Apagado de la fluorescencia de películas finas de PTFa

Con el fin de comparar los resultados de **PBF** y de **PTFa** con mayor precisión, se realizaron una serie de determinaciones con **PTFa** empleando películas finas (≈ 30 -40nm) y las mismas tres λ_{exc} utilizadas con **PBF**. Nuevamente observamos la disminución de la eficiencia del apagado cuando aumenta la longitud de onda de excitación, Figura 3.2.15.

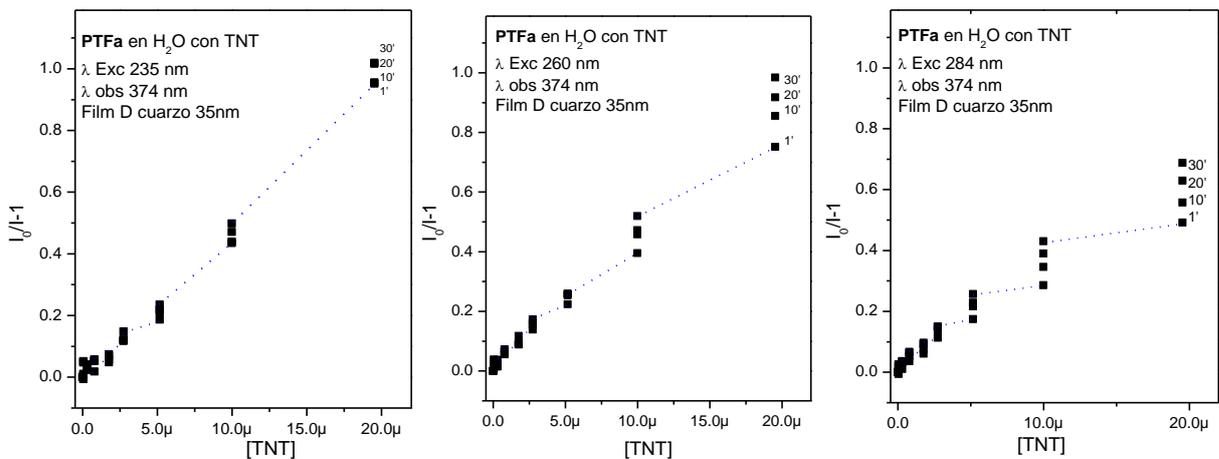


Figura 3.2.15. Gráficos de Stern-Volmer del apagado de **PTFa** con TNT, registrados a $\lambda_{exc} = 235$ nm, 260 nm y 284 nm; con $\lambda_{obs} = 374$ nm.

Estas experiencias realizadas con películas de **PTFa** y el apagador TNT, junto con las realizadas empleando el apagador AcP se grafican en Figura 3.2.16, donde además se incluyen los valores de $Q_{50\%}$ obtenidos por los tratamientos de Stern-Volmer realizados con los datos obtenidos con los dos apagadores y con las λ_{exc} utilizadas.

La disminución de la eficiencia con los apagadores como el TNT y el AcP a medida que aumenta la λ_{exc} se correspondería con la disminución del IFE 1^{ro}. Por otro lado, la eficiencia del AcP es superior a la de TNT, posiblemente porque las bandas de emisión de **PTFa** y de absorción de AcP se superponen en gran medida, dando lugar a los fenómenos de apagado radiativo IFE 2^{ro} y/o RET no radiativo que aumentan la sensibilidad.

Además, la comparación de los resultados de **PBF** (Figura 3.2.12) y **PTFa** (Figura 3.2.16) indica que **PTFa** es más sensible frente a TNT como frente a AcP.

La mayor sensibilidad de **PTFa** frente a AcP posiblemente esté originada por los fenómenos adicionales de IFE 2^{ro} y/o RET. Mientras que su mayor sensibilidad frente a TNT se deba a que el polímero **PTFa** es más permeable que **PBF**.

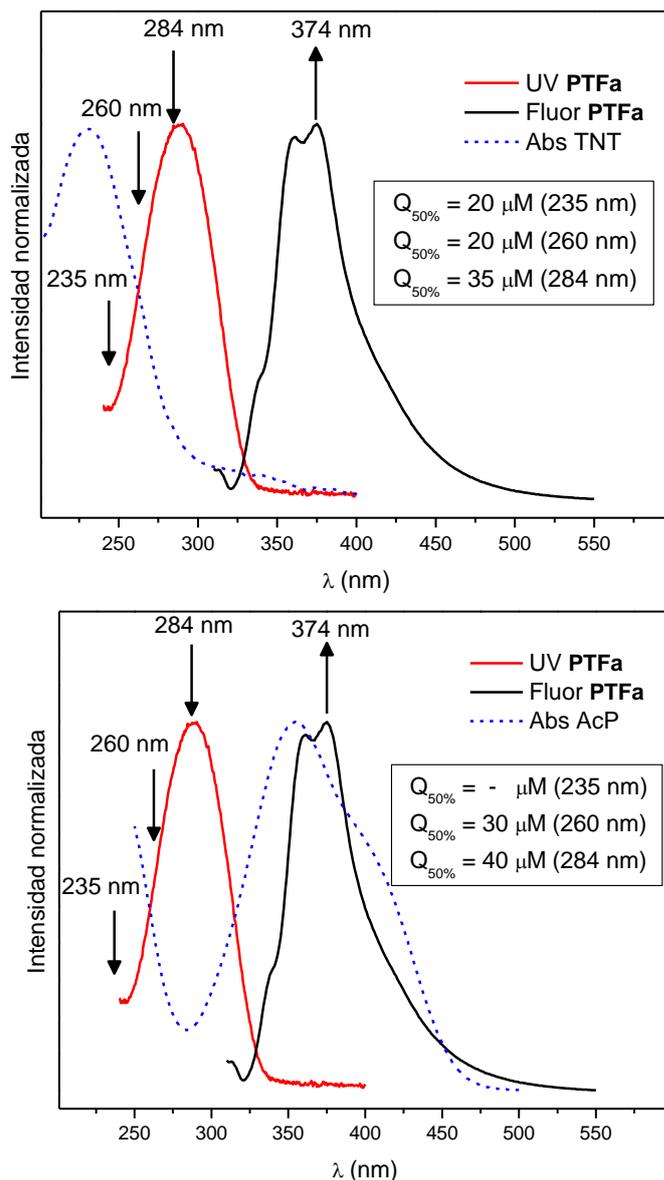


Figura 3.2.16. Espectros de absorción y emisión de **PTFa** junto con a) espectro de UV-vis de TNT y b) Espectro de UV-vis de AcP. Flechas hacia abajo = λ_{exc} utilizadas; flecha hacia arriba = λ_{em} de observación de la emisión. Espesores de 30-35 nm. Tiempos de contacto = 30 min.

Cuando se analizó la reversibilidad de los apagados registrando el descenso de la fluorescencia luego del agregado de $[TNT] = 70 \mu M$, al igual que se hizo con **PBF** (Figura 3.2.17; ver también Figura 3.2.14), se observó que, además de la disminución abrupta de la fluorescencia luego del agregado por IFE 1^{ro}, la magnitud del apagado lento en escalas similares de tiempo es mayor para **PTFa** que en el caso de **PBF**.

Esto indica una mayor sensibilidad por apagado por PET debido a la mayor penetración del apagador dentro de la película.

La recuperación también es mayor que la observada con **PBF**. Aunque en ambos casos no se recupera la fluorescencia medida inicialmente.

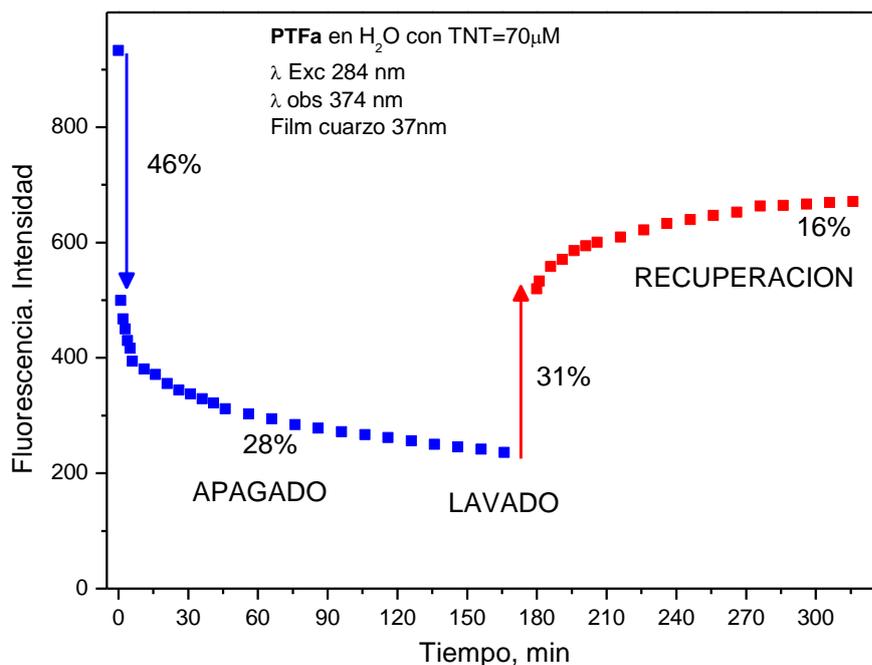


Figura 3.2.17. Variación de la fluorescencia de **PTFa**. Por agregado de [TNT] = 70 µM y posterior lavado, λ_{exc} = 284 nm.

3.2.5.4 Conclusiones

El análisis de los resultados del apagado de **PTFa** por la serie completa de nitrofenoles y de nitrotoluenos indica que no es posible relacionar la eficiencia en el apagado con parámetros electrónicos o estéricos en el rango completo de concentraciones analizado. También se determinó que existen distintos órdenes de eficiencia en el apagado en distintos rangos de concentraciones.

Por otro lado, se encontró que la eficacia de los nitrofenoles frente a los polímeros **PBF** y **PTFa** es solo ligeramente mayor que la de los nitrotoluenos. En contraste, anteriormente se observó que los nitrofenoles eran 3-5 veces más eficaces que los nitrotoluenos frente a los polímeros **PN26** y **PN14** (Sección 3.1). Además, existe una relación clara entre la eficiencia del apagado y las longitudes de onda de trabajo, ya sea la longitud de onda de excitación o la longitud de onda de observación de la emisión.

La comparación entre los resultados de **PBF** y **PTFa** muestra que **PTFa** es más sensible tanto frente a TNT como frente a AcP. Esta mayor sensibilidad de **PTFa** frente a AcP posiblemente esté originada por los fenómenos adicionales de IFE 2^o y/o RET que tienen lugar con **PTFa**, pero no con **PBF**. Mientras que su mayor sensibilidad frente a TNT se debe a que el polímero **PTFa** es más permeable que **PBF**, lo que se infiere de los experimentos de recuperación.

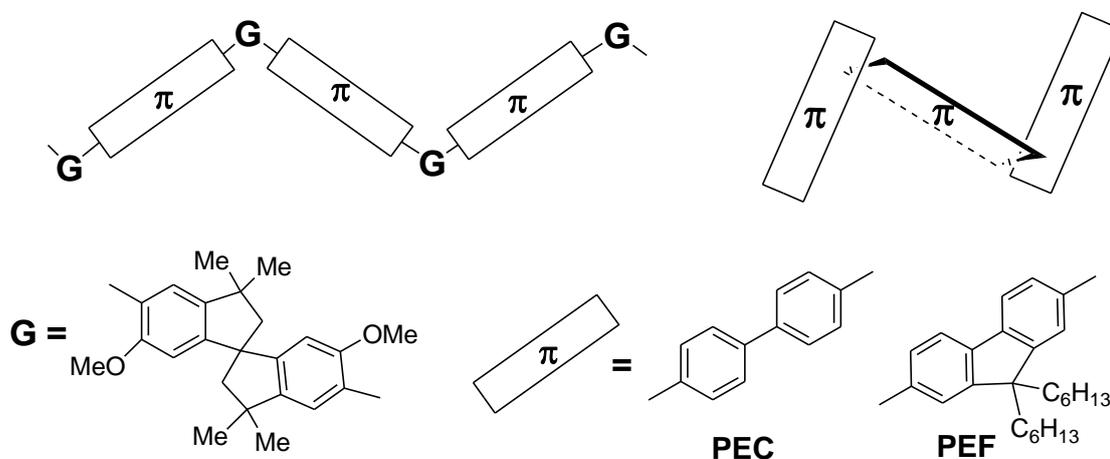
3.3 POLIMEROS CONJUGADOS SEGMENTADOS CON CONECTORES RÍGIDOS. Efecto de la rigidez macromolecular en el apagado de la fluorescencia por NACs

3.3.1 Consideraciones generales

Polímeros conjugados segmentados con grupos fluoreno, **PF**, o cuaterfenileno, **PC**, unidos con el conector isopropilideno presentan buenas eficiencias en el apagado por los compuestos nitroaromáticos presentados en el Esquema 3.2.2. Sin embargo, las mediciones del área superficial aparente BET (N_2) de **PF** dieron valores ~ 0 por lo que se infiere que el conector isopropilideno solo genera volumen libre de dimensiones moleculares de manera reducida y que existiría margen para aumentar la sensibilidad de las películas de polímeros segmentados conjugados, aumentándolo mediante transformaciones estructurales en la cadena principal de estos polímeros.

Es conocido que el volumen libre o porosidad resulta del entrecruzamiento, la rigidez de la cadena y el empaquetamiento ineficiente. En este estudio se utilizaron la rigidez y el empaquetamiento ineficiente como los factores de diseño molecular para obtener polímeros conjugados segmentados que presenten mayor sensibilidad.

Esquema 3.3.1

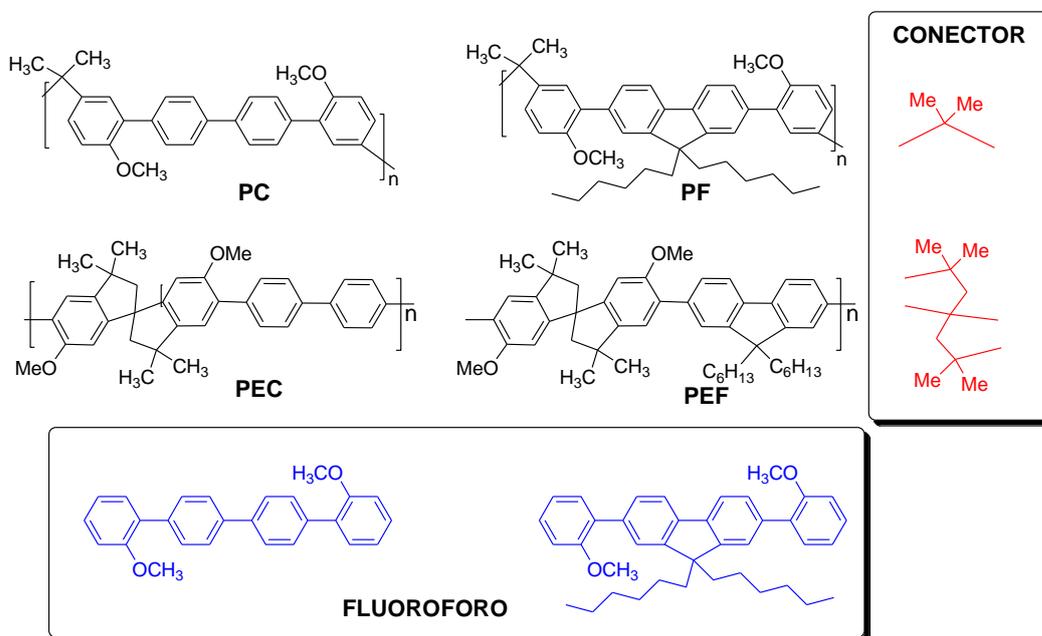


Un conector **G** de mayor tamaño, más rígido, con una flexibilidad conformacional mucho más restringida introduce ángulos más agudos en la microestructura polimérica, Esquema 3.3.1. El conector seleccionado mantendría los cromóforos adyacentes dispuestos en un ángulo de ~ 90 - 100° . Estas estructuras favorecen la obtención de polímeros con mayor volumen libre y además disminuyen las interacciones intercromofóricas por apilamiento π - π evitando así la formación de agregados y excímeros, mejorando, por lo tanto, las propiedades fotofísicas del polímero (disminución de la incidencia de canales no radiativos en la desactivación de los estados excitados, mayor rendimiento cuántico, menor rango de emisión).

Las unidades aromáticas fluorescentes, grupos cuaterfenileno y fluorenileno, fueron seleccionadas a) por su alta absorción y rendimientos cuánticos y b) porque se contaba con resultados obtenidos en los PCS con el grupo isopropilideno que permite la comparación directa entre los resultados obtenidos con el mismo cromóforo y distintos conectores. Teniendo en cuenta estos criterios de diseño sintético se sintetizaron los monómeros necesarios y posteriormente los polímeros **PEC** y **PEF**.

Con el fin de evaluar la influencia del conector en las propiedades finales del apagado de la fluorescencia se compararon los resultados obtenidos con los polímeros **PEC** y **PEF** con los obtenidos previamente con polímeros que poseen los mismos cromóforos pero unidos con el conector isopropilideno, **PC** y **PF**, Esquema 3.3.2.

Esquema 3.3.2

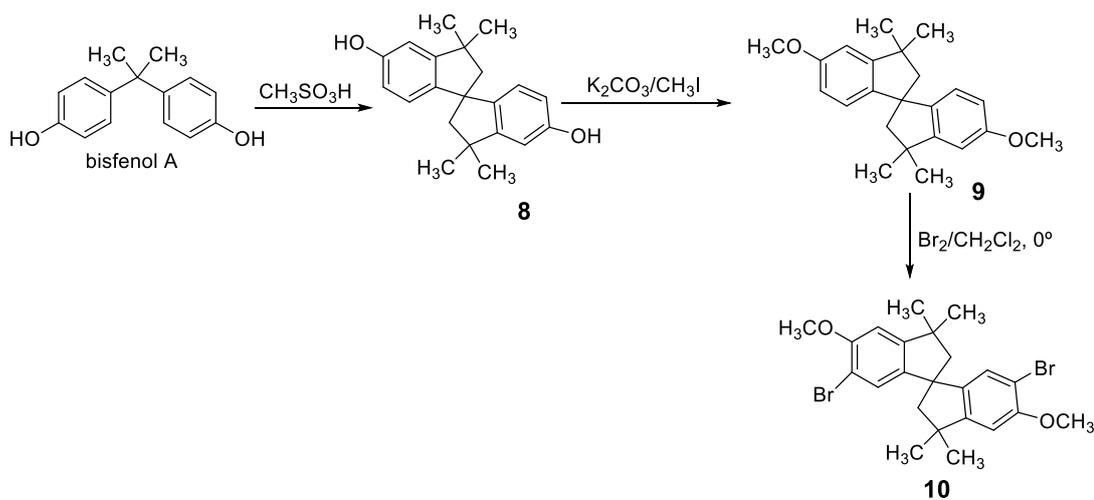


3.3.2 Síntesis de los monómeros. Caracterización estructural por RMN

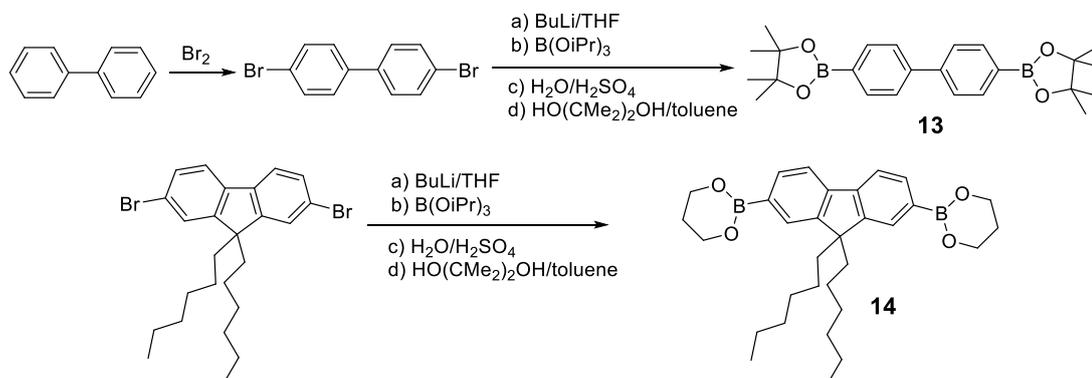
La síntesis del monómero dibromado **10** se llevó a cabo mediante una secuencia de tres pasos, Esquema 3.3.3. En primer lugar se efectuó la condensación en medio ácido del bisfenol A de origen comercial para dar el bisfenol **8** que posee el conector rígido, luego su metilación por sustitución nucleofílica con ICH_3 y la posterior dibromación selectiva en las posiciones orto a baja temperatura para evitar la polibromación.

Los diésteres de los ácidos diborónicos **13** y **14** se obtuvieron con muy buenos rendimientos a partir de los correspondientes compuestos aromáticos dibromados mediante una secuencia sintética que se inicia con una litación que forma los carbaniones a baja temperatura. La posterior boración y esterificación rinde los comonómeros **13** y **14**, Esquema 3.3.4.

Esquema 3.3.3



Esquema 3.3.4



Los monómeros sólidos obtenidos fueron purificados por recristalización y caracterizados mediante espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C .

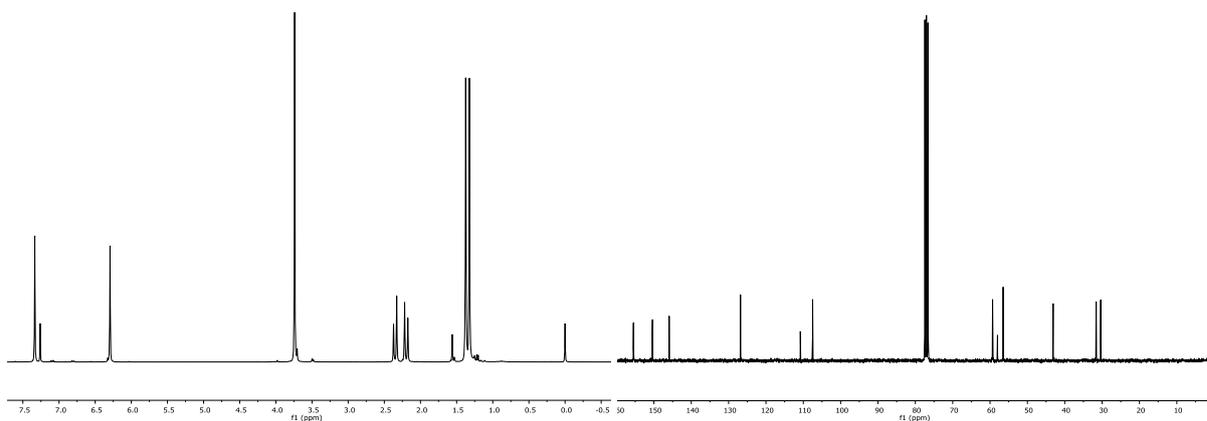
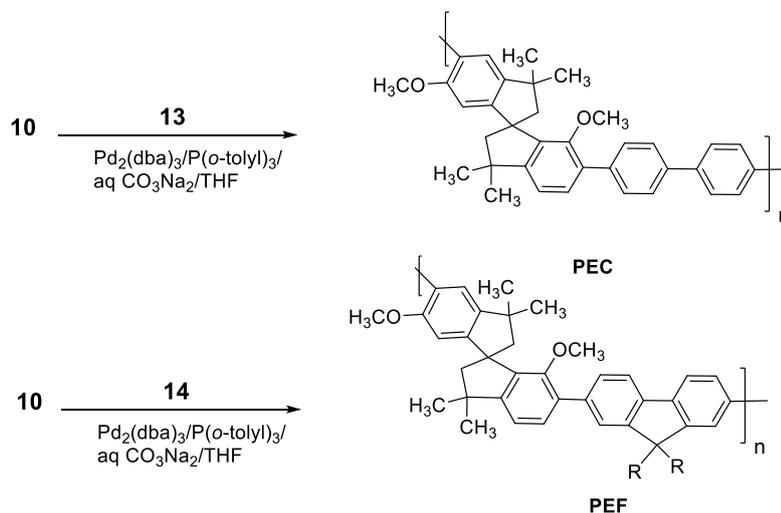


Figura 3.3.1. Espectros de RMN de ^1H (CDCl_3) y de ^{13}C (CDCl_3) del monómero dibromado 10.

3.3.3 Síntesis de los polímeros PEC y PEF. Caracterización estructural por RMN y GPC

La ruta de síntesis para los nuevos polímeros **PEF**, formado por unidades difenilfluoreno y **PEC**, que posee unidades cuaterfenileno, conectados ambos a través de un puente espiro, se muestran en el Esquema 3.3.5.

Esquema 3.3.5



El acoplamiento de Suzuki del comonomero **10** con los comonomeros **13** y **14** utilizando un catalizador de Pd(0) para obtener los correspondientes polímeros **PEC** y **PEF** se realizó utilizando como catalizador $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{o-tolil})_3$, CO_3Na_2 como base y THF como solvente orgánico. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un equipo formado por un tubo Schlenk donde se agregó el dibromuro, el diborinano, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{P}(\text{o-tolil})_3$, CO_3Na_2 . Se cerró el sistema con un septum y se realizaron 5 ciclos de vacío-llenado con argón. Se agregó THF (secado sobre sodio/benzofenona) y H_2O por medio de una jeringa, la mezcla se mantuvo a 80°C durante 7 días. La solución se volcó sobre metanol y se filtró. El sólido resultante fue disuelto en CHCl_3 , luego la solución fue filtrada y reprecipitada nuevamente en metanol. El precipitado blanquecino resultante fue filtrado y secado *in vacuo*. Los rendimientos obtenidos luego del proceso de purificación estuvieron en el rango de 40% a 80%.

Tabla 3.3.1 Síntesis de **PEC** y **PEF**

Polimero	Rendimiento, %	Mn, en g.mol ^{-1a)}	Mw, en g.mol ^{-1a)}	PDI	DP _n ^{b)}	DP _w ^{c)}
PEC	86	6369	14840	2.33	13	30
PEF	79	4117	7616	1.85	6	11

a) Obtenidos por GPC/THF/Poli(estireno). b) Grado de polimerización en base a Mn.

c) Grado de polimerización en base a Mw.

El análisis por GPC usando THF como eluyente y estándares de poli(estireno) indicó que las trazas eran monomodales y los grados de polimerización fueron satisfactorios dado que se encuentran en valores comúnmente encontrados en polimerizaciones de este tipo. En la Tabla 3.3.1, se encuentran los resultados de las polimerizaciones.

Las pruebas de solubilidad indicaron que estos compuestos se solubilizan mucho más fácilmente en CHCl_3 que en el resto de los solventes, incluyendo THF, que es el solvente empleado en la polimerización. Las películas formadas por evaporación del solvente en sustratos de vidrio o cuarzo son homogéneas y transparentes, adecuadas para realizar mediciones ópticas.

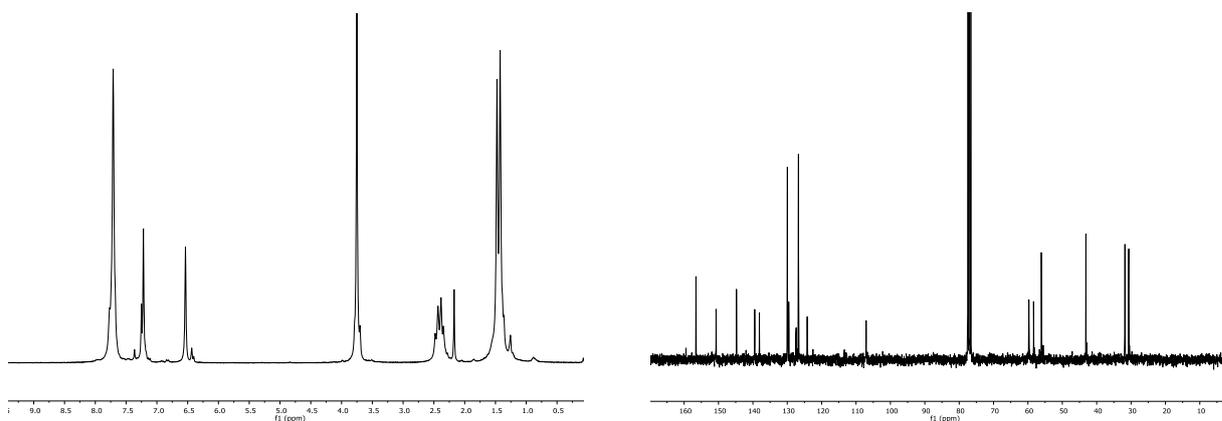


Figura 3.3.2. Espectros de RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ y de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ del polímero **PEC**.

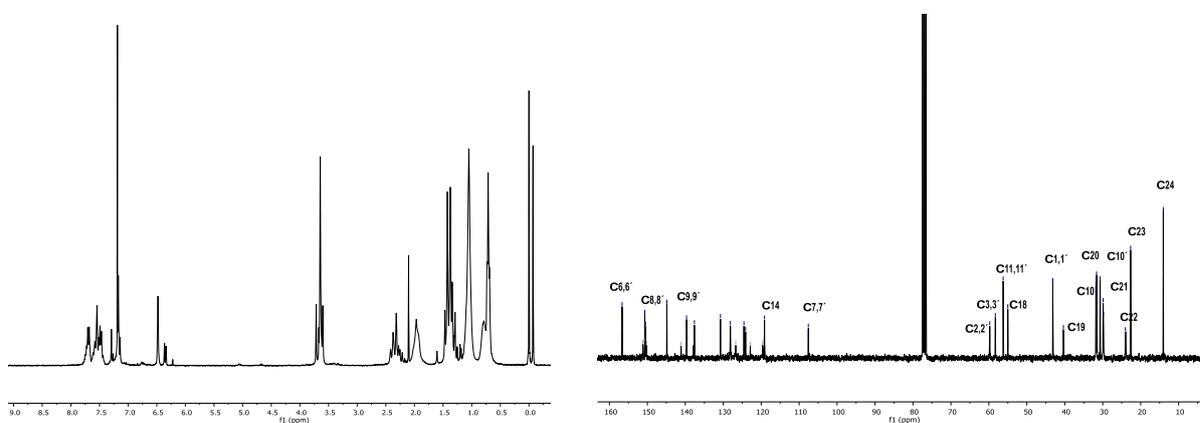


Figura 3.3.3. Espectros de RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ y de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ del polímero **PEF**.

El análisis estructural por espectroscopía de RMN de ^1H y ^{13}C indica que los compuestos poseen una estructura regular y las señales observadas fueron las esperadas. La Figura 3.3.2 muestra los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C del polímero **PEC**. Mientras que la Figura 3.3.3, muestra los espectros obtenidos para el polímero **PEF**. La asignación de los desplazamientos químicos se realizó de manera preliminar mediante comparación con desplazamientos seleccionados de monómeros y segmentos estructurales publicados en la bibliografía y con ayuda del cálculo teórico de desplazamientos mediante el programa

ChemDraw. Estos desplazamientos se corroboraron con ayuda de experimentos DEPT135 y de correlación 2D(^1H - ^{13}C).

3.3.4 Propiedades ópticas. Espectroscopía de absorción y de emisión

Las propiedades ópticas de **PEC** y **PEF** fueron medidas tanto en soluciones clorofórmicas diluidas como en películas delgadas, para ello se depositaron películas delgadas sobre un sustrato de cuarzo por evaporación lenta a partir de una solución clorofórmica del polímero. Los datos se muestran en la Tabla 3.3.2. Las películas formadas a partir de soluciones clorofórmicas son transparentes y aptas para realizar mediciones ópticas, al igual que solamente algunas películas formadas a partir de THF. La mayoría de las formadas a partir de THF son blanquecinas y opacas, y vistas al microscopio óptico presentan ondulaciones del tipo de una huella digital. Por ello las películas para las determinaciones ópticas fueron preparadas siempre a partir de soluciones en cloroformo.

Tabla 3.3.2. Propiedades ópticas de **PEC** y **PEF**

Polímero	UV, nm (λ_{abs})		PL, nm (λ_{em})	
	Soluc. ^{a)}	Pel. ^{b)}	Soluc. ^{a)}	Pel. ^{b)}
PEC	320	319	385	389
PEF	332	330	390	415

a) Solución diluida de CHCl_3 . b) En película sobre sustrato de cuarzo.

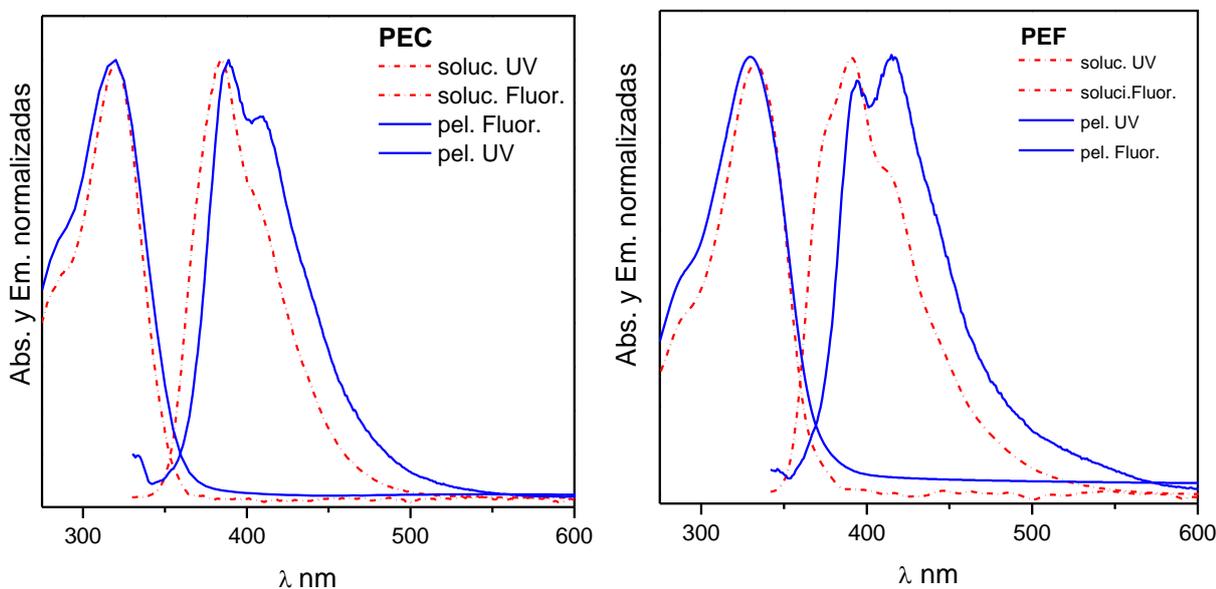


Figura 3.3.4 Espectros de absorción y de emisión de **PEC** y **PEF**. En solución (CHCl_3) y de películas.

La Figura 3.3.4 muestra los espectros de absorción y de fluorescencia de muestras en solución y en película delgada de los polímeros **PEC** y **PEF**. Se observa que no existen diferencias marcadas entre los espectros de UV de las muestras en solución diluida y en película, salvo un pequeño ensanchamiento inhomogéneo en el estado sólido. Los espectros de fluorescencia en solución de **PEF** muestran una banda centrada a aproximadamente 390 nm con un hombro a ca. 415 que es más marcado que para **PEC**, mientras que en los espectros de fluorescencia en estado sólido se observa un acoplamiento vibrónico con un aumento en la intensidad de dicho hombro para **PEC**. En el caso de **PEF** se invierte la tendencia de los máximos en solución observándose uno de ellos en 415 nm, presentando así un aumento significativo en el desplazamiento de Stokes respecto de **PEC**.

Los ensayos realizados de emisión excitando en el flanco rojo del espectro de excitación, no muestra dependencia con la longitud de onda de excitación, lo que indica que no existe formación de agregados en el estado sólido, tanto para **PEC** como para **PEF**, ver Figura 3.3.5.

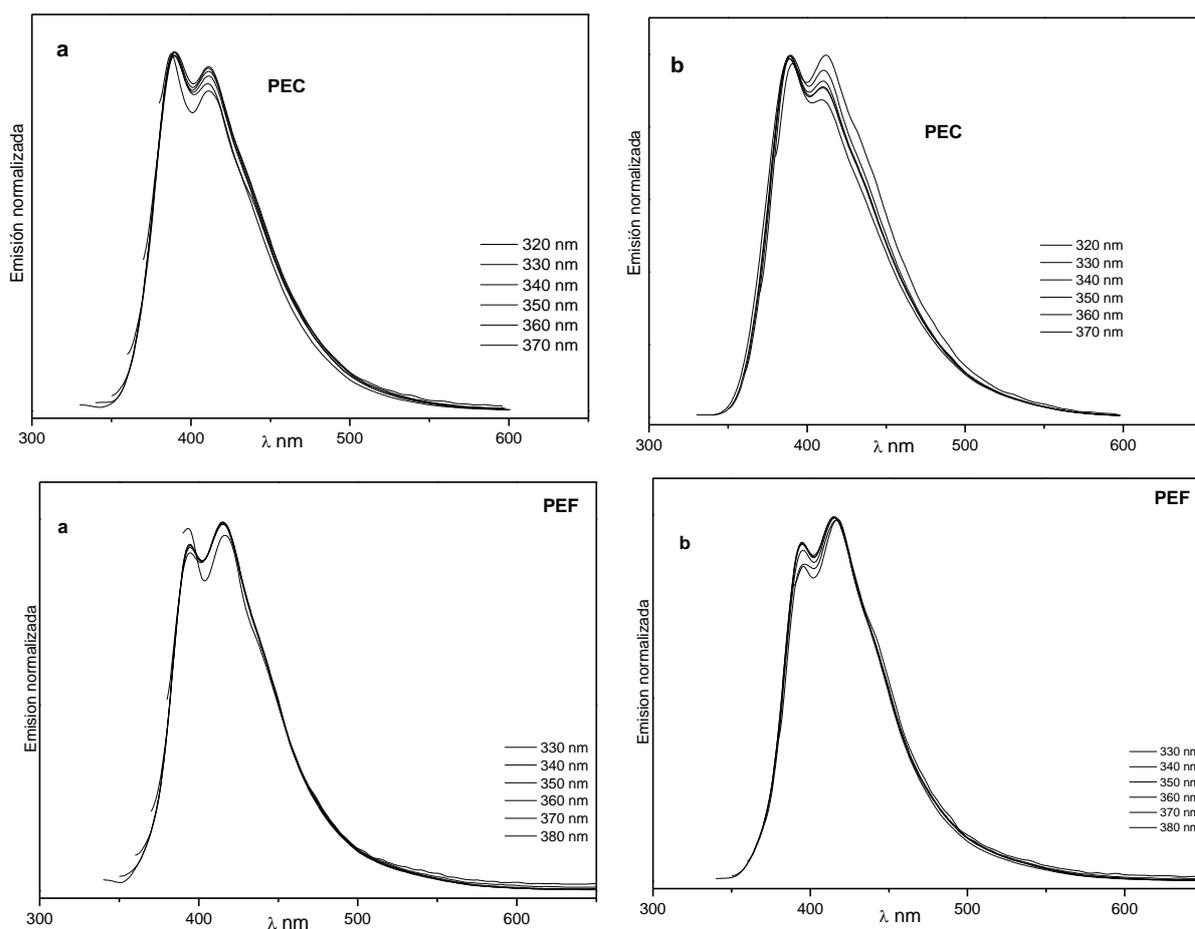


Figura 3.3.5. Espectros de emisión de **PEC** y **PEF** en función de la λ_{exc} , a) película depositada sobre vidrio silanizado y b) película depositada sobre cuarzo.

Esto muestra que la naturaleza rígida y contorsionada de la cadena disminuye las interacciones entre los cromóforos de cadenas vecinas. El cambio observado en la intensidad relativa de los máximos podría estar indicando un cambio en la planaridad o en la estructura del estado excitado.

El modelado molecular de oligómeros de **PEC** (Figura 3.3.6) y **PEF** ayuda a visualizar la estructura rígida de estos polímeros que conduce a fases desordenadas en estado condensado. Los dos polímeros solo muestran transiciones vítreas en sus trazas de DSC registradas entre 50 y 300 °C. La mayor rigidez de los polímeros con espaciador tipo espiro conduce a transiciones vítreas más altas (**PEF**, $T_g = 155$ °C y **PEC**, $T_g = 250$ °C) que las presentadas por los polímeros con conectores isopropileno (**PF**, $T_g = 95$ °C y **PC**, $T_g = 161$ °C).

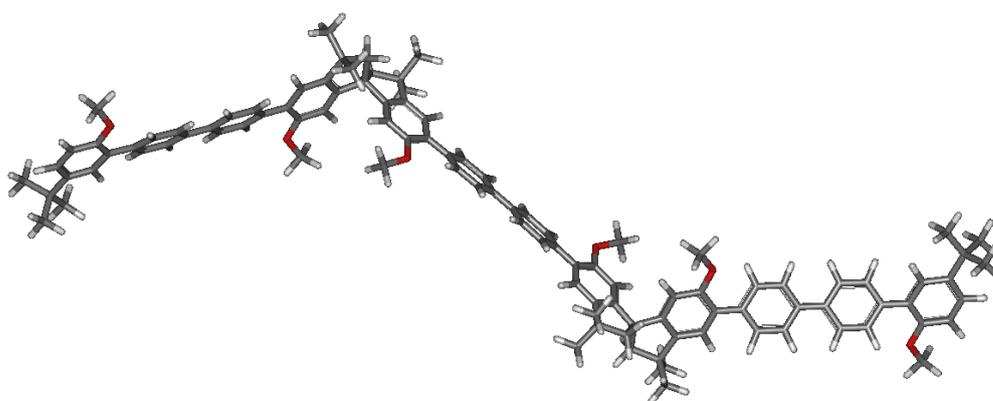


Figura 3.3.6. Geometría DFT (PBEh-3c) de un trímero de **PEC**

Asimismo, soluciones clorofórmicas del polímero **PEC** se irradiaron a distintas longitudes de onda de excitación observándose un comportamiento similar al que se presenta en película delgada, Figura 3.3.7. Experimentos similares con **PEF** dieron los mismos resultados. Además estas determinaciones muestran la estabilidad de ambos polímeros en presencia de oxígeno en solución.

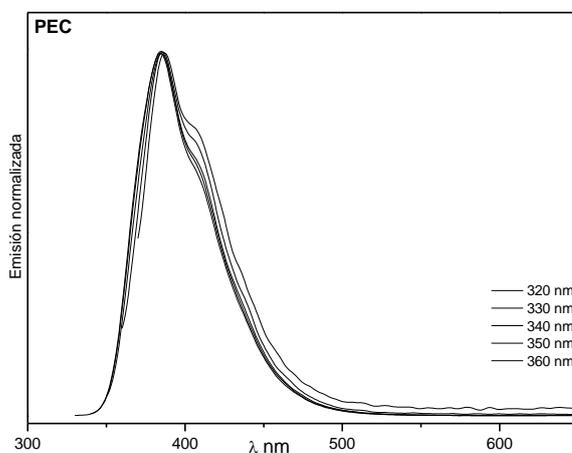


Figura 3.3.7. Espectros de emisión de **PEC** en solución clorofórmica en función de la λ_{exc} .

3.3.5 Apagado de la fluorescencia

Los polímeros **PEC** y **PEF** fueron depositados sobre vidrio silanizado o cuarzo obteniéndose películas con grosores entre los 30 y 60 nm, estos espesores dependen de la concentración inicial empleada (típicamente 0,5-1,0 mg/ml), la cantidad de solución depositada (típicamente 0,1 mL) y el área a cubrir (típicamente 1,1 cm x 2,4 cm). Estos espesores fueron medidos mediante un interferómetro UV-vis que opera en modo reflectancia.

Las propiedades ópticas de películas depositadas sobre sustratos de vidrio o cuarzo mostraron ser estables frente al calentamiento (annealing) y la irradiación con distintas longitudes de onda en la zona UV-vis. Asimismo fueron mecánicamente estables luego de estar sumergidas en agua por períodos extendidos de tiempo. En ningún caso se observó fluorescencia en el agua luego de retirar el sustrato con la película.

Las películas soportadas fueron colocadas en una cubeta utilizando una geometría *front-face* (30°) y se sumergieron con 2,4 mL de agua MilliQ. A continuación, se agregaron cantidades crecientes del agente de apagado y se registraron los espectros de emisión luego de distintos tiempos de contacto entre la nueva concentración del apagador y la película.

Para asegurar la homogeneización de la solución luego de las adiciones de las alícuotas, el sustrato que soportaba la película se encontraba apoyado sobre un soporte de vidrio de 5 mm de altura dispuesto diagonalmente en el fondo de la cubeta. Además, el soporte de la película se encontraba fijado en su posición a 30° con un suplemento de teflón dispuesto en la parte superior de la cubeta y que no interfería con el haz de excitación o el de emisión. Los sustratos de vidrio o cuarzo fueron cortados en el Taller de Vitrioplastía ya que el ancho del soporte debe ser de 1,1 cm para lograr el ángulo de 30° dentro de una cubeta de dimensiones internas de 1 cm x 1 cm. Los NACs utilizados fueron el ácido pícrico (AcP) y el trinitrotolueno (TNT).

Las Figuras 3.3.8 y 3.3.9 muestran la disminución gradual de los espectros de fluorescencia de películas de los polímeros **PEC** y **PEF** luego de la adición de alícuotas de AcP y TNT. Estos experimentos se llevaron a cabo excitando en los máximos de absorción de los polímeros ($\lambda_{exc} = 320$ nm, $\lambda_{exc} = 330$ nm) y observando el descenso de la fluorescencia en los máximos de emisión ($\lambda_{obs} = 390$ nm, $\lambda_{obs} = 415$ nm). Se utilizaron espesores de ≈ 35 y ≈ 60 nm con el fin de poder comparar los resultados de polímeros **PEC** y **PEF** con los obtenidos previamente con los polímeros **PC** y **PF** que poseen el espaciador isopropilideno (ver Tabla 3.3.3). Se observa que ambos polímeros presentan muy buena sensibilidad frente a soluciones acuosas de compuestos nitrados y que el apagado es eficiente y casi total con

concentraciones micromolares de apagador. Los datos de apagado de la fluorescencia se correlacionaron con la concentración utilizando la ecuación de Stern–Volmer (S–V).

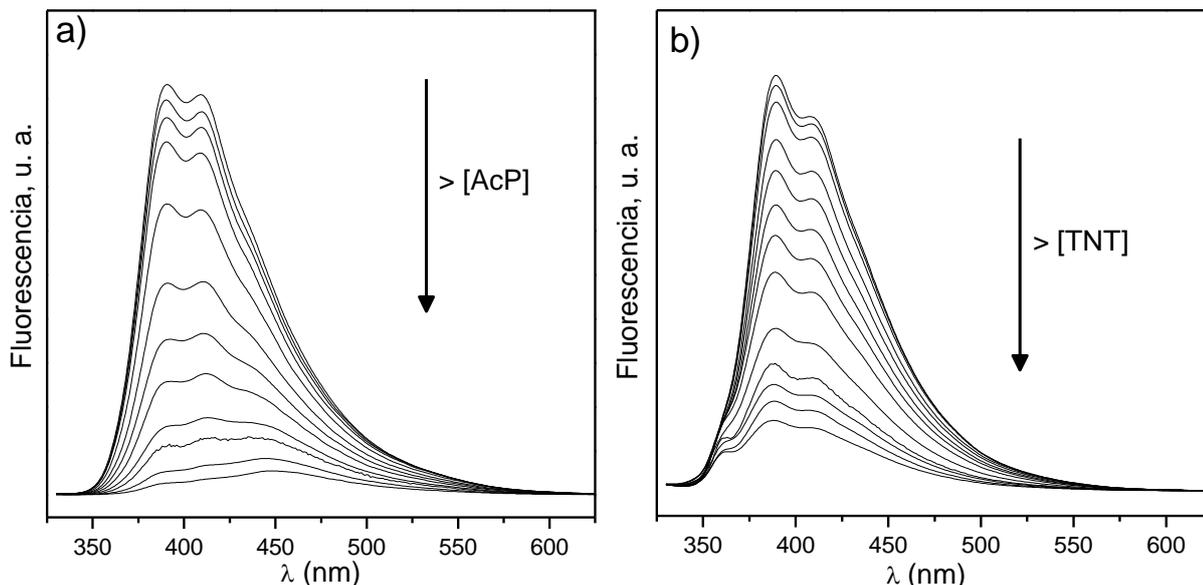


Figura 3.3.8.

a) Cambio del espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 390 \text{ nm}$) de una película de **PEC** en función del aumento de la concentración de AcP en agua; $[\text{AcP}] = 1 - 86 \text{ } \mu\text{M}$ (parte superior a inferior). Espesor = 28 nm.

b) Cambio del espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 320 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 390 \text{ nm}$) de una película de **PEC** en función del aumento de la concentración de TNT en agua; $[\text{TNT}] = 4 - 190 \text{ } \mu\text{M}$ (parte superior a inferior). Espesor = 41 nm.

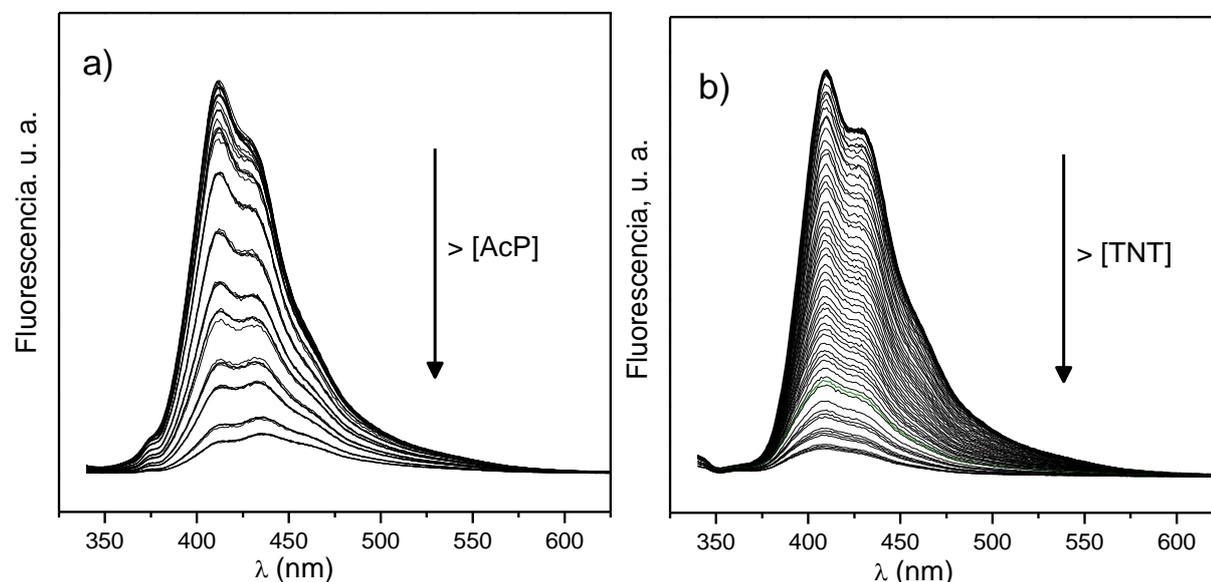


Figura 3.3.9.

a) Cambio del espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$) de una película de **PEF** en función del aumento de la concentración de AcP en agua; $[\text{AcP}] = 1 - 154 \text{ } \mu\text{M}$ (parte superior a inferior). Espesor = 63 nm

b) Cambio del espectro de fluorescencia ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 415 \text{ nm}$) de una película de **PEF** en función del aumento de la concentración de TNT en agua; $[\text{TNT}] = 2 - 310 \text{ } \mu\text{M}$ (parte superior a inferior). Espesor = 60 nm.

Se observa en las Figuras 3.3.8b y 3.3.9b que la adición de TNT solo disminuye la intensidad del espectro de emisión de **PEC** y de **PEF** sin desplazar los máximos o su intensidad relativa.

Sin embargo, en las Figuras 3.3.8a y 3.3.9a se observa que la adición de AcP no solo reduce la fluorescencia, sino que también altera gradualmente la forma del espectro de emisión en la zona de frecuencias más altas. Esta deformación se origina por IFE 2^{ri}, es decir, en la absorción selectiva de las longitudes de onda más bajas de la emisión por parte del apagador AcP cuyo espectro de absorción solapa esa parte del espectro de emisión de **PEC**.

La Figura 3.3.10 muestra que ambos polímeros presentan efectos IFE 1^{ri} y 2^{ri} con AcP y solo 1^{ri} con TNT, en este último caso el efecto es débil y solo se manifestará notoriamente a altas concentraciones del apagador, en este caso donde $\lambda_{exc} = 320$ nm, generalmente a $[TNT] > 50$ μ M.

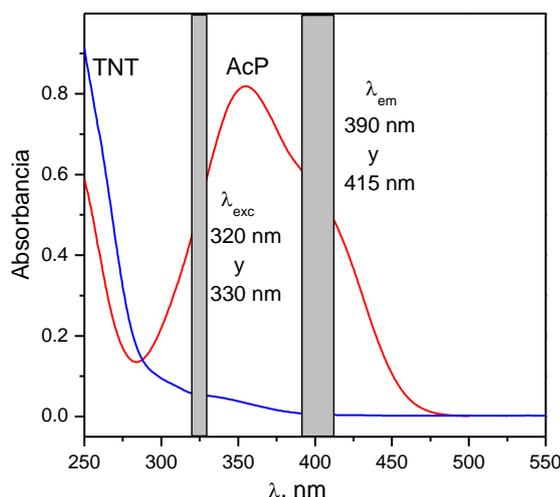


Figura 3.3.10. Espectros de absorción de los dos NACs usados como apagadores, $[NAC] = 53$ μ M. Las barras verticales indican las zonas de excitación y de observación de la emisión de **PEC** y **PEF**.

Tabla 3.3.3. Valores de $Q_{50\%}$ ^{a)} de películas de **PEC** y **PEF**. Se incluyen valores de **PC** y **PF** obtenidos anteriormente.

Apagador	AcP	TNT	AcP	TNT
PEC	28	47	PEF	30
				10 ^{b)}
PC	50 ^{c)}	300 ^{c)}	PF	27 ^{e)}
	37 ^{d)}			150 ^{e)}

a) En μ M, espesor de las películas **PEC** ≈ 35 nm, espesor de las películas **PEF** ≈ 60 nm. b) Espesor ≈ 36 nm. c) En Tesis Doctoral, M. J. Romagnoli, UNS, **2017**; en agua, espesor ≈ 35 nm. d) En *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4911; en MeOH, espesor ≈ 80 nm. e) En *Sen. Actuators B-Chem*, **2014**, 203, 612; en agua, espesor ≈ 70 nm.

Con el fin de evaluar la influencia del conector en las propiedades del apagado de la fluorescencia se compararon los resultados obtenidos en este estudio de los polímeros **PEC** y **PEF** con los obtenidos previamente con polímeros que poseen los mismos cromóforos, pero unidos con el conector isopropilideno, **PC** y **PF**, ver la Tabla 3.3.3.

El análisis de los resultados de **PEC** vs **PC** frente al apagador AcP muestra que el conector espiro produce una leve mejora en la eficiencia de **PEC** con respecto a la medición realizada en metanol para **PC** [$Q_{50\%} = 28 \mu\text{M}$ vs $Q_{50\%} = 37 \mu\text{M}$ en MeOH] la cual también podría ser atribuída al menor espesor de la película. Una conclusión más clara resulta de la comparación entre los dos valores en agua ya que con **PEC** se obtiene mayor eficiencia y el apagado se realizó en una película de similar espesor que la de **PC** [$Q_{50\%} = 28 \mu\text{M}$, 35 nm vs $Q_{50\%} = 50 \mu\text{M}$, 35 nm].

Mucho más evidente es la mejora lograda en la eficiencia de TNT, que sin duda se puede atribuir al cambio estructural [$Q_{50\%} = 47 \mu\text{M}$ vs $Q_{50\%} = 300 \mu\text{M}$ en agua]. Los gráficos de Stern-Volmer correspondientes se muestran en la Figura 3.3.11.

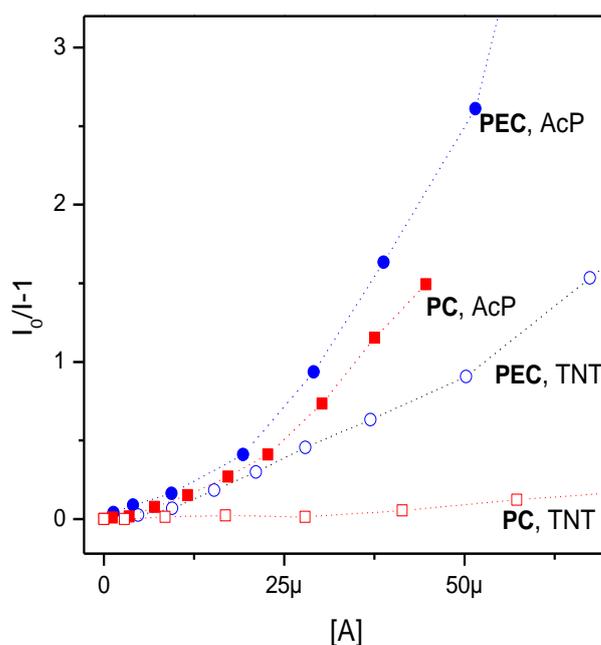


Figura 3.3.11. Gráficos de Stern-Volmer para **PEC** y **PC**. Los datos de **PC** fueron tomados de la Tesis Doctoral de la Lic. Romagnoli, UNS, 2017.

El gráfico de Stern-Volmer para el apagado de **PEF** con AcP se muestra en la Figura 3.3.12. Se observa que la relación de Stern-Volmer presenta la desviación ascendente de la linealidad que es típica para este NAC, además se puede apreciar en este gráfico, al igual que en los espectros presentados en la Figura 3.3.9a, que los valores obtenidos con distintos tiempos de contacto a la misma concentración se encuentran muy agrupados indicando poca penetración de este apagador dentro de la película, por lo que la contribución predominante

en el apagado es el IFE y/o RET. Aunque en estos casos donde no hay penetración significativa del apagador, el fenómeno no radiativo RET es limitado ya que solo puede tener lugar en la superficie de la película y en la capa adyacente de la solución de ≈ 3 nm de espesor (ver Sección 1.2.6.1).

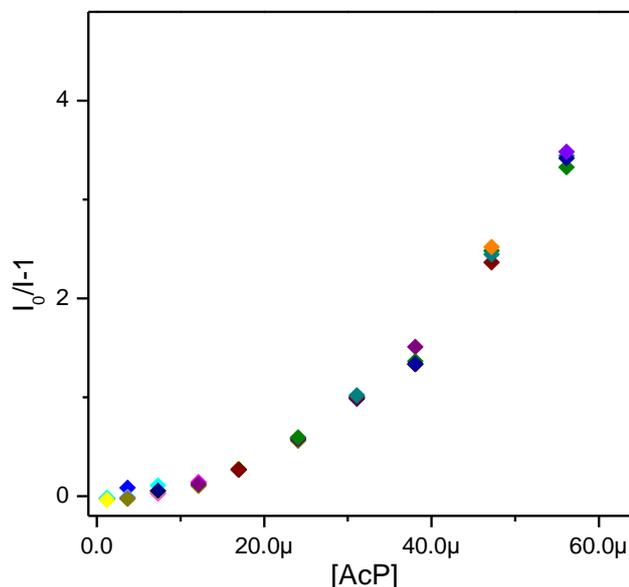


Figura 3.3.12. Gráficos de Stern-Volmer de AcP y películas de **PEF**.

El análisis de los resultados de **PEF** vs **PF** frente a los apagadores AcP y TNT es más directa ya que todas las determinaciones se realizaron con películas de espesor similar y en medio acuoso. Los datos de la Tabla 3.3.3 muestran que el conector no mejora en la eficiencia de **PEF** con respecto a **PF** frente al apagador AcP [$Q_{50\%} = 29 \mu\text{M}$ vs $Q_{50\%} = 27 \mu\text{M}$]. Posiblemente la reducida penetración del AcP y la influencia de la contribución por IFE 1^{ro} y 2^{ro}, junto con una posible contribución por RET, hace que las diferencias estructurales no se manifiesten en los valores de eficiencia.

Por otro lado, los resultados del apagado con TNT, que no contiene una contribución significativa por IFE, muestran una gran mejora en la eficiencia de **PEF** vs **PF** [$Q_{50\%} = 30 \mu\text{M}$ vs $Q_{50\%} = 150 \mu\text{M}$]. Como era esperado, resultados aún mejores se obtienen con películas más finas de **PEF**. La Figura 3.3.13 muestra el gráfico de Stern-Volmer del apagado con TNT de la fluorescencia de una película fina de **PEF**, cuyo análisis indica un $Q_{50\%} = 10 \mu\text{M}$, este valor es 15 veces menor que el encontrado para una película del polímero con conector isopropilideno, $Q_{50\%} = 150 \mu\text{M}$. Se observa además que la relación de Stern-Volmer presenta la desviación descendente de la eficiencia ya observada con otros polímeros y este NAC. En la zona submicromolar se observa un rápido aumento del apagado similar al observado con **PN26** (Sección 3.1.6.1) que conduce al valor bajo de concentración para el apagado del 50%

de la fluorescencia. Dado que a estas concentraciones la contribución del IFE es mínima, el apagado puede atribuirse al fenómeno de PET que ocurre dentro de la película.

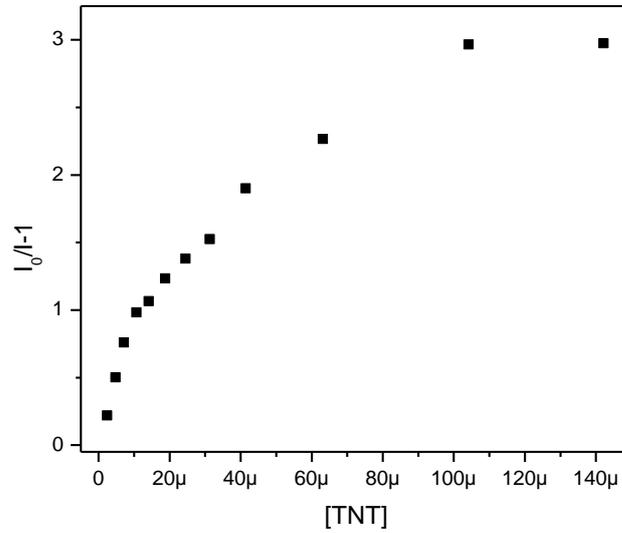


Figura 3.3.13. Gráficos de Stern-Volmer para una película de **PEF** ($\lambda_{ex} = 330$ nm, $\lambda_{em} = 415$ nm) de espesor = 36 nm con TNT.

El ingreso del analito dentro de la película se puso de manifiesto al agregar una concentración grande del apagador y analizar el descenso de la fluorescencia a esta concentración constante (Figura 3.3.14). Se observó que, luego del descenso rápido de la fluorescencia principalmente por IFE 1^{ro}, hay una disminución más lenta que puede atribuirse al ingreso del analito y apagado por PET.

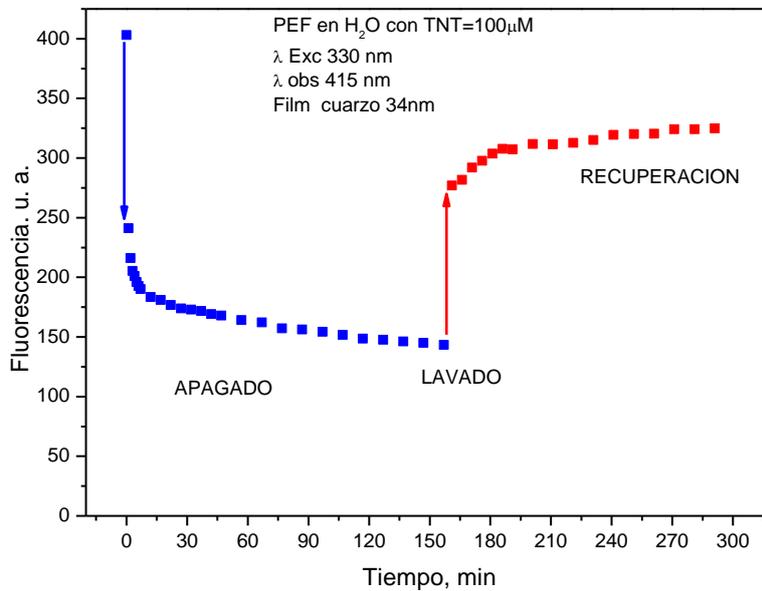


Figura 3.3.14. Variación de la fluorescencia de **PEF**. Por agregado de $[TNT] = 100 \mu$ M y posterior lavado con agua.

Luego la película fue lavada con agua dos veces tras lo cual se registró un aumento de la fluorescencia de la película sumergida en agua pura que puede asignarse al egreso del analito. Este proceso es más lento que el ingreso. O sea que la recuperación total de la fluorescencia de la película es un proceso dificultoso que posiblemente insuma un día o más.

3.3.6 Conclusiones

Las respuestas obtenidas con películas de **PEC** y **PEF** sumergidas en medio acuoso frente a concentraciones crecientes de ácido pícrico son similares, y además están en el mismo orden de eficiencia que las que se midieron anteriormente en los polímeros con el conector isopropileno **PC** y **PF**. Es decir, existe una marcada insensibilidad de la respuesta con AcP frente a las variaciones estructurales.

En cambio, en los experimentos con el apagador TNT se observó que el aumento de la rigidez de la estructura generado por la introducción del conector espiro en **PEC** y **PEF** favorece la interacción polímero-analito viéndose esto reflejado en un aumento de la sensibilidad muy significativa con respecto a la mostrada por **PC** y **PF**.

Todo esto indica que las expectativas de aumentar la sensibilidad en base a consideraciones de carácter estructural no se cumplieron totalmente, aunque los polímeros con grupos conectores espiro son más eficientes en el apagado de la fluorescencia por TNT que los que poseen conectores isopropilideno.

CAPITULO 4

CONCLUSIONES

- En la primera sección se presentan los resultados del apagado de la fluorescencia de películas de polímeros conjugados segmentados (PCS) que contienen grupos naftaleno, **PN26** y **PN14**, por compuestos aromáticos nitrados (NACs). La sustitución en las posiciones 2,6 o 1,4 produce cromóforos con distintos impedimentos estéricos y longitud del anillo naftalénico. Es lógico asumir entonces que estas diferencias estructurales se reflejarán en sus propiedades ópticas, y mucho más en su morfología y posiblemente en su capacidad de interacción con analitos. Se encontró que ambos polímeros que fueron sintetizados mediante policondensación de Wittig poseen alto peso molecular, son amorfos, no hay interacción intercromofórica en fase condensada y, de acuerdo a lo esperado, **PN14** posee un Tg menor que **PN26**.

Los resultados indican que la eficiencia de apagado de los nitrofenoles es mayor que la de los nitrotoluenos en la zona micromolar ($> 2 \mu\text{M}$), por ej.: AcP $>$ TNT, tanto en los dos polímeros **PN26** y **PN14** como en el compuesto modelo **M26**. Pero no se pudo establecer correlaciones entre los factores estéricos (tamaño) o electrónicos (capacidad de aceptar electrones) de los NACs utilizados y la eficiencia en el apagado.

Por otro lado, se observó un aumento abrupto de la eficiencia del apagado con TNT en el rango submicromolar ($< 2 \mu\text{M}$) que resulta en que la sensibilidad de TNT $>$ AcP. En esta región donde la concentración del apagador es muy baja por lo que está desprovista de efectos de filtro interno (IFE), los resultados de apagado reflejan solo las interacciones de naturaleza analito-polímero. Se encontró que polímeros con Tg bajos presentan mayor sensibilidad en esta zona. Y que el motivo de la mayor sensibilidad a concentraciones más altas está originada por la contribución del IFE. Es claro que la absorbancia del AcP en esas soluciones juega un papel importante en el apagado. Por otro lado, la absorbancia del TNT en la misma región espectral es muy baja y por lo tanto la contribución del IFE al apagado es muy pequeña o nula. Es muy probable entonces que el apagado en estos sistemas sea producto de contribuciones de PET, IFE y/o RET, cuyas magnitudes relativas dependen del polímero, del apagador y de las longitudes de onda de detección, λ_{exc} y λ_{em} .

Otro elemento a tener en cuenta para este tipo de configuración sensora donde el cromóforo está concentrado en una película es que, a mayor recorrido del haz dentro de la solución, mayor será la eficiencia del apagado. Las eficiencias obtenidas con mediciones realizadas de manera estándar disponiendo la película a 30° fueron mejoradas colocando el sustrato a 60° , obteniéndose mayor eficiencia cuando el trayecto es más largo (60°L) que

cuando es más corto (60°S). En todos los casos analizados se encontró un aumento de sensibilidad al disminuir el espesor de la película.

Los resultados también mostraron que la fluorescencia decae exponencialmente en el tiempo luego del agregado de una determinada cantidad del apagador indicando así que las moléculas de apagador penetran en la película de manera gradual. Asimismo se observó nuevamente que la contribución del IFE en el apagado por TNT es nula, mientras que para el AcP el IFE es fácilmente apreciable por el incremento rápido del apagado.

- Dado que la interacción analito-fluoróforo y el apagado de la fluorescencia depende del ingreso del apagador en la película se razonó que una estructura más rígida podría generar mayor volumen intermolecular que favoreciese la difusión del analito dentro de la película. Así, en segundo lugar se estudió la respuesta de películas de polímeros conjugados segmentados cuyos grupos bifenileno en **PBF** o terfenilenos en **PTFa** están unidos por sus posiciones *para*, lo que conduce a una estructura que posee mayor rigidez y menor movilidad conformacional con respecto a los polímeros unidos por sus posiciones *meta* del tipo de los diestirilnaftalenos estudiados inicialmente. Además, la ausencia de grupos metoxi en su estructura y la menor extensión de sus cromóforos hace que la absorción de estos polímeros presente un desplazamiento al azul, por lo que sus espectros de absorción tendrán una mayor superposición con los espectros de absorción de los nitrotoluenos, lo que genera una contribución por IFE que incrementará su eficiencia en el apagador.

El análisis de los resultados del apagado de **PTFa** por la serie completa de nitrofenoles y nitrotoluenos indica que no es posible relacionar la eficiencia en el apagado con parámetros electrónicos o estéricos en el rango completo de concentraciones analizado. También se determinó que existen distintos órdenes de eficiencia en el apagado en distintos rangos de concentraciones. Las secuencias de eficiencia encontradas para **PTFa** en el rango 0-350 μM para los fenoles es AcP > NT > DNF, mientras que para los toluenos es TNT > DNT > NT. Además, el análisis de la región 1-100 μM indica que la secuencia para los toluenos es NT > DNT > TNT a concentraciones < 25 μM , DNT > NT > TNT a concentraciones \approx 50 μM y finalmente a concentraciones > 100 μM la secuencia es TNT > DNT > NT.

Por otro lado, se encontró que la eficacia de los nitrofenoles frente a los polímeros **PBF** y **PTFa** es solo ligeramente mayor que la de los nitrotoluenos. En contraste, anteriormente se observó que los nitrofenoles eran 3-5 veces más eficaces que los nitrotoluenos frente a los polímeros **PN26** y **PN14**. Además, existe una relación clara entre la eficiencia del apagado y las longitudes de onda de trabajo, ya sea la longitud de onda de excitación o la longitud de onda de observación de la emisión.

La comparación entre los resultados de **PBF** y **PTFa** muestra que **PTFa** es más sensible tanto frente a TNT como frente a AcP. Esta mayor sensibilidad de **PTFa** frente a AcP posiblemente esté originada por los fenómenos adicionales de IFE 2^{rio} y/o RET que tienen lugar con **PTFa** pero no con **PBF**. Mientras que la mayor sensibilidad de **PTFa** frente a TNT se debe a que este polímero es más permeable que **PBF**, lo que se infiere de los experimentos de recuperación.

Además, películas finas de \approx 30-40 nm de espesor de los polímeros **PBF** y **PTFa** son menos sensibles frente a AcP que películas similares de **PN26**. Por otro lado, aunque las películas finas de PBF son menos sensibles frente a TNT que las de **PN26** y **PN14**, las películas de PTFa presentan eficiencias comparables a las de **PN26** y **PN14**.

- Finalmente, aunque polímeros conjugados segmentados con grupos fluoreno, **PF**, o cuaterfenileno, **PC**, unidos con el conector isopropilideno son eficientes en el apagado por NACs, mediciones del área superficial aparente BET(N₂) dieron valores \sim 0. Se infiere entonces que el conector isopropilideno genera volumen libre de dimensiones moleculares en forma reducida y que existiría margen para aumentarlo mediante transformaciones estructurales para aumentar su eficiencia en el apagado. Teniendo en cuenta estos criterios de diseño sintético se realizó la síntesis mediante acoplamiento cruzado de Suzuki de nuevos polímeros que poseen grupos cuarfenileno, **PEC**, y difenilfluoreno, **PEF**, unidos mediante un puente espiro que le confiere una estructura rígida que podría aumentar el volumen libre favoreciendo así la difusión del analito en la película. Ambos polímeros poseen buen peso molecular, son amorfos, no hay interacción intercromofórica en fase condensada. **PEF**, que posee cadenas alquílicas flexibles, muestra un Tg menor que **PEC**.

Las respuestas obtenidas con películas de **PEC** y **PEF** sumergidas en medio acuoso frente a concentraciones crecientes de ácido pícrico son similares, y además están en el mismo orden de eficiencia que las que se midieron anteriormente en los polímeros con el conector isopropileno **PC** y **PF**. Es decir, existe una marcada insensibilidad de la respuesta con AcP frente a las variaciones estructurales.

En cambio, en los experimentos con el apagador TNT se observó que el aumento de la rigidez de la estructura generado por la introducción del conector espiro en **PEC** y **PEF** favorece la interacción polímero-analito viéndose esto reflejado en un aumento de la sensibilidad muy significativa con respecto a la mostrada por **PC** y **PF**.

Todo esto indica que las expectativas de aumentar la sensibilidad en base a consideraciones de carácter estructural no se cumplieron totalmente, aunque los polímeros con grupos conectores espiro son más eficientes en el apagado de la fluorescencia por TNT que los que poseen conectores isopropilideno.

- La Tabla siguiente resume las eficiencias en el apagado encontradas con las distintas estructuras poliméricas.

Tabla 4.1 Valores de $Q_{50\%}$ de películas finas ($\approx 30\text{-}40\text{ nm}$)

Apagador	AcP	TNT
PN26	10	20
PN14	-	35
PBF	50	70
PTFa	30	20
PEC	28	47
PEF	-	10

Los resultados mostraron que las películas de estos polímeros electrón donores exhiben muy buenas habilidades como sensores de los NACs electrón aceptores en el rango submicromolar y micromolar. Pero el análisis del apagado de los tres sistemas estudiados por NACs indica que no es posible relacionar la eficiencia en el apagado con parámetros electrónicos (carácter dador de electrones) o estéricos (tamaño molecular), ya sea de los apagadores o de los polímeros. Del conjunto de variables que define la respuesta de las películas frente a NACs, el espesor de la película y la morfología son elementos que se han discutido ampliamente en la literatura y que se constataron nuevamente en este estudio. Se observó un aumento de sensibilidad al disminuir el espesor de la película y en algunos de los polímeros con los valores de transición vítrea más bajos. A esto habría que agregar el IFE que puede modificar sustancialmente la respuesta, y que depende de otras variables como son las longitudes de onda empleadas en la detección. Los resultados aquí presentados sugieren que la estructura y propiedades intrínsecas de los fluoróforos y la microestructura polimérica no son definitorias en sí mismas, sino en la medida que contribuyen a modificar los factores antes mencionados, morfología e IFE. Asimismo, este conjunto de factores dificulta la interpretación y sistematización de resultados publicados, a lo que se le suma que el IFE es ignorado por una parte de la comunidad científica y excepcionalmente se menciona la influencia del IFE en sus determinaciones.

CAPITULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5.1 MATERIALES Y METODOS

Las cromatografías en capa delgada se realizaron sobre placas de aluminio cubiertas de sílica gel 60 F254 (Merck) de 0,2 mm de espesor. Las manchas se revelaron por iluminación con luz ultravioleta de 254 y 366 nm. Las cromatografías en columna se realizaron sobre sílica gel 60 de 220-240 mesh.

Los espectros de RMN ^1H y ^{13}C fueron registrados con un espectrómetro Bruker ARX300 con muestras disueltas en CDCl_3 .

El análisis de los pesos moleculares promedio de los polímeros se realizó por cromatografía por permeación de geles utilizando THF como solvente con una velocidad de flujo de 1 mL/min. Se empleó un equipo Waters 600 equipado con un detector Waters 2487 (dual) ($\lambda = 254 \text{ nm}$) y columnas de " μ -Styragel" HR 4E con tamaño de poro de 10 Å. La calibración se realizó con estándares de poliestireno.

Los espectros de absorción fueron medidos utilizando un espectrómetro UV-Visible Cary 60, con una velocidad de barrido de 300 nm/min. Las medidas de las soluciones fueron tomadas en cubetas de cuarzo de 1 cm, mientras que las mediciones de las películas se llevaron a cabo utilizando un porta muestra que permite una geometría en la cual la muestra soportada sobre un sustrato de cuarzo se encuentra colocada con un ángulo de 30° respecto del haz de luz incidente.

Las medidas de fluorescencia estacionaria fueron realizadas con un espectrofluorímetro SLM AMINCO 4800 y con un equipo Shimadzu RF-5301PC. Las medidas de las soluciones fueron tomadas en cubetas de cuarzo de 1 cm, mientras que las mediciones de las películas se llevaron a cabo utilizando un porta muestra que permite una geometría en la cual la cubeta se encuentra colocada con un ángulo de 30° respecto del haz de excitación.

Los datos de anisotropía de fluorescencia fueron obtenidos utilizando el formato L, con un haz de luz verticalmente polarizada desde un arco de Hannovia 200-W mercurio/xenón obtenida con polarizadores Glan-Thompson (ranuras de emisión y excitación de 4 nm) en soluciones de concentración promedio de 0,01 mg/mL, y en películas sustentadas sobre un sustrato de cuarzo.

La caracterización de las transiciones térmicas fue realizada mediante calorimetría diferencial de barrido con un equipo TA Q10. En todos los casos se empleó una velocidad de barrido 5°C/min. Las observaciones mediante microscopía de luz polarizada se realizaron con un microscopio Leitz Ortholux equipado con una platina calefactora Mettler FP52.

5.1.1 Preparación de las películas silanizadas con DTS

Los soportes de vidrio fueron limpiados con una solución piraña recién preparada (70% H₂SO₄, 30% H₂O₂) por 30 minutos a 80 °C usando nitrógeno para proporcionar agitación, y luego enjuagados exhaustivamente con agua desionizada.

Precaución: La solución piraña debe ser manejada con cuidado. Ha detonado inesperadamente al ser mezclada con cantidades significativas de material orgánico oxidable.

A continuación, los portaobjetos en algunas ocasiones fueron además enjuagados con acetona o con etanol. Los soportes limpios fueron secados bajo corriente de nitrógeno y almacenados toda la noche a 110 °C. Los portaobjetos fueron sumergidos en una solución 10 mM de dodeciltriclorosilano (DTS) en CH₂Cl₂ por 30 min a temperatura ambiente, enjuagados con CH₂Cl₂ y secados bajo nitrógeno.

5.1.2 Preparación de las películas soportadas sobre vidrio o cuarzo

Las películas fueron preparadas por drop-casting sobre sustratos de cuarzo, vidrio o vidrio tratado con dodeciltriclorosilano (DTS) desde soluciones clorofórmicas y fueron secadas a temperatura ambiente.

El espesor de los films fue medido mediante espectrometría de reflectancia. En esta técnica, las interfaces superior e inferior de una película depositada sobre un sustrato reflejan los haces que inciden de manera perpendicular (en la técnica de elipsometría los haces inciden de manera angular con respecto a la superficie).

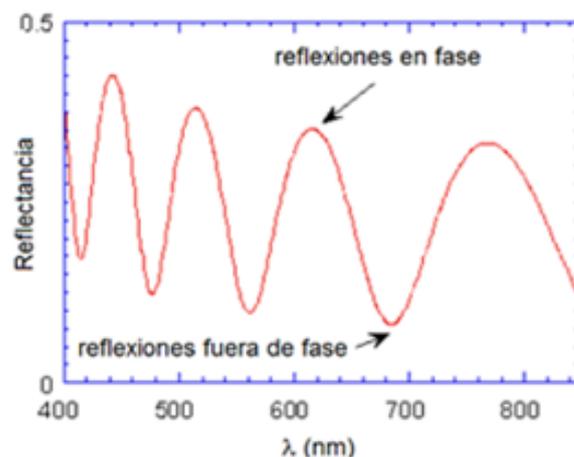


Figura 5.1. Espectro de interferencia

Los haces reflejados pueden estar en fase, ocasionando una interferencia constructiva o fuera de fase resultando en una interferencia destructiva; esto origina en el caso de películas de grosor micrométrico un espectro que presenta oscilaciones características de la estructura de la película, Figura 5.1.

Sin embargo, el espectro obtenido con películas más finas es mucho menos estructurado, Figura 5.2.

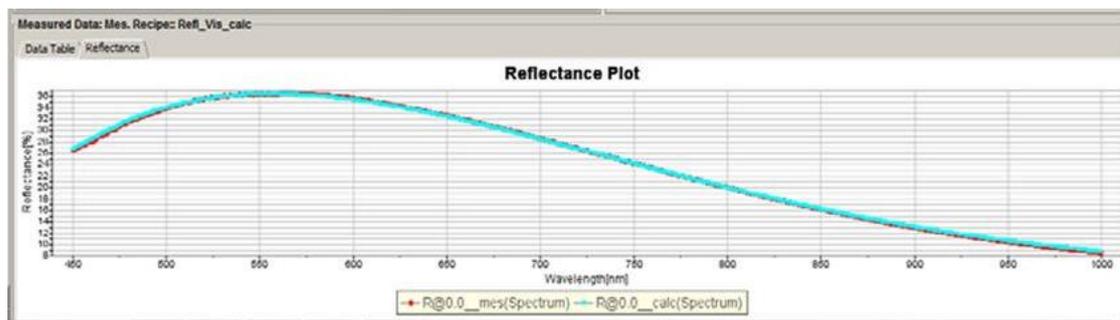


Figura 5.2. Gráfico de la reflectancia de una película de 200 nm de grosor de óxido de silicio que generalmente se usa como patrón.

La información acerca del espesor de la película se halla contenida en la frecuencia de las oscilaciones, mientras que la correspondiente a las constantes ópticas (n , k) es determinada por la amplitud de las oscilaciones

El espesor de los films fue medido en varias regiones diferentes, usando un interferómetro Filmetrics F20-UV operando en modo reflectancia.



Figura 5.3. Espectrómetro de reflectancia F20-UV con la lámpara de deuterio y la sonda FO-SPLT-UV

El equipo F20-UV tiene una fuente halógena de Deuterio/Tungsteno por lo que el rango de longitudes de onda del espectrómetro es 200-1100 nm (vs 380-1050 nm del F20 estándar) Las longitudes de onda más cortas amplían el rango de medición a películas más delgadas. El F20-UV incluye una sonda de fibra óptica con un área de medición 0,2 mm (FO-

SPLT-UV) que se usa en casos donde el grosor no es uniforme o para efectuar mediciones repetidas en áreas cercanas, Figura 5.3. La fibra estándar (no usada durante estos estudios) tiene un área de trabajo de ~ 1.5 mm de diámetro.

Algunos ejemplos de mediciones realizadas se muestran a continuación.

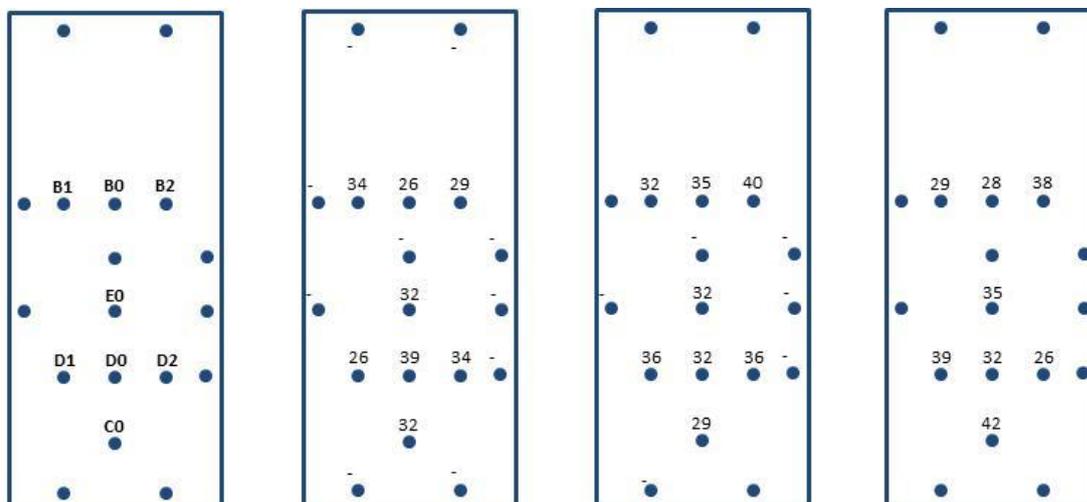


Figura 5.4. Grosor en nm de diferentes regiones de las películas, el tamaño de los sustratos es de 24 mm \times 11 mm. El haz del espectrofluorómetro incide principalmente en la región comprendida entre B0-B2 y D0-D2.

5.1.3 Modelado molecular

Todos los cálculos fueron realizados con el programa ORCA empleando la interfase gráfica Gabedit 2.4.8. Todos los cálculos se realizaron empleando el programa ORCA 3.0.3 u ORCA 4.0⁹⁵ utilizando la métodos Hartree-Fock [semiempíricos (AM1), HF parametrizados (HF-3c) o post-HF (MP2)] o de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [estándares (B3LYP-D/def2-SVP) y parametrizados (PBEh-3c)].

Las optimizaciones finales de las geometrías del estado fundamental se realizaron con el método PBEh-3c. Este método genera rápidamente (en comparación) geometrías muy cercanas a las obtenidas por DFT (funcional PBE0) o por PM2 con grupos de base triple o quádruple zeta del tipo def2-TZVP.⁹⁶ El método PBEh-3c utiliza una versión reparametrizada del funcional PBE0, emplea un grupo de base más bien pequeño (def2-mSVP) y adiciona tres correcciones empíricas.

⁹⁵The ORCA program system. F. Neese, *Wiley Interdiscip Rev: Comput Mol Sci* **2012**, 2, 73.

⁹⁶Consistent structures and interactions by density functional theory with small atomic orbital basis sets. S. Grimme, J. G. Brandenburg, C. Bannwarth, A. Hansen, *J. Chem. Phys.* **2015**, 143, 054107.

5.2 SOLVENTES Y REACTIVOS

El THF fue secado previamente sobre sodio y benzofenona. En las reacciones de polimerización se utilizó agua bidestilada.

Acido bromhídrico y bromo fueron comprados a Merck; CH₃I se obtuvo de Riedel de Haën. Sílica gel 60 fue comprada a Fluka y bromobenceno a BDH. Sodio se obtuvo de Tetrahedron; Na₂CO₃ y MgSO₄ de Cicarelli; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano y acetofenona de ICN. 4,4''-dibromo-p-terfenilo, pireno, o-tolilfosfina y CDCl₃ fueron comprados a Aldrich.

5.2.1 Cloruro de butilo. En un balón de 500 ml se agregó ZnCl₂ (136g), HCl (40mL), BuOH (46 mL) y se calentó a reflujo durante 2 h. Se destiló todo junto antes de 115 °C, se separaron las fases y se colectó el volumen. Se agregó el mismo volumen de H₂SO₄ y se calentó a reflujo por 30 minutos. Se destiló nuevamente. Se lavó con H₂O (1 x 10 mL), NaOH 0,1M (1 x 10 mL) y H₂O (1 x 10 mL), se secó con Na₂SO₄ y se destiló nuevamente.

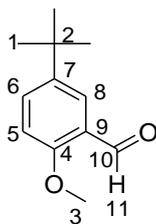
5.2.2 Butilitio. En un balón que contiene hexano seco (13,0 mL) se agregó litio (1,5 g; 0,32 mmol) cortado en finas hojas, bajo flujo de N₂. Posteriormente se agregó desde una ampolla igualadora de presiones una solución de cloruro de butilo (13,42 g; 12 mL; 0,145 mmol) en hexanos seco y destilado (15,0 mL). Se mezcla obteniéndose la solución de butilitio en hexanos. Esta solución fue valorada por el método de doble titulación de Gilman, siendo su molaridad promedio de 1,4 mol/L.

5.3 SÍNTESIS

5.3.1 Síntesis de PN14, PN26, M14 y M26.

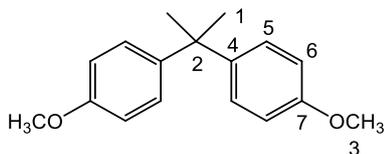
5.3.1.1 Síntesis de los aldehídos

5.3.1.1.1 5-*tert*-butil-2-metoxibenzaldehído (1). En un balón de dos bocas con refrigerante y ampolla igualadora de presiones se agregó DMF (0,455 mol; 33,2 g; 35,2 mL), se enfrió a 0 °C en baño de hielo y se agregó lentamente a través de la ampolla POCl₃ (0,378 mol; 58,0 g; 35,2 mL) manteniendo una agitación constante. Se calentó la mezcla resultante hasta 35 °C. Se preparó una solución de ***tert*-butil-4-metoxibenceno** (18,4 mmol; 3,03 g) en 30 mL de 1,2-dicloroetano y se agregó lentamente a través de la ampolla al balón de reacción. Se dejó agitando 6 días a 35°C. Se cortó la reacción con el agregado de 50 mL de una solución saturada de acetato de sodio y luego 100 mL de agua enfriando el balón en baño de hielo. Se extrajo con CH₂Cl₂ (3 x 100 mL), se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó el solvente.



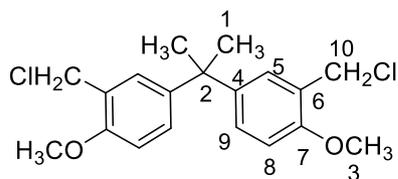
RMN-¹H (CDCl₃) δ: 1,31 (s; 9H¹); 3,91 (s; 3H³); 6,93 (d; 1H⁵; *J*_o = 8,77 Hz); 7,58 (dd; 1H⁶; *J*_m = 2,67 Hz; *J*_o = 8,77 Hz); 7,85 (d; 1H⁸; *J*_m = 2,67 Hz); 10,5 (s; 1H¹¹). RMN-¹³C δ: 31,8 (C¹); 34,6 (C²); 56,1 (C³); 111,8 (C⁵); 124,7 (C⁹); 125,4 (C⁸); 133,4 (C⁶); 143,9 (C⁷); 160,3 (C⁴); 190,4 (C¹⁰).

5.3.1.1.2 2,2-Bis(4-metoxifenil)propano. En un balón se colocó 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (21,93 mmol, 5,0 g), K₂CO₃ (54,82 mmol; 7,56 g) y acetona (25 mL). La mezcla se calentó a 33°C por 1 h. Posteriormente se agregó CH₃I (8,66 g; 3,8 mL; 60,98 mmol) y se mantuvo a la misma temperatura por 3 días. La reacción se detuvo mediante el agregado de agua destilada (40 mL) y agitación durante 10 min. Luego se realizó una extracción con CHCl₃ (3 x 20 mL) y la fase orgánica se lavó con agua (1 x 40 mL), solución de NaOH 10% (2 x 40 mL), solución de HCl 3 M (1 x 40 mL) y nuevamente con agua (2 x 40 mL). Se evaporó el solvente y se secó en vacío. Rendimiento: 5,04 g; 90%.



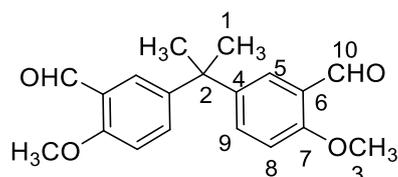
RMN-¹H (CDCl₃) δ: 7,14 (d; 2H⁶; *J*_o = 8,77 Hz); 6,79 (d; 2H⁵; *J*_o = 8,7 Hz); 3,76 (s; 3H³); 1,63 (s; 3H¹). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 157,8 (C⁷); 143,6 (C⁴); 128,2 (C⁵); 113,7 (C⁶); 55,6 (C³); 42,1 (C²); 31,5 (C¹).

5.3.1.1.3 2,2-Bis(3-(clorometil)-4-metoxifenil) propano (2). A una solución de 2,2-bis (4-metoxifenil) propano (37,3 mmol; 9,56 g) en dioxano (47,5 mL); se añadió ZnCl₂ pulverizado (37,3 mmol; 5,08 g). La suspensión se enfrió a 5 °C y se añadió HCl al 35% (5,03 g; 138,01 mmol). La mezcla se calentó a 70°C y se añadió formalina (107,9 mmol; 3,24 g; 3,0 mL). Luego la temperatura se aumentó a 85°C, se añadió nuevamente formalina (107,9 mmol; 3,24 g; 3,0 mL) y la mezcla se agitó durante 8 h. La capa orgánica se lavó con NaHCO₃ (1 x 50 mL) y agua (3 x 50 mL) se secó con Na₂SO₄ y se evaporó hasta sequedad. Rendimiento: 13,5 g; 98%.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 7,21 (d; 1H⁵; $J_m = 2,4$ Hz); 7,12 (dd; 1H⁹; $J_o = 8,6$ Hz; $J_m = 2,4$ Hz); 6,78 (d; 1H⁸; $J_o = 8,6$ Hz); 4,61 (s; 2H¹⁰); 3,85 (s; 3H³); 1,64 (s; 3H¹). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 155,8(C⁷); 143,2(C⁴); 129,3 (C⁵); 128,8 (C⁹); 125,6 (C⁶); 110,8 (C⁸); 55,5(C³); 42,3 (C²); 41,8(C¹⁰); 30,9(C¹).

5.3.1.1.4 2,2-Bis(3-(formil)-4-metoxifenil)propano (3). A una solución de Na (13,58 mmol; 0,321 g) en etanol (18,9 mL) se le añadió 2-nitropropano (21,51 mmol; 1,92 g). Después se añadió esta emulsión a una solución de **2** (5,66 mmol; 2,00 g) en DMSO (20 mL) bajo atmósfera de nitrógeno durante un periodo de 10 min. La mezcla resultante se agitó durante la noche y después se inactivó por adición de agua fría (60 mL). El sólido blanco se separó por filtración y se secó en vacío. Por recristalización en ciclohexano se obtuvo 2,2-bis (3-(formil) -4-metoxifenil) propano puro. Rendimiento: 1,37 g; 77%. P.f.: 120-125 °C.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 10,45 (s; 1H¹⁰); 7,76 (d; 1H⁵; $J_m = 2,6$ Hz); 7,32 (dd; 1H⁹; $J_o = 8,8$ Hz; $J_m = 2,6$ Hz); 6,88 (d; 1H⁸; $J_o = 8,8$ Hz); 3,90 (s; 3H³); 1,67 (s; 3H¹). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 190,2 (C¹⁰); 160,6 (C⁷); 142,9 (C⁴); 135,1(C⁹); 126,3 (C⁵); 124,6 (C⁶); 112,6(C⁸); 56,1(C³); 42,3 (C²); 31,0 (C¹).

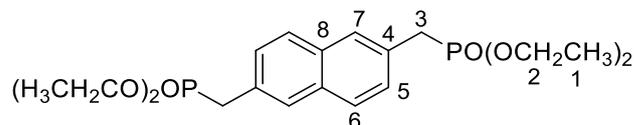
5.3.1.2 Síntesis de los fosfonatos.

Se obtuvieron **1,4-bis (bromometil)naftaleno(4-1,4)** y **2,6-bis(bromometil)naftaleno(4-2,6)** por bromación radicalaria con NBS de 1,4-dimetilnaftaleno y 2,6-dimetilnaftaleno, respectivamente.

5.3.1.2.1 2,6-Bis(dietoxifosfinilmetil)naftaleno (5-2,6). Fue sintetizado por un método hallado en la literatura⁹⁷ calentando bajo reflujo en una atmósfera de nitrógeno durante 24 h

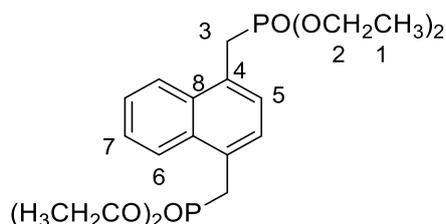
⁹⁷ Synthesis and characterization of luminescent polymers of distyrylbenzenes with oligo(ethylene glycol) spacers. N. Benfaremo, D. J. Sandman, S. Tripathy, J. Kumar, K. Yang, M. F. Rubner, C. Lyons, *Macromolecules* **1998**, 31, 3595 – 3599.

una solución de 2,6-bis(bromometil)naftaleno (7,96 mmol; 2,50 g) en trietilfosfito (17,5 mmol; 2,91 g; 3,05 mL). Rendimiento: 2.86 g; 87%. P.f.: 142-144 °C.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 1,23 (t; 12H¹; $J_{H-H} = 7,06$ Hz); 3,29 (d; 4H³; $J_{H-P} = 21,4$ Hz); 4,02 (m; 8H²); 7,42 (d; 2H⁵; $J_o = 8,39$ Hz); 7,73 (s; 2H⁷); 7,74 (d; 2H⁶; $J_o = 8,39$ Hz). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 16,3 (C¹); 34,0 (d; C³; $J_{C-P} = 138,4$ Hz); 62,2 (C²); 127,8 (C⁵); 128,2 (C⁶); 128,3 (C⁷); 129,1 (C⁴); 132,4 (C⁸).

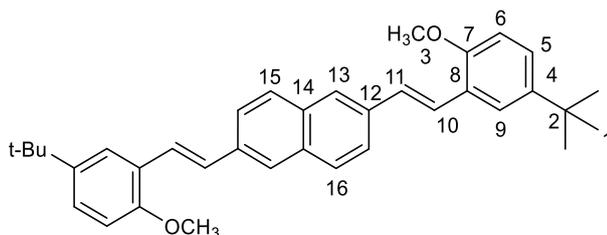
5.3.1.2.2 1,4-Bis(diethylfosfinilmetil)naftaleno (5-1,4). Se procedió igual que en la obtención de (5-2,6), excepto que se usó trietilfosfito (17,2 mmol; 2,86 g; 3mL) y 1,4-bis(bromometil)naftaleno (7,96 mmol; 2,50 g). Rendimiento: 2.43 g g; 71%. P.f.: 40-42 °C.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 1,15 (t; 12H¹; $J_{H-H} = 7,06$ Hz); 3,62 (d; 4H³; $J_{H-P} = 20,4$ Hz); 3,93 (m; 8H²); 7,44 (s; 2H⁵); 7,55 (dd; 2H⁷; $J_m = 3,24$ Hz; $J_o = 6,60$ Hz); 8,13 (dd; 2H⁶; $J_m = 3,24$ Hz; $J_o = 6,60$ Hz). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 16,2 (C¹); 30,9 (C³; $J_{C-P} = 140,3$ Hz); 62,1 (C²); 125,0 (C⁶); 125,8 (C⁵); 127,7 (C⁴); 127,8 (C⁷); 132,4 (C⁸).

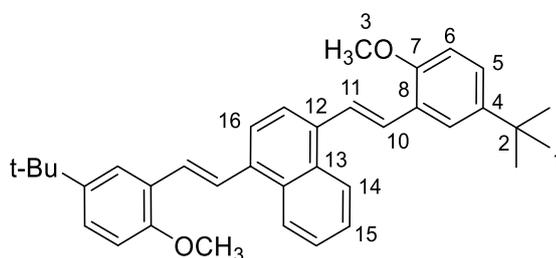
5.3.1.3 Síntesis de los compuestos modelos M14 y M26.

5.3.1.3.1 2,6-Bis(5'-tert-butil-2'-metoxi-β-estiril)naftaleno (M26). Se realizaron tres ciclos de llenado y vacío con Ar a un balón de tres bocas con ampolla igualadora de presiones y refrigerante, se agregó una solución de NaH 60% (5,80 mmol; 0,232 g) en 5 mL de DMF; 2,6-Bis(diethylfosfinilmetil)naftaleno(1,25 mmol; 0,535 g) en 7 mL de DMF y **1** (2,64 mmol; 0,508 g) en 6 mL de DMF. Al agregar (5-2,6) la solución tomó un color rojo intenso al inicio del agregado y marrón hacia el final. Se extrajo con CHCl₃ (3 x 20 mL), se secó sobre Na₂SO₄ y se evaporó el solvente. Para extraer la DMF se disolvió en 20 mL de CCl₄, se lavó con agua (3 x 100 mL), se secó nuevamente sobre Na₂SO₄ y se evaporó el solvente. Se realizó cromatografía con sílica gel 60, utilizando CHCl₃ como eluyente. Rendimiento: 0,315 g; 52%. P.f.: 60 - 65°C.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 1,37 (s; 18H¹); 3,90 (s; 6H³); 6,86 (d; 2H⁶; $J_o = 8,58$ Hz); 7,28 (dd; 2H⁵; $J_o = 8,58$ Hz; $J_m = 2,29$ Hz); 7,28 (d; 2H¹¹; $J_{trans} = 16,4$ Hz); 7,59 (d; 2H¹⁰; $J_{trans} = 16,4$ Hz); 7,65 (d; 2H⁹; $J_m = 2,29$ Hz); 7,76 - 7,78 (2H^{14,13}); 7,85 (s; 1H¹⁶). RMN-¹³C δ: 31,6 (C¹); 34,2 (C²); 55,7 (C³); 110,7 (C⁶); 123,6 (C¹¹); 124,2 (C⁹); 124,4 (C¹⁰); 125,6 (C⁵); 125,8 (C⁸); 126,2 (C¹³); 128,2 (C¹⁴); 128,9 (C¹⁶); 133,3 (C¹⁵); 135,6 (C¹²); 143,4 (C⁴); 155,0 (C⁷). IR (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3009; 2956; 2858; 1275; 1251; 1179; 1023; 971; 811.

5.3.1.3.2 1,4-Bis(5'-tert-butyl-2'-metoxi-β-estiril)naftaleno (M14). Se utilizó la misma técnica que para la obtención de **2,6-bis(5'-tert-butyl-2'-metoxi-β-estiril)naftaleno (M14)**, pero utilizando una solución de NaH (60%) (5,58 mmol; 0,223 g) en 5 mL de DMF; **5-1,4** (1,26 mmol; 0,539 g) en 6 mL de DMF y **1** (2,65 mmol; 0,510 g) en 6 mL de DMF. Al agregar **5-1,4** la solución cambió de color amarillo intenso a naranja. Se realizó cromatografía con sílica gel 60 usando CHCl₃ como eluyente. Rendimiento: 0,327 g; 49 %. P.f.: 204 - 206°C.

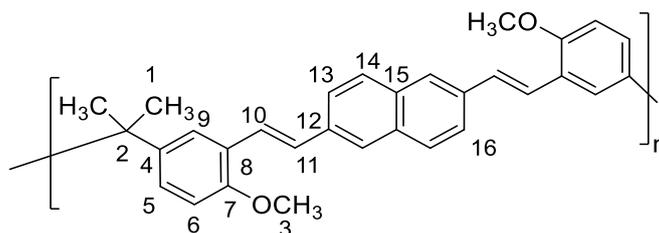


RMN-¹H (CDCl₃) δ: 1,38 (s; 18H¹); 3,90 (s; 6H³); 6,89 (d; 2H⁶; $J_o = 8,58$ Hz); 7,30 (dd; 2H⁵; $J_o = 8,58$ Hz; $J_m = 2,29$ Hz); 7,49 (d; 2H¹¹; $J_{trans} = 16,0$ Hz); 7,55 (dd; 2H¹⁵; $J_o = 6,57$ Hz; $J_m = 3,24$ Hz); 7,69 (d; 2H⁹; $J_m = 2,29$ Hz); 7,80 (s; 2H¹⁶); 7,93 (d; 2H¹⁰; $J_{trans} = 16,0$ Hz); 8,28 (dd; 2H¹⁴; $J_o = 6,57$ Hz; $J_m = 3,24$ Hz). RMN-¹³C δ: 31,6 (C¹); 34,2 (C²); 55,7 (C³); 110,8 (C⁶); 123,7 (C⁹); 124,1 (C⁵); 124,4 (C¹⁴); 125,6 (C¹⁵); 125,7 (C¹⁶); 126,2 (C⁸); 126,3 (C¹¹); 127,2 (C¹⁰); 131,7 (C¹³); 135,4 (C¹²); 143,4 (C⁴); 155,1 (C⁷). IR (pastilla, KBr, cm⁻¹): 3039; 2955; 2863; 1247; 1031; 966; 811.

5.3.1.4 Síntesis de los polímeros PN14 y PN26.

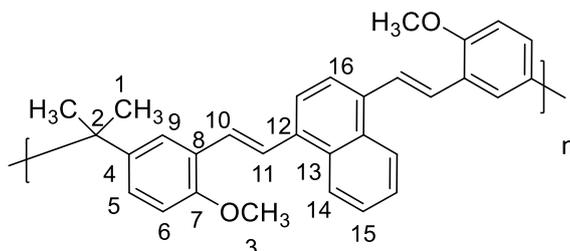
5.3.1.4.1 Poli (2,2''-dimetoxi-2,6-diestirilnaftalen-5,5''-ilen)isopropileno (PN26). A **2,6-bis(dietoxifosfinilmetil)naftaleno** (1,26 mmol; 0,500 g) en THF-DMF (1:1) secos (12 mL) se añadió hidruro de sodio (3,78 mmol; 0,097 g) y **3** (1,26 mmol; 0,394 g) disuelto en 6 mL de THF-DMF (1:1). Una hora antes de finalizar la reacción se añadió fenilfosfonato de dietilo

(0,063 mmol; 0,014 g) en 1,2 mL de THF-DMF seco y benzaldehído (0,126 mmol; 0,013 mg) en 1,2 mL de THF-DMF seco. Rendimiento: 0,277 g; 55%.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 7,80 (s; 2H¹⁶); 7,74 (s; 4H^{13, 14}); 7,58 (d; 2H⁹; $J_m = 2,74$ Hz); 7,55 (d; 2H¹⁰; $J_{trans} = 13,50$ Hz); 7,23(d; 2H¹¹; $J_{trans} = 13,50$ Hz); 7,11 (dd; 2H⁵; $J_o = 8,45$ Hz; $J_m = 2,74$ Hz); 6,82 (d; 2H⁶; $J_o = 8,45$ Hz); 1,75 (s; 6H¹); 3,88 (s; 6H³). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 155,0 (C⁷); 142,9 (C⁴); 135,4 (C¹²); 133,1 (C¹⁵); 128,9 (C¹⁶); 128,1 (C¹⁴); 127,2 (C⁸); 126,0 (C¹³); 125,5 (C⁵); 124,7 (C¹⁰); 124,2 (C⁹); 124,0 (C¹¹); 110,6 (C⁶); 55,5 (C³); 41,8 (C²); 31,0 (C¹).

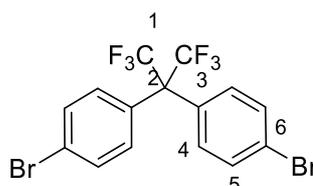
5.3.1.4.2 Poli(2,2'-dimetoxi-1,4-diestirilnaftalen-5,5'-ilen)isopropileno (PN14). A 1,4-bis (dietoxifosfinilmetil)naftaleno (1,26 mmol; 0,500 g) en THF-DMF (1:1) seco (6 mL), se añadieron hidruro de sodio (3,78 mmol; 0,091 g) y 2,2 bis(3-formil-4-metoxifenil)propano (1,26 mmol, 0,394 g) en 5 mL de THF-DMF (1:1). Una hora antes de finalizar la reacción se añadió fenilfosfonato de dietilo (0,063 mmol; 0,014 g) en 1,2 mL de THF-DMF seco, benzaldehído (0,126 mmol; 0,013 g) en 1,2 mL de THF-DMF seco. Rendimiento: 0,294 g; 60%.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 8,22 (dd; 2H¹⁴; $J_o = 7,73$ Hz; $J_m = 3,72$ Hz); 7,89 (d; 2H¹⁰; $J_{trans} = 16,07$ Hz); 7,76 (s; 2H¹⁶); 7,62 (d; 2H⁹; $J_m = 2,39$ Hz); 7,48 (dd; 2H¹⁵; $J_o = 7,73$ Hz, $J_m = 3,72$ Hz); 7,46 (d; 2H¹¹; $J_{trans} = 16,07$ Hz); 7,14 (dd; 2H⁵; $J_o = 7,91$ Hz; $J_m = 2,39$ Hz); 6,85 (d; 2H⁶; $J_o = 7,91$ Hz); 3,88 (s; 6H³); 1,79 (s; 6H¹). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 155,1 (C⁷); 142,9 (C⁴); 135,1 (C¹²); 131,4 (C¹³); 127,3 (C¹⁰); 127,0 (C¹¹); 126,3 (C⁸); 125,8 (C¹⁶); 125,6 (C¹⁵); 125,4 (C¹⁴); 124,2 (C⁵); 123,4 (C⁹); 110,6 (C⁶); 55,5 (C³); 41,8 (C²); 31,0 (C¹). FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3049; 2955; 2824; 1250; 1120; 1021; 961; 805.

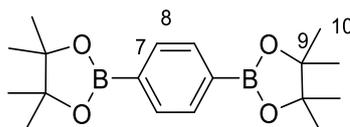
5.3.2 SÍNTESIS DEL POLÍMERO PTFa.

5.3.2.1 2,2 bis-(4-bromofenil)perfluoropropano (6).⁹⁸ En un tubo Schlenk se agregó 2,2 bis-(4-hidroxifenil)perfluoropropano (15,0 mmol; 5,04 g), PPh_3Br_2 (30,0 mmol; 12,7 g) y diclorometano (37,5 mL). La mezcla se evaporó a sequedad y se calentó a 350°C durante 2 h. El sólido así obtenido se dejó enfriar y se disolvió en CHCl_3 , se pasó a través de una pequeña columna de alúmina y se evaporó en vacío. El sólido se recristalizó en hexano. Rendimiento: 1,65 g; 24%. P.f.: 72°C.



RMN-¹H (CDCl_3) δ : 7,51 (d; 2H⁵; $J_o = 8,96\text{Hz}$); 7,24 (d; 2H⁴; $J_o = 8,96\text{ Hz}$). RMN-¹³C (CDCl_3) δ : 160,2(C⁶); 131,8 (C⁴); 124,8 (C¹) (q, $^1J_{C-F} = 286,7\text{ Hz}$); 113,9 (C⁵); 56,1 (C²).

5.3.2.2 1,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenilo (7). En un balón se colocó el ácido 1,4-fenilendiborónico (8,3 mmol, 1,37 g), pinacol (20,65 mmol, 2,44 g) y metanol (15 mL) y Mg_2SO_4 (22,0 mmol, 2,65 g). La mezcla se mantuvo a 30°C durante 24 horas. Se evaporó el metanol en vacío. El sólido así obtenido se disolvió en CHCl_3 (50 mL), se secó con Mg_2SO_4 y se evaporó el CHCl_3 . Se lavó con hexano. Se obtuvo un sólido cristalino blanco. Rendimiento: 1,71 g. 62%. Pf= 239 °C.

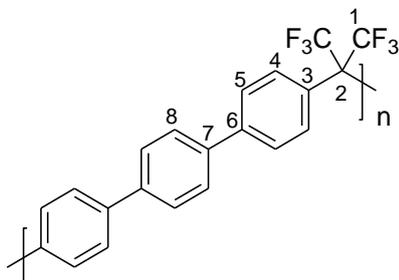


RMN-¹H (CDCl_3) δ : 7,79 (s; 1H⁸); 1,34 (s; 6H¹⁰). RMN-¹³C (CDCl_3) δ : 134,3 (C⁸); 84,2 (C⁹); 25,3 (C¹⁰).

5.3.2.3 Poli(p-terfenilenoperfluororoisopileno) (PTFa). Una solución de **6** (0,39 mmol; 0,180 g), **7** (0,39 mmol; 0,131 g), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,016 mmol; 0,015 g), $\text{P}(o\text{-tolil})_3$ (0,094 mmol; 0,028 g) y Na_2CO_3 (4,79 mmol; 0,50 g) en THF seco (3,0 mL) y H_2O (3,0 mL) se colocó en un tubo de microondas. La mezcla se agitó en un equipo CEM Discover a 50W, manteniendo la temperatura en 100°C 1h. Posteriormente se agregó 0,1 mL de bromobenceno y se irradió nuevamente durante 20 min. La solución resultante se volcó sobre metanol (30 mL), se filtró y

⁹⁸ William J. Kelleghan. Patente US4503254

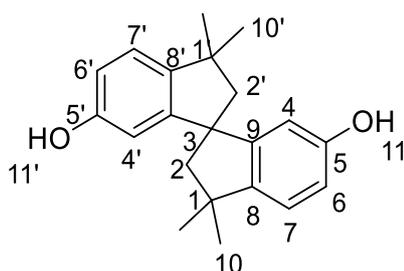
se reprecipitó en metanol. El precipitado resultante se recogió por filtración y se disolvió en CHCl_3 (4,0 mL). La solución se filtró y se reprecipitó en metanol (30 mL). El precipitado resultante fue filtrado y secado *in vacuo*. Rendimiento: 0,038 g; 26%. El polímero así obtenido se analizó por GPC. $M_n = 11.900$ Da, $M_w = 35.400$ Da.



RMN- ^1H (CDCl_3) δ : 7,72 (s; 1H^8); 7,67 (d; 1H^5 ; $J_o = 8,39$ Hz); 7,54 (d; 1H^4 ; $J_o = 8,39$ Hz). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ : 141,5 (C^3); 139,7 (C^7); 132,9 (C^6); 131,1 (C^8); 127,9 (C^5); 127,1 (C^4); 124,7 (C^1 ; $J_{\text{C-F}} = 285,8$ Hz) (C^1); 64,9 (m; $^2J_{\text{C-F}} = 25,2$ Hz) (C^2).

5.3.3 SÍNTESIS DE LOS POLÍMEROS PEC y PEF

5.3.3.1 1,1,1',1'-Tetrametil-3,3'-espirobiindano-6,6'-diol (8). En un matraz se colocó una solución de 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, bisfenol A, (110 mmol; 25,0 g) y ácido trifluorometanosulfónico (0,33 mmol; 0,05 g; 0,040 mL), bajo agitación a 140 - 150°C, durante 3 h. Luego se enfrió a 90°C y posteriormente se enfrió la suspensión nuevamente a 30°C durante 3 h, para su cristalización. Se añadió CH_2Cl_2 (1,5 mL) para disminuir la viscosidad de la suspensión, luego se enfrió a 20 °C por una hora. Se filtró Posteriormente se lavó con benceno (50 mL) a 75°C durante 3 h con agitación. Se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. Rendimiento: 3,745 g; 52.3%.



RMN- ^1H (CDCl_3) δ : 7,02 (d; $2\text{H}^{7,7'}$; $J_o = 8,2$ Hz); 6,70 (dd; $2\text{H}^{6,6'}$; $J_o = 8,2$; $J_m = 2,5$ Hz); 6,16 (d; $2\text{H}^{4,4'}$; $J_m = 2,4$ Hz); 4,36 (s; 2 OH); 2,33 (d; $2\text{H}^{2,2'}$; $J = 13,1$ Hz); 2,21 (d; $2\text{H}^{2,2'}$; $J = 13,1$ Hz); 1,37 (s; 6H^{10}); 1,31 (s; $6\text{H}^{10'}$). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ : 155,0 ($\text{C}^{5,5'}$); 152,3 ($\text{C}^{8,8'}$); 144,7 ($\text{C}^{9,9'}$); 122,6 ($\text{C}^{7,7'}$); 114,4 ($\text{C}^{4,4'}$); 110,8 ($\text{C}^{6,6'}$); 59,5 ($\text{C}^{2,2'}$); 57,4 (C^3); 42,9 ($\text{C}^{1,1'}$); 31,8 (C^{10}); 30,35 ($\text{C}^{10'}$).

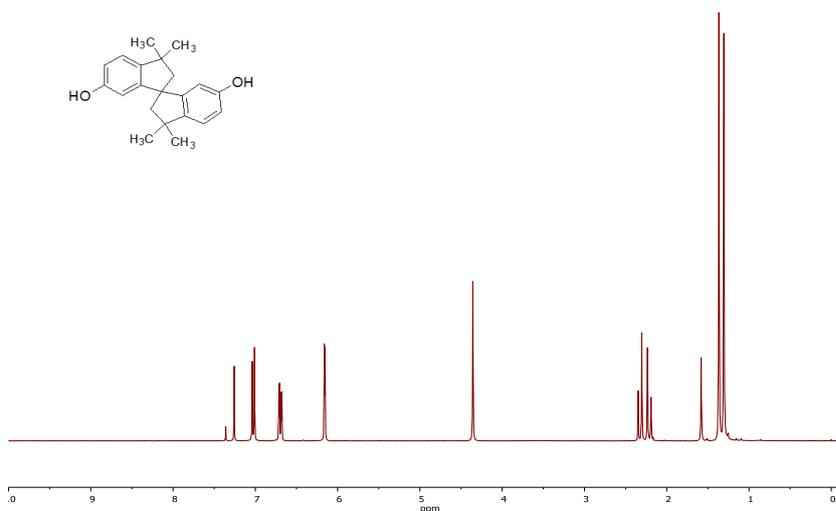


Figura 5.5. Espectro de RMN-¹H del compuesto **8**

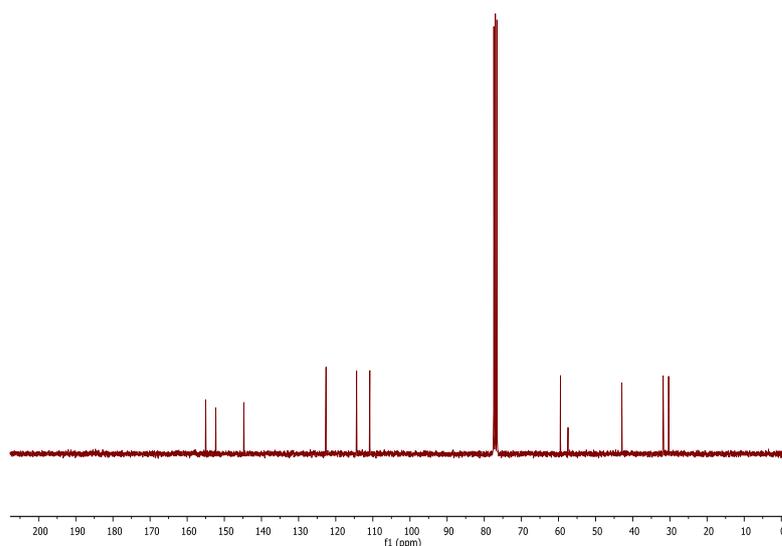
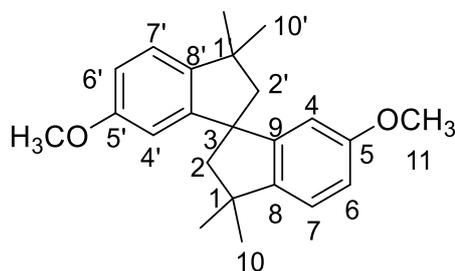


Figura 5.6. Espectro de RMN-¹³C del compuesto **8**

5.3.3.2 1,1,1',1'-tetrametil-6,6'-dimetoxi-3,3'-espirobiindane (9). En un balón se colocó el difenol **8** (16,23 mmol; 5 g), K₂CO₃ (54,36 mmol; 7,61 g) y se agregó, desde una ampolla igualadora de presiones, acetona (30 mL). La mezcla se calentó durante 1 h. Posteriormente se agregó CH₃I (60,83 mmol; 8,69 g) y se mantuvo a 33°C durante 3 días. La reacción se detuvo mediante el agregado de agua destilada (20 mL) y agitación durante 10 minutos. Luego se separaron las fases y se realizó una extracción con CHCl₃ (3 x 10 mL). La fase orgánica se lavó con H₂O (1 x 20 mL), solución diluida de NaOH (2 x 20 mL), solución diluida

de HCl (1 x 20 mL) y nuevamente con H₂O (2 x 20 mL). Se secó con Na₂SO₄ y se evaporó. Rendimiento: 4,19 g; 84,4%.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 7,08 (d; 2H^{7,7'}; $J_o = 8,3$ Hz); 6,79 (dd; 2H^{6,6'}; $J_o = 8,3$; $J_m = 2,5$ Hz); 6,33 (d; 2H^{4,4'}; $J_m = 2,5$ Hz); 3,70 (s; 6H¹¹); 2,34 (d; 2H²; $J = 13,0$ Hz); 2,24 (d; 2H^{2'}; $J = 13,1$ Hz); 1,38 (s; 6H¹⁰); 1,33 (s; 6H^{10'}). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 159,4 (C^{5,5'}); 151,9 (C^{8,8'}); 144,7 (C^{9,9'}); 122,5(C^{7,7'}); 113,4 (C^{4,4'}); 109,1 (C^{6,6'}); 59,7 (C^{2,2'}); 57,9 (C³); 55,5 (C^{11,11'}); 42,8 (C^{1,1'}); 31,8 (C¹⁰); 30,5 (C^{10'}).

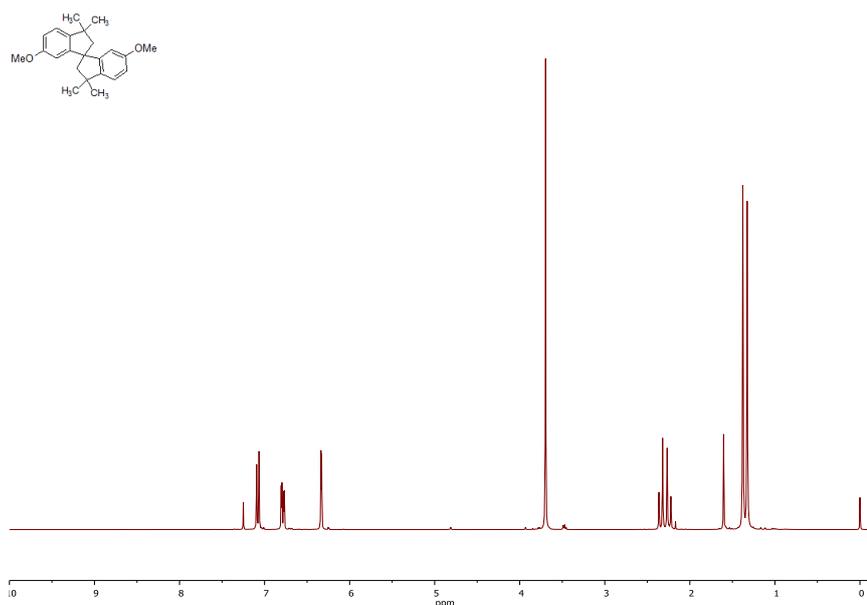


Figura 5.7. Espectro de RMN-¹H del compuesto **9**

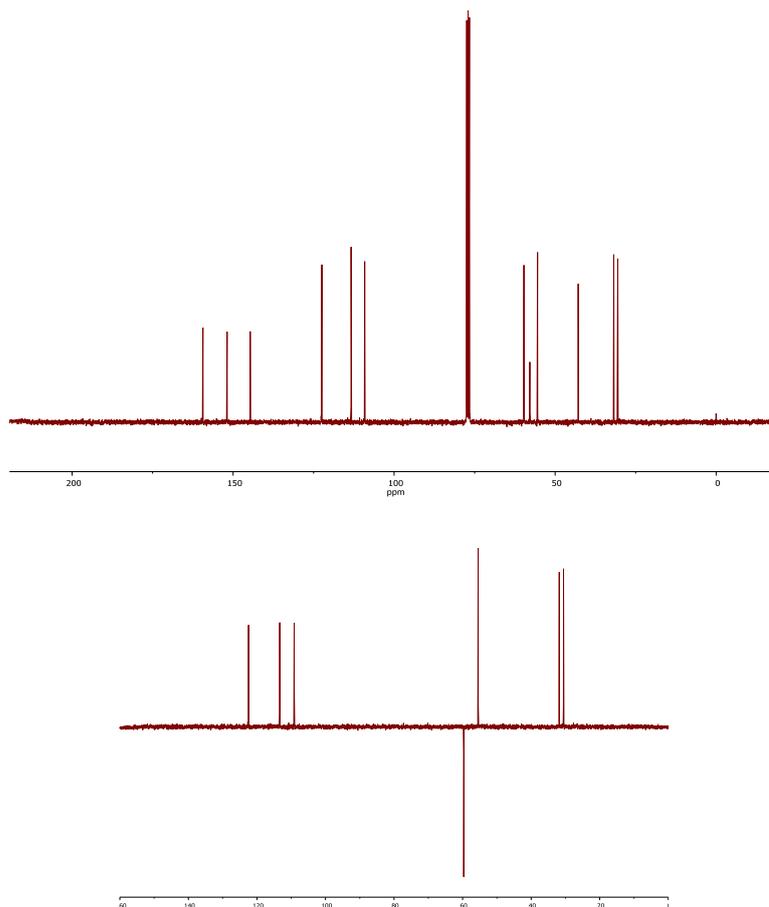
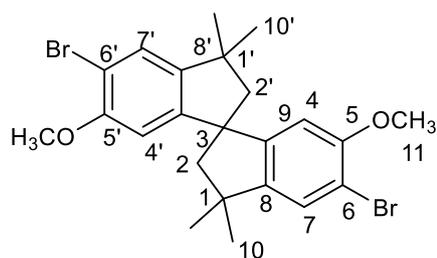


Figura 5.8. Espectros de RMN- ^{13}C (normal y DEPT-135) del compuesto **9**

5.3.3.3 5,5'-dibromo-1,1,1',1'-tetrametil-6,6'-dimetoxi-3,3'-espirobiindano (10). En un balón de dos bocas enfriado en baño de hielo se colocó el espirobiindano **9** (20,5 mmol; 6,90 g) en CH_2Cl_2 (15,77 mL) y se agregó Br_2 (45,85 mmol; 2,36 mL) gota a gota, mediante la utilización de una ampolla igualadora de presiones, durante 40 minutos. Se mantuvo la agitación durante 5 h y posteriormente se agregó una solución diluida de NaOH 10% (30 mL). La mezcla se transfirió a una ampolla de decantación, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 y se evaporó el solvente. Se concentra en rotavap. El líquido viscoso obtenido fue purificado mediante recristalización con isopropanol.(400 mL). Se disolvió mediante agitación y calentamiento durante 2 horas. Se concentró, se filtró y se secó in vacuo. Rendimiento: 8,28 g; 81.73%.



RMN- ^1H (CDCl_3) δ : 7,34 (s; $2\text{H}^{7,7'}$); 6,29 (s; $2\text{H}^{4,4'}$); 3,74 (s; 6H^{11}); 2,35 (d; $J = 13.1$ Hz, 2H^2); 2,20 (d; $J = 13.2$ Hz, 2H^2); 1,37 (s; 6H^{10}); 1,32 (s; 6H^{10}). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ : 155,5 ($\text{C}^{5,5'}$); 150,4 ($\text{C}^{8,8'}$); 145,9 ($\text{C}^{9,9'}$); 126,8 ($\text{C}^{7,7'}$); 110,8 ($\text{C}^{6,6'}$); 107,5 ($\text{C}^{4,4'}$); 59,3 ($\text{C}^{2,2'}$); 58,0 (C^3); 56,5 (C^{11}); 43,1 ($\text{C}^{1,1'}$); 31,6 (C^{10}); 30,4 (C^{10}).

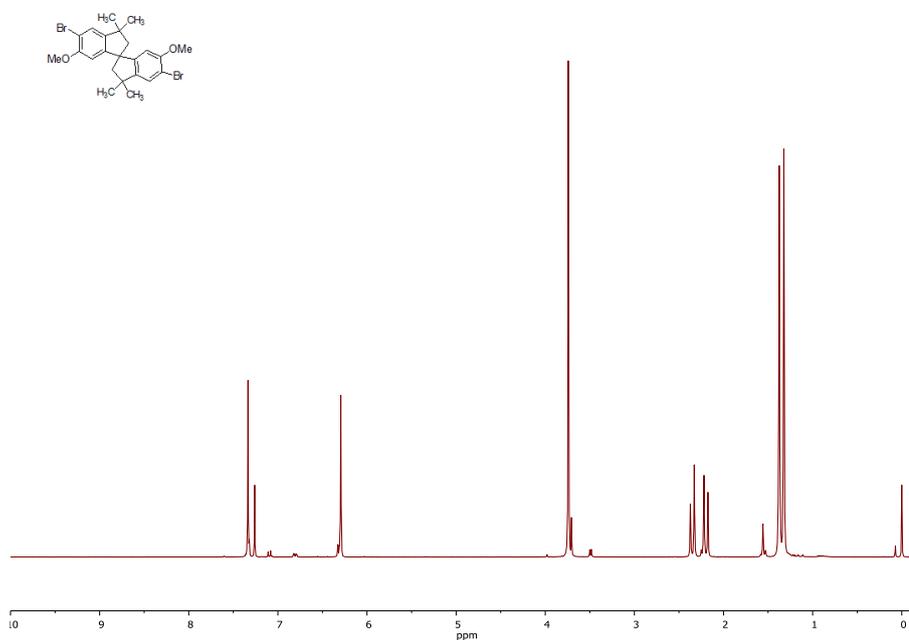


Figura 5.9. Espectro de RMN- ^1H del compuesto **10**

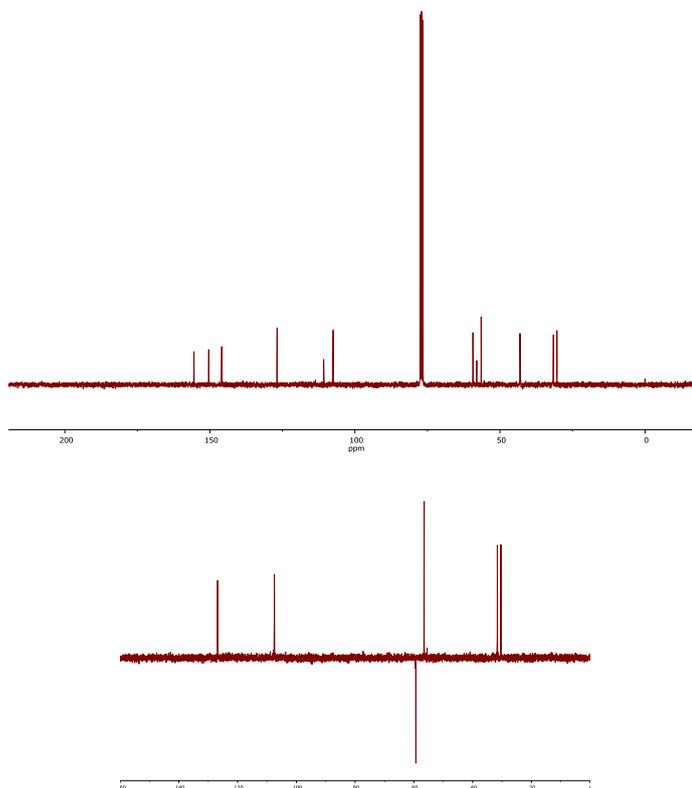
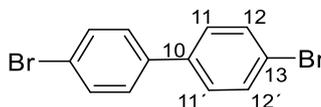


Figura 5.10. Espectros de RMN- ^{13}C (normal y DEPT-135) del compuesto **10**

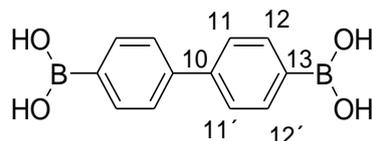
5.3.3.4 4,4'-Dibromobifenilo (11). Dentro de un desecador de 30 cm de diámetro se colocó un plato de vidrio de 15 cm de diámetro que contenía bifenilo (0,1 mol; 15,4 g) finamente dividido y debajo del plato de porcelana del desecador se agregó, en una cápsula de porcelana de 10 cm de diámetro, Br_2 (0,24 mol; 39,0 g; 12 mL). El bifenilo se mantuvo en contacto con los vapores de bromo durante toda la noche. Posteriormente el sólido anaranjado se retiró del desecador y se colocó debajo de un embudo invertido de 30 cm de diámetro durante 4 h para eliminar el exceso de bromo y ácido bromhídrico. El sólido obtenido se recristalizó en benceno (75 mL). Rendimiento: 21,9 g; 70%. P.f.: 164°C.



RMN- ^1H (CDCl_3) δ : 7,54 (d; $1\text{H}^{11,11'}$; $J_o = 8,58$ Hz); 7,38 (d; $1\text{H}^{12,12'}$; $J_o = 8,58$ Hz). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ : 139,3 (C^{10}); 132,4 ($\text{C}^{12,12'}$); 128,9 ($\text{C}^{11,11'}$); 122,4 (C^{13}).

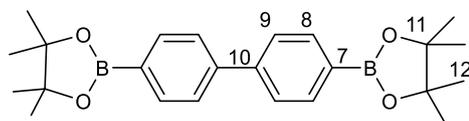
5.3.3.5 Ácido 1,4'-bifenilendiborónico (12). En un balón de 100 mL se colocó **1,4'-dibromobifenilo** (5,30 g; 17,0 mmol), borato de triisopropilo (42,5 mmol; 8,00 g; 9,8 mL) y THF (49 mL) bajo atmósfera de argón. Se bajó la temperatura a -78 °C y se agregó en un

lapso de 35 minutos una solución de butillitio en hexano (27,8 mL; 1,35 M). Se dejó elevar la temperatura y se mantuvo a temperatura ambiente durante 24 h. Se volvió a enfriar a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se agregó una solución de HCl (8,0 mL HCl en 60 mL de agua). Se agitó durante 2 h, luego se agregaron 60 mL de THF y se extrajo con éter etílico (4 x 30 mL). Se secó con MgSO_4 y se evaporó el solvente. El sólido obtenido se lavó con acetonitrilo:agua (2:1). Rendimiento: 1,96 g; 48%. P.f.: $> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$



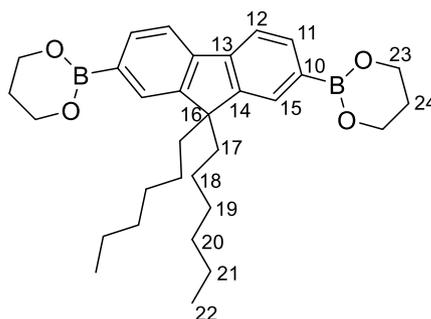
RMN- ^1H (DMSO, d_6) δ : 8,03 (s; 1H; **OH**); 7,89 (d; $1\text{H}^{12,12'}$; $J_o = 8,30\text{ Hz}$); 7,66 (d; $1\text{H}^{11,11'}$; $J_o = 8,30\text{ Hz}$). RMN- ^{13}C (DMSO, d_6) δ : 141,9 (C^{10}); 135,1 ($\text{C}^{12,12'}$); 126,0 ($\text{C}^{11,11'}$).

5.3.3.6 1,4'-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)bifenilo (13). En un balón se colocó el ácido **11** (8,30 mmol; 2,00 g), pinacol (20,6 mmol; 2,44 g), metanol (20 mL) y MgSO_4 (22,0 mmol; 2,65 g). La mezcla se mantuvo a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h. Se evaporó el metanol en vacío. El sólido así obtenido se disolvió en CHCl_3 (50 mL), se secó con MgSO_4 y se evaporó el solvente. Se lavó con hexano:tolueno (2:1). Se obtuvo un sólido cristalino blanco. Rendimiento: 1,27 g; 38%. P.f.: $258\text{ }^{\circ}\text{C}$.



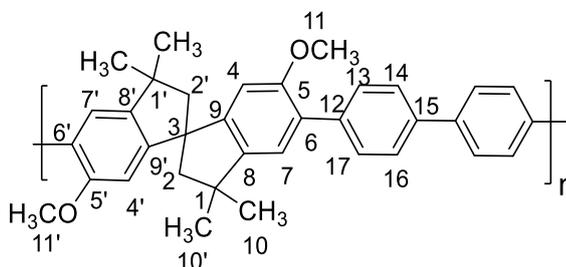
RMN- ^1H (CDCl_3) δ : 7,87 (d; 1H^8 ; $J_o = 8,29\text{ Hz}$); 7,62 (d; 1H^9 ; $J_o = 8,29\text{ Hz}$); 1,36 (s; 6H^{16}). RMN- ^{13}C (CDCl_3) δ : 144,1 (C^{10}); 135,7 (C^8); 126,9 (C^9); 84,2 (C^{11}); 25,3 (C^{12}).

5.3.3.7 2,7-Bis(1,3,2-dioxaborinan-2-il)-9,9-dihexilfluoreno (14). Fue sintetizado por el mismo procedimiento usado para **13** excepto que se utilizó ácido 9,9-dihexil-2,7-fluorendiborónico (2,25 mmol; 0,95 g), 1,3-dihidroxipropano (5,29 mmol; 0,41 g; 0,38 mL) y tolueno (30 mL). El sólido obtenido se disolvió en CHCl_3 (50 mL), se secó con MgSO_4 y se evaporó el solvente. Se recristalizó en hexano. Se obtuvo un sólido cristalino blanco. Rendimiento: 0,90 g; 80%. P.f.: $119\text{ }^{\circ}\text{C}$.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 7,75 (dd; 1H¹²; $J_o = 7,48$ Hz; $J_p = 0,95$ Hz); 7,67 (dd; 1H¹¹; $J_o = 7,48$ Hz; $J_m = 0,66$ Hz); 7,72 (s; 1H¹⁵); 4,20 (t; 2H²³; $J = 5,54$ Hz); 2,08 (q; 4H²⁴; $J = 5,54$ Hz); 1,98 (m; 2H¹⁷); 1,04 (m; 8H^{18, 19, 20, 21}); 0,74 (t; 3H²²; $J = 7,10$ Hz). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 150,7 (C¹⁴); 143,9 (C¹³); 132,7 (C¹¹); 128,3 (C¹⁵); 119,5 (C¹²); 62,4 (C²³); 55,3 (C¹⁶); 40,7 (C¹⁷); 31,9 (C¹⁸); 30,2 (C²⁴); 27,8 (C¹⁹); 24,1 (C²⁰); 22,9 (C²¹); 14,3 (C²²).

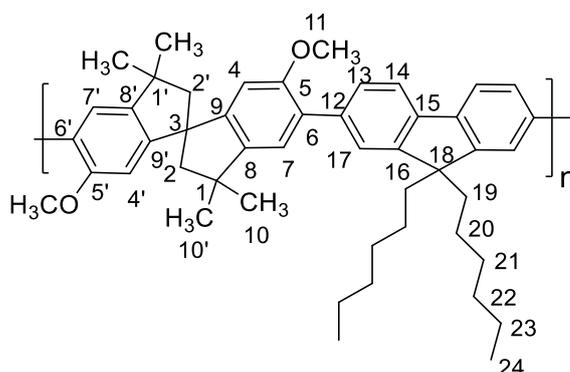
5.3.3.8 Poli[2,9-bis(1,1,1',1'-tetrametil-6,6'-dimetoxi-3,3'-spirobiindane-5,5'-eno) bifenileno] (PEC). En un equipo formado por un tubo Schlenk y un refrigerante, que fue llenado con argón mediante 3 ciclos de vaciado-llenado, se agregó el dibromado **10** (0,5 mmol; 0,25 g), el diéster **13** (0,5 mmol; 0,203 g), Pd₂(dba)₃ (0,02 mmol; 0,02 g), P-(*o*-tolil)₃ (0,12 mmol; 0,037 g) y Na₂CO₃ (6,14 mmol; 0,654 g). Se cerró el sistema con un septum y se realizaron otros 3 ciclos de vaciado-llenado con argón. Se agregó THF (5ml) y H₂O (5ml), por medio de una jeringa, la mezcla se mantuvo a 70°C durante 7 días. La solución se volcó en metanol (30 mL), se filtró y se reprecipitó en metanol. El precipitado resultante fue recogido por filtración y disuelto en CHCl₃ (4 mL), la solución fue filtrada y reprecipitada en metanol (30 mL). El precipitado resultante fue filtrado y secado in vacuo. El polímero así obtenido fue analizado por GPC. Mn = 6369, Mw = 14840. DP_n = 13, DP_w = 30.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 7,62 (m; 4H^{13,14,16,17}); 7,14 (s; 2H^{7,7'}); 6,53 (s; 2H^{4,4'}); 3,67 (s; 6H^{11,11'}); 2,45 (d; 2H²; $J = 13,4$ Hz); 2,38 (d; 2H^{2'}; $J = 13,4$ Hz); 1,47 (s; 6H¹⁰); 1,42 (s; 6H^{10'}). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 156,6 (C^{5,5'}); 150,7 (C^{8,8'}); 144,8 (C^{9,9'}); 139,5 (C¹⁵); 138,1 (C¹²); 129,9 (C^{6,6'}); 129,6

(C^{13,17}); 126,7 (C^{14,16}); 124,2 (C^{4,4'}); 107,1 (C^{7,7'}); 59,7 (C^{2,2'}); 58,4 (C³); 56,1 (C^{11,11'}); 43,1 (C^{1,1'}); 31,8 (C¹⁰); 30,7 (C^{10'}).

5.3.3.9 Poli[9,9-dihexil-2,7-bis(1,1,1',1'-tetrametil-6,6-dimetoxi-3,3'-spirobiindan-5,5'-eno)fluorenileno] (PEF). En un equipo formado por un tubo Schlenk y un refrigerante que fue llenado con argón mediante 3 ciclos de vaciado-llenado se agregó el dibromado **10** (0,5 mmol; 0,247 g), el diéster **14** (0,5 mmol; 0,338 g), Pd₂(dba)₃ (0,02 mmol; 0,018 g), P-(*o*-tolil)₃ (0,12 mmol; 0,036 g) y Na₂CO₃ (6,14 mmol; 0,657 g), se cerró el sistema con un septum y se realizaron 3 ciclos de vaciado-llenado con argón. Se agregó THF seco (5mL) y H₂O (5mL), por medio de una jeringa, la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 7 días. La solución se volcó en metanol (30 mL), se filtró y se reprecipitó en metanol. El precipitado resultante fue recogido por filtración y disuelto en CHCl₃ (4 mL), la solución fue filtrada y reprecipitada en metanol (30 mL). El precipitado resultante fue filtrado y secado in vacuo. El polímero así obtenido fue analizado por GPC. Mn = 4117, Mw = 7616, DPn = 6, DPw = 11.



RMN-¹H (CDCl₃) δ: 7,76 (d; *J*_o = 7,6 Hz; 2H¹³); 7,61 (s; 2H¹⁷); 7,55 (d; *J*_o = 7,6 Hz; 2H¹⁴); 7,24 (s; 2H^{7,7'}); 6,55 (s; 2H^{4,4'}); 3,71 (s; 6H¹¹); 2,46 (d; *J* = 13.5 Hz, 2H²); 2,37 (d; *J* = 12.5 Hz, 2H²); 2,01 (m; 2H¹⁹); 1,49 (s; 6H¹⁰); 1,44 (s; 6H^{10'}); 1,12 (m; 6H^{20,21,22}); 0,87 (m; 2H²³); 0,78 (t; *J* = 4.4 Hz, 3H²⁴). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 156,6(C^{5,5'}); 150,7(C^{8,8'}); 150,5(C¹⁶); 144,9 (C^{9,9'}); 139,7 (C¹⁵); 137,6 (C¹²); 130,7 (C⁶); 128,1 (C¹³); 124,5 (C¹⁷); 124,1 (C^{7,7'}); 119,1 (C¹⁴); 107,6 (C^{4,4'}); 59,8 (C^{2,2'}); 58,3 (C³); 56,2 (C^{11,11'}); 55,0 (C¹⁸); 43,1(C^{1,1'}); 40,4 (C¹⁹); 31,8 (C¹⁰); 31,6 (C²⁰); 30,7(C^{10'}); 29,9(C²¹); 24,0 (C²²), 22,6 (C²³); 14,0 (C²⁴).

APENDICE 1

A1. Consideraciones prácticas sobre gráficos de Stern-Volmer

Al observar un gráfico de Stern-Volmer es necesario recordar que es una relación que representa porcentajes muy diferentes de apagado en su escala. Por ejemplo, el 50% del apagado es el valor 1, y el 75% del apagado es el valor 3, o sea que gran parte del apagado se ha producido antes de este punto. La siguiente variación de 3, entre 3 y 6, solo representa un 11% del apagado total. O sea, lo más importante se encuentra representado en el rango 0-3.

Stern-Volmer

% quench	I	$(I_0/I)-1$ = x
09	91	0.1
17	83	0.2
23	77	0.3
29	71	0.4
33	67	0.5
38	62	0.6
41	59	0.7
44	56	0.8
47	53	0.9
50	50	1.0
60	40	1.5
67	33	2.0
71	29	2.5
75	25	3.0
80	20	4.0
83	17	5.0
86	14	6.0
89	11	8.0
91	09	10
94	06	15
95	05	20

A2. Espectros de absorción de NACs

Los NACs no son fluorescentes pero tienen absorptividades molares muy grandes. Con el objeto de visualizar estas absorptividades y su posible influencia en el apagado mediante el fenómeno IFE, se registraron los espectros de absorción de los NACs empleados en este trabajo en un amplio rango de concentraciones, hasta que el equipo usado comenzara a tener dificultades en su registro (aparición de ruido, etc).

