

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

POLIMEROS ORGANICOS CONDUCTORES DEL TIOFENO Y SUS DERIVADOS. SINTESIS, PROPIEDADES Y APLICACIONES.



EXAMENT EPOCTYIONALES

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

PARA OBTENER OUE EL TITULO DE: GENIERO QUIMICO R Е S Е N т CARLOS ROSAS SORIANO



México, D. F.

FALLA LA ORIGEN



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Indice de tablas.

Tabla 1. Conductividades de los isómeros del poli-Tabla 2. Conductividades de diferentes polímeros Tabla 3. Conductividades antes de 1974 de diferen-Tabla 4. Comparación de las conductividades de diversos materiales con los polímeros orgánicos Tabla 5. Potencial, densidad óptica y absorción máxima a diferentes corrientes de los polialquil-Tabla 6. Potencial, densidad óptica y absorción máxima a diferentes corrientes de los polialquiltiofenos ramificados..... 58 Tabla 7. Conductividad de los polimeros orgánicos Tabla 8. Potencial de oxidación, valor n, composición de diferentes monómeros y sus conductividades Tabla 9. Composición y conductividades de algunos

Pág.

Indice de tablas (cont).

Pág.

Tabla 10. Potenciales anódicos del monómero y del polimero de algunos derivados del tiofeno..... 89 Potencial anódico, composición Tabla 11. de algunos monómeros y conductividad de sus respecti-Tabla 12. Potenciales anódicos de algunos monómeros alguiltiofénicos y de sus polímeros...... 90 Tabla 13. Potencial anódico del monómero y del polimero, potencial catódico y nivel de dopado de Tabla 14. Potencial anódico del monómero y del polimero, potencial catódico , nivel de dopado y relación Ipa/Ipc algunos derivados isoalquiltiofenicos..... 110 tabla 15. Potencial anódico, ancho del pico a la altura media, Ip/v y carga del polimetiltiofeno Tabla 16. Coeficiente de difusión de diferentes Tabla 17.-Efecto del anión en los valores del potencial anódico, del ancho de pico a la altura media, del I/v y de la carga en el polimetiltiofe-..... 118

Indice de tablas (cont).

Pág.

Indice de figuras.

Figura 5. Espectro de absorción UV-visible del poli(1,14-(3-tieni1)-3,6,9,12-tetraoxitetradecano) sobre ITO. Carga 100 mC/cm². (---) conforme crece la pelicula; (----) pelicula sin dopar...... 61

Pág.

Figura 10. Variación de la densidad óptica de los electrodos [70 contra el tiempo durante la electropolimerización del MeT: (a) en cloruro de metileno 1:1; (b) Lo mismo que en (a) más 10 g/L de PVC (c) lo mismo que en (a) más 20 g/L de PVC; (d) lo mismo que en (a) más 30 g/L de PVC.... 71

Figura 22. Voltamogramas ciclicos de las películas de los polímeros sobre electrodos ITO (S = 0.07 cm²) registrados en Bu_wNPF₆ 0.1 H/CH₃CN (carga 100 mC/cm², velocidad de barrido 50 mV/cm²): (a) PC₂T, (b) PC₆T, (c) PC₁T......103

Figura 23. Variación de la relación de los picos de corriente anódica y catódica Ipa/Ipc en función del número de carbonos del grupo alquilo.... 106

Pág.

Pág.

Figura 24. Curvas de corriente contra potencial correspondiente a la polimerización de (a) C_sT , C_sT , iC_sT ; (b) iC_sT ; y (c) iC_sT 107

Figura 25. Comparación de los voltamogramas ciclicos de los politiofenos sustituídos en la posición 3 por cadenas alquilicas lineales y ramificadas registradas en $B_{u_k}NPF_g$ 0.1 M/CH_GCN [carga 100 mC/cm² sobre Pt (S = 0.07 cm²), velocidad de barrido 50 mV/seg.]: (a) PC_JT, (b) PC_T, (c) PiC_T, (d) PC_T, (e) PiC_T..... 109

Figura 26. Voltamogramas ciclicos obtenidos con una película de PMeT de 100 nm sobre Pt con Bu_kNCIO_k O.1 M en CH₃CN para la sintesis y el anàlisis. Velocidad de barrido 100 mV/seg... 112

Figura 28. Voltamogramas ciclicos obtenidos con películas de 100 nm sobre Pt sintetizadas y analizadas en electrolitos de tetrabutilamonio (0.1 M en CH₃CN). Velocidad de barrido 10 mV/seg (.-..) Bu_kNCF₂S, (....) Bu_kNEF₂; (....) Bu_kNF₂S, 114

Figura 29. Voltamogramas ciclicos registrados en Bu_kNClO_k 0.1 M en CH₃CN de las películas de PMeT preparadas sobre ITO con MeT 0.1 M y 5 mA/cm²: (----) espesor 200 nm; (-.-.) espesor 50 nm; (----) espesor 5 nm...... 120

Figura 30. Voltamogramas cíclicos del poll(3-(3,6-dioxiheptil)tiofeno en M_BCN, carga de 140 mC/cm² sobre PL (0.07 cm²), velocidad de barrido 30 mV/seg, concentración del electrolito $5x10^{-1}$ mol/L, (a) en LiCIO₄; (b) en Bu₄NCIO₄... 122

Figura 32. Curva de corriente contra potencial correspondiente a la pollmerización potencioestática del poll(1,14-(3-tienil)-3,6,9,12-tetraoxitetradecano) potencial 1.32 V/SCE, [monómero] 0.13 M. [L1BF_] 0.1 M + carbonato de proplieno.... 126

Pág.

INDICE

Página.

CAPITULO I INTRODUCCION	1
CAPITULO 11 ANTECEDENTES.	4
CAPITULO III.~ SINTESIS	12
1 Sintesis química	13
1.1 Oxidación directa del monómero	13
1.2 Oxidación directa del polímero	13
1.3 Polimeros precursores solubles	15
1.4 Reacción de transferencia de hidrógeno	15
1.5 Otros métodos de síntesis	16
1.5.1 Polimerización de plasma	16
1.5.2 Electropolimerización catódica	16
1.5.3 Polimerización en fase gaseosa	17
2 Sintesis electroquímica	18
2.1 Politiofeno	18
2.2 Polialguiltiofenos	20
2.3 Polletertlofenos	24
2.4 Polifeniltiofenos.	26
2.5 Copolimeros.	27
2.6 Mezclas	28
2.7 Polihalogenotiofenos.	30
2.8 Politiofenos guirales	31
2.9 Politiofenos bisustituidos	32
3 Mecanismo de polimerización	33
4 Teoria del orbital molecular.	38
5 Velocidad de reacción	42
CAPITULO IV PROPIEDADES	44
1 Morfologia	45
2 Estructura	48
3 Propiedades ópticas	49
3.1 Politiofeno	49
3.2 Polialquiltiofenos	51
3.2.1 Efecto de las cadenas ramificadas	58
3.3 Polietertiofenos	59
3.4 Comparación de algunos derivados	62
3.5 Polifeniltiofenos	65
3.6 Copolimeros	67

P	á	σ	ł	r	ıa	
	-	-	-	٠		•

		2
and the second		
0(01)		agina.
CAPITOLD	IV PROPIEDADES (Cont.)	
	3.7 Mezclas poliméricas	70
	3.8 Polihalogenotiofenos	74
4.~ 1	Conductividad	77
5.~1	Mecanismo de conducción	82
61	Estabilidad térmica	84
7 9	Solubilidad	85
81	Propiedades electroquímicas	87
	8.1 Politiofeno	87
	8.1.1 Potenciales anódicos y catódicos	87
	8.1.2 Voltamograma ciclico	92
	8.1.3 El dopado y no dopado	94
	8.1.4 Electroactividad rédox	95
	8.1.5. ~ Reversibilidad rédox	95
	8.1.6 Estabilidad rédox	95
	8.1.7 Comportamiento rédox y los cue-	
	tituvenies.	95
	8.7 - Polialouiltiofence lines)ee	101
and a part of the second	8 2 1 - Potencial de ovidación de los	101
	monémeros	101
	$\mathbf{P} = \mathbf{P} = \mathbf{P} \mathbf{P} \mathbf{P} \mathbf{P} \mathbf{P} \mathbf{P} \mathbf{P} \mathbf{P}$	101
	9.2.2 Formación de la periodía	101
	a. 2. 3 Electroquimica	101
entra di	8.3. ~ Pollarquiltiorenos raminicados	105
	8.3.1 Electropolimerizacion	105
New York Constraints of the	8.3.2 Electroquimica	108
	8.3.3 Estabilidad redox y reversibilidad.	110
	8.3.4 Efecto del electrolito	110
	8.3.4.1 Efecto del anión	117
	8.3.4.2 Efecto del cation	117
	8.3.5 Efecto del espesor de la película	119
	8.4 Polleteres	121
	8.4.1 Poli(3-(3,6-dioxiheptil)tiofeno	121
	8.4.2 Polimetoxitiofeno	123
	8.4.2.1 Estabilidad	123
	8.4.3 Poll(1,14-(3-tienil)-3,6,9,12-	
	tetraoxitetradecano	125
	8.4.4 Comparación de algunos derivados	128
CAPITULO	V APLICACIONES	132
	1. ~ Baterias recargables.	133
	2 Recubrimientos protectores	133
the second se	3 - Heterouniones n-n	134
	4 - Bienositivos electrocrómicos	104
	s. Dispusitivos electrociomicos	104
	A. Information	100
	$\mathbf{v}_{i} = \min_{\mathbf{v}_{i}} \mathbf{v}_{i} + \min_{\mathbf{v}_{i}} \mathbf{v}$	133
	D. Vester	130
	o varias	130
CAPITULO V	/I.~ CONCLUSIONES	137
APEN	VDICE	140
	A Electroespectroscopia	141
	B Voltametria ciclica	143
BIBL	_IOGRAFIA	146

CAPITULO I

INTRODUCCION.

I.-INTRODUCCION.

Los polimeros orgánicos conductores del tiofeno y sus derivados han atraido la atención de los científicos de todo el mundo por sus propiedades eléctricas y por su gran potencial de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnologia.

Estos materiales tienen electrones Π conjugados en sus estructuras por lo que presentan características poco usuales entre los polímeros. La conservación o formación de éstos sistemas Π durante la síntesis es importante pues contribuyen a la conductividad eléctrica.

Este tipo de compuestos se pueden oxidar o reducir por medio de un proceso llamado "dopado" el cuál los convierte en polimeros conductores de electricidad, presentando una conductividad eléctrica cercana o similar a la de algunos metales y semiconductores. El proceso de dopado es reversible ya que pasan del estado oxidado (conductor) al estado reducido (no conductor) y viceversa. Las cargas creadas tienen una gran mobilidad a lo largo de la cadena y entre las cadenas lo que también contribuye a producir la conductividad eléctrica.

El desarrollo e investigación tiene como objetivo que estos nuevos materiales llamados metales sintéticos tengan las propiedades inherentes de los polimeros convencionales, como su bajo costo, ligereza, procesabilidad y flexibilidad, combinadas principalmente, con el comportamiento conductor de los metales. Esto los convierte en candidatos ideales para sustituir a los semiconductores inorgánicos y a los metales en muchos usos, además, abren por si mismos, nuevas áreas.

Las aplicaciones más importantes se están desarrollando en: baterias recargables (Almacenamiento de energia), electrodos con actividad catalítica, estereoelectivos, etc. (electrodos modificados), protección contra interferencias electromagnéticas, recubrimientos antiestáticos, recubrimiento protector de celdas fotovoltálcas, heterouniones p-n, transitores, etc. (dispositivos eléctricos y electrónicos), material para los discos ópticos (alm<u>a</u> cenamiento de información) y en la liberación controlada de fármacos (biomateriales).

El objetivo de ésta tesis consistió en preparar una revisión bibliográfica no exhaustiva de la sintesis de los polímeros del tiofeno y sus derivados así como de algunas de sus propiedades y aplicaciones.

CAPITULO II

1. Sec. 19

ANTECEDENTES.

II. -ANTECEDENTES.

La polimerización del acetileno in situ para producir una película flexible, estable e insoluble fué reportada en 1974 (ia). Anteriormente, éste material estaba disponible solamente como polvo insoluble e infusible. La disponibilidad del poliacetileno en forma de película impulsó los esfuerzos por preparar polímeros conductores mediante el proceso de dopado. Las películas estables del políacetileno se preparan con el Ziegler-Natta en superficies catalizador de de vidrio. controlándose el espesor de la película por la cantidad de acetileno utilizado. A bajas temperaturas, el isómero cis es el que predomina, a altas temperaturas, se convierte en el isómero trans el cuál es más estable. La película tiene un aspecto metálico y consiste de fibras de 20 a 60 nm de diámetro. Las peliculas cis son flexibles y se pueden elongar tres veces su longitud original. El poliacetileno en forma de polvo se trata con agentes dopantes como el I, H,SO, AsF, y el SbCl, ó con soluciones de: I., Naftaluro de sodio y NO.SbF. La oxidación electroquímica también es útil como técnica de dopado del poliacetileno. El contraión incorporado es el anión del electrolito soporte: CIO_L, I y BF_L, alcanzándose conductividades similares a las de los metales con los isómeros cis y trans (ver Tabla 1) (1)

		CONDUCTIVIDAD.	
		Pollacetileno.	
·	Agente dopante	Isómero	σ(S∕cm)
	Sin dopante	CIS	1.7×10 ⁻⁹
		TRANS	4.4×10 ⁻⁵
	Iodo	CIS	360
		TRANS	160
	ASF	CIS	560
		TRANS	400
	IBr	CIS	400
		TRANS	120
e je te dan j	SbF	CIS	400
	C10,	CIS	970
	No	CIS	25
		TRANS	80

Tabla 1.

El polipropino se sintetiza de manera similar que el poliacetiieno y es soluble (1b).

Los poli(p- y m-fenilenos) se forman por una variedad de métodos a partir de: benceno, poli(1,3~ciclohexadienos), dihalobencenos ó por las polimerizaciones de Diels-Alder (ic). El polimero para es insoluble y no se puede procesar en caliente; el isómero meta es soluble y es procesable en caliente.

El poli(p-fenilenvinileno) se sintetiza como oligómero en forma de polvo mediante la reacción de Witting (1d).

El poli(1,6-heptadieno) es un polímero insoluble, el cuál, se sintetiza por la polímerización del monómero en presencia del catalizador de Ziegler-Natta (1e).

El poli(p-sulfuro de fenileno) está disponible a nivel comercial en forma de fibras, películas o polvo de alta cristalinidad, es soluble y procesable en caliente (1f,1g). Se fabrica mediante la bromación y oxidación del tiofenol (1h). El isómero meta se prepara por la reacción del m-bencenoditiol y por el m-dibromobenceno (11).

El poll(p-óxido de fenileno) es el producto de la reacción de Ullman del p-bromofenol ó mediante la oxidación del fenol con la presencia de catalizador de cobre-amina (1j).

El polipirrol (11) se produce en forma de película Insoluble mediante la electrólisis del pirrol. Aproximadamente el 25% de los monómeros del pirrol se oxidan.

El acoplamiento del 2,5-dibromotiofeno con catalizadores organometálicos produce el politiofeno (1k). En la tabla 2 se presentan las conductividades de éstos polímeros (1).

POLIMERO	Agente dopante	or(S∕cm)
Polipropino	ASF	10-3
Poli(p-fenileno)	ASF ₅	500
Poli(p-fenileno)	Na	3000
Poli(m-fenileno)	ASF .	10 ⁻³
Poli(p-fenilenvinileno)	AsFs	3
Poli(1,6-heptadieno)	I	0.1
Poli(p-sulfuro de fenileno)	ASF	1. sec. 1 . sec. sec.
Poll(m-sulfuro de fenileno)	ASF :	10-2
Poli(p-óxido de fenileno)	AsF _s	10 ⁻³
Politiofeno	I	0.1
Polipirrol	BF.	100

tabla 2.

La oxidación electroquimica de los heterociclos aromáticos (2) y de moléculas benzólcas (2) y no benzólcas (2) llevó a la formación de peliculas eléctricamente conductoras sobre la superficie del electrodo de trabajo. De acuerdo a esto, se preparan peliculas conductoras a partir de una amplia variedad de moléculas orgánicas tales como el pirrol (2a), tiofeno (2b), furano (2c), indol (2d), tionafteno (2d) y carbazol (2e). También las películas conductoras a partir de hidrocarburos cíclicos benzólicos y no benzólicos como el azuleno (2e), fluoreno (2f), fluoranteno (2f), trifenileno (2f) y pireno (2f).

En 1980 A.F. Diaz y sus colaboradores obtuvieron por métodos electroquímicos un polimero conductor en forma de película llamado polipirrol.

En 1982 Francis Garnier y sus colaboradores obtuvieron por electropolimerización el politiofeno en forma de película conductora (3). A partir de ésta fecha y hasta nuestros dias se han desarrollado muchos trabajos de investigación sobre el tiofeno y sus derivados. El objetivo es mejorar las propledades y características de los politiofenos combinadas con los atributos distintivos de los polímeros convencionales, así como, desarrollar nuevas aplicaciones propias de éstos novedosos materiales.

La tabla 3 presenta las conductividades de las siguientes estructuras antes de 1974.

(1)

()-[NH-()]-NH₂ -[-()-]- -[-CH=CH-]-(2)(3)

*	Estructura	Dopante	o(S/cm)
 1	Polianilina	I 2	0.1
2	Poli(p-femileno)	1,	10 ⁻⁴
3	Poliacetileno	BFa	10 ⁻³
3	Pollacetileno	BCIa	10 ⁻⁴
3	Poliacetileno	NHa	10 ⁻⁹
3	Poliacetileno	CH ₂ NH ₂	10 ⁻¹⁰

La tabla 4 (4) presenta una comparación de las conductividades de diversos materiales con los polímeros orgánicos conductores.





Tabla 4.- Comparación de las conductividades de diversos materiales con las conductividades de los polímeros orgánicos conductores (4).

CAPITULO III

SINTESIS.

1.- Sintesis Quimica.

La sintesis química de los polímeros del tiofeno se inicia, prácticamente, en 1883 cuando Victor Meyer observó que el ácido sulfúrico polimerizaba al tiofeno produciendo un sólido amorfo (5).

La polimerización química del tiofeno y sus derivados se puede clasificar de la siguiente manera.

<u>1.1.- Oxidación directa del monómero.</u> La oxidación directa del monómero es un método comúnmente empleado para producir politiofenos (6,7,8). Con ésta técnica los monómeros reaccionan con los agentes oxidantes en fase gaseosa ó líquida. Los compuestos oxidantes pueden ser AsF_g/AsF_3 (6), ó AsF_g en fase gaseosa (8), nitrosilhexafluoruro de antimonio $NOSbF_g$ (7), nitrosilhexafluoruro de fósforo $NOPF_g$ (7), SbF_g (8), $MoCl_g$ (8), Wcl_g (8), F_eCl_3 (8), $AlCl_3$ (8), sales de nitronium y nitrosonium (8). Se utilizan disolventes tales como AsF_3 (6), CH_2Cl_2 (7,8), hidrocarburos clorados (8), acetonitrilo (8), y ciclohexano (8). La reacción se efectúa a una temperatura de 0°C al vacio (6), en recipientes herméticos y bajo atmósfera de helio (7).

<u>1.2 Oxidación directa del polímero.</u> La oxidación directa del polímero involucra una ruta de dos etapas, a) obtención del

Para obtener el polímero precursor se emplean los reactivos de Grignard (9,10,11,12,13,14,15,16,17,18), cuya reacción en su forma más general se puede representar así.



Donde: X= I, Br

R y R' = H, Me.

Zimmer hace una modificación al emplear los compuestos 2,5-dilitiotiofénicos (11,13,19,20,21).

En el proceso químico de dopado por inmersión (DIPING) se utilizan los compuestos oxidantes tales como el NOBF₆ (9), NOPF₈ (9), NOSbF₈ (9,22,8), I₂ (9,10,11,22,23,25) $F_{0}Cl_{3}$ (9,22), AsF₈ (8,26), SbF₈ (8), SnCl₆ (27), B_{r_2} (28), y el H₂SO₆ (29) y como disolventes nitrometano (9,11), CCl₆ (10), ciclohexano (8) y CH₄Cl₇ (8,25).

<u>1.3.- Polimeros precursores solubles.</u> Esta ruta quimica para obtener polímeros tiofénicos se realiza en dos pasos, a) producción del polímero precursor no conjugado soluble de alto peso molecular en forma de película, b) conversión térmica hacia el polímero conjugado final (neutro) y el proceso de dopado (13.30,31).

La película formada se somete a la acción de compuestos oxidantes tales como el $NOSbF_{g}$ (30,32), F_{eC} (30,32), I_{g} (30,31 33,36), y el $NoPF_{g}$ (32). Mediante esta técnica se obtiene el pol<u>i</u> (2,5- tienilenvinileno) PTV (13,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40) y el poli(tienilenmetino) (41).

<u>1.4... Reacción de transferencia de hidrógeno.</u> La reacción de transferencia de hidrógeno del poli(2,5-tienilenetileno) con el (2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona) DDQ para producir PTV es otro método químico para producir polimeros tiofénicos. El DDQ actúa como agente oxidante y agente dopante. Este polímero también se dopa con I, (42).

Otro derivado del tiofeno preparado por ruta quimica es el poliaminotiofeno (43).

<u>1.5.- Otros métodos de sintesis</u>. La polimerización del tiofeno y sus derivados también se lleva a cabo por medio de otras rutas.

1.5.1.- Polimerización de Piasma. En la polimerización de plasma los monómeros se introducen al reactor en una corriente de gas argón. Después se aplican descargas incandescentes de audio y radiofrecuencia con niveles de potencia de 100 y 25 watts, respectivamente, durante 30 minutos. El polímero semiconductor que se obtiene se expone al vapor de I, durante 5 horas (44).

1.5.2. - Electropolimerización catódica. La electropolimerización catódica se efectúa al reducir un complejo de niquel y tiofeno, es decir, se realiza la electrorreducción de complejos organometálicos. El complejo formado se electropolimeriza en condiciones galvanostáticas o bajo un potencial cíclico entre -2.3 V y -3.2 V. Se utilizan electrodos de trabajo de GaAs, InP, carbono y platino, empleándose un contraelectrodo de platino, y un electrodo de calomel saturado como referencia. Los productos poliméricos son de color naranja ó amarillos densos y con un aspecto poco poroso. La oxidación y la reducción electroquímica del politiofeno electrorreducido no se realiza, o sea, no cambia a su estado conductor (azul). El proceso químico de dopado con vapor de I, tampoco se realiza (45).

 1.5.3.- Polimerización en fase gaseosa. La polimerización del tiofeno en fase gaseosa se hace via métodos fotoquímicos (46).

2.- Sintesis Electroquimica.

<u>2.1.- Politiofeno.</u> La polimerización electroquímica del tiofeno, es el método más empleado para preparar politiofeno. Mediante este procedimiento se lleva a cabo, de manera simultánea, la polimerización y el proceso de dopado para formar una película conductora. Estas películas se desarrollan de manera homogénea, quedando adheridas al electrodo de trabajo. Este método ofrece la posibilidad de acoplar diversas técnicas instrumentales de análisis en la ceida de reacción, para caracterizar al polímero formado.

La oxidación anódica del tiofeno, generalmente, se lleva a cabo en reactores electrolíticos de uno ó dos compartimientos y dos ó tres electrodos (47,48,49), en condiciones anhidras (50) y en atmósferas inertes (47,51).

La oxidación del tiofeno se efectúa, principalmente, sobre electrodos de platino (3,47,48,49,50,52,53,54,55,57), y electrodos semitransparentes recubiertos de platino (50,52,53,55 57). También se utilizan electrodos de oro (3,55), óxido de estaño (3), trióxido de indio (3) y óxido de indio y estaño (51,56).

Los contraelectrodos más comúnmente empleados son de platino (49,51,52), oro (47,48), y de aluminio (50,51).

El electrodo de referencia, mayormente, utilizado es el de calomel saturado (3,54,55,57), pero también se usan los electrodos de Ag/AgCl (52), Ag/AgNO₃ (49) y calomel saturado de NaCl (47,48).

La electropolimerización del tiofeno se efectúa en presencia de electrolitos soporte en disolventes polares apróticos. Los electrolitos, contribuyen con sus aniones para el proceso de dopado, siendo los más usados: perclorato de tetrabutilamonio Bu_bNC10_b (3,49,53,55,57,58), perclorato de tetraetilamonio Et_bNC10_b (47,48 52), perclorato de litio LiC IO_b (3,50,54,55,57), tetrafluoroborato de tetraetilamonio Et_bNBF_b (51), hexafluoroarseniato de sodio NaAsF_g (51), y las especies aniónicas hexafluorofosfato PF_g^- (53 54), tetrafluoroborato BF_b^- (53,54) y el trifluorometilsulfonato $CF_sO_2^-$ (53,54).

Los disolventes más importantes utilizados en la polimerización electroquímica del tiofeno son: acetonitrilo $CH_{3}CN$ (3,47,48,49,50,52,53,54,55,57), tetrahidrofurano THF (3,47,57), cloruro de metileno $CH_{2}Cl_{2}$ (3), y el carbonato de propileno PC (51,59).

Las concentraciones tipicas del tiofeno y la de los electrolitos soporte, con las que participan en la solución conductora, están en el rango de 10^{-4} molar a 0.5 molar y 0.1 molar a 0.5 molar respectivamente (3,47,48,50,55).

La mezcia reaccionante o solución conductora, formada por el tiofeno, el electrolito soporte y el disolvente, se somete antes de la electropolimerización a un burbujeo de argón (3,47,48 57), durante 5 ó 10 minutos (3,47,48) para eliminar al oxigeno disuelto ya que éste disminuye la conductividad del polimero (3).

Los reactivos se someten a un tratamiento previo para eliminar y evitar, lo más que se pueda, la presencia de agua en el seno de la reacción (3,51).

La reacción se lleva a cabo bajo potenciales que varian desde 1.6 V a 4.6 V (3,50,52), a una temperatura de 5°C (51), con una densidad de corriente de 5 mA/cm^2 y una densidad de carga de 2.4 C/cm² (51).

Al finalizar la reacción se desprenden las películas cuidadosamente del electrodo de trabajo y se preparan para realizar su caracterización.

<u>2.2.- Polialquitiofenos.</u> Los derivados del tiofeno, los 3-alquiltiofenos, se oxidan electroliticamente para formar películas poliméricas con mejores características que el politiofeno, principalmente en lo referente a la procesabilidad. Estos derivados están formados por el anillo del tiofeno y un grupo alquilo con cadenas lineales desde uno hasta veinte átomos

de carbono (51,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70,71), también con cadenas ramificadas con más de cuatro átomos de carbono (60,61), además se incluyen también los derivados alquil-bisustituidos (71). Estos grupos están en la posición tres del anilio o también liamada posición β.

Los principales derivados polialquilitofénicos son: poli (3-metiltiofeno) (47,51,53,55,57,60,61,62,63,64,65,67,68,69,70,71) poli(3-etiltiofeno) (51,60,68), poli(3-propiltiofeno) (60) poli (3-butiltiofeno) (60,95), poli(3-amiltiafeno) (60), poli(3-heptil tiofeno) (60), poli(3-octiltiofeno) (60,66,68), poli(3-noniltiofeno) (60,61), poli(3-deciltiofeno) (60), poli(3-tetradeciltiofeno) (60), poli(3-isobutiltiofeno) (60), poli(3-octadeciltiofeno) (60, 66,68), poli(3-isobutiltiofeno) (60,61), poli(3-hexiltiofeno) (66, 68), poli(3-dodeciltiofeno) (60,68), poli(3-icosiltiofeno) (66,68) y el poli(3,4-dimetiltiofeno) (57,71). La oxidación anódica para obtener éstos polimeros se realiza en reactores electrolíticos de un solo compartimiento (60,64,65 66,67,68,69), y con una configuración de tres electrodos (60,61,64 65,69).

El electrodo de trabajo, generalmente, es de platino (61,62,65,66,67,68,69,71), ó de óxido de indio y estaño (60,62,65,66 68), pero también se emplean los de oro (70), carbono (63) y de óxido de estaño (62).

El contraelectrodo es principalmente de platino, (60,61 63,64,67,71), utilizándose además los de aluminio (65) y los de óxido de indio y estaño (65).

Los electrodos de calomel saturado se emplean como electrodos de referencia (60,61,63,64,65,67,69,70), además se usan también los electrodos de Ag/Ag^{*} (63).

Los disolventes o medios de reacción electrolítica más usados son: acetonitrilo (60,63,66,67,69,70,71,72), benzonitrilo (60), nitrobenceno (60,61,62,64,65,66,68,73), cloruro de metileno (66) y carbonato de propileno (68).

Los electrolitos soporte más empleados son: hexafluorofosfato de tetraetilamonio Et_NPF_g (60,72), perclorato de tetrabutilamonio Bu_NNCIO_u (60,64,67), hexafluorofosfato de tetrabutilamonio Bu_NPF_g (60,61,62,65,66,71), perclorato de litio LiCIO_u (63,67), heteropoliácidos (63), y las especies aniónicas

tetrafluoroborato BF_{u}^{-} (67,70), trifluorometilsulfonato $CF_{3}SO_{3}^{-}$ (67, 69,70,71) y el hexafluorofosfato PF_{u}^{-} (67).

El monómero junto con el disolvente y el electrolito soporte forman la solución conductora. Las concentraciones de los monómeros están en el rango de 0.0048 molar hasta 1.0 molar (60,61 63,64,66,67,69,70) y las de los electrolitos soporte están entre 0.001 molar hasta 1.0 molar (60,61,62,64,66,69).

Las soluciones, antes de la electropolimerización, se someten a un burbujeo de argón (60,61,63,65), también se burbujea nitrógeno (95) con el fin de eliminar el oxigeno (74).

La electropolimerización se efectúa a $5^{\circ}C$ (60,68), a 10°C (66) y a temperatura ambiente (65), en atmósferas inertes de argón (60,61,65,67,68) y de nitrógeno (66).

La polimerización se efectúa en condiciones galvavanostáticas (corriente constante) (60,61,64,65,67), siendo las densidades de carga empleadas de 100 mC/cm² (60,61,63), 250 mC/cm² (64) y 0.6 a 0.96 C/cm² (68); las densidades de corriente usadas son de 2 a 5 mA/cm² (61,68), 1 a 2.5 mA/cm² (66) y de 2 mA/cm² (44) y los potenciales aplicados están alrededor de 1.35 V/SCE (69) dependiendo del monómero.

<u>2.3. - Pollétertiofenos.</u> Los éteres derivados del tiofeno se oxidan electroliticamente para producir películas poliméricas. Estos polietértiofenos están sustituídos por una función éter en la posición tres del anillo.



Las estructuras de éstos polimeros, y por lo tanto, sus propledades, varian de acuerdo a la posición del átomo de oxigeno y de su número en la cadena sustituyente.



Los polimeros se preparan, en forma de películas, en un reactor electrolítico de un solo compartimiento (61,66,75), los electrodos de trabajo son de platino (61,66,75,76), también se
utilizan los electrodos de óxido de indio y estaño (66), los electrodos de referencia, comúnmente, son de calomel saturado (61,75), y también se trabaja con platino como cátodo (61).

Las soluciones conductoras se forman con disolventes tales como el nitrobenceno (61,66,75), acetonitrilo (66), carbonato de propileno (76) y cloruro de metileno (66).

Los electrolitos soporte, que también forman parte de la solución conductora, son: hexafluorofosfato de tetrabutilamonio $Bu_{v}NPF_{s}$ (61,66,75,77,78) y el tetrafluoroborato de litio $LiBF_{v}$ (76).

Comúnmente se emplean concentraciones del monómero de 0.2 molar (61,75), 0.13 molar (76), y de 0.0048 a 0.28 molar (66) y del electrolito soporte de 0.02 molar (61,75), 0.1 molar (76) y de 0.001 molar a 0.05 molar (66).

Las electropolimerizaciones se llevan a cabo en condiciones potenciostáticas (76) ó galvanostáticas (61,75,76), con densidades de carga de 100 mC/cm² (61) y densidades de corriente de $3mA/cm^2$ (75), 2 a 5 mA/cm² (61) y de 1 a 2.5 mA/cm² (66).

La reacción se efectúa a temperatura ambiente (75) ó a 10°C (66). Las soluciones conductoras, monómero, electrolito soporte y disolvente, se someten previamente a un burbujeo de argón (61), y efectuándose la reacción bajo atmósfera inerte de

argón (61) ó de nitrógeno (66). Con este procedimiento se preparan polímeros como el poli(3-(3,6-dioxiheptil)tiofeno) (61,75), polípseudoéteres corona (76) y otros (66,79,80,81).

<u>2.4.-</u> Polifeniltiofenos. Estos derivados presentan una gran actividad anódica (82), y no ejercen un efecto directo en el sistema conjugado pero si determinan sus propledades electroquímicas y espectroscópicas (83).

Los derivados monosustituídos son electropolimerizados en un recipiente de un compartimiento (82) con una configuración de tres electrodos, el electrodo de trabajo, donde se desarrolla la película polimérica, es de platino (82,83), también se utilizan los de óxido de indio ó de estaño (82). Como contraelectrodo se utiliza una placa de óxido de indio y estaño (82). Como Electrodo de referencia se utiliza el de calomel saturado (83).

La solución conductora está formada por hexafluorofosfato de tetrabutilamonio $g_{u_b}NPF_g$ (83), también se preparan con hexafluorofosfato de tetraetilamonio Et_bNPF_g (82) disuelto en carbonato de propileno (82) ó en nitrobenceno (83). Las concentraciones del electrolito soporte y del monómero son de 0.02 M y 0.2 M, respectivamente (83) y también de 0.1 y 0.03 mol/dm³ (82).

Los parámetros electroquimicos son: densidad de corriente de 1 mA/cm² (82), densidad de carga de 1,8 mC/cm² (82) y 1 C/cm^2 (83), temperatura de 5°C (82) en atmósfera de argón (82).

<u>2.5.-Copolimeros</u>, La copolimerización es un método químico para mejorar algunas propiedades y características de los polímeros. La electrocopolimerización del tiofeno con el pirrol es una ruta electroquímica muy interesante ya que abre la posibilidad de realizar copolimerizaciones con otros monómeros como el cloruro de vinilo (VC) y el metilmetacrilato (HMA).

La copolimerización electroquimica del tiofeno y del pirrol se efectúa en un electrodo de trabajo de platino. El contra electrodo también es de platino, como electrodo de referencia se emplea A_0/A_0 [en CH₄CN con 0.1 molar de Et₄NC].

La electrocopolimerización anódica se realiza en presencia de perciorato de litio disuelto en acetonitrilo, la concentración del pirrol es de 0.002 molar, la del tiofeno es de 0.1 molar y la del perciorato de litio es de 0.1 molar.

La sintesis se lleva a cabo oxidando el pirrol bajo condiciones limite de difusión a potenciales en donde se oxida el tiofeno. Las condiciones de la reacción son potenciostáticas, la densidad de carga ó electricidad empleada es de 100 mC/cm². Los polímeros se preparan a diferentes potenciales. El producto que se

obtiene es:

Politiofeno-co-polipirrol.

<u>Otros copolimeros</u>: El tiofeno con 3-metilitiofeno (85), y a partir de 2.2'-bitiofeno (86).

<u>2.6.- Mezclas.</u> Las mezclas o biends de polimeros son un método físico que se emplea para mejorar o ampliar las propiedades y características de los materiales. Estas se llevan a cabo mezclando físicamente los polimeros con los estabilizadores térmicos, plastificantes, lubricantes, pigmentos, cargas, antioxidantes, protectores ultravioleta, agentes esponjantes, anti estáticos y otros aditivos, que están en función de la aplicación específica que se les va a dar.

Los polizeros que se mezclan deben ser total ó parcialmente miscibles ya que de esto dependen las propiedades finales de la mezcla.

En lugar de mezclar los polimeros ya formados, el derivado tiofénico se electropolimeriza en la matriz del polímero convencional, de ésta manera se forman mallas interpoliméricas o redes que permiten obtener las características del polímero orgánico conductor y las propiedades del polímero huésped.

La electropolimerización de los derivados del tiofeno con los polímeros huésped implica la realización de tres procesos de manera simultánea: a) polimerización del derivado tiofénico, b) recubrimiento del polimero huésped y c) proceso de dopado, resultando películas poliméricas compuestas conductoras.

Los compuestos poliméricos en forma de película conductora se preparan en un reactor electrolítico que tiene una configuración de tres electrodos y un solo compartimiento (87,88) ó también se preparan en celdas divididas de tres compartimientos y tres electrodos (89). Los electrodos de trabajo sobre el que se desarrolla la película polimérica son generalmente de platino (87 89), y de óxido de indio y estaño (87,88), como contraelectrodo se utilizan hojas pequeñas de aluminio (87,88) o mallas de niquel (89); como electrodos de referencia se utilizan los de calomel saturado (87,88) y Ag/Ag^{*} (89).

La electropolimerización de los monómeros se efectúa en presencia de electrolitos soporte como perciorato de tetrabutilamonio Bu_kNCIO_k (87,88) y perciorato de litio LiCiO_k (89),

disolviéndose en una mezcla 1:1 de nitrobenceno y cloruro de metileno (87,88) ó de Letrahidrofurano (89). La solución contiene también, disuelto, al polimero huésped. PVC (87), PMMA (88) y THF (89). Las concentraciones y cantidades del monómero son de 0.2 molar (metiltiofeno) (87,88) y 0.1 g de bitiofeno (89).

Antes de la electropolimerización las soluciones se someten a un burbujeo de argón (87). Los electrolitos se someten a un proceso de secado (89) y los disolventes a un proceso de purificación (89).

La sintesis se lleva a cabo a temperatura ambiente (87) en condiciones galvanostáticas (87,88).

En el caso del THF, primero se polimeriza para obtener el poli(THF) en la celda pasando 30 C de carga a una densidad de corriente de 0.8 mA/cm², después se agrega el monómero tiofénico y finalmente se lleva a cabo la electropolimerización (89).

<u>2.7.-</u> Polihalogenotiofenos. La electropolimerización del bromotiofeno y del perfluoroalquiltiofeno para producir películas conductoras se realiza en una celda de un compartimiento (90). La solución conductora está formada por Bu_NNPF_B (90,91) ó por LiCIO_b (91). El disolvente más empleado es el nitrobenceno (90,91). La concentración de los monómeros es de 0.1 molar (90) y de 0.2 molar

(91). La concentración del electrolito soporte es de 0.02 molar (90,91).

Todas las soluciones se burbujean con argón antes de la electropolimerización (90). Los polímeros se dearrollan sobre un electrodo de trabajo de platino (91), como cátodo se emplea aluminio (90) y como referencia se emplea calomel saturado (91). Los polímeros obtenidos por este procedimiento están en forma de polvo (90) ó en forma de películas (90,91). La polímerización se efectúa a temperatura ambiente (90) en condiciones potenciostáticas.

<u>2.8.-</u> <u>Politiofenos</u> <u>guirales</u>. La fórmula estructural representa un tiofeno guiral.



Estos monómeros se electropolimerizan en una celda de un compartimiento de tres electrodos. El electrodo de trabajo es de platino, el contraelectrodo es de aluminio y el de calomel saturado sirve de electrodo de referencia. Se utiliza una

concentración monomérica de 0.2 molar y de electrolito soporte de 0.02 molar ($B_{U_n}NPF_n$) en nitrobenceno.

La electrosintesis se lleva a cabo a 5°C, en atmófera de argón, en condiciones galvanostáticas, la carga aplicada es de 2 mA/cm^2 (92).

Se han sintetizado otros politiofenos quirales empleando como electrolito soporte perciorato de litio (93).

<u>2.9.-</u> Politiofenos bisustituídos. Las reacciones electro poliméricas se efectúan en reactores electrolíticos de un solo compartimiento con una configuración de tres electrodos (94), los electrodos de trabajo donde se depositan las películas conductoras son de platino (94,95) ó de óxido de indio y estaño (94), el cátodo es una hoja de aluminio (94) y como electrodo de referencia se utiliza calomei/KCI saturado (94,95).

Los electrolitos soporte empleados son el Et_wNBF_w , Bu_NBF_ (95) y el Bu_wNPF_g (94) disueltos en acetonitrilo (95), carbonato de propileno (95) ó en nitrobenceno (94). Las concentr<u>a</u> ciones de los monómeros y la de los electrolitos soporte es de 0.2 molar 0.02 molar respectivamente (94). El oxígeno se elimina de las soluciones al burbujear nitrógeno (95). En las reacciones se emplean equipos herméticos para minimizar la presencia del oxígeno ([02] < 1 PPM). (95).

3.- Mecanismo de Polimerización.

La reacción de polimerización es muy compleja pero se puede describir en varias etapas:

El paso inicial es la oxidación del tiofeno.



Tiofeno

Catión Radical

En este paso el anillo pierde un electrón pasando a ser un catión radical. La reacción de electropolimerización se realiza cuando y solo cuando el potencial es lo suficientemente alto para oxidar al tiofeno, de otra manera ésta no se efectúa.

 $\downarrow \underbrace{\circ}_{n} \underbrace{\circ}_{n}$

De este modo, la concentración de radicales catiónicos del tiofeno en la superficie del electrodo y la de sus oligómeros es alta y la concentración de las epecies neutras es baja. Así, éstas condiciones favorecen el proceso de dimerización de los radicales.

El producto inicial de los dos radicales es el dicatión del dihidrómero, el cuál se desprotona para producir el dimero aromático.



El dimero se oxida siguiendo las secuencias de acopla-miento, desprotonación y oxidación.





Para producir un homólogo superior.

La reacción es una extensión del mecanismo ECE (Electro químico-Químico-Electroquímico). Sin embargo algunos autores sugleren un mecanismo E(CE)n.

La oxidación del politiofeno por la incorporación de contraiones produce una película compuesta conductora.

· x · [ox]

s ₩ .x-

El paso final de la reacción no es muy claro, pero se propone una reacción con el agua para producir materiales con oxigeno (96).



Existen algunas consideraciones en relación a la reacción de polimerización:

a) La estabilidad de los radicales catiónicos.

b) Factores estéricos de los sustituyentes y

c) La posición del acoplamiento en el anillo ya sea en la posi-ción (α , α) ó en (α , β).

Las dos últimas influyen en la coplanaridad de la cadena siendo ésta muy importante para la conductividad eléctrica del polímero. La estabilidad de los radicales catiónicos es un factor que afecta a la formación del producto deseado, es decir, si el radical catiónico es muy inestable reaccionará indistintamente con cualquier especie que se encuentre en su camino y formará productos solubles, si es muy estable se difundirá en el seno de la reacción formando productos de bajo peso molecular y por lo tanto solubles, ahora, si el radical catiónico del tiofeno es

medianamente reactivo puede dimerizarse en una secuencia de reacciones para producir el polimero en la superficie del electrodo, asi éstas reacciones involucran el acoplamiento de radicales con radicales oligoméricos.

Existen evidencias para este proceso:

a) Los voltamogramas cíclicos revelan un mecanismo o proceso
E(CE)n, que consiste de reacciones de acoplamiento de radicales R^{*}
b) Se descubre que para sostener el crecimiento de la película sobre la superficie del electrodo, el potencial de éste tiene que mantenerse en el valor del potencial de oxidación electroquímico del tiofeno o de sus homólogos superiores.

c) La reacción de formación de la película está localizada en la superficie del electrodo, puesto que no hay evidencia de que la polimerización tenga lugar en el seno de la solución, lejos del electrodo y

d) La etapa limitante es el proceso de acoplamiento de radicales.

En general, la reacción de electropolimerización también se puede representar así (2):

1) $RH_2 \xrightarrow{-1_0} RH_2^+$

2) 2
$$\operatorname{RH}_{2}^{*}$$
 \longrightarrow $\left[\operatorname{H}_{2}\operatorname{R}-\operatorname{RH}_{2}\right]^{2*}$ $\xrightarrow{-2H}$ $\operatorname{HR}-\operatorname{RH}$
3) $\operatorname{HR}-\operatorname{RH}$ $\xrightarrow{-1_{9}^{-}}$ $\left[\operatorname{HR}-\operatorname{RH}\right]^{*}$ $\xrightarrow{\operatorname{RH}_{2}^{*}}$ $\left[\operatorname{HR}-\operatorname{RH}-\operatorname{RH}_{2}\right]^{2*}$ $\xrightarrow{-2H}$ $\operatorname{HR}-\operatorname{R-RH}$

y de manera total.

4)
$$(1+2) \operatorname{RH}_2 \longrightarrow \operatorname{HR}-\operatorname{R}_2 \operatorname{RH} + (2x+2) \operatorname{H}^* + (2x+2) \bullet^2$$

4. - Teoria del Orbital Molecular.

Desde el punto de vista de la teoría del orbital molecular la electropolimerización se realiza de la siguiente manera (2): i) Oxidación.

 $(\downarrow) \xrightarrow{-1 \bullet^{-}}_{Epa} (\bigcirc \\ (\downarrow) \\ (\downarrow)$

La molécula (1) puede presentar las siguientes estructuras resonantes.



La estructura (3) es la más favorecida, debido a la mayor densidad electrónica por lo que se realiza el acoplamiento en la posición (α).

2) Los dos radicales catiónicos de tiofeno se dimerizan, en un solo paso lento, en la posición (α) del anillo.



 Luego el dihidrómero (5) se desprotona, (rearomatización), paso rápido, obteniéndose el dimero.



4) El dimero (6) se vuelve a oxidar.



5) Ahora este radical catiónico puede deslocalizar la carga positiva y al electrón.





6) La estructura (9) es la más favorecida para reaccionar con otro radical en la posición (α).





7) El trihidrómero (11) se desprotona sufriendo una rearomatización.



8) Asi el trimero (12) se vuelve a oxidar formando las siguientes estructuras:



(16)

La estructura (15) reacciona, sucesivamente, para formar el tetrámero, etc., hasta formar el polímero (10-1000 anillos de tiofeno). 5.- Velocidad de Reacción.

En cuanto a la velocidad de la reacción, Lemaire y sus colaboradores (97) proponen un paso lento que consiste en el ataque del monómero por el radical y proponen como paso rápido la rearomatización del anillo:



El paso (1) se repite suscesivamente.

Chao y sus colaboradores (98) proponen un mecanismo similar pero con la formación de oligómeros de tiofeno en solución con una longitud de cadena mayor o igual a 3-4 anillos de monómero. El mecanismo propuesto involucra una primera etapa en solución, y una sucesión de reacciones electroquímicas y químicas $E(CE)_n \circ E(EC)_n$. El mecanismo propuesto es el siguiente:

Iniciación: MH_2 $H_2 \rightarrow MH_2 \leftarrow MH$ Propagación: $MH_2 + MH$ MH_2H_3 MH_2H_3 MH_2H_3 $M_2H_3 \leftarrow M_2H_3$ $M_2H_3 \leftarrow M_2MH_2 + H$ $M_{P}H_2 + MH$ $H_2 \rightarrow M_{P+1}H_3$ $H_{P+1}H_3 \leftarrow M_{P+1}H_2 + H$

Donde E, E, Ep.

A una longitud critica de la cadena 3 ó 4 anlllos de tiofeno, se forman oligómeros insolubles que precipitan sobre la superficie del electrodo.

CAPITULO IV

PROPIEDADES.

IV. - PROPIEDADES.

1. - Morfologia.

Los parámetros de la reacción de electropolimerización y su avance ejercen un fuerte efecto en la morfología de la película polimérica de los politiofenos.

Las evidencias obtenidas mediante la técnica de microscopia electrónica de barrido demuestran que la morfologia de la superficie de la película que está en contacto con el electrolito varia conforme avanza la reacción, es decir, la película se transforma de una estructura regular, compacta, lisa y de aspecto mate a una película polimérica con un mayor desorden en su estructura. Y por el contrario la cara de la película que está en contacto con el electrodo, es decir, adherida a él, presenta una morfologia muy compacta con un aspecto brillante. Las evidencias muestran las huellas de la superficie del electrodo grabadas en la cara de la película lo cuál indica que el polímero cubre uniformemente la superficie del ánodo, y más aún, la similitud entre las evidencias obtenidas con películas poliméricas de diferentes espesores muestran que la morfologia del lado del electrodo es independiente del espesor de la película.

La gran diferencia de la morfología de las caras de las películas demuestra que ésta evoluciona ó se transforma rápidamente de una estructura muy compacta, homogénea, regular y lisa

hacia una estructura paulatinamente más desordenada, irregular, porosa y rugosa, conforme avanza la electropolimerización. Sobre la base de éstas observaciones se puede esperar que en las primeras fases de la polimerización las películas sean más ordenadas y probablemente más conductoras (3,99).

Por otro lado, las evidencias muestran que no existe una estructura cristalina en los politiofenos (48), sin embargo, éstos presentan estructuras en forma de fibras (54,60).

Conforme los sustituyentes en el anillo tienen una cadena de mayor longitud, la morfologia cambia de una morfologia compacta para el polimetiltiofeno, polietiltiofeno y el polipropil tiofeno hasta estructuras irregulares y porosas desde el polibuti<u>l</u> tiofeno hasta el polioctadeciltiofeno. En éstos últimos los agregados tienen um mayor tamaño. Existe una porosidad óptima entre los polimeros extremos el polimetiltiofeno y el polioctadeciltiofeno. El valor óptimo se encuentra entre el poliheptiltiofeno y el polinoniltiofeno (60).

En las mezclas poliméricas el politiofeno forma agregados discontinuos en algunos lugares especificos de la matriz del polímero huésped, los agregados son de 50 a 100 µm de diámetro éstos se obtienen a una densidad de corriente relativamente baja. Al aumentar la densidad de la corriente aplicada, el número de sitios de nucleación iniciales aumenta, produciéndose un material más homogéneo (87).

Cuando se incluyen agregados metálicos en los politiofenos, las evidencias muestran que los agregados de plata ó platino se ocluyen entre las fibras del polímero o se adhieren a éstas, dependiendo de la concentración de los metales (70).

En resumen, la morfologia de los politiofenos está en función del avance y de los parámetros de la reacción, de la longitud de la cadena y del tipo de sustituyente.

2. - Estructura.

Los resultados del espectro obtenido por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X del polítiofeno (3) corresponden a los siguientes elementos; C₁s, O₁s, S₂s, y S₂p₁/₂, $_{2}$ /₂ y Cl₂p₁/₂, $_{2}$ /₂ como ClO_n respectivamente.

Compuesto				
	Cis	0,s	S2P3/2,1/2	Cl 2P3/2.1/2
Tiofeno	285	533	164.3	208.6
			165.5	209.9

Datos del especto XPS.

Estos datos confirman la presencia del anión ClO_{k}^{-} en la película. Los resultados muestran que no hay carga positiva localizada sobre algún átomo, la carga está deslocalizada en la cadena polimérica.

Microanálisis.

 Compuesto	Elem	ent	0	x	p	850	».										_
Tiofeno	75 ±	1	(С	+	H	+	s),	25	±	1	(Cl	+	0)

El microanálisis concuerda con una estructura polimérica de cuatro monómeros por cada contraión. Tomando esto como base se propone la siguiente estructura.

. 010

3. - Propiedades Opticas.

Las propiedades ópticas de los polimeros orgánicos conductores del Tiofeno y sus derivados son importantes para conocer la estructura electrónica básica del material. La conjugación Π del polimero se manifiesta por medio del color y también, por los espectros electrónicos de éstos polímeros conductores. Así, la espectroscopía es una prueba de las características electrónicas de los politiofenos en su estado oxidado y reducido.

Los cambios que sufren los espectros ópticos durante el proceso de dopado son significativos y el estudio de esas varaciones juega un papel importante en la elucidación del mecanismo de dopado y de la naturaleza de las especies cargadas contenidas en la cadena polimérica.

<u>3.1.- Politiofeno.</u> El politiofeno en su estado no dopado ó neutro tiene una banda de absorción intensa con un pico máximo a 480 nm en el espectro visible característico de la transición $\Pi \rightarrow \Pi^{-1}$ (53, 54, 100, 101).

El proceso de dopado electroquímico produce un gran cambio en el espectro de absorción en la región visible del politiofeno, la banda comprendida entre 400 y 500 nm desaparece y aparece otra a partir de 650 nm hasta 2000 nm característica de la



Figura 1. Espectro de absorción visible de las películas de poli(2,2'-bitiofeno) depositadas sobre vidrio (espesor 0.1 µm) (100).

presencia de cargas libres (53,101). La figura 1 muestra el espectro de absorción del politiofeno en su estado oxidado y neutro.

En teoría conforme el dopado avanza, la banda de valencia, que al inicio estaba llena, se vuelve parcialmente vacía, el nivel de Fermi baja al nivel de valencia lo cuál asegura un comportamiento metálico. Se espera por lo tanto, que conforme aumenta la concentración del agente dopante, la banda de valencia quede más vacía y que la concentración de cargas libres y por lo tanto la conductividad eléctrica aumente (53).

<u>3.2.-</u> <u>Polialquiltiofenos.</u> Las películas para la espectroscopia en la región ultravioleta y visible se preparan en el mismo medio de la reacción sobre electrodos de 2 cm² de óxido de indio y estaño aplicando una densidad de corriente de 0.5 a 10 mA/cm². Se utiliza una hoja de aluminio como cátodo. Después de la sintesis, las películas se lavan con hexano, se secan bajo una corriente de argón y se reducen electroquimicamente con $Bu_{h}NFF_{g}$ 0.1 molar en acetonitrilo. Los espectros de absorción se registran en un espectrofotómetro. Las pruebas espectroelectroquimicas se llevan a cabo en una cubeta de cuarzo de 1x1 cm la cuál se coloca en el espectrómetro con unos posicionadores micrométricos. Para éstas pruebas se utiliza un alambre de platino como cátodo y uno de plata (+0.1 V/SCE) como referencia (60).

La conductividad y las propiedades electroquímicas del polimetiltiofeno son dependientes de la densidad de corriente y de la concentración del monómero. Esto sugiere la existencia de una relación óptima de la concentración del monómero a la densidad de corriente, sin embargo, éste óptimo no necesariamente es el mismo para cada monómero. La espectroscopia de absorción en la región visible nos proporciona la información sobre el grado de conjugación y se ha demostrado que existe una fuerte correlación entre la conjugación determinada por espectroscopia en las regiones ultravioleta, visible, infrarroja y Raman y la conductividad eléctrica y las propiedades electroquímicas de los polítiofenos (60).

Para determinar las condiciones que conduzcan al polímero más conjugado y por lo tanto al más conductor, se analizan los efectos de la densidad de carga sobre las propiedades espectroscópicas de los polialquiltiofenos.

Al aplicar bajas densidades de corriente resultan películas heterogéneas en el electrodo y una mala adhesión. Con densidades mayores a 10 mA/cm², las cuales corresponden a potenciales de 4 V/SCE disminuye la cantidad de polímero y se daña el recubrimiento de los electrodos. La figura 2 muestra el espectro del polímetilitiofeno sin dopar, sintetizado con densidades de corriente de 0.5, 1, 2, y 5 mA/cm². Estos espectros



Figura 2. Espectro de absorción visible de las películas del polimetilitofeno sintetizadas a varias densidades de corriente sobre un electrodo ITO con una carga de 100 mC/cm²: (a) 0.5, (b) 1, (c) 2, y (d) 5 mA/cm² (60).

muestran que el aumento de la densidad de corriente produce un doble efecto, un aumento de la densidad óptica de las películas junto con un ligero corrimiento batocrómico del pico de máxima absorción. La comparación con los espectros que se obtienen bajo las mismas condiciones con polinoniltiofeno (ver figura 3), muestra que esos efectos son notablemente mejorados. Cuando la densidad de corriente aumenta de 1 a 10 mA/cm². la densidad óptica aumenta de 0.4 a 0.75 y el corrimiento batocrómico del pico de máxima absorción desde 468 a 542 nm. Este corrimiento hacia el rojo indica que la longitud de la conjugación del polímero es me for cuando la densidad de corriente aumenta. Las variaciones de la densidad óptica indican que la densidad de corriente afecta la producción del polímero. Este concepto se relaciona con la cantidad efectivamente depositada sobre el electrodo. La producción del polimero admite un valor óptimo, el cual depende de la densidad de corriente. La tabla 5 indica que los polímeros estudiados donde R va de 1 a 18 átomos de carbono tienen un comportamiento similar.

Considerando la densidad óptica y el corrimiento del pico de máxima absorción hacia el rojo, el valor óptimo de la densidad de corriente se encuentra entre 5 y 10 mA/cm².

Los resultados muestran que la producción del polímero se vuelve más dependiente de los parámetros eléctricos conforme aumenta la cadena del grupo alquilo, por lo que se deben mantener



Figura 3. Espectro de absorción visible de las películas del Polinoniltiofeno sintetizadas a varias densidades de corriente sobre ITO con agua carga de 100 mC/cm²: (a) 0.5, (b) 1, (c) 2, (d) 5 y (a) 10 mA/cm². (60).

Polimero	Densidad de corriente	Potencial	Densidad óptica	Absor. Máxima	
	(mA/cm ²)	(V/SCE)		(nm)	
PCIT	0.5	1.50	0.96	518	
	1	1.65	1.02	521	
	2	2.05	1.05	525	
	5	2.75	1.10	525	
	10	3.70	1.01	523	
PC2T	2	2.05	0.83	470	
PC3T	2	2.07	0.80	472	
PC4T	1	1.68	0.43	480	
	2	2.00	0.76	486	
	5	2.62	0.93	488	
	10	3.80	0.90	480	
PCST	0.5	1.60	0.21	484	
	1	1.72	0.33	500	
	2	2.02	0.38	510	
	5	2.68	0.79	512	
	10	3.85	0.98	514	
PC7T	1	1.70	0.28	440	
	2	2.02	0.47	455	
	5	2.80	0.70	492	
	10	3.86	0.87	495	
PC8T	0.5	1.69	0.15	438	
	1	1.76	0.26	482	
	2	2.12	0.38	498	
	5	3.00	0.73	513	
	10	3.92	0.76	517	
РС9Т	0.5	1.68	0.34	440	
	1	1.80	0.49	514	
	2	2.18	0.53	518	
	5	2.95	0.65	525	
	10	3.93	0.75	542	
PC10T	0.5	1.69	0.38	426	
	1	1.82	0.69	476	
	2	2.20	0.78	485	
	. 5	3.00	0.89	498	
	10	3.95	0.91	502	

Tabla 5

Polimero	Densidad de corriente	Potencial	Densidad óptica	Absor. Máxima (nm)	
	(mA/cm ²)	(V/SCE)			
PC14T	0.5	1.75	0, 32	450	
	1	1.84	1.00	460	
	2	2.20	0.96	461	
	5	2, 98	0.95	462	
	10	4,00	0,67	460	
PC18T	1	1.78	0.72	456	
	2	2.25	0.94	440	
	3	4.00	0.92	418	

Tabla 5 (cont.)

densidades de corriente altas para sostener la velocidad de polimerización. Una comparación de los picos de máxima absorción indica que éstos sufren un corrimiento hacia longitudes de onda corta con el polietilitiofeno y el polibutilitiofeno, y aumenta alcanzando un valor óptimo en la región de 520-540 nm para el polioctilitiofeno y polinonilitiofeno, disminuyendo con el politetradecilitiofeno hasta el polioctadecilitiofeno. Estos resultados muestran que el grado de conjugación tiene un valor óptimo con los polimeros que tienen ocho y nueve átomos de carbono en la cadena, además el ensanchamiento de la banda de absorción, también sugiere que los polimeros tienen una mayor proporción de cadenas conjugadas.

<u>3.2.2.- Efecto de las cadenas ramificadas</u> (60). La tabla 6 presenta los datos obtenidos por la espectroscopia en la región visible de las películas poliméricas sin dopar del polibutiltiofeno, poliiso- butiltiofeno, polipentiltiofeno y poliisopentiltiofeno, sintetiza- das sobre electrodos de óxido de indio y estaño a diferentes densidades de corriente.

Polimero PiC4T	Densidad de corriente	Potencial	Densidad óptica	Absor. Máxima
	(mA/cm ²)	(V/SCE)		(nm)
	1.0	1.90	0.08	390
	2.0	2.24	0.27	426
	5.0	3.05	0.41	432
PC4T	5.0	2.62	0.93	488
P1C5T	1.0	1.80	0.30	490
	2.0	2.10	0.58	510
	5.0	2.80	0.85	510
PC5T	5.0	2.68	0,90	510

Tabla 6

Los resultados muestran que los polimeros que tienen cadenas ramificadas son afectadas por la densidad de corriente aplicada durante su producción y por la conjugación polimérica. La comparación de las densidades ópticas del poliisobutilitiofeno y el polibutilitiofeno indica que la densidad óptica del poliisobutiltiofeno es mucho menor que la del polibutilitiofeno lo cuál indica una baja producción o polimerización para el poliisobutilitiofeno.

Más aún. la gran diferencia entre las absorciones de los picos máximos a 432 v 486 nm para el poliisobutiltiofeno v el polibutiltiofeno revelan una conjugación menor en el poliisobutiltiofeno. Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos con el poliisopentatiofeno y el polipentatiofeno, el pico en 510 nm para ambos, indica que la conjugación no se ve afectada por el impedimento estérico en el caso de l pollisopentatiofeno (60).

<u>3.3.- Poliétertiofenos.</u> La figura 4 muestra el espectro de absorción del polimero sin dopar. En contraste a las amplias bandas de absorción observadas en los polialquiltiofenos en la región de los 450-540 nm, el espectro del poli(3-(3,6-dioxiheptiltiofeno) presenta varias estructuras blen definidas que incluyen un máximo a 552 nm y dos hombros a 510 y 610 nm. Este espectro sugiere que los grupos éter contribuyen a la estabilidad de las conformaciones que corresponden a longitudes de conjugación más efectivas. Más aún, el corrimiento batocrómico de 57 nm del pico máximo de absorción de éste polímero comparado con el de su homologo el poliheptiltiofeno confirma que es un polímero con una estructura muy conjugada (75).

La figura 5 muestra el espectro de absorción ultravioleta-visible del poll(1,14-(3-tienil)3,6,9,12-(tetraoxitetradecano)) El pico de la máxima absorción del polímero sin dopar está a 430



Figura 4. Espectro de absorción visible de una película no dopada de poli(3-(3,6-dioxiheptil) tiofeno) preparada sobre un electrodo ITO usando 50 mC/cm². (75)


Figura 5. Espectro de absorción UV-visible del poli (1,14-(3-tienil)-3,6, 9,12-tetraoxitetradecano) sobre 1TO. Carga 100 mC/cm². (----) conforme cra ce la película: (----) película sin dopar (76).

nm. El corrimiento de 50 nm hacia el azul, comparado con el poli-(3-(3,6,9,-trioxidecil)tiofeno), suglere una longitud media de conjugación menor. El espectro del polimero conforme va creciendo muestra un máximo alrededor de 750 nm que corresponde a la banda de energia del bipolaron.

Este espectro también muestra una banda residual notable lo que indica un proceso de dopado incompleto (76).

<u>3.4.- Comparación de algunos derivados.</u> En el estado sin dopar la absorción máxima de los polimeros tiene un corrimiento batocrómico desde el poliisoamiltiofeno al poli(3-(3,6-dioxilheptil)tiofeno) PDHT, el espectro de absorción del PDHT exhibe varias estructuras bien definidas. En el estado dopado el comportamiento espectroscópico del poliisoamiltiofeno PiAT, polinoniltiofeno PNT y el PDHT es diferente al del polimetiltiofeno por una absorción más intensa en 1.5 eV a un nivel medio de concentración de agente dopante y por un mayor estrechamiento de la banda barrera. Esos efectos son más pronunciados en el PDHT y se interpretan como una extensión de la longitud media efectiva de la conjugación resultante de la estabilización de las conformaciones más planas.

Los espectros del polimetiltiofeno, pollisoamiltiofeno y polinoniltiofeno sin dopar son muy similares en forma. Sus picos de máxima absorción están en 520, 510 y 535 nm respectivamente. El

espectro del PDHT difiere notablemente del de los polialquiltiofenos su nico de absorción máxima está a 552 nm lo cuál representa un corrimiento batocrómico de 57 nm comparado con su homólogo alguilo el poliheptilitiofeno el cuál tiene su pico a 495 nm. Más aún, en contraste con la banda ancha de absorción observada con los polialquiltiofenos, el espectro del PDHT neutro exhibe varias estructuras, un pico de absorción a 552 y una banda nueva a 600 nm y un borde a 510 nm. La figura 6 muestra los espectros de absorción del polimetiltiofeno PMeT, poliisoamiltiofeno PiAT, polinoniltiofeno y el poli(3-(3,6-dioxilheptil)tiofeno) PDHT a varios potenciales aplicados. La comparación de éstos espectros dopados electroquímicamente muestra que a un potencial de 0.7 V/Ag+ se tiene el mismo comportamiento en todos los polímeros, esto es, una disminución de la absorción de la interbanda y un incremento simultáneo de la absorbancia a 800 nm (1.5 eV). Al aumentar el potencial aplicado y por lo tanto el nivel de concentración del agente dopante, se produce una disminución de la intensidad de la transición $\Pi \longrightarrow \Pi^{\bullet}$, un corrimiento hipsocrómico del pico de absorción máxima y un incremento de la intensidad de la banda de 800 nm.

Hasta un potencial aplicado de 0.7 V/Ag+, ésas variaciones ocurren alrededor del punto isosbéstico a 620 nm. A po tenciales más anódicos se produce una disminución de la intensidad



Figura 6. Espectro de absorción de los polímeros registrados in situ a varios potenciales modio electrolítico, LíClo₂ o.1 M en CH₃CN (a) PMT (carga = 40 mC/cm² sobre ITO): -0.2 V/Ag; (3) 0.4; (5) 0.5; (7) 0.6; (9) 1.1. (b) PIAT (50 mC/cm² sobre ITO); (1) -0.2; (3) 0.4; (5) 0.45; (7) 0.55; (9) 0.65; (11) 0.75; (1) 0.85; (15) 0.95; (17) 1.1 (c) PMT (50 mC/cm² sobre ITO); (1) -0.2; (3) 0.4 (5) 0.5; (7) 0.6; (9) 0.7; (11) 0.8; (13) 0.9; 1.05; (d) PLHT (50 mC/cm sobre ITO): (1) -0.2; (3) 0.15; (5) 0.25; (7) 0.35; (9) 0.45; (11) 0.55; (12) 0.65; (15) 0.85; (17) 1.1 (61).

de la absorción de las interbandas y una desviación del punto isosbéstico, mientras que la absorbancia disminuye en todo el rango analizado (350-800 nm). A los potenciales aplicados más altos (1.1 V/Ag+) las características espectroscópicas de los cuatro polimeros son más consistentes con la aparición de un comportamiento casi-metálico (61).

<u>3.S.- Polifeniltiofenos.</u> La figura 7 muestra el espectro de absorción de los polimeros sin dopar. En cada caso la absorción máxima está en 520 nm. Esto confirma que el grupo fenilo no induce distorsión en la cadena polimérica, es decir, no hay impedimento estérico para la conjugación cuando se utiliza un espaciador, con una longitud apropiada, entre el anillo de tiofeno y el grupo fenilo. Más aún, el valor constante de la longitud máxima apoya la hipótesis de que el grupo fenilo no ejerce ningún efecto inductivo ó electrónico sobre la cadena comjugada.



(1) R = H (2) R = p-F(3) R = $p-CF_3$ (4) R = 2,3,4,5,6- F_x





El espectro de (2) presenta una estructura fina, con un pico máximo a 518 nm y dos bandas bien definidas a 556 y 608 nm. Esas absorciones también aparecen en los otros espectros y sus intensidades disminuyen en el siguiente orden (2)>(1)>(3)>(4). La progresiva desaparición de la estructura fina desde el polimero (2) hasta el (4) suglere que la sustitución con anillos fenilo modifica las interacciones entre los sustituyentes, alterando el efecto de orden asociado con esas interacciones (83).

<u>3.6.- Copolimeros.</u> La figura 8 muestra el espectro de absorción en la región ultravioleta-visible de una película neutra y de una película oxidada. La película neutra muestra un pico de absorción a 2.8 eV característica de la unión $\Pi \longrightarrow \Pi^{\circ}$, el cuál es un valor intermedio entre los valores para el polípirrol (3.2 eV) y el polítiofeno (2.6 eV). La película oxidada (Polítiofenoco-polípirrol) presenta dos absorciones, una a 1.4 eV y otra a 2.1 eV (102).

La figura 9 muestra el espectro de absorción de los copolímeros reducidos a 0.5 V/Ag+ provenientes de las polimerizaciones a 1.37, 1.67, 1.77, 1.87 y 2.07 V/Ag+. También se muestra, para comparación, el espectro del politiofeno. Los picos de absorción representan las transiciones de las bandas de barrera de las películas poliméricas (84).









<u>3.7.- Mezclas poliméricas.</u> La incorporación de polimetiltiofeno a una matriz de PVC no afecta sus propiedades electroquímicas.

La densidad óptica de las películas compuestas aumenta linealmente con la cantidad de carga empleada para la electropolimerización (figura 10). Así las películas transparentes tienen el 85% de transmitancia a 633 nm. De manera similar al polimetilitiofeno, el comportamiento rédox de las películas compuestas es acompañado por cambbios reversibles del espectro de absorción pasando de un color azul (forma dopada, oxidada) al color rojo (forma sin dopar neutra, reducida). La figura 11 muestra el espectro de absorción *in situ* bajo diferentes potenciales de una película de polimetilitofeno/policloruro de vinilo preparada con 20 g/L de PVC 40 mC/cm² y 5 mA/cm² sobre electrodo de óxido de indio y estaño. Esos espectros son idénticos a los que se obtienen con el polimetilitofeno en las mismas condiciones. Estos resultados indican que el comportamiento espectroelectroquímico del polimetilitofeno no se ve afectada por la presencia del PVC (87).

La figura 12 muestra los cambios en el espectro de absorción de las peliculas compuestas de polimetiltiofeno/polimetilmetaacrilato en sus estados reducido y oxidado (88).



Figura 10. Variación de la densidad óptica de los electrodos ITC contra el tiempo durante la electropolimerización del MeT: (a) en cloruro de metileno 1:1; (b) Lo mismo que en (a) más 10 g/L de PVC (c) lo mismo que en (a) más 30 g/L de PVC (B7).



Figura 11. Espectro de absorción visible a varios potenciales vs. Ag⁺ de una película de PMeT/PVC (40 mC/cm² sobre ITO) preparada con 30 g/L de PVC y Bu₄NCIO₄ 0.04 M (87)



Figura 12. Espectro de absorción visible de las películas delgadas de los polímeros sobre electrodos ITO. (----) película de PMET O: oxidada a +1.0 V/SCE; R: reducida a -0.4 V/SCE. (----) PMET-PMMA película compuesta O: oxidada +1.0 V/SCE; R: reducida a -0.4 V/SCE (88).

<u>3.8.- Polihalogenotiofenos.</u> La figura 13 muestra el espectro de absorción de una película de polibromotiofeno registrado *in situ* sobre un electrodo de óxido de indio y estaño. El pico de la absorción máxima del polímero sin dopar está a 500 nm, parecido al del politiofeno (480 nm). El espectro del polímero dopado muestra un máximo alrededor de 700 nm (91).

La figura 14 muestra el espectro de absorción en la región visible de los polimeros sin dopar. La posición del pico de la máxima absorción del poli(3,4-dimetil)tiofeno en 350 nm confirma la pérdida significativa de la conjugación en el polimero, debido al ángulo de torsión entre los monómeros adyacentes. Sin embargo, la absorción máxima del poli(ciclopenta[c]tiofeno) en 510 nm es muy parecida a la del polimetiltiofeno (520 nm), indicando que la sustitución en las posiciones tres y cuatro reduce considerablemente el impedimento estérico y que el polímero recupera su planaridad (94).



Figura 13. Espectro de absorción UV-visible in situ del PBTT registrado en LiClO₄ 0.1 M + CH₃CN, carga 100 mC/cm² sobre ITO. {----} polímero dopado, 1.3 V/SCE; {-----} polímero sin dopar, -0.2 V/SCE (91).





4.- Conductividad.

La conductividad eléctrica de los polimeros orgánicos del tiofeno y sus derivados es con mucho la propiedad más importante e interesante que poseen. Esta propiedad los distingue de los demás polímeros convencionales. La tabla 7 es una lista de los polímeros conductores típicos en donde se presentan los valores de las conductividades máximas (108).

Polimero.	Conductividad	(S/cm).
Pollacetileno	1010-	(108)
Politiofeno	10 ³	(62,65
Poli(p-fenileno)	10 ³	(108)
Poli(p-fenilenvinileno)	10 ³	(108)
Poli(p-sulfuro de feniles	no) 10 ²	(108)
Polipirrol	10 ² -10 ³	(108)
Polifurano	10 ²	(108)
Poliazuleno	10°	(108)
Polianilina	10°	(108)

Tabla 7

A continuación se presentan los valores de la conductividad eléctrica de los politiofenos que se han reportado en la literatura científica.

Polimero	Anión Dopante	Conductividad eléctrica (S/cm)	Ref.
Politiofenos sin sustit	uir:		
Politiofeno	Sin dopar	2×10 ⁻⁸	56
Politicfeno	ASF .	190	51
Polibitiofeno		2×10 ⁻²	103
Politritiofeno		5×10 ⁻³	103
Politiofenos sustituido	s:		
Polialquiltiofenos line	ales.		
Polimetiltiofeno	PF6	1975	62,65
Polietiltiofeno	ASF.	270	51
Polipropiltiofeno	C10.	160	60
Polibutiltiofeno	C10,	150	60
Polipentiltiofeno	C10,	140	60
Polihexiitiofeno	C104	10-100	100
Poliheptiltiofeno	C10,	110	60
Polioctiltiofeno	C10.	90	60
Polinoniitiofeno	C10.	100	60
Polideciltiofeno	C10 ₆	70	60

		EST. SALIR	tesis de la	NO DEBE Biblioteca
Polimero	Anión Dopante	Conductividad eléctrica (S/cm)	Ref.	
Politiofenos sustituidos	(continua	ición).		
Pollalquiltiofenos linea	les.			
Polidodeciltiofeno	C10.	10-100	100	
Politetradeciltiofeno	C10.	16	60	
Polioctadeciltiofeno	C10.	2	60	
Polieicosiltiofeno	C10 ₆	10-100	100	
Polialquiltiofenos ramif	icados.		n an tair Sign Second	Antonio de la Constancia. Centra de la constancia
Poliisobutiltiofeno	C10.	10	103	
Poliisopentiltiofeno	C10.	70	103	
Politiofenos (3,4-disust	ituidos).	and the second second		
Poli(3,4-dideuterotiofen	o)	100	103	
Poli(3,4-dimetiltiofeno)		5×10 ⁻¹	103	
Pollisotlanafteno		1-2×10 ¹	103	
Policiclopenta(c)tiofeno	PF	10-20	94	
Politertienilos	12	0.1	95	
Polifeniltiofenos				
Polifeniltiofeno	PFs	100	82	
Poli(3-(benciloxietil)ti	ofeno			
	C10 ₄	20-25	83	e e a compositor a compositor de la composi
Poliétertiofenos.				
Poli(3-(3,6-dloxlheptil)	tiofeno			
•	C104	250	75	•

Polimero	Anión Dopante	Conductividad eléctrica (S/cm)	Ref.
Poliétertiofenos (conti	inuación).		
Poli(1,14-(3-tieni1)-3,	6,9,12-tet	raoxitetradecano)	
	BF	10-2	76
Politiofenos quirales.			
(2s(+) pol1(3-(3'-tier	nil)propil-2	2-fenilbutiléter) y	
(2s(-) poli(3-(3'-tien	nil)propil-2	2-fenilbutiléter)	
	PF	1.0	92
Copolimeros			1 a
Politiofeno-co-polipirr	ol	· · · ·	
	C10.	0.15-44	84
Mezclas poliméricas.			
Polimetiltiofeno/PVC	C10.	10-15	87
Polimetiltiofeno/PMMA	C10.	20-30	88
Politiofeno/Poli(THF)	C10.	0.01-1.0	89
Politiofenos halogenado	IS.		
Polibromotiofeno	PFe	13.5	91
Polialquiltiofenos fluo	rados		
	₽F _€	4-12	90

Polimero	Anión Dopante	Conductividad eléctrica (S/cm)	Ref.
Varios.			
Poli(1,4-di-(2-tienil)be	nceno		
	C10.	1x10 ⁻⁴	104
Poli(tieno(3,2-b)pirrol	BF	5x10 ⁻³	105
Poli(etilsulfonato de so	dio)		
	н 2 0	10 ⁻⁷ -10 ⁻²	106
Poli(etilsulfonato de so	dio)		
	Br ₂ (g)	10	106

5.- Mecanismo de Conducción.

Los polimeros orgánicos conjugados neutros son generalmente aislantes y algunas veces semiconductores. Los electrones no pueden moverse libremente a lo largo del polimero, entre el material ó a través de él por la falta de portadores de carga y también por los enlaces de diferente longitud en la cadena polimérica. Para hacer polimeros eléctricamente conductores, se debe introducir portadores móbiles de carga, esto se realiza, típicamente, mediante una serie de oxidaciones y reducciones, comúnmente llamada "doping" ó proceso de dopado, en analogía a los cambios similares que ocurren en las propiedades eléctricas de los semiconductores inorgánicos durante tal proceso.

En el proceso de oxidación electroquímica del politiofeno la cadena neutra del polimero se oxida por la eliminación de un electrón para producir un radical catiónico conjugado. Este radical está deslocalizado sobre cierta porción de la estructura del polimero, pudiendo abarcar hasta cuatro unidades monoméricas (107), creando un defecto estructural (relajación de la malla). Este defecto que contiene carga positiva y spin, es comúnmente llamado polaron. Aquí pueden ocurrir dos procesos: a) el polarón, puede oxidarse por segunda vez para formar un bipolaron, y b) puede ocurrir una segunda oxidación sobre la cadena neutra del polímero, pero en otro sitio, y los dos polarones se difunden y combinan su spin formando un enlace.



Cuando los niveles de la concentración del agente dopante aumentan, la concentración del spin alcanza un máximo, y conforme los bipolarones se forman por la oxidación de un polaron ó por la combinación de las especies radicales de dos polarones sobre la cadena, ésta concentraación disminuye (107).

Las cargas positivas creadas sobre la estructura ó el esqueleto del polímero son las portadoras de la carga en la conducción eléctrica. El resultado final es un politiofeno que tiene alta conductividad. Esos estados polarónicos están localizados en la banda de barrera causando cambios notables en el

espectro óptico conforme el polímero se vuelve conductor. Entonces con el proceso de dopado, la alta energía de transición de las interbandas desaparece y se observa un incremento de la absorción a baja energía (107).

El transporte de las cargas positivas, se lleva a cabo debido a su mobilidad a través de los segmentos conjugados de la cadena polimérica y al salto de las cargas entre las cadenas. El número de estas cargas contenidas en el material y su relativa mobilidad controlan la conductividad eléctrica.

El contraión estabiliza la carga sobre el polímero pero no es demasiado móbil dentro del material. Así, los politiofenos son conductores electrónicos verdaderos y no conductores lónicos.

La conductividad de éstos polímeros orgánicos es del tipo p (positivo), indicando que las especies móbiles son portadores positivos. Un proceso similar ocurre en la reducción del poliacetileno con naftaluro de sodio, lo que produce una película reducida con iones sodio. Los aniones sobre la cadena del poliacetileno son móbiles y el polímero es un conductor del tipo n (negativo).

6.- Estabilidad Térmica.

Los politiofenos (politiofeno, polimetiltiofeno, y poli(3,4-dimetiltiofeno)) tienen una gran estabilidad térmica; 250°C en aire y 700°-800°C en atmósfera inerte ó al vacio (109).

Las películas de politiofeno son estables por varias horas a una temperatura de 80°C. El pico del potencial de oxidación sufre un corrimiento catódico de 0.88 mV/grado conforme aumenta la temperatura ver la figura 15 (47).

7.- Solubilidad.

Las películas de polítiofeno en su estado conductor ó aislante se pueden exponer al aire ó a una corriente de oxigeno y luego someterse a los ciclos electroquímicos en una solución de algún electrolito y continuán manteniendo su capacidad rédox reversible (47). Además son muy estables bajo diferentes condiciones. Son insolubles en ácidos, bases y en disolventes orgánicos comunes, por ejemplo cuando las películas se colocan en ácido clorhidrico 6 molar, en sosa ó en dicloroetano por una hora, éstas conservan sus propiedades electroactivas al someterse a los ciclos rédox (47).



Figura 15. Voltamogramas cíclicos del (Pt)-politiofeno-BF4 en función de la temperatura en etilamoniotetrafluroborato 0.1 M/CH₃CN (47)

8. - Propiedades Electroquimicas.

8.1. - Politiofeno.

8.1.1.- Potenciales anódicos y catódicos. La tabla 8 se presenta el potencial de oxidación del tiofeno comparado con otros monómeros. También presentan los valores correspondientes al número de electrones consumidos por molécula (n) durante la reacción de electrooxidación, la composición elemental y la conductividad eléctrica de los respectivos polímeros. El potencial de oxidación del tiofeno es igual a 2.06 V/SSCE y el número de electrones consumidos por molécula es igual a 2.7 (2).

En la tabla 9 se observa que el grado de oxidación, determinado por la composición elemental, está en el rango de 0.05 a 0.30 y que la conductividad eléctrica varia de 0.02 a 20 S/cm (2). En la tabla 10 se presentan los potenciales de oxidación del tiofeno y sus derivados asi como el de sus correspondientes polimeros. Los potenciales de oxidación de los polímeros son menores que los potenciales de oxidación de los monómeros y el número de electrones consumidos por molécula es, en promedio, igual a dos (2).

Garnier y sus colaboradores (3) reportan el potencial de oxidación del tiofeno y de otros monómeros en diferentes condiciones (ver tabla 11). El potencial de oxidación del tiofeno es de 1.6 V/SCE y la conductividad eléctrica del politiofeno está entre 10 y 100 S/cm (3).

Compuesto	Epa	n	Composición	σ(S/cm)
Pirrol	1.20	2.2	C.H.S.SN0.S(BF.)0.15	100
Tlofeno	2.06	2.7	C, H ₃ , ₃ S ₀ , ₈ (BF,) ₀ , ₀₈	0.02
Bitiofeno	1.32		C, H2.1S(HSO,)0.17	0.1
Indol	1.26	2.1	C_H_6'_1N(C10,)34	0.02
Tlonafteno	1.75	2.4	C_H_5'_6S(C10,)_0'16	0.008
Carbazol	1.30	2.5	C12H12N(C10,)0.45	0.001
Azuleno	0.96	2.1	C10Hg.5(C10,)0.25	1.0
Fluoreno	1.82	2.5	C13Hs.s(BF4)0'23	0.0001
Fluoranteno	1.68	2.0	C15Hg.5(BF,)0'18	0.001
Trifenileno	1.83	2.7	C18H11. (BF.) 0.2	0.0001
Pireno	1.33	1.7	C16H12(C10,)0.31	1.0

Tabla 8

Tabla 9

Compuesto	Composición	σ(S/cm)
Tiofeno	C,H3.3Sp. (BF,)0.07	0.02
	C _k H ₂ (C10 _k) ₀ .3	10-20
	C.H ₂ S(BF.) _{0'3}	10-20
	C,H2S(CF3S03)0'3	10-20
	C ₄ H ₂ S ₀ . se(BF ₄) ₀ . os	0.1
	C,H2S0.92(C10,)0.13	1.0
Bitiofeno	C.H., 1S(HSO.) 0.17	0.1
3-Metiltiofeno	CsH_S(CF3S03)0.25	1.0 10-30
	C_H_S(CF_SO_)	30-100
	C_HS(C10.)	100
3,4-dimetiltiofeno	C_H_S(CF_S0_)0-3	10-50
		0.001

Compuesto E	Cps (monómer (V/SSCE)	o) Epg (polimero) (V/SSCE)
Tiofeno	2.06	0.96
3-metiltiofeno	1.86	0.72
3-iodotiofeno	2.03	· <u> </u>
3-bromotlofeno	2.10	1.06
3-tiofenoacetonitrilo	2.22	1.12
ácido 3-carboxílico tiofen	0 2.28	
3-cianotiofeno	2.46	
3-nitrotiofeno	2.69	

Tabla 10

Tabla 11

Compuesto	V/SCE	Elementos	σ(S/cm)
Pirrol	0.8	75(C+H+N), 25(C1+0)	30-100
Indol	0.9	70(C+H+N), 30(C1+O)	0.01
Azuleno	0.9	72(C+H), 28(CI+O)	0.1
Tiofeno	1.6	75(C+H+S), 25(C1+O)	100
Furano	1.85	74(C+H+O), 26(B+F)	80

En otros estudios del tiofeno y sus derivados se reportan los potenciales de oxidación del monómero y del polímero respectivamente (ver tabla 12), se observa que en todos los casos el potencial de oxidación del polímero es menor al potencial de oxidación del monómero respectivo (54).

Compuesto	Epa (Monómero) (V/SCE)	Epa(Polimero) (V/SCE)
Tiofeno	1.65	1.10
Bitiofeno	1.20	0.70
3-metiltiofeno	1.35	0.77
3-bromotiofeno	1.85	1.35
3,4-dibromotiofeno	2.00	1.45
3,4-dimetiltiofeno	1.25	0.98
3,4-metiletiltiofeno	1.26	1.06
3,4-dietiltiofeno	1.23	1.10
3-tiometiltiofeno	1.30	0.72

Tabla 12

La figura 16 muestran las curvas que se obtienen en la electropolimerización del tiofeno. La curva (1a) muestra un incremento pronunciado de la corriente (1) cuando el valor del potencial es mayor que 1.6 V/SCE, la curva (1b) indica que la corriente se estabiliza después de algunos minutos (3).



Figura 16. (a) Curva potendiodinámica i-V de un electrodo de Pt anódicamente polarizado. Medio electrolítico: CH₃CH + Bu₄NCIO₆ 0.1 H + tiofeno 0.01 H; velocidad de barrido: 20 mV/seg; H₂O 0.01 mol/L. (b) Cuva i-t de un electrodo de Pt polarizado a +1.6 V/SCE. Medio electrolítico igual que en (a) (3).

8.1.2.- Voltamograma ciclico. El voltamograma ciclico típico de una película de politiofeno muestra diferentes formas en la región anódica. Cuando se obtiene a partir de tiofeno se observa un sistema rédox sencillo y simétrico. Pero cuando se obtiene a partir de bitiofeno el cuál tiene un potencial de oxidación menor, se presenta en el voltamograma ciclico un proceso de oxidación y dos de reducción (ver figura 17) (101).

El pico del potencial de oxidación de la película de politiofeno con BF4 está a +1.0 V (ver figura 18) (2). El voltamograma de la película de 1 μ m de espesor tiene un ancho del pico a la altura media de 300-350 mV. Las películas derivadas del 2,2'-bitiofeno también tienen un potencial de oxidación de +1.0 V, sin embargo, su voltamograma revela un pico de oxidación más agudo con un ancho del pico a la altura media de 90 mV (3).

Los potenciales de oxidación del polítiofeno varian dependiendo del monómero de origen como se observa en el siguiente cuadro (103).

	Monómero	Polimero	Epa (V/SCE)
	Tiofeno	Politiofeno	0.95
	Bitiofeno	Polibitiofeno	0.97
1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 - 1999 -	Tritlofeno	Politritiofeno	1.04



Figura 17. (a) Voltamograma cíclico de un electrodo recubierto. Politiofeno. Velocidad de barrido: 100mV/seg (101). Los polímeros deuterados del tiofeno tienen los mismos potenciales de oxidación (103).

P	olimero	Epa (V/SCE)	
	Politiofeno	0.95	
	Poli(3,4- ² H ₂ T)	0.95	
	Pol1(2,5- ² H2T)	0.95	
an a	Poli(² H2T)	0.95	

8.1.3.- El dopado y no-dopado. La oxidación o dopado del politiofeno corresponde a la transferencia de carga entre el electrodo de trabajo y el politiofeno y a la migración de ésta carga a la interface de la película polimérica y el medio electrolítico. Un anión presente en la solución, migra al polímero para asegurar la electroneutralidad. Este fenómeno se repite hasta que los lugares electroactivos se oxidan. El proceso es acompañado por un cambio de volumen del polímero hasta que se alcanza un determinado nivel de concentración del agente dopante en la matriz polímérica.

La reducción o compensación del politiofeno es más compleja. Generalmente es un proceso en el que las cadenas poliméricas se reestructuran debido a la expulsión del anión al medio electrolítico (54).

8.1.4.- Electroactividad rédox. El politiofeno es un polímero electroactivo, la electroactividad se observa en los voltamogramas ciclicos, una prueba de ello es la variación lineal de la corriente anódica en función de la velocidad de barrido (48). Esto se puede ver en la figura 18 (2) y 19 (101).

8.1.5.- Reversibilidad rédox. La reversibilidad de los procesos rédox del politiofeno se determina mediante el cálculo de la carga involucrada en los ciclos de oxidación y reducción, respectivamente, Qox y Qrod. Para tener una reversibilidad ideal Qox debe ser igual a Qrod. También se puede determinar la reversibilidad del politiofeno al utilizar los voltamogramas cíclicos, es decir, conforme los voltamogramas sean más simétricos se dice que el proceso rédox es más reversible.

8.1.6. - Estabilidad rédox. La película de polítiofeno se puede someter a cíclos entre el estado conductor (oxidado) y el estado semiconductor (reducido) sin que el polímero sufra una descomposición significativa (48).

8.1.7.- Comportamiento rédox y los sustituyentes. Al construir las gráficas de los potenciales de oxidación de los




Figura 19. Voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (en mV/seg) para un electrodo redubierto de PT en perclorato de tetraetilamonio 0.1 H en acetonítrilo (a) a 25° C y (b) a -25° C. La sensibilidad fue proporcional a la velocidad de barrido (101). diferentes derivados del tiofeno contra las constantes de Hammet se obtiene una linea recta, indicando con esto que la influencia de los sustituyentes en las reacciones es predecible (48). El ajuste lineal indica que los monómeros se oxidan mediante el mismo mecanismo, es decir, la electrooxidación es el resultado de la eliminación de un electrón II del anillo de tiofeno (47). El signo positivo de la constante de Hammet revela que conforme los sustituyentes se vuelven más electrófilos la electrooxidación se vuelve más dificil. El impedimento estérico es, en este caso, mínimo (47) lo que suglere que el efecto principal de los sustituyentes es electrónico (figura 20) (47).

Existe un rango de potencial óptimo que favorece la reacción de acoplamiento de los radicales para formar las películas poliméricas. Por lo tanto, no todos los monómeros derivados del tiofeno se pueden oxidar, debido a las diferencias de reactividad de los intermediarios lo que se ve reflejado en los diferentes potenciales de oxidación.

La linea recta que se obtiene al construir una gráfica de los potenciales de oxidación de los monómeros contra los potenciales de oxidación de los polímeros correspondientes suglere que las estructuras electrónicas de los monómeros son semejantes a las de los polímeros correpondientes (ver figura 21) (47).







Epa del polímero (v)



8.2. - Polialguiltiofenos lineales.

8.2.1.- Potencial de oxidación de los monómeros. Mediante la voltametria cíclica se mide el potencial de oxidación de los monómeros en una solución de acetonitrilo que contiene LICIO₆ 0.5 molar. Para las concentraciones bajas de monómero (0.01 molar) se emplean velocidades de barrido más altas (500 mV/seg) para prevenir la polimerización.

8.2.2. - Formación de la película. Para esto se emplea un ánodo de platino con una superficie de 0.07 cm², se pule con una pasta de diamante de 0.05 μ m antes de cada prueba. Como contraelectrodo se emplea un alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado y se trabaja de acuerdo a la técnica ya descrita.

8.2.3. - Electroquimica. Después de la electropolimerización el ánodo se lava con acetonitrilo y se transfiere a otra celda que contiene $Bu_{s}NPF_{g}$ 0.1 molar en acetonitrilo para el estudio electroanalítico de la película (60).

La tabla 13 presenta los datos electroquímicos obtenidos por voltametría cíclica de varias películas poliméricas usando una carga de 100 mC/cm² sobre platino.

Los diferentes monómeros tienen casi el mismo potencial de oxidación, de acuerdo con el efecto inductivo de los diferentes sustituyentes alquilo. Con un barrido de potencial de 50 mV

realizado en el medio de sintesis que contiene los diferentes monómeros se muestra que la polimerización se realiza entre 1.6 y 1.65 V/SCE. Se observa un ligero incremento del potencial establecido para el tetradodeciltiofeno y para el octadeciltiofeno (1.7 V/SCE) debido a la menor concentración utilizada. Los resultados muestran que la longitud de la cadena del grupo alquilo afecta de manera limitada la reacción de electropolimerización. La figura 22 (60) muestra los ejemplos representativos de los voltamo gramas ciclicos de las películas del polietiltiofeno, polinoniltiofeno y el octadeciltiofeno preparados con 100 mC/cm². Estas curvas y los datos de la tabla 13 muestran que la longitud de la cadena del grupo alguilo produce dos efectos principales en el comportamiento electroquímico de los polímeros. Por un lado, el potencial anódico aumenta desde 0.66 V/SCE para el polimetiltiofeno hasta 1.10 V/SCE para el polioctadeciltiofeno, y por otro lado la simetria de los voltamogramas aumenta desde el polimetiltiofeno hasta el polinonitiofeno y disminuye con los grupos alguilo más grandes. Además, los voltamogramas revelan la presencia de una preonda en 0.5 V/SCE, cuya intensidad crece con la longitud de la cadena hasta el polideciltiofeno. La tabla 13 muestra también que el nivel de la concentración del ión dopante es casi constante para todos los polimeros.



Figura 22. Voltamogramas cíclicos de las películas de los polímeros sobre electrodos ITO (S = $_2$ 0.07 cm²) registrados en Bu₄NPF₆ 0.1 K/CH₃CN (carga 100 mC/cm², velocidad de barrido 50 mV/cm): (a) polietiliófeno PC2T, (b) polinoniliófeno PC9T, (c) polidecaoctiltiófeno PC18T (60).

Polímero	Epa (Mon.)	Epa (Pol.)	Epc	Nivel de	
	(V/SCE)	(V/SCE)	(V/SCE)	dopado (%)	
PC1T	1,82	0.66	0.66	18	
PC2T	1.82	0.72	0.64	15	
PC3T	1.83	0.75	0.70	16	
PC4T	1.84	0.80	0.75	19	
PC5T	1.84	0.85	0.78	17	
PC7T	1.84	0.99	0.91	16	
PC8T	1.84	1.01	0.94	16	
PC9T	1.84	1.02	0.93	16	
PC10T	1.84	1.03	0.91	17	
PC14T	1.84	1.08	0.94	16	
PC18T	1.85	1.10	0.92	15	

Tabla 13

La interpretación de los voltamogramas ciclicos es más delicada ya que la forma del voltamograma depende del electrolito usado en los ciclos, de la contribución relativa de la corriente capacitiva y también depende de la distribución de las longitudes de los segmentos conjugados en el polimero. Más aún, en el caso de los polialquiltiofenos la situación se complica por la disminución de los lugares electroactivos del polimero conforme la longitud de la cadena aumenta. Esto da como resultado cambios en la morfología y en el espesor de las películas así como en su comportamiento capacitivo.

La figura 23 representa la variación de la relación de los picos de corriente anódica y catódica I_{Pe}/I_{Pc} como una función del número de átomos de carbono en la cadena. Esta gráfica muestra que la relación I_{Pe}/I_{Pc} es mínima cuando la cadena del grupo alquilo tiene entre slete y nueve átomos de carbono lo cuál sugiere que la reversibilidad electroquímica es óptima alrededor de esa longitud de cadena.

8.3. - Pollalguiltiofenos ramificados.

8.3.1. - Electropolimerización. La figura 24 (60) muestra las curvas de corriente (i) contra el potencial (V) due corresponden a la electropolímerización potenciostática del isopropiltiofeno, isobutiltiofeno y el isopentiltiofeno comparadas con las curvas de sus homólogos lineales. En el caso de las cadenas de los grupos lineales, la corriente aumenta drásticamente en 1.6 V/SCE, lo que indica que la polimerización es rápida. Al contrario, en el caso del isopropiltiofeno, no se observa un aumento de la corriente sino hasta que el potencial se eleva a 2.5 V/SCE. La electropolimerización del isopropiltiofeno no se puede llevar a cabo en el rango de concentraciones de 0.2 a 0.5 molar, tanto en condiciones potenciostáticas como en galvanostáticas. Este resultado muestra que el impedimento estérico del grupo isopropilico es suficiente para inhibir totalmente la electropoli-



Figura 23. Variación de la relación de los picos corriente anódica y catódica Ipa/Ipc en función del número de carbonos de la cadena alguídica (60).





merización. La forma de la curva para el isobutiltiofeno muestra que se necesita un sobrepotencial para realizar la polimerización claramente electroquímica. Este resultado demuestra 1a persistencia del impedimento estérico para dificultar la. polimerización. Finalmente el hecho de que la curva de la electropolimerización del isopentiltiofeno sea idéntica a las de los monómeros que tienen cadenas lineales revela que el efecto cadena ramificada sobre la reacción estérico de ła de polimerización disminuye cuando la cadena ramificada está separada del anillo de tiofeno por dos grupos metileno.

Estos resultados muestran ciaramente que la posibilidad de que un monómero sustituído pueda ser electropolimerizado está determinado por los factores estéricos.

8.3.2.- Electroquimica. La figura 25 (60) muestra los voltamogramas del poliisobutiltiofeno y el del poliisopentiltiofeno comparados respectivamente con sus homólogos lineales. Estas curvas y los datos presentados en la tabla 14 muestran que el potencial anódico del poliisobutiltiofeno está en 0.94 V/SCE, el cuál es 140 mV más grande que el del polibutiltiofeno. Los datos de ésta tabla revelan que éstos efectos están acompañados por una disminución de la reversibilidad electroquimica y del nivel de la concentración del agente dopante.

Una comparación de los voltamogramas del pollisopentil-



Figura 25. Comparación de los voltamogramas cíclicos de los politiofenos sustituídos en la posición 3 por cadenas alquilicas lineales y ramificadas registradas en BuANPF6 0.1 M/CHJCN (carga 100 mC/cm² sobre Pt (S = 0.07 cm²), velocidad de barrido 50 mV/seg. 1: (a) PMeT, (b) PC4T, (c) PiC4T, (d) PC5T, (e) PiC5T (60). tiofeno y el del polipentiltiofeno y los datos de la tabla 14 muestran que la diferencia entre los potenciales de oxidación de los dos polimeros es solo de 50 mV con los niveles de concentración de agente dopante similares.

Polimero	Epa (V/SCE)	Epc (V/SCE)	Nivel de dopado (%)	Ipa/Ipc
PC4T	0.80	0.75	19	1.35
PIC4T	0.94	0.84	7	2.20
PC5T	0.85	0.78	18	1.25
PIC5T	0.90	0.85	21	1.40

Tabla 14

8.3.3.- Estabilidad rédox y reversibilidad. Después de 1.6x10⁶ cíclos, la carga intercambiada en el polioctiltiofeno durante los cíclos voltamétricos representa el 80% de la carga inicial. Esto demuestra el mejoramiento de la reversibilidad del polioctiltiofeno comparada con el polimetiltiofeno (60).

8.3.4. - Efecto del electrolito. El polimetilitofeno es el poliheterocício con la conductividad más alta, con esto en mente, se estudia su comportamiento con diferentes electrolitos que incluyen especies catiónicas como el Li⁺, Bu_uN⁺ y especies aniónicas como las PF_{a}^{-} , Clo_{u}^{-} , BF_{u}^{-} , y $CF_{a}SO_{a}^{-}$.

Los aniones afectan principalmente la sintesis del polimero. La naturaleza de los cationes afecta esencialmente el comportamiento rédox del polimero.

La figura 26 (67) muestra el voltamograma de una pelicula de polimetiltiofeno de un espesor de 100 nm sintetizada y analizada en Bu_kNC10_k 0.1 molar en acetonitrilo. La primera onda de oxidación está en 0.7 V, la corriente pico de ésta onda varia linealmente con la velocidad de barrido hasta 200 V/seg, lo cuál es característico para las especies absorbidas sobre una superficie. Para velocidades de barrido altas, la corriente pico varia linealmente con la raiz cuadrada de la velocidad de barrido, lo que indica que la cinética de la transferencia de la carga está limitada por la difusión. Los voltamogramas muestran una gran cantidad de corriente residual en la región del potencial más aliá del pico de oxidación. Varios autores atribuyen esto a una corriente capacitiva, similar a la de un metal poroso.

Las peliculas del polimetiltiofeno se pueden someter a ciclos entre -0.2 y +1.0 V sin la pérdida aparente de electroactividad después de 1.2×10^5 ciclos. También aparece un segundo proceso de oxidación a 1.5 V lo que ocasiona una caida irreversible de la electroactividad de la pelicula. El proceso de reducción presenta dos componentes.



Figura 26. (la-le) Voltamogramas cíclicos obtenidos con una películas de PMoT de 100 nm sobre Ft con Bu_4NCIO_4 0.1 N en CH_3CN para la síntesis y el análisis. Velocidad de bàrrido 100 mV/seg (67).

La carga rédox varia linealmente con el espesor hasta 125 nm, correspondiendo a una carga de 125 mC/cm² consumidos durante la electropolimerización. Arriba de este valor la carga rédox es menor de la esperada, lo que indica una pérdida de la electroactividad de la película ó de una disminución en la eficiencia de la reacción.

La figura 27 (67) muestra los voltamogramas de las películas preparadas con sales de lítio. Las curvas obtenidas con PF_{s}^{-} , ClO_{s}^{-} , y BF_{s}^{-} , tienen formas similares mientras que con el $CF_{3}SO_{3}^{-}$, se produce una onda anódica menos definida.

La tabla 15 presenta los datos electroquimicos de varios polímeros. El valor más bajo de potencial de oxidación se obtiene con el LiPF_s y el mayor se obtiene con el LiCF₃SO₃. Se tiene la misma secuencia para \bullet l ancho de los picos.

La dependencia del potencial de oxidación con la velocidad de barrido es mayor para el PF_{g} que para el $CF_{g}SD_{g}$. La carga intercambiada durante los ciclos rédox disminuye desde el LiPF_g hasta el LiCF_SO_.

La figura 28 (67) muestra los voltamogramas ciclicos obtenidos con las sales de $Bu_k N^k$ asociados con la misma serie de aniones. Como se observa son similares a los que se obtienen con las sales de litio.



Figura 27. Voltamogramas cíclicos obtenidos con películas de 100 nm sobre Pt sintetizadas y analizadas en electrolitos de Lítio (0.1 M en CH₃CN). Velocidad de barrido 10 mV/seg (.-.-) LiPF₆; (----) LiCF₃SO₃ (67).



Figura 28. Voltamogramas cíclicos obtenidos con película de 100 nm sobre Pt sintetizadas y analizadas en electrolitos de tetrabutil amonio (0.1 M en CH₃CN). Velocidad de barrido 10 mV/seg (----) Bu4NFE₃(----) Bu4NCIO₄; (....) Bu4NFB₄; (----) Bu₄NCF₃SO₃. (67).

Electrolito	Epa (V/SCE)	PWHH (mV)	Ipa v ⁻¹ mAs/Vcm	Q mC/cm ⁻²
LiPFs	+0. 54	240	22.9	11.1
LICIO	+0.58	230	22.1	8.8
LIBF	+0.58	250	20.3	9.1
LICF, SO,	+0.66	490	14.6	7.9 ···, ··, ··.
BusNPFs	+0,63	240	25.7	8.7
Bus NC10s	+0.64	240	24.6	8.4
Bu, NBF,	+0.68	260	24.1	8.1
Bus NCF2SO2	+0.75	400	16. 1	6.4

Tabla 15

Los datos electroquímicos del $B_{U_k}N^*$ se presentan en la tabla 15, los cuales muestran un crecimiento de los picos de potencial anódico, un incremento en el ancho de los picos y una disminución de la carga intercambiada.

La tabla 16 presenta los valores de $D^{1/2}{}_{I}C$, como se puede observar con la serie del Li^{*} la velocidad de transferencia en los procesos anódico y catódico aumenta desde 3.7 para el LiCF₃SO₃ hasta 8.4 para el LiPF_g y desde 10.8 para el LiCF₃SO₃ hasta 20.9 para el LiPF_g. Para el caso del Bu₄N^{*} la velocidad de transferencia es casi constante e igual a 7.5 para el proceso anódico y para el proceso catódico aumenta desde 14.4 para el

	Electrolito	10 ⁵ D _a C	10 ⁵ D _c C
:	Lipf	8.4	20.9
	LICIO	6.5	15.0
	LiBFL	4.0	15.0
	LICF3503	3.7	10.8
	BusNPFs	7.0	25.0
	Bus NC10s	7.5	20.0
	Bu, NBF,	7.5	17.2
	BuyCF3S02	7.5	14.4

Tabla 16

 $Bu_{\xi}NCF_{3}SO_{3}$ hasta 25.0 para el $Bu_{\xi}NPF_{g}$. Para las dos series de sales los valores de los procesos anódicos son la tercera parte del valor del de los catódicos lo que indica que los procesos de reducción son más rápidos que los procesos de oxidación.

8.3.4.1.~ Efecto del anión. La tabla 17 presenta las características de las películas de polímetiltiofeno analizadas en LiCIO₆. Esos resultados muestran que al reemplazar el anión inicial por CIO₆ se producen modificaciones en la estructura del polímero durante la síntesis (67).

8.3.4.2.~ Efecto del catión. La tabla 18 muestra que las películas sintetizadas con el $Bu_{s}N^{*}$ exhiben, cuando se someten a una serie de ciclos con el correspondiente electrolito de litio,

Electrolito sintesis	Anión análisis	Epa (V/SCE)	PWHH (mV)	I v ⁻¹ (mAs/Vcm ²)	Q mC/cm ²
Liclo	C10,	+0.66	350	17.6	7.5
LiCF3S03	CF3SO3	+0.87	—	11.1	6.6
LiCF3S03	C10 ₄	+0.77	740	11.2	6.6
LiBFs	BF.	+0.70	490	15. 1	8.4
LIBF	C10.	+0.62	380	17.7	9.7
Lipfe	PF	+0.60	350	17.4	9.6
Lipfe	C10,	+0.61	380	16.8	9.3

Tabla 17

Tabla 18

Electrolito sintesis	Catión análisis	Epa (V/SCE)	P₩HH (mV)	lν ⁻¹ (mAs/Vcm ²)	Q mC/cm ²
LiPF	Li.	+0. 54	240	22.8	10.9
LIPF	Bu _k N [*]	+0.64	240	22.6	8.6
LICIO,	Li*	+0.56	240	22, 8	8.4
LICIO,	Bu⊾N [®]	+0.61	260	21.1	6.5
LiBF	L1 [*]	+0.58	240	20.0	8.6
LiBF	Bu _k N [*]	+0.64	240	20.6	7.9
LiCF ₃ SO ₃	Lit	+0.66	500	11.1	6.6
LiCF3S03	Bu N	+0.94			5.5
BuwNPF	Bu _w N [*]	+0.63	220	24.6	8.9
BuwNPF	Li*	+0.54	240	21. 1	9.8
Bus NC10s	Bu⊾N [*]	+0.62	260	21.7	7.5
Bus NCIOs	Li*	+0. 58	260	20.6	6.8
Bu, NBF,	Bu _k N	+0.67	260	24.5	8.1
Bu, NBF,	Li ⁺	+0.58	230	19.4	8.5
Bus NCF3S03	Bu _k N [*]	+0.96	410	20.8	8.5
BusNCF3S03	Li*	+0.67	410	18.0	10.1

un mejoramiento en la cantidad de carga intercambiada (5% a 20%) y una disminución del potencial de oxidación (40mV a 100 mV).

Se observa un efecto contrario con las películas sintetizadas con sales de lítio y sometidas a los cíclos con su correspondiente sal de $Bu_{\psi}N^{+}$. Los cambios que ocurren después de la sustitución del catión sugieren que la naturaleza del catión afecta principalmente ol comportamiento electroquímico del polímero y no o su estructura. (67).

8.3.5. - Efecto del espesor de la película. La figura 29 (99) сопрага los voltamogramas de las películas del polimetiltiofeno en función del espesor. Esas curvas y los datos de la tabla 19 muestran que la disminución del espesor de la película conduce a una disminución del ancho de la onda anódica. junto con un corrimiento de 90 mV del pico de la corriente anódica hacia potenciales positivos. Esos resultados sugieren que la reversibilidad electroquímica del proceso rédox mejora conforme disminuye el espesor. La tabla 19 muestra los resultados de las corrientes anódicas y catódicas, tales datos sugieren que la contribución de la corriente capacitiva es independiente del espesor de la película (99).



Figura 29. Voltamogramas cíclicos registrados en Bu4NClO40.1 M en CH3CN de las películas de PMeT preparadas sobre ITO con MeT 0.1 M y 5 mAcm²: (---) 200 nm, (---) 50nm, (----) 5nm (99).

8.4. - Poliéteres.

8.4.1.- El pol(3-(3,6-dioxiheptil)tiofeno). La voltametria cíclica de éste polímero se lleva a cabo en acetonitrilo seco que contiene LiClO₄ ó Bu₄NClO₄ con películas depositadas en el_ectrodos de platino con áreas de 0.07 y 0.7 cm², todos los potenciales están referidos al calomel saturado.

Espesor (nm)	Epa (V/SCE)	Epc (V/SCE)	Ipa µA/cm ²	lpc μA/cm ²	Imin/Ipa
<u> </u>					
6	0.52	0.56	7.4	2.9	0.56
14	0.53	0.56	15.2	5.6	0.55
21	0.54	0.56	23.7	9.9	0, 57
54	0.56	0.56	71.4	28.6	0.56
104	0.58	0.55	148	56.8	0.56
190	0.61	0.53	236	104	0.57

Tabla 19

El voltamograma ciclico de éste polímero en $Bu_{b}NClO_{b}$ y en LiClO_b, figura 30 (75), es poco usual para los derivados del polítiofeno y presenta dos componentes distintos los cuáles incluyen un primer par de ondas voltamétricas a 0.5 V y un sistema rédox a 0.8 V.

Sustituyendo al $Bu_k N^*$ por el Li^{*} se producen modificaciones del voltamograma: Un incremento en la intensidad del primer



Figura 30. Voltamogramas cíclicos del poli(3-(3,6-dioxiheptil)tiofeno en MeCN, carga de 140 mC/cm² sobre FL (0.07 cm^2) , velocidad de barrido 30 mV/seg, concentración del slectrolito 5x10⁻¹ mol/L, (a) en LiCIO₄; (b) en Bu₄NCIO₄ (75). sistema y un corrimiento de ambas ondas anódicas hacia potenciales menos anódicos. Más aún, mientras que con el $Bu_k N^*$ el voltamograma cíclico es independiente de la concentración del electrolito, un aumento de la concentración del Li^{*} produce una disminución del pico de potencial y un estrechamiento de las ondas voltamétricas (75).

8.4.2.- Polimetoxitiofeno. El voltamograma cíclico del metoxitiofeno exhibe una onda irreversible a 1.32 V/SCE. La prueba se lleva a cabo con 1.3 mM de monómero en una mezcla 3:1 de $H_2O-M=CN$ que contiene N_GCIO_q 0.1 molar a una velocidad de barrido de 100 mV/seg.

La película de polimetoxitiofeno se obtiene sobre el electrodo al someter la solución a un potencial constante de 1.3 V en NaClO, durante 10 segundos (Q = 7.21 mC). El electrodo recubierto con esta película se lleva a una solución acuosa de NaClO, 0.1 molar.

La figura 31 (81) muestra los voltamogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido después de 5-10 ciclos entre un rango de potencial de -0.5 V y 0.8 V. En ellos se observa una onda de oxidación y dos ondas de reducción a potenciales menos positivos que los del politiofeno (700 mV).

8.4.2.1. - Estabilidad. Los voltamogramas cíclicos de las películas en solución acuosa de $C[O_n]$ son iguales a los



Figura 31. Voltamogramas cíclicos en estado estacionario de una película de 3-metoxitiofeno polimerizado sobre un eletrodo de carbono NaClO4/H2O, a diferentes velocidades de barrido. Carga 80.1 mC/cm² (81).

voltamogramas cíclicos de las películas expuestas al aire durante 6 ó 12 horas ó después de ser expuestas a cíclos entre -0.5 V y 0.8 V. Después de 40 cíclos en este rango de potencial la Q observada disminuye el 5%.

8.4.3. - Poll(1,14-(3-tienil)-3,6,9,12-tetraoxitetradecano). La figura 32 (76) muestra la curva (1) vs. (V) registrada durante el barrido de potencial (20 mV/seg) en el medio de reacción. La corriente anódica correspondiente a la electropolimerización empieza a crecer a 1.0 V y se eleva agudamente a 1.32 V. Este potencial es 250-300 mV más pequeño que el que se requiere para electropolimerizar a los alquiltiofenos ó a los monómeros con grupos éter separados del anillo de tiofeno por dos grupos metileno. Como los sustituyentes tienen efecto electrónico inductivo negativo, su potencial disminuye.

La voltametria ciclica muestra que la intensidad de los picos de la corriente aumenta con el número de barridos, figura 33 Esto indica que la película, durante su formación, es lo suficientemente conductora para mantener la electropolimerización. Esas curvas muestran una separación de los picos más pequeña que en el caso del politiofeno, lo que indica que el transporte de especies iónicas es más rápido. Un análisis del efecto del potencial aplicado en la sintesis muestra que el nivel de



20 A

Figura 32. Curva de corriente vs. potencial correspondiente a la polímerización potenciostática de Plí (1, 14-(3-tienil)-3,6,9,12-tetraoxitetradecano. Potencial 1.32 V/SCE, (monómero) 0.13H, (LHEF4) 0.1H + Carbonato de propileno (76).



Figura 33. Voltanogramas cíclicos sucesivos correspondientes a la electropolimerización del poli (1,14-(1-tenil)-3,6,9,12-tetraoxitetradecano. Potencial 1.32 V/SCE, (Nonómeros) 0.13H, (LLEF4) 0.1M + carbonato de propileno. Velocidad de barrido 100 M/Jeseg (76).

Figura 34. Voltamograma cíclico del poli(1,14-(3-tenil)-3,6,9,12tetraoxitetradecano y varias velocidades de barrido (76). concentración de agente dopante más alto (14.5%) se obtiene a potenciales bajos, (ver tabla 20). Este comportamiento difiere del de los polítiofenos sustituídos.

Potencial de polim.	Densidad de corriente	Epat	Epa2	Epc	Nivel dopado		
(V)	(mA/cm ²)	(V)	(V)	(V)	(%)		
1.32	0.7	0.61	0.79	0.70	14.5		
1.35	1	0.63	0.76	0.71	12.4		
1.44	2	0.59	0.78	0.71	12.8		
1.55	3	0.60	0.78	0.72	12.8		

Tabla 20

La figura 34 muestra los voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido. La parte anódica presenta un pico intenso a 0.6 V seguido por otro menos intenso a 0.8 V, mientras que también se presenta un pico sencillo de reducción a 0.7 V (76).

8.4.4- Comparación de algunos derivados. Polimetilitiofeno PMeT, poliisoamilitiofeno PiAT, polinonilitiofeno PNT, y poli(3-(3,6-(dioxiheptilitiofeno) PDHT. La comparación de los voltamogramas cíclicos muestra que la simetria de las curvas expresadas por la relación de los picos de corriente (Ipa/Ipc) crece fuertemente para los polímeros que tienen sustituyentes voluminosos (ver figura 35). La introducción de los grupos éter



Figura 35. Voltamogramas cíclicos registrados en LiClO₄ 0.1 en CH $_3$ CN, carga 100 mC/cm²sobre Pt, velocidad de barrido 50 mV/seg: (a) PHT, (b) PiAT, (c) PNT, (d) PDHT (61)

induce cambios en el comportamiento electroquimico del polímero. Asi el voltamograma del FDHT difiere de los voltamogramas de polímeros con grupos alquilo, el cuál muestra dos componentes sucesivos. Un primer par de ondas voltamétricas en 0.4 V y un sistema rédox principal en 0.8 V/SCE. La cantidad de carga intercambiada reversiblemente en los ciclos rédox indican que el rango de la concentración de agente dopante está entre 22 y 25%. En el PDHT, la carga intercambiada cuando activamos solamente el primer sistema corresponde a la tercera parte de la carga rédox total. Los potenciales anódicos tienen los valores de 0.54, 0.85, 0.94 y 0.8 V/SCE para el polimetiltiofeno, poliisoamiltiofeno, polinoniltiofeno y el PDHT, respectivamente.

La carga capacitiva representa una parte significativa de la cantidad de carga almacenada en el polímero durante su oxidación. De acuerdo a esto las mesetas de corriente tienen su origen en esta corriente capacitiva que se observan después del pico anódico. Sin embargo, otra interpretación, suglere que esas mesetas de corriente se deben a la distribución de los estados rédox con mayores energías, considerando toda la corriente faradáica.

Una comparación de los voltamogramas muestra que la relación de las mesetas de potencial con la del pico anódico es mucho mayor en el poliisoamiltiofeno, polinoniltiofeno y PDHT

comparadas con el polimetiltiofeno. Si se adopta la hipótesis de las corrientes capacitivas, esto suglere que la contribución relativa de la corriente capacitiva es mayor en los polimeros que llevan sustituyentes voluminosos (61).

CAPITULO V

APLICACIONES.
V. - APLICACIONES.

1.- Baterias Recargables.

Los polimeros orgánicos conductores del tiofeno pueden utilizarse como electrodos en celdas secundarias (110,111,112).

Las principales características ó propiedades exigidas para ésta aplicación son: a) estabilidad y reversibilidad a los procesos rédox y b) estabilidad térmica y ambiental. Estos requisitos primarios se cumplen con los politiofenos por lo que el interés, en desarrollar baterías recargables ligeras con electrolitos no tóxicos está creciendo (113).

2. - Recubrimientos Protectores.

Las peliculas poliméricas de los derivados del tiofeno en su estado conductor se han propuesto como recubrimiento protector de los semiconductores inorgánicos en los dispositivos fotovoltáicos (114,115,116). Estas peliculas al electropolimerizarse sobre sustratos semiconductores tienen las siguientes caracteristicas: a) previenen la fotocorrosión al evitar la formación de pequeños orificios en la superficie del semiconductor inorgánico, b) se adhieren perfectamente a la super- ficie del semiconductor evitando que la película se desprenda. c) con películas muy delgadas se minimiza la absorción de radiación electromagnética de cierta longitud de onda por parte del

polimero. d) previenen la corrosión del semiconductor al evitar la concentración de orificios en la interface semiconductor-polimero al mejorar la transferencia de carga a través de la cadena polimérica y e) mejoran la eficiencia de las reacciones electroquimicas en la interface polímero-electrolito (114).

3. - Heterouniones p-n.

Debido a su estabilidad a las condiciones del medio ambiente los politiofenos en su estado semiconductor se pueden aplicar en la formación de heterouniones del tipo p-n ó de dispositivos electrónicos orgánicos tipo p con inorgánicos tipo n y de orgánicos tipo p con orgánicos tipo n.

Las características de éstas uniones formadas con polímeros orgánicos conductores del tiofeno y sus derivados son: a) mayor control en la formación de la película sobre el semiconductor del tipo n, b) formación de la película sin orificios pequeños, y c) películas homogéneas con espesor y nivel de concentración del agente dopante controlados (114).

4. - Dispositivos Electrocrómicos.

Las propiedades electrocrómicas de los politiofenos encuentran aplicación en las pantallas o displays que cambian de color de acuerdo al potencial aplicado (57,73). Por éstas razones

la aplicación de éstos polimeros en el campo de la microelectrónica es muy amplía (117,118,119).

5. - Medicina.

Para el área médica existe una propuesta: liberación controlada de fármacos. La cuál se basa en la propiedad que tienen los politiofenos, en este caso el poli(3-metoxitiofeno) de pasar del estado conductor al estado semiconductor. En el estado conductor el polimero atrapa a la sustancia activa y al pasar al estado semiconductor la libera de manera controlada (80).

6.- Informática.

Los derivados del politiofenos también se han propuesto para el almacenamiento de información en discos ópticos. El método de registro óptico con polímeros del tiofeno consiste en aplicar una película conductora sobre un sustrato. La concentración del agente dopante se cambia especificamente en áreas seleccionadas del medio de registro lo cuál causa un cambio correspondiente en la absorción óptica de la capa. Los datos grabados se reproducen al detectar las diferencias entre las absorciones ópticas de las diferentes áreas seleccionadas y de otras porciones de la película después del registro. Los datos registrados se pueden borrar fácilmente al cambiar la distribución del agente dopante aplicando calor (120).

7. - Electroquimica.

Los polimeros orgánicos conductores derivados del tiofeno se siguen estudiando ampliamente en la actualidad como electrodos modificados con actividad catalítica (121,122) y con estereoselectividad (92,93).

8. - Varias.

En cuanto a otro tipo de aplicaciones se ha encontrado también en la literatura que los politiofenos se pueden emplear como placas conductoras anisotrópicas (123), celdas combustibles (113k), capacitores en estado sólido (124), y sensores (125).

Como protectores para evitar la interferencia electromagnética, por ejemplo en los gabinetes o corazas de las computadoras, en ésta aplicación se requieren conductividades eléctricas del orden de 10⁻² siemens por centimetro.

Como eliminadores de carga electrostática, por ejemplo para las superficies de los empaques de los dispositivos microelectrónicos que se pueden dañar por alguna descarga electrostática, aquí se requieren conductividades eléctricas de 10^{-9} - 10^{-2} S/cm (1).

CAPITULO VI

CONCLUSIONES.

VI. - CONCLUSIONES

Los polimeros orgánicos conductores del tiofeno y sus derivados son materiales en los cuales su conductividad varia dentro de un rango de once ordenes de magnitud; debido a esto, los politiofenos tienen una gran oportunidad en las aplicaciones donde se requieran conductividades eléctricas desde 10^{-8} hasta 10^{3} . Sin embargo, en general, todavía falta mucho por hacer en la parte de su caracterización mecánica y física, para asegurar ឃា comportamiento estadisticamente consistente y asi poder desarrollar sus aplicaciones en los diversos campos. Existen algunos problemas para que estos nuevos materiales impacten definitivamente en el mercado. Estos son por ejemplo, los problemas típicos del procesamiento para lograr la forma final en el que se va aplicar el polimero conductor. Los métodos tipicos de procesamiento industrial exigen ciertas propiedades de los polimeros, requisitos que también deben satisfacerse para poder trabajar con ellos. Si el polímero no cumple con éstos requisitos, aunque su conductividad sea la adecuada, definitivamente no podrá aplicarse . La importancia a nivel industrial que han tomado éstos materiales en todo el mundo se manifiesta por la gran cantidad de publicaciones y patentes fruto de las investigaciones y desarrollos de los politiofenos tal y como se demuestra en parte en ésta tesis.

Se continúa investigando sobre la preparación de nuevos politiofenos y es probable que muy pronto se puedan preparar con la conductividad y caracteristicas requeridas de antemano. En este aspecto se espera también un gran impulso en electrosintesis orgánica por el empleo de nuevos materiales para electrodos a partir de politiofenos inductores de quiralidad.



APENDICE.

A.- Electroespectroscopía. Esta técnica emplea una celda electroquímica donde el polímero orgánico conductor es parte del electrodo de trabajo. La técnica in situ se emplea para el estudio de las las propiedades de los polímeros conductores. Los detalles del diseño de la celda dependen del uso específico al que se destinen. En el caso de los estudios ópticos in situ la celda se diseña de tal manera que se minimice la dispersión del haz luminoso y se optimice el recorrido del haz a través de la muestra. Para registrar un espectro en la región visible-infrarro jo de un polimero conductor durante el proceso electroquimico de dopado se emplea una celda como la que se muestra en la figura 36 (100).La muestra del polimero está sobre el electrodo de trabajo. se emplea un electrodo de referencia de Ag/Ag^{*} ó de litio y un contraelectrodo de platino. Para cerrar el circuito interno se emplea una solución de Bu_NCIO_ 0.1 molar. La celda debe ser delgada de sección transversal reactangular para minimizar la dispersión luminosa, para prevenir la divergencia del rayo y para minimizar la relación del volumen de electrolito al volumen del polimero. Se sella con los electrodos de platino a través de ellos, colocándose una pieza de vidrio conductor para determinar el espectro de referencia. La instalación del equipo es relativamente sencilla y puede llevarse a cabo con cualquier monocromador y una microcomputadora.



Figura 36. Diagrama del aparato usado para las medidas de la absorción UV-visible in situ durante el dopado electroquímico (100). En una prueba típica la muestra de referencia se corre primero para obtener un espectro "fuente" efectivo que involucra todas las absorciones que no se deben al polimero. Los datos se almacenan en la computadora. La muestra se coloca en el compartimiento por donde el haz de luz tiene su trayectoria de tal manera que el polímero se expone a ésta radiación durante los ciclos de dopado y no dopado. Se almacenan los datos de transmitancia y los de la densidad óptica para cada valor de voltaje aplicado. Y se analizan los datos en términos de la densidad óptica o del coeficiente de absorción (100).

<u>B.- Voltametria cíclica.</u> Con ésta técnica el potencial del electrodo de trabajo se varia linealmente con respecto al tiempo desde un potencial donde no ocurre reacción en el electrodo hasta potenciales en donde ocurre la oxidación ó reducción del monómero. Después de cruzar la región del potencial donde una ó más reacciones tienen lugar, la dirección del barrido se invierte y las reacciones de los intermediarios de los productos formados en el electrodo durante el barrido anterior también se detectan.

La voltametria ciclica es un método simple y directo para medir el potencial de una media reacción cuando las formas

oxidadas y reducidas son estables durante el tiempo requerido para obtener el voltamograma (curva corriente vs potencial).

El voltamograma cíclico se caracteriza por varios parámetros importantes: El potencial de pico anódico (Epe) y catódico (Epe), las corrientes de pico anódica (ipe) y catódica (ipe), el potencial de medio pico catódico (Ep $/_2$) y el potencial de media onda (E, $/_2$).

El criterio de reversibilidad en un rango de condiciones es:

 $\Delta E_p = E_{pe} - E_{pc} = 57/n \text{ mV y}$ $\Delta E_p = E_{1/2} - E_{pc} = 56.5 \text{ mV}.$

Los valores deben ser independientes de la concentración (c) y de la velocidad de barrido (v). La Ei/z está situada exactamente entre E_{PA} y E_{PC} .

El criterio para el control de la reacción por la difusión es que:

 $i_{pc}/v^{1/2} = constante$

Si la reacción es reversible.

 $1_{pc}/nFAC_{0}(D_{0}nFv/RT)^{1/2} = 0.446$

El valor de n, según los criterios de la voltametria ciclica para reacciones reversibles es esencialmente uno, ocacionalmente dos y rara vez es igual a tres.

Huchas reacciones en el electrodo incluyen etapas quimicas las cuáles tienen lugar en las soluciones ya sea antes de la transferencia o entre las transferencias electrónicas, la voltametria ciclica es una poderosa técnica para detectar y caracterizar este tipo de reacciones (126,127,128).

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

1.- C.B. Duke, H.W. Gibson, Polymers Conductive, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology, Wiley-Interscience, 3a ed., vol 18, 755(1982). 1a) T. Ito, and S. Ikeda, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, 11(1974). 1b) G.E. Wnek, J.C.W. Chien, and F.E. Kararz, Org. Coat. Plast. Chem. 43, 882(1980). 1c) G.K. Noren and J.K Stille, J. Polym. Sci. Part D, Macromol Revs. 5, 385(1971). 1d) G. Mannecke, 24th International Congress of Pure and Applied Chemestry 1, 155(1973); G. Kossmehl, M Hartel and G. Mannecke, Makromol, Chem. 131, 345(1978), 1e) H.W. Gibson, F.C. Bailey, A.J. Epstein, H. Rommelmann, and J.M. Pochan, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 347(1980).; Org. Coat. Plast. Chem. 42, 603(1980). 1f) S.B. Mainthia, P.L. Kronick and H.H. Labes, J. Chem. Phys. 37, 2509 (1962); S.B. Manthia, P.L. Kronick, H. Ur. E.F. Chapman, and M.M. Labes, Polym. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. 4(1), 208 (1963); M.M. Labes, Pure Appl. Chem. 12, 275(1966); A. Szymanski, Acta Phys. Pol. 34, 701(1968); M.S. Shvartsberg and I.L. Kotlyorevskil, Russ, Chem. Rev. (Eng. Tr.) 29, 662(1960). 1g) D.M. Ivory. G.G. Miller, J.M. Sowa, L.W. Shacklette, R.R. Chance and R.H. Baughman, J. Chem. Phys. 71, 1506(1979); Org. Coat. Plast. Chem. 41, 139(1979); L.W. Shackette, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller and R.H. Baughman, Synth. Net. 1, 307(1979). 1h) Macromol. Syn., Coll. 1, 345(1978). 11) I. Haddad, S. Hurley and C.S. Marvel, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 11, 2793(1973); US Pat. Appl. 541489 (Jan. 16, 1975). 1j) A.S. Hay, Adv. Polym. Sci. 4, 496(1967). 1k) A. Brokman, M. Weger and G. Marom, Polymer 21, 1114 (1980). 11) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.H. Grant and G.B. Street, Synth. Met. 1, 329(1980).

2.- R.J. Waltman and J. Bargon, Electrically Conducting Polymers: A Review of Electropolimerization Reaction, of the Effects of

Chemical Structure on Polymer Film Properties, and of Applications Towards Technology. Can. J. Chem., 64, 76(1986). 2a) A.F. Diaz, K.K. Kanazawa and G.P. Gardini, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 635(1979). 2b) A.F. Diaz, Chem. Scr. 17, 145(1981). 2c) G. Tourillon and F. Garnier, J. Electroanal. Chem. 135, 173(1982). 2d) R.J. Waltman, A.F. Diaz and J. Bargon, J. Phys. Chem. 88, 4343(1984). 2e) J. Bargon, S. Mohmand and R.J. Waltman, IBM J. Res. Dev. 27, 330(1983). 2f) R.J. Waltman, A.F. Diaz And J. Bargon J. Electrochem. Soc. 132, 632(1985).

3.- G. Tourillon and F. Garnier, New Electrochemically Generated Organic Conducting Polymers. J Electroanal. Chem. 135, 173(1982).

4.- J.E. Frommer and R.R. Chance, Electrically Conductive Polymers. Encyclopedia of polymer science and engineering, Wiley-Interscience, 2a ed., vol 5, 462(1985).

5.- H.D. Hartough, The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Interscience, USA, vol 3, 1952.

 D.P. Murray, L.D. Kispert and S. Petrovik, Poly(3-methylthiophene) Conducting Polymer Solutions and Films. Synthetic metals, 28, C269(1989).

7.- J.P. Ferraris and G.D. Skiles, Subtitutional Alloys of Organic Polymeric Conductors. *Polymer*, 28, 179(1987).

8.- G. Koßmehl, Electrical Conductivity of Partly Oxidized Aromatic and Heteroaromatic Polymers. *Makromol. Chem.*, *Macromol.* Symp., 4, 45(1986).

9.- K.Y. Jen, G.G. Hiller and R.L. Elsenbaumer, Highly Conducting, soluble, and Environmentally Stable Poly(3-alkylthiophenes). J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1346(1986).

10.- H. Saka, M. Mizota, Y. Maeda, T. Yamamoto and A. Yamamoto, Resonance Ruman and ¹²⁹I Mössbauer Spectroscopic Study of Iodine Doped Poly(thienylen)s. Bull. Chem. Soc. Jpn., 58, 926(1985).

11.- A. Czerwinski, D.D. Cunningham, A. Amer, J.R. Schrader, Ch. V. Pham, H. Zimmer and H.B. Mark, The Electrochemical Behavior in Aqueous Hedia of Conducting Polymers. J. Electrochem. Soc., 135(5) 1158(1987).

 J. Łaakso, J.E. Österholm and P. Nyholm, Conducting Polymer Blends. Synthetic metals, 28, C467(1989).

13.- A. Duda and S. Ponczek, Sulfur-containing Polymers, Encyclopedia of polymer science and engineering. Wiley-Interscience, 2a ed., USA, vol. 16, 290(1985).

14.- Showa Denko K.K., Cristalline Poly(2,5-thienylene) and its Preparation. Pat. jpn. 59 221 330, CA 102, 149973b.

15.- T. Yamamoto, A. Kohtaro, W. Yoshikazu and A. Yamamoto, Niquel and Palladium Catalyzed Dehalogenating Polycondensation of Dihaloaromatic Compound with Zinc. A New Route to Poly(2,5-thienylene)s and Poly(1,4-phenylene). *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, 6(10). 671(1985).

16.- Y. Ryulchi, Transition Metal Catalyst for Polymerization. Pat. jpn. 61 233 014, CA 106, 120385h.

17. - F.T. Lou, Preparation of Poly(p-phenylene), Poly(m-phenylene) and Poly(2,5-thienylene) Via Electron Transfer from Aryl Grignard Reagents to 2,3-dichloropropane. J. Chin. Chem. Soc., 35(6), 425(1988).

18.- J.P. Ruiz, K. Nayak, D.S. Marynick and J.R. Reynolds. Soluble Ethylmercaptano-substituited Polythiophenes. *Macromolecules*, 22, 1231(1989). F. Tomohiro, H. Tsunehiro and I. Takeshi, Preparation of Linear Poly(thiophene-2,5-diyl) for Electric Conductors. Pat. jpn. 63 234 022, CA 110, 146171t.

 F. Tomohiro, H. Tsunehiro and I. Takeshi, Preparation of linear Poly(thiophene-2.5-diyl) for Electric Conductors. Pat. Jpn. 63 234 023, CA 110, 146172u.

21.- F. Tomohiro, H. Tsunehiro, I. Takeshi and K. Toshihiro, Manufacture of Thiophene Polymers. Pat jpn. 012 30 628, CA 112, 99551w.

22.- R.L. Elsenbaumer, K.Y. Jen, G.G. Miller, H. Eckhardt, L.W. Shacklette and R. Jow, Poly(alkylthiophenes) and Poly(substituted Heteroaromatic vinylenes); Versatile, Highly Conductive, Processible Polymers with Tunable Properties. Spinger Ser Solid-State Sci, 76, 400(1987).

23.- T. Yamamoto, A. Morita, T. Maruyama, Z.H. Zhow, T. Kanbara and K. Sanechika, New Method for the Preparation of Poly(2,5-thienylene) Poly(p-phenylene) and Related Polymers. *Polym. J.*, 22(2), 187(1990).

24.- H. Naarman, P. Simak and S. Johannes, Thiophene Polymers. Pat. Ger. 3 417 942. CA 104, 130447c.

25.- O. Hotta and W. Shimoma, Method for Doping Conductive Polymer Compositions. Pat. jpn. 61 107 606, CA 106, 77062m.

26.- G. Kossmehl and G. Chatzitheodoru, Electrically Conductive Poly(2,5-thophendiy1) Doped with Arsenic Pentafluoride. Pat. Am. 4 490 509, CA 102, 1045469.

27.- K. Osakada, T. Wakabayashi, T. Yamamoto and A. Yamamoto, Doping of Poly(2,5-thlenylene) and Poly(3-methy-2,5-thlenylene) with Several Metal Halides. *Nippon Kagaku Kaishi*, (3), 402(1986).

28.- S.A. Jenekhe, Electroactive Polymers and Method of Making Them. Pat. Eur. 259 790, CA 109, 74157x.

29.- S.A. Jenekhe and K.H. Marcia, Manufacture of Electrically Conductive Heterocyclic Aromatic Polymers. Pat. Am. 4 711 946, CA 108, 151182k.

30.- K.Y. Jen, M.R. Maxfield, L.W. Shacklette and R.L. Elsenbaumer, Highly-conducting, Poly(2,5-thienylenevinylene) Prepared Via a Soluble Precursor Polymer. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 309(1987).

31.- S. Yamada, S. Tokito, T. Tsutsul and S Saito, New Conducting Polymer Film: Poly(2,5-thienylenevinylene) Prepared Via a Soluble Precursor Polymer. J Chem. Soc., Chem. Commun., 1448(1987).

32.- K.Y. Jen, R. Jow, H. Eckhardt and R.L. Elsenbaumer, Highly Conductive High-molecular-weight Poly(heteroaromatic vinylenes). Polym. Mater. Sci. Eng., 56, 49(1987).

33.- I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hirooka, Highly Conducting Poly(2,5-thienylenevinylene) Via Precursor Route. *Polym. Commun.*, 28(8), 229(1987).

34.- H. Murada, T. Tsutsui and S. Saito, Preparation of Poly (2,5-thienylenevinylene) Films. Sogo Rokogaku Kenkyuka Hokoku, 11(2), 187(1989).

35.- K. Harper, Conductive Polymers. Pat. Eur. 182548, CA 105, 115587a.

36.- J.J. Li, S.H. Ku and R.W. Lenz, Electrically Conductivity of Poly(1,4-phenylenevinylene-co-2,5-thienylenevinylene)s and Polyblends of Poly(1,4-phenylenevinylene) and Poly(2,5-thienylene vinylene). Synthetic metals, 29(1), E53(1989).

 37.- K. Hurase, T. Oonishi and M. Noguchi, Preparation of Poly(2, 5-thienylenevinylene). Pats. jpns. 0179222 y 0179223, CA 111, 165461z y 165462a.

38.~ R.L. Elsenbaumer, K.Y. Jen and L.W. Shacklette, Neutral and Electrically Conductive Poly(heterocyclic vinylenes) and Their Preparation, Pat. mundial 8800954, CA 109, 191098g.

39.- I. Murase, T. Ohnishi, and T. Noguchi. Precursors for Draw, Highly Conductive Poly(heteroarylenevinylene) Moldings. Pat. Ger. 3 704 411, CA 108, 22489s.

40. - C.H. Foster, Y.H. Kim, N. Votani and A.J. Heeger, Infrared Activities in Poly(2,5-thienylenevinylene). Synthetic metals 29(1), E135(1989)

41.- K. Uehara and Y. Kobatake, Preparation of Conducting Poly thienylenemethine Via Soluble Precursor Process. Chem. Express, 4(12), 841(1989).

42.- S. Iwatsuki, M. Kubo and H. Yamashita, Preparation of Poly(2,5-thienylenevinylene) Film by Hidrogen Trasnsfer Reaction. *Chemistry Letters*, 729(1989).

43.- Electrically Conductive Poly(aminothiphene), Pat. jpn. 6372726, CA 109, 74523.

44. K. Tanaka, K. Yashizawa, T. Takeuchi and T Yamabe, Plasma Polimerization of Thiophene and 3-methylthiophene. Synthetic metals, 38, 107(1990).

45. - Z. Xu, G. Horowitz and F. Garnier, Cathodic Electropolimeriza tion of Polithiophene on Platinum and Various Semiconducting Electrodes. J. Electroanal. Chem., 246, 467(1988).

46.- T. Sorita, H. Fjioka, H. Inove and H. Nakajima, Formation of Polimerized Thiophene Films by Photochemical Vapor Deposition. Thin Solid Films, 177, 295(1989).

47.- R.J. Waltman, J. Bargon and A.F. Diaz, Electroactive Properties of Polyaromatic Molecules. J. Electrochem. Soc., 131, 740(1984).

 R.J. Waltman, J. Bargon and A.F. Diaz, Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films. J. Phys. Chem., 87, 1459(1983).

49.- A.J. Downard and D. Pletcher, A Study of the Conditions for the Electrodeposition of Polythiophene in Acetonitrile. J. Electroanal. Chem., 206, 147(1986).

 J.H. Kaufman, T.C. Chung, A.J. Heeger and F. Wudi, Polythiophene: A Stable Polymer Cathode Material. J. Electrochem. Soc., 131, 2092(1984).

51.- H. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama, Electrochemical Preparation of Highly Conducting Polythiophene Films. J. Chem. Soc. Chem Commun., 713(1985).

52.- Electrochemical Cation Doping of a Polithiophene Film. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 264(1935).

53.- G. Tourillon and F. Garnier, Effect of Dopant on the Physicochemical and Electric Properties of Organic Conducting Polymers. J. Phys. Chem., 87, 2289(1983).

54.- G. Tourillon and F. Garnier, Structural Effect on the Electrochemical Properties of Polythiophene and Derivatives. J. Electroanal. Chem., 161, 51(1984).

55.- G. Tourillon and F. Garnier, Electrochemical Doping of Polythlophene in Aqueous Medium. Electrical Properties and Stability. J. Electroanal. Chem., 161, 407(1984).

56.- K. Kaneto, Y Kohno, K. Yoshino and Y. Inuishi, Electrochemical Preparation of a Metallic Polythiophene Film. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 382(1983).

57.- F. Garnier and G. Tourillon, Organic Conducting Polymers Derived from Substituted Thiophenes as Electrochromic Material. J. Electroanal. Chem., 148, 299(1983).

58.- O. Hotta, S. Soga, T. Hosaka and W. Shimoma, Washing of Electrically Conductive Polymers. Pat. jpn. 60 240 720, CA 104, 169109u.

59.- M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama and H. Suda, Polymer Compositions with High Electric Conductivity. Pat. jpn. 61207427, CA 106, 59889g.

60.- J. Roncall, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Garnier and
M. Lemaire, Effects of Steric Factors on the Electrosynthesis and
Properties of Conducting Poly(3-alkilthiophenes). J. Phys. Chem.,
91, 6706(1987).

61.- J. Roncali, P. Marque, F. Garnier and M. Lemaire, Structural Control of Conjugation in Functionalized Polythiophenes. *Nacromolecules*, 23, 1347(1990).

62.- J. Roncall, A. Yassar and F. Garnler, Electrochemical Synthesis of Highly Conducting Polythiophene Thin Films. Synthetic metals, 28, C275(1989).

63.- G. Bidan and M. Lapkowski, Hibridization of Various Conducting Polymers with HeteroPolyanions: Conductivity, Electrochemical and Electrocatalytic Properties. Synthetic metals, 28, Ci13(1989). 64.- Y. Nishikitani, D. Fichou, G. Horowitz and F. Garnier, Carrier mobility Enhancement in Semiconducting Poly(3-methylthiophene) by Electrochemical Inclusion of Copper. Synthetic metals, 31, 267(1989).

65.- J. Roncall, A Yassar and F. Garnier, Electrosynthesis of Highly Conducting Poly(3-methylthiophene) Thing Films. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 581(1988).

66.- H.R. Bryce, A. Chissel, P. Kathirgamanathan, D. Parker and N.R.M. Smith, Soluble Conducting Polymers from 3-substituted Thiophenes and Pyrroles. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 466(1987).

67.- P. Marque, J. Roncali and F. Garnier, Electrolyte Effect on the Electrochemical Properties of Poly(3-methylthiophene) Thin Films. J. Electroanal. Chem., 218, 107(1987).

68.- M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama, Soluble Conducting Polythiophenes. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 873(1986).

69.- D. Gourier and G. Tourillon, Production of Highly Ordered Organic Conducting Polymers Poly(3-methylthiophene) under Electrochemical Inclusion of Cu²⁺ Ions: ESR study. J. Phys. Chem., 90, 5561(1986).

70.-G. Tourillon and F. Garnier, Inclusion of Metallic Aggregates in Organic Conducting Polymers. A New Catalitic System (Poly(3-methylthiophene)-Ag-Pt), for Proto Electrochemical reduction. J. Phys. Chem., 88, 5281(1984).

71.- G. Tourillon, D. Gourier, P. Garnier and D. Vivien, Electron Spin Resonance Study of Electrochemically Generated Polithiophene and Derivatives. J. Phys. Chem., 88, 1049(1984).

72.- Polymers Films from Five-membered Heterociclic Compounds, Pat. jpn. 59191727, CA 102, 114170k.

73.- Electrically Conductive Polymers Derived from 3-Alkylthiophene Useful for Electrochromic Devices and Process Their Preparation. Pat. Eur. 240063, CA 108, 67214q.

74.- S. Hotta, Electrochemical Synthesis and Spectroscopy Study of Poly(3-alkilthienylenes). Synthetic metals, 22(2), 103(1987).

75.- J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier and M. Lemaire, Modification of the Structure and Electrochemical Properties of Polythiophene by Ether Groups. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 679(1989).

76.- J. Roncali, R. Garreau and M. Lemaire, Electrosynthesis of Conducting Poly-pseudo-crown Ethers from Substituted Thiophenes. J. Electroanal. Chem., 278, 373(1990).

77.- Conductive Polymers from Heterocyclic Aromatic Compounds Subtituted by Groups Containing an Ether Linkage. Pat Eur. 323656, CA 111, 195658.

78.- J. Roncall, R. Garreau, D. Delabouglise, M. Lemaire, F. Garnier and E. Hannecart, Conductive Polymers of Aromatic Heterocyclic Derivatives Subtituted by an Ether-type Group, Their Preparation, and Devices Containing Them. Pat. Fr. 2 624 126, CA 112, 130453s.

79.- S. Tanaka, M. Sato and K. Kaeriyama, Electrochemical Polymerization of Thiophenes Containing a Methoxi Group. *Polum. Commun.*, 26(10), 303(1985).

80.- L.L. Hiller, A. Chang and X.Q. Zhou, Conducting Polymers which Bind and Release Organic Ions in Response to an Electrical Signal. Recent Advances in Electroorganic Synthesis, edited by S. Torii, Elsevier, 30, 361(1987).

81.- R.L. Blankespoor, and L.L. Hiller, Polimerized 3-methoxithiophene. A Processable Material for the Controlled Release of Anions. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 90(1985).

82.- M. Sato, S. Tanaka and K. Kaeriyama, Electrochemical Preparation of Highly Anode-active Poly(3-phenylthiophene), J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1725(1987).

83.- J. Roncali, H.K. Youssoufi, R. Garreau, F. Garnier and M. Lemaire, New Electrogenerated Conducting Polythiophenes Containing Substituted Phenyl Groups. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 414(1990).

84.- S. Kuwata, S. Ito and H. Yoneyama, Copolymerization of Pyrrole and Thiophene by Electrochemical Behavior of the Resulting Copolymers. J. Electrochem. Soc., 135, 1691(1988).

85.- Five-membered Heterocyclic Copolymers. Pat. jpn. 60120722, CA 104, 149664t.

86.- H. Naarmann and G. Koehler, Electrically Conducted p-doped Polyheterocycles. Pat. Ger. 3508209, CA 105, 234532p.

 J. Roncall and F. Garnler, Electroactivity of Transparent Composite Films from Conducting Polythiophenes. J. Phys. Chem., 92, 833(1988).

88.- J. Roncall and F. Garnier, Electroactive Conducting Composite from Poly(J-methylthiophene) and Poly(methylmethacrylate). J. Chem. Soc. Chem. Commun., 783(1986).

89.~ H.A. Druy, Polythiophene/PolyTHF: A Multicomponent Electrically Conducting Polymer. J. Electrochem. Soc., 133, 353(1986).

90.~ V. Büchner, R. Garreau, M. Lemaire, J. Roncali and F. Garnier Poly(fluorinated 3-alkylthiophene). J. Electroanel. Chem., 277, 355(1990).

91.- H.S. L1, J. Roncali and F. Garnier, Electrochemical Synthesis of Poly(3-bromothiophene). J. Electroanal. Chem., 263, 155(1989).

92.- M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau, A Guy and J. Roncali Enantioselective Chiral Polythiophenes. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 658(1988).

93.- M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau and J. Roncali, Design of Asymmetric Polithlophene Electrodes. In recent advances in electroorganic synthesis, edited by S. Torii, Elsevier, 30, 385(1987).

94.- J. Roncali, F. Garnier, R. Garreau and M. Lemaire, Reduction of the Steric Hindrance to Conjugation in 3,4-disustituted Polythiophenes: Cyclopenta[c]thiophene and Thieno[c]thiophene as Precursors of Electrogenerated Conducting Polymers. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1500(1987).

95.- E.E. Havings and L.W. Van Horssen, Electrochemical Polymerization of Substituted Thiophenes. *Makromol. Chem.*, *Macromol.* Symp., 24, 67(1989).

96.- A.F. Diaz and J.C. Lacroix, Synthesis of Electroactive/Conductive Polymer Films: Electrooxidation of Heterg aromatic Compounds. New J. Chem., 12, 171(1988).

97.- M. Lemaire, D. Delabouglise, R. Garreau and J. Roncali, Isotopic Effect in Electropolymerization of Thiophene and Determination of Mean Conjugation Chain Length. In recent advances in electroorganic synthesis, edited by S. Torii, Elsevier, 30, 381(1987).

98.- P. Lang. F. Chao, H. Costa and F. Garnier, Electrochemical Grafting of Poly(methylthiophene) onto Platinum in Acetonitrile, *Polymer*, 28, 668(1987).

99.- A. Yassar, J. Roncall and F. Garnier, Conductivity and Conjugation Length in Poly(3-methylthiophene) Thin Films. *Macromolecules*, 22, 804(1989).

100.- A.O. Patil, A.J. Heeger and F. Wudl, Optical Properties of Conducting Polymers. Chem. Rev., 88, 183(1988).

101.- G. Zotti and G. Schlavon, The Polythiophene Puzzle. Electrochemical and Spectroelectrochemical Evidence for Two Oxidation Levels. Synthetic metals, 31, 347(1989).

102.- S. Naitoh, K. Sanui and N. Ogata, Electrochemical Synthesis of a Copolymer of Thiophene and Pyrrol: Poly(thienylpyrrol). J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1348(1986).

103.- J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier and M. Lemaire, Recent Developments in the Synthesis and Functionalization of Conducting Poly(thiophenes). *Makromol. Chem.*, *Macromol. Symp.*, 20/21, 601(1988).

104.- R. Danielli, P. Ostoja, M. Tiecco, R. Zamboni and C. Taliani Poly(1,4-di(2-tienil)bencene): A New Conducting Polymer. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1473(1986).

105.- R. Lazzaroni, J. Riga, J.J. Verbist, L. Christiaens and M. Renson, Electrochemical Synthesis and Preeliminary Characterization of Poly(thieno[3,2-b]pyrrole). J. Chem. Soc. Chem. Commun., 999(1985).

106.- A.O. Patil, Y. Ikenove, F. Wudl and A.J. Heeger, Water Soluble Conducting Polymers. J. Am. Chem. Soc., 109, 1858(1987).

107.- J.R. Reynolds, Advances in the Chemistry of Conducting Organic Polymers: A Review. Journal of molecular electronics, 2, 1(1986).

: 159

108.- J.R. Reynolds, Electrically Conductive Polymers. Chemtec, July, 440(1988).

109.- G. Tourillon and F. Garnier, Stability of Conducting Polythiophene and Derivatives. *J. Electrochem. Soc.*, 130(10), 2042(1983).

110.- T. Yamamoto, M. Zama and A. Yamamoto, Secondary Cells Using Poly(2,5-thienylene)s and Poly(2,5-pyrrolylene)s as Materials for Positive Electrodes. Zn/ZnI2/I2 Secondary Cell. *Chemistry Letters*, 563(1985).

111.- T. Yamamoto, M. Zama, M. Hishinuma and A. Yamamoto, Lithlum Secondary Cell Using LiX ($X = CLO_4$, BF4) as Electrolyte and Poly (2,5-pyrrolylene) and Poly(2,5-thienylene) as Materials for Positive Electrodes. J. of Applied Electrochemistry, 17, 607(1987).

112.- M. Mastragostino, A.M. Marinangeli, A. Corradini and C. Arbizzani, Polythienothiophene as Cathode Active Material. A Comparative Study with Polythiophene and Polydithienothiophene. *Electrochimica Acta*, 32(11), 1589(1987).

113.- a) Secondary battery, Pat. jpn. 6000061, CA 102, 193965z. b) Secondary battery, Pat. jpn. 6020467, CA 102, 175026q. c) Secondary Battery, Pat. jpn. 6124174, CA 104, 232900n. d) Battery, Pat. jpn. 6154156, CA 104, 232910r. e) Secondary Battery, Pat. jpn. 60136179, CA 104, 8284g. f) Secondary Organic-electrolyte Battery, Pat. jpn. 61110975 CA 105, 122989m. g) Lithium/Lithium iodine/iodine Primary Galvanic Cell and Zinc/Zinc iodine/iodine Secondary Galvanic Cell Using Poly(2,5-thienylene), Poly(2,5-pyrrolylene) and Their Analogs as Positive Electrodes, CA 107, 10390u. h) Polymer Cathods for Nonaqueous-electrolyte

Batteries, Pat. jpn. 60127663, CA 104, 53613z. i) Electrically Conductive p-doped Polyheterocycles, Pat. Ger. 3508209, CA 105, 234532p. J) Electrically Conductive p-doped Polyheterocycles, Their Preparation and Their Use, Pat. Ger. 3707693, CA 110, 32486u. k) Highl-strenght Composite Graphite Films, Pat. jpn. 63256434, CA 110, 136567n. 1) Secondary Noaqueous Batteries, Pat. jpn. 61279059, CA 107, 43128t.

114.- F. Garnier and G. Horowitz, Thin Polymer films on Semiconductors: From Their Protection to the Realization of Molecular Electronic Devices. Makromol. Chem., Nacromol. Symp., 8, 159(1987)

115.- D. Gningue, G. Horowitz and F. Garnier, Protection of CdSe Oxigen Photoanodes by Polybithiophene-Polypyrrole Composites and Copolymers. J. Electrochem. Soc., 135(7), 1695(1988).

116.- G. Horowitz and F. Garnier, Long-term Stabilization of Polythiophene-protected n-GaAs. Photoanodes in Aqueous Solution. J. Electrochem. Soc., 132(3), 634(1985).

117.- a) G. Horowitz, Photoelectrochemical Grafting of Polythiophenes and Derivatives on Semiconductor Electrodes. Am. Phys., 11, 31(1986). CA 104, 158132v. b) G. Horowitz, F. Garnier and D. Gningue, Stabilization of Cadmium Sulfide and Cadmium Selenide Photoelectrodes Modified by a Catalyst-containing Polythiophene Coating. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 91(4), 402(1987).

118.- a) Photocell, Pat. jpn. 6028278, CA 103, 80557v. b) Photoelectric Devices, Pat. jpn. 61278174, CA 106, 147958j. c) F. Garnier and G. Horowitz, Polythiophene-gallium Arsenide p-n Hetero Junctions Solar Cells. Sol. energy Mater., 13(1), 47(1986). d) F. Garnier and G. Horowitz, Organic Semiconducting Polymers as Molecular Material for Electronic Devices. Synthetic metals,

18(1-3), 693(1987), CA 106, 206114f, e) F.Garnier and G. Horowitz, P-Type Organic Polymer Semiconductor in p-n Heterojunction Solar Cells, Pat. Fr. 2583222, CA 106, 217039m. f) F. Garnier and G. Horowitz. Realization and Characterization of Novel Organic-on-inorganic Heterojunction: the n-gallium Arsenide/Polythiophene Junction. Chemtronics, 1(2), 80(1986). CA 107, 125206f. g) F. Garnier, Organic Semiconducting Polymers for New Electronic Devices, Springer Ser. Solid-State Sci., 76, 423(1987), CA 108, 196367r. h) F. Garnier, G. Horowitz, J. Roncall and M. Lemaire, Thin Films of Conjugated Polymers for Photoelectrochemical and Electronic Devices. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. 92(11). 1261(1988), CA 110, 47286c. i) Polymer Semiconducting Device, Pat. ipn. 6189663. CA 104. 201482u.

119.- J.W. Thackeray, H.S. White and M.S. Wrighton, Poly(3-methylthiophene)-coated Electrodes: Optical and Electrical Properties as a Function of Redox Potential and Amplification of Electrical and Chemical Signals Using Poly(3-methylthiophene)-based Microelectro-Chemical Transistors. J. Phys. Chem., 89, 5133(1985).

120.- a) O. Hotta, S. Soga and W. Shimoma, Optica Recording Media Pat. jpn. 61202887, CA 106, 186607p. b) S. Saito, T. Tsutsui, S. Tokito and T. Tanaka, Optical Recording Medium. Pat. jpn. 01182092, CA 112, 45817u.

121.- A.F. Diaz, J.F. Rubinson and H.B. Mark jr. Electrochemistry and Electrode Applications of Electroactive/Conductive Polymers. In advances in Polymer science, 84, 1988.

122. - A. Yassar, J. Roncali and F. Garnier, Preparation and Electroactivity of Polythiophene Electrodes Modified by Electrodeposition of Palladium Particles. J. Electroanal Chem., 255, 53(1988).

123.- S. Tamura, Anisotropically Conductive Sheet. Pat. Jpn. 61259406, CA 106, 147857a.

124.- a) A. Kaneko, Solid Electrolytic Capacitor. Pat. Jpn.
 6380517, CA 109, 203272g. b) Electrocatalytic Capacitor with Solid Electrolyte. Pat. Ger. 3811415, CA 110, 127082y.

125.- T. Shimomura, Solid Ion-sensitive Sensor. Pat. jpn. 6345554 CA 109, 121721p.

126.- D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Peterson and M.J. Kelly. J. of Chem. Educ., 60(4), 290(1983).

127.- M.C.D. Barón y E. López, Electropolimerización y Caracteriz<u>a</u> ción de Naftalenos Sustituídos. Tesis 1988, Fac. de Química. UNAM.

128.- R.E.A. Valdes, Estudio Voltamétrico de Adsorción de Ftalocianinas en Electrodos de Grafito. Tesis 1991, Fac. de Quim. UNAM.