



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

APLICACION DE LA ENERGIA DE MICROONDAS PARA LA ACTIVACION DE LA REACCION DE POLIMERIZACION DE HETEROCICLOS DE CINCO MIEMBROS

293982

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
LUCIANA MELI THOMPSON



MEXICO, D F.

2001



PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

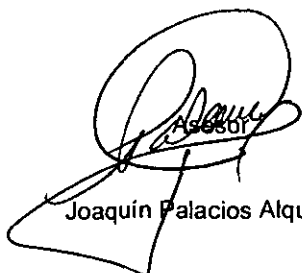
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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


Jurado asignado:

Presidente	Prof. Joaquín Palacios Alquisira
Vocal	Prof. Fernando León Cedeño
Secretario	Prof. Rafael Herrera Nájera
1er Suplente	Prof. Minerva Estela Téllez Ortiz
2do Suplente	Prof. Enrique Saldivar Guerra

Lugar en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Físicoquímica Macromolecular  
Departamento de Físicoquímica  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México

  
Asesor  
Joaquín Palacios Alquisira

Sustentante  
  
Luciana Meli Thompson

## AGRADECIMIENTOS:

Al Dr. Palacios y a toda la gente que trabaja en el laboratorio 108 por el apoyo y la atención que me brindaron para lograr terminar esta tesis en tiempo record.

A los profesores Mayo Martínez, Alejandro Iñiguez y Raymundo Cruz por sus clases, sus consejos y por sacarme de más de un apuro durante la carrera.

A mis amigos de la facultad porque de cada uno de ustedes me llevo un buen recuerdo y una lección importante. Gracias por acompañarme en interminables horas de ocio en la jardinera, por los trabajos con sus respectivas cenas y por todos esos vienes en el estacionamiento de la escuela.

A Paula, Carla, Rocío, Claudia y Ximena porque después de tanto tiempo, siguen siendo mis amigas incondicionales.

A mi familia por su apoyo y su cariño. A mis hermanos, Daniela y Fabrizio, por cuidarme y guiarme. En especial, a mis papás por su comprensión, su ejemplo y por su disposición para escucharme, aconsejarme y ayudarme en todo momento.

Finalmente, a Abraham por su cariño, su apoyo, su inagotable buen humor y por no darse por vencido al tratar de entender mis locuras. Gracias a su familia por permitirme robarles a su hijo tanto tiempo.

## ÍNDICE

### SIMBOLOGÍA

#### I. INTRODUCCIÓN

Objetivos.....	6
----------------	---

#### II. FUNDAMENTOS

1. Tiofeno y Pirrol.....	8
1.1 Características Generales de los Heterociclos.....	8
1.2 Propiedades Físicas .....	10
2. Síntesis de Politiofeno y Polipirrol.....	11
2.1 Tipos de Síntesis.....	11
2.2 Síntesis Electroquímica.....	13
a) Mecanismo.....	15
b) Politiofeno.....	17
c) Polipirrol.....	18
2.3 Síntesis Química.....	20
a) Mecanismo.....	20
b) Politiofeno.....	21
c) Polipirrol.....	23
3. Propiedades de Politiofeno y Polipirrol.....	24
4. Aplicaciones de los Polímeros Conductores.....	27
4.1 Generalidades y Definiciones.....	27
4.2 Fotoconductividad.....	28
4.3 Conversión de Energía Solar.....	28
4.4 Monitores Electrocrómicos y Celdas Electrocrómicas de Estado Sólido.....	29
4.5 Dispositivos Electroluminiscentes de Pantalla.....	31
4.6 Baterías Recargables.....	32
4.7 Supercapacitores Electroquímicos.....	33
4.8 Sensores.....	33
4.9 Membranas Liberadoras de Medicinas.....	34

### III. TEORÍA DEL CALENTAMIENTO DIELECTRICO

1. Polarización Dieléctrica.....	35
1.1 Polarización Dipolar.....	36
1.2 Polarización Interfacial.....	37
2. Pérdidas por Conducción.....	39
3. Equipo.....	40
4. Síntesis de Polímeros.....	41

### IV. CÁLCULO TEÓRICO Y ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS DE LOS ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS

### V. MÉTODOS EXPERIMENTALES

1. Síntesis de Películas de Politiofeno y Polipirrol.....	52
1.1 Preparación de Películas en Placas.....	53
1.2 Preparación de Películas Controlando Velocidad de Evaporación.....	54
2. Polimerización de Tiofeno y Pirrol en Solución.....	55
3. Determinación de Perfiles de Calentamiento por Microondas para la Mezcla de Reacción.....	56

### VI. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL

1. Películas de Polipirrol y Politiofeno.....	58
2. Obtención de Politiofeno y Polipirrol en Forma de Polvo.....	68
3. Determinación de Perfiles de Calentamiento de Monómeros y Disolvente.....	71

### VII. CONCLUSIONES

### BIBLIOGRAFÍA

### ANEXOS

## SIMBOLOGÍA

PT	politiofeno
PPy	polipirrol
ECS	electrodo de calomel estándar
acac	acetilacetato
dppp	1,3 difenil fosfinopropano
PEDOT	poli(3,4-etilen dioxitiofeno)
PS	poliestireno
PVAC	polivinilacetato
ITO	Oxido de indio-estaño (siglas en inglés: Indium-tin oxide)
NH	amina secundaria
O	oxígeno
S	azufre
PTFE	poli(tetrafluoro etileno)
DMF	dimetilformamida
MEK	metiletilcetona
THF	Tetrahidrofurano
IR	infrarrojo
UV	ultravioleta
DEL	diodos emisores de luz
DEC	densidad de energía cohesiva
$P_{int}$	presión interna

## Nombres, símbolos y unidades para cantidades electromagnéticas

Cantidad física	Unidades
Potencia	W
Frecuencia ( $\nu$ )	Hz ( $s^{-1}$ )
Longitud de onda ( $\lambda$ )	cm
Número de onda	$cm^{-1}$
Momento dipolo ( $\mu$ )	D
Permitividad al vacío	$8,85418782 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1}\text{m}^{-1}$
Conductividad ( $\kappa$ )	$S\text{m}^{-1}$
Campo eléctrico (E)	$V\text{m}^{-1}$
Diferencia de potencial eléctrico ( $\Delta\Phi$ )	V

## I. INTRODUCCIÓN

Las propiedades aislantes de la mayoría de los polímeros representan una ventaja para muchas aplicaciones de los plásticos. Sin embargo, el politiofeno y el polipirrol han adquirido especial importancia en las últimas dos décadas por pertenecer a un grupo de polímeros, llamados conjugados, que poseen la característica de conducir la electricidad al ser oxidados. Esta característica los perfila como posibles sustitutos de los metales y semiconductores en un futuro cercano. Al igual que los semiconductores, los polímeros conductores pueden dar lugar a fenómenos ópticos, eléctricos y magnéticos, que a la larga podrían traducirse en una gran variedad de instrumentos y dispositivos útiles.

Precisamente por esta propiedad, su polimerización ha sido estudiada exhaustivamente en los últimos años, utilizando tanto activación química como física. Hoy en día el tipo de síntesis más utilizada es la electroquímica, seguida por la síntesis química.

Este trabajo pretende explorar una fuente de activación aún no estudiada, las microondas, para la obtención de dichos polímeros. La importancia de buscar nuevos métodos de síntesis radica, primero que nada, en que es una de las variables que define las propiedades del polímero obtenido.

Otro atractivo de este tipo de polimerización es la posibilidad de obtener el polímero de una manera rápida y continua, sin necesidad de utilizar un catalizador que active la reacción.

### Objetivos

El desarrollo de la presente tesis contempla cuatro objetivos principales. El primero de ellos es presentar un panorama actual de las características, aplicaciones y potencial de los polímeros heterocíclicos conjugados. Además se pretende ahondar en la teoría del calentamiento dieléctrico para comprender la repercusión que puede tener la energía electromagnética en la estimulación de reacciones químicas, y contrarrestar el desaprovechamiento de este recurso en el área de síntesis química. Más específicamente, se pretenden establecer criterios que evalúen la posibilidad de aplicar las microondas como energía de activación en las reacciones de polimerización del tiofeno y del pirrol.



El tercer objetivo es lograr la polimerización de tiofeno y de pirrol (películas y precipitados) por activación electromagnética, a través de una reacción de acoplamiento oxidativo con cloruro férrico. Finalmente, se hará una caracterización de las propiedades del politiofeno y el polipirrol obtenidos, por medio del análisis de sus espectro de infrarrojo.

En este contexto se pretende determinar la viabilidad del uso frecuente de la polimerización por microondas en términos de los siguientes parámetros:

- La rapidez con la que se lleva a cabo la reacción en comparación con otros métodos de síntesis, específicamente la síntesis química.
- Las características de los polímeros obtenidos, en comparación con otros métodos de síntesis, evaluando las propiedades de los mismos en función de sus posibles aplicaciones.
- Las desventajas y ventajas que presenta este método en términos de procesabilidad de los polímeros resultantes.

## II. FUNDAMENTOS

### 1. Tiofeno y Pirrol

#### 1.1 Características Generales de los Heterociclos

Un compuesto heterocíclico es una sustancia que contiene un anillo formado por más de un tipo de átomos. Los compuestos heterocíclicos de cinco átomos más simples son el pirrol, el furano y el tiofeno, que tienen un heteroátomo cada uno. Estas moléculas se consideran compuestos aromáticos por que sus propiedades se acercan mucho más a la propiedades de este tipo de compuestos que a las de los dienos conjugados.



Fig. 1. Estructura de compuestos heterocíclicos más comunes.

La similitud entre las propiedades de los heterociclos de cinco átomos y los demás compuestos aromáticos se puede entender con mayor facilidad si consideramos la representación orbital de estas moléculas<sup>1</sup>. Por ejemplo, la del pirrol. Veremos que cada átomo del anillo está unido a otros tres a través de un enlace  $\sigma$ , para lo cual es necesario tener tres orbitales  $sp^2$ . Estos enlaces se encuentran en un mismo plano, separados por un ángulo de  $120^\circ$ . En este punto, a los 4 átomos de carbono les queda un electrón, mientras que al nitrógeno le quedan dos. Todos estos electrones ocupan orbitales p, que al traslaparse generan dos nubes  $\pi$ , una encima y otra abajo del plano que forma el anillo. Se tiene entonces un total de seis electrones  $\pi$ , constituyendo el sexteto aromático.

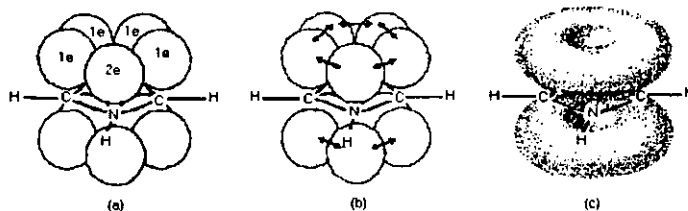
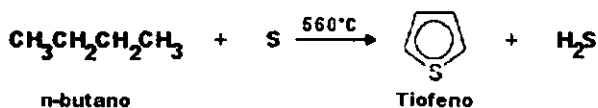


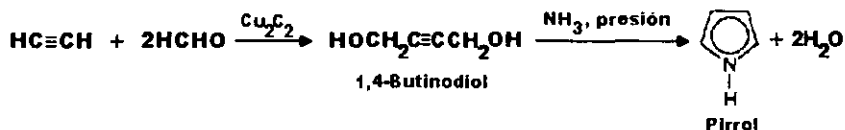
Fig. 2. Molécula de pirrol. (a) Dos electrones en el orbital p del nitrógeno; uno en el orbital p de cada carbono. (b) Solapamiento de los orbitales p para formar enlaces  $\pi$ . (c) Nubes de electrones  $\pi$  sobre y bajo el plano anular; seis electrones  $\pi$  en total, formando el sexteto aromático.

Tanto el pirrol como el tiofeno se encuentran en pequeñas cantidades en el alquitrán de hulla. Debido a que el tiofeno y el benceno tienen temperaturas de ebullición similares, ambos se obtienen en una misma fracción al destilar el alquitrán, y resulta necesario tratarlos para lograr una mayor pureza. Cabe mencionar que el anillo pirrólico es la unidad fundamental del sistema de la porfirina que se encuentra en la clorofila y la hemoglobina. Ya que el furano no será sujeto de estudio principal en este trabajo, se dejará a un lado por el momento, y nos concentraremos en el estudio de las moléculas de tiofeno y el pirrol.

El tiofeno se puede sintetizar industrialmente haciendo reaccionar n-butano con azufre a temperaturas altas.



Existen muchas maneras de sintetizar el pirrol, como por ejemplo:



La energía de estabilización por resonancia del pirrol y del tiofeno está entre 22 y 28 kcal/mol respectivamente; las cuales son algo inferior a la energía de resonancia del

benceno (es de 36 kcal/mol), pero mucho más altas que la mayoría de los dienos conjugados (aproximadamente 3 kcal/mol). Es por ello que estos heterociclos presentan reacciones propias de los compuestos aromáticos, como la sustitución electrofílica, siendo además mucho más reactivos que el benceno, y reaccionando predominantemente en la posición dos. La gran reactividad de estos anillos permite utilizar en muchos casos condiciones de reacción moderadas.

## 1.2 Propiedades

Tabla 1. Constantes Físicas

Propiedad	Pirrol	Tiofeno
Formula química	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S
Peso molecular	67.09	84.14
Temperatura de ebullición (K)	402.94	357.1
Temperatura de fusión (K)	249.73	233.7
Densidad relativa al agua a 4°C	0.9691 <sup>20°C</sup>	1.0649 <sup>20°C</sup>
Índice de refracción	1.5085 <sup>20°C</sup>	1.5289 <sup>20°C</sup>
Solubilidad	Etanol, acetona, benceno, dietil éter	Etanol, acetona, dietil éter, benceno
Viscosidad (mPa)	1.225 <sup>25°C</sup>	
Permitividad	7.48 <sup>18°C</sup>	2.76 <sup>18°C</sup>
Momento dipolar en benceno	1.8 <sup>25°C</sup>	0.52 <sup>25°C</sup>
Momentos dipolares en fase gaseosa	1.74 ± 2%	0.55 ± 0.01%
Potenciales de Ionización (eV) en fase gaseosa	8.208 ± 0.005	8.87 ± 0.04
Conductividad (W/mK)		0.199 <sup>25°C</sup>
Temperatura crítica (K)	639.7	579.4
Presión crítica (MPa)	6.34	5.69
Volumen crítico (cm <sup>3</sup> /mol)	200	219

Tabla 2. Propiedades Termodinámicas (298.15K y 1bar)

Propiedad	Pirrol	Tiofeno
Estado	Líquido	Líquido, gas
$\Delta_f H^\circ$ (KJ/mol)	63.1	80.2, 114.9
S (J/molK)	156.4	181.2
$C_p$ (J/molK)	127.7	123.8
$\Delta_{vap} H^\circ$ (KJ/mol) a $T_b$	38.75	31.48
$\Delta_{vap} H^\circ$ (KJ/mol)	45.09 <sup>25°C</sup>	34.70 <sup>25°C</sup>
$\Delta_{fus} H^\circ$ (KJ/mol)	7.91	4.97
$\Delta_{ion} H^\circ$ (KJ/mol)	900	971
Constantes de Van der Waals	a = 18.82 bar l <sup>2</sup> / mol	a = 17.21 bar l <sup>2</sup> / mol
	b = 0.1049 l/mol	b = 0.1058 l/mol

## 2. Síntesis de Politiofeno y Polipirrol

### 2.1 Tipos de Síntesis

La síntesis de polímeros conductores se puede lograr a través de las siguientes técnicas:

- Polimerización química
- Polimerización electroquímica
- Polimerización fotoquímica
- Polimerización por metátesis
- Polimerización por emulsión concentrada
- Polimerización por inclusión
- Polimerización de estado sólido
- Polimerización de plasma
- Pirólisis
- Preparación de polímero con precursor soluble

En muchos casos, los compuestos poliheterocíclicos se producen por métodos químicos siguiendo rutas de acoplamiento oxidativo y condensaciones de los monómeros precursores. El acoplamiento oxidativo se basa en la oxidación del monómero bajo condiciones de Friedel-Crafts, mientras que en la condensación se busca el acoplamiento de dihalogenarómatics utilizando agentes reductores. Las rutas electroquímicas de los poliheterociclos pueden ser acoplamientos anódicos o catódicos, paralelos al acoplamiento oxidativo químico y a las reacciones de condensación, respectivamente. De estas técnicas sintéticas se hablará con más detalle en las siguientes secciones y sus rutas generales se presentan en la figura 3. A continuación, se explicarán brevemente las demás técnicas relevantes en la síntesis de PT y PPy.

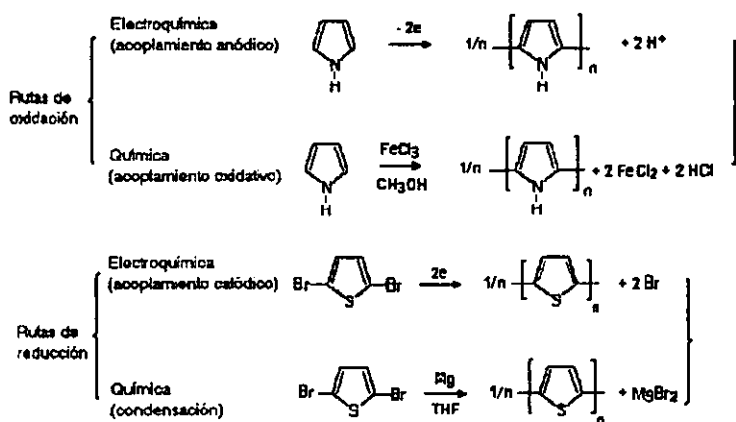


Fig. 3. Comparación de los métodos de obtención de los compuestos poliheterocíclicos.

La polimerización fotoquímica se da en presencia una fuente luminosa, utilizando fotones para iniciar la reacción de polimerización en presencia de fotosensibilizadores.

Recientemente se ha podido fotopolimerizar el pirrol<sup>2</sup> utilizando un complejo de rutenio (II). El rutenio (II) es oxidado por fotoirradiación, a rutenio (III), y la polimerización se inicia por un proceso de oxidación con la transferencia de un electrón. En un proceso idéntico, se puede utilizar un complejo de Cu como fotosensibilizador, reemplazando al complejo de rutenio, para obtener películas de polipirrol. También se ha reportado la polimerización fotoquímica directa del mismo producto, en la que las moléculas de pirrol actúan como fotosensibilizadores.<sup>3a</sup>

En la polimerización por plasma<sup>3b</sup>, se utiliza una descarga eléctrica incandescente para formar un plasma de baja temperatura. Esta técnica se utiliza para preparar películas uniformes y delgadas (50-100 Å) de PT.

La elección del método de síntesis depende del tipo de polímero y de la forma macroscópica del material que se requiere. Si por ejemplo, se necesita una película delgada del polímero, la síntesis química resulta inadecuada puesto que en la mayoría de los casos se obtiene un producto en forma de polvo, que generalmente es insoluble en casi cualquier disolvente. En ocasiones, es posible sintetizar un polímero precursor que sea soluble, para fabricar la película y posteriormente transformarlo en el producto final. Si esta ruta es viable para obtener el polímero deseado, su empleo es recomendable ya que por lo general los polímeros precursores son mucho más fáciles de purificar que los conductores. Además, estos últimos tienden a precipitarse, debido a su baja solubilidad, cuando apenas se han formado los oligómeros de bajo peso molecular.

## 2.2 Síntesis Electroquímica

El proceso de electropolimerización consiste en montar dos o tres electrodos en una celda electroquímica, la cual contiene un disolvente con el monómero y un electrolito disueltos. Con el paso de la corriente, el polímero se deposita en las paredes del ánodo formando una capa que se va engrosando continuamente. Después de un tiempo determinado, la corriente se apaga y se procede a caracterizar el producto, usando para este propósito ya sea el ánodo con su cubierta polimérica o bien, si el polímero no es muy quebradizo, la capa que se remueve de la superficie del ánodo como una película autosoportada.

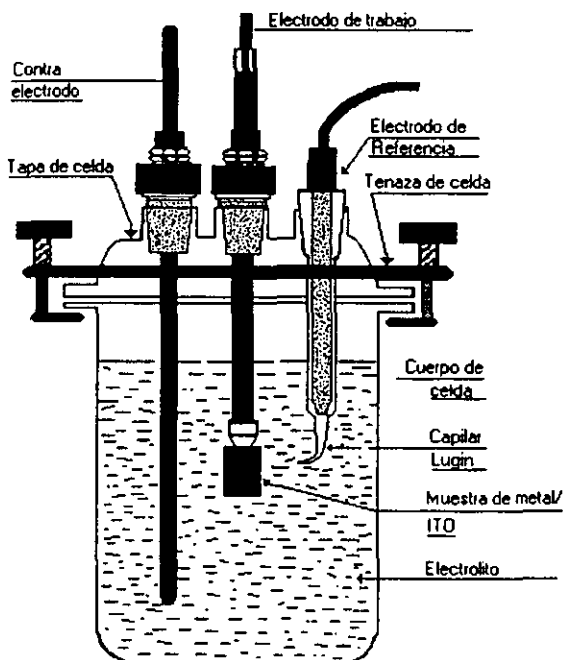


Fig. 4. Esquema general de una celda para polimerización electroquímica

Esta técnica puede llevarse a cabo potestáticamente (a voltaje constante) o galvanostáticamente (a corriente eléctrica constante). La primera generalmente se recomienda cuando se quiere obtener películas poliméricas delgadas, mientras que la segunda se emplea en el caso contrario.

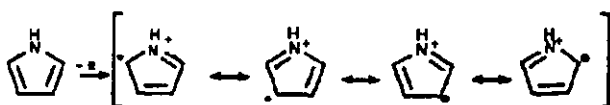
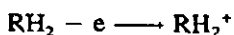
La polimerización electroquímica juega un papel central en la preparación de polímeros conductores debido a su sencillez y su reproducibilidad. El aparato experimental es sencillo, las películas pueden hacerse a partir de reactivos comerciales, y el grosor y geometría de la película pueden ser controlados. Además, no requiere de catalizador alguno, y el polímero se obtiene en su forma conductora, en un sólo paso, y con mayor número de cationes y aniones de los cuales seleccionar para el proceso de dopaje. Sin embargo, la mayoría de los polímeros sintetizados electroquímicamente exhiben poca fuerza mecánica.



### a) Mecanismo

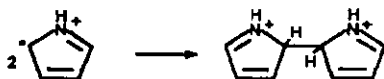
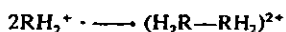
El pirrol y el tiofeno comparten un mecanismo genérico de polimerización electroquímica, el cual está compuesto de varios pasos que es necesario dominar para optimizar el proceso de polimerización y para prever el efecto de diferentes variables.

El primer paso es la oxidación del monómero por pérdida de un electrón para formar un radical catión.



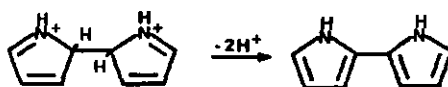
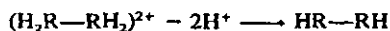
El electrón desapareado y la carga positiva se encuentran deslocalizados en el anillo, teniendo densidades de carga mayores, y en consecuencia una mayor reactividad, en las posiciones 2 y 5.

Por falta de estabilización, el catión radical se acopla rápidamente con un segundo radical catión para formar un dímero.



Cabe señalar que la unión radical-radical es mucho más probable que la radical-monómero debido a que la población de radicales excede por mucho la de monómeros neutros en los alrededores de la superficie del electrodo. Esto se debe a que la cinética de transferencia de un electrón en la electrooxidación del monómero es mucho más rápida que la difusión del monómero desde el seno de la reacción hasta el electrodo, provocando una rápida desaparición de dicha especie en el electrodo.

La desprotonación es energéticamente favorable debido a que los dos protones en exceso interrumpen la aromaticidad y la conjugación del sistema, y por lo tanto se presenta la formación del dímero aromático.



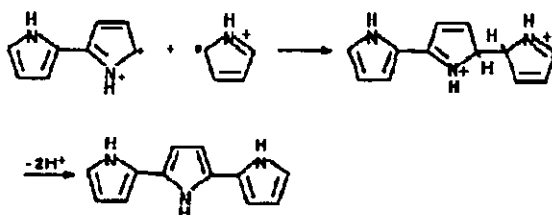
En la siguiente tabla se presentan los potenciales de oxidación de monómeros y polímeros, para el caso del tiofeno. Podemos observar que un dímero formado, posee un potencial de oxidación menor al del monómero, y en consecuencia es oxidado con mayor facilidad.

Tabla 3. Potenciales de oxidación de monómeros y polímeros del tiofeno en acetonitrilo

Monómero	Potencial de oxidación del monómero	Potencial de oxidación del polímero
Tiofeno	1.65	1.1
2,2'-Bitiofeno	1.2	0.7
Tertiofeno	1.0	0.8



La reacción continúa con el acomplamiento de esta molécula con un radical catión monomérico para formar el trímero después de la pérdida de protones. Este proceso continúa hasta que el oligómero oxidado alcanza el límite de solubilidad y precipita en el electrodo, o bien, hasta que los grupos terminales de las cadenas se bloquean estéricamente.



Hay un total de 2.2-2.4 electrones involucrados en la reacción por molécula; dos de ellos se requieren para la oxidación del monómero y el excedente corresponde a la oxidación reversible del polímero (dopaje).

## b) Politiófenos

Los politiófenos más conjugados y que presentan una mayor conductividad, se han sintetizado por técnicas electroquímicas. El PT puede sintetizarse por una ruta catódica<sup>4</sup> donde el complejo bromuro de (2-bromo-5-tienil)trifenilníquel se reduce en acetonitrilo. Sin embargo, el polímero se obtiene en su forma neutra y aislante, lo cual provoca la rápida pasividad del electrodo, y por lo tanto, sólo se producen películas muy delgadas (con un espesor 100 nm aprox).

Usualmente el PT se sintetiza por una oxidación anódica estándar, en la que se tiene el monómero, un electrólito orgánico y tres electrodos: el de trabajo, el contraelectrodo y el de referencia. El PT presenta un acomplamiento preferente en las posiciones 2 y 5 como se muestra a continuación.

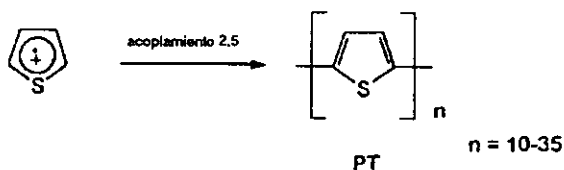


Fig. 5. Acomplamiento 2,5 de las moléculas de tiofeno en PT

El PT presenta buena conducción al prepararse en solventes apróticos anhidros, con constantes dieléctricas altas y baja nucleofilidad, como acetonitrilo, benzonitrilo, nitrobenzono y carbonato de propileno<sup>5</sup>. En muchas ocasiones, el acetonitrilo da lugar a depósitos de polvo o bien, películas quebradizas con conductividades entre 0.02 y 10 S cm<sup>-1</sup>, mientras que los demás solventes producen películas compactas, autosoportadas con conductividades mayores a 100 S cm<sup>-1</sup>. También se ha preparado PT en soluciones acuosas<sup>6</sup>: una película conductora y electroactiva de PT fue polimerizada a partir de un sistema constituido por ácido fosfórico, agua y tiofeno, bajo condiciones moderadas. En cuanto a los electrólitos/dopantes, generalmente se utilizan sales como perclorato, hexafluorofosfato, o trifluometilsulfonato de litio o de tetrabutilamonio. Se recomienda llevar a cabo una polimerización potenciostática a 1.6 V (vs ECS), incorporando pequeñas cantidades de agua (menores a 0.01 M). El espesor de las películas de PT puede caer en un intervalo que varía de unos cuantos angstroms a varios milímetros, pudiéndose observar una dependencia lineal entre el grosor y la carga<sup>7</sup>. Si la corriente es regulada de tal manera que la velocidad de crecimiento no exceda varios miles de angstroms por minuto, se pueden obtener películas homogéneas en la superficie del ánodo. Se han utilizado algunos dimeros y trimeros de tiofeno para la electrosíntesis de politiofeno, debido a que presentan un menor potencial de oxidación y la electropolimerización puede llevarse a cabo bajo condiciones más moderadas<sup>8</sup>.

### c) Polipirrol

Para el pirrol generalmente se prefiere la electropolimerización en lugar de la polimerización química, debido a su sencillez y a la mayor conductividad del polímero obtenido.

La estructura ideal del PPy es un acomplamiento de las unidades monoméricas en las posiciones 2 y 5, con un grado de polimerización relativamente alto (100-1000 unidades de pirrol).

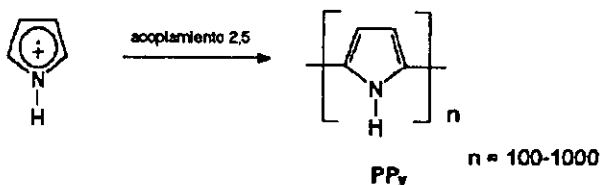


Fig. 6. Acoplamiento 2,5 de las moléculas de pirrol en PPy.

El uso común de la polimerización electroquímica como método sintético comenzó a partir del trabajo de Díaz y et al.<sup>9</sup> quienes generaron una película azul oscura de polipirrol utilizando un electrolito de tetraetilamonio (0.06 M) en una solución acuosa de acetonitrilo (99%) bajo condiciones galvanostáticas.

Hoy en día, la electrosíntesis de polipirrol generalmente se lleva a cabo en un medio de acetonitrilo, con una concentración de monómero de 0.01 a 1 M y con concentración del electrolito/dopante de 0.1 a 2 M (LiClO<sub>4</sub>, Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>Tos<sup>-</sup>). Por lo general, se utilizan electrodos de acero inoxidable, de grafito o de platino. Los mejores resultados se han observado al trabajar la polimerización potenciales, con un voltaje de aproximadamente +0.8V vs. ECS, aunque en muchas ocasiones también se utiliza un barrido de potencial.

Se ha visto que un poco de agua en el disolvente (2%) tiene un efecto favorable debido a que su avidez por los protones previene la protonación del pirrol y su posterior sustracción durante la oxidación<sup>10</sup>. Algunos investigadores han encontrado que cantidades de agua hasta del 50% en acetonitrilo puede dar lugar a un polímero con conductividades ligeramente mayores.

Cuando el electrodo de trabajo es de Pt, frecuentemente se tienen problemas para remover la capa polimérica sin arruinar el electrodo, debido a su excelente adhesión. Sin embargo, los electrodos de acero inoxidable y grafito pirolítico dan películas gruesas, autosoportables y fácilmente removibles, con densidades de aproximadamente 1.5gcm<sup>-2</sup>. Los electrodos de referencia pueden ser de Ag/AgCl o de platino. También se puede usar una modalidad con dos electrodos, sacrificando un poco la calidad del polímero. Entre los dopantes, el tosilato o toluensulfonato parecen ser de los mejores en cuanto a la estabilidad oxidativa, a las propiedades mecánicas y la conductividad que le confieren al producto<sup>11</sup>.

También se han hecho estudios sobre la síntesis del PPy en medio acuoso<sup>12a</sup>, encontrando los mejores resultados al trabajar en un intervalo de 0-20°C, con una corriente de 3mA cm<sup>-2</sup> y con concentraciones de pirrol y de p-toluensulfonato de sodio 0.1

M. Bajo estas condiciones, se pueden obtener películas de 20-30  $\mu\text{m}$  de espesor, con una conductividad de  $60 \text{ Scm}^{-1}$ .

Finalmente, se ha encontrado que la calidad de una película de PPy puede mejorarse significativamente si se electropolimeriza en una solución acuosa de nonafenol polietilenoxi(10) eter.

### 2.3 Síntesis Química

El interés que las síntesis de politiofeno y de polipirrol han despertado en comparación con los demás polímeros conductores, se debe principalmente a la buena estabilidad ambiental que ambos poseen, especialmente en su estado oxidado. El PT, además, presenta una versatilidad estructural que puede ser de gran importancia para diversas aplicaciones. Por otro lado, el PPy resalta por sus propiedades eléctricas altas y por su facilidad de síntesis.

Los polímeros obtenidos por síntesis química pueden tener conductividades iguales e incluso mayores que aquellos sintetizados electroquímicamente. No obstante, el control de la morfología, conductividad, dopaje y demás factores relacionados es un poco más difícil en la polimerización química, donde pequeños cambios de temperatura, concentración y demás condiciones pueden causar diferencias sustanciales en las propiedades del polímero.

#### a) Mecanismo

El mecanismo de polimerización química de los heterociclos en estudio, depende tanto del monómero que se utiliza como de las condiciones de reacción. Algunas reacciones se consideran de condensación y otras de adición, pero se podría decir que todas ellas difieren del mecanismo de síntesis electroquímica en un paso fundamental: después de generarse el radical, en lugar de ocurrir una unión radical-radical, se observa la unión entre el radical y un monómero. Esto se debe a que en el seno de la reacción esta última especie se encuentra en exceso, a diferencia de la polimerización electroquímica. A continuación se presenta un mecanismo propuesto por Kossmehl<sup>12b</sup> y Chatzitheodorou para la síntesis con el complejo  $\text{AsF}_5$ .

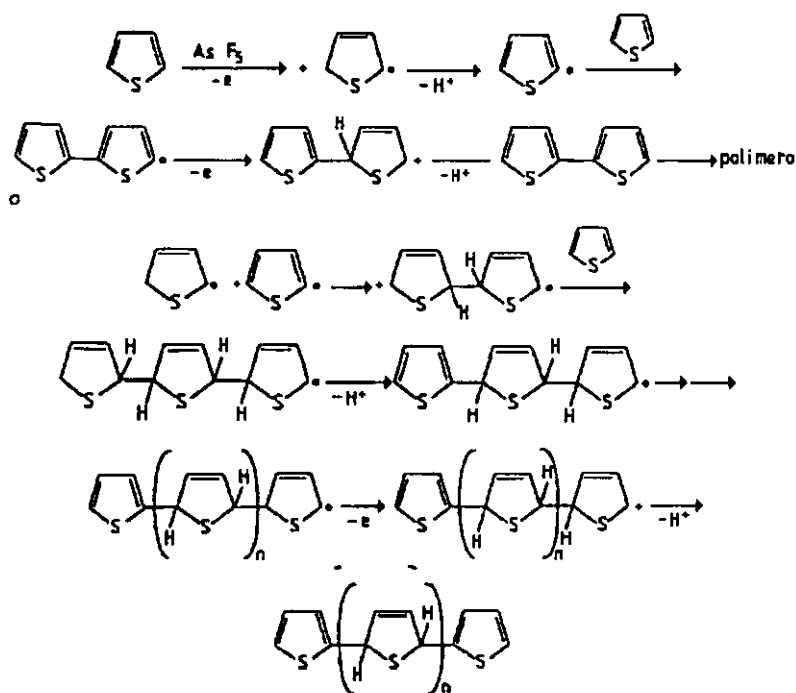


Fig. 7. Mecanismo de polimerización química de tiofeno

## b) Politiofeno

Los principales métodos para la preparación de politiofeno son la oxidación química y la policondensación dehalogenativa catalizada por metales de transición.

Las primeras rutas para obtener PT fueron reacciones de policondensación del 2,5-dibromotiofeno con un catalizador metálico. La síntesis de Yamamoto et al. trata al compuesto organohalogenado con magnesio en THF, en presencia de un complejo de níquel. El magnesio reacciona con algunos de los bromuros para formar ya sea 2-bromo-5-magnesiobromotiofeno o bien 2-bromomagnesio-5-bromotiofeno; este a su vez se acopla con otra molécula similar, ayudado por el catalizador de níquel, para formar un dímero de tiofeno con un bromuro de magnesio en un extremo, y un bromuro en el otro. La reacción de condensación se propaga obteniendo un politiofeno de bajo peso

molecular debido a la baja solubilidad del PT en THF que provoca la precipitación del mismo.

Resultados similares fueron obtenidos por Lin y Dudek, quienes también polimerizaron al 2,5-dibromotiofeno en presencia de Mg y THF usando una serie de catalizadores diferentes: Pd(acac)<sub>2</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub>, Co(acac)<sub>2</sub> o bien Fe(acac)<sub>3</sub>.

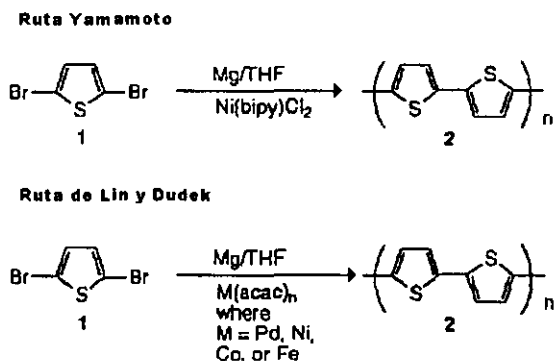


Fig. 8. Ruta de policondensación dehalogenativa de PT

Debido al éxito obtenido en esta serie de reacciones, se han hecho estudios sistemáticos variando el disolvente, tipo de metal, concentración del monómero, cantidad de magnesio, temperatura, tiempo de reacción y tipo de halógeno. De estos estudios se ha comprobado que el cinc pueda utilizarse en lugar del magnesio para formar el compuesto organometálico, lo cual permitió una mejora en la síntesis del PT a partir del 2,5-dibromotiofeno.

Wudl<sup>13</sup> y sus colaboradores obtuvieron un material con buenas propiedades, polimerizando 2,5-diiodotiofeno altamente puro. Primero, el compuesto organohalogenado se hace reaccionar con Mg en éter con calentamiento a reflujo. Una vez formado el yodomagnesio-yodotiofeno, este se aísla como residuo y se vuelve a disolver en anisol caliente, para después agregar Ni(dppp)Cl<sub>2</sub>. La mezcla se calienta hasta 100°C por cinco horas para inducir la polimerización. Después de aislarse, el material resultante es caracterizado, obteniendo una muestra con un alto grado de pureza y con una conductividad de aproximadamente 10 Scm<sup>-1</sup>.

A pesar de que los métodos anteriores son de gran utilidad en la obtención de PT de alta calidad, existen otros métodos reportados. Como ejemplo de la oxidación química se tiene la síntesis de Sugimoto, quien obtuvo el PT tratando al tiofeno con cloruro férrico en



cloroformo<sup>14</sup> en una relación 1:4, a temperatura ambiente y bajo una atmósfera de nitrógeno. Asimismo, Kossmehl estudió la polimerización del tiofeno y del 2,2-bitiofeno, usando varias sales de ion nitrosonio (NOSF<sub>6</sub>, NOBF<sub>4</sub>, NOPF<sub>6</sub>) en una relación 1:1, en un medio de hidrocarburos clorados.

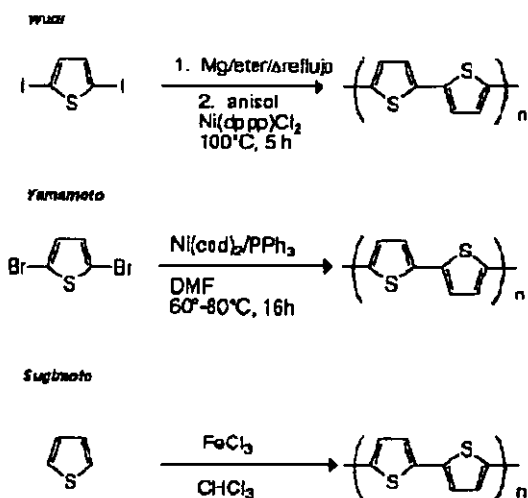


Fig. 9. Ejemplos específicos de la síntesis de PT

Como se mencionó en el mecanismo por medio de síntesis química, Kossmehl y Chatzitheodorou obtuvieron el PT utilizando un complejo de AsF<sub>5</sub> como catalizador. Finalmente, la obtención de oligómeros de tiofeno se ha logrado a partir del acomplamiento de 2,5-dilitiotiofenos en presencia de cloruro cúprico u organoboranos<sup>15</sup>.

### c) Polipirrol

Machida<sup>16</sup> et al. y Whang<sup>17</sup> et al. llevaron a cabo un estudio detallado de la polimerización química del polipirrol. En una síntesis típica, se agrega cloruro férrico anhidro (2.5 M) y pirrol (prepurificado en una columna de alumina) en metanol, en una proporción molar de 2.33:1. La solución se agita por veinte minutos a 0°C, hasta obtener el polímero, el cual se lava cuidadosamente con metanol y se seca al vacío por aproximadamente 12 h.

Debido a que las condiciones experimentales de preparación afectan drásticamente las propiedades del producto final, se ha repetido esta síntesis utilizando diferentes solventes, pero manteniendo las demás condiciones constantes. Se encontraron conductividades del producto mayores de  $90 \text{ S cm}^{-1}$  para metanol, etanol, agua, pentanol, octanol y etilén-glicol, mientras que para benceno, THF, cloroformo y acetonitrilo fueron menores de  $20 \text{ S cm}^{-1}$ .

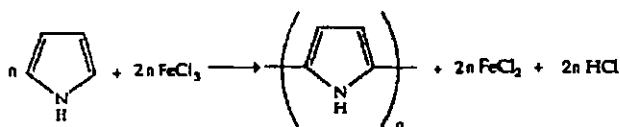


Fig. 10. Oxidación de pirrol con cloruro férrico.

### 3. Propiedades de Politiofeno y Polipirrol

Los estudios exhaustivos sobre la relación existente entre las propiedades de un polímero conductor, como procesabilidad y resistencia mecánica, han señalado que la morfología es la principal característica que determina la respuesta de un polímero. Por esta razón, los investigadores se han enfocado a encontrar el método de preparación y las condiciones sintéticas que mejoren la morfología del polímero. En particular, los parámetros que impactan principalmente la morfología son: la estructura del monómero, la naturaleza del dopante y el espesor de la película depositada sobre un electrodo.

Ya que el transporte y la transferencia de carga están directamente relacionados con la estructura física del material, la morfología también es el factor de mayor relevancia para controlar las características relacionadas con las aplicaciones de los polímeros conductores. Es pertinente mencionar que en el área de polímeros conductores, el término morfología engloba tanto a la microestructura del polímero como a la estructura de la superficie en general.

Mediante microscopía electrónica de barrido, se ha visto que películas delgadas de PT (100-200 Å) sintetizadas electroquímicamente, tienen superficies homogéneas y suaves. Los defectos se desarrollan cuando el espesor de la película alcanza los  $0.5\text{-}1.1 \mu\text{m}$ , y al llegar a unos cuantos micrómetros se observan algunos depósitos de polvo. La microscopía electrónica de transmisión indica que el PT sin dopar presenta una morfología fibrilar.

Prácticamente todos los polímeros compuestos por un sistema de electrones  $\pi$  conjugados son estructuras rígidas, que resultan en un material insoluble y difícil de fundir, y por lo tanto, también difícil de caracterizar y procesar.

La electrooxidación de los polímeros heterocíclicos es, en la mayoría de los casos, fácil y reversible, pero la estabilidad de la forma cargada negativamente es baja. El dopaje electroquímico de tipo n (reducción) es más difícil de lograr que el p (oxidación), y en particular imposible para el PPy.

El potencial redox,  $E^\circ$ , del politiofeno es de 0.7 vs. ECS; como consecuencia de este alto valor, el PT es un oxidante relativamente fuerte que puede ser reducido por diversos agentes. El PPy, en cambio, tiene un valor bajo, de  $-0.3$  vs.  $Ag/Ag^+$ , que lo hace inestable en su estado neutro, pero estable indefinidamente en su estado oxidado. Los politiofenos son estables en el aire hasta  $350^\circ C$ , y a mayores temperaturas ( $900^\circ C$ ) en atmósferas inertes o vacío.

Como se puede apreciar en la siguiente tabla, se requieren un poco más de dos electrones por equivalente de monómero para la formación de una película. Cada unidad monomérica consume dos electrones, mientras que el exceso de carga oxida al polímero resultantes.

Tabla 4. Propiedades Físicas de Polímeros Sintetizados Electroquímicamente.

Polímero	Fórmula de la unidad monomérica	Potencial Pico (V vs SCE)	n	Conductividad máxima ( $S\ cm^{-1}$ )
Polipirrol	$C_4H_3N$	1.2	2.2-2.4	500
Politiofeno	$C_4H_2S$	2.07	2.1-2.7	190

La alternancia óxido-reductora, del estado neutro del polímero al dopado, provoca cambios en la conductividad desde valores típicos de materiales aislantes ( $10^{-11}$ - $10^{-12}\ S\ cm^{-1}$ ) hasta valores propios de materiales conductores ( hasta  $10^2$ - $10^3\ S\ cm^{-1}$ ).

Las propiedades eléctricas de las películas de polímero también varían de acuerdo a la naturaleza del disolvente. Díaz y Hall sintetizaron películas gruesas y autosoportadas de PPy dopado con p-toluensulfonato. Algunas de las combinaciones de disolventes utilizadas y las propiedades físicas resultantes se encuentran en la tabla siguiente.

Tabla 5. Películas de polipirrol toluensulfonato

Disolvente	Proporción (%)	Conductividad máxima (S cm <sup>-1</sup> )	Fuerza bajo tensión (psi)	Elongación en el punto de ruptura (%)
Acetonitrilo/agua	99:1	100	8600	4
	99:1	30	6200	17
	75:25	05	1200	4
Etilen glicol/agua	50:50	17	2700	6
Acetonitrilo/etilen glicol	75:25	25	4750	5
	50:50	29	7210	8
Acetonitrilo/etilen glicol/ agua	50:25:25	3	5310	6
Agua	100	500	-	-

La longitud de cadena es un parámetro que se debe determinar para caracterizar correctamente a cualquier polímero. El PPy está constituido por una combinación de oligómeros de varias longitudes de cadena, que dependen de las condiciones sintéticas utilizadas. Para la síntesis electroquímica, la formación de cadenas largas es favorable porque los oligómeros de mayor peso molecular se oxidan más rápidamente que los de menor peso. Algunos estudios radioquímicos<sup>18</sup> proveen una longitud de cadena promedio de aproximadamente 750 unidades.

Basándose en los espectros de IR<sup>19</sup> se ha podido determinar un grado de polimerización para el PT de 150 con una longitud de conjugación media de 18 unidades.

## 4. Aplicaciones de los Polímeros Conductores

### 4.1 Generalidades y Definiciones

Los polímeros conductores, también denominados conjugados, generalmente están compuestos de carbono, hidrógeno y heteroátomos simples como nitrógeno o azufre. Empezando por moléculas como acetileno y anilina, y moléculas heterocíclicas como pirrol y tiofeno, la cantidad de compuestos que pueden ser polimerizados para dar un polímero conductor ha ido aumentando hasta incluir compuestos aromáticos como benceno, fenol e hidrocarburos aromáticos policíclicos. La conductividad intrínseca a temperatura ambiente de este tipo de polímeros, así como otra serie de propiedades, derivan de su enlace conjugado  $\pi$ : una conjugación relativamente extendida y deslocalizada que tiene como origen la sobreposición de electrones  $\pi$ .

Para lograr la conducción de electricidad en estos polímeros es necesario oxidar (o en algunos casos reducir) la cadena polimérica para introducir centros de carga. Esta oxidación se logra utilizando aniones o cationes, a los que se les conoce con el nombre de dopantes. Es así como en el proceso de dopaje el polímero neutro se convierte en una sal formada por un polication (o bien, un polianión) y un ion, que es la forma reducida del agente oxidante (o la forma oxidada del agente reductor).

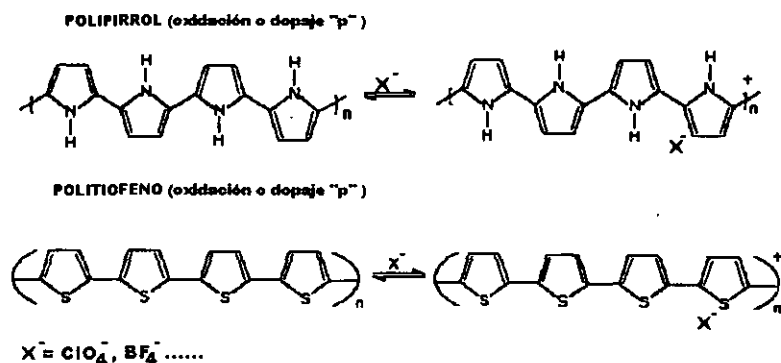


Fig. 11. Esquemas de procesos de dopaje electroquímico "p" (oxidación).

Las aplicaciones de los polímeros heterocíclicos conjugados están basadas en (1) las propiedades eléctricas del estado conductivo después del dopaje, (2) las propiedades

electrónicas del estado neutro semiconductor o (3) la reversibilidad electroquímica de la transición entre el estado dopado y el neutro. A continuación enlistaremos algunas de sus aplicaciones de acuerdo a sus campos.

#### 4.2 Fotoconductividad

La fotoconductividad es la absorción de un fotón apropiado que realiza la conductividad eléctrica de un material. Se utiliza en productos electrónicos como circuitos de control de brillo, televisiones, electrofotografía, control de luz de calle, atenuadores, etc.

Prácticamente, cualquier polímero con una alta resistencia a la oscuridad, que pueda transportar portadores de carga fotoinducidos al ser iluminado por un fotón puede servir como elemento fotorreceptor. Sin embargo, muchos de los polímeros fotoconductores presentan una fuerte absorción óptica solamente en la región UV del espectro, mientras que en la práctica generalmente se utiliza luz visible.

El PPy, que tiene una brecha de banda de 2.0 eV en su estado neutro, parece ser un candidato ideal para estas aplicaciones ya que posee una absorción intrínseca en el intervalo de luz visible. Asimismo, las películas de PPy producidas electroquímicamente presentan buenas fotoconductividades después de ser sensibilizados.

La fotoconductividad del PT no ha sido seriamente estudiada hasta hoy, a pesar de que este material es poco sensible a los factores que más afectan el rendimiento de un fotoconductor, la humedad y el aire.

Para aplicaciones de electrofotografía, la polimerización electroquímica se prefiere sobre cualquier otra, debido a la facilidad de procesar el polímero en un objeto metálico de forma cualquiera.

#### 4.3 Conversión de Energía Solar

Entre las varias rutas de conversión solar, la conversión fotovoltaica ha adquirido popularidad debido a su habilidad de proveer electricidad a bajos costos y en unidades no transportadoras. Hoy en día sólo se utilizan celdas solares fotovoltaicas fabricadas de semiconductores inorgánicos como CdS, GaAs, etc. No obstante, en los últimos años ha

habido un creciente interés por preparar y caracterizar polímeros con propiedades fotoconductoras.

En los sistemas poliméricos la conversión fotovoltaica solar puede lograrse de cuatro maneras diferentes, que se mencionan y ejemplifican a continuación

- **Coyuntura o junta de semiconductor p-n** .- como en la fabricación de diodos con heterojunta p-n la cual se logra mediante una polimerización electroquímica secuencial de pirrol y tiofeno en un sustrato de platino, seguida por un dopaje electroquímico con potencial controlado para dopar aniónicamente la capa de PPy, y catiónicamente la de PT.
- **Semiconductor-electrolito (junta fotoelectroquímica)** .- las celdas fotoelectroquímicas basadas en polímeros semiconductores han recibido mayor atención al observarse avances en las técnicas de síntesis y dopaje de polímeros. Es así como Tomkiewicz y sus colaboradores prepararon poli(3-metil tiofeno) en varios electrolitos acuosos, obteniendo la mayor actividad fotoelectroquímica en metil viologen ( $MV^{+2}$ ). También se ha llevado a cabo el fotoelectrocromismo del poli(n-metil pirrol) en la superficie del sustrato semiconductor n-Si, y se ha demostrado la posibilidad de memoria óptica.
- **Junta metal-semiconductor (Barreras Schottky)**.- se ha utilizado un diodo de barrera tipo Schottky compuesto de un copolímero de pirrol y N-metil pirrol preparado electroquímicamente, e Indio, para fabricar celdas fotovoltaicas de Al/polímero/Au
- **Metal-aislante-semiconductor** .- se ha visto que al dopar PEDOT con grandes aniones poliméricos, el contacto Al/PEDOT posee un tipo de junta metal-aislante-semiconductor ( $MS'S$ ) donde el aislante ( $S'$ ) y el semiconductor ( $S$ ) son el mismo compuesto químico, teniendo la capa  $S'$  mucho menor contenido de dopaje que la capa  $S$ . En cambio, si el polímero se dopa con aniones más pequeños se observa una junta metal-semiconductor.

#### 4.4 Monitores Electrocrómicos y Celdas Electrocrómicas de Estado Sólido

Los materiales electrocrómicos son aquellos que cambian de color reversiblemente durante un proceso electroquímico de carga y descarga. Por ejemplo, los politiofenos exhiben un cambio de color de rojo a azul al aplicárseles voltaje. Ya que el cambio dura

varias horas, existe la posibilidad de usarlos como elementos de memoria óptica. El PT también puede servir como elemento interruptor porque el tiempo que tarda en cambiar de rojo a azul es de 80 ms, y de azul a rojo es 300 ms. De la misma manera, se pueden observar tres colores estables (amarillo verdoso, café oscuro y azul) en las celdas electro-ópticas de PPy.

Tabla 6. Cambios cromáticos y sus voltajes correspondientes, asociados con procesos de dopaje electroquímico.

Monómero	Dopante	Cambio cromático		Voltaje V (vs ECS)
		Estado Reducido	Estado oxidado	
Dimetilpirrol	$\text{BF}_4^-$	Verde	Violeta	-0.5 a 0.5
Tiofeno	$\text{ClO}_4^-$	Rojo	Azul	0 a 1.1
Dimetiltiofeno	$\text{BF}_4^-$	Azul claro	Azul oscuro	0.5 a 1.5
Ditienotiofeno	$\text{ClO}_4^-$	Rojo	Negro	0.4 a 0.8

Pueden explotarse las propiedades electrocromáticas de estos polímeros para producir un gran número de dispositivos electrocromáticos, como ventanas térmicas y pantallas. Aquí es prudente señalar que por pantallas nos referimos a las pantallas contenidas en cualquier tipo de dispositivo, que son utilizadas para desplegar mensajes.

Las pantallas electrocromáticas se ensamblan combinando un electrodo cubierto de una película delgada de material electrocromático, electrolitos poliméricos, sólidos y transparentes, y un material electrocromático complementario que funciona como contraelectrodo. Si la parte de atrás del contraelectrodo está cubierta de material reflector, funcionará como espejo electrocromático<sup>21</sup> (Fig 12a). Los dispositivos electrocromáticos se utilizan en tableros de llegadas y salidas en aeropuertos, calculadoras, computadores, relojes, etc.

Las ventanas térmicas, comúnmente llamadas ventanas inteligentes, absorben parte de la luz solar, presentando cambios de color en respuesta a cambios en la temperatura o luz. La búsqueda del polímero adecuado para esta aplicación ha avanzado con el poli(3,4-etilén-dioxitiofeno), PEDOT, que es transparente en su estado dopado, y negro azulado en su estado neutro.



Algunas celdas electrocrómicas de estado sólido están constituidas por una capa de este polímero (PEDOT) en un vidrio conductor cubierto de "ITO", una capa de electrolito polimérico sólido dopado y una capa de almacenamiento de iones.

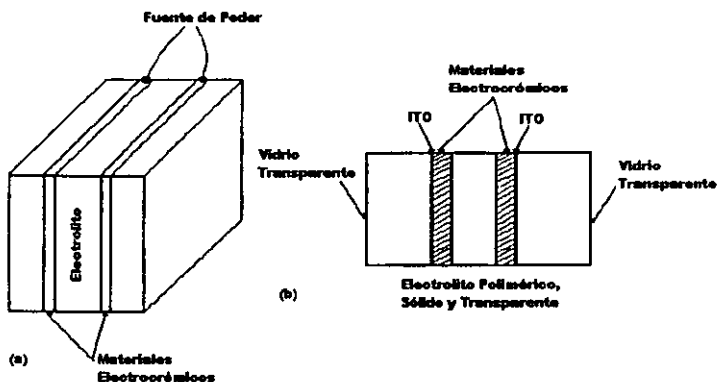


Fig. 12. a) Representación esquemática de un ventana electroquímica. b) Esquema básico de un dispositivo electroquímico con un electrolito de polímero sólido y transparente.

#### 4.5 Dispositivos Electroluminiscentes para Pantalla

La electroluminiscencia de los polímeros conjugados conductores les confiere la posibilidad de ser utilizados como material activo en los dispositivos emisores de luz (DEL), utilizados especialmente en la tecnología de pantallas. Los dispositivos basados en sistemas poliméricos poseen la ventaja de tener mejores propiedades mecánicas y mayor selección de geometría y tamaños, que aquellos constituidos por semiconductores convencionales. Otro aspecto favorable es la posibilidad de cubrir todo el espectro visible, desde azul a infrarrojo cercano, dentro de una misma familia de polímeros conductores como el PT.

Los dispositivos emisores de luz están contruidos interponiendo una capa de polímero conjugado entre un par de electrodos. Los electrones se inyectan desde el cátodo (Al, Ca e In), y los agujeros desde el ánodo.

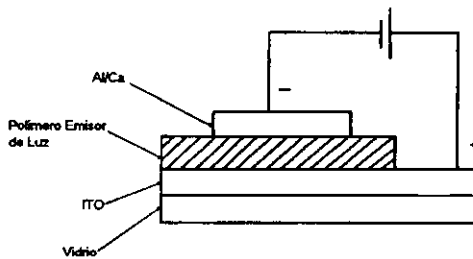


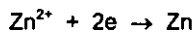
Fig. 13. Esquema de un dispositivo electroluminiscente orgánico.

#### 4.6 Baterías Recargables

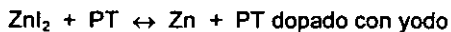
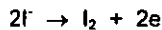
La conductividad electrónica de los polímeros conjugados los hace candidatos idóneos para usarse como material del cátodo de las baterías recargables. Las ventajas que estos materiales ofrecen son, por ejemplo, facilidad de fabricación, procesabilidad, bajo costo y peso ligero. Las baterías de polímeros conductores tienen larga vida, y pueden producir una densidad de corriente de hasta  $50 \text{ mAcm}^{-2}$  y densidad de energía de  $10 \text{ W-h kg}^{-1}$ . Las baterías más utilizadas son las de litio y las de soluciones de  $\text{ZnI}_2$ .

Las reacciones de carga que ocurren cuando dicha solución se electroliza con Zn y PT como los electrodos positivo y negativo, respectivamente, se presentan a continuación.

Ánodo:



Cátodo:



Ya que el PT dopado con yodo tiene propiedades de conducción eléctrica y almacena carga positiva en la cadena polimérica, sirve como buen electrodo polimérico en la batería.

#### 4.7 Supercapacitores Electroquímicos

Un capacitor es un pequeño dispositivo que almacena energía eléctrica cuando se le aplica un campo eléctrico a través de un dieléctrico. Los capacitores electroquímicos utilizan una doble capa cargada que se forma en la interface electrodo/electrolito, y por lo tanto, su capacitancia depende del área del electrodo.

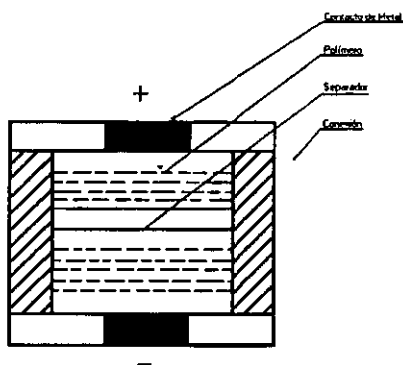


Fig. 14. Modelo de un capacitor común de doble capa.

Ingas y Calber<sup>22</sup> han señalado la posibilidad de utilizar al PEDOT como el material del electrodo en este tipo de capacitores, debido a su rápida cinética y buena estabilidad electroquímica.

#### 4.8 Sensores

Algunos polímeros conductores, como el PT, están siendo considerados como sensores de humedad, detectores de radiación y sensores de gas, ya que la conductividad eléctrica, la absorción óptica y la capacitancia en la interface metal-polímero, están fuertemente influenciados por la presencia de ciertas moléculas de gases.

Se han observado variaciones en la conductividad de películas de PT, de  $10^{-8}$  a  $10^{-2}$   $\text{Scm}^{-1}$ , después de irradiarse con un rayo de electrones en presencia de  $\text{SF}_6^-$ . También se ha notado un cambio significativo en la conductividad de películas de PPy<sup>23</sup> cuando son expuestas a gases tóxicos como  $\text{NO}_2$  y  $\text{CO}$ .

#### 4.9 Membranas Liberadoras de Medicinas

Recientemente se ha explorado la posibilidad de utilizar al PPy como una membrana de entrada de iones<sup>24a</sup> para la liberación controlada de varias medicinas aniónicas como glutamato, ferrocianida, salicilato, naproxen y nicosida.

Los resultados experimentales demuestran que está liberación puede lograrse mediante pasos electroquímicos simples o señales escalonadas, y por lo tanto, se abre la posibilidad de fabricar dispositivos iontoforéticos personalizados. Sin embargo, la cantidad de medicina suministrada es pequeña, y de ahí que sólo se puede utilizar para medicinas con actividad terapéutica alta.

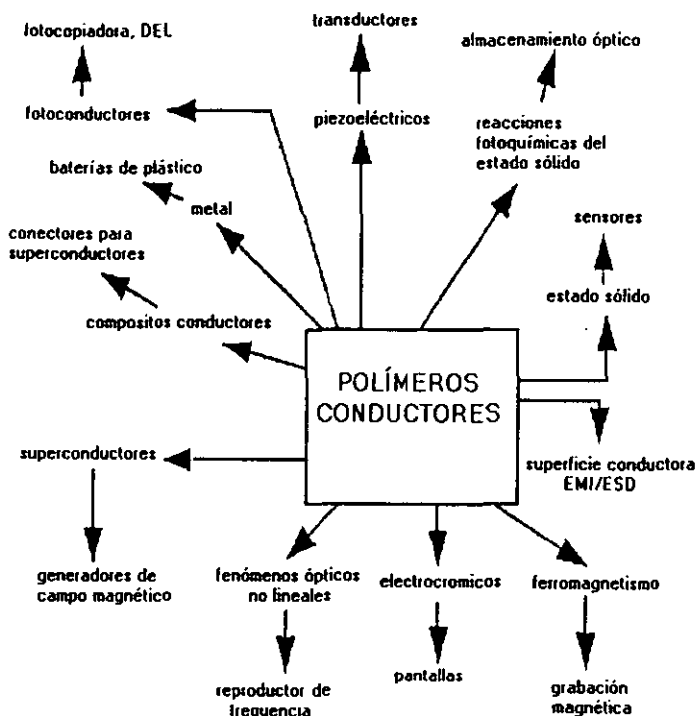


Fig. 15 Aplicaciones Tecnológicas de los Polímeros Conductores.

### III. TEORÍA DEL CALENTAMIENTO DIELECTRICO

Desde los primeros experimentos en química hasta la fecha, el calentamiento de reactivos en contenedores ha sido el método primario para estimular reacciones químicas que proceden con lentitud en condiciones ambientales, a pesar de que hoy en día existen métodos fotoquímicos, sónicos, catalíticos y de alta presión para la activación de dichas reacciones. El calentamiento dieléctrico por microondas utiliza la capacidad de algunos líquidos y sólidos para transformar la energía electromagnética en calor, y por lo tanto acelerar las reacciones químicas. Esta modalidad de conversión de energía "in situ" posee muchas ventajas, ya que su magnitud depende de las propiedades de las moléculas, permitiendo tener cierto control sobre las propiedades de los materiales y confiriendo selectividad a la reacción. También se han encontrado disminuciones importantes en tiempos de reacción, hasta tres ordenes de magnitud<sup>25</sup>, mayores rendimientos y eficiencia en el consumo de energía, además de mayor uniformidad de calentamiento, y en algunos casos, reacciones más limpias.

La energía de las microondas, que causa movimiento molecular por migración de iones y rotación de dipolos, pero que no provoca cambios en la estructura molecular, se ha incorporado a una gran variedad de procesos, entre ellos se encuentran análisis de humedad, preparación de muestras para análisis, tratamiento de desechos, regeneración de carbón activado, cerámicos, descomposición de alcanos, liberación de medicamentos, curado de polímeros, etc. Sin embargo, no fue sino hasta 1986 cuando los artículos de Geyde<sup>26</sup> y Giguere<sup>27a</sup> estimularon el interés de muchos investigadores en la aplicación de esta técnica para la síntesis orgánica.

La región de microondas en el espectro electromagnético corresponde a las longitudes de onda entre 1 cm y 1 m (300 MHz a 30 GHz), y se encuentra entre las regiones de infrarrojo y de radiofrecuencia. Las longitudes de 1 a 25 cm se utilizan para las transmisiones de radar, mientras que las longitudes restantes se utilizan en las telecomunicaciones. Los microondas industriales y hornos domésticos trabajan a 12.2 cm (2.45 GHz), o bien a 33.3 cm (900 MHz), para evitar interferencias con las demás aplicaciones.

El origen del efecto de calentamiento producido por radiación electromagnética de alta frecuencia se encuentra en la capacidad de un campo eléctrico de aplicar una fuerza a

partículas cargadas. Si las partículas de la sustancia pueden moverse libremente a través de ella, se logra la inducción de una corriente. Sin embargo, si los transportadores de carga están restringidos a una cierta región, se moverán hasta que una fuerza contraria los equilibre, teniendo como resultado neto una polarización dieléctrica. El efecto de calentamiento por microondas depende tanto de la potencia aplicada (watts), como de la frecuencia (GHz).

## 1. Polarización Dieléctrica

Los efectos de calentamiento por microondas se deben principalmente a la polarización dieléctrica, aunque las pérdidas por conducción pueden ser importantes, especialmente a temperaturas muy altas. Este calentamiento, es el resultado de la habilidad de un campo eléctrico para polarizar cargas en un material, y de la incapacidad de esta polarización de seguir los cambios rápidos del campo eléctrico.

La polarización total es la suma de varios componentes:

$$\alpha_t = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_d + \alpha_i$$

donde,

Polarización electrónica ( $\alpha_e$ ) : resultado de la alineación de electrones alrededor de un núcleo específico.

Polarización atómica ( $\alpha_a$ ) : resultado del desplazamiento relativo de los núcleos debido a una mala distribución de carga en la molécula.

Polarización dieléctrica ( $\alpha_d$ ) : resultado de la orientación de dipolos permanentes por el campo eléctrico.

Polarización interfacial ( $\alpha_i$ ) : resultado de la acumulación de carga en la interface, también conocido como efecto Maxwell-Wagner.

**Sin campo eléctrico**

**Con campo eléctrico**

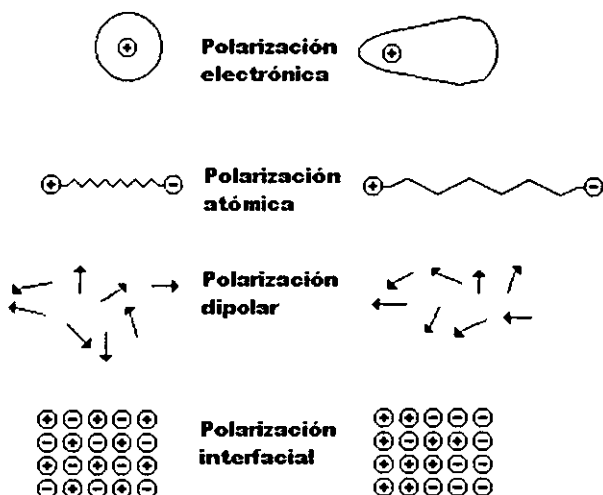


Fig. 16. Tipos de polarización

La respuesta de un material al campo oscilante de la radiación electromagnética depende de la escala de tiempo de los fenómenos de orientación y desorientación con respecto a la frecuencia de la radiación.

Debido a que estos fenómenos son muchos más rápidos que las frecuencias de microondas para  $\alpha_e$  y  $\alpha_a$ , se considera que estos componentes no contribuyen al calentamiento dieléctrico del material. Por el contrario, la escala de tiempo para  $\alpha_d$ , y para algunos procesos interfaciales,  $\alpha_i$ , es del orden de la frecuencia de las microondas.

### 1.1 Polarización Dipolar

La polarización dipolar es el resultado del momento dipolo de una molécula, que a su vez depende de las electronegatividades de los átomos que la constituyen.

Las radiaciones electromagnéticas interactúan con los compuestos dipolares, que buscan alinearse con el campo eléctrico. Esto es, conforme el campo eléctrico alterna (de positivo a negativo), las moléculas tratan de seguirlo y rotan para alinearse con él. Si la frecuencia de radiación es baja, el tiempo que tarda el campo en cambiar de

dirección es mayor al tiempo de respuesta de los dipolos y la polarización está en fase con el campo. La energía transferida por el campo eléctrico es sólo la necesaria para provocar la rotación, y por lo tanto no se observan aumentos en la temperatura.

Si por el contrario, la frecuencia es muy alta, el cambio de dirección de campo será más rápido que el tiempo de respuesta de los dipolos, provocando que no roten ni absorban energía.

En la frecuencia de las microondas, las magnitudes del tiempo de respuesta de los dipolos y el cambio de dirección del campo eléctrico son similares. Los dipolos rotan al experimentar un torque, pero se observa un retraso de la polarización con respecto a la alternancia del campo (el cambio de signo de la frecuencia común de irradiación de microondas es  $2.45 \cdot 10^9$  veces/s). Este retraso, se debe a la absorción de energía de la muestra, que se traduce en un aumento sensible en la temperatura de la misma; el calentamiento también ocurre por efectos de fricción (constante de pérdida dieléctrica). Los parámetros de mayor importancia en el análisis del calentamiento dieléctrico de un compuesto se explican brevemente a continuación.

La pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) mide la eficiencia con la que la radiación electromagnética se convierte en calor, mientras que la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ) describe la capacidad de una molécula de ser polarizada por un campo eléctrico. El valor máximo de esta última se alcanza a bajas frecuencias, ya que es cuando se puede almacenar la máxima cantidad de energía en el material.

La razón de la pérdida dieléctrica entre la constante dieléctrica se conoce como la tangente de pérdida dieléctrica ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ), que expresa la habilidad de un material de transformar energía electromagnética en energía térmica a una determinada frecuencia y temperatura.

La capacidad de una molécula para acoplarse con la radiación de microondas es función de la polarizabilidad molecular, que a su vez es función del momento dipolo, como se expresa en la ecuación de Debye.

El tiempo de polarización y depolarización de los dipolos de un material está relacionado con la constante de tiempo de relajación ( $\tau$ ). Solamente cuando una constante de tiempo se aproxima al inverso de la frecuencia de excitación (es decir, el período), el mecanismo de polarización determinado se vuelve significativo. Por ejemplo, las constantes de tiempo para la polarización atómica y electrónica son mucho menores que  $10^{-9}$ s, y por lo tanto estos mecanismos no contribuyen a los efectos de calentamiento dieléctrico.



Finalmente, otro parámetro por considerar en el diseño de un experimento con microondas es el grado de penetración ( $D_p$ ), que es la profundidad del material en la cual la potencia cae a la mitad del valor que tiene en la superficie. La importancia de este factor recae en que la frecuencia óptima para la máxima velocidad de calentamiento generalmente conlleva a un calentamiento en la región externa del material, penetrando tan sólo una corta distancia.

Además de los parámetros mencionados anteriormente, es importante notar que existen factores adicionales que pueden influir en el comportamiento de un material al ser irradiado por microondas, como la capacidad calorífica de la sustancia, o la existencia de impedimentos para la rotación. Por ejemplo, algunos monómeros absorben fácilmente la energía de microondas, pero el polímero resultante no lo hace debido a que las macromoléculas no son capaces de seguir el campo eléctrico alterante (se observa un descenso en la temperatura conforme la reacción de polimerización procede).

## 1.2 Polarización Interfacial o de Intercara

Cuando tenemos una suspensión de partículas conductoras en un medio no conductor, podemos tratar este último como un material no homogéneo cuya constante dieléctrica es dependiente de la frecuencia. La pérdida está relacionada con la acumulación de cargas en las interfaces, también conocido como el efecto Maxwell-Wagner<sup>27b</sup>. A pesar de no estar muy definida la importancia del efecto en la región de las microondas, se cree que puede haber sobrecalentamiento localizado en condiciones no homogéneas o cuando una molécula dipolar o un intermediario reactivo se forma en un medio que no absorbe las microondas.

## 2. Pérdidas por Conducción

Si nos imaginamos que la concentración de la fase conductora de un material no homogéneo como el descrito anteriormente se incrementa, debemos de empezar por considerar las interacciones entre las diferentes áreas de conducción. Para líquidos y sólidos altamente conductores, en especial aquellos que contienen grandes cantidades

de sales, se puede llegar a un punto donde los efectos de pérdida conductiva son mucho mayores que los efectos de relajación dipolar. Este fenómeno se suele estudiar como una extensión de la teoría de Wagner, que se puede expresar por el modelo del capacitor de dos capas que se ilustra a continuación.

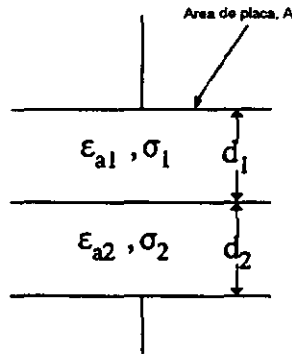


Fig. 17. Modelo del capacitor de dos capas de Maxwell-Wagner (donde  $\epsilon$ ,  $\sigma$  y  $d$  se refieren a la constante dieléctrica, a la conductividad y a la distancia, respectivamente).

### 3. Equipo

Por lo general se utilizan hornos de microondas domésticos para llevar a cabo las reacciones, aunque se pueden emplear sistemas comerciales para este propósito, o bien, modificar los primeros para aumentar la seguridad del sistema.

El horno de microondas está compuesto por seis partes principales: el magnetrón, la guía de onda, la cavidad, el agitador, y en ocasiones, una base giratoria.

El dispositivo generador de microondas o magnetrón, es un diodo termiónico compuesto de un ánodo, y un cátodo que se calienta directamente. Al calentar el cátodo, se liberan electrones que son atraídos por las pequeñas cavidades que forman al ánodo, y que actúan como una serie de circuitos sintonizados para oscilar a una frecuencia en especial. La oscilación se logra induciendo un campo magnético axialmente a través del ánodo, el cual desvía el camino de los electrones del cátodo al ánodo. La onda resultante es propagada por la guía de onda e introducida dentro de la cavidad del horno de microondas.

#### 4. Síntesis de Polímeros

La primera aplicación de la energía de microondas en síntesis orgánica es la polimerización por emulsión de acrilatos utilizando radiación electromagnética pulsante<sup>28</sup>. Desde entonces, se ha usado la irradiación de microondas para la síntesis química de polímeros. Por ejemplo, se han obtenido compositos de madera y plástico irradiándolos con microondas.

Con respecto al estireno y a los metacrilatos, se han reportado altas conversiones en su polimerización<sup>25</sup> (51.8-89.1%), así como una sensible disminución en el tiempo de reacción<sup>29</sup>. También se ha estudiado el papel que juega el disolvente y el polímero en la formación de películas del mismo poliestireno y del polivinilacetato sobre PTFE<sup>30</sup>. El primero de ellos es un polímero no polar con bajas pérdidas dieléctricas, mientras que el segundo una molécula polar con una constante dieléctrica alta. Los disolventes utilizados fueron DMF, MEK y benceno en orden decreciente de polaridad. Para el PS, la solución comenzó a calentarse de acuerdo con la polaridad de la mezcla hasta que el solvente se evaporaba por completo, observándose una disminución en la temperatura, para llegar a un valor final constante. Para el PVAC el comportamiento fue más complejo debido a la combinación no aditiva de las pérdidas del polímero y del disolvente.

Utilizando pulsaciones de microondas, se han observado mejoras en la dureza de las películas y cierto grado de selectividad. Se cree que además del calentamiento dieléctrico común, algunos dipolos moleculares específicos o segmentos de cadena pueden ser perturbados al utilizar ciclos de microondas.

También se ha experimentado con el entrecruzamiento de poliolefinas<sup>31a</sup> por microondas, y la adhesión de polietileno moldeado utilizando gel del mismo polímero<sup>31b</sup>. La irradiación por microondas ha sido auxiliar en la preparación de espumas de polimidias, y la cinética de curación de las mismas se ha estudiado por calentamiento convencional y por microondas<sup>32</sup>.

También se ha investigado extensamente la síntesis y curación de poliuretanos<sup>33</sup>, resinas epóxicas<sup>34</sup> y prepolímeros de poliétertrioles por microondas. Inicialmente se buscó desarrollar modelos que relacionaran la temperatura de las muestras con la potencia aplicada. Para las resinas epóxicas se analizaron las variaciones con respecto al tiempo de la potencia aplicada, que se degrada en calor dentro de la muestra (pérdida dieléctrica), y de las derivadas de la temperatura y la potencia<sup>35</sup>. También se ha

observado que en la curación de resinas epóxicas son más eficientes los procesos discontinuos que los continuos para lograr la polimerización por adición, pero la estructura química del polímero final es similar<sup>36</sup>.

Las microondas se han aplicado en el proceso de adhesión de láminas de madera, en la curación de madera impregnada con resina sintética, y en los adhesivos de madera utilizando polimerización vinílica catalizada por ácido<sup>25</sup>.

Finalmente, se ha demostrado que el hule puede vulcanizarse en caliente por microondas en un periodo corto de tiempo<sup>37</sup>.

#### IV. CÁLCULO TEÓRICO Y ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y TERMODINÁMICAS DE LOS ANILLOS HETEROCÍCLICOS DE CINCO MIEMBROS

Se realizó un estudio preliminar para establecer criterios para la aplicación de las microondas como energía de activación en las reacciones de polimerización estudiadas. A continuación se presentan varias gráficas donde se relacionan algunas variables que tienen repercusión en el calentamiento dieléctrico, como la constante dieléctrica, el momento dipolo, la densidad de energía cohesiva, la capacidad calorífica, la pérdida dieléctrica y la presión interna molar. De estas gráficas se pretende obtener información acerca del acoplamiento de los distintos monómeros a las microondas. También se incluye esta misma información para alcanos lineales, que contienen los mismos átomos que los heterociclos estudiados, para ver si estos imponen una tendencia en el comportamiento y las propiedades del material.

Las constantes dieléctricas, el momento dipolo y la capacidad calorífica fueron obtenidos de la literatura<sup>36, 39</sup>. El cálculo de las demás variables se explicará brevemente a continuación. La densidad de energía cohesiva se calculó haciendo uso de la ecuación (1):

$$DEC = \Delta E_v / V_l \quad (1)$$

$\Delta E_v$  = Energía molar de vaporización

$V_l$  = Volumen molar del líquido

La energía molar que aparece en (1) es UNA función de la entalpía de vaporización, la presión de vapor y los volúmenes molares,

$$\Delta E_v = \Delta H_v - p^*(V_g - V_l) \quad (2)$$

$\Delta H_v$  = Entalpía de vaporización

$p^*$  = Presión de vapor del compuesto puro

$V_g$  = Volumen molar del vapor ( calculado con la ecuación de estado de Van der Waals)

$V_l$  = Volumen molar del líquido

Así es QUE para el caso del pirrol tenemos:

$$\Delta H_v = 45.090 \text{ KJ/ mol a } 25^\circ\text{C}$$

$$p^\circ = 1100 \text{ Pa a } 25^\circ\text{C}$$

$$V_g = 0.02446 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_l = 69.179 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\bullet \Delta E_v = 45090 \text{ J/mol} - 1100 \text{ Pa} (0.02446 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - 0.000069179 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}) = 45063 \text{ Jmol}^{-1}$$

La presión interna se calculó con dos ecuaciones diferentes, la (3), derivada de la ecuación de estado de Van der Waals, y la (4), la cual supone que la entalpía molar de vaporización interna es una medida del trabajo que se hace contra la presión interna para vaporizar 1 mol de líquido en un volumen  $V_l$ ,

$$P_{int} = a/V_l^2 \quad (3)$$

$$P_{int} = \Delta H_{int,m}/V_l \quad (4)$$

Como ejemplo de cálculo podemos utilizar al pirrol, para el cual:

$$a = 18.82 \text{ bar}^2 / \text{mol}^2$$

$$V_l = 69.179 \text{ cm}^3/\text{mol} \text{ a } 20^\circ\text{C}$$

$$T_b = 340.24 \text{ K}$$

Aplicando la ecuación (3),

$$\bullet P_{int} = 18.82 \cdot 10^6 \text{ bar cm}^6 \text{ mol}^{-2} / (69.179 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})^2 = 3932 \text{ bar}$$

Con la ecuación de Hildebrand podemos aproximar la entalpía interna molar a la temperatura ambiente, que se requiere para el cálculo de la ecuación (4),

$$\Delta H_{int,m} = (-5858 + 103 T_b) \text{ J mol}^{-1} \quad (5)$$

$$\bullet \Delta H_{int,m} = -5858 + 103(340.24 \text{ K}) = 29186.7 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\bullet P_{int} = 29186.7 \text{ J mol}^{-1} (1 \cdot 10^{-5} \text{ bar m}^3/\text{J}) / 0.000069179 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 4219 \text{ bar}$$

Finalmente, la pérdida dieléctrica se calculó a través de la ecuación (6) con los valores de velocidad de calentamiento medidos en el experimento 3, como se ejemplifica a continuación para el caso del pirrol.

$$\Delta T/\Delta t = K \epsilon'' f E^2 / (\rho C_p) \quad K = 2\pi\epsilon_0 \quad (6)$$

despejando la pérdida dieléctrica

$$\epsilon'' = \Delta T/\Delta t \rho C_p / (K f E^2) = (0.0614112 \text{ K/s}) (14.44478 \text{ kgmol/m}^3) (127700 \text{ J/kgmol K}) / [(5.56\text{E-}11 \text{ C/Vm}) (2.45\text{E+}09 \text{ 1/s}) (334.7 \text{ V/m})^2] = 7.42$$

Como se puede observar en la Figura 18, el momento dipolo tiene el valor más alto para el pirrol, seguido por el furano y finalmente por el tiofeno. Ya que el momento dipolo es una variable que define la habilidad de una molécula para acoplarse con las radiaciones de microondas, se espera que el pirrol muestre una mayor interacción que el tiofeno con dicha radiación.

El comportamiento del heteroátomo no se repite para los alcanos sustituidos correspondientes, en los cuales el valor máximo se obtiene para el butanol y en segundo lugar está el butanotiol. Cabe mencionar que el valor promedio del momento dipolar para los alcanos sustituidos es mayor que para los heterociclos, probablemente debido a la geometría de las moléculas; esto es, los heterociclos son moléculas con un alto grado de simetría, que concentran gran parte de su densidad electrónica en su aromaticidad, dificultando la polarizabilidad. Los alcanos, en cambio, no son simétricos y por lo tanto, su densidad electrónica debe de estar mucho más cargada al lado del no metal: NH, O, S.

La variación en el valor de la constante dieléctrica para los heterociclos (Fig 19) conserva el orden que se observó para el momento dipolo (NH-O-S). Sin embargo, en este caso el furano y el tiofeno presentan valores muy cercanos.

Una vez más, esta tendencia no corresponde a la de los alcanos sustituidos, donde el alcohol tiene el valor mayor seguido del tiol, y el valor más bajo de la constante dieléctrica lo presenta la butilamina (O-S-NH). Con base en este único parámetro, se podría predecir que el pirrol se polarizará más rápido que el tiofeno, y en consecuencia, también se calentará más rápido.

Esta suposición también puede respaldarse con los valores de pérdida dieléctrica que se calcularon experimentalmente para el pirrol (7.42) y el tiofeno (2.55), ya que nos indican que el primero compuesto es capaz de transformar la energía electromagnética en calor de manera más eficiente que el segundo. Este comportamiento se comparará más adelante con los datos experimentales de rapidez de calentamiento dieléctrico.

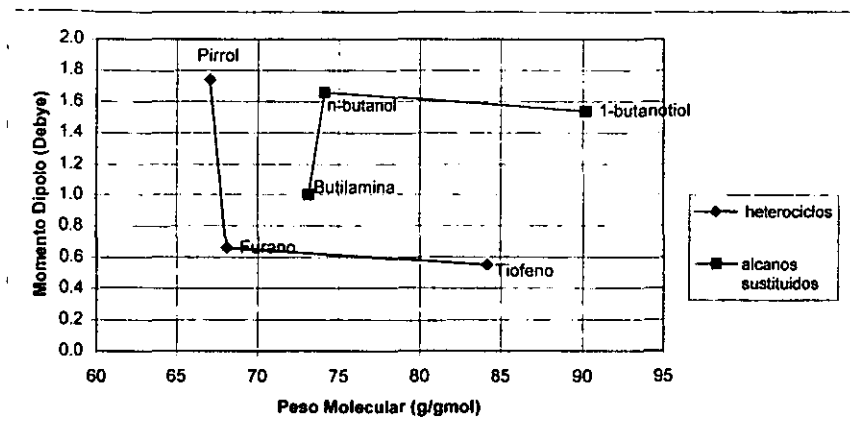


Fig. 18. Momento dipolo en fase gaseosa para heterociclos y alcanos lineales sustituidos con heteroátomos.

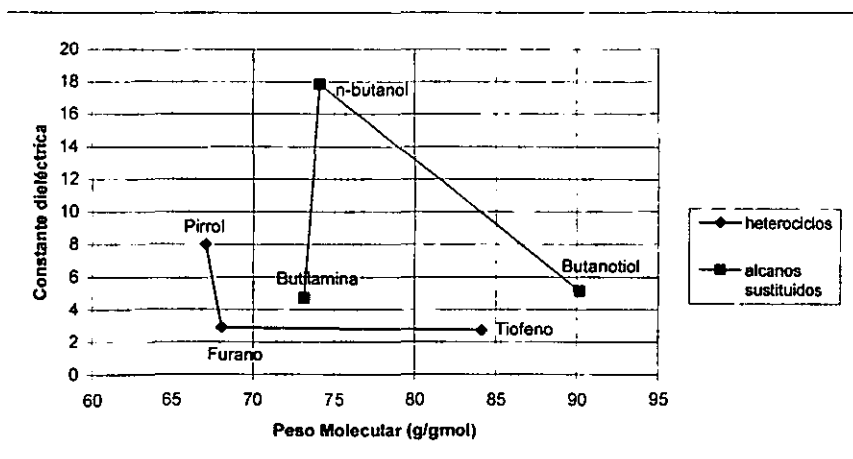


Fig. 19. Constante dieléctrica a 293 K, para heterociclos y alcanos lineales sustituidos con heteroátomos.



La energía cohesiva es una variable relacionada con la cantidad de energía necesaria para ampliar los espacios intermoleculares, de aquellos que comúnmente se observan en fase líquida a aquellos típicos de la fase gaseosa. Es aproximadamente igual al calor de vaporización a volumen constante y puede estimarse por medio de datos termodinámicos. La energía cohesiva por unidad de volumen, o densidad de energía cohesiva (DEC), y sus variaciones con la estructura molecular, pueden ilustrar los efectos de las fuerzas intermoleculares en las propiedades físicas de la materia. Por consiguiente, es relevante mencionar esta propiedad de los materiales, ya que parte de la energía suministrada por la radiación electromagnética será utilizada por las moléculas para calentarse y vaporizarse.

Si la DEC es una característica del material, se puede entonces sugerir que la ampliación de los espacios intermoleculares es más difícil cuanto mayor es la DEC, haciendo menos probable la colisión de moléculas diferentes y así dificultando la reacción. La DEC es mayor para el pirrol que para el tiofeno, y este a su vez tiene una mayor DEC que la del furano (Fig. 20); un dato congruente con la relación que existe entre los puntos de ebullición de los tres compuestos (130°C, 84.2°C y 32°C respectivamente). En los alcanos sustituidos la tendencia es diferente (O-NH-S).

La función de estado  $(\Delta U/\Delta V)_T$  tiene dimensiones de presión y se conoce como presión interna. La presión interna está relacionada con la parte de la energía interna (U) debida a la energía potencial intermolecular; una variación de volumen cambiará la distancia intermolecular media y, por consiguiente, la energía potencial intermolecular media. Para gases que no estén a altas presiones, las fuerzas intermoleculares son débiles y por lo tanto, la presión interna es despreciable, y en especial igual a cero para gases ideales. Para sólidos y líquidos, las grandes fuerzas intermoleculares hacen que  $(\Delta U/\Delta V)_T$  sea grande.

La presión interna puede calcularse de la siguiente manera,

$$(\Delta U/\Delta V)_T = \alpha T/\kappa - P \quad (7)$$

Sin embargo, para muchos gases y líquidos (especialmente aquellos con grandes momentos dipolos),  $(\Delta U/\Delta V)_T$  depende principalmente del volumen molar. La magnitud de  $V_i$ , determina la distancia media entre las moléculas y, por lo tanto, la fuerza de las interacciones moleculares, suponiendo que estas interacciones no tengan una fuerte dependencia con respecto a la orientación. Es por ello que las ecuaciones (3) y (4) se consideran lo suficientemente adecuadas para darnos una idea general de los valores

de  $P_{int}$  para las moléculas en estudio. Es de esperar, entonces, que si la presión interna nos da idea de la magnitud de las fuerzas intermoleculares, esta siga una tendencia similar a la que se observó para la densidad de energía cohesiva; esto es, NH-S-O para los heterociclos y O-NH-S para los alcanos lineales sustituidos (Fig. 21). En este punto es importante señalar que la presión interna se relaciona con la capacidad calorífica de la siguiente manera,

$$C_p - C_v = [p + (\delta U / \delta V)_T] V \alpha \quad (8)$$

La capacidad calorífica es una variable indispensable para el estudio del calentamiento dieléctrico y conductivo de cualquier material. Los heterociclos de cinco miembros siguen el mismo orden de variación del valor de  $C_p$  con respecto al peso molecular que marca la DEC y la  $P_{int}$  (Fig. 22). Obviamente, un compuesto con menor capacidad calorífica se calentará más rápidamente que uno con un valor mayor, lo cual nos indica que el tiofeno debería de calentarse con mayor rapidez que el pirrol. Sin embargo, considerando la contribución que tienen el momento dipolo y la constante dieléctrica en el calentamiento dieléctrico, tenemos variables cuyos efectos se contraponen y cuya contribución habrá que comprobar experimentalmente para saber cuáles de ellas dominan en el calentamiento por microondas.

Cabe resaltar que si observamos todas las gráficas con detenimiento, se verá un orden relativamente constante entre los valores de un mismo tipo de moléculas (heterociclos por una parte, y alcanos sustituidos por otra) para todas las variables estudiadas, ya que de alguna forma u otra, todas están ligadas a la intensidad de las fuerzas intermoleculares. Para aclarar esta observación, consideremos que las moléculas que poseen grandes fuerzas intermoleculares, generalmente son moléculas polares, cuyos valores de momento dipolo y constante dieléctrica son altos. Esta intensidad de las fuerzas intermoleculares también hará que la presión interna, la densidad de energía cohesiva y la capacidad calorífica tengan valores altos. Sin embargo, como vimos con anterioridad, esto no significa que todas estas variables apunten hacia la misma clase de relación con respecto a la rapidez de calentamiento dieléctrico.

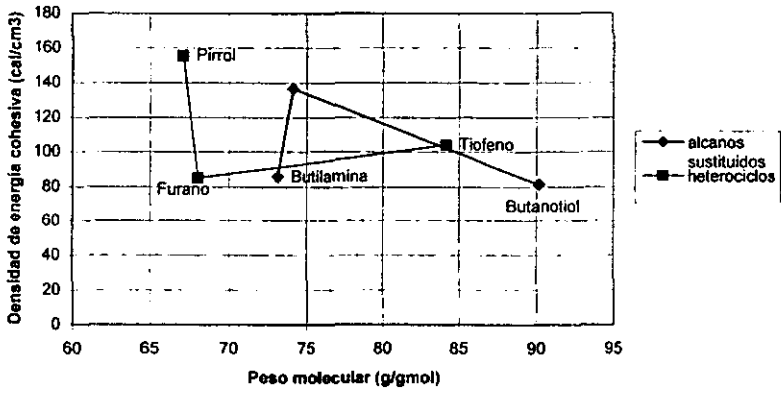


Fig. 20. Densidad de energía cohesiva a 298 K para heterociclos y alcanos lineales sustituidos con heteroátomos.

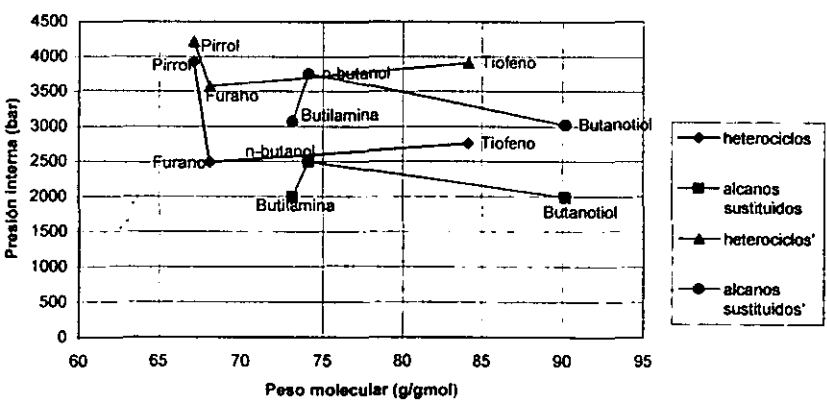


Fig. 21. Presión interna para heterociclos y alcanos lineales sustituidos con heteroátomos.

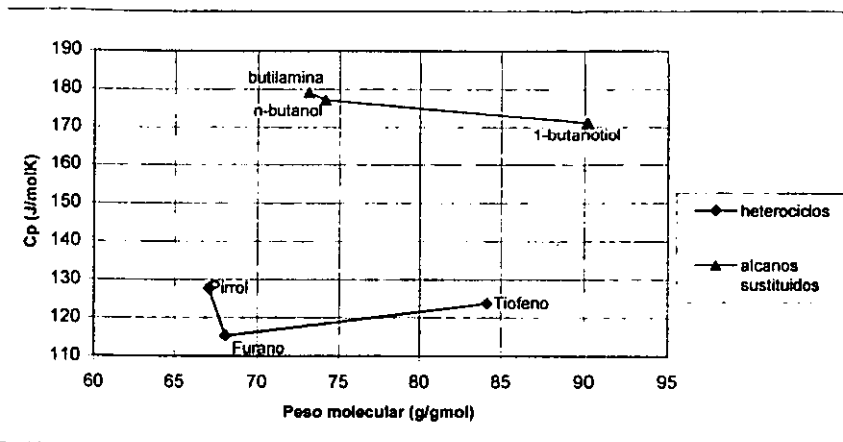


Fig. 22. Capacidad Calorífica a 298 K para heterociclos y alcanos sustituidos con heteroátomos.

Tabla 7. Variables analizadas en el estudio de calentamiento dieléctrico

Sustancia	Pirrol	Furano	Tiofeno	butilamina	n-butanol	1-butanotiol
Peso molecular	67.09	68.08	84.14	73.14	74.12	90.18
Momento dipolo (debyes)	1.74	0.66	0.55	1.00	1.66	1.54
Constante dieléctrica	8.00	2.90	2.74	4.71	17.84	5.14
Cp (J/mol K)	127.70	115.30	123.80	179.20	177.20	171.20
Entalpia (25°C) (J/mol)	45090	27450	34700	35720	52350	36630
Entalpia (Tb) (J/mol)	38750	27100	31480	31810	43290	32230
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0.9698	0.9514	1.0649	0.7414	0.8098	0.8416
Vm (m <sup>3</sup> /mol)	6.9E-05	7.2E-05	7.9E-05	9.9E-05	9.2E-05	1.1E-04
Tb (K)	340.24	305.15	357.29	350.95	390.86	371.15
p° (Pa)	1100	80000	10600	12200	860	6070
Energía molar de vap	45000	25500	34400	35400	52300	36500
CED (J/m <sup>3</sup> )	6.5E08	3.6 E08	4.3E08	3.6E08	5.7E08	3.4E08
CED (cal/cm <sup>3</sup> )	156	85	104	86	137	81
a (bar <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	18.82	12.74	17.21	19.41	20.9	22.85
b (l/mol)	0.1049	0.0926	0.1058	0.1301	0.1323	0.1462
Pint = a/(Vm) <sup>2</sup> (bar)	3930	2490	2760	1990	2490	1990
ΔHint,m (J/mol)	29190	25570	30940	30290	34400	32370
Pint' = ΔHint,m/Vm (bar)	4220	3570	3920	3070	3760	3020

## V. MÉTODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se hará una descripción detallada de la metodología involucrada en cada uno de los experimentos realizados. Sin embargo, los resultados de dichos experimentos se reportarán junto con la discusión de los mismos. Las sustancias y el equipo con el que se trabajó se especifican en las siguientes tablas:

Tabla 8. Especificaciones de las sustancias utilizadas en el presente trabajo

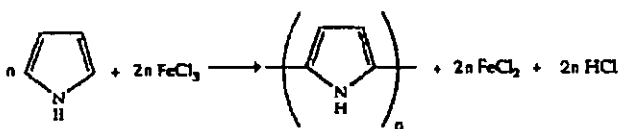
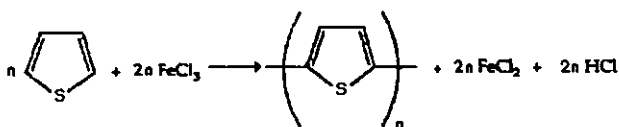
Reactivo	Compañía	Pureza	Peso Molecular
PIRROL	Aldrich Chemical Co.	RA 98%	67.09
TIOFENO	Merck-Schuchardt	RA 99%	84.14
2-PROPANOL	Merck-Schuchardt	RA 99.7%	60.10
CLORURO FÉRRICO	Aldrich Chemical Co.	RA 98%	162.21
METANOL	Aldrich Chemical Co.	RA 99%	33.05
CLOROFORMO	Aldrich Chemical Co.	RA 99%	120.39

Tabla 9. Especificaciones de los hornos de microondas utilizados en el curso de los experimentos

	Experimento 1.1 y 1.2	Experimento 2 y 3
MARCA	Sanyo	Pórtland
MODELO	EMO-900T	DMR-141
CORRIENTE	120 V	120 V
CONSUMO	1550 W	1200 W
FRECUENCIA	2450 MHz	2450 MHz
NIVELES DE CALENTAMIENTO	9	9
CONTROL DE TEMPERATURA	---	0-200°F

## 1. Síntesis de Películas de Politiofeno y Polipirrol

Las películas y polvos de politiofeno y polipirrol que se obtuvieron en los siguientes experimentos, se prepararon por la reacción de acoplamiento oxidativo que se representa esquemáticamente a continuación.



### 1.1 Preparación de Películas entre Placas

El primer experimento consistió en la preparación de los polímeros en placas de vidrio, variando la relación molar de los reactivos para encontrar la más conveniente, en términos de calidad y cantidad del producto obtenido.

Se comenzó por disolver cloruro férrico en tubos de ensaye con 3 ml de 2-propanol (ver la tabla 10 para cantidades). Después de una vigorosa agitación para lograr la disolución del compuesto, se agregó el monómero siguiendo relaciones molares con respecto al  $\text{FeCl}_3$  reportadas en la literatura, y se midió el pH de la solución. Se tomó de cada tubo de ensaye la cantidad necesaria de disolución para cubrir la superficie de un portaobjetos (aproximadamente 10 gotas), el cual fue tapado con otro portaobjetos. De cada solución se tomaron dos muestras; la primera de ellas destinada al experimento con microondas (M), y la segunda a permanecer a temperatura ambiente para servir como testigo ( $C_{21}$ ). Los portaobjetos de este primer experimento, se colocaron en un vidrio de reloj y se irradiaron con microondas con una frecuencia de 2.45 GHz y en períodos de aproximadamente dos minutos, con periodos similares de

descanso, hasta lograr la formación de un depósito o película y la desaparición de líquido.

Tabla 10. Preparación de soluciones P-1 y T-1

Muestra	Pirrol		Tiofeno	
	P-1a	P-1b	T-1a	T-1b
Peso Monómero	0.0676 g	0.0217 g	0.0878 g	0.0212 g
Moles Monómero	1.007	0.323	1.043	0.252
Peso FeCl <sub>3</sub>	0.1620 g	0.1146 g	0.1620 g	0.1967 g
Moles FeCl <sub>3</sub>	0.999	0.706	0.999	1.213
Relación Molar FeCl <sub>3</sub> :Monómero	≈1:1	2.2:1	≈1:1	4.8:1
2-Propanol	3 ml	3 ml	3 ml	3 ml
pH Inicial	4.5	4.5	4	3.5
pH Final	1.5	1.5	2	2

## 1.2 Preparación de Películas Controlando Velocidad de Evaporación

Se preparó una disolución 1:1 molar (FeCl<sub>3</sub>:tiofeno) mediante un procedimiento análogo al descrito anteriormente (Tabla 11). Se tomaron 3 alícuotas de 1 ml y se colocaron en cajas de petri de 12 cm de diámetro, asegurando la buena distribución del líquido sobre toda la superficie, y el tapado casi completo del recipiente con otra caja.

La primera caja se colocó en el microondas (a 700 W y 2.45 GHz) con períodos de irradiación de dos minutos, y períodos de descanso de 3 min. La segunda caja se colocó en un horno de calentamiento a 60°C, y la tercera permaneció a temperatura ambiente. Todas las cajas se pesaron cada cinco minutos para controlar la velocidad de evaporación del disolvente y del ácido clorhídrico formado en la reacción de polimerización. El procedimiento anterior se repitió para una disolución 1:1 (FeCl<sub>3</sub>:pirrol) con la excepción de que el horno de calentamiento se encontraba a 70°C, y que la muestra expuesta a las microondas tuvo períodos de irradiación y de descanso de 30 segundos. Finalmente, se tomó 1 ml de 2-propanol puro evaporándolo bajo las mismas



condiciones en las que fueron evaporadas las mezclas de reacción, con el objeto de estimar la velocidad de evaporación del disolvente.

Tabla 11. Preparación de soluciones P-2 y T-2

	Pirrol	Tiofeno
	P-2	T-2
Peso Monómero	0.0673 g	0.0830 g
mmoles Monómero	1.003	0.986
Peso FeCl <sub>3</sub>	0.166 g	0.1625 g
mmoles FeCl <sub>3</sub>	1.023	1.002
Relación Molar FeCl <sub>3</sub> :Monómero	≈1:1	≈1:1
2-Propanol	3 ml	3 ml
PH Inicial	4	3
pH Final	2	2

## 2. Polimerización de Tiofeno y Pirrol en Solución

Se disolvieron aproximadamente 5 mmoles de cloruro férrico en 50 ml de 2-propanol bajo una atmósfera de nitrógeno. La disolución se dividió en dos partes iguales y se colocó en matraces de bola para posteriormente inyectar 1 mmol de monómero a cada uno (Tabla 12).

El matraz de la muestra testigo se dejó reaccionar a temperatura ambiente por el tiempo señalado en la Tabla 20, que se presenta en el siguiente capítulo.

El otro matraz se colocó en el horno de microondas y se le introdujo el sensor de temperatura, programando el horno para llegar a una temperatura de 50°C a una potencia de 544 W, y mantenerse a dicha temperatura a través de periodos de irradiación y descanso .

La polimerización se detuvo filtrando el precipitado de ambos matraces; éste se lavó varias veces con metanol y se seco al vacío en un desecador a la temperatura ambiente.

Los filtros que contenían a los productos de reacción, se lavaron con cloroformo para facilitar su remoción, y posteriormente se dejaron secar. El polvo negro del PPy y el PT se empastillaron y se realizó el análisis de identificación por infrarrojo.

Tabla 12. Preparación de disoluciones PM-3, PC<sub>21</sub>-3, TM-3 y TC<sub>21</sub>-3

	Pirrol		Tiofeno	
	PM-3	PC <sub>21</sub> -3	TM-3	TC <sub>21</sub> -3
Peso Monómero	0.0680 g	0.0683 g	0.0841 g	0.0835 g
Moles Monómero	1.0180	1.0180	0.9995	0.9924
Peso FeCl <sub>3</sub>	0.8119 g en 50 ml		0.8121 g en 50 ml	
mmoles FeCl <sub>3</sub>	5.0052 en 50 ml		5.0065 en 50 ml	
Relación Molar FeCl <sub>3</sub> :Monómero	2.5:1	2.5:1	2.5:1	2.5:1
Propanol-2	25 ml	25 ml	25 ml	25 ml
[Monómero] <sub>0</sub>	0.0407 M	0.0407 M	0.0399 m	0.0397 M
[FeCl <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	0.1001 M		0.1101M	

### 3. Determinación de Perfiles de Calentamiento por Microondas para la Mezcla de Reacción

Para la determinación de los perfiles de calentamiento se vaciaron 10 ml de cada uno de los monómeros y del isopropanol en tubos de ensaye cerrados con tapones de corcho. En cada experimento, el tubo se insertó en una plataforma de espuma de poliestireno como aislante para eliminar pérdidas de energía por radiación. Dicha plataforma se colocó en el centro del horno de microondas y se activó el programa de calentamiento a una potencia de 156 W. El perfil de temperatura se registró utilizando el sensor de temperatura del horno (un termopar de hierro) que se colocó en el centro del tapón de corcho, y que continuamente mostraba la temperatura del monómero en la pantalla. El tiempo se registró con un cronómetro, en intervalos de 5 a 10 °C, dependiendo de la velocidad de calentamiento de cada muestra.

Esta información está en la gráfica de temperatura vs. tiempo que se presenta en el siguiente capítulo (Fig. 28). Con ella se calcularon los gradientes de temperatura con

respecto al tiempo en el intervalo entre 0 °C y una temperatura 30 °C abajo de la temperatura de ebullición normal de la muestra (Fig. 29).

El procedimiento anterior se repitió para la calibración del horno con agua destilada y desionizada.

## VI. RESULTADOS, ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LA INFORMACIÓN EXPERIMENTAL

### 1. Películas de Polipirrol y Politiofeno

La primera serie de experimentos fue diseñada para comprobar la viabilidad de la preparación de películas de politiofeno y polipirrol por simple evaporación del disolvente contenido en la mezcla de reacción, comparando los métodos de calentamiento dieléctrico con métodos conductivos.

En este sentido, el experimento 1.1 se pensó como un experimento puramente cualitativo que sirviera como precursor del 1.2, tratando, primero que nada, de encontrar la relación molar que pudiera satisfacer criterios de uniformidad y cantidad de película depositada. Es importante resaltar que las películas formadas también están compuestas por una considerable cantidad de cloruro ferroso y de cloruro férrico que no reaccionó, y cuyas magnitudes fue imposible determinar; es por ello que este experimento no nos dio información alguna sobre el rendimiento de las reacciones. No obstante, de las observaciones hechas se encontraron películas de mayor uniformidad y espesor para las reacciones con relación molar 1:1 en ambas polimerizaciones (Tablas 13 y 14).

En cuanto al tiempo de formación de película, se encontró que para las muestras irradiadas con microondas (PM-1a, PM-1b, TM-1a y TM-1b), la evaporación del solvente fue 6, 7.5, 27.7 y 12.8 veces más rápida que aquella de las muestras a 21°C (PC<sub>21-1</sub><sup>a</sup>, PC<sub>21-1</sub><sup>b</sup>, TC<sub>21-1</sub><sup>a</sup> y TC<sub>21-1</sub><sup>b</sup>). La rápida evaporación de las muestras irradiadas por microondas puede resultar ventajosa en aplicaciones tecnológicas para las cuales se quisiera depositar una película de este tipo de polímeros sobre un dispositivo, especialmente si se trata de películas de PT que presentan una muy lenta evaporación a temperatura ambiente.

Tabla 13. Condiciones experimentales y descripción de productos para muestras irradiadas por microondas

	Pirrol		Tiofeno	
	PM-1a	PM-1b	TM-1a	TM-1b
Potencia	700 W	700 W	700 W	700 W
Tiempo Irradiación	10 min	8 min	44 min	42 min
Tiempo Apagado	10 min	4 min	60 min	70 min
Tiempo Total	20 min	12 min	104 min	112 min
Descripción del Producto	Película clara e irregular de color gris verdoso. Manchas negras en las orillas	Película irregular y clara con algunos depósitos de polvo gris.	Película café claro muy delgada e irregular, y manchas amarillas y naranjas principalmente en las orillas.	Película color beige en algunas áreas. Muchas manchas amarillas y naranjas.

Tabla 14. Condiciones experimentales y descripción de productos para muestras patrón (a temperatura ambiente)

	Pirrol		Tiofeno	
	PC <sub>21</sub> -1a	PC <sub>21</sub> -1b	TC <sub>21</sub> -1a	TC <sub>21</sub> -1b
Tiempo Total	2 h	1.5 h	+ 48 h	+ 24 h
Descripción del Producto	Película similar a PM-1a, pero con mayor uniformidad	Película muy delgada	Película beige, con algunas manchas. Solución amarilla que aún no desaparece.	No se ha logrado la desaparición del líquido amarillo

En el experimento 1.2 se determinaron las velocidades de evaporación de disolvente y del ácido clorhídrico formado en el curso de la reacción, para mezclas irradiadas por microondas, así como para mezclas evaporadas por calentamiento conductivo, a temperatura ambiente y en un horno de calentamiento. También se consideró necesario incluir la evaporación del disolvente puro a las diversas condiciones, para observar si existe una diferencia palpable entre la velocidad de evaporación de la mezcla de reacción y el disolvente puro.

La reacción se llevó a cabo en una caja de petri parcialmente tapada y, tomando en cuenta los resultados del experimento anterior, se decidió que la relación molar de reactivos fuera 1:1. Las condiciones experimentales y los tiempos de evaporación se encuentran reportados en las Tablas 15, 16, 17 y 18. Los resultados de las mediciones del peso de las muestras con respecto al tiempo se pueden resumir en las gráficas de evaporación y velocidad de evaporación (Fig. 23, 24, 25, 26 y 27).

Tabla 15. Condiciones experimentales y descripción de productos para muestras irradiadas con microondas

	Pirrol	Tiofeno
	PM-2	TM-2
Potencia	700 w	700 W
Tiempo Irradiación	2.5 min	9 min
Tiempo Apagado	2.5 min	11min
Tiempo Total	5 min	20 min
Descripción del Producto	Película color negro verdoso	Película naranja, muy uniforme

Tabla 16. Condiciones experimentales y descripción de productos para muestras en horno

	Pirrol	Tiofeno
	PC <sub>70</sub> -2	TC <sub>60</sub> -2
Temperatura	70 ± 2 °C	60 ± 2 °C
Tiempo Total	15 min	3.9 h
Descripción del Producto	Formación de película negra verdosa.	Formación parcial de película naranja, con secado incompleto después de 4 horas . El secado se completó en un desecador después de más de 24 h.

Tabla 17. Condiciones experimentales y descripción de productos para muestras a 21°C

	Pirrol	Tiofeno
	PC <sub>21</sub> -2	TC <sub>21</sub> -2
Tiempo Total	1.75 h	24 h
Descripción del Producto	Película uniforme, color negro verdoso	Secado completo después de 5 días.

Tabla 18. Condiciones experimentales para la evaporación del disolvente puro

	Isopropanol			
Muestra	SM-2	SC <sub>60</sub> -2	SC <sub>70</sub> -2	SC <sub>21</sub>
Tiempo Total	5 min	20 min	15 min	1.67 h

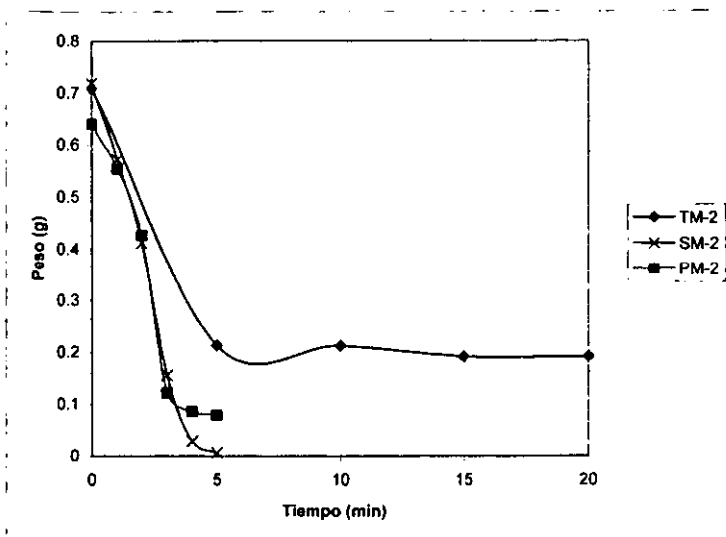


Fig. 23. Evaporación para ambas mezclas de reacción y el disolvente puro bajo calentamiento dieléctrico

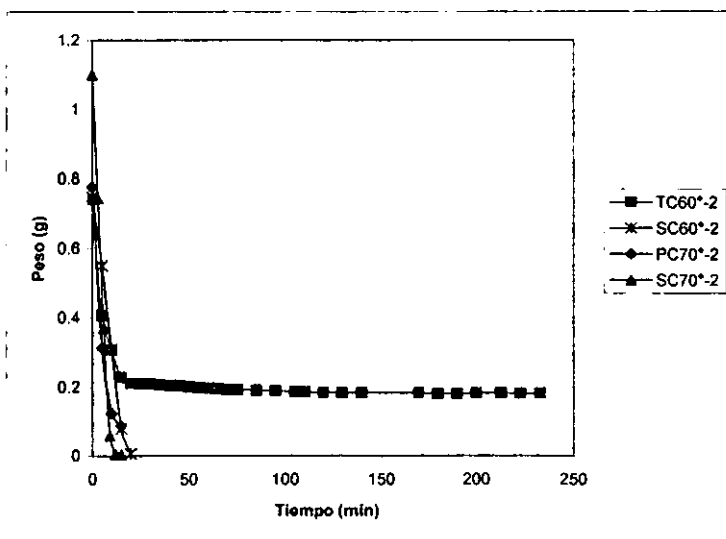


Fig. 24. Evaporación para ambas mezclas de reacción y el disolvente puro bajo calentamiento conductivo (70 y 60°C)



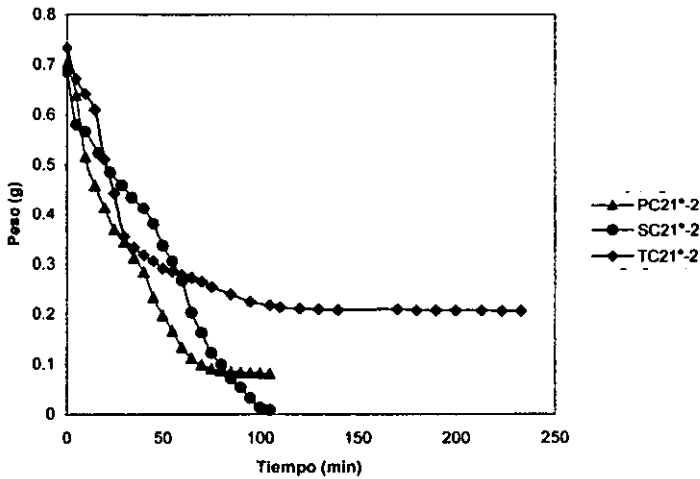


Fig. 25. Evaporación para ambas mezclas de reacción y el disolvente puro bajo calentamiento conductivo (21°C)

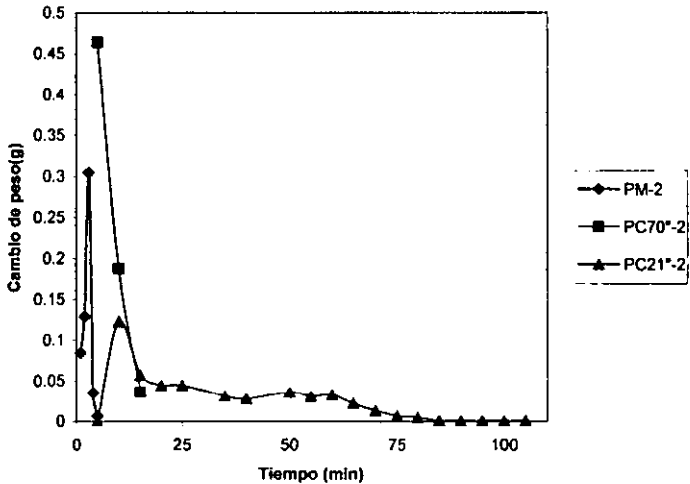


Fig. 26. Velocidad de evaporación para la polimerización de pirrol y el disolvente puro para diversas condiciones

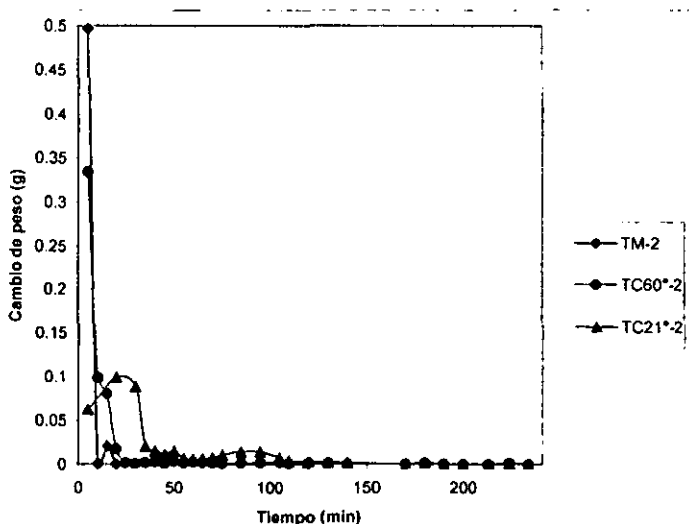


Fig. 27. Velocidad de evaporación para la polimerización de tiofeno y el disolvente puro para diversas condiciones

De estas últimas cinco gráficas y de las tablas 15, 16, 17 y 18, la primera observación que se puede hacer se refiere al tiempo total de evaporación. Al igual que en el experimento anterior, podemos calcular la relación del tiempo de evaporación de las muestras no irradiadas, con respecto al tiempo de evaporación de la muestra en el horno de microondas. Para la polimerización de pirrol, el tiempo de evaporación de la muestra calentada por horno a 70°C (PC<sub>70°-2</sub>) fue 3 veces mayor que el de la muestra calentada dieléctricamente (PM-2), y aquella a temperatura ambiente (PC<sub>21°-2</sub>) fue 21 veces mayor. De la misma forma, la relación de tiempos de evaporación para el tiofeno indica que la evaporación de la muestra irradiada por microondas (TM-2) fue 11.7 veces más rápida que la muestra a 60°C (TC<sub>60°-2</sub>) y 72 veces más rápida que aquella a 21°C (TC<sub>21°-2</sub>). También se determinó la relación del tiempo de evaporación de cada una de las muestras con respecto al disolvente puro a diversas condiciones, encontrando una relación 1:1 para todas las muestras de pirrol. Esto sugiere que para efectos prácticos, la presencia de pirrol y de cloruro férrico casi no modifica la velocidad de evaporación en la mezcla de reacción, y que dicha velocidad está determinada por la velocidad de evaporación del isopropanol puro. Sin embargo, esta relación no se comprobó que fuera cierta para el caso de la polimerización del tiofeno, donde las relaciones de tiempo de evaporación de

las muestras con respecto al disolvente puro fueron 14.4, 11.7 y 4 para las muestras TC<sub>21</sub>-2, TC<sub>60</sub>-2 y TM-2 respectivamente.

Analizando las Figuras 23, 24 y 25 observamos una brusca caída de peso al inicio del proceso de evaporación, para después tener cambios mucho más suaves, que dan lugar a una tendencia asintótica al eje de las X. En las gráficas de velocidad de evaporación (Fig. 26 y 27) se puede apreciar que algunas muestras ( TC<sub>21</sub>-2, SC<sub>60</sub>-2, PM-2 y PC<sub>21</sub>-2) presentan máximos en el segundo o tercer punto, con caídas drásticas posteriores; es decir, que los máximos cambios de peso no siempre se dan inmediatamente después de comenzar la evaporación.

Las fuertes caídas de peso que se observan en los primeros minutos de evaporación se ven reflejadas en los cálculos del porcentaje de masa evaporada después de cinco minutos de comenzada la reacción, en los cuales se toma como base el total de masa evaporada al final del experimento (Tabla 19). Éste es el valor de pérdida de masa más claro y marcado para cada uno de los sistemas. Los porcentajes obtenidos son significativamente altos, aún para las muestras a temperatura ambiente, si consideramos los largos tiempos que toma la evaporación total de dichas muestras.

La comparación de los porcentajes obtenidos para las distintas muestras de un mismo tipo de reacción corrobora la ventaja de utilizar la técnica de evaporación con microondas, incluso sobre la evaporación en horno de calentamiento común. Ya que no conocemos las temperaturas que se alcanzaron al calentar las muestras en el horno de microondas, es arriesgado hacer una comparación rigurosa acerca de los beneficios que puede tener el calentamiento dieléctrico sobre el conductivo a una misma temperatura. Sin embargo, el hecho de que las muestras se hayan calentado hasta 11.7 veces más rápidamente en el microondas, y considerando además, que el tiempo utilizado en esta relación es el tiempo total y no el tiempo de irradiación, es factible pensar que existe una ventaja en términos de tiempo para completar la evaporación. Teóricamente también resulta lógica la última afirmación, ya que la constante dieléctrica del 2-propanol es relativamente alta (18.3), y por lo tanto se puede esperar que el calentamiento dieléctrico se vea favorecido. En este punto, es importante mencionar que en los experimentos de formación de película, el tiempo de evaporación limita el tiempo de reacción de la mezcla. Sin información acerca de la conversión o rendimiento de la reacción, no podemos saber si el tiempo de evaporación fue suficiente para lograr una considerable formación de producto. De cualquier forma, si éste no fuera suficiente, se podría disminuir la potencia de

irradiación o bien, cambiar a un disolvente de menor constante dieléctrica, para aumentar ligeramente el tiempo de reacción y permitir rendimientos aceptables.

Si ahora tomamos los porcentajes de masa evaporada, los tiempos de evaporación de las muestras y las figuras 26 y 27 como parámetros para comparar la diferencia en la rapidez de calentamiento del pirrol con las del tiofeno, queda claro que las mezclas de reacción con pirrol demuestran una mayor facilidad de calentamiento, independientemente si este último es dieléctrico o conductor. Para explicar el comportamiento de las muestras irradiadas por microondas, recordemos que en el capítulo III se encontró que las propiedades dieléctricas del pirrol lo hacen más susceptible que el tiofeno a acoplarse a las radiaciones electromagnéticas y por lo tanto, a calentarse más rápidamente. No obstante, estas propiedades no influyen en el calentamiento conductor (muestras en horno de calentamiento o a temperatura ambiente), donde se espera que la rapidez de calentamiento sea función principalmente de la capacidad calorífica. Tomando en cuenta únicamente esta propiedad, es imposible explicar el comportamiento experimental descrito anteriormente, ya que el tiofeno tiene un Cp menor que el pirrol, y por ello debería de calentarse más rápidamente. Para entender completamente el calentamiento de la mezcla de reacción, habría que entrar en un discusión sobre otras propiedades de los monómeros, como la conductividad, las propiedades de los polímeros formados y las propiedades de la mezclas, que no son el objeto principal del presente trabajo y que constituyen un fenómeno mucho más complejo.

Tabla 19. Porcentaje de masa evaporada después de cinco minutos de reacción

Muestra	PM-2	PC <sub>70</sub> -2	PC <sub>21</sub> -2	TM-2	TC <sub>60</sub> -2	TC <sub>21</sub> -2	SM-2	SC <sub>70</sub> -2	SC <sub>60</sub> -2	SC <sub>21</sub> -2
% masa evaporada	100 %	67.5 %	10.2 %	95.8 %	59.8 %	11.9 %	100 %	56.8%	26.8 %	15.5 %

A todos los productos obtenidos en este experimento se les practicó un análisis de infrarrojo para lograr una identificación concluyente de ambos polímeros. Sin embargo, la gran cantidad de cloruro férrico contenido en el producto provocó que su espectro (Anexo 1) cubriera el área de las bandas características de los polímeros (Anexo 2), imposibilitando la confirmación de la presencia de polipirrol y politiofeno en las muestras.

Debido a la baja procesabilidad del PPy y PT, está técnica de polimerización y deposición de películas "in situ" podría resultar de utilidad para el recubrimiento de placas y otros dispositivos, como se mencionó en la discusión del experimento anterior. El único otro método que ofrece ventajas similares es la polimerización electroquímica, con la diferencia de que en este último las películas solamente se encuentran dopadas, y no contienen cloruro férrico ni cloruro ferroso depositados. No obstante, de ser necesario, las películas podrían lavarse con algún disolvente que removiera estas sales y dejara la película de polímero intacta. Por lo tanto, se tendría que hacer un análisis económico y una caracterización exhaustiva de los polímeros resultantes para decidir cuál de estas técnicas es la más conveniente para su aplicación industrial.

## 2. Obtención de Politiofeno y Polipirrol en Forma de Polvo

Como se describió en la sección experimental, las reacciones de polimerización de tiofeno y pirrol se realizaron tanto por calentamiento conductivo a temperatura ambiente, como con microondas. Para controlar las reacciones en el horno de microondas se utilizó un termopar con filamento bimetalico fierro-constantan que se sumergió en el seno de la reacción, de tal modo que no estuviera en contacto directo con las paredes del reactor. En la Tabla 20 se encuentran descritas las condiciones de reacción y los resultados obtenidos de la polimerización.

Tabla 20. Condiciones experimentales y resultados de la polimerización en solución

	Pirrol		Tiofeno	
	PM-3	PC <sub>21</sub> -3	TM-3	TC <sub>21</sub> -3
Temperatura	50 ± 5 °C	21 ± 1 °C	50 ± 6 °C	21 ± 1 °C
Potencia	544 W	----	544 W	----
Tiempo Irradiación	87 s	----	135 s	----
Tiempo de Descanso	31.5 min	----	58.75 min	----
Tiempo Total	33 min	60 min	61 min	150 min
Peso Polímero	9 mg	7.3 mg (8.9)	14.1 mg	9 mg

Berlin<sup>5</sup> encontró que los espectros de IR de los polímeros heterocíclicos dopados generan la aparición de transiciones vibracionales de baja energía, que poseen mucha mayor intensidad que aquellas correspondientes a las bandas de IR del material sin dopar, como consecuencia de sus altos momentos dipolares. En la región de 800-1500  $\text{cm}^{-1}$  el espectro puede oscurecerse completamente debido a una fuerte absorción entre bandas. El PPy presenta siete bandas de absorción en el intervalo de 800-1600  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que el PT se caracteriza por cuatro bandas principales. A continuación se detallará el análisis de los espectros de cada una de las muestras. El resumen de las bandas más importantes de los polímeros se encuentra en la tabla 21.

- **Politiofeno.** En el espectro de IR del monómero (Anexo 3) se pueden observar las bandas 3107  $\text{cm}^{-1}$  y 711  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a los movimientos de estiramiento y fuera de plano, respectivamente, del enlace C-H  $\text{sp}^2$ , en tanto que en los espectros de los productos (Anexo 4 y 5) estas bandas no aparecen claramente. Esto podría atribuirse inicialmente a efectos de concentración y a que la densidad de enlaces C-H disminuye drásticamente en el producto. Por otra parte, en los espectros de los productos se pueden observar las bandas 2918  $\text{cm}^{-1}$  y 2810  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra TM-3, y 2920  $\text{cm}^{-1}$  y 2852  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra TC<sub>21</sub>--3, las cuales coinciden con las bandas reportadas para el politiofeno por Aldrich Chemicals (Anexo 6) en 2930  $\text{cm}^{-1}$  y 2850  $\text{cm}^{-1}$ . Otra coincidencia importante es la banda que aparece alrededor de 790 en dicha referencia y que en los espectros de los productos aparece en 796  $\text{cm}^{-1}$ (TC<sub>21</sub>--3) y 792  $\text{cm}^{-1}$ (TM-3). Posteriormente se corroboró en la literatura<sup>40</sup> la existencia de una banda aguda en 788  $\text{cm}^{-1}$ , a la que se le asigna la vibración del enlace C-H aromático fuera de plano del anillo del tiofeno, 2,5-disustituido. También se reporta una banda secundaria<sup>7</sup> (Anexo 7) en 697  $\text{cm}^{-1}$  que se atribuye a la vibración del enlace C-H fuera de plano de la posición del grupo tienílico terminal. Dicha banda se puede apreciar en la longitud de onda de 670  $\text{cm}^{-1}$  y 668  $\text{cm}^{-1}$  para los espectros de TM-3 y TC<sub>21</sub>--3 respectivamente.

Estos mismos autores mencionan un grupo de bandas (1494, 1453 y 1441  $\text{cm}^{-1}$ ) que se deben a la vibración de tensión del anillo y que son características de la doble sustitución en las posiciones 2 y 5 del tiofeno. A pesar de que en el intervalo de 1800-800  $\text{cm}^{-1}$  de nuestros espectros de PT hay un traslape de señales, podemos percibir bandas en aproximadamente 1500, 1445 y 1430  $\text{cm}^{-1}$  para la

muestra TM-3, y en 1500, 1450 y 1440  $\text{cm}^{-1}$  para la TC<sub>21</sub>-3, las que probablemente corresponden a las citadas anteriormente.

Finalmente, también están reportadas<sup>7 y 40</sup> varias bandas que se intensifican con el dopaje del politiofeno, como las bandas de 4000, 1330, 1200, 1120 y 1030  $\text{cm}^{-1}$ , que no se pueden distinguir por completo en los espectros de los productos debido a la poca definición de los mismos. Podríamos especular que el traslape de señales en los espectro de PT (así como en los del PPy), se debe a que los productos obtenidos son polímeros ligeramente dopados que presentan absorción entre bandas, como se mencionó al principio de esta discusión. Cabe señalar que de la información obtenida de estos espectros no se puede encontrar alguna diferencia sustancial en las características de los productos generados por las distintas metodologías.

- Polipirrol. Las bandas más importantes del monómero (Anexo 8) corresponden a las siguiente vibraciones: al movimiento de estiramiento del enlace N-H que aparece alrededor de 3399 $\text{cm}^{-1}$ , al enlace C-H  $\text{sp}^2$  en 3101  $\text{cm}^{-1}$  y al enlace C-H fuera de plano en 733  $\text{cm}^{-1}$ . La banda del enlace N-H permanece en los productos de polimerización (Anexo 9 y 10), pero se encuentra en mucho menor intensidad debido, en parte, a la concentración de la muestra analizada. En cambio, aparecen las bandas 2918  $\text{cm}^{-1}$  y 2849  $\text{cm}^{-1}$  (PC21-3) y las de 2915  $\text{cm}^{-1}$  y 2851 $\text{cm}^{-1}$  (PM-3) que son análogas a las encontradas en el producto de polimerización del tiofeno. Una vez más, las bandas características del enlace C-H  $\text{sp}^2$  no están claramente definidas por efectos de concentración y por la disminución de densidad de enlaces C-H en el producto. Además de estas razones, Street<sup>41</sup> y sus colaboradores postulan que las bandas de los enlaces de N-H y C-H se vuelven invisibles en los espectros de polipirroles conductores, debido a efectos de enmascaramiento.

De acuerdo a estos autores, la región entre 4000 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  no presenta señales características; en cambio, la región de 1600 a 400  $\text{cm}^{-1}$  contiene vibraciones del anillo pirrólico y es similar para polipirroles dopados y neutros.

A pesar de que no se cuenta con información detallada de las bandas características del PPy, sí se tienen los espectros de PPy neutro y dopados (Anexo 11) reportados por Street, que utilizaremos como punto de referencia. En este espectro, observamos bandas significativas con longitudes de onda de aproximadamente 1490, 1400, 1230, 1100, 1000, 800 y 630  $\text{cm}^{-1}$ . Aunque no

sabemos la vibración que corresponde a cada banda, podríamos hacer una analogía con el PT, por la similitud de sus estructuras, y suponer que las bandas de 1490, 1400, 800 y 630 son características del pirrol 2,5-disustituido; las primeras dos deberían de corresponder a una vibración de estiramiento en el anillo, y la últimas dos podrían corresponder a la vibración del enlace C-H aromáticos fuera de plano para dicha especie. Las bandas mencionadas, aparecen en los espectros de nuestros productos, y se encuentran en 1500, 1405, 1257, 1100, 1016, 796 y 668  $\text{cm}^{-1}$  para la muestra PC<sub>21</sub>-3, mientras que para la PM-3 se encuentran en 1500, 1400, 1250, 1100, 1043, 792 y 668  $\text{cm}^{-1}$ . Una vez más, no se encontraron diferencias significativas entre los espectros del polímeros sintetizados por calentamiento dieléctrico y a temperatura ambiente.

Tabla 21. Posiciones de las bandas IR para politiofeno y polipirrol neutros

	Vibración ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	Estiramiento de anillo	C-H aromático fuera de plano
Politiofeno	1494, 1453 y 1441	788 y 690
Polipirrol*	1490 y 1400	800 y 630

### 3. Determinación de Perfiles de Calentamiento de Monómero y Disolvente

La determinación de los perfiles de calentamiento se realizó registrando los aumentos de temperatura con respecto al tiempo, al calentar muestras de 2-propanol, tiofeno y pirrol en el horno de microondas.

Esta información se utilizó para trazar una gráfica de temperatura vs. tiempo (Fig. 28), haciendo una regresión de los datos por mínimos cuadrados, para obtener varias funciones que describieran la dependencia de la temperatura de las muestras con respecto al tiempo de irradiación. Al derivar estas funciones (Tabla 22) y evaluarlas a diferentes tiempos se tienen los gradientes de temperatura con respecto al tiempo en un intervalo de temperatura determinado, los cuales muestran en la Figura 29.

\* Para la asignación del tipo de vibraciones de las bandas del polipirrol se hizo una analogía con el caso de politiofeno, debido a la similitud de sus estructuras.



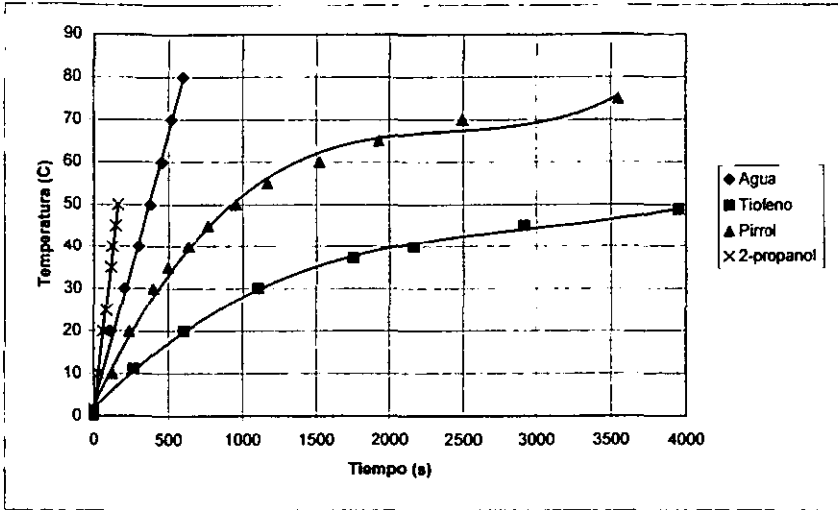


Fig. 28. Dependencia de temperatura de las muestras con respecto al tiempo de irradiación en intervalos fijos de temperatura.

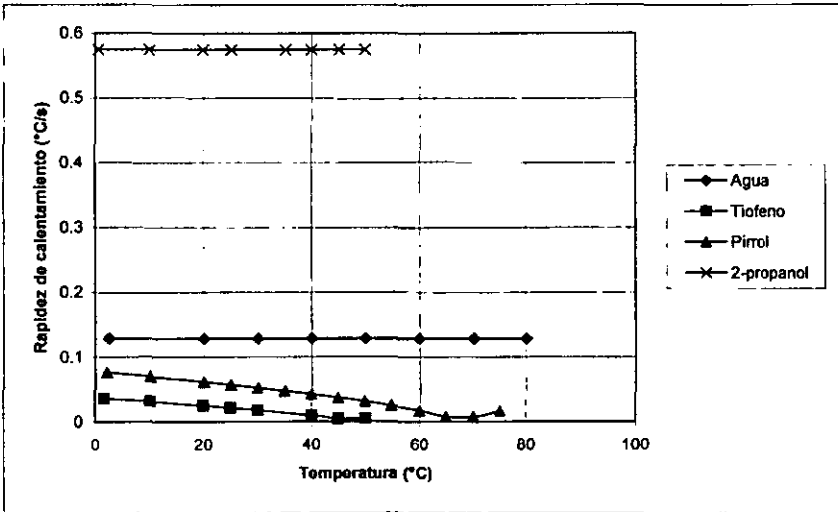


Fig. 29. Dependencia de la rapidez de calentamiento con respecto a la temperatura a una potencia de 156 W y frecuencia de 2.45 GHz

Tabla 22. Funciones de temperatura con respecto al tiempo de irradiación para pirrol, tiofeno, agua e 2-propanol, con sus correspondientes derivadas

	$T = f_n(t)$	Correlación ( $R^2$ )	$\delta T/\delta t = \delta \{f_n(t)\}/\delta t$
Agua	$y = 0.128x + 2.5011$	0.9953	0.128
2-propanol	$y = 0.303x + 0.5749$	0.9951	0.303
Pirrol	$y = 4E-09x^3 - 3E-05x^2 + 0.0762x + 2.1684$	0.9951	$dy/dt = 1.2E-08x^2 - 6e-05x + 0.0762$
Tiofeno	$y = 1E-09x^3 - 1E-05x^2 + 0.0359x + 1.7043$	0.9988	$dy/dt = 3E-09x^2 - 2E-05x + 0.0359$

El procedimiento anterior se repitió para la calibración del horno con agua destilada. Con el gradiente de temperatura del agua, se resolvió la ecuación (6), que se vuelve a presentar a continuación, para obtener la intensidad del campo eléctrico a 156 W (Tabla 23), utilizando los valores de capacidad calorífica, densidad, pérdida dieléctrica y frecuencia obtenidos de la literatura<sup>42 y 32</sup> (las primeras dos se tienen como polinomios en función de la temperatura).

$$\Delta T/\Delta t = K \epsilon'' f E^2 / (\rho C_p) \quad K = 2\pi\epsilon_0 \quad (6)$$

Como vemos en esta ecuación, el incremento de temperatura resultante está determinado por la pérdida dieléctrica, la capacidad calorífica, la densidad, así como la intensidad del campo aplicado. Estas propiedades físicas de los líquidos son todas dependientes de la temperatura, lo que hace que el análisis teórico completo del calentamiento dieléctrico sea matemáticamente muy complejo.

Sin embargo, con el valor de la intensidad del campo eléctrico y los valores de las propiedades antes mencionadas para los otros tres compuestos<sup>38 y 39</sup>, si fue posible calcular la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ), y trazar la gráfica que describe la dependencia de esta variable con respecto al peso molecular (Fig 30). También se incluyeron las gráficas de  $\Delta T/\Delta t$  vs. peso molecular y capacidad calorífica ( Fig. 31 y 32).

Tabla 23. Valores de las propiedades utilizadas en el cálculo de la pérdida dieléctrica

	Agua	2-propanol	Pirrol	Tiofeno
$\epsilon_0$ (C/V m)	8.85E-12	8.85E-12	8.85E-12	8.85E-12
$K = 2\pi\epsilon_0$ (C/V m)	5.56E-11	5.56E-11	5.56E-11	5.56E-11
$f$ (s <sup>-1</sup> )	2.45E+09	2.45E+09	2.45E+09	2.45E+09
PM	18	60.1	67.09	84.14
T (°C)	20	20	20	20
T (K)	293.15	293.15	293.15	293.15
$\Delta T/\Delta t$ (K/s)	0.128	0.303	0.0614112	0.02488171
$C_p$ (J/g K)	4.18388	2.510815	1.90341	1.47136
$C_p$ (J/kgmol K)	75310	150900	127700	123800
$\rho$ (kgmol/m <sup>3</sup> )	55.453	13.06286	14.44478	12.65629
$\epsilon''$	35	39.1066706	7.41702807	2.55262955
E (V/m)	334.7	334.7	334.7	334.7

En la Fig. 28 y la Tabla 22, podemos ver que la dependencia de la temperatura con respecto al tiempo de irradiación es de tipo lineal, tanto para el agua como para el 2-propanol. Esta linealidad provocará que la rapidez de calentamiento de ambas sustancias sea una constante igual a la pendiente de dicha recta (en el intervalo de temperaturas estudiado). De acuerdo con la Figura 29, el valor de la velocidad de calentamiento del 2-propanol es considerablemente mayor que la del agua.

Para los heterocidos de cinco miembros, observamos una tendencia no lineal en la dependencia de T vs. t, que se ajusta perfectamente a un polinomio de tercer grado y que, como se aprecia más claramente en la gráfica de  $\Delta T/\Delta t$  vs. T, provoca que la rapidez de calentamiento experimente un descenso al aumentar la temperatura. De hecho, la disminución del  $\Delta T/\Delta t$  con el aumento de temperatura fue el motivo que imposibilitó el calentamiento de las muestras hasta las temperaturas deseadas (20 o 15 °C por debajo de la temperatura de ebullición), ya que los intervalos largos de tiempo restaban precisión a las mediciones.

La relación entre los valores de las diferentes rapideces de calentamiento se percibe con mayor claridad en la Fig.31, donde el 2-propanol posee un valor mucho mayor incluso que el agua, y esta a su vez, es de mayor magnitud que el pirrol. El tiofeno es el compuesto que se calienta con mayor lentitud. La alta velocidad de calentamiento del 2-propanol con

respecto al agua es una característica que se observó en el curso de los primeros experimentos, y que tuvo un especial impacto en el experimento 2, ya que los reactivos se encontraban muy diluidos. En un principio, este comportamiento fue desconcertante puesto que esperábamos que las sustancias se calentaran de acuerdo a la tendencia que dictaba la relación de constantes dieléctricas ( $\epsilon_{\text{agua}} = 78.54$  y  $\epsilon_{\text{2-propanol}} = 18.32$ ).

Posteriormente, se encontró que este fenómeno puede atribuirse principalmente a la menor capacidad calorífica del 2-propanol en comparación con la del agua (fig.32); este postulado concuerda con lo descrito por Abramovitch<sup>25</sup>, para el caso similar del 1-propanol en comparación con el agua. De manera secundaria, también puede influir el hecho de que el 2-propanol posea una pérdida dieléctrica ligeramente mayor a la del agua (fig. 30). En este sentido, la Fig. 19 y la 32 dan lugar a una interesante discusión. Si recordamos, en el capítulo IV se mencionó que la relación que existía entre la constante dieléctrica del pirrol y del tiofeno nos indicaba que la primera de estas sustancias debería de reaccionar más favorablemente a la radiación de microondas, y por ende calentarse de forma más rápida. Sin embargo, comparando los Cp de ambas sustancias, esperábamos que el tiofeno se calentara más rápidamente que el pirrol. Experimentalmente concluimos que la gran diferencia entre las constantes dieléctricas de estos compuestos es el efecto que determina la mayor rapidez de calentamiento del pirrol sobre la del tiofeno. Esta relación también es cierta para el caso del tiofeno con el 2-propanol y con el agua, así como para el caso del pirrol con estas mismas sustancias.

Ahora bien, para el caso del 2-propanol y el agua se encontró exactamente lo opuesto: la diferencia en capacidades caloríficas del agua y el 2-propanol domina sobre la diferencia en constantes dieléctricas.

Al calentar las mezclas de reacción en los experimentos 1 y 2, observamos una rapidez de calentamiento mucho mayor a la que se observa en los monómeros.

La mayor rapidez de calentamiento del 2-propanol en comparación con la de ambos monómeros, y el hecho de que los reactivos contenidos en las mezclas de reacción se encontraban considerablemente diluidos, nos sugiere que la rapidez de calentamiento de las mezclas de reacción está determinada en gran medida por el disolvente. Esta es una característica que puede ser útil en el diseño de experimentos posteriores ya que un simple cambio de disolvente puede provocar grandes cambios en el tiempo de calentamiento, de evaporación e incluso de reacción, además de los cambios que pudieran existir en las propiedades de los productos obtenidos.

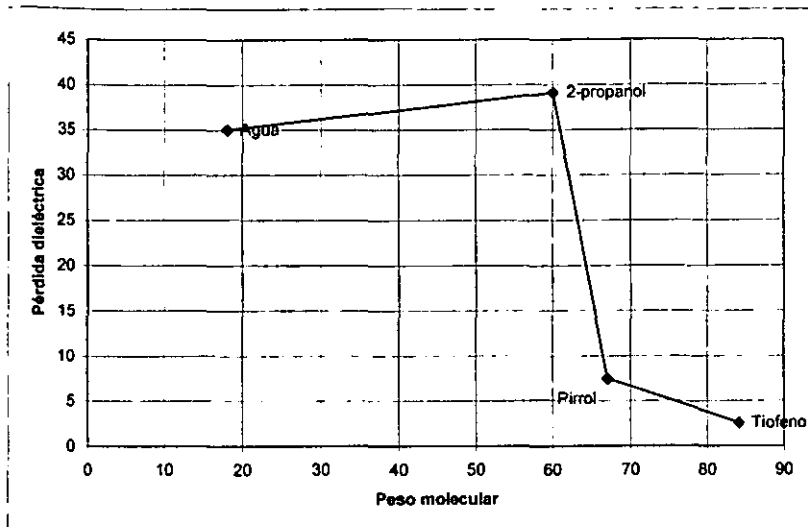


Fig. 30. Pérdida dieléctrica a 293 K y 2.45 GHz para heterociclos, 2-propanol y agua en función del peso molecular

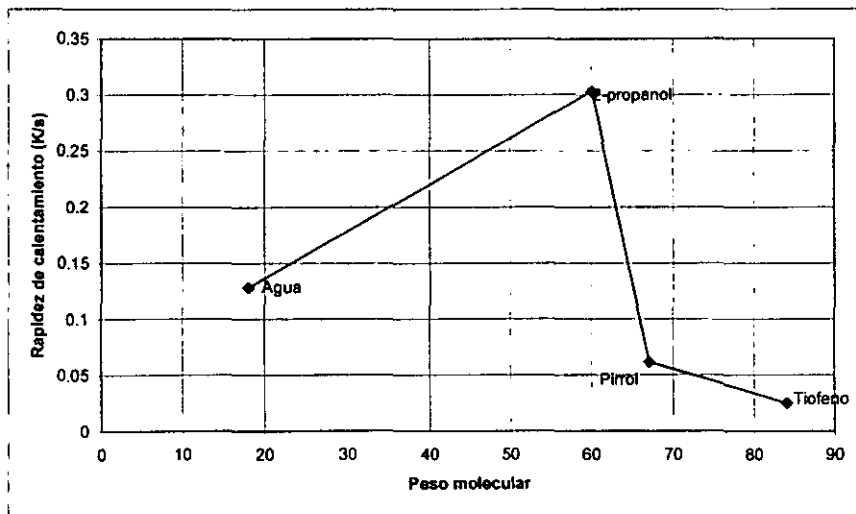


Fig. 31. Rapidez de calentamiento a 293 K y 2.45 GHz en función del peso molecular para heterociclos, 2-propanol y agua

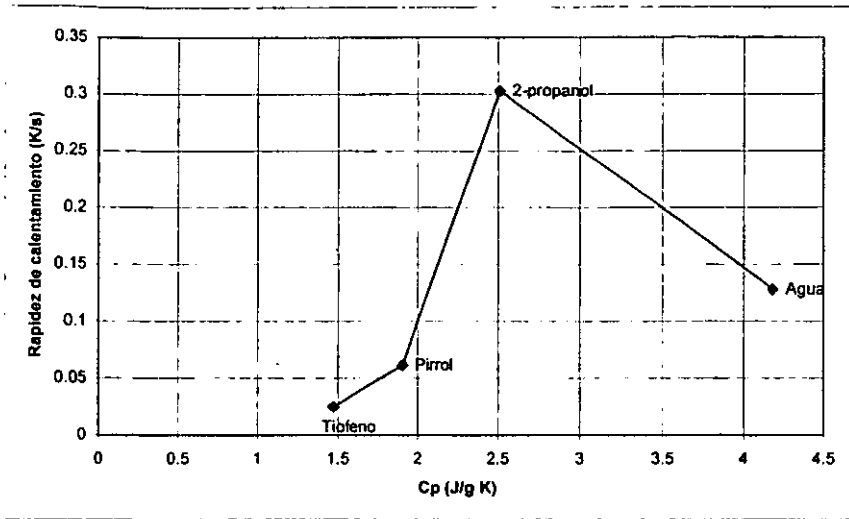


Fig. 32. Rapidez de calentamiento vs. capacidad calorífica para heterociclos, 2-propanol y agua, a 293 k, 2.45 GHz y 156 W

## V. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Las principales conclusiones que se derivan del estudio realizado son las siguientes.

1. La formación de películas de politiofeno y polipirrol por evaporación del disolvente contenido en las mezclas de reacción, se dio a velocidades mayores para aquellas mezclas que se calentaron por radiación electromagnética que para aquellas calentadas por métodos conductivos. Es así como el tiempo de evaporación de la muestra de pirrol irradiada por microondas fue el 33% del tiempo de la muestra calentada a 70°C, y menos del 5% del tiempo que tardó la muestra a 21°C. De la misma manera, el tiempo de evaporación de la muestra de tiofeno irradiada por microondas fue el 8.6% y el 1.4% del tiempo que tardaron las muestras a 60°C y a 21°C, respectivamente.
2. El análisis de los espectros de infrarrojo permitió identificar la presencia de polipirrol y politiofeno en todos los productos obtenidos en el experimento 2. Más aún, la desaparición de algunas bandas existentes en los monómeros y la fuerte absorción entre bandas en la región de 800-1500  $\text{cm}^{-1}$  sugiere que por lo menos existe un ligero dopaje en los polímeros producidos.
3. No se encontraron diferencias significativas entre los espectros de infrarrojo de las muestras sintetizadas en el horno de microondas y las muestras sintetizadas a temperatura ambiente. No obstante, sería conveniente realizar otra clase de análisis, como difracciones de rayos X, microscopía electrónica de barrido, GPC, etc, para obtener más información acerca de la morfología, peso molecular, resistencia mecánica y conductividad de los polímeros que resultan de cada uno de los métodos mencionados.
4. El 2-propanol y el agua presentaron una tendencia lineal en la rapidez de calentamiento dieléctrico para los intervalos estudiados. Los monómeros presentaron esta misma tendencia a bajas temperaturas. Sin embargo, la tendencia global para los heterociclos en el intervalo de estudio se ajustaba mejor a un polinomio de tercer grado. Esto significa que la rapidez de calentamiento del pirrol y del tiofeno experimenta un descenso considerable al aumentar la temperatura de los mismos.
5. El pirrol presentó mayor facilidad de calentamiento dieléctrico y conductivo que el tiofeno.

6. Fue posible calcular el valor de la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) para el pirrol y el tiofeno a 25°C, 2.45 GHz y una potencia de 156 W.

Con el objeto de seguir explorando la técnica de polimerización de tiofeno y pirrol por activación electromagnética la cual fue realizada en el presente trabajo, se propone a futuro:

- Realizar un estudio a fondo sobre el efecto que tienen el tipo de disolvente, las concentraciones de reactivos, el tiempo de reacción, la relación molar  $\text{FeCl}_3$ :monómero, y el potencial de oxidación (que se modifica introduciendo  $\text{FeCl}_2$  a la reacción) en las características de los polímeros resultantes.
- Analizar las ventajas que pueda brindar la utilización de otros disolventes, en términos de tiempos de calentamiento, evaporación y reacción, debido a las diferencias en los acoplamientos con las microondas.
- El empleo de la radiación por microondas puede resultar interesante para ciertas aplicaciones, ya que la polimerización, la deposición e incluso el dopaje de las películas pueden obtenerse en un solo paso. Además, es posible controlar la geometría y el grosor de la películas, modificando la forma del reactor y el tiempo de irradiación. La única otra técnica capaz de ofrecer este tipo de ventajas es la formación de películas por síntesis electroquímica. En comparación con esta última técnica, el uso de la radiación por microondas para la formación de películas posee la particularidad de que las películas formadas contienen una cantidad considerable de cloruro férrico y ferroso depositado. Sin embargo, de ser necesario, el lavado de dichas películas con un disolvente apropiado podría remover las sales depositadas y dejar únicamente el polímero. Por lo tanto, se sugiere realizar una comparación entre el método electroquímico y la evaporación de disolvente por calentamiento dieléctrico para la obtención de películas de politiofeno y polipirrol, evaluando la facilidad y rapidez de obtención, las propiedades de los polímeros resultantes y los aspectos económicos en general.



## BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> Morrison, Boyd, Química Orgánica, Addison-Wesley Iberoamericana, 5° ed., EUA, 1990.
- <sup>2</sup> Segawa, H., Shimidzu, T. y Honda, K., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1989, 132.
- <sup>3a</sup> Rodríguez, I. y González Velasco, J., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1990, 387.
- <sup>3b</sup> Kumar D. y Sharma R.C., Eur. Polym. J., 1998, 34, 1053.
- <sup>4</sup> Zotti, G. Y Schiavon, G., J. Electroanal. Chem., 1984, 163, 385.
- <sup>5</sup> Berlin A., Heterocycle-Based Electroconductive Polymers, Electrical and Optical Polymeric Systems: Fundamentals, Methods and Applications, Wise, D., et al., ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1998.
- <sup>6</sup> Dong, S y Zhang, W., Synth. Met., 1998, 30, 359.
- <sup>7</sup> Tourillon, G. Polythiophene and its derivatives, Handbook of Conducting Polymers, T.A. Skotheim, ed., Vol. 1, Marcel Dekker, New York, 1986.
- <sup>8</sup> Galal, A., et al., J. Polym. Sci., 1989, 27, 1891.
- <sup>9</sup> Díaz, A.F., Kanazawa, K.K., Y Garin, G.P., J. Chem. Soc. Chem Commun. 1979, 635.
- <sup>10</sup> Zotti, G., et al., Electrochem. Acta, 1989, 34, 881.
- <sup>11</sup> Chandrasekhar, P., Conducting Polymers. Fundamentals and Applications: A Practical Approach, Kluwer Academic Publishers, EUA, 1999.
- <sup>12a</sup> Wynne, K.J. y Street, G.B., Macromolecules, 1985, 18, 2631.
- <sup>12b</sup> Kossmehl, G. y Chatzitheodorou, G., Makromol. Chem. Rep. Commun., 1981, 2, 551.
- <sup>13</sup> Roncali, J., Chem. Rev., 1992, 92.
- <sup>14</sup> Fichou, D., Handbook of Oligo and Polythiophenes, Wiley-VCH, Alemania, 1999.
- <sup>15</sup> Kagan, J., y Arora, S.K., Heterocycles, 1980, 22, 1937.
- <sup>16</sup> Machida, S, Miyata, S., y Techagumpuch, A, Synthe. Met., 1989, 31, 311.
- <sup>17</sup> Whang, Y.E., et al., Synth. Met., 1991, 45, 151.
- <sup>18</sup> Nazzari, A.I., y Street, G.B., J. Chem Soc. Chem. Commun. 1984, 83.
- <sup>19</sup> Tourillon, G. y Garnier, F.J., Phys. Chem., 1983, 87, 2289.
- <sup>21</sup> Bange, K., y Gamble, T., Adv. Mater., 1990, 2, 10.
- <sup>22</sup> Carlberg, J.C. y Ingnas, O., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, L661.
- <sup>23</sup> MacDiarmid, A.G., 1<sup>st</sup> international Conference on Frontiers of Polymer Research, 1991.
- <sup>24</sup> Kyosti, K, Pentti, P. Y Sundholm, G., J. Electroanal. Chem., 1998, 453.
- <sup>25</sup> Abramovitch, R., Org. Prep. Proced. Int., 1995, 23, 213.
- <sup>26</sup> Geyde, R., et al., Tetrahedron Lett., 1991, 32, 1723.
- <sup>27a</sup> Giguere R.J., et al., Tetrahedron Lett., 1987, 28, 6553.
- <sup>27b</sup> Coelho R., Physics of Dielectris for the Engineers, Elsevier, Amsterdam, 1979
- <sup>28</sup> Vanderhoff J.W., Chem. Abstr., 1969, 70, 97422.
- <sup>29</sup> Palacios J. y Valverde C., New Polym. Mater., 1996, 5, 93.
- <sup>30</sup> Julien H. Y Valot H., Polymer., 1983, 24, 810.
- <sup>31a</sup> Irie S. y Asada Y., Chem. Abstr., 1979, 91, 194143w.
- <sup>31b</sup> Fujimatso H., et al., Colloid Polym. Sci., 1990, 28, 268.
- <sup>32</sup> Mingos, D. M. y Baghurst D., Chem. Soc. Rev., 1991, 20, 47.
- <sup>33</sup> Silinski B., et al., Eur. Polym. J., 1987, 23, 273.
- <sup>34</sup> LeVan Q. y Gourdenne A., Eur. Polym. J., 1987, 23, 777.
- <sup>35</sup> LeVan Q. y Gourdenne A., Polym. Prepr., 1981, 22, 125.
- <sup>36</sup> Beldjoudi N., et al., Eur. Polym. J., 1988, 24, 49.
- <sup>37</sup> Kato H., Chem. Abstr., 1989, 110, 174953t.
- <sup>38</sup> Lide, D.L., Handbook of Chemistry and Physics, 75ed., CRC press, EUA, 1994.

ESTA FESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

---

<sup>39</sup> Dean, J.A., Lange's Handbook of Chemistry, 14 ed., McGrawHill, EUA, 1992.

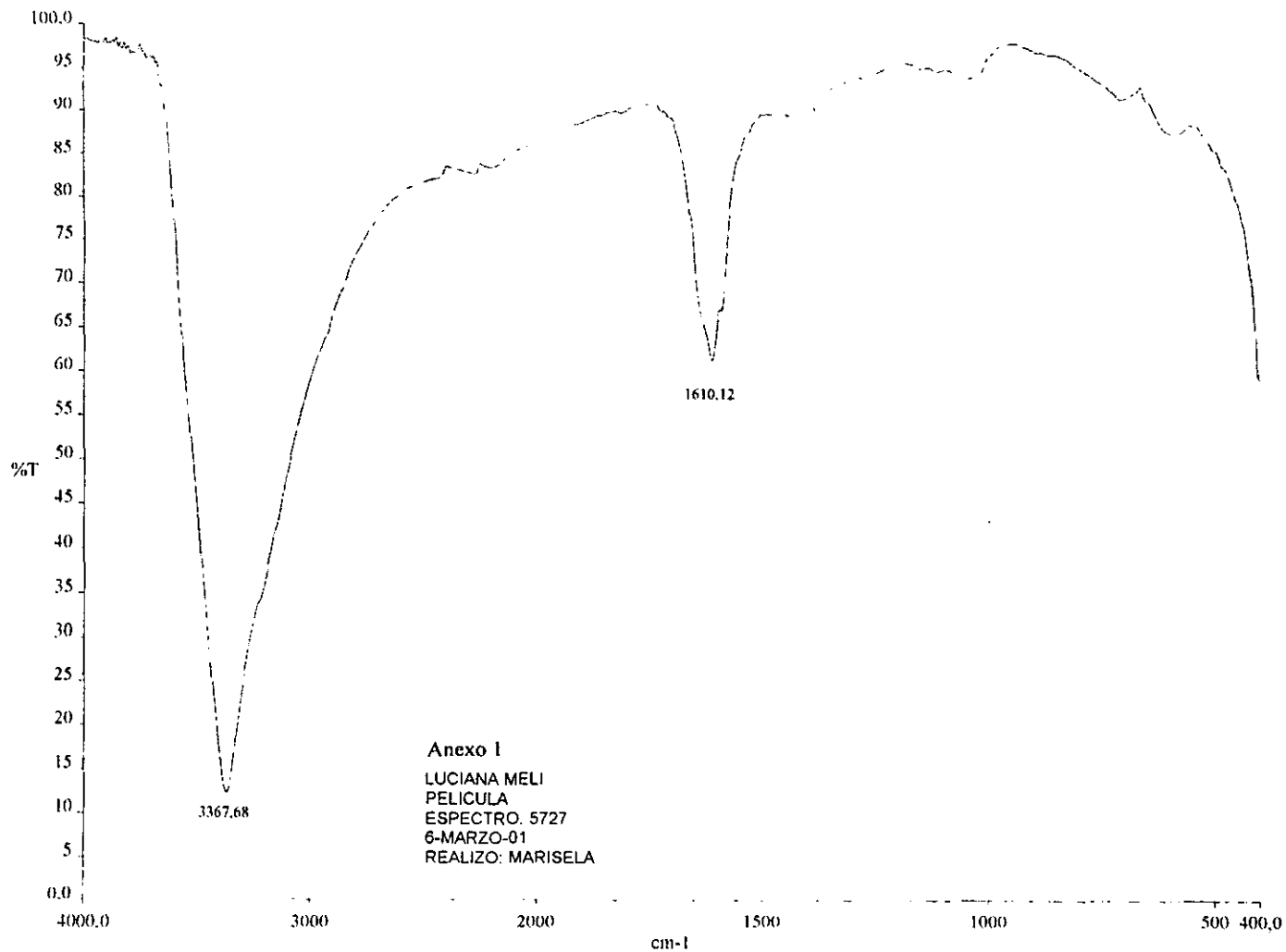
<sup>40</sup> Singh H., Molecular Conductive Materials: Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol 2, John Wiley and sons, England, 1997.

<sup>41</sup> Street, et al., Polypyrrole: From Powders to Plastics ; Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Vol 2, John Wiley and sons, England, 1997.

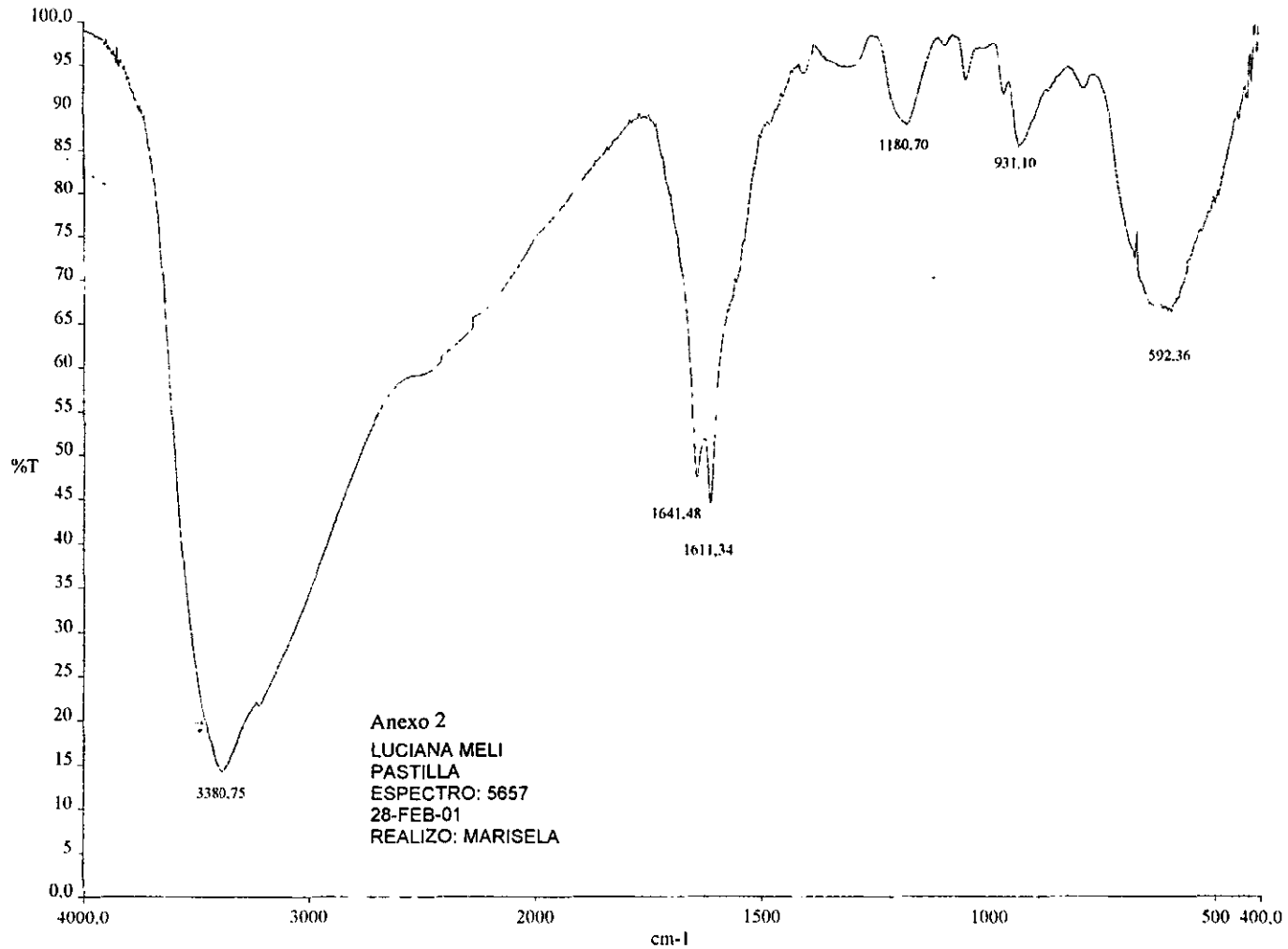
<sup>42</sup> Perry R.H. y Green D., Perry's Chemical Engineers' Handbook, 6 ed., McGrawHill, Malasia, 1984.

## ANEXOS

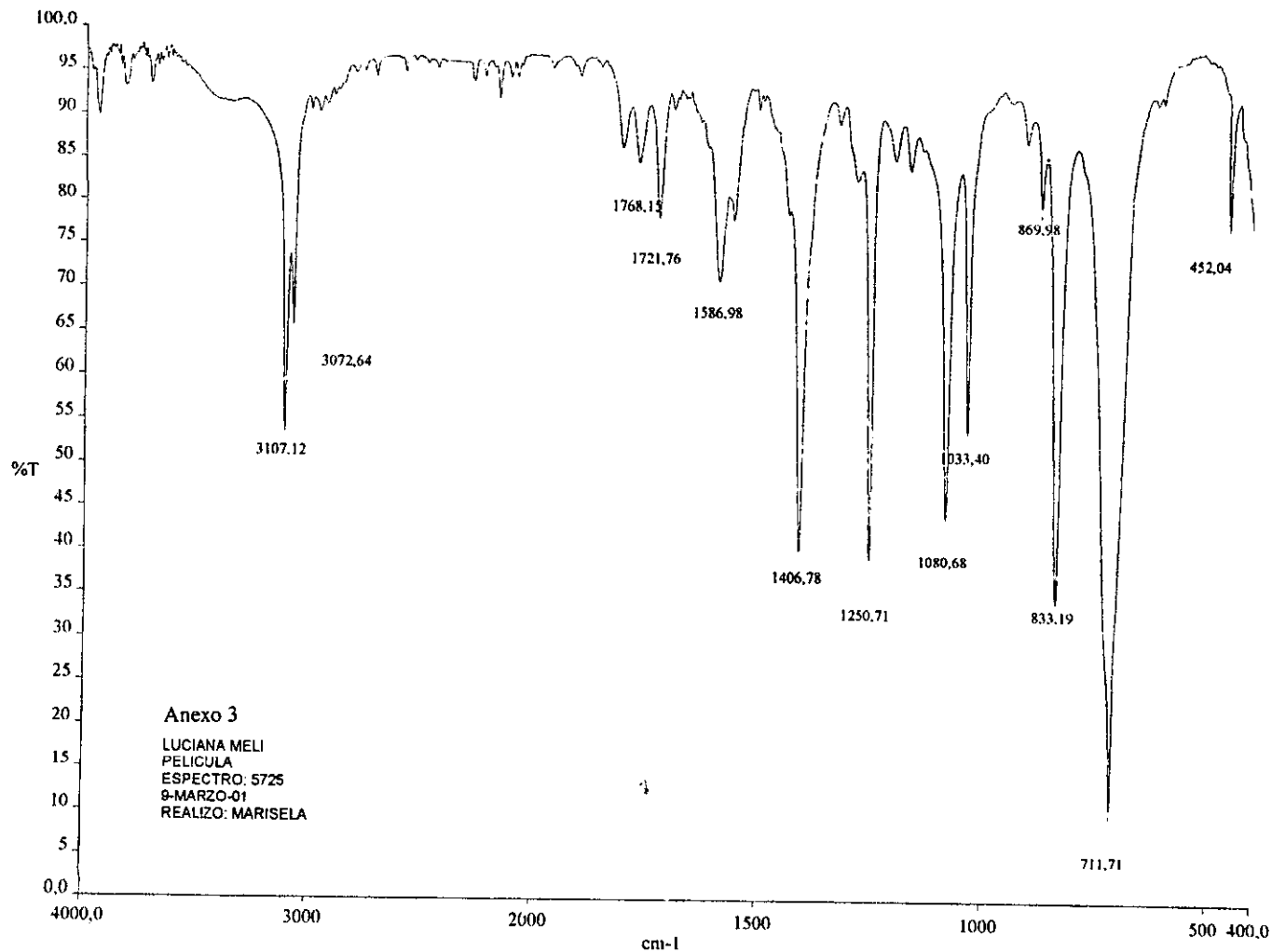
1. Espectro de infrarrojo de cloruro férrico anhidro con 98% de pureza, realizado en pastilla.
2. Espectro de infrarrojo para la muestra P-1a, realizado en película.
3. Espectro de IR de tiofeno con 99% de pureza.
4. Espectro de IR para la muestra TM-3, irradiada por microondas con una potencia de 544 W y 2.45 GHz. El politiofeno se preparó mediante una reacción de acoplamiento oxidativo con  $\text{FeCl}_3$  en 2-propanol.
5. Espectro de IR para la muestra  $\text{TC}_{21-3}$ , la cual fue preparada mediante una reacción de acoplamiento oxidativo con  $\text{FeCl}_3$  en 2-propanol, a una temperatura de 21°C.
6. Espectro de IR del poli(2,5-tiofenodil) reportado por Aldrich Chemicals
7. Espectro de IR de películas de PT ligeramente dopadas en relación con la película neutra<sup>40</sup>.
8. Espectro de IR de pirrol con 98% de pureza.
9. Espectro de IR para la muestra PM-3, irradiada por microondas con una potencia de 544 W y 2.45 GHz. El polipirrol se preparó mediante una reacción de acoplamiento oxidativo con  $\text{FeCl}_3$  en 2-propanol.
10. Espectro de IR para la muestra  $\text{PC}_{21-3}$ , la cual fue preparada mediante una reacción de acoplamiento oxidativo con  $\text{FeCl}_3$  en 2-propanol, a una temperatura de 21°C.
11. Espectro de IR de polipirrol dopado y neutro, reportados por Street y sus colaboradores<sup>41</sup>.



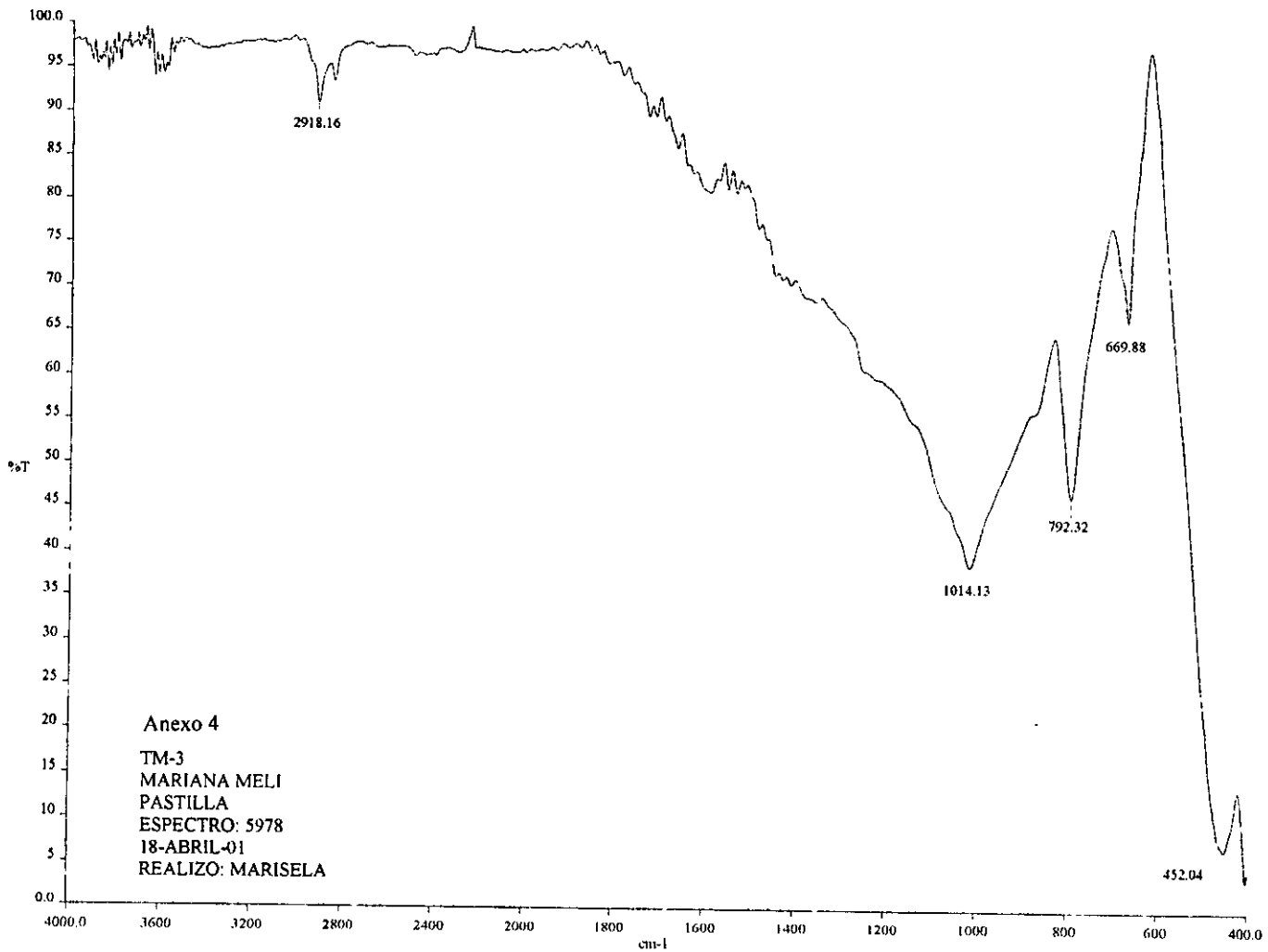
Anexo I  
LUCIANA MELI  
PELICULA  
ESPECTRO. 5727  
6-MARZO-01  
REALIZO: MARISELA



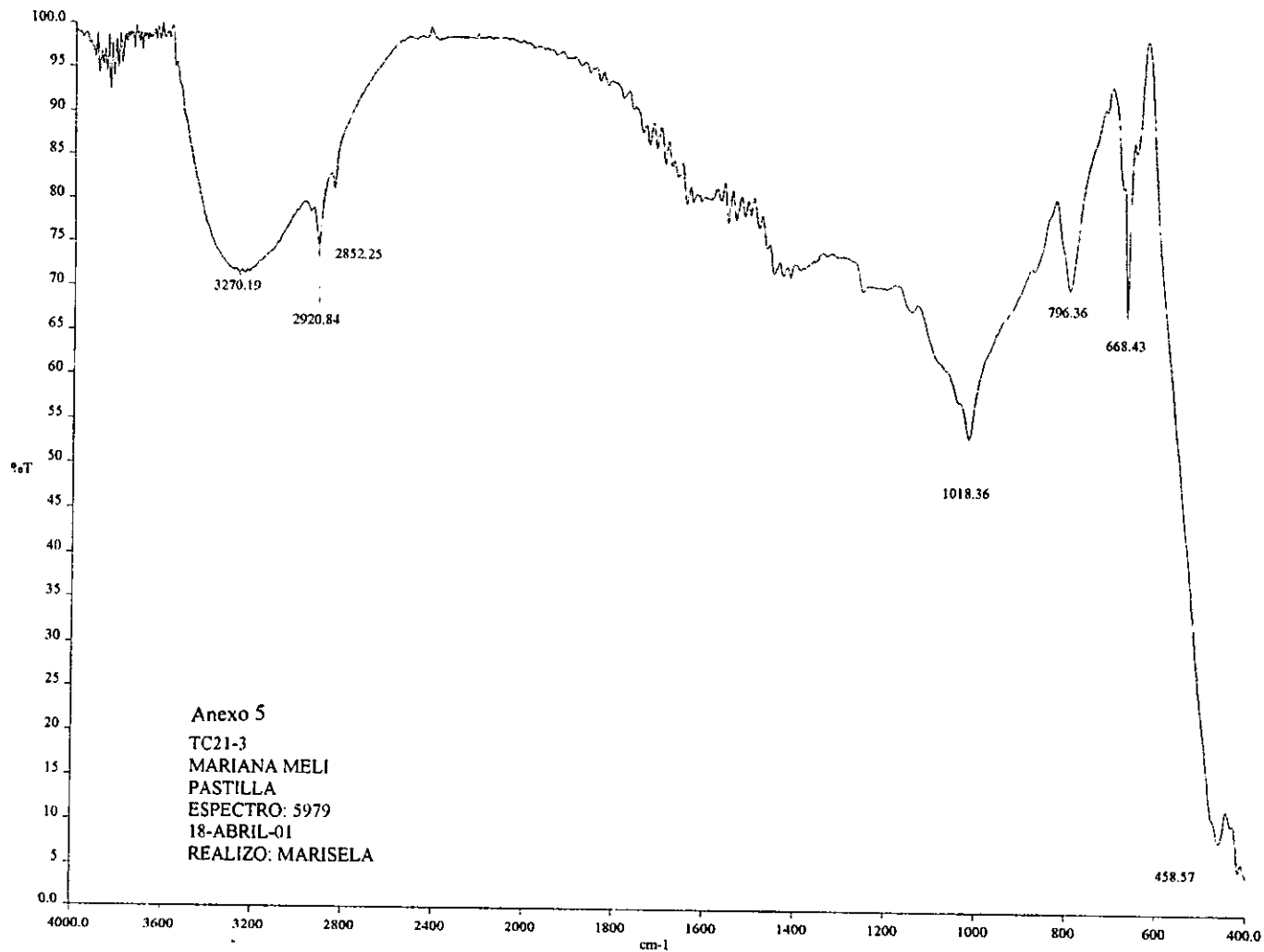
Anexo 2  
LUCIANA MELI  
PASTILLA  
ESPECTRO: 5657  
28-FEB-01  
REALIZO: MARISELA



Апexo 3  
LUCIANA MELI  
PELICULA  
ESPECTRO: 5725  
9-MARZO-01  
REALIZO: MARISELA



Anexo 4  
TM-3  
MARIANA MELI  
PASTILLA  
ESPECTRO: 5978  
18-ABRIL-01  
REALIZO: MARISELA



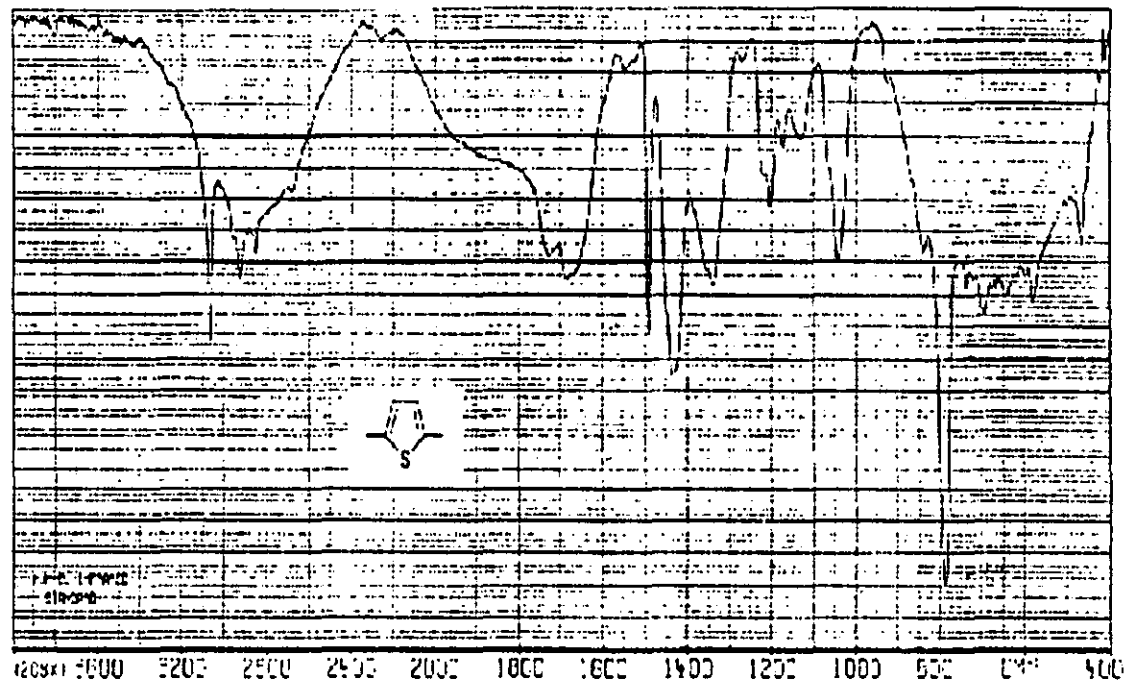
Anexo 5  
TC21-3  
MARIANA MELI  
PASTILLA  
ESPECTRO: 5979  
18-ABRIL-01  
REALIZO: MARISELA



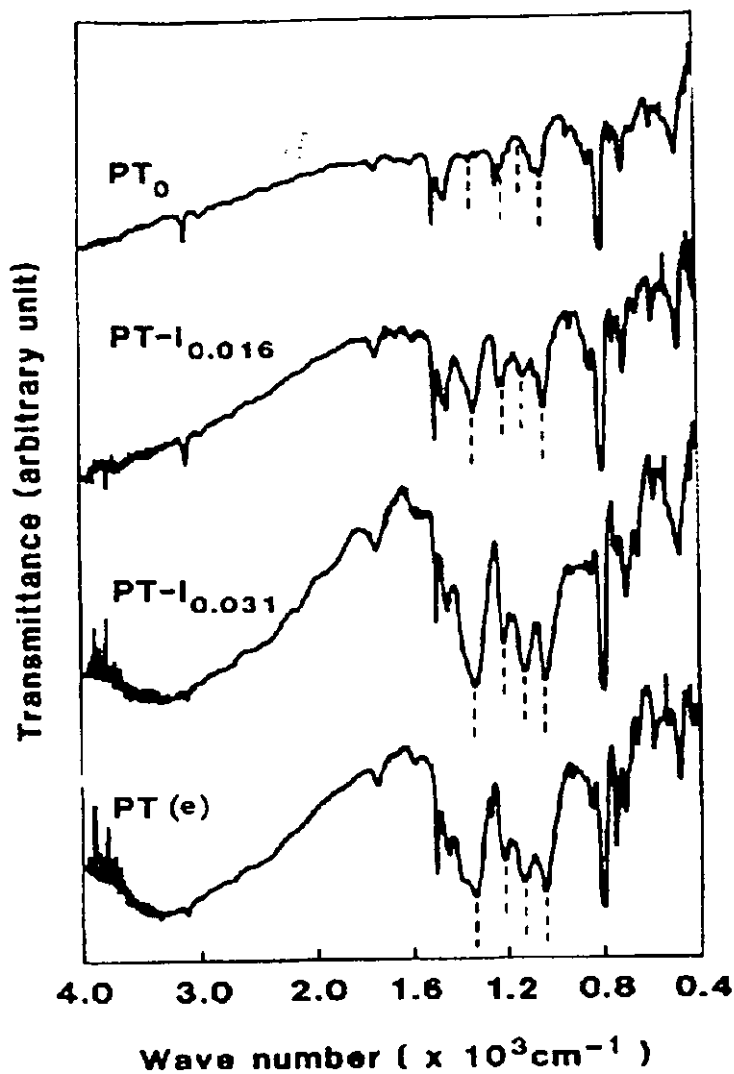
348112

C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S

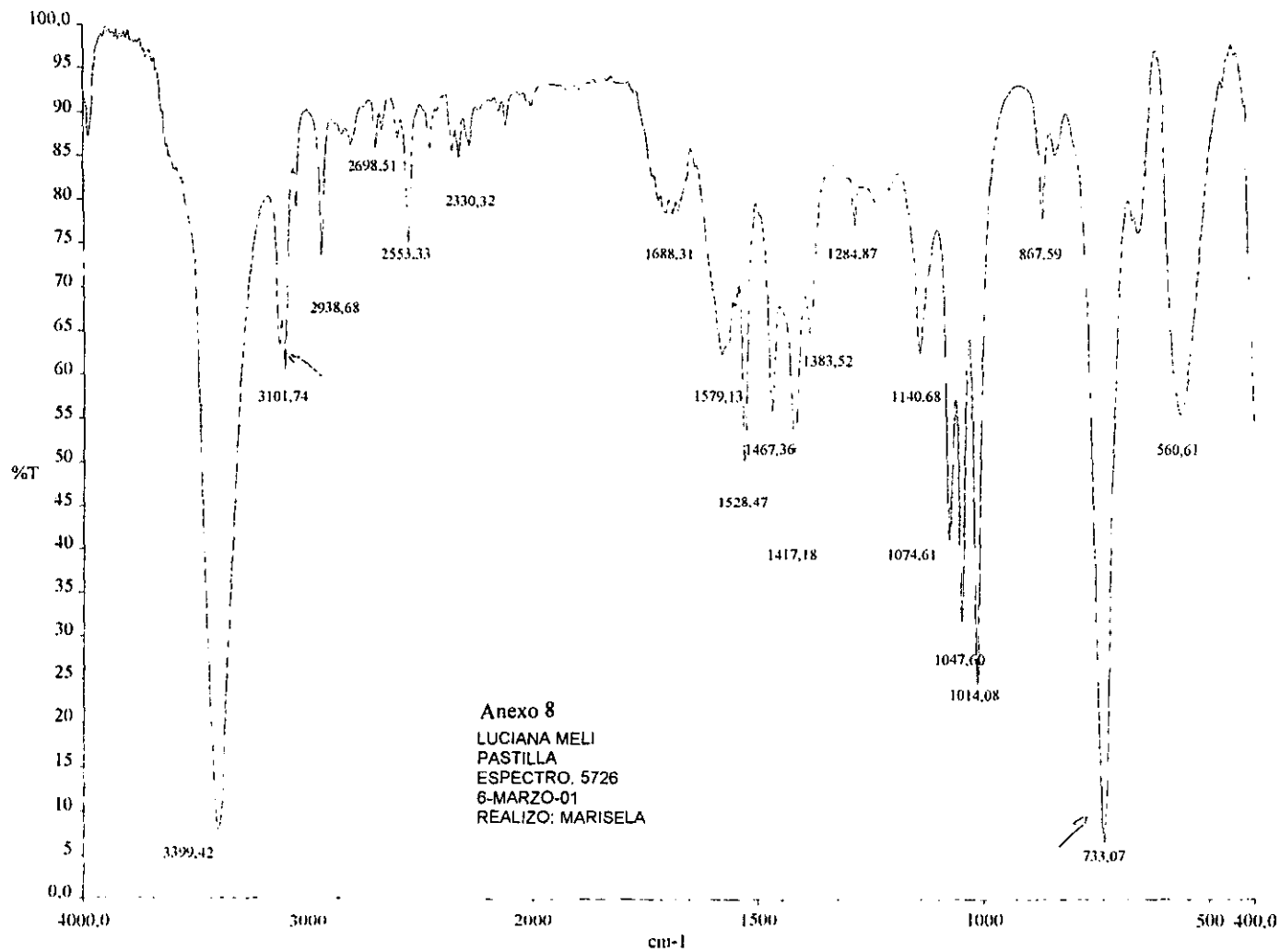
8716



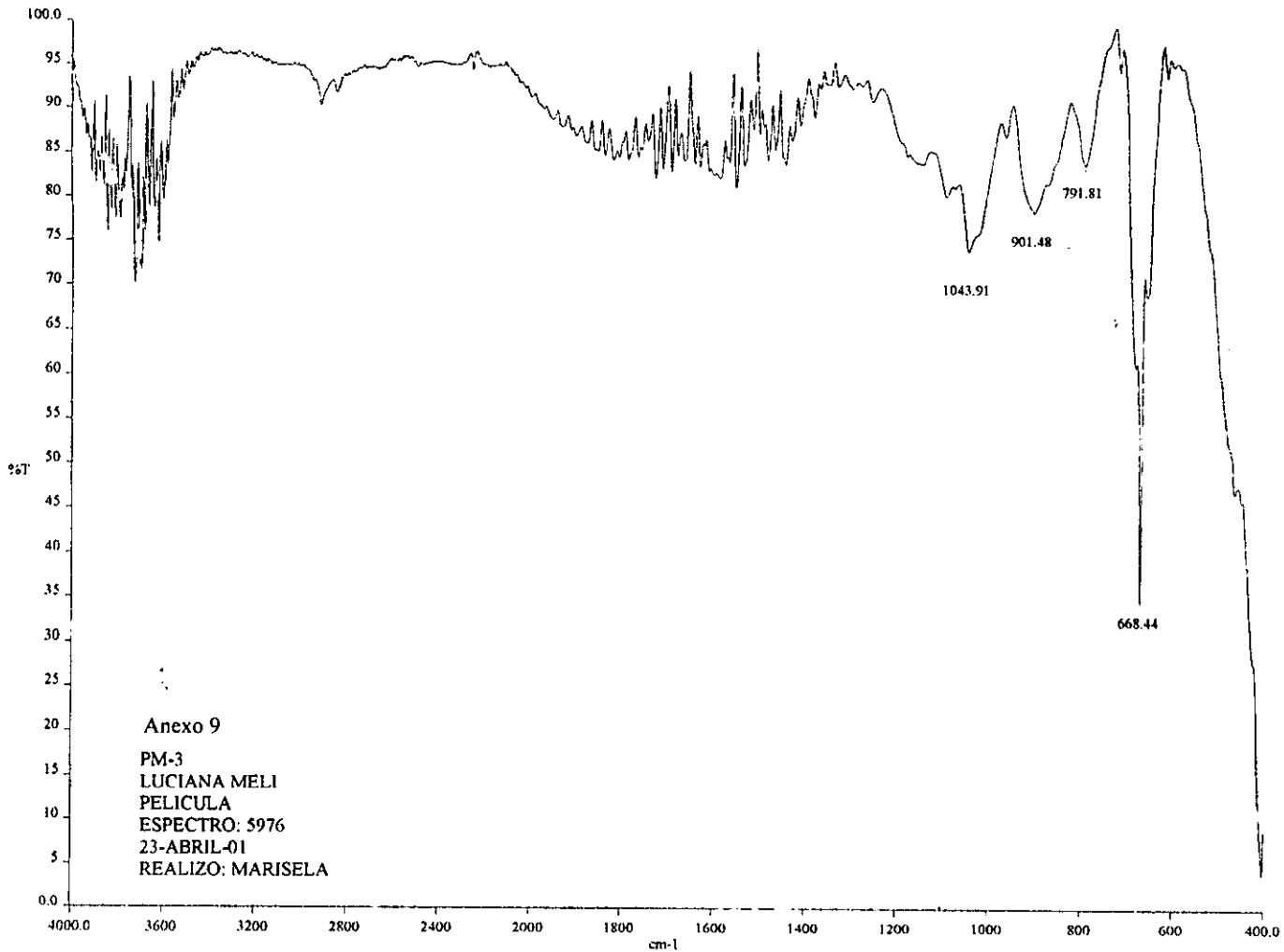
Anexo 6. Espectro de IR del poli(2,5-tiofenodil) ligeramente oxidado, reportado por Aldrich Chemicals. La polimerización electroquímica del tiofeno se realizó en nitrobenzono a 5°C utilizando Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> como electrolito de soporte.



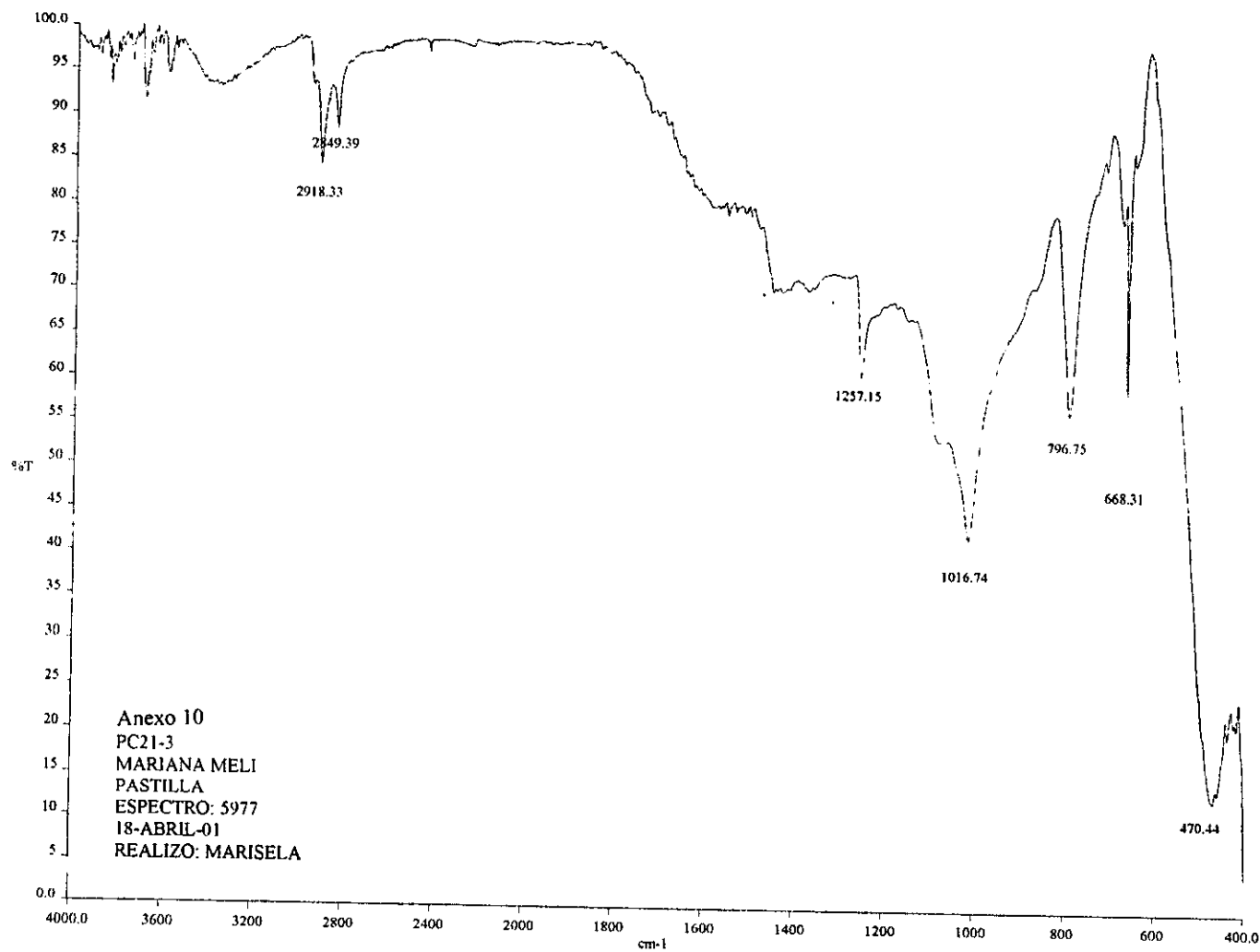
Anexo 7. Espectro de IR de películas de PT ligeramente dopadas en relación a la película neutra ( $\text{PT}_0$ ). Incluye tanto a la película parcialmente dopada por reducción electroquímica ( $\text{PT(e)}$ ) y a las películas ligeramente re-dopadas con yodo ( $\text{PT-I}$ ). El subíndice del  $\text{PT-I}$  denota el número de átomos de yodo contenidos por unidad de anillo tiofénico. Las líneas interrumpidas indican las bandas de absorción intensificadas por el dopaje.



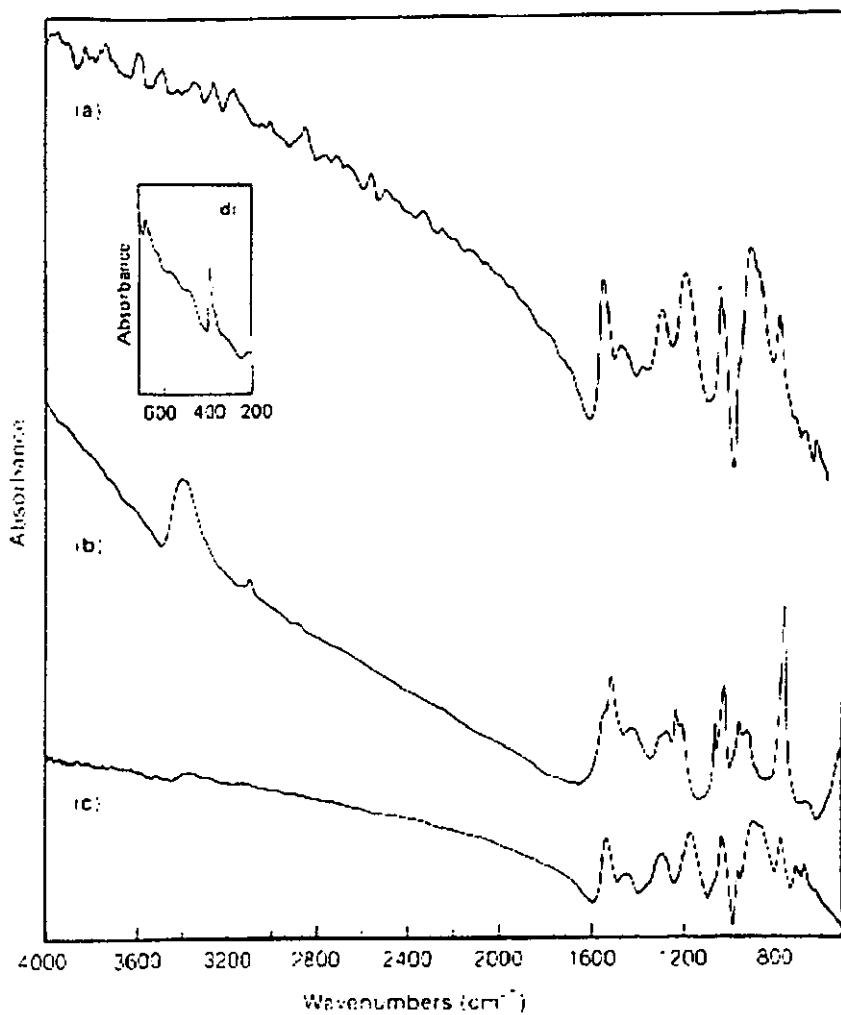
Anexo 8  
 LUCIANA MELI  
 PASTILLA  
 ESPECTRO. 5726  
 6-MARZO-01  
 REALIZO: MARISELA



Anexo 9  
PM-3  
LUCIANA MELI  
PELICULA  
ESPECTRO: 5976  
23-ABRIL-01  
REALIZO: MARISELA



Anexo 10  
PC21-3  
MARIANA MELI  
PASTILLA  
ESPECTRO: 5977  
18-ABRIL-01  
REALIZO: MARISELA



Anexo 11. Espectro IR de (a) perclorato de polipirrol, (b) polipirrol neutro, (c) hexafluoroarsenato de polipirrol y (d) muestra las bandas del  $\text{AsF}_6^{-1}$  presentes en el polipirrol.