



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS, CARACTERIZACION, PROPIEDADES OPTICAS Y
ELECTROQUIMICAS DE NUEVOS DERIVADOS DEL PIRENO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

RAUL FERNANDO FLORES ROJAS



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

2004



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. Yolanda Caballero Arroyo
Vocal: Prof. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
Secretario: Prof. Ernesto Rivera García
1er. Suplente: Prof. Pedro Roquero Tejeda
2do. Suplente: Prof. Solórzano Maldonado Katia

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.
Departamento de FisicoQuímica, Facultad de Química UNAM.



~~Dr. Ernesto Rivera García~~
Asesor



Dra. Martha Aguilar Martínez
Supervisor técnico



Raúl Fernando Flores Rojas
Sustentante

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no podría haber sido realizada sin la enorme colaboración de estas personas:

A la Dra. Martha Aguilar Martínez por su dedicación y asesoría técnica en el área de electroquímica.

Al M. en C. José Antonio Bautista Martínez por sus consejos y ayuda en la elaboración de las voltamperometrías cíclicas.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por la elaboración de los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por su ayuda en la realización de los espectros UV-vis, FTIR, los análisis térmicos de TGA y DSC, así como las medidas de conductividad en los monómeros y los polímeros.

A NSERC-Canadá y IIM-UNAM por el apoyo brindado para la realización de este proyecto.

Y en especial, al Dr. Ernesto Rivera García por sus enseñanzas, tiempo, confianza y apoyo brindado para la elaboración de esta tesis.

DEDICATORIAS

"la mas grande recompensa que puede obtener un hombre por su esfuerzo, no es lo que se obtiene con el, sino en lo que se convierte por el"

A Dios le pedí todo lo que uno puede desear, para poder disfrutar de todo, no me dio nada de lo que pedí, en cambio me concedió dos maestros en la vida, el primero me inculcó la importancia de los valores, pero sobre todo, me enseñó la importancia y la verdadera autenticidad de ser Yo mismo en mi paso por la vida, la segunda me enseñó que la vida es un reto, sin ser mas que un sueño, por el que se vive, se ama y se triunfa, que siempre hay una luz al final del camino por más difícil que este sea y que siempre estaremos juntos sin habernos separado nunca. Gracias a Raúl Flores Aragón, (mi Pa) por sus consejos y a Bertha Rojas Torres (mi Ma) por su ejemplo de vida.

A mi hermano Manolo por su mucha o poca paciencia y por hacernos reír en momentos difíciles o de soledad, gracias, por aguantar a tu hermano enojon y un poco desesperado.

A mis abuelas Chelo y Lucha por transmitirme su entusiasmo por la vida.

A todos y cada uno de mis tíos, que no me atrevo a nombrar ya que no sabría por quien empezar, ya que cada uno de ustedes me ha dado más que una palabra de aliento y han sido más de lo que se puede desear de una familia.

A mis primos y primas por estar ahí, compartir tristezas, alegrías y ser mi familia.

A Arturo L., Gerardo T., Víctor V., Ricardo E., M. Tinoco y Liz M., por haber caminado juntos por este sueño y haber sido más que mis amigos.

A mis amigos los P.Rones, a cada uno, por todos los momentos compartidos y haberle dado un toque especial al a vida con todas sus irreverencias.

A todas aquellas personas que pasaron y dejaron huella.....

Gracias, por haber sido más de lo que pude desear y haberme enseñado a disfrutar de todo

“el maestro en el arte de la vida no distingue entre su trabajo, anhelos, logros. simplemente posee una visión de excelencia en lo que haga, dejando que otros opinen si juega o trabaja. él simplemente esta viviendo”

A	Área
AsF ₅	Pentafluoruro de arsénico
AsF ₆ ⁻	Hexafluoroarsenato
Bu ₄ Sn	Tetrabutyl estaño
C	Concentración
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CH ₃ SNa	Tiometóxido de sodio
CHCl ₃	Cloroformo
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
D	Coefficiente de difusión
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
e ⁻	Electrón
E°	Potencial formal de reducción
E□	Potenciales de inversión
EP	1-etinilpireno
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E _{pc}	Potencial de pico catódico
ESC	Electrodo saturado de calomel
Et ₄ NClO ₄	Tetracloruro de tetrabutyl amonio
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo
I ₂	Iodo
I ₃ ⁻	Ion ioduro
IP	Iodo pireno
i _{pa}	Corriente de pico anódico
i _{pc}	Corriente de pico catódico
LDA	Diisopropilaminuro de litio
MAS	Magic Angle Spinning
MSPMO	1-(3,6,8-tris(metilsulfanil)pirenil)-1-metiloxirano
n	Número de electrones
nm	Nanómetros
OX	Oxidación
PA	Poliacetileno

PAn	Polianilina
PB	1-buta-1,3-diinilpireno
PBDP	Poli(1-buta-1,3-diinilpireno)
PBOH	4-(1-pirenil-3-butinol)
Pd(PPh ₃) ₄	Tetrakis (trifenilfosfin) Paladio
PEP	Poli(1-etinilpireno)
Ph ₃ Bi	Trifenil bismuto
Ph ₄ Sn	Tetrafenil estaño
PNS	Poli(nitruro de azufre)
PP	Poli(p-fenileno)
ppm	Partes por millon
PPV	Poli(fenilvinileno)
PPy	Polipirrol
PT	Politiofeno
Pt	Platino
PTMSBDP	Poli(1-(4-trimetilsililbuta-1,3-diinil)pireno)
PTMSEP	Poli(1-trimetilsililetinil)pireno
PVK	Poli(N-vinilcarbazol)
RED	Reducción
σ	Conductividad
S	Siemens
SEC	Cromatografía de exclusión estérica
Ta	Talio
TaCl ₅	Pentacloruro de Talio
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Trimetilsilil
TMSBDP	1-(4-trimetilsililbuta-1,3-diinil)pireno
TMSEP	1-(trimetilsililetinil)pireno
TsOH	Acido para toluénsulfónico
UV	UltraVioleta
V	Volts
VC	Voltamperometría cíclica
W	Tungsteno
WCl ₆	Hexa cloruro de tungsteno

Índice

1.- Introducción	1
2.- Antecedentes	2
2.1. Polímeros conductores	2
2.2. Polímeros π -conjugados	3
2.3. El pireno	6
2.4. Polímeros que contienen el grupo pirenilo	7
2.4.1. Síntesis y caracterización de polipirenilacetilenos	8
2.5 Voltamperometría cíclica	13
2.5.1 Reversibilidad: reacciones químicas acopladas	17
3.- Resultados y discusión	20
3.1. Nuevos compuestos que contienen el grupo pirenilo	20
3.2. Síntesis y caracterización	21
3.3. Propiedades ópticas	24
3.4. Estudio electroquímico y de conductividad	29
4.- Parte experimental	36
4.1. Condiciones generales	36
4.2. Síntesis de los compuestos derivados del pireno	36
4.3. Espectroscopía UV-visible	40
4.4. Voltamperometría cíclica y conductividad	40
5.- Conclusiones	41
6.- Referencias Bibliográficas	42
7.- Glosario	45
8.- Anexo	48



Introducción

En los últimos 30 años, los polímeros π -conjugados han sido un área de investigación de gran interés, dada la versatilidad de estos compuestos para la elaboración de nuevos materiales conductores y con aplicaciones optoelectrónicas. A partir de estos polímeros se puede elaborar un gran número de dispositivos tales como circuitos electrónicos, diodos electroluminiscentes, celdas fotovoltaicas, pantallas planas, así como una amplia gama de sensores útiles para detección y cuantificación de gases, iones metálicos y ciertas enzimas y moléculas biológicas, entre otras aplicaciones.

En el presente trabajo, se sintetizó y caracterizó una serie de monómeros potenciales que contienen al grupo pirenilo. Además, se estudiaron las propiedades ópticas y electroquímicas de éstos, así como las de otros derivados del pireno polimerizables, previamente sintetizados. Finalmente, se midieron las conductividades de todos estos compuestos en pastilla o pellet comprimido en el estado no dopado y mostraron ser buenos semi-conductores.

En resumen, el objetivo principal del presente trabajo es estudiar las propiedades ópticas y electroquímicas de una serie de monómeros derivados del pireno susceptibles a la polimerización, así como evaluar su conductividad para la futura preparación de polímeros y co-polímeros conductores útiles en la fabricación de dispositivos electrónicos.

2

Antecedentes

2.1 Polímeros conductores

Los polímeros fueron considerados durante años como materiales aislantes o plásticos. No obstante, este concepto cambió con la aparición de ciertos polímeros que poseen una buena conductividad eléctrica. Algunos polímeros tales como el poli(N-vinilcarbazol)¹ (PVK) son fotoconductores, es decir, conducen débilmente la electricidad bajo la influencia de la luz y son utilizados en la industria de la electrografía.² A principios de los años 70, se descubrió que ciertos polímeros tales como el poli(nitruro de azufre) (PNS) y el poliacetileno (PA) (Figura 1) se vuelven altamente conductores en presencia de ciertos aditivos o agentes dopantes.

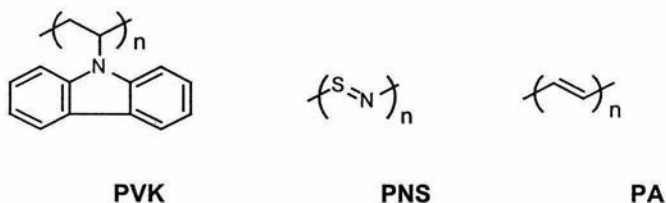


Figura 1. Primeros polímeros conductores conocidos

Este descubrimiento desató una serie de investigaciones para elucidar el mecanismo de conducción y aplicarlo a la construcción de baterías ligeras.³ Aunque la comprensión del mecanismo de conducción sigue siendo elusiva, se

observó que ciertas características estructurales de los polímeros están fuertemente ligadas a la conductividad:

1.- Deslocalización: Un sistema π -conjugado extendido siempre es necesario para favorecer la conductividad a lo largo de una cadena polimérica. En algunos casos, la carga puede ser transferida a través de los apilamientos de sustituyentes aromáticos que penden de la cadena principal como en el caso del PVK.

2.- Dopado: Los agentes dopantes son aditivos que pueden ser aceptores de electrones, tales como el AsF_5 o los halógenos o bien donadores de electrones como los metales alcalinos. La conductividad varía con la concentración de éstos. El dopado puede también traer consigo una transposición de los dobles enlaces en polímeros no conjugados para generar un sistema π -conjugado conductor.

3.- Morfología: La conductividad está influenciada por factores conformacionales y configuracionales (el sistema conjugado debe adoptar una conformación plana, es decir, enlaces sencillos y dobles deben encontrarse en un mismo plano), así como por la cristalinidad.

2.2 Polímeros π -conjugados

Los polímeros π -conjugados son aislantes o semiconductores en el estado neutro, pero se vuelven altamente conductores después de ser dopados. Entre estos polímeros, el poliacetileno⁴ figura como el más conjugado y el mejor conductor. Sin embargo, su insolubilidad, su inestabilidad al aire, así como su infusibilidad complican su procesamiento e impiden su utilización como material funcional. Por ello, otros polímeros conductores fueron estudiados y desarrollados, tales como la polianilina (**PAn**), polipirrol (**PPy**), politiofeno (**PT**),

poli(*p*-fenileno) (**PP**) y poli(fenilvinileno) (**PPV**) y algunos derivados de éstos (Figura 2).

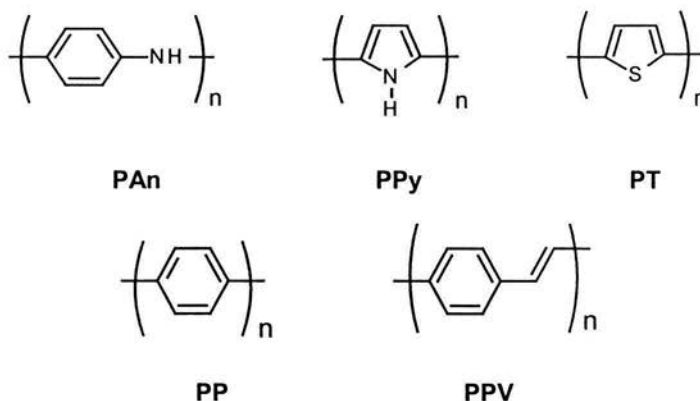


Figura 2. Polímeros conductores

El dopado es necesario para elevar la conductividad de estos polímeros a niveles prácticos. Entre los dopantes típicos frecuentemente utilizados se encuentran el AsF_5 y el I_2 , los cuales se reducen respectivamente a AsF_6^- y I_3^- . Ciertos polímeros conductores también pueden ser sintetizados bajo la forma de películas continuas a partir de una solución del monómero mediante electropolimerización.⁵

La conductividad (σ) se expresa en Siemens por centímetro (S/cm). Si clasificamos los materiales de acuerdo a su conductividad, podemos considerarlos como aislantes cuando poseen una conductividad $\sigma < 10^{-8}$ S/cm, semi-conductores cuando $10^{-7} \leq \sigma \leq 10^{-1}$ S/cm y conductores cuando $\sigma > 10^2$ S/cm. Algunos polímeros muestran conductividades cercanas a las de los metales (Tabla 1).⁶

Tabla 1. Conductividades de algunos metales y polímeros dopados a temperatura ambiente

Material	Conductividad (S/cm)
Cobre	5.8×10^5
Oro	4.1×10^5
Poliacetileno	$10^3 - 10^5$
Poli(nitruro de azufre)	$10^3 - 10^4$
Poli(<i>p</i> -fenileno)	10^3
Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)	10^3
Polianilina	$10^2 - 10^3$
Polipirrol	$10^2 - 10^3$
Politiofeno	10^2

Cabe señalar que los polímeros más estables no son necesariamente tan conductores como el poliacetileno, pero su conductividad es aceptable para aplicaciones comerciales. Además, la densidad de estos polímeros, es de alrededor de 1 g/cm^3 , es más baja que la de los metales (8.92 g/cm^3 para el Cu y 19.3 g/cm^3 para el Au) siendo éstos una alternativa de primera elección para aplicaciones que requieren de materiales opto-electrónicos ligeros.⁷

Los polímeros sintéticos han estado presentes en muchos aspectos de nuestras vidas. Particularmente en el campo de la electrónica, estos materiales se usaron inicialmente, para aplicaciones tales como el embalaje, aislantes eléctricos y fotorresistencias. No obstante, con el descubrimiento de los polímeros dopados conductores en 1977 surgieron nuevas aplicaciones. Después de más de 20 años de investigación, se descubrió que dichos materiales pueden ser usados ahora en películas antiestáticas transparentes, escudos electromagnéticos, electrodos modificados, ventanas electrocrómicas, supercapacitores,

biosensores, transistores, diodos electroluminescentes, láseres, fotorresistencias conductoras, celdas fotovoltaicas etc.^{3,4}

La importancia de los polímeros conductores fue galardonada recientemente con la atribución del Premio Nóbel de Química 2000 a tres científicos: H. Shirakawa, A.G. Mcdiarmid y A.J. Heeger, que fueron pioneros en este nuevo campo de estudio en ciencia de materiales.⁸ Como sucede con frecuencia en la ciencia, el descubrimiento de los polímeros conductores comenzó con un error de laboratorio que produjo resultados inesperados. Un estudiante del grupo de Shirakawa se encontraba trabajando en la polimerización Ziegler-Natta (Premio Nóbel de Química 1963) del acetileno. Accidentalmente, dicho estudiante preparó una solución 1000 veces más concentrada en catalizador y obtuvo una película fina de poliacetileno que se asemejaba a una hoja de papel aluminio en lugar del material con apariencia de polvo oscuro que se esperaba.⁹ Durante una visita a la Universidad de Tokyo, Mcdiarmid de la Universidad de Pensylvania, se encontró con Shirakawa y lo invitó a venir a Filadelfia para examinar en detalle esta nueva forma de poliacetileno. En colaboración con Heeger, este trío descubrió que mediante una oxidación o reducción parcial, conocida como una reacción de dopado, la conductividad del poliacetileno aumenta más de un billón de veces. Conductividades eléctricas hasta de 10^5 pueden obtenerse con algunas formas de poliacetilenos.

2.3 El pireno¹⁰

El pireno (Figura 3) es un compuesto orgánico aromático policondensado que presenta las siguientes propiedades:

Fórmula	C ₁₆ H ₁₀
Peso molecular	202.26 g/mol
Análisis Elemental	C 95.02% H 4.98%
Densidad	1.271
Punto de fusión	156°
Punto de ebullición	404°

El pireno es un compuesto cristalino, insoluble en agua y poco soluble en disolventes orgánicos; es incoloro pero puede adoptar tonalidades amarillentas cuando está impuro. Sus posiciones se numeran de la siguiente manera para nombrar a sus derivados:

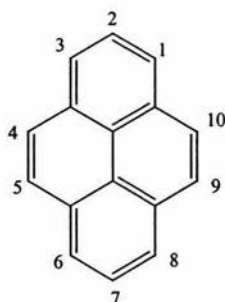


Figura 3. Estructura del pireno

2.4 Polímeros que contienen el grupo pirenilo

E. Rivera *et al.* sintetizaron y caracterizaron una serie de poliacetilenos con grupos 1-pirenilo pendientes con diversas geometrías.¹¹ De estos polímeros, el poli(1-etinilpireno) resultó ser el más prometedor, por lo cuál se preparó posteriormente utilizando diferentes catalizadores para obtener tanto el *trans* como el *cis*-poli(1-etinilpireno).¹²

2.4.1 Síntesis y caracterización de polipirenilacetilenos.

E. Rivera *et al* sintetizaron cuatro diferentes monómeros: 1-etinilpireno (**EP**), 1-(trimetilsililetinil)pireno (**TMSEP**), 1-(4-trimetilsililbuta-1,3-diinil)pireno (**TMSBDP**), 1-buta-1,3-diinilpireno (**PB**) a partir del 1-iodopireno.¹¹ Las estructuras de éstos monómeros se muestran en la Figura 4.

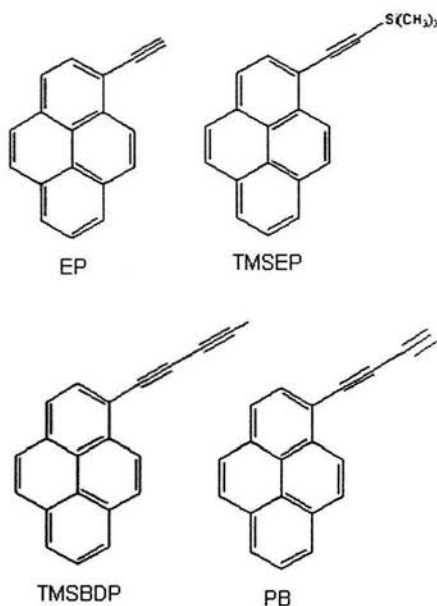


Figura 4. Estructuras de los monómeros sintetizados

Todos estos monómeros resultaron ser estables bajo condiciones normales excepto el 1-buta-1,3-diinilpireno, el cual es un compuesto sensible a la luz y al aire, que se descompone rápidamente por lo cuál debe ser preparado inmediatamente antes de ser utilizado.¹¹ Las polimerizaciones de arilacetilenos pueden llevarse a cabo mediante el uso de catalizadores a base de W y Ta, los cuáles son efectivos en la polimerización de varios arilacetilenos. La reacción se lleva a cabo vía la formación de un metal-carbeno o por inserción, dependiendo

de la naturaleza del catalizador. En algunos casos, un co-catalizador puede ser añadido para mejorar los rendimientos y el peso molecular de los polímeros. Los monómeros no sililados (**1**) y (**4**) fueron polimerizados en solución a temperatura ambiente utilizando WCl_6 como catalizador y Ph_4Sn , Ph_3Bi , ó Bu_4Sn como co-catalizadores. La polimerización de monómeros sililados (**2**) y (**3**) se llevó a cabo con $TaCl_5$, en ocasiones en presencia de Bu_4Sn . Se prepararon cuatro diferentes polímeros: poli(1-etinilpireno) (PEP), poli(1-(trimetilsililetinil)pireno) (PTMSEP), poli(1-(4-trimetilsililbuta-1,3-diinil)pireno) (PTMSBDP), y poli(1-buta-1,3-diinilpireno) (PBDP).¹¹ Las estructuras de estos polímeros se muestran en la Figura 5.

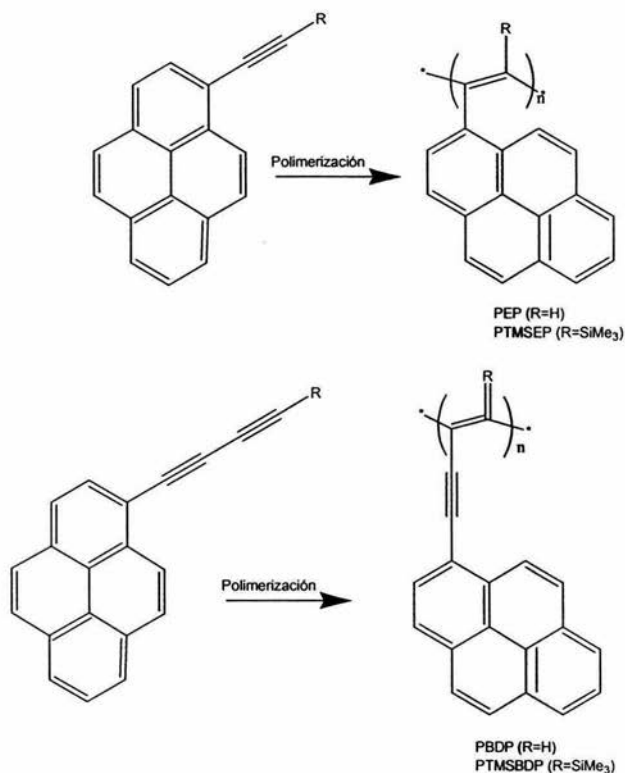


Figura 5. Polipirenilacetilenos y polipirenildiacetilenos obtenidos.

Los pesos moleculares de estos polímeros fueron determinados por cromatografía de exclusión estérica (SEC) en THF, relativo a un estándar de poliestireno. Este disolvente es más apropiado que el CHCl_3 , ya que casi todos los polímeros son solubles en él. El poli(1-etinilpireno) (PEP) obtenido en la polimerización puede tener un peso molecular bajo o alto, dependiendo de las condiciones empleadas. Los mejores resultados ($M_w = 477\ 000\ \text{g/mol}$) fueron obtenidos cuando se utilizó WCl_6 como catalizador y Ph_3Bi como co-catalizador, con una proporción molar 1: 2: 40 catalizador: co-catalizador: monómero en tolueno a temperatura ambiente durante 24 horas. Cuando se utilizó Bu_4Sn como catalizador, se obtuvo un peso molecular ($M_w = 277\ 000\ \text{g/mol}$) con una polidispersidad $M_w/M_n = 10$. Los polímeros PEP fueron parcialmente solubles en CHCl_3 , muy solubles en THF y totalmente solubles en *o*-diclorobenceno. Se pueden preparar películas de buena calidad óptica mediante la técnica de "casting" a partir de soluciones del polímero en *o*-diclorobenceno. Los polímeros PEP obtenidos bajo éstas condiciones son de color morado. Este color se debe al alto grado de conjugación de la cadena principal del *trans*-PEP y no a la formación de un complejo de transferencia de carga.

En contraste, el análogo del PEP, poli(1-(buta-1,3-diinil)pireno) (PBDP), con un triple enlace adicional, también polimerizado con WCl_6 , mostró bajos pesos moleculares alrededor de $6\ 000\ \text{g/mol}$. Este polímero era de color café oscuro, totalmente soluble en THF, CHCl_3 y *o*-diclorobenceno. Esta alta solubilidad es una indicación de que no hubo reticulación durante o después de la polimerización.

Los monómeros sililados se polimerizaron usando TaCl_5 con o sin Bu_4Sn como co-catalizador. Los pesos moleculares y rendimientos de (PTMSEP) y (PTMSBDP) fueron bastante bajos. El primero fue soluble en los mismos disolventes que sus homólogos no sililados, mientras que la solubilidad del último en THF, CHCl_3 y otros solventes orgánicos fue bastante pobre. Los polímeros sililados eran cafés amarillentos debido al bajo grado de conjugación

presente en ellos. Como era de esperarse la presencia del grupo trimetilsilil (TMS) reduce dramáticamente la reactividad de los monómeros en las reacciones de polimerización debido a efectos estéricos y electrónicos.

Los polímeros se caracterizaron por espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno y Carbono 13 (^1H -RMN y ^{13}C -RMN) en estado sólido. Aunque la mayoría de los polímeros eran solubles en THF, las señales eran difíciles de detectar por espectroscopia ^1H -RMN en solución, ya que éstas presentaban un ensanchamiento extremo. Este fenómeno se atribuye a la presencia de radicales desapareados en los polímeros. Con RMN en estado sólido se obtuvieron mejores resultados, por lo cual se registraron espectros de ^1H -RMN en estado sólido (MAS) a 700 MHz para todos los polímeros. Los espectros de ^1H -RMN en estado sólido para PEP (Figura 6A) y PTMSEP (Figura 6B) se muestran a continuación.¹¹

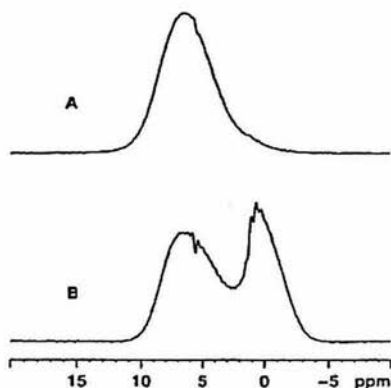


Figura 6. Espectros de ^1H -RMN de PEP y PTMSEP en estado sólido

El espectro ^1H -RMN de PEP (Figura 6A) muestra únicamente una banda ancha centrada a 7 ppm debida a todos los protones aromáticos y vinílicos presentes en el polímero, mientras que PTMSEP (Figura 6B) mostró dos señales anchas

centradas a 7 y 0.5 ppm que corresponden a los protones aromáticos y a los protones de los metilos presentes en los grupos TMS, respectivamente. ¹¹

El espectro de ¹³C-RMN de PEP (Figura 7A) mostró dos señales anchas a 125 y 137 ppm debidas a todos los carbonos sp² del polímero. El espectro del PTMSEP (Figura 7B) presentó dos señales centradas a 125 y 0 ppm debidas a los carbonos sp² y a los carbonos de los metilos en los grupos TMS respectivamente. Los espectros de PBDP (banda ancha a 124 ppm) y PTMSBDP (dos señales a 125 y -2.8 ppm) fueron muy similares a los de sus análogos PEP y PTMSEP. Las señales de los carbonos cuaternarios del triple enlace adicional eran tan débiles que no se observaron. ¹¹

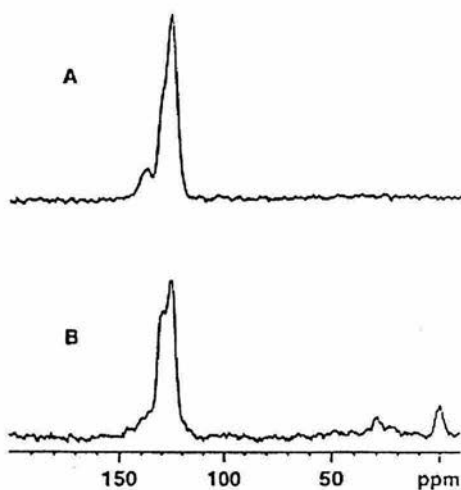


Figura 7. Espectros ¹³C-RMN de PEP y PTMSEP en estado sólido

No obstante, la presencia de este triple enlace adicional se confirmó por espectroscopía FTIR. El espectro FTIR de PBDP mostró una banda a 2100 cm⁻¹ característica del triple enlace C≡C. En el espectro FTIR de PDBP, la ausencia de la banda a 3300 cm⁻¹, característica de los alquinos terminales, comprobó que la polimerización tuvo lugar exclusivamente en el triple enlace terminal. Para

PTMSEP, el espectro FTIR mostró dos bandas a 2190 y 2093 cm^{-1} debidas a los dos diferentes triples enlaces $\text{C}\equiv\text{C}$. Esta es una indicación de que la polimerización en este monómero tuvo lugar en ambos triples enlaces dando lugar a un polímero no regioregular, diferente al mostrado en la Figura 5.

Las propiedades térmicas de todos éstos polímeros se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) de 0 a 1000°C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de -40 a 400°C. Asimismo, las propiedades ópticas y fotofísicas fueron estudiadas por espectroscopía UV-visible y de fluorescencia, y previamente publicadas por E. Rivera *et al.*¹¹

2.5 Voltamperometría Cíclica.

Las técnicas electroquímicas en las que se aplica un potencial a una celda electroquímica y se mide la corriente resultante se denominan métodos voltamperométricos. La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroanalítica cualitativa y cuantitativa que nos permite conocer entre otras cosas la reversibilidad electroquímica de un sistema, elucidar información mecanística, así como detectar reacciones químicas acopladas a los procesos de transferencia de electrones. Esta técnica proporciona de forma muy rápida el estado redox de las moléculas. La VC se ha utilizado en el estudio de sistemas inorgánicos, orgánicos y biológicos. De la misma forma del análisis de los datos voltamperométricos se pueden obtener parámetros termodinámicos de una gran cantidad de sistemas químicos, por ejemplo complejos ión-metal, sistemas de óxido-reducción y para el estudio de la cinética de reacciones químicas.¹³⁻¹⁴

La utilidad de la VC resulta de su capacidad para observar rápidamente el comportamiento redox dentro de un amplio intervalo de potencial. El voltamperograma resultante es análogo a un espectro convencional en el que se transfiere la información como una función de un barrido de energía. El voltamperograma nos permite conocer el comportamiento electroquímico de un

compuesto, interpretando la presencia de un pico de corriente catódica como una reducción electroquímica y un pico de corriente anódica como una oxidación electroquímica.

Un aspecto muy importante de la VC es su capacidad de generar una nueva especie rédox durante el primer barrido de potencial y luego probar el destino de la especie en el segundo y subsecuentes barridos. La VC es por eso una técnica poderosa para el monitoreo de especies reactivas.

La VC consiste en ciclar el potencial de un electrodo, el cuál está sumergido en una solución sin agitación y en medir la corriente resultante. El potencial del electrodo de trabajo se controla por medio de un electrodo de referencia tal como el electrodo saturado de calomel (ESC) o el electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl).

La señal de excitación para la VC es un barrido lineal del potencial en forma de onda triangular, como se muestra en la Figura 8. Esta señal de excitación barre el potencial del electrodo entre dos valores, algunas veces llamados potenciales de inversión (E_{λ}).

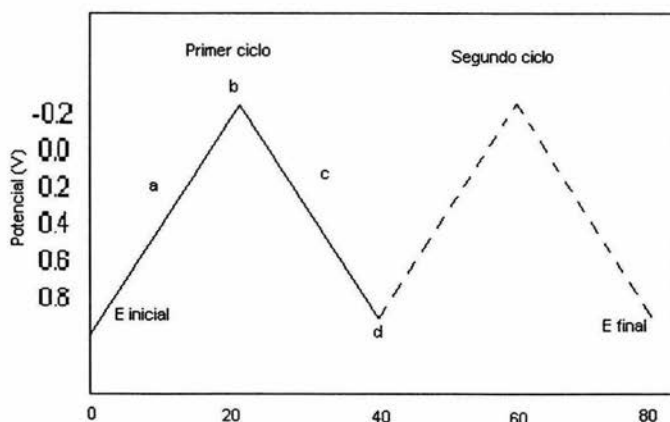


Figura 8. Señal de excitación en voltamperometría cíclica.

En el caso mostrado en la Figura 8, la señal de excitación consta de un primer barrido de potencial en dirección negativa, de 0.8 a -0.2 V, línea (a) contra el potencial del electrodo de referencia que se emplee, punto en el cuál, (b) la dirección de barrido, se invierte y continúa (c) hasta el final del ciclo (d), la velocidad de barrido reflejada en la pendiente es de 50 mV/s. Un segundo ciclo está indicado por la línea punteada; pueden hacerse ciclos sencillos o múltiples.

Un voltagrama cíclico se obtiene midiendo la corriente en el electrodo de trabajo durante el barrido de potencial. La corriente puede ser considerada como la señal de respuesta a la señal de barrido de potencial.

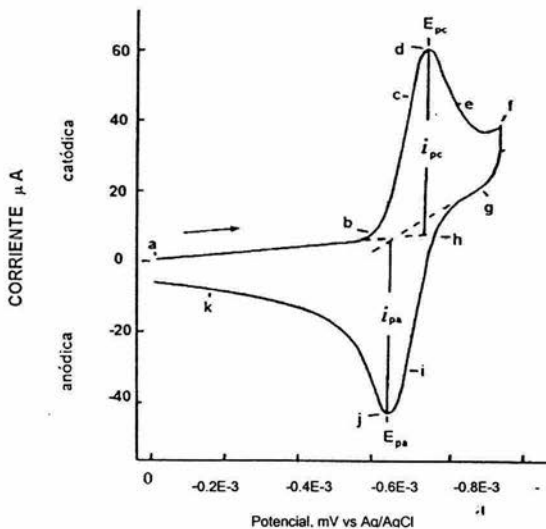


Figura 9. Voltamperograma cíclico correspondiente al dicatión metil viológeno 0.5 mM en medio acuoso a pH=7

La señal de excitación usada para obtener este voltamperograma se muestra en la Figura 8, pero con un potencial de inversión de barrido de -0.92 V vs Ag/AgCl. Así, el eje vertical en la Figura 8 es ahora el eje horizontal de la Figura 9. Se escoge un potencial inicial (E_i) de 0.00 V aplicado en (a), en donde se observa

que no hay alguna corriente para evitar cualquier electrólisis de la especie electroactiva cuando el electrodo se conecta y después se hace el barrido de potencial "barrido directo", como indica la flecha. Cuando el potencial es lo suficientemente negativo para reducir a Ox, la corriente catódica como se indica en (b) se debe al proceso del electrodo:



El electrodo es ahora un reductor suficientemente fuerte para reducir la especie Ox a Red. La corriente catódica se incrementa rápidamente (b-d) hasta que la concentración de Ox se agota en los alrededores del electrodo, debido a su conversión electrolítica a Red. La dirección del barrido se cambia a positivo en aproximadamente -0.92 V (f) para el barrido de regreso. El potencial es aun lo suficientemente negativo para reducir Ox y así la corriente catódica continúa aunque el potencial ahora es barrido en la dirección positiva. Cuando el electrodo llega a ser un oxidante lo suficientemente fuerte, Red, el cual se ha estado acumulando junto al electrodo, ahora puede ser oxidado por el proceso del electrodo:

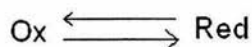


Esto causa una corriente anódica (i-k). La corriente anódica rápidamente se incrementa hasta que la concentración superficial de Red sea casi cero, en el punto de pico de la corriente (j); la corriente después disminuye (j-k) a medida que la concentración de Red se agota en los alrededores del electrodo.

El primer ciclo se completa cuando el potencial alcanza los 0.00 V . Ahora que el voltamperograma cíclico se ha obtenido, es claro que cualquier potencial positivo de alrededor de -0.5 V , puede ser adecuado para un potencial inicial en donde la reducción de Ox no podrá ocurrir cuando el potencial se aplique. Este

procedimiento evita una electrolisis invertida como resultado de una aplicación errónea del potencial inicial.

Simplemente se afirma que en el barrido hacia delante, Red se genera electroquímicamente a partir de Ox como lo indica la corriente catódica. En el barrido de regreso, Red vuelve a oxidarse a Ox como lo indica la corriente anódica. Así, la VC es capaz de generar rápidamente un nuevo estado de oxidación durante el barrido hacia delante y luego probar su presencia en el barrido de regreso. La siguiente reacción es un caso relativamente simple para un par redox en donde ambas formas son estables.



Los parámetros importantes de un voltamperograma cíclico son las magnitudes de la corriente del pico anódico (i_{pa}), la corriente de pico catódico (i_{pc}), el potencial del pico anódico (E_{pa}) y el potencial del pico catódico (E_{pc}). Estos parámetros se ilustran en la Figura 9. Un método para la medición de las corrientes i_{pc} e i_{pa} involucra la extrapolación de la línea base de corriente, como se muestra en la Figura 9. El correcto establecimiento de la línea base es esencial para la medición precisa de la corriente de los picos. Esto no es siempre fácil, particularmente para sistemas más complicados.

2.5.1 Reversibilidad: reacciones químicas acopladas.

Un par redox en el cual ambas especies intercambian electrones rápidamente con el electrodo de trabajo se conoce como un par electroquímicamente reversible. El potencial formal de reducción (E°) para un par reversible se centra entre E_{pa} y E_{pc} , por lo tanto $E_{1/2} = E^{\circ}$.

$$E^{\circ} = (E_{pa} + E_{pc})/2 = E_{1/2}$$

El número de electrones transferidos en la reacción del electrodo (n) para un par reversible puede ser determinado por la separación entre los picos de potencial

$$\Delta E^0 = (E_{pa} - E_{pc}) = (0.059)/n$$

Así, un proceso de electrón, como la reducción de Ox a Red debería mostrar idealmente un ΔE_p de 0.059 V.

La corriente de pico para un sistema reversible se describe mediante la ecuación de Randles-Sevcik para el barrido hacia delante del primer ciclo:

$$i_p = 2.687 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

en donde i_p es la corriente de pico (en amperes), n es el número de electrones, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C es la concentración (mol/cm^3) y v es la velocidad de barrido (V/s). Por lo tanto, i_p aumenta con $v^{1/2}$ y es directamente proporcional a la concentración. La relación lineal de la concentración con respecto a la corriente es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios de mecanismos de electrodo. Los valores de i_{pa} e i_{pc} deberían ser idénticos para un par reversible simple (rápido) $i_{pa}/i_{pc} = 1$. Sin embargo, la relación de las corrientes de pico pueden ser influenciadas significativamente por las reacciones químicas acopladas al proceso del electrodo.

La irreversibilidad electroquímica es provocada por el intercambio lento de electrones de las especies redox con el electrodo de trabajo (Figura 10). En este caso, las ecuaciones antes mencionadas no son estrictamente aplicables ya que la irreversibilidad electroquímica se caracteriza por una mayor separación de los potenciales de pico, lo cual es una situación muy común¹⁵ y la relación de corriente $i_{pa}/i_{pc} \neq 1$ y $\Delta E_p > 60\text{mV}$.

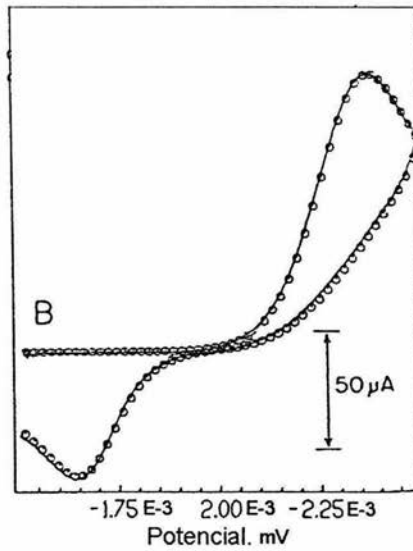


Figura 10. Voltamperograma cíclico cuasi-reversible. Correspondiente a un electrodo de mercurio en acetonitrilo.

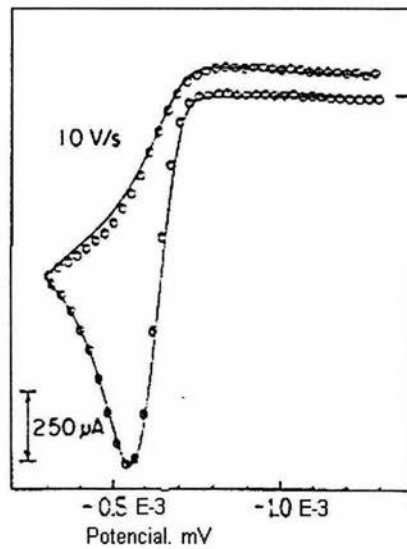


Figura 11. Voltamperograma cíclico irreversible. Correspondiente al 1.42 mM 2,6-di-tert-butil-4-etilfenolato, 1 en electrodo de platino en acetonitrilo.

Resultados y discusión

3.1 Nuevos compuestos que contienen al grupo pirenilo

En el presente trabajo se estudiaron cuatro compuestos derivados del pireno que pueden actuar como monómeros potenciales para la síntesis de polímeros π -conjugados altamente conductores: 1-etinilpireno (**EP**), 1-(trimetilsililbutadiinil)pireno (**TMSBDP**), 1-(1-pirenil)-3-butén-1-ino (**PB**) y 1-(3,6,8-tris(metilsulfanil)pirenil)-1-metiloxirano (**MSPMO**). La síntesis de los dos primeros se reprodujo de acuerdo a la metodología previamente descrita en la literatura.¹¹ **PB** y **MSPMO** fueron previamente sintetizados en nuestro grupo de investigación.¹⁹ Las estructuras de estos compuestos se muestran en la Figura 12 y sus espectros de FTIR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN se muestran en el Anexo 1 (pag. 48).

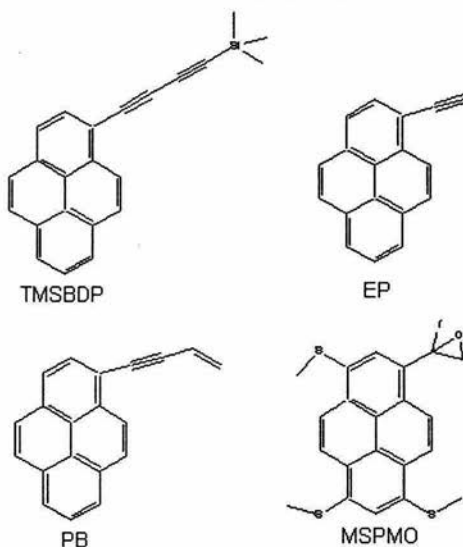


Figura 12. Estructuras de los compuestos

3.2 Síntesis y caracterización

El 1-etinilpireno (EP) y el 1-(trimetilsililbutadiinil)pireno (TMSBDP) se sintetizaron a partir del 1-iodopireno (IP) de acuerdo al procedimiento previamente reportado en la literatura,^{11,16} el cual se ilustra en la Figura 13.

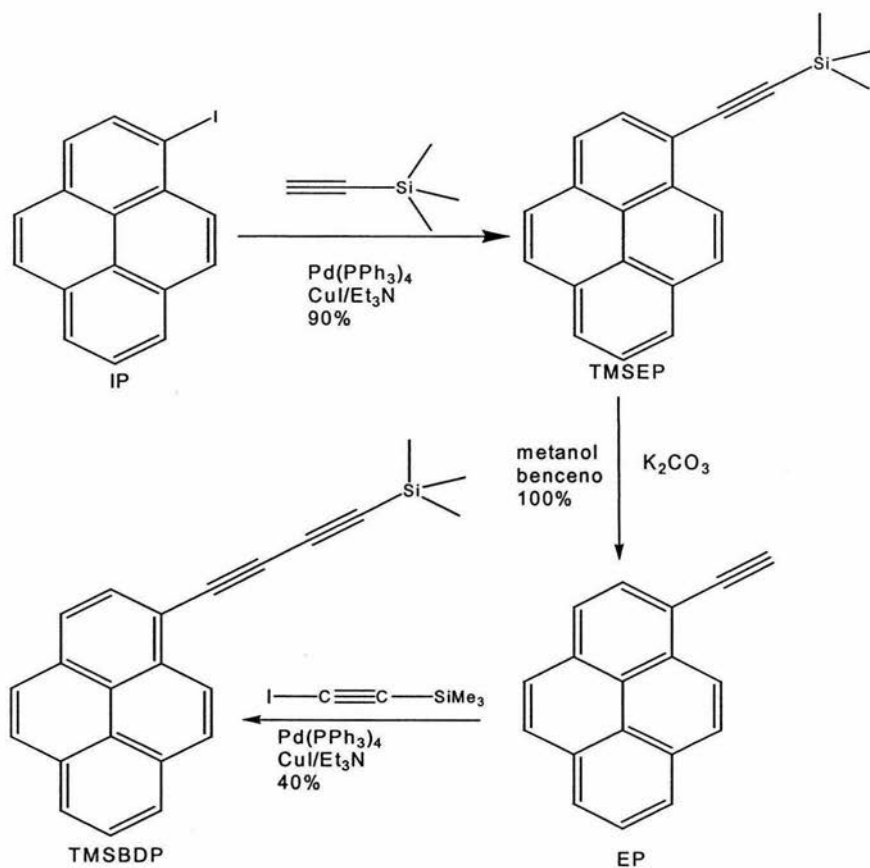


Figura 13. Síntesis de los monómeros

El 1-(1-pirenil)-3-butén-1-ino se sintetizó también a partir del 1-iodopireno de acuerdo a la metodología recientemente reportada (Figura 14):¹⁷

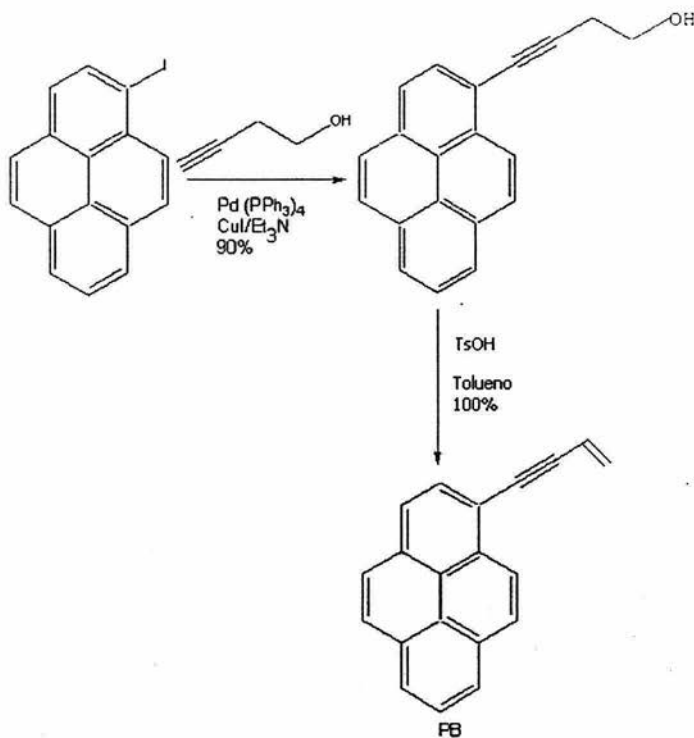


Figura 14. Síntesis del 1-(1-pirenil)-3-butén-1-ino

El 1-iodopireno (IP) se hizo reaccionar en presencia de 3-butinol, utilizando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador en presencia de CuI y trietilamina como disolvente, vía una reacción de Sonogashira¹¹, para dar el 4-(1-pirenil)-3-butinol (PBOH). Este compuesto se deshidrató haciendo reaccionar PBOH en presencia de ácido *p*-toluensulfónico, utilizando tolueno como disolvente para dar el 1-(1-pirenil)-3-butén-1-ino (PB).

El 1-(3,6,8-tris(metilsulfanil)pirenil)-1-metloxirano (**MSPMO**) fue sintetizado por Rivera *et al* de acuerdo a las siguiente secuencia sintética (Figura 15):¹⁹

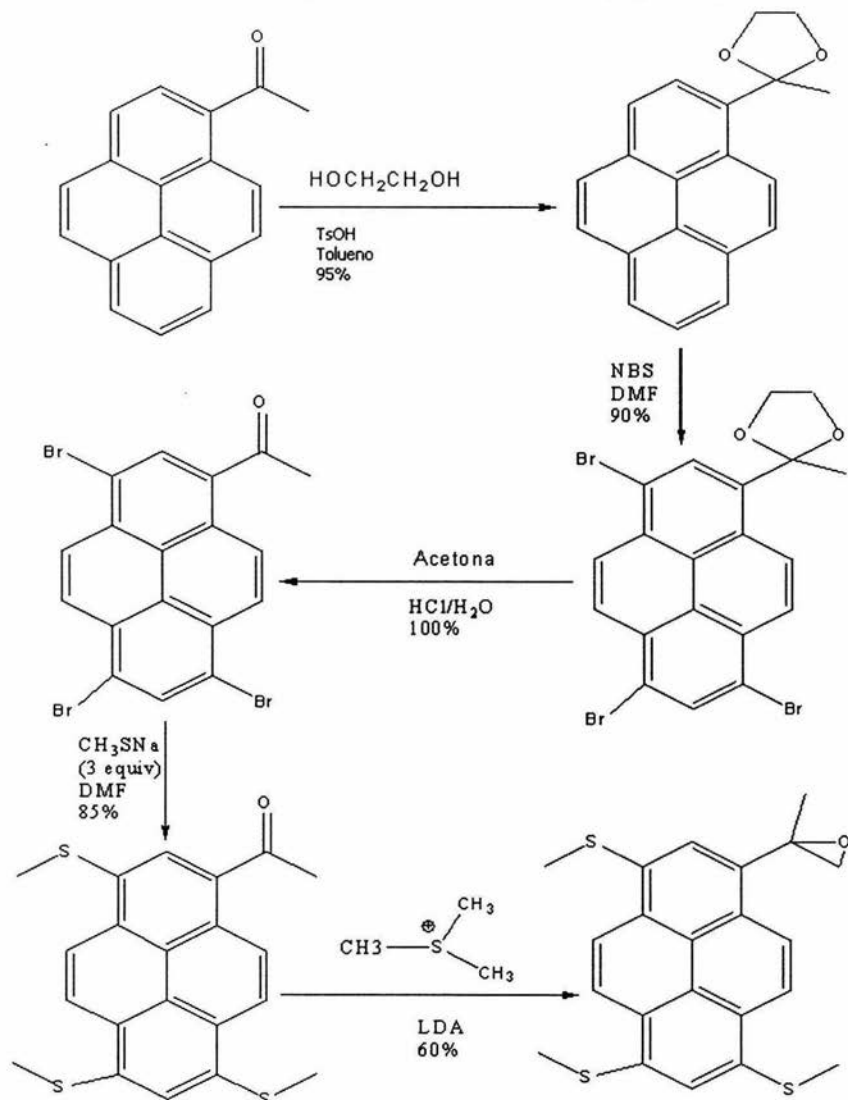


Figura 15. Síntesis del MSPMO

3.3 Propiedades ópticas.

El espectro UV del 1-etinilpireno (Figura 16) en THF, mostró dos series de bandas bien estructuradas a 384 y 358, 342, 327 nm correspondientes a los estados excitados S_1 y S_2 respectivamente. Como se sabe, de acuerdo a la regla de Kasha, toda la fluorescencia proviene del estado excitado S_1 . En el 1-etinilpireno la banda correspondiente a este estado aparece a 384 nm (371 nm para el pireno en el mismo disolvente, Figura 17), es decir 13 nm desplazada hacia el rojo comparada con la banda S_1 del pireno no sustituido. Esto se debe a que la presencia del triple enlace aumenta la longitud de conjugación del sistema, desplazando las bandas hacia el rojo, por lo que dichas transiciones tienen lugar a menor energía en el EP que en el pireno no sustituido.

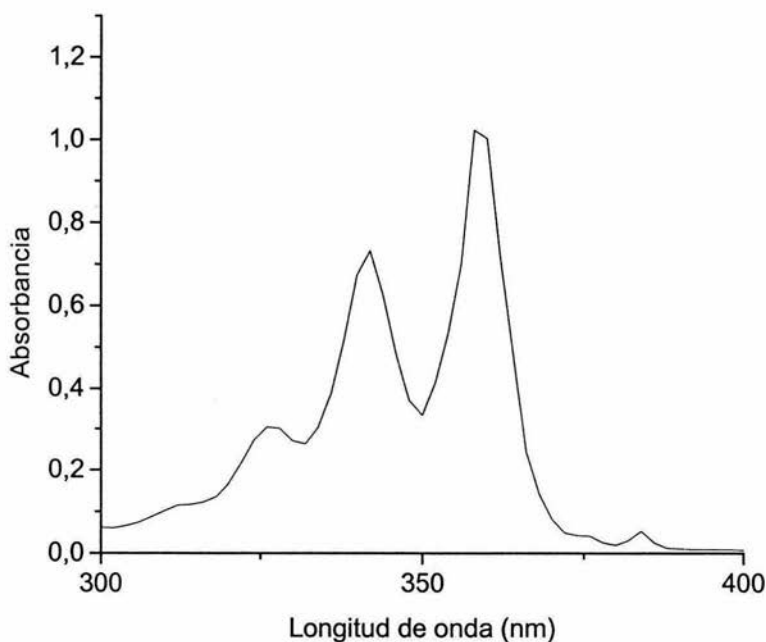


Figura 16. Espectro UV del 1-etinilpireno en THF

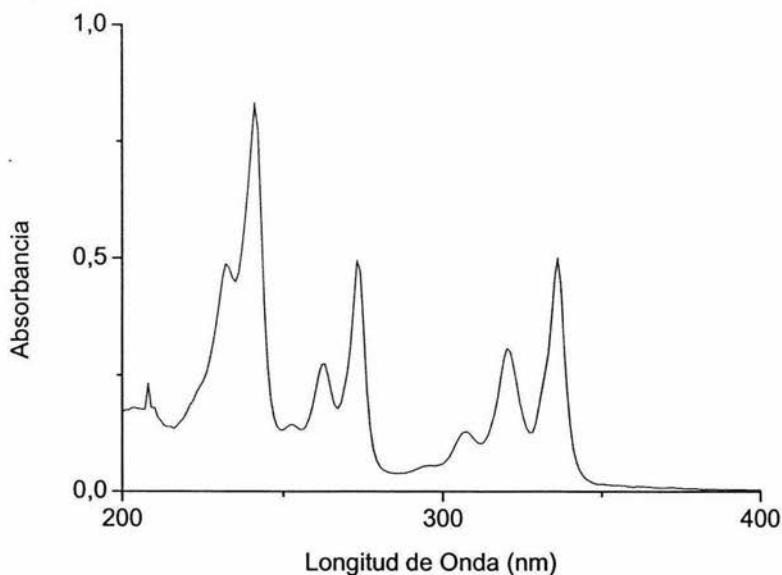


Figura 17. Espectro UV del pireno en THF

De acuerdo a F.M. Winnik¹⁸ la proporción de intensidades de la banda que aparece a 358 nm dividida entre la intensidad del valle que aparece a 350 nm nos puede dar una idea clara del grado de asociación entre las moléculas de pireno en un sistema dado. Si $P_{\lambda_{358\text{nm}}}/V_{\lambda_{350\text{nm}}} \geq 3$ no existe asociación entre las unidades de pireno. Para el EP, $P_{\lambda_{358\text{nm}}}/V_{\lambda_{350\text{nm}}} = 3.05$ está muy cerca del límite lo cual nos indica que no hay asociación para este monómero en THF a concentración diluida.

En el espectro del 1-(4-(trimetilsilil)buta-1,3-diinil)pireno (Figura 16), se aprecia una serie de bandas bien definidas a 392, 384, 362 y 346 nm correspondientes al estado excitado S_2 .

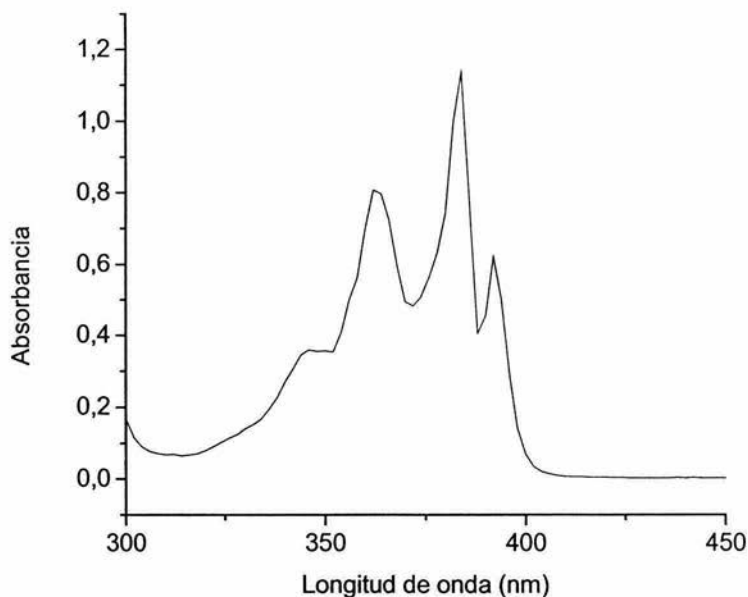


Figura 18. Espectro UV del 1-(4-(trimetilsilil)buta-1,3-dienil)pireno en THF

La banda de absorción que se encuentra a 392 nm, está desplazada 21 nm hacia el rojo en comparación con la banda S_2 del pireno a causa de los dos triples enlaces presentes en la molécula, los cuales aumentan el grado de conjugación del sistema. En este caso $P_{\lambda_{384nm}}/V_{\lambda_{343nm}} = 2.35$ lo cual nos sugiere que existe cierto grado de agregación entre las moléculas para este compuesto. Esto se debe a que el triple enlace adicional resta solubilidad a la molécula en THF, a pesar de que el grupo trimetilsilil por lo general confiere solubilidad a los compuestos orgánicos. Además, es bien sabido que los sistemas altamente conjugados por lo general presentan limitaciones de solubilidad, razón por la cual es necesario modificarlos añadiendo cadenas alquílicas laterales para solucionar este problema.

El espectro de absorción del 1-(1-pirenil)-3-butén-1-ino (Figura 19) exhibe una banda a 389 nm correspondiente al estado S_1 y una serie de bandas a 378, 367 y 343 nm correspondientes al estado excitado de energía S_2 .

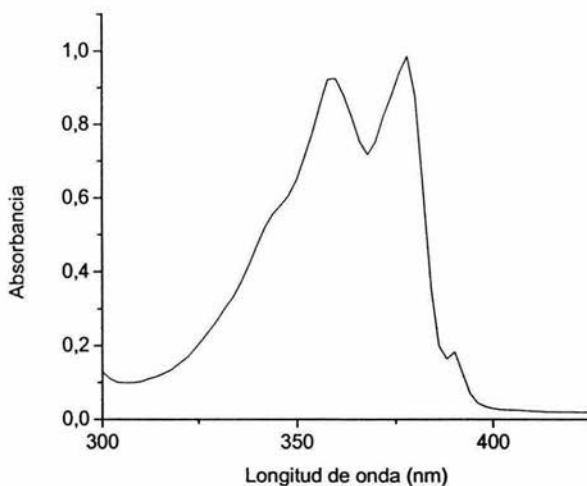


Figura 19. Espectro de UV del 1-(1-pirenil)-3-butén-1-ino en THF

Encontramos que la banda de absorción correspondiente a S_1 a 389 nm, se ve desplazada 18 nm hacia el rojo en comparación con la banda S_1 del pireno, debido a que el triple enlace y el doble enlace presentes en la cadena lateral, aumentan el grado de conjugación y por tanto confieren estabilidad al sistema. Para este compuesto, encontramos que $P_{\lambda_{378\text{nm}}}/V_{\lambda_{367\text{nm}}} = 1.37$, lo cual sugiere un grado de asociación considerable entre las moléculas. Para el PB la asociación es mayor que en EP debido al mayor grado de conjugación en este sistema, el cual es menor que en TMSEP, ya que en este último la presencia del grupo TMS confiere a la molécula parte de la solubilidad perdida por la presencia del triple enlace adicional. La última banda correspondiente al estado S_2 , se observa sólo como un hombro ya que se sobrepone con la banda precedente que aparece a 359 nm. Esto se debe a que la asociación entre los grupos pireno además de un desplazamiento hacia el rojo y

cambio de la proporción de intensidades $P_{\lambda_{378\text{nm}}}/V_{\lambda_{367\text{nm}}}$ produce ensanchamiento de las bandas.

El 1-(3,6,8)-Tris(metilsulfanil)pirenil-1-metiloxirano (MSPMO, Figura 20) absorbe en la región del UV-vis y muestra dos bandas bien definidas a 390 y 416 nm precedidas de un hombro a 370 nm.

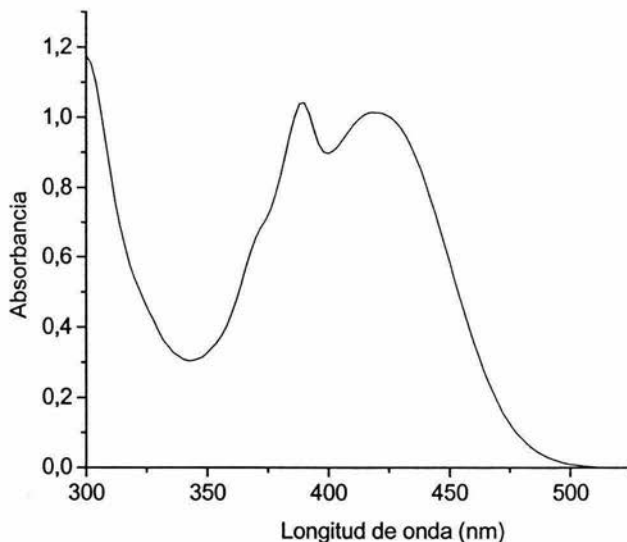


Figura 20. Espectro de UV-visible del MSPMO en THF

En este caso, la banda a $\lambda = 390$ nm corresponde al estado S_2 . Además, se observa una banda ancha y bien estructurada a 416 nm en la región del visible que se puede atribuir a la formación de un complejo de transferencia de carga debido a la presencia de los grupos metilsulfanil en la molécula, los cuales pueden polarizarla por su efecto altamente donador, formando una especie parcialmente cargada. Estos complejos de transferencia de carga son muy sensibles a la polaridad del disolvente, por lo que las bandas debidas a estos aparecen a mayores longitudes de onda en disolventes más polares. Este compuesto es colorido a diferencia de los otros derivados del pireno que absorben en la región del UV.

3.4 Estudio electroquímico y de conductividad

Se estudiaron las propiedades electroquímicas de estos compuestos mediante voltamperometría cíclica usando Et_4NClO_4 como electrolito soporte y THF como disolvente, trabajando a una velocidad de barrido comprendida entre 10 y 100 mV/s a 10°C para evitar la evaporación del disolvente. Se utilizó un electrodo de platino como electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

La voltamperometría cíclica del 1-etilpireno (EP) (Figura 21) mostró, en un barrido hacia potenciales positivos, un pico de oxidación anódica irreversible en 1580 mV debido a la formación de un catión radical el cual está altamente estabilizado por el sistema aromático. No se observó ningún pico de reducción para este compuesto; ésto se atribuye a la alta reactividad del catión radical el cual experimenta reacciones químicas acopladas posteriores a la transferencia de electrón. Por otro lado, el 1-(pirenil)-3-butén-1-ino (PB) (Figura 22) mostró un pico de oxidación anódica en 1512 mV y no se observó ningún pico de reducción catódica. Ambos compuestos se comportaron de manera similar y mostraron picos de oxidación cercanos a los observados para el pireno mismo en donde se observan dos señales ($E_{pa} = 1350$ mV y $E_{pc} = 540$ mV) Figura 23. El pico de oxidación en estos sistemas se debe a la formación del catión radical formado por la pérdida de un electrón proveniente del sistema aromático, siguiendo el mecanismo mostrado en la Figura 24 A que es característico de la electro-oxidación de estos sistemas. Lo anterior está de acuerdo con la oxidación electroquímica en $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ de un compuesto análogo al pireno, el naftaleno, en donde se encontró una onda de oxidación irreversible en un intervalo de potencial entre 1500 y 1900 mV vs ESC debida a la formación del catión radical.²⁰ La formación del catión radical de compuestos aromáticos policíclicos se ha observado también en medio aprótico de dimetil formamida (DMF) en la oxidación anódica de dibenceno [a, I] pireno.²¹ El mecanismo de oxidación anódica de los sistemas aromáticos y heterocíclicos, involucra inicialmente la pérdida de un electrón para dar el catión radical correspondiente (A). Éste en presencia de otro catión radical lleva a cabo una reacción de acoplamiento seguido de la formación de un

dicación (B), el dicatión pierde dos protones para dar el dímero neutro (C), el cual se oxida sobre la superficie del electrodo para dar el catión radical (D). El siguiente paso es la reacción en donde los dos radicales se acoplan para dar el trimero diprotonado (E), el cual pierde dos protones para dar el trimero (F). La reacción continúa dando el oligómero (G) y finalmente el polímero (H), el cual por una transferencia de electrón da lugar al polímero en su forma oxidada (I).

La reacción total se observa en la figura 24 B.

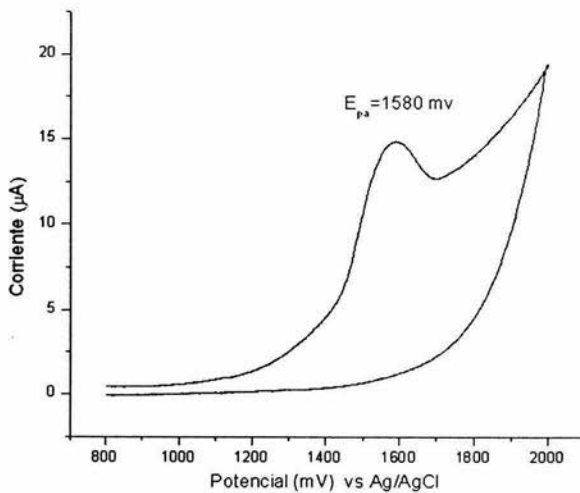


Figura 21. Voltamperograma cíclico de 1-etinilpireno (EP) 1 mM en $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M en THF. Velocidad de barrido 20 mV/s. Electrodo de trabajo Pt.

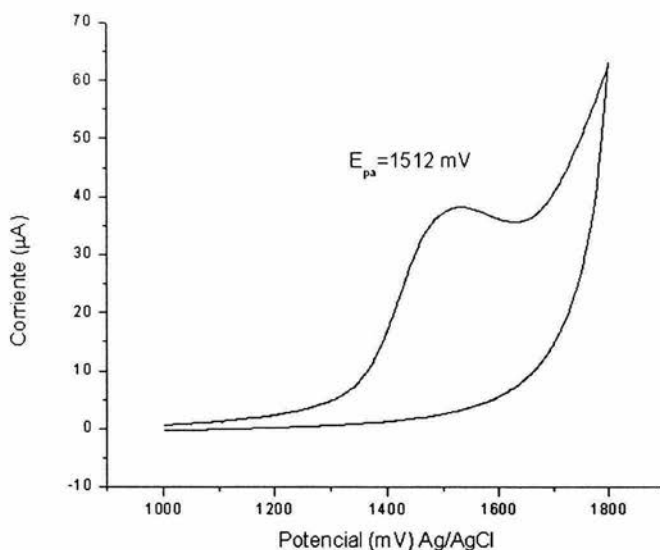


Figura 22. Voltamperograma cíclico de 1-(1-pirenil)-3-butén-1-ino (PB) 1 mM en $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M en THF. Velocidad de barrido 100 mV/s. Electrodo de trabajo Pt.

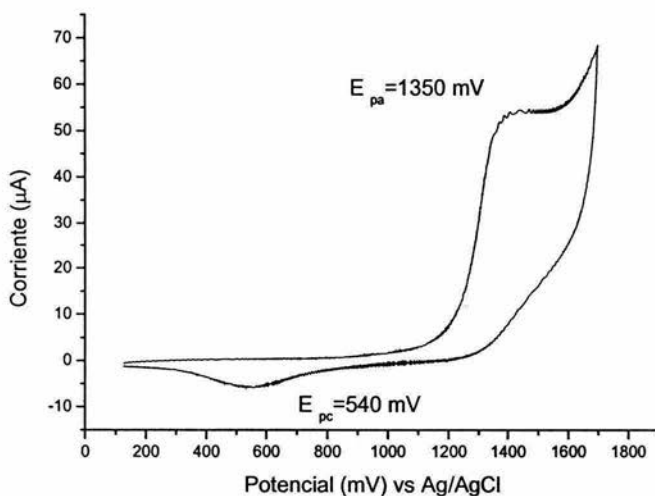


Figura 23. Voltamperograma cíclico del pireno 1 mM en $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ / THF, platino como electrodo de trabajo

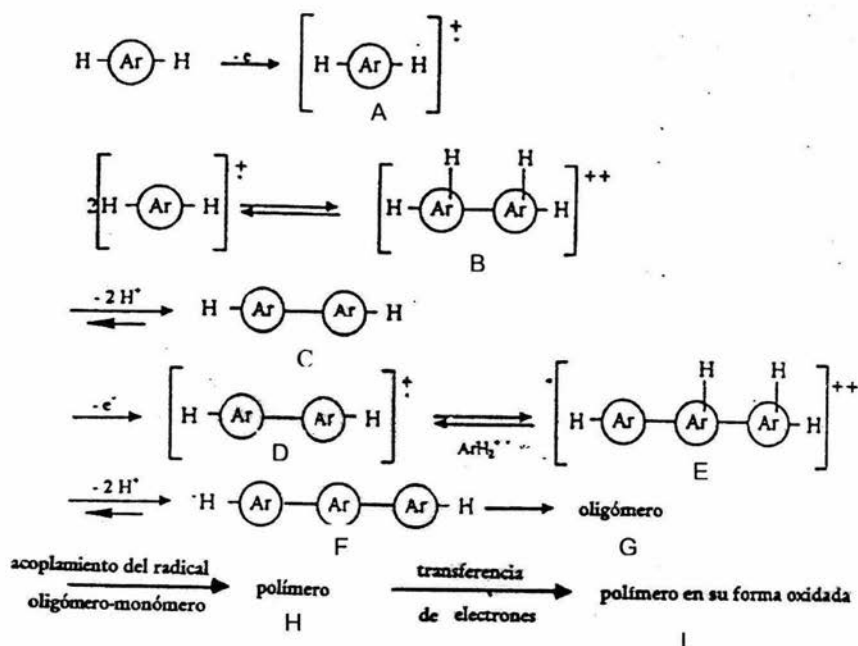


Figura 24 A. Mecanismo de polimerización electroquímica

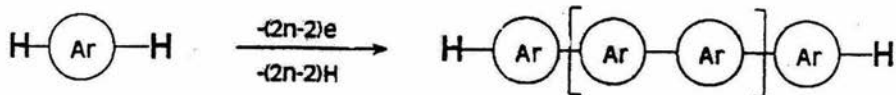


Figura 24 B. Reacción general de electropolimerización

En contraste el TMSBDP (Figura 25) exhibió una onda correspondiente a la oxidación anódica del sistema aromático y/o a la oxidación de las triples uniones por lo que se encuentra localizado a un potencial más positivo ($E_{pa} = 1730$ mV). Se observó también una pequeña inflexión catódica en $E_{pc} = 1810$ mV, que puede atribuirse a la pérdida del grupo protector TMS el cual es muy fácil de remover. Los sustituyentes en el grupo pireno influyen significativamente en las propiedades electroquímicas. Los grupos electrodonadores son capaces de estabilizar cargas positivas y desplazan los E_{pa} a potenciales más bajos, mientras que los grupos electroattractores tales como TMS son capaces de desestabilizar cargas positivas y por lo tanto, desplazan el E_{pa} a potenciales más altos.

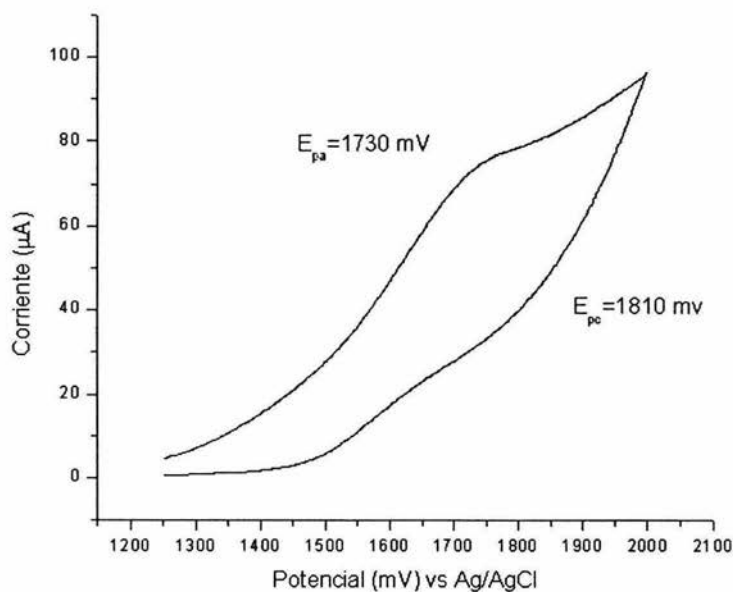


Figura 25. Voltamperograma cíclico de (trimetilsililbutadiinil)pireno (TMSBDP) 1 mM en $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$ 0.1M en THF. Velocidad de barrido 100 mV/s. Electrodo de trabajo (Pt)

La voltamperometría cíclica del MSPMO (Figura 26) mostró un pico anódico localizado en $E_{pa} = 1600$ mV debido a la oxidación del sistema aromático. Se encuentran también dos pequeñas ondas en $E_{pa1} = 1500$ mV y $E_{pa2} = 1300$ mV. Es importante mencionar que el voltamperograma cíclico de MSPMO es semejante a los VC de pirenos, EP y PB, sin embargo, diferente al N-(3,6,8-tris(metilsulfanil)piren-1-il)acetamida, previamente descrito en la literatura²², en donde la diferencia posiblemente se daba a la presencia del grupo epoxi. No obstante, la presencia del pico anódico en $E_{pa} = 1600$ mV, éste confirma que el catión radical del compuesto MSPMO es también una especie estable en solución, al igual que ocurre con los tres monómeros anteriormente mencionados, los cuales generan cationes radicales altamente estabilizados por el sistema aromático. Además se observa un pico de reducción catódica a $E_{pc} = 1750$ mV el cual especulamos, se debe a la reducción y apertura del grupo epóxido presente en la molécula.

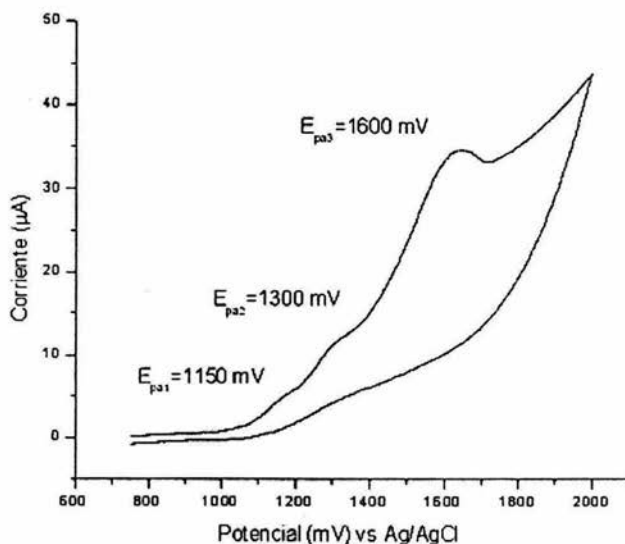


Figura 26. Voltamperograma cíclico de 1-(3,6,8-tris(metilsulfanil)pirenil)-1-metiloxirano (MSPMO) 1 mM en $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 0.1M en THF. Velocidad de barrido 100 mV/s. Electrodo de trabajo (Pt).

Se estimaron las conductividades de los monómeros EP, PB y TMSBDP en pellet comprimido obteniéndose valores de 6.44×10^{-2} , 1.14×10^{-3} y 3.57×10^{-3} S/cm respectivamente. Como era de esperarse, EP presenta un mayor valor de conductividad, ya que en este monómero los dos triples enlaces están perfectamente alineados en el mismo plano que el grupo pireno, lo cual aumenta el grado de conjugación en la molécula, facilita el apilamiento intermolecular y por lo tanto la conductividad. En el caso del PB, el doble enlace puede sufrir rotaciones y estar orientado en un plano diferente al del resto de la molécula, lo cual disminuye el grado de conjugación y provoca imperfecciones en el apilamiento disminuyendo la conductividad. Finalmente para TMSBDP, aunque el sistema está alineado en un mismo plano, el grupo TMS es tan voluminoso que dificulta el apilamiento intermolecular entre las moléculas, dejando una distancia mucho mayor entre ellas, lo cual dificulta notablemente la conductividad de manera intermolecular.



Parte Experimental

4.1 Condiciones generales

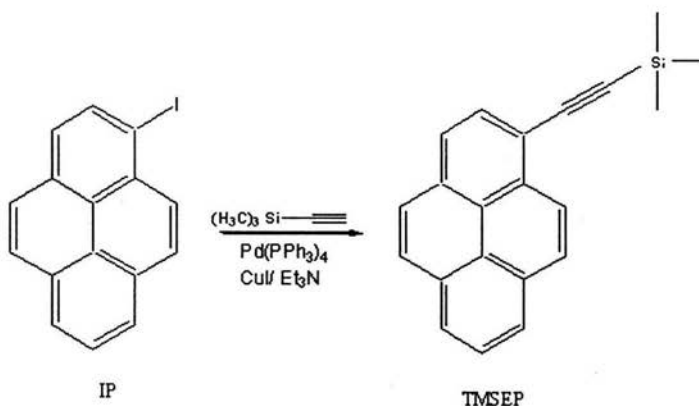
Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 510P en pastillas de KBr para los compuestos sólidos y en película para los compuestos líquidos. Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los compuestos en solución se corrieron en un espectrofotómetro Bruker Avance 400 operado a 400 y 100 MHz para ^1H y ^{13}C respectivamente. Los espectros FTIR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de estos compuestos se muestran en el Anexo 1 (pag. 48). Los espectros de absorción de los colorantes se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300 usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

4.2 Síntesis de los compuestos derivados del pireno

La síntesis y caracterización del 1-etinilpireno y 1-(4-trimetilsililbuta-1,3-diinil)pireno, se llevaron a cabo siguiendo la metodología previamente reportada en la literatura.^{11,12}

El 1-etinilpireno se obtuvo a partir del 1-iodopireno de acuerdo a la secuencia sintética anteriormente descrita en el capítulo 3. El primer paso consistió en un acoplamiento de Sonogashira entre el 1-iodopireno y el 1-trimetilsililacetileno para dar el 1-(trimetilsilil)etinilpireno (TMSEP). Este compuesto se desprotegió al ponerlo a reflujo en presencia de carbonato de potasio para dar el 1-etinilpireno correspondiente. La metodología se describe a continuación:

1-(trimetilsilil)etnilpireno. (TMSEP) Se preparó una suspensión de Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 10 mmol) y de CuI (0.2 g, 1 mmol) en trietilamina (50 ml). Se agregó 1-iodopireno (2 gr, 6.1 mmol) bajo atmósfera inerte. Después de 10 minutos se agregó 1-(trimetilsilil) acetileno (0.6 g, 6.10 mmol) a la mezcla de reacción y se agitó durante 5 h. La mezcla resultante se extrajo con éter y se lavó con una solución acuosa saturada de NH₄Cl, se secó con MgSO₄ y se concentró a presión reducida. El producto deseado se purificó por cromatografía en columna en sílica gel utilizando hexano al 100% como eluyente. El 1-(trimetilsilil)etnilpireno (1.63 g, 5.46 mmol) se obtuvo como un sólido amarillo beige. Rendimiento: 95%. Pf. 98-99°C



IR (KBr): ν (cm⁻¹) : 2956,2150 (C≡C),1598,1250 (C=C),1183,896 y 846 (fuera de plano, =C-H).

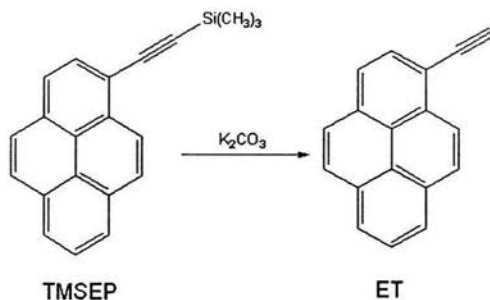
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.58 (d, Py-H J= 9.0 Hz, 1H), 8.24-8.01 (m, 8H, Py-H) y 0.41 (s, 9H, Si (CH₃)₃).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 132.12, 131.22, 130.99, 130.82, 129.75, 128.24, 128.04, 127.00, 126.01, 125.50, 125.42, 125.32, 124.22, 124.15, 124.02, 117.43, (carbonos aromáticos), 104.26 (≡C-SiMe₃), 88.18 (Py-C≡) y 0.08 (Si(CH₃)₃).

Análisis elemental : calculado por (C₁₂H₁₈Si)(298.45) C 84.51% H 6.08%

Observado C 84.37% H 6.03%

1-etinilpireno.(EP) Se preparó una solución de 1-(trimetilsililetinil)pireno (0.5 g, 1.68 mmol) y K₂CO₃ (0.5 g, 3.6 mmol) en una mezcla metanol: benceno 1:1 (40 ml) y se calentó a reflujo durante 4 hr. La mezcla resultante se filtró y se concentró a presión reducida. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna utilizando hexano al 100% como eluyente. El 1-etinilpireno (0.36 g, 1.59 mmol) se obtuvo como un sólido café claro. Rendimiento :100%. Pf. 110-112 °C.



IR (KBr): ν (cm⁻¹): 3296 (\equiv C-H), 2982 (H-C=C), 1594 (C=C), 1182 y 836 (H-C=C).

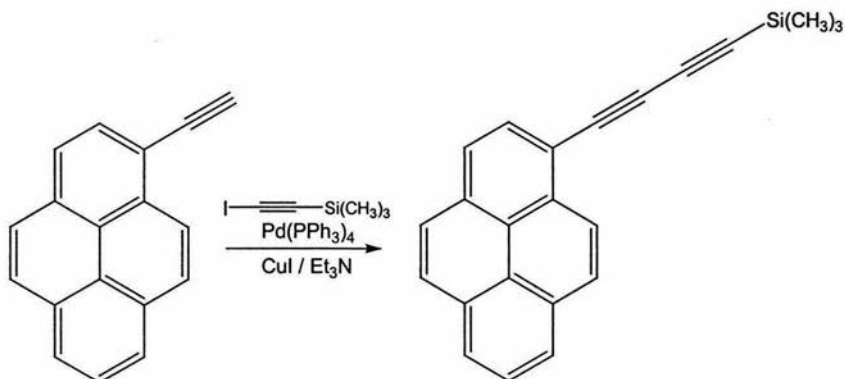
¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 8.60 (d, Py-H, J=9.1 Hz, 1H), 8.24-8.01 (m, Py-H, 8H), 3.63 (s, C \equiv C-H, 1H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) : δ (ppm) = 132.31, 131.41, 130.98, 130.79, 129.97, 128.37, 128.22, 126.99, 126.10, 125.56, 125.51, 125.12, 124.20, 124.15, 124.00, 116.32 (carbonos aromáticos), 82.64 (Py-C \equiv) y 82.45 (\equiv C-H).

Análisis elemental: calculado por (C₁₈H₁₀)(226.2770) C 95.54% H 4.45%

Observado C 95.39% H 4.45%

1-(4-trimetilsilil)buta-1,3-diinil)pireno.(TMSBDP) Se preparó una suspensión de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.51 g, 0.44 mmol) y CuI (0.17 g, 1.17 mmol) en trietilamina (99 ml) y se agitó bajo atmósfera inerte. Por otro lado, 1-iodo-2-trimetilsililacetileno (2.05 ml, 3 g, 13.4 mmol) producto comercial de Aldrich y 1-etinilpireno (3 g, 13.2 mmol) se disolvieron en la mínima cantidad de benceno y la solución resultante se agregó a la suspensión. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 h y se filtró. Los filtrados se disolvieron en éter y se lavaron con una solución saturada de NH_4Cl . La fase orgánica se secó con MgSO_4 y se concentró a presión reducida. El producto obtenido se purificó por cromatografía en columna en silica gel, utilizando hexano al 100% como eluyente. El 1-(4-trimetilsilil)buta-1,3-diinil)pireno (1.7 g, 5.27 mmol) se obtuvo bajo la forma de un sólido amarillo mostaza. Rendimiento : 40%. P.f.130-131 °C.



IR (KBr): ν (cm^{-1}) : 3041, 2954, 2189, ($\text{C}=\text{C}$), 2088 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 159, 1584, 1246, 850 y 837.

^1H -RMN (400 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 8.55 (d, 1H, H(ortho), $J=8$ Hz), 8.24-8.22 (m, 8H, H aromáticos), 0.31 (s, 9H, SiCH_3).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 133.37, 131.74, 130.94, 130.76, 130.53, 128.69, 128.63, 126.95, 126.21, 125.80, 125.72, 125.07, 124.28, 124.09, 123.87, 115.38(carbonos aromáticos), 92.07 ($\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$), 88.08 ($\text{Py}-\text{C}\equiv$), 79.36 ($\text{Py}-\equiv\text{C}$); 76.96 ($-\text{C}\equiv-\text{TMS}$); -0.42 (SiCH_3).

Análisis elemental : calculado por $(\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{Si})(322.48)$	C 85.66%	H 5.62%
Observado	C 85.39%	H 5.59%

4.3 Espectroscopía UV-visible

Para registrar los espectros de absorción en solución, se disolvieron los compuestos en THF grado espectrofotométrico marca Aldrich. Previamente, se verificó la pureza del disolvente en la región de absorción de interés y mostró ser satisfactoria. Los espectros de absorción se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 1 bio (modelo 8452A) usando celdas de cuarzo de 1 cm y concentraciones de 1 a 3×10^{-5} M. Se verificó que la ley de Beer-Lambert se cumpliera en el rango de concentraciones utilizadas.

4.4 Voltamperometría cíclica y conductividad.

Para los voltamperogramas, se prepararon las muestras en soluciones con una concentración 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio (electrolito) en THF grado espectrofotométrico marca Aldrich y se trabajó a una velocidad de barrido de 10 a 100 mV/s. Se usó un electrodo de Pt como electrodo de trabajo al cual se le dio un terminado tipo espejo al ser pulido con alúmina marca Buehler de 0.05 micras de diámetro. Se usó un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia, trabajando a una temperatura controlada de 10°C usando un recirculante de agua Polyscience. La concentración de los monómeros estudiados fue de 1×10^{-3} M. Previo a las determinaciones, las soluciones de los compuestos EP, PB, TMSBDP y MSPMO se burbujearon con nitrógeno de ultra alta pureza marca Praxair para eliminar el oxígeno

presente en la solución. Para los estudios electroquímicos de voltamperometría cíclica se utilizó un Potenciostato/Galvanostato modelo Epsilon de Bioanalytical Systems (BAS), acoplado a una computadora personal marca DELL.

La conductividad de los compuestos en el estado no dopado se determinó en pastilla comprimida utilizando un impedanciómetro HP4192A con una frecuencia de 1000 a 1000000 Hz a temperatura ambiente.

5

Conclusiones

- EP, TMSPDP, PB y MSPMO mostraron espectros de absorción muy similares a los de su precursor el pireno con una banda de absorción S_2 alrededor de 325-400 nm. No obstante MSPMO mostró una banda adicional de menor energía a 416 nm en la region del visible, que se puede atribuir a la formación de un complejo de transferencia de carga intramolecular debido a la presencia de los tres grupos metilsulfanilo en la molécula.
- Todos los monómeros: EP, TMSPDP, PB y MSPMO exhibieron picos anódicos irreversibles alrededor de 1510-1730 mV correspondientes a la oxidación del sistema aromático del pireno. En el caso del EP es posible que esté incluida en el pico en 1580 mV la oxidación de la triple unión.
- Todos los compuestos EP, TMSPDP, PB y MSPMO mostraron ser semiconductores, con valores de conductividad en pastilla presentan valores de conductividad en el rango de semiconductores. Con valores comprendidos entre 1.14×10^{-3} y 6.44×10^{-2} S/cm.

6

Referencias Bibliográficas

- 1.- R.C. Penwell, B.N. Gangulu, T.W. Smith. *Macrom. Rev.* **1978**, 13, 63.
- 2.- R.J. Dennenberg, R.J. Bothast, T.P. Abbott, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, 22, 459.
- 3.- a) T.A. Skoterm. In "*Handbook of Conducting Polymers*" Vols 1 and 2, Dekker, New York, 1986. b) J. M. Margolis. "*Conductive Polymers and Plastics*" Chapman and Hall, New York, **1989**. c) M.P. Stevens. "*Polymer Chemistry an Introduction*" Oxford University Press, New York, 1999.
- 4.- J.C.W. Chien, "*Polyacetylene*" Academic Press, New York, **1984**.
- 5.- N. Toshima, ; Hara, S. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 155.
- 6.- H.S. Nalwa, In "*Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*". Ed Wiley 1997, vol 1-4.
- 7.- J.M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537.
- 8.- M. Leclerc, *Can. Chem. News* **2001**, 53, 26
- 9.- H. Shirakawa, ; E.J. Luois, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang; A.J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1977, 578.
- 10.- The Merck Index, Eleventh Edition, Merck Inc. 1989

-
- 11.- E. Rivera, M. Belletête, X.X. Zhu, G. Durocher, R. Giasson. *Polymer* **2002**, *43*, 5059.
- 12.- E. Rivera, R. Wang, X.X. Zhu, D. Zargarian, R. Giasson. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204-205*, 325.
- 13.- P.T. Kissinger, W.R. Heineman. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984.
- 14.- A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980, 199-206
- 15.- R. Saloma Aguilar. "Influencia del ligante sobre las propiedades redox de algunos complejos de cobre (II) con bases de Schiff derivadas de 2-hidroxi-1-naftalénicarboxaldehído y cicloalquilaminas". Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 1998 (pp. 20-29).
- 16.- J. Uenishi, K. Matsui. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4353.
- 17.- M. Aguilar-Martínez, E. Rivera, G. Terán, R.F. Flores, J.A. Bautista-Martínez. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* (sometido).
- 18.- E. Rivera, M. Aguilar-Martínez, R.F. Flores, G. Terán. *J. Chem. Soc. Perkin Transactions* (sometido).
- 19.- F.M. Winnik. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.
- 20.- Utley, J.H.P.; Rozenberg, G.G. (2002) *Tetrahedron* *58*, 5251-5265.

21.- Li, K.M.; Byon, J.; M.L.; Zamzow, D.; JanKowiak, R.; Rogan, E.G.; Cavalieri, E.L. (1999) Chem. Res. Toxicol.,12, 749-757.

22.- T. Li. And R. Giasson. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 9890-9893.

7

Glosario

DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR

Peso molecular número promedio M_n : Se obtiene por análisis de grupos terminales y propiedades coligativas y está dado por:

$$M_n = \sum NiMi / \sum Ni$$

Donde Ni es el número de moles de moléculas de un peso molecular dado y Mi el peso de cada una de las moléculas.

Peso molecular peso promedio M_w : Se obtiene por difracción de la luz o ultracentrifugación ya que estos métodos determinan el peso molecular basados en la masa o polarizabilidad de las especies presentes

$$M_w = \sum WiMi / \sum wi = \sum WiMi^2 / \sum NiMi$$

Polidispersidad PD: Es la distribución de pesos moleculares en el lote de polimerización, es una indicación de cuantos pesos moleculares diferentes tenemos en nuestra mezcla polimérica. Se calcula de la siguiente manera $PD = M_w/M_n$. Si $PD = 1$ indica que todas las cadenas tienen el mismo peso molecular; mientras más se aleje el valor de PD de 1 mayor es nuestra distribución de pesos moleculares.

Grado de polimerización DP: Es el número de unidades repetitivas que contiene el polímero, es decir el valor de "n". Se calcula de la siguiente manera: $DP = \text{Peso molecular del polímero } M_w / \text{peso molecular de la unidad repetitiva}$

Por ejemplo: una muestra de polietilenglicol $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ tiene un peso molecular de 100 000. El $\text{DP} = 100\,000 / 44 = 2272$ Donde 44 es el peso de la unidad repetitiva $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$.

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El análisis termogravimétrico TGA sirve para determinar la termoestabilidad y degradabilidad de un polímero en función de la pérdida de masa en función del calentamiento.

Estabilidad térmica y degradabilidad T_{10} : T_{10} es la temperatura a la cual el polímero pierde 10% de su masa.

CALORIMETRÍA DE BARRIDO DIFERENCIAL

La calorimetría de barrido diferencial nos permite determinar los cambios de energía y de fase que se dan en el polímero en función de la temperatura.

Temperatura de transición vítrea: Es la temperatura a la cual el polímero empieza a adquirir propiedades similares a las del vidrio. Otra definición dice que es la temperatura a la cual las cadenas del polímero comienzan a moverse (proceso endotérmico).

Temperatura de cristalización: Es la temperatura a la cual cristaliza el polímero (proceso exotérmico).

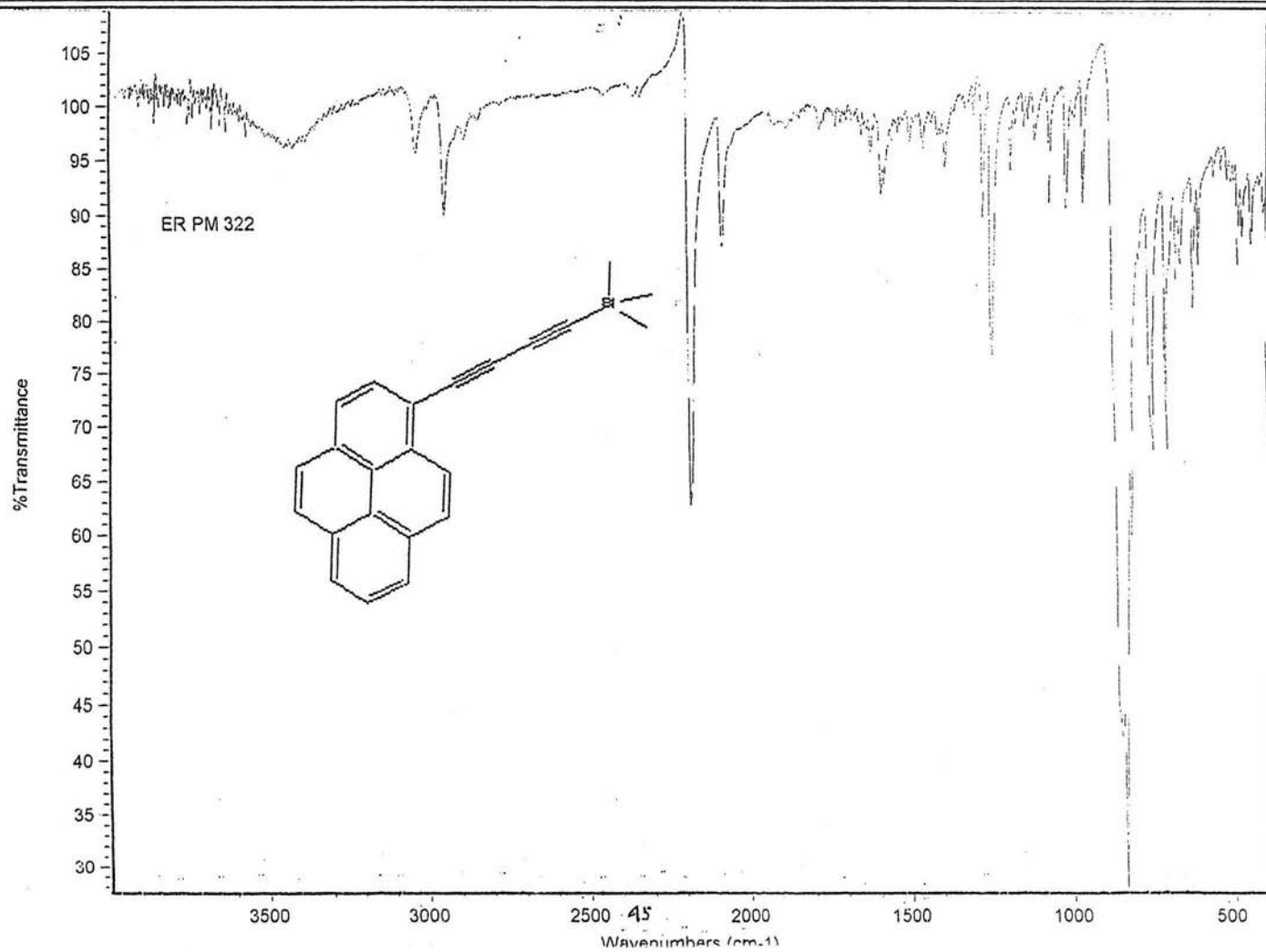
Temperatura de fusión: Es la temperatura a la cual funde el polímero (proceso endotérmico).

Temperatura de reticulación: es la temperatura a la cual el polímero comienza a reticularse o entrecruzarse (proceso exotérmico).

Temperatura de evaporación: es la temperatura a la que se vaporiza la muestra (proceso endotérmico).

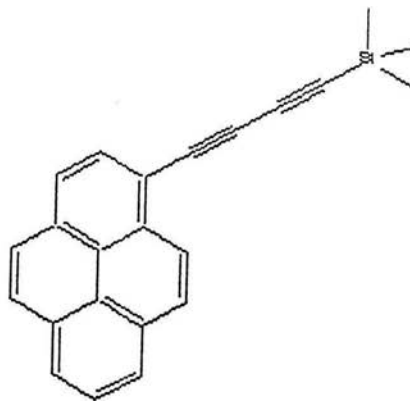
8

Anexo

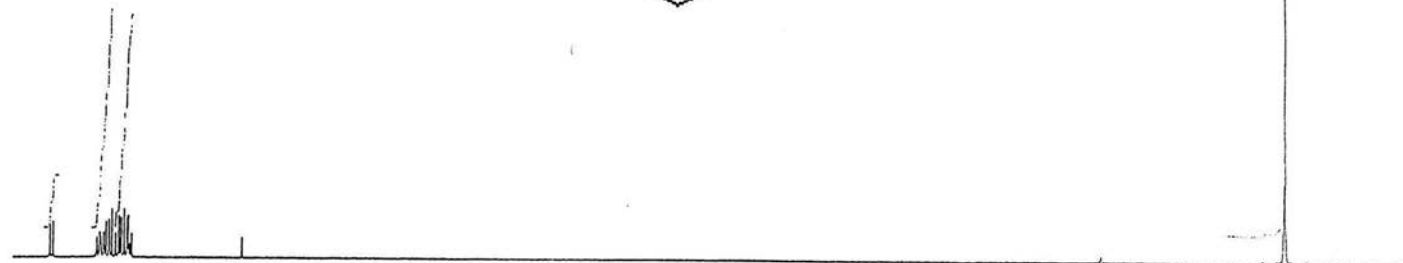


Bruker Avance 400
GCV IIM-UNAM

8.56399
8.54125
8.20239
8.18712
8.16716
8.16451
8.14750
8.09908
8.08489
8.06471
8.04561
8.03789
7.28254

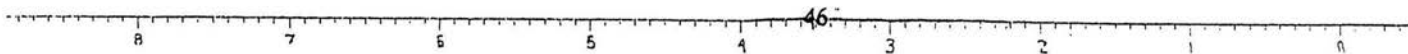


0.35166
0.34281
0.33401

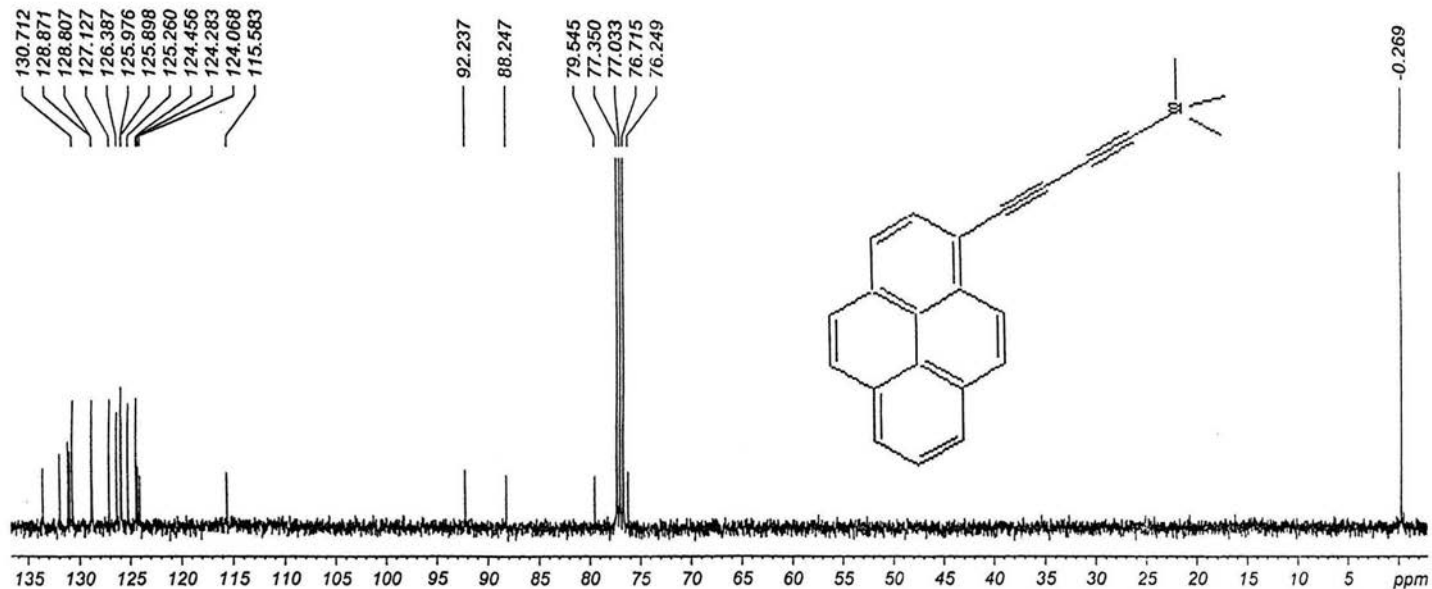
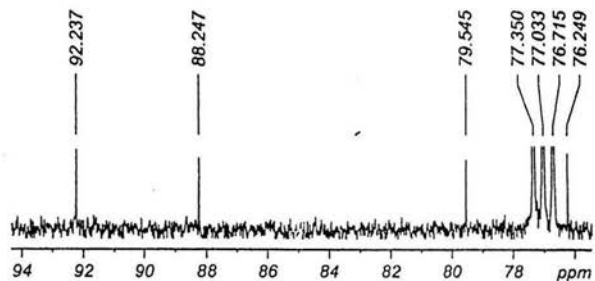
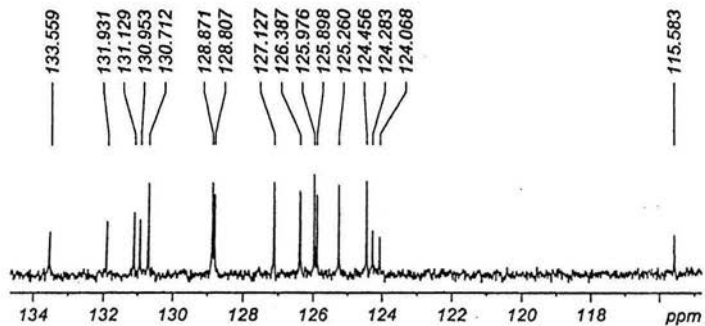


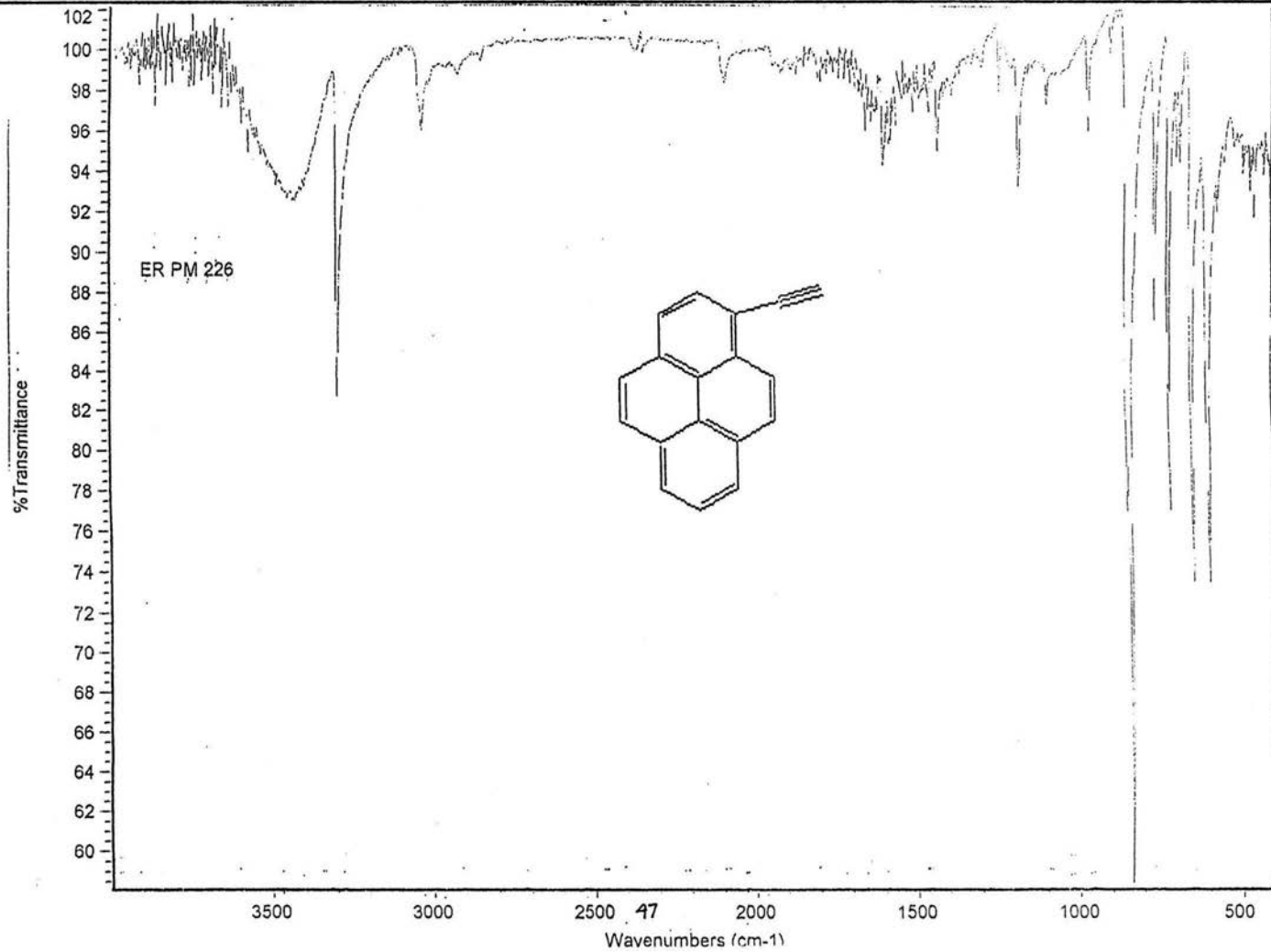
1.0000
4.0698
3.9760

9.7715

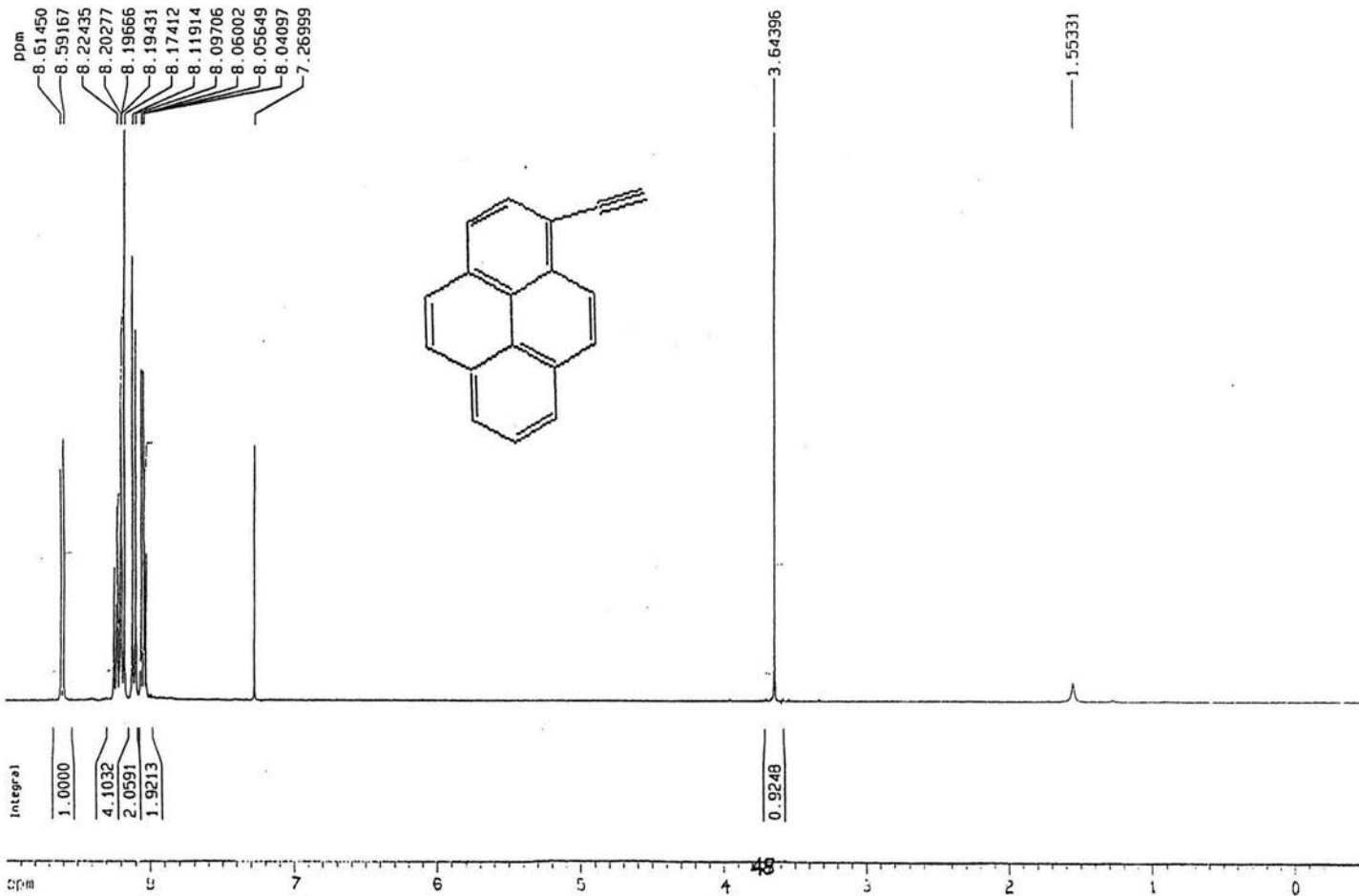


¹³C de TMSBP en CDCl₃
R. Rojas / Dr. E. Rivera
Bruker Avance 400
GCV IIM-UNAM





Bruker Avance 400
GCV IIM-UNAM



¹³C de EP en CDCl₃
G. Teran / Dr. E. Rivera
Bruker Avance 400
GCV IIM-UNAM

