



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS PROPIEDADES TERMICAS,
OPTICAS, ELECTROQUIMICAS Y DE CONDUCTIVIDAD DEL
TRANS Y EL CIS-POLI (1-ETINILPIRENO)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :

J O S E G E R A R D O T E R A N E S C O B A R



MEXICO, D.F.

2005

m. 341557



Universidad Nacional
Autónoma de México



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. Rosa Luz Cornejo Rojas
Vocal	Prof. Martha Aguilar Martínez
Secretario	Prof. Margarita Romero Avila
1er. Suplente	Prof. Katia Solórzano Maldonado
2do. Suplente	Prof. Eduardo Vivaldo Lima.

Sitio en donde se desarrolló el tema: Facultad de Química, Unidad de posgrado, Lab. Electroquímica. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Asesor


Dra. Martha Aguilar Martínez.

Supervisor Técnico


Dr. Ernesto Rivera García

Sustentante


Gerardo Terán Escobar

AGRADECIMIENTOS

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

Al Dr. Ernesto Rivera por su dedicación y asesoría técnica a lo largo del trabajo.

Al M. en C. José Antonio Bautista Martínez por sus consejos y ayuda en la elaboración del trabajo electroquímico.

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

Al Q. Miguel Angel Canseco Martínez por su ayuda en la realización de los espectros UV-vis, IR, los análisis térmicos de TGA y DSC, así como las medidas de conductividad en los compuestos estudiados.

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

A la Dra. Martha Aguilar por sus enseñanzas, tiempo, confianza y apoyo brindado para la elaboración de ésta tesis.

DEDICATORIAS.

A mis padres, por concederme primero la vida, y después enseñarme a vivirla.

A mi Madre, por todo su apoyo, confianza, y sobre todo por el amor que me ha brindado siempre. Por su ejemplo de seguir siempre adelante.

A mi Padre†, por el ejemplo de vida que dejó sembrado en mí.
Por el amor que nunca dejará de existir.

A mis hermanos, por su apoyo.

A Lulú, por su ejemplo de tenacidad y decisión.

A Migue, por ser la mejor persona que pude tener como hermano y como amigo.

A mis abuelos y a todos mis tíos y primos por su cariño y apoyo, en especial a uno que estuvo cuando más necesité de alguien.

A mis amigos Armando, Omar e Israel por su apoyo en los momentos más difíciles.

A mis amigos de la Facultad; Raúl, Víctor, Tinoco y Richie por tantas cosas que pasamos juntos.

A todas las personas que por alguna razón han caminado algún tramo de la vida conmigo, gracias por su compañía.

A	Área
AsF ₅	Pentafluoruro de arsénico
AsF ₆ ⁻	Hexafluoroarsenato
Bu ₄ Sn	Tetrabutil estaño
C	Concentración
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CHCl ₃	Cloroformo
¹³ C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
¹ H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno
DSC	Calorimetría de barrido diferencial
e ⁻	Electrón
E°	Potencial formal de reducción
E _λ	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	Perclorato de tetrabutil amonio
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo
I ₂	Iodo
I ₃ ⁻	Ion ioduro
IP	Iodopireno
i _{pa}	Corriente de pico anódico
i _{pc}	Corriente de pico catódico
MAS	Magic Angle Spinning
n	Número de electrones
nm	Nanómetros
OX	Oxidación
PA	poliacetileno
PAn	polianilina
PBDP	Poli(1-buta-1,3-diinilpireno)
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
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	Cromatografia de exclusión estérica
TaCl ₅	Pentacloruro de Tántalo
TGA	Análisis termogravimétrico
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Trimetilsilil
TMSBDP	1-(4-trimetilsililbuta-1,3-diinil)pireno
TMSEP	1-(trimetilsililetinil)pireno
TsOH	Acido toluénsulfónico
UV	Ultra-Violeta
V	Volts
VC	Voltamperometría cíclica
W	Tungsteno
WCl ₆	Hexacloruro de tungsteno

Índice

Introducción.

I. Glosario. 1

II. Antecedentes. 4

- 2.1. Polímeros conductores.
- 2.2. Polímeros π -conjugados.
 - 2.2.1. El poliacetileno.
 - 2.2.2. Polímeros π -conjugados procesables.
 - 2.2.3. Aplicaciones de los sistemas π -conjugados.
 - 2.2.3.1. Transistores orgánicos y diodos electroluminiscentes.
 - 2.2.3.2. Sensores ópticos y electroquímicos.
- 2.3. Poliarilacetilenos.
- 2.4. El pireno
- 2.5. Polímeros que contienen el grupo pirenilo.
 - 2.5.1. Síntesis de polipirenilacetilenos.
 - 2.5.2. Influencia del catalizador en la geometría de la cadena principal.
- 2.6 Principios de fotoluminiscencia
- 2.7 Voltamperometría cíclica.
 - 2.7.1 Reversibilidad..
 - 2.7.2 Reacciones químicas acopladas.

III. Resultados y discusión. 38

- 3.1. Estudio comparativo entre el *cis* y el *trans*-polietinilpireno.
 - 3.1.1. Propiedades térmicas.
 - 3.1.2. Propiedades ópticas y foto físicas.
 - 3.1.3. Estudio electroquímico y de conductividad.
- 3.2. Polimerización electroquímica del 1-etinilpireno.

IV. Parte experimental. 57

- 4.1. Condiciones generales.
- 4.2 Espectroscopía UV visible y de fluorescencia.
- 4.3 Voltamperometría cíclica
- 4.4 Polimerización del 1-etinilpireno

V. Conclusiones. 60

VI. Referencias Bibliográficas. 61

Introducción y objetivos

En los últimos 30 años, los polímeros π -conjugados han sido un tema de investigación de gran interés, su versatilidad en el campo de nuevos materiales conductores y con aplicaciones opto-electrónicas fue reconocida con el otorgamiento del Premio Nóbel de Química 2000. A partir de estos materiales, se pueden elaborar un gran número de dispositivos tales como circuitos electrónicos, diodos electroluminiscentes, celdas fotovoltaicas, pantallas planas, así como una amplia gama de sensores para detección de gases y biosensores para la detección de ciertas enzimas entre muchas otras aplicaciones.

En el presente trabajo, se realizaron estudios de caracterización de dos nuevos polímeros, previamente sintetizados, que contienen el grupo pirenilo. Además, se estudiaron las propiedades ópticas y electroquímicas de éstos. Asimismo, se hizo un estudio comparativo entre estos polímeros con ayuda del modelado molecular con el fin de elucidar la influencia de la geometría de la cadena principal de poliacetileno y el apilamiento de los grupos pirenilo en las propiedades térmicas, ópticas, fotofísicas y electroquímicas.

Por otro lado, se midió la conductividad de estos compuestos, en pastilla o pellet comprimido en el estado no dopado y mostraron ser buenos semiconductores. Finalmente, se intentó llevar a cabo la polimerización electroquímica del 1-etinilpireno, la cual condujo a la formación de una mezcla de oligómeros de bajo peso molecular.

En resumen, el objetivo principal del presente trabajo es el estudiar el comportamiento electroquímico de polímeros que contienen el grupo pirenilo, así como evaluar su conductividad para la futura elaboración de dispositivos y conductores orgánicos. Además se estudió la factibilidad de polimerizarlos electroquímicamente.

DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR

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

$$M_n = \frac{\sum NiMi}{\sum Ni}$$

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

$$M_w = \frac{\sum WiMi}{\sum wi} = \frac{\sum WiMi^2}{\sum NiMi}$$

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 mas 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 debido a 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 (T_g): 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 (T_c): Es al temperatura a la cual cristaliza el polímero (proceso exotérmico).

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

Temperatura de reticulación (T_r): 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).

II. 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.

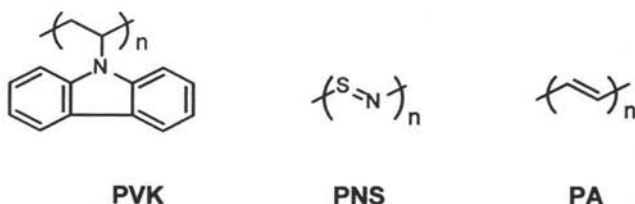


Figura 1. Primeros polímeros conductores conocidos

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 la planaridad, 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, de los cuales hablaremos más adelante (Figura 2).

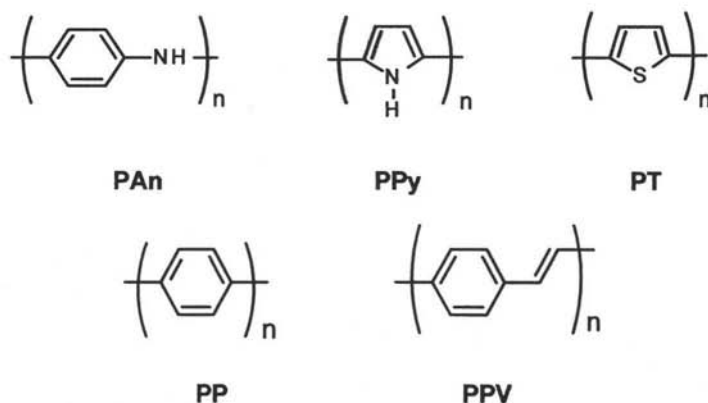


Figura 2. Polímeros conductores

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

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(p-fenileno)	10^3
Poli(p-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, 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, únicamente 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 a menudo en ciencias, 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 Philadelphia 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.

2.2.1 Poliacetileno

El poliacetileno es el polímero conductor más conocido, cuya forma dopada presenta una conductividad metálica a pesar de sus limitaciones. El poliacetileno no dopado posee una conductividad intrínseca de 1.7×10^{-9} S/cm para el isómero *cis*, y 4.4×10^{-5} S/cm (ligeramente semi-conductor) para el isómero *trans* (Figura 3).⁴



Figura 3.-Geometrías para el poliacetileno

El dopado aumenta la conductividad del poliacetileno de forma dramática a un nivel comparable al de los metales. Aparentemente, el dopado convierte el isómero *cis* rojo metálico al isómero *trans* azul metálico. El agente dopante forma un complejo de transferencia de carga con el polímero que da origen a radicales-catiión con un dopado oxidativo, o a radicales-anión con un dopado reductivo, altamente deslocalizados (Figura 4).



solitón

Figura 4. Estructura de un solitón

De acuerdo a una de las teorías relativas a la conductividad del poliacetileno, las regiones deslocalizadas llamadas *solitons* se extienden sobre aproximadamente 15 longitudes de enlace (Figura 4). Más allá de este grado de conjugación, el aumento de energía causado por la elongación de los dobles enlaces y encogimiento de los enlaces simples es más importante que la estabilización energética que proviene de la deslocalización adicional. La conducción involucra un movimiento de electrones intramolecular e intermolecular vía los *solitons* positivos o negativos. La conducción intermolecular depende fuertemente de la cristalinidad. Esto cuenta mucho para el aumento de la conductividad en el poliacetileno (hasta 1.5×10^5 S/cm) cuando las películas de polímero están orientadas de forma adecuada.¹⁰

El poliacetileno predominantemente *trans* puede sintetizarse vía una reacción de metátesis a partir del 1,3,5,7-ciclooctatetraeno por apertura del ciclo (Figura 5).¹¹⁻

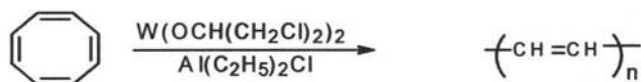


Figura 5. Síntesis del poliacetileno vía una reacción de metátesis

El poliacetileno *cis* puede sintetizarse mediante el método Durham.¹³ Esta ruta implica la síntesis de un polímero precursor estable, que puede ser purificado y convertido térmicamente en poliacetileno *cis* por medio de una reacción de retro-Diels-Alder. Un ejemplo usando un monómero tricíclico se ilustra en la Figura 6. La polimerización se efectúa gracias a una reacción de metátesis para dar un polímero precursor. La degradación térmica de las películas de este último genera películas coherentes de poliacetileno *cis*.

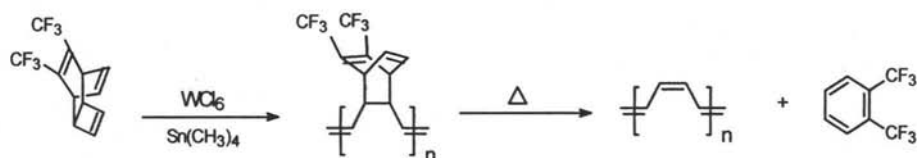


Figura 6. Método Durham para la síntesis de poliacetileno *cis*

En las últimas décadas la síntesis de acetilenos sustituidos ha atraído mucho la atención entre los polymeristas¹⁴ ya que los poliacetilenos que contienen grupos apropiados tales como los poli(arilacetilenos)¹⁵ son más estables y se procesan más fácilmente que su homólogo no sustituido. No obstante, exhiben también otras propiedades que no se observan en el poliacetileno. Varios poliacetilenos sustituidos fueron sintetizados, de los cuales algunos son estables al aire y solubles en disolventes orgánicos.¹⁶ Entre los poliarilacetilenos el más estudiado es sin duda el poli(fenilacetileno).¹⁷

2.2.2 Polímeros π -conjugados procesables

Dadas las limitaciones del poliacetileno, los químicos se dieron a la tarea de investigar otros polímeros aromáticos que son más estables. El desarrollo de la técnica de electropolimerización para dar películas poliméricas conductoras abrió nuevos caminos en este nuevo campo de investigación. A principios de los 80's muchos estudios fueron consagrados al polipirrol, al politiofeno y a la polianilina electropolimerizados¹⁰. No obstante, el objetivo último seguía siendo el desarrollo de nuevos materiales poliméricos que combinen las propiedades electrónicas de los metales y los semiconductores y la facilidad de procesamiento con las propiedades mecánicas de los polímeros tradicionales. Para este propósito, se han preparado una serie de polímeros conjugados substituidos, ya que los no substituidos son insolubles, infusibles, rígidos y tienden a dar fuertes interacciones intermoleculares (agregación).

Los primeros experimentos fueron llevados a cabo en poliacetilenos substituidos y pirroles N-substituidos, sin embargo la presencia de sustituyentes voluminosos provoca una torsión en la cadena principal, lo que conduce a la obtención de materiales procesables pero con un grado de conjugación muy pobre y con propiedades eléctricas muy limitadas.

El mayor adelanto ocurrió a mediados de los 80's con la síntesis de poli(3-alquiltiofeno)s altamente conductores y procesables.¹⁸ En el estado sólido una conformación anticoplanar y altamente conjugada de la cadena principal de politiofeno puede albergar un substituyente alquilo en cada unidad repetitiva. La solubilidad no sólo fue importante para el procesamiento sino que permitió una mejor caracterización estructural y física de estos materiales. Algunos años después, se descubrió que la utilización de contra-iones relativamente grandes (que son necesarios para mantener la neutralidad eléctrica) permite producir polianilinas conductoras procesables en solución. Curiosamente las polianilinas

pueden sufrir una transición aislante-conductor por simple protonación, lo que se conoce como proceso de dopado ácido.¹⁹

Varios estudios en síntesis y caracterización de polímeros conductores procesables, demostraron que la síntesis de polímeros conjugados bien definidos, idealmente sin defectos, podía mejorar de manera significativa la eficiencia de éstos. Así pues, en intentos por desarrollar procesos sintéticos más viables para dichos materiales electrónicos, se empleó una gran variedad de acoplamientos aromáticos: Grignard,²⁰ Stille,²¹⁻²² Yamamoto, Heck,²³ Suzuki,²⁴ Negishi,²⁵ Kumada-Curriu²⁶ entre otros, que permitieron avances significativos en este campo de estudio (Figura 7). Esto llevó al descubrimiento de nuevas e interesantes estructuras conjugadas tales como (>98% cabeza-cola poli(3-alkiltiofenos), poli(2,5-dialquil-1,4-fenilenos), poli(2,5-dialquil-p-fenilenvinilenos), poli(9,9-dialquilfluorenos) y más recientemente poli(n-alkuil-2,7-carbazoles).²⁷⁻³⁰ Usando una combinación de estos monómeros, se pueden sintetizar numerosos copolímeros alternados y al azar. En los 90's se encontró para algunas aplicaciones que la utilización de oligómeros bien definidos y monodispersos, poseen mejores propiedades que las observadas con materiales polidispersos de alto peso molecular.³¹

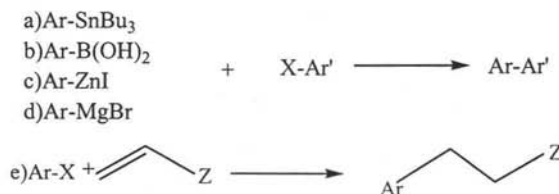


Figura 7. a) Reacción de Stille, b) Reacción de Suzuki, c) Reacción de Negishi, d) Reacción de Kumada-Curriu, e) Reacción de Heck, donde Z= grupo electroattractor.

2.2.3 Aplicaciones de los sistemas π -conjugados.

Los polímeros π -conjugados son versátiles y presentan múltiples aplicaciones algunas de las cuales se explican a continuación:

2.2.3.1 Transistores orgánicos y diodos electroluminiscentes

Los últimos 10 años han sido testigos del uso de polímeros y oligómeros conjugados (no dopados son semi-conductores) tales como transistores orgánicos.^{3, 32} Por ejemplo, en un transistor de efecto de campo "field-effect transistor" (FET), el voltaje aplicado al electrodo de salida determina la conductividad de un canal semiconductor que conecta otros dos electrodos. Aunque los polímeros y oligómeros conjugados semiconductores todavía no son apropiados para reemplazar al silicio en microelectrónica de alta velocidad, son muy prometedores para la elaboración de dispositivos microelectrónicos baratos de alto volumen tales como etiquetas de identificación y tarjetas inteligentes. A lo largo de estas líneas, se fabricó recientemente un circuito integrado funcional totalmente hecho de polímero que opera como generador de código programable de 15 bit, conteniendo 326 transistores orgánicos.⁸ Ahora incluso es posible preparar ambos tipos de transistores n y p .

Otra aplicación de vanguardia de este tipo de polímeros es el desarrollo de diodos electroluminiscentes.³³ Una importante fuerza motriz para este campo de estudio fue el propósito de fabricar pantallas flexibles y ultradelgadas para computadoras y televisiones. La estructura básica de un diodo luminiscente (Figura 8) a base de polímero, contiene un electrodo inyector de huecos o cargas positivas (por lo regular transparente para ver la luz emitida a través de él) con una alta función de trabajo tal como In-SnO₂ (ITO) o un polímero conductor, un electrodo inyector de electrones o cargas negativas con una baja función de trabajo tal como Al, In, Mg o Ca y la película de polímero emisor de luz, conductora de electrones y huecos, dispuesta entre estos dos electrodos. En

esta estructura a base de capas, los huecos y los electrones inyectados migran a través de la capa del polímero, se combinan para formar excitones, los cuales se desactivan con la emisión de un fotón. Dependiendo de la estructura química del polímero emisor, pueden obtenerse diferentes colores.³³⁻³⁴ Ahora es posible fabricar arreglos de diodos electroluminescentes multicolor que tienen una brillantez de 100 cd/m^2 (la brillantez de una pantalla de televisión) con un voltaje de encendido de sólo unos cuantos volts. No obstante, el problema de la estabilidad permanece y debe ser resuelto para una utilización industrial a mayor escala de estos nuevos dispositivos opto-electrónicos.³³

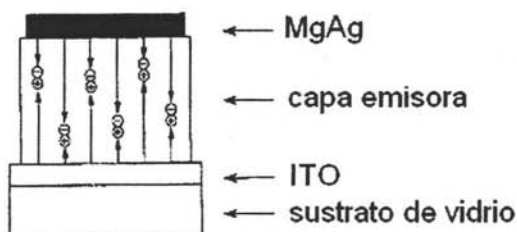


Figura 8. Estructura de un diodo electroluminescente (tipo monocapa)

2.2.3.2 Sensores ópticos y electroquímicos

Finalmente, los sensores ópticos y eléctricos son ahora otro tópico importante de investigación en polímeros conjugados y electroactivos. Por ejemplo, algunos polímeros conjugados neutros pueden dar cambios de color repentinos al exponerlos a varios estímulos externos.³⁵ Estos cambios ópticos están relacionados con un cambio conformacional de la cadena polimérica de una forma plana a una no plana, activado gracias a la funcionalización adecuada con cadenas laterales con respuesta a un campo. Además de estas transiciones ópticas inducidas por calor (termocromismo), por los cambios de polaridad del disolvente (solvatocromismo), han sido estudiados nuevos fenómenos

incluyendo la detección de iones (ionocromismo), radiación UV (fotocromismo dual), y reconocimiento molecular de entidades químicas o biológicas (afinitocromismo). Aparte del uso en detección colorimétrica, una modificación a la conformación del polímero conjugado puede modificar también sus propiedades eléctricas y electroquímicas. Tomando ventaja de estas propiedades, altamente selectivas y eficientes, se han desarrollado sensores electroquímicos.³⁵

Con todos estos ejemplos, es más que evidente que los polímeros conjugados son altamente prometedores y siguen siendo una línea de investigación de vanguardia con gran futuro. Estos materiales dan la oportunidad de extender la utilidad de los polímeros a otras áreas que involucran propiedades ópticas y eléctricas, que habían sido consideradas totalmente ajenas al campo de ciencia de polímeros.

2.3 Poliarilacetilenos

Varios poliacetilenos sustituidos han sido sintetizados, de los cuales algunos son estables al aire y solubles en diversos disolventes orgánicos. Entre los poliarilacetilenos, el más estudiado es sin duda el polifenilacetileno. Los poliarilacetilenos pueden presentar cuatro posibles geometrías: *trans-transoidal* (1), *cis-transoidal* (2), *trans-cisoidal* (3), *cis-cisoidal* (4) (Figura 9). La diferencia entre las formas cisoidales y transoidales es meramente conformacional.³⁶

Para el polifenilacetileno estas cuatro diferentes geometrías se pueden distinguir por resonancia magnética protónica (¹H-RMN) tomando en cuenta el desplazamiento químico (δ) de los protones vinílicos (Tabla 2).³⁷

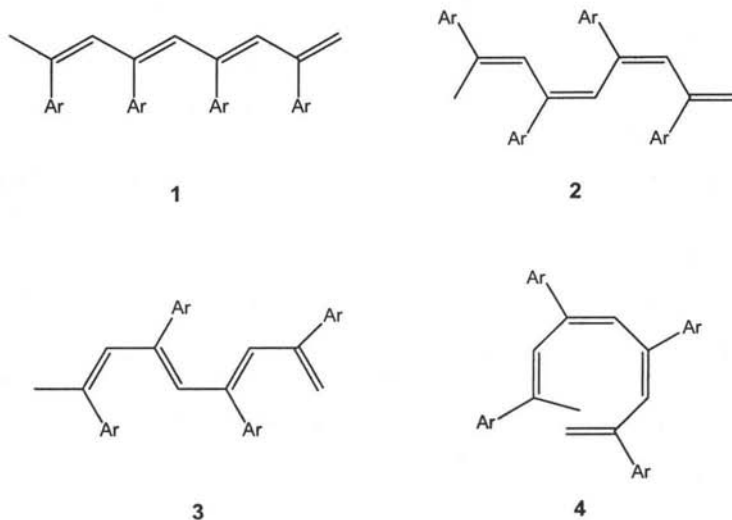


Figura 9. Geometrías posibles para los poli(arilacetilenos)

Tabla 2. Desplazamientos químicos de los protones vinílicos en ^1H -RMN para las diferentes geometrías del polifenilacetileno

Estructura	δ protones vinílicos (ppm)
*cis-cisoidal	-----
cis-transoidal	5.82
trans-cisoidal	6.85
trans-transoidal	7.0
*insoluble	

Cuando se introducen sustituyentes no aromáticos en una cadena de poliacetileno, el grado de conjugación disminuye notablemente ya que estos provocan una torsión en la cadena principal debido a la repulsión estérica entre los grupos pendientes. Numerosos polímeros derivados de poliacetileno sustituidos, son por lo tanto incoloros o ligeramente coloridos y muestran densidades de electrones no apareados bajas.

Cuando se introducen grupos aromáticos multinucleados en la cadena principal el grado de conjugación de ésta aumenta considerablemente. Masuda y colaboradores³⁸⁻⁴⁰ llevaron a cabo la polimerización de varios acetilenos que contenían grupos aromáticos policondensados tales como naftaleno, fenantreno, pireno y antraceno. El espectro UV-vis de los polímeros resultantes mostró una longitud de onda máxima de absorción alrededor de 500 nm, lo cual indica que la cadena principal es altamente conjugada. La longitud de onda máxima de absorción de estos polímeros puede ser tan elevada como 580 nm (Tabla 3), lo cual es una clara indicación de la extrema conjugación de la cadena principal. Generalmente, los catalizadores de W conducen a la formación de polímeros *trans* mientras que los catalizadores a base de Rh y Mo dan seguido polímeros de color café claro con una configuración *cis*, lo cual explica la insolubilidad de los polímeros obtenidos por este método.¹⁴

El grado de conjugación del polímero obtenido depende en gran parte de la estructura del monómero y de la posición ocupada por el triple enlace en el ciclo aromático de éste. Masuda y colaboradores llevaron a cabo la polimerización de varios arilacetilenos y los resultados se resumen en la Tabla 3.³⁸

Tabla 3. Propiedades de poliacetileno que contienen grupos aromáticos policondensados obtenidos con WCl_6

Monómero	Peso Molecular (M_w)	solubilidad	λ_{max}	color
fenilacetileno	30000	soluble	-	Rojo
2-naftilacetileno	9000	soluble	-	Café
2-antranilacetileno	26000	soluble	-	Café
2-fenantrilacetileno	23000	soluble	-	Café
3-fenantrilacetileno	25000	soluble	490	Morado
1-naftilacetileno	140000	soluble	510	Morado oscuro
1-antranilacetileno	61000	parcialmente soluble	560	Morado oscuro
9-fenantrilacetileno	14000	soluble	580	Morado oscuro
1-pirenilacetileno	47000	soluble	580	Morado oscuro
9-antranilacetileno	-	soluble	-	Negro

Según estos autores, los grupos aromáticos se acomodarían perpendiculares al plano de la cadena principal a fin de minimizar las interacciones estéricas. La estabilización que aportan los apilamientos de los grupos aromáticos contribuye a forzar a la cadena principal a adoptar una conformación plana con una conjugación extendida.

2.4 El pireno ⁴¹

El pireno (Figura 10) 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° C
Punto de ebullición	404° C

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

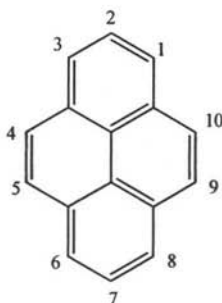


Figura 10. Estructura del pireno

2.5 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.⁴² De estos polímeros, el poli(1-etinilpireno) resultó ser el más prometedor, por lo cuál se polimerizó posteriormente en presencia de diversos catalizadores para obtener tanto el *trans* como el *cis*-poli(1-etinilpireno).⁴³

2.5.1 Síntesis y caracterización de polipirenilacetilenos.

En un trabajo anterior se sintetizaron cuatro diferentes monómeros: 1-etinilpireno (5), 1-(trimetilsililetinil)pireno (6), 1-(4-trimetilsililbuta-1,3-diinil)pireno (7) , 1-buta-

1,3-diinilpireno (**8**) a partir del 1-iodopireno.⁴² Las estructuras de éstos monómeros se muestran en la Figura 11.

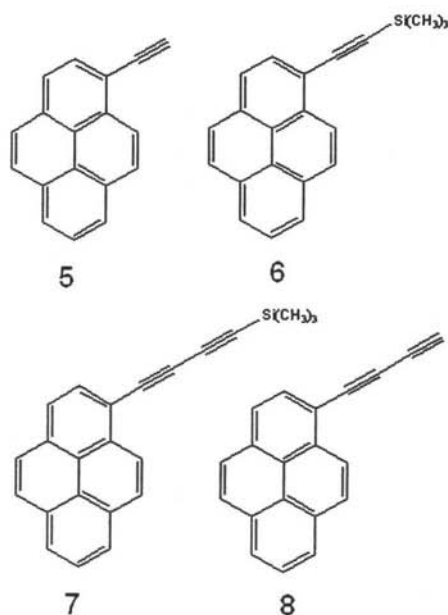


Figura 11. Estructuras de los monómeros sintetizados

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.⁴² Las polimerizaciones de arilacetilenos pueden llevarse a cabo mediante el uso de catalizadores como W, 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. Los monómeros (**5**) y (**8**) no sililados 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 (6) y (7) se llevó a cabo con $TaCl_5$, en ocasiones en presencia de Bu_4Sn . Así, 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).⁴² Las estructuras de estos polímeros se muestran en la Figura 12.

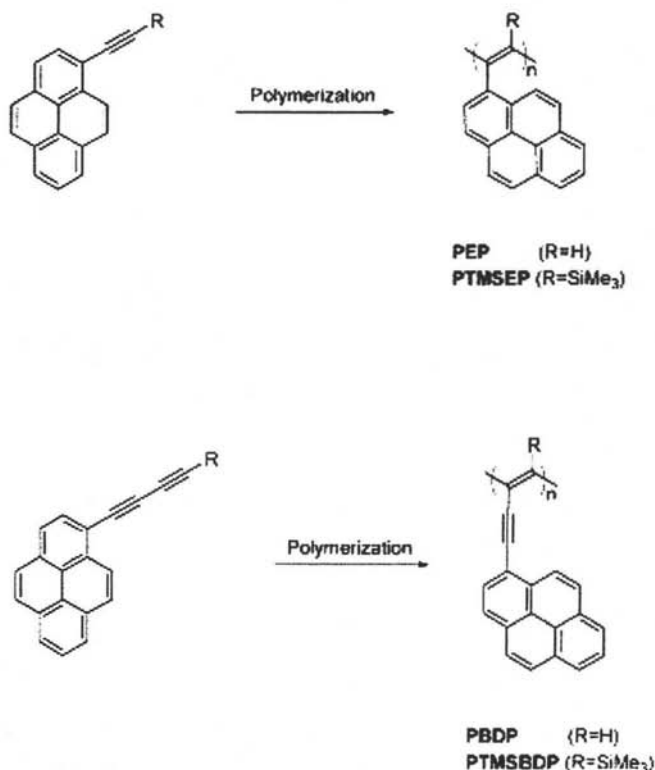


Figura 12. Polipirenilacetilenos y polipirenildiacetilenos obtenidos.

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 mostraron ser solubles en THF. Como se muestra en la Tabla 4 (página 25) 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 ($M_w = 477\ 000$ g/mol) fueron obtenidos cuando se utilizó WCl_6 como catalizador y Ph_3Bi como co-catalizador, con una proporción molar de 1: 2: 40 catalizador: co-catalizador: monómero, en tolueno a temperatura ambiente por 24 horas. Cuando se utilizó como catalizador el Bu_4Sn , se obtuvo un peso molecular ($M_w = 277\ 000$ 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 es el resultado de la alta conjugación de la cadena principal del *trans*-PEP y no se debe a la formación de un complejo de transferencia de carga. La técnica casting consiste en depositar una solución de polímero sobre una superficie plana, dejando evaporar el disolvente, obteniéndose así la película del polímero.

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 $M_w = 6\ 000$ g/mol. Este polímero era de color café oscuro, totalmente soluble en THF, $CHCl_3$ y *o*-diclorobenceno. Esta alta solubilidad indicó 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 disolventes 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 (^1H y ^{13}C -RMN) en estado sólido. Aunque la mayoría de los polímeros eran solubles en THF, las señales eran difíciles de detectar por espectroscopía ^1H -RMN en solución, ya que éstas presentaban un ensanchamiento extremo. Este fenómeno se atribuye a la presencia de radicales desapareados en los polímeros. Se obtuvieron mejores resultados con RMN en estado sólido, 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 13A) y PTMSEP (Figura 13B) se muestran a continuación.⁴²

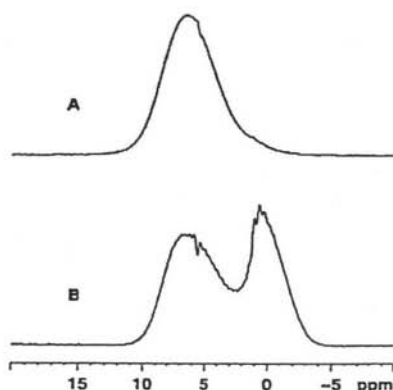


Figura 13. Espectros de ^1H -RMN de PEP y PTMSEP en estado sólido

El espectro ^1H -RMN de PEP muestra únicamente una banda ancha centrada a 7 ppm debido a todos los protones aromáticos y vinílicos presentes en el polímero, mientras que PTMSEP 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.⁴²

El espectro de ^{13}C -RMN de PEP (Figura 14A) mostró dos señales anchas a 125 y 137 ppm debidas a todos los carbonos sp^2 del polímero. El espectro del PTMSEP (Figura 14B) presentó dos señales centradas a 125 y 0 ppm debidas a los carbonos sp^2 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.⁴²

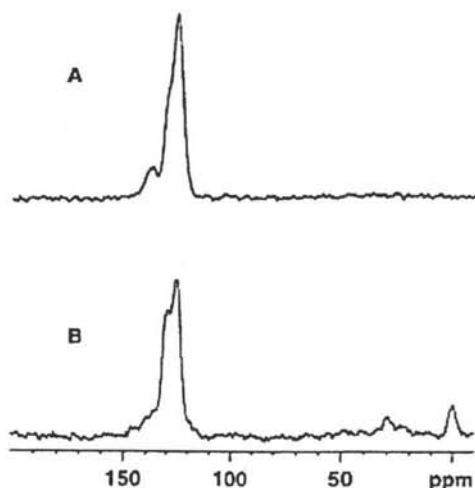


Figura 14. Espectros ^{13}C -RMN de PEP y PTMSEP en estado sólido

No obstante, la presencia de éste triple enlace adicional se confirmó por espectroscopía IR. El espectro IR de PBDP mostró una banda a 2100 cm^{-1} característica del triple enlace $\text{C}\equiv\text{C}$. En el espectro IR de PDBP, la ausencia de la banda a 3300 cm^{-1} , característica de los alquinos terminales, ($\equiv\text{C}-\text{H}$) comprobó que la polimerización tuvo lugar exclusivamente en el triple enlace

terminal. Para PTMSEP, el espectro IR muestra 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 dibujado en la Figura 12.

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.*⁴²

2.5.2 Influencia del catalizador sobre la geometría del polímero obtenido

Como se mencionó anteriormente, cuando los arilacetilenos se polimerizan en presencia de WCl_6 como catalizador en combinación con varios co-catalizadores se obtienen *trans*-poliarilacetilenos vía un mecanismo que involucra un metal carbeno (Figura 15). Por otro lado, cuando se utilizan catalizadores a base de Mo y Rh se obtienen *cis*-poliarilacetilenos y la reacción procede vía un mecanismo de inserción. Así pues, cuando el 1-etinilpireno se polimeriza utilizando $\text{Rh}_2(\text{nbd})_2\text{Cl}_2$ como catalizador, se obtuvo un polímero *cis* café oscuro, insoluble prácticamente en todos los disolventes orgánicos.³⁸ Tabata y col realizaron estudios de espectroscopía Raman en poli(1-naftilacetileno)s, obtenidos con este mismo catalizador, y se encontró que dichos polímeros poseían una geometría *cis*-*cisoidal*.⁴⁴

En un trabajo previo E. Rivera *et al.* llevaron a cabo la polimerización del 1-etinilpireno empleando un nuevo sistema catalítico desarrollado por Zargarian y col.⁴³, que consiste en una mezcla de un nuevo compuesto organometálico a base de Ni, (1-Me-indenil)Ni(PPh_3)($\text{C}\equiv\text{C}$ -Ph) y metilaluminoxano (MAO)⁴⁵ los poli(1-etinilpireno)s obtenidos con este catalizador presentaban un color que variaba de café claro a café oscuro dependiendo del peso molecular. Dichos

polímeros poseían una geometría *cis-transoidal* (ver Figura 9, pag.14) y mostraron ser totalmente solubles en *o*-diclorobenceno, bastante solubles en THF, parcialmente solubles en CHCl_3 y pobremente solubles en tolueno.

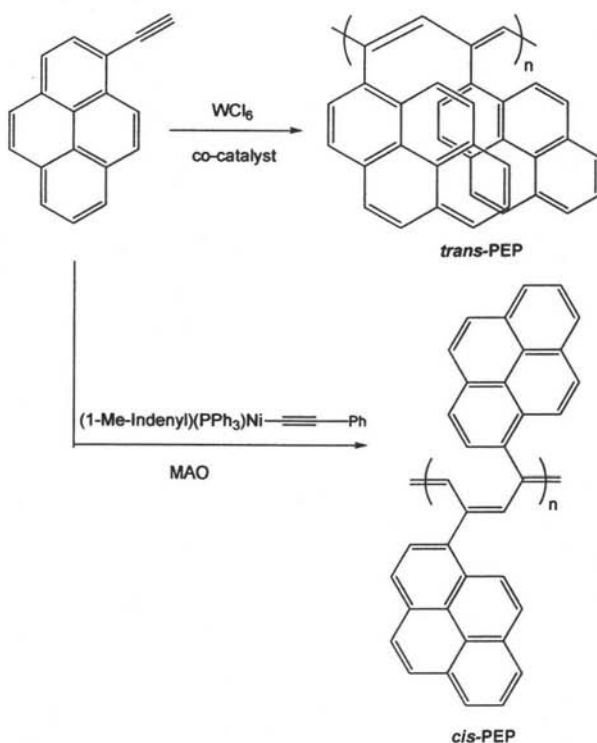


Figura 15. Polimerización del 1-etinilpireno con diferentes catalizadores

La polimerización del 1-etinilpireno utilizando este nuevo sistema catalítico se llevó a cabo bajo diferentes condiciones, variando la proporción catalizador: co-catalizador: monómero, disolvente, tiempo de reacción y temperatura.⁴³ Los pesos moleculares, polidispersidad y propiedades térmicas de los polímeros obtenidos con este sistema catalítico y con WCl_6 se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones para la polimerización del 1-etinilpireno y propiedades de los polímeros obtenidos.

E	Polímero	Proporción	Disolvente	Tiemp (h)	Temp (°C)	M_w^d (10^3 g/mol)	M_w/M_n^d	T_{10} (°C)	T_m (°C)	T_g (°C)
1	Ni-1	1:10:60 ^a	Toluene	2	25	2.2	1.93			
2	Ni-2	1:10:60 ^a	Toluene	24	25	5.5	1.93			
3	Ni-3	1:10:60 ^a	Toluene	48	25	7.2	2.4	392	-	169
4	Ni-4	1:10:60 ^a	Toluene	24	50	5.2	2.09			
5	Ni-5	1:10:60 ^a	THF	24	25	19.1	1.74			
6	Ni-6	1:10:60 ^a	THF	24	50	14.2	1.25	335	-	-
7	Ni-7	1:10:50 ^a	THF	48	25	24	2.15	285	-	-
8	Ni-8	1:10:100 ^a	THF	19	25	14.1	2.66			
9	Ni-9	1:10:100 ^a	THF	48	25	22.3	1.72			
10	Ni-10	1:10:120 ^a	THF	72	25	20.8	1.73			
11	Ni-11	1:10:150 ^a	THF	48	25	18.2	2.19			
12	W-1	WCl ₆ ^b	Toluene	24	25	24.0	2.88	381	330	-
13	W-2	WCl ₆ /SnPh ₄ ^c	Toluene	24	25	27.6	4.49	383	345	-
14	W-3	WCl ₆ /SnBu ₄ ^c	Toluene	24	25	277.2	10.67	385	330	-
15	W-4	WCl ₆ /BiPh ₃ ^c	Toluene	24	25	470.5	1.90	389	327	-

a) Proporción de (1-Me-Ind)Ni(PPh₃)(C≡C-Ph)/MAO/monómero; b) Proporción WCl₆/monómero = 1:40; c) Proporción WCl₆/co-catalizador/monómero = 1:2:40; d) Fracción insoluble en metanol analizada por GPC (THF, estándar de poliestireno).

En el presente trabajo de tesis, se realizó un estudio comparativo de propiedades térmicas, ópticas, electroquímicas y de conductividad entre un *trans*-poli(1-etinilpireno) obtenido con WCl₆ y un *cis*-poli(1-etinilpireno) obtenido con (1-Me-indenil)Ni(PPh₃)(C ≡ C-Ph)/MAO. Para ésto, se seleccionaron dos polímeros del mismo peso molecular ($M_w = 24\ 000$ g/mol). Además, se intentó

llevar a cabo la polimerización electroquímica del 1-etinilpireno. Por otro lado, se estudiaron las propiedades ópticas, electroquímicas y de conductividad de compuestos, con el fin de evaluar su factibilidad para la preparación de nuevos sistemas conductores.

2.6 Principios de Fotoluminiscencia^{46, 47}

La emisión de luz a partir de una molécula excitada se conoce como luminiscencia. Cuando la excitación se promueve con luz UV el fenómeno recibe el nombre de fotoluminiscencia y cuando se promueve eléctricamente se denomina electroluminiscencia.⁴⁶

Si en una molécula, se suministra energía del exterior, los electrones pueden migrar desde un nivel de energía en su estado basal, a un nivel más alto (un orbital desocupado). En un proceso fotoquímico esta energía se suministra en forma de luz. La luz de cualquier longitud de onda tiene un valor de energía dado por $E = h\nu$, donde ν es la frecuencia de la luz ($\nu = c/\lambda$) y h es la constante de Planck, c la velocidad de luz y λ la longitud de onda de luz empleada. Los niveles de energía están cuantizados, es decir, la energía requerida para llevar un electrón de un nivel a otro posee un valor determinado.⁴⁷

La energía de las transiciones electrónicas se encuentra en la región visible del espectro electromagnético y en el ultravioleta lejano. Los puntos de absorción se expresan comúnmente en unidades de longitud de onda (nm). Así, si un compuesto absorbe en el visible, es colorido y posee el color complementario al que absorbe. Una banda de absorción en el UV o en el visible se debe a estas transiciones y normalmente la cantidad de energía necesaria para llevarlas a cabo depende en su mayoría de los orbitales involucrados y no del resto de la molécula. Así, un grupo funcional simple como $C=C$ absorbe siempre en la misma longitud de onda. Un grupo que absorbe se conoce como cromóforo.⁴⁷

Tipos de transiciones⁴⁷

En la mayoría de las moléculas, todos los electrones están apareados en el estado basal, donde cada miembro del par posee un spin opuesto al del otro electrón. Cuando uno de éstos se promueve a un orbital de mayor energía, ambos electrones ya no comparten el mismo orbital y el electrón promovido puede tener el mismo spin que antes o bien el opuesto.

Cuando en una molécula dos electrones desapareados en diferentes orbitales tienen el mismo spin se conoce como estado triplete y cuando poseen spines contrarios se conoce como estado singulete. Los electrones pueden adoptar valores de $+ \frac{1}{2}$ y $- \frac{1}{2}$. En principio para cada estado excitado singulete existe un correspondiente estado de triplete. En la mayoría de los casos, un estado de triplete posee menor energía que su correspondiente estado de singulete según la regla de Hund.

Tipos de excitación⁴⁷

Cuando un electrón en una molécula se promueve generalmente va al orbital vacante disponible más próximo de menor energía, aunque puede promoverse a orbitales más altos. Para las moléculas orgánicas existen cuatro tipos de excitaciones, que en orden decreciente de energía son:

1. $\sigma \rightarrow \sigma^*$ Alcanos que no tienen electrones n o π .
2. $n \rightarrow \sigma^*$ Alcoholes, aminas, etc.
3. $\pi \rightarrow \pi^*$ Alquenos, aldehidos, ésteres, etc.
4. $n \rightarrow \pi^*$ Aldehidos, cetonas, ésteres, etc.

De los 4 tipos de excitación, las dos últimos son los más importantes en fotoquímica orgánica. Así, se necesita luz de mayor energía (UV lejano) para una excitación $\sigma \rightarrow \sigma^*$, mientras que basta luz UV ordinaria para una excitación $n \rightarrow \sigma^*$. Existe un fenómeno interesante en compuestos conjugados, a mayor

conjugación, más se desplaza la absorción hacia el rojo a mayores longitudes de onda, es decir, a menor energía.⁴⁷

Existen dos formas principales de nombrar los estado excitados: indicando el orbital de partida y el nuevo orbital ocupado p.e (π , π^*), o bien nombrando al estado basal S_0 y a los excitados S_1 , S_2 , S_3 o T_1 , T_2 y T_3 donde S significa singlete y T triplete, cuyas energías están representadas en el diagrama de Jablonski (Figura 16).⁴⁷

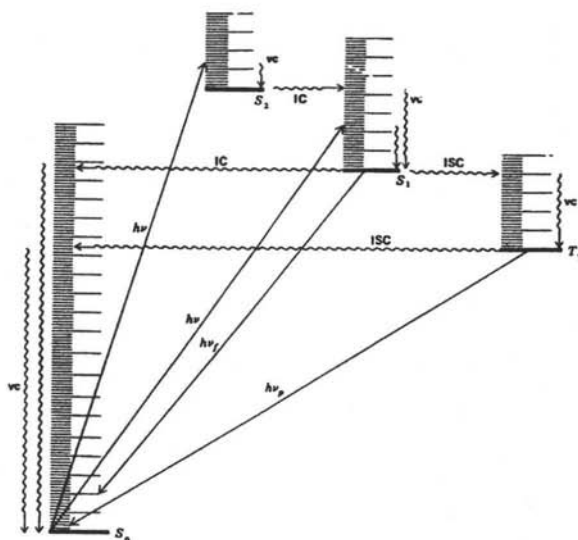
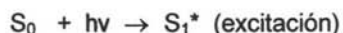


Figura 16. Diagrama de Jablonski. IC conversión interna, ISC conversión intersistema vs cascada vibracional, $h\nu_f$ fluorescencia, $h\nu_p$ fosforescencia.

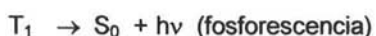
Cuando una molécula se promueve fotoquímicamente a un estado excitado, no permanece así por mucho tiempo. La mayoría de las promociones son del estado S_0 a S_1 . Las promociones de S_0 al estado triplete están prohibidas y las promociones a S_2 y singuletes más altos decaen rápidamente a S_1 .⁴⁷

La energía vibracional que se pierde cuando una molécula en el estado excitado S_2 o S_3 regresa a S_1 se manifiesta en un incremento de colisiones entre las moléculas y se pierde bajo la forma de calor. Cuando una molécula en el estado excitado S_1 regresa al nivel vibracional más bajo del estado S_0 vía un proceso radiativo, tiene lugar un desprendimiento de energía en forma de luz. Este fenómeno ocurre en 10^{-9} s y recibe el nombre de fluorescencia o fotoluminiscencia, el cual se explica mediante la siguiente secuencia:



*Vibracionalmente excitado

De manera análoga, cuando una molécula por tiempo de vida media o por geometría logra pasar al estado T_1 , cuando regresa al estado S_0 vía un proceso radiativo desprendiendo luz, el fenómeno recibe el nombre de fosforescencia y se lleva a cabo como sigue:



2.7 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 voltamétricos. 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. La VC proporciona de forma muy rápida el estado redox de las moléculas y se ha utilizado en el estudio de sistemas inorgánicos, orgánicos y biológicos. Asimismo, del análisis de los datos voltamperométricos se pueden obtener parámetros termodinámicos de gran cantidad de sistemas químicos, tales como complejos ión-metal, sistemas de óxido-reducción y resulta de gran utilidad para el estudio de la cinética de reacciones químicas.⁴⁸⁻⁴⁹

La importancia 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 redox 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 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 (Ag/AgCl).

La señal de excitación para la VC es un barrido lineal de potencial en forma de onda triangular, como se muestra en la Figura 17. Esta señal de excitación barre el potencial del electrodo entre dos valores, algunas veces llamados potenciales de inversión (E_{λ}).

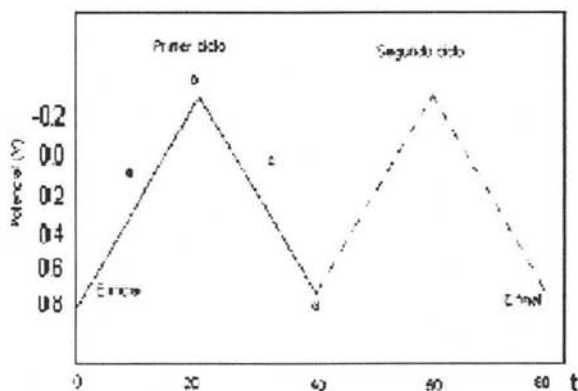


Figura 17. Señal de excitación en voltametría cíclica.

En el caso mostrado en la Figura 17, 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 y 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 .

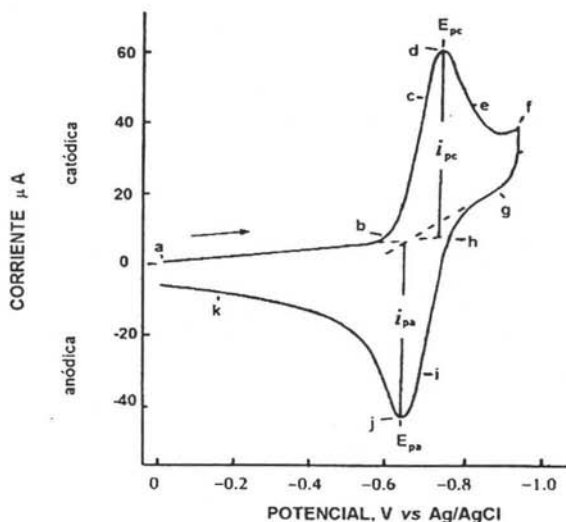


Figura 18 . Voltamperograma Cíclico correspondiente al dicatión metil viológeno 0.5 mM en medio acuoso pH=7

La señal de excitación usada para obtener este voltamperograma se muestra en la Figura 17, pero con un potencial de inversión de barrido de -0.92 . Así el eje vertical en la Figura 17 es ahora el eje horizontal de la Figura 18. 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 se indica por 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 electrolytica a Red. La dirección del barrido se cambia a positivo en -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 está ahora siendo 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 de electrodo:

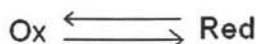


Ésto causa una corriente anódica (i-k). La corriente anódica rápidamente se incrementa hasta que la concentración superficial de Red sea casi cero, en el punto de pico de la corriente (j); la corriente después disminuye (j-k) a medida que la concentración de Red se agota en los alrededores del electrodo.

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 errónea aplicación de la iniciación 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 directo y luego probar su presencia en el barrido

inverso. 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 18. 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 18. 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 mas complicados.

2.7.1 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}

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

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

$$\Delta E_p = (E_{pa} - E_{pc}) = (0.059)/n$$

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 por la ecuación de Randels-Sevcik para el barrido directo 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 intercambiados, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C es la concentración (mol/L) 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). 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. 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 común.^{49,50}

III. Resultados y discusión

3.1 Estudio comparativo entre el *cis* y el *trans*-polietilpireno.

En el presente trabajo, se estudió la influencia de la geometría de la cadena principal de poliacetileno y el apilamiento interno de los grupos aromáticos en las propiedades térmicas, ópticas y electroquímicas en polipirenilacetilenos. Para ello, seleccionamos dos muestras de *trans* y *cis*-poli(1-etilpireno) (*trans* y *cis*-PEP) con el mismo peso molecular $M_w = 24\ 000$ como modelo. El pireno ha sido usado ampliamente como sonda en muchos estudios de fluorescencia llevados a cabo en una gran variedad de polímeros y biopolímeros.⁵³ Además, este compuesto posee un tiempo de vida media larga y forma fácilmente excímeros. Las propiedades fotofísicas más importantes del pireno en diferentes medios se discuten en una revisión de F.M. Winnik.⁵²

3.1.1 Propiedades Térmicas

Las propiedades térmicas de los polímeros se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 1000°C (Figura 19) y DSC de -40 a 400 °C. El *trans*-PEP presenta una T_{10} (temperatura a la cuál el polímero pierde el 10% de su masa) de 381°C y una rápida degradación en dos pasos, el primero ocurre a los 668 °C, donde el polímero pierde el 40% de su masa y la degradación total ocurre a los 940 °C. Por otra parte, el *cis*-PEP exhibe una T_{10} a 285°C, se degrada gradualmente alrededor de los 591°C perdiendo el 30% de su masa, seguido de una degradación rápida alrededor de los 887°C dejando únicamente un 12% de residuos a esa temperatura. La baja estabilidad térmica del *cis*-PEP, puede atribuirse a que la geometría *cis* permite una mejor extrusión de las unidades del monómero (pirenilacetileno) a partir de la cadena polimérica a temperaturas elevadas.

Por otro lado, el *trans*-PEP, muestra un punto de reblandecimiento a 330°C mientras que el *cis*-PEP no muestra ningún punto de reblandecimiento o punto de fusión en el rango de temperaturas estudiado.

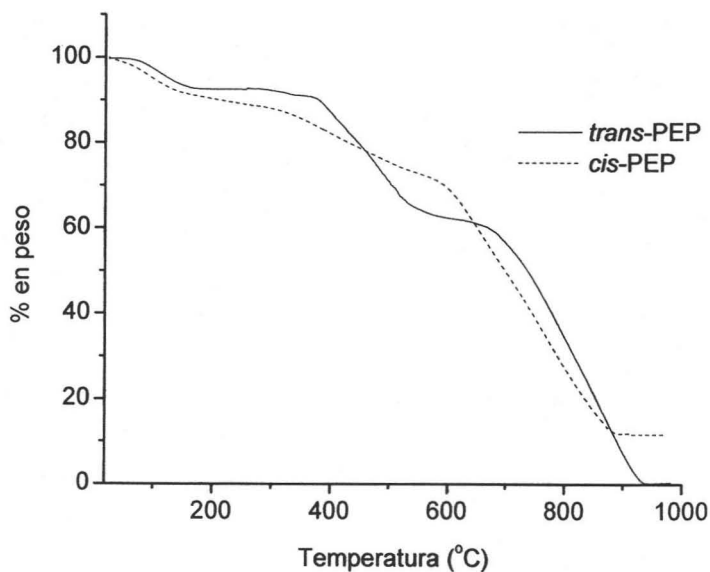


Figura 19. Análisis termogravimétrico de *trans*-PEP y *cis*-PEP

La degradación del *cis* y del *trans*-PEP, se ilustra en las figuras 20 y 21. Como se puede apreciar la geometría *cis*, facilita la extrusión o eliminación de unidades de 1-etinilpireno más fácilmente que en la geometría *trans*, debido que ésta última presenta un mayor impedimento estérico.

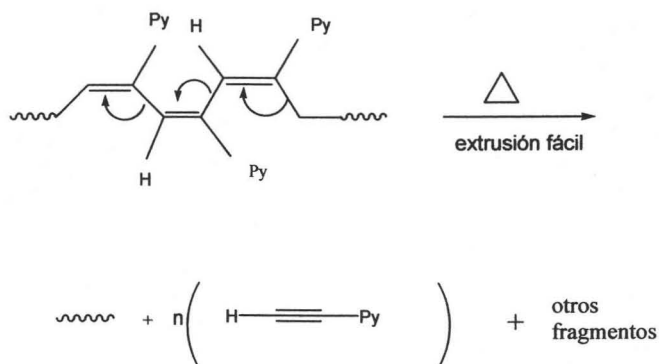


Figura 20. Degradación térmica del *cis*-PEP

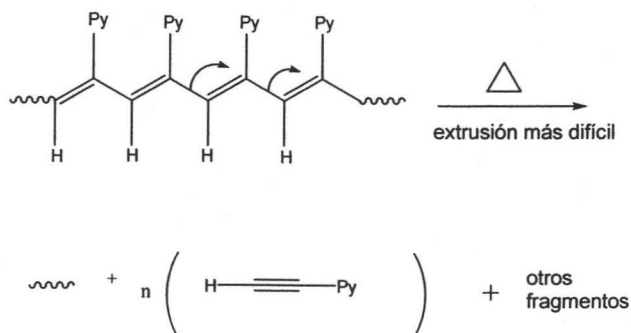


Figura 21. Degradación térmica del *trans*-PEP

3.1.2 Propiedades ópticas y fotofísicas.

Espectros de absorción del trans-PEP y del cis-PEP.

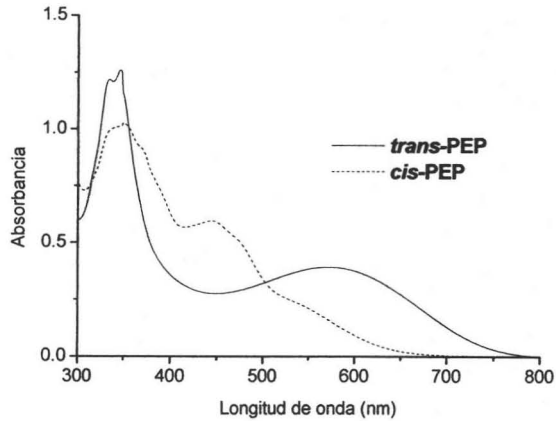
La Figura 22 muestra los espectros de absorción del *trans*-PEP y del *cis*-PEP en solución y en estado sólido. El espectro de absorción de *cis*-PEP es muy diferente al observado para *trans*-PEP. En el primero, aparece una nueva banda a 453 nm,

indicando claramente que existe otro tipo de interacciones intramoleculares. Además, en el espectro UV-vis del *trans*-PEP la banda observada a 580 nm (que corta a 800 nm) en el espectro de absorción, no se observa en el *cis*-PEP. En su lugar, aparece una protuberancia a 537 nm (que corta a 746 nm) que no puede ser atribuida a las unidades de pireno en el estado asociado. Esta protuberancia se debe a la cadena principal de poliacetileno en *cis*-PEP e indica que el grado de conjugación en este polímero es menor que en el *trans*-PEP. Previamente, se llevaron a cabo cálculos de mecánica molecular (MM2) en segmentos bien definidos de *trans*-PEP y *cis*-PEP (Figura 23)⁴³. Estos confirmaron que para el *trans*-PEP, la cadena principal de poliacetileno está adecuadamente alineada a la planaridad, con las unidades de pireno perpendiculares al plano de ésta. Los grupos pireno adoptan por lo regular una orientación paralela dando lugar a un apilamiento intramolecular de éstos. En contraste, en el *cis*-PEP las interacciones estéricas entre las unidades de pireno y los hidrógenos vecinales, fuerzan a la cadena a torcerse fuera del plano, reduciendo así la conjugación efectiva. Esto produce en consecuencia que no exista un apilamiento casi perfecto de los grupos pireno en el polímero. Así, en el *cis*-PEP los grupos pireno no interactúan de manera paralela. En el *trans*-PEP las distancias entre los grupos pireno varían entre 3.1 Å (cerca de la cadena principal) hasta 4.1 Å (lejos de la cadena principal). Sin embargo, en el caso del *cis*-PEP la distancia entre los grupos pireno puede ser más corta o más larga a lo largo de la cadena principal del *cis*-PEP para otros pares de pirenos. Así, en el *cis*-PEP, las moléculas de pireno no se encuentran alineadas y poseen una orientación al azar.

En la Figura 22B podemos observar un cambio significativo en las bandas de absorción para el *trans*-PEP y el *cis*-PEP. El *trans*-PEP exhibe una banda de absorción a los 361 nm debido a las unidades de pireno (346 nm en solución) y corta a los 872 nm (800 nm en solución). Por otra parte, el *cis*-PEP exhibe una banda de absorción a 356 nm (349 nm en solución) que corta a los 848 nm (747 nm en solución). Esto es una indicación de que en estado sólido, existe un incremento en el grado de conjugación en ambos polímeros. Una banda de absorción se observa a 580 nm para el *trans*-PEP en solución (590 en estado sólido) y a 440 nm (485 en

estado sólido) para el *cis*-PEP. Esto se puede explicar en términos de agregación, debido a la presencia de interacciones intermoleculares entre las moléculas del polímero en estado sólido.

A)



B)

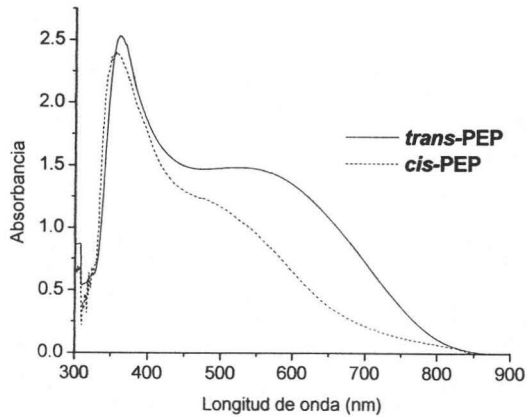
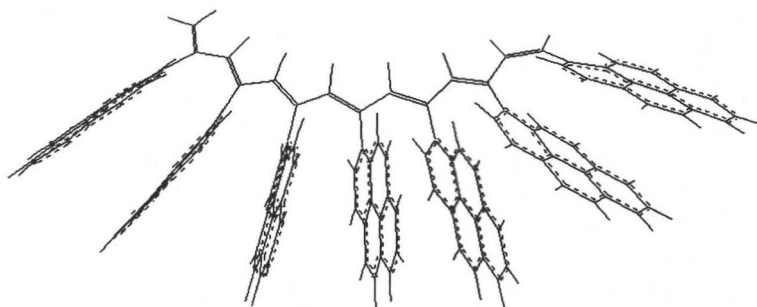


Figura 22. Espectros de absorción de *trans*-PEP y *cis*-PEP : A) en solución, B) en estado sólido.

A)



B)

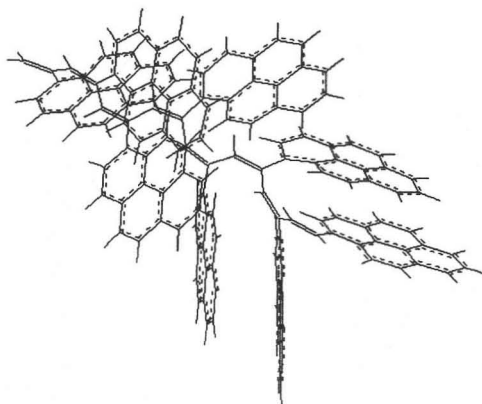


Figura 23. Estructuras del: A) *trans*-PEP; B) *cis*-PEP estimadas por modelado molecular utilizando el método MM2.

Espectros de fluorescencia del trans-PEP y del cis-PEP.

Los espectros de fluorescencia del *trans*-PEP y del *cis*-PEP en THF se muestran en la Figura 24.

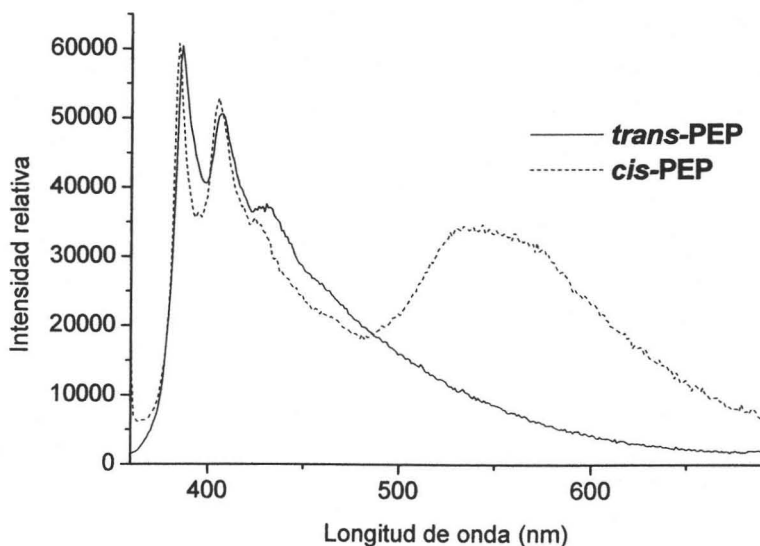


Figura 24. Espectros de fluorescencia: a) *trans*-PEP y b) *cis*-PEP en THF.

El espectro de fluorescencia del *trans*-PEP en solución de THF mostró una banda en la región de 360-465 nm debida a la emisión de unidades de pireno en el estado no asociado. Aparentemente, este polímero no muestra ninguna emisión de excímero pero muestra una importante intensidad de emisión cerca de 500 nm, una longitud de onda donde el pireno no emite. De acuerdo al comportamiento fotofísico del pireno, ésto es una evidencia de que la formación de un complejo excitado entre unidades de pireno en el *trans*-PEP tiene lugar.

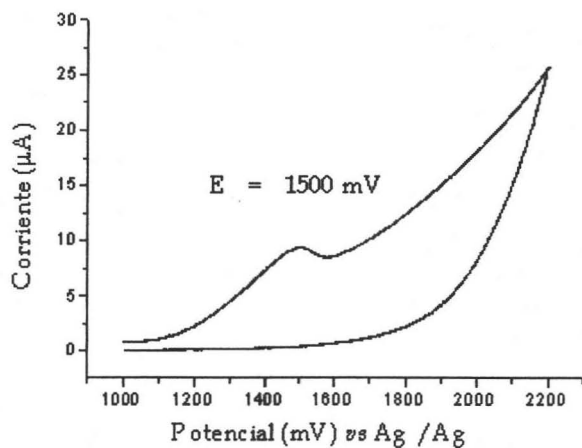
En contraste, el espectro de fluorescencia del *cis*-PEP en el mismo disolvente muestra dos bandas distintas (Figura 24). La primera banda con picos vibracionales, es muy similar a la que se observó para el *trans*-PEP y puede atribuirse a unidades

de pireno en el estado no asociado. La banda ancha alrededor de 580 nm proviene de la formación de interacciones intramoleculares (excímero estático) entre las unidades de pireno adyacentes a lo largo de la cadena polimérica. De hecho, en el *cis*-PEP tienen lugar interacciones intramoleculares debidas a un pliegue de la cadena principal en si misma, acortando las distancias entre las unidades de pireno y provocando un desplazamiento hacia el rojo de esta banda de emisión.

3.1.3 Estudio electroquímico y de conductividad

Se estudiaron las propiedades electroquímicas de *trans*-PEP y *cis*-PEP mediante voltamperometría cíclica usando Et_4NClO_4 como electrolito y THF como disolvente, trabajando a una velocidad de barrido comprendida entre 10 y 100 mV/s. Asimismo, se utilizó un electrodo de platino como electrodo de trabajo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Los voltamperogramas de *trans* y *cis*-PEP se muestran en la Figura 25. El *trans*-PEP mostró un pico de oxidación anódica a un potencial de 1500 mV, mientras que su análogo el *cis*-PEP mostró una onda anódica en 1090 mV, seguido de una onda de reducción catódica situada en 947 mV. De acuerdo a estos resultados se puede ver que el *cis*-PEP es más fácilmente oxidable electroquímicamente que su homólogo *trans*, ya que el *cis*-PEP debido a las torsiones que adopta su cadena principal presenta un menor impedimento estérico y por lo tanto las unidades de pireno del polímero pueden entrar en contacto más fácilmente con el electrodo. En contraste, en el *trans*-PEP, aunque la cadena principal del poliacetileno está altamente conjugada, el excesivo apilamiento de los grupos pirenilo aumenta notablemente el efecto estérico dificultando la interacción de estos grupos con el electrodo. Ambos polímeros presentan un comportamiento redox irreversible dado que no presentan picos de reducción correspondientes a las ondas anódicas. Para poder considerar al sistema del *cis*-PEP reversible, la diferencia entre los picos anódico y catódico deberá ser aproximadamente de 56 a 60 mV y la relación de corrientes catódica y anódica igual a uno.

A)



B)

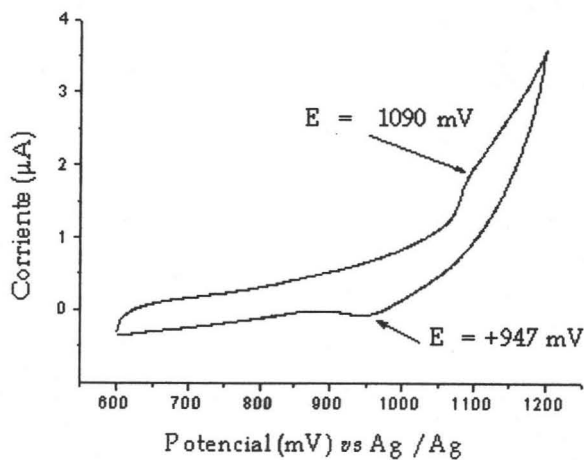


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos de A) *trans*-PEP y B) *cis*-PEP. Electrodo de trabajo Pt, velocidad de barrido 10 mV/s en 0.1 M de Et_4NClO_4 en acetonitrilo.

Cabe señalar que cuando se da la oxidación de los polímeros, tiene lugar la formación de un catión-radical tanto en el *trans* como en el *cis*-PEP. Dado el alto impedimento estérico en ambos polímeros, suponemos que la sustracción del electrón tiene lugar primordialmente en los grupos pireno del polímero y no en la cadena principal de poliacetileno. Los radicales-catión formados son estables y se deslocalizan fácilmente a lo largo del sistema π -conjugado (Figura 26)

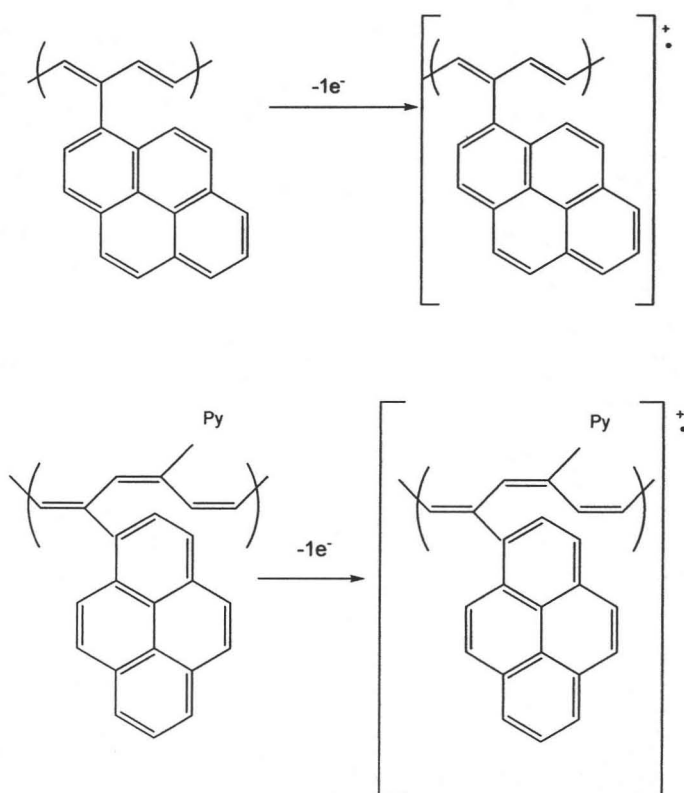


Figura 26. Oxidación anódica del *trans* y del *cis*-PEP

El mecanismo de polimerización electroquímica es el siguiente:

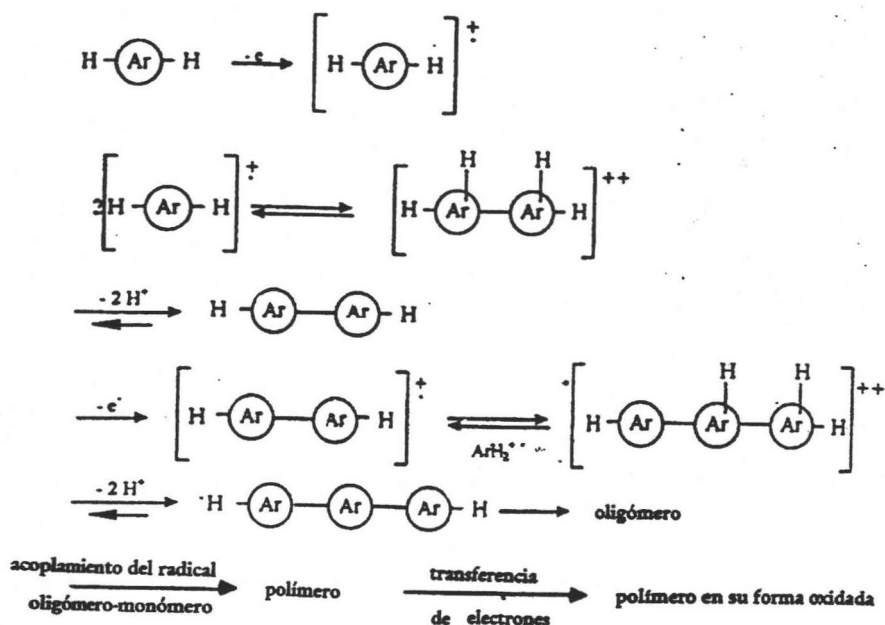


Figura 27. Mecanismo de polimerización electroquímica

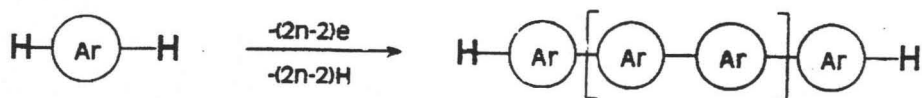


Figura 28. Reacción general de electropolimerización

La conductividad (σ) de los polímeros fue medida en pellet comprimido a temperatura ambiente en su estado no dopado dando valores de $\sigma = 2.7 \times 10^{-2}$ y 3×10^{-3} S/cm para el *trans*-PEP y el *cis*-PEP respectivamente. Estos resultados concuerdan con los observados en el espectro de absorción que demuestran un mayor grado de conjugación del *trans*-PEP que su homólogo el *cis*-PEP. Como se ve, los valores de conductividad son muy cercanos y ésto se puede explicar en términos de restricción espacial. La diferencia en los grados de conjugación entre el *trans*-PEP y el *cis*-PEP disminuye en estado sólido debido a que la cadena principal de poliacetileno de ambos polímeros tiende a adoptar una conformación más alineada con mejor empaque. Esto se detecta por los desplazamientos hacia el rojo de las bandas de absorción en el espectro UV-visible de ambos polímeros en película (Figura 22B, pag 40). En pellet comprimido el empaque es más estrecho y las cadenas poliméricas están aun más restringidas en movimiento. Por lo tanto, la conducción eléctrica puede darse a lo largo de las cadenas poliméricas o de manera intermolecular.

En resumen, las principales propiedades físicas de *trans* y *cis*-PEP se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades físicas de *trans* y *cis*-PEP

Propiedades	<i>trans</i> -PEP	<i>cis</i> -PEP
Peso Molecular (Mw)	24000	24000
P.D.	2.8	2.2
Color	Púrpura oscuro	Café oscuro
Solubilidad	Totalmente soluble en o-diclorobenceno, muy soluble en THF, parcialmente soluble en cloroformo y tolueno.	Totalmente soluble en o-diclorobenceno, poco soluble en THF y cloroformo
T _s	330 °C	-
T ₁₀	381 °C	289°C
Conductividad	1.7×10^{-2} S/cm ²	3×10^{-3} S/cm ²

La conductividad (σ) de los polímeros fue medida en pellet comprimido a temperatura ambiente en su estado no dopado dando valores de $\sigma = 2.7 \times 10^{-2}$ y 3×10^{-3} S/cm para el *trans*-PEP y el *cis*-PEP respectivamente. Estos resultados concuerdan con los observados en el espectro de absorción que demuestran un mayor grado de conjugación del *trans*-PEP que su homólogo el *cis*-PEP. Como se ve, los valores de conductividad son muy cercanos y ésto se puede explicar en términos de restricción espacial. La diferencia en los grados de conjugación entre el *trans*-PEP y el *cis*-PEP disminuye en estado sólido debido a que la cadena principal de poliacetileno de ambos polímeros tiende a adoptar una conformación más alineada con mejor empaque. Esto se detecta por los desplazamientos hacia el rojo de las bandas de absorción en el espectro UV-visible de ambos polímeros en película (Figura 22B, pag 40). En pellet comprimido el empaque es más estrecho y las cadenas poliméricas están aun más restringidas en movimiento. Por lo tanto, la conducción eléctrica puede darse a lo largo de las cadenas poliméricas o de manera intermolecular.

En resumen, las principales propiedades físicas de *trans* y *cis*-PEP se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Propiedades físicas de *trans* y *cis*-PEP

Propiedades	<i>trans</i> -PEP	<i>cis</i> -PEP
Peso Molecular (Mw)	24000	24000
P.D.	2.8	2.2
Color	Púrpura oscuro	Café oscuro
Solubilidad	Totalmente soluble en o-diclorobenceno, muy soluble en THF, parcialmente soluble en cloroformo y tolueno.	Totalmente soluble en o-diclorobenceno, poco soluble en THF y cloroformo
T _s	330 °C	-
T ₁₀	381 °C	289°C
Conductividad	1.7×10^{-2} S/cm ²	3×10^{-3} S/cm ²

3.2 Polimerización electroquímica del 1-etilpireno

A partir de los datos obtenidos en la voltamperometría cíclica realizada al monómero 1-etilpireno, y al análisis de estos resultados, se tomó la decisión de realizar un proceso de polimerización electroquímica. Para ésto se llevó a cabo la voltamperometría cíclica del monómero, (Figura 29A) la cuál mostró una curva de oxidación en 1350 mV vs Ag/AgCl. Así, al realizar el barrido a una velocidad de 100 mV/s por varios ciclos (Figura 30), se observó la formación de un compuesto. Siguiendo el mecanismo mostrado se obtuvo el VC del pireno bajo las mismas condiciones para comparación con el 1-etilpireno; el cuál muestra un potencial de oxidación menor que el pireno ya que su catión radical está más conjugado (Figura 29A)

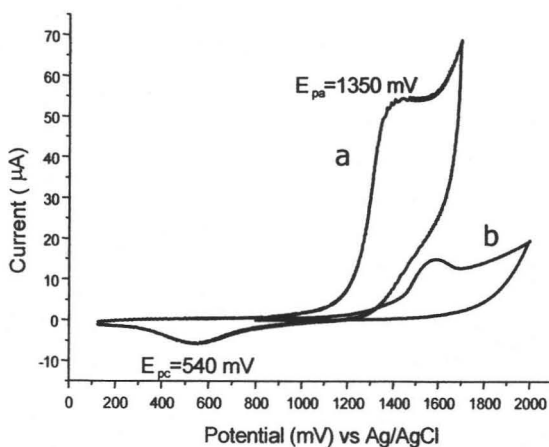


Figura 29. Voltagrama del A) 1-etilpireno, B) pireno ;1 mM en $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 0.1M en THF. Velocidad de barrido 100 mV/s. Electrodo de trabajo (Pt).

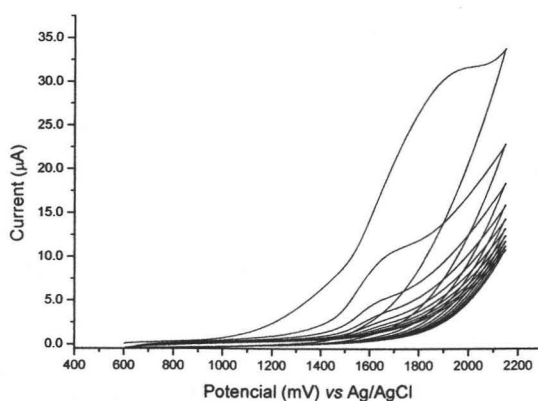
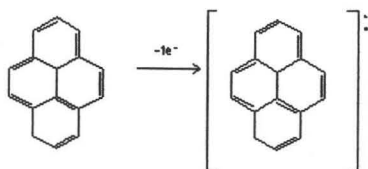


Figura 30. Voltamperograma cíclico del 1-etinilpireno repetido en 20 ciclos 1mM en $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ en THF. Velocidad de barrido 100 mV/s. Electrodo de trabajo Pt.

En ambos casos tiene lugar la formación de un catión-radical, sólo que en el 1-etinilpireno éste puede deslocalizarse además de los anillos aromáticos en el triple enlace. (Figura 31)

Mecanismo de Oxidación del Pireno



Mecanismo de oxidación del 1-etinilpireno

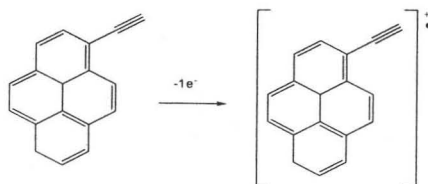


Figura 31. Oxidación del 1-etinilpireno y del pireno

Para darle mayor validez a los resultados obtenidos, se hizo una prueba de cromatografía en capa fina al producto que se depositó, observándose un Rf diferente al del monómero, lo cuál respalda la hipótesis de la posible formación de un polímero.

Para obtener producto suficiente para su caracterización espectroscópica y electroquímica, se llevó a cabo una macroelectrólisis haciendo un barrido de potencial entre 1500 y 2200 mV a una velocidad de 20 mV/s de una solución 2mM del monómero en 0.1 M de Et_4NClO_4 en THF sobre una lámina de platino. Se observó que el ánodo de platino se recubrió con un material amorfo color café amarillento. Se hicieron varios experimentos de éste tipo pasando una carga total de 10, 019 coulombios. El material electrosintetizado se retiró del electrodo de platino limpiando éste con un algodón humedecido con diclorobenceno. Posteriormente se recuperó el material por un proceso de extracción continua empleando un equipo Soxhlet y al polvo obtenido se le hizo un voltamperograma cíclico (Figura 32)

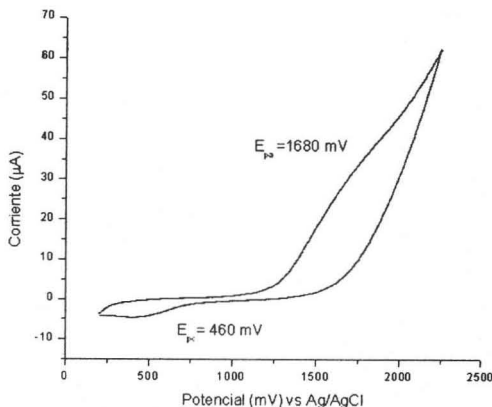


Figura 32. Voltamperograma cíclico de la mezcla de oligómeros del 1-etilpireno 1 mM en $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ 0.1M en THF. Velocidad de barrido 100 mV/s. Electrodo de trabajo (Pt).

El voltamperograma al producto obtenido, (Figura 32), mostró en el barrido hacia potenciales positivos, una onda irreversible, muy ancha, situada alrededor de 1680 mV vs Ag/AgCl, el cuál es diferente al mostrado por el monómero (Figura 29).

En consecuencia, la polimerización del 1-etinilpireno por vía electroquímica resultó ser un procedimiento muy largo y de bajo rendimiento, ya que en la etapa de aislamiento se pierde demasiado producto.

El producto obtenido de la polimerización electroquímica del EP se analizó por ^1H -RMN (Figura 33).

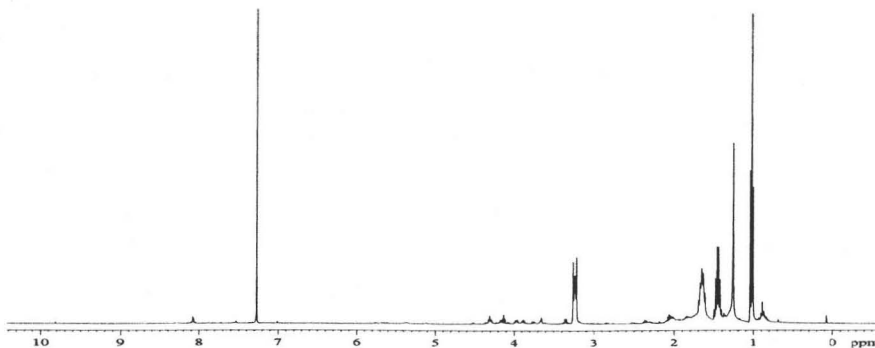


Figura 33. Espectro ^1H -RMN del oligómero obtenido electroquímicamente

Se observaron cuatro señales a 4.29 (t, H^a), 2.05 (m, H^b), 1.65 (m, H^c) y a 1.01 (t, H^d) (Figuras 33 y 34) correspondientes a $(n\text{-Bu})_4\text{NClO}_4$ utilizado como electrolito durante la polimerización, además se observaron en la zona aromática (Figura 34) ocho señales a 8.5, 8.46, 8.28, 8.1, 8.7, 8.02, 7.88 y 7.81 debidas a los protones aromáticos presentes en los grupos pireno del primer oligómero formado. Por otro lado, se observaron dos señales anchas a 5.35 y 5.12 debidas a los protones vinílicos presentes en esta molécula (Figura 35). La comparación de los desplazamientos (δ) de éstas señales comparados con los obtenidos mediante una

simulación del espectro ^1H -RMN del di(1-etinilpireno) (Figura 36) correspondían perfectamente entre sí, lo cuál evidenció la presencia de in dímero del 1-etinilpireno..

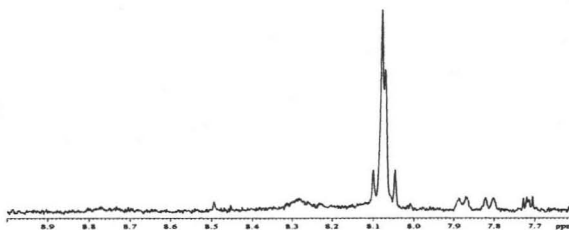


Figura 34. Amplificación de la zona aromática

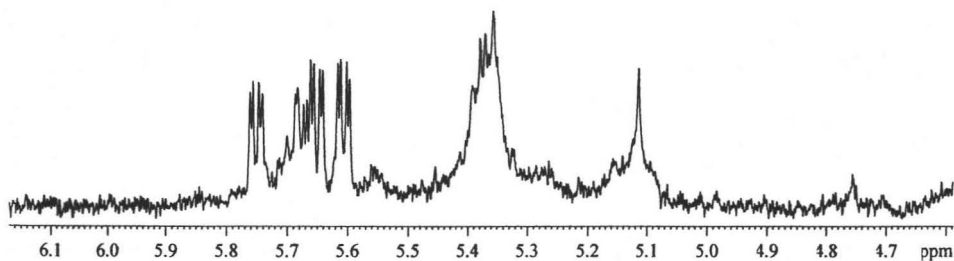


Figura 35. Amplificación de la zona vinílica

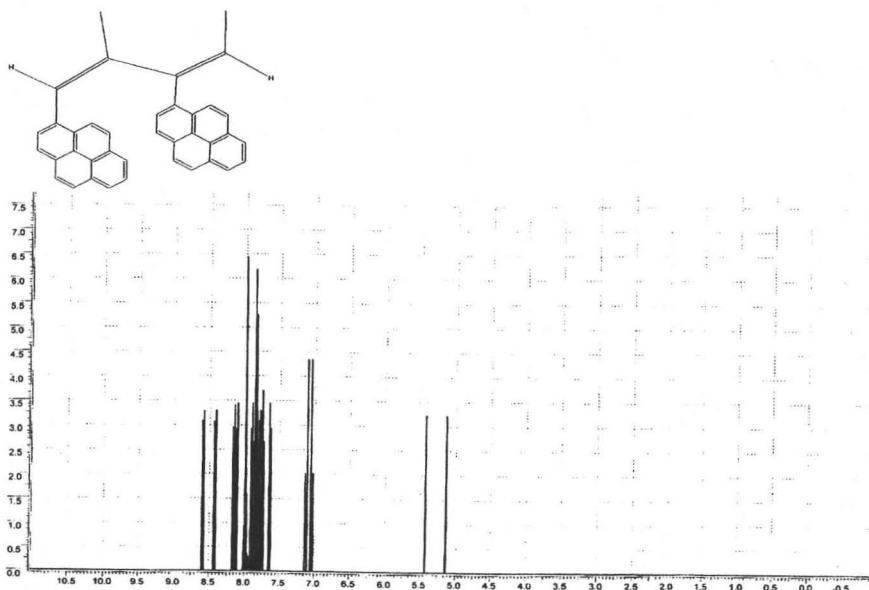


Figura 36. Espectro ¹H-RMN para el di(1-etinilpireno) obtenido por simulación

No obstante, en la zona aromática se observaron otras señales entre 7.75 y 6.98 ppm debidas a los protones aromáticos presentes en un segundo oligómero (Figura 34). Además, se observaron también otras señales vinílicas entre 5.8 y 5.6 ppm (Figura 35) debidas a la formación de otros oligómeros superiores, y por la multiplicidad de éstas se sospecha de la presencia del tri(1-etinilpireno) como segundo producto formado. Se observó también un singulete discreto a 3.65 ppm (Figura 33) que corresponde al protón acetilénico presente en el monómero, por lo cuál se dedujo que en la mezcla de oligómeros obtenidos había restos de éste.

Por otro lado, el espectro UV-vis del producto obtenido (Figura 37) mostró una banda de absorción a 348 nm que es característica del grupo pireno no asociado en el estado excitado S₂ precedida de una serie de 3 bandas a menor longitud de onda (278, 227 y 217 nm) correspondientes al estado excitado superior. Sin embargo, no se observó ninguna banda a longitudes de onda mayores a 400 nm, como en el caso

del *trans*-PEP, que indicaran la presencia de un alto grado de conjugación, con lo cual podemos deducir que el compuesto en cuestión es una mezcla de oligómeros con una pequeña cantidad del monómero, lo cual confirma los resultados obtenidos por espectroscopía $^1\text{H-RMN}$.

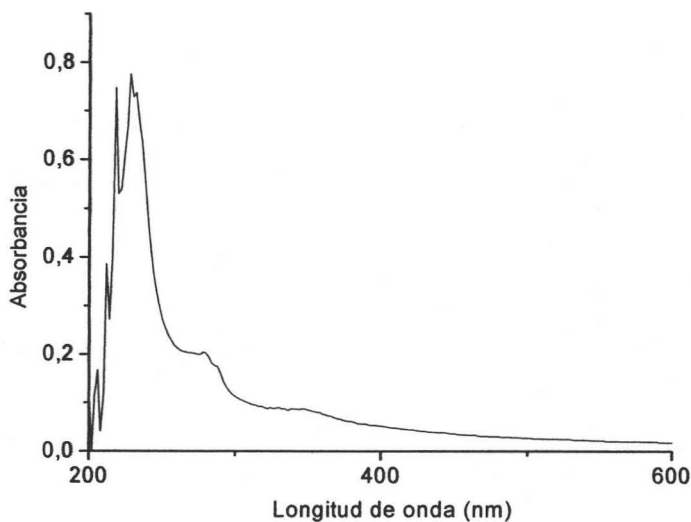


Figura 37. Espectro UV-vis del oligómero obtenido de la polimerización electroquímica.

IV. 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. El disolvente utilizado fue THF. Las propiedades térmicas de los compuestos tales como estabilidad térmica (T_{10}), temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 800°C y por calorimetría de barrido diferencial (DSC) de -150 a 300°C. Los espectros de absorción de los colorantes se registraron en un espectrofotómetro UNICAM UV-300 usando celdas de cuarzo de 1 cm de espesor.

El modelado molecular y las optimizaciones de geometría se llevaron a cabo usando el programa HyperChem™ 6.03 for Windows, empleando el método MM2 y el algoritmo de Polak-Ribière con un límite de convergencia de 0.1 y un máximo de 5000 iteraciones.

4.3 Espectroscopía UV-visible y de Fluorescencia

Para registrar los espectros de absorción y fluorescencia en solución, se disolvieron las muestras en THF grado espectrofotométrico marca Aldrich. Previamente, se verificó la pureza del disolvente en la región de emisión de interés y mostró ser satisfactorio.

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 intervalo de

concentraciones utilizadas. Los espectros de fluorescencia corregidos para la detección de emisión se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Spex Fluorolog-2 con una configuración especial F2T11. Cada solución se excitó cerca de la longitud de onda del máximo de absorción, utilizándose celdas de cuarzo de 1 cm y concentraciones de 1 a 3×10^{-6} M para cada uno de los polímeros lo cual daba absorbancias menores a 0.1 para evitar cualquier efecto de filtro interno "inner filter effect".

4.4 Voltamperometría cíclica y conductividad.

Para los voltamperogramas, se prepararon las muestras en a una concentración 1mM en una solución 0.1 M de perclorato de tetrabutilamonio (electrolito) en THF grado espectrofotométrico marca Aldrich, y se trabajó a una velocidad de barrido de 10-100 mV/s. Se usó un electrodo de Pt como electrodo de trabajo y un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia, trabajando a una temperatura controlada de 10°C. La concentración de los polímeros fue de 2×10^{-3} M. Para los estudios electroquímicos de voltamperometría cíclica se utilizó un Potenciostato / Galvanostato modelo Epsilon de Bioanalytical Systems.

La conductividad de los polímeros 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.

4.5 Polimerización electroquímica

Para la polimerización electroquímica a potencial controlado se usó un Potenciostato/ Galvanostato PAR modelo 173 con un coulombímetro PAR modelo 179, acoplados a un Programador Universal PAR modelo 175. Se prepararon las muestras en soluciones a una concentración 2mM en 0.2 M de perclorato de tetrabutilamonio (electrolito) en THF grado espectrofotométrico marca Aldrich, y se trabajó a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Se usaron dos placas de Pt como electrodo de

trabajo y contra-electrodo un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia; se trabajó a una temperatura controlada de 10°C empleando un controlador digital de temperatura Polyscience. La extracción se realizó por un proceso de extracción continua utilizando un equipo Soxlet. Se utilizó ortodichlorobenceno como solvente y para concentrar el producto se utilizó un rotavapor a presión reducida Buchi modelo B-480 .

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

V. Conclusiones.

- ♦ El *trans* y el *cis*-PEP mostraron picos de oxidación a 1500 y 1085 mV respectivamente. El radical-catión resultante o polaron en el *trans*-PEP es más estable debido al alto grado de conjugación de éste polímero. En contraste, el *cis*-PEP es más fácilmente oxidable y presenta un pico de reducción a 970 mV.
- ♦ La oxidación electroquímica del *trans*-PEP y del *cis*-PEP tiene lugar en las unidades de pireno.
- ♦ La polimerización del 1-etinilpireno por vía electroquímica resultó ser un procedimiento muy largo y de bajo rendimiento, ya que en la etapa de separación se pierde demasiado producto. El producto obtenido se caracterizó por las técnicas espectroscópicas como una mezcla de oligómeros.
- ♦ La conductividad obtenida para los polímeros *cis* y *trans* corresponde a la de un material semiconductor.
- ♦ Los valores de conductividad obtenidos se deben al alto grado de conjugación presente en los polímeros. Esto concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopía UV-vis y de fluorescencia.

VII. 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. Skoteim. 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) R.A. Pethrick, In "*Desk Reference of Functional Polymers: Syntheses and Applications*", Am. Chem. Soc. 1997 Chap 3.
- 11) A. Bell, In "*Catalysis in Polymer Synthesis*", E. J. Vandenberg and J.C. Salamone Eds, ACS Symp. Ser. 496, Am. Chem. Soc. Washington D.C. 1992 Chap 9.
- 12) F.L. Klavetter, R.H. Grubbs, *Polymer Preprints* **1987**, *28(2)*, 425.
- 13) J.H. Edwards, W.J. Feast, D.C. Bott, *Polymer* **1984**, *25*, 395.
- 14) B.Z. Tang, X. Kong, X. Wan, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5620.
- 15) E.J. Ginsburg, C.B. Gorman, R.H. Grubbs. In: P.J. Stang, F. Diederich editors. *Modern Acetylene Chemistry*. New York: VCH, 1995. p 353.
- 16) T. Masuda, H.J.M.S. Tavhimori. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1675.
- 17) H. Shirakawa, T. Masuda, K. Takeda, S. patai. *The Chemistry of the Triple Bond Functional Groups Supplement C2*, New York, Wiley 1994. Chapter 17.

- 18) A.F. Diaz, M.T. Nguyen, M. Leclerc. "Electronically Conducting Soluble Polymers" in *Physical Electrochemistry*, I. Rubinstein, Ed., Marcel Dekker, New York, NY, 1995, pp 555-583.
- 19) T. Skotheim, J.R. Reynolds; R.L. Elsenbaumer, Eds. *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York NY, 1998.
- 20) J. Uenishi, K. Matsui. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4353.
- 21) V. Farina, V. Krishnamurthy, W. Scott. *J. Org. React.* **1997**, *50*, 1-652.
- 22) L.L. Miller, Y. Yu. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6813.
- 23) G.T. Crisp. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427.
- 24) N. Miyaura, A. Suzuki. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- 25) P. Knochel. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2117.
- 26) M. Kumada. *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669.
- 28) M. Ranger, M. Leclerc. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3306.
- 29) P. Blondin, J. Bouchard, S. Beaupré, M. Belletête, G. Durocher, M. Leclerc. *Macromolecules* **2000**, *33*, 5874.
- 30) J.F. Morin, M. Leclerc. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8413.
- 31) N. DiCesare, M. Belletete, E. Rivera, M. Leclerc, G. Durocher. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3864.
- 32) F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, P. Srivastava. *Science*, **1994**, *265*, 1684.
- 33) J. Kido. *Bulletin of Electrochemistry* **1994**, *10*, 1.
- 34) D.Y. Kim, H.N. Cho, C.Y. Kim. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1089.
- 35) M. Leclerc. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1491.
- 36) E. Rivera. *Rev. Soc. Quím. Mex.* **2004**, *48*, 82.
- 37) a) C.I. Simionescu, V. Percec. *J. Polym. Sci. Symp.* **1980**, *67*, 43. b) C. I. Simionescu, V. Percec, S. Dimitrescu. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1977**, *15*, 2497.
- 38) S.M.A. Karim, K. Musikabhuma, R. Nomura, T. Masuda, *Proc. Japan. Acad.* **1999**, *75*, Ser B.

- 39) K. Musikabhuma, T. Masuda. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1998**, *36*, 3131.
- 40) K. Nanjo, S.M.A. Karim, R. Nomura, T. Wada, H. Sasabe, T. Masuda. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **1999**, *37*, 277.
- 41) The Merck Index, Eleventh Edition, Merck Inc. 1989
- 42) E. Rivera, M. Belletête, X.X. Zhu, G. Durocher, R. Giasson. *Polymer* **2002**, *43*, 5059.
- 43) E. Rivera, R. Wang, X.X. Zhu, D. Zargarian, R. Giasson. *J. Mol. Catal. A* **2003**, *204-205*, 325.
- 44) M. Tabata, T. Sone, Y. Sadahiro. *Macrom. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 265.
- 45) R. Wang, F. Bélanger-Gariépy, D. Zargarian. *Organometallics* **1999**, *18*, 5548.
- 46) J.R. Lakowicks. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd Edition Kluwer Academic Plenum Publishers New York, 1999; pp 3-4.
- 47) J. March. *Advanced Organic Chemistry*, Fourth Edition, John Wiley and Sons, pp 231-240.
- 48) P.T. Kissinger, W.R. Heineman. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984.
- 49) A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, 1980, 199-206
- 50) 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).
- 51) M. Aguilar-Martínez, G. Terán, R.F. Flores, J.A. Bautista-Martínez, E. Rivera. *Polymer*. (enviado para su publicación)
- 52) F.M. Winnik. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587.
- 53) J. Duhamel, S. Kanagalingam, T.J. O'Brien, M.W. Ingratta. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12810.
- 54) M. Belletête, E. Rivera, R. Giasson, X.X. Zhu, G. Durocher. *Synth. Met.* **2004**, *143*, 37.