

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLITIOFENOS
FUNCIONALIZADOS CON ÉTERES CORONA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q. SANDRA EDITH ALMEIDA CARBAJAL

Tutor: Dr. Ernesto Rivera García.

México, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Dedicatoria

A mi esposo.

A mi hija.

A mis padres.

Gracias Dios.

Agradecimientos

Al Dr. Ernesto Rivera por su gran interés en la culminación de este trabajo, y por su apoyo para la realización del intercambio Académico en la Universidad Paul Sabatier de Toulouse, Francia.

A la Dra. Nathalie Solladié por su amable recibimiento en las instalaciones de su laboratorio en la Universidad Paul Sabatier de Toulouse, Francia.

A la Dra. Lioudmila Fomina por permitir el uso de sus instalaciones y equipo de laboratorio para la realización del presente trabajo.

A la Dra. Gloria Huerta por la invaluable asistencia otorgada en la síntesis orgánica.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde, por su esmerada y brillante labor en el equipo de Resonancia Magnética Nuclear.

Al. Q. Miguel Ángel Canseco por su importante contribución en la parte de óptica.

Al Ing. Esteban Fregoso por su eficiente desempeño en la caracterización térmica.

Al M en C. Salvador López Morales por su apreciable apoyo en la determinación de los pesos moleculares por medio de GPC.

Al Dr. Héctor García Ortega por brindar el espacio necesario para la síntesis orgánica en las instalaciones de su laboratorio, en la etapa inicial del proyecto.

Al M. en C. Armando Luján por su colaboración en la etapa final de la síntesis orgánica.

ÍNDICE

Capítulo I: INTRODUCCIÓN	1
Capítulo II: ANTECEDENTES	
II.1 Polímeros conjugados	2
II.2 Politiofeno	3
II.2.1 Síntesis de politiofenos	3
II.2.2 Síntesis de polialquiltiofenos	4
II.2.3 Regiorregularidad de los polialquiltiofenos	6
II.2.4 Alcoxitiofenos	7
II.2.5 Tiofenos 3,4 disustituidos	8
II.3 Cromismo	9
II.3.1 Termocromismo	10
II.3.2 Ionocromismo	11
II.3.3 Solvatocromismo	12
II.3.4 Fotocromismo	14
II.3.5 Electrochromismo	16
II.3.6 Afinitocromismo	17

II.4	Sensores	18
II.4.1	Sensores a base de politiofeno	23
II.5	Éteres corona	26
II.5.1	Politiofenos funcionalizados con éteres corona	29
Capítulo III: DESARROLLO EXPERIMENTAL		33
III.1	Síntesis de 3-metil-4-(tetraetoxi)tiofeno	34
III.2	Polimerización del 3-metil-4-(tetraetoxi)tiofeno	35
III.3	Síntesis de M1	36
III.4	Polimerización de M1	37
III.5	Síntesis de 3-(((2-yodoetil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno	38
III.6	Síntesis de M2	39
III.7	Polimerización de M2	40
III.8	Copolimerización de M1 y M2	41
III.9	Copolimerización de M2 y 3-dodeciltiofeno	42
Capítulo IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN		43
IV.1	Síntesis y Caracterización de los monómeros	
IV.1.1	Síntesis y caracterización de M1	45
IV.1.2	Síntesis y caracterización de M2	50

IV.2	Síntesis de los polímeros	
IV.2.1	Síntesis y caracterización de P1	56
IV.2.2	Síntesis y caracterización de P2 y CP1	58
IV.2.3	Síntesis y caracterización de CP2	60
IV.2.4	Pesos moleculares de los polímeros	62
IV.3	Propiedades térmicas de los polímeros	62
IV.4	Propiedades ópticas de los polímeros	
IV.4.1	Propiedades ópticas de P1	63
IV.4.2	Propiedades ópticas de CP1	65
IV.4.3	Propiedades ópticas de CP2	67
Capítulo V:	CONCLUSIONES	68
BIBLIOGRAFIA		69

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos 20 años, los polímeros conjugados poli(p-fenilenos)¹, polipirroles², politiofenos³, polifluorenos, etc. han atraído la atención, principalmente por sus interesantes e inusuales propiedades ópticas, electroquímicas y eléctricas. Estas propiedades físicas pueden conducir a un gran número de aplicaciones tales como dispositivos electroluminiscentes, procesamiento de señales ópticas, conversión de energía solar, celdas electroquímicas, recubrimientos antiestáticos, biosensores, etc. Por el momento, estos materiales poliméricos son conocidos por su buena conductividad eléctrica resultado de dopado (oxidación, reducción, protonación, desprotonación). La estructura electrónica deslocalizada de estos polímeros es en parte responsable de la estabilización de los transportadores de carga creados por dopado. Además, solubilidad y altos niveles de conjugación han sido obtenidos a través de la incorporación de cadenas laterales relativamente largas y flexibles como en el caso de los poli(3-alquiltiofenos) y los poli(3-alcoxi-4-metiltiofenos)⁴.

Debido a su arquitectura química única, el éter corona ha abierto el camino al diseño complejo de iones metálicos con moléculas orgánicas. Uno de los éteres corona más frecuentemente empleados es el dibenzo-18-corona-6, el cual permite la coordinación del metal con los oxígenos o bien la presencia de interacciones π -catión con el benceno⁵.

Con el propósito del diseño de nuevos tipos de complejos de plata (I) con ligantes macrocíclicos orgánicos, se estudió la síntesis de polímeros a base de politiofeno sustituidos con aminobenzo-18-corona-6.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

II.1 Polímeros Conjugados

En su estado neutro, los polímeros conjugados exhiben una longitud de banda prohibida muy amplia, y niveles de conductividad que los ubican entre los materiales aislantes o semiconductores. Éstos pueden volverse conductores al ser dopados, es decir al ser oxidados o reducidos en el sistema electrónico π , ya sea de manera química o electroquímica. El dopado ofrece un mecanismo de transducción muy poderoso ya que la conductividad del polímero frecuentemente cambia por múltiples órdenes de magnitud.

Al ser dopados, éstos polímeros generan portadores de carga locales que pueden existir como especies catión, catión-radical, anión, anión-radical, dicatión o dianión. La cadena del polímero conjugado generalmente permite relajación alrededor de las cargas, y las distorsiones móviles resultantes se describen como cuasipartículas (solitones, polarones, bipolarones).⁶

Los polímeros eléctricamente conductores, poseen una estructura electrónica deslocalizada a lo largo de la cadena conjugada, la cual está compuesta de unidades aromáticas sucesivas.

La síntesis de los polímeros eléctricamente conductores puede llevarse a cabo electroquímica o químicamente.⁷ En el método electroquímico, el polímero se obtiene como una película depositada en el electrodo de superficie por oxidación del monómero en solución. Además, el espesor de la película puede ser controlado fácilmente por la carga eléctrica consumida durante la reacción.

II.2 Politiofeno

Los politiofenos son una clase de polímeros conjugados sumamente importante, pues permite obtener materiales con estabilidad química y electroquímica en condiciones ambientales, en el estado dopado y en el estado neutro. Su funcionalización es relativamente fácil comparada con la del polipirrol, el poliacetileno, el poli-p-fenileno, y otros.⁶

La síntesis de politiofenos 3 y 3,4 sustituidos, permite producir nuevos materiales que combinan las propiedades físicas características de la cadena conjugada con las propiedades específicas del sustituyente. Sin embargo, se ha encontrado que la estructura juega un papel muy importante en la determinación de las propiedades físicas del polímero conjugado. Una buena elección de la ruta de síntesis puede ayudar a eliminar los defectos estructurales y mejorar el grado de superposición π a lo largo de la cadena ya que un alineamiento plano de los grupos aromáticos conduce a la obtención de materiales con mejor conductividad y estabilidad.⁸

II.2.1 Síntesis de politiofenos

En 1980, Yamamoto⁹ reportó una de las primeras rutas de síntesis del politiofeno. En ésta, el 2,5-dibromotiofeno es tratado con Mg en THF en presencia de dicloruro de nicquelbipiridilio. El magnesio reacciona con ambos bromos para formar 2-bromo-5-magnesiobromotiofeno o 2-magnesiobromo-5-bromotiofeno los cuales se acoplan entre si mediante el catalizador de Ni (II) para formar un dímero de tiofeno (Fig. 1). Sin embargo, la insolubilidad del polímero en THF limita la obtención de altos pesos moleculares.

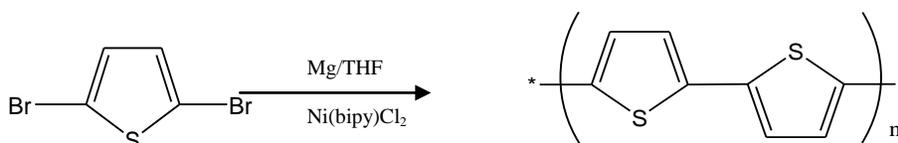


Fig. 1 Ruta de Yamamoto para obtención del politiofeno.

Más tarde, Wudl y sus colaboradores¹⁰ reportaron la síntesis de un politiofeno altamente puro en dos pasos (Fig 2). Primeramente el 2,5-diyodotiofeno reacciona con magnesio en éter. El residuo obtenido se disuelve en anisol y la policondensación se lleva a cabo empleando un catalizador de níquel.

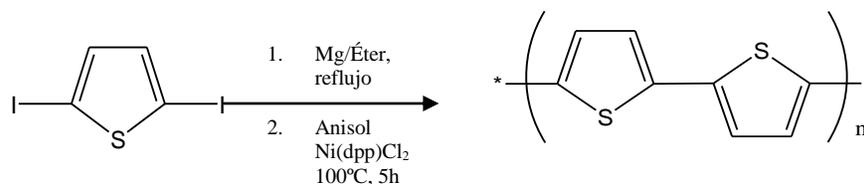


Fig. 2 Ruta de Wudl para obtención del politiofeno.

Alternativamente, Sugimoto¹¹ describió la síntesis del polímero mediante una reacción química oxidativa empleando FeCl₃ como catalizador (Fig. 3).

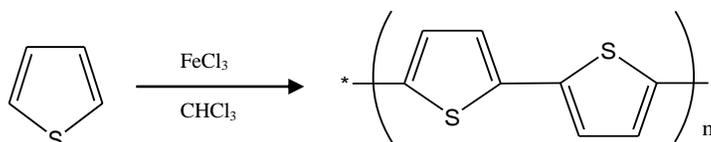


Fig. 3 Ruta de Sugimoto y Yoshino para obtención del politiofeno.

II.2.2 Síntesis de Polialquiltiofenos

Con el fin de aumentar la procesabilidad y la solubilidad, se sintetizaron politiofenos sustituidos con cadenas alquílicas¹². Los primeros polialquiltiofenos (PAT's) fueron preparados vía el acoplamiento cruzado de Kumada (Fig. 4). Para esta síntesis, 2,5-diyodo-3-alquiltiofeno es tratado con un equivalente de magnesio en THF, generando una mezcla de especies de Grignard. Posteriormente se agrega una cantidad analítica de bis(2,2'-bipyridine)dichloronickel) dichlorobis(triphenylphosphine)nickel, tetrahedral Ni(dppp)Cl₂ y el polímero se genera por una reacción de acoplamiento Halo-Grignard.

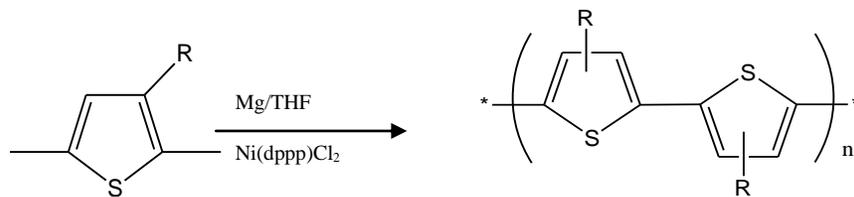


Fig. 4 Acoplamiento de Kumada.

Los poli(3-alkiltiofenos) también se pueden sintetizar a partir del 2,5-diyodo-3-alkiltiofeno y catalizador de níquel metálico⁹ con rendimientos del 60 al 95% (Fig. 5). Este método brinda 70% del producto con acoplamiento cabeza-cola.

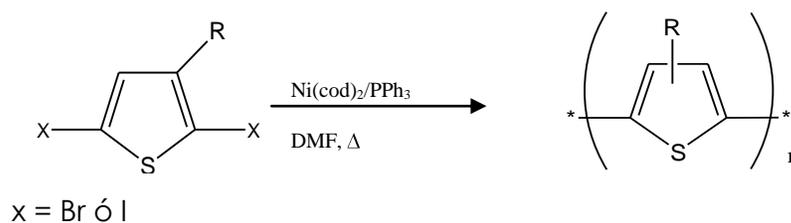


Fig. 5 Polimerización por dehalogenación.

En 1986, Sugimoto y sus colaboradores, reportaron un método muy simple para la preparación de polialquiltiofenos¹³; el monómero, 3-alkiltiofeno, se disuelve en cloroformo y se polimeriza oxidativamente con FeCl₃, MoCl₅ o RuCl₃ (Fig. 6). Empleando el catalizador de FeCl₃ el método ofrece un acoplamiento de tipo cabeza-cola del 65%.

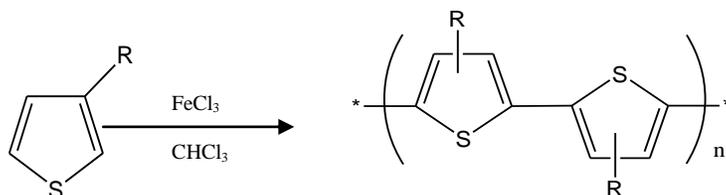


Fig. 6 Polimerización Química Oxidativa del tiofeno.

Uno de los mayores problemas en la polimerización con FeCl₃ es que los resultados no son reproducibles. A pesar de ésta y otras limitaciones, es un método bien establecido que continúa siendo uno de los más empleados para la síntesis de politiofenos, polialquiltiofenos y sus derivados debido a su gran sencillez.

Finalmente, la polimerización del politiofeno se puede llevar a cabo mediante el método electroquímico el cual predice un acoplamiento de tipo cabeza-cola del 62%. Leclerc et al., compararon el método electroquímico con el método del FeCl_3 y reportan que éste último produce polialquiltiofenos con mejores propiedades.

II.2.3 Regiorregularidad de los polialquiltiofenos

La polimerización de los polialquiltiofenos conduce a la obtención de distintas estructuras de acuerdo al tipo de acoplamiento de los anillos. Un acoplamiento de tipo cabeza-cabeza, es altamente desfavorable pues causa un torcimiento de los anillos del tiofeno por efecto estérico, y a su vez, el aumento en los ángulos de torsión conduce a un aumento en el bandgap y la consecuente reducción de la longitud de conjugación. Por otro lado, los politiofenos 3 sustituidos regiorregularmente con un acoplamiento tipo cabeza-cola pueden alcanzar fácilmente una baja energía de conformación planar, son polímeros altamente conjugados y con una alta conductividad. De esta forma, entre mayor sea el porcentaje de acoplamiento tipo cabeza-cola del polialquiltiofeno sera más conjugado y mas conductor¹⁴.

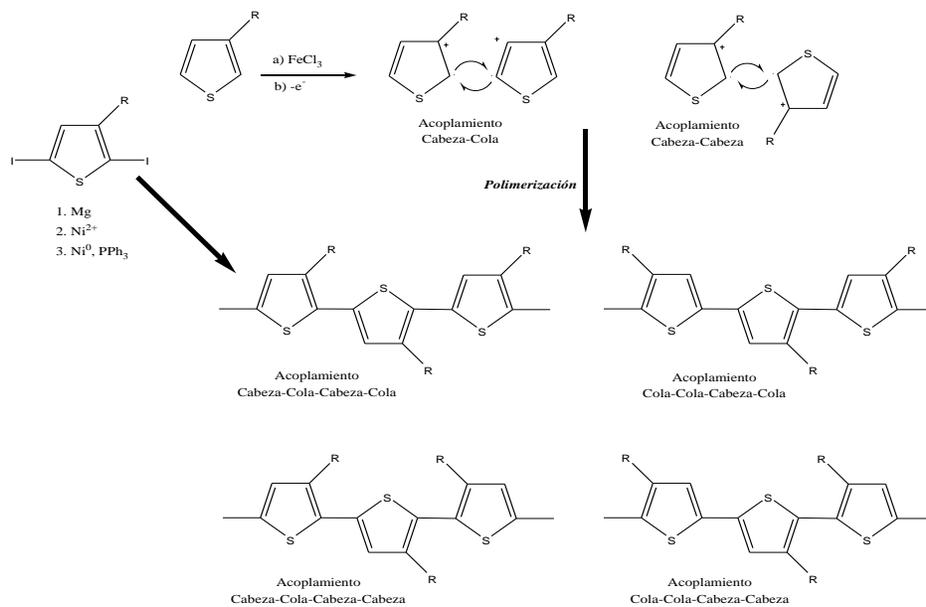


Fig. 7 Tipos de acoplamiento del polialquiltiofeno.

Una de las enormes diferencias entre los polialquiltiofenos irregulares y los regioregulares tipo cabeza-cola es que en estos últimos ocurre un ordenamiento supramolecular (Fig. 8). La estructura se obtiene mediante autoensamblaje dotando al polímero de una alta conductividad eléctrica⁶.

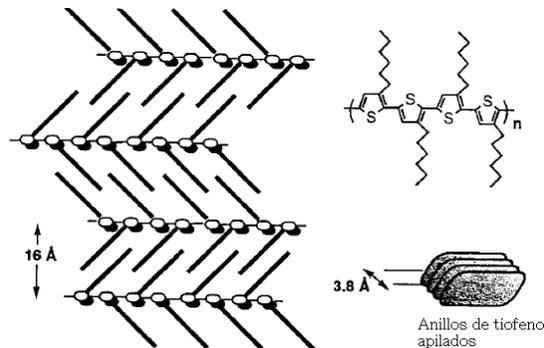


Fig. 8 Empaquetamiento en el politiofeno.

II.2.4 Alcoxitiofenos

Los alcoxitiofenos tienen varias ventajas sobre los alquiltiofenos, la primera es que al estar un oxígeno directamente unido al anillo, se reduce la longitud de banda prohibida (bandgap) debido a su efecto electrodonador. El potencial de oxidación se reduce y el estado conductor del polímero es estabilizado. Adicionalmente, las cadenas laterales le confieren un carácter altamente hidrofílico y pueden actuar como brazos para el auto ensamblaje o como unidades de reconocimiento molecular para sensores químicos dotando al polímero de propiedades de complejación.

La polimerización electroquímica de tales tiofenos funcionalizados puede ser exitosa cuando se cumplen dos condiciones. Primeramente, deben usarse dos o más grupos CH_2 como espaciadores entre el anillo de tiofeno y el primer átomo de oxígeno. Cuando solamente un grupo metileno separa al primer átomo de oxígeno del heterociclo, el grado de conjugación y la conductividad electrónica del polímero correspondiente decrecen debido al aumento del potencial de oxidación del monómero¹⁴.

El problema puede ser evitado llevando a cabo una polimerización química oxidativa del monómero empleando por ejemplo, cloruro férrico.

En segundo lugar, para evitar la obstaculización de la reacción por impedimento estérico entre los grupos funcionales, la cadena de poliéter debe ser lo suficientemente larga¹⁵.

La presencia de un grupo alcoxi en la posición 3 disminuye la selectividad de los acoplamientos α - β' durante el proceso de polimerización. Por ello, la posición 4 del tiofeno tiene que ser bloqueada con un sustituyente lo más pequeño posible con el fin de obtener una estructura química regular y conjugada.

II.2.5 Tiofenos 3,4 disustituidos

La polimerización de tiofenos 3,4-disustituidos es una ruta muy conveniente para evitar acoplamientos de tipo α - β' y por lo tanto puede conducir a la síntesis de polímeros más regulares y altamente conductores. Además, las interacciones estéricas entre los sustituyentes y la cadena polimérica son minimizados lo que implica un mejor transporte eléctrico. En este sentido, los poli(3-alcoxi-4-metiltiofenos) son particularmente importantes ya que éstos son los primeros ejemplos de politiofenos disustituidos que son solubles, estables y altamente conductores¹⁶.

Los acoplamientos regulares tipo α - α' y una conformación plana o casi plana son criterios importantes para la obtención de un buen transporte eléctrico. El poli(3-alcoxi-4-metiltiofeno) combina ambas propiedades y consecuentemente exhibe conductividades eléctricas altas.

II.3 Cromismo

El cromismo es un proceso que induce un cambio reversible en el color de los compuestos. En los polímeros conjugados, el efecto crómico está asociado con una transición de conformación plana a no plana del polímero y la consecuente extensión o reducción de la conjugación a lo largo de la cadena, lo que a su vez afecta la transición electrónica en el rango UV-visible⁴. Estos efectos ópticos no son exclusivos de los politiofenos, en realidad fueron observados primeramente en polidiacetilenos y derivados de polisilanos¹⁶.

Las respuestas cromáticas son particularmente útiles, ya que los cambios son perfectamente distinguibles para el ojo humano, haciendo innecesaria una instrumentación cara, lo que representa para el químico una gran oportunidad para el desarrollo de sensores.

El cromismo se clasifica de acuerdo al estímulo externo (químico o físico) que le da origen por: termocromismo, ionocromismo, solvatocromismo, fotocromismo, electrocromismo, afinocromismo, etc⁴.

II.3.1 Termocromismo

El termocromismo, trata de un cambio de color inducido por la variación de la temperatura.

Levesque et al. estudiaron el efecto termocrómico en el poli(3-metilhexa(oxietilén-4-metilfeno)), PHEGMT¹⁷. A temperatura ambiente, el PHEGMT en película presenta una $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ relacionada con la transición $\pi-\pi^*$. Al calentarlo, una nueva banda desplazada hacia el azul aparece a 420nm entre 40 y 80°C (Fig. 9). El fenómeno está relacionado con una transición orden-desorden (conformación menos plana) de la cadena conjugada provocada por el desarreglo de las cadenas lineales bajo el efecto de la temperatura.

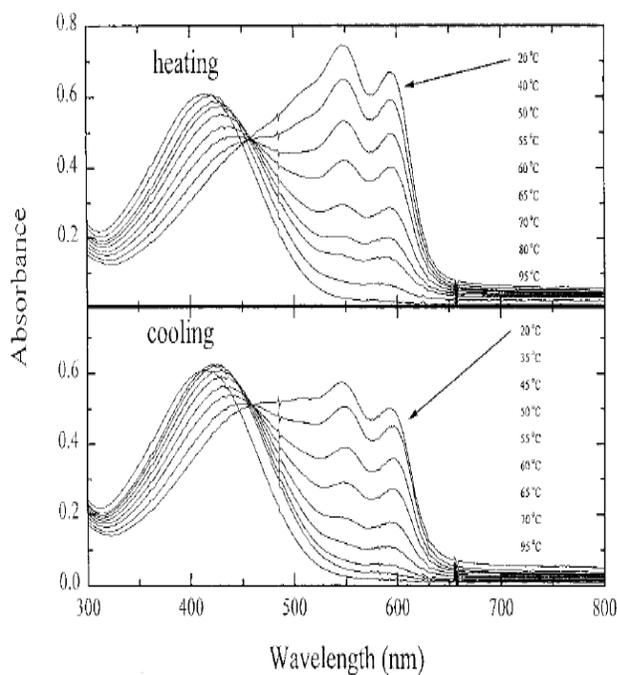


Fig. 9 Dependencia del espectro de absorción UV-vis con la temperatura para el PHEGMT en el estado sólido.

II.3.2 Ionocromismo

El Ionocromismo es un fenómeno de cambio de color causado por la presencia de iones.

El PHEGMT en solución responde también a la presencia de iones metálicos alcalinos cambiando de un color rojo-violeta a amarillo, indicando que bajo la presencia del ión, el polímero reduce su grado de conjugación (Fig. 10). La presencia de un punto isobéptico en ambos espectros revela una transición conformacional de tipo cooperativa (efecto dominó) y confirma la coexistencia de dos estructuras diferentes¹⁷.

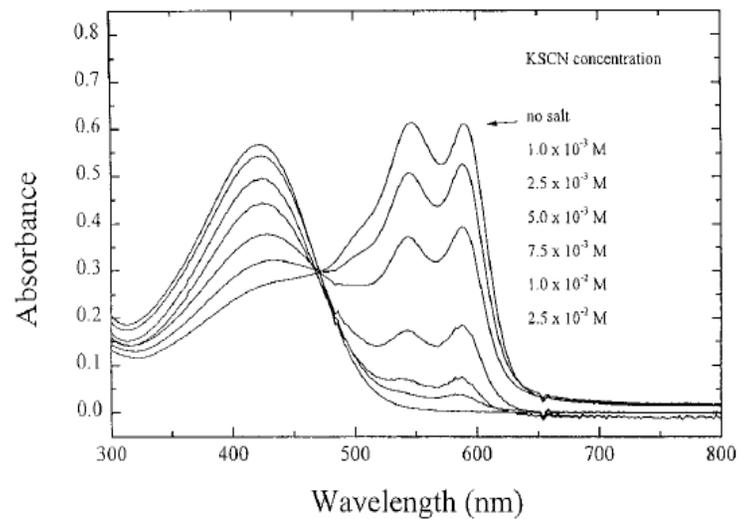


Fig. 10 Espectro de absorción UV-vis del PHEGMT en metanol en función de diferentes concentraciones de KSCN a T ambiente.

II.3.3 Solvatocromismo

El solvatocromismo es una variación reversible de las propiedades electrónicas espectroscópicas de especies químicas inducida por un cambio en la polaridad del disolvente.

Los politiofenos fosforilados pertenecen a un limitado grupo de politiofenos que son solubles tanto en disolventes próticos como en apróticos, exhibiendo además comportamientos claramente distintos¹⁸.

Estos polímeros muestran un alto grado de conjugación en estado sólido como se indica en el espectro de UV-vis (Fig.11) con un valor de $\lambda_{\max} = 558$ nm. En disolventes apróticos (THF, CHCl₃) el espectro de absorción se vuelve monótono y el valor de la absorción máxima se mueve a $\lambda_{\max} = 440$ nm. Sorprendentemente, en disolventes próticos (EtOH, MeOH), la forma del espectro de absorción permanece igual a la del espectro en estado sólido.

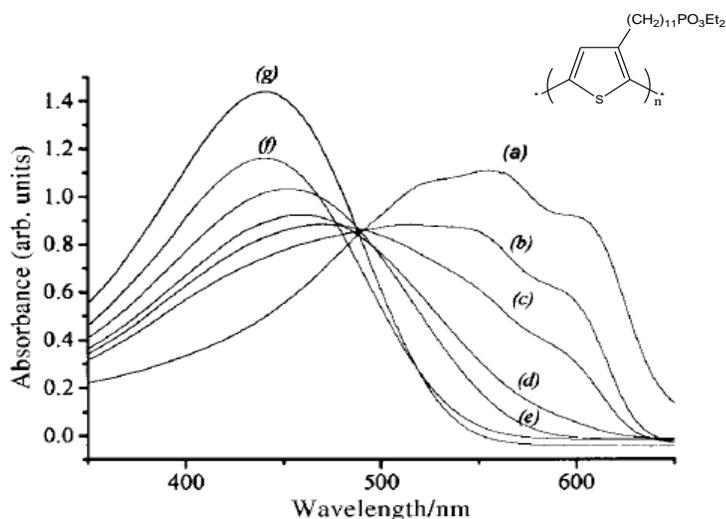


Fig. 11 Espectro de absorción del poli[3-(11-diethylfosforilundecil)tiofeno]: (a) en película, (b)-(g) soluciones de CH₂Cl₂-MeOH 10⁻⁴M, V/V= (b) 0:10, (c) 1:9, (d) 2:8, (e) 3:7, (f) 8:2, (g) 10:0

En general, se ha encontrado que los politiofenos sustituidos con cadenas alcoxi presentan los tres fenómenos crómicos anteriores (termocromismo, ionocromismo y solvatocromismo)^{7,16,19} y en todos los casos, la respuesta al estímulo externo sigue la misma tendencia. Sin embargo, experimentos realizados con politiofenos sustituidos

con éteres corona (Fig. 12) muestran un comportamiento crómico opuesto al esperado para los polímeros sustituidos con cadenas alcoxi²⁰.

El PT15C5 (Fig. 12a.) en película, muestra una absorción máxima en 544 nm a temperatura ambiente, lo que revela un alto grado de conjugación (conformación plana). Al calentarlo, la intensidad de esta absorción máxima decrece (Fig. 13) y conduce a la formación de una nueva banda a 434 nm, que está relacionada con una forma torcida (menos conjugada) de la cadena principal. Se observó también que estos polímeros son solvatocrómicos pues el valor de la absorción máxima depende de la calidad del solvente. En un disolvente pobre (en el cual es poco soluble), como acetonitrilo, el PT15C5 exhibe una forma altamente conjugada a temperatura ambiente, pero adopta una forma torcida ($\lambda_{\text{max}}=444$ nm) en acetato de etilo. En cuanto al efecto ionocrómico, se encontró que con la presencia de ciertos metales alcalinos (Na^+ para el PT12C4 y K^+ para el PT15C5) el valor de la absorción aumenta, es decir la formación de agregados supramoleculares favorece el orden de la cadena polimérica (Fig. 13).

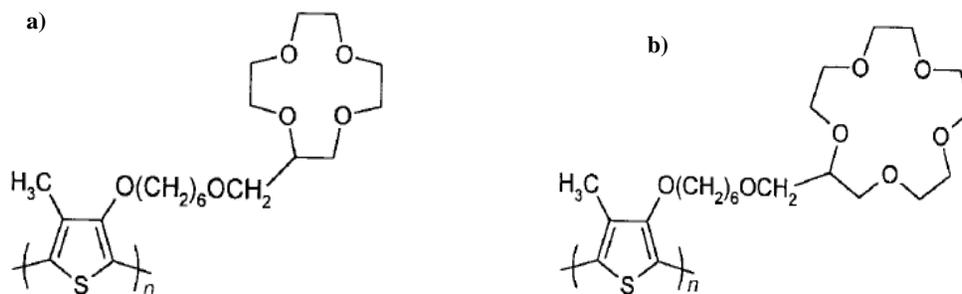


Fig. 12 Politiofenos sustituidos con éteres corona: a) PT12C4, b) PT15C5

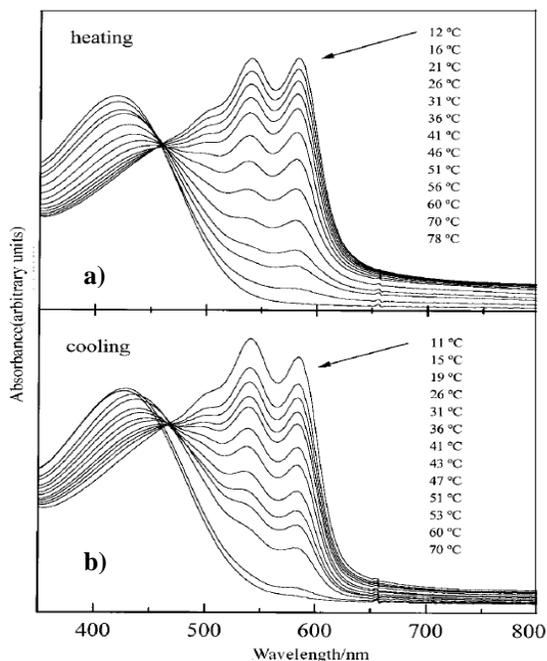


Fig. 13 Dependencia del espectro de absorción UV-visible del PT15C5 en acetonitrilo a) al calentarlo b) al enfriarlo.

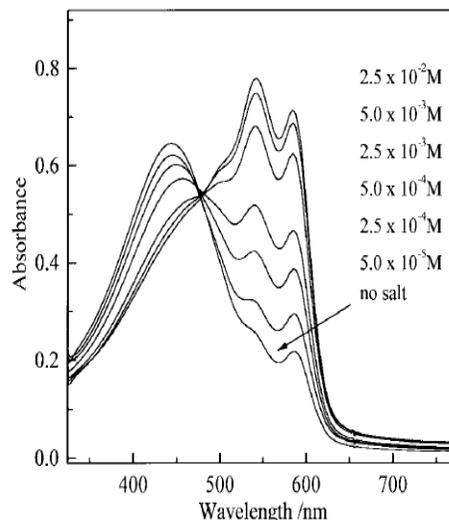


Fig. 14 Espectro de absorción UV-visible del PT12C4 en acetona a diferentes concentraciones de NaCF₃SO₃.

II.3.4 Fotocromismo

El fotocromismo consiste en un cambio en el color de una sustancia inducido por irradiación de luz. Se basa en la isomerización entre dos estructuras moleculares diferentes.

Los compuestos fotocromáticos tales como azobencenos y spiropiranos presentan un cambio estructural reversible debido a una reacción fotoquímica y simultáneamente muestran cambios en el espectro de absorción UV-vis. Los politiófenos funcionalizados con entidades fotocromáticas como el azobenceno son materiales muy interesantes, pues ofrecen la posibilidad de combinar las propiedades ópticas no lineales de 3er orden del sistema policonjugado con las propiedades de segundo orden del cromóforo²¹.

Como ejemplo, puede citarse la serie de politiofenos sintetizados por Levesque y Leclerc²². Cuando estos polímeros se encuentran en un disolvente pobre (cloroformo : metanol, 1:1), exhiben una banda de absorción centrada en 360 nm relacionada con la transición a la configuración *trans* del azobenceno, adicionalmente, muestran otra banda alrededor de 540 nm la cual está asociada a la transición $\pi-\pi^*$ de las unidades de tiofeno altamente conjugadas. Bajo irradiación, se induce la isomerización *trans-cis* del azobenceno, lo que conduce a la formación una primera banda centrada en 320 nm relacionada con la transición $\pi-\pi^*$ y una segunda banda asociada con una transición $n-\pi^*$ (Fig. 15).

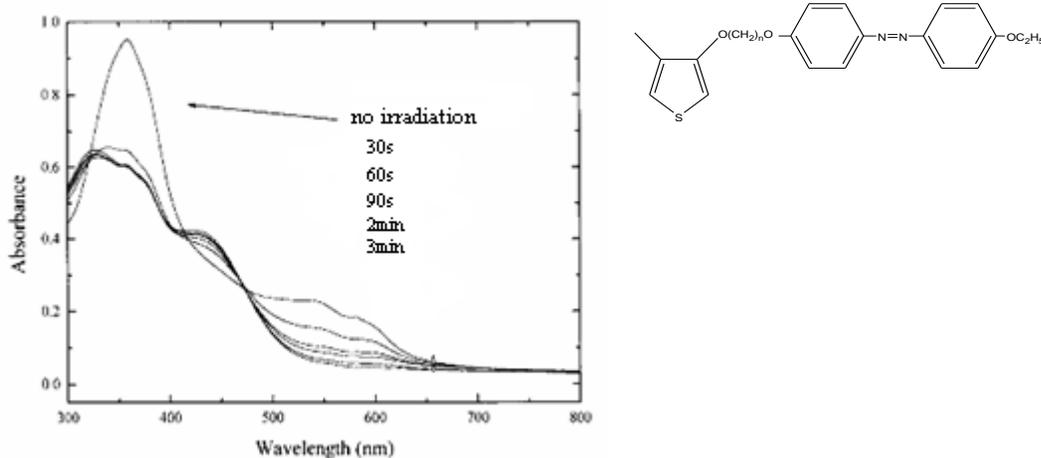


Fig. 15 Espectro de absorción de un politiofeno funcionalizado con azobenceno en función del tiempo de irradiación a Ambiente.

II.3.5 Electrochromismo

El electrocromismo es inducido por la ganancia o la pérdida de electrones. Este fenómeno ocurre en compuestos con sitios redox activos tales como iones metálicos o radicales orgánicos.

Con el propósito de obtener materiales prometedores en aplicaciones electrocromáticas, de conversión de energía o como catalizadores, se han sintetizado diversos polipirroles o politiofenos sustituidos con grupos redox. Grupos aceptores, electroquímicamente reversibles tales como viologenos, quinonas, fulerenos²³ o grupos donadores como ferroceno, tetratiofulvaleno o complejos metálicos, han sido covalentemente incorporados a la cadena conjugada. Recientemente se estudiaron las propiedades de un nuevo bi y tertiofeno²⁴ el cual se encuentra covalentemente unido a unas tetrafenilporfirinas via una cadena oxalalquílica.

La alta estabilidad del nuevo politiofeno se debe a la transferencia parcial de carga de la cadena conductora a la entidad de la porfirina (Fig. 15).

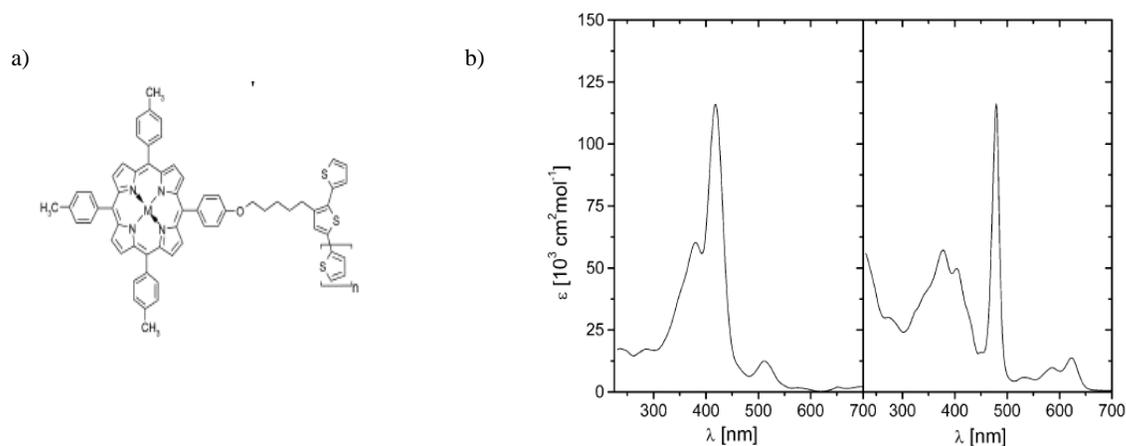
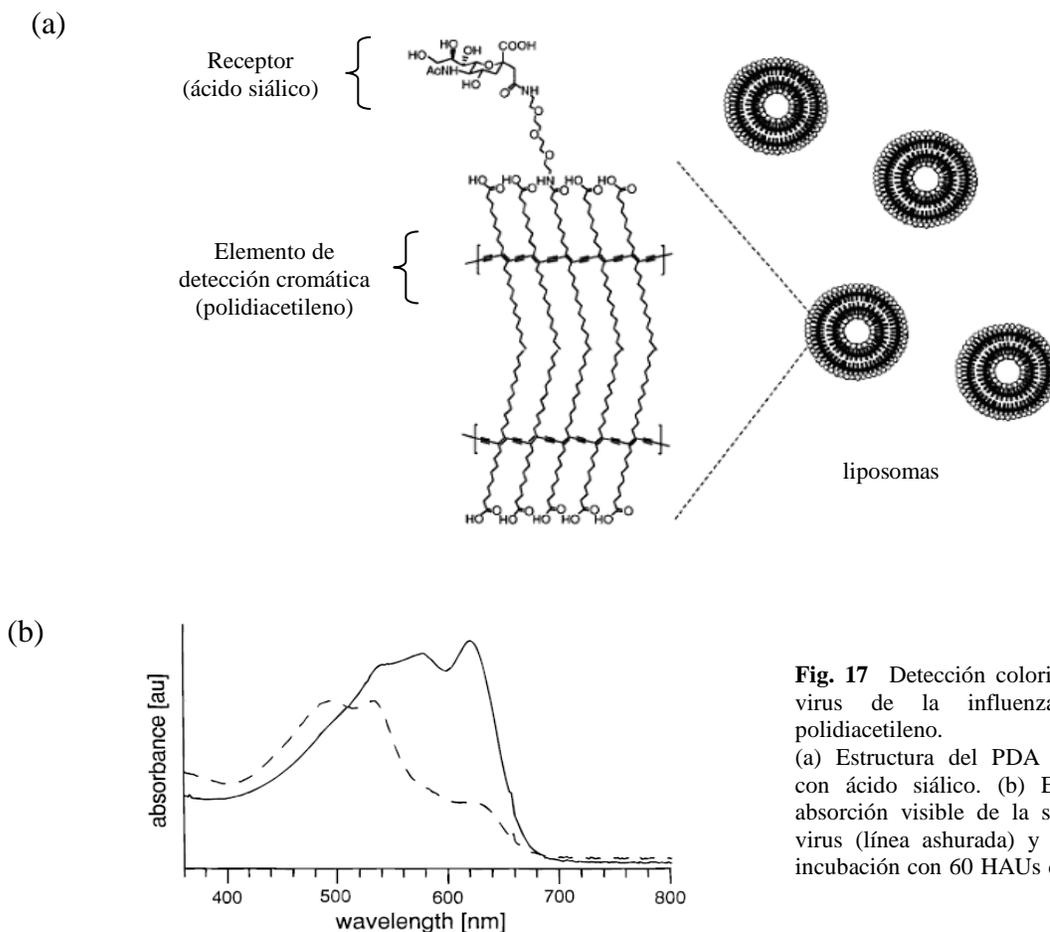


Fig. 16 a) Politiofeno funcionalizado con porfirina, b) Espectro de absorción del bitiofeno-Fe(III)Cl (izquierda) y bitiofeno-Mn(III)Cl (derecha).

II.3.6 Afinitocromismo

El afinitocromismo se basa en el reconocimiento molecular de entidades químicas o biológicas dando lugar al cambio de color.

Distintos fosfolípidos a base de polidiacetileno (PDA) han sido sintetizados dotados de un ligante específico para un virus o toxina²⁵, estos sufren dramáticos cambios de color del azul al rojo en respuesta directa del enlace patógeno. La figura 17 muestra el cambio espectral bajo exposición al virus de la influenza de un PDA-fosfolípido modificado con ácido siálico. Inicialmente, la solución con la membrana sintética no enlazada produce un espectro desplazado hacia el azul con una absorción máxima de 490 nm. Cuando se añade el virus de la influenza, la fase azul decrece con un consecuente aumento de la fase roja (630 nm) y la solución se torna rosa-naranja²⁶.



II.4 Sensores

Un sensor químico es un sistema molecular cuyas propiedades fisicoquímicas cambian bajo interacción con una especie química (proceso de reconocimiento) de tal forma que se produce una señal detectable por un cambio en su estado electrónico.

Se define como reconocimiento molecular, al proceso en el cual un receptor interactúa con una especie huésped para formar una supramolécula. El cambio en las propiedades electrónicas entre la especie anfitrión y la supramolécula resultante es monitoreado por medio de diferentes técnicas espectroscópicas, electroquímicas o estructurales. Cabe destacar que son las propiedades fisicoquímicas de la especie receptora las que son monitoreadas pues el huésped es a menudo una especie no electroactiva.

De forma general, la estructura básica de un sensor está compuesta por una unidad de detección (cadena π -conjugada), unida a una unidad de reconocimiento por medio de un espaciador flexible (Fig. 18).

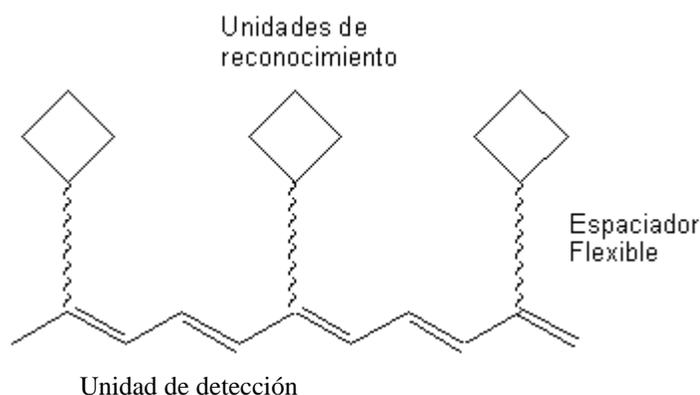


Fig. 18 Estructura básica de un sensor químico.

Desde un punto de vista químico, todos los politiofenos conjugados conocidos que poseen propiedades de reconocimiento molecular pueden ser divididos en las siguientes estructuras generales ²⁷ (Fig. 19).

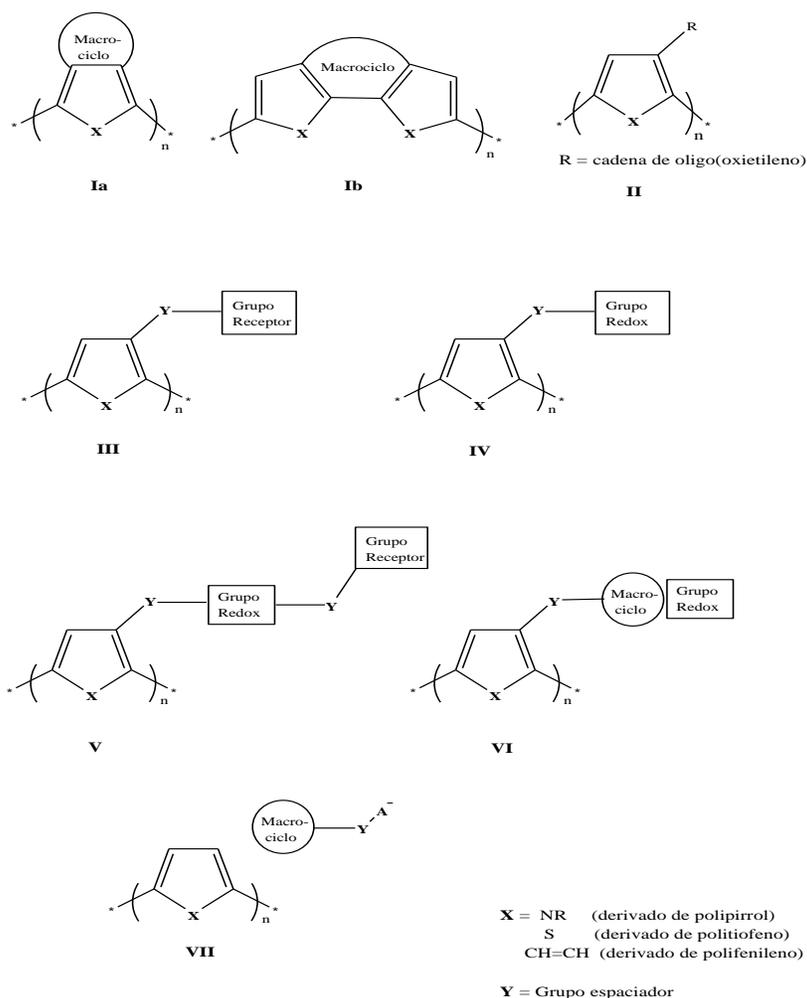


Fig. 19 Estructuras generales de un sensor químico.

En las estructuras Ia y Ib la unidad reconocimiento (éter corona) se encuentra fundida en la cadena polimérica que envía la señal. Por otro lado, la estructura II, que cuenta con una de las rutas de síntesis más sencillas, posee una cadena flexible, típicamente una cadena de oligoetilenglicol que actúa como unidad de reconocimiento. Las estructuras III-VI incorporan un receptor o un sustituyente redox (o ambos) en la cadena pendiente.

Para las estructuras III-V el proceso de señalización, *a priori* debe envolver interacciones a través del espaciador ya que la entidad receptora no forma parte de la cadena polimérica conjugada. En la estructura VI la cadena de polímero

conjugado no actúa como unidad de detección, sino que sirve solamente para fijar la película a la superficie del electrodo, y como material transportador de electrones; la detección se realiza mediante un grupo redox sustituyente. En la estructura VII el receptor es un contraión injertado en la película polimérica sin que exista de por medio un enlace químico.

Históricamente, el primer ejemplo de reconocimiento molecular usando polímeros conjugados fue reportado por Roncali ²⁸ y sus colaboradores: un politiofeno sustituido con oxietileno con una estructura tipo II, (Fig. 20). La cadena pendiente acompleja el ión Li^+ , lo que vuelve al polímero más difícil de oxidar. La explicación a este fenómeno es que la interacción de iones metálicos con la cadena de éter causa un cambio en la conformación del politiofeno de una plana (estado conjugado) a una torcida (estado no conjugado) o viceversa.

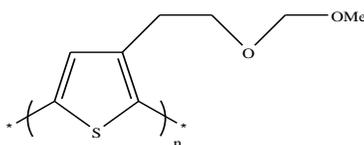


Fig. 20 Estructura tipo II de los primeros sensores de politiofeno.

Numerosos polifenileno y análogos con estructura tipo Ia se obtienen por electropolimerización de éteres corona aromáticos (benzocoronas, dinaftocoronas y binaftilcoronas). Por ejemplo Bäuerle y Scheib electropolimerizaron un politiofeno pegado a un anillo de 15-corona-5 éter ²⁹, Fig. 21a). Este material forma complejos selectivos con cationes Na^+ y bajo la acción de este fenómeno la oxidación del polímero resulta más difícil. Un sistema más sofisticado es el de estructura tipo Ib, en donde el polímero se obtiene por electropolimerización de la cadena abierta de un derivado de 3,3'-bitiofeno, Fig. 21 b).

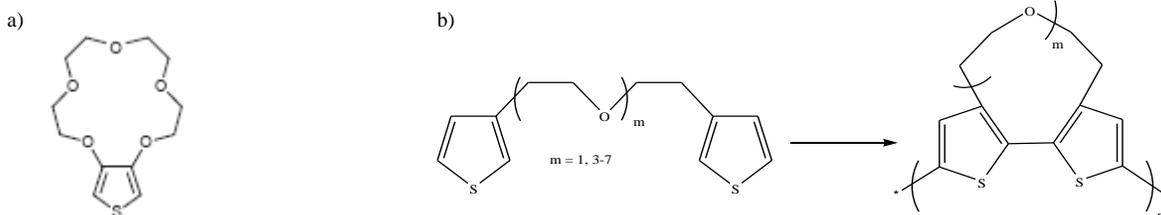
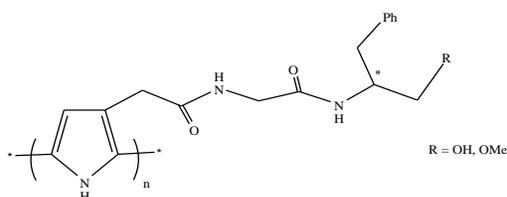


Fig. 21 Sensores con estructura tipo Ia y Ib.

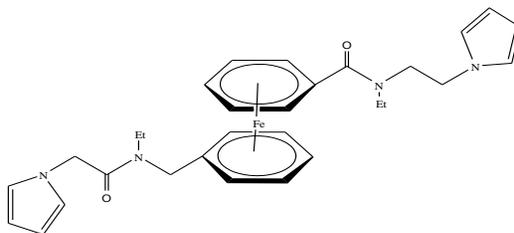
a) Electropolimerización directa, b) Electropolimerización de cadena abierta.

En la estructura III, el receptor está unido al polímero conjugado vía un espaciador flexible que le permite tener mayor proximidad con la cadena polimérica, y por lo tanto perturbar el estado electrónico de ésta. La propuesta estructural resulta útil en polímeros conjugados que contienen entidades receptoras para compuestos biológicos importantes, por ejemplo, el polipirrol ha sido funcionalizado con varios mono y dipéptidos³⁰ para el reconocimiento voltamétrico de enzimas (Fig. 22).

**Fig. 22** Sensor con estructura tipo III.

Polipirrol funcionalizado para reconocimiento biológico.

Moutet et al. sintetizaron derivados de ferroceno disustituidos³¹ con estructura tipo IV (Fig. 23), y observaron, que al aumentar la cantidad de Li⁺ en la solución del electrolito durante la electropolimerización del monómero, mejora la deposición de la película lo que indica la acomplejación de la amida con el catión.

**Fig. 23** Sensor con estructura tipo IV.

Polipirrol funcionalizado con ferroceno.

El mismo grupo de investigación³², desarrolló el sensor tipo V estructuralmente más complicado. Un complejo de Ru fue unido al polipirrol y luego un calixareno o un receptor macrocíclico fue unido a uno de los ligando viologenos, Fig. 24.

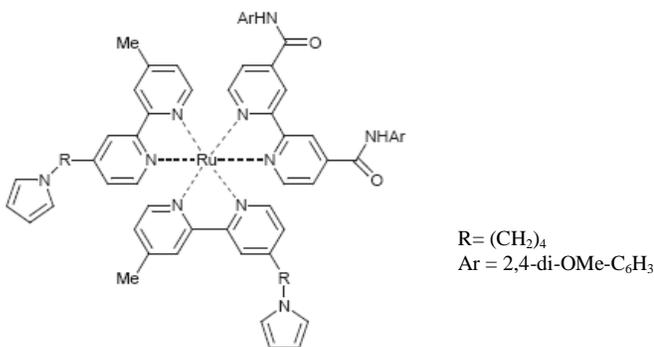


Fig. 24 Sensor con estructura tipo V.
Derivado de pirrol con un complejo de bipyridina de rutenio como centro redox.

En la estructura tipo VI, la unidad de detección es un grupo redox (el cual puede poseer propiedades electroquímicas claramente más definidas comparadas con las del polímero) unido a un receptor macrocíclico.

Con la electropolimerización del monómero ilustrado en la figura 25, se produce un electrodo que permite detectar cationes de Ba^{+} a concentraciones micromolares³³. La formación de un complejo entre el monómero y el catión es confirmada por espectroscopia UV-vis y espectrometría de masas para el monómero en solución.

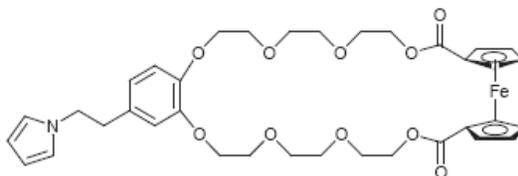


Fig. 25 Sensor con estructura tipo VI.
Pirrol con un grupo redox como unidad de detección.

II.4.1 Sensores a base de politiofeno

La habilidad del politiofeno para cambiar su color y su conductividad eléctrica en respuesta a varios analitos, disolventes y al ambiente, hace al polímero conjugado un candidato ideal como sensor polimérico.

En la preparación de politiofenos conductores como sensores, el control de la regiorregularidad es un factor crítico. Esto se debe a que un politiofeno con un ordenamiento regular de las cadenas laterales o de las unidades de reconocimiento maximiza la planaridad y permite un mayor intervalo de respuesta³⁴.

Numerosos polialcoxitiofenos han sido probados como sensores³⁵ para la detección de iones metálicos alcalinos, por ejemplo, en el siguiente polímero la presencia de iones K⁺ provoca un auto ordenamiento de los anillos aromáticos y la planaridad de la cadena polimérica.

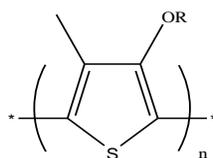


Fig. 26 3-alcoxi-4-metiltiofeno.

La longitud del intervalo de detección depende de la longitud del espaciador. En el espectro UV-vis el polímero exhibe un punto isobéptico que indica una conformación bifásica orden/desorden y auto-ordenamiento inducido por la presencia del ion.

Se ha demostrado también que la torsión entre los anillos de tiofeno es extraordinariamente sensible a las interacciones estéricas de las cadenas laterales. McCullough et al. han diseñado³⁶ ácidos carboxílicos derivados con el propósito de promover el auto-ordenamiento a través del reconocimiento molecular por la formación de dímeros entre cadenas de politiofeno (Fig. 27).

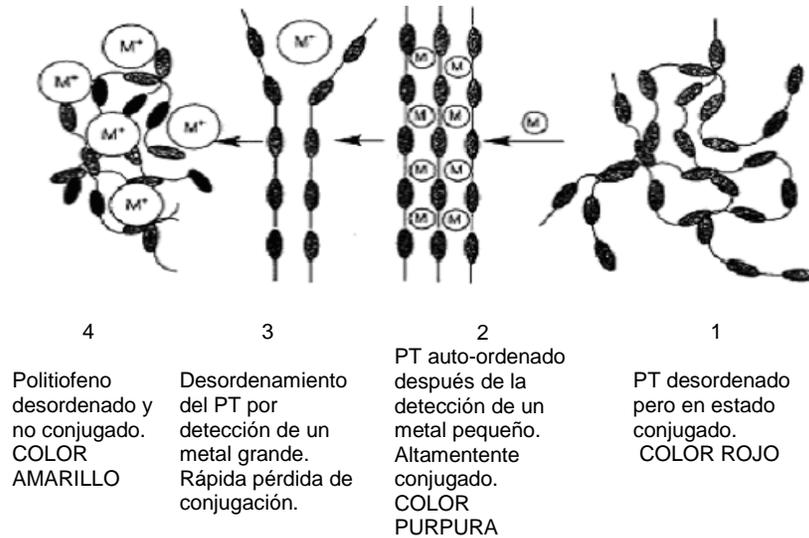


Fig. 27 Sensores de Politiofeno a base de ácidos carboxílicos.

El diseño de biosensores se basa en el reconocimiento molecular que ocurre en la naturaleza entre una enzima y un sustrato, entre un receptor y un ligando o entre un anticuerpo y un antígeno. De este modo, han sido desarrollados sensores a base de politiofeno con aplicaciones en la medicina³⁶. Por ejemplo, para el diagnóstico de infecciones y varias enfermedades genéticas, es necesaria la rápida detección de oligonucleótidos. Hoang-Anh Ho³⁷ et al. sintetizaron sensores a base de politiofeno con alta electroactividad en soluciones acuosas, para la detección de eventos de hibridación de DNA. La pronta identificación de distintas unidades de DNA se realiza mediante simples medios ópticos tales como colorimetría o fluorimetría.

Así mismo, la pareja biotina/avidina ha sido extensivamente usada en la concepción de sensores bioquímicos; en un estudio realizado por M. Leclerc y colaboradores, se caracterizó electroquímicamente la estabilidad y la sensibilidad de un arreglo polimérico para la detección de la avidina³⁸ (Fig. 28). Interesantemente un electrodo de 1mm² de politiofeno funcionalizado con biotina muestra una clara modificación de su voltagrama cíclico bajo adición de menos de 7x10⁻¹⁵ moles de avidina en electrolito acuoso.

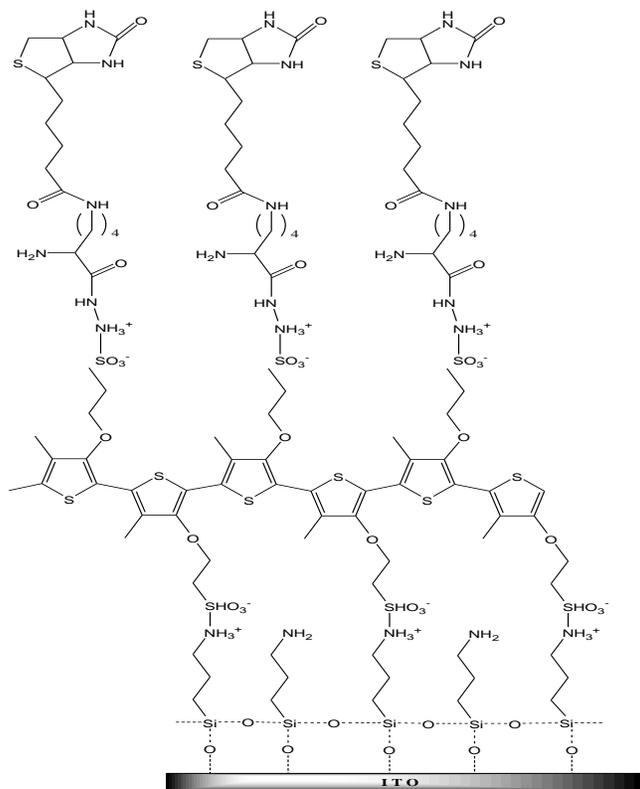


Fig. 28 Esquema idealizado de un electrodo de politiofeno funcionalizado con biotina.

El desarrollo de sensores a base de polímeros conductores ha llevado a la creación de pseudopolirrotaxanos conductores basados en politiofeno funcionalizados con cálix[4]areno. Estos polímeros están diseñados para reconocer moléculas o iones y luego transformar interacciones moleculares en respuestas medibles, ya sea ionocromáticamente, voltamétricamente o a través de respuestas fluorescentes³⁹.

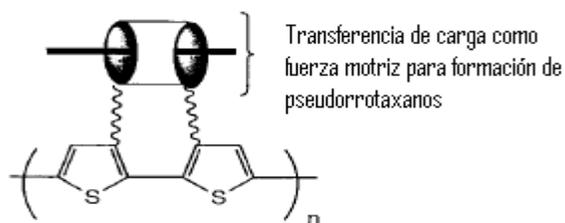


Fig. 29 Politiofeno sustituido con calixareno como unidad de reconocimiento.

II.5 Éteres corona

Los poliéteres monocíclicos llamados éteres corona fueron descubiertos en 1967 por Pedersen y pueden ser definidos como macroheterociclos que contienen la unidad repetitiva $(-O-CH_2-CH_2-)_n$. Se designan como moléculas huésped capaces de acomplejar cationes alcalinos o alcalino térreos, cationes de metales de transición y cationes de amonio.

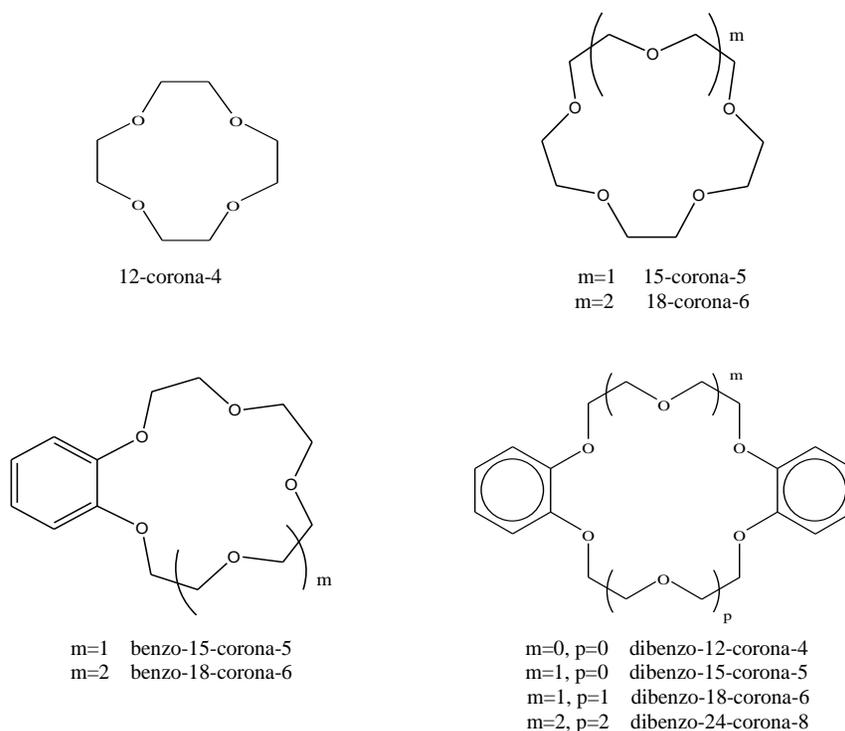


Fig. 30 Nombre y estructura de distintos éteres corona.

En la formación del complejo de coordinación entre el catión y el éter corona participan fuerzas débiles no covalentes, tales como las de transferencia de carga, electrostáticas, puentes de hidrógeno, así como interacciones de tipo catión- π y π - π .

La teoría de ácidos-bases duros y blandos puede explicar las diferencias en el comportamiento de los éteres corona de acuerdo a los átomos donadores presentes en él. Los ligandos blandos, tales como aquellos que contienen sulfuro proveen sitios polarizables que aumentan la afinidad por los iones metálicos blandos, incluyendo metales preciosos⁴⁰. En contraste, los ligandos duros que tienen sitios de baja polarizabilidad aumentan la afinidad por iones metálicos duros tales como los alcalinos y los alcalinotérreos.

La estabilidad del complejo es función principalmente de la relación entre el diámetro de la corona y el diámetro del ión. Generalmente los complejos más estables se forman cuando el diámetro iónico es casi igual al diámetro de la corona []. En este caso, la estequiometría del complejo es frecuentemente 1:1 y se asume que el catión se localiza dentro de la cavidad del anillo del poliéter. Cuando el catión es más grande que la cavidad, se forman complejos 1:2 y 2:3. Para los complejos 1:2, la estructura más probable es tipo sándwich en la cual el ión se localiza entre dos anillos de poliéter mientras que el complejo 2:3 consiste de un arreglo plano de tres anillos, cada uno separado del siguiente por un catión⁴⁰.

Sin embargo, el enlace de cationes por éteres corona no es influenciado solamente por los tamaños relativos de la cavidad del poliéter y de los cationes. Por ejemplo, se ha encontrado la formación de un complejo 1:1 estable entre el ión plata (diámetro de 2.52 Å) y el benzo-15-corona-5 (diámetro de la cavidad de 1.7 a 2.2 Å). Además las constantes de estabilidad de numerosos complejos 1:1 son mucho más elevadas en metanol que en agua. De acuerdo a Gokel et al⁴¹., para determinar la estabilidad de un complejo deben ser considerados otros factores tales como las entalpías de solvatación, la entropía del catión y del ligante, el número de átomos donadores de la corona que participan en el enlace así como la conformación del anillo de poliéter enlazado y no enlazado.

Recientemente, en un amplio estudio Wen et al. comparan la estabilidad de los complejos formados entre los éteres aminobenzo-15-corona-5, dibenzo-21-corona-7 (DB-21-C-7) y el dibenzo-24-corona-8 (DB-24-C-8) con el ión plata al ser disueltos en soluciones de perclorato⁴².

Mediante un análisis de rayos X, se encontró que la estequiometría del complejo formado entre el éter DB-21-C-7 y el ión Ag^+ es 1:1:2, metal:ligante:agua, además, las moléculas del anión perclorato existen independientes en los intersticios de la red.

La estructura del complejo dinuclear muestra a cada ión plata enlazado a un oxígeno hidratado en lugar del oxígeno del perclorato y tres oxígenos del éter. En este caso la distancia entre los dos fenilos paralelos es muy corta, indicando la presencia de fuertes interacciones π - π . Cada DB-21-C-7 interactúa con un ión plata que a su vez está relacionado con el anillo aromático de otro éter corona (ver figura 31). En este complejo la unidad de coordinación involucra interacciones sigma al grupo oxígeno y fuertes enlaces π - π entre los dos anillos fenílicos.

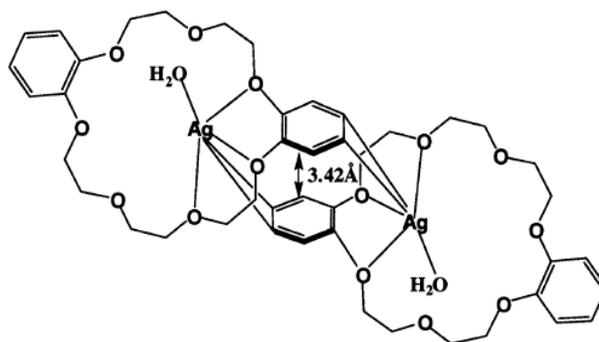


Fig. 31 Representación esquemática de un complejo dinuclear Plata (I)-DB21C7.

Por otro lado, estudios cristalográficos revelan que el complejo formado entre el ión plata y el éter DB-24-C-8 tiene una estequiometría 2:1:2, metal:ligante:anión. Es una unidad dinuclear, en el cual cada ión plata está octaédricamente coordinado a 5 oxígenos del ligando y un oxígeno del perclorato y a diferencia del complejo anterior el metal no se coordina al fenilo.

Finalmente, se encontró que el éter DB-15-C-5 forma un complejo mononuclear con la plata (I) situada en la cavidad de los oxígenos, el ión se encuentra coordinado a 5 oxígenos del éter corona y a un oxígeno del grupo perclorato. En este caso, el éter tampoco ofrece interacciones π entre el anillo bencílico y el ión plata. La estructura estérica del 15-corona-5 podría ser pensada como un factor importante. Ellos concluyen que cuando cuatro o cinco oxígenos del ligante están estereoespecíficamente coordinados al ión plata, los grupos fenilo pueden no actuar como coordinadores.

II.5.1 Politiofenos funcionalizados con éteres corona.

Cuando un polímero conductor es sustituido con un ligante macrocíclico y además la complejación es eficiente y rápida, se obtienen grandes modificaciones de las propiedades características del polímero conductor. Cabe destacar, que la variación de los potenciales redox del polímero electroactivo es fuertemente dependiente de los alrededores. Primeramente, en el curso de la oxidación, se generan cargas positivas a lo largo de la cadena polimérica lo cual resulta en repulsiones electrostáticas con el catión inorgánico. En segundo lugar, la corta distancia entre el ligante y la cadena polimérica puede obstaculizar la migración y el transporte del catión en el polímero. Estos factores han sido considerados por Bäuerle y sus colaboradores²⁹ con el estudio de un oligotiofeno, en donde el macrociclo, un éter 15-corona-5 se encuentra directamente injertado en el anillo de tiofeno, Fig. 32.

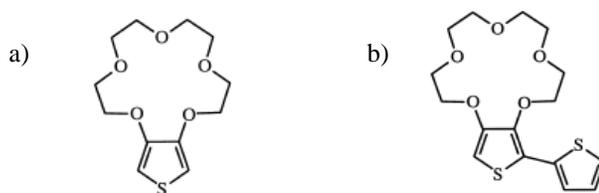


Fig. 32 Tiofenos polimerizados electroquímicamente.

La respuesta electroquímica del polímero b) no fue afectada por la presencia de cationes alcalinos. En contraste, una larga variación del pico de oxidación de la especie a) hacia potenciales más positivos fue observada en presencia de Na^+ . Los efectos más débiles fueron observados cuando se adiciona Li^+ y K^+ al electrolito. Bajo complejación catiónica, la densidad electrónica donada por los átomos de oxígeno del éter corona en el polímero decrece y consecuentemente, el potencial de oxidación del polímero aumenta. También una desviación de la coplanaridad de la cadena conjugada puede inducir un efecto similar.

Por otro lado, el aumento de la distancia entre el sistema conjugado y el éter corona podría contribuir no solamente a facilitar el transporte del catión en el polímero sino también a disminuir impedimentos estéricos del macrociclo en el polímero, haciendo más eficaz el reconocimiento electroquímico. Este objetivo fue alcanzado con polialquiltiofenos funcionalizados con el éter 12-corona-4, en el cual la corona se encuentra unida al tiofeno vía una cadena alquílica (Fig. 33)⁴³.

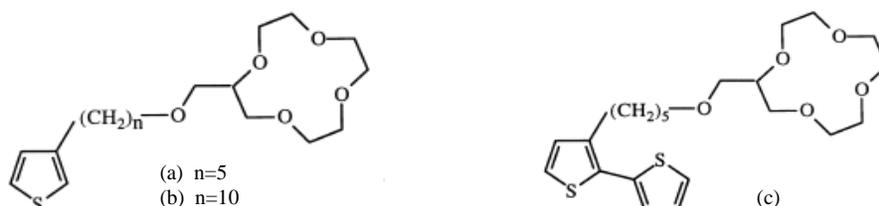


Fig. 33 Empleo de una cadena alquílica como espaciador flexible entre el tiofeno y un éter corona.

Hasta ahora, la detección electroquímica de los cationes por tiofenos sustituidos con éteres corona está basada en la perturbación de los procesos dopado/desdopado bajo el efecto de complejación, por consiguiente, la presencia de cargas positivas a lo largo del polímero conjugado puede afectar las propiedades de complejación del ligante.

La modificación del potencial redox del polímero también puede ser provocada por cambios conformacionales que confirman la formación del complejo, tal como lo demostraron Marsella y Swager^{44,45,46} Ellos sintetizaron y caracterizaron una serie de politiofenos sustituidos que experimentan grandes cambios en el band gap en respuesta a metales alcalinos.

La polimerización de los monómeros ilustrados en la fig. 34 se llevó a cabo por ambos tipos de oxidación: química y electroquímica, así como también por reacciones químicas de acoplamiento.

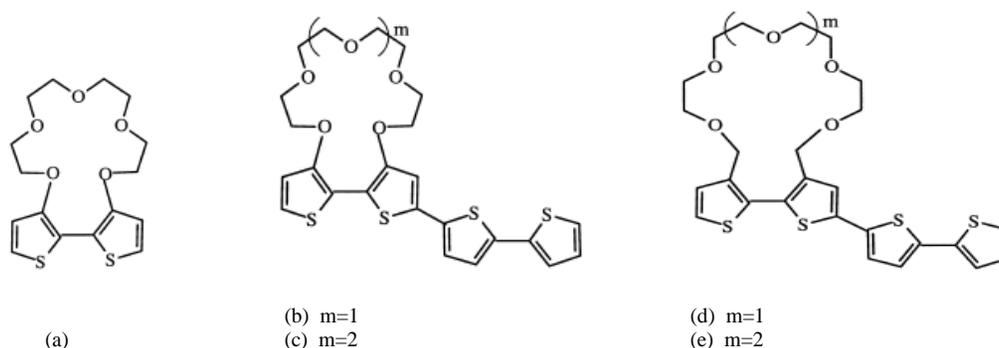


Fig. 34 Tiofenos funcionalizados con éteres corona.

Con la adición de metales alcalinos (K^+ , Na^+ o Li^+), ellos observaron fuertes efectos ionocrómicos, con un desplazamiento hipsocrómico del máximo de absorción y un aumento en el band gap del polímero.

En realidad, la complejación del metal obliga al anillo de tiofeno a dar una rotación y la cadena se tuerce con el fin de conseguir la máxima quelación, Fig. 35.

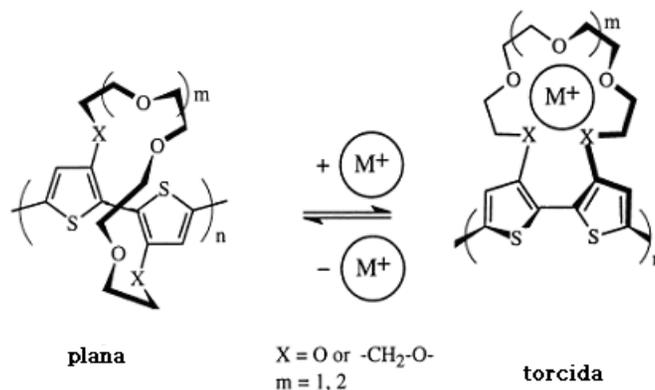


Fig. 35 Cambio conformacional inducido por complejación catiónica en politiofenos sustituidos con éteres corona.

Los polímeros que ellos obtuvieron a partir de (a) y (b), Fig. 34 mostraron el cambio más significativo para Na^+ , mientras que el polímero de (c) fue más receptivo para K^+ . Las diferencias observadas en el grado de rotación impuesto en la unidad de tiofeno fueron resultado de los distintos requerimientos conformacionales para cada metal.

Para (d) y (e), el espaciador de metileno entre el bitiofeno y la cadena de polieter tiene el efecto de aumentar el tamaño del macrociclo y también previene la donación electrónica de los oxígenos del macrociclo al anillo del tiofeno. Los polímeros obtenidos a partir de éstos son menos conjugados que los otros polímeros debido a grandes restricciones conformacionales; exhibieron actividad ionocrómica pobre, principalmente explicada por su baja afinidad de enlace, lo que resulta en un fallido mecanismo de rotación del anillo.

CAPÍTULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los disolventes y los reactivos empleados en la síntesis se adquirieron en fueron adquiridos de Aldrich y se utilizaron tal y como se recibieron, excepto el cloroformo el cual fue destilado y secado con CaH_2 .

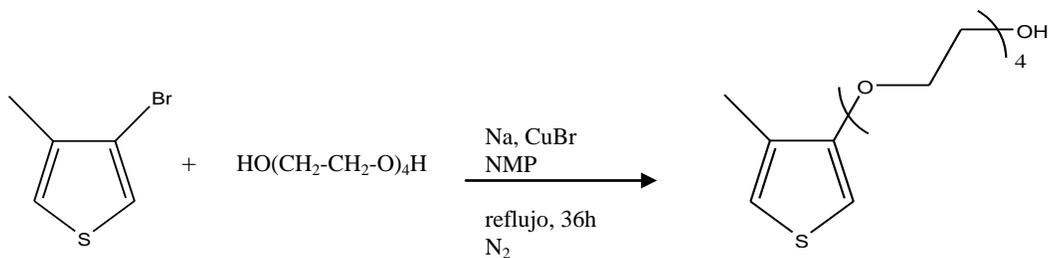
Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN fueron obtenidos con un equipo Bruker Avance 400, usando parámetros de adquisición estándares. Todas las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado y los espectros se obtuvieron operando a una frecuencia de 400 MHz para ^1H y a 100MHz para ^{13}C .

Los pesos moleculares fueron obtenidos en un equipo Waters Alliance 2695 con detector de índice de refracción 2414, con un banco de columnas HSP-Gel HRMBL, en THF, a un flujo de 0.5mL/min. a 35°C. Los estándares fueron de poliestiréno y el software utilizado es marca empower. Las muestras se prepararon utilizando tetrahidrofurano (THF) grado HPLC como disolvente.

La estabilidad térmica de los polímeros, se determinó por análisis termogravimétrico (TGA) de 20 a 200°C por medio del equipo TA Instruments Hi-Res modelo 2950. La adquisición de los datos se llevó a cabo en flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

Los termogramas de calorimetría diferencial de barrido fueron obtenidos en un TA Instruments, DSC Modulated Q100.

III.1 Síntesis del 3-metil-4-(tetraetoxi)tiofeno

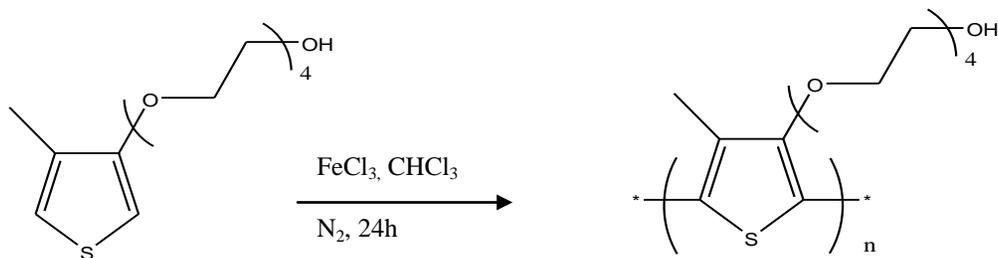


Se preparó una solución de (2.01g, 11.4 mmol) de 3-bromo-4-metiltiofeno y (1.96g, 13.6 mmol) de CuBr en 12mL de N-metilpirrolidinona. Posteriormente se adiciona un exceso de tetraetilenglicol (0.70g, 30 mmol) que previamente reaccionó con (0.7g, 30 mmol) de Na (s) para formar el alcoholato. La mezcla se coloca a reflujo bajo atmósfera inerte por 36h. Se deja enfriar y se filtra. El filtrado se lava con agua y se extrae con éter dietílico. La fase orgánica se seco con MgSO₄ y se concentra bajo presión reducida. La purificación se lleva a cabo en columna empleando acetato de etilo. El producto se obtiene como un aceite amarillo. Rendimiento 61%.

¹H RMN (CDCl₃, 400MHz, ppm): 6.81 (m, 1H), 6.17 (d,1H), 4.12 (t, 2H), 3.87 (t, 2H), 3.75 (m, 10H), 3.61 (t, 2H), 2.74 (OH).

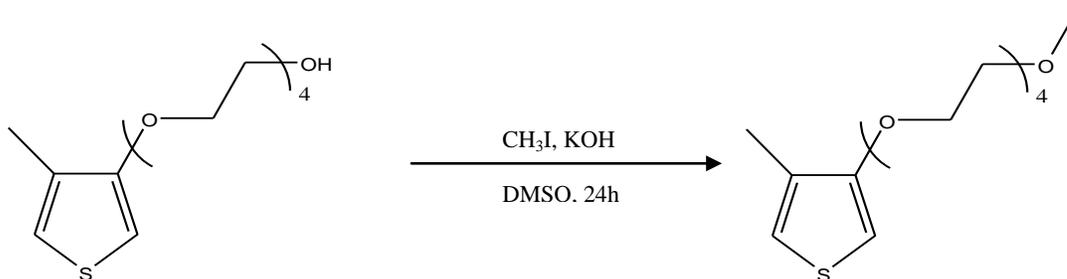
¹³C RMN (CDCl₃, 400MHz, ppm):155.96, 129.29, 120.10, 96.74, 72.71, 70.99, 70.79, 70.74, 70.44, 61.85.

III. 2 Polimerización del 3-metil-4-(tetraetoxi)tiofeno



En un matraz de 15mL, se prepara una solución de FeCl_3 en 2mL de cloroformo seco, bajo atmósfera inerte. Se disuelven (100 mg) del alcoxitiofeno en 2mL de cloroformo y agrega gota a gota. La polimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 24 horas. Se obtiene un sólido negro insoluble en los disolventes orgánicos comunes.

III.3 Síntesis del 3-metiltetra(oxietilen)oxi-4-metiltiofeno



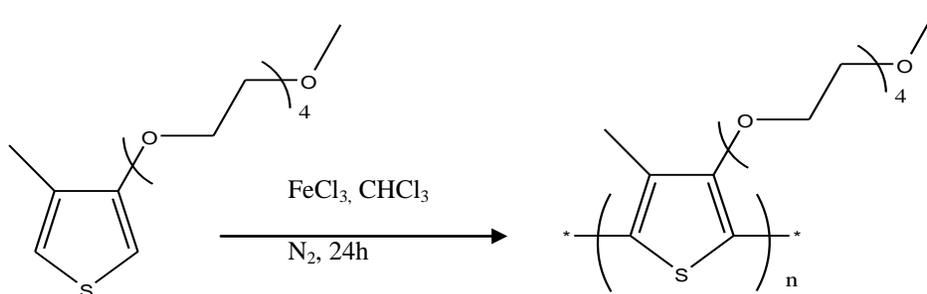
Se disuelven (6.54 mmol, 366.8 mg) de KOH en dimetilsulfóxido. Luego 200 mg (1.38 mmol) de 3-metil-4-(tetraetoxi)tiofeno se añade a la solución. Y la mezcla se deja reaccionar por 50min. Después de este tiempo, se agrega un exceso de yodometano (10.83 mmol, 1.537 g) al alcoholato. Se agita y se deja a temperatura ambiente por 24h.

La mezcla de la reacción se vierte en agua y se extrae con diclorometano. Se filtra sobre una cama de algodón y se seca al vacío. Se purifica en una columna de silica gel usando acetato de etilo como eluyente. El producto se obtiene como un aceite amarillo. Rendimiento 70%..

^1H RMN (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 6.81 (m, 1H), 6.16 (d, 1H), 4.09 (t, 2H), 3.73 (t, 2H), 3.68 (m, 8H), 3.55 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.09 (d, 3H).

^{13}C RMN (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 155.99, 129.27, 120.03, 96.63, 72.03, 70.99, 70.77, 70.72 (2C), 69.73, 59.62, 59.14, 12.86

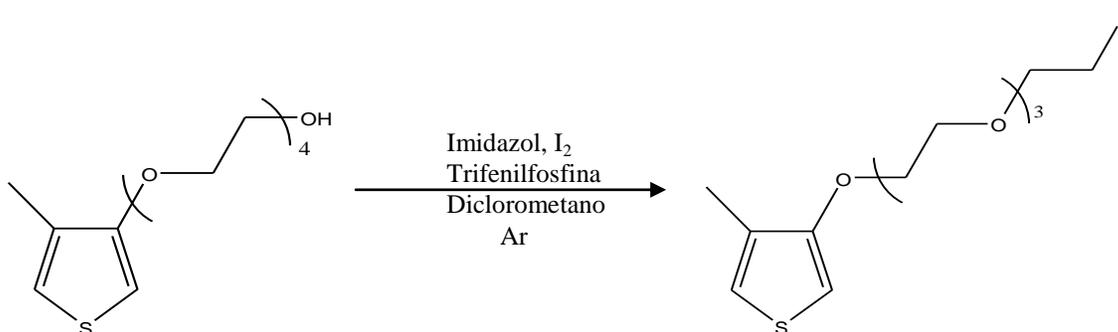
III.4 Polimerización del 3-metiltetra(oxietilen)oxi-4-metiltiofeno



En un matraz de 15mL, se coloca una solución de FeCl_3 (162.34 mg, 1mmol) en 2mL de cloroformo seco, bajo atmósfera inerte. Luego, una solución de (100 mg, 0.25 mmol) del 3-metiltetra(oxietilen)oxi-4-metiltiofeno en 2mL de cloroformo se añade gota a gota. La polimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 24 horas. Se obtiene un sólido negro soluble en cloroformo.

^1H RMN (CDCl_3 , 400MHz, ppm): 4.02, 3.78, 3.68, 3.54, 3.37, 2.31

III.5 Síntesis de 3-(((2-Yodoetil)trietoxi)oxi)-4-metilfeno



En un matraz redondo con 4 mL de diclorometano, se adicionaron trifenilfosfina (0.393 g, 1.5 mmol), imidazol (0.102 g, 1.5 mmol) de y yodo (0.381mg, 1.5mmol) bajo atmósfera de Argón.

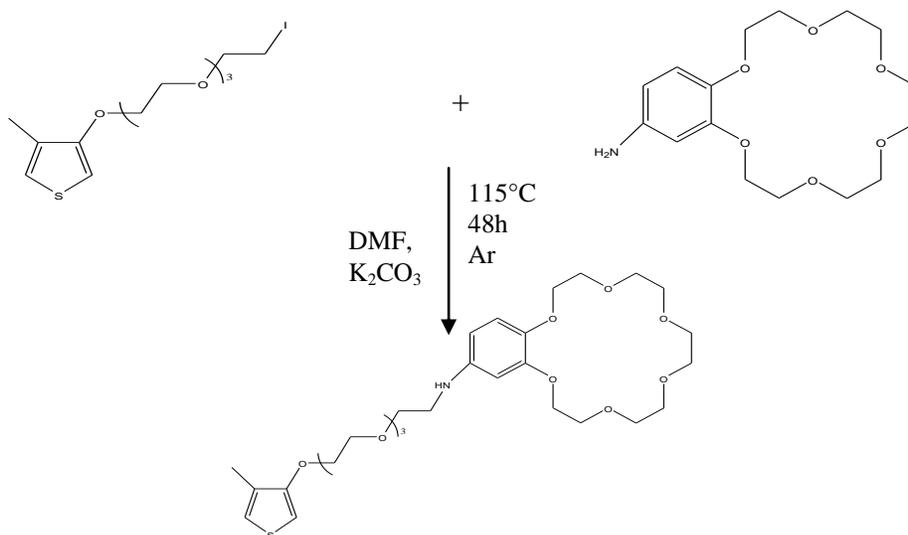
En otro matraz se preparó una solución de 3-dietoxi-4-metilfeno (0.290 g, 1mmol) en 1mL de diclorometano, la cual se mezcló con la primera solución preparada, se coloca en agitación a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte por un periodo de 3 horas.

Una vez terminada la reacción, se lavó con agua para eliminar las sales, se seco con MgSO₄ y se concentro bajo presión reducida. El producto se purificó en una columna de sílica gel utilizando una mezcla de hexano:acetato (80:20) como eluyente. Después se combinaron las fracciones que contenían el producto. El producto se obtiene como un aceite transparente.

¹H RMN (CDCl₃, 400MHz, ppm): 6.83 (m, 1H), 6.17 (d, 1H), 4.12 (t, 2H), 3.88 (t, 2H), 3.77 (m, 4H), 3.70 (m, 6H), 3.27 (t, 2H).

¹³C RMN (CDCl₃, 400MHz, ppm): 156, 129.28, 120.08, 96.68, 72.11, 71.05, 70.89, 70.78, 70.37, 60.7, 69.86, 3.12

III.6 Síntesis de 3-(((2-aminobenzo-18-corona-6-etil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno

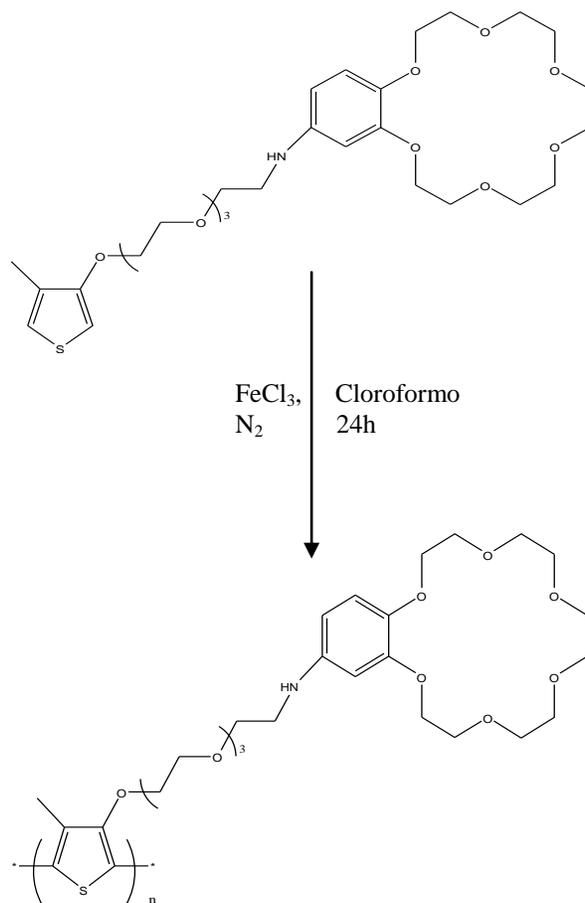


En un matraz de 25 mL se preparó una solución de 4'-aminobenzo-18-corona-6 (200 mg, 0.6109 mmol) y K₂CO₃ (96 mg, 0.695 mmol) en DMF. Posteriormente se agrega el 3-(((2-iodoetil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno (244 mg, 0.6109 mmol) disuelto en DMF. La mezcla se agita vigorosamente a 115°C por 48h y se mantiene bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo con cloroformo. La fase orgánica se secó con MgSO₄ y se concentró bajo presión reducida. El producto crudo se purificó mediante placa preparativa empleando como eluyente el sistema EtOAc:MeOH, 10:1. Se obtiene un aceite café. Rendimiento 35%.

¹H RMN (CDCl₃, 400MHz, ppm): 6.81 (m, 1H), 6.77 (d, 1H), 6.30 (s, 1H), 6.21 (m, 1H), 6.16 (t, 1H), 4.10 (m, 6H), 3.85 (m, 2H), 3.75 (m, 4H), 3.74 (m, 22H), 3.67 (t, 1H), 3.24 (t, 1H), 2.09 (s, 3H).

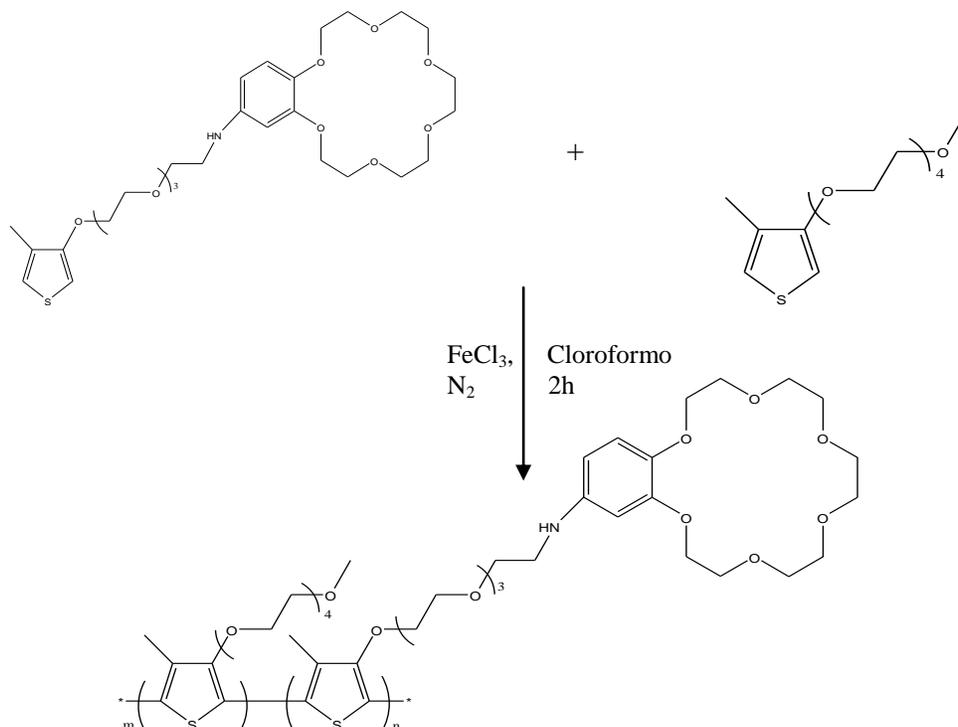
¹³C RMN (CDCl₃, 400MHz, ppm): 156.01, 150.45, 143.37, 141.70, 129.28, 120.10, 117.36, 105.68, 101.77, 96.72, 71.03, 70.92, 70.87, 70.83, 70.76, 70.58, 70.40, 69.86, 69.84, 69.77, 44.79, 12.90

III.7 Polimerización de 3-(((2-aminobenzo-18-corona-6-etil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno



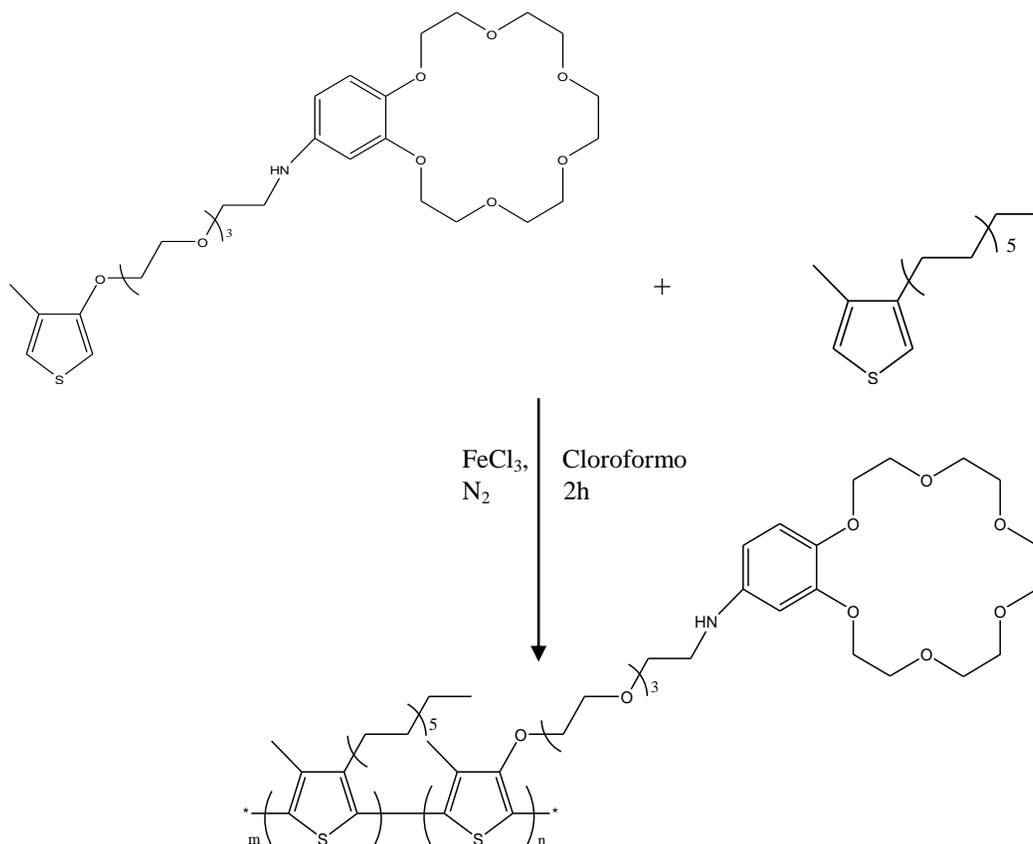
En un matraz de 15mL, se coloca una solución de FeCl_3 en 2mL de cloroformo seco, bajo atmósfera inerte. Luego, una solución de (30 mg, 50.05 mmol) del 3-(((2-aminobenzo-18-corona-6-etil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno disuelto en 2mL de cloroformo se añade al reactor gota a gota. La polimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 24 horas. Se obtiene un sólido negro insoluble en cualquiera de los disolventes orgánicos comunes. Rendimiento : 30%

III.8 Copolimerización de
 3-(((2-aminobenzo-18-corona-6-etil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno
 y
 3-metiltetra(oxietilen)oxi-4-metiltiofeno



En un matraz de 15 mL, se coloca una solución de FeCl_3 en 2 mL de cloroformo seco, bajo atmósfera inerte. Aparte, se preparan dos soluciones, la primera con (80 mg, 0.2 mmol) del 3-metiltetra(oxietilen)oxi-4-metiltiofeno disueltos en 2 mL de cloroformo y la segunda solución con (50 mg, 0.0834 mmol) del 3-(((2-aminobenzo-18-corona-6-etil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno disueltos en 2 mL de cloroformo, ambas soluciones se dosifican simultáneamente al reactor gota a gota. La polimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 2 horas. Se obtiene un sólido negro. Rendimiento 47%

III.9 Copolimerización de 3-(((2-aminobenzo-18-corona-6-etil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno y 3-dodeciltiofeno



En un matraz de 15 mL, se coloca una solución de FeCl_3 en 2 mL de cloroformo seco, bajo atmósfera inerte. Aparte, se preparan dos soluciones, la primera con (40 mg, 0.158 mmol) del 3-dodeciltiofeno disueltos en 2 mL de cloroformo y la segunda solución con (30 mg, 0.050 mmol) del 3-(((2-aminobenzo-18-corona-6-etil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno disueltos en 2 mL de cloroformo, ambas soluciones se dosifican simultáneamente al reactor gota a gota. La polimerización se lleva a cabo a temperatura ambiente bajo agitación constante durante 2 horas. Se obtiene un sólido negro. Rendimiento 50%

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 Síntesis de los monómeros

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de nuevos politiofenos funcionalizados con éteres corona para su posible aplicación como sensores químicos.

La síntesis comenzó con la preparación de distintos monómeros (M1 y M2) a partir del 3-bromo-4-metiltiofeno. A continuación se muestra el diagrama general de síntesis (Fig. 33).

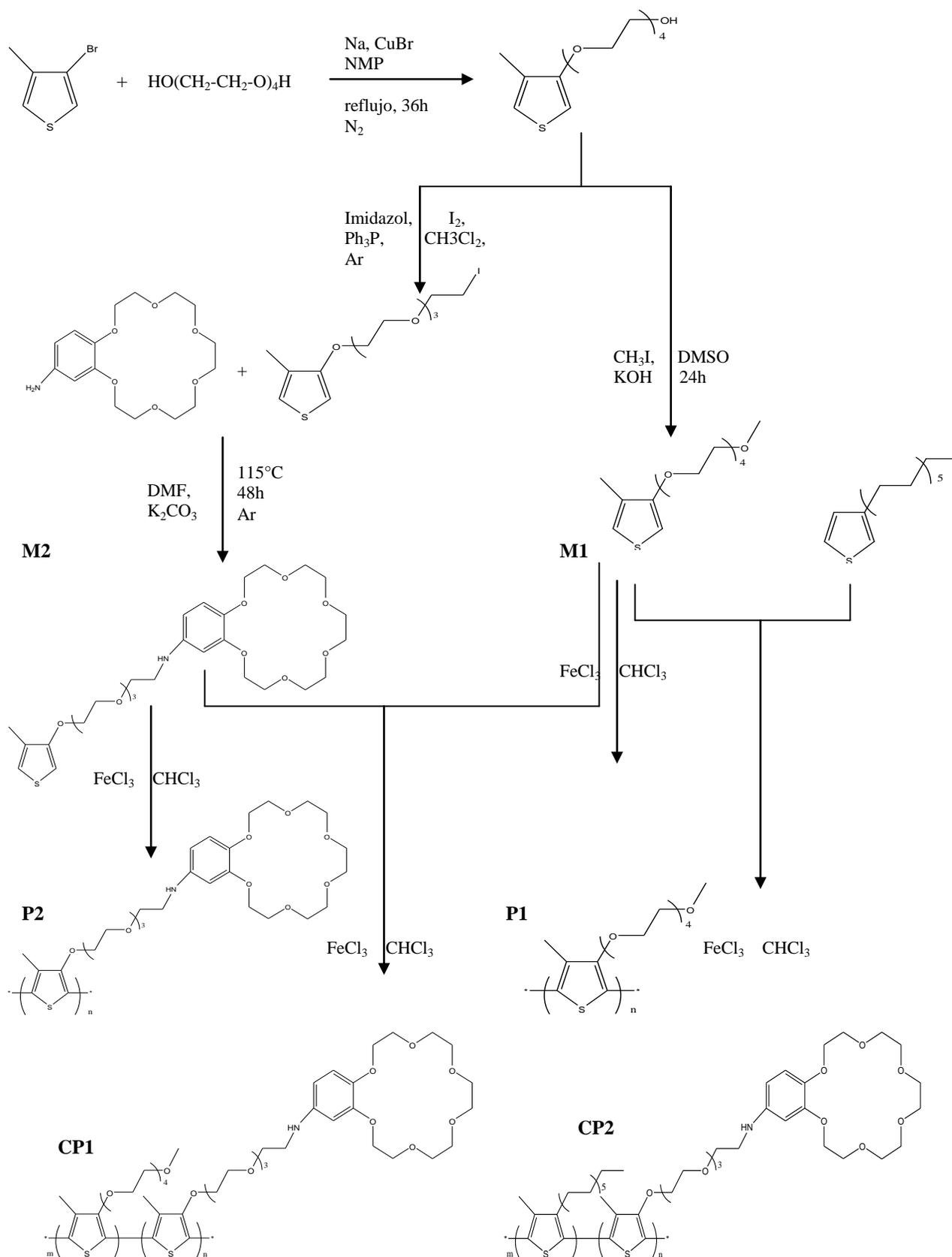


Fig. 33 Diagrama general de síntesis.

IV.1.1 Síntesis de M1

En base a métodos de síntesis anteriores²², para sintetizar el monómero, M1, el primer paso fue tratar el tetraetilenglicol en presencia de sodio metálico para formar el alcóxido. Posteriormente, éste se hizo reaccionar con el tiofeno empleando CuBr como catalizador (Fig. 34).

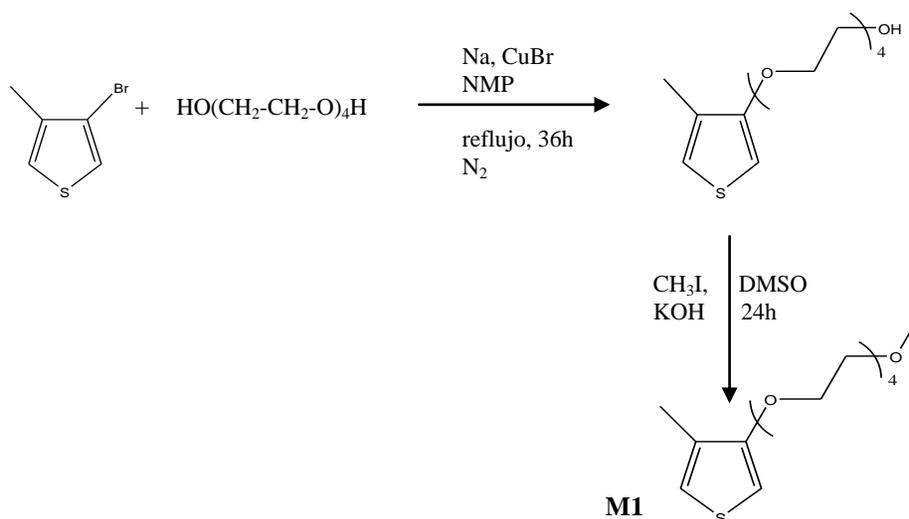


Fig. 34 Diagrama de síntesis del monómero M1.

El 3-metil-4-tetra(etilenoxi)oxitiofeno se obtuvo como un aceite amarillo, con un rendimiento del 60% .

En el espectro de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) ^1H correspondiente (Fig. 35), se pueden observar las señales características de los protones α del tiofeno a (6.82 y 6.18 ppm), así, como las señales de los metilenos de la cadena de tetraetilenglicol (3.59 a 4.13 ppm).

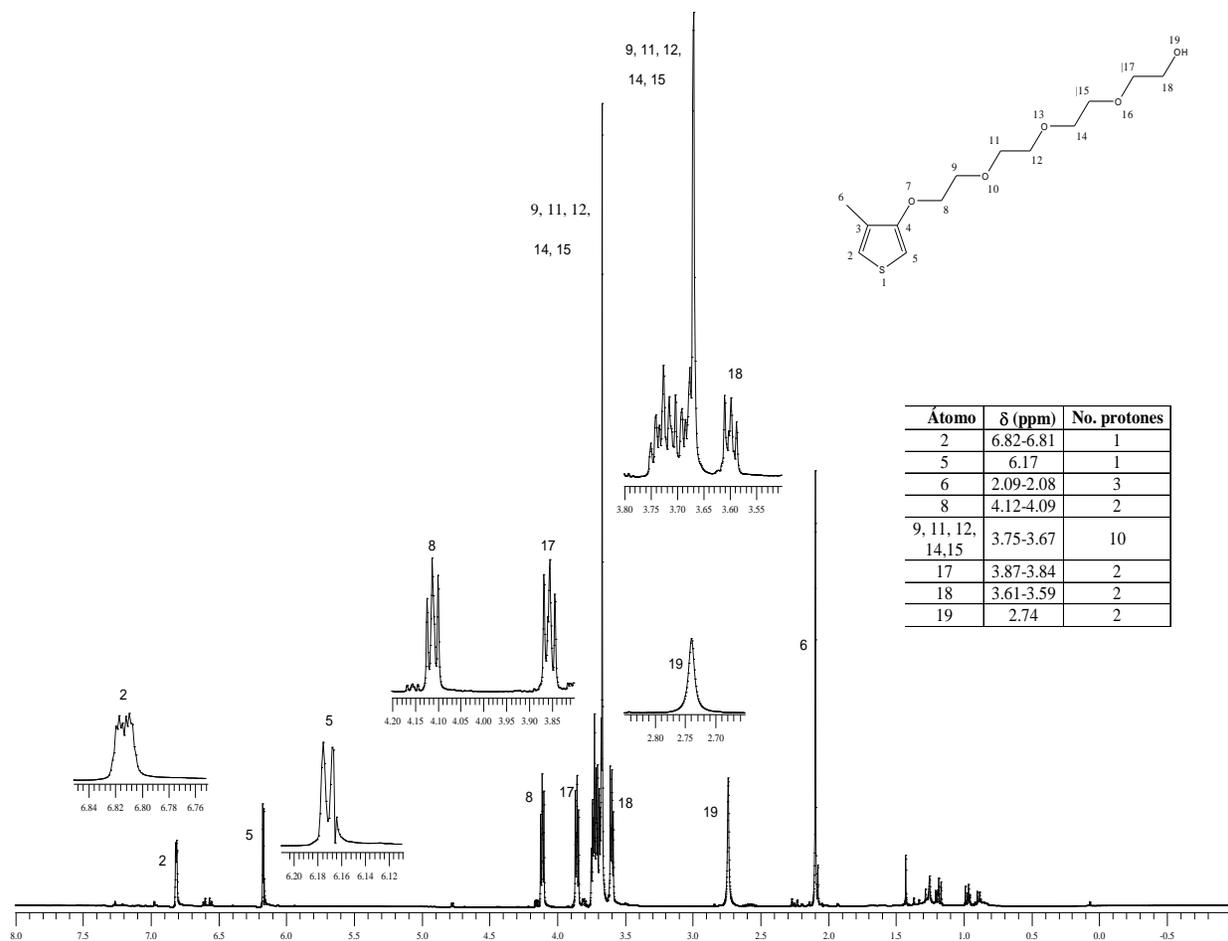


Fig. 35 Espectro ^1H -RMN del 3-metil-4-tetra(etilenoxi)oxitiofeno.

Por otro lado, el espectro de ^{13}C -RMN (Fig. 36) presenta 4 señales en la región aromática correspondientes a los carbonos del tiofeno (155.96 a 96.74 ppm) así como una señal específica para cada carbono de la cadena de tetraetilenglicol, registrando el menor desplazamiento a 61.85 ppm al carbono vecino al grupo hidroxilo, pues es el que se encuentra más protegido. Se detectó también la presencia del metilo en la posición 3 del anillo mediante la señal que aparece a 12.89 ppm.

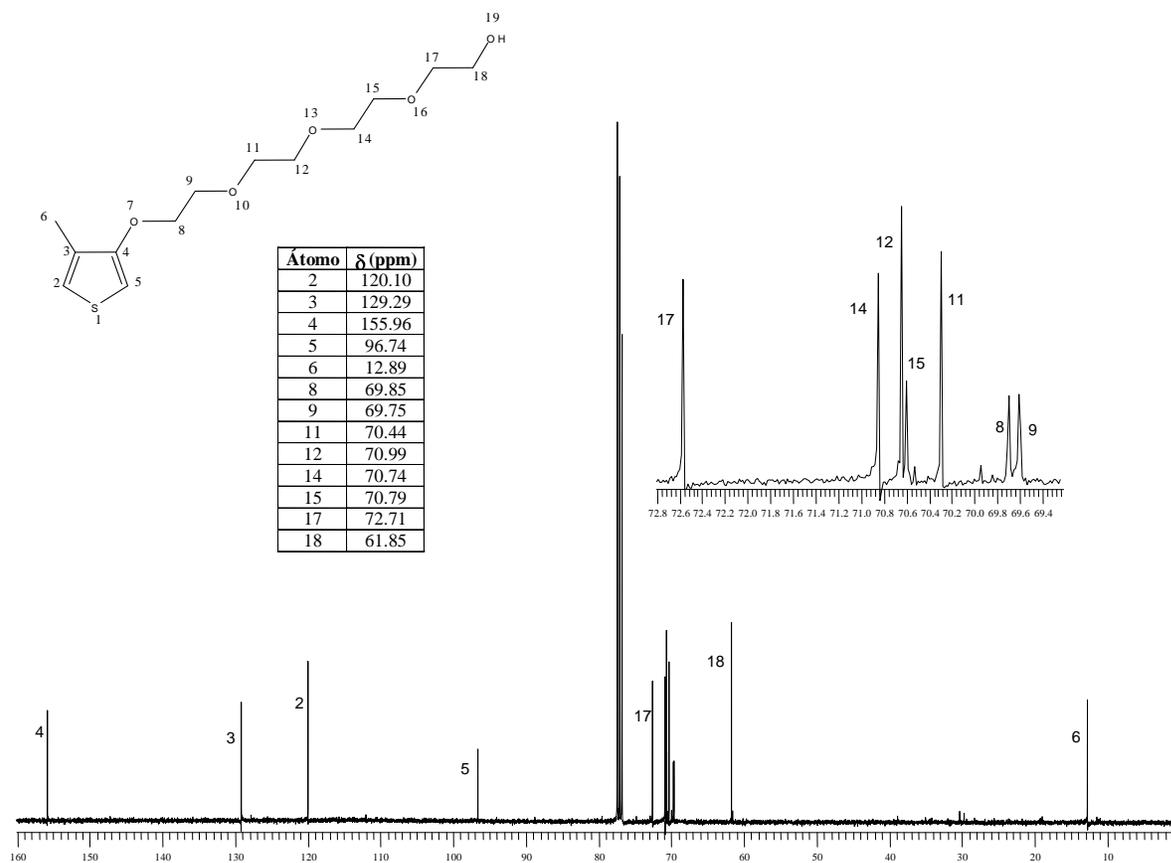


Fig. 36 Espectro ^{13}C -RMN del 3-metil-4-tetra(etilenoxi)oxitiofeno.

Como segundo paso para la síntesis de M1, se llevó a cabo una reacción de protección del grupo OH del alcoxitiofeno. Esto se hizo con la finalidad de obtener después de polimerización, un material con alta solubilidad en solventes orgánicos comunes tales como cloroformo, tetrahidrofurano, acetona, acetato de etilo, etc. La reacción se llevó a cabo de a temperatura ambiente, en dimetilsulfóxido empleando yodometano para formar el éster e hidróxido de potasio como catalizador; de acuerdo a condiciones previamente establecidas.¹⁷ El rendimiento fue del 60%.

Una vez obtenido el monómero M1, se purificó por cromatografía en columna en sílica gel y se obtuvo un aceite amarillo el cual se caracterizó mediante RMN.

El espectro de ^1H RMN de M1 (Fig. 37) presenta nuevamente las señales correspondientes a los protones del anillo de tiofeno (6.81, 6.16 ppm), el metilo β al anillo de tiofeno (2.09 ppm), los metilenos del espaciador (4.09 a 3.55 ppm), así como una nueva señal en 3.37 ppm correspondiente al grupo metilo terminal de la cadena de oligo(etilenglicol).

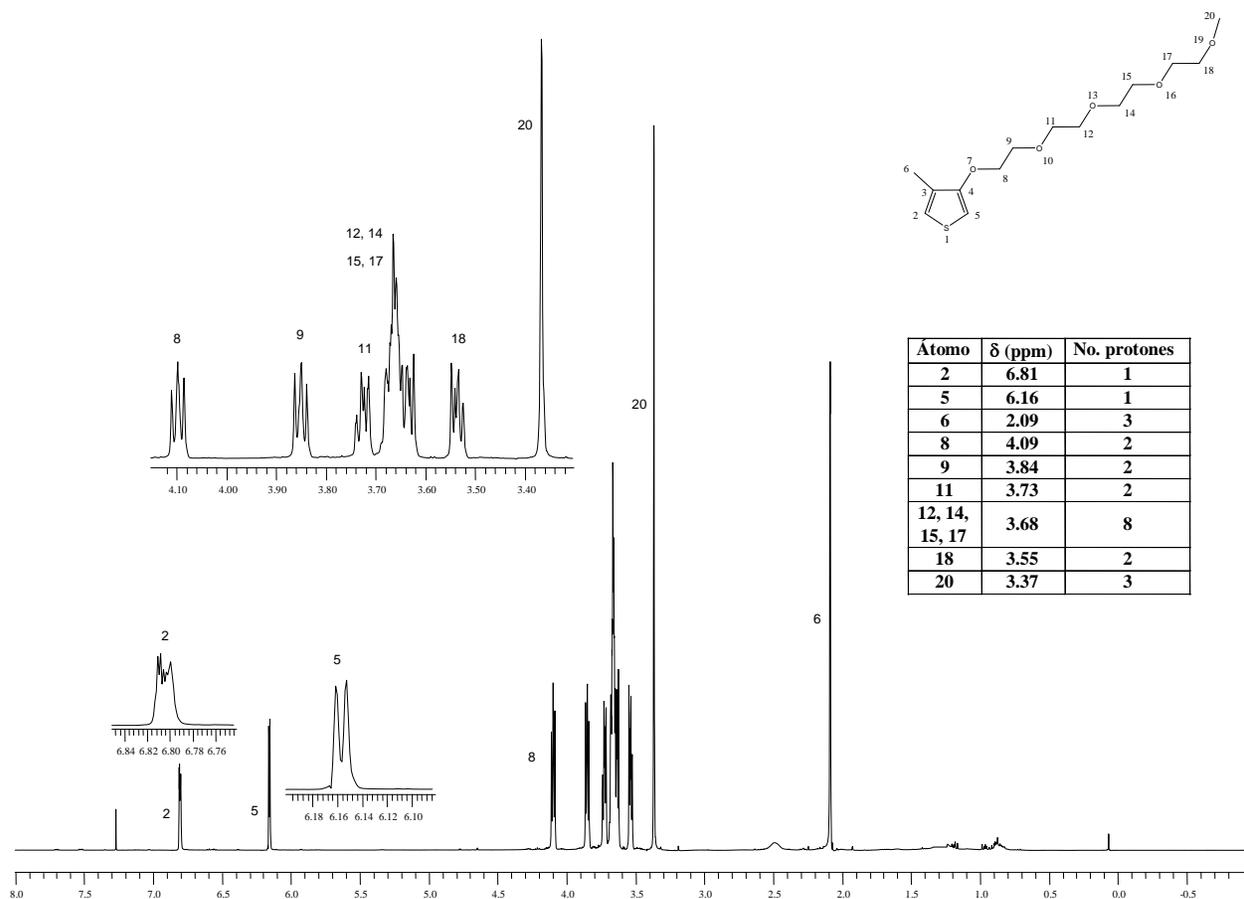


Fig. 37 Espectro ^1H -RMN del monómero M1.

En el espectro de ^{13}C RMN, se observan también las señales presentes en el espectro del 3-metil-4-tetra(etileno)oxitiofeno, correspondientes a los 4 carbonos del anillo aromático (155.99 a 96.63 ppm), los ocho carbonos de la cadena lateral (72.03 a 69.73 ppm), el metilo en la posición 3 (12.86 ppm) y aparece además una señal que confirma la presencia del metilo terminal de la cadena de oligo(etilenglicol) a 59.14 ppm.

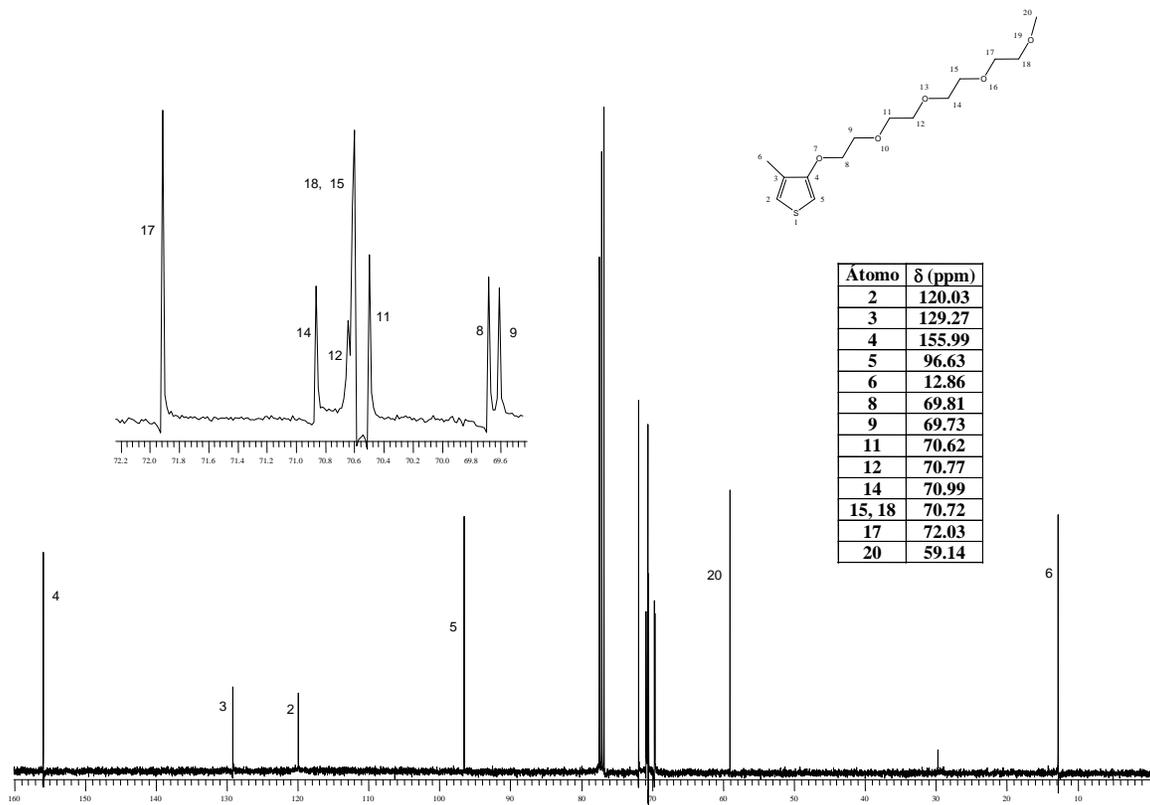


Fig. 38 Espectro ^{13}C -RMN del monómero M1.

IV.1.2 Síntesis de M2

Para sintetizar el segundo monómero M2, se realizó una reacción de sustitución nucleofílica para remplazar el grupo OH del 3-metil-4-tetra(etilenoxi)oxitiofeno por un mejor grupo saliente, es decir, el yodo. Posteriormente el 3-iodotetra(etilenoxi)oxi-4-metiltiofeno se hizo reaccionar con el 4'-aminobenzo-18-corona-6 en condiciones anhidras y bajo atmósfera inerte (Fig. 39).

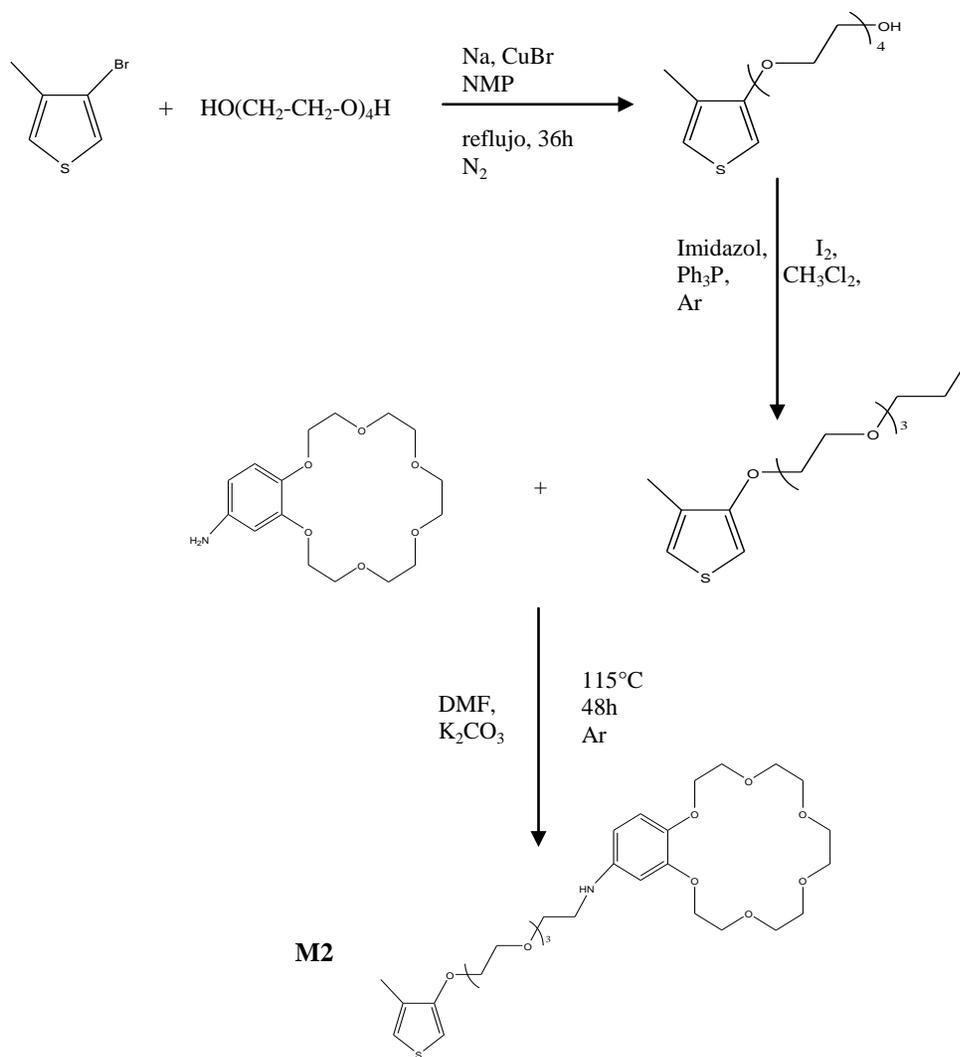


Fig. 39 Diagrama de síntesis del monómero M2.

La reacción de iodación se llevó a cabo de acuerdo a las condiciones establecidas en trabajos previos⁴⁷. Se mezclaron imidazol, trifenilfosfina y yodo en diclorometano, aparte se preparó una solución del alcoxitifeno disuelto en diclorometano. Se combinaron ambas soluciones y al cabo de 3 horas finalizó la reacción. La obtención del compuesto yodado mediante esta ruta, es bastante rápida pues permite reducir pasos de síntesis al evitarse la tosilación o mesilación. Además, es bastante eficaz y el rendimiento es superior al 70%. Una vez purificado el producto, se obtiene un aceite amarillo pálido el cual fue caracterizado mediante resonancia magnética nuclear ¹H-RMN y ¹³C-RMN.

El espectro ¹H-RMN del producto (Fig. 40) presenta las dos señales de los protones del tiofeno a 6.83 y 6.17 ppm, la señal del metilo en la posición β del anillo a 2.10 ppm, así como las señales correspondientes a la cadena de tetraetilénglicol (4.12 a 3.70 ppm). Destaca un desplazamiento a campo alto del átomo de carbono vecino al yodo (3.27 ppm), lo cual se debe a que el carbono se encuentra más protegido de lo que se encontraba en el alcoxitifeno pues el halógeno es menos electronegativo que el oxígeno. Se observó también la desaparición de la señal característica del grupo alcoxi ubicada en 2.74 ppm en el espectro del alcoxitifeno.

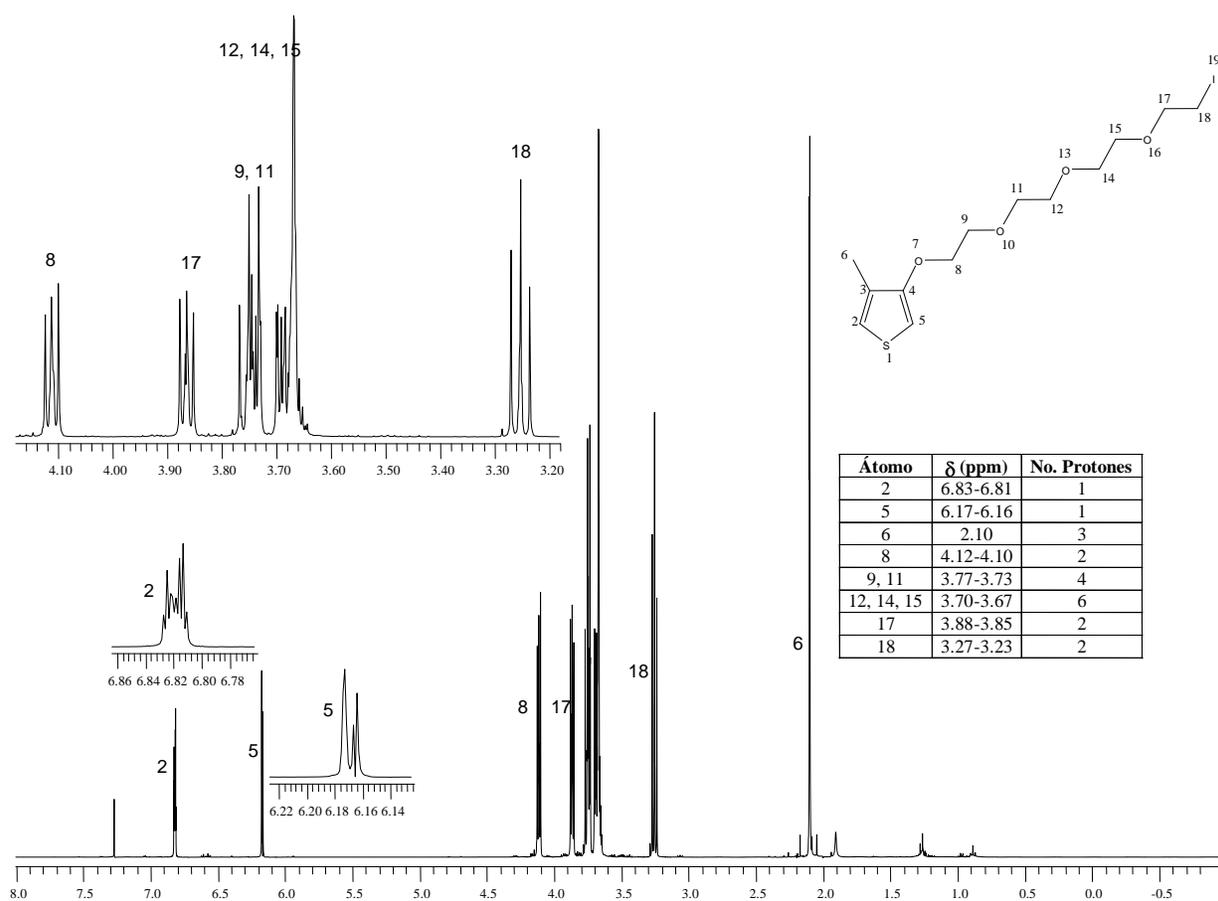


Fig. 40 Espectro ^1H -RMN del 3-Yodotetra(etilenoxi)tietoxi)oxi-4-metilthiopheno.

En el espectro de ^{13}C -RMN (Fig. 41), se siguen registrando las cuatro señales de los carbonos del anillo aromático (156.0, 129.28, 120.08, 96.68 ppm), así como las señales de los carbonos de la cadena oxalquímica (72.11a 69.78 ppm), y del metilo en la posición 3 (12.92 ppm). Al igual que en el espectro de ^1H -RMN, se registró un desplazamiento hacia campo bajo, en este caso para el carbono unido al yodo (3.12 ppm), lo cual se debe a que el carbono se encuentra más protegido.

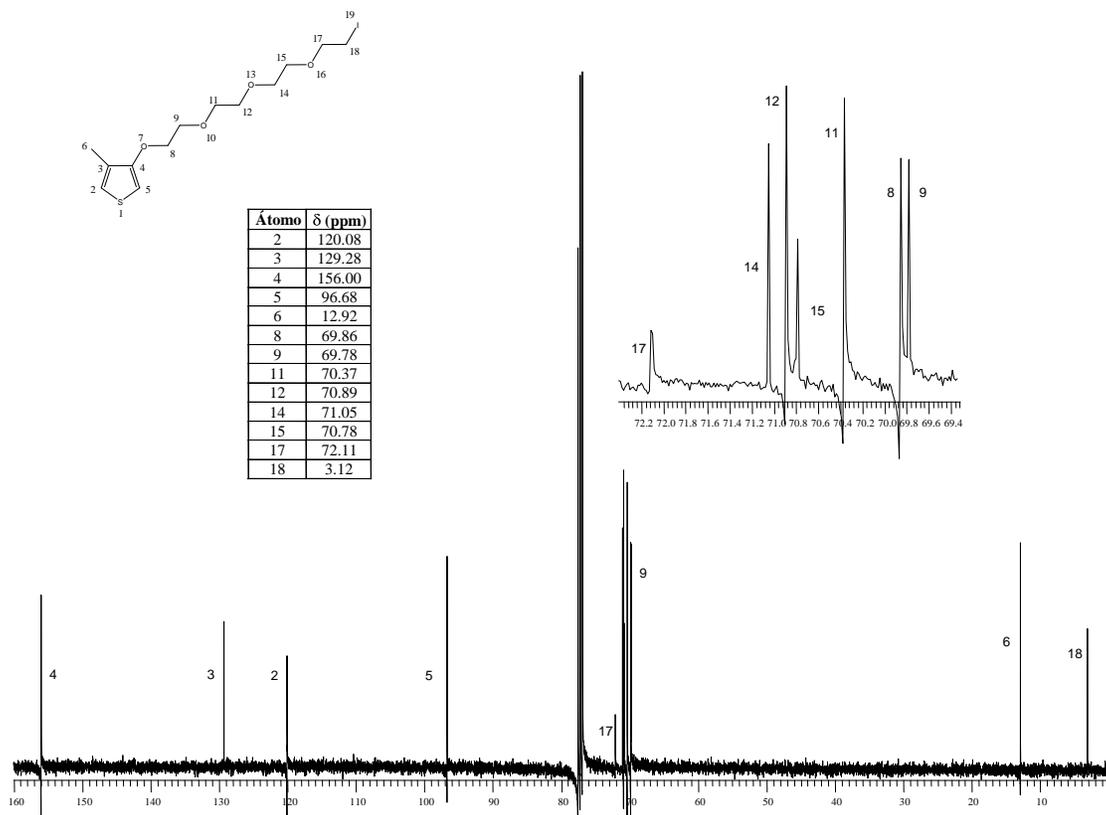


Fig. 41 Espectro ^{13}C -RMN del 3-Yodotetra(etileno)oxi-4-metil-tiofeno.

Una vez obtenido el producto yodado, se llevó a cabo la reacción de acoplamiento entre éste y el éter aminobenzo-18-corona-6. La síntesis del monómero M2, se llevó a cabo a 120°C , empleando dimetilformamida (DMF) como disolvente y una cantidad catalítica de K_2CO_3 , según estudios descritos anteriormente para reacciones entre grupo amina y grupo yodo⁴⁸. Tanto el éter como el producto yodado son compuestos sensibles a la luz y al oxígeno del ambiente, por lo que la reacción se llevó a cabo bajo atmósfera inerte. Debido a la presencia de numerosas especies con Rf muy parecido, el producto fue separado mediante placa preparativa de cromatografía en capa fina (TLC). Éste se obtuvo como un aceite café muy viscoso, el rendimiento de la reacción fue del 30%.

El segundo monómero fue caracterizado mediante RMN, en el espectro de ^1H RMN (Fig. 42) se pudieron observar las señales de los dos protones del tiofeno (6.81, 6.16 ppm), el metilo en la posición 3 del tiofeno (2.09 ppm), los metilenos pertenecientes a la cadena de tetraetilénglicol así como los del éter corona (4.10 - 2.09 ppm), y los protones aromáticos del grupo fenilo (6.77 - 6.21 ppm).

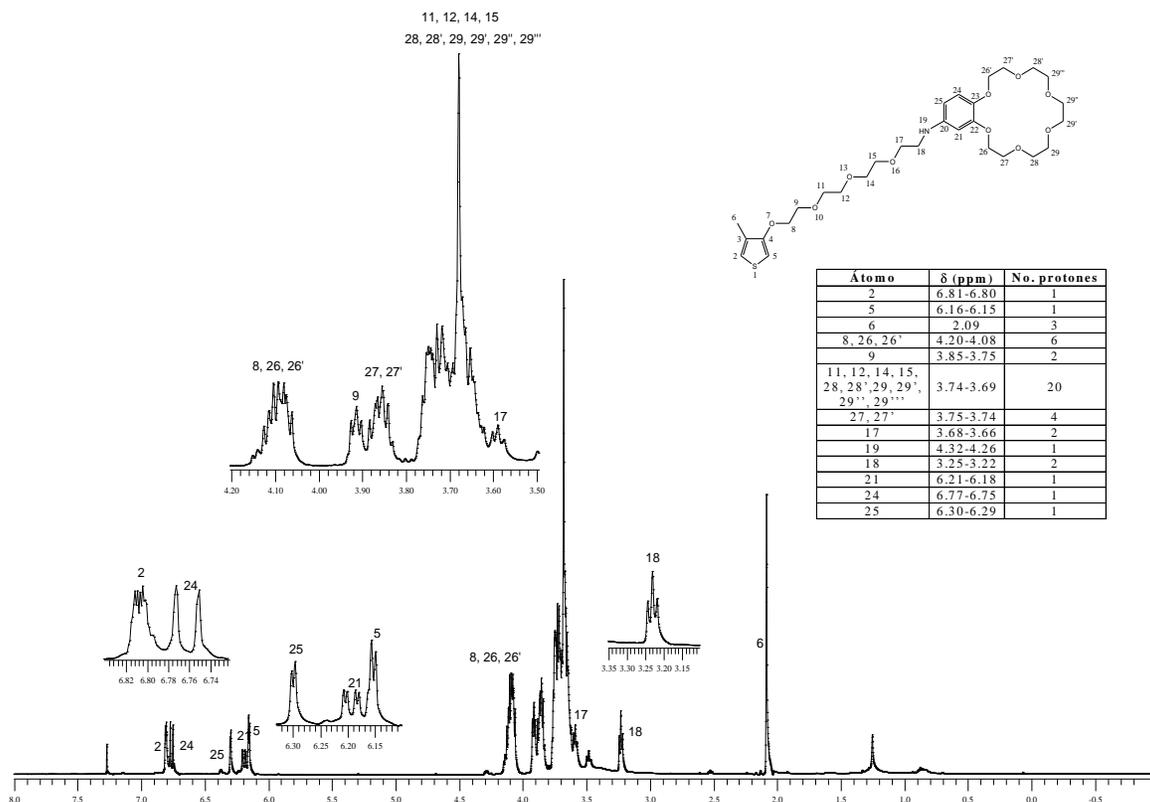


Fig. 42 Espectro ^1H -RMN del monómero M2.

En cuanto al espectro de ^{13}C -RMN (Fig. 43), en la región aromática, se identificaron las señales de los cuatro carbonos del anillo del tiofeno así como las señales de los seis carbonos aromáticos (150.45 a 101.77 ppm). También, se identificaron los carbonos del espaciador y los carbonos del éter corona (71.03 a 69.77 ppm), el carbono del metilo en la posición 3 (12.909 ppm) y el carbono de la cadena lateral que se encuentra unido al grupo amino (29.85 ppm).

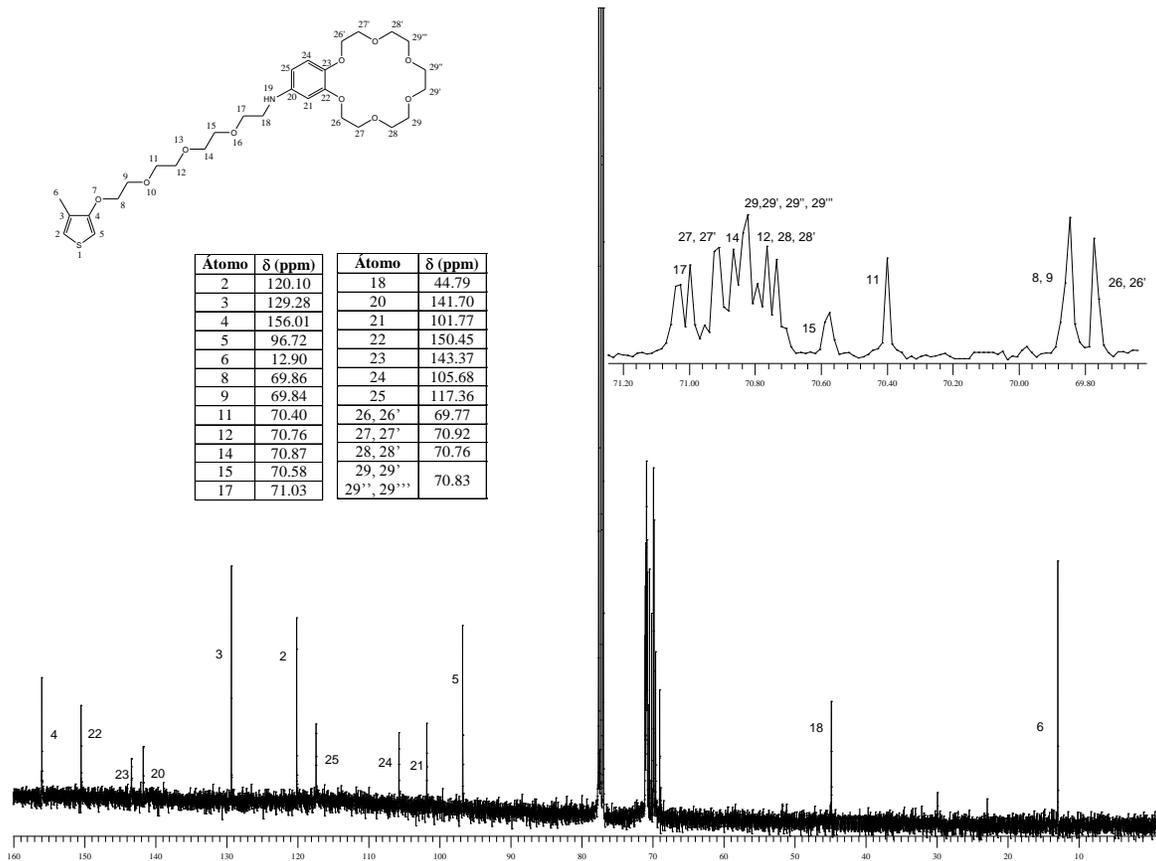


Fig. 43 Espectro ¹³C-RMN del monómero M2.

IV.2 Síntesis de los polímeros

IV.2.1 Síntesis de P1

Una vez que se caracterizó el monómero M1, éste fue polimerizado mediante una reacción química oxidativa en presencia de FeCl_3 (Fig. 44).

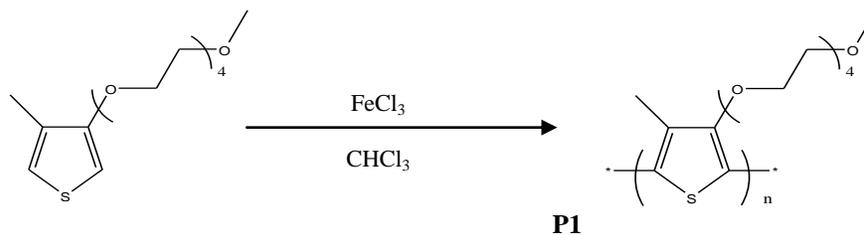


Fig. 44 Diagrama de síntesis del polímero P1.

El polímero correspondiente, fue obtenido como un sólido negro altamente soluble en cloroformo, tetrahydrofurano y diclorometano, formando una solución amarilla. En disolventes pobres como acetona, acetato de etilo y acetonitrilo se obtiene una solución violeta, la cual se torna amarilla al ser calentada. El polímero fue parcialmente soluble en metanol cuando es calentado e insoluble en dimetilsulfóxido.



Fig. 45 Solubilidad del polímero P1.

Al polímero solubilizado en cloroformo, se le evaporó el disolvente y se obtuvo una película de color violeta que al ser calentada por arriba de 100°C adquiere una

coloración amarilla. El cambio, tanto en estado sólido como en solución está relacionado con una forma menos conjugada o conformación torcida de la cadena principal. Es decir que mediante el efecto de la temperatura, las cadenas adquieren mayor libertad de movimiento y se tuercen desviándose de la planaridad.

La regioregularidad de P1 fue revelada mediante la interpretación del espectro ^1H -RMN (Fig. 46). La existencia de dos tipos de conformaciones distintas en el polímero (cabeza-cabeza y cabeza-cola) se confirmó debido a la presencia de una señal intensa alrededor de 2.3 ppm y otra de menor intensidad en 2.2 ppm.

La relación de intensidades de estas señales confirma que el polímero P1 presenta una estructura altamente regioregular.

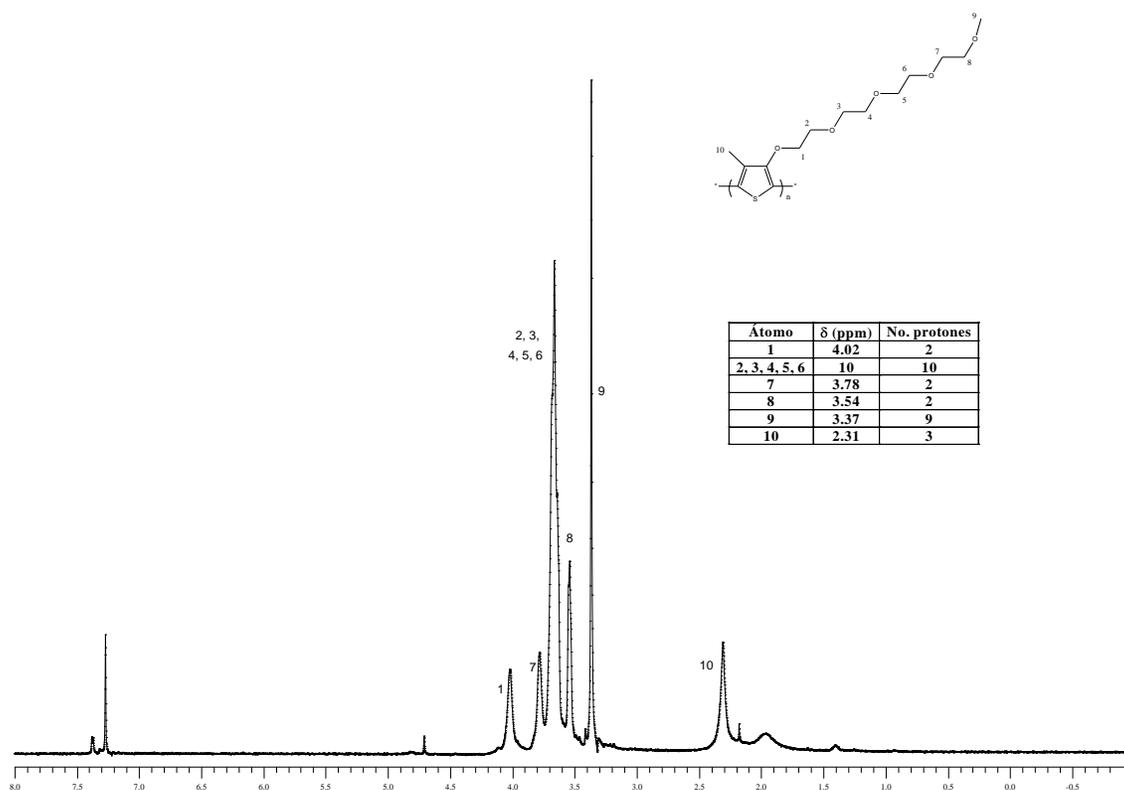


Fig. 46 Espectro ^1H -RMN del polímero P1.

IV.2.2 Síntesis de P2 y CP1

El siguiente paso fue la polimerización del monómero M2, por el método ya citado (Fig. 14). En este caso, P2 se obtuvo como un sólido negro, el cual debido a su insolubilidad no pudo ser caracterizado mediante las técnicas disponibles.

En vista de la falta de solubilidad del polímero anterior, se decidió llevar a cabo la copolimerización entre el monómero sustituido con el éter corona, M2 y el monómero M1. La reacción se llevó a cabo en cantidades estequiométricas mediante la reacción química oxidativa empleando FeCl_3 como catalizador (Fig. 47). En este caso, la reacción se detuvo después de transcurridas 2 horas. El polímero se precipitó y se lavó repetidamente con metanol obteniéndose un sólido rojo-negruzco.

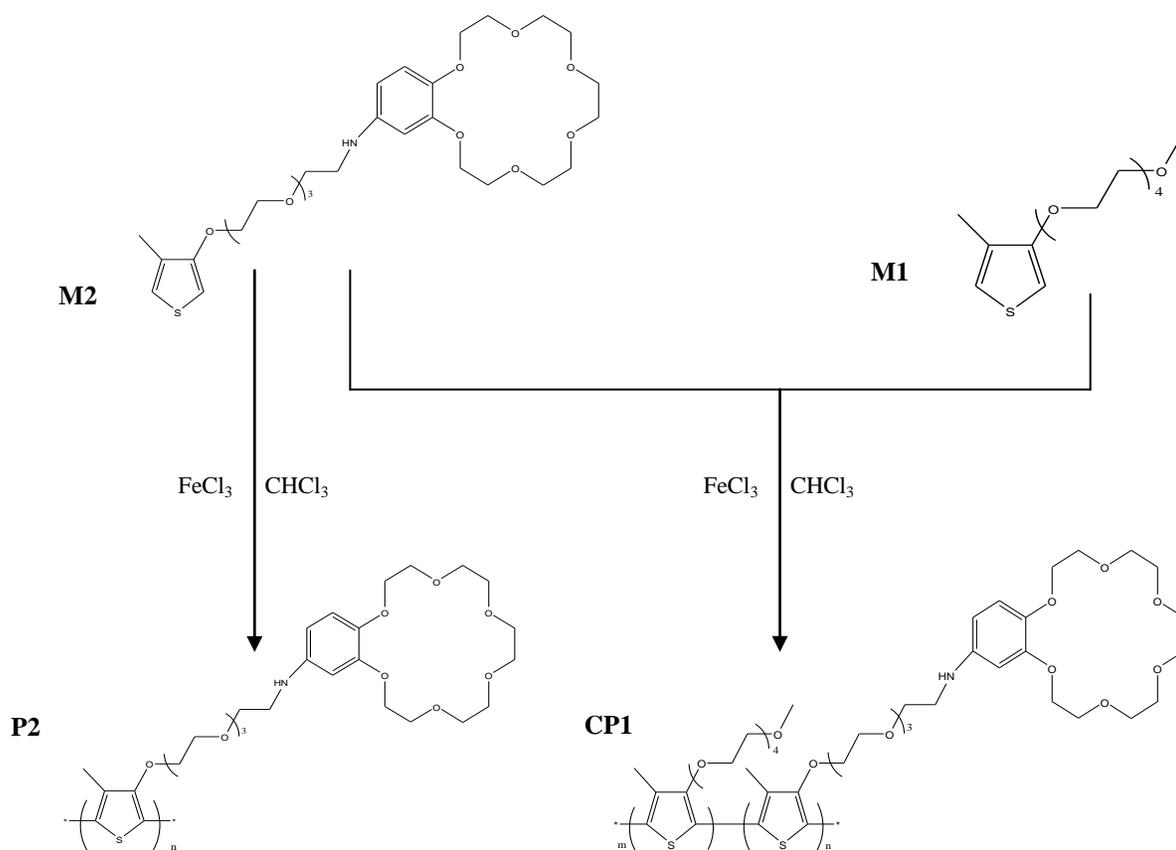


Fig. 47 Diagrama de síntesis del polímero P2 y del copolímero CP1.

El copolímero CP1 presentó una parte soluble en clorotorno que forma una solución anaranjada y otra insoluble en los disolventes orgánicos comunes. La parte soluble produjo una película roja muy oscura, la cual al ser calentada por arriba de 200°C se torna amarilla de manera reversible es decir que al enfriarla recobra su color inicial.

La regioregularidad de CP1, fue corroborada mediante ^1H -RMN (Fig. 48). En este espectro, se pudieron asignar las señales características de los carbonos aromáticos de la corona (7.33, 7.20, 6.77 ppm), los metilenos de la cadena de tetraetilénglicol y de la corona (4.23, 4.10, 3.69, 3.54 ppm), así como las señales correspondientes al metilo terminal de la cadena oxalquímica en el monómero M1 (3.37 ppm). La señal del metilo en la posición 3 (2.33 ppm) sufre un ligero desdoblamiento debido a la presencia del grupo tanto en M1 como en M2.

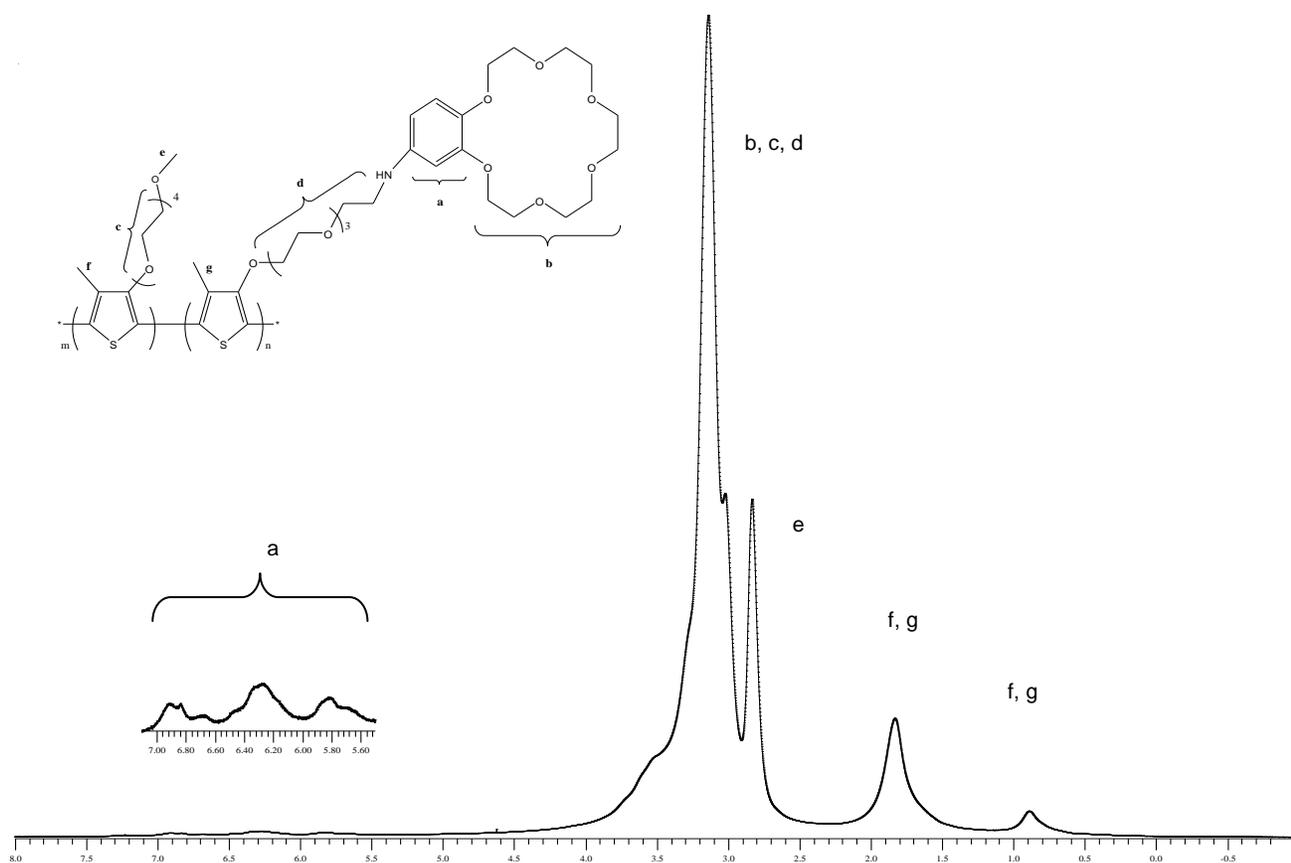


Fig. 48 Espectro ^1H -RMN del copolímero CP1.

IV.2.3 Síntesis de CP2

Un segundo copolímero (CP2) fue obtenido copolimerizando M2 con 3-dodeciltiofeno empleando FeCl_3 como agente oxidante (Fig. 49).

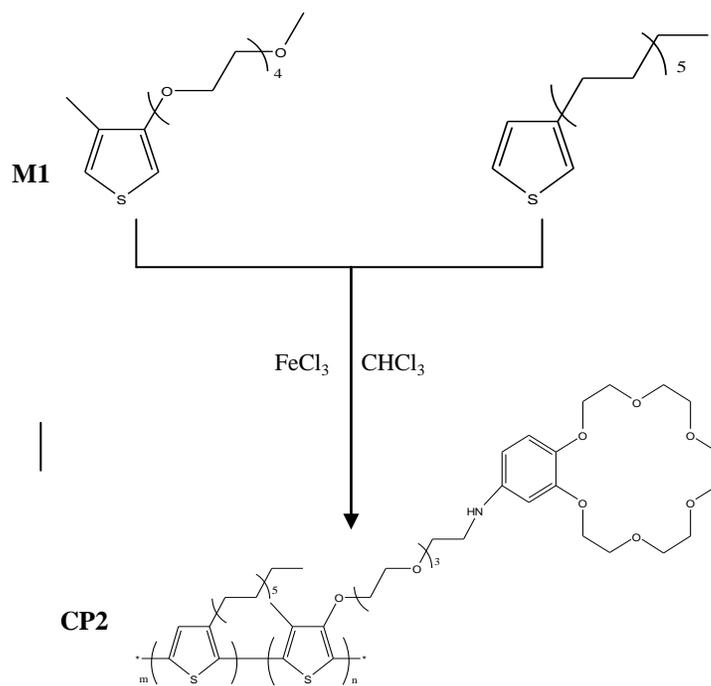


Fig. 49 Diagrama de síntesis del copolímero CP2.

El copolímero CP2 fue altamente soluble en cloroformo y tetrahidrofurano formando una solución naranja. El polímero forma una película roja la cual se torna naranja al ser calentada alrededor de los 150°C.

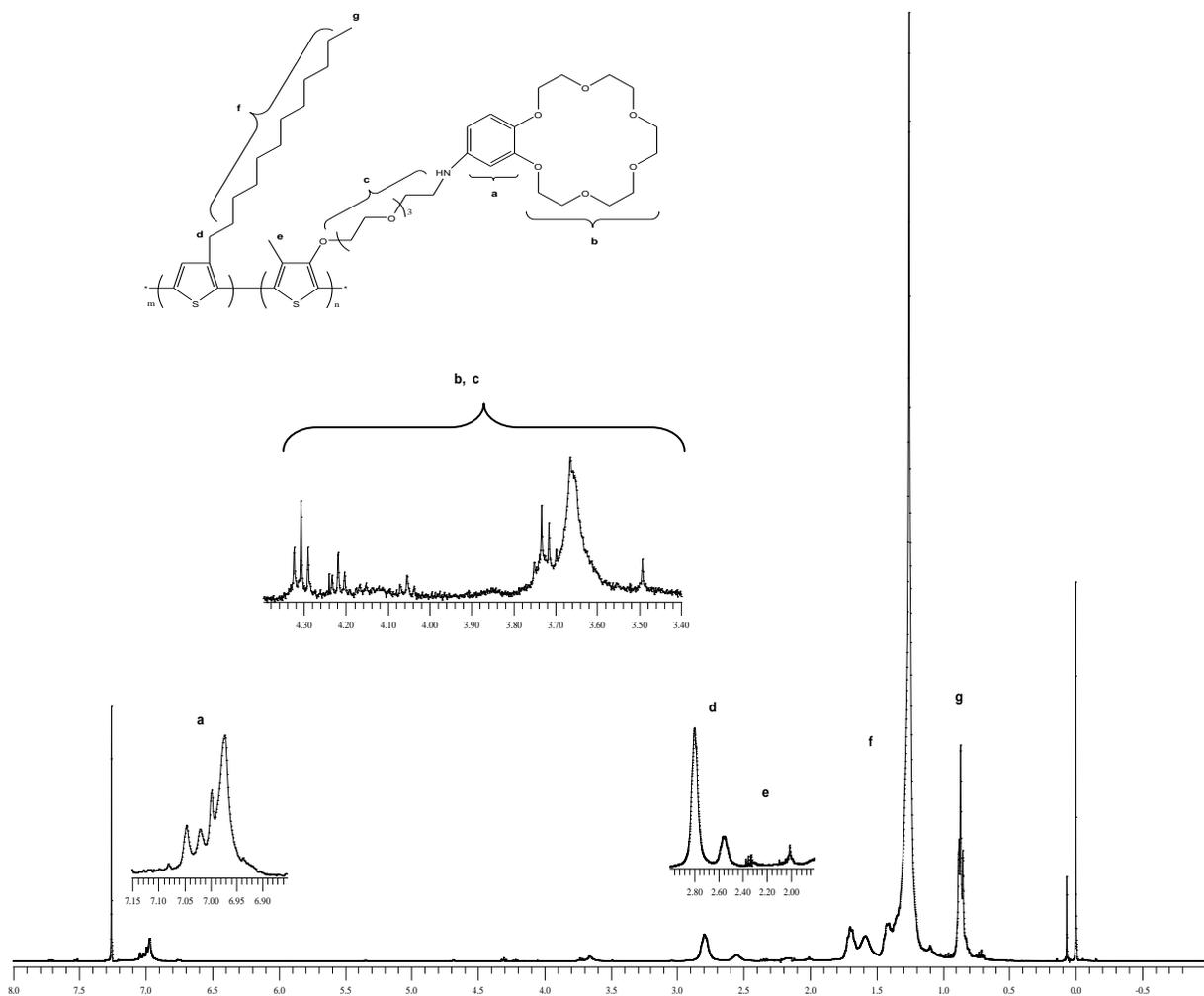


Fig. 50 Espectro ^1H -RMN del copolímero CP2.

El espectro de CP2 es muy similar al de su polímero análogo CP1 solo que en el espectro de éste se observa un multiplete en la región comprendida entre 1.8-1.0 ppm seguido de un triplete bien definido que aparece a 0.85 ppm debido al metilo terminal de la cadena del grupo dodecil presente en algunas de las unidades repetitivas.

IV.2.4 Pesos moleculares de los polímeros

Se evaluaron los pesos moleculares de los polímeros obtenidos que resultaron ser solubles, mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1 Pesos moleculares de los polímeros obtenidos.

Polímero	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PD
CP1	20185	10833	1.86
CP2	90518	46824	1.93

Ambos polímeros mostraron pesos moleculares de medios a altos con polidispersidades amplias entre 1.8 y 1.9. No se pudieron obtener los pesos moleculares del resto de los polímeros debido a problemas de solubilidad en CHCl₃.

IV. 3 Propiedades térmicas de los polímeros

Las propiedades térmicas de los polímeros obtenidos se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 0 a 500°C y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de -100 a 200°C. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Propiedades térmicas de los polímeros obtenidos.

Polímero	T_g (°C)	T_s (°C)	T_c (°C)	T_{5%} (°C)	Degradación (°C)
P1	-28.44	126.2	30.47	190	300
CP1	6.18	72	-	301.77	400
CP2	3.87	142	-	397.62	500

El polímero P1 mostró una termoestabilidad aceptable con un valor de T₅ (temperatura a la que el polímero pierde 5% de su peso) de 190 °C. Este polímero se degrada drásticamente alrededor de 300 °C. De acuerdo a la DSC, P1 mostró una

temperatura de transición vítrea $T_g = -28.44$ °C seguida de un punto de reblandecimiento a $T_s = 126.2$ °C. Este polímero no presentó punto de fusión en el intervalo de estudio, no obstante se observó un punto de cristalización bien definido a $30-47$ °C, este se puede deber al empaquetamiento de los anillos de tiofeno inducido por la presencia de la cadena de oligo(etilenglicol). Finalmente la transición relacionada con el fenómeno termocrómico ocurre alrededor de 170 °C.

Los copolímeros CP1 y CP2 mostraron una mejor estabilidad térmica que P1 con valores de T_s de 301.77 °C y 397.62 °C respectivamente. Estos polímeros presentaron degradación drástica alrededor de 500 °C.

De acuerdo a la DSC, CP1 posee una temperatura de transición vítrea a $T_g = 6.18$ °C, mucho mayor que la registrada para P1. Esto se debe a la inducción de defectos por la copolimerización, observándose además un punto de reblandecimiento a 72 °C. Por otro lado, el copolímero CP2 presentó una temperatura de transición vítrea $T_g = 3.87$ °C y un punto de reblandecimiento a $T_s = 142$ °C.

IV.4 Propiedades Ópticas

IV.4.1 Propiedades Ópticas de P1

El fenómeno termocrómico (Figura 51) fue investigado en estado sólido y en solución. El espectro de absorción de P1 en solución de cloroformo (Figura 51, espectro rojo) muestra un banda de absorción máxima $\lambda_{max} = 423.5$ nm y la solución es de color amarillo. Esto se debe a que el polímero adopta una conformación torcida, lo que explica que la banda de absorción aparezca desplazada hacia el azul.

Por otro lado, en solución de acetona el espectro de absorción de P1 (Figura 51, espectro violeta) mostró una banda de absorción a $\lambda = 424$ nm seguidas de otras bandas a $\lambda = 544$ y $\lambda_{max} = 584$ nm. En este caso la solución en reposo adoptaba un color amarillento pero al agitarla se tornaba violácea. Esto indica la presencia de un equilibrio entre las conformaciones torcida y plana en este disolvente.

P1 en la mezcla de disolventes cloroformo: metanol (90:10) (Figura 51, espectro verde) no fue totalmente soluble, se observó la presencia de un precipitado violeta. No obstante se analizó la parte soluble del polímero y se observó que el espectro de absorción de éste muestra dos bandas de absorción a 552.5 nm y $\lambda_{\max}=597.5$ nm, muy desplazadas hacia el rojo comparadas con las bandas observadas cuando se utilizó cloroformo o acetona como disolventes. En este caso la solución adoptó una coloración violeta y por los valores de λ_{\max} se puede elucidar que en este disolvente el polímero adopta una conformación casi plana que presenta un alto grado de conjugación. Mientras menos soluble es el polímero en el medio éste prefiere adoptar una conformación plana.

Finalmente, el espectro de absorción de P1 en película (Figura 51, espectro azul), muestra una banda de absorción a $\lambda = 550$ nm, seguida de una banda de absorción máxima a $\lambda_{\max} = 595$ nm a temperatura ambiente. Como se puede apreciar, en película el polímero adopta una conformación extremadamente plana comparada con los sistemas anteriores. Ésto se puede confirmar por el color de la película que es violeta intenso.

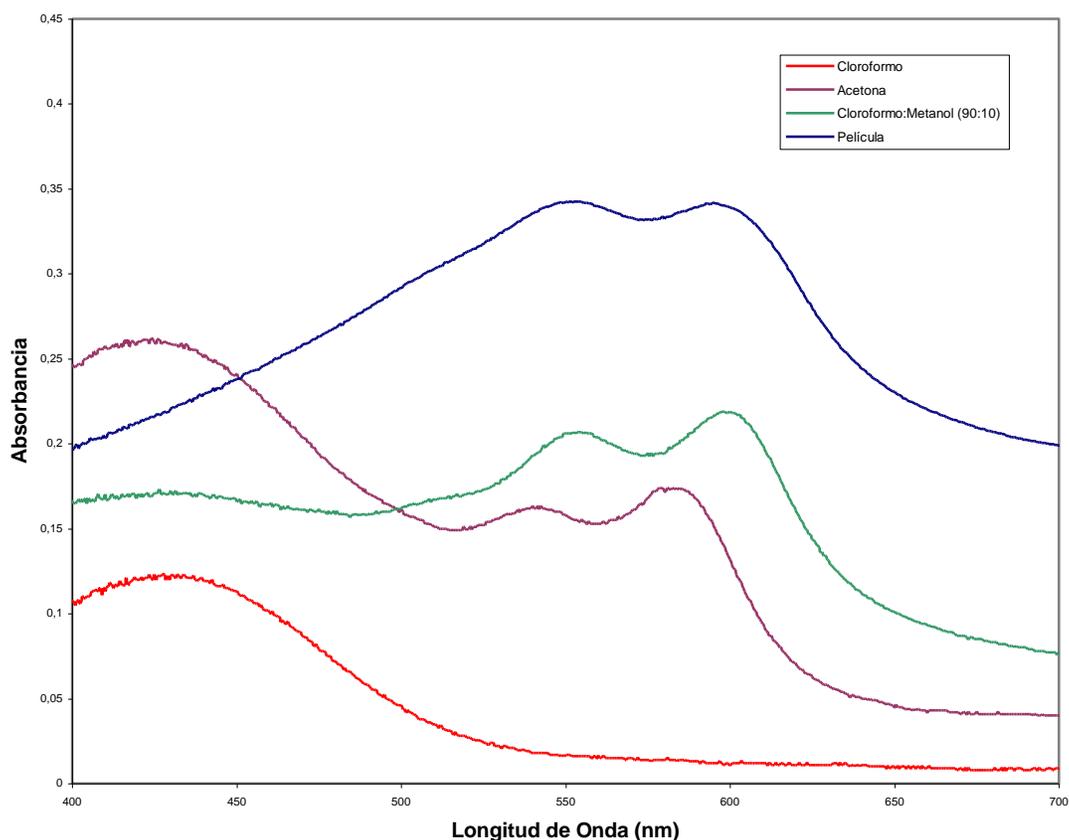


Fig. 51 Espectro de absorción del polímero P1.

IV.4.2 Propiedades Ópticas de CP1

El fenómeno termocrómico fue investigado para el copolímero CP1 en solución y en película. El espectro de absorción de CP1 en solución de cloroformo (Figura 52, espectro rojo) mostró un máximo de absorción a $\lambda_{\max} = 420$ nm; esta solución fue de color naranja. De acuerdo al color y a la longitud de onda máxima de absorción se puede ver que este polímero adopta una conformación torcida en este disolvente.

Por otro lado, el espectro UV-vis CP1 en el sistema cloroformo: metanol 90:10 (Figura 52, espectro verde) presentó una banda de absorción ancha a $\lambda = 497$ nm seguida

de una banda adicional a $\lambda_{\max} = 586 \text{ nm}$; en este caso la solución adoptó una coloración violeta. Como en el caso de P1, el copolímero CP1 adopta una confirmación plana en este sistema lo que conduce a una geometría altamente conjugada en la cadena principal del polímero.

Finalmente en película, el espectro de absorción de CP1 (Figura 52, espectro azul) muestra una banda de absorción máxima muy ancha entre $\lambda = 415\text{-}580 \text{ nm}$ a temperatura ambiente. En este caso la película adoptó una coloración rojiza. Dado el color de la película y el ancho de la banda de absorción en el espectro UV-vis, se puede ver que en este medio existe una amplia gama de conformaciones posibles para este polímero, es decir algunas cadenas adoptaban conformaciones planas, otras semi-torcidas y otras torcidas.

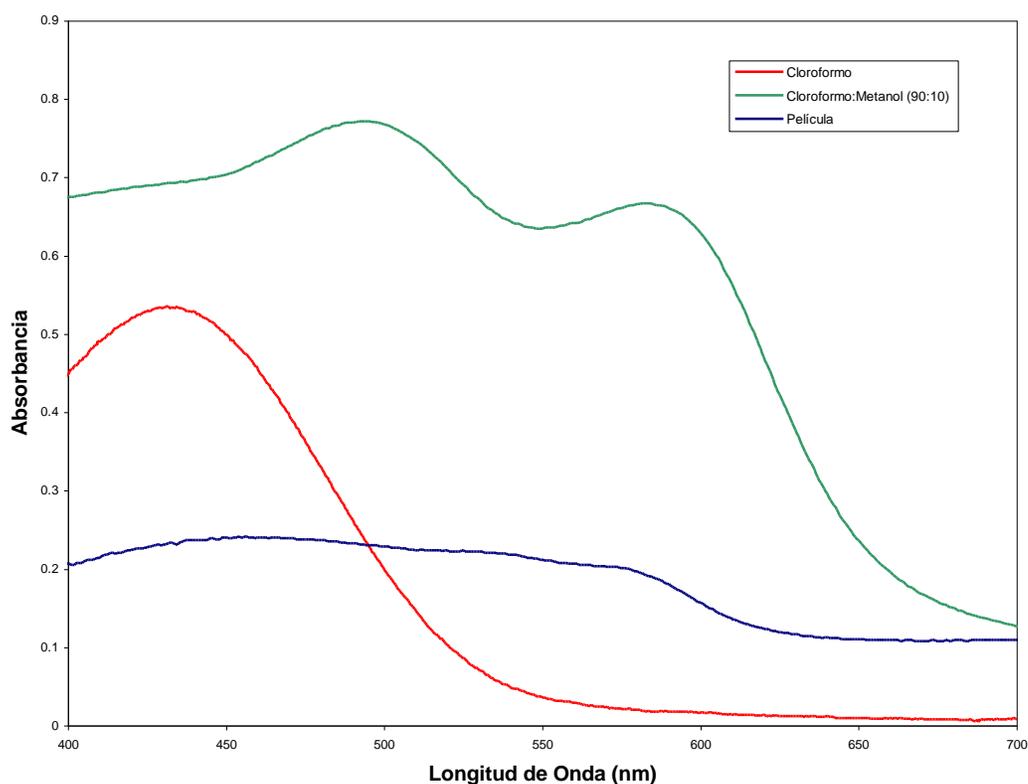


Fig. 52 Espectro de absorción del copolímero CP1.

IV.4.3 Propiedades Ópticas de CP2

El espectro Uv-vis del copolímero CP2 en cloroformo (Figura 53, espectro rojo) mostró una banda de absorción a $\lambda_{\text{max}}=442$ nm, la cual indica la presencia de una conformación torcida para este copolímero; en este caso la solución presenta una coloración naranja.

Por otro lado, en la mezcla de disolventes cloroformo:metanol (90:10) CP2 no fue totalmente soluble y gran parte de él no se solubilizó. Aunque se registró el espectro de absorción de CP2, éste mostró una banda ancha y mal definida, por lo que no se analizó.

El espectro de absorción de CP2 en película (Figura 53, espectro azul) presentó una banda máxima de absorción a 510 nm; en este caso la película mostró una coloración rojo vino oscuro. Dada la coloración de la película y la posición de la banda de absorción se puede concluir que en este caso el polímero adopta una conformación que tiende a la planaridad.

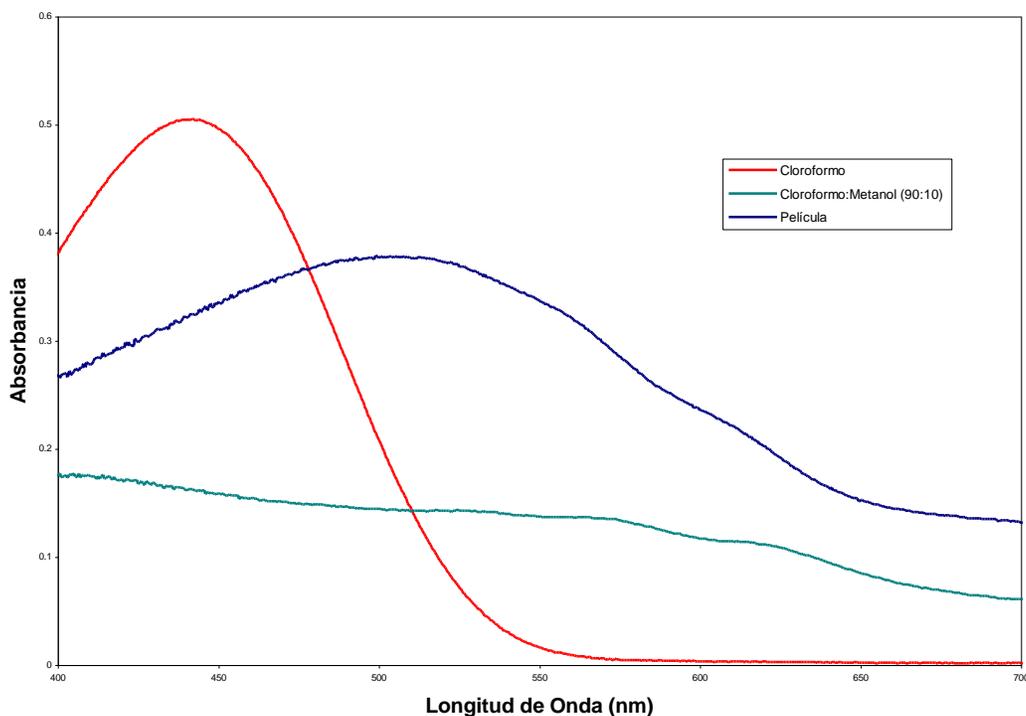


Fig. 53 Espectro de absorción del copolímero CP2.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

1) Se estableció una ruta sintética para la obtención de monómeros sustituidos con macrociclos como unidades de reconocimiento de iones metálicos. Los monómeros fueron polimerizados por una reacción química oxidativa con FeCl_3 como agente oxidante.

2) Se encontró que la polimerización oxidativa es eficaz para la obtención de polímeros altamente regiorregulares y con un grado de conjugación extenso.

3) Se encontró que el monómero M1 (3-alcoxi-4-metiltiofeno) produce un polímero (P1) soluble en disolventes orgánicos comunes. Este polímero presenta una buena termoestabilidad, una baja temperatura de transición vítrea que refleja su flexibilidad y un punto de cristalización, que revela un apilamiento entre las cadenas poliméricas dando un alto grado de orden.

4) P1 presenta fenómenos termocrómicos y solvatocrómicos sustentados por los desplazamientos de las bandas de absorción en los espectros UV-vis. En donde se observa un desplazamiento batocrómico para P1 en estado sólido y en solución de cloroformo: metanol 90: 10, con respecto al espectro obtenido en cloroformo puro.

5) La presencia del macrociclo reduce solubilidad en el homopolímero, por lo cual se optó por la síntesis de copolímeros. Éstos presentaron también alto grado de conjugación de acuerdo al espectro de absorción UV-vis a temperatura ambiente.

6) En el caso del copolímero CP1, obtenido a partir del monómero M1, 3-metiltetra(oxietileno)oxi-4-metilfenol y del M2, 3-((2-aminobenzotriazol-6-yl)oxy)oxy-4-metilfenol, se encontró que la presencia de la cadena de oligoetilenglicol de M1, ayuda a mejorar la solubilidad del material, además de que le permite conservar la regioregularidad.

7) CP1 presentó también cambios crómicos reversibles inducidos por la temperatura y por la polaridad del disolvente. La película del copolímero obtenida por casting es de color rojizo y ésta cambia a color amarillo al calentarse, indicando que las cadenas ya no se encuentran alineadas a la planaridad y pasan a una conformación torcida, pues adquieren libertad de movimiento. Por otro lado, cuando el copolímero es disuelto en cloroformo se obtiene una solución de color amarillo, mientras que si se disuelve en acetona la solución es de color violeta indicando que el polímero es menos soluble en este disolvente y por lo tanto las cadenas tienen menor movimiento, obligando a la cadena a mantenerse en una forma alineada.

8) La presencia de las cadenas alquílicas del 3-dodeciltiofenol en el caso de CP2 ayuda a incrementar la solubilidad del polímero, permitiendo que este pueda ser fácilmente disuelto en los disolventes orgánicos comúnmente usados. Este otro polímero presentó también un alto grado de conjugación, buena estabilidad térmica y resistencia a altas temperaturas. CP2 presentó también características particulares en cuanto a los cambios crómicos inducidos por la temperatura y la calidad del disolvente.

9) De acuerdo a los espectros de absorción en estado sólido, el grado de conjugación de los polímeros obtenidos en orden decreciente es $P1 > CP1 > CP2$

10) Al comparar CP1 con CP2 se concluye que la presencia de la cadena alquílica o de oligo(etilenglicol) no es un factor que determine la regioregularidad del polímero obtenido. Por esto, no es necesario sintetizar el monómero M1 para obtener un copolímero con buenas propiedades para su aplicación en la industria.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ivory, D. M.; Miller, G.G.; Sowa, J. M.; Shacklette, L.W.; Chance, R. R.; Baughman, R. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 1506.
2. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P. *J. Chem. Soc., Chem. Común.* **1979**, 635.
3. Tourillon, G.; Garnier, F. J. *Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 172.
4. Leclerc, M.; *Advanced Materials, Optical and Electrochemical Transducers Based on Functionalized Conjugated Polymers.*
5. a) Wen, M.; Maekawa, M.; Munakata, M.; Suenaga, Y.; Kuroda-Sowa, T. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 338, 111; b) Wen, M.; Munakata, M.; Masahiko, M. *Polyhedron* **2004**, 23, 2117.
6. McCullough, R.; *Advanced Materials; The Chemistry of Conducting Polythiophenes.*
7. Faïd, K. ; Cloutier, R. ; Leclerc, M. ; *Macromolecules* **1993**, 26, 2501.
8. Tourillon G.; *Handbook of Conducting Polymers; 2a. Ed.; Skotheim, T.; Marcel Dekker, Inc.; New York, 1986*, vol. 1, pags. 293-350.
9. Yamamoto, K.; Morita, A; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z. H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S. Kubota, K.; *Macromolecules* **1992**, 25, 1214.
10. Kobayashi, M.; Chen, J.; Chung, T. C.; Moraes, F.; Heeger, A.J.; Wudl, F.; *Synth. Meth.* **1984**, 9, 77.
11. Yoshino, K. ; Hayashi, S. ; Sugimoto, R. ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, 1899.
12. a) Jen, K.-Y.; Oboodi, R.; Elsenbaumer, R. L.; *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1985, 53, 79. b) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K.-Y.; Oboodi, R.; *Synt. Met.* **1986**, 15, 169. c) Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1346.
13. Sugimoto, R.; Takeda, S.; Gu, H.B.; Yusino, K; *Chem. Express* **1986**, 1, 635.
14. Leclerc, M; Faïd, K; *Handbook of Conducting Polymers; 2a. Ed.; Skotheim, T.; Marcel Dekker, Inc., E.U. 1998*; pag. 695-706.

15. Fabre, B.; Simonet, J.; *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, 178-180; 1211.
16. Daoust, G.; Leclerc, M.; *Macromolecules* **1991**, 24, 455.
17. Lévesque I. Bazinet P., Roovers J. ; *Macromolecules* **2000**, 33, 2952.
18. Kowalik, J.; Tolbert, L.; *Chem Commun.* **2000**, 877.
19. a) Lévesque I., Leclerc, M.; *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2843, b) McCullough, R; Williams, Shawn; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11608, c) Roux, C.; Bergeron, J.; Leclerc, M.; *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 869.
20. Boldea A. ; Lévesque I., Leclerc M., *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2133.
21. Mochizuki, H. et al.; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2215-2219, b) Zagórska, M. et al *Macromolecules* **1998**, 31, 9146.
22. Lévesque, I. ; Leclerc, M. ; *Macromolecules* **1997**, 30, 4347.
23. Cravino, A; Zerza G, Maggini, Michele; Bucella S, et al.; *Chem. Commun.*, **2000**, 2487.
24. Schäferling, M; Bäuerle, M.; *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 1132.
25. a) Charych, D.; Cheng, A.; Reichert, A.; Kuziemblo, G.; Stroh, M.; Nagy, J. O.; Spevak, W.; Stevens, R.C., *Chem. Biol.* **1996**, 3,113, b) Pan, J.; Charych, D. *Langmuir* **1997**, 13, 1365, c) Cheng, Q.; Stevens, R. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 481.
26. Okada, S.; Peng, S.; Spevak, W.; Charych, D.; *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 229.
27. Goldenberg, L.; Bryce, M.; Petty, M.; *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1957.
28. a) Roncali, J., Garreau, D. ; Delabouglise, F.; Lemaire, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 679 ; b) Roncali, J. ; Shi, L.H. ; Garnier, F.; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8983.
29. Bäuerle, P.; Scheib, S. *Acta Polym.* **1995**, 46, 124.
30. Garnier, H.; Youssoufi, K.; Srivastava, P.; Yassar, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8813.
31. Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E.; Ungureanu. M.; Visan, T.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 410, 79.
32. Lopez, C.; Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, 92, 1527.
33. Ion, A.; Ion, I., Popescu, A.; Ungureanu, M.; Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 711.

34. Faid, K.; Frechette, M.; Ranger, M.; Mazerolle, L.; Levesque, I.; Leclerc, M.; Che, T.A.; Rieke, R.D. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1390.
35. a) McCullough, R.D.; Ewbank, P.C. *Synth. Met.* **1997**, 84, 311; b) McCullough, R.; Ewbank, P.; Loewe, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 633; d) Ewbank, P.; Loewe, R.; Zhai, L.; Reddinger, J.; Sauvé, G.; McCullough, R. *Tetrahedron* **2004**, 60, 11269.
36. Béra-Abérem, M.; Hoang-Ang Ho; Leclerc, M.; *Tetrahedron* **2004**, 60, 11169.
37. Ho Hoang-Anh, Boissinot, M.; Bergeron, M.; Corbeil, G.; Doré, K.; Boudreau, D.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int.* **2002**, 41, 9, 1548-1551.
38. Kumpumbu-Kalemba, L.; Leclerc, M. *Chem. Commun.* **2000**, 1847.
39. a) Marsella, M.; Carroll, P.; Swager, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9347; b) Marsella, M.; Carroll, P.; Swager, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9832, c) Marsella, M.; Newland, R.; Carroll, P.; Swager, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9842.
40. Alexandratos, S.; Stine, C. *Reactive & Functional Polymers* **2004**, 60, 3-16.
41. Gokel, G.; Goli, D.; Minganti, C.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 6786.
42. Wen, M.; Munakata, M. *Inorganica Chimica Acta* **2002**, 332, 18.
43. a) Miyazaki, Y.; Yamamoto, T.; *Chem. Lett.* **1994**, 41; b) Miyazaki, Y.; Yamamoto, T. *Synth. Met.* **1995**, 69, 317.
44. Marsella, M.; Swager, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12214.
45. Marsella, M.; Swager, T. *Polym. Prepr.* **1994**, 35, 271.
46. Marsella, M.; Newland, P.; Carroll, P.; Swager, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9842.
47. Lange, G.; Gottardo, C. *Synth. Commun.* **1990**, 20 (10), 1473.
48. Rivera, E.; Belletête, M.; Natansohn, A. *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076