



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NUEVOS COPOLÍMEROS DE TIOFENO QUE
CONTIENEN AZOBENCENO CON
APLICACIONES OPTOELECTRÓNICAS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN
MATERIALES

PRESENTA

I.Q. JORGE ALBERTO DIRCIO SEGURA

Tutor: Dr. Ernesto Rivera García





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Dra. SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA
Secretario	Dr. ERNESTO RIVERA GARCÍA (Tutor de tesis)
Primer Vocal	Dra. LARISSA ALEXANDROVA ZARUBINA
Segunda Vocal	Dr. EDUARDO VIVALDO LIMA
Tercer Vocal	Dr. PEDRO ROQUERO TEJEDA

Sitio donde se desarrollo el tema:

Departamento de reología, laboratorio E-102. Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) e Instituto de investigaciones en Materiales (IIM) que son las instituciones en las cuales me he formado, les doy las gracias por todo lo que me han dado.

Dr. Ernesto Rivera García quiero darte las gracias por todo el apoyo que me proporcionaste para la realización de esta tesis tanto como al resolver mis dudas, interpretación de resultados y redacción de tesis por todo nuevamente muchas gracias.

A mí jurado el cual está integrado por la Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua, Dra. Larissa Alexandrova Zarubina, Dr. Eduardo Vivaldo Lima y Dr. Pedro Roquero Tejeda; les agradezco todas las observaciones y correcciones que realizaron sobre la tesis.

Al Dr. Manuel Gutiérrez Nava y la Dra. Patricia Ponce Peña, les agradezco toda su asesoría y apoyo que me proporcionaron para llevar a cabo la síntesis de este trabajo.

A la Dra. Nathalie Solladié, le agradezco por todas sus atenciones y las facilidades que me otorgó para realizar una estancia de investigación en su “Groupe de Synthèse de Systèmes Porphyriniques”, Laboratoire de Chimie de Coordination en la Université Paul Sabatier, Toulouse, Francia.

Q. Gerardo Cedillo Valverde, te doy las gracias por tu ayuda en la determinación de los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN y también al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, te agradezco tu valiosa colaboración por llevar a cabo la determinación de los análisis térmicos de DSC, TGA y las espectroscopías de IR y UV-Visible.

Al M. en C. Salvador López Morales, te doy las gracias por tu valiosa ayuda en los análisis de GPC y determinación de los pesos moleculares \bar{M}_w y \bar{M}_n de los polímeros.

A mí novia la Q.A. Alma Berenice Zuñiga Bustos (bichito), le agradezco su valiosa ayuda en las observaciones y correcciones que realizó en mi tesis.

Al CONACYT, le agradezco por todo el apoyo económico que me proporciono para llevar a cabo mis estudios de maestría y una estancia de investigación en Francia, nuevamente muchas gracias.

Al programa de apoyo a proyectos de investigación e innovación tecnológica (PAPIIT) clave IN-101207, le agradezco por todo por el apoyo económico brindado para la realización y finalización de ésta tesis.

Dedicatorias

Te doy las gracias a ti Dios por todas las bendiciones que me haz proporcionado durante mi estancia en la UNAM y que nuevamente me encuentro culminando otra etapa más de mi vida profesional. Al igual te agradezco por haberme dado la oportunidad de tener una familia tan excepcional de la cual estoy muy orgulloso y concederme la oportunidad de conocer gente tan maravillosa los cuales son mis compañeros de la facultad y del Instituto, por lo tanto te dedicó esta tesis.

Esta tesis se la dedico a mi familia y a mi novia ya que ellos han estado a mi lado y me han dado todo su apoyo en cada decisión que he tomado espero que sigamos mejorando nuestras vidas y alcanzando más éxitos juntos.

***El hombre encuentra a Dios
detrás de cada puerta que la
ciencia logra abrir.***

Albert Einstein

LEDs	Diodos electroluminiscentes
PC	Polímeros conductores
PTs	Politiofenos
THF	Tetrahidrofurano
Ni(bipi)Cl₂	Dicloruro de níquel-bipirildilio
Mg	Magnesio
Ni	Níquel
Br	Bromo
MgBr	Bromuro de Magnesio
Pd(acac)₂	Diacetil acetato de Paladio
Ni(dffp)Cl₂	Dicloro 1,3-difenil-fosfin-propano níquel
Zn	Zinc
AsF₅	Penta fluoruro de arsénico
Ni(cod)₂	Diciclooctadien níquel
DMF	Dimetilformamida
Ni(PPh₃)₂	Bis (Trifenilfosfin) níquel
PPh₃	Trifenilfosfina
¹³C-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
¹H-RMN	Resonancia Magnética Nuclear de protón
PATs	Polialquiltiofenos
FeCl₃	Tricloruro de hierro
CuCl₂	Dicloruro de Cobre
MoCl₅	Pentacloruro de Molibdeno
RuCl₃	Tricloruro de Rutenio
PdCl₂	Dicloruro de paladio
Cu	Cobre
HT	Acoplamiento cabeza-cola
HH	Acoplamiento cabeza-cabeza
TT	Acoplamiento cola-cola
Ni(dffe)Cl₂	Dicloro 1,2-difenil-fosfin-etano níquel
Pd(PPh₃)₄	Tetraquis(trifenilfosfin)paladio
PC4T	Poli(3-butiltiofeno)
PC9T	Poli(3-noniltiofeno)
UV-Vis	Ultravioleta-visible
NaCF₃SO₃	Trifluorometil sulfonato de sodio
NaOH	Hidróxido de Sodio
C_{TC}	Coefficiente de temperatura termocrómico
CH₃NO₂	Nitrometano
CCl₄	Tetracloruro de carbono
IR	Infrarrojo
TGA	Análisis termogravimétrico
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_m	Temperatura de fusión

T_s	Temperatura de reblandecimiento
T₁₀	Temperatura en la cual el polímero ha perdido el 10% de su peso inicial.
T₅	Temperatura en la cual el polímero ha perdido el 5% de su peso inicial.
DSC	Calorimetría de diferencial barrido
GPC	Cromatografía de permeación en gel
CaCl₂	Dicloruro de calcio
CHCl₃	Cloroformo
KBr	Bromuro de potasio
HCl	Ácido clorhídrico
MgSO₄	Sulfato de magnesio
NaI	Ioduro de sodio
TsONa	p-toluensulfonato de sodio
K₂CO₃	Carbonato de potasio
CDCl₃	Cloroformo deuterado
DMAP	4-(dimetilamino)piridina
DCC	1,3-diciclohexilcarbodiimida
NH₄OH	Hidróxido de Amonio
DMSO	Dimetil sulfóxido
CH₂Cl₂	Diclorometano

ÍNDICE

Capítulo 1:

Introducción y Objetivos

1.1 Introducción.....1
 1.2 Objetivos.....2

Capítulo 2:

Antecedentes.

2.1 Politiofeno.....3
 2.2 Síntesis del politiofeno.....4
 2.2.1 Síntesis química de politiofenos no sustituidos.....4
 2.2.2 Síntesis química de polialquiltiofenos (PATs).....8
 2.2.3 Síntesis electroquímica de politiofenos.....11
 2.3 Regioregularidad de polialquiltiofenos (PATs).....14
 2.3.1 Síntesis química de polialquiltiofenos (PATs) regio regulares.....16
 2.2.2 ¹H-RMN y ¹³C-RMN de polialquiltiofenos (PATs).....18
 2.4 Síntesis de Polialcoxitiofenos.....19
 2.5 Cromismo.....21
 2.5.1 Termocromismo.....23
 2.5.2 Solvatocromismo.....24
 2.5.3 Ionocromismo.....24
 2.6 Azopolímeros.....26
 2.6.1 El azobenceno.....26
 2.6.2 Clasificación de los azobencenos.....28
 2.6.3 Movimientos fotoinducidos.....29
 2.7 Politiofenos funcionalizados con azobenceno.....29
 2.7.1 Síntesis de politiofenos funcionalizados con azobenceno.....30

Capítulo 3:

Parte Experimental

3.1 Condiciones generales de trabajo.....37
 3.2 Síntesis del RED-PEG – 4.....38
 3.2.1 2-(2-(2-(2-hidroxoetoxi)etoxi)etoxi)etil 4-metilbenceno sulfonato (4PEGTs).....39
 3.2.2 2-(2-(2-(2-iodoetoxi)etoxi)etoxi)etanol (4PEG-I).....39
 3.2.3 2-fenil-5,8,11-trioxa-2-azatri decan-13-iol (N-4PEG-N-Metilanilina).....40
 3.2.4 (E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatri decan -13-iol (RED-PEG- 4).....41
 3.3 Síntesis del monómero AT-1 (Tiofeno que contiene una unidad de RED-PEG-4).....43
 3.3.1 Síntesis del homopolímero (HP).....45

3.3.2 Síntesis del copolímero (CP4).....	47
3.3.3 Síntesis del copolímero (CP6).....	49
3.3.4 Síntesis del copolímero (CP12).....	51

Capítulo 4:

Resultados y Discusión

4.1 Ruta general de síntesis del monómero y polímeros.....	53
4.1.1 Síntesis y caracterización del monómero (AT-1).....	55
4.1.2 Síntesis y caracterización de los polímeros.....	62
4.2 Determinación de los pesos moleculares de los polímeros.....	68
4.3 Propiedades térmicas de los polímeros.....	70
4.4 Propiedades ópticas de los polímeros.....	74

Capítulo 5:

Conclusiones	77
---------------------------	----

Capítulo 6:

Referencias

Bibliográficas	80
-----------------------------	----

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Figura 1. Reacción de síntesis del tiofeno.....	3
Figura 2. a) Ruta de síntesis de Yamamoto y b) Ruta de síntesis de Lin y Dudek.....	5
Figura 3. Ruta de policondensación de halogenados para obtener politiofenos.....	6
Figura 4. Ruta de síntesis de Wuld.....	7
Figura 5. Ruta de policondensación vía deshalogenación de Yamamoto para politiofenos.....	7
Figura 6. Ruta de síntesis de Sugimoto y colaboradores.....	8
Figura 7. Ruta de síntesis de Elsenbaumer para PATs.....	9
Figura 8. Polimerización vía deshalogenación para generar PATs.....	9
Figura 9. Ruta de la síntesis de Sugimoto para obtener PATs.....	10
Figura 10. Mecanismo de polimerización oxidativa de Sugimoto para obtener PATs.....	10
Figura 11. Ruta de síntesis de Curtis para obtener PATs.....	11
Figura 12. Mecanismo de electropolimerización.....	12
Figura 13. Posibles acoplamientos regioquímicos en PATs.....	15
Figura 14. a) Acoplamientos cabeza-cabeza (HH) y b) Acoplamientos cabeza-cola (HT).....	16
Figura 15. Ruta de síntesis de McCullough, para preparar PATs –HT.....	16
Figura 16. Ruta de síntesis de Chen y Rieke para preparar PATs-HT.....	17
Figura 17. Espectro de ¹ H-RMN del poli(3-hexiltiofeno).....	18
Figura 18. Sensores quimioselectivos de polialcoxitiofenos.....	21
Figura 19. a) Espectro de absorción UV-Vis del poli(2-(4-metil-3-tieniloxi) etensulfonato) al ser calentado y b) Espectro de absorción de UV-Vis del poli(2-(3-tieniloxi)etensulfonato) al ser calentado.....	23
Figura 20. Espectro de absorción UV-Vis del poli(3-(ω-(12-corona-4)-metoxihexiloxi)-4-metiltiofeno), en acetona a diferentes concentraciones de NaCF ₃ SO ₃ , a temperatura ambiente.....	25
Figura 21. Estructura del azobenceno.....	26
Figura 22. Estructura de los dos isómeros de azobenceno, a) azobenceno no sustituido y b) azobenceno sustituido con grupos donador-aceptor.....	27
Figura 23. a) Espectro UV-Vis del azobenceno no sustituido, b) Diagramas de energía para la isomerización <i>trans-cis</i> del azobenceno.....	28
Figura 24. Espectro de absorción de un azobenceno amino-nitro sustituido.....	28

Figura 25. a) Fotoalineamiento de las unidades de azobenceno de manera perpendicular al eje de polarización de la luz. b) Relieve grabado de superficie fotoinducido sobre una película de azopolímero de la serie pnMAN.....	29
Figura 26. Homopolímeros y copolímeros funcionalizados con azobenceno con espaciadores de diferentes longitudes de n = 4, 6, 8 y 11.....	31
Figura 27. Homopolímeros y copolímeros funcionalizados con azobenceno disustituídos con diferentes longitudes de espaciadores de n = 6 y 11.....	32
Figura 28. Homopolímeros con diferentes longitudes de espaciadores con n = 2, 6 y copolímero que contiene un espaciador de oxi-etileno, ambos funcionalizados con azobenceno disustituídos.....	33
Figura 29. Homopolímeros funcionalizados con azobenceno disustituídos (donador-aceptor), que presentan alto momento bipolar.....	34
Figura 30. Copolímeros funcionalizados con azobenceno disustituídos (donador-aceptor), que contienen diferentes longitudes de espaciador entre al azobenceno y tiofeno y en donde uno de los comonómeros presenta diferentes longitudes de cadena alquílica n = 4, 6 y 12.....	35
Figura 31. Síntesis del (<i>E</i>)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecan-13-iol(RED-PEG-4).....	38
Figura 32. Ruta de síntesis del 2-(2-(2-(2-hidroxoetoxi)etoxi)etoxi)etil 4-metilbenceno sulfonato (4PEG-Ts).....	39
Figura 33. Ruta de síntesis del 2-(2-(2-(2-iodoetoxi)etoxi)etoxi)etanol (4PEG-I).....	40
Figura 34. Ruta de síntesis del 2-fenil-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iol (N-4PEG-N-Metilnilina).....	41
Figura 35. Esquema 1.....	41
Figura 36. Ruta de síntesis del (<i>E</i>)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecan-13-iol (RED-PEG-4).....	42
Figura 37. Esquema 2.....	43
Figura 38. Ruta de síntesis del (<i>E</i>)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecan-13-il 2 (tiofeno-3-il) acetato (AT-1).....	44
Figura 39. Esquema 3.....	45
Figura 40. Ruta de síntesis del homopolímero (HP).....	46
Figura 41. Esquema 4.....	47
Figura 42. Ruta de síntesis del Copolímero (CP4).....	48
Figura 43. Esquema 5.....	49
Figura 44. Ruta de síntesis del Copolímero (CP6).....	50
Figura 45. Esquema 6.....	51
Figura 46. Ruta de síntesis del Copolímero (CP12).....	52

Figura 47. Esquema 7.....	52
Figura 48. Secuencia sintética del monómero y polímeros.....	53
Figura 49. Espectro de ¹ H-RMN del N-TETRAEG-N-Metilanilina.....	56
Figura. 50 Espectro de ¹³ C-RMN del N-4PEG-N-Metilanilina.....	57
Figura 51. Espectro de ¹ H-RMN del RED-PEG- 4.....	58
Figura 52. Espectro de ¹³ C-RMN del RED-PEG- 4.....	59
Figura 53. Espectro de ¹ H-RMN del AT-1.....	60
Figura 54. Espectro de ¹³ C-RMN del AT-1.....	61
Figura 55. Espectro de ¹ H-RMN del homopolímero (HP).....	62
Figura 56. Espectro de ¹ H-RMN del Copolímero (CP4).....	64
Figura 57. Espectro de ¹ H-RMN del Copolímero (CP6).....	65
Figura 58. Espectro de ¹ H-RMN del Copolímero (CP12).....	67
Tabla 1. Pesos moleculares de los polímeros obtenidos.....	68
Tabla 2. Propiedades de los polímeros y copolímeros.....	70
Figura 59. TGA de los polímeros HP, CP4, CP6 y CP12.....	71
Figura 60. DSC de los polímeros HP y CP4.....	72
Figura 61. DSC de los polímeros CP6 y CP12.....	73
Tabla 3. Propiedades ópticas de los polímeros obtenidos.....	74
Figura 62. Espectro UV-Vis de los polímeros HP, CP4, CP6 y CP12.....	75

1 Introducción y Objetivos

1.1 Introducción

De los polímeros π -conjugados que se han sintetizado, los poli(3-alquiltiofenos) son una clase inusual, ya que presentan buena solubilidad, procesabilidad, estabilidad al ambiente, electroactividad y otras propiedades interesantes. Sin embargo, en comparación con otros polímeros π -conjugados, los politiofenos son relativamente fáciles de funcionalizar y debido a esto son buenos candidatos para un vasto número de aplicaciones industriales tales como: diodos electroluminiscentes (LED's), pantallas electrocrómicas, dispositivos fotorefractivos y fotovoltaicos, circuitos electrónicos y componentes ópticos no lineales.¹⁴⁹

Los politiofenos que presentan sustituyentes apropiados en la posición 3 del anillo de tiofeno, no solamente han mejorado su procesabilidad y estabilidad, sino que también pueden presentar nuevas propiedades ópticas, eléctricas y electroquímicas, que no han sido observadas en el politiofeno no sustituido (por mencionar algunos ejemplos, los atractivos fenómenos de termocromismo, solvatocromismo y piezocromismo que han sido reportados principalmente en derivados de poli(3-alquiltiofenos) y poli(3-alcoxi-4-metiltiofeno)). En otras palabras, se puede obtener un nuevo material que combine las propiedades físicas características de la estructura del politiofeno, con propiedades específicas de un sustituyente en particular.¹⁴⁴

Por otro lado, el cromóforo azobenceno ha demostrado ser una buena unidad fotoisomerizable para switching óptico, almacenaje de imágenes y otros dispositivos electroactivos. Por lo tanto, la combinación de la estructura del politiofeno (que presenta propiedades no lineales de tercer orden χ^3) con grupos azobencenos fotoactivos (que presenta propiedades ópticas no lineales de segundo orden χ^2), han conducido al desarrollo de una nueva clase de polímeros con propiedades ópticas y electrónicas únicas. Estos polímeros pueden ser

eléctricamente conductores, fotocromicos, almacenadores ópticos reversibles, óptimamente responsivos y presentan un comportamiento óptico no lineal de tercer orden χ^3 , si el azobenceno juega el rol de mesógeno y foto-sensitivo.¹⁴¹

La funcionalización de la estructura π -conjugada del politiofeno con sustituyentes fotoactivos ha conducido a la formación de nuevos materiales que presentan un fotocromismo dual. La introducción de cromóforos fotocromicos como cadenas laterales a la estructura conjugada de politiofeno modifica significativamente su comportamiento electroquímico y espectroelectroquímico, así como la conductividad de estos nuevos polímeros en comparación con sus homólogos no sustituidos.¹⁴⁴

Una funcionalización similar sobre la estructura de los politiofenos con éteres corona y calixarenos, han conducido a la fabricación de electrodos modificados capaces de coordinar metales. Además, otro avance importante en la funcionalización de politiofenos ha sido la incorporación de cadenas laterales sobre la estructura π -conjugada tales como grupos redox-activos, grupos mesogénicos y grupos fotocromicos. Por lo tanto, la síntesis de politiofenos 3-alquil-sustituidos ha atraído mucho el interés desde el punto de vista sintético, como del punto de vista de la ciencia de los materiales.¹⁵¹

1.2 Objetivos

Sintetizar y caracterizar una nueva serie de politiofenos 3-alquil-ester-sustituido, funcionalizados con grupos azobenceno amino-nitro sustituidos con un espaciador flexible de tretaetilenglicol entre las unidades de azobenceno y los anillos de tiofeno.

Estudiar el efecto de las unidades de azobenceno y los comonómeros plastificantes en las propiedades térmicas y ópticas de los polímeros obtenidos.

Antecedentes

2.1 Politiofeno.

El tiofeno es un hidrocarburo heterocíclico aromático semejante al furano pero con un átomo de azufre en lugar de uno de oxígeno.¹ El tiofeno fue encontrado en pequeñas cantidades dentro del alquitrán de hulla, gas y carbón generado durante la obtención industrial del benceno durante el siglo XIX.² Actualmente éste se sintetiza en la industria por medio de la ciclización de butano o butadieno con azufre a 600 °C (Figura 1).¹

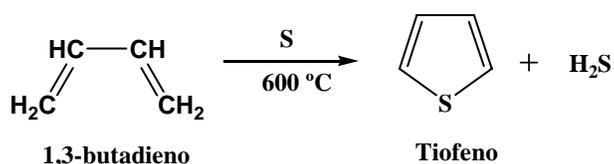


Figura 1. Reacción de síntesis del tiofeno

Un gran número de derivados de tiofeno han sido reportados en la literatura y sus propiedades físicas, sustitución nucleofílica y actividad biológica todavía son tema de actualidad.³ En lo que concierne a la formación de polímeros, el primer reporte que se tiene es que el tiofeno fue oxidado en presencia de reactivos ácidos tales como el ácido ortofosfórico, o a través de un catalizador sintético de alúmina de silicona para producir oligómeros líquidos, los cuales estaban constituidos de sus trímeros, conteniendo pequeñas cantidades de su respectivo pentámero. Un reporte sobre esto fue publicado en 1883.⁴ Sin embargo, estudios modernos sobre el politiofeno, encaminados en la preparación electrónica de polímeros conductores comenzaron a realizarse a principios de los años 80.^{5, 6, 7}

El politiofeno es estable en condiciones ambientales y altamente resistentes a la temperatura. Usualmente, las moléculas conjugadas y polímeros son sensibles al oxígeno. Los β-Carotenos y poliacetilenos son fácilmente atacados

por el oxígeno y su sistema conjugado es interrumpido por la presencia de átomos de carbono que presentan una hibridación sp^3 . El polipirrol es estable en estado dopado de anión-radical pero es inestable en el estado neutro, lo cual dificulta bastante el poder tener una sola especie electrónica en el polímero.

Debido a la estabilidad del politiofeno en estado neutro se han logrado grandes progresos en la química del politiofeno en las últimas décadas. Algunos derivados del politiofeno han sido preparados y sus propiedades han sido estudiadas en detalle.²

Actualmente existen estrategias para conferir a los politiofenos propiedades térmicas, ópticas, fotofísicas y electroquímicas deseables. Con las mejoras en los procesos de polimerización se han producido polímeros con estructuras altamente regioregulares, lo cual ha tenido gran importancia para el desarrollo de nuevos politiofenos. La química del politiofeno se está desarrollando rápidamente y es posible que se puedan desarrollar algunos materiales de uso industrial.²

2.2 Síntesis del politiofeno.

Aunque la obtención de materiales poliméricos del tipo politiofeno ha sido conocida desde hace mucho tiempo, no fue sino hasta principios de los años 80 cuando surgió el interés mundial por las propiedades de los polímeros conductores (PC). Fue precisamente en esa época cuando se lograron importantes avances en la “optimización” de la síntesis de los politiofenos (PTs), los cuales se preparan esencialmente mediante dos rutas principales, síntesis química y electroquímica.⁷

2.2.1 Síntesis química de politiofenos no sustituidos.

Una de las primeras síntesis químicas de politiofenos fue reportada en 1980 por los grupos de investigación de Yamamoto⁸ y Lin-Dudek.⁹ En ambos casos, los politiofenos fueron sintetizados por medio de una polimerización de

condensación, utilizando un metal como catalizador a partir del monómero 2,5-dibromotiofeno (Figura 2).¹⁰

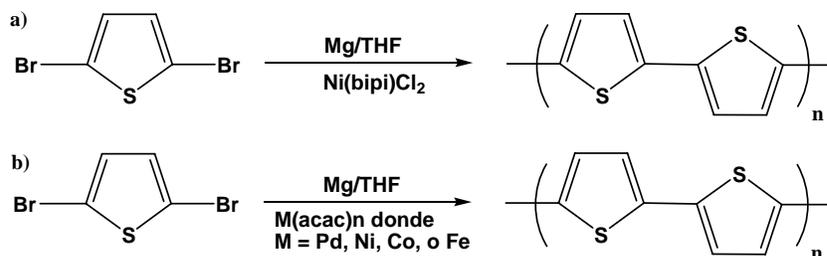


Figura 2. a) Ruta de síntesis de Yamamoto y b) Ruta de síntesis de Lin y Dudek.

Yamamoto hizo reaccionar el 2,5-dibromotiofeno con Mg empleando tetrahidrofurano (THF) como disolvente en presencia de dicloro de níquel-bipiridilio. El Mg reacciona con ambos bromos para formar el 2-bromo-5-magnesio-bromotiofeno y el 2-magnesio-bromo-5-bromotiofeno, los cuales reaccionan consigo mismos por medio del catalizador de Ni(II) para formar el dímero del tiofeno con un grupo MgBr en el extremo y un grupo Br en el otro. Esta reacción de condensación se propaga y finalmente se obtienen politiofenos de bajo peso molecular. No obstante, este método tiene una desventaja ya que incluso politiofenos con pesos moleculares bajos son insolubles en THF, por lo que la precipitación de oligómeros limita la formación de altos pesos moleculares. Los politiofenos sintetizados por este método producen un 78% de polímero insoluble que no funde y la fracción soluble contiene oligómeros de bajo peso molecular.¹⁰

Resultados similares fueron obtenidos por el grupo de investigación de Lin y Dudek, para la polimerización del 2,5-dibromotiofeno en presencia de Mg, en THF, usando diferentes reactivos de paladio tales como: Pd(acac = acetil acetonato)₂, Ni(acac)₂, Co(acac)₂ o Fe(acac)₃ como catalizador, produciendo politiofenos de bajo peso molecular.⁹

Por otra parte, se ha encontrado que las polimerizaciones de 2,5-dihalotiofenos pueden llevarse a cabo mediante la reacción del reactivo de

Grignard bromado de tiofeno en presencia de un catalizador de Ni(II) tal como el Ni(dffp)Cl₂ (dffp =1,3-difenil-fosfino-propano), o bien mediante una reacción de policondensación con deshalogenación en presencia de un catalizador de Ni⁰ (Figura 3).¹⁰



Figura 3. Ruta de policondensación de halogenados para obtener politiofenos.

Estudios sistemáticos respecto a la polimerización de 2,5-dihalotiofenos fueron desarrollados previamente por el grupo de investigación de Yamamoto^{11, 12, 13, 14, 15} y también por otros grupos de investigación.^{16, 17, 18} Variando la cantidad de Mg, solvente,^{13, 17, 18} tipo de metal (por ejemplo Mg, Zn, etc.),¹³ concentración del monómero,¹⁶ tipo de monómero halogenado,^{11, 15-18} temperatura,^{11, 12, 15} tiempo de reacción,¹¹ y tipo de catalizador utilizado,¹¹⁻¹⁶ permitiendo con ésto la definición de métodos muy buenos para la síntesis de politiofenos.

El trabajo realizado por Wudl y colaboradores¹⁷ describe la obtención de politiofenos que pueden prepararse a partir de la polimerización del 2,5-diiodotiofeno altamente purificado. Básicamente Wudl hace reaccionar el 2,5-diiodotiofeno con Mg en éter a reflujo (Figura 4). El iodo-magnesio-iodotiofeno formado se aísla como un residuo y se redisuelve en anisol caliente con lo cual se añade Ni(dffp)Cl₂ y la mezcla se calienta a 100 °C durante 5 hrs. para inducir la polimerización. El politiofeno obtenido se lava con metanol, cloroformo, THF, y clorobenceno con lo cual se obtiene un politiofeno de alta pureza. El politiofeno obtenido fue analizado y se encontró que contenía de un 2-3 % de ión sulfuro, debido aparentemente a la desulfuración originada por intermediarios del Ni⁰,¹⁹ también se encontró que éste contenía algunas trazas alrededor de 50 ppm de Mg y Ni⁰. Las muestras de Wudl presentaron una conductividad de 10 S/cm al ser dopadas con AsF₅.

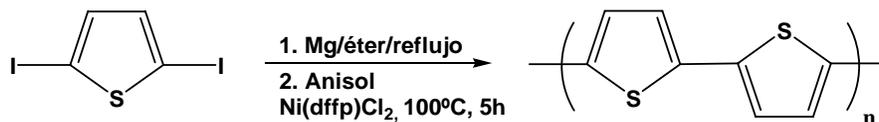


Figura 4. Ruta de síntesis de Wuld.

Los trabajos realizados sobre la polimerización de policondensación del 2,5-dihalotiofenos por Yamamoto han mostrado que esencialmente una cantidad cuantitativa de politiofenos puede obtenerse a partir del 2,5-dibromotiofeno, $\text{Ni}(\text{cod})_2$ (cod = ciclooctadieno), y trifenilfosfina a 60-80 °C en dimetilformamida (DMF) (Figura 5).¹¹ Con ésto se encontró que el porcentaje de Br en los grupos terminales disminuye conforme el tiempo de reacción se incrementa de 8 a 16 hrs, indicando que quizá algo de politiofeno aparentemente insoluble continúa creciendo. Además, se encontró que tanto el catalizador, como el $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$, y monómeros tales como 2,5-diclorotiofeno, ambos menos activos, producen bajos rendimientos de polimerización. Los politiofenos sintetizados presentaron acoplamiento en las posiciones 2 y 5 del tiofeno de acuerdo a los análisis de ^{13}C -RMN en estado sólido; los cuales mostraron señales a 136 y 125 ppm. Las mediciones de conductividad de politiofenos obtenidos en estado sólido dopados con iodo dieron un valor máximo de conductividad de 50 S/cm.

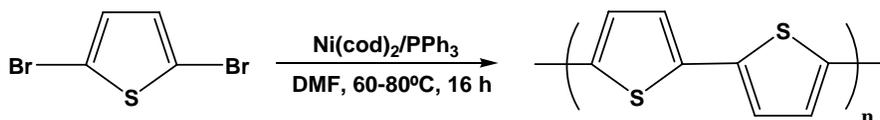


Figura 5. Ruta de policondensación vía deshalogenación de Yamamoto para politiofenos.

Todos los métodos anteriormente mencionados, han sido ampliamente utilizados para la síntesis de politiofenos y polialquiltiofenos (PATs) de alta calidad, aunque, se han reportado otros métodos. Por ejemplo Sugimoto y colaboradores²⁰ describen un método para la síntesis de politiofenos, haciendo reaccionar el tiofeno en presencia de FeCl_3 en cloroformo en atmósfera inerte (Figura 6).

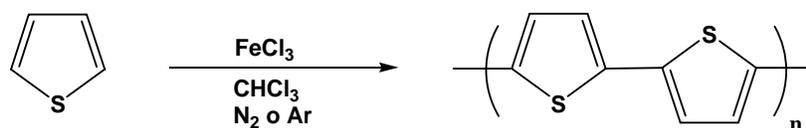


Figura 6. Ruta de síntesis de Sugimoto y colaboradores.

Por otro lado, el tratamiento de tiofeno con n-butil litio produce tiofeno 2, 5-dilitiado que puede polimerizarse en presencia de CuCl_2 .²¹ Un método novedoso de polimerización de tiofeno reportado en la literatura, establece que el tiofeno en fase vapor puede producir politiofeno encapsulado en zeolitas, las cuales contienen metales de transición.²²

2.2.2 Síntesis química de polialquiltiofenos (PATs).

En la búsqueda de politiofenos solubles y materiales conductores procesables, se realizaron polimerizaciones con alquiltiofenos. El poli(3-metiltiofeno) se sintetizó químicamente y se encontró que era totalmente insoluble.^{12, 23, 24, 25} La primera síntesis química de poli(3-alquiltiofenos) estables a condiciones ambiente y solubles fue reportada por Elsenbaumer y colaboradores en 1985.^{26, 27, 28} Sin embargo, posteriormente otros grupos de investigación^{29, 30, 31} reportaron la síntesis tanto química como electroquímica de poli(3-alquiltiofenos) con grupos alquilo más grandes que el butil; los cuales son altamente solubles, permitiendo la formación de películas delgadas, las cuales después de ser oxidadas mostraron conductividades eléctricas razonables entre 1-5 S/cm.²⁶⁻³¹

Los primeros poli(3-alquiltiofenos) fueron preparados por medio de una reacción de acoplamiento cruzado de Kumada Curriu,²⁶⁻²⁸ usando un método similar al de la síntesis química de politiofenos no sustituidos.^{8, 17} En esta síntesis, el 2,5-diiodo-3-alquiltiofeno se hace reaccionar con un equivalente de Mg en THF, generando una mezcla de reactivos de Grignard. Se añade una cantidad catalítica de $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ y el polímero se genera mediante reacciones de acoplamiento de halogenuros con reactivos de Grignard (Figura 7). Se pueden preparar grandes cantidades de (PATs) por este método. Aunque el peso molecular obtenido

inicialmente era bajo, más tarde se encontró que era posible obtener pesos moleculares más altos.³² El espectro de $^1\text{H-RMN}$ del poli(3-butiltiofeno) reveló que el polímero presenta acoplamientos en las posiciones 2,5 de los anillos de tiofeno, presentando una regioregularidad aleatoria. Además, se observaron acoplamientos en las posiciones 2,4 de los anillos de tiofeno; se presume que esto se debe a efectos estéricos debidos a la cadena alquílica. Homopolímeros de 3-alquiltiofenos con grupos alquílicos más grandes o igual que el grupo butil resultaron ser solubles en solventes orgánicos comunes tales como cloroformo, THF, xileno, diclorometano, acetonitrilo, tolueno, anisol, nitrobenzeno, benzonitrilo y nitropropano.

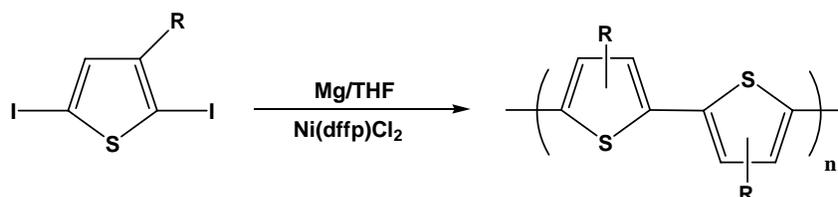


Figura 7. Ruta de síntesis de Elsensauber para PATs.

Los poli(3-alquiltiofenos) pueden ser también sintetizados a partir del 2,5-diiodo-3-alquiltiofeno y un catalizador de Ni^0 .¹¹ Esencialmente son las mismas condiciones usadas para preparar politiofenos no sustituidos (monómero, $\text{Ni}(\text{cod})_2$, PPh_3 en DMF a 60°C durante 16-48 hrs.), con un rendimiento del 60-95 % (Figura 8). Se ha reportado que este tipo de polimerización de acoplamiento órgano metálico procede con un tipo de uniones predominantemente 5,5' (cabeza-cabeza) aunque también es posible obtener acoplamientos 2,2' (cola-cola).¹¹

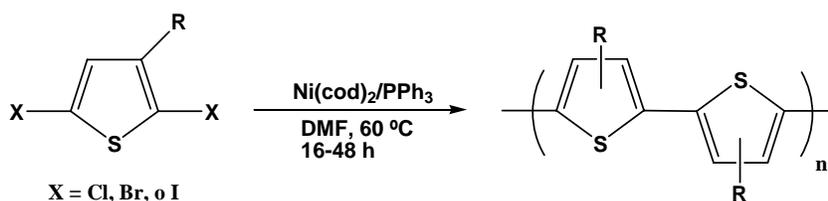


Figura 8. Polimerización vía deshalogenación para generar PATs.

Por otra parte, en 1986 Sugimoto²⁹ reportó un método muy simple para preparar PATs. El monómero, 3-alquiltiofeno, disuelto en cloroformo se polimeriza

oxidativamente con FeCl_3 ²⁹, MoCl_5 , o RuCl_3 .³³ Por lo general, el uso de FeCl_3 ha sido el método más utilizado para producir PATs. Además, se ha encontrado que este método no genera acoplamientos en las posiciones 2,4 de los PATs (Figura 9 y 10). Leclerc³⁴, publicó una buena revisión sobre la síntesis de PATs usando FeCl_3 , en donde se reporta la obtención de PATs dopados que contenían < 0.10 % de Fe con un rendimiento del 75-80 % y acoplamientos del 70-80 % cabeza-cola. En esta revisión se reporta que los PATs sintetizados con FeCl_3 son más cristalinos y regulares que los obtenidos electroquímicamente.

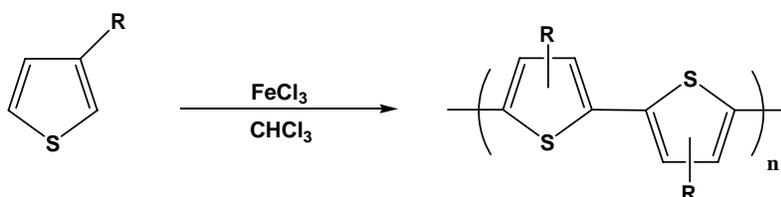


Figura 9. Ruta de la síntesis de Sugimoto para obtener PATs.

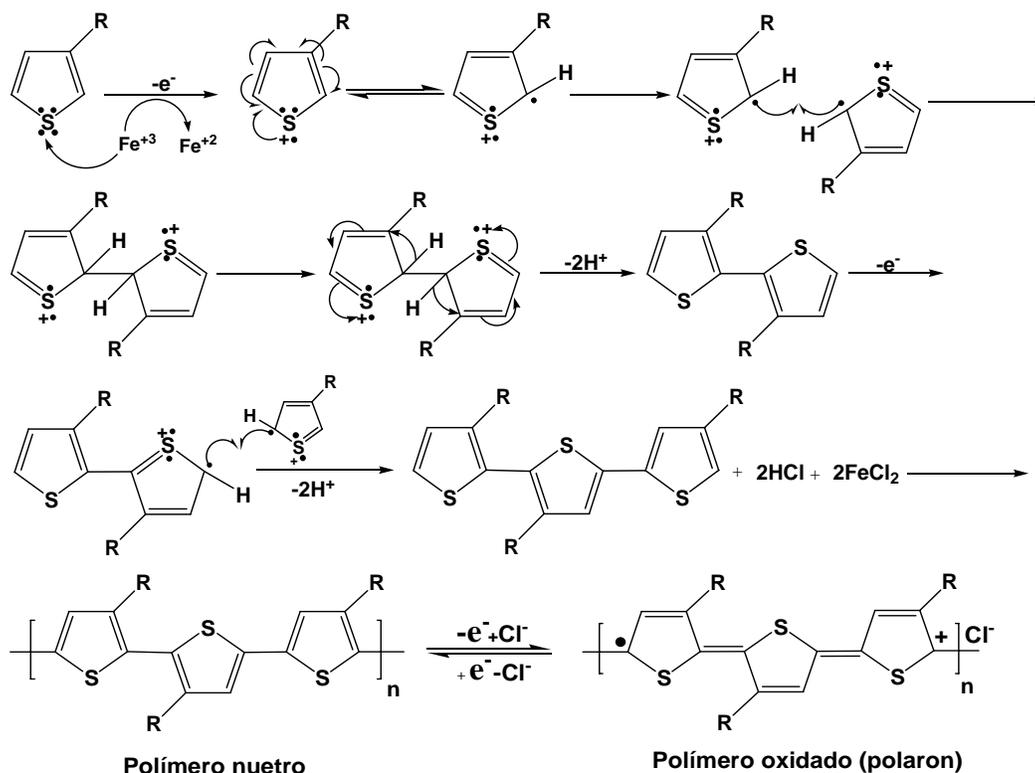


Figura 10. Mecanismo de polimerización oxidativa de Sugimoto para obtener PATs.

Uno de los mayores problemas con el método oxidativo con FeCl_3 , es que no se pueden obtener resultados reproducibles, pero aún así pese a sus limitaciones y otros problemas que pueda presentar, es considerado como un excelente método para polimerizar tiofenos y sus derivados, y sigue siendo ampliamente utilizado debido a su efectividad y gran sencillez.

Por último, Curtis y colaboradores ³⁵ reportaron la síntesis de PATs en base al método de polimerización de policondensación con deshalogenación de Yamamoto utilizado para la preparación de politiofenos no sustituidos. Curtis polimerizó el 2,5-bis(cloromercurio)-3-alkiltiofeno en presencia de Cu en forma de un polvo fino, utilizando una cantidad de PdCl_2 en piridina (Figura 11). La mayoría de estos métodos para preparar derivados de politiofenos tolera muy pocos grupos funcionales.

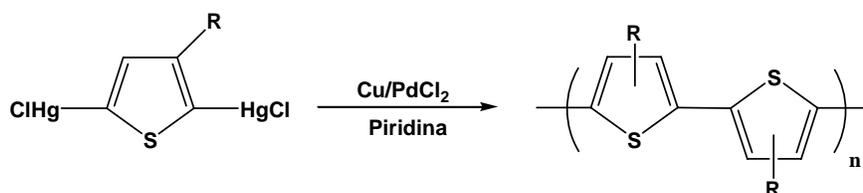


Figura 11. Ruta de síntesis de Curtis para obtener PATs.

2.2.3 Síntesis electroquímica de politiofenos.

La electropolimerización del bitiofeno se llevo a cabo por primera vez en 1980, ³⁶ mientras que el primer reporte de la electropolimerización de tiofenos apareció dos años después. ³⁷ La formación de polímeros conductores es un proceso único, aunque presenta algunas similitudes con la electrodeposición de metales, ya que éste procede vía una nucleación y un mecanismo de crecimiento de fase. ^{38, 39, 40, 41} La mayor diferencia radica en que la carga de los polarones propagantes de la polimerización se generan por la oxidación del monómero sobre la superficie del ánodo antes del electrodeposito del material obtenido (Figura 12).

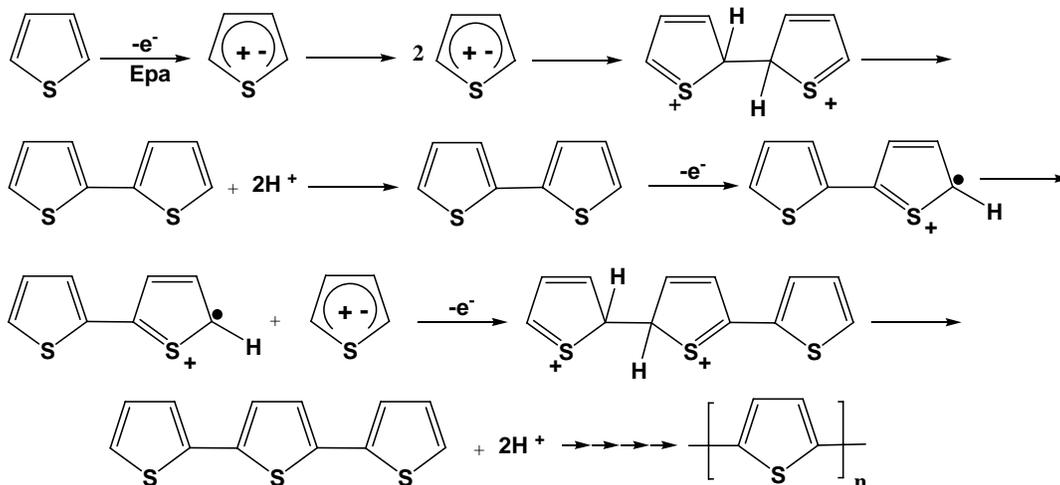


Figura 12. Mecanismo de electropolimerización.

La electropolimerización se ve afectada por varias condiciones experimentales tales como disolvente, concentración de los reactivos, temperatura, geometría de la celda, naturaleza y forma de los electrodos, electrolito y densidad de corriente. Por ejemplo, el disolvente del medio electrolítico ejerce un fuerte efecto sobre la estructura y propiedades de las películas del politiofeno obtenido. Por lo tanto, éste debe tener una alta constante dieléctrica, así como una buena resistencia eléctrica contra la descomposición, en el caso de usar altos voltajes, requeridos para la producción de PTs.⁷ Otros dos factores serían la estructura del monómero y el voltaje aplicado, ya que el potencial requerido para oxidar el monómero depende de la densidad electrónica del sistema conjugado de los anillos de tiofeno.⁷ Los tiofenos que presentan grupos electro donadores disminuyen el potencial de oxidación, mientras que grupos electro atractores lo incrementan. Por lo tanto, ésta sería una de las mayores desventajas de la electropolimerización, ya que limita el uso de monómeros de tiofeno con cadenas laterales más complejas.^{7, 42}

Se ha encontrado que la presencia de trazas de agua en el medio de reacción provoca muchos problemas en el proceso de electropolimerización^{40, 43} y una disminución en la longitud de conjugación de los PTs.⁴⁴ Por esto, se emplean disolventes apróticos anhídros de alta constante dieléctrica y baja nucleofilicidad

tales como: acetonitrilo,^{45, 46, 47, 48} benzonitrilo,⁴⁹ nitrobenzeno^{50, 51, 52, 53} y carbonato de propileno.^{54, 55}

Los PTs son electrogenerados en presencia de iones derivados de ácidos fuertes tales como: ClO_4^- , PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- y AsF_6^- , asociado con litio o aniones de tetraalquil amonio.^{46-55, 56, 57, 58} Se ha reportado que la temperatura de electropolimerización afecta tanto la extensión del sistema π -conjugado, como las propiedades ópticas y eléctricas del polímero generado. Por ejemplo, las películas producidas de un polímero a 40 °C presentan pequeñas longitudes de conjugación en comparación a éstas mismas preparadas a 5 °C.^{50, 52-55, 59}

Por otro lado, el material del cual está hecho el electrodo juega un papel muy importante, ya que de éste dependen las propiedades del polímero. Por lo general, los PTs crecen sobre metales nobles tales como oro,⁴¹ titanio,⁶⁰ acero,^{61, 62} óxido de estaño u óxido de indio-estaño (recubierto con vidrio)^{44, 49, 51-55, 58, 63,} y platino.^{46, 48, 63, 64, 50, 57, 58} Con este último, se han obtenido PTs altamente conductores; ya que, se sabe que el platino absorbe más eficientemente al tiofeno y posee muchos sitios activos, produciendo una alta densidad de sitios de nucleación, favoreciendo la formación de materiales más compactos.^{56, 57, 65, 66}

Al igual que los métodos anteriores, este tipo de polimerización también genera PTs regioirregulares, debido a que se lleva a cabo una competencia de reacciones de acoplamiento α - α' y β - α , originada principalmente por el crecimiento del polímero sobre la superficie del electrodo y por otro lado la formación de oligómeros ligeramente solubles.^{50, 57, 67}

El mecanismo de la electropolimerización se lleva a cabo de la misma forma que en la polimerización oxidativa con FeCl_3 , pero con la diferencia de que la oxidación del monómero se lleva a cabo sobre la superficie del ánodo.⁷

En comparación con la síntesis química de poli(heterociclos) conductores, la electropolimerización anódica presentan varias ventajas tales como ausencia de

catalizador, obtención del polímero dopado puro, sin necesidad de ser purificado sobre la superficie del electrodo (el cual es de particular interés para aplicaciones electroquímicas), control del espesor de las películas por medio de la carga depositada y la posibilidad de desarrollar una primera caracterización del crecimiento del polímero, ya sea electroquímicamente o por técnicas electroespectroscópicas.⁷

2.3 Regioregularidad de polialquiltiofenos (PATs).

Mientras que todos los métodos mencionados anteriormente reducen o evitan en algunos casos uniones no deseadas del tipo 2,4 en los anillos de tiofeno, éstos no ofrecen una solución respecto al control regioquímico de acoplamiento cabeza-cola entre anillos de tiofenos adyacentes. Se sabe que la molécula de 3-alquiltiofeno no es simétrica, por lo tanto, tenemos tres orientaciones relativas disponibles cuando los anillos de tiofeno se acoplan en las posiciones 2 y 5. La primera sería el acoplamiento cabeza-cola o 2,5' referida como (HT) de acuerdo a sus siglas en inglés, el segundo sería acoplamiento cabeza-cabeza o 2,2' (HH) y el tercero es el acoplamiento cola-cola o 5,5' (TT). Por lo tanto, todos los métodos anteriores generan productos con tres posibles acoplamientos regioquímicos, que dan origen a una mezcla de cuatro distintas triadas de regioisómeros cuando se usan monómeros de 3-alquiltiofenos asimétricos (Figura 13).^{68, 69}

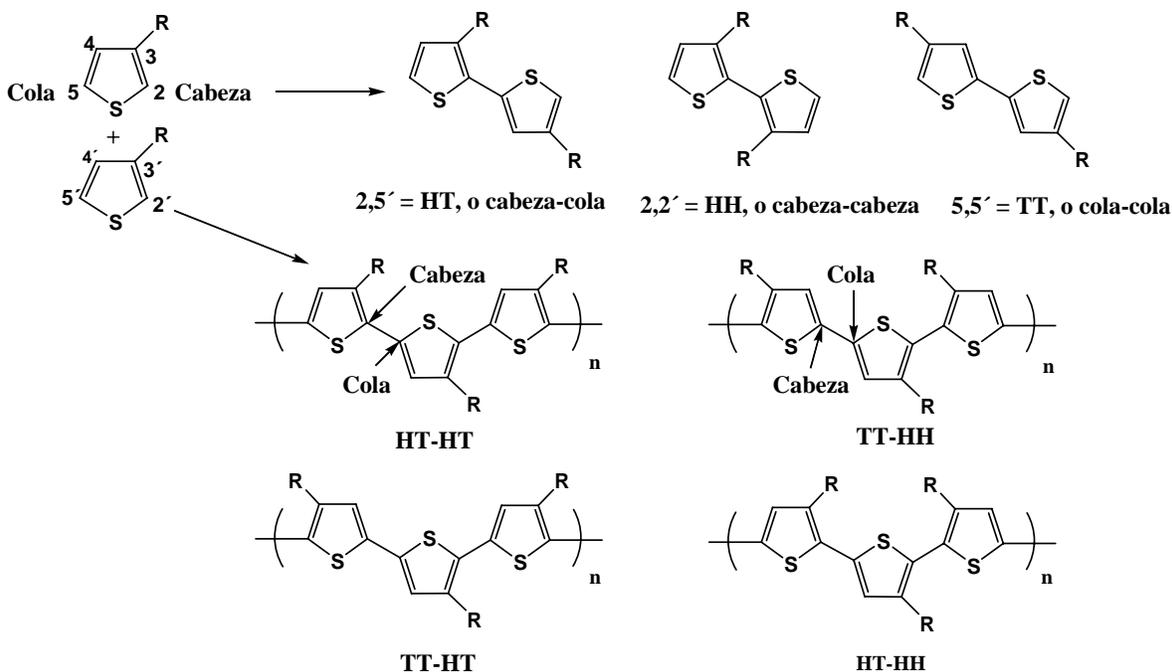


Figura 13. Posibles acoplamientos regioquímicos en PATs.

Estas estructuras de PATs pueden ser llamadas irregulares o no cabeza-cola (HT). Se ha encontrado que los acoplamientos (HH) causan una torsión de los anillos de tiofeno, originando una pérdida de la conjugación. Un incremento de la torsión entre los ángulos de tiofeno provoca torsiones en la cadena π -conjugada y con ello grandes bangaps, una pérdida de la alta conductividad y de algunas propiedades deseables. Por otra parte, los PATs regioregulares (HT), poseen bajas energías conformacionales adoptando geometrías planares, permitiendo con ésto una alta conductividad (Figura 14).¹⁰



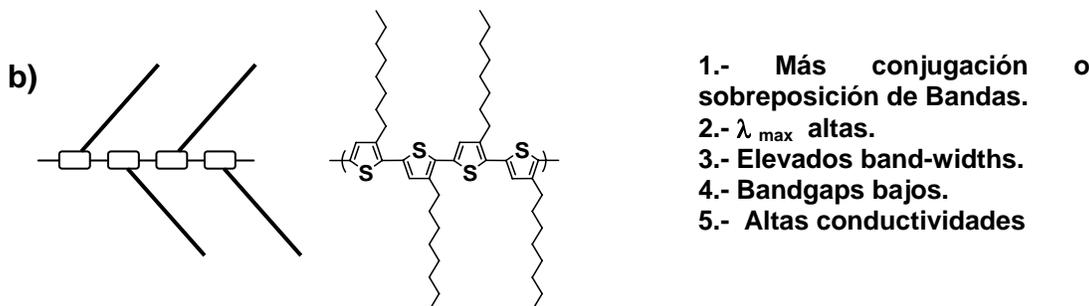


Figura 14. a) Acoplamientos cabeza-cabeza (HH) y b) Acoplamientos cabeza-cola (HT).

2.3.1 Síntesis química de polialquiltiofenos (PATs) regioregulares.

La primera síntesis de poli(3-alkultiofenos) regioregulares, que presentan acoplamientos cabeza-cola, fue reportada, por McCullough y Love en 1992.⁷⁰ Los PATs sintetizados por este método contienen alrededor del 100% de acoplamientos HT-HT. Este método regioespecífico genera el 2-bromo-5-(bromomagnesio)-3-alkul-tiofeno a partir del 2-bromo-3-alkul-tiofeno,^{71, 72, 73} el cual se polimeriza por un acoplamiento cruzado de Kumada-Curriu^{19, 71-73, 74, 75} en presencia de pequeña una cantidad de Ni(dffp)Cl₂ para generar PATs, solubles en cloroformo, con 98-100 % de acoplamientos HT-HT^{70, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82} y un rendimiento de 44-69 % (Figura 15).^{83, 84}

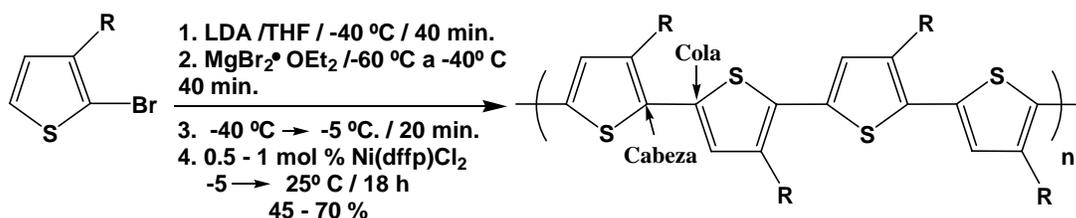


Figura 15. Ruta de síntesis de McCullough, para preparar PATs -HT.

El segundo método fue descrito por Chen y Rieke.^{83, 84, 85, 86, 87} En el método de Rieke, el 2,5-dibromo-3-alkultiofeno se añade a una solución altamente reactiva de zinc en THF. Este metal reacciona cuantitativamente para formar una mezcla de isómeros, 2-bromo-3-alkul-5-(bromozinquo)-tiofeno y el 2-

(bromozinquo)-3-alkil-5-bromotiofeno, en donde se encuentra que la relación de estos isómeros depende principalmente de la temperatura. La adición de un catalizador de acoplamiento cruzado como $\text{Ni}(\text{dffe})\text{Cl}_2$ ($\text{dffe} = 1,2$ -difeníl-fosfino-etano), conduce a la formación de PATs regioregulares, mientras que la adición de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, conlleva a la formación completa de PATs irregulares (Figura 16). Como otra alternativa de síntesis, el 2-bromo-3-alkil-5-iodotiofeno puede reaccionar con el Zn^0 , para formar exclusivamente el 2-bromo-5-(iodozinquo)-tiofeno. Esta especie puede reaccionar de manera idéntica para generar tanto PATs regulares como sus homólogos PATs irregulares, dependiendo del catalizador que se utilice para su polimerización (Figura 16).⁸⁶ Después de precipitar y extraer con Soxhlet, el rendimiento para estas reacciones es de aproximadamente 75 %. Una ventaja que tiene el método de Rieke es que la mezcla de zinc altamente reactiva ofrece una síntesis funcional tolerable a una variedad de grupos funcionales.

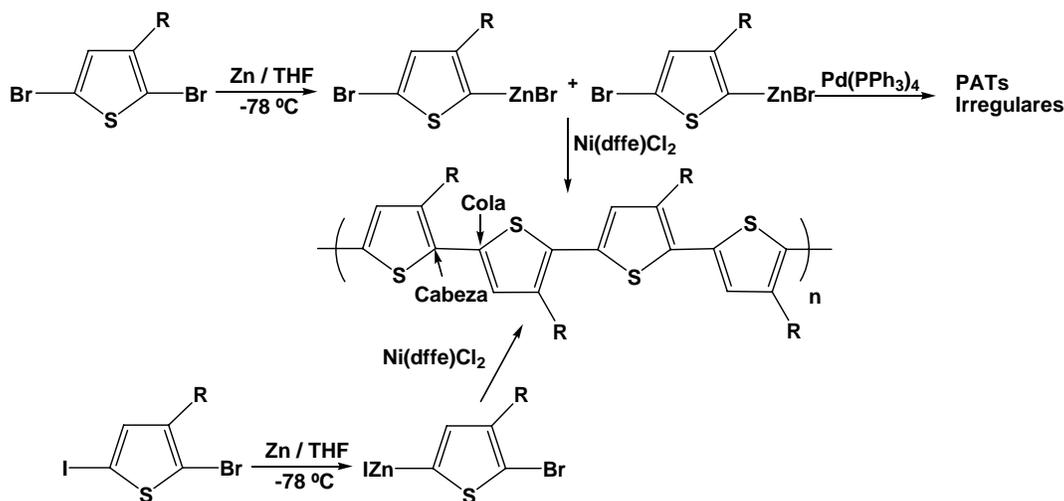


Figura 16. Ruta de síntesis de Chen y Rieke para preparar PATs-HT

Tanto el método de McCullough como el de Rieke producen PATs-HT, que no pueden ser distinguidos o diferenciados por técnicas espectroscópicas. Ambos métodos parecen ser aplicables a tiofenos que pueden ser tolerables tanto a reactivos de Grignard, zincatos y organolitados.

2.2.2 ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de polialquiltiofenos (PATs).

Dado que los poli(3-alkiltiofenos) y sus derivados son solubles en disolventes orgánicos comunes, los espectros de ^{13}C -RMN de y ^1H -RMN pueden ser una herramienta útil para determinar su estructura y regio regularidad.^{27, 34, 68, 69, 70, 76, 78, 85, 88, 89, 90, 91} En PATs-HT, por ejemplo, hay solamente una señal de un protón aromático (espectro de ^1H -RMN a $\delta = 6.98$), que corresponde únicamente a la triada HT-HT. Investigaciones de ^1H -RMN de PATs irregulares sintetizados electroquímicamente, revelaron que existen cuatro singuletes en la región aromática que pueden ser asignados claramente a los protones que se encuentran en la posición 4 en el anillo de tiofeno central, ubicado en cada una de las triadas configuracionales (HT-HT, TT-HT, HT-HH, y TT-HH). Barbarilla y colaboradores lograron asignar con seguridad los cambios de desplazamiento de cada una de las triadas.⁹¹ En este análisis se observaron cuatro señales, la triada HT-HT ($\delta = 6.98$), TT-HT ($\delta = 7.00$), HT-HH ($\delta = 7.03$), y TT-HH ($\delta = 7.05$), las cuales pueden ser rápidamente distinguidas por un cambio de 0.02-0.03 ppm (Figura 17). Estas asignaciones fueron las mismas que las reportadas por Holdcroft y colaboradores⁹² y diferentes a las propuestas por Sato y Morii.^{68, 69} Además, por esta técnica es posible verificar si hay acoplamiento 2,4 en los anillos de tiofeno.^{27, 89} El grado de estructura regular se puede ver también en el espectro de ^{13}C -RMN, ya que se aprecian solo cuatro señales en la región aromática, y éstas se deben a los 4 tipos de carbono de un acoplamiento HT de un anillo de tiofeno por ejemplo, PATs-HT, $\delta = 128.5, 130.5, 134.0$ y 140 ppm). Por otra parte, un espectro de ^{13}C -RMN de un PATs irregular presenta una abundancia de señales en la región aromática alrededor de 125 a 144 ppm.¹⁰

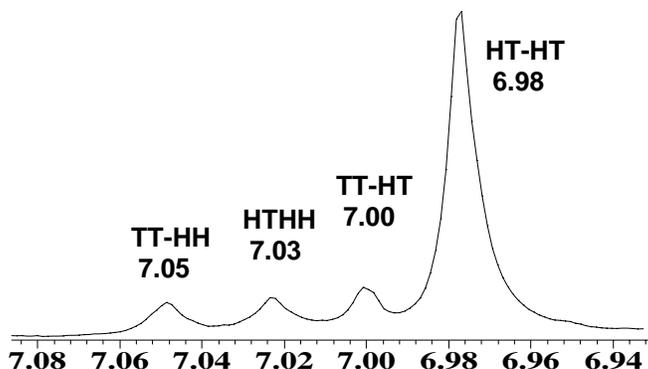


Figura 17. Espectro de ^1H -RMN del poli(3-hexiltiofeno).

2.4 Síntesis de Polialcoxitiofenos.

Los polialcoxitiofenos y sus derivados han sido sintetizados electroquímicamente,^{93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100} pero también pueden ser sintetizados por cualquier método químico de los mencionados anteriormente. Estos métodos ofrecen varias ventajas para los PATs; la primera es que las cadenas les confieren un carácter hidrofílico y nuevas propiedades tanto electroquímicas como ópticas.⁷ Además, debido al comportamiento electro-donador del átomo de oxígeno, el cual, si se encuentra unido directamente al anillo de tiofeno, origina una disminución sustancial de la longitud de banda prohibida “bandgap”⁸⁹ del polímero y le confiere estabilidad en su estado conductor.^{97, 101} Bryce,⁹⁵ Roncali,¹⁰⁰ y Leclerc,^{7, 35, 102} reportaron que para la síntesis química o electroquímica de polialcoxitiofenos, es necesario utilizar cadenas alquílicas largas; ya que éstas confieren solubilidad al polímero^{95, 100} o monómeros alcoxi-tiofenos 3,4-disustituídos,^{101, 103} los cuales dan el mismo efecto. De lo contrario, si se utilizan cadenas cortas, se obtienen materiales insolubles y de bajo peso molecular. Sin embargo, la preparación electroquímica de esta clase de polialcoxitiofenos requiere un control sobre el efecto electrónico que presenta el átomo de oxígeno en la estructura del monómero, de tal forma que éste permita tanto la polimerización del monómero y preserve las propiedades electrónicas del polímero. Los efectos de la posición del primer átomo de oxígeno sobre las cadenas laterales han sido analizados en dos estructuras, poli(3-butiltiofeno) (PC4T) y poli(3-noniltiofeno) (PC9T)^{104, 105} y se encontró en ambos casos, que la introducción de un grupo metileno antes del átomo de oxígeno provoca un aumento en el potencial de oxidación del monómero y una disminución en la conductividad y conjugación del politiofeno resultante. En contraste, la adición de dos grupos metilenos da como resultado una disminución del potencial y un aumento de la conductividad y conjugación en el polímero.^{104, 105}

Leclerc¹⁰⁶ reportó, que la polimerización química del poli(3-alcoxi-4-metiltiofeno) con FeCl₃ da como resultado materiales altamente regioregulares.

Este efecto ha sido atribuido a la disminución estadística del número de acoplamientos α - β originada por los efectos estéricos de los grupos metilo y alcoxi.

Con respecto a las cadenas laterales, éstas pueden actuar como unidades de reconocimiento molecular de especies químicas, las cuales están auto ensambladas directamente al polímero, dando la posibilidad de utilizarlo como un sensor. En la preparación de sensores poliméricos conductores,^{107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115} es de vital importancia mantener el control de la estructura regular. Por lo tanto, la colocación adecuada de cadenas laterales o unidades de reconocimiento molecular optimiza la planaridad de los polialcoxitiofenos y permite una gran respuesta de ventana.

Dos revisiones sobre polímeros conductores y sensores se publicaron en 1993, una por McCullough y Williams,¹¹⁶ y la otra por Marsela y Swager.¹¹⁷ McCullough y Williams reportaron que la conductividad y respuesta óptica y electrónica en politiofenos alcoxi-sustituídos son altamente sensibles a la naturaleza y regio-especificidad de las cadenas.^{79, 116} Se encontró que pequeños cambios conformacionales debidos a la detección del ión analito, o pequeños cambios de polaridad del disolvente producen grandes efectos en la regularidad de los polialcoxitiofenos (Figura 18). Swager y Marsela realizaron un trabajo con polialcoxitiofenos en donde los anillos de tiofeno adyacentes están unidos a través de unidades de éteres corona y encontraron que la conjugación de los polialcoxitiofenos se reduce significativamente por la complejación en presencia de iones, originada por su respuesta iono-sensorial (Figura 18).

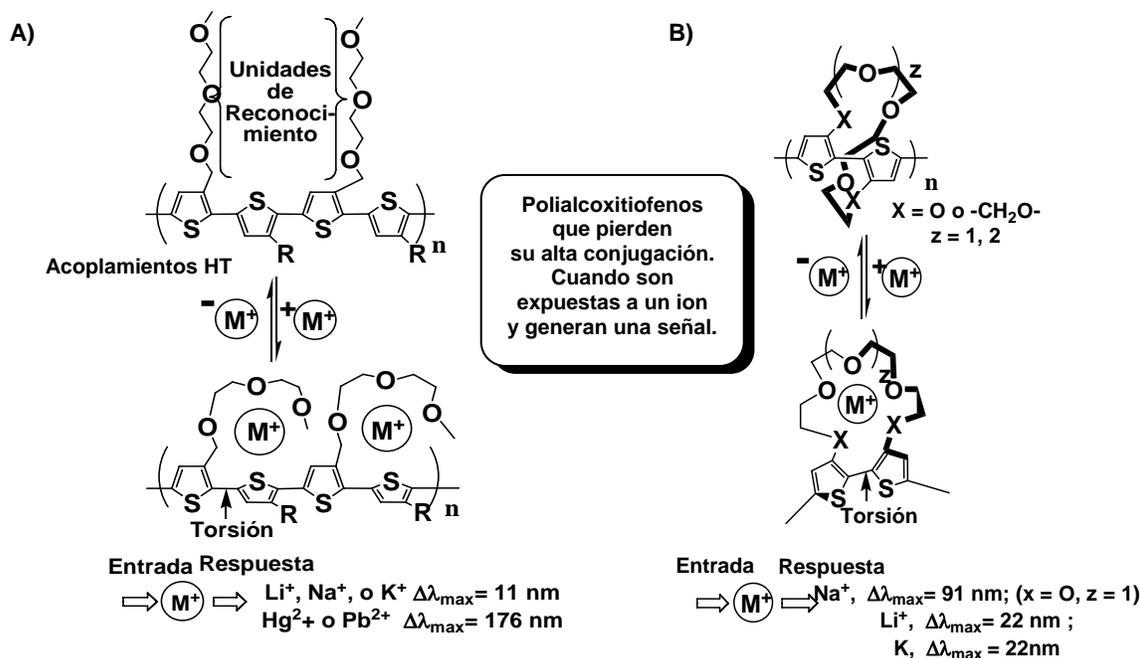


Figura 18. Sensores quimioselectivos de poliálcoxitiófenos.

Estudios realizados en el polímero A (Figura 18), demostraron que la conductividad eléctrica del polímero se ve incrementada por la conductividad iónica originada debido a la presencia de cadenas laterales de polietilenglicol. Cuando el polímero fue dopado con iodo, éste mostró altas conductividades electrónicas, entre 500 y 1000 S/cm en promedio, pero incluso una película de excelente calidad logró alcanzar un valor de 5500 S/cm.¹¹⁶

2.5 Cromismo.

Como hemos visto, la incorporación de largas cadenas flexibles a polímeros conductores, permite la obtención de materiales totalmente solubles o fusibles. Pero no sólo la incorporación de varios sustituyentes a lo largo de la estructura conjugada mejora la procesabilidad de estos polímeros aromáticos, sino que también modifican sus propiedades físicas, que incluso conducen a fenómenos que no se habían detectado en los politiofenos no sustituidos.¹¹⁸ Por ejemplo, las propiedades ópticas y electroquímicas de algunos polímeros π -conjugados funcionalizados pueden modificarse notablemente con la variación de la

temperatura, presión, solvente, iones, etc. En otras palabras, estos polímeros pueden convertir, reconocer, y algunas veces, amplificar química o físicamente información, en una señal óptica o electrónica.¹¹⁹ Una primera aproximación de estos interesantes efectos se debe a la transición conformacional de la estructura π -conjugada entre la forma planar (altamente conjugada) y la no planar (menos conjugada).

Esta suposición está basada en el hecho de que hay una estrecha relación entre la estructura conformacional y la estructura eléctrica de las macromoléculas conjugadas. Una torsión en la cadena principal que presenta una conformación planar, conduce a una disminución de la longitud de conjugación, lo cual está asociado con un desplazamiento hacia el azul (hipsocrómico) de la absorción en el rango de UV-Vis.^{120, 121, 122} Aunque los efectos crómicos son obviamente la consecuencia de la conformación de la cadena principal e interacciones intercadena, también se ha encontrado que éstas dependen fuertemente de la naturaleza y posición de las cadenas laterales a lo largo de la estructura.^{123, 124, 125}

Con base en lo anterior, podemos definir al cromismo como un cambio en la longitud de onda de absorción y a veces en el color, dependiendo de si el polímero π -conjugado absorbe en el visible. El cromismo se debe a cambios conformacionales a lo largo del sistema π -conjugado, pudiendo alinearse a la planaridad, desviarse de ella, o disponer sus unidades de forma ortogonal alternada. De acuerdo al estímulo que lo produce, el cromismo puede clasificarse en termocromismo (temperatura), ionocromismo (iones), solvatocromismo (polaridad del disolvente), afinitocromismo (reconocimiento molecular) y biocromismo (especie de afinitocromismo).

2.5.1 Termocromismo

Uno de los primeros ejemplos de un transductor de información física (temperatura), en una señal óptica de un polímero π -conjugado, fue relacionado al efecto llamado termocromismo. Un buen ejemplo de termocromismo de un polímero π -conjugado en estado neutro en agua se reportó para el poli(2-(4-metil-3-tieniloxi)etensulfonato) de sodio (Figura 19).¹²⁶

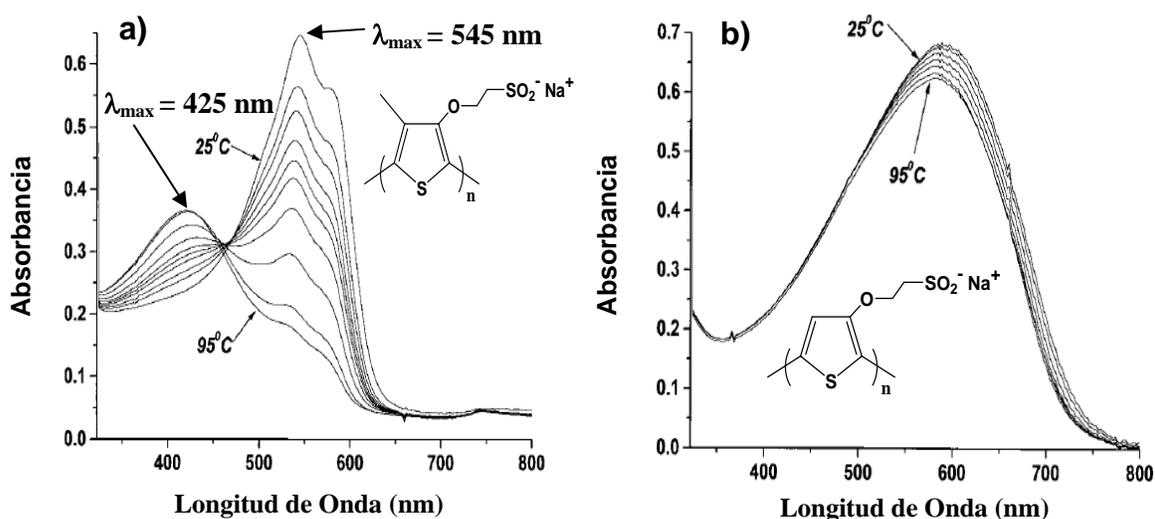


Figura 19. a) Espectro de absorción UV-Vis del poli(2-(4-metil-3-tieniloxi)etensulfonato) al ser calentado y b) Espectro de absorción de UV-Vis del poli(2-(3-tieniloxi)etensulfonato) al ser calentado.

En el espectro de UV-Vis en función de la temperatura del poli(2-(3-tieniloxi)etensulfonato) de sodio puede apreciarse que a baja temperatura, este polímero es altamente conjugado, presentando un máximo de absorción a alrededor de 545 nm. Al ser calentado, teniendo lugar un importante cambio del color de la solución, de rojo violeta a amarillo estando relacionado con el cambio en el máximo de absorción de 545 nm a 425 nm. Estos efectos ópticos son térmicamente reversibles, aunque algunas veces se llega a observar cierta histéresis. La presencia de un punto isobéptico indica la coexistencia de dos estructuras conformacionales (cromóforos) distintas y por lo tanto precisan un posible efecto cooperativo. Un movimiento cooperativo puede implicar una deformación continua de la estructura,¹²⁷ donde la torsión de algunas unidades

repetitivas origina la torsión de un gran número de otras. Características ópticas similares se observaron en el estado sólido pero éstas se lograron a más altas temperaturas, en comparación a las observadas en solución.

Por otro lado, si comparamos la figura 19 a) con la 19 b) se puede apreciar que cambios sutiles en la estructura del polímero conducen a comportamientos crómicos completamente diferentes. En ambos polímeros el desorden de cadenas laterales puede ser influenciado térmicamente, pero la flexibilidad conformacional de la estructura es debida a la presencia de un obstáculo estérico, creado por el grupo metilo en la posición 4, el cual fuerza la formación de una estructura no coplanar.¹²³⁻¹²⁴

2.5.2 Solvatocromismo.

Cambios similares en el tipo de disolvente (polaridad del disolvente), pueden modificar la conformación de las macromoleculas π -conjugadas y dar como resultado efectos crómicos. Por ejemplo a temperatura ambiente, en un buen solvente, el poli(3-alcoxi-4-metiltiofeno) tiene un máximo de absorción de alrededor de 425 nm, el cual cambia a 545 nm al adicionarle un disolvente pobre.¹²⁸ Otro ejemplo seria la adición de metanol (solvente pobre) a una solución de poli(3-hexiltiofeno) en cloroformo (buen solvente), lo cual origina un cambio de color de amarillo a rojo-violeta.^{129, 130} Estas transiciones son muy similares a la observada en los experimentos termocrómicos y por lo tanto pueden deberse a una modificación cooperativa de conformación de la cadena principal. El cambio en la calidad del disolvente parece inducir una clase de colapso intramolecular e intermolecular de las cadenas poliméricas originando con esto propiedades ópticas completamente diferentes.¹²⁸

2.5.3 Ionocromismo

Los resultados obtenidos en politiofenos, poliacetilenos y polisilanos crómicos apoyan la suposición que el desorden de las cadenas laterales puede

ser la fuerza motriz de la torsión de la estructura π -conjugada y por lo tanto, usando polímeros conjugados apropiadamente funcionalizados, puede esperarse un gran número de estímulos externos que conduzcan efectos crómicos. Por ejemplo, las interacciones no covalentes entre éteres o éteres corona de politiofenos sustituidos^{106, 116, 117, 131, 132, 133, 134, 135} y cationes de metales alcalinos pueden modificar la organización de cadenas, y afectar la conformación del polímero y su espectro de absorción en el rango del UV-Vis. Se han observado interesantes efectos ionocrómicos en nuevos politiofenos en solución. Usando derivados de politiofenos altamente regioregulares es posible hacer una determinación colorimétrica de la concentración relativa de algunos iones de metales alcalinos en solución, en función de la torsión y planaridad de algunos cromóforos (Figura 20). Dependiendo de la naturaleza de las cadenas laterales, el orden y desorden de las cadenas poliméricas π -conjugadas puede inducirse a través de la complejación de iones.

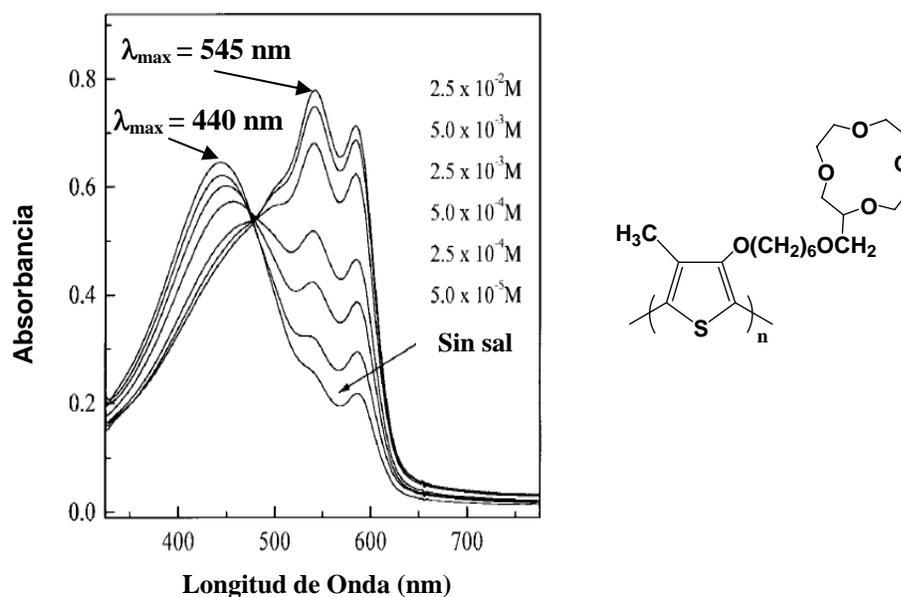


Figura 20. Espectro de absorción UV-Vis del poli(3-(ω -(12-corona-4)-metoxihexiloxi)-4-metiltiofeno), en acetona a diferentes concentraciones de NaCF_3SO_3 , a temperatura ambiente.

De acuerdo a la (Figura 20), la complejación entre el éter corona y los iones de sodio (posiblemente una complejación 2:1) induce una modificación de los ensambles macromoleculares y un cambio en el máximo espectro de absorción de

440 nm a 545 nm.¹³¹ Otros efectos ionocrómicos interesantes han sido observados con politiofenos funcionalizados con calixarenos como receptores¹³² de iones y politiofenos regioregulares solubles en agua.^{131, 132, 136, 137} Incluso algunas selectividades son posibles debido a la selección de la unidad receptora de detección.

2.6 Azopolímeros.

2.6.1 El azobenceno.

El azobenceno es un compuesto de fórmula química $C_{12}H_{10}N_2$ (Figura 21), también conocido como difenildiaceno, azobenzol, bencenoazobenceno o azobisbenceno. Su apariencia física es de cristales en forma de pajuelas de color amarillo, y el color puede variar del naranja al rojo púrpura dependiendo de los sustituyentes presentes en él. Presenta un peso molecular de 182.22 g/mol; su composición es C: 79.09%, H: 5.53% y N: 15.38%; temperatura de fusión 68.0 °C; temperatura de ebullición 293.0 °C; densidad 1.1-1.2g/cm³, presión de vapor 1 mm Hg a 104 °C y presenta un punto flash de 476.0 °C.¹³⁸

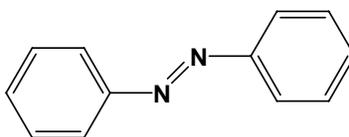


Figura 21. Estructura del azobenceno.

Se puede sintetizar por reducción del nitrobenzono con hierro en NaOH en solución, o por reducción electrolítica de éste en álcalis diluida. Es insoluble en agua y completamente soluble en alcohol, éter y ácido acético glacial. Aunque es un compuesto estable, es combustible e incompatible con agentes oxidantes fuertes, además de ser sensible a la luz. El azobenceno se obtiene también como subproducto en la síntesis de la bencidina, la cual es un intermediario en la síntesis de colorantes azoicos.¹³⁸

El azobenceno puede ser considerado como un material fotocromico ya que cambia de color al ser irradiado con luz y presenta dos isómeros *trans* y *cis* (Figura 22) que absorben a diferentes longitudes de onda. El valor de la absorción máxima depende de los sustituyentes presentes en éstos; el isómero *trans* del azobenceno no sustituido presenta una longitud de onda máxima de absorción más intensa a 350 nm debida a la transición π - π^* del grupo azo N=N, y el isómero *cis* a 436 nm debido a la transición n - π^* del mismo (Figura 23). En principio, se puede emplear luz para promover la isomerización *trans-cis* y guardar información hasta la desactivación o isomerización en reversa *cis-trans*. En la práctica, esto no es posible por dos razones: primero porque el cambio de color no es notable a simple vista dada la absorción más baja del isómero *cis*; segundo, porque el isómero *cis* es muy inestable y sólo puede conservarse en la oscuridad hasta por un máximo de dos horas antes de regresar a la forma *trans* más estable. El *cis*-azobenceno también puede isomerizarse a la forma *trans* térmicamente (Figura 22). La velocidad de fotoisomerización es muy lenta (de minutos a horas). Con sustituyentes donador-aceptor, las absorbancias de ambos isómeros *trans* y *cis* se superponen, por lo que dichos azobencenos ya no son fotocromicos. El tiempo de vida media del isómero *cis* es además mucho más corto. Por lo tanto, los azobencenos sustituidos con grupos donador-aceptor pueden isomerizarse continuamente *trans-cis-trans* por tanto tiempo sean iluminados con luz lineal polarizada en el rango de UV-Vis y la velocidad de fotoisomerización es mucho más rápida, del orden de picosegundos.¹³⁹

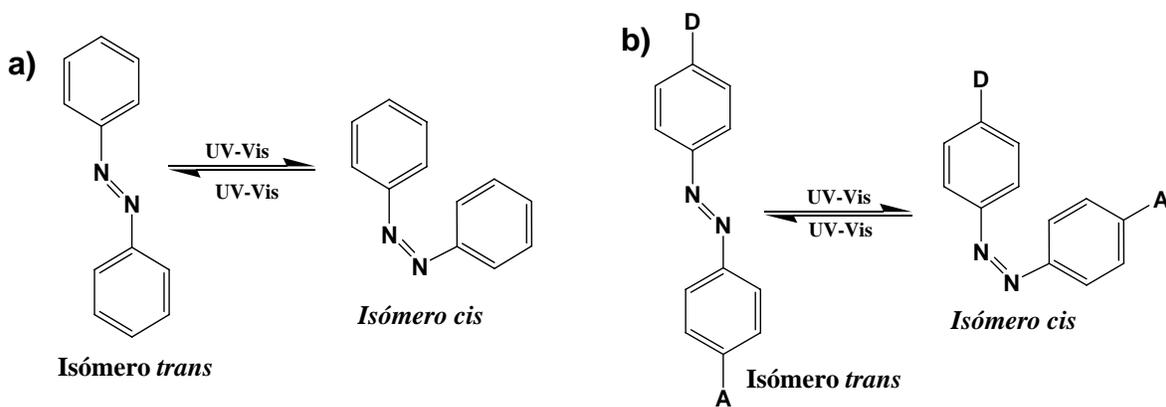


Figura 22. Estructura de los dos isómeros de azobenceno, a) azobenceno no sustituido y b) azobenceno sustituido con grupos donador-aceptor.

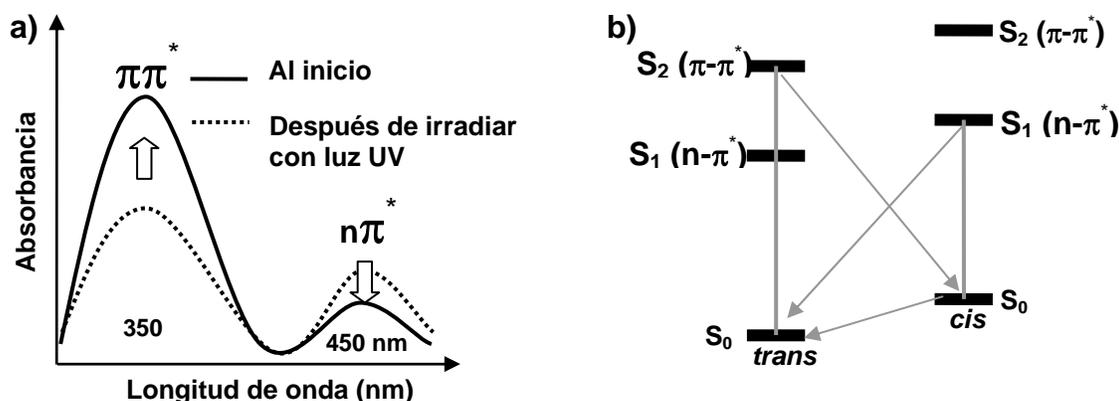


Figura 23. a) Espectro UV-Vis del azobenceno no sustituido, b) Diagramas de energía para la isomerización *trans-cis* del azobenceno.

2.6.2 Clasificación de los azobencenos.

H. Rau¹⁴⁰ clasificó a los azobencenos en tres categorías, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico. La primera categoría “azobencenos” que presenta una superposición relativamente pobre de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ (Figura 23) y el tiempo de vida media del isómero *cis* es relativamente largo (horas). En la segunda categoría “aminoazobencenos” existe una superposición apreciable de estas dos bandas y el tiempo de vida media del *cis*-azobenceno es menor. La tercera categoría, “pseudostilbenos”, incluye azobencenos sustituidos con grupos donador y aceptor. En estos azobencenos las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ están invertidas en la escala de energía y se superponen totalmente (Figura 24) de manera que se observa una sola banda en el espectro de absorción y el tiempo de vida media del isómero *cis* es muy corto (de segundos a picosegundos).

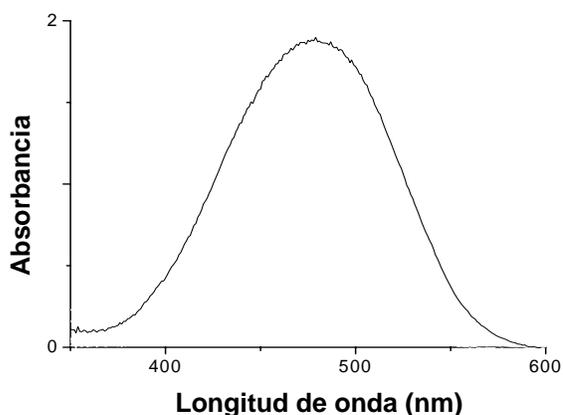


Figura 24. Espectro de absorción de un azobenceno amino-nitro sustituido.

2.6.3 Movimientos fotoinducidos.

Al ser irradiados con luz lineal polarizada, los azopolímeros con grupos donador-aceptor de alto momento dipolar, dan origen a tres movimientos fotoinducidos.¹⁴¹ El primero es la fotoisomerización *trans-cis-trans* continúa de los grupos azobencenos que se da a nivel molecular. El segundo movimiento fotoinducido, es el fotoalineamiento de los cromóforos azobenceno de forma perpendicular al eje de polarización de la luz láser con que son irradiados, el cual se da a nivel de microdominios (Figura 25). Finalmente, el tercer movimiento fotoinducido consiste en el movimiento de cantidades masivas de material polimérico al irradiar una película de azopolímero con luz modulada a diferentes intensidades y ocurre a nivel macroscópico (Figura 25). Estos movimientos fotoinducidos permiten el uso de estos materiales para almacenamiento óptico, elaboración de guías de onda, circuitos fotónicos y elaboración de hologramas.¹⁴¹

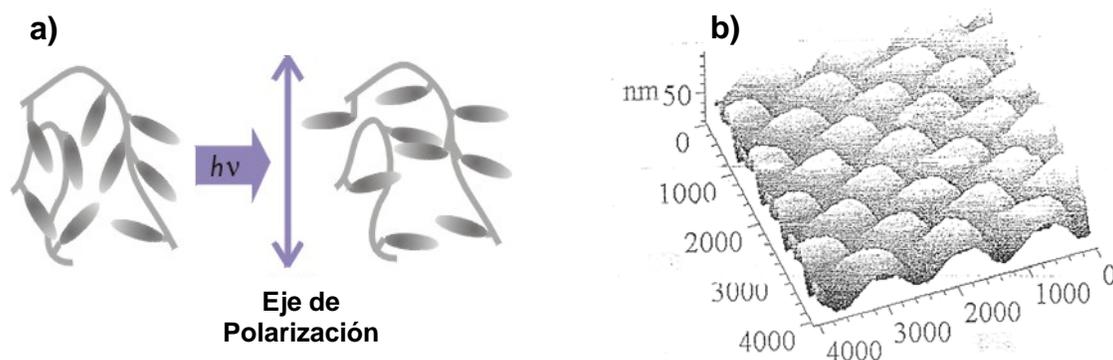


Figura 25. a) Fotoalineamiento de las unidades de azobenceno de manera perpendicular al eje de polarización de la luz. b) Relieve grabado de superficie fotoinducido sobre una película de azopolímero de la serie pnMAN.^{140, 141, 142}

2.7 Politiofenos funcionalizados con azobenceno.

Se ha demostrado que los politiofenos que contienen sustituyentes adecuados en la posición 3 del anillo aromático, no solamente han mejorado la procesabilidad y estabilidad, sino que también pueden producir fenómenos fisicoquímicos nuevos que no se han detectado en politiofenos no sustituidos.^{143,}
¹⁴⁴ Por ejemplo la unión de sustituyentes foto-activos a la estructura conjugada del

politiofeno conduce a la formación de materiales con un novedoso fotocromismo dual.^{145, 146} La introducción de cromóforos fotocromicos como cadenas laterales a la estructura de los politiofenos altera significativamente el comportamiento espectro-electro-químico,¹⁴⁷ electroquímico y conductividad.¹⁴⁸

Los sustituyentes fotoactivos no solamente modifican su propia absorción en el UV-Vis, sino que también inducen características espectrales asociadas con la estructura conjugada del politiofeno al ser sometidas a radiación UV. Por la tanto, la combinación de la estructura del politiofeno con grupos azobencenos fotoactivos han conducido al desarrollo de una nueva clase polímeros con propiedades ópticas y electrónicas únicas.¹⁴⁹ Estos nuevos polímeros, por ejemplo, pueden ser almacenadores ópticos reversibles o fotocromicos, pueden presentar propiedades ópticas lineales de tercer orden (χ^3) y tener una rápida respuesta fotónica si la unidad fotocromica juega el papel de un mesógeno fotosensible.¹⁵⁰

2.7.1 Síntesis de politiofenos funcionalizados con azobenceno.

Entre algunos de los trabajos realizados en la preparación de politiofenos funcionalizados con azobenceno podemos mencionar los trabajos de Gan, Zhao y colaboradores.¹⁵¹ Gan en 2003 reporto la síntesis y caracterización de monómeros de tiofeno que contienen unidades de azobenceno con diferentes longitudes de espaciadores en la posición 3 del anillo aromático, los cuales fueron homopolimerizados y copolimerizados con 3-hexiltiofeno a fin de investigar la influencia de las cadenas laterales y grupos azobenceno sobre las propiedades del politiofeno (Figura 26). Los homopolímeros (Figura 26) ($n = 4, 6, 8$ y 11) son ligeramente solubles en cloroformo, mientras que los copolímeros (Figura 26) son bastantes solubles en este. Los polímeros mostraron nuevas propiedades termocrómicas y fotoreactivas en solución y películas delgadas. Se encontró que las cadenas laterales con grupo azobenceno pueden producir cambios sustanciales termocrómicos y fotocromicos en la estructura del politiofeno

comparado con politiofenos no sustituidos. Estos cambios pueden ser promovidos térmicamente o fotoquímicamente en base a la isomerización *trans-cis* del azobenceno.

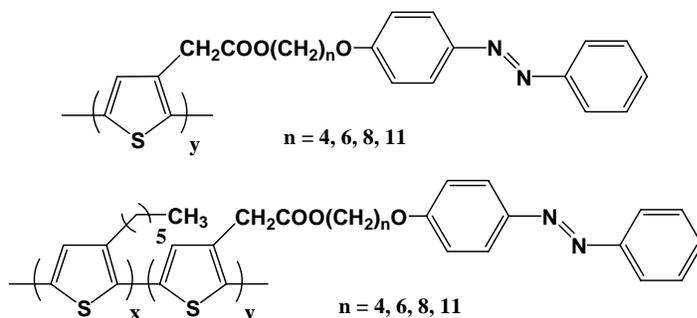


Figura 26. Homopolímeros y copolímeros funcionalizados con azobenceno con espaciadores de diferentes longitudes de $n = 4, 6, 8$ y 11 .

Zhao reportó ¹⁵² una comparación de la dependencia estructural del comportamiento termocrómico entre los copolímeros y el poli(3-hexiltiofeno), encontrando que el coeficiente de temperatura termocrómico C_{TC} de los copolímeros es más grande en comparación al del poli(3-hexiltiofeno). Por otro lado el valor C_{TC} de los polímeros se va incrementando conforme la longitud del espaciador aumenta. Esto sugiere que los grupos pendientes en las cadenas laterales producen más fácilmente cambios conformacionales en la estructura del politiofeno al aumentar la temperatura.

Por otra parte Zhao y colaboradores ¹⁴⁸ encontraron que la eficiencia cuántica de la cadena principal de politiofeno disminuye con el incremento de tiempo de irradiación UV en politiofenos funcionalizados con azobenceno. Estos resultados indican que la isomerización *trans-cis* del azobenceno afecta la coplanaridad de la estructura de politiofeno y favorece la hipótesis de que la configuración *cis* de las moléculas de azobenceno en los grupos laterales favorece un ligero aumento de la estructura torcida del politiofeno. También se encontró que la isomerización *trans-cis* de unidades de azobenceno localizadas más cerca de la cadena principal son capaces de causar cambios estructurales más significativos

en la estructura del politiofeno. Por lo tanto la eficiencia de la modulación puede ser controlada en base a la longitud de los espaciadores.

Unos años después Zhao, Hu y Niu ¹⁴⁹ reportaron la síntesis y caracterización de nuevos monómeros de tiofeno que contienen unidades de azobenceno disustituídas con diferentes longitudes de espaciadores en la posición 3 del anillo aromático, los cuales se homopolimerizaron y copolimerizaron con 3-hexiltiofeno con la finalidad de investigar la dependencia estructural de las características fotocromáticas y comportamientos termocrómicos que pueden ejercer las moléculas de azobenceno disustituídas en las propiedades del politiofeno (Figura 27).

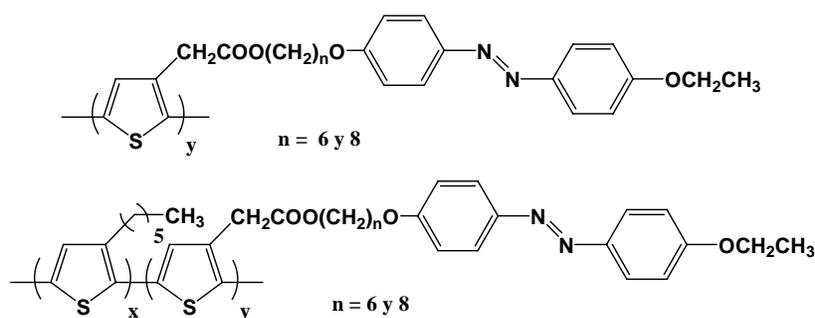


Figura 27. Homopolímeros y copolímeros funcionalizados con azobenceno disustituídos con diferentes longitudes de espaciadores de $n = 6$ y 11 .

Estas investigaciones sobre termocromismo y fotocromismo de politiofenos funcionalizados con azobenceno, indican que la fotoisomerización *trans-cis* del cromóforo de azobenceno en las cadenas laterales tienen un efecto notable sobre la fotoluminiscencia asociada con el politiofeno π -conjugado. Se encontró que la intensidad de la fluorescencia de los homopolímeros disminuye al ser irradiados con UV. Sin embargo, para los copolímeros, el cambio de la intensidad de fluorescencia fue menos marcada. Estos resultados indican que la isomerización *trans-cis* del azobenceno induce cambios estructurales sobre la estructura del politiofeno, los cuales afectaron menos a los copolímeros debido a su bajo contenido de cromóforos fotoactivos presentes en las cadenas laterales. Además se detectó un efecto termocrómico reversible para los copolímeros en estado

sólido, por lo tanto se cree que este efecto es causado por las unidades de 3-hexiltiofeno.

Zhao y Hu ¹⁵³ realizaron trabajos con homopolímeros similares, los cuales tenían una longitud de espaciador con $n = 6, 8$ y 11 y encontraron que estos homopolímeros poseen un amplio rango de temperaturas mesofase y buena fotoactividad. Los tres homopolímeros presentaron transiciones típicas de fase nemática a isotrópica cuando fueron irradiadas con luz UV. Por otro lado, la transición de isotrópica a nemática se puede llevar a cabo cuando la muestra irradiada es mantenida en la oscuridad y calentada a una temperatura arriba de los $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En 1997 Leclerc ¹⁴⁴ reportó la síntesis y caracterización de politiofenos funcionalizados con azobenceno que presentan un fotocromismo dual (Figura 28).

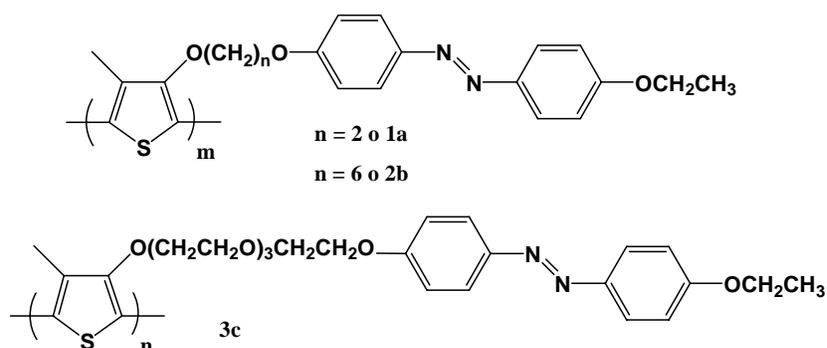


Figura 28. Homopolímeros con diferentes longitudes de espaciadores con $n = 2, 6$ y copolímero que contiene un espaciador de oxi-etileno, ambos funcionalizados con azobenceno disustituídos.

Los polímeros resultantes fueron solubles en disolventes orgánicos comunes, sin embargo, se encontró que el polímero 3c (Figura 28), por la presencia de grupos espaciadores oxi-etileno es más soluble en comparación con los polímeros 1a y 2b. Por otro lado, estos nuevos polímeros presentaron un novedoso comportamiento fotocromático dual, reversible, donde la fotoisomerización de cadenas laterales conduce a un cambio de absorción de bandas en el UV-Vis de las cadenas laterales y la cadena principal. Este efecto de fotocromismo dual, al parecer no depende de la distancia entre la unidad fotoactiva y la estructura principal y ha sido observado tanto en estado sólido como en solución.

Al comparar estos resultados con estudios previamente realizados en ionocromismo y biocromismo en polis(3-alcoxi-4-metiltiofenos), se encontró que un estímulo externo puede ser utilizado para inducir transiciones conformacionales de la estructura conjugada y cambios ópticos correlacionados. Sin embargo, la procedencia de un efecto cooperativo puede conducir a un mecanismo de ampliación y por lo tanto, puede ser útil para el desarrollo de materiales crómicos o fotocrómicos altamente sensibles, que pueden actuar como sensores.

Zhao en 2004 reportó ¹⁵⁴ la síntesis y caracterización de tres nuevos politiofenos funcionalizados con azobenceno con la finalidad de encontrar alguna respuesta anisotrópica, fotoinducción y generar relieves grabados de superficie mediante irradiación con un láser de Ar⁺ operado a 488 nm (Figura 29).

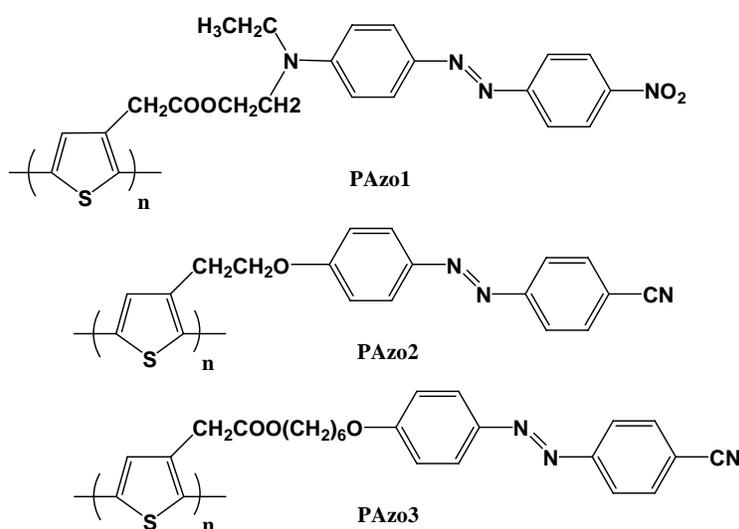


Figura 29. Homopolímeros funcionalizados con azobenceno disustituídos (donador-aceptor), que presentan alto momento dipolar.

Entre los tres politiofenos funcionalizados con azobenceno (Figura 29) el PAzo1 y PAzo3 son ligeramente solubles en THF, mientras que el PAzo2 es totalmente insoluble en solventes orgánicos. El rendimiento de polimerización de PAzo1 fue de (9%) y PAzo3 de (7%), consistente con los bajos rendimientos reportados para otros politiofenos funcionalizados con azobenceno. ¹⁴⁷ Se encontró que la birrefringencia no puede ser inducida a temperatura ambiente para los polímeros PAzo1 y PAzo3 y que sólo una señal extremadamente pequeña de

anisotropía es visible a altas temperaturas por debajo de la T_g de los polímeros.

Por lo tanto, esta peculiar dependencia de la temperatura parece ser el obstáculo para la movilidad de las unidades de azobenceno a temperatura ambiente. Por otro lado, la interferencia de la fuerte absorción de la estructura del tiofeno en la región visible puede ser causada por la inestabilidad de los politiofenos funcionalizados con azobenceno para mostrar una anisotropía fotoinducida notable. Debido a este comportamiento, no fue posible inscribir relieves grabados de superficie sobre los polímeros. Por lo tanto, para el desarrollo de estos grabados, sería necesario, la incorporación de azobencenos sobre polímeros π -conjugado que no interfieran con el azobenceno. Esto sería posible con otros polímeros tales como poliparafenileno y polifluoreno.

Dell-Casa y colaboradores reportaron ¹⁵⁵ la síntesis y caracterización de monómeros funcionalizados con azobenceno que presentan diferentes longitudes de espaciador, los cuales se copolimerizaron con comonómeros del tipo 3-alquiltiofenos que contienen diferentes longitudes de cadena, los cuales funcionan como plastificantes con la finalidad de mejorar su solubilidad y estudiar sus propiedades ópticas no lineales en estado sólido por medio de la técnica de generación del segundo armónico (χ^2) (Figura 30).

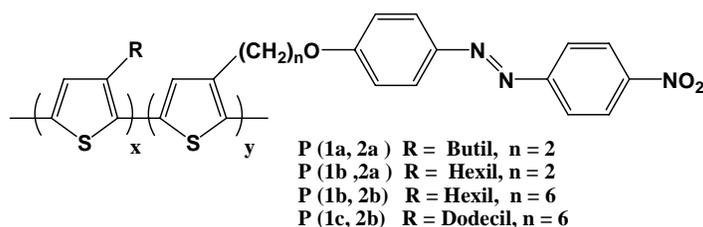


Figura 30. Copolímeros funcionalizados con azobenceno disustituídos (donador-aceptor), que contienen diferentes longitudes de espaciador entre al azobenceno y tiofeno y en donde uno de los comonómeros presenta diferentes longitudes de cadena alquílica n = 4, 6 y 12.

De la serie de copolímeros que sintetizaron Dell-Casa y colaboradores, se encontró que éstos eran parcialmente solubles en disolventes orgánicos comunes y que la parte soluble contenía por mucho alrededor del 37% de unidades de

azobenceno. Este comportamiento se atribuye a la pobre solubilidad del azobenceno, la cual ya había sido previamente reportada por otros grupos de investigación,^{144, 147, 156, 157} o a la baja reactividad de comonómeros azo-sustituídos hacia la sustitución alquílica originada por las condiciones de reacción. Un buen rendimiento de la copolimerización se obtuvo con la polimerización oxidativa en presencia de FeCl₃ en una mezcla de disolventes de CH₃NO₂/CCl₄. Estos copolímeros sintetizados por este método presentaron un buen peso molecular y acoplamientos HT, acorde con lo reportado respecto a politiofenos regioregulares. Los copolímeros mostraron propiedades ópticas no lineales debidas a estructuras donador-aceptor de las unidades crómicas. Finalmente, la estabilidad térmica de los copolímeros fue evaluada mediante análisis termogravimétrico y se encontró que éstos empiezan a descomponerse alrededor de una temperatura de 230 °C bajo atmósfera de nitrógeno, a pesar de su contenido alquílico.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de una nueva serie de politiofenos 3-alkil-ester-sustituídos, funcionalizados con grupos azobenceno amino-nitro sustituídos con un espaciador flexible de tretaetilenglicol entre las unidades de azobenceno y los anillos de tiofeno. Estos polímeros fueron caracterizados por medio de las técnicas espectroscópicas de ¹H-RMN, ¹³C-RMN, IR y UV-Vis. Las propiedades térmicas de los compuestos, tales como estabilidad térmica (T₁₀), se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA). La temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los pesos moleculares de los polímeros se determinaron por medio de un análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC).

Se estudiaron los efectos de las unidades de azobenceno y de los comonómeros plastificantes en las propiedades térmicas y ópticas de los polímeros obtenidos.

Parte Experimental

3.1 Condiciones generales de trabajo.

Los disolventes y reactivos empleados para llevar a cabo la síntesis del monómero y los polímeros se compraron a Aldrich y fueron usados como se recibieron. La N-metilanilina se purificó mediante destilación a presión reducida antes de ser utilizada. El cloroformo que se utilizó para las polimerizaciones, se secó previamente utilizando CaCl_2 y posteriormente se purificó por destilación simple.

Los polímeros obtenidos se disolvieron en CHCl_3 calidad espectro marca Aldrich para analizarlos mediante espectroscopia UV-Vis. Los espectros FT-IR se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 510 P en pastillas de KBr para los compuestos sólidos y en película para los compuestos líquidos. Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los compuestos en solución, se realizaron en espectrofotómetro Bruker Avance 400, operado a 400 y 100 MHz para ^1H y ^{13}C , respectivamente. Las propiedades térmicas de los compuestos tales como estabilidad térmica (T_{10}), se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un aparato Hi-Res TGA 2950 Instrument, de 0 a 600°C. La temperatura de transición vítrea (T_g) y punto de fusión (T_m) se determinaron mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC), en un aparato DSC 2910 Instrument, empleando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Los espectros de absorción de los polímeros se registraron en un espectrómetro UNICAM UV-300 usando celdas de cuarzo de 1 cm. de espesor. Los análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar los pesos moleculares de los polímeros se determinaron en un equipo HPLC-GPC Waters 1525 Binary HPLC Pump, empleando dos columnas Waters (HSP-GEL HRMB-M con un $\bar{M}_w = 1000 - 4,000,000$ y la otra con un $\bar{M}_w = 500 - 700,000$), usando como eluyente CHCl_3 grado HPLC y un estándar Waters de poliestireno de $\bar{M}_w = 370$ hasta 1, 270, 000 g/mol.

3.2 Síntesis del RED-PEG – 4

La síntesis del (*E*)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecan-13-ol (RED-PEG-4) se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia metodológica, la cual ya había sido previamente reportada por nuestro grupo de investigación ¹⁵⁸ (Figura 31):

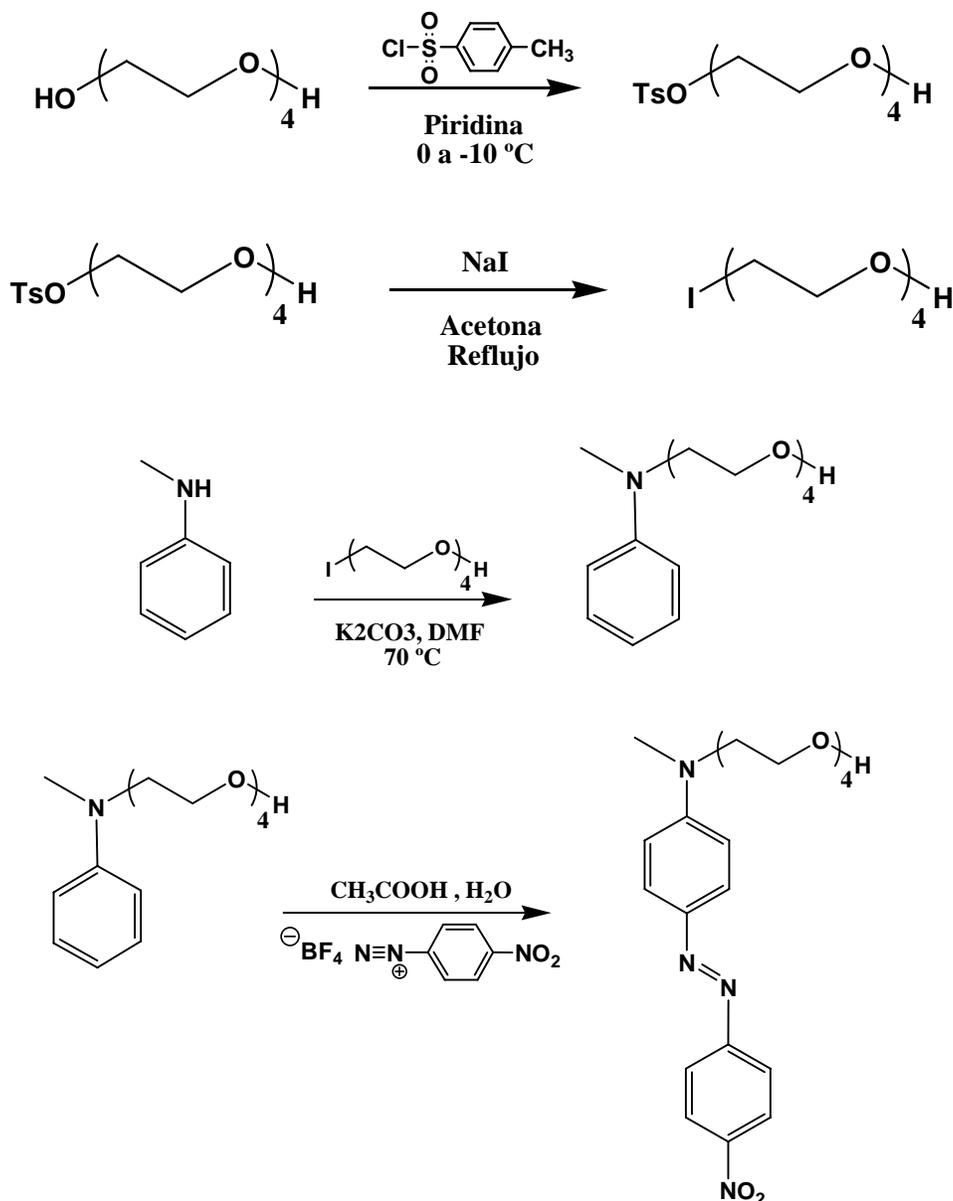


Figura 31. Síntesis del (*E*)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecan-13-ol (RED-PEG-4).

3.2.1 2-(2-(2-(2-hidroxoetoxi)etoxi)etoxi)etil 4-metilbenceno sulfonato (4PEG-Ts).

A una mezcla de tetraetilenglicol (5.155 mL, 5.82 g, 29.96 mmol) en 34 mL de piridina, previamente enfriada en un baño de hielo con sal y acetona a una temperatura de 0 a -10 ° C, se agregó cloruro de p-toluensulfonilo (5.92 g, 31.05 mmol). La mezcla de reacción se agitó vigorosamente hasta que el cloruro de tosilo se solubilizó completamente y se dejó en refrigeración durante 24 horas. La mezcla de reacción se vertió en 100 mL de una solución de HCl en H₂O (1:2), se extrajo con CHCl₃ y se lavó con agua. Por último, la fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El 4PEG-Ts se obtuvo como un líquido anaranjado (6.66 g, 19.13 mmol), el cual se obtuvo con un rendimiento del 64 %, y no fue purificado en columna, ni caracterizado debido a razones de estabilidad (Figura 32).

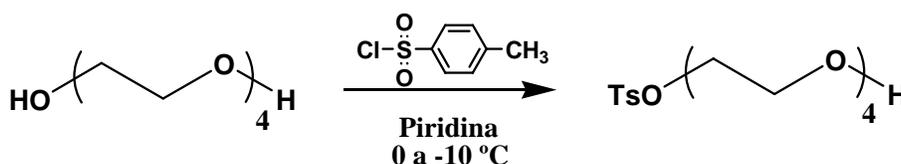


Figura 32. Ruta de síntesis del 2-(2-(2-(2-hidroxoetoxi)etoxi)etoxi)etil 4-metilbenceno sulfonato (4PEG-Ts).

3.2.2 2-(2-(2-(2-iodoetoxi)etoxi)etoxi)etanol (4PEG-I).

A una solución de 4-PEG-Ts (6.57 g, 18.87 mmol) en 25 mL de acetona, se adicionó NaI (2.83 g, 18.86 mmol) y la mezcla resultante se calentó a reflujo por 24 horas. Al cabo de este tiempo, la mezcla de reacción se filtró, se extrajo con cloroformo y se lavó con agua para remover el TsONa generado durante la reacción. La fase orgánica se secó con MgSO₄ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. Se obtuvo el 4PEG-I (4.05 g, 13.32 mmol) como un aceite viscoso amarillo naranja, que debido a su inestabilidad no se pudo caracterizar y se usó inmediatamente en la siguiente etapa de reacción. Se obtuvo un rendimiento del producto bruto del 70.6 % (Figura 33).

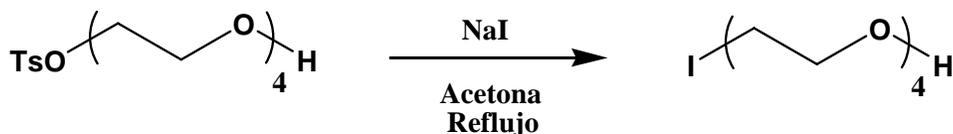


Figura 33. Ruta de síntesis del 2-(2-(2-(2-iodoetoxi)etoxi)etoxi)etanol (4PEG-I).

3.2.3 2-fenil-5,8,11-trioxa-2-azatridecan-13-iol (N-4PEG-N-Metilanilina).

A una solución de N-Metilanilina (1.41 g, 13.15 mmol) y K_2CO_3 (1.45 g, 10.50 mmol) en DMF (22 mL), se adicionó una solución de 4PEG-I (4.05 g, 13.32 mmol) en 26 mL de DMF. La mezcla de reacción se calentó con agitación vigorosa a 70 °C por 24 horas. Al cabo de este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en agua, se extrajo con cloroformo y posteriormente fue lavada con agua varias veces para poder eliminar la DMF remanente. La fase orgánica se secó con $MgSO_4$ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por medio de una columna de cromatografía, primero eluyendo con hexano al 100 % y aumentado gradualmente la polaridad del eluyente, adicionando acetato de etilo para remover la materia prima remanente, y finalmente con acetato de etilo al 100 % para obtener el producto deseado. La N-4PEG-N-metilanilina (1.65 g, 5.88 mmol) se obtuvo como un líquido café oscuro con un rendimiento del 42 % (Figura 34). 1H -RMN ($CDCl_3$, 400 Mz): ver (Esquema 1) (Figura 35) $\delta = 7.23$ (m, 2H, H^{12}), 6.74 (d, J = 8 Hz, 2H, H^{11}), 6.69 (t, J = 7.4 Hz, 1H, H^{13}), 3.72 (t, J = 4.6, 2H, H^2), 3.68-3.59 (m, 12H = $2H^8$, $2H^7$, $2H^6$, $2H^5$, $2H^4$, $2H^3$, todos los OCH_2), 3.54 (t, J = 6.6, 2H, H^9), 2.97 (s, 3H, H^{10} , CH_3-N), 2.74 (1H, H^1 , OH) ppm. ^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 100 Mz): ver (Esquema 1) (Figura 35) $\delta = 149.29$ (1C, C^j), 129.28 (2C, C^l), 116.45 (1C, C^m), 112.31 (2C, C^k), 72.68 (1C, C^b), 70.74, 70.69 (4C = C^f , C^e , C^d , C^c), 68.64 (1C, C^g), 61.81 (1C, C^a , CH_2OH), 52.46 (1C, C^h , CH_2-N), 39.07 (1C, C^i , CH_3-N) ppm.

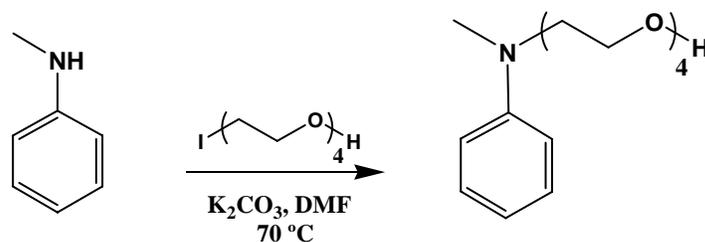


Figura 34. Ruta de síntesis del 2-fenil-5,8,11-trioxa-2-azatridecán-13-ol (N-4PEG-N-Metilanilina).

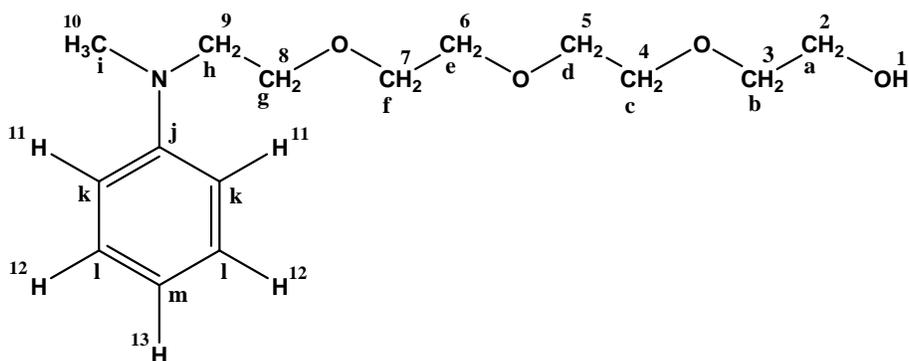


Figura 35. Esquema 1.

3.2.4 (E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecán-13-ol (RED-PEG-4).

Una suspensión de tetrafluoroborato de p-nitrobencediazonio (0.48 g, 2.05 mmol) en ácido acético al 50% (7.4 mL), se agregó gota a gota a una solución de N-4PEG-N-Metilanilina (0.55 g, 1.96 mmol) en ácido acético al 50% (1.7 mL) manteniendo la temperatura entre 0 y -10 °C con hielo y acetona. Una vez completada la adición, la mezcla de reacción se dejó durante una hora con agitación vigorosa a esta temperatura y luego a temperatura ambiente por 4 horas. Posteriormente, se neutralizó con una solución saturada de K_2CO_3 y se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se lavaron con agua. La solución resultante se secó con $MgSO_4$ anhidro, se filtró y se concentró a presión reducida. El producto crudo se purificó por medio de una columna de cromatografía, primero eluyendo con hexano al 100%, aumentando la polaridad gradualmente con diferentes mezclas con diclorometano: hexano, para remover la

materia prima remanente, luego con diclorometano al 100 % para obtener el producto. El RED-PEG- 4 se obtuvo como un sólido pastoso rojo púrpura intenso (0.79 g, 0.18 mmol) con un rendimiento del 93 % (Figura 36). $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 Mz): ver **(Esquema 2) (Figura 37)** $\delta = 8.31$ (d, $J = 9.2$ Hz, 2H, H^{14}), 7.90 (t, $J = 9$ Hz, 4H, H^{13} , H^{12}), 6.78 (d, $J = 9.6$ Hz, 2H, H^{11}), 3.71 (m, 2H, H^9), 3.67-3.61 (m, 14H = 2H^8 , 2H^7 , 2H^6 , 2H^5 , 2H^4 , 2H^3 , todos los OCH_2), 3.60 (t, $J = 4.2$ Hz, 2H, H^2), 3.14 (s, 3H, H^{10} , $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.32 (1H, H^1 , OH) ppm. $^{13}\text{C-RMN}$ (CDCl_3 , 100 Mz): ver **(Esquema 2) (Figura 37)** $\delta = 156.95$ (1C, C^n), 152.75 (1C, C^j), 147.52 (1C, C^q), 143.91 (1C, C^m), 126.31 (2C, C^l), 124.86 (2C, C^p), 122.77 (2C, C^o), 111.71 (2C, C^k), 72.68 (1C, C^b), 70.94, 70.82, 70.75, 70.46, (4C= C^f , C^e , C^d , C^c , todos los OCH_2), 68.68 (1C, C^g), 61.88 (1C, C^a , CH_2OH), 52.33 (1C, C^h , $\text{CH}_2\text{-N}$), 39.54 (1C, C^i , $\text{CH}_3\text{-N}$) ppm.

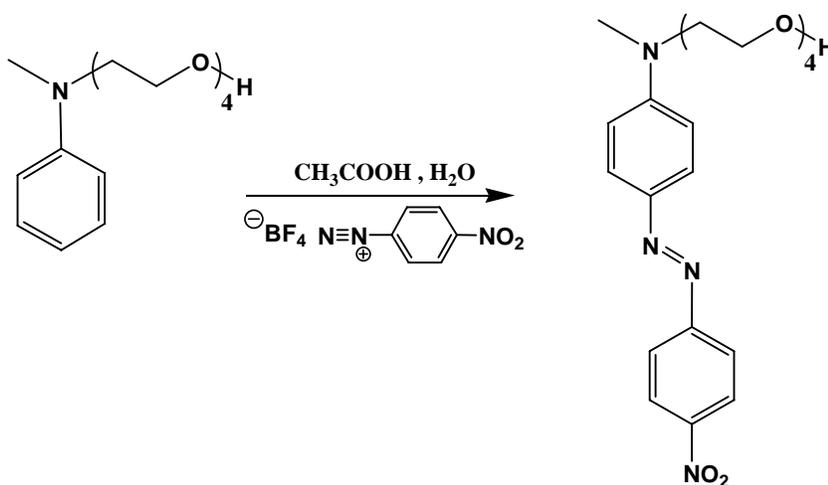


Figura 36. Ruta de síntesis del (E)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecan-13-iol (RED-PEG-4).

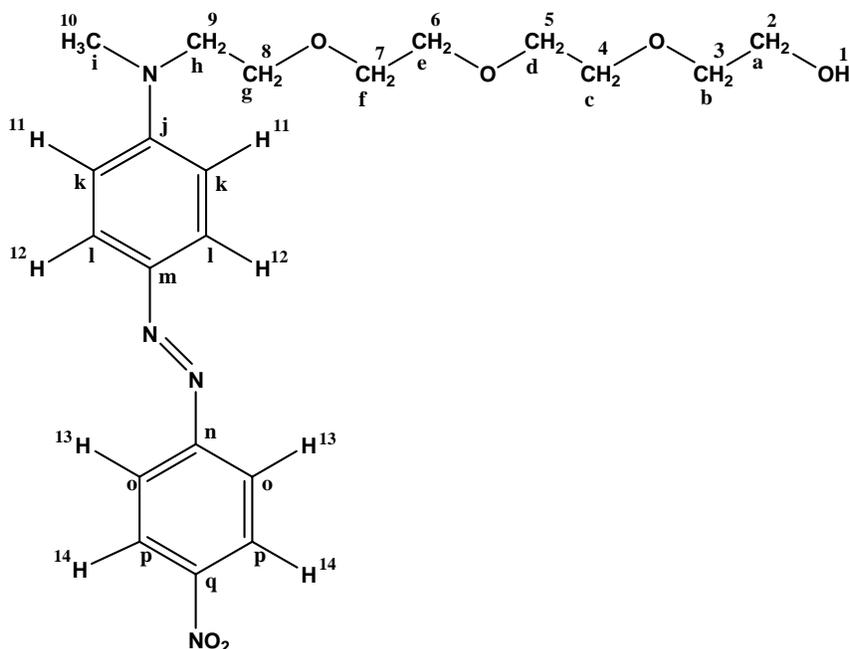


Figura 37. Esquema 2.

3.3 Síntesis del monómero AT-1 (Tiofeno que contiene una unidad de RED-PEG-4).

La síntesis del monómero (*E*)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecan-13-il 2 (tiofeno-3-il) acetato (AT-1), se llevó a cabo de acuerdo a la ruta sintética reportada por Aubertin y Zhao.¹⁵³ A una mezcla de RED-PEG-4 (0.60 g, 1.39 mmol), ácido 3-tiofenacético (0.198 g, 1.397 mmol) y 4-(dimetilamino)piridina (DMAP) (0.017 g, 0.139 mmol) se agregó una solución de 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC) (0.783 g, 3.80 mmol) en 22 mL de cloroformo. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, con agitación vigorosa durante 48 hrs. bajo atmósfera inerte y se monitoreó por cromatografía en capa fina; utilizando como eluyente una mezcla hexano:acetato de etilo 1.1. Una vez completado este tiempo, la mezcla de reacción se filtró por medio de un embudo Büchner para eliminar la diciclohexilurea formada y el disolvente remanente fue evaporado a vacío. El producto fue purificado primero precipitándolo en hexano, con lo cual se eliminó un polvo blanco que podría ser la DCC que no reaccionó y posteriormente, mediante cromatografía en columna, primero eluyendo con una

mezcla cloroformo: hexano (1:1), aumentando la polaridad de esta hasta llegar a cloroformo 100 % para obtener el monómero deseado. El producto crudo se obtuvo como un sólido pastoso rojo púrpura intenso (0.65 g, 1.168 mmol), con un rendimiento del 84 % (Figura 38). Para AT-1: FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3100 (s, C-H α), 3070 (s, C-H β), 2866 (s, -OCH $_2$), 2820 (s, -N-CH $_3$), 1732 (s, C=O) 1598, 1585 (s, C=C anillo aromático t), 1445 (s, N=N), 1513, 1352 (s, -NO $_2$), 1251 (s, C-N), 1129, 1097 (s, -OCH $_2$), 855, 754 (fuera de plano, C-H aromático), 727 (fuera de plano, C-H aromático). ^1H -RMN (CDCl_3 , 400 Mz): ver **(Esquema 3) (Figura 39)** δ = 8.28 (d, J = 9.2 Hz, 2H, H 14), 7.89 (d, J = 6.8 Hz, 2H, H 13), 6.80 (d, J = 6.8 Hz, 2H, H 12), 7.26 (m, 1H, H 15), 7.15 (m, 1H, H 17), 7.03 (m, 1H, H 16), 6.76 (d, J = 9.6 Hz, 2H, H 11), 4.25 (t, J = 4.8, 2H, H 2), 3.73- 3.60 (m, 16H = 2H 9 , 2H 8 , 2H 7 , 2H 6 , 2H 5 , 2H 4 , 2H 3 , 2H 1 , todos los OCH $_2$), 3.12 (s, 3H, H 10 , CH $_3$ -N), ppm. ^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 Mz): ver **(Esquema 3) (Figura 39)** δ = 171.19 (1C, C f), 156.91 (1C, C n), 152.69 (1C, C j), 147.45 (1C, C q), 143.91 (1C, C m), 133.61 (1C, C t), 131.67 (1C, C u), 128.64 (1C, C v), 126.24 (2C, C l), 124.80(2C, C p), 123.49 (1C, C w), 122.73 (2C, C o), 111.64 (2C, C k), 70.95, 70.82, 70.77, 70.70 (4C = C f , C e , C d , C c todos los OCH $_2$), 69.16 (1C, C b), 68.68 (1C, C g), 64.10 (1C, C a , CH $_2$ OOC), 52.33 (1C, C h , CH $_2$ -N), 39.50 (1C, C i , CH $_3$ -N), 35,86 (1C, C s) ppm.

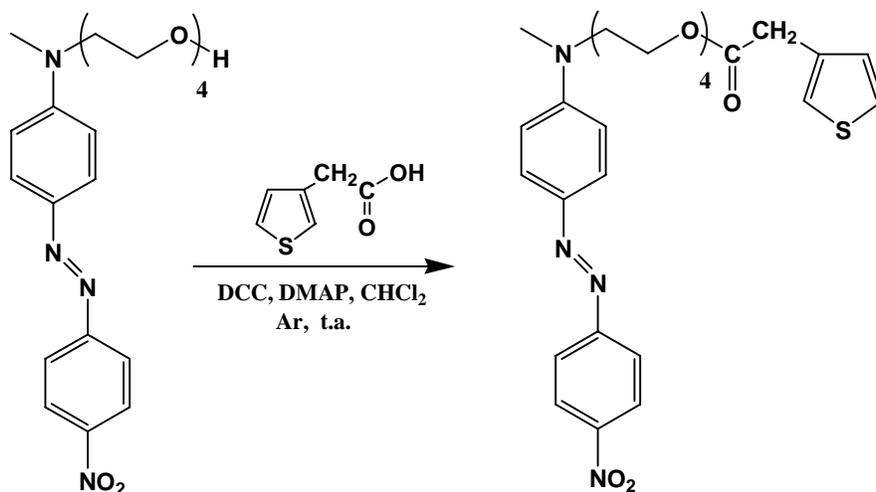


Figura 38. Ruta de síntesis del (*E*)-2-(4-((4-nitrofenil)diazenil)fenil)-5-8-11-trioxa-2-azatridecan-13-il 2 (tiofeno-3-il) acetato (AT-1).

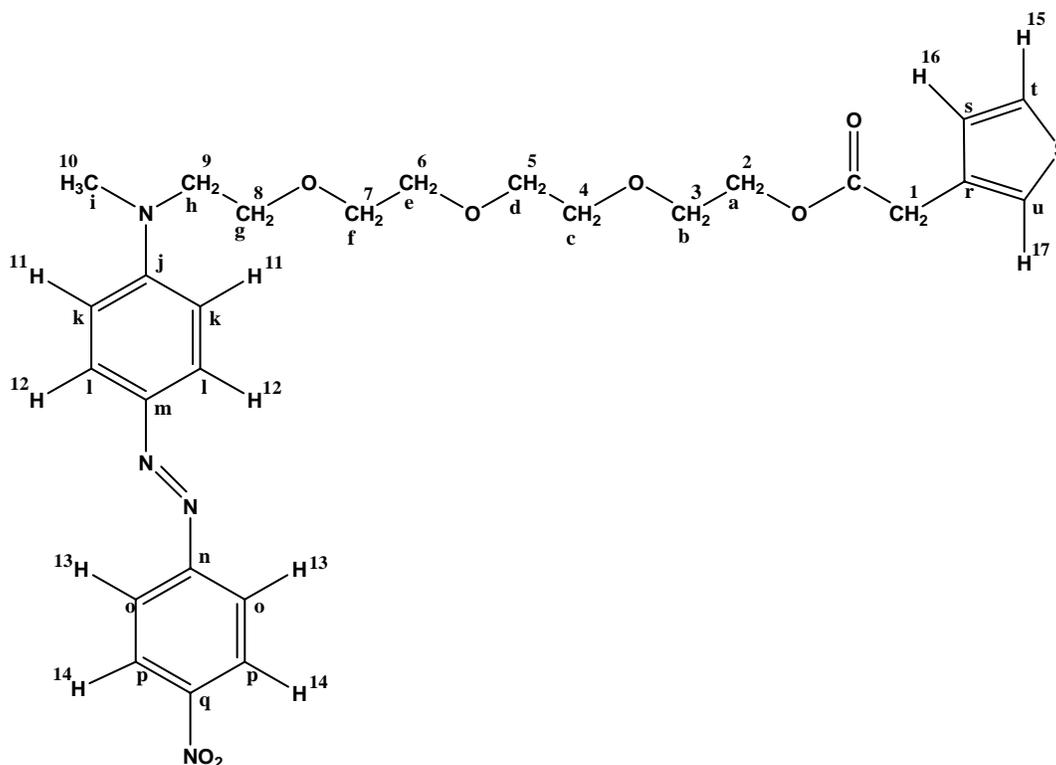


Figura 39. Esquema 3.

3.3.1 Síntesis del homopolímero (HP).

La síntesis tanto del homopolímero como de los copolímeros se llevó a cabo por medio de una oxidación química del monómero o los comonómeros usando tricloruro férrico (FeCl_3), la cual fue reportada previamente por Sugimoto y colaboradores.^{20, 24} A una mezcla de FeCl_3 (0.44 g, 2.69 mmol) en 2 mL de cloroformo (previamente secado con CaCl_2 y posteriormente destilado) bajo atmósfera inerte y en agitación, se le añadió lentamente gota a gota una disolución del monómero AT-1 (0.30 g, 0.54 mmol) en 2 mL de cloroformo. La mezcla de reacción resultante se mantuvo en agitación vigorosa durante 42 hrs., a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte. Una vez completado este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en 200 mL de metanol con la finalidad de precipitar el homopolímero. El polímero precipitó como un sólido negro, el cual se colectó en un Büchner y se lavó con metanol. Posteriormente el polímero fue lavado varias veces con una disolución de NH_4OH (1M) para reducirlo y finalmente el sólido fue

lavado con extracción Soxhlet utilizando metanol: hexano 80: 20. Después de este tratamiento se obtuvo un sólido cafe-rojizo (0.241 g), con un rendimiento relativo al monómero agregado del 80.5 % (Figura 40). Para homopolímero (HP): FT IR (KBr, cm^{-1}): 3050 (s, C-H β del tiofeno), 2895 (banda ancha s, -OCH₂ st), 2820 (s, -N-CH₃ st), 1734 (s, C=O), 1598, 1586 (s, C=C anillo aromático), 1445 (s, N=N), 1513, 1335 (s, -NO₂), 1249 (s, C-N), 1134, 1102 (s, -OCH₂), 755 (fuera de plano, C-H aromático), 856 (fuera del plano, C-H aromático). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 Mz): **ver (Esquema 4) (Figura 41)** $\delta = 8.22$ (2H, H¹⁴), 7.82 (4H, H¹², H¹³), 6.70 (2H, H¹¹), 7.18 (1H, H¹⁶) 4.24 (2H, H²), 3.82 - 3.27 (16H = 2H⁹, 2H⁸, 2H⁷, 2H⁶, 2H⁵, 2H⁴, 2H³, 2H¹, todos los OCH₂), 3.06 (3H, H¹⁰, CH₃-N), ppm.

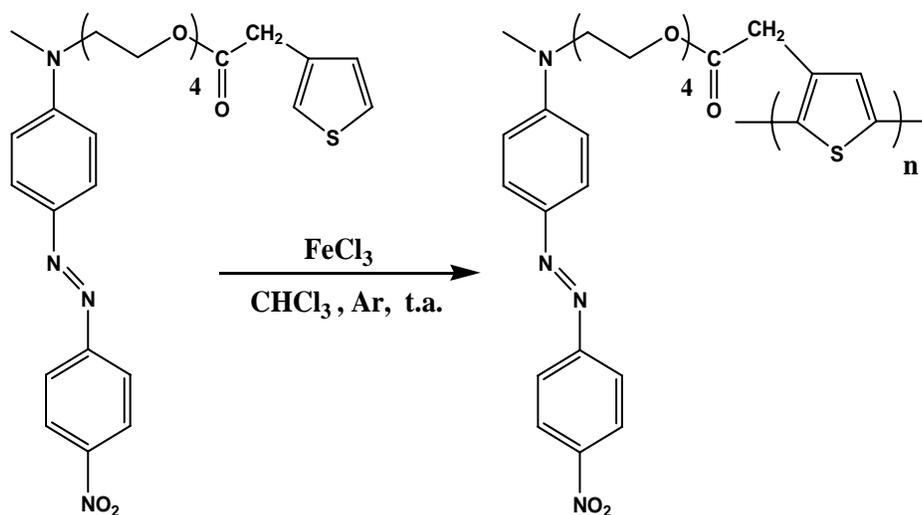


Figura 40. Ruta de síntesis del homopolímero (HP).

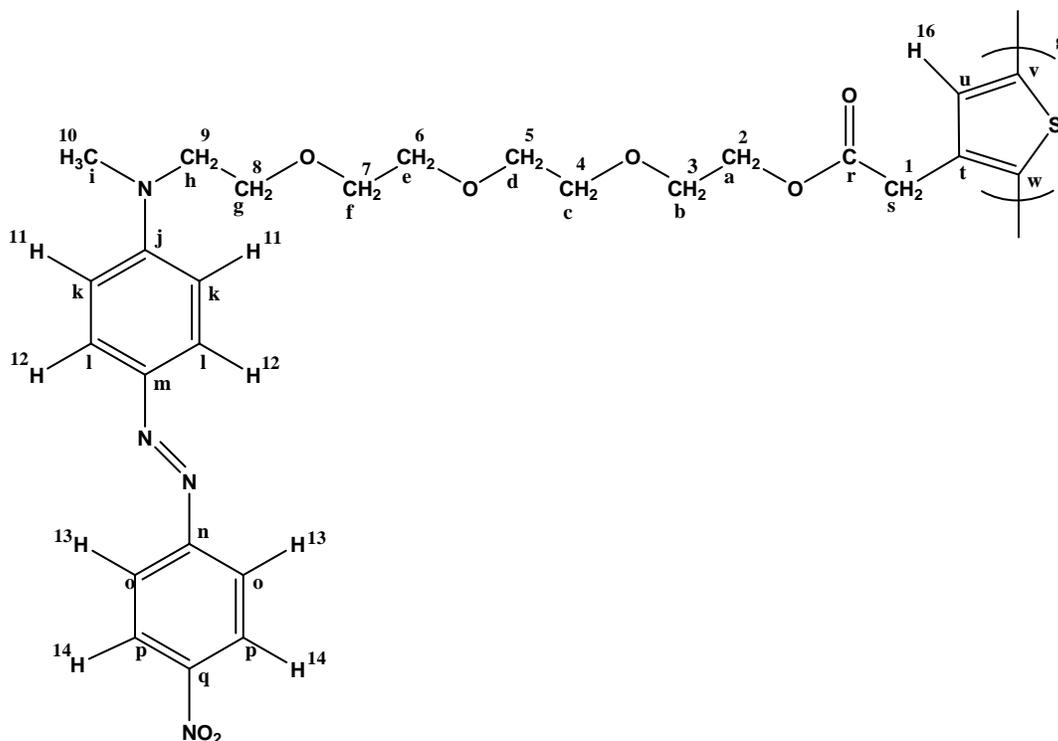


Figura 41. Esquema 4.

3.3.2 Síntesis del copolímero (CP4).

A una mezcla de FeCl_3 (0.14 g, 0.90 mmol) en 2 mL de cloroformo (previamente secado con CaCl_2 y posteriormente destilado) bajo atmósfera inerte y con agitación, se le añadieron simultáneamente gota a gota dos disoluciones, una del comonómero de AT-1 (0.10 g, 0.18 mmol) en 2 mL de cloroformo y la otra de 3-butiltiofeno (0.025 g, 0.18 mmol) en 2 mL de cloroformo. La mezcla de reacción resultante se mantuvo con agitación vigorosa durante 42 hrs., a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte. Una vez completado este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en 250 mL de metanol con la finalidad de precipitar el copolímero. El polímero precipitó como un sólido negro, se colectó en un Büchner y se lavó con metanol. El precipitado se lavó varias veces con una disolución de NH_4OH (1M) para reducirlo y finalmente el sólido se purificó mediante extracción Soxhlet, utilizando metanol: hexano 80:20. Después de este tratamiento se obtuvo un copolímero rojo-oscuro (0.05 g), el cual es indicativo de la reducción del

polímero, con un rendimiento relativo a la cantidad de comonómeros agregados del 40 % (Figura 42). Para el copolímero (CP4): FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3050 (s, C-H β del tiofeno), 2958, 2931, 2922 (s, -CH₃-CH₂, CH), 2869, 2820 (s, NCH₂, OCH₂), 1738 (s, C=O), 1599, 1585 (s, C=C anillo aromático), 1445 (s, N=N), 1514, 1333, (s, NO₂), 1371 (b, -CH₃ cadena alquílica), 1257 (s, C-N), 1131, 1101 (s, -OCH₂), 755 (fuera de plano, C-H aromático), 856 (fuera del plano, C-H aromático). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 Mz): **ver (Esquema 5) (Figura 43)** δ = 8.26 (2H, H¹⁴), 7.85 (4H, H¹³, H¹²), 7.05 (1H, β -H del tiofeno, acoplamiento TT-HH), 7.03 (1H, β -H del tiofeno, acoplamiento HT-HH), 7.00 (1H, β -H del tiofeno, acoplamiento TT-HT), 6.68 (1H, β -H del tiofeno, acoplamiento HT-HT), 6.72 (2H, H¹¹), 4.26 (2H, H²), 3.82- 3.47 (16H; 2H⁹, 2H⁸, 2H⁷, 2H⁶, 2H⁵, 2H⁴, 2H³, 2H¹ todos los OCH₂), 3.09 (3H, H¹⁰, CH₃-N), 2.81(2H, H¹⁹, acoplamiento HT), 2.56 (2H, H¹⁹, acoplamiento HH), 1.70–0.94 (6H, H²⁰, H²¹, H²²) ppm.

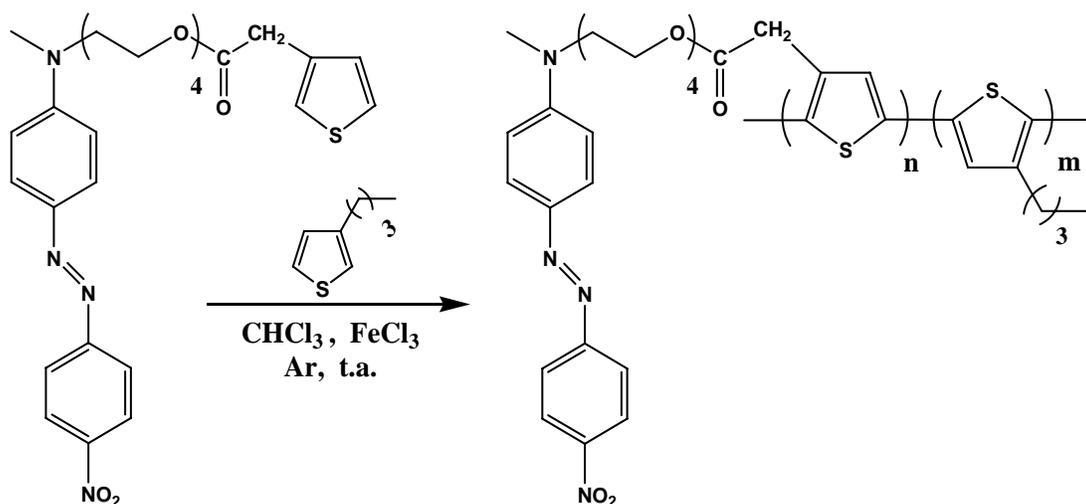


Figura 42. Ruta de síntesis del Copolímero (CP4).

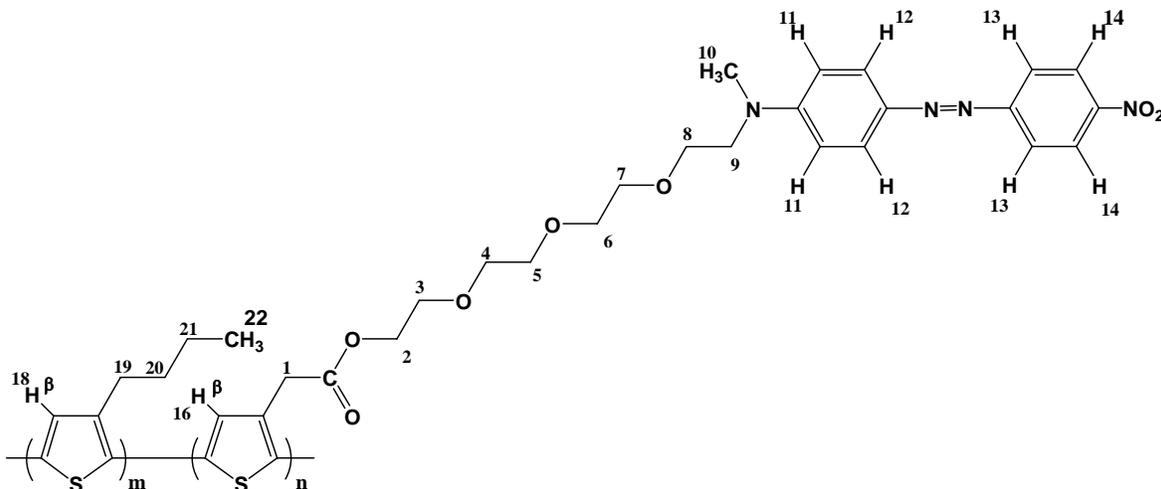


Figura 43. Esquema 5.

3.3.3 Síntesis del copolímero (CP6).

A una mezcla de cloruro férrico (0.165 g, 1.019 mmol) en 2 mL de cloroformo (previamente secado con CaCl_2 y posteriormente destilado) bajo atmósfera inerte y en agitación, se le añadieron al mismo tiempo gota a gota dos disoluciones, una del comonómero de AT-1 (0.113 g, 0.204 mmol) en 2 mL de cloroformo y la otra de 3-hexiltiofeno (0.034 g, 0.204 mmol) en 2 mL de cloroformo. La mezcla de reacción resultante se mantuvo con agitación vigorosa durante 42 hrs., a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte. Una vez completado este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en 250 mL de metanol con la finalidad de precipitar el copolímero. El copolímero precipitó como un sólido negro, el cual fue colectado en un Büchner y lavado con metanol. El copolímero se lavó varias veces con una disolución de NH_4OH (1M) para reducirlo y finalmente se purificó mediante extracción Soxhlet utilizando metanol: hexano 80:20. Después de este tratamiento se obtuvo un sólido rojizo oscuro (0.079 g), el cual es indicativo de la reducción del copolímero, con un rendimiento relativo a la cantidad de comonómeros agregados del 53 % (Figura 44). Para Copolímero (CP6): FT IR (KBr, cm^{-1}): 2936 (, $-\text{CH}_3$ st cadena alquílica), 2925, 2915 (, C-H t), 2870 (, OCH_2 st), 2820 (, $-\text{N}-\text{CH}_3$ st), 1736 (s, C = O t), 1599, 1586 (s, C=C anillo aromático t),

1450 (s, N=N), 1515, 1334, (s, -NO₂), 1372 (s, -CH₃ cadena alquílica d), 1257 (s, C-N aril t), 1134, 1101 (d, -OCH₂), 755 (s, C-H aromático d, orto), 857 (s, C-H aromático fuera del plano d, meta). ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): ver **(Esquema 6)** **(Figura 45)** $\delta = 8.27$ (2H, H¹⁴), 7.85 (4H, H¹³, H¹²), 7.05 (1H, β -H del tiofeno, acoplamiento TT-HH), 7.02 (1H, β -H del tiofeno, acoplamiento HT-HH), 7.00 (1H, β -H del tiofeno, acoplamiento TT-HT), 6.98 (1H, β -H del tiofeno, acoplamiento HT-HT), 6.74 (2H, H¹¹), 4.25 (2H, H²), 3.82- 3.37 (16H = 2H⁹, 2H⁸, 2H⁷, 2H⁶, 2H⁵, 2H⁴, 2H³, 2H¹ todos los OCH₂), 3.10 (3H, H¹⁰ CH₃-N), 2.80 (2H, H¹⁹, acoplamiento HT), 2.56 (2H, H¹⁹, acoplamiento HH), 1.70-0.91 (11H, H²⁰, H²¹, H²², H²³, H²⁴).

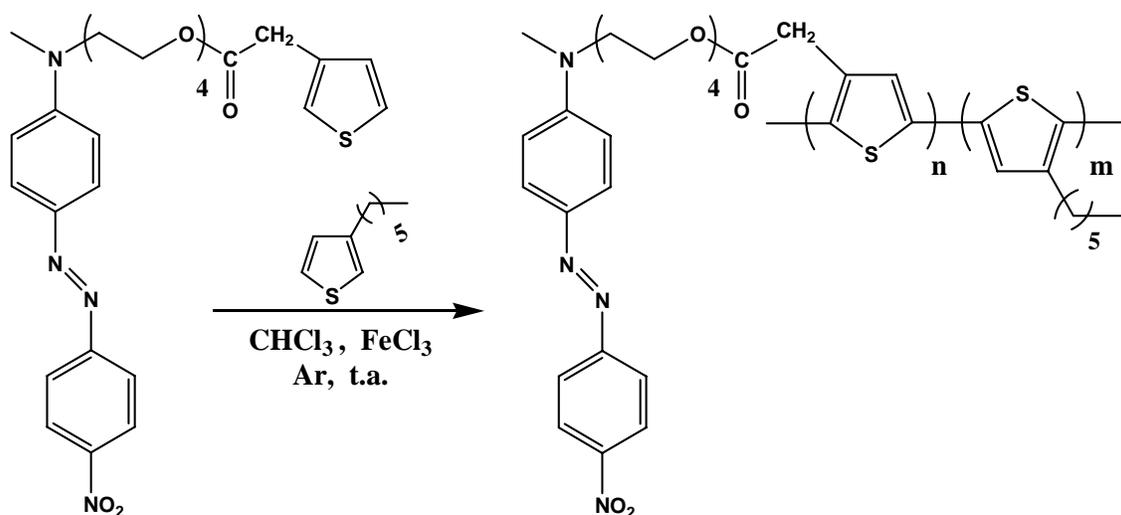


Figura 44. Ruta de síntesis del Copolímero (CP6).

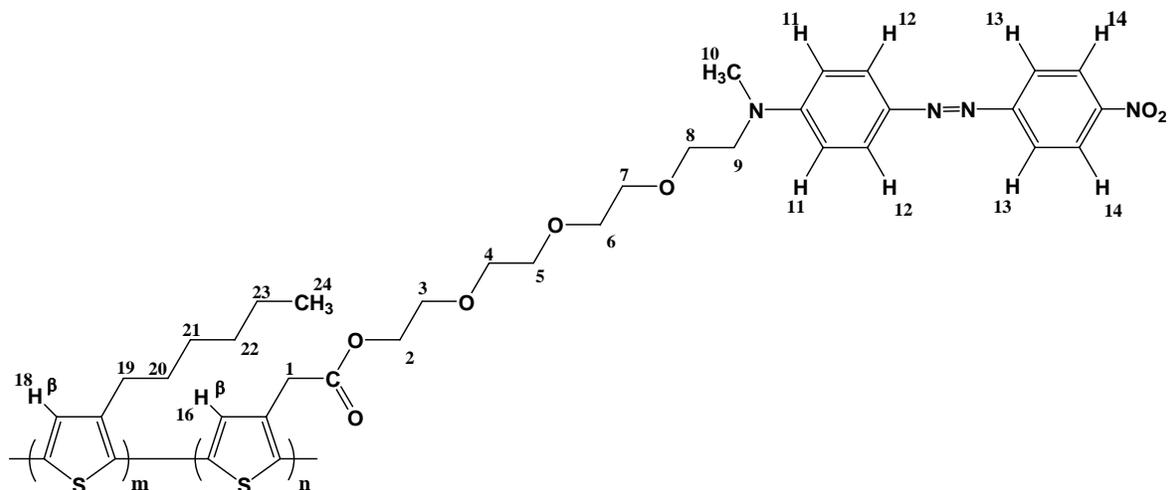


Figura 45. Esquema 6.

3.3.4 Síntesis del copolímero (CP12).

A una mezcla de FeCl_3 (0.145 g, 0.89 mmol) en 2 mL de cloroformo (previamente secado con CaCl_2 y posteriormente destilado) bajo atmósfera inerte y con agitación, se le añadieron simultáneamente lentamente y gota a gota, dos soluciones, una del comonomero de AT-1 (0.10 g, 0.18 mmol) en 2 mL de cloroformo y la otra de 3-dodeciltiofeno (0.045 g, 0.18 mmol) en 2 mL de cloroformo. La mezcla de reacción resultante se mantuvo con agitación vigorosa durante 42 hrs., a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte. Una vez completado este tiempo, la mezcla de reacción se vertió en 250 mL de metanol con la finalidad de precipitar el copolímero. El precipitado negro obtenido se colectó en un Büchner y se lavó con metanol. El copolímero fue lavado varias veces con una disolución de NH_4OH (1M) para reducirlo y finalmente se purificó mediante extracción Soxhlet, utilizando metanol: hexano 80:20. Después de este tratamiento se obtuvo un sólido rojizo oscuro (0.089 g) con un rendimiento relativo a la cantidad de comonomeros agregados del 62 % (Figura 46). Para el copolímero (CP12): FT IR (KBr, cm^{-1}): 2950, 2917 (s, $-\text{CH}_3$ CH_2 cadena alquílica), 2849 (s, OCH_2), 2820 (s, $-\text{N}-\text{CH}_3$), 1738 (s, $\text{C}=\text{O}$), 1598, 1585 (s, $\text{C}=\text{C}$ anillo aromático), 1452 (s, $\text{N}=\text{N}$), 1514, 1334 (s, $-\text{NO}_2$), 1372 (s, $-\text{CH}_3$), 1253 (s, $\text{C}-\text{N}$), 1134, 1102 (s, $-\text{OCH}_2$), 857, 755 (fuera de plano, $\text{C}-\text{H}$ aromático). ^1H -RMN (CDCl_3 ,

400 Mz): ver **(Esquema 7) (Figura 47)** $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 400 Mz): $\delta = 8.27$ (2H, H^{14}), 7.85 (4H, H^{13} , H^{12}), 7.48 (1H, $\beta\text{-H}$ del tiofeno, acoplamiento TT-HH), 7.02 (1H, $\beta\text{-H}$ del tiofeno, acoplamiento HT-HH), 7.00 (1H, $\beta\text{-H}$ del tiofeno, acoplamiento TT-HT), 6.97 (1H, $\beta\text{-H}$ del tiofeno, acoplamiento HT-HT), 6.74 (2H, H^{11}), 4.25 (2H, H^2), 3.82- 3.39 (16H = 2H^9 , 2H^8 , 2H^7 , 2H^6 , 2H^5 , 2H^4 , 2H^3 , 2H^1 todos los OCH_2), 3.09 (3H, H^{10} , $\text{CH}_3\text{-N}$), 2.80 (2H, H^{19} , $\alpha\text{-CH}_2$, acoplamiento HT), 2.56 (2H, H^{19} , acoplamiento HH), 1.70-0.85 (23H, H^{20} , H^{21} , H^{22} , H^{23} , H^{24} , H^{25} , H^{26} , H^{27} , H^{28} , H^{29} , H^{30}) ppm.

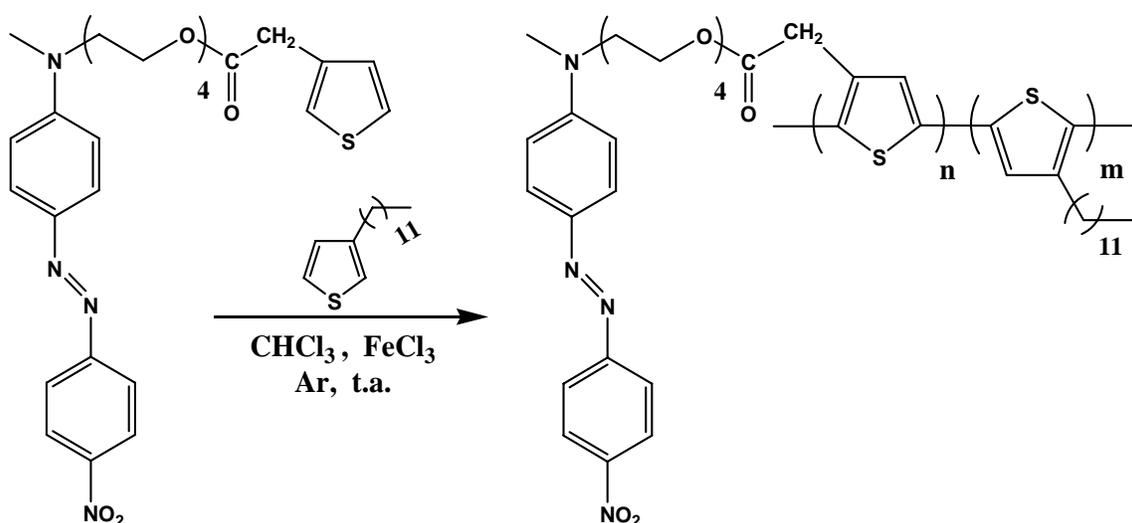


Figura 46. Ruta de síntesis del Copolímero (CP12).

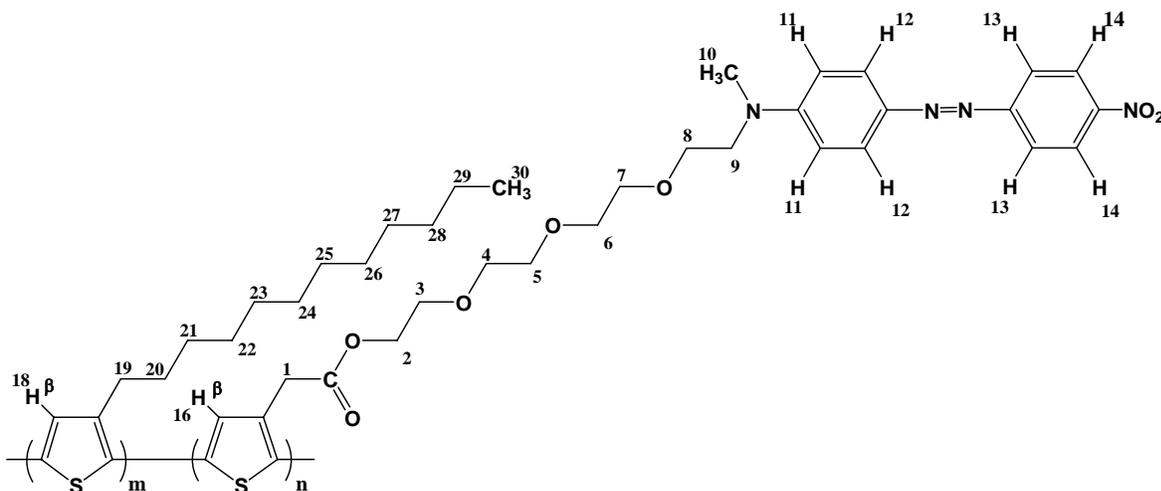


Figura 47. Esquema 7.

4 Resultados y Discusión

4.1 Ruta general de síntesis del monómero y polímeros.

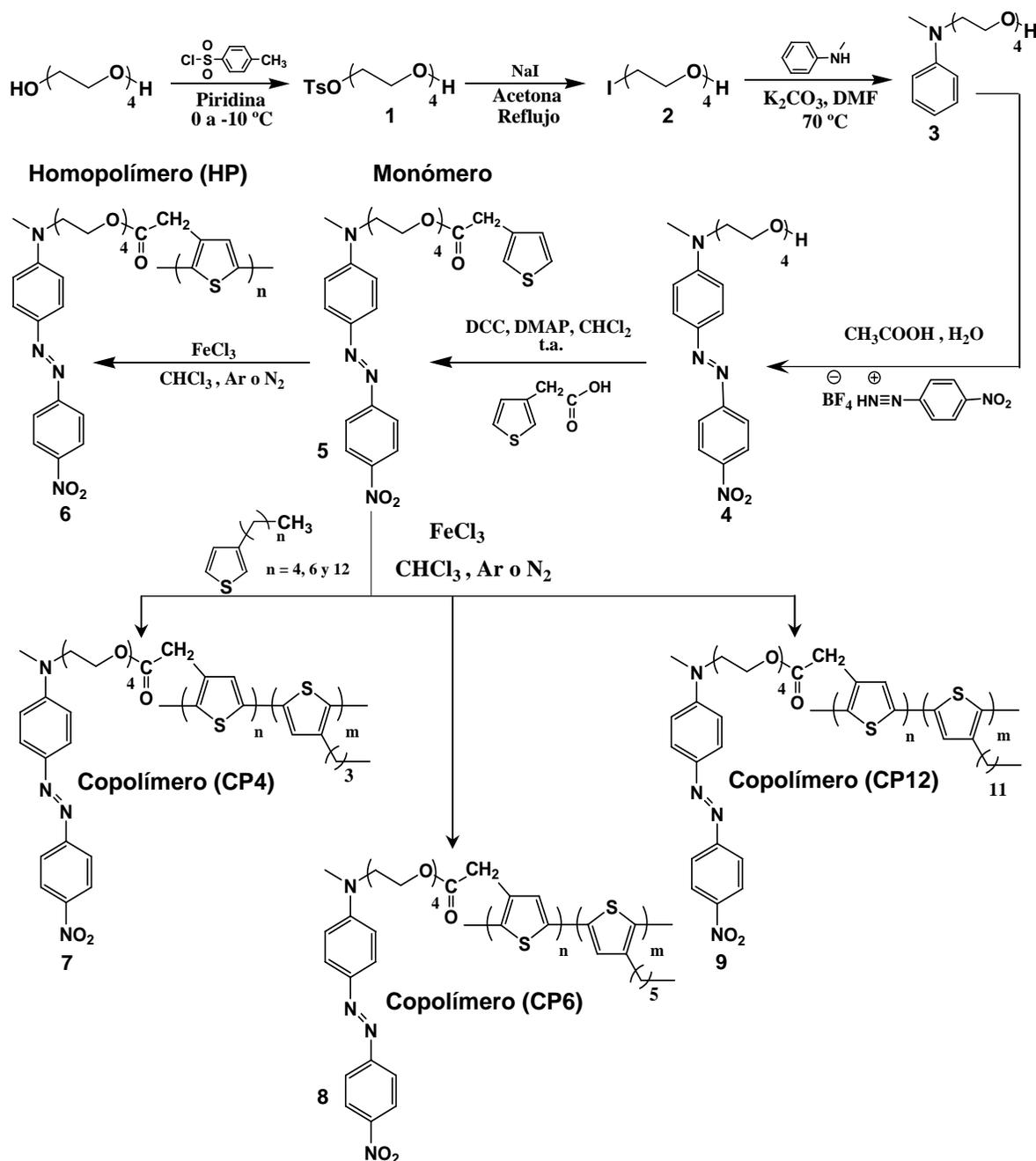


Figura 48. Secuencia sintética del monómero y polímeros.

En la Figura 48 se ilustra la ruta general de síntesis del monómero **AT-1**, así como la síntesis del homopolímero y los copolímeros que se realizaron en este trabajo. Como parte inicial de la síntesis se hizo reaccionar tetraetilenglicol en presencia de cloruro de p-toluensulfonilo y piridina par dar el tosilato correspondiente **(1)**. Este compuesto se hizo reaccionar con NaI en acetona, para generar el yoduro de alquilo correspondiente **(2)**. Dado que este intermediario es un agente alquilante altamente inestable, se debe llevar a cabo inmediatamente la reacción de alquilación y por lo tanto no fue caracterizado. Posteriormente, la N-metilnilina se alquiló en presencia del compuesto **(2)** utilizando carbonato de potasio como base y DMF como disolvente para dar la N-4PEG-N-Metilnilina correspondiente **(3)**. Este compuesto se acopló en presencia de tetrafluoroborato de 4-nitrobenzendiazonio, para dar el azoalcohol esperado (RED-PEG-4) **(4)**. Posteriormente el intermediado **(4)** se hizo reaccionar en presencia de ácido 3-tiofenacético, utilizando 1,3-diciclohexilcarbodiimida (DCC) como agente deshidratante esterificante, 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) como base, y cloroformo como disolvente bajo atmósfera inerte; para obtener el monómero deseado **(AT-1)** **(5)**. Finalmente el monómero **(AT-1)** se homopolimerizó a través de una polimerización oxidativa, empleando FeCl_3 como agente oxidante y cloroformo anhidro como disolvente bajo atmósfera inerte para obtener el homopolímero deseado **(HP)** **(6)**. Por otro lado, los copolímeros fueron obtenidos por medio de la misma reacción de polimerización, haciendo reaccionar el monómero **(AT-1)** en presencia de tres diferentes comonómeros del tipo tiofenos 3-alquilsustituídos que contienen diferentes longitudes de cadenas alquílicas de $n = 4, 6$ y 12 , para obtener los copolímeros **(CP4)** **(7)**, **(CP6)** **(8)** y **(CP12)** **(9)** correspondientes.

4.1.1 Síntesis y caracterización del monómero (AT-1).

Para llevar a cabo la síntesis del monómero (AT-1), se comenzó por una reacción de tosilación, haciendo reaccionar el tetraetilenglicol en presencia de cloruro de p-toluensulfonilo en piridina para generar el tosilato correspondiente (1), el cual se obtuvo como un líquido anaranjado, con un rendimiento del 64 %. Este compuesto se obtuvo con buena pureza por lo que no fue necesario purificarlo en columna, ni caracterizarlo, ya que ya había sido preparado antes en nuestro grupo de trabajo.¹⁵⁸

La siguiente reacción consistió en la formación del halogenuro de alquilo; el tosilato (1) se hizo reaccionar en presencia de NaI en acetona, vía una reacción SN_2 , para dar el yoduro de alquilo correspondiente (2), el cual se obtuvo como un aceite viscoso amarillo naranja, con un rendimiento del producto bruto del 70.6 %. Debido a que este intermediario es un agente alquilante altamente inestable, no se pudo caracterizar y se hizo reaccionar inmediatamente en la siguiente etapa de la síntesis.¹⁵⁸

La N-Metilanilina se alquiló en presencia del yoduro de alquilo obtenido (2) utilizando K_2CO_3 como base y DMF como disolvente para darnos la N-4PEG-N-Metilanilina (3), la cual se obtuvo como un líquido café oscuro con un rendimiento del 42 %. La estructura de dicho producto fue confirmada por medio de resonancia magnética nuclear 1H -RMN y ^{13}C -RMN (Figuras 49 y 50).

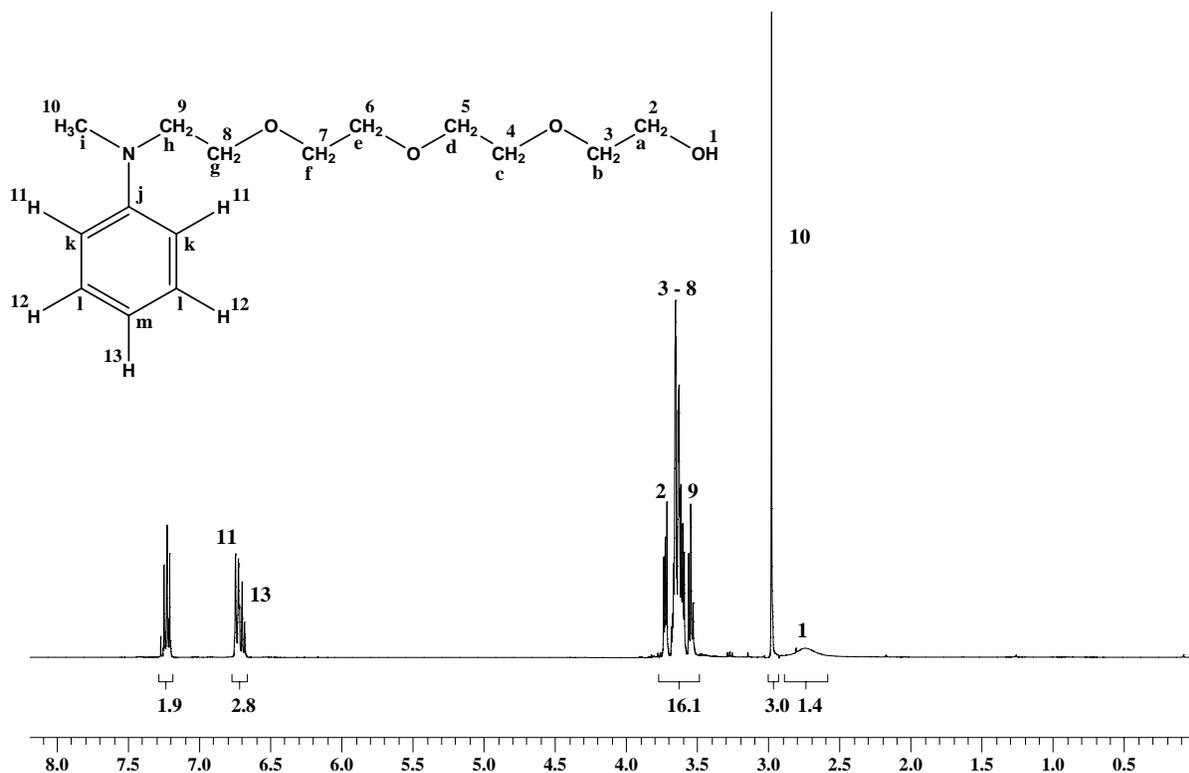


Figura 49. Espectro de ¹H-RMN del N-TETRAEG-N-Metilanilina.

En el espectro de ¹H-RMN del N-4PEG-N-Metilanilina (Figura 49), se pueden ver claramente las señales aromáticas de los protones del anillo bencénico H¹², H¹¹ y H¹³ a 7.23, 6.74 y 6.69 ppm, así como las señales de los protones de la cadena de tetraetilenglicol, entre 3.72 - 3.54 ppm. Los protones del grupo metilo unido al grupo amino aparecen a 2.97 ppm y una señal ancha debida al protón del grupo OH se aprecia a 2.74 ppm.

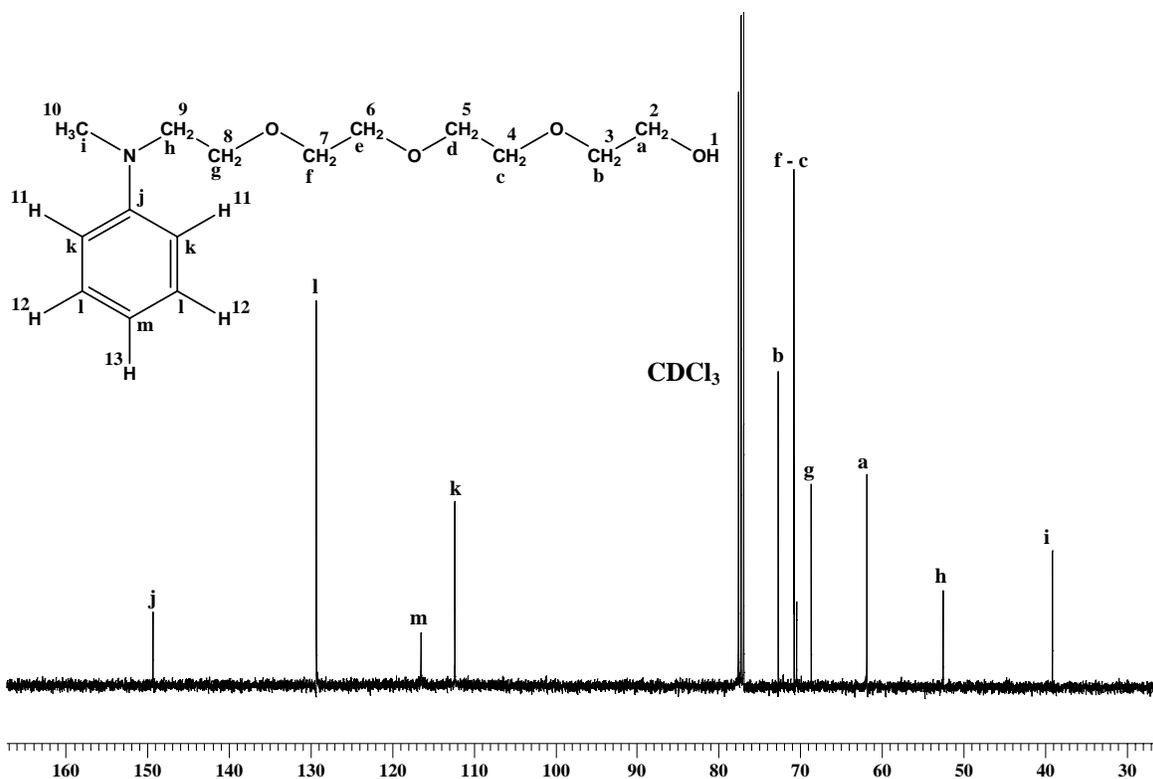


Figura 50. Espectro de ^{13}C -RMN del N-4PEG-N-Metilanilina.

El espectro de ^{13}C -RMN de la N-4PEG-N-Metilanilina se muestra en la (Figura 50). Como se puede ver, 4 señales aromáticas correspondientes a los carbonos del anillo benzenico C^j , C^l , C^m y C^k aparecen a 149.29, 129.28, 116.45 y 112.13 ppm, así como 6 señales debidas a los carbonos de la cadena de tetraetilenglicol C^b , C^f , C^e , C^d , C^o , C^g , C^a , C^h , que aparecen entre 72.68 y 52.46 ppm. El carbonó C^i debido al grupo metilo de la N-Metilanilina aparece a 39.07 ppm.

Posteriormente, la N-4PEG-N-Metilanilina se acopló en presencia del tetrafluoroborato de 4-nitrobenzodiazonio, por medio de una reacción de copulación, para generar el azo-alcohol esperado (**RED-PEG- 4**), el cual se obtuvo como un sólido pastoso rojo púrpura intenso con un rendimiento del 93 %.

La estructura de este compuesto se confirmó mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN (Figuras 51 y 52).

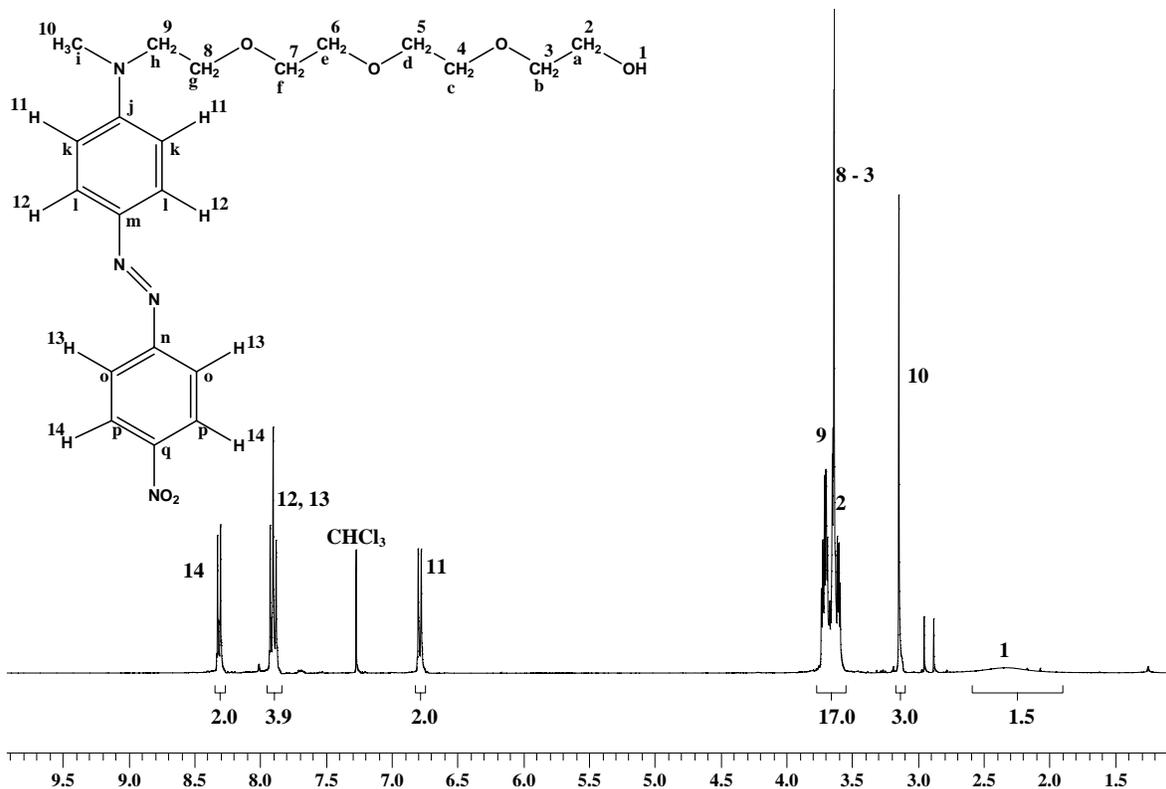


Figura 51. Espectro de ^1H -RMN del RED-PEG- 4.

El espectro de ^1H -RMN de **RED-PEG- 4** se muestra en la Figura 51. Aquí se pueden ver claramente las señales de los protones aromáticos de la unidad de azobenceno H^{14} , H^{13} , H^{12} y H^{11} a 8.31, 7.90 y 6.78 ppm, así como las señales de los protones de la cadena de tetraetilenglicol, entre 3.71 y 3.60 ppm. Los protones debidos al grupo metilo unido al grupo amino aparecen a 3.14 ppm y una señal ancha debida al protón del grupo OH, aparece a 2.32 ppm.

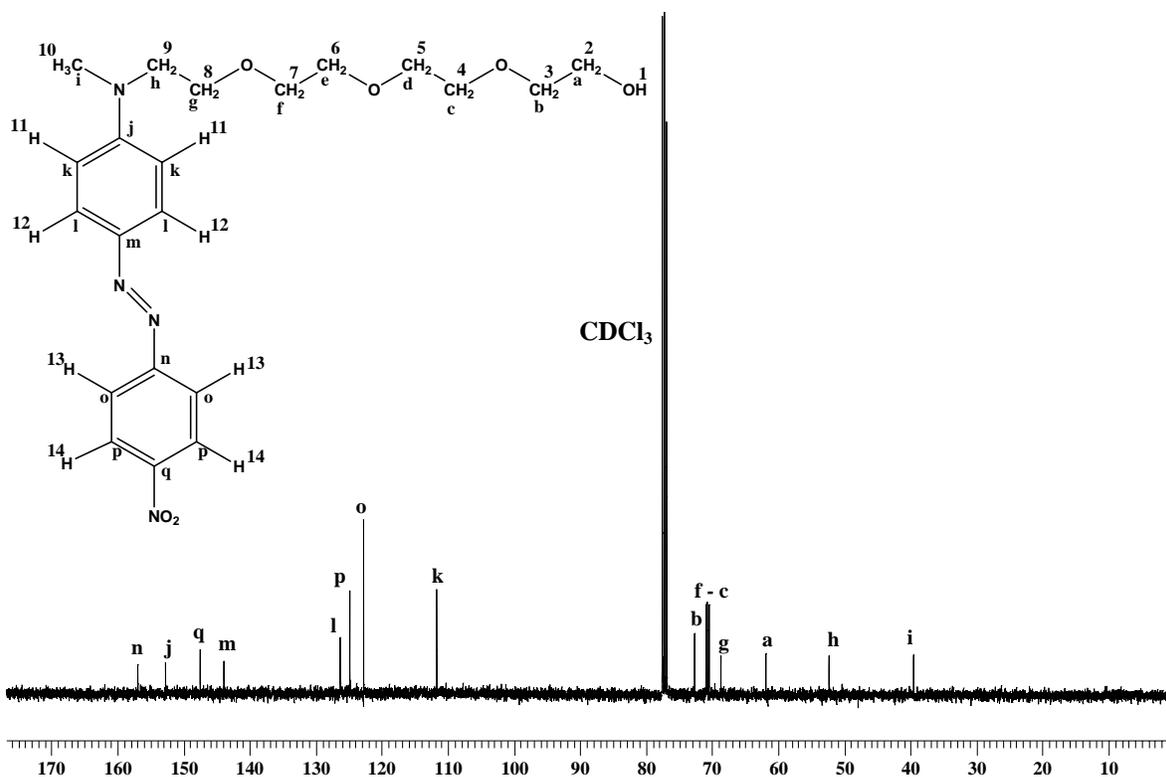


Figura 52. Espectro de ^{13}C -RMN del RED-PEG- 4.

El espectro de ^{13}C -RMN de **RED-PEG- 4** se muestra en la Figura 52. Como se puede ver, aparecen 8 señales correspondientes a los carbonos aromáticos del azobenceno C^n , C^j , C^q , C^m , C^l , C^p , C^o y C^k a 156.95, 152.75, 147.52, 143.9, 126.31, 124.86, 122.77 y 111.71 ppm, así como las señales de los carbonos de la cadena de tetraetilenglicol, C^b , C^f , C^e , C^d , C^c , C^g , C^a , C^h , entre 72.68 y 52.33 ppm. El carbono C^i del grupo metilo correspondiente al metilo unido al grupo amino aparece a 39.54 ppm.

La reacción siguiente consistió en una esterificación, en la cual **RED-PEG- 4** se hizo reaccionar en presencia de ácido 3-tiofenacético, utilizando 1,3 dicitlohexilcarbodiimida (DCC) como agente esterificante, 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) como catalizador, cloroformo como disolvente bajo condiciones de atmósfera inerte para obtener el monómero deseado (**AT-1**). El producto crudo se

obtuvo como un sólido pastoso rojo púrpura intenso, con un rendimiento del 84.2 %, cuya estructura fue confirmada por medio de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN (Figuras 53 y 54).

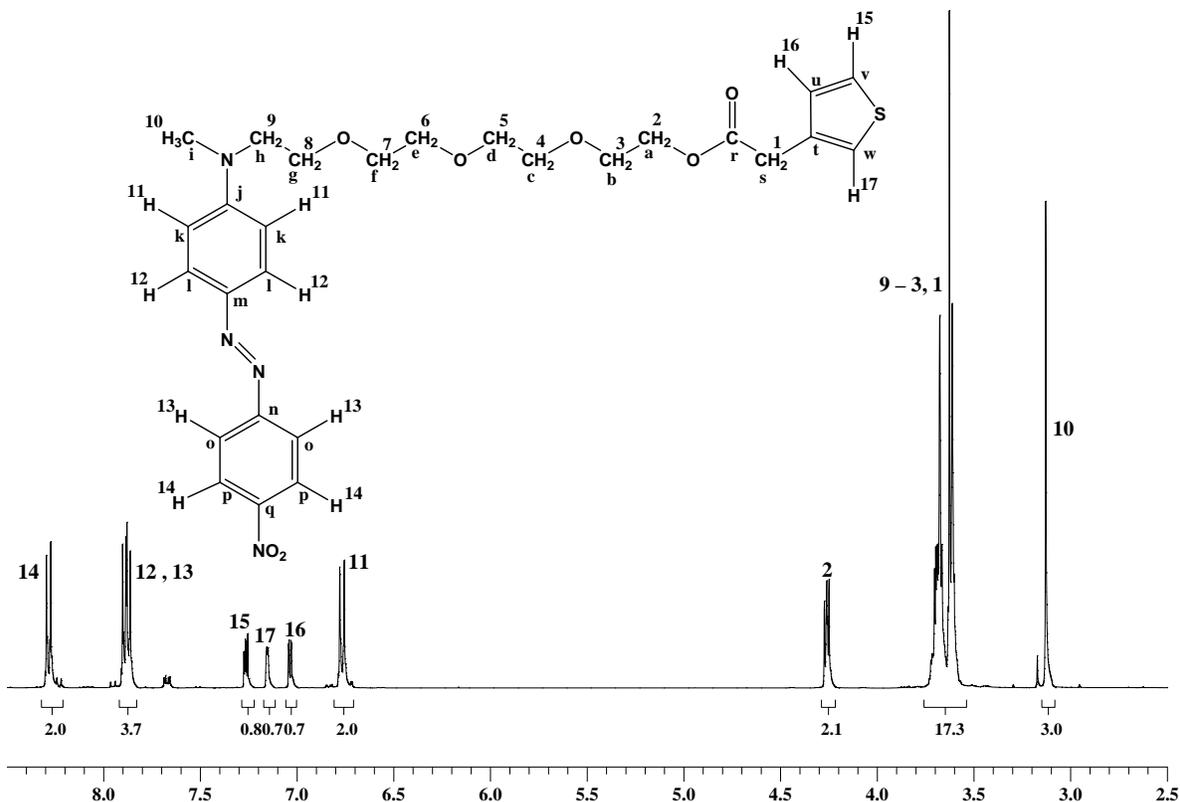


Figura 53. Espectro de ^1H -RMN del AT-1.

En el espectro ^1H -RMN del monómero AT-1 que se muestra en la Figura 53, se pueden ver claramente las señales de los protones aromáticos del azobenceno H^{14} , H^{12} , H^{13} y H^{11} a 8.28, 7.89, 6.80 y 6.76 ppm, así como las señales de los protones del anillo de tiofeno H^{15} (α), H^{17} (α') y H^{16} (β) a 7.26, 7.15 y 7.03 ppm. A 4.25 ppm, aparecen las señales de los 2 protones menos protegidos de la cadena de tetraetilenglicol, y entre 3.73 - 3.60 se encuentran los protones restantes de la misma. Los protones del grupo metilo unido al grupo amino muestran un singulete a 3.12 ppm. Por otro lado, se puede apreciar que la señal ancha correspondiente al protón del grupo OH, ya no aparece en este espectro, lo cual indica que la reacción de esterificación se llevó a cabo con éxito.

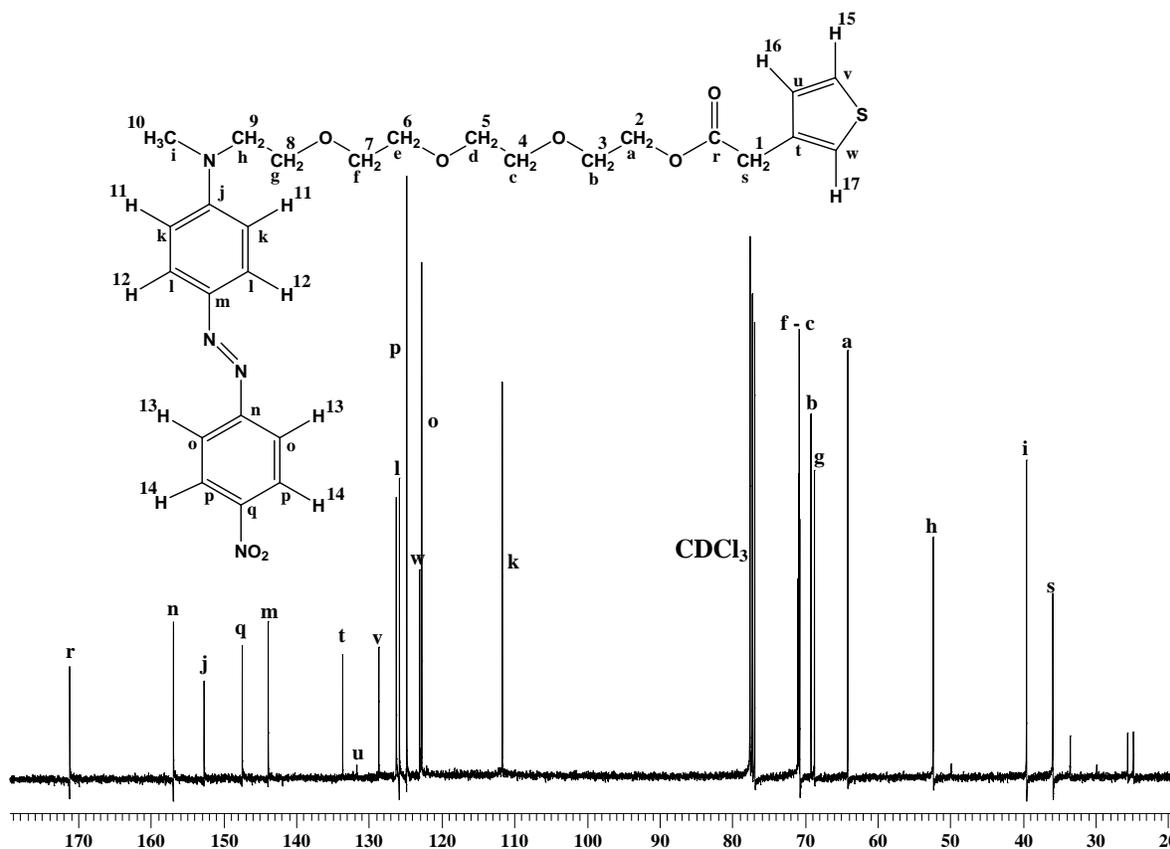


Figura 54. Espectro de ^{13}C -RMN del AT-1.

El espectro ^{13}C -RMN del monómero **AT-1** se muestra en la Figura 54. Como se puede ver, la señal debida al carbono C^r del grupo carbonilo aparece a 171.19 ppm, seguida de 8 señales debidas a los carbonos aromáticos del azobenceno C^n , C^j , C^q , C^m , C^l , C^p , C^o y C^k que aparecen a 156.91, 152.69, 147.45, 143.91, 126.24, 124.80, 122.73 y 111.64 ppm. En esa misma región se pueden apreciar otras 4 señales correspondientes a los carbonos del anillo de tiofeno C^t (β'), C^u (β), C^v (α) y C^w (α') que aparecen a 133.61, 131.67, 128.64 y 123.49 ppm respectivamente. Los carbonos de la cadena de tetraetilenglicol, aparecen entre 70.95 - 52.33 ppm, el carbono C^i del grupo metilo unido al grupo amino aparece a 39.50 ppm. Por último, la señal del carbono C^s del grupo metileno que se encuentra entre el anillo de tiofeno y el grupo carbonilo aparece a 35.86 ppm.

4.1.2 Síntesis y caracterización de los polímeros.

La síntesis del homopolímero se realizó vía una reacción de polimerización oxidativa, empleando FeCl_3 como catalizador y cloroformo anhidro como disolvente en condiciones de atmósfera inerte para obtener el polímero deseado (**HP**). Éste se obtuvo como un polvo sólido café-rojizo, con un rendimiento relativo al monómero agregado del 80.5 %. Al realizar las pruebas de solubilidad se encontró que el polímero **HP** es parcialmente soluble en DMF, DMSO, CH_2Cl_2 , THF y CHCl_3 siendo en este último, en el cual presentó mayor solubilidad. La estructura de este polímero se confirmó mediante espectroscopia ^1H -RMN, utilizando CDCl_3 como disolvente (Figura 55).

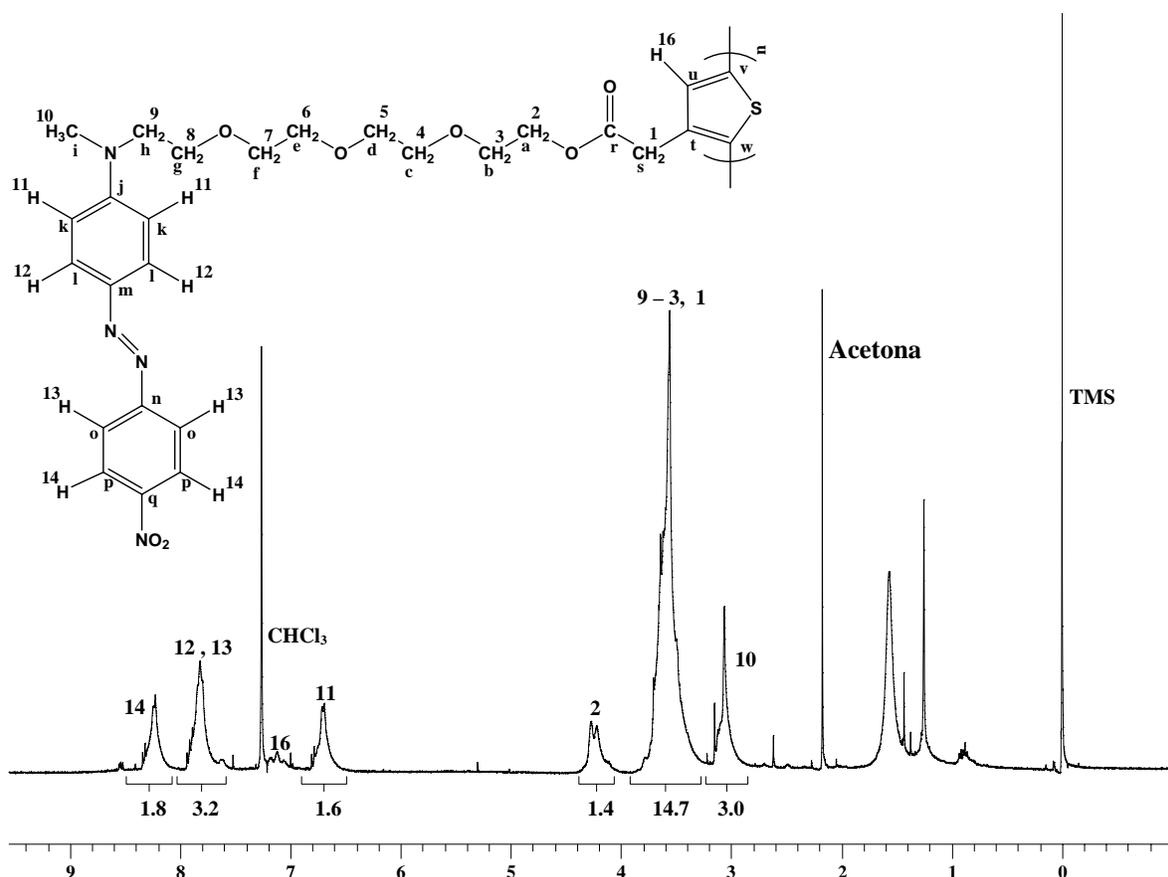


Figura 55. Espectro de ^1H -RMN del homopolímero (HP).

En el espectro $^1\text{H-RMN}$ del homopolímero (HP) que se muestra en la Figura 55, se puede apreciar claramente que todas las señales son anchas, lo cual es característico para el espectro de un polímero. Como podemos observar, las señales debidas a los protones aromáticos del azobenceno H^{14} , H^{12} , H^{13} y H^{11} aparecen a 8.22, 7.82, y 6.70 ppm, así como una pequeña señal a 7.18 ppm debida a H^{16} (β) correspondiente al anillo de tiofeno. A 4.24 ppm, aparecen las señales de los 2 protones menos protegidos de la cadena de tetraetilenglicol, y entre 3.82 - 3.27 se encuentran las señales de los protones restantes de la misma. Los protones del grupo metilo unido al grupo amino muestran una señal a 3.06 ppm. Por otro lado, se puede apreciar que las señales correspondientes a los protones H^{15} (α) y H^{17} (α') del anillo de tiofeno, ya no aparecen en este espectro, lo cual indica que la reacción de polimerización se llevó a cabo con éxito.

La síntesis del copolímero (**CP4**) se realizó por medio de una polimerización oxidativa vía la formación de radicales-catión, en donde el monómero **AT-1** y el comonómero plastificante 3-butiltiofeno disueltos en cloroformo anhidro se polimerizaron en presencia de FeCl_3 bajo condiciones de atmósfera inerte para obtener el copolímero deseado (**CP4**). Éste se obtuvo como un sólido rojizo oscuro, con un rendimiento relativo a los comonómeros agregados del 40 %. Al realizar las pruebas de solubilidad se encontró que el copolímero (**CP4**) es más soluble que el homopolímero (**HP**) en disolventes tales como DMF, DMSO, CH_2Cl_2 , THF y CHCl_3 . La estructura de este polímero se confirmó mediante espectroscopia $^1\text{H-RMN}$, utilizando CDCl_3 como disolvente (Figura 56).

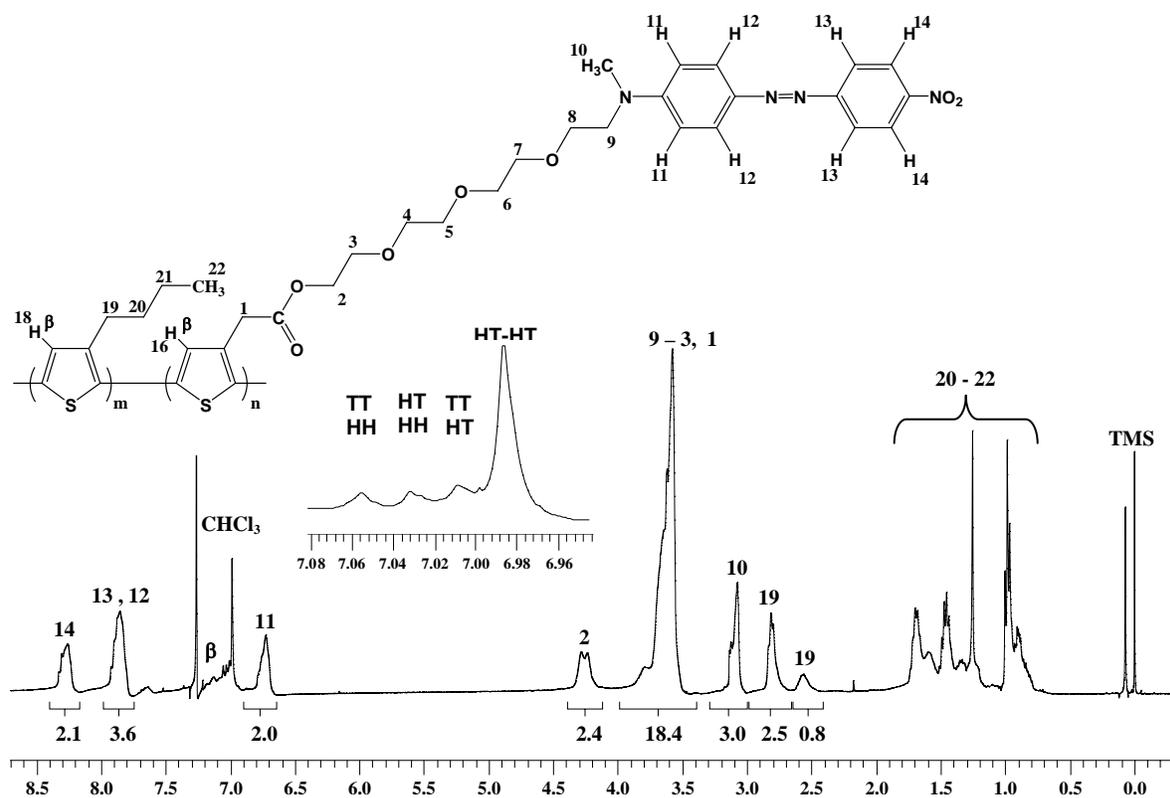


Figura 56. Espectro de ^1H -RMN del Copolímero (CP4).

En el espectro ^1H -RMN del copolímero (CP4) que se muestra en la Figura 56, se pueden ver claramente las señales de los protones aromáticos del azobenceno H^{14} , H^{12} , H^{13} y H^{11} que aparecen a 8.26, 7.85, y 6.72 ppm, así como cuatro señales debidas a los protones H^{16} (β) y H^{18} (β) que se encuentran en la posición 4 en el anillo de tiofeno que pertenecen a cada una de las triadas configuracionales (HT-HT, TT-HT, HT-HH, y TT-HH), a 7.05, 7.03, 7.00 y 6.98 ppm respectivamente.^{91, 92} A 4.26 ppm, aparecen las señales de los 2 protones menos protegidos de la cadena de tetraetilenglicol, y entre 3.82 - 3.47 se encuentran los protones restantes de la misma. Los protones del grupo metilo unido al grupo amino muestran una señal a 3.09 ppm. Por otro lado, se puede apreciar dos señales adicionales debidas al protón H^{19} menos protegido de la cadena alifática del 3-butiltiofeno que aparecen a 2.81 (acoplamiento HT) y a 2.56 ppm (acoplamiento HH).⁸⁶ En base a estas últimas dos señales se pudo determinar que el copolímero (CP4) presenta una regioregularidad del 75 % de acoplamiento

cabeza-cola con respecto al 3-butiltiofeno. Por ultimo, entre 1.70 – 0.94 ppm encontramos las señales de los protones H²⁰, H²¹ y H²² de la cadena alifática del 3-butiltiofeno.

La síntesis del copolímero (**CP6**) se realizó empleando el mismo método que en los casos anteriores, en donde el monómero **AT-1** y el comonómero plastificante 3-hexiltiofeno disueltos en cloroformo anhidro se polimerizaron en presencia de FeCl₃ bajo condiciones de atmósfera inerte para obtener el copolímero deseado (**CP6**). Éste tiene la apariencia de un sólido rojizo oscuro y se obtuvo con un rendimiento relativo a los comonómeros agregados del 53 %. Al realizar las pruebas de solubilidad se encontró que el copolímero (**CP6**) es más soluble que el homopolímero (**HP**) en disolventes tales como DMF, DMSO, CH₂Cl₂, THF y CHCl₃. El copolímero (**CP-6**) se caracterizó mediante espectroscopía ¹H-RMN para confirmar su estructura, empleando CDCl₃ como disolvente (Figura 57).

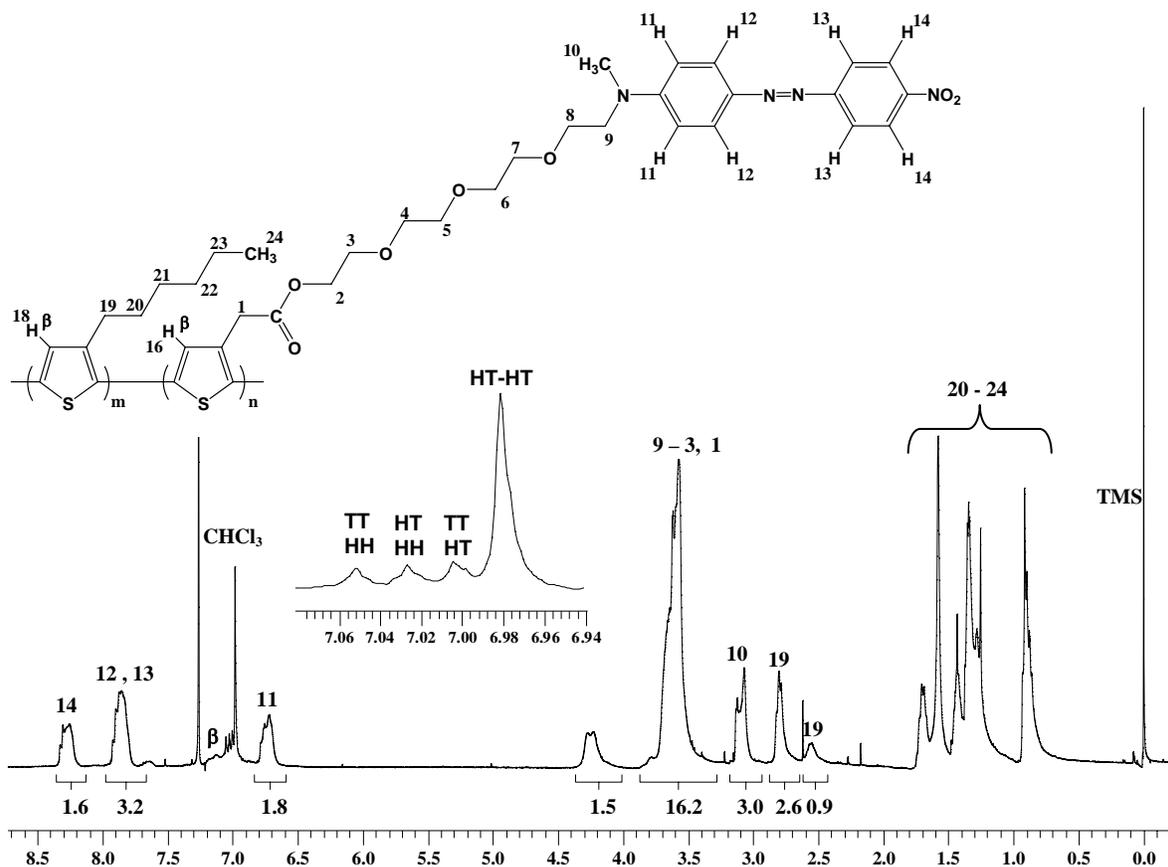


Figura 57. Espectro de ¹H-RMN del Copolímero (CP6).

En espectro ^1H -RMN del copolímero (**CP6**) se muestra en la Figura 57. Como se puede ver claramente, las señales de los protones aromáticos del azobenceno H^{14} , H^{12} , H^{13} y H^{11} aparecen a 8.27, 7.85, y 6.74 ppm respectivamente. Además se pueden apreciar cuatro señales correspondientes a los protones H^{16} (β) y H^{18} (β) a 7.05, 7.02, 7.00 y 6.98 ppm, que se encuentran en la posición 4 del anillo de tiofeno, debidos a cada una de las triadas configuracionales HT-HT, TT-HT, HT-HH, y TT-HH respectivamente.^{91, 92} A 4.25 ppm, se ven las señales de los 2 protones menos protegidos de la cadena de tetraetilenglicol, y en el intervalo 3.82 - 3.37 ppm aparecen los protones restantes de la misma. Los hidrógenos del grupo metilo unido al grupo amino muestran una señal a 3.10 ppm. Por otro lado, se pueden apreciar dos señales debidas al protón H^{19} menos protegido de la cadena alifática del 3-butiltiofeno que aparecen a 2.80 (acoplamiento HT) y 2.56 ppm (acoplamiento HH).⁸⁶ Con base en estas dos últimas señales se pudo determinar que el copolímero (**CP6**) presenta una regioregularidad del 74 % de acoplamiento cabeza-cola con respecto al 3-butiltiofeno. Finalmente, entre 1.70 – 0.91 ppm encontramos las señales de los protones H^{20} , H^{21} , H^{22} , H^{23} y H^{24} de la cadena alifática del 3-hexiltiofeno.

La síntesis del copolímero (**CP12**) se realizó empleando el mismo método, copolimerizando **AT-1** con el comonomero plastificante 3-dodeciltiofeno en presencia de FeCl_3 empleando cloroformo anhidro como disolvente bajo condiciones de atmósfera inerte para obtener el copolímero deseado (**CP12**). Éste resultó ser un sólido rojizo oscuro y se obtuvo con un rendimiento relativo a los comonomeros agregados del 53 %. Las pruebas de solubilidad mostraron que el copolímero (**CP12**) es mucho más soluble en disolventes orgánicos que el homopolímero (**HP**) en disolventes tales como DMF, DMSO, CH_2Cl_2 , THF y CHCl_3 . CP-12 se caracterizó mediante espectroscopía ^1H -RMN en solución de CDCl_3 (Figura 58).

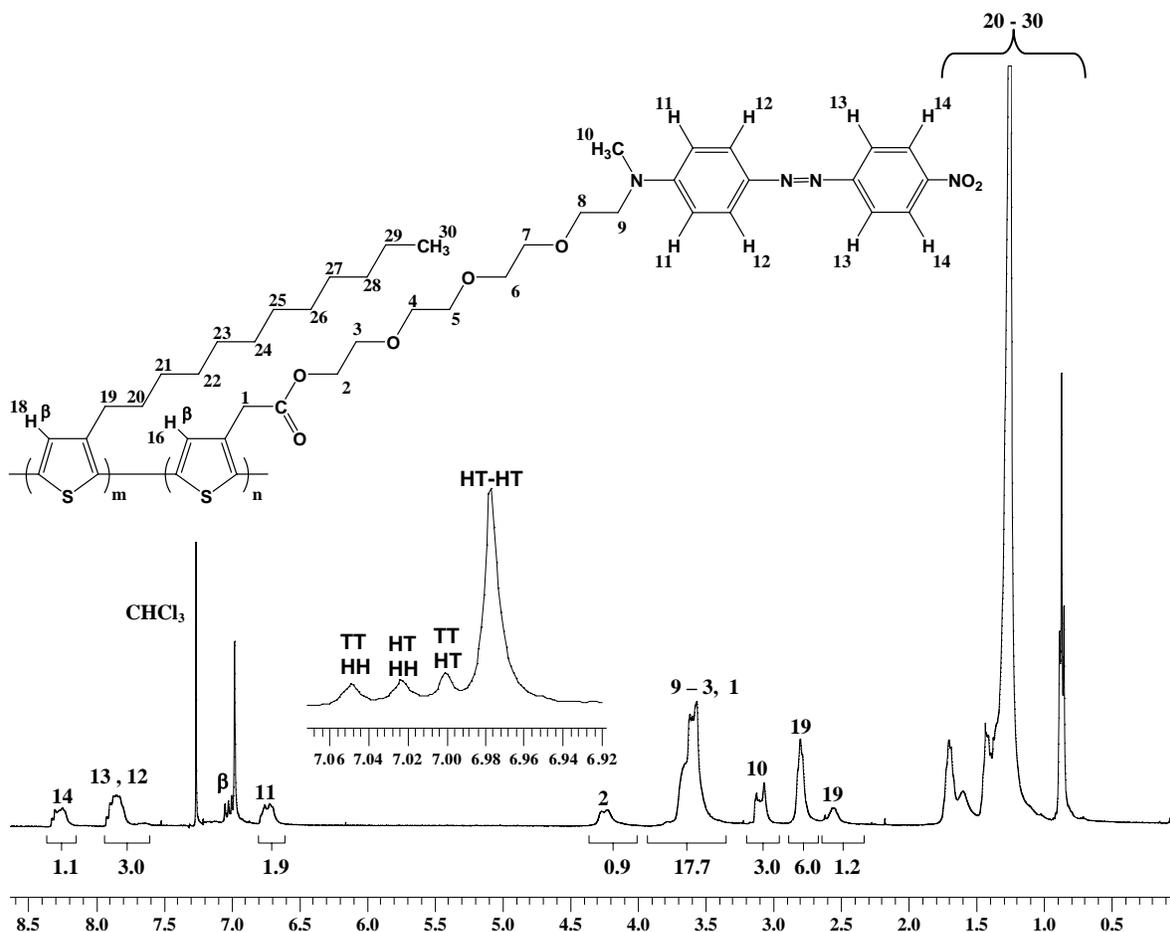


Figura 58. Espectro de ^1H -RMN del Copolímero (CP12).

El espectro ^1H -RMN del copolímero (CP12) se muestra en la Figura 58. En éste se pueden ver claramente las señales debidas los protones aromáticos del azobenceno H^{14} , H^{12} , H^{13} y H^{11} que aparecen a 8.27, 7.85, y 6.74 ppm respectivamente. Asimismo, se aprecian cuatro señales correspondientes a los protones H^{16} (β) y H^{18} (β) del anillo de tiofeno a 7.05, 7.02, 7.00 y 6.97 ppm, debidos a cada uno de los posibles acoplamientos configuracionales HT-HT, TT-HT, HT-HH, y TT-HH respectivamente.^{91, 92} A 4.25 ppm se observan dos señales debidas a los protones menos protegidos de la cadena de tetraetilenglicol, y entre 3.82 - 3.39 se encuentran los protones restantes de la misma. Los protones del grupo metilo unido al grupo amino muestran una señal a 3.09 ppm. Por otro lado, se puede apreciar dos señales adicionales que pertenecen al protón H^{19} menos

protegido de la cadena alifática del 3-butiltiofeno, que aparecen a 2.80 (acoplamiento HT) y 2.56 ppm (acoplamiento HH).⁸⁶ En base a estos dos últimas señales se pudo determinar que el copolímero (**CP12**) presenta una regioregularidad del 83 % de acoplamiento cabeza-cola con respecto al 3-hexiltiofeno, por último entre 1.70 – 0.85 ppm encontramos una señal ancha debida a los protones H²⁰, H²¹, H²², H²³, H²⁴, H²⁵, H²⁶, H²⁷, H²⁸, H²⁹ y H³⁰ más protegidos de la cadena alifática del 3-dodeciltiofeno.

4.2 Determinación de los pesos moleculares de los polímeros.

El peso molecular de los polímeros se determinó por medio de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), empleando dos columnas empacadas Waters, usando CHCl₃ grado HPLC como eluente y un estándar de poliestireno como referencia. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. Pesos moleculares de los polímeros obtenidos.

Resultados de GPC y ¹ H-RMN					
Polímero	Rendimiento (%) ^a	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	PD (\bar{M}_w/\bar{M}_n)	Regioregularidad (HT %) ^b
HP	80.5	16,500	3,200	5.2	-
CP4	40	33,400	4,700	7.1	75
CP6	53.2	26,700	4,200	6.4	74
CP12	61.6	46,900	5,600	8.4	83

^a) % de rendimiento relativo al peso del monómero y comonómeros agregados al inicio.

^b) % de rendimiento relativo al comonómero plastificante agregado.

Mediante esta técnica se obtuvieron el peso molecular peso promedio (\bar{M}_w), el peso molecular número promedio (\bar{M}_n) y la polidispersidad ($PD = \bar{M}_w / \bar{M}_n$). Y empleando la técnica de ¹H-RMN se determinó el porcentaje de acoplamiento cabeza-cola (HT) en los copolímeros **CP4**, **CP6** y **CP12**. El homopolímero con grupos azobenceno **HP** presentó un peso molecular promedio $\bar{M}_w = 16,500$ g/mol con una polidispersidad de 5.2 es decir bastante amplia. No obstante, los

copolímeros mostraron pesos moleculares más elevados entre $\bar{M}_w = 26,700$ y $\bar{M}_w = 46\,990$ g/mol.

Si comparamos los valores de \bar{M}_w y el % de acoplamiento cabeza-cola (HT) de los copolímeros, podemos notar que, a medida que aumenta la longitud alifática de los comonómeros plastificantes, aumenta tanto el valor de \bar{M}_w como el porcentaje de acoplamiento HT. Este fenómeno se debe a que durante la reacción de polimerización, los comonómeros que presentan cadenas alifáticas cortas generan copolímeros menos solubles que al alcanzar cierto tamaño de cadena precipitan, dejando de reaccionar y por lo tanto presentan pesos moleculares bajos y debido a su menor efecto estérico presentan un porcentaje ligeramente menor de acoplamiento cabeza cola (alrededor de 75 % para **CP4** y **CP6**). Por el contrario, cuando el comonómero contiene cadenas alifáticas largas como en el caso de **CP12**, se generan copolímeros mucho más solubles que pueden alcanzar un gran tamaño de cadena y seguir reaccionando, por lo que presentan pesos moleculares más altos y debido al mayor efecto estérico que ofrece la cadena de n-dodecilo se aprecia un mayor porcentaje de acoplamiento HT en **CP12** (83 %) que en **CP4** y **CP6**.

Otro aspecto interesante que podemos observar es que todos los polímeros obtenidos presentan valores de polidispersidad muy elevados $PD = 5.2-8.4$. Ésto se debe principalmente al tipo de mecanismo que opera en la reacción de polimerización, ya que éste se lleva a cabo vía la formación de radicales-catión, los cuales en primera instancia forman oligómeros (dímeros, trímeros o tetrámeros) que se acoplan entre sí sucesivas veces para dar polímeros. Esto a la larga conlleva a la formación de cadenas poliméricas de diferentes tamaños, formando así lotes de polímero muy polidispersos.

4.3 Propiedades térmicas de los polímeros.

Las propiedades térmicas de los polímeros y copolímeros obtenidos se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 0 a 600 °C y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de 0 a 250 °C empleando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de los polímeros y copolímeros.

Resultados de TGA y DSC				
Polímero	T ₅ (°C)	T ₁₀ (°C)	T _g (°C)	T _s (°C)
HP	208	272	134	56
CP4	281	315	135	53
CP6	277	303	138, 170	47
CP12	274	300	138	56

De acuerdo a los valores de la Tabla 2, podemos ver que todos los polímeros presentan una buena estabilidad térmica con valores altos de T₅ y T₁₀. No obstante al comparar éstos, encontramos que el homopolímero **HP** presenta menor estabilidad térmica en comparación con los copolímeros **CP4**, **CP6** y **CP12** ya que, estos últimos contienen menor cantidad del monómero **AT-1** y un alto contenido de comonómero plastificante 3-alquiltiofeno, el cual le confiere una mayor estabilidad térmica al polímero ya que, estos comonómeros plastificantes de tiofeno impiden el libre movimiento de las cadenas poliméricas en los copolímeros en comparación al homopolímero **AT-1**, el cual no las presenta. Además el grupo azo N=N es muy susceptible de degradarse a altas temperaturas por lo que a mayor contenido de azobenceno en el polímero, mayor será la susceptibilidad de este hacia la degradación. Este comportamiento se ve claramente reflejado en los termogramas (TGA) (Figura 59), en donde **HP** (T₅ = 208 °C) muestra degradación a temperaturas menores en comparación con los copolímeros que presentan valores de T₅ entre 274 y 281 °C. Por otro lado, al comparar sólo los valores de T₅ y T₁₀ de los copolímeros, encontramos que a medida que la cadena alquílica del comonómero plastificante es más larga, la

estabilidad térmica del copolímero disminuye, por lo tanto el polímero térmicamente más estable sería el **CP4**.

En lo que concierne a los datos obtenidos de DSC, se puede observar que todos los polímeros presentan una mesofase (T_s) entre 47-56 °C. Dicha mesofase se debe a la presencia de las cadenas de tetraetilenglicol las cuales poseen un punto de fusión bajo, permitiendo la formación de una fase líquido-cristalina en los polímeros. Por último, los valores de T_g de los polímeros son muy cercanos entre 134 y 138 °C, a excepción de **CP6** que presenta un segundo valor de T_g a 170 °C; ésto se debe principalmente a que todos presentan la misma cadena principal rígida. La presencia de dos o más valores de T_g es posible y ha sido reportado en el caso de polímeros muy polidispersos.

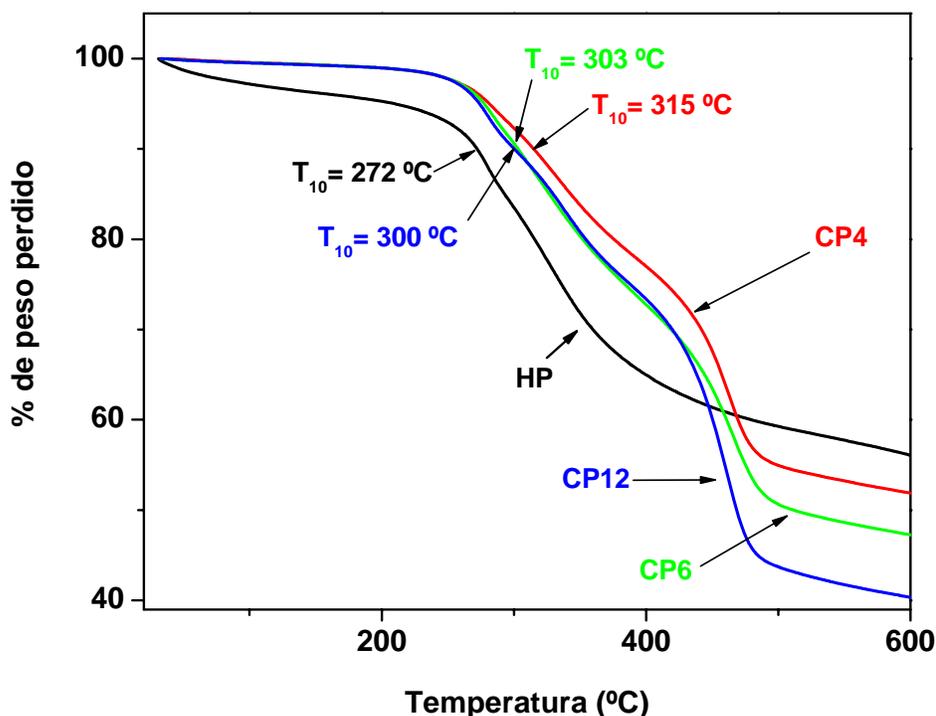


Figura 59. TGA de los polímeros HP, CP4, CP6 y CP12.

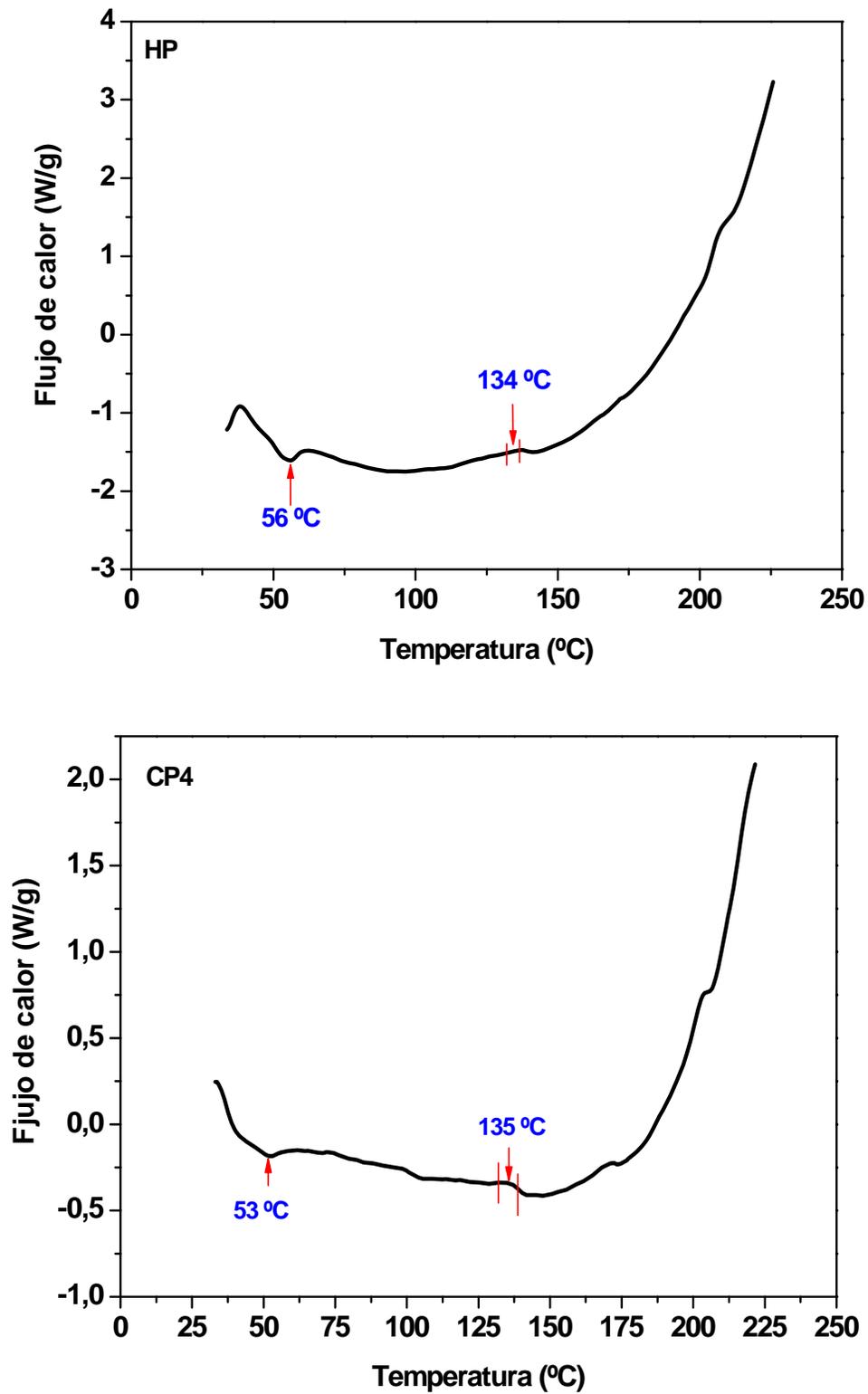


Figura 60. DSC de los polímeros HP y CP4.

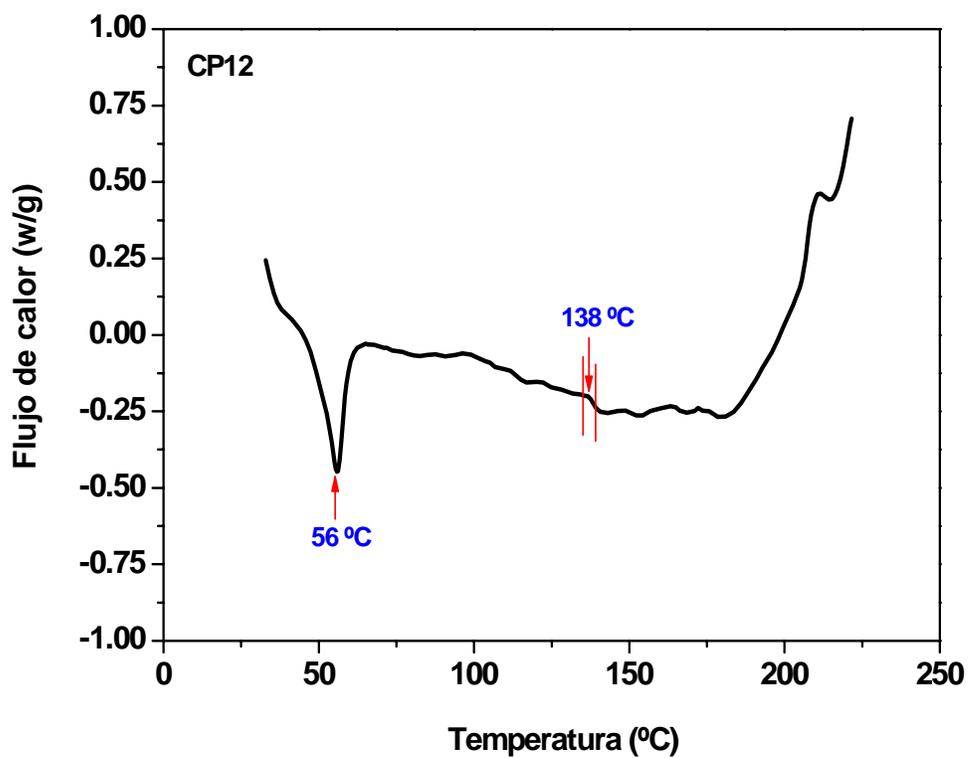
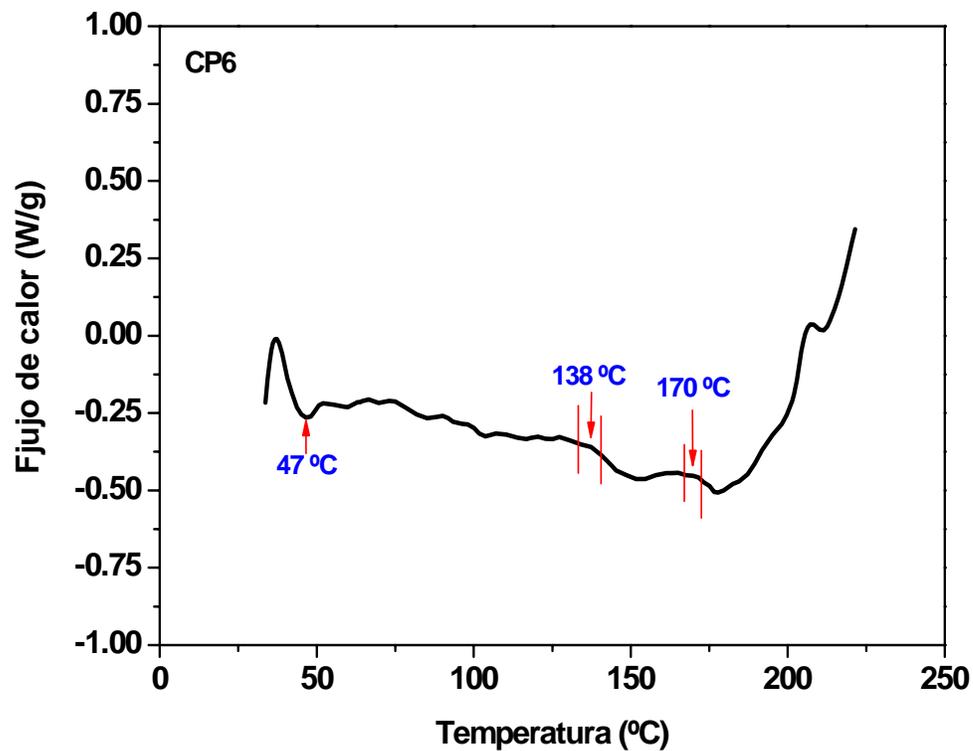


Figura 61. DSC de los polímeros CP6 y CP12.

4.4 Propiedades ópticas de los polímeros.

Las propiedades ópticas de los polímeros se estudiaron mediante espectroscopía de absorción en solución de CHCl_3 a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la Tabla 3 y los espectros UV-Vis en la Figura 62.

Tabla 3. Propiedades ópticas de los polímeros obtenidos

Resultados de UV-Vis		
Polímero	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Cut off
HP	475	700
CP4	461	640
CP6	463	640
CP12	456	640

Los polímeros sintetizados en este trabajo presentan una longitud máxima de absorción alrededor de $\lambda_{\text{máx}} = 456\text{-}475$ nm (Figura 62). Rau clasificó a los azobencenos en tres categorías, de acuerdo a su comportamiento fotoquímico.¹⁴¹ El primer grupo se nombró “azobencenos” y pertenecen a esta categoría azobencenos de bajo momento dipolar. En estos compuestos las bandas de absorción $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ presentan una sobreposición pobre, por lo que están bien diferenciadas. El segundo grupo se denominó “aminoazobencenos” e incluye azobencenos de momento dipolar medio, los cuales presentan una sobreposición apreciable de las bandas $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$, aunque todavía es posible diferenciarlas. Finalmente, la tercera categoría se conoce como “pseudostilbenos” y pertenecen a este grupo todos los azobencenos de alto momento dipolar. En los azobencenos del tipo “pseudostilbenos” las bandas $\pi\text{-}\pi^*$ y $n\text{-}\pi^*$ están totalmente sobrepuestas, por lo que se observa una sola banda en la región visible del espectro de absorción.

Todos los polímeros presentan una unidad de azobenceno amino-nitro sustituida, la cual de acuerdo a la clasificación de H. Rau pertenece a la categoría de los “pseudostilbenos”. Como se puede apreciar, en estos polímeros los

azobencenos presentan una sobreposición total de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$, las cuales están invertidas en la escala de energía, de manera que sólo se observa una banda de absorción en el espectro UV-Vis. En teoría un politiofeno debería mostrar una banda de absorción dependiendo del grado de conjugación alrededor de $\lambda_{\max} = 440$ nm; no obstante, ésta por ser de poca intensidad, se ve enmascarada por la banda intensa del grupo azobenceno que aparece a un valor de λ muy próximo, lo que nos limita para hacer experimentos de termo e ionocromismo con estos polímeros.

Sin embargo, si comparamos el espectro UV-Vis del homopolímero HP con los de los copolímeros obtenidos en este estudio, podemos observar que HP presenta un máximo de absorción a $\lambda_{\max} = 475$ nm, bastante desplazado hacia el rojo comparado con el de sus copolímeros correspondientes, los cuales absorben entre $\lambda_{\max} = 456$ y 461 nm. Esto indica que **HP** presenta un mayor grado de conjugación que sus análogos **CP4**, **CP6** y **CP12**, indicando que en **HP** es muy posible que los cromóforos azobenceno se orienten perpendiculares a la cadena principal de politiofeno, formando un arreglo que permite que ésta pueda alinearse lo más posible a la planaridad, aumentando así el grado de conjugación en el polímero. Por otro lado, estos polímeros presentan un máximo de absorción muy desplazado hacia el rojo ($\lambda_{\max} = 456-475$ nm) debido al alto momento dipolar de las unidades de azobenceno, lo cual aumenta el carácter de transferencia de carga en los polímeros.

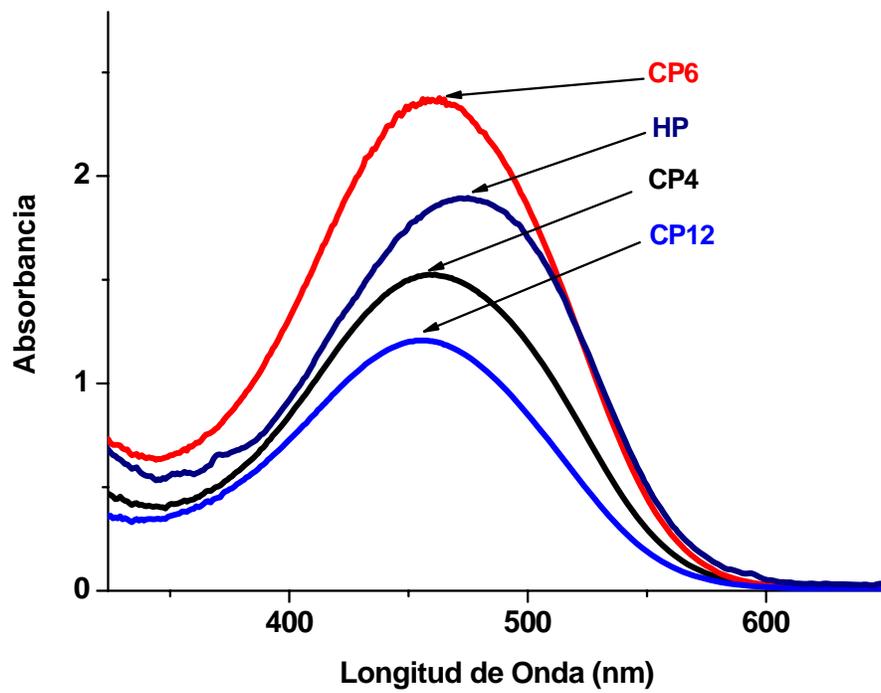


Figura 62. Espectro UV-Vis de los polímeros HP, CP4, CP6 y CP12.

5 Conclusiones

CONCLUSIONES

- Se llevó a cabo con éxito la síntesis de una nueva serie de politiofenos 3-alcoxicarbonil-sustituídos, que contienen grupos azobenceno amino-nitro sustituidos, con un espaciador flexible de tretaetilenglicol entre las unidades de azobenceno y las unidades de tiofeno. Para ello se empleó el método de polimerización oxidativa, utilizando FeCl_3 como agente oxidante.
- La reactividad del monómero **AT-1** es mayor al reaccionar consigo mismo, que al reaccionar con los comonómeros plastificantes. Este comportamiento es notorio al comparar los valores del % de rendimiento de las reacciones de polimerización en los diferentes polímeros obtenidos (HP 85.5 %, CP4 40 %, CP6 53 % y CP12 61.6 %).
- Tanto el peso molecular promedio en peso (\bar{M}_w) como el porcentaje de acoplamiento cabeza-cola (HT) de los copolímeros **CP4**, **CP6** y **CP12** se incrementa, conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica del comonómero plastificante. Por lo tanto, de los copolímeros, el **CP12** es el que presenta la mayor regioregularidad mientras que **CP4** es estructuralmente hablando el más irregular.
- Se encontró que los polímeros obtenidos son parcialmente solubles en disolventes tales como DMF, DMSO, CH_2Cl_2 , THF y CHCl_3 , lo cual permitió caracterizar la parte soluble.
- Se encontró que el homopolímero **HP** presenta menor estabilidad térmica en comparación a los copolímeros **CP4**, **CP6** y **CP12**. Este comportamiento

se debe a que los comonomeros plastificantes 3-alkiltiofeno confieren mayor estabilidad térmica a los copolímeros. Además, el grupo azo N=N es muy susceptible de degradarse a altas temperaturas, por lo tanto a mayor contenido de azobenceno en el polímero, mayor será la susceptibilidad de este hacia la degradación.

- Con respecto a los copolímeros **CP4**, **CP6** y **CP12**, se encontró que la estabilidad térmica de éstos es menor conforme la longitud del espaciador es más larga; por lo tanto, el **CP4** es el más termoestable.
- Todos los polímeros presentaron una mesofase alrededor de $T_s = 47-56$ °C. Esta mesofase se debe a la estructura del polímero, la presencia conjunta de una cadena principal rígida y de las cadenas de tetraetilenglicol altamente flexibles, permiten la formación de una fase líquido-cristalina (termotrópica) en estos polímeros.
- Por otro lado, los copolímeros presentaron valores muy parecidos de T_g alrededor 134 -138 °C, a excepción de **CP6** que presenta un segundo valor de T_g a 170 °C. Este comportamiento se debe principalmente a que todos los polímeros presentan una cadena principal rígida de politiofeno.
- Se encontró que todos los polímeros presentan una longitud máxima de absorción λ_{max} alrededor de 456-475 nm debida a la sobreposición total de las bandas $\pi-\pi^*$ y $n-\pi^*$ de la unidad de azobenceno amino-nitro sustituida. Esta banda enmascara la banda de absorción del politiofeno la cual, dependiendo del grado de conjugación debería aparecer alrededor de $\lambda_{max} = 440$ nm. Por lo tanto, esto nos limita notablemente para llevar a cabo experimentos de termo, iónico y fotocromismo con estos polímeros
- El homopolímero **HP** presentó una longitud de onda máxima de absorción a $\lambda_{max} = 475$ nm, es decir, más desplazada hacia el rojo que la de los

copolímeros, lo cual indica que **HP** presenta un mayor grado de conjugación que los copolímeros correspondientes. Es muy probable que las unidades de azobenceno se orientan de manera perpendicular a la cadena principal de politiofeno, formando un arreglo que permite que esta pueda alinearse a la planaridad, aumentando la conjugación electrónica total en la cadena principal del homopolímero.



Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas.

1. John McMurry, *Química Orgánica*, 6ta. Edición (2004), International Thomson Editores, S.A. de C.V. p.1060-1062.
2. Hari Singh Nalwa, M.Sc., PhD. Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd. Ibaraki; *Handbook of Organic Conductive molecules and Polymers*, Volumen 2 (Conductive Polymers: Synthesis and Electrical properties), Edited by Japon. 1997 John Wiley and Sons Ltd Baffins Lane, Chichester West Sussex PO19IUD, England.
3. S. Gronowitz, (ed), *Thiophene and its Derivatives*, Wiley, New York, 1991.
4. S. L. Meisel, G.C. Johnson and H.D. Hartough, *J. Am. Chem. Soc.*, 27, 1910 (1950) and references cited therein.
5. T.A. Skotheim, (ed), *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1986.
6. H. Kuzmany, M. Mehring and S. Roth, (eds), *Electronic Properties of Polymers*, Springer Series In Solid-State Science 107, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
7. J. Roncali, *Chem. Rev.*, 92, 711 (1992).
8. T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *J. Polym. Sci., Polym Lett. Ed.* 1980, 18, 9.
9. J. W. P. Lin, L. P. Dudek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1980, 18, 2869.
10. McCullough, R. D. *Adv. Mater.* 1998, 10, 93–116.
11. T. Yamamoto, A. Morita, Y Miyazaki, T. Maruyama, H. Wakayama, Z. H. Zhou, Y. Nakamura, T. Kanbara, S. Sasaki, K. Kubota, *Macromolecules* 1992, 25, 1214.
12. T. Yamamoto, K Sanechika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983, 56, 1497.
13. T. Yamamoto, K Osakada, T. Wakabayashi, A. Yamamoto, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1985, 6, 671.
14. T. Yamamoto, A Morita, T. Maruyama, Z. H. Zhou. T. Kambara, K. Saneckika, *Polym. J.* (Tokyo) 1990, 22, 187.
15. T. Yamamoto, T. Muruyama, Z. H, Zhou, Y. Miyazaki, T. Kambara, K. Saneckika, *Synth. Met.* 1991, 41, 345.
16. C. Z. Hotz, P. Kovacic, I. A. Khoury, *J Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1983, 21, 2617.
17. M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Chung, F. Moraes, A. J. Heeger, F. Wudl, *Synth. Met.* 1984, 8, 77.

18. Colon, G.T. Kwiatkowski, *J Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1990**, 28, 367.
19. K. Tamoia, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4376.
20. K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, L899.
21. Berlin, G. A. Pagani, F. Sannicolo, *J. Chem., Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1663.
22. P. Enzel, T. Bein, *J. Chem., Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1326.
23. T. Yamamoto, K. SanechiKa, *Chem. Ind. (London)* **1982**, 301.
24. K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Solid State Commun.* **1983**, 46, 389.
25. Amer, H. Zimmer, K. J. Mulligan, H. B. Mark, Jr., S. Pons, J. F. McAleer, *J. Polym. Sci., Poly. Lett. Ed.* **1984**, 22, 77.
26. K. Y. Jen, R. Oboodi, R. L. Elsenbaumer, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 53, 79.
27. R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, R. Oboodi, *Synth. Met.* **1986**, 15, 169.
28. G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1346.
29. R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, *Chem. Express* **1986**, 1, 635.
30. M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 873.
31. S. Hotta, S. D. D. V. Rughooputh, A. J. Heeger, F. Wudl, *Macromolecules* **1987**, 20, 212.
32. S. A. Chen, C. C. Tsai, *Macromolecules* **1993**, 26, 2234.
33. K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, L899.
34. M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 3105.
35. M. D. McClain, D. A. Whittington, D. J. Michell, M. D. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 3887.
36. Diaz, A. F. *Chem. Scr.* **1981**, 17, 142.
37. Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 173.
38. Fleischmann, M.; Thirsk, H. R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*; Delahay, P., Ed.; Wiley-Interscience: New York, **1963**; Vol. 3, p 123.
39. Asavapiryanont, S.; Chandler, G. K.; Gunawardena, G. A.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 177, 229.
40. Downward, A. J.; Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, 206, 147.
41. Hillman, A. R.; Mallen, E. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 220, 351.
42. Roncali, J.; Garreau, R.; Yassar, A.; Marque, P.; Garnier, F.; Lemaire, M. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6706–6714.

43. Hillman, A. R.; Mallen, E. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 243, 403.
44. Delabouglise, D.; Garreau, R.; Lemaire, M.; Roncali, J. *New J. Chem.* **1988**, 12, 155.
45. Diaz, A. F. *Chem. Scr.* **1981**, 17, 142.
46. Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 173.
47. Tourillon, G.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2289.
48. Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1459.
49. Kaneto, K.; Kohno, Y.; Yoshino, K.; Inuishi, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 382.
50. Roncali, J.; Garnier, F. *New J. Chem.* **1986**, 4-5, 237.
51. Hotta, S.; Hosaka, T.; Shimotsuma, W. *Synth. Met.* **1983**, 6, 69.
52. Hotta, S.; Hosaka, T.; Shimotsuma, W. *Synth. Met.* **1983**, 6, 317.
53. Tanaka, S.; Sato, M.; Kaeriyama, K. *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 1295.
54. Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 713.
55. Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *Synth. Met.* **1986**, 14, 279.
56. Roncali, J.; Yassar, A.; Garnier, F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 581.
57. Yassar, A.; Roncali, J.; Garnier, F. *Macromolecules.* **1989**, 22, 804.
58. Roncali, J.; Garnier, F.; Lemaire, M.; Garreau, R. *Synth. Met.* **1986**, 15, 323.
59. Tanaka, K.; Shichiri, T.; Yamabe, T. *Synth. Met.* **1986**, 16, 207.
60. Deng, Z.; Smyrl, W. H.; White, H. S. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 2152.
61. Yassar, A.; Roncali, J. Unpublished results. Aeiyaich, S.; Kone, A.; Dieng, M.; Aaron, J.; Lacaze, P. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 822.
62. Aeiyaich, S.; Kone, A.; Dieng, M.; Aaron, J.; Lacaze, P. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 822.
63. Roncali, J.; Garnier, F. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 833.
64. Lang, P.; Chao, F.; Costa, M.; Garnier, F. *Polymer* **1987**, 28, 668.
65. Roncali, J.; Yassar, A.; Garnier, F. *Synth. Met.* **1989**, 28, C275.
66. Roncali, J.; Yassar, A.; Garnier, F. *J. Chim Phys.* **1989**, 86, 85.
67. Roncali, J.; Garreau, R.; Garnier, F.; Lemaire, M. *Synth. Met.* **1987**, 18, 139.
68. M. Sato, H. Morii, *Polym. Commun.* **1991**, 32, 42.
69. M. Sato, H. Morii, *Macromolecules.* **1991**, 24, 1196.
70. R.D. McCullough, R. D. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70.
71. C. Van Pham, H. B. Mark, Jr., H. Zimmer, *Synth. Commun.* **1986**, 16, 689.

-
72. D. D. Cunningham, L. Laguren-Davidson, H. B. Mark, Jr., C. Van Pham, H. Zimmer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1021.
 73. G. Consiglio, S. Gronowitz, A.-B. Hornfeldt, B. Maltesson, R. Noto, D. Spinelli, *Chem. Scr.* **1977**, 11, 175.
 74. K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, 49, 1958.
 75. S. Kodama, I. Naajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron.* **1982**, 38, 3347.
 76. R.D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, D. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **1993**, 58 904.
 77. R.D. McCullough, R. D. Lowe, *Polym. Prepr.* **1992**, 33, 195.
 78. R.D. McCullough, R. D. Lowe, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, D. L. Anderson, S. Tristram-Nagle, *Synth. Met.* **1993**, 55, 1198.
 79. R.D. McCullough, S. Tristram-Nagle, S. P. Williams, R. D. Lowe, M. Jayaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4910.
 80. R.D. McCullough, J. A. Belot, S. P. Williams, *Molecular Engineering of Advance Materials* (Eds: J. Becher, K. Schaumburg), NATO Adv. Res. Workshop Series C: Math. And Phys. Sci., Vol. 456, Kluwer, Dordercht **1995**, p. 349.
 81. R.D. McCullough, S. P. Williams, S. Tristram-Nagle, M. Jayaraman, P. C. Ewbank, L. Miller, *Synth. Met.* **1995**, 69, 279.
 82. R.D. McCullough, S. P. Williams, M. Jayaraman, J. Reddinger, L. Miller, S. Tristram-Nagle, *Electrical, Optical, and Magnetic Properties of Organic Solid State Materials* (Eds: L. Dalton, C Lee). Materials Research Society, Pittdburgh, PA **1994**, Vol. 328, p. 215.
 83. T.-A Chen, R.D. Rieke, *Synth. Met.* **1993**, 60, 175.
 84. T.-A Chen, R. A. O' Brien, R.D. Rieke, *Macromolecules.* **1993**, 26, 3462.
 85. T.-A Chen, R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10087.
 86. T.-A Chen, X. Wu, R.D. Rieke, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 233.
 87. X. Wu, T.-A Chen, R.D. Rieke, *Macromolecules.* **1995**, 28, 2101.
 88. P. C. Stein, C. Botta, A. Bolognesi, M. Catellani, *Synth. Met.* **1995**, 69, 305.
 89. ¹ R. L. Elsenbaumer, K.-Y. Jen, G. G. Miller, H. Eckhardt, L. W. Shacklette, R. Jow, *in Electronic Properties of Conjugated Polymers* (Eds: H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 76, Springer, Berlin **1987**, p.400.
 90. R. M. Souto Maior, K. Hinkelmann, F. Wudl, *Macromolecules.* **1990**, 23, 1268.
 91. G. Barbarella, A. Bongini, M. Zambianchi, *Macromolecules.* **1994**, 27, 3039.
 92. H. Mao, B. Xu, S. Holdcrof, *Macromolecules.* **1993**, 26, 1163.
 93. J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 369.
 94. R. L. Blankespoor, L. L. Miller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 90.
 95. M. R. Bryce, A. Chissel, P. Kathirgamanthan, D. Parker, N. R. M. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 466.
-

96. A. C. Chang, R. L. Blankespoor, L. L. Miller, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 236, 239.
97. S. Tanaka, M. A. Sato, K. Kaeriyama, *Synth. Met.* **1988**, 25, 277.
98. M. Feldhues, G. Kampf, H. Litterer, T. Mechlenburg, P. Wegener, *Synth. Met.* **1989**, 28, C48.
99. T. Yamamoto, A. Kashiwazaki, K. Kato, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 1649.
100. J. Roncali, P. Marque, R. Garreau, F. Garnier, M. Lemaire, *Macromolecules* **1990**, 23, 1347.
101. G. Daoust, M. Leclerc, *Macromolecules* **1991**, 24, 455.
102. S. Hotta, M. Soga, N. Sonada, *Synth. Met.* **1988**, 26, 267.
103. M. Leclerc, G. Daoust, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 273.
104. Roncali, J.; Garreau, R.; Delabouglise, D.; Garnier, F.; Lemaire, M. *Synth. Met.* **1989**, 28, C341.
105. Lemaire, M.; Garreau, R.; Roncali, J.; Delabouglise, D.; Korri, H.; Garnier, F. *New. J. Chem.* **1989**, 13, 863.
106. Levesque, M. Leclerc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2293.
107. F. Garnier, *Adv. Mater.* **1989**, 1, 117.
108. J. W. Thackeray, H. S. White, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5133.
109. E. D. Chidsey, R. W. Murray, *Science* **1986**, 231, 25.
110. R. H. Baughman, R. L. Elsenbaumer, Z. Iqbal, G. G. Miller, H. Eckardt, in *Electronic Properties of Conjugated Polymers* (Eds: H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth), Springer Series in Solid State Sciences, Vol. 76, Springer, Berlin **1987**, p.432.
111. R. M. Wightman, *Science* **1988**, 240, 415.
112. R. H. Baughman, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1991**, 51, 193.
113. T. M. Swager, M. Marsella, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 595.
114. G. Zotti, *Synth. Met.* **1992**, 51, 373.
115. P. Bauerle, G. Gotz, M. Hiller, S. Scheib, T. Fischer, A. Segelbacher, M. Bennati, A. Grupp, M. Mehring, M. Stoldt, C. Seidle, F. Geiger, H. Schweizer, E. Umbach, M. Schmelzer, S. Roth, H. Egelhaaf, D. OelKrug, P. Emele, H. Port, *Synth. Met.* **1993**, 61, 71.
116. R.D. McCullough, S. P. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11608.
117. M. J. Marsella, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12214.
118. F. Garnier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 513.
119. M. Leclerc, *Adv. Mater.* **1999**, 11, 1491.
120. J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, J. M. André, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 1323.
121. B. J. Orchard, S. K. Tripathy, *Macromolecules* **1986**, 19, 1844.
122. V. Dobrosavljevic, R. M. Strat, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 2731.
123. C. Roux, J. Y. Bergeron, M. Leclerc, *Makromol. Chem.* **1993**, 194, 869.
124. N. DiCésare, M. Belletete, G. Durocher, M. Leclerc, *Chem, Phys. Lett.* **1997**, 275, 533.

125. F. Raymond, N. DiCésare, M. Belletete, G. Durocher, M. Leclerc, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 599.
126. M. Chayer, K. Faïd, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2902.
127. G. Wenz, M. A. Muller, M. Schmidt, G. Wegner, *Macromolecules* **1984**, 17, 837.
128. M. Leclerc, K. Faïd, in *HandBook of Conducting Polymers*, 2nd ed. (Eds: T. Skotheim, J. R. Reynolds, R. L. Elsebaumer), Marcel Dekker, New York **1997**, p. 695.
129. S. D. D. V. Rughooputh, S. Hotta, A. J. Heeger, and F. Wudl, *J. Polym. Sci., Polym Ed.* 25: 1071 (**1987**).
130. O. Inganäs, W. R. Salaneck, J.- E. Osterholm, and J. Laakso, *Synth. Met.* **1988**, 22, 395.
131. Boldea, I. Lévesque, M. Leclerc, *J. Chem. Mater.* **1999**, 9, 2133.
132. Lévesque, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2843.
133. B. Fabre, J. Simonet, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178 -180, 1211.
134. L. H. Shi, F. Garnier, J. Roncali, *Solid State Commun.* **1991**, 10, 811.
135. C. H. Yuan, R. West, *Chem, Commun.* **1997**, 1825.
136. M. J. Marsella, R. J. Newland, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9842.
137. R.D. McCullough, P. C. Ewbank, R. S. Loewe, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 633.
138. *Merck Index*, Twelfth edition, Merck Research Lab. A division of Merck & Co. New Jersey **1996**.
139. E. Rivera. *Materiales Avanzados*, **2004**, 2, 23-30.
140. H. Rau, *Photochemistry and Photophysics*, por J.K. Rabek, Ed; CRC Press : Boca Raton, FL, **1990**, Vol. 2, p. 119.
141. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 4139.
142. E. Rivera. *Materiales Avanzados*, **2003**, 2, 23-30.
143. M. Leclerc and K. Faid, *Adv. Mater.* 8 (**1997**) 1087.
144. Y. Muramatsu, T. Yamamoto, M. Hasegawa, T. Yasi and H. Koinuma, *Polymer* 42 (**2001**) 6673.
145. Lévesque, M. Leclerc, *Macromolecules.* 30 (**1997**) 4347.
146. Idem., *Synth. Met.* 84 (**1997**) 203.
147. M. Zagorska, I. Kulszewicz-Bajer, A. Pron, J. Sukiennik, P. Raimond, F. Kajzar and A. J. Attias, *Synth. Met.* 102 (**1999**) 1141.
148. H. Mochizuki, Y. Nabeshina, T. Kitsunai, A. Kanazawa, T. Shiono, T. Ikeda, T. Hiyama, T. Maruyama, T. Yamamoto and N. Koide, *J. Mater. Chem.* 9 (**1999**) 2215.
149. X. Zhao, X. Hu and L. H. Gan, *Polym. Adv. Technol.* **2005**; 16: 370-377.
150. X. Zhao, Y. Niu, X. Hu, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2005**, 43, 1421-1432.
151. L. H. Gan, X. Xia, C. Y. Chan, X. Hu and X. Zhao, *Polym. Adv. Technol.* 14, 260-265 (**2003**)
152. X. Zhao, *J. Mater. Sci.* 40 (**2005**) 3423-3428.

153. X. Zhao, X. Hu, P. J. Zheng, L. H. Gan, C. K. P. Lee, *Thin Solid Films*, 477 (2005) 88 - 94.
154. F. Aubertin, Y. Zhao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Phys.* **2004**, 42, 3445-3455.
155. C. Della-Casa, A. Fraleoni-Morgera, M. Lanzi, P. Costa-Bizarri, L. Paganin, F. Bertinelli, L. Schenetti, A. Mucci, M. Casalboni, F. Sarcinelli, A. Quatela, *European, Polymer, Journal.* 41 (2005) 2360-2369.
156. Chittibabu G, Li L, Kamath M, Kumar J, Tripathy SK. *Chem. Mater.* **1994**;6:475.
157. X. Zhao, X. Hu, CY. Yue, X. Xia, L. H. Gan, *Thin Solid Films*, **2002**;417:95.
158. Rivera, E.; Belletete, M.; Natansohn, A.; Durocher, G.; *Can. J. Chem.* **2003**, 81, 1076.