



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Preparación y Caracterización de Películas de Pirenos
Sustituidos y sus Propiedades Electroquímicas,
Espectroscópicas y Térmicas.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

CELSO IGNACIO PALOMAR OLGUÍN



México D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Profesora:	Martha Aguilar Martínez
Vocal:	Profesor:	Pedro Roquero Tejeda
Secretario:	Profesora:	Norma Angélica Macías Ruvalcaba
1er. Suplente:	Profesor:	Ernesto Rivera García
2do. Suplente:	Profesora:	María Guadalupe Lemus Barajas

Lugar donde se desarrolló la tesis:

Laboratorio Electroquímica Molecular, 4-F, Edificio A, Facultad de Química, UNAM.

TUTOR DE TESIS.

Dra. Martha Aguilar Martínez


FIRMA

SUSTENTANTE.

Palomar Olguín Celso Ignacio.


FIRMA

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su agradecimiento a los miembros del jurado por su valiosa participación en el perfeccionamiento de este documento.

Dra. Martha Aguilar Martínez
Dr. Pedro Roquero Tejeda
Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba
Dr. Ernesto Rivera García
M. en C. María Guadalupe Lemus Barajas

- A la Facultad de Química y la Universidad Nacional Autónoma de México, que con sus apoyos y su alto nivel académico me han dado la oportunidad de convertirme en una persona valiosa para mi país.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo proporcionado a través del proyecto de investigación 49796-Q.
- Al Departamento de Superación Académica (DSA) de la Facultad de Química, por el apoyo otorgado a través del subprograma 127, para la realización e impresión de esta tesis.
- A mi tutora, la Dra. Martha Aguilar, por su confianza, su paciencia y por todo el apoyo que me ha brindado para el desarrollo de este trabajo y en mi desarrollo profesional.

- Al **Dr. Ernesto Rivera** del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), por su valiosa aportación a este trabajo en la síntesis de los monómeros y la caracterización de los polímeros.
- Al **Dr. Juan Manuel Reyna**, por sus valiosas contribuciones a este trabajo.
- Al **Q. Miguel Canseco** del IIM, UNAM por su ayuda en los experimentos de termogravimetría.

Este trabajo está dedicado a mis padres,
Guadalupe Olguín e Ignacio Palomar.

A quienes amo sobre todas las cosas.

- **A mi hermano Víctor Miguel**, a quien quiero tanto y al que siempre apoyaré en sus decisiones.

- **A**

Ricardo, Ángeles, Edgar y Martín, mis mejores amigos en la universidad

Gustavo, José Manuel, Rodrigo, Marco amigos de toda la vida,

- **A mi querida novia Diana** y toda su familia,
- **A todos los integrantes del laboratorio 4-F**, *Dra. Norma Macías, Dr. José Antonio Bautista, Carmen, Pedro, Salvador y Jimmy*.

Y todos aquellos quienes directa o indirectamente se preocupan por mi bienestar.

✓ P

ÍNDICE GENERAL

	Página
✓ I. ÍNDICE GENERAL	VII
II. LISTA DE ILUSTRACIONES	X
III. GLOSARIO DE ABREVIATURAS	XIII
IV. PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN	XV
✓ V. INTRODUCCIÓN	1
✓ CAPÍTULO I ANTECEDENTES	
1.1. Polímeros Conductores.	4
1.1.1. Síntesis.	6
1.1.2. Dopaje.	8
1.1.3. Conducción de los polímeros conductores.	11
1.2. Polimerización Electroquímica.	14
1.2.1. Descripción general de la síntesis electroquímica.	14
1.2.2. Factores que influyen en la síntesis electroquímica.	19
1.2.2.1. Electroactividad de los monómeros.	19
1.2.2.2. Potencial de polimerización.	20
1.2.2.3. Naturaleza del electrolito soporte.	20
1.2.3. Ventajas de la polimerización electroquímica.	21
1.2.4. Electroquímica en el uso de los polímeros conductores.	21
Aplicaciones	
1.2.4.1. Electrochromismo.	21

1.2.4.2.	Electrodos modificados.	23
1.2.4.3.	Sensores.	23
1.3.	Polimerización Electroquímica de Compuestos Aromáticos.	24
1.3.1.	Electroquímica de compuestos aromáticos.	24
1.3.2.	Poli (Ari- acetilenos).	27
1.4.	Hipótesis.	30
1.5.	Objetivo general.	31
1.6.	Objetivos particulares.	32

CAPÍTULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1.	Equipo y Materiales.	34
2.2.	Reactivos.	36
2.3.	Metodología.	37
2.3.1.	Voltamperometría cíclica	37
2.3.2.	Crecimiento potenciodinámico de películas	38
2.3.3.	Caracterización por Espectroscopia de Infrarrojo, Térmica y Determinación de Conductividad	38

CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.	Voltamperometría cíclica de reconocimiento	41
3.1.1.	Pireno (Py)	42
3.1.2.	1-(4-trimetilsilanilbuta-1,3-diinil)pireno (TMSBDP)	48
3.1.3.	1-etinil-pireno (EP)	51

3.1.4.	1-(1-buten-3-inil)pireno (BP)	54
3.1.5.	Comparación entre los estudios de Py, TMSBDP, EP y BP.	56
3.2.	Crecimiento potenciodinámico de las películas P-EP, P-BP y P-TMSBDP	59
3.3.	Caracterización de las películas obtenidas	60
3.3.1.	Análisis térmico de películas	60
3.3.2.	Análisis por infrarrojo.	63
3.3.3.	Modelado molecular y conductividad eléctrica.	67
CAPÍTULO IV	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	71
CAPÍTULO V	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
ANEXOS	TÉCNICAS UTILIZADAS	80
Anexo Ia.	Voltamperometría Cíclica	81
Anexo Ib.	Análisis térmico. Análisis termogravimétrico (TGA).	85
Anexo Ic.	Espectroscopia de infrarrojo.	87
Anexo Id.	Conductividad eléctrica.	92
ARTICULO PUBLICADO		95

LISTA DE ILUSTRACIONES

Capítulo I

- Figura 1.1.** Conductividades eléctricas de algunos polímeros lineales y conjugados [4]. 5
- Figura 1.2** Comparación de la conductividad eléctrica de materiales inorgánicos y orgánicos y el efecto del dopaje [1]. 10
- Figura 1.3.** Representación esquemática de la estructura de bandas de: (a) un polímero neutro aislante; (b) un polímero con un polarón; (c) un polímero con un bipolarón; y (d) un polímero con bandas bipolarónicas [10]. 13
- Figura 1.4.** Voltamperograma cíclica de DB18-C6 (8.1mM) en CH₂Cl₂/ CH₃CN (50/50 v/v), Bu₄NF₄ 0.1M sobre platino (1mm²), velocidad de barrido 0.1 Vs⁻¹ [13]. 15
- Figura 1.5.** Oxidación progresiva por voltamperometría cíclica de pirrol sobre un ánodo de platino. 17
- Figura 1.6** Voltamperograma cíclico de [Pt] poliazuleno en 0.1M de fluoroborato de tetraetilamonio/ acetonitrilo usando un contraelectrodo de oro y un electrodo estandar de sodio calomel como electrodo de referencia [15]. 18
- Figura 1.7.** Mecanismos general ECE para la electropolimerización compuestos aromáticos. 27

Capítulo II

- Figura 2.1.** Arreglo típico de 3 electrodos de la celda electroquímica utilizada 35
- Figura 2.2.** Representación estructural de los monómeros estudiados. 36

Capítulo III

- Figura 3.1.** Voltamperograma cíclico para 1 mM de pireno en 0.1M Et₄NBF₄/ CH₃CN. Velocidad de barrido 100 mVs⁻¹. Inserto: Ampliación 43
- Figura 3.2.** Crecimiento potenciodinámico de una película de poli-pireno (P-Py), en una solución 1 mM de pireno en 0.1 M Et₄NBF₄/ CH₃CN. Velocidad de barrido 20 mVs⁻¹. 44

Figura 3.3. Crecimiento potencioestático de una película de P-Py en solución 5mM de pireno, mismo medio electrolítico. Velocidad de barrido 20mVs ⁻¹ . 20 barridos.	45
Figura 3.4. Voltamperograma cíclico correspondiente a la película de P-Py en una solución libre de monómero conteniendo 0.1 M de electrolito soporte, velocidad de barrido 20 mVs ⁻¹ . 5 barridos.	47
Figura 3.5. Voltamperograma cíclico de 1 mM de TMSBDP en en 0.1 M Et ₄ NBF ₄ / CH ₃ CN. Velocidad de barrido 100 mVs ⁻¹ .	48
Figura 3.6. Voltamperograma cíclico de 1 mM de TMSBDP, E _λ = segundo pico, velocidad de barrido 20 mVs ⁻¹ , número de barridos = 5.	49
Figura 3.7. Voltamperograma cíclico de 1 mM de TMSBDP, primera onda, velocidad de barrido 20 mVs ⁻¹ , número de barridos = 4	50
Figura 3.8. Voltamperograma cíclico de 1 mM de EP en 0.1 M Et ₄ NBF ₄ / CH ₃ CN. Velocidad de barrido 100 mVs ⁻¹ .	52
Figura 3.9. Voltamperograma cíclico de 1mM de EP en mismo electrolito soporte, velocidad de barrido 100 mVs ⁻¹ , número de barridos = 5.	52
Figura 3.10. Voltamperograma cíclico de 5 mM de EP en mismo electrolito soporte, velocidad de barrido 20 mVs ⁻¹ , número de barridos = 15.	54
Figura 3.11 Voltamperograma cíclico de 1 mM de BP en mismo electrolito soporte, velocidad de barrido 20 mVs ⁻¹ , número de barridos = 5.	55
Figura 3.12. Voltamperograma cíclico de 5 mM de BP en mismo electrolito soporte, velocidad de barrido 20 mVs ⁻¹ , número de barridos = 5.	56
Figura 3.13. Análisis termogravimétrico de P-EP.	62
Figura 3.14. Análisis termogravimétrico de P-TMSBDP	62
Figura 3.15. Análisis termogravimétrico de P-BP	63
Figura 3.16. Espectro de infrarrojo de estado sólido en KBr de EP	64
Figura 3.17. Espectro de infrarrojo de estado sólido en KBr de P-EP previamente obtenido de una solución 7.5 mM de EP en 0.1M Et ₄ NBF ₄ / acetonitrilo.	66
Figura 3.18. Geometría optimizada para P-Py, P-EP, P-BP y P-TMSBDP calculada con el método PM3.	68

Figura 3.19. Estructura correspondiente a las películas sintetizadas para acoplamiento 3.8-.	70
---	----

Anexos

Figura Ia. 1. Señal de excitación típica para la voltamperometría cíclica.	81
Figura Ia.2 Voltamperograma cíclico típico para una reacción reversible.	83
Figura Ic. 1. Tipos de vibraciones más comunes.	90
Figura Id.1. Ángulo de desfase y componente	93

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

BP	1-(1-buten-3-inil)pireno
TMSBDP	1-(4-trimetilsilanilbuta-1,3-diinil)pireno
EP	1-etinil-pireno
CH ₃ CN	Acetonitrilo
A	Ampere
σ	Conductividad en S cm ⁻¹
vs	Contra
<i>i</i>	Corriente
<i>j</i>	Densidad de corriente
Ag/ AgCl	Electrodo de referencia plata/ cloruro de plata
eV	Electrón Voltios
ECE	Electroquímico- Químico- Electroquímico
FT-IR	Espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier
mM	Milimolar o milimoles por litro
M	Monómero
Py	Pireno
pH	Potencial de hidrógeno
E _λ	Potencial de inversión
E _{pa}	Potencial de pico anódico
E	Potencial del electrodo de trabajo
E _f	Potencial final

E_i	Potencial inicial
M^{\bullet}	Radical catión del monómero
s	Segundos
T_m	Temperatura de fusión
T_g	Temperatura de transición vítrea
T_5	Temperatura en la que se pierde el 5% de la masa total
Et_4NBF_4	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio
V	Voltios
VC	Voltamperometría cíclica

PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Congresos:

- XXII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica VII Semana de Geología, Minería, Metalurgia y Materiales de la UAEH. Presentación en Cartel “Propiedades electroquímicas de derivados de pireno”. Mayo 27 a Junio 1 del 2007 Pachuca Hidalgo, México.

Artículos:

- Martha Aguilar-Martínez, Juan Manuel Reyna-González, José Antonio Bautista-Martínez, Celso Palomar y Ernesto Rivera. “*Electrosynthesis, Characterization, Thermal, Optical, Electrochemical Properties and Conductivity of Conjugated Oligomers Bearing Pyrenyl Groups*”. Publicado en *Polymer Bulletin* y disponible en línea desde el 15 de Julio de 2008.
- Martha Aguilar-Martínez, Juan Manuel Reyna-González, Alberto García-Concha, Celso Palomar and Ernesto Rivera. “*A Comparative Investigation between Poly(1-ethynylpyrene) and Poly(1,6-(3-ethynylpyrenylene): Influence of the Structure on the Thermal, Optical, Electrochemical Properties and Conductivity*”. Aceptado a la revista “*Synthetic Metals*” con correcciones menores.

INTRODUCCIÓN

El hallazgo de los polímeros conductores, también denominados metales sintéticos, cambió de forma radical la visión que se tenía de los materiales poliméricos y, en particular, sus posibles aplicaciones. Para tomar conciencia de ello, basta con pensar que la utilización de polímeros conductores permite combinar, en un solo material, las propiedades eléctricas de los conductores metálicos clásicos con las múltiples ventajas de los plásticos. Esta posibilidad ha llevado incluso a la sustitución de piezas metálicas por componentes poliméricos en muchas aplicaciones.

En las últimas tres décadas, los polímeros π -conjugados han sido considerados como materiales muy prominentes para el diseño de dispositivos electrónicos tales como los diodos emisores de luz, celdas fotovoltaicas y dispositivos ópticos no lineales. Las propiedades optoelectrónicas varían significativamente dependiendo del grado de conjugación entre las unidades repetitivas.

Se conocen varias vías de síntesis para estos materiales entre los que se pueden encontrar, la síntesis química directa, que se realiza por oxidación química de los monómeros; por oxidación en plasma, síntesis a partir de precursores. Existe una que ofrece enormes ventajas frente a las demás, es la síntesis electroquímica, que procura la síntesis de películas poliméricas sobre la superficie de un electrodo a la vez que el proceso de dopado se lleva a cabo.

La síntesis electroquímica de polímeros o electropolimerización es una técnica muy utilizada para la polimerización de compuestos orgánicos. Los compuestos aromáticos altamente conjugados, son ampliamente estudiados y polimerizados por esta vía. Desde la polimerización electroquímica de pirrol realizada por A. Díaz en el año de 1979 se ha abierto el camino para que se estudien todo tipo de compuestos aromáticos y heteroaromáticos tales como el benceno, antracenos, tiofenos y anilina, entre otros.

Entre esta enorme gama de compuestos aromáticos podemos encontrar al pireno que por sus propiedades únicas de fluorescencia puede ser usado como prueba de fluorescencia en radicales base de ADN, como indicador para sensores de bio- gas y como un material sensible a la presión, estas propiedades están relacionadas estrechamente con la alta conjugación tanto del monómero como del polímero resultante.

El presente trabajo se enfocó en el estudio de la electropolimerización de pireno y de algunos de sus derivados. La síntesis de estas películas se llevó a cabo con la técnica de barridos sucesivos de potencial, mejor conocida como crecimiento potenciodinámico.

Las técnicas de caracterización utilizadas para la caracterización de las películas fueron espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), para las propiedades espectroscópicas; análisis térmogravimétrico (TGA) para las propiedades térmicas; mediciones de conductividad y modelado molecular. El estudio de los monómeros por medio de voltamperometría cíclica reveló que existe una fuerte dependencia del valor de potencial de oxidación en función de la estructura del monómero. Las películas mostraron ser materiales con propiedades eléctricas interesantes, presentando un valor conductividad considerable, así como una enorme estabilidad térmica y propiedades estructurales interesantes.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

1.1 Polímeros Conductores.

Al hablar de polímeros comúnmente viene a la mente la imagen de un recipiente de plástico, una tela sintética o el recubrimiento de un cable eléctrico, es decir, asociamos los polímeros a materiales aislantes, la idea no es errónea ya que los polímeros de cadenas simples tienen este tipo de propiedades. Pero existen otro tipo de materiales de reciente descubrimiento que hacen que esa idea parezca algo del pasado.

Los polímeros con cadenas π -conjugadas presentan propiedades electrónicas inusuales tales como una baja energía de transición óptica, bajos potenciales de ionización así como altas afinidades electrónicas. El resultado es una clase de polímeros que pueden ser oxidados o reducidos más fácil y más reversiblemente que los polímeros convencionales. Los llamados agentes de transferencia de carga, también conocidos como dopantes efectúan esta oxidación o reducción convirtiendo así, un polímero aislante, en un polímero conductor y en algunos casos con conductividades cercanas a la de los metales. Los polímeros conductores representan una atractiva área de investigación por los diversos problemas científicos que abordan así como por sus múltiples aplicaciones comerciales [1].

El origen de estos modernos materiales radica en el descubrimiento [2], en los años setenta, de una nueva ruta de síntesis que permitió obtener películas de poliacetileno de alta calidad y del descubrimiento de que estas películas podrían ser dopadas por donadores y aceptores de electrones a niveles de conductividad aproximada a la de algunos metales [3]. La conductividad del poliacetileno dopado es comparable a los más altos valores obtenidos en sistemas orgánicos ordenados. Esta comparación es significativa desde que se demostró

que el alto grado de desorden claramente presente en el poliacetileno y en otro tipo de polímeros no necesariamente excluye una alta conductividad. Esto convierte a los polímeros conductores en materiales capaces de combinar las propiedades de los polímeros, como su procesabilidad, bajo costo, baja densidad, entre otras, con las propiedades electrónicas de los metales o semiconductores [1].

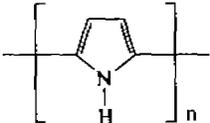
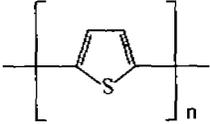
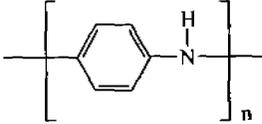
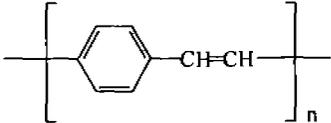
Polímero conductor	Fórmula Estructural	Conductividad (S/cm)
Poliacetileno		$10^3 - 10^5$
Polipirrol		$10^2 - 10^3$
Politiofeno		10^2
Polianilina		$10^2 - 10^3$
Pol(p-fenilvinileno)		$10^3 - 10^4$

Figura 1.1. Conductividades eléctricas de algunos polímeros lineales y conjugados [4].

La mayor parte de las investigaciones en los últimos años se ha enfocado en los polímeros conjugados lineales (Figura 1.1), tales como poliacetileno, polipirrol, politiofeno, poli(fenilén-vinileno) y polianilina.

1.1.1. Síntesis.

No hay un método particular para la síntesis de polímeros que puedan ser transformados en polímeros conductores. Se han desarrollado rutas sintéticas para la preparación de estos materiales buscando mejorar sus propiedades en general. Las técnicas que más se emplean para producir esta clase de materiales son:

- Polimerización química
- Polimerización electroquímica
- Polimerización fotoquímica
- Polimerización por plasma
- Polimerización a partir de precursores

La polimerización química es el método que más se utiliza para preparar grandes cantidades de polímeros conductores. Todas las clases de polímeros conjugados se pueden sintetizar a partir de este método. Uno de los procesos más comunes en la síntesis química es la síntesis usando un catalizador Ziegler- Natta, aunque a veces es posible encontrar síntesis a partir de la oxidación química de los monómeros, es decir, a la disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial estándar de equilibrio redox corresponda al potencial de oxidación del monómero. La polimerización electroquímica normalmente se

lleva a cabo en una celda de uno o dos compartimientos, con una configuración de tres electrodos sumergidos en una solución electrolítica, la síntesis se realiza usando un potencióstato. Las condiciones de polimerización a un voltaje constante se emplean para obtener películas delgadas sobre la superficie del electrodo de trabajo, mientras que para películas de un grosor mayor, se emplea una corriente constante. La polimerización electroquímica potenciodinámica, en donde las películas de polímero se generan al realizar barridos sucesivos entre dos valores de potencial, ofrece la enorme ventaja de que se obtienen películas muy homogéneas así también el proceso de dopaje se realiza al mismo tiempo que el polímero se obtiene [5].

La polimerización fotoquímica tiene lugar en presencia de luz, en donde la iniciación de la reacción se realiza a partir de fotones y da lugar a la formación de radicales los cuales polimerizan posteriormente. La técnica de polimerización por plasma permite preparar películas muy uniformes, ultradelgadas y altamente adherentes. Una ventaja de esta técnica es que se eliminan varios pasos comunes a los procesos convencionales de recubrimiento [5].

Un polímero precursor soluble puede dar lugar a un polímero conductor insoluble esto se hace colocando al polímero sobre una superficie deseada y por calentamiento se obtiene una molécula gaseosa y un polímero conductor [6].

1.1.2. Dopaje.

Los polímeros orgánicos conjugados en su estado puro (no-dopados) son mejor descritos como aislantes eléctricos. Por ejemplo, la conductividad del cis-poliacetileno es alrededor de 10^{-9} S/cm, y aumenta a 10^{-5} S/cm cuando su conformación cambia a trans [2], estas conductividades no son intrínsecas del polímero y generalmente se atribuyen a defectos e impurezas. Otros polímeros como el poli(*para*-fenileno) presentan conductividades, en su estado no-dopado, del orden de 10^{-12} S/cm, similar a los polímeros convencionales. La conductividad es proporcional al producto de la concentración del portador de carga, n , y de la movilidad del portador, μ ,

$$\sigma = en\mu$$

donde e es la unidad de carga electrónica (1.6×10^{-19} C) [7]. En el caso de la conductividad intrínseca, la concentración del portador decrece exponencialmente con el incremento de la banda prohibida (*band gap*). Los polímeros conjugados tienen valores de *band gap* relativamente altos, en consecuencia, la concentración de los portadores de carga es muy baja a temperaturas normales. Por tanto, aunque debido a su estructura los polímeros conjugados son adecuados para la conducción por la alta movilidad de los portadores, la baja concentración de estos resulta en una conductividad despreciable.

El dopado de un polímero conjugado genera altas conductividades principalmente por el aumento de la concentración de los portadores de carga. Esto se logra cuando la cadena polimérica se oxida o se reduce con aceptores o donadores de electrones, respectivamente. Por ejemplo, el polímero es oxidado por el aceptor que le sustrae un electrón, produciendo así un radical catión (o hueco) en la cadena, en donde la carga

generada a lo largo de la cadena por el oxidante, debe ser neutralizada y es el anión del medio de reacción el que normalmente realiza este trabajo. La inserción de estos aniones contribuye notablemente a la conductividad de estos polímeros ya que también éste se convierte en un portador de carga. La descripción de este proceso de dopado es algunas veces imprecisa ya que la concentración del dopante es excepcionalmente alta comparada con la encontrada en los semiconductores inorgánicos dopados, los cuales están típicamente en el rango de partes por millón. En algunos casos el dopante constituye alrededor del 50% del peso final del polímero conductor [8], en consecuencia estos materiales son mejor descritos como *complejos de transferencia de carga* que como polímeros dopados, aunque normalmente el término “dopado” es aceptado en la literatura.

El dopaje se realiza principalmente por métodos químicos de exposición directa del polímero conjugado cargado, a un dopante en fase gas o solución, o por oxidación o reducción electroquímica [5]. Cuando un polímero se carga positivamente, el dopaje se conoce como tipo-p, de manera contraria, cuando el polímero se reduce adquiere carga negativa y el dopaje se conoce como tipo-n. Los dopantes tipo-p más usados son AsF_5 , FeCl_3 así como I_2 , mientras que los metales alcalinos son los dopantes típicos tipo-n.

Para una polimerización anódica comúnmente se utilizan contraiones que incluyen al AsF_6^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- y *p*-toluensulfonato, mientras que para las polimerizaciones catódicas se utilizan sales de amonio cuaternarias [9]. Las técnicas de dopado más comunes son:

- Dopaje químico
- Dopaje electroquímico

- Implantación de ion.
- Dopaje fotoquímico

El proceso de dopaje químico se realiza en fase vapor, exponiendo al polímero al vapor del dopante, por ejemplo I_2 , AsF_5 , H_2SO_4 , o en fase líquida, sumergiendo las películas de polímero en la solución dopante, por ejemplo, $FeCl_3$ en nitrometano, I_2 en hexano. La cantidad de dopante que se incorpora al material, lo que se conoce como nivel de dopaje, depende de la presión de vapor y la concentración del dopante, del tiempo de dopaje, de la temperatura y de las características del polímero.

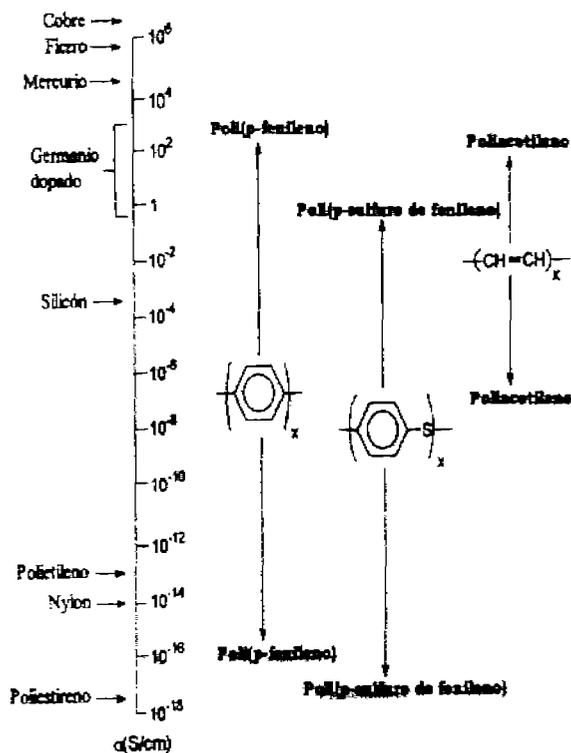


Figura 1.2 Comparación de la conductividad eléctrica de materiales inorgánicos y orgánicos y el efecto del dopaje [1].

La técnica de implantación consiste en exponer al material a un haz de iones, para que estos se inserten en la red polimérica, formando enlaces covalentes con el material.

El dopaje fotoquímico se efectúa tratando al material con irradiación ultravioleta y con las especies dopantes, las cuales son inicialmente inertes hacia el polímero [8].

La figura 1.2 muestra los intervalos de conductividad eléctrica de un polímero comparados con los de los materiales inorgánicos.

1.1.3. Conducción de los polímeros conductores.

Como se mencionó anteriormente el fenómeno de la conducción eléctrica implica que en el interior de un material al aplicar un campo eléctrico, exista un movimiento de partículas con carga eléctrica, normalmente electrones. En un polímero convencional, los electrones de valencia están formando enlaces químicos entre los átomos y prácticamente no tienen libertad de movimiento, esto permite entender fácilmente por qué los polímeros convencionales son malos conductores eléctricos. Desde el punto de vista de la teoría de bandas, las propiedades electrónicas de una sustancia vienen determinadas por su estructura de bandas, y más concretamente, por la diferencia de energía que existe entre su banda de valencia (formada por orbitales y electrones de menor energía) y su banda de conducción (constituida por orbitales de mayor energía). En los polímeros convencionales, la diferencia de energía entre ambas bandas (*band gap* ó E_g) es grande, en general mayor a 2.0 eV (Figura 1.3a). Cuando a temperaturas normales se aplica un campo eléctrico sobre el polímero, la energía adicional que adquieren sus electrones no es suficiente como para que

estos puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. En consecuencia, los electrones no pueden moverse libremente por el interior del material, por ello nos referimos a un polímero aislante.

Los polímeros conductores más comúnmente presentan una distribución alterna de enlaces simples y dobles carbono-carbono a lo largo de sus moléculas. Este hecho permite una deslocalización considerable de los electrones de un extremo a otro del sistema π de la cadena polimérica. Sin embargo, esta deslocalización no suele ser suficiente para que el material sea conductor. El polímero neutro con estas características puede convertirse en conductor si se hace reaccionar con un agente oxidante (o con un reductor), como se explicó anteriormente, a este proceso se le conoce como dopado. Un criterio para tener en cuenta en la selección de un polímero con posibilidades conductoras es su facilidad para oxidarse o reducirse. La utilización de polímeros heterocíclicos y aromáticos, permite trabajar con materiales de bajo potencial de ionización, fácil oxidación o alta afinidad electrónica, fácil reducción.

Desde el punto de vista de la teoría de bandas, la oxidación o la reducción de las moléculas poliméricas conjugadas causa la aparición de estados electrónicos situados en el *band gap*, que facilitan el proceso de conducción. En el caso de la oxidación, la eliminación de un electrón de la cadena polimérica hace que el último orbital de la banda de valencia aumente de energía, a la vez que el orbital de conducción de menor energía se estabiliza. Ello conlleva a la aparición de dos estados situados en el *band gap* (Figura 1.3b), en consecuencia, se forma lo que se conoce como un polarón o radical catión. Si se sustrae un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un bipolarón o dicatión. El bipolarón

formado en el dopado-p implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en el *band gap* (Figura 1.3c). Al aumentar el nivel de dopado, se forman más estados bipolarónicos que se traslapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el *band gap* (Figura 1.3d). En el dopado tipo-n, se pueden formar polarones y bipolarones negativos, estando los estados electrónicos del bipolarón ocupados por electrones. Gracias a la presencia de polarones y bipolarones algunos electrones quedan “libres”, al poder abandonar la banda de valencia mediante transiciones electrónicas que requieren una energía inferior a la del *band gap* original. Cabe señalar, que la conductividad puede ser controlada a través del agente dopante, el tipo de agente dopante, siendo también destacable la reversibilidad que existe entre el estado neutro y el estado dopado [10].

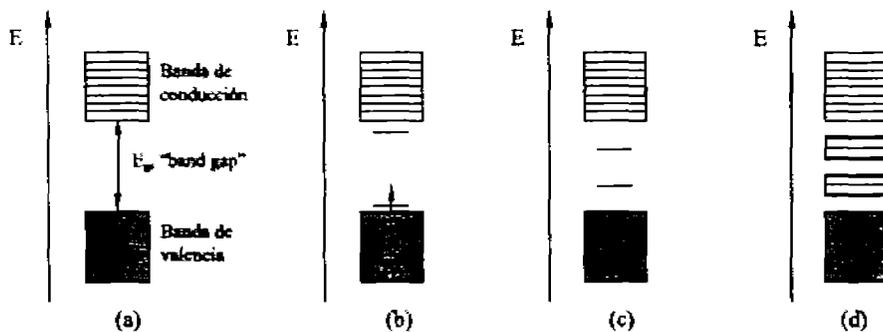


Figura 1.3. Representación esquemática de la estructura de bandas de: (a) un polímero neutro aislante; (b) un polímero con un polarón; (c) un polímero con un bipolarón; y (d) un polímero con bandas bipolarónicas [10].

Una de las características principales de algunos polímeros conductores es su tendencia a adoptar una geometría plana, pues esta favorece al máximo el traslape entre los orbitales atómicos p (conjugación π) y, como consecuencia, la existencia de bandas dadoras de alta energía y/o bandasceptoras de baja energía. Es común encontrar distorsiones en

los ángulos de unión, lo cual se traduce en una pérdida de planaridad y en consecuencia de conductividad ya que la movilidad de los portadores de carga se ve disminuida.

1.2. Polimerización electroquímica.

La polimerización electroquímica sobre electrodos metálicos en una solución de monómero, en presencia de una sal conductora, es una técnica relativamente nueva y su uso se ha incrementado en los últimos años. La principal polimerización de este tipo es la oxidación llevada a cabo sobre un ánodo, en donde comúnmente se hace uso de monómeros aromáticos, heterocíclicos y otros, estos por su estructura, son más fácil de ser despojados de sus electrones (oxidarlos) que de insertarles electrones (reducirlos). El polímero resultante está oxidado, obteniéndose en un estado de alta conductividad (catión polimérico) conteniendo contraiones incorporados a partir de la sal conductora que forma parte del electrolito. La película puede ser ciclada electroquímicamente entre el estado oxidado y el estado neutro, aunque algunos monómeros se pueden polimerizar vía procedimientos electroquímicos de reducción [11].

1.2.1. Descripción general de la síntesis electroquímica.

Se sabe que los polímeros conjugados fueron inicialmente sintetizados por vía química en forma de polvos y películas aislantes. Sin embargo, el interés por estos materiales aumentó debido a que por medio de la técnica electroquímica se obtienen este tipo de materiales en su estado dopado. La síntesis electroquímica puede realizarse tanto anódica como catódicamente, llevándose a cabo reacciones en fase heterogénea a partir de monómeros

sobre un electrodo de trabajo. La polimerización anódica es, sin embargo, el proceso más comúnmente utilizado [12].

Polimerización Anódica

Consiste en la oxidación electroquímica de una solución de monómero cuyo producto es un polímero que recubre al electrodo de trabajo. Requiere generalmente de una celda electroquímica estándar con un arreglo de tres electrodos, electrodo de trabajo, electrodo auxiliar y un electrodo de referencia; algunas veces se hace uso de celdas divididas para una electrólisis en mayor escala. Las celdas son equipadas con una entrada de gas inerte cuando la polimerización debe ser conducida bajo atmósfera inerte. La naturaleza de los electrodos depende del tipo de polímero que se desea sintetizar así como del medio electrolítico.

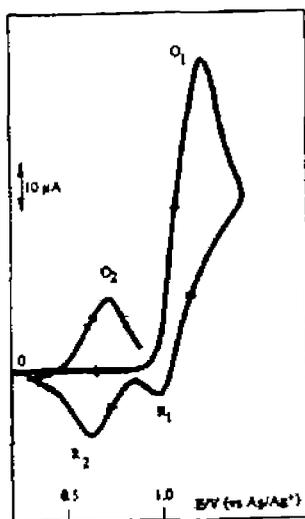


Figura 1.4. Voltamperograma cíclico de DB18-C6 (8.1mM) en CH₂Cl₂/CH₃CN (50/50 v/v), Bu₄NBF₄ 0.1 M sobre platino (1 mm²), velocidad de barrido 0.1 Vs⁻¹ [13].

Es necesario realizar estudios preliminares de tal manera que se encuentren las mejores condiciones experimentales. Primero, es necesario encontrar el disolvente en el cual es soluble el monómero, después encontrar el potencial al cual la polimerización puede ser realizada. La voltamperometría cíclica resulta ser una de las mejores herramientas para determinar las condiciones óptimas de polimerización.

En la figura 1.4 se presenta un estudio preliminar mostrando el voltamperograma cíclico de dibenzo[18]-corona-6 (DB18-C6). Durante el primer barrido, en un incremento progresivo del potencial aplicado al electrodo de trabajo, el monómero se oxida O_1 llevándose a cabo un proceso irreversible. El barrido se inició en dirección positiva hasta llegar a un potencial en donde se detiene, esto es, alrededor de 1.5 V y posteriormente se invierte hacia dirección negativa. Se observa la aparición de un proceso reversible O_2/R_2 el cual corresponde a una estructura altamente conjugada capaz de ceder más fácilmente electrones. La voltamperometría encontrada se convierte entonces en una condición necesaria para conocer las condiciones óptimas para la polimerización. Sin embargo, lo anterior no es señal directa de que el depósito formado sobre la superficie del electrodo sea conductor. Sólo los barridos sucesivos permiten un depósito progresivo con especies electroactivas insolubles, como es ejemplificado en la figura 1.5 con un incremento de la corriente en las ondas O_2 y R_2 , esto suele ser evidencia suficiente de la formación del polímero conductor, ya que al haber una modificación superficial del electrodo de trabajo con una película electroconductora existe una fácil transferencia de carga a lo largo de la película, en consecuencia la corriente aumenta [14]. La corriente aumenta también porque el área efectiva del electrodo crece al crecer el polímero.

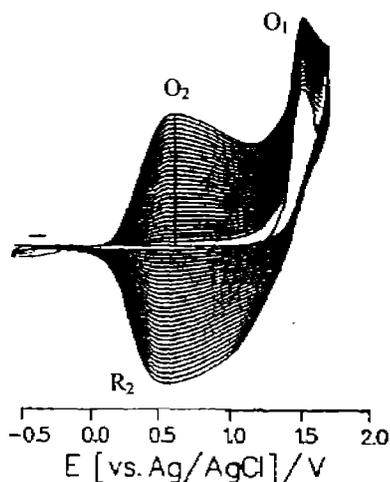


Figura 1.5. Oxidación progresiva por voltamperometría cíclica de pirrol sobre un ánodo de platino.

Después de haber realizado este estudio, se analiza la reversibilidad de la película en una solución libre de monómero [15]. El procedimiento más usual para determinar la estabilidad de una película así como la reversibilidad de la misma, es hacer barridos sucesivos de potencial, procurando no sobreoxidar la película polimérica. Si el estudio preliminar resulta exitoso y aparece una señal redox estable correspondiente a la película, es señal inequívoca de que no existen condiciones adversas para el crecimiento potenciodinámico de la película tales como una degradación química o efectos de disolución del polímero obtenido hacia el seno de la solución, de este modo se examina la película a diferentes velocidades de barrido para observar la constancia de su respuesta electroquímica.

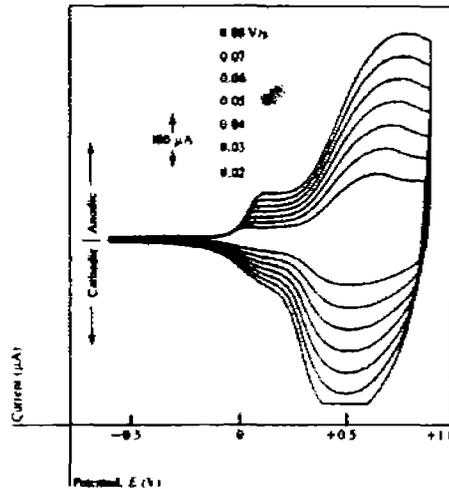


Figura 1.6 Voltamperograma cíclico de [Pt] poliazuleno en 0.1 M de fluoroborato de tetraetilamonio/ acetonitrilo usando un contraelectrodo de oro y un electrodo estandar de calomel como electrodo de referencia [15].

Una gran cantidad de polímero puede ser sintetizada usando ánodos de mayor área, inmersos en una celda electroquímica de un volumen más grande. La película puede ser obtenida por el método potenciodinámico o potenciostático, el potencial de trabajo se elige no muy lejos de o en el primer estado de oxidación del monómero. El grosor de la película obtenida depende de la duración de la polimerización y puede incluso ser controlada por la cantidad de carga usada durante la oxidación [12]. Se sabe que la conductancia es función del área y longitud de los materiales [16] y en algunos casos al crecer una cadena polimérica conductora, el grosor de esta película puede ser tan grande que la conductancia se ve disminuida y en consecuencia la transferencia de carga se ve disminuida o pasivada.

1.2.2. Factores que influyen en la síntesis electroquímica.

1.2.2.1. Electroactividad de los monómeros.

Como ya se mencionó, la polimerización anódica es el método más común de síntesis de compuestos orgánicos y esto se debe, principalmente, a que la mayor parte de los monómeros aromáticos son electroactivos a potenciales altos y positivos. Para obtener buenas películas conductoras es necesario tomar en cuenta monómeros cuyo polímero resultante tenga el menor efecto sobre su estructura por sustituyentes de tal manera que se mantenga una buena conjugación.

Todos los sistemas aromáticos, en principio, son buenos candidatos para ser polimerizados por esta vía, sin embargo, la obtención de un polímero conductor sobre un ánodo dependerá de la naturaleza del monómero y en muchos casos de las condiciones experimentales. Las familias que pueden ser oxidadas se resumen de la siguiente manera [12]:

- Benceno así como aquellos compuestos que posean esta unidad fundamental benceno, bifenil, trifenileno, pireno, fluoreno, etc.
- Heterociclos aromáticos: pirrol, tiofeno, furano, carbazol, dibenzofurano, etc.
- Otros: anilina, fenol, azuleno, estilbena, etc.

1.2.2.2. Potencial de polimerización.

El potencial aplicado sobre el electrodo de trabajo es un parámetro fundamental para una electropolimerización. La determinación de su valor depende del sustrato a polimerizar y se determina principalmente por voltamperometría cíclica. El potencial aplicado sobre el ánodo debe ser elegido en el pico de corriente correspondiente a la oxidación del monómero. Si el potencial es muy bajo, la polimerización procede muy lentamente y se podrían formar eventualmente oligómeros, por el contrario, cuando el potencial es demasiado alto la polimerización puede conducir a un material con baja conductividad y un depósito muy delgado, en consecuencia la polimerización se ve inhibida al realizar barridos sucesivos [12].

1.2.2.3. Naturaleza del electrolito soporte.

Debido a que la polimerización electroquímica procede por la formación de especies muy reactivas a partir de monómeros, es importante tomar en cuenta que el electrolito soporte no contenga sales cuyos iones en solución sean altamente nucleofílicos, por ello es conveniente elegir una sal que sea “inerte” hacia estas nuevas especies electrogeneradas, de lo contrario se corre el peligro de inhibir incluso el proceso de polimerización ya que los iones de una sal de soporte altamente nucleofílica atraparía los radicales cationes generados. Las sales de soporte más utilizadas en la polimerización anódica son las derivadas de AsF_6^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- .

1.2.3. Ventajas de la polimerización electroquímica.

Las ventajas que ofrece la polimerización electroquímica son principalmente:

1. El electrolito soporte usado en la polimerización electroquímica tiene dos propósitos: hacer que la solución electrolítica sea conductora y dopar al polímero [17].
2. La característica más sobresaliente de la polimerización electroquímica es que el proceso de polimerización y el dopaje se realizan simultáneamente, mientras que en los métodos convencionales primero se realiza la síntesis del polímero, la cual es seguida por el dopaje y el procesamiento [17].
3. Las reacciones se llevan a cabo a temperatura ambiente [18].
4. Las películas del polímero se forman sobre la superficie del electrodo [18].
5. Es posible producir películas homogéneas [18].
6. El espesor de la película se puede controlar variando la corriente o el potencial con el tiempo [18].
7. Es posible obtener copolímeros y copolímeros injertados [18].
8. Se puede acoplar el sistema de electrólisis con técnicas espectroscópicas o electroanalíticas para monitorear la cinética y el mecanismo de reacción [19].

1.2.4. Electroquímica en el uso de los polímeros conductores. Aplicaciones.

1.2.4.1. Electrochromismo.

Muchos de los polímeros sintetizados electroquímicamente poseen propiedades electrocrómicas. Esto debido al hecho que las bandas de absorción en el visible se

desplazan durante el dopado de los polímeros [7]. Se pueden obtener cambios de color adicionales al variar la naturaleza del electrolito. Para ser considerado en el campo de las aplicaciones electrocromáticas, un polímero debe cumplir con los siguientes criterios:

- (i) Buena capacidad para formar películas regulares sobre el electrodo de trabajo.
- (ii) Rápida respuesta a la frecuencia.
- (iii) Alto contraste en color entre la forma neutra y la forma dopada.
- (iv) Buena estabilidad a los cambios.

Sin embargo, el uso de estos polímeros como materiales electrocromáticos aún está lejano, ya que la mayoría de ellos no cumple, incluso, con una buena estabilidad de película.

Tabla 1.1. Cambios de color particulares para varios polímeros.

Polímero	Color bajo el estado		
	Reducido	Neutro	Oxidado
Poli-N-vinilcarbazol	-	Transparente	Verde oscuro [20]
Polipirrol	-	Amarillo	Café oscuro [21]
Politiofeno	-	Rojo	Azul [22]
Polianilina	-	Transparente	Azul [23]
Poli(dibenzofurano)	Violeta	Amarillo	Rosa [24]

1.2.4.2. Electrodo modificados.

Los polímeros conductores tiene gran importancia ya que tienen dos propiedades interesantes, la primera es que permiten la transferencia de carga y la segunda porque pueden poseer, debido a su estructura, algún tipo de reactividad. La “electrocatalisis” es uno de los campos que aprovecha este tipo de propiedades. Las ventajas que ofrecen estos materiales con respecto a la electrocatalisis son:

Ganancia de potencial: las reacciones son más rápidas sobre la superficie del electrodo, es decir, cuando el metal está cubierto con la película polimérica.

Selectividad: Un buen depósito puede contribuir a orientar la reacción y darle dirección.

Activación de reacciones orgánicas: La transferencia del electrón ocurre en la interfase, en consecuencia el consumo final de energía podría ser muy bajo.

En otras palabras el fenómeno de la electrocatalisis en los polímeros conductores ocurre porque en la superficie de los electrodos modificados o dentro de las películas hay disponibilidad de electrones, o de huecos y por lo tanto de “sitios catalíticos”.

1.2.4.3. Sensores.

Los sensores electroquímicos parten del hecho que los polímeros π -conjugados, tienen la propiedad de exhibir cambios en su espectro de absorción (cromismo) al provocar cambios conformacionales en ellos, ya sea induciendo la planaridad o induciendo torsiones mediante

la aplicación de un estímulo externo. De acuerdo al agente utilizado, el fenómeno puede denominarse termocromismo, cuando es inducido por un cambio de temperatura; fotocromismo, cuando se promueve irradiando luz; ionocromismo, cuando se da con la presencia de iones, electrocromismo, cuando se induce eléctricamente y afinocromismo, cuando resulta de la interacción del sistema π -conjugado con una especie química particular.

Un sensor está constituido principalmente de tres partes: 1) una cadena principal que consiste en un polímero π -conjugado con cierta libertad conformacional para que se den rotaciones entre sus unidades, 2) un espaciador flexible, 3) una entidad química unida al otro extremo del espaciador flexible capaz de reconocer, atrapar o fijar un compuesto químico o bioquímico, selectivamente. Al darse la fijación química de la especie en cuestión por la unidad de reconocimiento se da un aumento en el efecto estérico y por repulsión de los grupos voluminosos, estos se alejan y como resultado el espaciador hace un efecto de palanca sobre la cadena polimérica π -conjugada desviándola de la planaridad o torciéndola, provocando así cambios conformacionales amplificadas que pueden ser fácilmente detectados. Esto se ve reflejado por un cambio cromático en el espectro de absorción.

1.3. Polimerización Electroquímica de Compuestos Aromáticos.

1.3.1. Electroquímica de compuestos aromáticos.

La oxidación electroquímica de compuestos aromáticos frecuentemente lleva al depósito de películas orgánicas sobre la superficie de un ánodo de platino [15]. Si esta película es

aislante, como en el caso del naftaleno, la corriente electroquímica decae rápidamente y el crecimiento de la película cesa. Sin embargo, si el depósito conduce electricidad, crecen películas delgadas sobre la superficie del electrodo y pueden ser despegadas fácilmente del mismo [25]. Las películas delgadas pueden ser electroquímicamente cicladas entre el estado oxidado, estado conductor y el estado neutro, estado aislante. Debido a que estas películas pueden separarse de la superficie del electrodo en el estado oxidado representan cationes poliméricos y como sabemos estas cargas positivas son balanceadas por la incorporación de contraiones los cuales provienen del electrolito soporte, por ejemplo para el polipirrol se ha encontrado que por cada cuatro unidades monoméricas unidas hay un anión dopante [26].

Como ya se ha mencionado, muchos compuestos aromáticos son candidatos idóneos para ser polimerizados anódicamente, pero en muchas ocasiones no se toma en cuenta el efecto que tiene agregar sustituyentes a los anillos aromáticos, ya que es de suponer que habrá efectos estructurales que modifiquen la planaridad y linealidad de la película polimérica.

Se ha observado en estudios por voltamperometría cíclica [26] que el comportamiento electroquímico de compuestos aromáticos resulta irreversible. Estos datos sugieren que el intermediario radical catión resulta inestable y altamente reactivo, además de que estos compuestos presentan las características de una reacción ECE [27], por ejemplo la secuencia de pasos puede ser una transferencia de electrón (E) seguida por una reacción química (C) y posteriormente una reacción de transferencia de electrón (E). De este modo la película empieza a formarse describe una cascada de reacciones ECE, como se puede apreciar en la figura 1.7.

Cuando el monómero (M) es electro-oxidado a su radical catión ($M^{\cdot+}$) sobre la superficie del electrodo, la reacción de transferencia electrónica es mucho más rápida que la difusión de M desde el seno de la solución a la superficie del electrodo. Esto asegura una alta concentración de $M^{\cdot+}$ en la superficie, así los radicales cationes pueden continuar por una gran variedad de caminos de reacción dependiendo de su estabilidad intrínseca. Cuando $M^{\cdot+}$ es relativamente estable, puede difundirse lejos del electrodo y producir compuestos de muy bajo peso molecular. Si $M^{\cdot+}$ es extremadamente inestable puede llevar a cabo reacciones indiscriminadas con el disolvente o con los aniones presentes para formar compuestos más pequeños que pueden ser solubles. Cuando $M^{\cdot+}$ está entre estos dos rangos de estabilidad puede llevar a cabo dimerizaciones o electropolimerizaciones. Estas reacciones pueden proceder a través del acoplamiento de dos radicales catión aunque existen casos en que el acoplamiento de un radical catión y una molécula de monómero neutra está presente.

Aunque el acoplamiento de radicales catión se utiliza para explicar procesos de dimerización, puede utilizarse también para describir los procesos de polimerización considerándolos como procesos de dimerización múltiple. Suponiendo que $M^{\cdot+}$ corresponde al radical catión se ha propuesto el siguiente mecanismo mostrado en la figura 1.7.

Se ha encontrado que durante la electropolimerización, el pH de la solución disminuye [28], esto es consistente con la eliminación de protones hacia el medio electrolítico, durante este proceso.

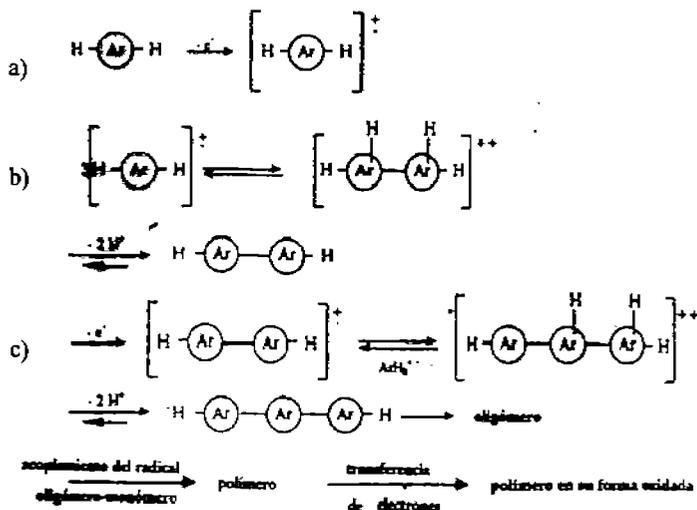


Figura 1.7. Mecanismo general ECE para compuestos aromáticos, (a) el monómero transfiere un electrón sobre la superficie del electrodo, E; (b) dos radicales cationes se encuentran para formar el dímero correspondiente y el exceso de carga se neutraliza liberando dos protones al medio electrolítico, C; (c) el dímero formado transfiere un electrón metálico, E. El radical del dímero, reacciona con un radical catión de la solución, formando un trímero cargado, éste libera protones al medio para neutralizar su carga, este proceso se repite para obtener oligómeros y posteriormente polímeros, la transferencia electrónica del polímero sobre la superficie del electrodo da lugar a un polímero oxidado. [12].

1.3.2. Poli (aril- acetilenos)

Las propiedades optoelectrónicas de los polímeros conductores varían significativamente dependiendo del grado de extensión de la conjugación π entre las unidades repetitivas consecutivas.

El poliacetileno, en su estado dopado, es el polímero más conjugado que muestra una conductividad cercana a la de los metales. Sin embargo, la insolubilidad e inestabilidad de este polímero, así como su imprecisabilidad, limita seriamente sus aplicaciones

prácticas como un material funcional. La introducción de algunos sustituyentes dentro de la cadena del poliacetileno, puede mejorar notablemente su estabilidad.

Los poli-aril-acetilenos han sido ampliamente estudiados por muchos grupos de investigación, incluso, fueron ya objeto de un artículo de revisión [29]. Los aril-acetilenos que contienen grupos no polares se polimerizan químicamente en presencia de WCl_6 mientras que los acetilenos disustituídos lo hacen con $TaCl_5$. Se han llevado a cabo polimerizaciones de varios aril-acetilenos que contienen sustituyentes aromáticos, tales como naftaleno, antraceno, fenantreno y pireno, obteniendo polímeros con un buen peso molecular (de 9 a 140 Kg/ mol) dependiendo de la estructura del monómero [30-32]. La posición del enlace acetileno sobre el areno influye significativamente en la reactividad del monómero debido a efectos electrónicos y estéricos.

La introducción de sustituyentes aromáticos, como grupos colgantes, tiende a generar polímeros altamente conjugados aunque también tiende a disminuir la linealidad de la cadena de poliacetileno, esto se debe a la torsión originada por la repulsión que existe entre estos grupos [33-34].

En trabajos anteriores se prepararon compuestos aril-acetilénicos de pireno a fin de que sirvieran en la síntesis de nuevos polímeros conductores. Estos monómeros estaban constituidos por un anillo de pireno unido directamente a un grupo acetileno. Las polimerizaciones químicas en presencia de catalizadores de WCl_6 y $TaCl_5$, dieron lugar a polímeros con cadenas de poliacetileno sustituidas con el anillo de pireno [35].

El pireno es un monómero aromático con propiedades únicas de fluorescencia que puede ser usado como prueba de fluorescencia en radicales base de ADN, como indicador para sensores de bio- gas y como un material sensible a la presión [26].

1.1. Hipótesis.

Ya que la polimerización química de monómeros de pirenil-acetilenos ha dado como resultado cadenas no dopadas polimerizadas por el grupo acetileno, invalidando la posibilidad de funcionalizar al polímero por el grupo acetileno. Se propone la polimerización electroquímica como una alternativa importante para obtener materiales poliméricos en película capaces de mostrar conductividad electrónica y en donde el proceso de polimerización pueda ocurrir a través de los anillos aromáticos del pireno.

1.2. Objetivo general.

Electrosintetizar películas poliméricas dopadas de pirenil-acetilenos y estudiar sus propiedades electroquímicas, térmicas, ópticas y su conductividad en función del efecto electrónico y estérico de los grupos acetileno.

1.3. Objetivos particulares.

1. Determinar los potenciales de oxidación y los potenciales adecuados para la electropolimerización., por la técnica de voltamperometría cíclica, de una serie de monómeros pirenil-acetilenos, en un medio de acetonitrilo con BF_4^- como el anión dopante.
2. Realizar la caracterización electroquímica de las películas de los polímeros electrogenerados depositados sobre el electrodo de trabajo en una solución del medio electrolítico libre de monómero, para determinar su intervalo de electroactividad.
3. Una vez determinadas las condiciones de electropolimerización, se crecerán potenciodinámicamente los polímeros para obtener suficiente material para su caracterización fisicoquímica.
4. Caracterizar las películas de los polímeros resultantes por medio de espectroscopía de infrarrojo, análisis térmogravimétrico y determinación de su conductividad.

CAPÍTULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Equipo y materiales.

Todos los estudios de voltamperometría cíclica realizados en este trabajo experimental se llevaron a cabo en un equipo de análisis electroquímico AUTOLAB PGSTAT 100, conectado a un equipo de cómputo marca DELL que permitió el almacenamiento y la visualización de los datos obtenidos. Se utilizó una celda electroquímica no dividida de 3 electrodos de 20 mL, con entrada para burbujeo de N_2 , como electrodo de trabajo se usó un electrodo de platino de 0.0314 cm^2 de superficie, un alambre de platino enrollado como electrodo auxiliar y un electrodo plata/ cloruro de plata (Ag/ AgCl) como electrodo de referencia (Figura 2.1). Pevio a cada experimento de voltamperometría cíclica, el electrodo de trabajo se pulió con una pasta de alúmina de $0.5 \mu\text{m}$ de diámetro en agua destilada. El electrodo de referencia se sumergió durante 20 minutos en acetonitrilo seco para acondicionarlo al medio aprótico en el cual se hicieron los experimentos.

Con el objeto de obtener una cantidad suficiente de muestra para su caracterización completa se llevó a cabo crecimiento potenciodinámico de las películas de polímero utilizando un potenciostato/ galvanostato PAR 173. Como electrodo de trabajo se usó una lámina de platino de 2 cm^2 de superficie, una lámina de 4 cm^2 como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia Ag/ AgCl. Para este caso se usó una celda cónica no dividida de 15 mL.

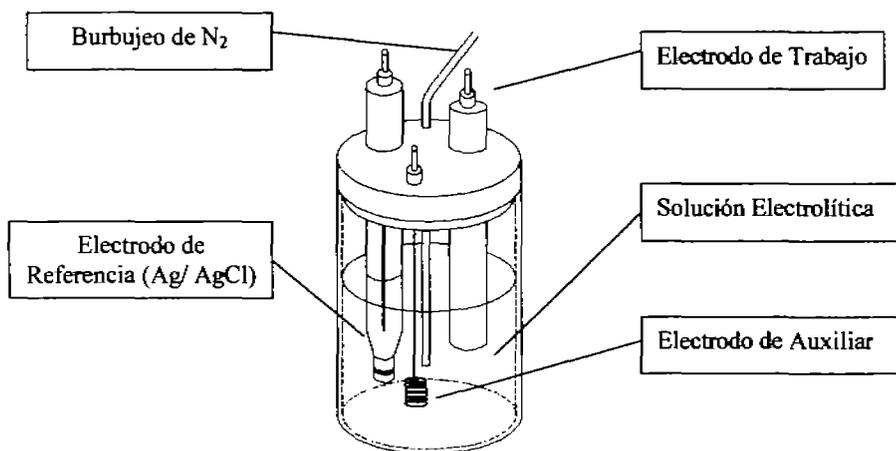


Figura 2.1. Arreglo típico de 3 electrodos de la celda electroquímica utilizada.

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrómetro Nicolet FTIR 5 DXB, usando muestras de los polímeros y monómeros en pastillas de KBr. El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en un equipo Hi-Res TGA 2950, de 20 a 900 °C. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 10 °Cmin⁻¹ bajo una atmósfera de nitrógeno. Las mediciones de conductividad eléctrica de los polímeros se hicieron en pastilla a 100 °C empleando un equipo Dielectric Analyzer DEA 2970.

2.2. Reactivos.

Los monómeros estudiados en este trabajo son una familia de arilacetilenos, cuya parte aromática es pireno (sintetizados por el grupo de investigación del Dr. Ernesto Rivera del Instituto de Materiales, UNAM). 1-(4-trimetilsilanilbuta-1,3-diinil)pireno (**TMSBDP**), 1-etinil-pireno (**EP**), 1-(1-butén-3-inil)pireno (**BP**) y pireno (**Py**, 98% Aldrich), este último se tomará como referencia comparativa en todos los experimentos (Figura 2.2). El electrolito soporte utilizado, tetrafluoroborato de tetraetilamonio, Et_4NBF_4 (99% Aldrich), se purificó a partir de la recristalización de una solución de acetona-hexano, se secó al vacío en un embudo buchner y se colocó durante 6 horas en un rota-evaporador a una temperatura de 60 °C y una presión de vacío de 5 mmHg, con el fin de quitar el exceso de humedad. Se dispuso en una estufa al vacío por 24 horas a una temperatura de 70 °C antes de ser utilizado en los experimentos. Como disolvente se utilizó acetonitrilo (CH_3CN 99% Aldrich) el cual fue destilado en presencia de pentóxido de fósforo (P_2O_5 Aldrich) para remover el exceso de humedad.

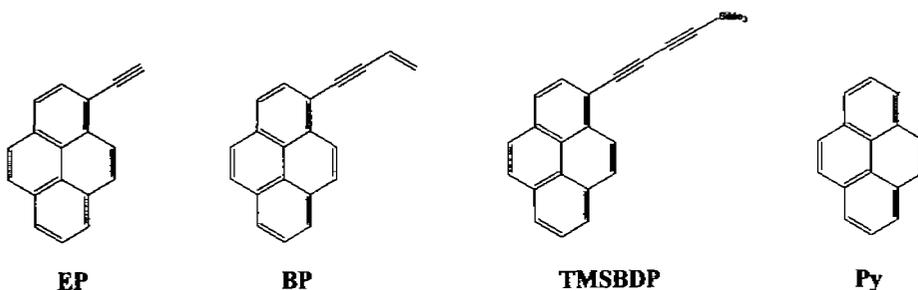


Figura 2.2. Representación estructural de los monómeros estudiados.

2.3. Metodología.

2.3.1 Voltamperometría cíclica

Se prepararon 10 mL del medio electrolítico, compuesto de electrolito soporte Et_4NBF_4 0.1 M en CH_3CN y se colocó en la celda estándar de 20 mL. Se le hizo pasar una corriente de nitrógeno durante 20 minutos, con el fin de remover el exceso de oxígeno disuelto. Una vez que se realizó el tratamiento correspondiente a cada uno de los electrodos, estos se colocaron en la celda. Inicialmente se determinó la ventana de potencial de trabajo para este medio electrolítico con el electrodo de Pt, se encontró que está comprendida entre -1.6 y 2.5 V vs. Ag/AgCl. Durante este proceso es necesario garantizar la total pureza del medio, de lo contrario los resultados serían poco confiables. Se tomaron 5 mL del medio electrolítico en los cuales se disolvió el monómero a estudiar, la concentración de éste dependía del tipo de experimento, para una voltamperometría de reconocimiento se utilizó una concentración 1 mM mientras que para una polimerización o crecimiento potenciodinámico se utilizaron concentraciones de 1 mM y 5 mM. Es importante mencionar que se realizaron estudios previos de solubilidad y se determinó que la concentración de saturación para todos los monómeros aromáticos es de 7.5 mM en acetonitrilo a temperatura ambiente. El intervalo de velocidad de barrido de potencial estuvo comprendido entre 20 mVs^{-1} y $10,000 \text{ mVs}^{-1}$. En el análisis de reconocimiento se hizo uso de la técnica de cortes, con el fin de conocer las condiciones electroquímicas de polimerización.

Para conocer el comportamiento electroquímico de las películas electrogeneradas ([Pt] Película), estas se lavaron con acetonitrilo, con el fin de remover el exceso de

monómero y se colocaron en una celda que únicamente contenía el medio electrolítico a fin de estudiarlas por voltamperometría cíclica.

2.3.2 Crecimiento potenciodinámico de películas

A fin de obtener una cantidad suficiente de muestra que permitiera su caracterización completa, se crecieron potenciodinámicamente las películas en una celda cónica de 15 mL que contenía 10 mL de una solución 7.5 mM del monómero en el medio electrolítico. Se realizaron barridos sucesivos durante una hora a los potenciales determinados por la voltamperometría cíclica. La electrólisis se mantuvo bajo agitación mecánica para ayudar a la transferencia del monómero hacia la superficie del electrodo. Durante todos estos experimentos la velocidad de barrido de potencial que se utilizó fue de 20 mVs^{-1} . Las películas obtenidas se lavaron con CH_3CN , posteriormente se secaron al vacío durante 20 minutos en un embudo buchner, para remover trazas de disolvente o humedad, finalmente se colocaron en un frasco de almacenamiento para su posterior caracterización.

2.3.3 Caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo, Térmica y Determinación de Conductividad.

La caracterización de estos materiales, espectroscopía de IR, análisis térmico, modelado de la geometría óptima y medición de la conductividad se realizó en colaboración con el Instituto de Materiales, UNAM. Para las mediciones de FTIR las muestras del polímero, producto de la macroelectrólisis se molieron hasta obtener un polvo muy fino y se mezcló con KBr para formar las pastillas. Las medidas de conductividad eléctrica se determinaron

después de moler el polímero y comprimirlo hasta formar una pastilla. La estabilidad térmica se determinó al medir la temperatura T_5 , la temperatura de transición vítrea, T_g y la temperatura de fusión, T_m . El modelado de la geometría óptima se realizó con el programa Hyperchem 6.0 para Windows. La optimización de la geometría fue estimada por cálculos semiempíricos usando el método PM3.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El trabajo de investigación presenta la determinación de las propiedades electroquímicas por voltamperometría cíclica [27,37] de la serie de compuestos de la fig. 2.2 a 25 °C usando platino como electrodo de trabajo y 0.1 M Et₄NBF₄ en acetonitrilo como electrolito soporte. Los resultados fueron comparados con los obtenidos con el pireno.

Posteriormente se crecieron películas de los polímeros obtenidos en electrodos de platino de un área superficial mayor con el fin de obtener una cantidad suficiente para su caracterización.

Se realizaron estudios por espectroscopía de infrarrojo con el fin de determinar la forma estructural de las películas resultantes obteniéndose resultados consistentes con nuestra hipótesis principal, se realizaron estudios térmicos los cuales muestran que las películas cuentan con una alta estabilidad térmica.

Se determinó la conductividad de estos materiales en su estado dopado y se comparó con los resultados obtenidos con la estructura más estable calculada a partir de cálculos semiempíricos, obteniéndose resultados consistentes.

3.1. Voltamperometría cíclica de reconocimiento

Un aspecto importante en el estudio del comportamiento electroquímico de los monómeros aquí estudiados y de las condiciones óptimas para su electropolimerización en medio

aprótico, consistió en el uso de voltamperometría cíclica como una técnica electroquímica para el análisis del proceso. Para ello fue necesario realizar barridos lineales desde un potencial inicial E_i , hasta un potencial de inversión E_λ y detener el barrido en un potencial final E_f , que puede ser igual al potencial inicial (Ver anexo de Voltamperometría Cíclica). Para la voltamperometría cíclica de reconocimiento se estableció que el potencial inicial fuera de 0.0 V vs Ag/ AgCl, y el barrido inicial hacia potenciales positivos. El potencial de inversión se estableció para todos los monómeros en 2.0 V vs Ag / AgCl, siendo el potencial final de 0.0V. Para los estudios de VC el electrodo de trabajo Pt utilizado tenía un área de superficie de 0.0314 cm².

3.1.1. Pireno (Py)

Durante el primer barrido de potencial el pireno mostró dos señales anódicas irreversibles a 100 mVs⁻¹, la primera onda de oxidación (Ia) alrededor de 1.33 V corresponde a la formación del radical catión [27] (figura 3.1). Una segunda onda (IIa) aparece poco después de 1.6 V y corresponde a varios procesos como la oxidación del radical catión formado de la señal anterior, dando lugar al dicatión, así como a procesos de sobre-oxidación de película recién formada. Al invertir el barrido de potencial, en 2.0 V vs Ag/ AgCl, se observa una señal catódica IIIc, $E_{pc} = 0.89$ V. En tanto que durante el segundo barrido apareció una onda anódica IIIa, $E_{pa} = 0.81$ V, la cual constituye el sistema (IIIa/ IIIc) correspondiente a los pasos iniciales de la electropolimerización de este compuesto [26]. La figura 3.2 muestra barridos consecutivos de potencial a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ hasta el valor de potencial de la primera onda (Ia). Entre 0.6 V y 1.2 V vs Ag/

AgCl se lleva a cabo el proceso de electropolimerización. Este intervalo tiene un valor de potencial menor que el valor de potencial del monómero, onda Ia, porque al generarse una cadena creciente constituida por dímero, oligómeros y finalmente polímeros, esta presenta una enorme deslocalización electrónica requiriéndose un gasto energético menor para la extracción de un electrón.

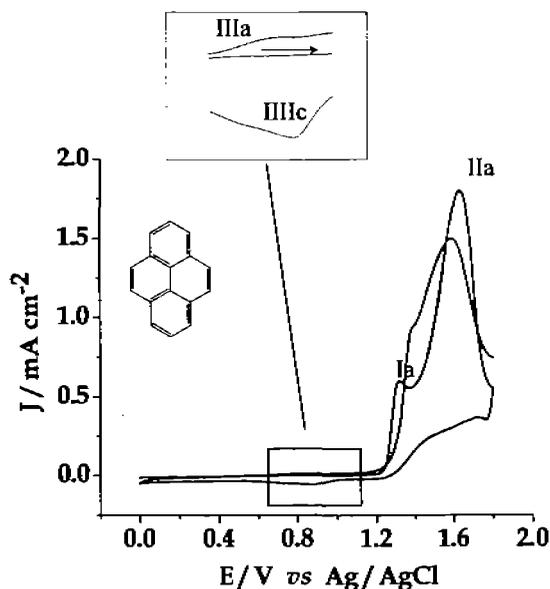


Figura 3.1. Voltamperograma cíclico para 1 mM de pireno en 0.1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Velocidad de barrido 100 mVs^{-1} . Inserto: Ampliación

En la electro-oxidación del monómero a su radical correspondiente, onda Ia, la reacción de transferencia electrónica es más rápida que la difusión, como resultado de esto, sobre la superficie del electrodo el monómero se agota por esa razón en el voltamperograma aparece un pico. De acuerdo a esto, al potencial E_{paI} aplicado, las moléculas que se encuentran sobre a la superficie del electrodo serán exclusivamente

radicales catión. Esto asegura una alta concentración de los radicales cationes sobre la superficie del electrodo, la cual es continuamente mantenida por la difusión desde el seno de la solución de la especie reducida.

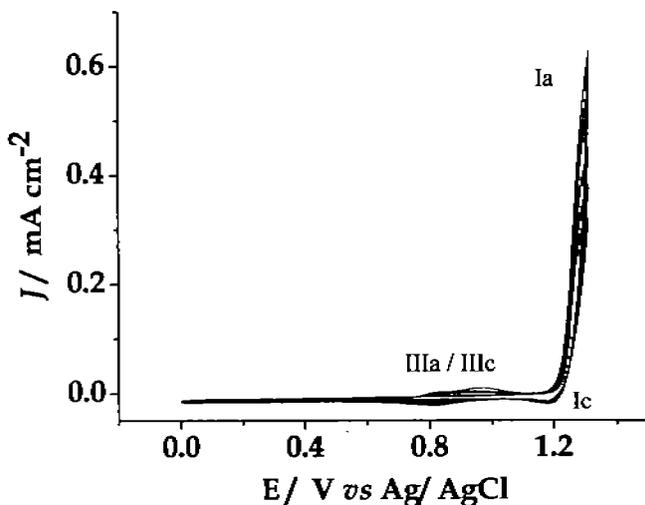


Figura 3.2. Crecimiento potenciodinámico de una película de poli-pireno (P-Py), en una solución 1 mM de pireno en 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Velocidad de barrido 20 mVs^{-1} .

Cuando el barrido de potencial se llevó hasta el inicio del segundo pico de oxidación (pico IIa), la polimerización se inhibió. Por otra parte, cuando se hizo el potencial de inversión $E_\lambda = 1.33 \text{ V}$, una película oscura se depositó sobre la superficie del electrodo causando la aparición del sistema IIIa/ IIIc (Figura 3.2), siguiendo un mecanismo ECE característico de la polimerización electroquímica.

La corriente por cada barrido debe ser mayor en magnitud a la corriente del barrido anterior [14] para que se pueda confirmar la formación de una película conductora.

La figura 3.3 muestra el voltamperograma correspondiente a la electro-oxidación de pireno 5 mM en el medio electrolítico, empleando una velocidad de barrido de potencial de 20 mVs^{-1} . Cuando el barrido de potencial se invirtió en $E_{\lambda} = 1.33 \text{ V}$, la corriente aumentó con cada ciclo, lo cual indica el crecimiento de una película electroactiva. La película generada durante este experimento presentó un color café oscuro con lustre metálico. El crecimiento de la película estuvo acompañado por el dopaje simultáneo debido a la incorporación de los aniones del electrolito soporte BF_4^- a su estructura.

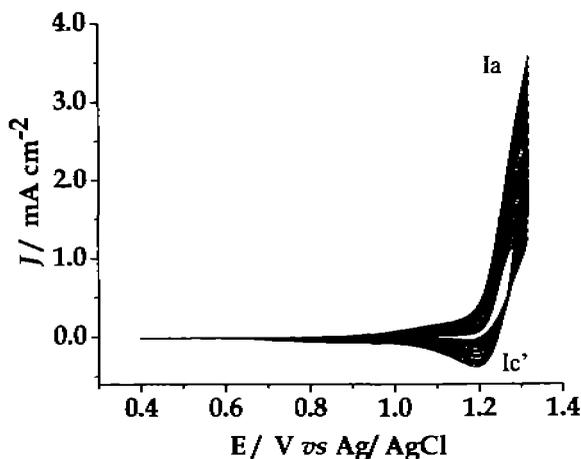


Figura 3.3. Crecimiento potencioestático de una película de P-Py en solución 5 mM de pireno, mismo medio electrolítico. Velocidad de barrido 20 mVs^{-1} . 20 barridos.

El sistema (IIIa/ IIIc) encontrado en la figura 3.2 parece no ser visible en la figura 3.3, sin embargo es posible observar la formación de una onda Ic' que no corresponde a la reducción de la película polimérica, sino a entidades más pequeñas, algunos autores han atribuido este hecho a la formación de unidades de menor peso molecular, como pueden ser oligómeros [26].

Con el fin de conocer el comportamiento electroquímico del poli-pireno, el electrodo recubierto con la película de este compuesto, se lavó cuidadosamente con acetonitrilo y se colocó en una celda conteniendo únicamente el medio electrolítico.

La figura 3.4 muestra el VC de una película delgada de poli-pireno registrada a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . La película se creció durante la polimerización mostrada en la figura 3.3, la onda voltamperométrica asociada a la oxidación de la película llegó a ser ligeramente más positiva y la onda de reducción más negativa con los barridos sucesivos. Esto puede explicarse por la presencia de un régimen de difusión esférica hacia los poros que la película pudiese presentar o a la resistividad de la película misma, lo cual causa que la velocidad de transferencia de electrón llegue a ser más lenta con respecto a la de la superficie de platino no modificada.

Al realizar barridos consecutivos sobre la película, el valor de la corriente de oxidación y de reducción, llega a un valor estacionario, lo cual es evidencia de que la película formada de P-Py, es electroquímicamente estable hasta los 5 barridos como se muestra en la figura 3.4.

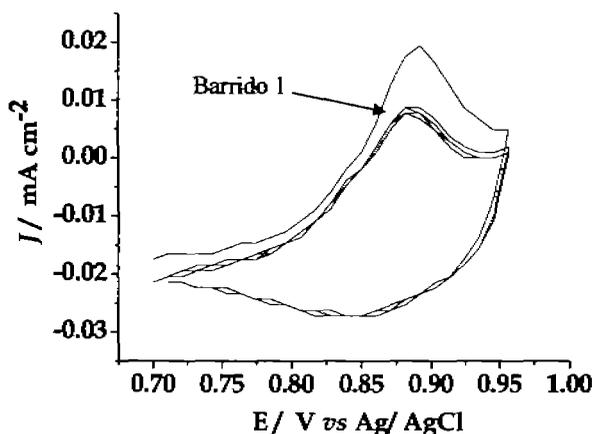


Figura 3.4. Voltamperograma cíclico correspondiente a la película de P-Py en una solución libre de monómero conteniendo 0.1 M de electrolito soporte, velocidad de barrido 20 mVs⁻¹. 5 barridos. La película se obtuvo bajo las condiciones mostradas en la figura 3.3.

La presencia de las onda Ic' corresponde a la reducción de los oligómeros formados en la (figura 3.3), la onda correspondiente a la película polimérica, no es visible en este VC, debido al valor de su densidad de corriente. No obstante puede apreciarse en 3.4. Esto hace suponer que cuando se lleva a cabo un proceso de polimerización electroquímica en presencia de una mayor concentración del monómero, el electrodo de trabajo se recubre rápidamente con una película de baja conductividad correspondiente a la formación del poli-pireno. A través de esta película siguen transfiriéndose electrones por la oxidación de monómeros, la cantidad de radicales catión formados sobre el electrodo modificado es menor, estos radicales catión reaccionan entre sí tienden a formar oligómeros, debido a su baja concentración.

Una vez caracterizada la molécula de pireno, el proyecto de investigación continuó con el estudio de las demás moléculas de estudio TMSBDP, EP y BP.

3.1.2. 1-(4-trimetilsilanilbata-1,3-diinil) pireno (TMSBDP)

Los aril acetilenos (figura 2.2) debido a su estructura formada por un grupo principal acetileno y un sustituyente aromático pueden ser excelentes candidatos para formar películas conductoras.

La figura 3.5 muestra el primer barrido de un VC para el TMSBDP, 1 mM en el medio electrolítico a 100 mVs^{-1} . Este compuesto presenta un comportamiento similar al del pireno, es decir, dos ondas de oxidación sin ninguna respuesta catódica aparente. Estas ondas están ubicadas en $E_{\text{paI}} = 1.41 \text{ V}$ y $E_{\text{paII}} = 1.74 \text{ V}$ ambas vs Ag/AgCl.

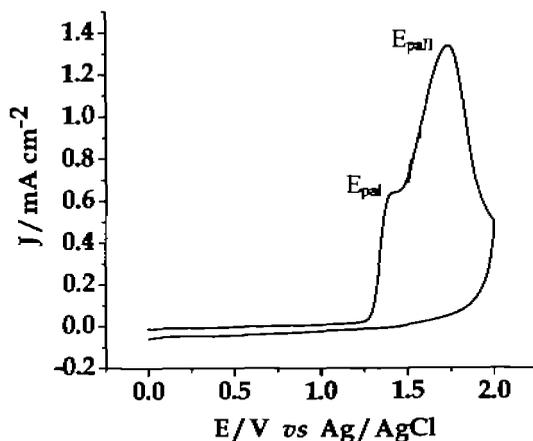


Figura 3.5. Voltamperograma cíclico de 1 mM de TMSBDP en en 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Velocidad de barrido 100 mVs^{-1} .

Las figuras 3.6 y 3.7, muestran que al cambiar el potencial de inversión se encontraron diferentes comportamientos. La figura 3.6 presenta 5 barridos consecutivos de potencial de 1.2 V a 1.7 V. El primer barrido presenta las ondas características del pireno, pero los barridos posteriores muestran una disminución drástica de la corriente hasta llegar al punto en el que no es posible observar una respuesta electroquímica. Esto se debe a que sobre superficie del electrodo se formó una película no conductora la cual inhibió el proceso de polimerización. Sin embargo, se observó sobre la superficie del electrodo un compuesto de color oscuro.

La diferencia de los potenciales E_{paI} y E_{paII} de las figuras 3.6 y 3.7 son una consecuencia de que los potenciales varían con la velocidad de barrido en procesos no reversibles.

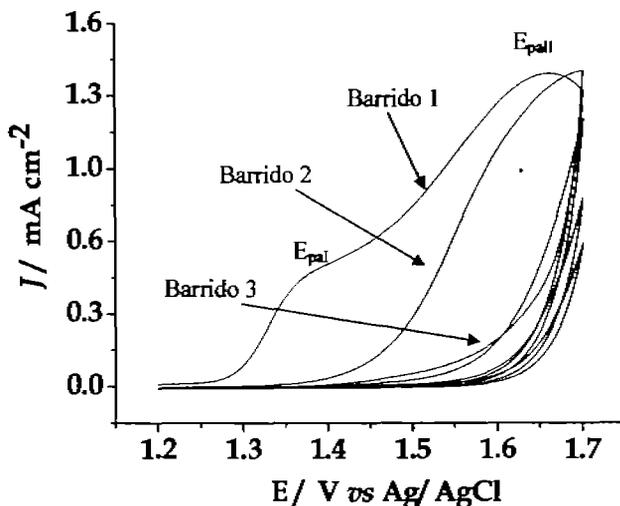


Figura 3.6. Voltamperograma cíclico de 1 mM de TMSBDP, E_1 = segundo pico, velocidad de barrido 20 mVs^{-1} , número de barridos = 5.

Si ahora el potencial de inversión se impone en el primer pico (E_{pal}) se presenta un comportamiento de la figura 3.7.

Esta figura presenta las condiciones adecuadas para realizar la polimerización, sin embargo, es posible observar que después del tercer barrido la corriente comienza a disminuir, lo que es señal de una inhibición de la polimerización. El transporte de carga a lo largo de las cadenas poliméricas recién formadas disminuye. Algunos autores sugieren [12] que el tamaño de la cadena del polímero depende en gran medida del número de barridos que se realizan. Si los barridos son escasos entonces las cadenas resultantes pueden ser de un peso molecular menor. En consecuencia al realizar 4 barridos como se muestra en la figura 3.7, es posible que lo que realmente se esté depositando sobre el electrodo de platino sean cadenas de P-TMSBDP muy cortas, oligómeros de color café claro.

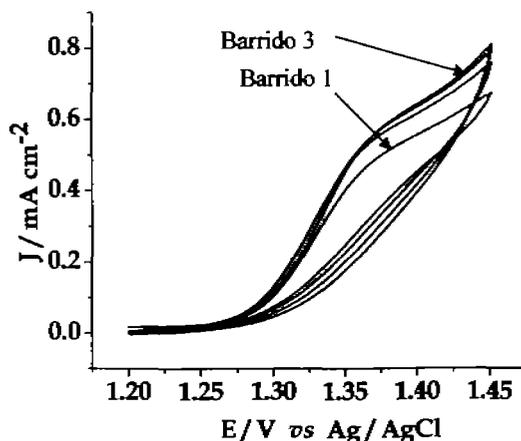


Figura 3.7. Voltamperograma cíclico de 1 mM de TMSBDP, primera onda, velocidad de barrido 20 mVs^{-1} , número de barridos = 4

El electrodo modificado se extrajo de la celda y se lavó con abundante acetonitrilo seco y se colocó en una celda libre de monómero. Se encontró una onda de respuesta correspondiente a la película (no mostrada) ubicada en 1.17 V vs Ag/ AgCl y con un valor muy pequeño de densidad de corriente. Ésta película resultó inestable, ya que al realizar barridos consecutivos de potencial, la intensidad de la onda desaparece.

3.1.3. 1-etilil-pireno (EP)

Para el caso del EP el grupo sustituyente grupo acetileno monosustituido sobre el anillo de pireno (Figura 2.2).

La figura 3.8 muestra el primer barrido de un VC de reconocimiento para el EP, este compuesto presenta un comportamiento similar al del pireno, la dos ondas de oxidación sin respuesta catódica aparente se encuentran ubicadas en $E_{pa1} = 1.32$ V y $E_{pa2} = 1.71$ V vs Ag/AgCl. El sistema correspondiente a la película de P-EP, presentó una densidad de corriente muy baja.

Se muestra en la figura 3.9 barridos consecutivos en el intervalo de potencial 0.0 V- 2.0 V. Para el segundo barrido se tiene una disminución considerable de la corriente, lo cual es señal de que la polimerización es inhibida [12] y el depósito que se genera sobre el electrodo de platino no es conductor.

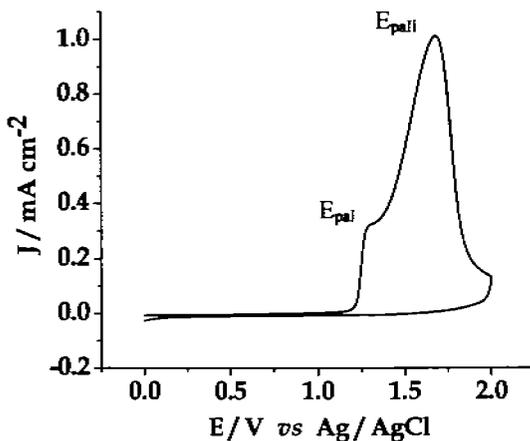


Figura 3.8. Voltamperograma cíclico de 1 mM de EP en 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{CH}_3\text{CN}$. Velocidad de barrido 100 mVs^{-1} .

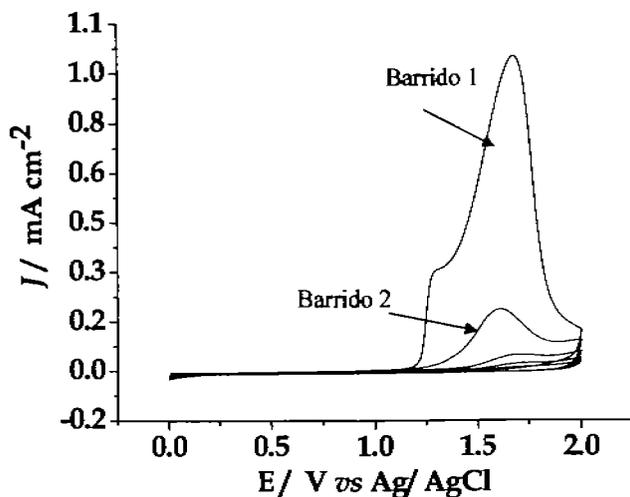


Figura 3.9. Voltamperograma cíclico de 1 mM de EP en mismo electrolito soporte, velocidad de barrido 100 mVs^{-1} , número de barridos = 5.

La polimerización electroquímica para EP se llevó a cabo, ciclando repetidas veces desde un potencial inicial de 0.7 V hasta el $E_{\text{pot}} = 1.32$ V. La figura 3.10 muestra el crecimiento potenciodinámico de la película de P-EP, crecida en una celda que contiene 5 mM de EP. En la figura se puede ver que del barrido 1 al barrido 10 hay un incremento de la corriente y este aumento crece en menor escala del barrido 10 al barrido 15, lo que indica una pasivación en el electrodo, debido a la pérdida de conductividad del electrodo modificado [Pt]-P-EP a consecuencia de su grosor, lo que impide que la transferencia electrónica en su superficie sea menor y por lo tanto la corriente disminuya.

Después del barrido 15, la corriente decrece y la polimerización se ve interrumpida. La película depositada es la responsable de este fenómeno, ya que actúa como un buen conductor entre el electrodo de platino y la solución de EP. No obstante posteriormente se verá que la conductividad de esta película es considerablemente alta.

Es posible observar, que durante el barrido 15 aparece una señal anódica IIa aproximadamente en 1.1 V, que corresponda a la oxidación de oligómeros de bajo peso molecular.

Se realizó también un barrido de potencial de la película electrogenerada (no mostrada) en una solución libre de monómero encontrándose una pequeña onda correspondiente a la película, ubicada en 1.13 V.

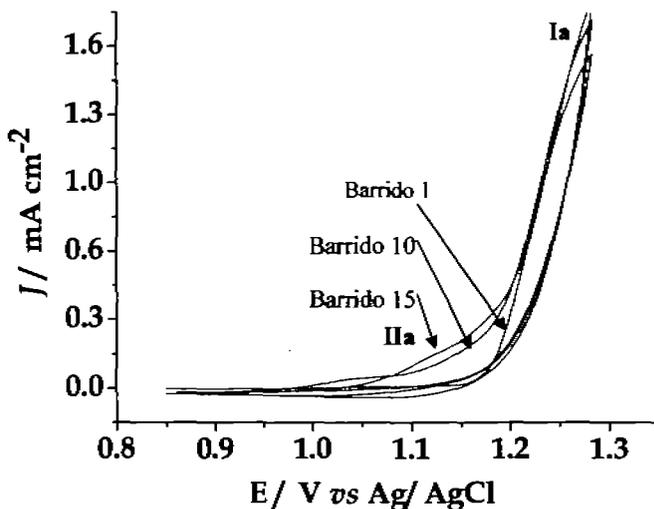


Figura 3.10. Voltamperograma cíclico de 5 mM de EP en mismo electrolito soporte, velocidad de barrido 20 mVs^{-1} , número de barridos = 15.

3.1.4. 1-(1-butén-3-ínil)pireno (BP)

La estructura de este compuesto presenta el grupo pirenil unido a un grupo sustituyente acetileno conjugado con un doble enlace (Figura 2.2). En la figura 3.11, se muestra el voltamperograma cíclico correspondiente al BP, se realizaron 5 barridos sucesivos de potencial a 20 mVs^{-1} , de 0.0 V a 2.0 V y se encontró un comportamiento similar a los compuestos anteriores. Durante el primer barrido, aparecieron dos ondas anódicas sin respuesta catódica, los potenciales se ubican en $E_{\text{pa1}} = 1.27 \text{ V}$ y $E_{\text{pa2}} = 1.63 \text{ V vs Ag/AgCl}$. El barrido múltiple muestra que las condiciones de potencial no permitieron la polimerización, en su lugar apareció un depósito de color café oscuro.

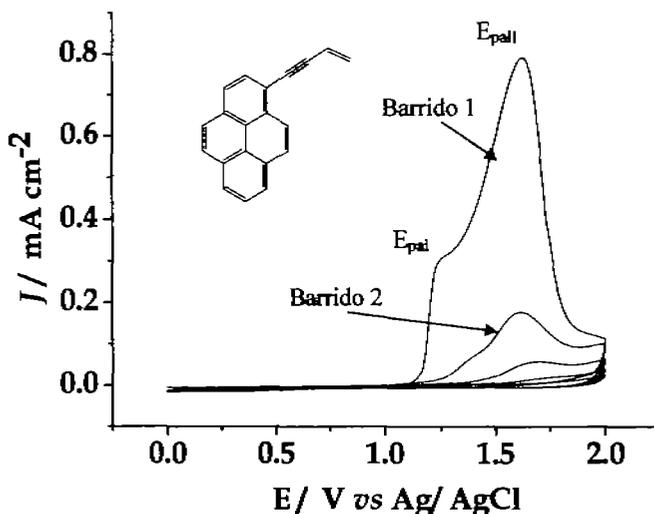


Figura 3.11 Voltamperograma cíclico de 1 mM de BP en mismo electrolito soporte, velocidad de barrido 20 mVs^{-1} , número de barridos = 5.

Al realizar un crecimiento potenciodinámico a 20 mVs^{-1} en una celda que contenía BP en una concentración 5 mM, se observó que en la película decrece la corriente al hacer barridos sucesivos, de tal manera que el electrodo modificado se pasivó inhibiéndose la polimerización (figura 3.12).

En una solución libre de monómero se corrió la VC de la película electrogenerada con dos barridos, encontrándose una respuesta electroquímica alrededor de 1.12 V (no mostrado), la densidad de corriente es muy baja lo que prueba que una pequeña cantidad de material está depositada sobre el electrodo. Como se mencionó anteriormente, el bajo número de ciclos que lleva a la formación de compuestos de bajo peso molecular.

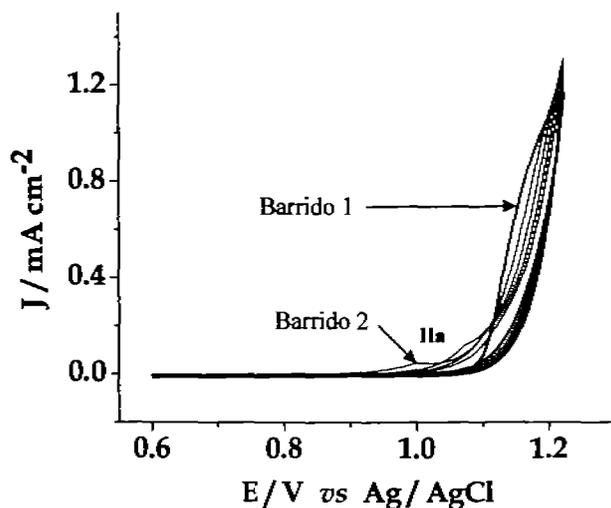


Figura 3.12. Voltamperograma cíclico de 5 mM de BP Et_4NBF_4 como electrolito soporte en acetonitrilo. Velocidad de barrido 20 mVs^{-1} , número de barridos = 5.

Este depósito presenta un comportamiento físico muy interesante, ya que al retirarse la película de la celda, lavarla con abundante agua y secarla al aire, esta presentó un color verde claro. Sin embargo, cuando se expuso a vapores de acetona su color cambió a rojo. Esto podría ser una evidencia del uso potencial que tendrían estos materiales como detectores.

3.1.5. Comparación entre los estudios de Py, TMSBDP, EP y BP.

Los valores de potencial de los picos encontrados en los estudios por VC en los incisos anteriores se resumen en la tabla 3.1.

El valor de E_{paI} corresponde a la formación del radical catión, y el de E_{paII} a la formación del dicatión y de otros procesos de oxidación. La formación de radical cationes resultantes de la oxidación electroquímica de compuestos policíclicos aromáticos ha sido reportada anteriormente [39]. En general, el TMSBDP, EP y BP exhiben el mismo comportamiento que el Py (Figuras 3.1; 3.5; 3.9 y 3.11). EP presenta dos picos irreversibles en $E_{paI} = 1.32$ V y $E_{paII} = 1.71$ V (tabla 3.1), donde la primera onda es 0.01 V menos anódica comparada con la del pireno. Esto está de acuerdo con el hecho de que la presencia de un triple enlace incrementa el grado de conjugación, disminuyendo la energía necesaria para formar el radical catión. La amplitud de la onda también muestra la oxidación simultánea del triple enlace en este compuesto.

Tabla 3.1. Parámetros voltamperométricos correspondientes a los compuestos de estudio.

Monómero	E_{paI} (V) ^a	E_{paII} (V) ^a
EP	1.32	1.71
BP	1.27	1.63
TMSBDP	1.41	1.74
Py	1.33	1.63

^a Tomados de una celda que contenía una concentración 1mM de monómero a una velocidad de barrido de 20mVs⁻¹.

La VC del BP, exhibe dos ondas, cuyos potenciales se muestran en la tabla 3.1, que presentan un carácter irreversible, la amplitud de estas ondas revela la oxidación de la unidad de pireno y del sustituyente buten-ino. En este caso, la primera onda es 0.06 V menos positiva que le corresponde al pireno por efecto de la conjugación extendida del BP.

Estos resultados están de acuerdo con el orden de conjugación que presentan los compuestos con lo cual los potenciales del pico de oxidación decrecen, de manera que: $E_{pPy} > E_{pEP} > E_{pBP}$. No obstante el TMSBDP es el compuesto más conjugado y muestra un potencial 0.080V más anódico que el de Py.

Los sustituyentes electro-donadores estabilizan las cargas positivas de los cationes radicales y modifican los valores de sus potenciales anódicos de pico (E_{p1a}) a valores menos positivos, contrario a los sustituyentes electro-atradores, como el grupo trimetilsilil (TMS), que desestabilizan las cargas positivas y modifican los valores de los potenciales de pico anódico E_{pa} a valores más positivos como es el caso del TMSBDP.

Esto demuestra que el comportamiento electroquímico de las moléculas de pireno es significativamente influenciado por los efectos electrónico y estérico de sus sustituyentes.

Los potenciales de pico de la segunda oxidación (E_{p1a}) de TMSBDP, EP y BP fueron 0.11 V, 0.08 V y 0.002 V respectivamente, más positivos comparados con los E_{p1a} del pireno (tabla 3.1), siendo también susceptibles a los efectos del sustituyente. Los valores más positivos de los E_{p1a} en relación a los valores de los E_{p1a} indican que se requiere mayor energía para extraer un segundo electrón de los productos obtenidos de la primera oxidación de pireno, los cationes radicales.

3.2 Crecimiento potenciodinámico de las películas P-EP, P-BP y P-TMSBDP.

Para obtener una cantidad suficiente de las películas de P-EP, P-BP y P-TMSBDP para realizar su caracterización fisicoquímica, se recurrió al método de crecimiento potenciodinámico pero ahora con una mayor concentración del monómero. Para esto se colocaron 7.5 mM de monómero en una celda de tres electrodos y se aplicaron barridos consecutivos a los potenciales de polimerización (E_{pol}) determinados por la voltamperometría de reconocimiento (Tabla 3.1) a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Esta velocidad fue conveniente para realizar una lenta polimerización electroquímica la cual da lugar a depósitos más uniformes que si se usaran velocidades más altas [40].

La polimerización se detuvo al pasar una cantidad de 9 Coulombios para el P-TMSBDP. Cuando la corriente no aumentaba más la polimerización se detuvo, la muestra se desprendió del electrodo de platino, se lavó con acetonitrilo seco y se secó al vacío para quitar el exceso de disolvente y la posible humedad. Después del secado se determinó la masa del producto y se calculó su rendimiento. La tabla 3.2 muestra los datos promedio debido a que para obtener una masa de polímero suficiente fue necesario realizar varios experimentos bajo las mismas condiciones. Es importante señalar que al detener la reacción esta debía de terminar en un potencial de oxidación, de tal forma que el polímero obtenido estuviera en su estado dopado.

Tabla 3.2. Parámetros observados durante el proceso de polimerización exhaustiva.

Polímero	Tiempo de polimerización (min)	Carga acumulada total (C)	Rendimiento
P-TMSBDP	~ 20	~ 9	Bajo
P-BP	~ 20	~ 7	Muy bajo
P-EP	~ 20	~ 10	Medio

En la tabla 3.2 se observa que la polimerización dura en promedio, para todos los compuestos, alrededor de 20 minutos. En los análisis de VC se determinó que la polimerización se inhibía en algunos casos a barridos menores a 10 ciclos, por esto este fue el límite de ciclos que se permitió dar a los monómeros. Este proceso se repitió varias veces para obtener suficiente cantidad de la película en turno.

Después del crecimiento de las películas, cada una de las muestras resultantes se colocaron en frascos que fueron etiquetados y enviados para su caracterización fisicoquímica.

3.3. Caracterización de las películas obtenidas

3.3.1. Análisis térmico de películas.

Las propiedades térmicas de las películas obtenidas por la electrólisis fueron evaluadas por análisis termogravimétrico desde 20 a 900 °C, los resultados se resumen en la siguiente tabla 3.3.

Tabla 3.3. Propiedades térmicas de las películas

Polímeros	T ₅ (°C)
P-EP	137
P-BP	No determinado
P-TMSBDP	239

De acuerdo con las mediciones de TGA, el P-EP muestra una estabilidad térmica moderada con una temperatura de pérdida del 5 por ciento de la masa total, T₅ = 137 °C. Este polímero mostró una degradación en tres pasos una entre 100–400 °C, una de 250 a 600 °C y otra por arriba de los 800°C. (Figura 3.13).

Por el contrario en la figura 3.14 se aprecia una buena estabilidad térmica, para el P-TMSBDP, teniendo una temperatura de pérdida de 5 por ciento de la masa total, T₅= 239 °C. Esta película exhibió una degradación gradual hasta llegar a un 82.5%, en la máxima temperatura posible con el equipo, 900°C.

Con respecto al P-BP, éste posee una excelente estabilidad térmica, hecha evidente por su análisis de TGA, en donde sólo se aprecia una ligera degradación térmica, perdiendo a los 900 °C de temperatura el 3.5% de su masa total (Figura 3.15).

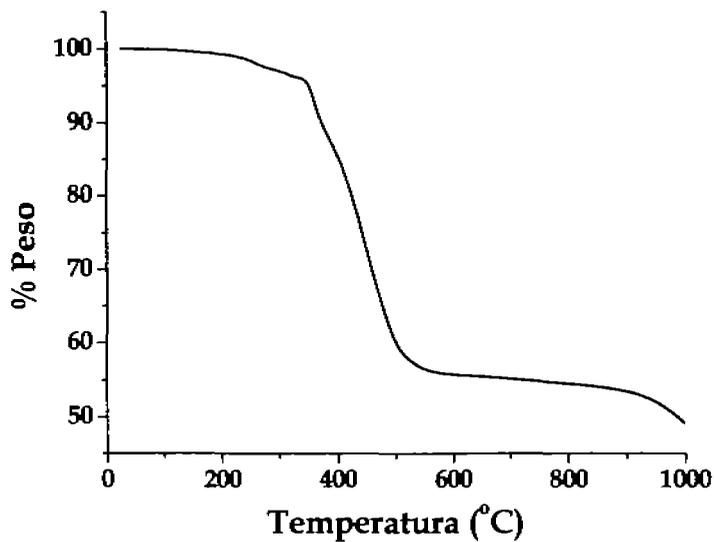


Figura 3.13. Análisis termogravimétrico de P-EP.

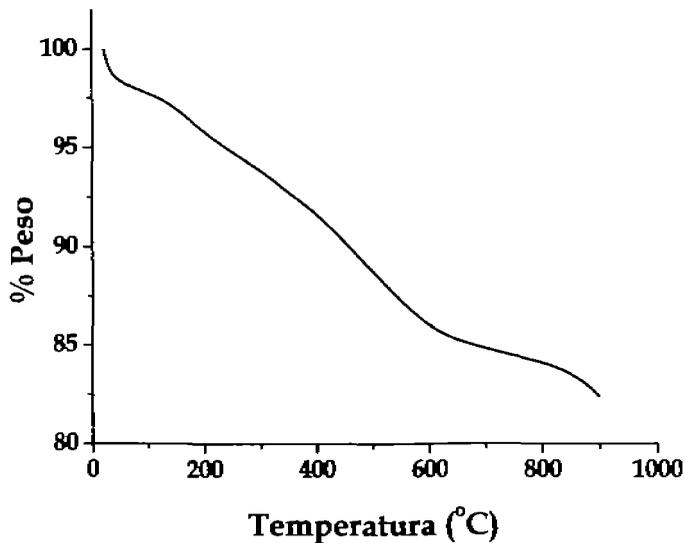


Figura 3.14. Análisis termogravimétrico de P-TMSBDP

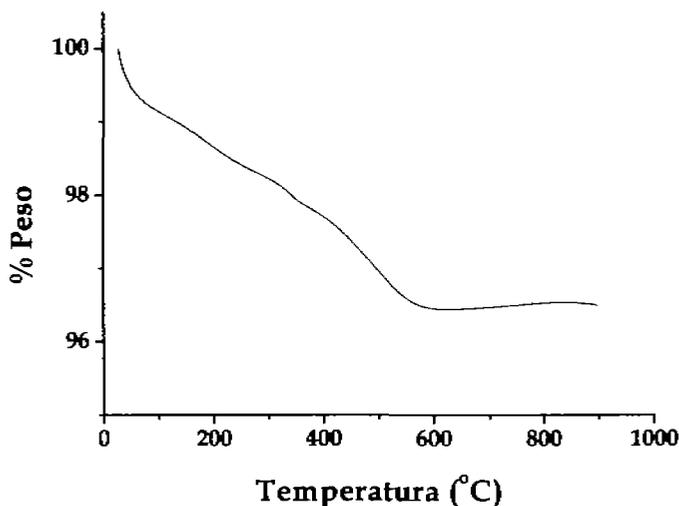


Figura 3.15. Análisis termogravimétrico de P-BP

La presencia de dobles y triples enlaces, presentes en las películas genera en ellas torsiones a lo largo de la cadena y como consecuencia de ello existe un aumento considerable en su estabilidad térmica.

3.3.2. Análisis por infrarrojo.

La figura 3.16 muestra el espectro de infrarrojo del EP, las bandas localizadas a 3432 cm^{-1} y 3290 cm^{-1} son vibraciones características de un enlace alquino ($\equiv\text{C-H}$). Las bandas a 2370 y 2090 cm^{-1} , están relacionadas con la vibración de triples enlaces ($\text{C}\equiv\text{C}$) [41, 42]. Así mismo, las bandas de $1640\text{-}1620\text{ cm}^{-1}$ se deben a la vibración de flexión de dobles enlaces ($\text{C}=\text{C}$), en tanto que la banda en 1600 cm^{-1} está relacionada con la vibración de flexión C-H

de los anillos de pireno. Por otro lado, la banda 3040 cm^{-1} está asociada con la banda de flexión de C-H en los anillos de pireno, mientras que las bandas 1180 , 841 , 750 y 642 cm^{-1} son atribuidas a las vibraciones de flexión fuera del plano de los tres enlaces =C-H adyacentes a los anillos del pireno [41].

Se sabe que las posiciones 1, 3, 6, 8 son los sitios más reactivos en el pireno [43, 44]. En el monómero de EP la posición 1 está ocupada, de tal manera que los acoplamientos 3,8- y 3,6- los cuales están estéricamente favorecidos tienen lugar. Sin embargo, también trazas de acoplamientos 3,3-, 6,6- y 6,8- los cuales son estéricamente desfavorecidos podrían también estar presentes en las películas.

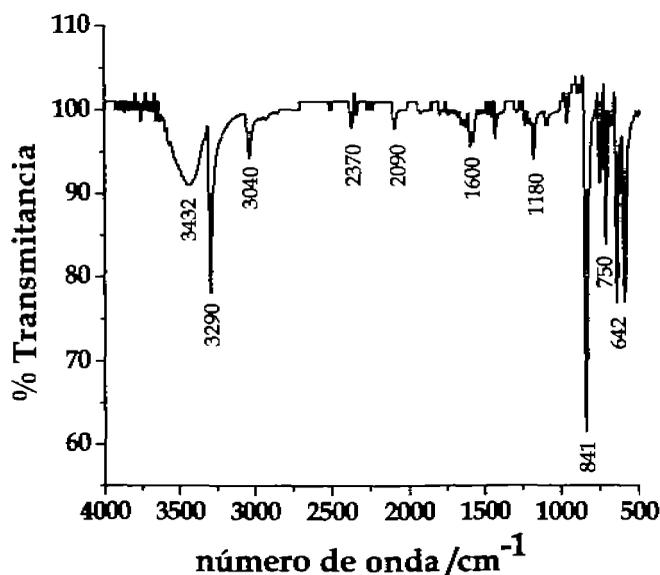


Figura 3.16. Espectro de infrarrojo de estado sólido en KBr de EP

Cuando se compara el espectro de infrarrojo de P-EP (Figura 3.17) con el del correspondiente monómero (Figura 3.16), el P-EP muestra una intensidad más débil en la banda 750 cm^{-1} , la cual puede ser atribuida a las vibraciones fuera del plano de las tres uniones C-H reactivas no sustituidas de las unidades de pireno H3, H6 y H8. Sin embargo, la banda a 841 cm^{-1} , debido a los dos enlaces adyacentes de los anillos de pireno no disminuyó en su intensidad. Tales resultados indican que la polimerización del pireno ocurre a través de un acoplamiento α - α de los anillos de pireno, estos resultados son congruentes con los reportados por otros autores en la síntesis electroquímica de poli-pireno [45, 46].

Tomando en cuenta el efecto estérico de los sustituyentes, se cree que los acoplamientos 3,6- y 3,8- predominan en la matriz polimérica.

La banda ubicada en 1634 cm^{-1} (Figura 3.17) es debida a la vibración de flexión alargamiento de la unión C=C de los anillos de pireno y la de 1600 cm^{-1} está relacionada a la vibración de flexión C-H de estos grupos. En tanto que la banda en 3040 cm^{-1} está asociada con el alargamiento C-H de los anillos de pireno.

Existe una disminución de intensidad en las bandas 1180 , 750 y 618 cm^{-1} la cual está asociada a las vibraciones fuera del plano de los enlaces =C-H del anillo de pireno. La banda 1050 cm^{-1} muestra la presencia de la incorporación de los aniones dopantes BF_4^- [40]. La presencia de las bandas 3430 y 2370 cm^{-1} , que son características de los grupos alquino, confirman que el triple enlace presente en el monómero permanece intacto después de la

reacción y que la polimerización tiene lugar exclusivamente a través de las unidades de pireno. Estas mismas bandas no se muestran en la polimerización química del trans-PEP químicamente obtenido [35].

El P-BP y el P-TMSBDP muestran espectros de infrarrojo muy similares al obtenido con P-EP (no mostrados).

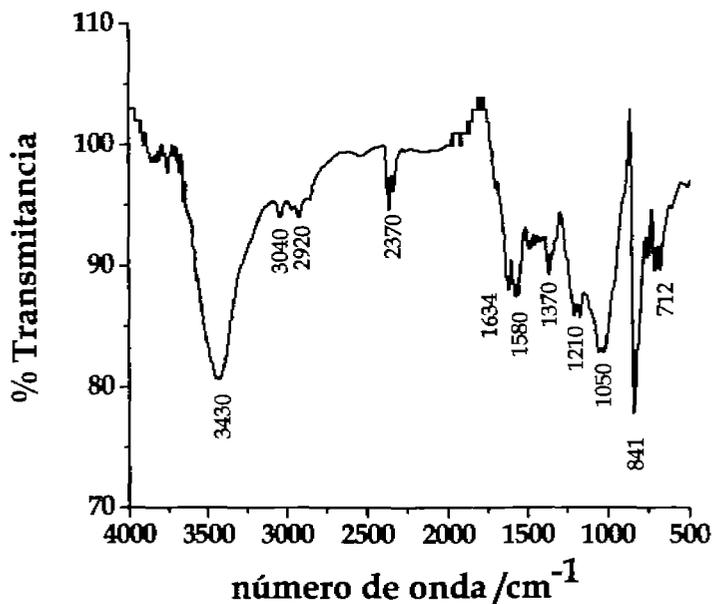


Figura 3.17. Espectro de infrarrojo de estado sólido en KBr de P-EP previamente obtenido de una solución 7.5 mM de EP en 0.1M Et₄NBF₄ / acetonitrilo.

3.4. Modelado molecular y conductividad eléctrica.

Se realizó el modelado molecular para confirmar el efecto estructural de las películas de P-EP, P-BP y P-TMSBDP sobre su valor de conductividad. Para efectuar el modelado se realizaron cálculos semiempíricos usando el método PM3, obteniéndose las geometrías optimizadas mostradas en la figura 3.18.

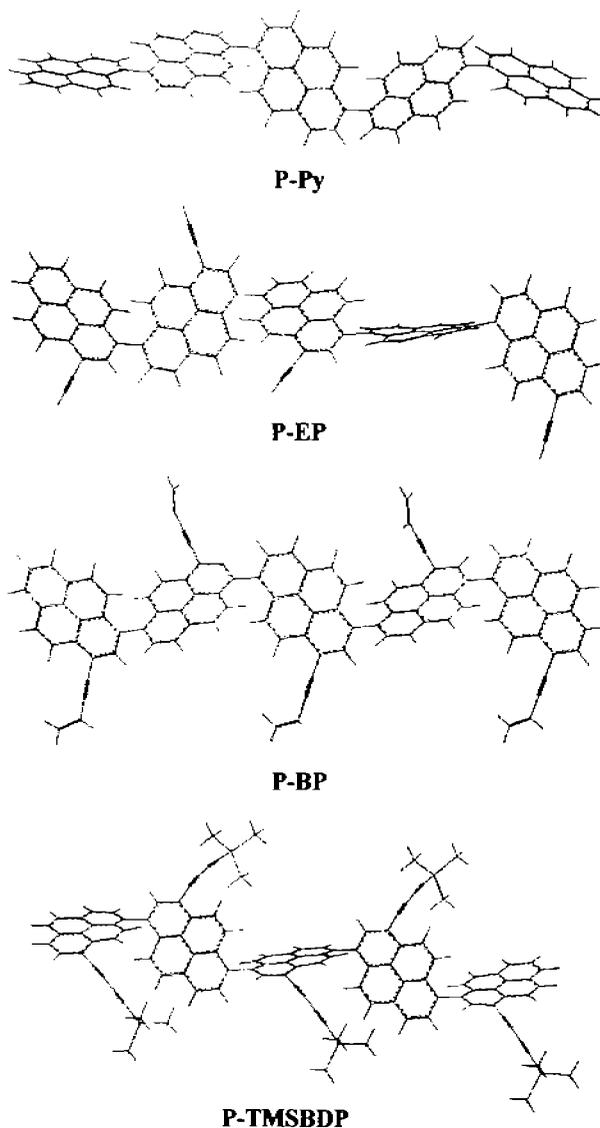


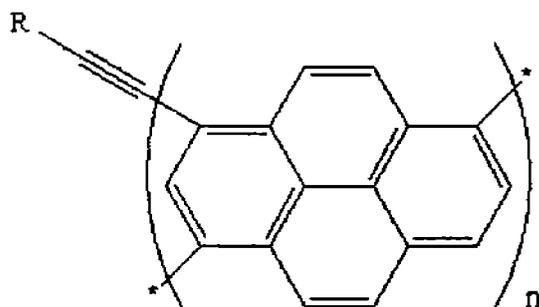
Figura 3.18. Geometría optimizada para P-Py, P-EP, P-BP y P-TMSBDP calculada con el método PM3.

La conductividad tiende a ser menor en materiales no lineales o de baja planaridad, debido a que la movilidad de carga disminuye [7]. En el modelado molecular se encontró que el efecto de los sustituyentes sobre la estructura de la matriz formada por anillos de pireno no es significativo. La estructura optimizada para el pentámero de pireno (Figura 3.19) muestra que la matriz concentra ángulos de entre 55° y 79° y comparada con las matrices correspondientes a los otros monómeros se observa que no hay variación significativa. Esto no permite explicar los valores de conductividad, sin embargo sugiere que el efecto de sustituyentes voluminosos sobre la matriz de pireno es insignificante.

Tabla 3.4. Conductividad de los polímeros electrogenerados.

Polímero	Conductividad (S/cm)
P-EP	8.4×10^{-2}
P-BP	2.1×10^{-2}
P-TMSBDP	4.6×10^{-2}

Finalmente, se midió la conductividad de las películas en pastilla en el estado dopado, dando valores de $\sigma = 8.4 \times 10^{-2}$, 2.1×10^{-2} y 4.6×10^{-2} S/cm para el P-EP, P-BP y P-TMSBDP, respectivamente (Tabla 3.4). De acuerdo a estos resultados P-EP parece ser más conductor que P-BP y P-TMSBDP. Aparentemente, las películas teniendo los sustituyentes menos voluminosos alcanzaron un mejor empacamiento en la pastilla, por eso muestran valores de conductividad más altos en el estado sólido. La conductividad mostrada coloca a estos compuestos como materiales semiconductores, debido a la presencia de aniones dopantes BF_4^- en su estructura, lo cual fue demostrado por espectroscopia de infrarrojo.



R = H	EP, P-EP
R = CH = CH ₂	BP, P- BP
R = C ≡ CH - TMS	TMSBDP. P-TMSBDP

Figura 3.19. Estructura correspondiente a las películas sintetizadas para acoplamiento 3,8-.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

CONCLUSIONES

Los monómeros pirenil-acetilénicos EP, BP y TMSBDP mostraron el comportamiento electroquímico característico del pireno, dos ondas de oxidación irreversibles que corresponden a la formación del catión radical y del dicatión y otros procesos.

Se encontró que los potenciales de oxidación de ambas ondas son sensibles a los efectos estéricos y electrónicos de la cadena acetilénica.

Las cadenas acetilénicas disminuyeron el potencial de la primera onda para el caso del EP y BP con respecto a lo encontrado para el pireno, mientras que el sustituyente TMS dificultó la oxidación electroquímica del TMSBDP por efecto estérico y electrónico, llevando su potencial de oxidación a valores más positivos que el del pireno.

Los estudios potenciodinámicos mostraron que el potencial de la primera onda da lugar a la polimerización en tanto que, en la segunda onda, el proceso se inhibe por sobreoxidación de las cadenas generadas.

El pireno es el único monómero que presentó la formación de un polímero electroconductor evidenciado por un proceso de carga y descarga del mismo. Al presentar señales correspondientes a oligómeros, es posible suponer que esta película presentan una distribución de cadenas de diferente tamaño.

Durante la polimerización de EP, BP y TMSBDP se encontró que la película formada inhibía su crecimiento, ya que después de varios ciclos la corriente disminuyó, lo que sugiere que las películas de P-EP, P-BP y P-TMSBDP tienen un bajo peso molecular.

La espectroscopía de infrarrojo de las películas mostró las bandas características de las unidades acetilénicas indicando que la polimerización tiene lugar a través de los anillos aromáticos. En contraste con la síntesis química en donde la polimerización tiene lugar en los grupos acetileno.

Los análisis termogravimétricos sugirieron que debido a la presencia de dobles y triples uniones, las películas presentaron alta estabilidad térmica.

El modelado molecular mostró que el esqueleto de las cadenas de poli-pirenil-acetileno presenta un cierto grado de torsión, que evita la planaridad de sus estructuras, dando como resultado que los valores de conductividad encontrados para estos compuestos, no sean muy altos, ubicándolos dentro de los materiales semiconductores. Así mismo, el modelado molecular indicó que los sustituyentes no modifican significativamente el ángulo formado entre las unidades de pireno de las cadenas.

PERSPECTIVAS

Dado que P-BP mostró la propiedad de cambiar de color en presencia de disolventes orgánicos, podrían estudiarse con mayor detalle los procesos ópticos involucrados lo cual permitiría ampliar la investigación de este compuesto.

Debido a que la síntesis electroquímica dio lugar a películas polimerizadas a través del anillo de pireno, dejando libres a los grupos acetileno, esto abre la posibilidad de funcionalizarlos con una unidad de detección adecuada, a fin de aplicarlos en el desarrollo tecnológico de sensores.

Dado que el mecanismo de polimerización electroquímica va acompañado de una disminución del pH de la solución del medio de reacción, el exceso de protones puede generar sitios activos de polimerización no deseados en la cadena recién formada, modificando algunas propiedades de las películas resultantes. Se plantea un estudio con aditivos básicos capaces de inhibir el efecto adverso de los iones H^+ .

CAPÍTULO V

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, editores. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. 5. Segunda Edición, John Wiley & Sons, USA, 1986, pp. 462 – 507
- [2] T. Ito, H. Shirakawa, and S. Ikeda, *J. Polym. Chem.* **1974** Ed. 12, 11
- [3] S. C. Gau, J. Milliken, A. Pron. A. G. MacDiarmind, and A. J. Hegger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 662
- [4] D. Glatzhofer, S. deshpande, G. Funkhouser, C. Neff, *Polymeric materials Encyclopedia*, J. Salamone, editor. Vol. 2, CRC Press, New York, USA, 1996. pp. 1439-1479
- [5] D. Kumar, R. C. Sharma, *Eur. Polym.*, **1998** 34 (8), 1053
- [6] T. F. Otero, *Revista Iberoamericana de Polimeros*, **2003** 4 (4), 1
- [7] C. Kittel, *Introduction to Solid Satate Physics*, 5a ed., John Wiley & Sons, New York , 1976, pp. 230-231
- [8] R. Chance, D. Boudreaux, H. Eckhardt, R. Elsenbaumer, J. Brédas, and R. Silbey en J. Ladik and J. Andre, eds., *Quantum Chemistry of Polymers- Slid State Aspects*, D. Reidel Publish Co., 1984, p. 221
- [9] Aldissi, M., *Inherently Conducting Polymers*, Naves Data Corporation. New Jersey, USA, 1989
- [10] J. Casanovas, E. Armelin, J. I. Iribarren, C. Aleman, F. Liesa, *Polimeros*, **2005** 15 (4), 239- 244

- [11] M. Kaneko, D. Wöhrte. *Polymer – Coated Electrodes: New Materials for Science and Industry* en *Advances in Polymer Science* 84, Springer- Verlag, Berlín, 1988, pp. 145- 172
- [12] J. Simonet, J. R. Berthelot. *Electrochemistry: Technique to Form, to Modify and to Characterize Organic Conducting Polymers*. Pergamon Press, Great Britain, 1991, pp. 1-41
- [13] V. Le Berre, R. Carlier, A. Tellec and J. Simonet, *New J. Chem.* 1986 10, 169
- [14] Reynolds J., *J. of Molecular Electronics*, 1986 2, 1-21
- [15] J. Bargon, S. Mohmand, R. J. Waltman, *IBM J. Res. Develop.*, 1983 27(4), 330- 341
- [16] D. R. Askeland. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3ra Ed, Thomson Paraninfo, S.A. 2001
- [17] K. Guranathan, A. V. Murugan, R. Marimuthu, U. P. Milik, D. P. Amalnerkar, *Materials Chemistry and Physics*, 1999 61, 173
- [18] Linford, R. G., *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Vol. 2, Elsevier Applied Science, New York, USA, 1990
- [19] A. Önal, *Polymeric Materials Encyclopedia*, J. Salamone, editor, Vol. 2. CRC Press, New York, USA, 1996, pp. 1982-1991
- [20] P. C. Lacaze, J. C. Dubois, A. Desbene-Monvernay, P. L. Desbene, J. J. Basselier and D. Richard, *J. Electroanal. Chem.* 1983 147, 107
- [21] S. Kuwabata, H. Yoneyama and H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984 57, 2247
- [22] F. Garnier, g. Tourillon, M. Gazard and J. C. Dubois, *J. Electroanal. Chem.* 148, 1983 229
- [23] M. A. Habib and S. P. Maheswari, *J. Electrochem. Soc.* 1989 136, 1050
- [24] J. Rault-Berthelot, Thèse d'Etat Université de Renner I, Memories

- [25] A. F. Diaz, K. K. Kanazaw, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979** pp. 635- 636
- [26] J. Waltman, J. Bargon, *Can. J. Chem.* **1986** *64*, 76- 95
- [27] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. Wiley, New York, USA (1980)
- [28] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer and J. F. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd edn. Marcel Dekker, New York, NY (1998).
- [29] Masuda T, Tauhimori HJMS. *Pure Appl. Chem.* **1994**; A31:1675
- [30] Musikabhumma K, Masuda T. *J. Polym Sch, Polym Chem*, **1998**; 36: 3131
- [31] Nanjo K, Kemm SMA. *J. Polym Sci, Polym Chem*, **1999**; 37: 277
- [32] Karim SMA, Musikabhumma K. *Proc. Jpn Acad, SerB* **1999**; 99:7
- [33] Gibson H. W., Pochon J. M., Kroschwitz J. I., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York; Wiley, 1985.
- [34] Tabala M, Yokota K, Namrokia M. *Macromol Chem Phys.* **1995**; 196: 2969
- [35] Rivera E. Belletete M, Xia Zhu X, Durochet G, Giason R. *Polymer*, **2002** *43*, 5059-5068
- [36] R. J. Waltman, A. F. Diaz, and, J. Bargon. *J. Electroanal. Chem.* **1982** 135, 173
- [37] J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Engl.* **1984** *23*, 831
- [38] R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*. Marcel Dekker Inc., New York. 1969
- [39] K. M. Li, J. M. Byon, D. Zamzow, R. Jankowiak, E. G. Rogan and E. L. Cavalieri, *Chem. Res. Toxicol.* **1999** *12*, 749

- [40] Tesis. Juan Manuel Reyna González. *Influencia del control de acidez sobre la electropolimerización del N-Vinil carbazol. Estudio electroquímico y caracterización del poli(n-vinilcarbazol)*, Facultad de Química, UNAM, 2006.
- [41] Rivera E, Wang R, Zhu XX, Zargarian D, Giasson R. *J. Mol. Catal. A*, **2003** 204-205:325
- [42] Sahin Y, Pekmez K, Yildiz A. *Synth. Met.*, **2002** 129:117.
- [43] Aguilar-Martínez M, Bautista-Martínez JA, Rivera E *Designed Monomers and Polymers* 11:173 (2008)
- [44] Heywang G, Roth S. *Angew Chem Int Ed Eng* 30:176 (1991)
- [45] Lu G, Qu L, Shi G. *Electrochim Acta* **2005** 51:340
- [46] Lu G, Shi G *J Electroanal Chem* **2006** 586:154.
- [47] J. Skoog, D., Holler, F., Nieman, T., *Principios de Análisis Instrumental*, Quinta Edición, Mc Graw Hill, Madrid, España, 2001.
- [48] E. Watson, M. O'Neill, J. Justin, N. Brenner, *Analytical Chem.*, **1964** 36, 1233.
- [49] Wendlant Haines P. J., *Thermal Methods of Analysis*, Blackie Academic & Professional, Ira Ed. 1995.

ANEXOS

TÉCNICAS UTILIZADAS

1a. Voltamperometría Cíclica

En voltamperometría cíclica (VC) [27, 37], la variación de corriente en un electrodo estacionario pequeño colocado en una disolución no agitada es provocada por una señal de potencial de forma triangular, tal como se muestra en la figura 1a.1.

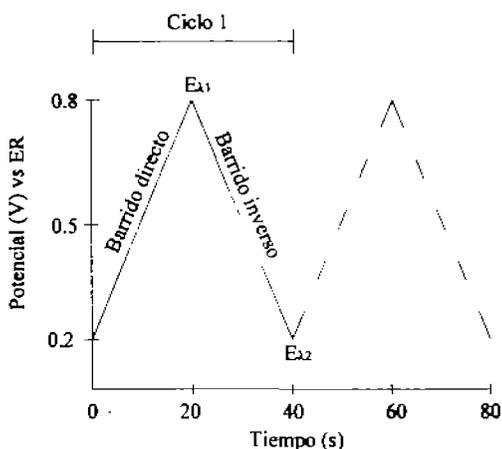


Figura 1a. 1. Señal de excitación típica para la voltamperometría cíclica.

En este ejemplo, el potencial varía primero linealmente desde +0.2 a +0.8 V con respecto a un electrodo de referencia (ER); cuando se alcanza este valor el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original de +0.2 V. La rapidez de barrido en ambas direcciones se representa por la pendiente de cada línea. Este ciclo de excitación se repite a menudo varias veces. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión (en este caso, $E_{k1}=+0.8$ y $E_{k2}=+0.2$ V) se llaman potenciales de inversión. El intervalo de potenciales de inversión elegido para un experimento dado dentro del cual tiene lugar la

oxidación o reducción del analito. Dependiendo de la composición de la muestra, la dirección del barrido inicial puede ser positiva, tal como se muestra en la figura, o negativa. El primer barrido, ya sea hacia potenciales positivos o potenciales negativos se denomina un barrido directo, mientras que uno en la dirección opuesta se le llama un barrido inverso. Generalmente, los tiempos del ciclo oscilan desde un 1 ms o menos hasta 100 s o más. En este ejemplo el ciclo es de 40 s.

La figura 1a.2 muestra el voltamperograma cíclico típico (curva corriente-potencial) cuando una disolución de una especie A, se somete a la señal de excitación cíclica que se muestra en la figura 4.1. El electrodo de trabajo es un microelectrodo estacionario de platino y el de referencia es un electrodo de *Ag/AgCl*. El potencial inicial de +0.2 V es el potencial de corriente nula, donde no hay especies reducibles u oxidables.

Cuando el potencial alcanza valores más positivos que +0.4 V, se observa una corriente anódica (punto a) debida a la oxidación de A a B. La reacción en el ánodo es entonces



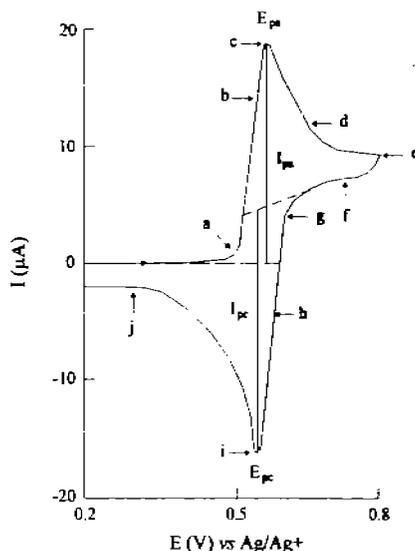


Figura Ia.2 Voltamperograma cíclico típico para una reacción reversible.

Al activarse esta reacción de oxidación se establece un perfil de concentraciones de A y B, entre el electrodo y el seno de la solución. Como el experimento se lleva a cabo con un electrodo estacionario en una solución no agitada, la difusión es la causa principal del movimiento del reactante a la superficie, en la zona conocida como capa de difusión de Nernst, la cual depende del tiempo. Se supone que las concentraciones más allá de esta capa límite se mantienen uniformes. La corriente del pico, anódico o catódico, es directamente proporcional al gradiente de concentraciones e inversamente proporcional al espesor (δ) de la capa de difusión de Nernst, como lo muestra la ecuación 4.2.

$$i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{Ia.2})$$

donde i es la corriente (Amperios), n es el número de electrones transferidos por ion (equivalentes/mol), F es la constante de Faraday (C/mol), A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión (cm^2/s), C es la concentración (mol/cm^3), y x es la distancia desde el electrodo (cm). En la región entre **a** y **c** tiene lugar un rápido aumento de la corriente a medida que la concentración superficial de A se hace cada vez menor. En el punto **b**, las concentraciones de A y B son iguales. La corriente del pico empieza a disminuir (puntos **c** a **e**) cuando la concentración de A es tan pequeña, que su contribución a la corriente es despreciable comparada con la contribución de la capa de difusión, la cual sigue extendiéndose hacia el interior del seno de la solución. En el punto **d**, la concentración de A en la superficie del electrodo es igual a cero. En el punto **e** (0.8 V) se invierte la dirección del barrido. Sin embargo, la corriente continúa siendo anódica incluso cuando el barrido se dirige a potenciales más negativos. Una vez que el potencial es suficientemente negativo, la corriente cae a cero y entonces empieza a observarse una corriente catódica. La corriente catódica resulta de la reducción de B que se ha acumulado cerca de la superficie durante el barrido directo. Esta corriente catódica (puntos **h** a **j**) da un pico (punto **i**) y después disminuye (puntos **i** a **j**) a medida que B acumulado se consume en la reacción catódica. El primer ciclo se completa cuando el potencial alcanza el valor de +0.2 V. Cuando se incrementa la rapidez de barrido, la capa de difusión no tiene el tiempo suficiente para relajarse a un estado estacionario, no se extiende tan lejos en la solución, y los perfiles de concentración no son lineales. La corriente aumenta con el incremento de la rapidez de barrido.

Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son el potencial de pico anódico E_{pa} , el potencial de pico catódico E_{pc} , la corriente de pico anódica i_{pa} y la corriente de pico catódica i_{pc} . Estos parámetros se definen tal como se muestra en la Figura 1a.2, y presentan determinadas características dependiendo del tipo de reacción.

Ib. Análisis Térmico.

Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico [47,48] se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo, el aumento de la temperatura de la muestra normalmente es de forma lineal con el tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte y una microcomputadora para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe reemplazarse durante el experimento.

Comercialmente existen diferentes diseños de termobalanzas que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 mg hasta 100 g. Sin embargo el soporte de la muestra debe estar alojado en el horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno.

El intervalo de temperatura para la mayoría de los hornos para termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. A menudo se puede variar la rapidez de calentamiento o de enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/ min . Para evitar la transferencia de energía a la balanza es necesario aislar y enfriar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno o argón para purgar el horno y evitar la oxidación de la muestra. En algunos análisis es necesario cambiar los gases de purga a lo largo del análisis.

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar directamente en la muestra. Sin embargo, este procedimiento rara vez se sigue debido a las posibles descomposiciones catalíticas de las muestras, a las potenciales contaminaciones de las mismas y a los errores de pesada que provienen de las terminales del termopar. Debido a estos problemas, las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del recipiente de la muestra.

Las termobalanzas modernas utilizan normalmente una computadora para el control de rutina de la temperatura, que compara automáticamente la tensión de salida del termopar con una tabla que se almacena en la memoria ROM y que relaciona las tensiones con la temperatura. La microcomputadora utiliza la diferencia entre la temperatura del termopar y la temperatura especificada en la memoria ROM para ajustar la tensión del calentador. Utilizando este método es posible alcanzar una concordancia excelente entre el programa de temperatura y la temperatura de la muestra. La reproducibilidad de barrido a barrido

típica de un programa concreto es de ± 2 °C en todo el intervalo de operación del instrumento.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos es limitada, ya que en este método una variación de temperatura tiene que causar un cambio en la masa del analito. Por tanto, los métodos termogravimétricos están limitados en su mayor parte a las reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción. Quizás las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentran en el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los patrones de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación.

1.c. Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo es una herramienta muy versátil aplicable a la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo [47]. Las aplicaciones se dividen en tres grandes categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo. La región más usada es la región del infrarrojo medio que se extiende aproximadamente entre 670 y 4000 cm^{-1} . En esta región, para los análisis cualitativos y cuantitativos se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión. La mayoría de los compuestos orgánicos presentan numerosos picos de absorción en el

infrarrojo medio, y encontrar un disolvente que no dé lugar a solapamientos de picos es poco común.

Una de las técnicas más populares es la formación de pastillas de KBr. Las sales de haluros tiene la propiedad de fluir en frío por lo cual, cuando se presiona suficientemente este material finamente pulverizado, presenta propiedades transparentes o traslúcidas como el vidrio. Al usar esta técnica se mezclan íntimamente un miligramo o menos de la muestra, finamente pulverizada, con aproximadamente 100 mg de polvo de bromuro de potasio seco. Generalmente, en estas técnicas, la muestra sólida se debe pulverizar hasta que el tamaño de sus partículas sea menor que la longitud de onda de la radiación para evitar los efectos de dispersión de la radiación. La mezcla se puede realizar en un mortero. Posteriormente se presiona la mezcla en un troquel especial entre 700 y 1000 Kg/cm^2 hasta obtener un disco transparente. A continuación, el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico. Siendo iónico, el KBr transmite a lo largo de la mayor parte de la región del infrarrojo hasta una frecuencia de aproximadamente 400cm^{-1} .

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares pueden explicarse asumiendo que son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente energética para producir la clase de transiciones electrónicas que se dan cuando la radiación es ultravioleta, visible o de rayos X. La absorción de radiación en el infrarrojo se limita así, en gran parte, a especies moleculares para las cuales existen pequeñas diferencias de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales. Para absorber radiación en

el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.

Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son exactamente fijas, sino que fluctúan continuamente como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Para una molécula sencilla diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo, en el caso de las moléculas poliatómicas se hace difícil, si no imposible, un análisis de esta clase, no sólo a causa del gran número de centros de vibración que presentan las moléculas grandes, sino también por las interacciones que aparecen entre algunos de estos centros y que se deben tener en cuenta. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión. Los distintos tipos de vibración se representan esquemáticamente en la siguiente figura.

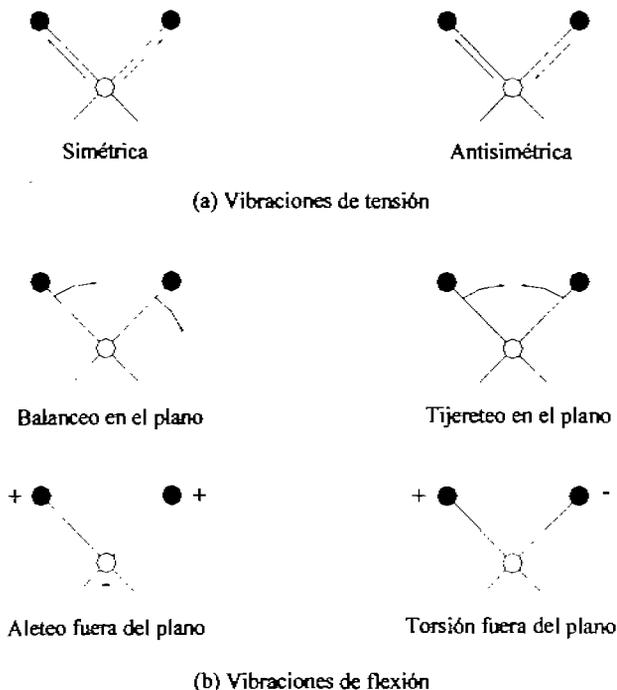


Figura Ic. 1. Tipos de vibraciones más comunes.

En una molécula que contiene más de dos átomos, son posibles todos los tipos de vibraciones que se muestran en la figura Ic. 1. Pequeñas diferencias en la estructura y composición de las moléculas dan lugar a cambios significativos en la distribución de los picos de absorción en la región del espectro conocida como región de la huella dactilar, que se extiende de aproximadamente 1200 a 700 cm^{-1} . En consecuencia, un estrecho parecido entre dos espectros en esta región constituye una fuerte evidencia de la identidad de los compuestos que producen los espectros. La mayoría de los enlaces sencillos originan bandas de absorción en estas frecuencias; como sus energías son aproximadamente iguales, se producen interacciones fuertes entre los enlaces vecinos. Las bandas de absorción son,

por tanto, la combinación de estas distintas interacciones y dependen de la estructura del esqueleto completo de la molécula. Debido a su complejidad, rara vez es posible la interpretación exacta de los espectros en esta región; por otra parte, esta complejidad es la que conduce a la singularidad y por consiguiente a la utilidad de la región para fines de identificación.

El establecimiento inequívoco de la identidad o estructura de un compuesto raras veces es posible con la sola ayuda de las tablas de correlación. Con frecuencia surgen incertidumbres como consecuencia de la superposición de frecuencias de grupo, de las variaciones espectrales dependientes del estado físico de la muestra (si es una disolución, una suspensión, una pastilla, etc.), y de las limitaciones de los instrumentos. Al emplear las frecuencias de grupo, es esencial que se considere e interrelacione el espectro completo, en vez de una pequeña parte. La interpretación basada en una parte del espectro se debe confirmar o rechazar mediante el estudio en otras regiones. La siguiente tabla muestra las frecuencias de algunos grupos orgánicos.

Tabla 1. Frecuencias de grupo de grupos orgánicos

Enlace	Tipo de compuesto	Intervalo de frecuencias, cm^{-1}	Intensidad
C-H	Alcanos	2850-2970	Fuerte
		1340-1470	Fuerte
C-H	Alquenos	3010-3095	Media
		675-995	Fuerte
C-H	Alquinos	330	Fuerte

C-H	Anillos aromáticos	3010-3100	Media
		690-900	Fuerte
C=C	Alquenos	1610-1680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600	Variable
C-N	Aminas, amidas	1180-1360	Fuerte
N-H	Aminas, amidas	3300-3500	Media
C-O	Alcoholes, éteres, ésteres,	1050-1300	Fuerte
	ácidos carboxílicos		
C=O	Aldehídos, cetonas, ésteres,	1690-1760	Fuerte
	ácidos carboxílicos		

I.d. Conductividad Eléctrica

El análisis dieléctrico mide las propiedades dieléctricas de un material en función del tiempo, temperatura y frecuencia. Los dieléctricos miden dos características eléctricas fundamentales de un material:

- Naturaleza capacitiva, la cual representa su habilidad para almacenar carga eléctrica
- Naturaleza conductiva, la cual representa su habilidad para transferir carga eléctrica

En los análisis dieléctricos se coloca una muestra entre dos electrodos de oro y se aplica un voltaje sinusoidal, creando un campo eléctrico alternante. Esto produce polarización en la muestra, la cual oscila a la misma frecuencia del campo eléctrico pero

tiene un ángulo de desfase (δ). Este ángulo de desfase se mide comparando el voltaje aplicado con la corriente medida.

La corriente medida se separa en sus componentes capacitiva y conductora via la relación que se muestra en la figura 2. La capacitancia (C) y la conductancia (1/R) se calculan con las ecuaciones siguientes:

$$C \text{ (faradios)} = \frac{(I_{\text{medida}})(\text{sen } \delta)}{2\pi f(V_{\text{aplicado}})}$$

$$\frac{1}{R} \text{ (mhos)} = \frac{(I_{\text{medida}})(\text{cos } \delta)}{V_{\text{aplicado}}}$$

I: corriente.

R: resistencia.

V: voltaje.

f: frecuencia aplicada (Hz).

δ : ángulo de desfase.

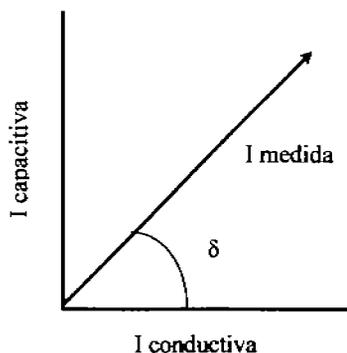


Figura I.d.1. Ángulo de desfase y componente

La corriente se puede medir con un contador de baja impedancia o usando la corriente para cargar un capacitor y entonces medir el voltaje a través del capacitor. Las mediciones de capacitancia y conductancia son utilizadas para calcular las siguientes variables, las cuales proveen información sobre el movimiento molecular:

Permitividad (ϵ'), que es proporcional a la capacitancia y mide la alineación de los dipolos.

Factor de Pérdida (ϵ''), que es proporcional a la conductancia y representa la energía necesaria para alinear los dipolos y mover iones. La conducción iónica no es significativa hasta que el polímero se convierte en un fluido.

La conductividad iónica se calcula de la siguiente manera:

$$\sigma = \epsilon'' 2\pi f \epsilon_0 \quad (1.d.1)$$

Electrosynthesis, Characterization, Thermal, Optical, Electrochemical Properties and Conductivity of Conjugated Oligomers Bearing Pyrenyl Groups

Martha Aguilar-Martínez^a, Juan Manuel Reyna-González^b,
José Antonio Bautista-Martínez^a, Celso Palomar^a and Ernesto Rivera^b (✉)

(a) División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química and (b) Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior Ciudad Universitaria C.P. 04510 México D.F. México
E-mail: riverage@im.unam.mx; Fax: (5255) 56 16 12 01

Received: 28 February 2008 / Revised version: 25 June 2008 / Accepted: 28 June 2008
Published online: 15 July 2008 – © Springer-Verlag 2008

Summary

In this paper, we report the electrochemical polymerization of 1-ethynylpyrene (EP), 1-(but-1-yn-3-enyl)pyrene (BP) and 1-(4-trimethylsilylbuta-1,3-dienyl)pyrene (TMSBDP). The obtained oligomers were characterized by FTIR and NMR spectroscopies. Thermal properties of these compounds were determined by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, and their optical properties by absorption and fluorescence spectroscopies. Electrical conductivity of the oligomers was measured in the doped state.

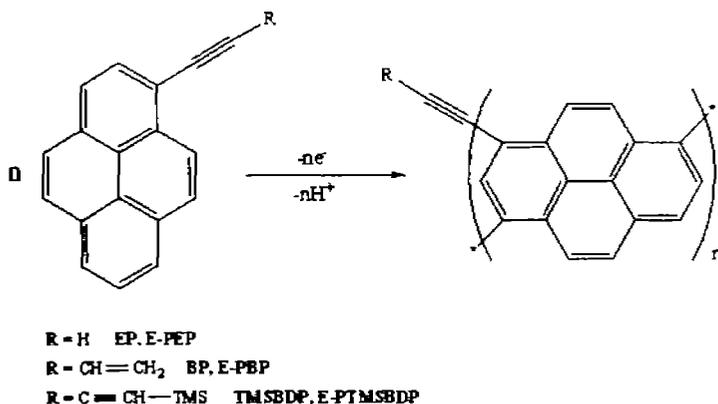
Introduction

Over the last 30 years, π -conjugated polymers have been considered as promising materials for the development of electronic devices such as light emitting diodes, photovoltaic cells and non-linear optical systems. Opto-electronic properties vary significantly depending on the conjugation length between the consecutive repeat units [1-9]. In previous works, we carried out the chemical polymerization of 1-ethynylpyrene (EP) and other related monomers under different reaction conditions [10-11]. Catalytic polymerization of EP with WCl_6 resulted in the formation of *trans*-poly(1-ethynylpyrene) (*trans*-PEP) with molecular weights ranging from 24,000 to 470,000 g/mol and polydispersities between 2.9 to 11 [10]. Polymerization of EP was also carried out using the catalytic system (3-methyl-indenyl)(PPh₃)Ni-C≡C-Ph and methylaluminoxane (MAO) [11]. This method provided the formation of soluble *cis*-transoidal poly(1-ethynylpyrene) (*cis*-PEP) with molecular weights from $M_w = 2,200$ to 24,000 g/mol and polydispersities about 2. In both cases, the polymerization takes place exclusively through the triple bond present in the monomer. Furthermore, we carried out a comparative investigation between the thermal, optical, electrochemical properties and conductivity of poly(1-ethynylpyrene) in function of the configuration of the polyacetylene backbone and the internal stacking of pendant aromatic groups [12-13]. We also performed an in-depth study of the electrochemical behavior of pyrene, 1-ethynylpyrene, 1-(but-1-yn-3-enyl)pyrene and 1-(4-trimethylsilyl)buta-

1,3-diyne)pyrene by cyclic voltammetry in acetonitrile. It was found that these monomers disclose an irreversible anodic peak around 1260 - 1670 mV vs Ag/AgCl, which is significantly influenced by the electronic and steric effects of the substituents [14].

In the present work, we report the electrochemical polymerization of three pyrene derivatives: 1-ethynylpyrene (EP), 1-(but-1-yn-3-enyl)pyrene (BP) and 1-(4-trimethylsilylbutyl-1,3-diyne)pyrene (TMSBDP). Unlike the chemical method, electrochemistry led to the formation of linear oligomers, where the polymerization takes place mainly through the aromatic rings, so that the triple bonds present in the monomers remain intact. We selected pyrene containing monomers in this work, because pyrene is an efficient fluorescent probe, which has been successfully used as a molecular label in the study of a huge variety of polymers [15-25].

The molecular structures of the obtained substituted poly(pyrenylene)s: poly(1-ethynylpyrene) (E-PEP), poly(1-but-1-yn-3-enyl)pyrene (E-PBP) and poly(1-(4-trimethylsilylbutyl-1,3-diyne)pyrene) (E-PTMSBDP), where E indicates that the oligomer was obtained electrochemically, are shown in Scheme 1.



Scheme 1. Electro-synthesis of the oligomers: E-PEP, E-PBP and E-PTMSBDP.

Experimental

Chemicals and Monomers

Acetonitrile (Aldrich, HPLC Grade) was distilled over phosphorous pentoxide (P₂O₅) in order to remove traces of water. Tetraethylammonium tetrafluoroborate (Aldrich) was recrystallized from an acetone-hexane solution, and dried overnight under vacuum at 60°C. Synthesis of EP, BP and TMSBDP was achieved according to the procedures previously reported by us [10].

Cells, Electrodes, and Apparatus

All experiments were carried out in a three-electrode undivided cell, using acetonitrile (ACN) as solvent, tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et₄NBF₄) as supporting

electrolyte and an Ag-AgCl as reference electrode. Platinum was used as the working and auxiliary electrode in disc, wire and foil shape. In cyclic voltammetry experiments, the working electrode was a platinum disc with a surface area of 0.0314 cm² and the auxiliary electrode was a platinum wire. For the synthesis of the oligomers in an amount enough to enable characterization, a Pt foil with a 2 cm² surface area was used as working electrode, as well as a 4 cm² foil as an auxiliary electrode. An Autolab PGSTAT100 potentiostat was employed for cyclic voltammetry and a PAR 173 potentiostat/galvanostat for exhaustive electrolysis.

FTIR spectra of the oligomers were recorded on a Nicolet FTIR 5 DXB spectrometer using KBr pellets of the samples. ¹H-NMR spectra of the oligomers in d₄-THF solution were recorded at room temperature on a Bruker Avance 400 MHz spectrometer.

Thermal properties of the oligomers, E-PEP, E-PBP, and E-PTMSBDP were studied by thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). TGA was conducted on a Hi-Res TGA 2950 Instrument (from 0 to 1000°C) and DSC was carried out on a DSC 2910 instrument (from 25 to 200°C), in both cases with a heating rate of 10°C/min. T₅ (5% weight loss temperature), T₁₀ (10% weight loss temperature), and T_m (melting point) were determined for all compounds.

For UV-vis and fluorescence spectroscopies, tetrahydrofuran (THF) was purchased from Aldrich (spectrophotometric grade). Prior to use, the solvent was checked for spurious emission in the region of interest and found to be satisfactory. The absorption spectra in solution were recorded on a Varian Cary 1 Bio UV/vis spectrophotometer (model 8452A) using 1 cm quartz cells and solute concentrations of 1-3 × 10⁻⁵ M for the oligomers. It has been verified that the Beer-Lambert law applies for the concentrations used. Fluorescence spectra corrected for the emission detection were recorded on a Spex Fluorolog-2 spectrophotometer with an FZT11 special configuration. Each solution was excited near the absorption wavelength maximum using a 1 cm quartz cell. For the oligomers, a concentration of about 1-3 × 10⁻⁶ M was used, giving absorbances of less than 0.1 in order to avoid any inner filter effect. Molecular modeling was performed in model oligomers with the program Hyperchem 6.0 for Windows. Geometry optimization was estimated by semi-empirical calculations using the PM3 method.

Procedure

Electrolytic solutions were prepared with 0.1 M Et₄NBF₄ in ACN. Prior to each experiment, the electrochemical cell was placed inside a Faraday cage and the electrolyte was purged with nitrogen for 40 min, and the reference electrode was immersed in dry acetonitrile for 20 min. Potential sweeps were performed from low (OCP) to high potentials, up to a potential (E₁) in which the direction of the scan was reversed. Before each measurement, the working electrode was cleaned and polished with 0.05 μm alumina (Buehler), wiped with a tissue and washed with distilled water. In all the experiments reported here, potentials are referred to the ferrocinium/ferrocene (Fc⁺/Fc) redox system. In order to investigate the electrochemical behavior of the monomers, a concentration of 1 mM was used. For electropolymerization experiments higher concentrations were utilized. To prepare samples to be used for whole characterization, a concentration of 7.5 mM was employed. Once the oligomer samples were obtained, they were washed with pure ACN in order to remove the unreacted monomer and then dried at room temperature.

Results and Discussion

Electropolymerization of EP, BP and TMSBDP

The voltammetric behavior of substituted pyrenes depends in a big measure on the nature of the substituents [26, 27]. Figure 1A shows the cyclic voltammogram at 100 mVs^{-1} corresponding to 1 mM pyrene. In the forward scan two anodic signals are observed: one shoulder located at about 0.949 V (Ia), followed by a broad peak centered at 1.270 V (IIa). At the reverse scan it appears a cathodic peak at 0.526 V (Ic). When the potential scan is switched at the beginning of the broad oxidation peak (peak IIa), the polymerization is inhibited. On the other hand, when it is switched at the oxidation shoulder (Ia), a dark oligomer film is deposited on the electrode surface. Figure 1B shows the voltammograms corresponding to the electro-oxidation of 5 mM pyrene in the presence of 0.1 M Et_4NBF_4 , employing a scan rate of 20 mVs^{-1} . When the potential scan is switched at $E_1=0.938 \text{ V}$, current increases with each cycle, which indicates a successful electroactive film growth. During this process two peaks appear, Ic' and Ia' , which correspond to the reduction and oxidation of the formed polypyrene film (E-PPy) respectively. As the film grows during the polymerization, the voltammetric wave associated with the oxidation of the oligomer becomes slightly more positive and the reduction wave becomes more negative with successive scans. This is due to the presence of a spherical diffusion regime towards the holes that the film could present or to the resistivity of the film itself, which causes the electron transfer rate to become slower with respect to that of the platinum non modified surface. The resulting polypyrene (E-PPy) was doped by the incorporation of the supporting electrolyte anions into its framework. After cycle 20, the anode began to be passivated by the electrodeposited product; this means that it is not possible to obtain a higher molecular weight polymers. The resulting film can be peeled off from the electrode surface when at least 7.5 mM monomer is used and after a minimum of 12 cycles. Figure 2A shows the cyclic voltammograms at 100 mV/s , which correspond to monomers BP, EP, and TMSBDP. By contrast, unlike the voltammogram obtained for pyrene (Figure 1A), these monomers do not show any cathodic signal in the reverse scan. However, in the forward scan, two anodic signals can be seen for pyrene derivatives: a shoulder (Ia) located at about 0.892 V (BP), 0.941 V (EP), and 1.030 V

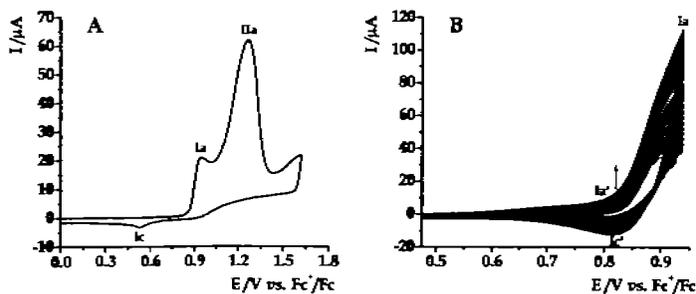


Figure 1. Cyclic voltammograms obtained from A) 1 mM Py in 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, at 100 mVs^{-1} , and B) 5 mM Py in 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, at 20 mVs^{-1} , $E_1 = 0.938 \text{ V}$.

(TMSBDP) followed by a broad peak (IIa) centered at 1.252 V (BP), 1.330 V (EP) and 1.358 V (TMSBDP). As in the electrochemical polymerization of pyrene, when the potential scan is switched at the oxidation shoulder (Ia), a dark oligomer film is obtained. Figure 2B shows the voltammograms corresponding to the electrochemical polymerization of 5mM EP in the presence of 0.1 M Et_4NBF_4 at 20 mVs^{-1} by the application of successive potential scans. When the potential scan is switched at $E_s=0.900 \text{ V}$ current increases with each cycle due to the growth of the E-PEP chain. Molecular weights (M_w) of E-PEP, E-PBP, and E-PTMSBDP were estimated by GPC in THF using polystyrene as standard and were found to be 2,300, 2,500, and 2,250 g/mol, respectively. Cyclic voltammetry characterization of the obtained oligomers was performed in acetonitrile solutions containing only supporting electrolyte. All the films present a current decrease with successive scans (not shown) until a typical reproducible voltammetric behavior, after seven scans, is established.

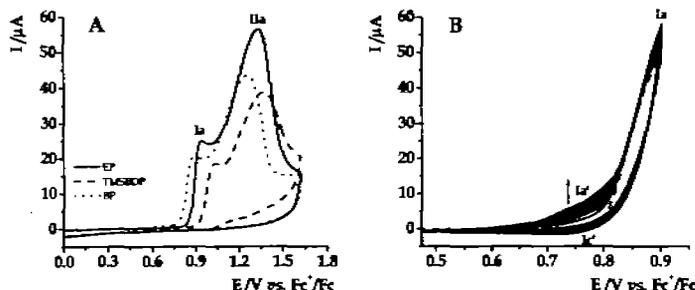


Figure 2. Cyclic voltammograms obtained from A) 1mM BP, EP, and TMSBDP in 0.1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, at 100 mVs^{-1} , and B) 5mM EP in 0.1M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$, at 20 mVs^{-1} . $E_s = 0.90 \text{ V}$.

FTIR Spectra of the oligomers

Since the $^1\text{H-NMR}$ spectra of the oligomers (not shown) exhibited very broad bands in the aromatic region between 6–8.5 ppm, which did not provide very much information about the structure of these materials, the structure of the oligomers was supported by FTIR spectroscopy. Figure 3A shows the spectrum of 1-ethynylpyrene (EP). The bands located at 3432 and 3290 cm^{-1} are characteristic vibration bands of the terminal alkyne bond ($\equiv\text{C-H}$), whereas the bands at 2370 and 2090 cm^{-1} are related to the vibration bands of the alkyne triple bond ($\text{C}\equiv\text{C}$) [11, 28]. The bands at $1640\text{--}1620 \text{ cm}^{-1}$ are due to the $\text{C}=\text{C}$ stretching vibrations, while the band at 1600 is related to the C-H bending vibration of the pyrene rings. On the other hand, the stretching band at 3040 cm^{-1} is associated with the C-H of the pyrene rings, whereas the bands at 1180 , 841 , 750 and 642 cm^{-1} are attributed to the out-of-plane bending vibration of the three adjacent C-H bonds of pyrene rings [11, 25, 28–31].

It is very well known that positions 1,3,6,8 are the more reactive sites in pyrene [14, 32]. In our monomers, position 1 is occupied so that 3,8 and 3,6-couplings take place (sterically favored), but also traces of 3,3 (sterically unfavored), 6,6 and 6,8-couplings could be present in the oligomers. When comparing of the FTIR spectrum of E-PEP

(Figure 3B) with the corresponding monomer EP (Figure 3A), the oligomers exhibit a much weaker intensity band at 750 cm^{-1} , which can be attributed to the out-of-plane vibrations of the three C-H bonds of the pyrene unit. However, the band at 841 cm^{-1} , due to the two adjacent bonds of pyrene rings did not decreased in intensity. Such spectral results indicate that the polymerization of pyrene occurred through an α - α coupling of the pyrene rings. These data match well with those previously reported by Shi *et al* for the electrochemically synthesized polypyrene [30, 31]. Taking into account the steric effect of the substituents, we believe that 3,6 coupling and 3,8-coupling (depicted in Scheme 1 and Figure 7) predominate in the polymer backbone.

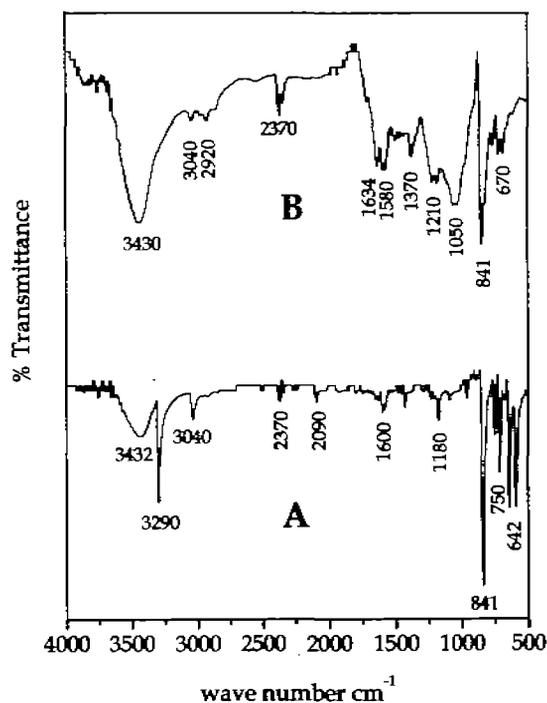


Figure 3. FTIR spectra (KBr, pressed pellet) of A) EP and B) E-PEP previously obtained from 20 mM EP in 0.1 M $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{ACN}$.

The band at 1634 cm^{-1} (Figure 3B) is due to the C=C stretching vibration of pyrene rings and that at 1600 cm^{-1} is related to the C-H bending vibration of these groups; the band at 3040 cm^{-1} is associated with the C-H stretching of the pyrene rings. We observed also a decrease in intensity of the bands at 1180 , 750 and 618 cm^{-1} , which

are associated to the out-of-plane vibration =C–H bonds of pyrene ring, as well as the presence of a band at 1050 cm^{-1} related to the incorporation of BF_4^- counterions [29]. The presence of the bands at 3430 and 2370 cm^{-1} , which are characteristic vibration bands of the alkyne group, confirm that the triple bonds present in the monomer remained intact after the reaction, so that the polymerization takes place exclusively through the pyrene units. These bands were not observed in the FTIR spectrum of chemically obtained *trans*-PEP [10]. E-PBP and E-PTMSBDP exhibited very similar FTIR spectra to that obtained for E-PEP.

Thermal Properties of the obtained oligomers

Thermal properties of the oligomers were evaluated by thermogravimetric analysis (TGA), from 0 to 900°C (Figure 4) and differential scanning calorimetry (DSC) from 20 to 200°C ; the results are summarized in Table 1. According to TGA measurements E-PEP showed a moderate thermal stability with a $T_5 = 138^\circ\text{C}$. This oligomer exhibited degradation in two steps between 250 – 600°C and beyond 800°C . DSC measurements (not shown) revealed that this oligomer displays a softening point at $T_s = 117^\circ\text{C}$. By contrast, E-PTMSBDP possesses a good thermal stability with a T_5 value of 240°C . This oligomer exhibited gradual degradation leaving 82.5% of remains at 900°C . Finally, E-PBP showed a very high thermal stability so that its T_5 value could not be determined. In particular, this oligomer showed very slight degradation, losing 3.5% weight at 900°C . According to DSC measurements, E-PBP and E-PTMSBDP exhibited no softening point in the studied range of temperatures. As we can see, the presence of additional triple bonds or double bonds in the monomer increases the thermal stability of the oligomers. The same effect was previously reported by us when we compared the thermal properties of poly(1-ethynylpyrene) and poly(1-buta-1,3-dienylpyrene) chemically obtained, using WCl_6 as catalyst [10].

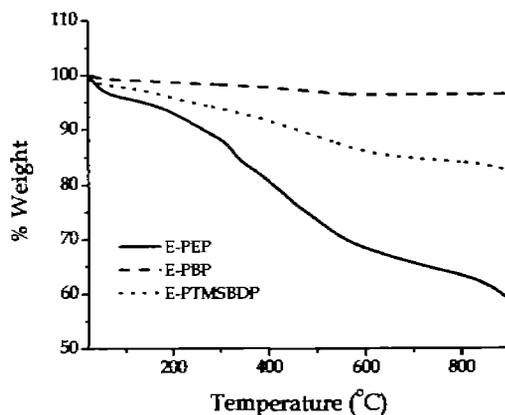


Figure 4. TGA of the obtained oligomers: E-PEP, E-PBP and E-PTMSBDP. Scan rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Table 1. Thermal, optical properties and conductivity of the obtained oligomers

Oligomer	T ₅ (°C) ^a	T _s (°C) ^a	λ _{max} (nm)	λ _{cut} (nm)	σ (S/cm)
E-PEP	138	117	358	387-407	8.4 × 10 ⁻²
E-PBP	ND ^b	-	364	387-407	2.1 × 10 ⁻²
E-PTMSBDP	240	-	358	387-407	4.6 × 10 ⁻²

^a Heating rate 10°C/min; ^b 3.5% weight lost at 900°C

Optical Properties of the Oligomers

Optical properties of the oligomers were studied by absorption and fluorescence spectroscopies and the results are summarized in Table 1. Absorption spectra of the obtained oligomers in THF solution are shown in Figure 5. The absorption spectra of E-PEP exhibited a well defined S₂ ← S₀ band at λ_{max} = 358 nm [33] with cut off at λ = 550 nm due to pyrene units present in the oligomer. On the other hand, E-PBP exhibited the same band at λ_{max} = 364 nm, slightly red shifted compared to that of E-PEP. Plus, we can observe a shoulder at λ = 377 nm, which could be due to the presence of slight pyrene-pyrene intramolecular interactions in this oligomer. By contrast, E-PTMSBDP showed a broader absorption band centered at λ_{max} = 358 nm followed by a shoulder at λ = 389 nm and a tail at λ = 430 nm, which reveal the presence of stronger intramolecular interactions between the aromatic units present in the oligomer. It is very well known that non substituted oligopyrene exhibits a twisted conformation of the polymer backbone, because of steric effects between hydrogens

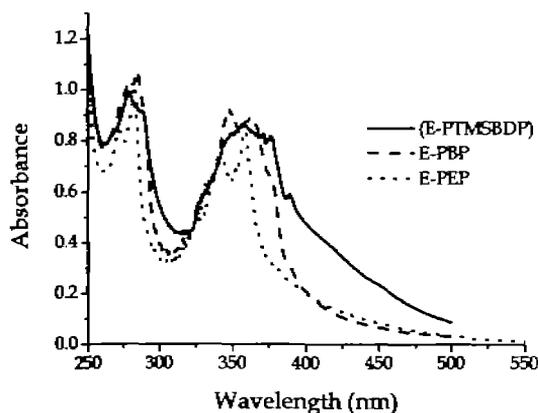


Figure 5. Absorption spectra of the obtained oligomers: E-PEP, E-PBP and E-PTMSBDP in THF solution.

belonging to neighbor pyrene units [31]. Although the presence of bulky substituents, in our obtained oligomers, the oligopyrene backbone skews from planarity as oligopyrene itself do, giving rise to intramolecular pyrene-pyrene interactions. The presence of additional triple or double bonds as substituents modify the absorption spectra of the oligomers because of donor electronic effects.

Fluorescence spectra of the obtained oligomers were very similar and exhibited an emission band at $\lambda_f = 387\text{-}407$ nm due to pyrene units in the non-associated state "monomer emission" [33]; the emission spectra of E-PEP is shown in Figure 6. Apparently, there is no excimer emission bands in the fluorescence spectra of these oligomers. Since the fluorescence spectra did not exhibit any broadening of the emission band, as in the case of other chemically obtained polypyrenylacetylenes [10], where the polymerization takes place exclusively through the triple bonds, we can affirm that the oligomers backbone is so twisted that the aromatic rings tend to behave as isolated pyrene units, giving rise mainly to "monomer emission". However, a weak emission beyond 450 nm, a wavelength where pyrene does not emit, reveals the presence of slight pyrene-pyrene interactions. Since the fluorescence spectra were recorded in very diluted solutions such interactions are undoubtedly intramolecular.

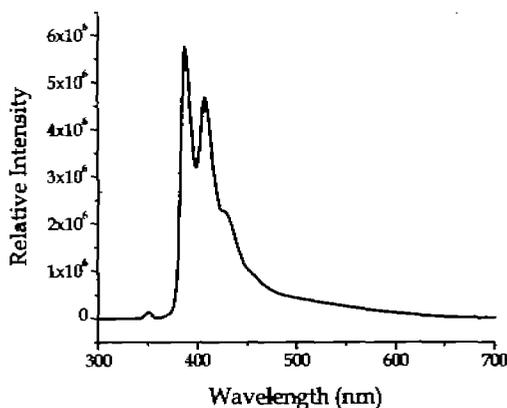


Figure 6. Fluorescence Spectra of E-PEP in THF solution ($\lambda_{exc} = 350$ nm).

Molecular Modeling and Conductivity

In order to support the results obtained by absorption and fluorescence spectroscopies, molecular modeling was performed in model pentamers of E-PPy, E-PEP, E-PBP and E-PTMSBD, by semi-empirical calculations using the PM3 method, and the obtained optimized geometries are shown in Figure 7. As we can see, all oligomers showed a twisted conformation with dihedral angles varying from $55\text{-}79^\circ$. Therefore, we can conclude that in these substituted oligopyrenes, the oligomer backbone torsions are not increased significantly by the steric effects of the lateral side groups compared to non substituted oligopyrene. However, such torsions prevent the conjugation effect

along the polymer backbone so that the emission spectra of oligomers show predominantly "monomer emission" [33].

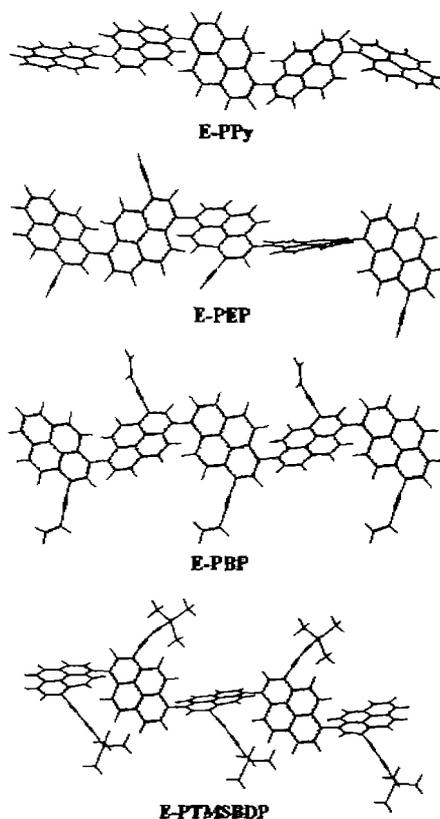


Figure 7. Optimized geometry for E-PPy, E-PEP, E-PBP and E-PTMSBDP calculated by the PM3 method.

Finally, the conductivity of the oligomers was measured in pressed pellet in the doped state giving values of $\sigma = 8.4 \times 10^{-2}$, 2.1×10^{-2} and 4.6×10^{-2} S/cm for E-PEP, E-PBP and E-PTMSBDP respectively. According to these results, E-PEP seems to be more conducting than E-PBP and E-PTMSBDP. Apparently, oligomers bearing the less bulky substituents reach a better packing in pressed pellet, thereby showing higher conductivity values in the solid state.

Conclusion

FTIR spectroscopy confirmed that the electrochemical polymerization of EP, BP and TMSBDP takes place predominantly through the aromatic rings, and the triple bonds remain intact. Typically, in the chemical process the polymerization takes place through the triple bonds. All obtained oligomers showed absorption at $\lambda_{max} = 358\text{--}364\text{ nm}$ and fluorescence at $\lambda_f = 387\text{--}407\text{ nm}$. Despite the relative absence of excimer bands, slight emission beyond 450 nm, revealed the presence of intramolecular interactions between pyrene units. Such torsions are responsible of the predominance of monomer emission in the fluorescence spectra. Molecular modeling showed that the substituents do not modify significantly the dihedral angles between pyrene units in the oligomers.

Acknowledgements. We thank Miguel Angel Caraseco, Esteban Fregoso and Gerardo Cedillo for their assistance with thermal analysis, absorption, FTIR and NMR spectroscopies. J.M. Reyna-González is grateful to DGAPA-UNAM for a postdoctoral grant. We thank also CONACYT (Projects J-48933 and 49796-Q) for financial support.

References

1. Friend RH, Gymer RW, Holmes AB, Burroughes JH, Marks RN, Taliani C, Bradley DDC, Dos Santos DA, Brédas JL, Logdlung M, Salaneck WR (1999) *Nature* 397:121.
2. Heeger AJ (2001) *Angew Chem Int Ed Eng* 40:2591.
3. Segura JL, Martín NJ (2000) *Mater Chem* 10:2403.
4. Kraft A, Grimsdale AC, Holmes AB (1998) *Angew Chem Int Ed Eng* 37:402.
5. Bernius MT, Inbasekaran M, O'Brien J, Wu WS (2000) *Adv Mater* 12:1737.
6. Bundgaard E, Krebs FC (2007) *Solar Energy Mat Solar Cells* 91:954.
7. Perepichka IF, Perepichka DF, Meng H (2005) *Adv Mat* 17:1281.
8. Yamamoto T (2002) *Macromol Rapid Comm* 23:583.
9. Pron A, Rannou P (2002) *Prog Polym Sci* 27:135.
10. Rivera E, Belletête M, Zhu XX, Durocher G, Giasson R (2002) *Polymer* 43:5059.
11. Rivera E, Wang R, Zhu XX, Zargarian D, Giasson R (2003) *J Mol Catal A* 204-205:325.
12. Belletête M, Rivera E, Giasson R, Zhu XX, Durocher G (2004) *Synth Met* 143:37.
13. Rivera E, Aguilar-Martínez M, Terrán G., Flores RF, Bautista-Martínez JA (2005) *Polymer* 46:4789.
14. Aguilar-Martínez M, Bautista-Martínez JA, Rivera E (2008) *Designed Monomers and Polymers* 11:173.
15. Piçarra S, Relogio P, Alfonso CAM, Martinho JMG, Farinha JPS (2003) *Macromolecules* 36:8119.
16. Dulameli J, Kanagalingam S, O'Brien TJ, Ingrata MW (2003) *J Am Chem Soc* 125:12810.
17. Mizayazawa K, Winik FM (2003) *J Phys Chem B* 107:10677.
18. Pradey S, Redden RA, Fletcher KA (2003) *Macromol Chem Phys* 204:425.
19. Berglund KD, Przybycien TM, Tilton RD (2003) *Langmuir* 19:2705.
20. Beaudoin E, Hiorns RC, Borisov O, François J (2003) *Langmuir* 19:2058.
21. Gao C, Qian H, Wang SJ, Wei Chen DY, Yu G (2003) *Polymer* 44:1547.
22. Morimoto H, Hashidzume A, Morishima Y (2003) *Polymer* 44:943.
23. Yusa S, Sakakibara A, Yamamoto T, Morishima Y (2002) *Macromolecules* 35: 10182.
24. Ellison CJ, Torkelson JM (2002) *J Polym Sci B Polym Phys* 40:2745.
25. Dulameli J (2006) *Acc Chem Res* 39:953.
26. Honeychurch KC, Hart JP, Kirsch N (2004) *Electrochim Acta* 49:1141.
27. Ferencová A, Bucková M, Korgová E, Korbut O, Gründler P, Wärmarm I, Štěpán R, Berek J, Zima J, Lažubka J (2005) *Bioelectrochemistry* 67:191.

28. Şahin Y, Pekmez K, Yildiz A (2002) *Synth Met* 129:117.
29. Reyna-González JM, Aguilar-Martínez M, Bautista-Martínez JA, Rivera E, González L, Roquero P (2006) *Polymer* 47:6664.
30. Lu G, Qu L, Shi G (2005) *Electrochim Acta* 51:340.
31. Lu G, Shi G (2006) *J Electroanal Chem* 586:154.
32. Heywang G, Roth S (1991) *Angew Chem Int Ed Eng* 30:176.
33. Winnik FM (1993) *Chem Rev* 93:587.