



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**SÍNTESIS Y ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE  
COMPUESTOS DEL TIPO  
TIOFENO-PIRROL-TIOFENO N-SUSTITUIDOS.**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUIMICO**

**PRESENTA**

**JAVIER TADEO LEÓN**



**MÉXICO, D.F.**

**AGOSTO**

**AÑO 2009**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Profesor: José Manuel Méndez Stivalet

**VOCAL:** Profesor: José de Jesús García Valdés

**SECRETARIO:** Profesor: Bernardo Antonio Frontana Uribe

**1er. SUPLENTE:** Profesor: Blas Flores Pérez

**2° SUPLENTE:** Profesor: Daniel Méndez Iturbide

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

INSTITUTO DE QUÍMICA DE LA UNAM

**ASESOR DEL TEMA: DR. BERNARDO ANTONIO FRONTANA URIBE**  
(nombre y firma)

**SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay):**  
(nombre y firma)

**SUSTENTANTE : JAVIER TADEO LEÓN**  
(nombre (s) y firma (s))

## Agradecimientos.

Agradezco al Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe, por sus enseñanzas durante la realización de este trabajo. También a mis compañeros de laboratorio Gerardo y Joaquín por su ayuda en numerosas ocasiones.

Agradezco la beca de licenciatura recibida a través de CONACYT por el proyecto No. 57856. *“Preparación de electrodos recubiertos con polímeros orgánicos conductores de politiofeno a partir de tertiofenos”*

Este trabajo fue presentado en el **XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, 2nd Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society.**

---

---

## SÍNTESIS Y ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE COMPUESTOS DEL TIPO TIOFENO-PIRROL-TIOFENO N-SUSTITUIDOS

### Índice

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes.	
2.1 Polímeros intrínsecamente conductores (PICs).....	2
2.1.1 Dopado de PICs.....	2
2.1.2 Síntesis de polímeros conductores.....	5
2.1.2.1 Síntesis química.....	5
2.1.2.2 Síntesis electroquímica.....	6
2.1.3 Propiedades electroquímicas de los PICs.....	8
2.1.3.1 Electrocapacitancia.....	9
2.1.3.2 Electrochromismo.....	9
2.1.3.3 Propiedades electromecánicas.....	10
2.1.4 Mecanismo de polimerización electroquímica.....	10
2.1.5 Sistemas que pueden polimerizar.....	12
2.2 Sistema Tiofeno-Pirrol-Tiofeno.....	13
2.3 Conductividad y mediciones de conductancia <i>in-situ</i> .....	18
2.3.1 Mediciones de conductancia in-situ.....	20
2.3.1.1 Calculo del valor de resistencia.....	22
2.3.2 Variedades de electrodos.....	24
2.3.2.1 Electrodos sándwich.....	24
2.3.2.2 Electrodos en paralelo.....	25
2.3.2.3 Arreglos de electrodos.....	26

---

### 3. Objetivos.

3.1. Objetivo general.....	28
3.2. Objetivos específicos.....	28

### 4. Parte experimental.

4.1 Síntesis de monómeros del tipo tiofeno-pirrol-tiofeno.....	29
4.2 Parte electroquímica.....	32
4.2.1 Celdas electroquímicas.....	32
4.2.2 Estudios de comportamiento electroquímico de los monómeros.....	34
4.2.3. Electropolimerización de los monómeros a tres diferentes potenciales de electropolimerización.....	34
4.2.4 Análisis de estabilidad de cada película electrogenerada y cálculo del nivel de dopado para cada película.....	35
4.2.5 Estudios de conductancia <i>in-situ</i> de cada película electrogenerada.....	35
4.2.6 Estudio electrocrómico.....	36

### 5. Resultados.

5.1. Síntesis de monómeros.....	37
5.2 Estudios de comportamiento electroquímico.....	38
5.3. Potenciales de oxidación de los monómeros y región de estabilidad de sus polímeros.....	41
5.4. Coloración de las soluciones de electropolimerización.....	42
5.5. Electropolimerización de los monómeros a tres diferentes potenciales.....	42

---

---

<b>5.6. Mediciones de conductancia <i>in-situ</i>.....</b>	<b>48</b>
<b>5.7. Estudio electrocrómico.....</b>	<b>55</b>
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>58</b>
<b>7. Bibliografía.....</b>	<b>59</b>
<b>8. Anexo. Espectros de compuestos sintetizados.....</b>	<b>61</b>
<b>1,4-di-(2-tienil)-1,4-butanodiona (1).....</b>	<b>63</b>
<b>1-butil-2,5-di(2-tienil)1-H- pirrol (2).....</b>	<b>66</b>
<b>4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzamina (3).....</b>	<b>75</b>
<b>bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4).....</b>	<b>85</b>

## 1. Introducción.

Desde su descubrimiento en la década de los 70's por Alan J. Heeger, Alan G. McDiarmid y Hideki Shirakawa los polímeros conductores han representado un amplio campo de investigación. Tanta ha sido la importancia que han tomado estos materiales que los responsables de su descubrimiento se hicieron acreedores al premio Nobel de Química en el año 2000.

Pero, ¿que de especial tienen estos polímeros?. Los polímeros orgánicos conocidos hasta antes de 1977 eran materiales aislantes, razón por la cual, los polímeros conductores han sido de gran interés. Estos materiales dependiendo del estado de oxidación del compuesto pueden presentar la propiedad de ser aislantes, conductores iónicos y/o conductores electrónicos-iónicos. Otras características interesantes que pueden presentar los polímeros conductores son la presencia de propiedades electrocromáticas, propiedades electromecánicas o ser solubles en disolventes orgánicos (en el caso de oligómeros).

En este trabajo se presenta la síntesis de tres monómeros basados en el sistema tiofeno-pirrol-tiofeno. Este sistema está reportado en la literatura y se caracteriza por formar polímeros intrínsecamente conductores. Estos monómeros se caracterizaron por técnicas espectroscópicas. Posteriormente, como caracterización de los polímeros se realizaron estudios de electropolimerización anódica mediante voltamperometría cíclica a tres diferentes valores de potencial de inversión (anódico), estudios de nivel de dopado, mediciones de conductancia *in-situ* y también se realizó la caracterización espectrofotométrica de los polímeros electrogenerados para dos de los monómeros que no se encuentran reportados en la literatura.



## **2. Antecedentes.**

### **2.1. Polímeros Intrínsecamente Conductores (PIC).**

Los polímeros conductores neutros del tipo PIC presentan una alternación de enlaces dobles C=C con enlaces sencillos carbono-carbono que forman un sistema  $\pi$ -conjugado a lo largo de toda la cadena polimérica. En este tipo de conductores la conjugación múltiple permite una gran deslocalización de los electrones en todo el esqueleto polimérico y le confiere una mayor estabilidad. La conductividad eléctrica es una propiedad intrínseca del material, ya que, las moléculas del polímero son capaces de conducir la electricidad .

Los PICs son compuestos electroquímicamente activos, esto significa que, es posible oxidarlos o reducirlos (doparlos), por lo que, sus propiedades físicas y químicas se verán alteradas después de llevarse a cabo el proceso redox y dependiendo del monómero empleado, pueden ser semiconductores o aislantes cuando se encuentran como compuestos neutros.

#### **2.1.1. Dopado de PICs.**

El dopado consiste en introducir cargas dentro del polímero mediante la oxidación o con menor frecuencia mediante la reducción del compuesto. Durante este proceso se generan especies cargadas, en el caso de la oxidación radicales catión o dicationes (polarones o bipolarones en la nomenclatura física ver Fig. 1) que son estabilizados por contraiones (generalmente provenientes de sales orgánicas muy voluminosas).

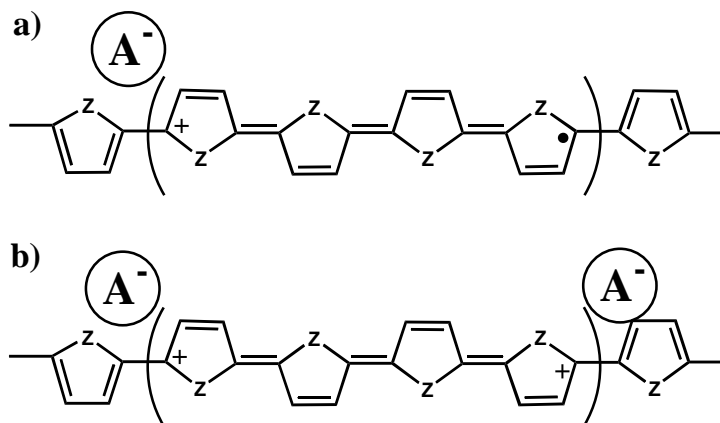


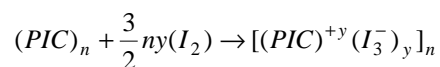
Fig. 1 a) Radical catión o polarón b) dicatión o bipolarón.

El proceso de dopado se puede realizar de las siguientes maneras [1]:

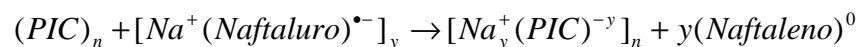
A. *Dopado químico por transferencia de carga.* Consiste en transferir cargas al polímero por el efecto de agentes químicos, los cuales oxidarán (Dopado tipo-p) o reducirán (dopado tipo-n) el polímero. Aunque el dopado químico es un proceso eficiente y rápido, es difícil de controlar. Si se desean obtener dopados completos y materiales de alta calidad con buenos rendimientos, el dopado químico es el indicado. Sin embargo, si se intentan obtener niveles de dopado intermedios por éste método, los resultados son dopados no homogéneos. Por ello el estudio del mecanismo de dopado no se puede realizar con este método.

Ejemplo:

a. Tipo-p



b. Tipo-n

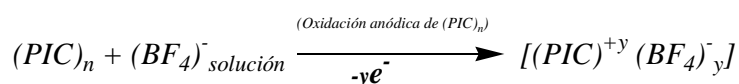


B. *Dopado electroquímico.* En este método un electrodo provee de electrones (ó los retira) al polímero y difunde contraiones (provenientes del electrolito

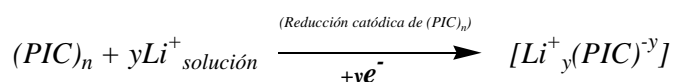
soporte) dentro (o fuera) de la estructura del polímero para compensar la carga y así mantener la electroneutralidad. El nivel de dopado es determinado por el voltaje del electrodo que soporta el polímero conductor. Al equilibrio electroquímico el nivel de dopado es definido por el voltaje. Así, empleando una celda electroquímica, es posible obtener un dopado a cualquier nivel fijando el voltaje aplicado y esperando el tiempo necesario para que el sistema alcance el equilibrio electroquímico.

Ejemplo:

a. Tipo-p



b. Tipo-n



Debido al proceso de dopado se generan dentro del polímero cargas parciales, a estas se les puede asignar un valor experimental conocido como “*nivel de dopado*” que nos permitirá monitorear el estado de oxidación del compuesto. Este proceso genera un cambio en la conductividad de polímero.

El nivel de dopado para polímeros obtenidos por síntesis electroquímica puede ser estimado de manera muy sencilla a través del cálculo de los valores de carga anódica y catódica obtenidos a partir de la voltamperometría cíclica (ver Fig. 6). Una manera de calcular el valor del nivel de dopado es mediante la ecuación 1 donde  $\delta$  es el nivel de dopado,  $Q_s$  la carga de síntesis del polímero y  $Q_r$  la carga obtenida del switching redox [2].

$$\delta \approx \frac{2Q_r}{Q_s - Q_r} \quad \text{Ecuación 1.}$$

La otra manera de calcular el nivel de dopado es mediante la ecuación 2 donde  $d_{Pol.}$  es el nivel de dopado,  $Q_{Pol.}^{Ox.}$  es la carga del switching redox y  $Q_{Gr.}$  es la carga de sín tesis del polímero [3].

$$d_{Pol.} = 2 \frac{Q_{Pol.}^{Ox.}}{Q_{Gr.}} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Ambas ecuaciones presentan resultados muy similares por lo que es posible emplear cualquiera de estas.

### 2.1.2. Síntesis de polímeros conductores.

Los polímeros conductores pueden ser obtenidos por dos rutas generales, la primera es por síntesis química y la segunda por síntesis electroquímica.

#### 2.1.2.1. Síntesis química.

Esta consiste en una oxidación del monómero por la adición de algún agente oxidante cuyo potencial de oxidación corresponda con el potencial de oxidación del monómero. Ejemplo: sales de  $Fe^{3+}$  en disoluciones de pirrol para obtener un precipitado negro de polipirrol (ver Fig. 2).

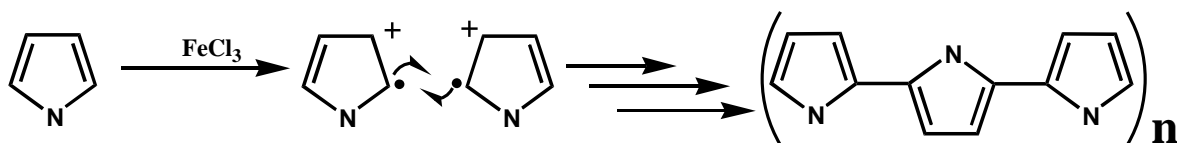


Fig. 2. Síntesis química de polipirrol.

### 2.1.2.2. Síntesis electroquímica.

Consiste en la oxidación anódica del monómero. La reacción se realiza en una celda electroquímica que contiene una disolución formada por el monómero, un disolvente y una sal soluble (electrolito soporte) que sirve para establecer la conductividad de la disolución. La celda electroquímica (ver Fig. 3) consta de un electrodo de trabajo (donde ocurre la polimerización), un contra-electrodo y un electrodo de referencia, que sirve para controlar el potencial que se aplica sobre el electrodo de trabajo.

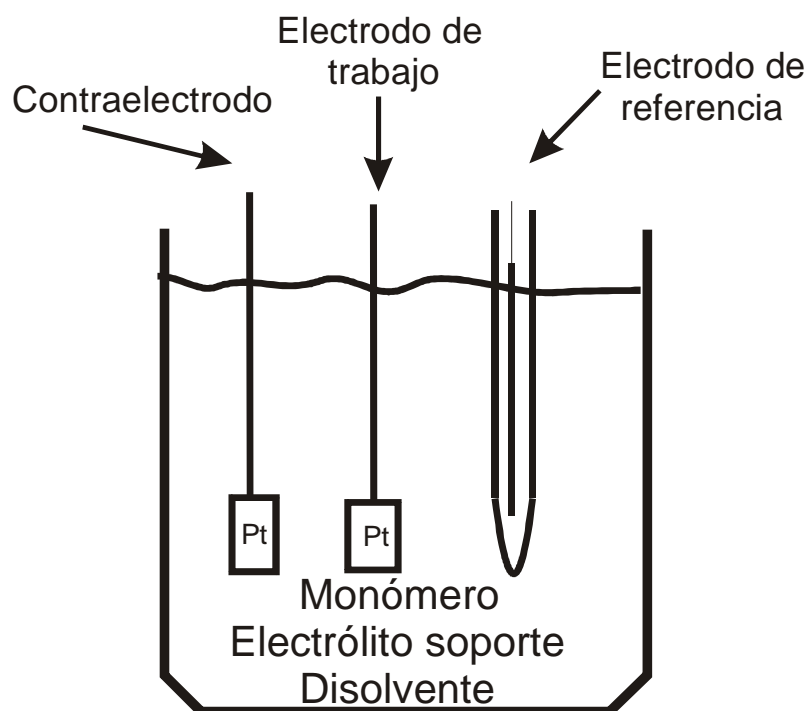


Fig. 3. Esquema de una celda electroquímica empleada para electropolimerización.

Históricamente muchos polímeros conductores están fuertemente relacionados con la electroquímica, especialmente los basados en heterociclos como el polipirrol, el politiofeno y la polianilina, debido a que fueron inicialmente sintetizados por oxidación electroquímica [2]. La polimerización electroquímica más común es la potenciodinámica, mediante la voltamperometría cíclica (VC).

Esta consiste en hacer un barrido de potencial hasta el potencial de oxidación del monómero y después hacer un barrido inverso para reducir el polímero formado (Fig. 4). Es posible monitorear y seguir el crecimiento del polímero de una manera muy clara mediante voltamperometría cíclica, ya que, el crecimiento aparece como un incremento en la intensidad de la señal redox reversible del polímero en cada ciclo sucesivo de la voltamperometría.

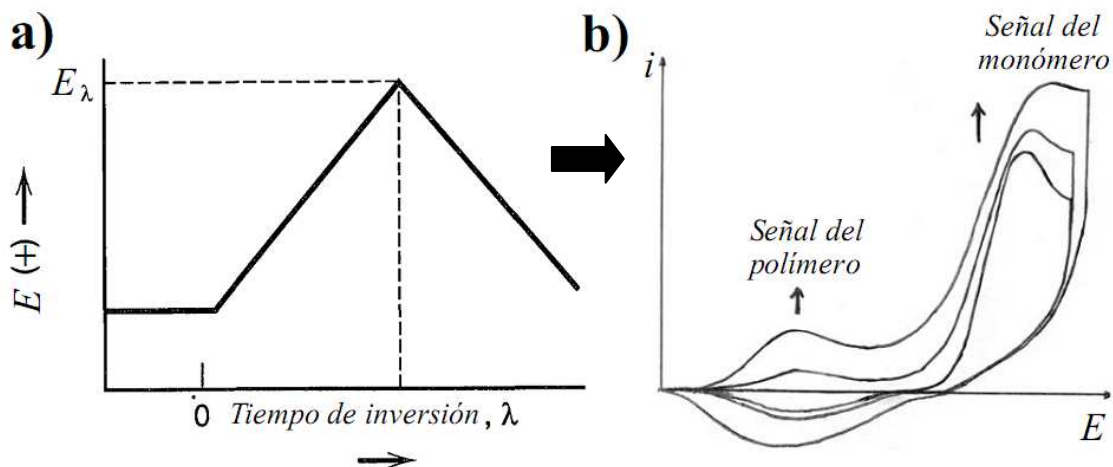


Fig. 4 a) gráfico de potencial ( $E$ ) vs tiempo correspondiente a una voltamperometría cíclica [4]. b) comportamiento típico de un monómero sujeto a electropolimerización mediante voltamperometría cíclica [2].

Los polímeros al ser electrogenerados a potenciales muy anódicos pueden presentar un efecto de sobreoxidación, que consiste en una degradación rápida del material. Se observa como un decremento en la señal de corriente al hacer varios ciclos sucesivos y en casos extremos llega a pasivarse el electrodo polimérico.

El polímero electrogenerado generalmente se deposita en forma de película sobre la superficie del electrodo debido a la formación de oligómeros cada vez más grandes e insolubles. Conforme se deposita el polímero sobre el electrodo, las propiedades de este van cambiando debido a que inicialmente se tenía un electrodo metálico y al estar completamente recubierto por el polímero se convierte en un electrodo polimérico.

Otra de las características importantes de los polímeros conductores es la reversibilidad de su estado redox que va de un estado neutro a un estado cargado (generalmente positivo). Este proceso está asociado con un cambio o deformación en la estructura del polímero que afecta su volumen.

Para conocer la estabilidad electroquímica del polímero, este es sometido a sucesivas oxidaciones y reducciones conocidas como “switching redox” (ver Fig. 5). Este proceso que hace pasar al polímero de un estado cargado a uno descargado hasta que el material cae en fatiga. Que tan rápido se degrade el polímero depende de factores como el potencial al que sea sometido durante el proceso redox, la velocidad de barrido a la que se lleve a cabo o el medio en que se realice el análisis.

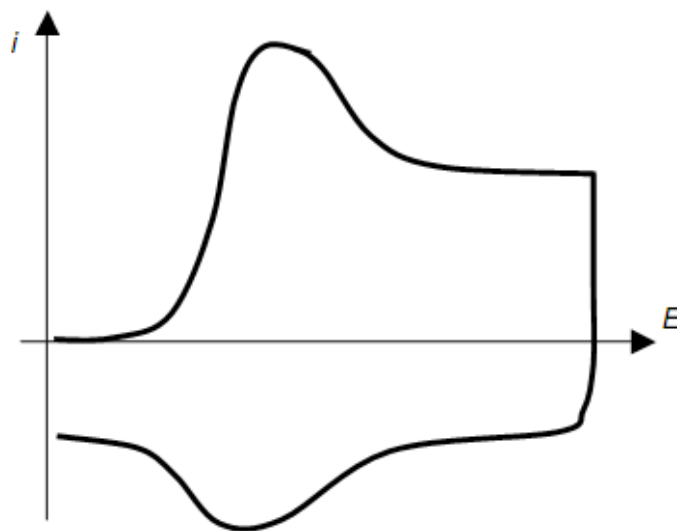
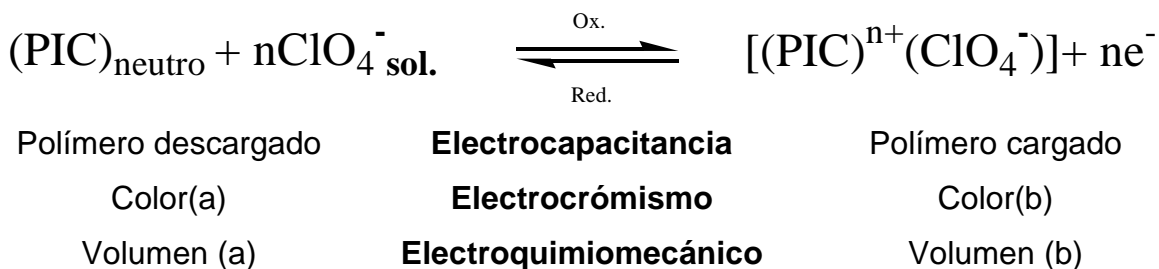


Fig. 5. Voltamperometría cíclica típica de un PICs sometido a switching redox. [2]

### 2.1.3. Propiedades electroquímicas de PICs.

Al dopar un polímero conductor estamos cambiando su estado de oxidación y también sus propiedades, algunas de las más importantes aparte de la conductividad son [5]:



**2.1.3.1. Capacidad de almacenamiento de carga (electrocapacitancia):** se define como la carga almacenada por unidad de masa y depende mucho de las condiciones de síntesis del polímero. La carga se obtiene a través del proceso de dopado, el cual si es reversible, entonces es posible pasar de un estado cargado a uno descargado y viceversa. La manera de calcular la carga acumulada en el polímero es por voltamperometría cíclica a partir de la ecuación presentada en la Fig. 6 o por integración directa de la intensidad de corriente con respecto al tiempo.

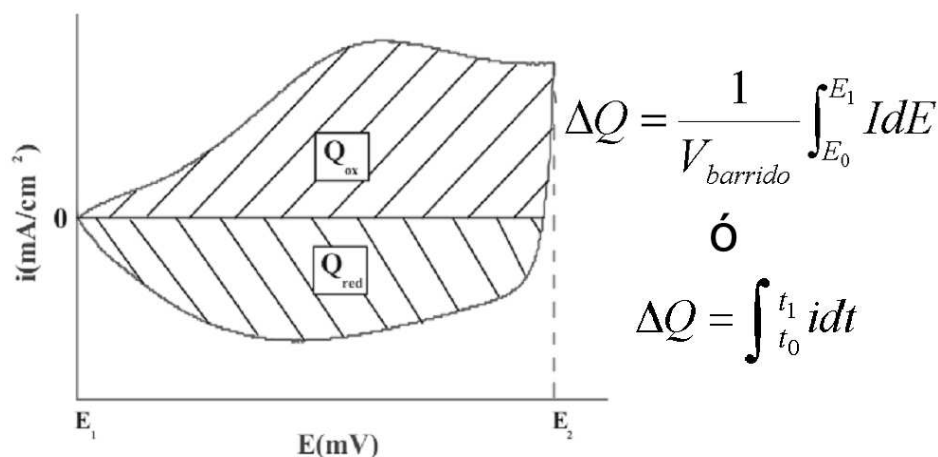


Fig. 6. Ecuación para obtener cargas anódicas y catódicas a partir de voltamperometría cíclica.

**2.1.3.2. Electrocromismo:** las películas finas de polímero presentan diferentes colores en los estados oxidados y reducidos debido a la formación o consumo reversible de radicales catión (polarón) y dicaciones (bipolarón).



**2.1.3.3. Propiedades electroquimiomecánicas:** El proceso de dopado reversible de un polímero provoca un aumento o descenso, respectivamente, del volumen debido a la apertura de la red polimérica que deja entrar a los contraiones solvatados. Un mecanismo contrario ocurre al ser expulsados, durante el dedopado. Este cambio reversible de volumen da lugar a un cambio reversible en la longitud y el espesor. Como el proceso es reversible se obtiene un movimiento mecánico, a través del control electroquímico de los procesos redox en el polímero. Esta es una propiedad electroquimiomecánica: una corriente eléctrica promueve reacciones químicas las cuales originan un movimiento mecánico. Esta propiedad tiene aplicación en dispositivos denominados actuadores (Actuators) o músculos artificiales [6].

#### **2.1.4. Mecanismo de polimerización electroquímica.**

Los mecanismos de electropolimerización son complejos debido a la gran cantidad de variables que pueden participar, alguna de ellas son el disolvente, el electrolito soporte o el material del que está hecho el electrodo. Al cambiar alguna de estas variables los resultados pueden diferir demasiado obteniéndose resultados como productos no poliméricos o variaciones en las propiedades del polímero, entre ellas su conductividad y solubilidad.

De una manera muy general, el proceso de electropolimerización comienza con la oxidación del monómero y la formación de la especie monómero radical catión (ver Fig. 7). El siguiente paso es la condensación de las especies monómero radical catión y la posterior eliminación de 2 protones para generar dímeros. El siguiente paso es la oxidación de dímeros -que son más fáciles de oxidar que los monómeros- para generar dímeros radical catión, estos a su vez se pueden condensar con ellos mismos o con monómeros radical catión para obtener

trímeros y tetrameros. Los siguientes pasos involucran factores como afinidad de deposición de las especies sobre el electrodo, solubilidad, a la distribución de cargas sobre los oligómeros y a las posibles reacciones entre radicales cationes y especies neutras.

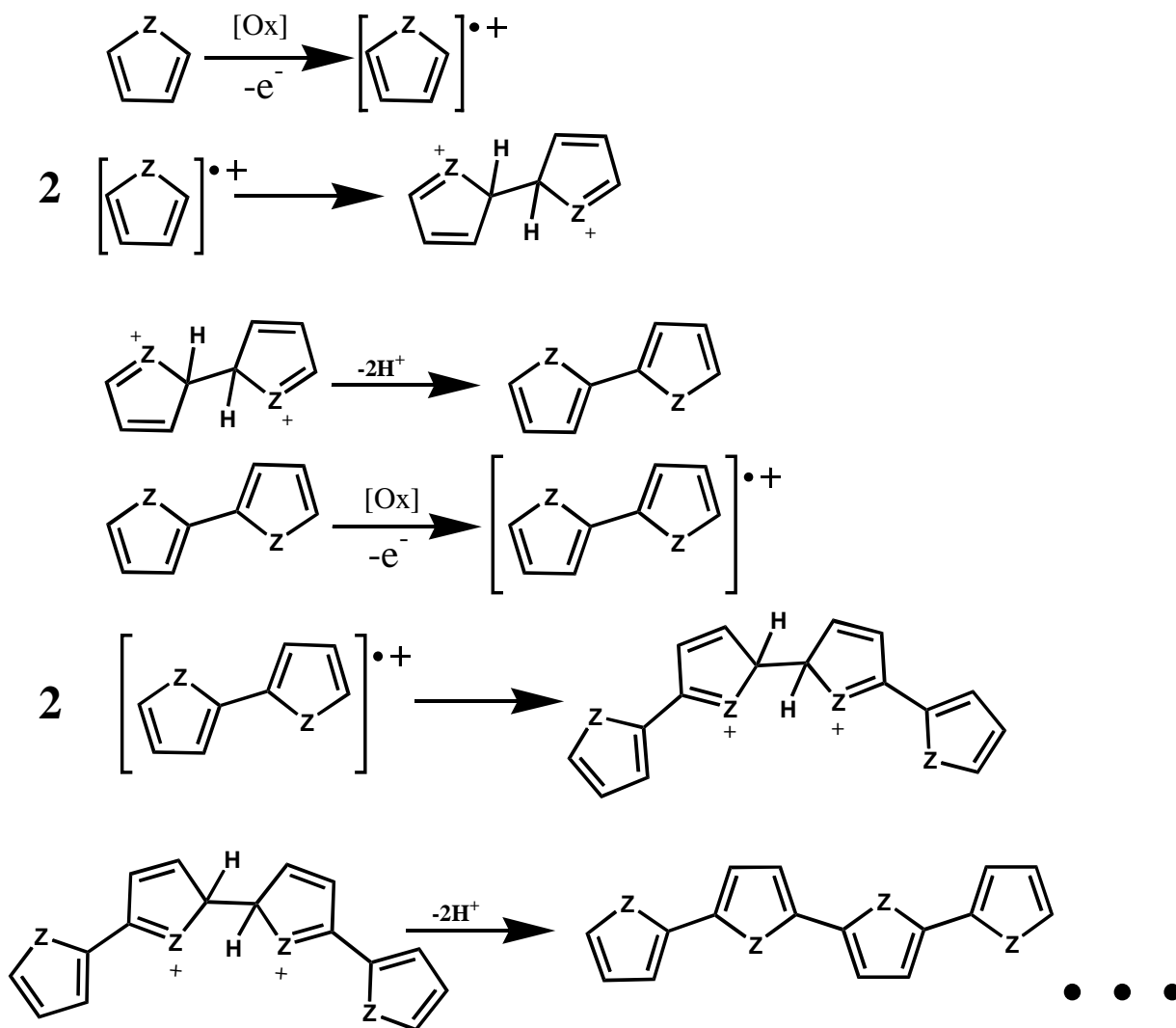


Fig. 7 Primeros pasos del Mecanismo general de polimerización para compuestos heterocíclicos de 5 miembros (Z= N o S) [2]

### 2.1.5. Sistemas que pueden polimerizar.

Los compuestos clásicos empleados como monómeros consisten en heterociclos aromáticos, compuestos aromáticos o compuestos ricos en electrones como el acetileno. Algunos monómeros sencillos (sin sustituyentes) son el selenofeno, pirrol, tiofeno, anilina, benceno y piridina (Fig. 8). Todos estos compuestos pueden ser polimerizados electroquímicamente y las propiedades de cada polímero son muy diferentes.

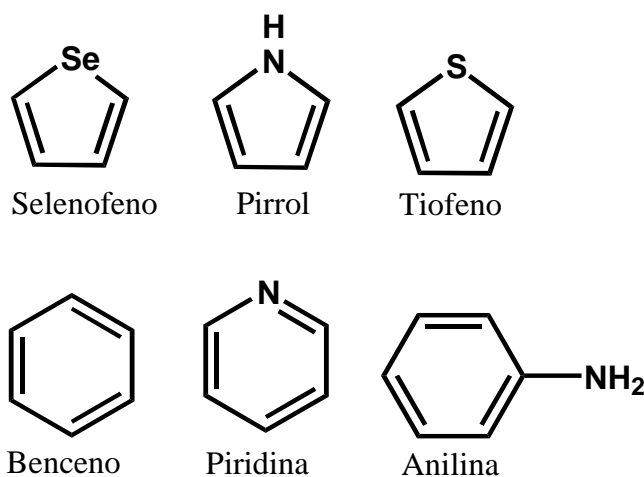


Fig. 8. Monómeros comunes empleados en la síntesis de polímeros conductores.

Una de las características más interesantes de los monómeros es la facilidad de funcionalizarlos, esto es, colocar grupos funcionales como sustituyentes que les confieran nuevas propiedades al polímero [7]. Esto hace que los derivados o la combinación de monómeros presenten diversas propiedades que monómeros sin sustituyentes no presentan. Al funcionalizar un monómero se obtienen algunas ventajas como la regularidad de los sustituyentes dentro de la cadena polimérica, en algunos casos una mayor estabilidad del polímero o características de autodopado. También existe la posibilidad de que el monómero no sea capaz de polimerizar o sólo forme cadenas de unas cuantas unidades monoméricas, que podrían ser solubles y por lo tanto no se depositarán sobre el electrodo en una polimerización electroquímica.

Durante las ultimas dos décadas, se han sintetizado monómeros con estructuras cada vez más complejas; formados generalmente de combinaciones de heterociclos aromáticos como tiofeno, pirrol, anilina, etc,(Fig. 9).

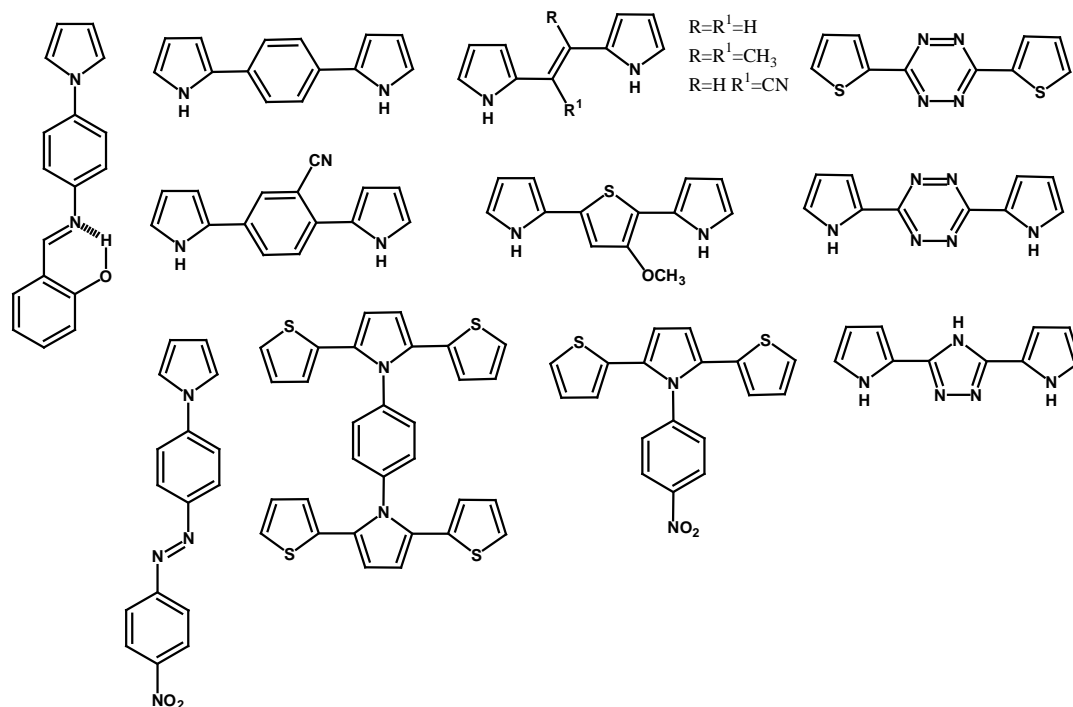


Fig. 9. Monómeros basados en tiofeno y pirrol.

Este tipo de monómeros funcionalizados, en muchas ocasiones presentan varias propiedades deseables en materiales de uso cotidiano. En el caso de sensores y biosensores también pueden presentar selectividades a sustancias específicas y una muy alta sensibilidad.

## 2.2. Sistema tiofeno-pirrol-tiofeno.

De la gran variedad de compuestos, es de nuestro especial interés los basados en el sistema tiofeno-pirrol-tiofeno. Este tipo de sistemas presenta propiedades interesantes como monómero y también como polímero.

El sistema tiofeno-pirrol-tiofeno (como monómero) puede ser útil como donador de electrones para sistemas aceptor-donador-aceptor para reacciones de transferencias de electrones fotoinducidas (Ver Fig. 10).

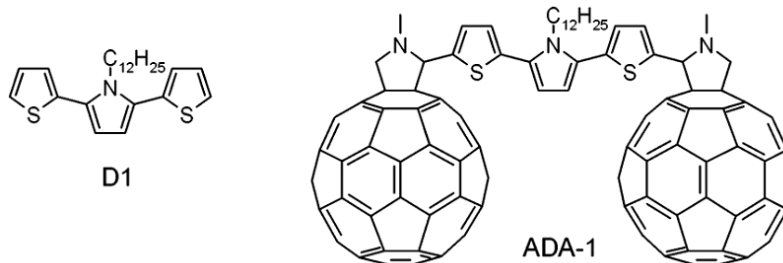


Fig. 10. Ejemplo de sistemas aceptor donador aceptor de electrones conteniendo como base un sistema tiofeno-pirrol-tiofeno [8].

Otra característica que puede presentar es la formación de radicales catión y por lo tanto propiedades magnéticas en el caso de compuestos que no son capaces de polimerizar. Por ejemplo en la Fig. 11 las señales (reversibles) en 0.65 y 0.66v corresponden a estados radical y diradical catión respectivamente.

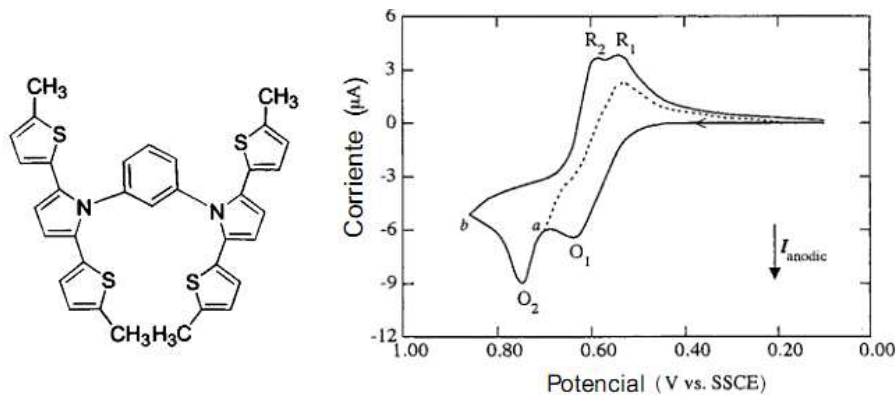


Fig. 11. Sistema tiofeno-pirrol-tiofeno que presenta radicales catión reversibles [9].

Otra característica interesante es la facilidad de introducir sustituyentes que pueden ser muy voluminosos y lograr polimerizar, esto generalmente no es posible con sistemas monoméricos de base más pequeña (ver Fig. 12).

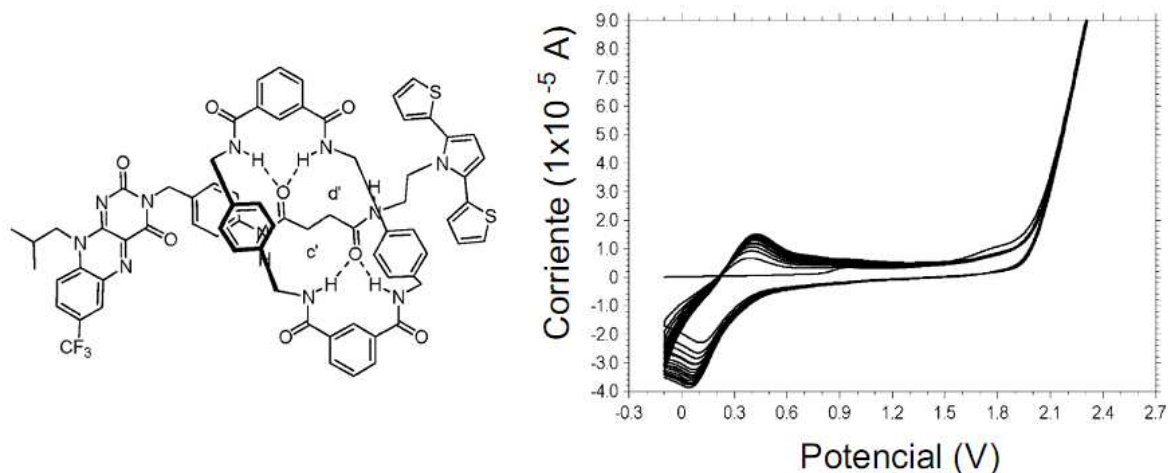


Fig. 12. Polimerización de un sistema tiofeno-pirrol-tiofeno con un sustituyente derivado de rotaxano [10].

Como polímero las propiedades electrocrómicas de este sistema son tal vez las más importantes, principalmente porque la gama de colores que puede presentar es muy amplia (Fig. 13). Por otra parte, los monómeros con este sistema en muchas ocasiones polimerizan a valores de potencial menores a los que presentan otros monómeros derivados de pirrol o tiofeno.

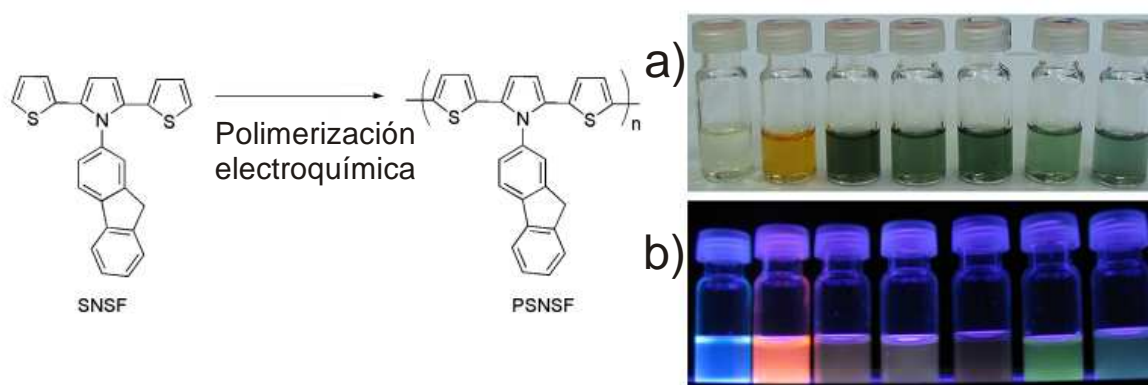


Fig. 13. a) de izquierda a derecha monómero SNSF y sus polímeros (PSNSF) crecidos a 0.0 V en NMP, 0.0V, 0.25 V, 0.50 V, 0.75 V, 1.0 V en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  respectivamente. Las muestras de b) bajo una luz UV de 365nm [11].

Esto puede resultar aún más interesante cuando se realizan copolimerizaciones, ya que la gama de colores que pueden obtenerse a partir de un mismo juego de monómeros aumenta considerablemente (Ver Fig. 14).

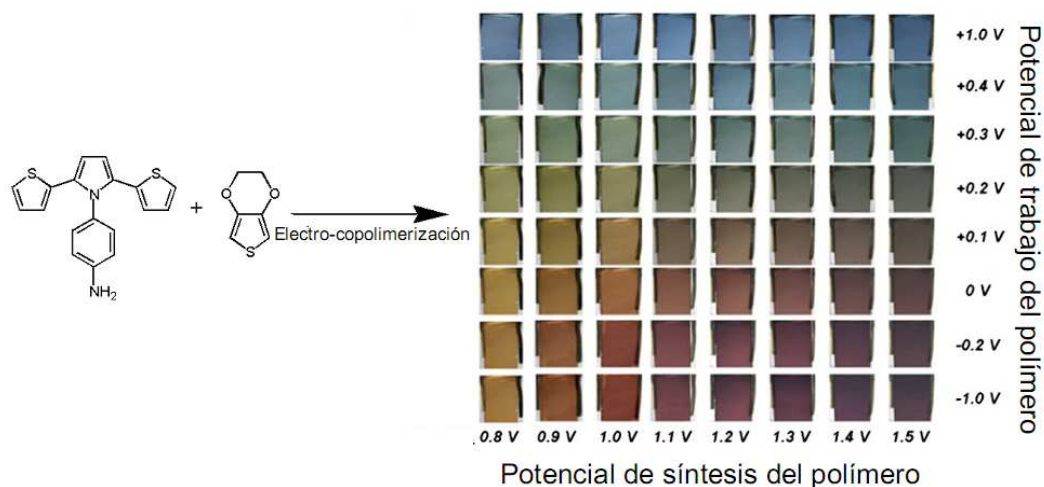


Fig. 14. Colores que presentan los copolímeros de un derivado del sistema tiofeno-pirrol-tiofeno a diferentes potenciales de síntesis y trabajo del polímero [12]

La estabilidad de los copolímeros también se ve aumentada como en el caso de la Fig. 15 donde después de 500 ciclos el polímero sigue funcional y con una gran parte de la carga almacenada inicialmente.

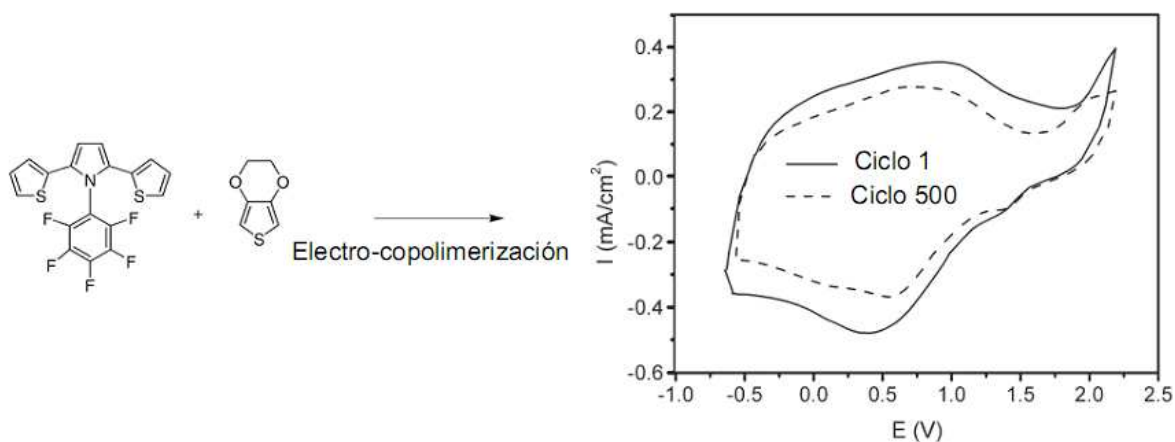


Fig. 15. Ejemplo de la estabilidad que pueden presentar los copolímeros de sistemas tiofeno-pirrol-tiofeno [13].

Por otra parte el sistema tiofeno-pirrol-tiofeno también ha sido empleado para la fabricación de biosensores capaces de detectar con una muy alta sensibilidad (detección límite de  $1.82 \times 10^{-21}$  mol L<sup>-1</sup>) el virus de la hepatitis C [14].

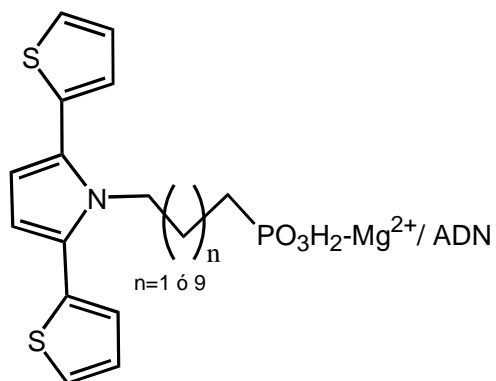


Fig. 16. Sistema tiofeno-pirrol-tiofeno empleado para la fabricación de biosensores capaces de detectar el virus de la hepatitis C con una detección límite de  $1.82 \times 10^{-21}$  mol L<sup>-1</sup> [14].



### 2.3. Conductividad y mediciones de conductancia *in-situ*.

Al dopar un PIC su conductividad, en comparación a la del polímero neutro, cambiará considerablemente. Esta transición que sufre el material, al pasar de un estado neutro a un estado oxidado (ó reducido), se le conoce como transición “Aislante–Metal” o “Metal-Aislante”; en ella por efecto del cambio en el estado de oxidación el polímero quedara cargado y los valores de conductividad pueden aumentar en ocasiones en más de 10 ordenes de magnitud [15,16] (ver Fig. 17).

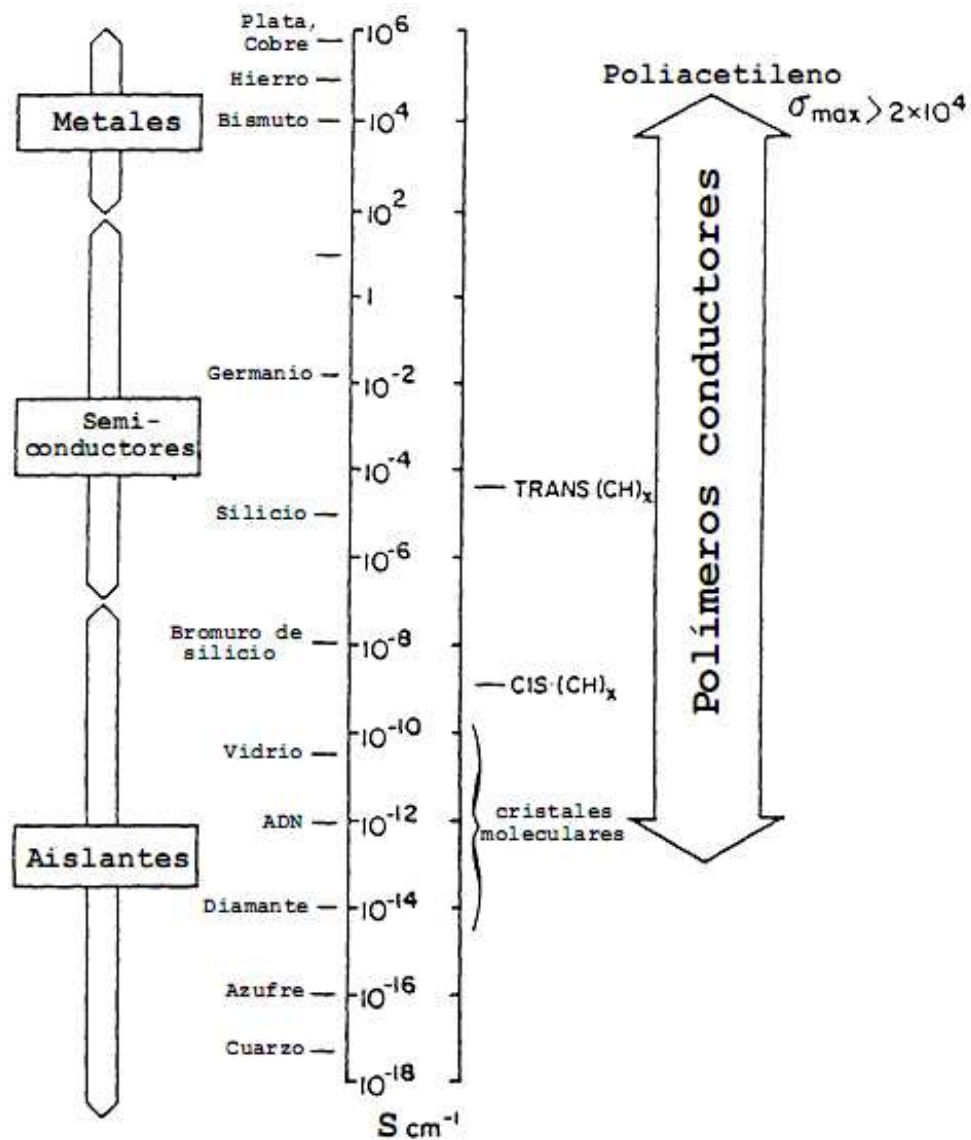


Fig. 17. Diagrama comparativo de diferentes materiales y sus conductividades [16]

Los valores de conductividad de los PICs dependen de muchos factores como el tipo de monómero empleado para la polimerización, el tipo de electrolito que se emplee como contra-ión (agente dopante) o las condiciones en que se realice la polimerización. Se han reportado valores para el poliacetileno, el polipirrol y el politiofeno dopados de  $\sim 10^5 \text{ S cm}^{-1}$  que son comparables a la conductividad del cobre [15].

La conductividad es la característica más importante de los polímeros intrínsecamente conductores, pero, es también la propiedad que menos ha sido estudiada desde el descubrimiento de éste tipo de compuestos. Esto se debe a la dificultad de realizar estos estudios, principalmente, por la complejidad de las técnicas de medición y fabricación de electrodos, que frecuentemente, muestran resultados poco reproducibles.

Las mediciones de conductividad es posible realizarlas *ex-situ* mediante el método de las cuatro puntas (four-point probe ver Fig. 18), sin embargo, este tipo de experimentos no nos permiten conocer el comportamiento del polímero bajo condiciones reales de trabajo, es decir, en presencia de un electrolito.

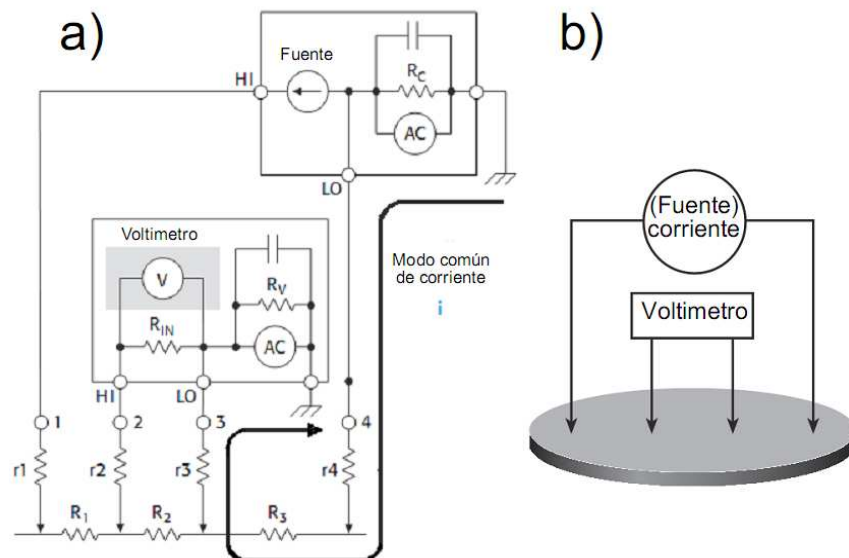


Fig. 18. a) Circuito de medición para método de las 4 puntas. b) Conexión de puntas [17].

---

### 2.3.1. Medición de conductancia *in-situ*.

Existen dos maneras de medir o calcular el valor de conductancia de un polímero conductor: una es la medición de conductancia *in-situ* mediante el uso de varios potenciostatos y la otra es la resistometría *in-situ* [18,19]. Los resultados dependen generalmente del tipo de electrodos que se empleen para el estudio y de las características de estos. Este tipo de estudios tienen la ventaja de mostrarnos el comportamiento del compuesto bajo condiciones de carga y descarga durante el proceso de cambios de potencial. De esta manera se puede conocer de una manera más precisa la región de potencial en la que el polímero es electroactivo, y así evitar su rápida fatiga (degradación).

Ambas técnicas consisten en emplear un arreglo de 2 o más electrodos que funcionan como electrodo de trabajo; se hace el depósito de polímero sobre los electrodos de trabajo y por efecto del crecimiento de la película polimérica se forma un puente de polímero que permite hacer contacto entre los electrodos de trabajo. Al haber contacto entre los dos electrodos de trabajo es posible medir la conductancia o resistencia de la película de polímero midiendo la corriente que circule entre ellos al imponer un valor de potencial fijo.

Las mediciones de conductancia *in-situ* y resistometría *in-situ* se basan en aplicar una pequeña diferencia de potencial a la película de polímero depositada sobre los electrodos de trabajo [18,19]; la película se comporta como una resistencia que sigue la ley de Ohm, por lo que midiendo la corriente que circula por él es posible conocer el valor de resistencia y por lo tanto el valor de conductancia. En realidad, en ambos casos se mide la resistencia de la película polimérica, pero, los equipos son diferentes en cuanto a la facilidad de realizar los experimentos y la manera de muestrear al polímero. Los estudios de conductancia *in-situ* son totalmente computarizados a diferencia de la resistometría en la que hay que diseñar un sistema de resistores y tomar por separado los valores de resistencia.

La medición de conductancia *in-situ* emplea 2 potenciostatos, uno para provocar y monitorear los procesos redox del polímero (potenciostato A) y otro (potenciostato B) para medir la conductancia mediante el proceso descrito. El sistema más simple empleado para experimentos de conductancia *in-situ* se muestra en la Fig. 19.

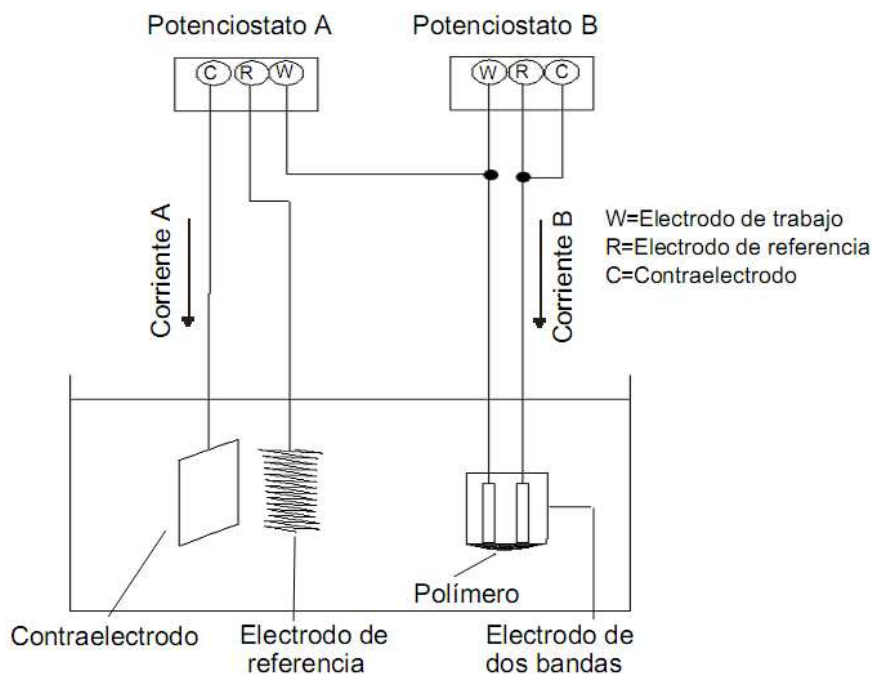


Fig. 19. Sistema empleado para mediciones de conductancia *in-situ* descrito en [18].

El dispositivo que permite medir la resistencia *in-situ* de la película de polímero utiliza una resistencia variable o un arreglo de resistencias conectado a una fuente de poder, las cuales, están acopladas a un electrodo de bandas en el que fue depositado el polímero. Esto permite calcular el valor de la resistencia, ya que, se conoce el valor de las resistencias empleadas y el potencial o corriente aplicados. El dispositivo para estas mediciones es similar al que se muestra en la Fig. 20.

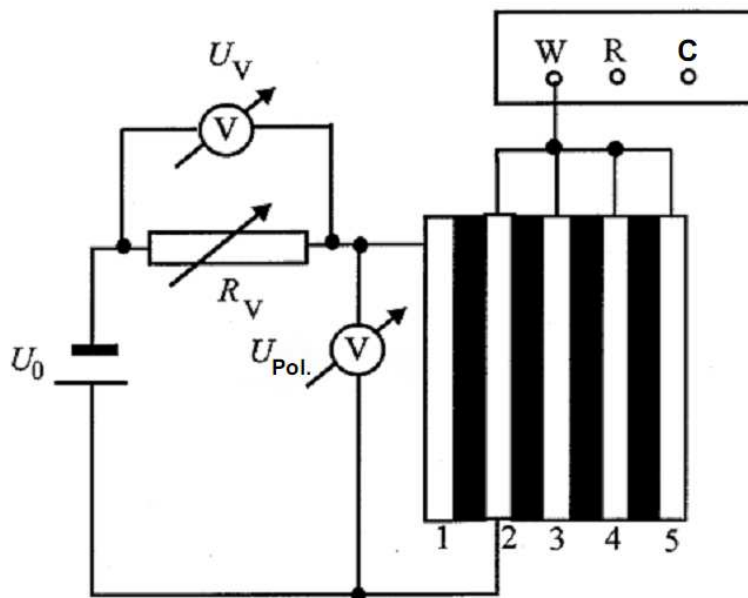


Fig. 20. Sistema empleado para realizar resistometría de polímeros conductores [20].

### 2.3.1.1. Cálculo del valor de resistencia.

La manera de obtener el valor de resistencia es a partir de la ley de Ohm. En ambos casos –mediciones de conductividad *in-situ* y resistometría *in-situ*– se conoce los valores de potencial y corriente que pasan por el polímero, entonces, empleando la ecuación 3a podemos conocer el valor de la resistencia en cada potencial aplicado. El inverso de la resistencia ( $R^{-1}$ ) corresponde a la conductancia, esta una propiedad extensiva del polímero, ya que depende de la cantidad de polímero depositada sobre el electrodo.

La conductividad es una propiedad intrínseca, pero en el caso de los polímeros conductores es difícil poder obtener un valor exacto de esta. El principal factor que afecta las mediciones de conductividad *in-situ* es la estructura o forma en que se deposita el polímero sobre la superficie del electrodo (Fig. 21). En el caso de mediciones de conductividad por el método de las cuatro puntas no existe este problema, esto es porque la medición se realiza en una pastilla, pero esta

medición se realiza *ex-situ* y no nos da información bajo condiciones reales de trabajo.



Fig. 21. Tipos de superficie de crecimiento de polímeros conductores [21].

Una manera aproximada de conocer la conductividad del polímero es mediante la ecuación **3b** [22].

$$3a) R = \frac{\Delta E}{I_R} \quad 3b) \text{Conductancia} = \frac{1}{R} = \frac{\sigma S}{L}$$

$L = \text{Longitud de la película}$   
 $S = \text{Área transversal}$   
 $\sigma = \text{Conductividad}$

En el caso de polímeros electrogenerados, en los que generalmente se trabaja con películas muy delgadas, las dimensiones del polímero pueden conocerse mediante AFM (microscopia de fuerza atómica por sus siglas en inglés) con la única condición de realizarse en polímeros cargados [23].

En la actualidad es posible realizar estudios electroquímicos de polimerización y mediciones de conductancia simultáneamente. El método que presenta mejores resultados es el de "conductancia *in-situ*", pero, depende mucho del tipo de electrodos de trabajo que se utilicen. Dentro de los diferentes electrodos que se pueden emplear están: los arreglos en sándwich, los arreglos de láminas en paralelo (como los de las Fig. 19 y 20) y los microarreglos de electrodos interdigitales obteniéndose comportamientos como el que se muestra en la Fig. 22.

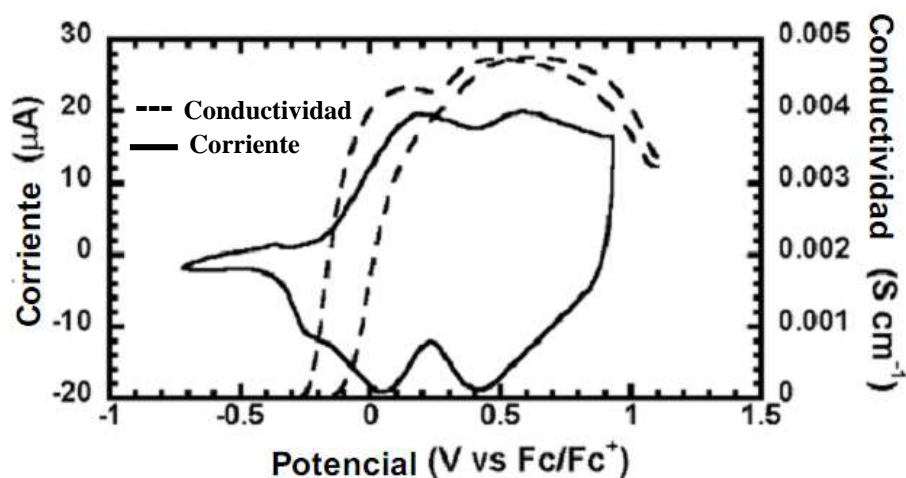


Fig. 22. Ejemplo de un gráfico de medición de conductividad *in-situ* y corriente en función del potencial aplicado a una película de polímero.

## 2.3.2. Variedades de electrodos.

### 2.3.2.1. Electrodos sándwich.

Este tipo de electrodos fue de los primeros empleados para realizar estudios de conductividad *in-situ* [24]. No son fáciles de utilizar ni de fabricar, debido a que es necesario depositar primero el polímero sobre un electrodo y posteriormente se recubre la película de polímero con una película de oro poroso. La finalidad de ocupar oro poroso es, permitir la entrada y salida de moléculas de electrolito soporte y disolvente. Debido a que cerca del 50% de los electrodos no son útiles, es más conveniente hacer un arreglo de mini electrodos como el de la Fig. 23 a) y b), con la finalidad de obtener un mayor número de electrodos funcionales.

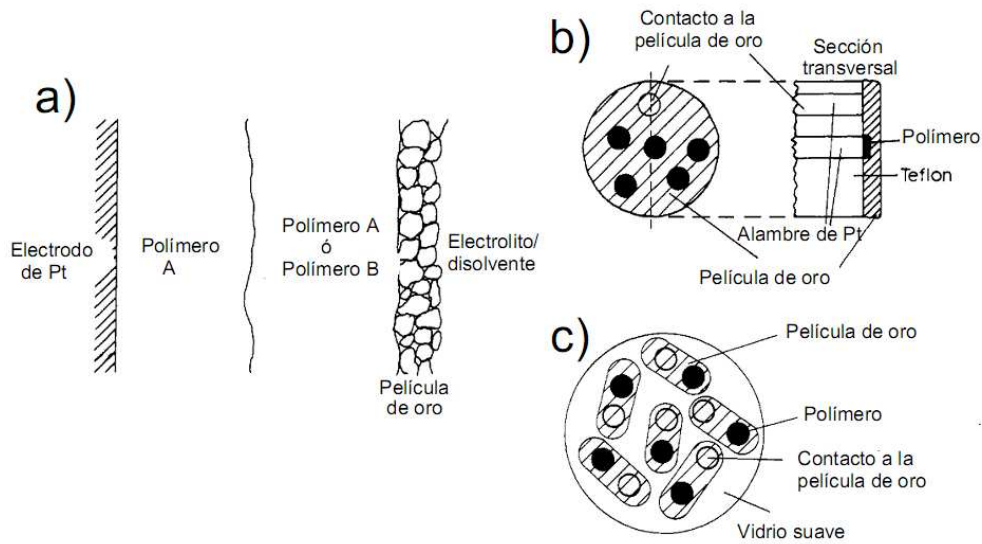


Fig. 23. Electrodo sándwich [23]

**2.3.2.2. Electrodo en paralelo.**

Estos electrodos pueden ser como los de la Fig. 20 o Fig. 24, presentan buenos resultados, pero, presentan el inconveniente de necesitar una gran cantidad de polímero depositado para poder realizar el estudio de conductividad. Siguiendo el mismo principio, los microelectrodos en paralelo resultan mejores por la disminución de la distancia entre electrodos de trabajo, lo que permite trabajar con muy pequeñas cantidades de polímero.

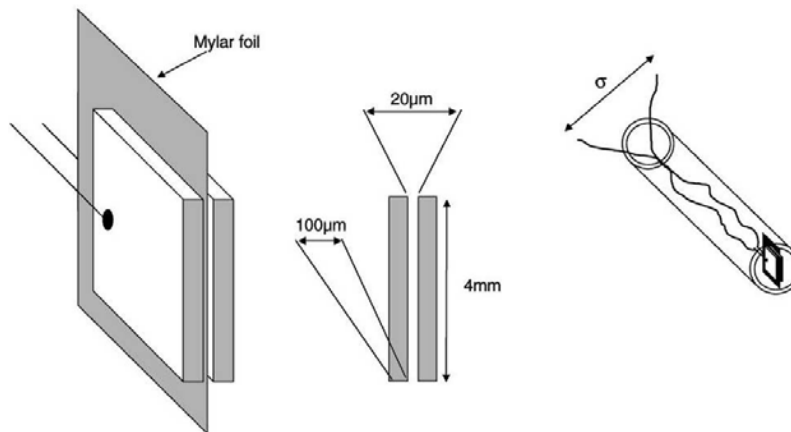


Fig. 24. Microelectrodos paralelos de trabajo empleados para estudio de conductancia *in-situ* [25]



### 2.3.2.3. Arreglos de microelectrodos.

Por mucho, estos son el mejor tipo de electrodos para realizar estudios de conductividad *in-situ*, presentan una mejor sensibilidad, ya que se puede trabajar con cantidades muy pequeñas de polímero debido a que se puede controlar con gran facilidad la distancia que existe entre los microelectrodos. También es posible monitorear el crecimiento de una película al mismo tiempo que se realiza el estudio de conductividad durante todo el proceso de polimerización. Esta es la ventaja en comparación a la resistometría en la que sólo era posible obtener unos cuantos puntos durante el proceso de polimerización o durante el switching redox. En décadas pasadas no era posible emplear este tipo de electrodos debido a la complejidad de fabricarlos, sin embargo, en la actualidad son comerciales y se venden a precios relativamente bajos. Existen dos tipos generales: los electrodos interdigitales (Fig. 25) y los microelectrodos múltiples ( Fig. 26).

Los *electrodos interdigitales* (Fig. 25) son similares a un electrodo doble de placas paralelas; solamente se compone de dos electrodos, cada electrodo presenta microramificaciones de un tamaño menor a los 100  $\mu\text{m}$  (generalmente entre 10 y 50 $\mu\text{m}$ ) y una separación entre ramificaciones igual al tamaño de ramificación. Esta forma aumenta la probabilidad de establecer contacto entre los electrodos de trabajo con poca muestra.

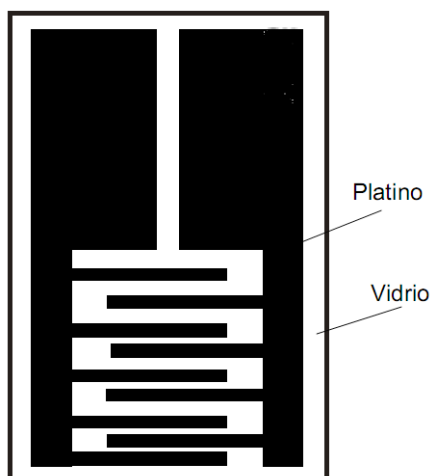


Fig. 25. Esquema de un microelectrodo interdigital.

Los *microelectrodos múltiples* (Fig. 26) sustituyen a los electrodos en paralelo, ya que, es más fácil hacer contacto entre los microelectrodos por la pequeña separación entre cada electrodo que, generalmente, va de  $2\mu\text{m}$  a  $200\mu\text{m}$ .

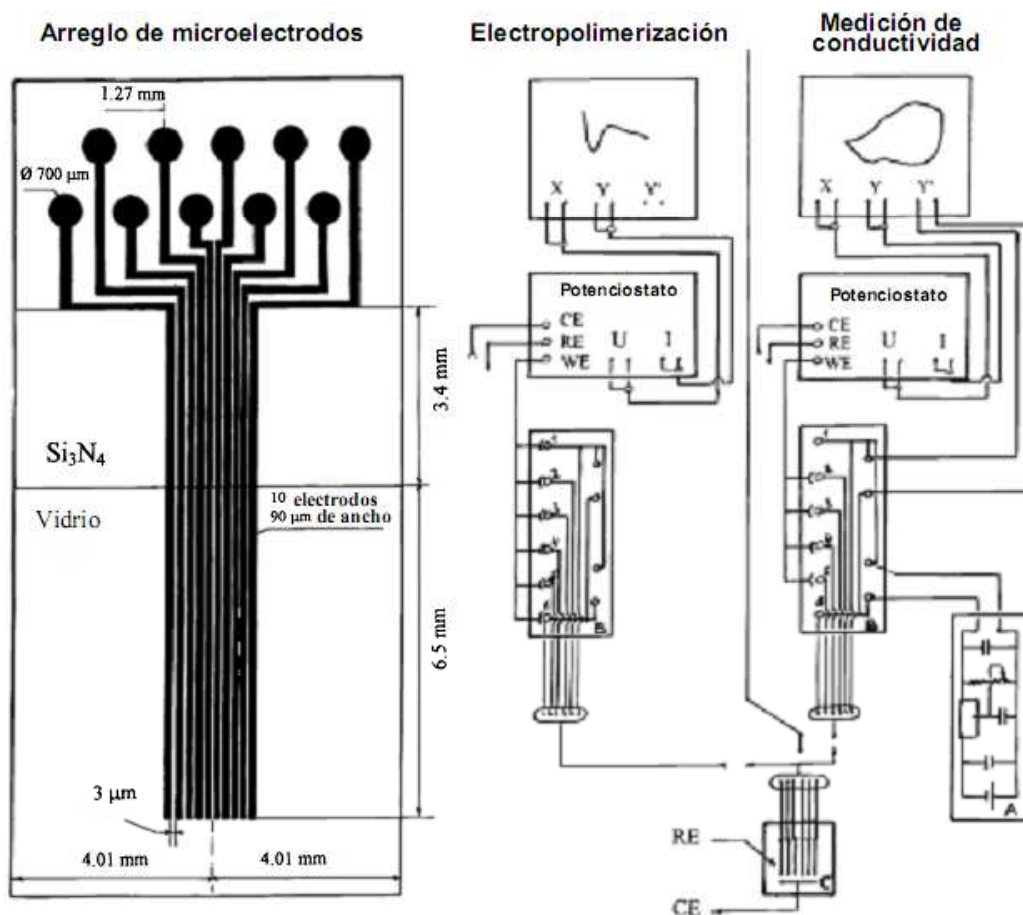


Fig. 26 Arreglo de microelectrodos para mediciones de voltamperometría y conductancia *in-situ* [26].

### 3. Objetivos.

#### 3.1. Objetivo general.

- Realizar la caracterización electroquímica de tres monómeros N-sustituidos que contengan al sistema tiofeno-pirrol-tiofeno.

#### 3.2. Objetivos específicos.

- Sintetizar tres monómeros basados en el sistema tiofeno-pirrol-tiofeno:
  - a) 1-butil-2,5-di(2-tienil)1-H- pirrol.*
  - b) 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzamina.*
  - c) bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano.*
- Caracterizar los monómeros por técnicas espectroscópicas.
- Realizar la caracterización electroquímica y espectroscópica de los tres monómeros sintetizados.

## 4. Parte experimental.

### 4.1. Síntesis de monómeros del tipo tiofeno-pirrol-tiofeno.

La ruta de síntesis que se siguió para la obtención de los monómeros se muestra en la Fig. 27. Esta fue escogida porque presenta el menor número de pasos con buenos rendimientos. La reacción principal para la obtención de los monómeros es conocida como la “reacción de Paal-Knorr” de síntesis de pirroles, como sustancias de partida emplea compuestos 1,4 dicarbonílicos y aminas primarias. Por ello, en primer lugar se sintetizó la 1,4-di(tiofen-2-il)-1,4-butanodiona **(1)** mediante una doble reacción de Friedel-Crafts.

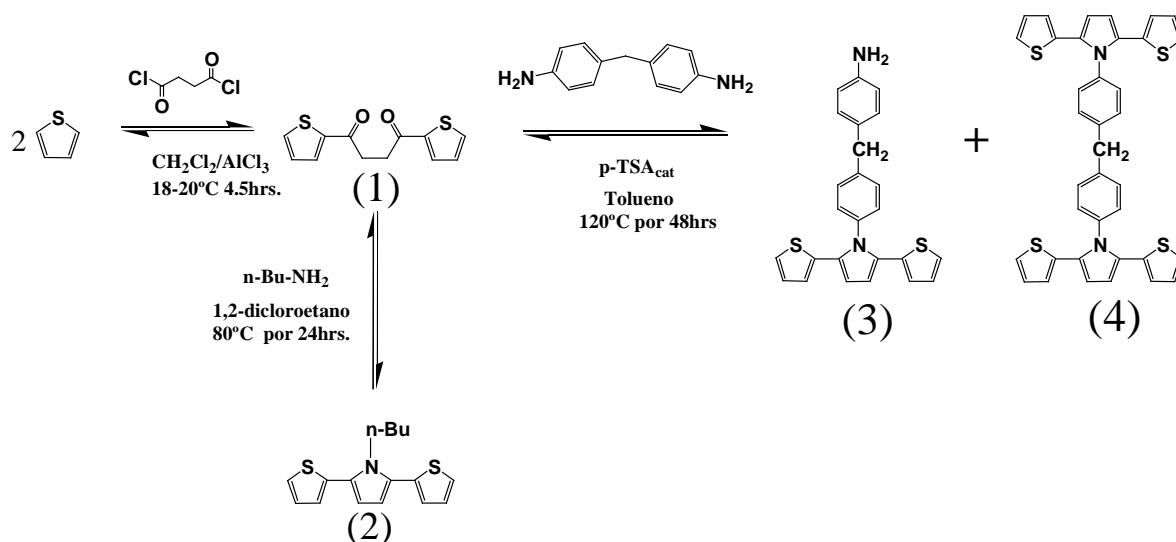


Fig. 27. Ruta sintética seguida para la obtención de monómeros tipo tiofeno-pirrol-tiofeno.

La reacción de Paal-Knorr presenta el inconveniente de liberar agua, lo que hace reversible la reacción. Por ello, los disolventes empleados deben de estar secos (anhídros) y para favorecer la reacción se debe eliminar el agua liberada al medio de reacción.

Se emplearon 2 métodos para eliminar el agua liberada al medio de reacción; el primero fue adicionar malla molecular de  $4\text{\AA}$  para atrapar las moléculas de agua

liberadas durante el avance de la reacción, el segundo fue emplear una trampa Dean-Stark y eliminar el agua en forma de azeótropo.

### **Síntesis de monómeros.**

#### *Materias primas*

Se empleó cloruro de succinilo 95%, tiofeno 99%, 1,2 dicloroetano 99%, ácido acético 99%,  $\text{AlCl}_3$ , Tetrahidrofurano anhidro >99.9% marca Aldrich, n-butilamina 98% (Fluka), 4,4-metilendianilina 95% (Eastman), diclorometano, ácido p-toluensulfónico, tolueno. El diclorometano y el tolueno fueron tratados mediante procedimientos estándar para eliminar el agua que pudieran contener [27].

#### *Síntesis de 1,4-di-(2-tienil)-1,4-butanodiona (1).*

Este producto se sintetizó mediante una doble reacción de Friedel-Crafts reportada por Mertz y Ellinger [28]. En esta se emplearon tiofeno y cloruro de succinilo como reactivos: el cloruro de aluminio se emplea como catalizador obteniéndose un rendimiento máximo de 58%. Esta reacción se repitió 3 veces dando productos de color verde, azul y amarillo. La purificación se realizó por columna de sílica 70-230 eluyendo con mezclas de acetato de etilo-hexano de polaridad ascendente. También es posible purificar con mezclas de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -hexano, sin embargo, al emplear acetato de etilo el compuesto **(1)** es el primer compuesto en salir de la columna.

#### *Síntesis de 1-butil-2,5-di(2-tienil)1-H- pirrol (2).*

Se sintetizó empleando THF o 1,2 dicloroetano como disolventes y ácido p-toluensulfónico o ácido acético como catalizador de la reacción dando mejores resultados con 1,2-dicloroetano y ácido acético. Las cantidades empleadas fueron

0.5 g (2mmoles) de 1,4-di(2-*tienil*)-1,4-butanodiona (**1**), 1.2 ml de n-butilamina, 15 ml de 1,2-dicloroetano o 15 ml de THF, 0.12 ml de ácido acético como catalizador, un poco de malla molecular de 4Å (Aldrich) y se colocó a reflujo durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno. La purificación se realizó por cromatografía flash (sílica 230-400) eluyendo con mezclas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y hexano de polaridad creciente.

*Síntesis de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)bencil)benzammina (3) y bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4).*

Los mejores rendimientos obtenidos para ambos compuestos se lograron empleando una trampa de Dean-Stark, ácido p-toluensulfónico como catalizador, como disolvente tolueno seco y se mantuvo atmósfera de nitrógeno durante toda la reacción. Las cantidades empleadas para favorecer la formación de (**3**) fueron 0.310 g (1.2 mmoles) de 1,4-di(2-*tienil*)-1,4-butanodiona (**1**), 0.5 g (2.5 mmoles) de 4,4-metilendianilina, 0.045 g (0.2 mmoles) de ácido p-toluensulfónico y 15 ml de tolueno seco. Las cantidades empleadas para favorecer la formación de (**4**) fueron 0.4 g (1.6 mmoles) de 1,4-di(2-*tienil*)-1,4-butanodiona (**1**), 0.16 g (0.8 mmoles) de 4,4-metilendianilina, 0.025 g (0.2 mmoles) de ácido p-toluensulfónico y 20 ml de tolueno seco. En ambos casos el calentamiento se llevó a cabo en un baño de aceite de temperatura constante a 120°C durante 24 horas para (**3**) y 48 horas para (**4**). La purificación para ambos compuestos se hizo mediante cromatografía flash (sílica 230-400) eluyendo con mezclas de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-hexano de polaridad creciente.

## 4.2. Parte electroquímica.

### 4.2.1. Celdas electroquímicas.

Para los estudios electroquímicos se emplearon dos celdas que contenían  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (10 ml) como disolvente, perclorato de tetrabutilamonio (FLUKA) 0.1M como electrolito soporte, un contra electrodo de platino, como pseudoreferencia un alambre de plata. Como electrodos de trabajo se emplearon electrodos de platino con conectores interdigitales para estudios de conductancia in-situ, un electrodo de platino de disco para cálculos de nivel de dopado y electrodos de ITO (Oxido de Indio-Estaño) para estudios electrocrómicos (Fig. 28). La celda de electropolimerización con alguno de los compuesto **(2)**, **(3)** o **(4)** en una concentración de 10 mM, 2.5 mM y 0.7 mM respectivamente. La otra celda, libre de monómero para análisis de estabilidad y comportamiento de las películas poliméricas. Todos los experimentos se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno.

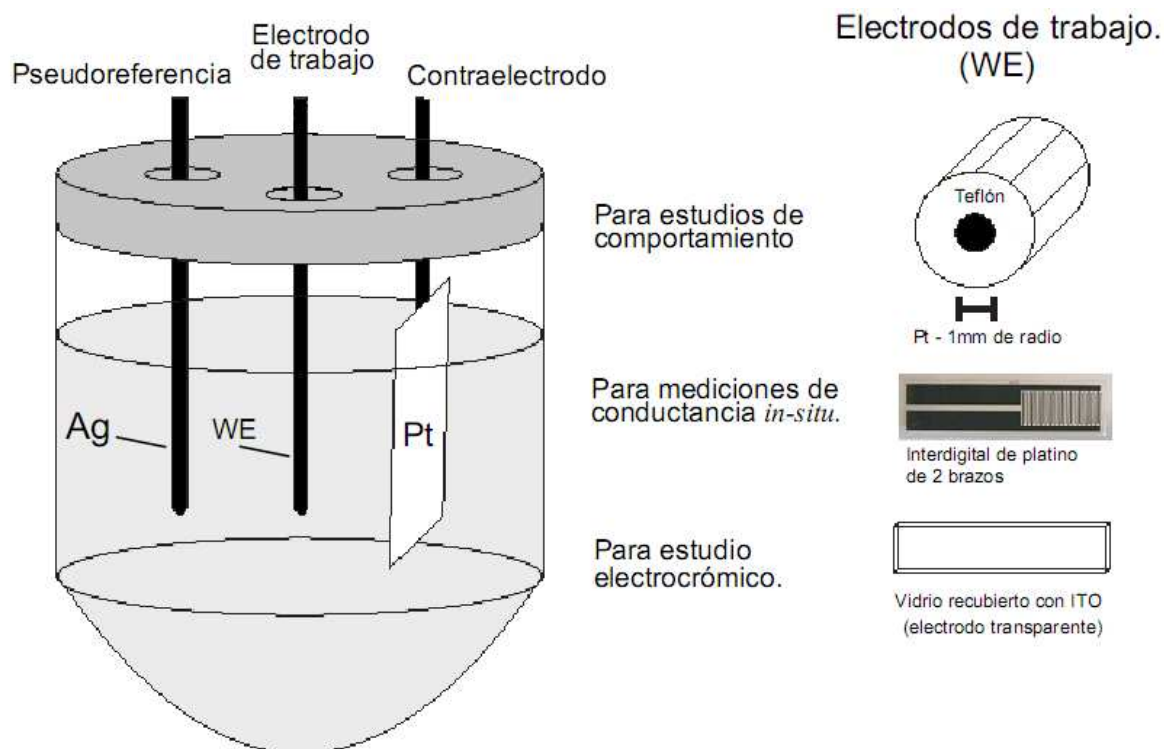


Fig. 28. Esquema de la celda electroquímica empleada y el sistema de electrodos utilizado para cada tipo de experimento.

La manera de establecer una referencia a partir de la pseudoreferencia fue adicionar un poco de ferroceno a la celda de electropolimerización, correr un ciclo de voltamperometría cíclica y establecer al potencial del par redox ferroceno/ferrocinio<sup>+</sup> (Fc/Fc<sup>+</sup>) como 0 V [29]

Los estudios electroquímicos consistieron en las siguientes partes:

1. Estudios de comportamiento electroquímicos de los monómeros.
2. Electropolimerización de los monómeros a tres diferentes potenciales de electropolimerización, análisis de estabilidad de cada película electrogenerada y cálculo del nivel de dopado para cada película.
3. Estudios de conductancia *in-situ* de cada película electrogenerada.
4. Estudio electrocrómico de los monómeros **(3)** y **(4)**.



#### **4.2.2. Estudios de comportamiento electroquímico de los monómeros.**

Cada monómero fue estudiado mediante voltamperometría cíclica (VC) en un equipo AUTOLAB BIPOT PG30. Para poder observar adecuadamente el comportamiento de cada monómero y conocer los valores de potencial en los que sufre una sobreoxidación se hicieron varios ciclos de voltamperometría cíclica aumentando el potencial límite de inversión (Estudio de  $E_{\lambda}$ ). Después de cada ciclo, se pulió el electrodo de trabajo con alumina de  $0.05\mu\text{m}$ , se lavó, se colocó en un baño ultrasónico y finalmente se enjuagó con acetona, con la finalidad de trabajar siempre sobre una superficie libre de polímero que pudiera modificar el experimento.

#### **4.2.3. Electropolimerización de los monómeros a tres diferentes potenciales de electropolimerización.**

A partir del comportamiento electroquímico de cada monómero, se seleccionaron tres diferentes valores de potencial para efectuar la electropolimerización. Cada película de polímero fue crecida hasta acumular una carga catódica de  $0.1\text{mC}$ . Después, en la celda de análisis de estabilidad se realizó un estudio de  $E_{\lambda}$  para conocer la región funcional de la película polimérica electrogenerada en cada potencial seleccionado. En estos estudios se empleó la misma película para cada uno de los ciclos del estudio de  $E_{\lambda}$ , por lo que no se pulió al electrodo entre cada ciclo, simplemente se incrementó el potencial anódico de inversión en cada ciclo sucesivo. De esta manera se pudieron seleccionar los valores de potencial a los cuales serían sometidas las películas de polímero para su análisis de estabilidad.

#### 4.2.4. Análisis de estabilidad de cada película electrogenerada y cálculo del nivel de dopado para cada película.

Conociendo el comportamiento de los polímeros en los potenciales seleccionados se crecieron nuevas películas, posteriormente en la celda de análisis de estabilidad se sometió cada película a 35 ciclos de VC dentro de su zona funcional de trabajo a 100 mV/s. El valor de nivel de dopado  $d_{Pol.}$  se obtiene a partir de la ecuación 2.

#### 4.2.5. Estudios de conductancia *in-situ* de cada película electrogenerada.

Los estudios de conductancia se realizaron bajo las condiciones previamente mencionadas. Se empleó una interfase de medición de conductancia HEKA CIP 2 conformada por un potenciostato HEKA PG310 y un potenciostato HEKA PG510. El electrodo de trabajo consta de dos electrodos de platino, entre los cuales se aplicó una diferencia de potencial de 10 mV para realizar las mediciones de conductancia (ver Fig. 29).

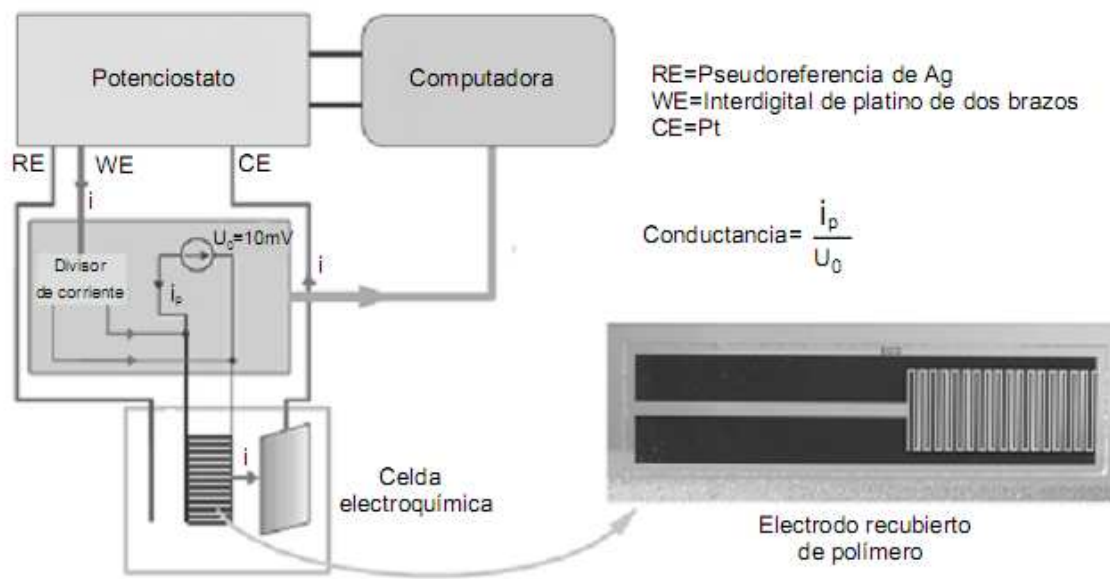


Fig. 29. Diagrama del dispositivo empleado para mediciones de conductancia *in situ*.

Los experimentos consistieron en la electropolimerización y posteriormente el análisis de estabilidad para cada película de polímero a 10 mV/s electrogenerada en los potenciales anteriormente seleccionados.

#### **4.2.6. Estudio electrocrómico.**

Consistió en depositar una fina película de polímero sobre electrodos de ITO en el valor potencial de electrogeneración en que se observó un comportamiento óptimo de funcionamiento. Los electrodos de ITO fueron previamente lavados con acetona. Una vez depositado el polímero sobre el electrodo de trabajo, fue transferido a la celda de estabilidad. Las películas electrogeneradas fueron estudiadas por voltamperometría cíclica a 10 mV/s con la finalidad de observar con una mayor facilidad la zona en la que cada polímero presenta cambios electrocrómicos. Los polímeros electrodepositados sobre los electrodos de ITO fueron analizados *ex-situ* en un espectrofotómetro *SHIMADZU UV160M UV-VISIBLE Recording Spectrophotometer*.

## 5. Resultados.

### 5.1. Síntesis de monómeros.

De los dos métodos empleados para eliminar el agua residual, el que presentó mejores rendimientos fue la trampa Dean-Stark. Por otra parte, uno de los factores que presentó problemas durante la síntesis de los monómeros fue la pureza de la *1,4-di-(tienil)-1,4-butanodiona*, obteniéndose bajos rendimientos al emplearla sin una purificación previa.

La síntesis del *1-butil-2,5-di(2-tienil)1-H- pirrol (2)* presentó rendimientos del 54% empleando 1,2-dicloroetano y 41% empleando THF. El compuesto es un líquido de color amarillo que se oxida fácilmente a temperatura ambiente, por lo que se guardó bajo refrigeración.

En la síntesis de los compuestos **(3)** y **(4)**, los rendimientos obtenidos con la trampa Dean-Stark fueron mayores, al favorecer la formación de **(3)** el rendimiento obtenido fue del 78%. En el caso en que se favoreció a **(4)** el rendimiento obtenido fue del 48%. Ambos compuestos se oxidan fácilmente con el aire y el compuesto **(4)** se descompone con  $\text{CDCl}_3$ . Empleando malla molecular los rendimientos son un poco más bajos, pero los productos aún después de realizar la purificación por columna flash presentaron puntos de fusión menores.

El compuesto **(3)** presentó un punto de fusión entre 162-167°C y el compuesto **(4)** entre 232-234°C. La espectrometría de masas de baja resolución presenta un pico base (100%) que corresponden al ión molecular, para **(3)** con un valor de 412 y para **(4)** un valor de 612.

La espectroscopia que se empleó para caracterizar los compuestos **(1)**, **(2)**, **(3)** y **(4)** se presenta como anexo al final del texto.

## 5.2. Estudios de comportamiento electroquímico.

El monómero **(2)** presentó tres picos anódicos (Fig. 30). Solo fue posible realizar la electropolimerización a valores de potencial cercanos al segundo pico anódico (0.63V vs Fc/Fc<sup>+</sup>). El tercer pico anódico corresponde a una sobreoxidación del compuesto **(2)**. Este proceso de sobreoxidación comienza a observarse a potenciales superiores a 1V vs Fc/Fc<sup>+</sup>. Razón por la cual, la electropolimerización se realizó a potenciales de inversión de 0.63V, 0.80 y 0.95V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (Fig. 31). En el caso de los polímeros, el potencial de sobreoxidación de las película es muy cercano a 1.1V vs Ag, que es la zona donde comienza a aparecer un segundo pico anódico (ver Fig. 31).

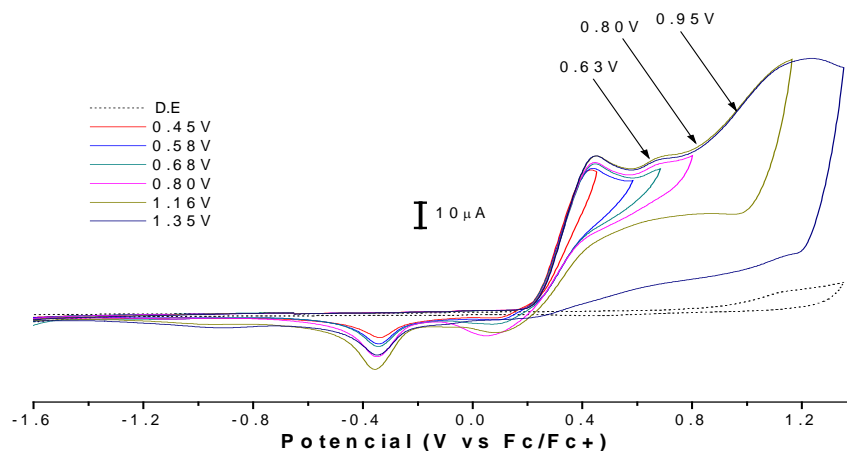


Fig. 30. Comportamiento electroquímico de **(2)** a diferentes potenciales a 100 mV/s. Se empleó una solución 10 mM de **(2)** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y 0.1M de PTBA. CE=Pt, WE=Pt, Pseudoref.=Ag.

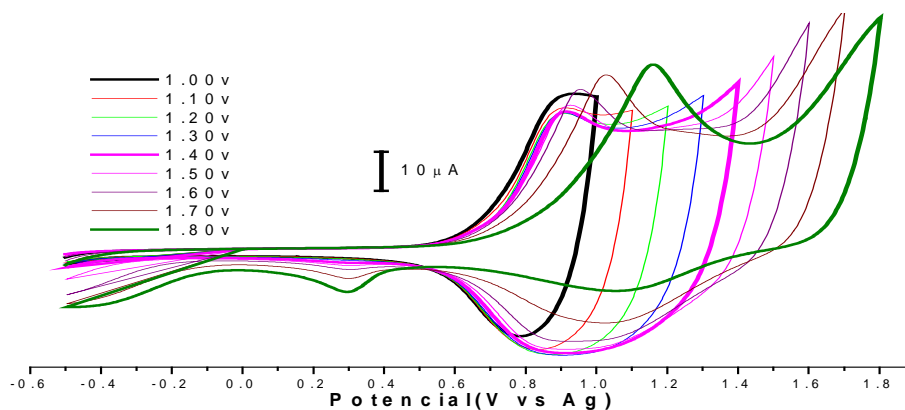


Fig. 31. Estudio de  $E_{\lambda}$  a 50mV/s de una película obtenida del monómero **(2)** a un potencial de inversión de 0.95V vs Fc/Fc<sup>+</sup>. Se empleó una solución y 0.1M de PTBA en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco.

El monómero **(3)** presentó tres picos anódicos (Fig. 32) Se observó la sobreoxidación a valores de potencial por arriba de 1.2 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>, que es donde comienza a aparecer un tercer pico anódico. En este caso fue posible realizar la electropolimerización en la región del primer pico anódico (alrededor de 0.34 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) y hasta 0.92V Fc/Fc<sup>+</sup>. Las películas de polímero presentaron un mejor comportamiento a potenciales entre 0.9-1.0 V vs Ag, ya que a potenciales alrededor de 1.1 V vs Ag, el material comienza a sufrir una rápida degradación por efecto de una sobreoxidación del polímero..

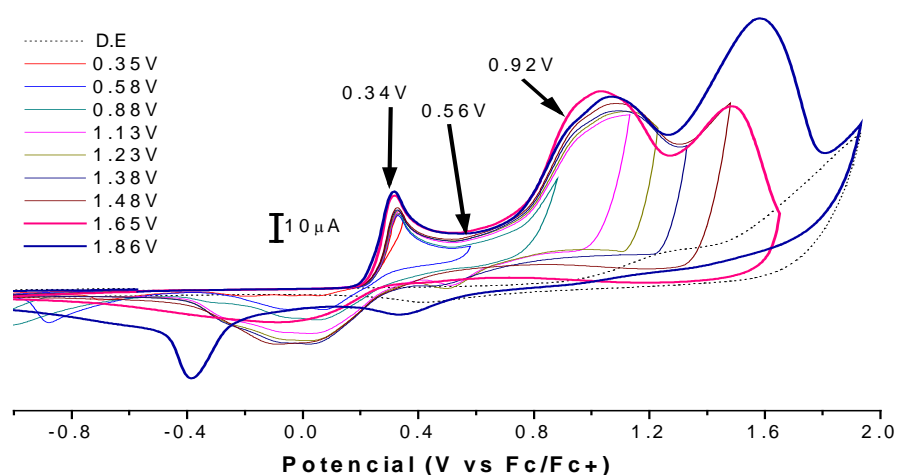


Fig. 32. Comportamiento electroquímico de **(3)** a diferentes potenciales a 100 mV/s. Se empleó una solución 2.5 mM de **(3)** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y 0.1M de PTBA. CE=Pt, WE=Pt, Pseudoref.=Ag.

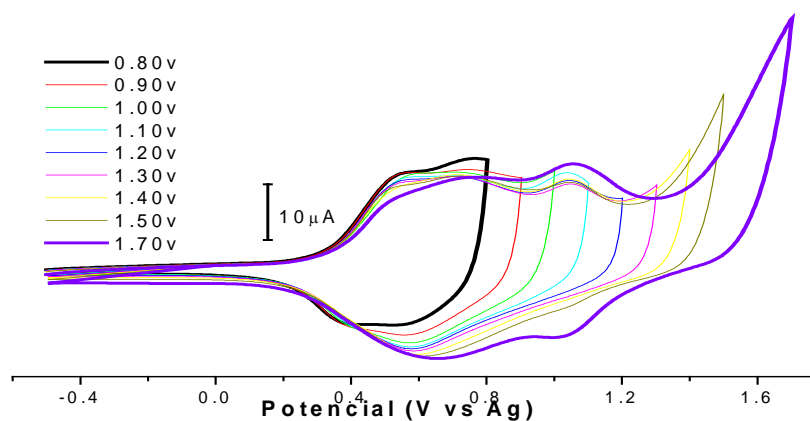


Fig. 33. Estudio de E<sub>λ</sub> a 50 mV/s de una película obtenida del monómero **(3)** a un potencial inversión de 0.92V vs Fc/Fc<sup>+</sup>. Se empleó una solución y 0.1M de PTBA en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco.

El monómero (**4**) presentó un comportamiento muy diferente al encontrado en los compuestos (**2**) y (**3**). Principalmente se observó que los picos anódicos entre 0.9 y 1.2 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>, son muy cercanos entre sí (Fig. 34). Esto nos indica una rápida oxidación del monómero en una pequeña región de potencial. La sobreoxidación se observó a potenciales por arriba de 1.2 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>.

Hasta potenciales cercanos a 0.8 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> el primer pico anódico se comportó como un sistema reversible, ya que no se observó crecimiento del polímero. Por otra parte, solo fue posible realizar la electropolimerización a potenciales entre 1.01 y 1.11 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>, En el caso de los polímeros, presentaron un mejor comportamiento a potenciales por debajo de 1.2 V vs Ag (Fig. 35).

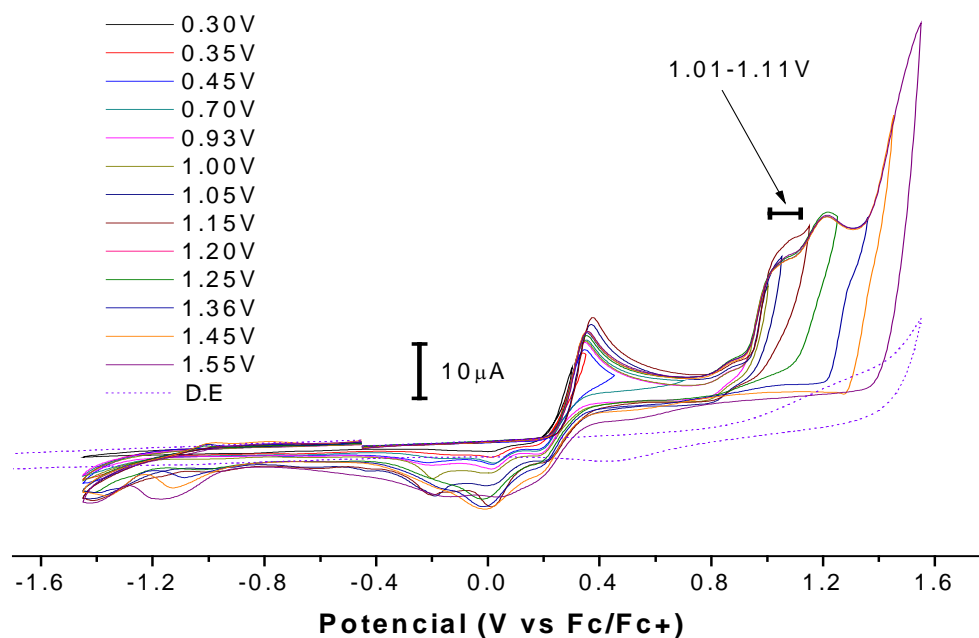


Fig.34. Comportamiento electroquímico de (**4**) a diferentes potenciales a 100mV/s. Se empleó una solución 0.7 mM de (**4**) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco y 0.1M de PTBA. CE=Pt, WE=Pt, Pseudoref.=Ag.

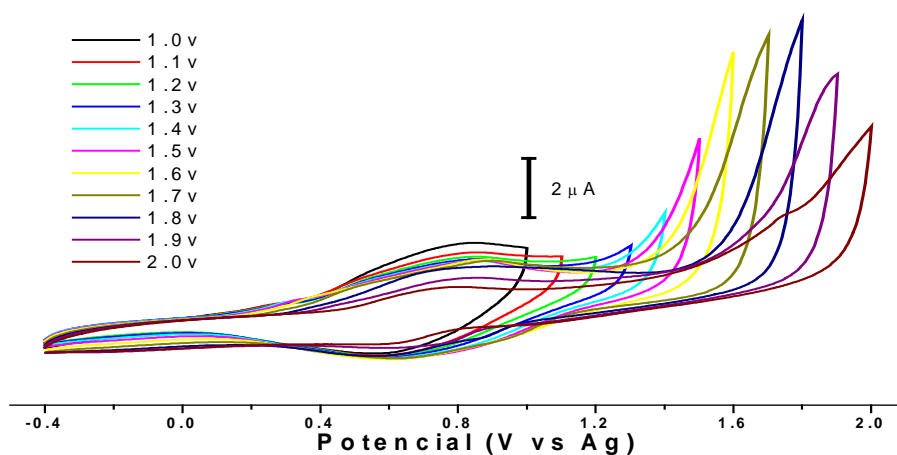


Fig. 35. Estudio de  $E_{\lambda}$  a  $50\text{mV/s}$  de una película obtenida del monómero (3) a un potencial inversión de  $1.01\text{V vs Fc/Fc}^+$ . Se empleó una solución  $0.1\text{M}$  de PTBA en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco.

### 5.3. Potenciales de oxidación de los monómeros y región de estabilidad de sus polímeros.

Los potenciales de oxidación del primer pico anódico para cada monómero se presentan en la tabla 1. Para los monómeros se empleó como referencia al par  $\text{Fc/Fc}^+$ . En el caso de los polímeros solo se empleó la pseudoreferencia Ag.

Tabla 1. Potenciales característicos de los compuestos (2), (3) y (4) a  $100\text{mV/s}$  en perclorato de tetrabutilamonio  $0.1\text{M}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Compuesto	2	3	4
Primer pico anódico a $100\text{ mV/S}$ (V vs Fc/Fc+)	0.43	0.34	0.36
Potencial de sobreoxidación del monómero (V vs Fc/Fc+)	>1.1	>1.3	>1.2
Potencial de sobreoxidación del polímero (V vs Ag)	>1.1	>1.0	>1.2



#### 5.4. Coloración de las soluciones de electropolimerización.

Los tres monómeros lograron polimerizar exitosamente. En todos los casos se observó un cambio en la coloración de la solución de electropolimerización, la cual inicialmente era incolora. En el caso del monómero **(2)** se observó un color café, en **(3)** amarillo y en **(4)** verde. Las tonalidades observadas fueron muy variadas comenzando en tonos muy claros durante los primeros ciclos de electropolimerización, hasta tonos muy oscuros cuando ya se había realizado un gran número de ciclos sobre la solución.

#### 5.5. Electropolimerización de los monómeros a tres diferentes potenciales.

Los potenciales seleccionados para efectuar la electropolimerización de los monómeros fueron los siguientes;

Compuesto **(2)**. 0.63, 0.80 y 0.95 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>.

Compuesto **(3)**. 0.34, 0.56 y 0.92 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>.

Compuesto **(4)**. 1.01, 1.06 y 1.11 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>.

El primer valor de potencial corresponde con el primer punto en el que fue posible realizar la electropolimerización. El último potencial fue aquel en el que se observó un crecimiento del polímero sin alcanzar a pasivar el electrodo de trabajo durante la electropolimerización.

Con la finalidad de observar y comparar los resultados de la electropolimerización de los monómeros en los tres valores de potencial seleccionados, los gráficos de crecimiento y análisis de estabilidad se muestran continuos para cada monómero.

En la Fig. 36 se muestra la electropolimerización del monómero **(2)** en los potenciales seleccionados. No se presentó ningún problema durante la

electropolimerización de **(2)**. Sin embargo, al analizar la pérdida de carga de cada uno de los polímeros, se observó que estos compuestos pierden durante los 35 ciclos del estudio de estabilidad alrededor del 20% de la carga observada inicialmente (ver tabla 2).

La electropolimerización del monómero **(3)** se muestra en la Fig. 37. Con este compuesto fue posible realizar la electropolimerización a un menor valor de potencial en comparación a los compuestos **(2)** y **(4)**. El crecimiento del polímero es muy rápido y la estabilidad obtenida es muy buena. Se encontró que generando el polímero a 0.34 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> y sometiendo el polímero a un potencia límite de 0.9 V vs Ag, solo se pierde es 2.15% de la carga observada en el primer ciclo del análisis de estabilidad. En cambio a potenciales más anódicos se pierde alrededor del 18% de la carga (ver tabla 2).

El monómero **(4)** fue el que presentó la mejor estabilidad de los tres monómeros sintetizados (Fig. 38). Sus polímeros soportan potenciales de oxidación mayores a los polímeros obtenidos de **(2)** y **(3)** y durante el análisis de estabilidad solo pierden entre el 2 y el 5% de la carga observada durante el primer ciclo de estabilidad.

En todos los casos (y para todos los polímeros) se observó que el primer ciclo presentó un comportamiento diferente a los demás ciclos. Este fenómeno está asociado con la histéresis del material. Al realizar la electropolimerización, el polímero obtenido de este proceso mantiene un arreglo estructural que mantiene hasta ser sometido a algún proceso que lo obligue a cambiar su estructura. En este caso, el polímero mantiene una estructura durante el primer ciclo de estabilidad y por efecto de la aplicación de potencial gana una nueva estructura, que es la que se observa en el segundo ciclo de estabilidad, Este fenómeno es conocido como efecto de memoria [30].

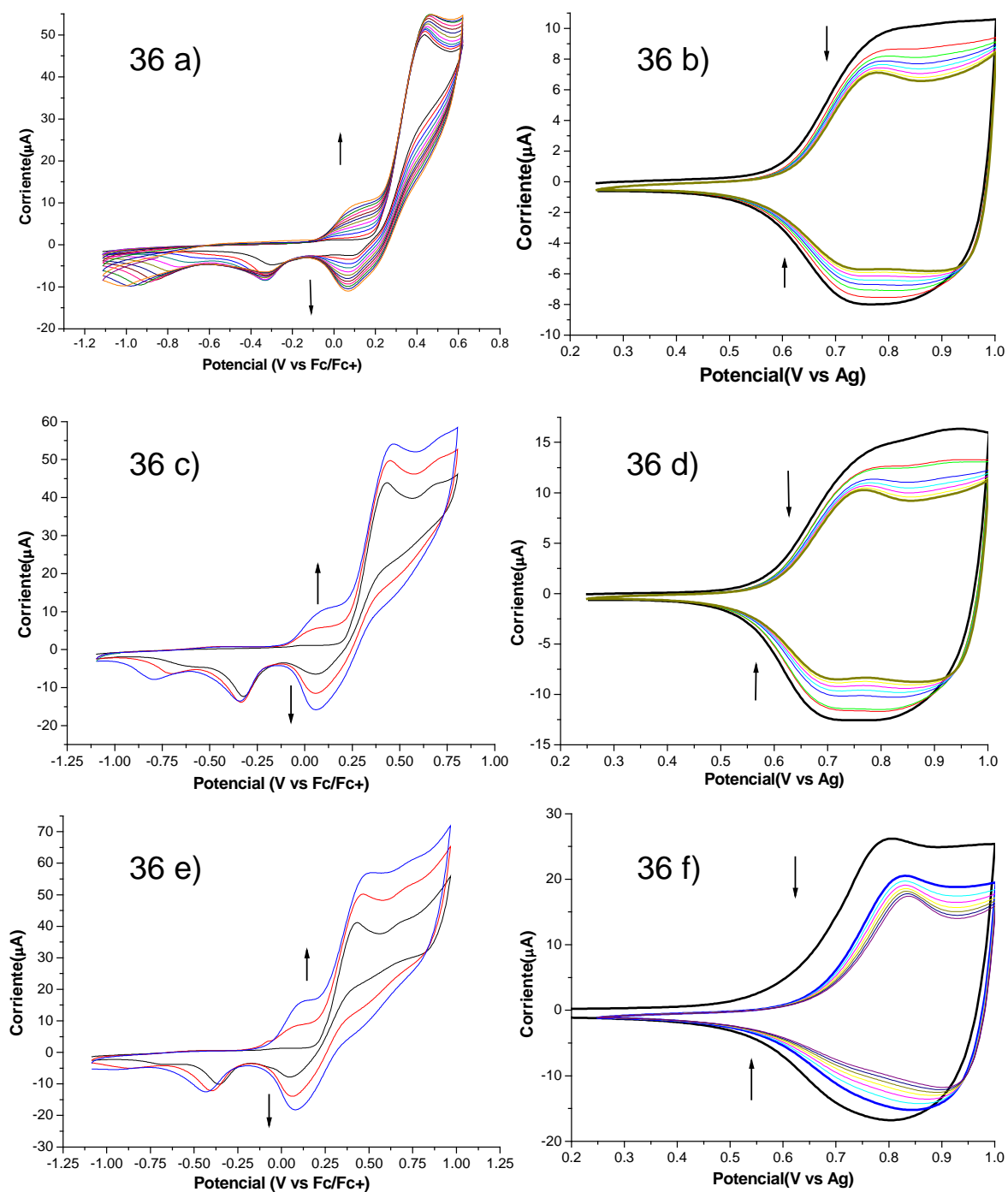


Fig. 36. Electropolimerización de **(2)** a tres diferentes potenciales de electropolimerización ( $V_{\text{barrido}}=100$  mV/s en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, sol, 10 mM de **(2)**.  $CE=Pt$ ,  $WE=Pt$   $P_{\text{ref.}}=Ag$ ) y análisis de estabilidad de sus respectivos polímeros a 1.0V vs Ag ( $V_{\text{barrido}}=50$  mV/s en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco). **36a)** Crecimiento a 0.63V, **36b)** Estabilidad de 36a), **36c)** Crecimiento a 0.80V, **36d)** Estabilidad de 36c), **36e)** Crecimiento a 0.95V, **36f)** Estabilidad de 36e).

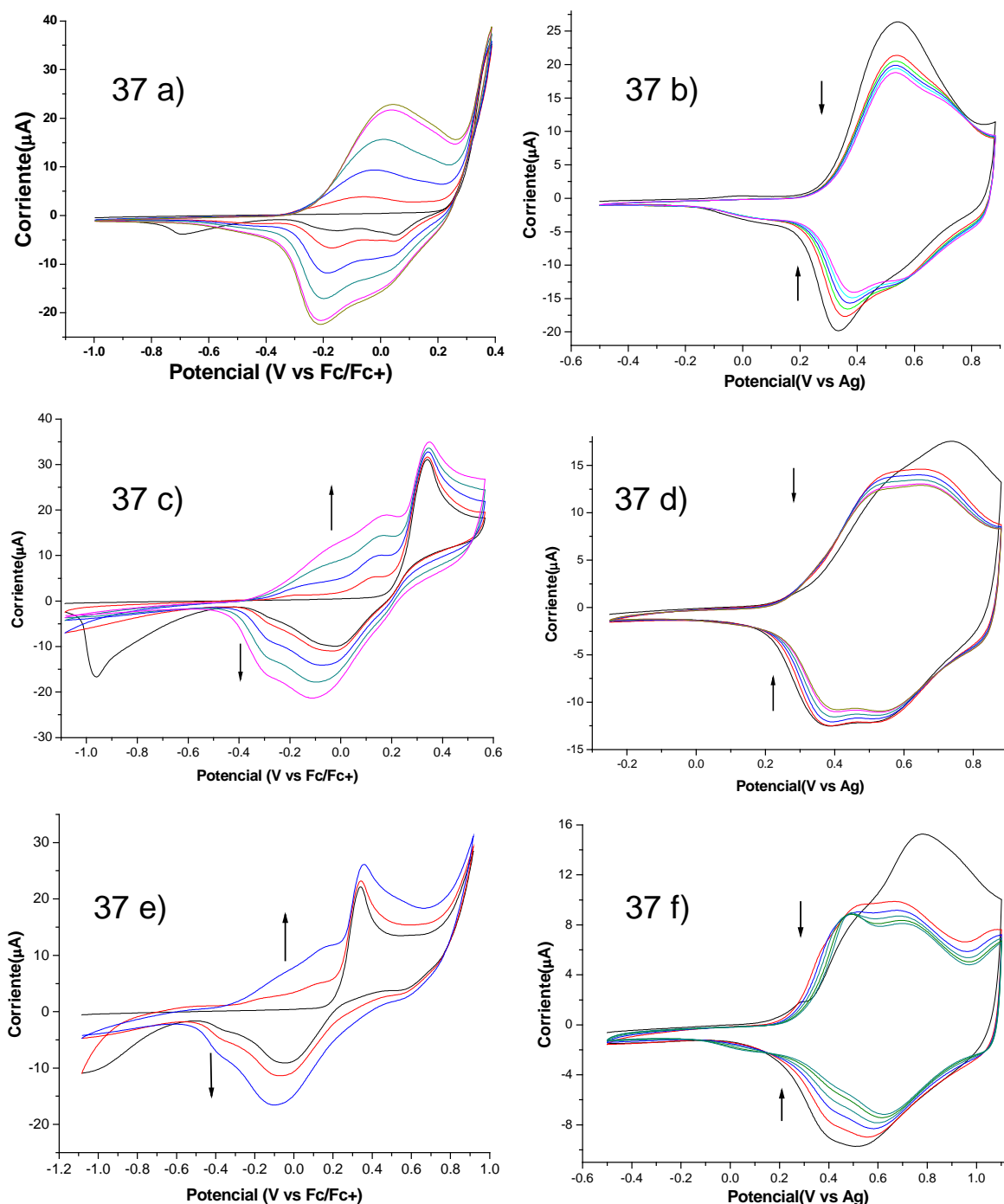


Fig. 37. Electropolimerización de (**3**) a tres diferentes potenciales vs Fc/Fc+ ( $V_{\text{barrido}}=100$  mV/s en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, sol, 2.5 mM de (**3**). CE=Pt, WE=Pt P\_ref.=Ag.) y sus respectivos análisis de estabilidad ( $V_{\text{barrido}}=50$  mV/s en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco). **37a**) Crecimiento a 0.34V, **37b**) Estabilidad de 37a) a 0.9V Vs Ag, **37c**) Crecimiento a 0.56V, **37d**) Estabilidad de 37c ) a 0.9V vs Ag, **37e**) Crecimiento a 0.92V, **37f**) Estabilidad de 37e) a 1.1V vs Ag.

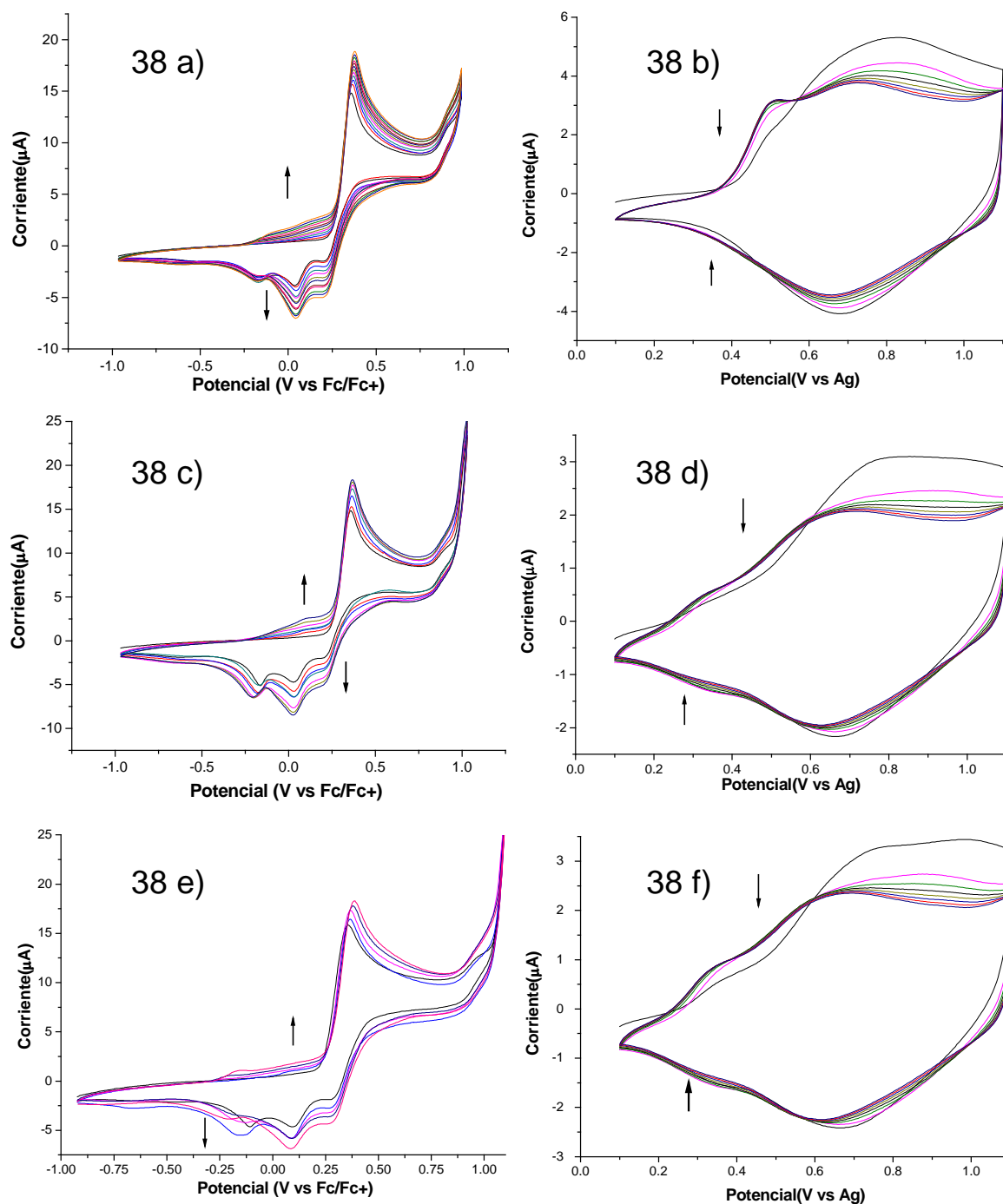


Fig. 38. Electropolimerización de (**4**) a tres diferentes potenciales vs Fc/Fc+ ( $V_{\text{barrido}}=100$  mV/s en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, sol, 0.7 mM de (**4**). CE=Pt, WE=Pt P\_ref.=Ag.) y sus respectivos análisis de estabilidad a 1.1V vs Ag ( $V_{\text{barrido}}=50$  mV/s en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco). **38a**) Crecimiento a 1.01V, **38b**) Estabilidad de 38a), **38c**) Crecimiento a 1.06V, **38d**) Estabilidad de 38c), **38e**) Crecimiento a 1.11V, **38f**) Estabilidad de 38e).

Tabla 2. Valores de reversibilidad y carga pérdida durante el análisis de estabilidad para las películas de los compuestos **(2)**, **(3)** y **(4)** a 3 diferentes potenciales de electropolimerización.

Compuesto	Potencial de crecimiento [V vs Fc/Fc*]	Reversibilidad (%)	Carga pérdida (%)
<b>2</b>	0.63	95.47	19.31
	0.80	95.75	23.55
	0.95	95.44	22.82
<b>3</b>	0.34	99.42	4.15
	0.56	98.85	18.5
	0.92	97.68	17.04
<b>4</b>	1.01	92.51	2.19
	1.06	91.18	3.84
	1.11	93.30	2.45

De acuerdo a los resultados hasta este punto obtenidos, el compuesto **(4)** presentó los polímeros más estables de todos. Sin embargo, la cantidad de carga que pueden acumular es menor que la de los polímeros obtenidos a partir de **(2)** y **(3)**. Esto se observó al comparar la cantidad de corriente que se obtuvo durante el análisis de estabilidad. En el caso de los polímeros de **(2)** se alcanzan alrededor de 10  $\mu\text{A}$ , en los de **(3)** alrededor de 15  $\mu\text{A}$  y en los de **(4)** alrededor de 4  $\mu\text{A}$ .

Esto inicialmente puede parecer ilógico, ya que en todos los casos se trató de acumular la misma cantidad de carga sobre el material, sin embargo el estado de oxidación no es el mismo.

Este fenómeno lo podemos explicar con uno de los parámetros que se calcularon a partir del proceso de electropolimerización, el valor de nivel de dopado. Este valor nos da una idea del estado de oxidación del polímero. Al tener un mayor número de oxidación, el polímero tendrá una mayor disponibilidad de intercambiar iones durante los procesos redox y por lo tanto, de acumular una

mayor cantidad de carga. Los resultados del nivel de dopado se muestran en la tabla 3. En esta tabla podemos observar que el compuesto **(4)** es el que presentó el menor valor de nivel de dopado, por lo que será muy difícil que permita entrar o salir iones a la red polimérica y también le evitará almacenar una mayor cantidad de carga. Esto tiene sus ventajas, una de ellas es que la estabilidad del polímero es alta, como se ve reflejado en este caso, ya que al tener un menor flujo de iones también se evitará degradar el material por el efecto mecánico de la entrada y salida de estos.

Tabla 3. Valores de nivel de dopado para las películas de los compuestos **(2)**, **(3)** y **(4)** a 3 diferentes potenciales de electropolimerización.

Compuesto	Potencial de crecimiento [V vs Fc/Fc <sup>+</sup> ]	Carga de la película [mC]	N. de dopado (2Qc/Qd)
<b>2</b>	0.63	0.1007	0.09
	0.80	0.1060	0.24
	0.95	0.1146	0.20
<b>3</b>	0.34	0.0999	0.29
	0.56	0.1155	0.65
	0.92	0.1078	0.68
<b>4</b>	1.01	0.1032	0.05
	1.06	0.1124	0.17
	1.11	0.1058	0.11

### 5.6. Mediciones de conductancia *in-situ*.

Las mediciones de conductancia *in-situ* de los polímeros previamente estudiados, permitieron analizar cualitativamente otro parámetro que nos muestra mejor su comportamiento, la conductividad. Al realizar los estudios de conductancia *in-situ* se pudo observar con mucha más claridad la degradación de cada polímero. Aunque técnicamente estos experimentos no son comparativos

con los estudios de comportamiento anteriores, nos dan mucha información acerca de estos materiales. Algunos de los factores que evitan que sean comparativos los experimentos son: el tamaño y geometría de electrodo de trabajo, la cantidad de polímero depositado sobre este y la velocidad de barrido a la que se realizaron los experimentos (Fig. 39).

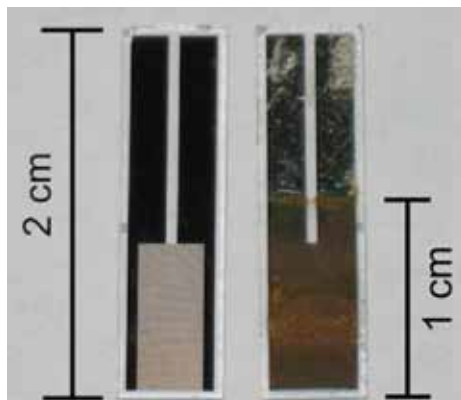
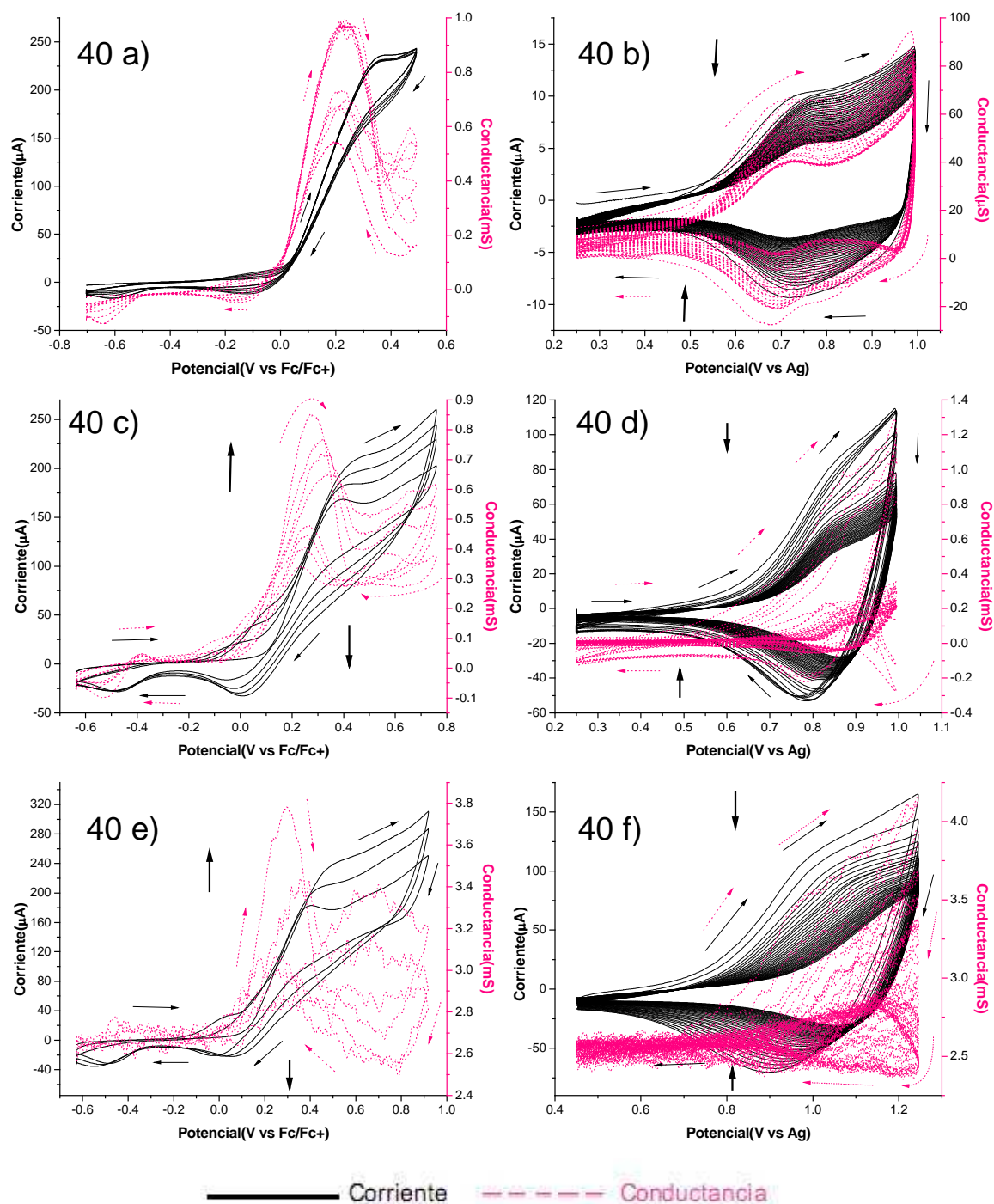


Fig. 39. A la izquierda se muestra un electrodo interdigital de dos brazos con una separación entre cada dígito de  $10\mu\text{m}$  libre de polímero. A la derecha se muestra el mismo electrodo con un depósito de polímero.

En el caso del monómero **(2)**, la electropolimerización se realizó tratando de obtener la misma forma del voltamperograma observado para los estudios de comportamiento. Esto es porque al trabajar con otro tipo de electrodo, se observó un comportamiento similar al anteriormente obtenido, pero dentro de una ventana de potencial más pequeña debido a que la electropolimerización se efectuó a  $10\text{ mV/s}$  debido a que a velocidades mayores se observó un comportamiento mucho más resistivo que el obtenido previamente a la misma velocidad de barrido.

Los resultados obtenidos para el monómero **(2)** se muestran en la Fig. 40. Los resultados del análisis de estabilidad muestran un mejor comportamiento al realizar la electropolimerización a menores valores de potencial. Sin embargo, los valores de conductancia observados en este caso son los más bajos. Esto puede deberse al bajo nivel de dopado que se obtiene en este punto de electropolimerización (ver 40 a) y 40 b) -punto equivalente a  $0.63\text{ V vs Fc/Fc}^+$ -).





**Fig. 40.** Electropolimerización y mediciones de conductancia in-situ de **(2)** a tres diferentes potenciales vs Fc/Fc+ ( $V_{barrido}=10\text{ mV/s}$  en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, sol, 10 mM de **(2)**. CE=Pt, WE=interdigital de Pt P\_ref.=Ag.) y sus respectivos análisis de estabilidad a 10 mV/s. **40a)** Electropolimerización a 0.48V, **40b)** Estabilidad de 40a) a 0.95V vs Ag, **40c)** Electropolimerización a 0.76V, **40d)** Estabilidad de 40c) a 0.95V vs Ag, **40e)** Electropolimerización a 0.89V, **40f)** Estabilidad de 40e) a 1.25V.

A potenciales más anódicos se observó una disminución de la conductancia muy rápida durante los primeros ciclos del análisis de estabilidad y después una disminución muy lenta (Fig. 40d a 40e).

Este fenómeno puede asociarse con la salida de iones de la red polimérica y posteriormente un reacomodo del polímero, lo cual limita la entrada y salida de iones, que tienen como efecto tender a un valor de conductancia constante dependiendo del potencial que se le aplique.

En el caso del compuesto **(3)**, se realizó la electropolimerización a 100mV/s. Durante la electropolimerización también se observó un comportamiento más resistivo en comparación con un electrodo de disco (1mm de radio).

Los polímeros de **(3)** presentaron un mejor comportamiento cuando el proceso de electropolimerización se realizó a 0.57 V vs Fc/Fc<sup>+</sup> (Fig. 41c y 41d). El valor de conductancia que inicialmente se observó fue alrededor de 4 mS y al terminar los 35 ciclos de análisis de estabilidad se observó un valor de 22 mS. Este fenómeno puede deberse a un reacomodo del polímero, a una redistribución de las cargas dentro del esqueleto polimérico y también a un a un proceso de dopado durante el análisis de estabilidad. Los resultados obtenidos al realizar la electropolimerización son reproducibles. Sin embargo, al aumentar solo 0.05 V hacia potenciales más anódicos se observó un crecimiento en la conductancia durante alrededor de 20 ciclos y después comenzó a descender el valor de conductancia por efecto de la sobreoxidación. Los polímeros obtenidos a otros valores de potencial no presentaron este comportamiento y sus valores de conductancia fueron decreciendo rápidamente sin haberse observado un crecimiento inicial.

Al igual que los polímeros obtenidos de **(2)**, se observó que durante el análisis de estabilidad los valores de conductancia decrecieron más durante los primeros ciclos y posteriormente comenzaron a decrecer más lento (Fig. 41a y 41f).

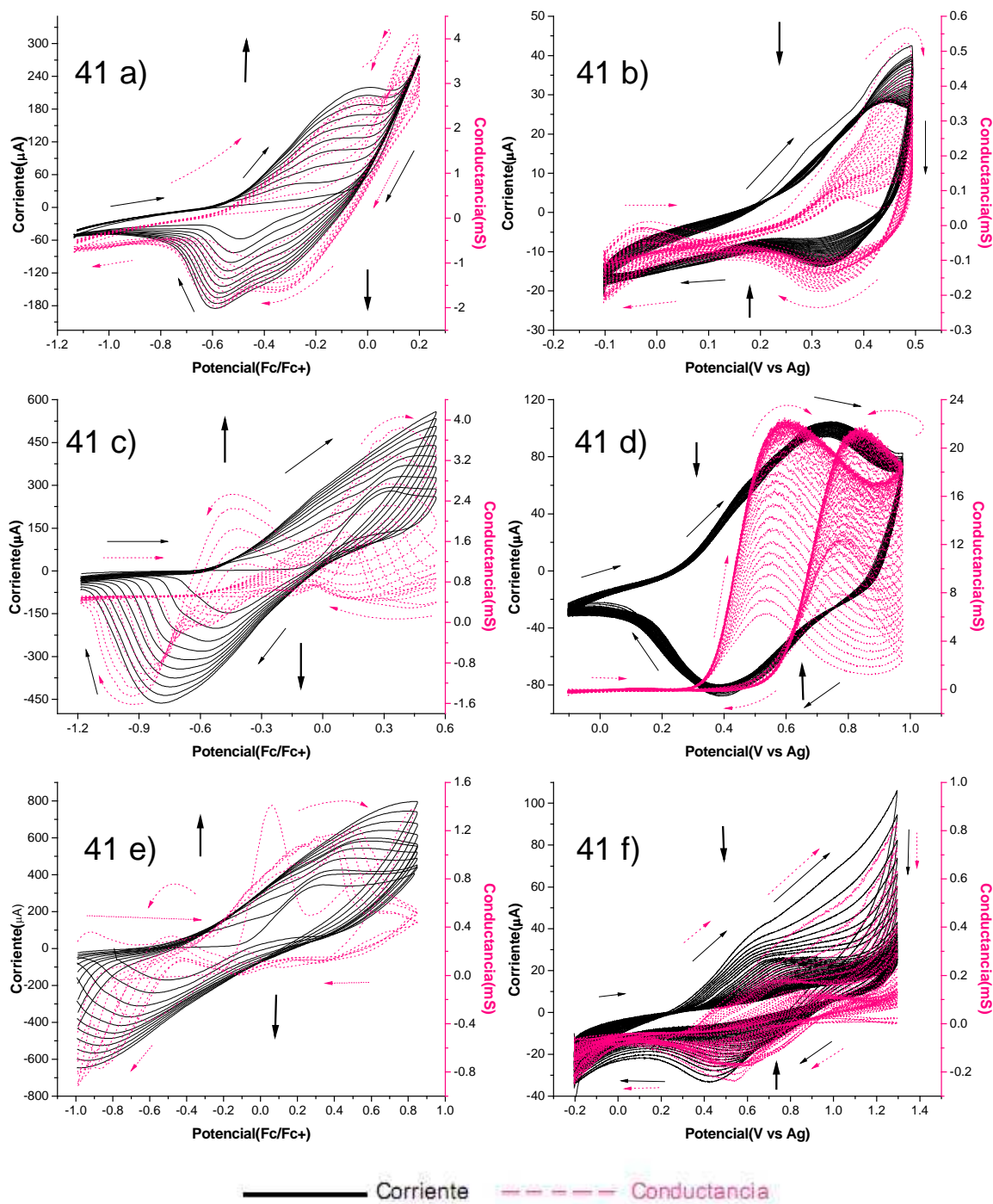


Fig. 41. Electropolimerización y mediciones de conductancia *in-situ* de **(3)** a tres diferentes potenciales vs Fc/Fc+ ( $V_{\text{barrido}}=100$  mV/s en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, sol, 2.5 mM de **(3)**. CE=Pt, WE=interdigital de Pt P\_ref.=Ag.) y sus respectivos análisis de estabilidad a 10 mV/s. **41a)** Electropolimerización a 0.34V, **41b)** Estabilidad de 41a) a 0.6V Vs Ag, **41c)** Electropolimerización a 0.56V, **41d)** Estabilidad de 41c ) a 0.9V vs Ag, **41e)** Electropolimerización a 0.92V, **41f)** Estabilidad de **41e)** a 1.25V vs Ag.

La electropolimerización de **(4)** se llevo a cabo a 100 mV/s, Al igual que con los compuestos **(2)** y **(3)** se observo un comportamiento más resistivo. Durante el proceso de electropolimerización se observó que el valor inicial de conductancia fue mayor al valor final del proceso. Esto nos indica que no hay un dopado adecuado durante la electropolimerización o que la geometría tomada por el polímero no es la adecuada para favorecer un aumento en la conductividad y por lo tanto en la conductancia.

Con respecto al análisis de estabilidad, en los polímeros crecidos a 0.96V vs  $Fc/Fc^+$  la conductancia disminuye muy rápido (Fig. 42 b). Esto puede asociarse a un dopado poco efectivo. Por otra parte, los polímeros crecidos a 1.01 V vs  $Fc/Fc^+$  (equivalente a 1.06 V vs  $Fc/Fc^+$  empleando un electrodo de disco de 1mm de radio) presentaron el mejor comportamiento, ya que su conductancia disminuye poco y lentamente. Los polímeros obtenidos a 1.01 y 1.06 V vs  $Fc/Fc^+$  aumentaron su conductancia durante los cinco primeros ciclos del análisis de estabilidad. Posteriormente la conductancia comenzó a disminuir muy lentamente (Fig. 42d y 42f).

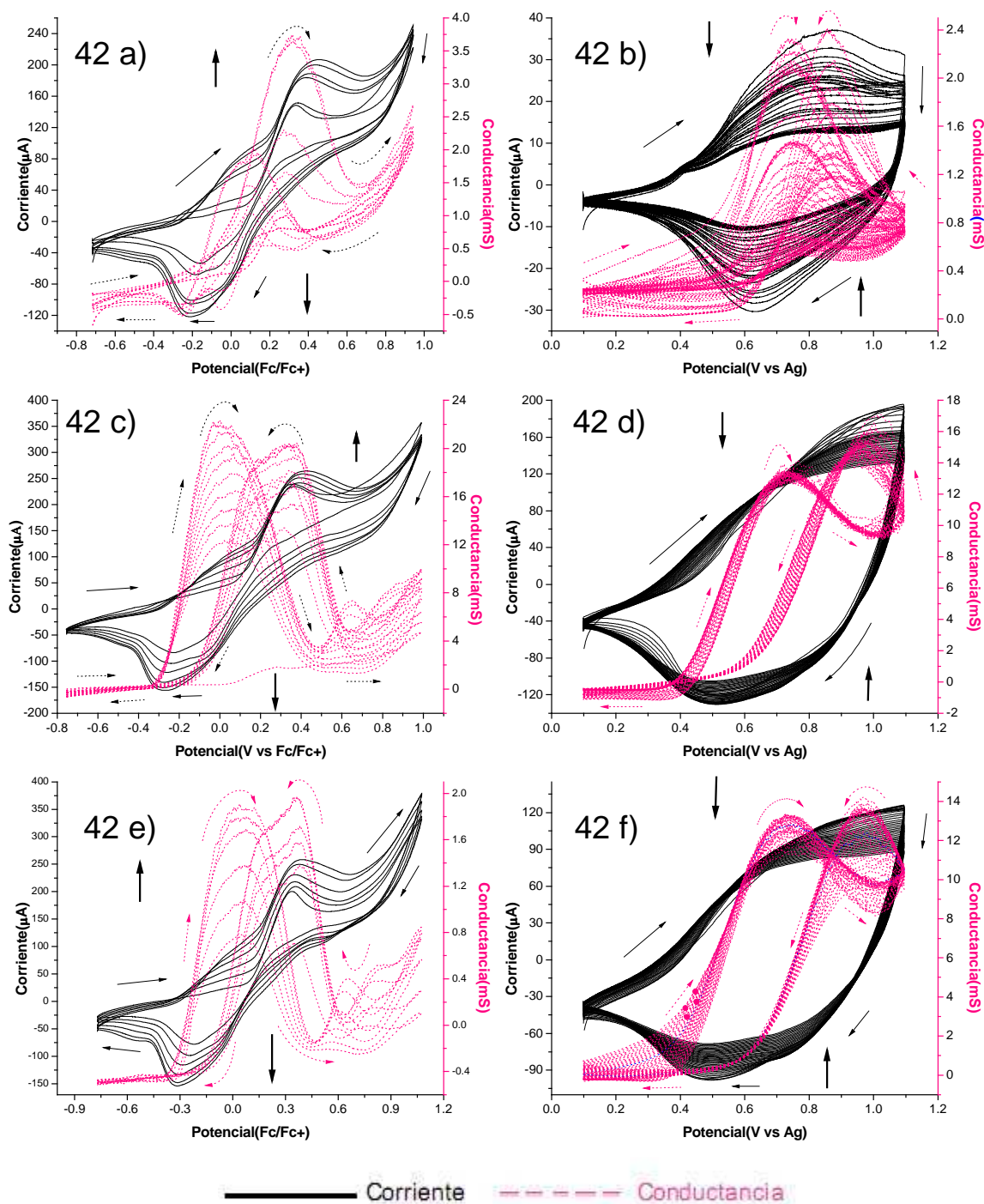


Fig. 42. Electropolimerización y mediciones de conductancia in-situ de (**4**) a tres diferentes potenciales vs Fc/Fc+ ( $V_{\text{barrido}}=100$  mV/s en PTBA 0.1M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco, sol, 0.7 mM de (**4**). CE=Pt, WE=interdigital de Pt P\_ref.=Ag.) y sus respectivos análisis de estabilidad hasta 1.1V vs Ag a 10mV/s. **42a)** Electropolimerización a 0.96V, **42b)** Estabilidad de 42a), **42c)** Electropolimerización a 1.01V, **42d)** Estabilidad de 42c ), **42e)** Electropolimerización a 1.06V, **42f)** Estabilidad de 42e).

### 5.7. Estudio electrocrómico.

Se encontró que los polímeros obtenidos a partir del monómero **(3)** presentaron 3 colores : amarillo, verde y azul. Los polímeros para este estudio fueron crecidos a 0.56 V vs Fc/Fc+. El color amarillo se observó cuando el polímero se encontró en a 0.0 V vs Ag. El verde y azul se observaron como estados oxidados, el verde a 0.65 V vs Ag y el azul a 0.85 V vs Ag.

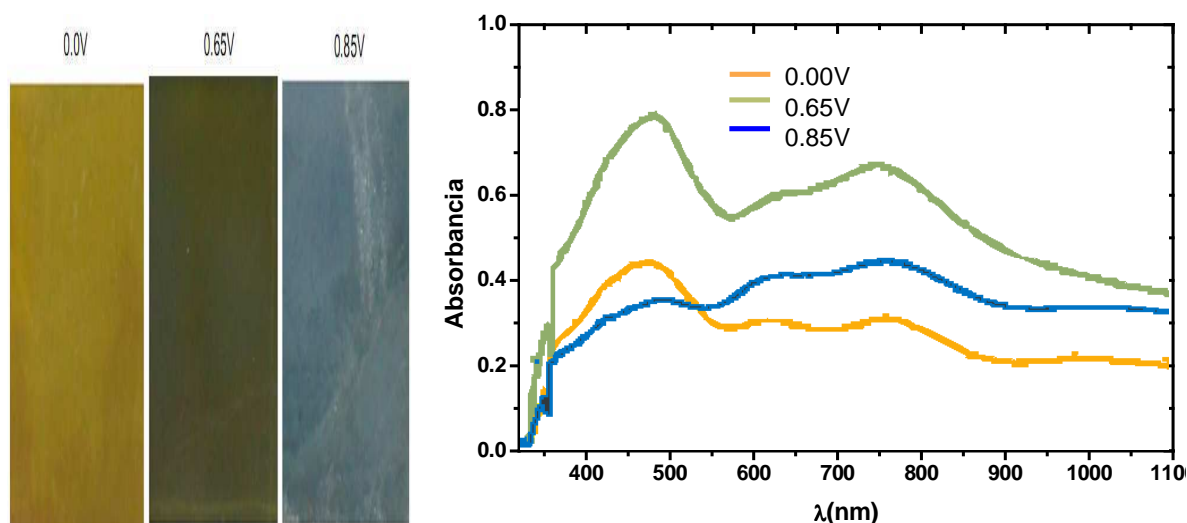


Fig. 43. Comportamiento electrocrómico de un polímero de **(3)** electropolimerizado a 0.56 V vs Fc/Fc+ en un electrodo de ITO.

El comportamiento electrocrómico del monómero **(4)** es similar al comportamiento del monómero **(3)**, se observaron los mismos colores a los mismos valores de potencial, pero las tonalidades son más claras en el caso del monómero **(4)**. Esta diferencia en las tonalidades de los polímeros del monómero **(4)**, en comparación con el monómero **(3)**, puede deberse principalmente la gran estabilidad de los radicales del monómero **(4)** que evitan lograr un buen deposito sobre el electrodo de trabajo.

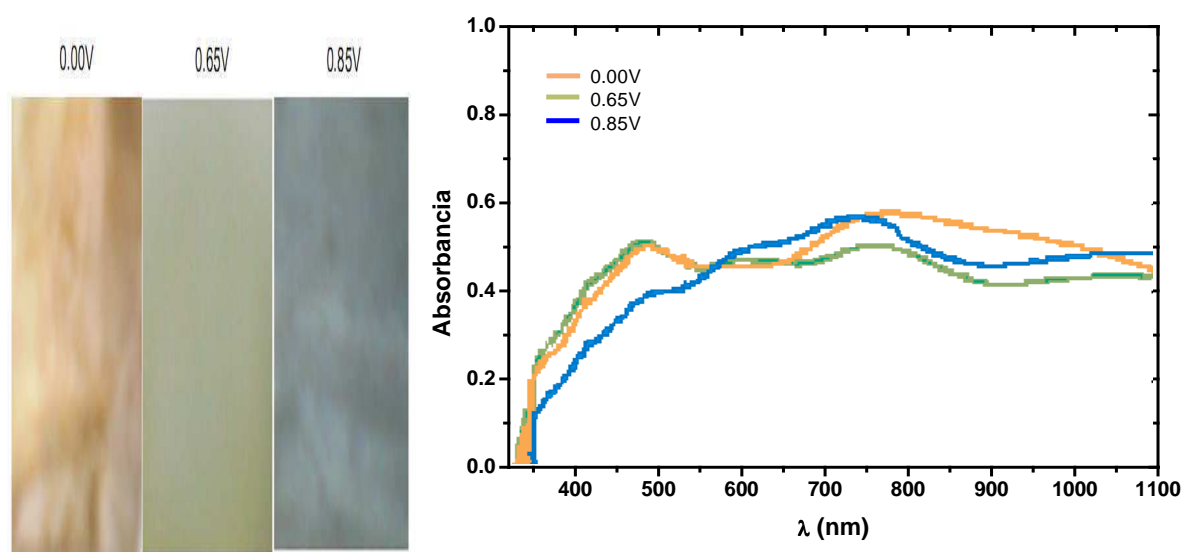


Fig. 44. Comportamiento electrocrómico de un polímero de **(4)** electropolimerizado a 1.06 V vs  $Fc/Fc^+$  en un electrodo de ITO.

Tanto para los polímeros del monómero **(3)** como para los del monómero **(4)** se observó el color negro a valores de potencial mayores a 1.1 V. Las longitudes de onda de los polímeros estudiados se presentan en la tabla 4, donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  corresponden a los máximos de absorción de los polímeros a diferentes valores de potencial.

Tabla 4. Longitudes de onda características los polímeros de los compuestos **(3)** y **(4)**.

Polímero del compuesto	Potencial de electropolimerización (V vs $Fc/Fc^+$ )	Potencial (V vs Ag)	$\lambda_1$ de absorción (nm)	$\lambda_2$ de absorción (nm)
<b>(3)</b>	0.56	0.00	470	757
		0.65	472	741
		0.85	486	754
<b>(4)</b>	1.06	0.00	491	779
		0.65	484	767
		0.85	480	741

Todos los polímeros absorben en la región del visible, lo que nos indica que el proceso de oxidación es fácil de realizarse. Por otra parte, los polímeros presentaron el comportamiento típico al ser analizados por UV-VIS.

Los polímeros del monómero **(2)** no fueron estudiados electrocromicamente, ya que estos compuestos ya han sido previamente reportados en la literatura [31].



## 6. Conclusiones.

Todos los polímeros obtenidos presentaron la propiedad de ser conductores. De estos los mejor comportados fueron los derivados de la 4,4-metilendianilina.

Al realizarse las mediciones de conductancia in-situ, se pudo observar que los polímeros obtenidos de **(3)** a 0.56 V presentaron el mejor comportamiento de todos respecto a su conductancia y por lo tanto en su conductividad.

El hecho de que **(3)** pueda polimerizar a potenciales correspondientes al primer pico anódico indica una activación de la anilina, y en un segundo paso la formación se un sistema anilina-tiofeno-pirrol-tiofeno, el cual por la gran conjugación presentará un potencial redox más bajo que el monómero y también será más inestable que el radical tiofeno-pirrol-tiofeno, favoreciendo el crecimiento del polímero y no la formación de oligómeros solubles.

El crecimiento de la conductancia durante el análisis de estabilidad de los polímeros de **(3)** obtenidos a 0.56 V en un principio se debe a proceso de dopado, el cual con los conocimientos teóricos sobre polímeros conductores disponibles a la fecha no es posible calcular.

Los polímeros más estables fueron los obtenidos a partir del monómero **(4)**, Sin embargo, este mismo compuesto favorece la formación de oligómeros solubles a cualquier potencial de electropolimerización.

---

## 7. Bibliografía.

- [1] Alaan J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: The four generations of polymeric materials, *J. Phys. Chem. B*, 105, (36), 2001, 8475.
- [2] *Conjugated Polymers – Theory, Synthesis, Properties and Characterization* 3rd ed. pp 18-1.
- [3] Wenfang Zhang, W. Plieth, G. Kößmehl, *Electrochimica Acta*, 42, (11), 1997, 1653.
- [4] Alen J. Bard, *Electrochemical methods fundamentals and applications* 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley and Sons, New York, USA, 2001. pp 227
- [5] Toribio F. Otero, *Polímeros Conductores*, *Revista Iberoamericana de polímeros*, 4, (4), Diciembre de 2003,
- [6] Toribio F. Otero in Terje A. Skotheim and John R. Reynolds (Eds.), *Conjugated polymers- Processing and applications*, Ch. 16, CRC press.
- [7] Jean Roncali, *Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications*, *Chem. Rev.*, 92 (4), 1992, 711.
- [8] E. H. A. Beckers, P. A. van Hal, A. Dhanabalan, S. C. J. Meskers, J. Knol, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A.*, 107, 2003, 6218.
- [9] V. M. Domingo, C. Alemán, E. Brillas, L. Julia, *J. Org. Chem.*, 66, (11) 2001, 4058.
- [10] G. Cooke, J. F. Garety, B. Jordan, N. Kryvokhyzha, A. Parkin, G. Rabani, V. M. Rotello, *Organic Letters*, 8, (11), 2006, 2297
- [11] A. Cihaner, F. Algi, *Electrochimica Acta*, 53, 2008, 2574.
- [12] E. Yildiz, P. Camurlu, C. Tanyeli, I. Akhmedov, L. Toppare, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 612, 2008, 247.
- [13] P. Camurlu, E. Şahmetlioğlu, E. Şahin, I. M. Akhmedov, C. Tanyeli, L. Toppare, *Thin Solid Films*, 516, 2008, 4139.
- [14] C. dos Santos Riccardi, C. Kranz, J. Kowalik, H. Yamanaka, *Anal. Chem.*, 80, 2008, 237.
- [15] *Conjugated Polymers – Theory, Síntesis, Properties and Characterization* 3rd ed. Pp 15-4

- 
- [16] Handbook of conducting polymers 2<sup>nd</sup> ed pp 29 (chap. 2)
- [17] [www.keithley.com](http://www.keithley.com) Application note series No. 2615 0405, Measuring the resistivity and determining the conductivity type of semiconductor materials using a four-point collinear probe and the model 6221 DC and AC current source.
- [18] G. Schiavon, S. Sitran, G. Zotti, Synth. Met., 32, 1989, 209.
- [19] M. D. Levi, E. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach E. Vieil, and J. Serose, J. Phys. Chem. B, 103 (9), 1999, 1499.
- [20] E. Csahók, E. Vieil, G. Inzelt, J. Electroanal. Chem., 482, 2000,168.
- [21] J.W. Schultze, H. Karabulut, Electrochimica Acta, 50, 2005, 1739.
- [22] C. Zhang, B. Yao, J. Huang, X. Zhou, *J. Electroanal. Chem.*, 440, 1997, 35.
- [23] M. Lapkowski, J. Zak, M. Kolodziej-Sadlok, S. Guillerez, G. Bidan, Synt. Met. 119, 2001, 417-418.
- [24] P. G. Pickup, W. Kutner, C. R. Leidner, and Royce W. Murray, J. Am. Chem. Soc., 106 (7), 1984, 1991.
- [25] P.-H. Aubert, , L. Groenendaal, F. Louwet, L. Lutsena, D. Vanderzandea, G. Zotti, Synthetic Metals 126, 2002, 193.
- [26] M. D. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, M. Lapkowski, E. Vieil, J. Serosec, J. Electrochem. Soc., 147(3), 2000, 1096.
- [27] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 5<sup>th</sup> ed. Butterworth-Heinemann, Great Britain (2003).
- [28] A. Merz, F. Ellinger, *Synthesis*, 6, 1991,462.
- [29] A. J. Bard, R. L. Faulkner., *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2 ed, John Wiley & sons.USA. 2001. pp. 53-54.
- [30] B. Villeret, M. Nechtschein, Physical Review Letters, 63, 1989, 1285.
- [31] A.R Sorensen, L. Overgaard, I. Johannsen, Synthetic Metals, 1993, 1626.

## 8. Espectros de compuestos sintetizados.

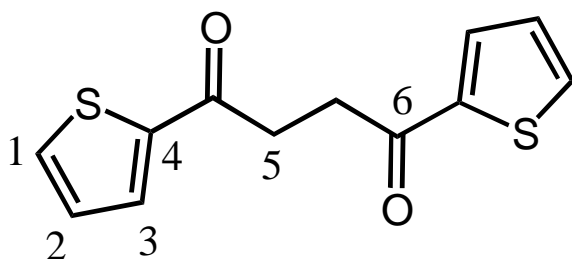
Los espectros que se presentan a continuación corresponde a los compuestos sintetizados para la realización de este trabajo.

El compuesto **(1)**, empleado como materia de partida, ha sido reportado previamente [28]. Por este motivo y con la finalidad de confirmar su obtención solo se presentan los espectros de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

El compuesto **(2)** también ha sido reportado previamente [31]. Sin embargo, no esta reportada la espectroscopia del compuesto, por lo que, decidimos hacer la caracterización de éste. Para ello se hicieron experimentos de masas de baja y alta resolución, IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC y HMBC.

Los compuestos **(3)** y **(4)** aún no están reportados en la literatura, esto nos motivo a realizar una caracterización más completa de estos monómeros. Por esta razón se realizaron experimentos de masas de baja y alta resolución IR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY, HSQC y HMBC y análisis elemental para confirmar la pureza de los compuestos.

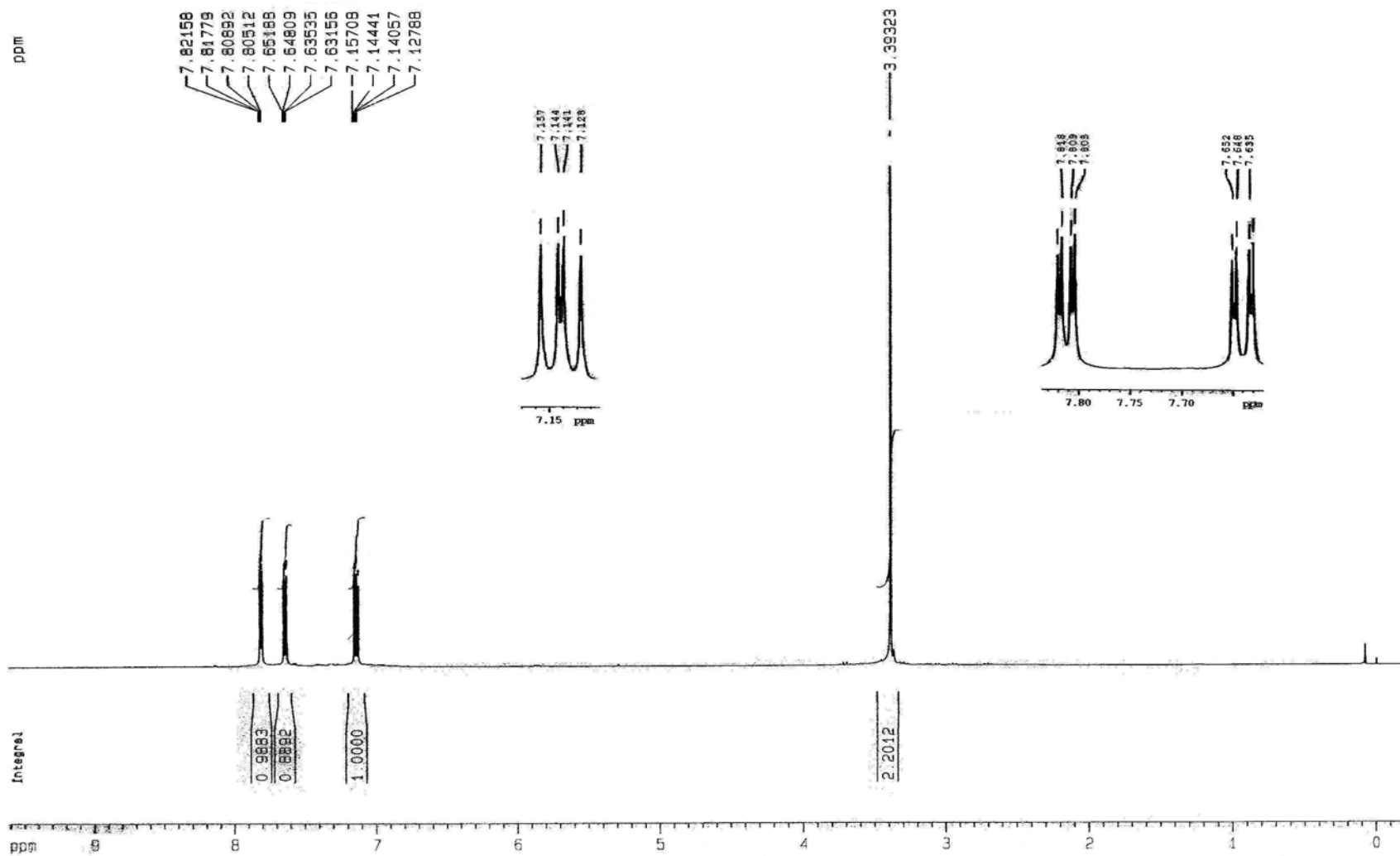
**1,4-di-(2-tienil)-1,4-butanodiona (1).**



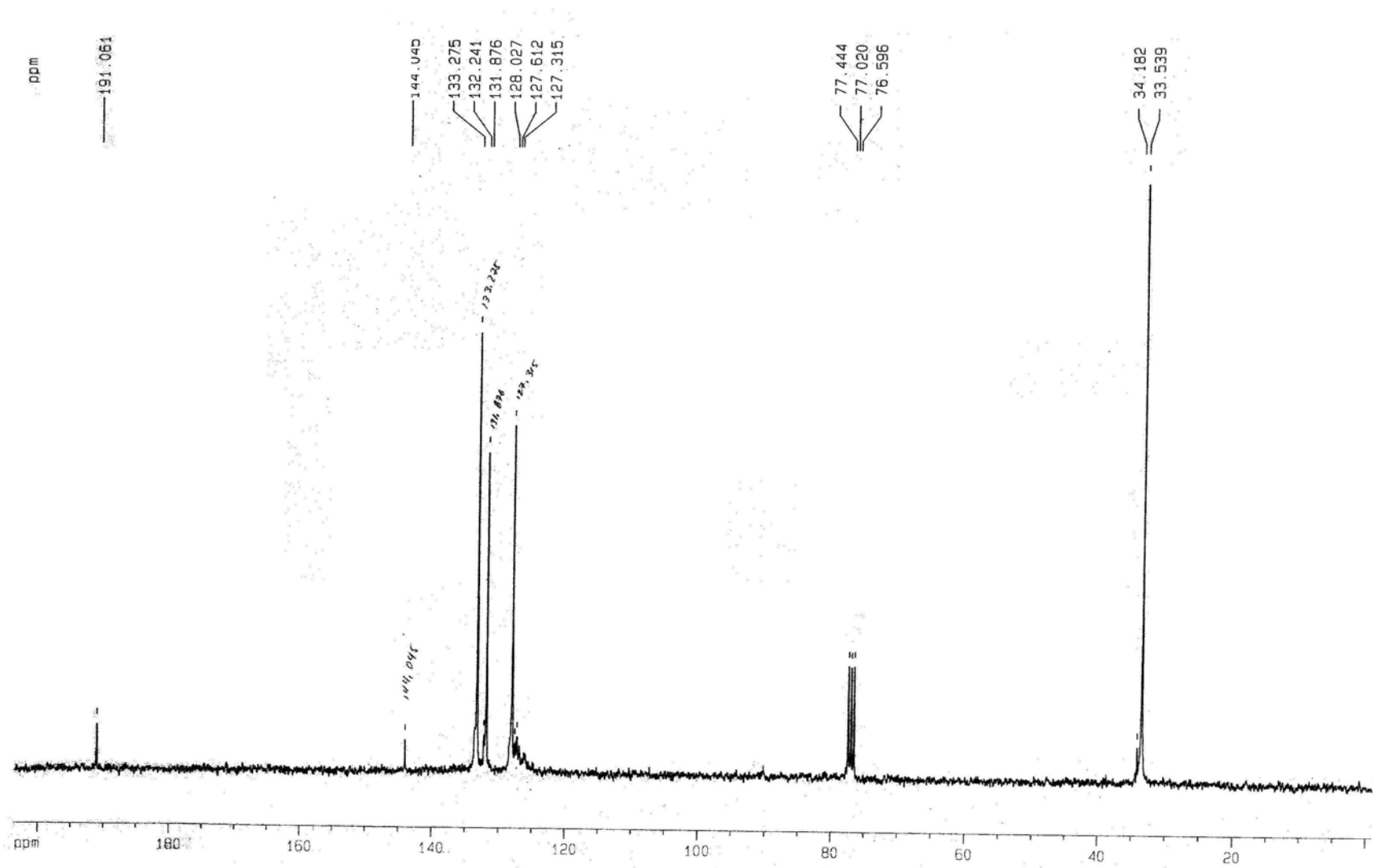
P. Fusión: 128-130°C

Compuesto de color blanco cuando se encuentra puro, dentro de las formas impuras se encontró con colores azul metálico, verde metálico y un color similar a la arena.

#	<sup>13</sup> C δ (ppm)	<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicidad
1	133.28	7.64	dd (2H), J <sub>1,3</sub> =1.14Hz, J <sub>1,2</sub> =4.66Hz
2	128.03	7.14	dd (2H), J <sub>1,2</sub> =4.66Hz, J <sub>2,3</sub> =3.80Hz
3	131.88	7.81	dd (2H), J <sub>1,3</sub> =1.14Hz, J <sub>2,3</sub> =3.80Hz
4	144.05		
5	33.54	3.39	s (4H)
6	191.06		



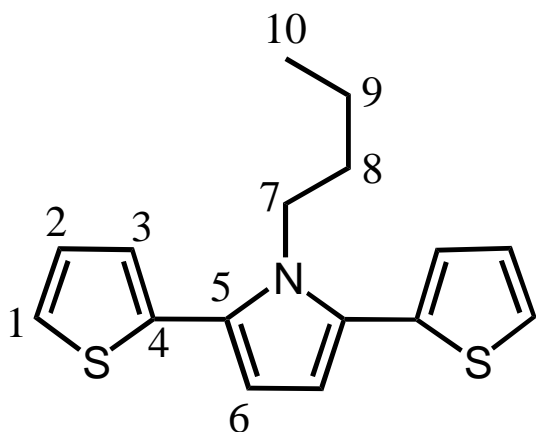
Espectro de <sup>1</sup>H a 300MHz de 1,4-di-(2-tenil)-1,4-butanodiona (1) en CDCl<sub>3</sub>.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 1,4-di-(2-tienil)-1,4-butanodiona (**1**) en  $\text{CDCl}_3$ .



## 1-butil-2,5-di(2-tienil)1-H- pirrol (2).

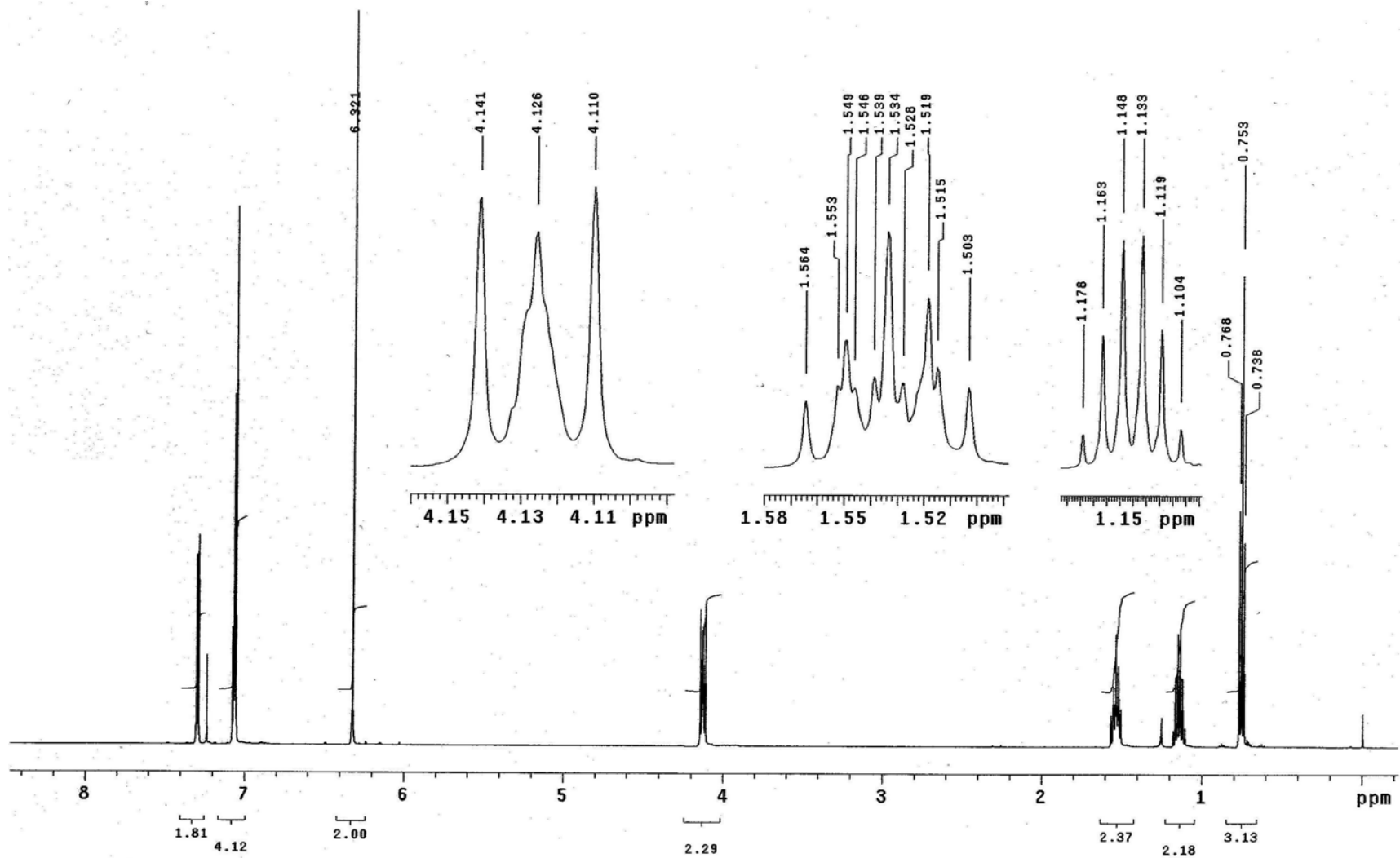


Peso molecular: 287.0806 g mol<sup>-1</sup>.

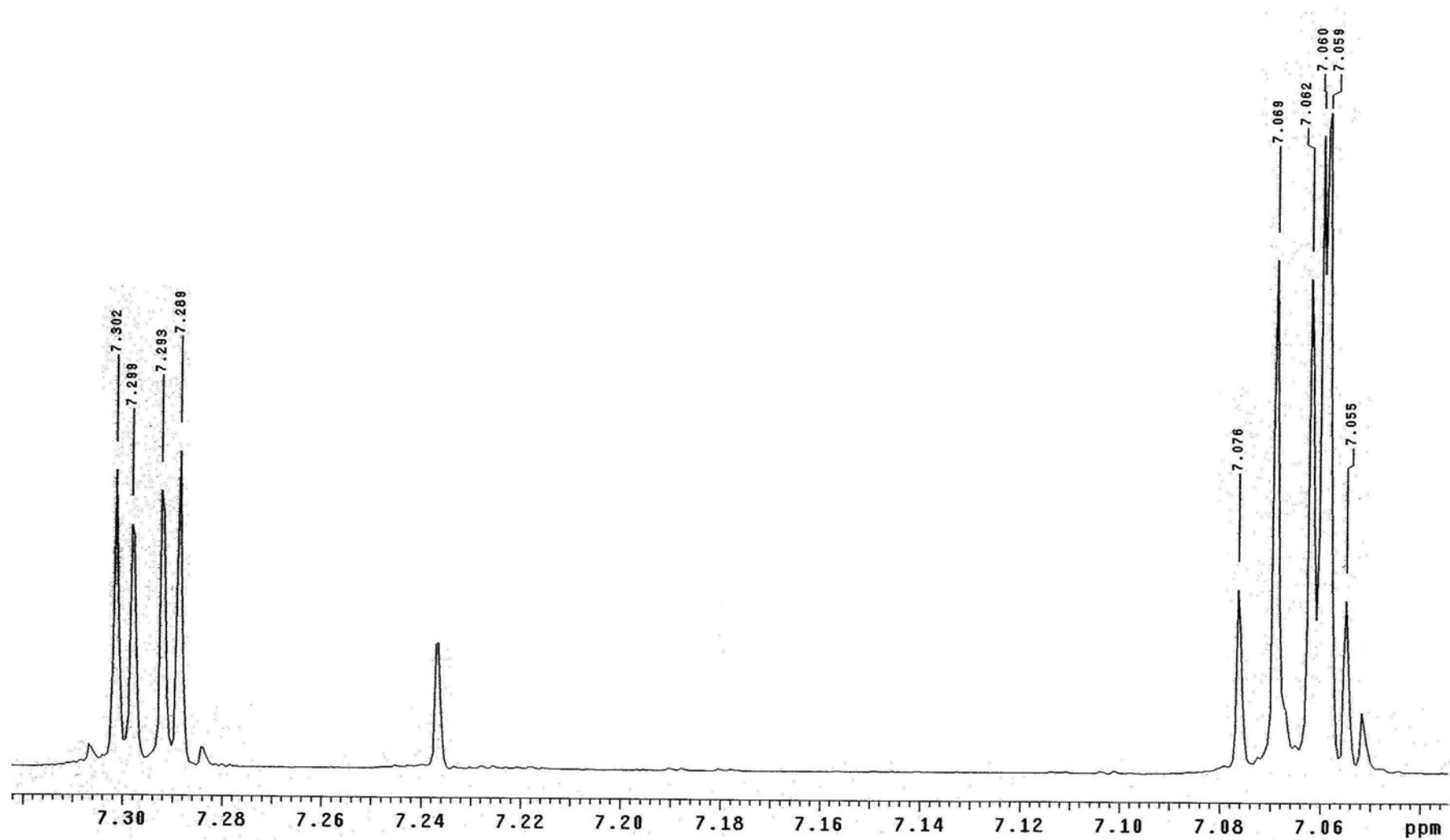
(Obtenido por FAB+ en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Líquido que puede ser incoloro o ligeramente amarillo

#	<sup>13</sup> C δ(ppm)	<sup>1</sup> H δ (ppm)	Multiplicidad
1	125.154	7.2966	4 señales (2 H)
2	127.197	7.0665	4 señales mezcladas que integran para 4 H
3	125.887	7.0595	
4	135.063	-	-
5	128.303	-	-
6	110.748	6.321	s (2 H)
7	44.929	4.126	m (2 H)
8	33.277	1.534	m (2 H)
9	19.662	1.1405	m (2 H)
10	13.488	0.753	m (3 H)

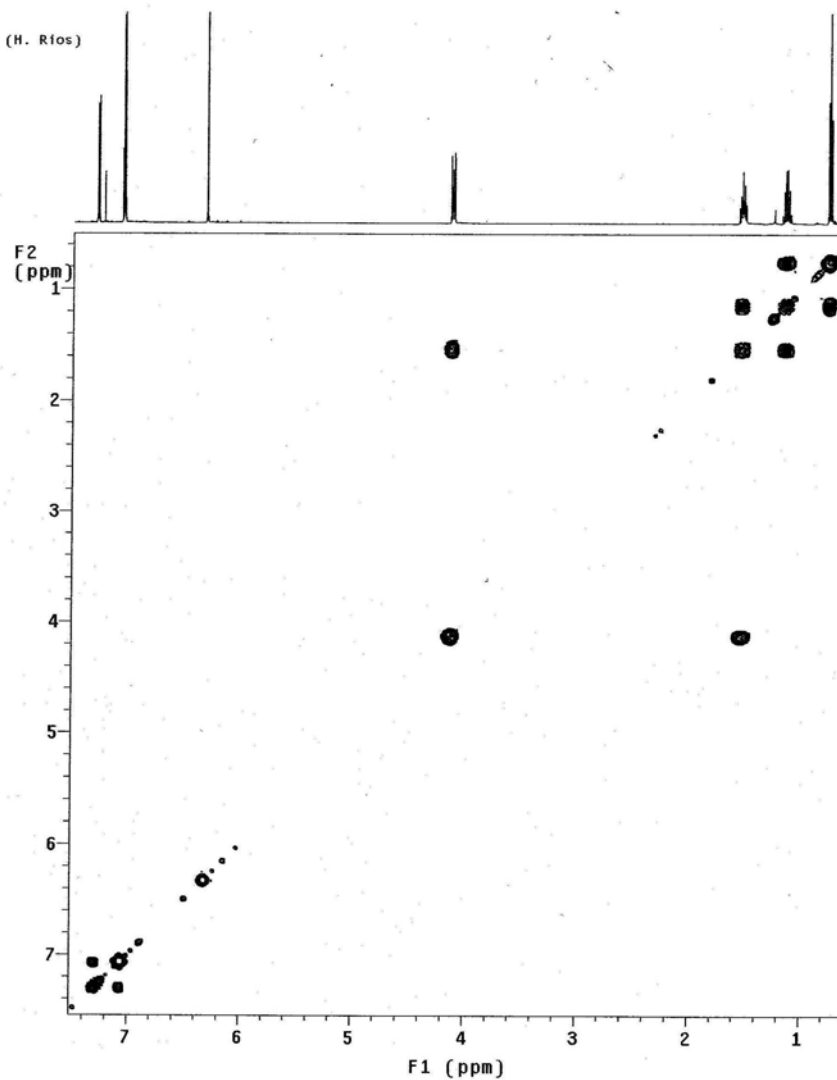


Espectro de  $^1\text{H}$  a 500 MHz de 1-butyl-2,5-di(2-thenil)1-H-pirrol (**2**) en  $\text{CDCl}_3$ .

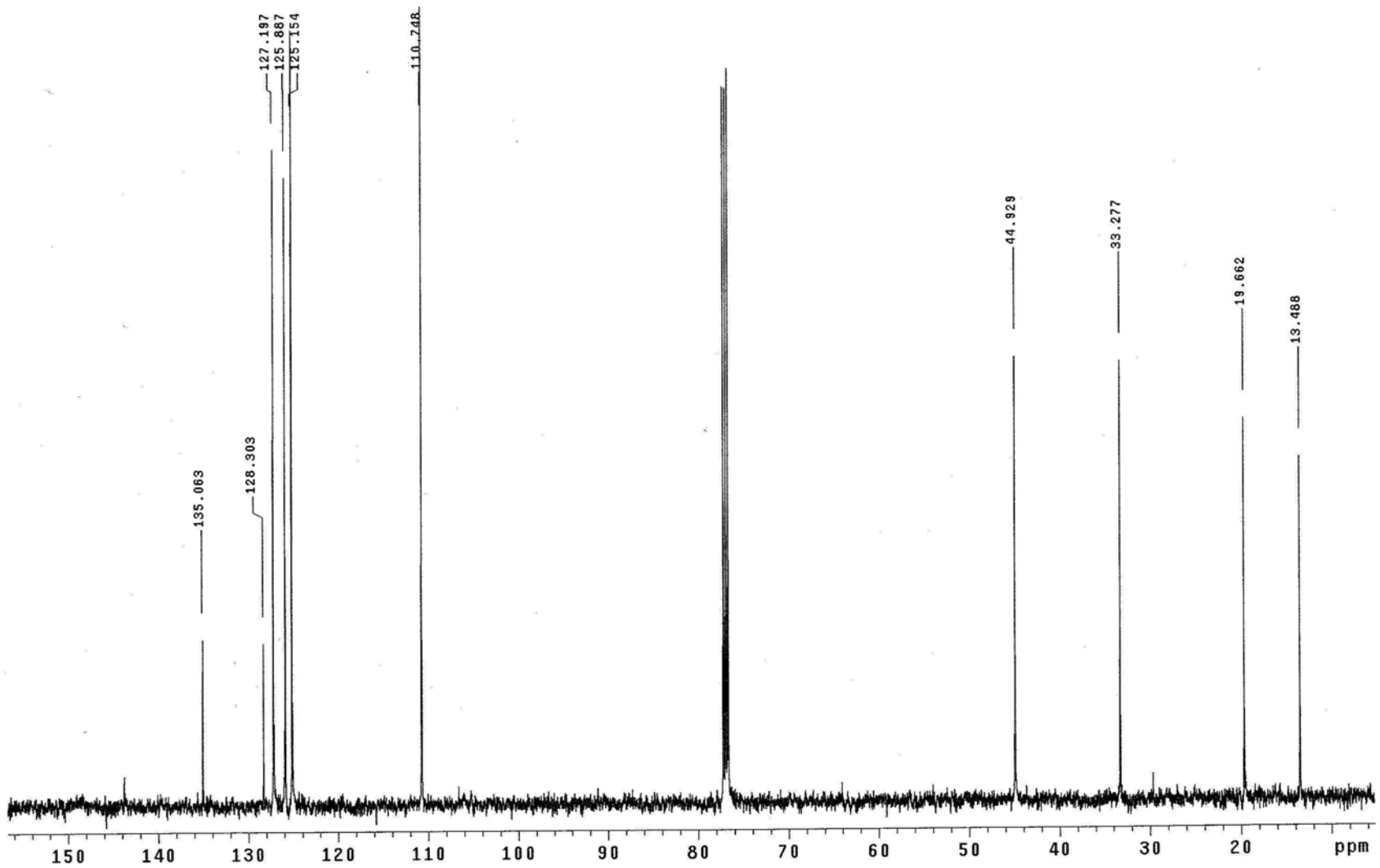


Expansión del espectro de <sup>1</sup>H a 500 MHz de *1-butyl-2,5-di(2-tienil)1-H-pirrol (2)* en CDCl<sub>3</sub>.

UNAM, Instituto de Química. (H. Ríos)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SNS-BU  
No. Registro: 950  
Experimento: Cosy  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
VarianInova-500MHz (G)  
Abril-13-2009  
File: gCOSY  
Pulse Sequence: gCOSY

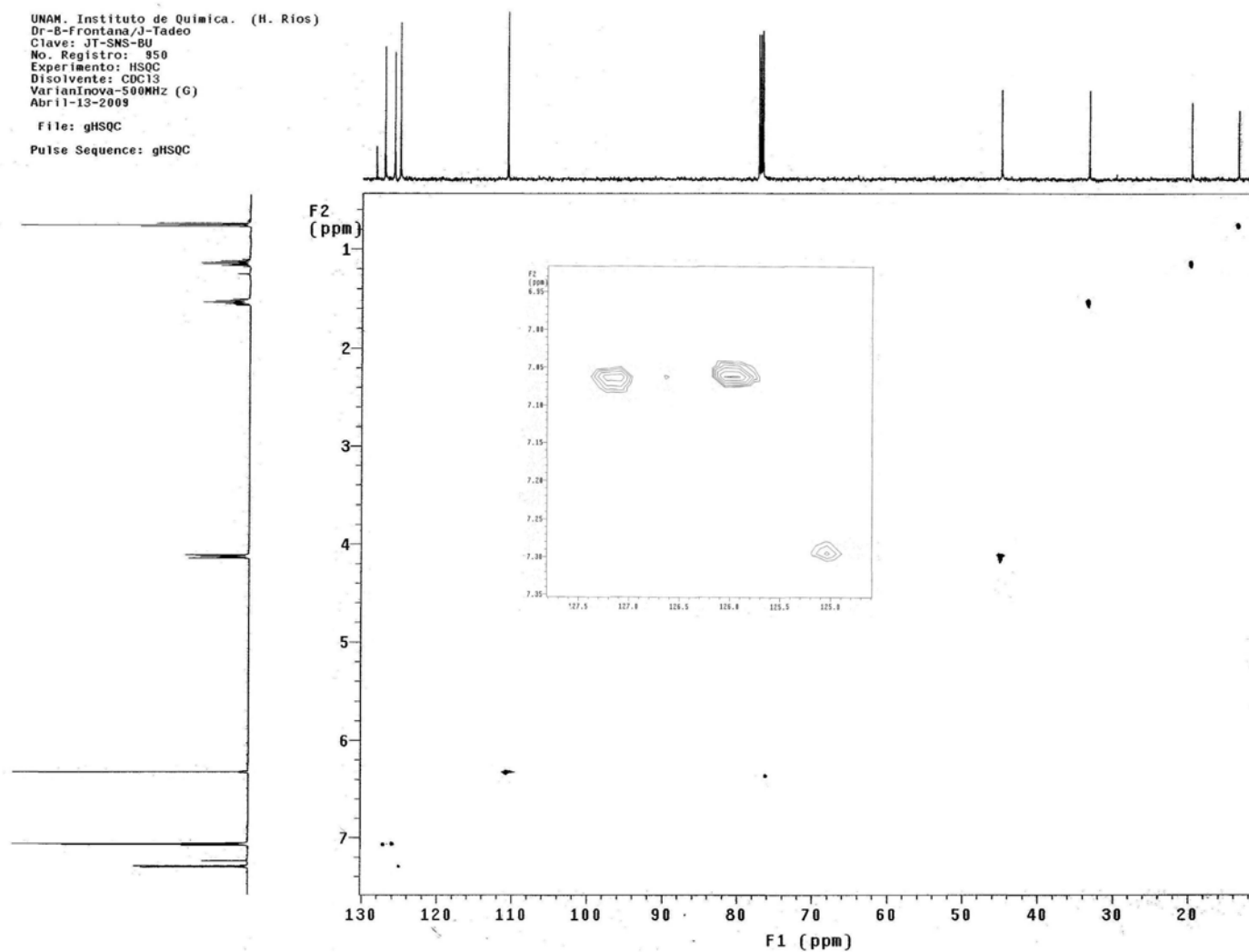


Espectro COSY a 500 MHz de *1-butyl-2,5-di(2-tienil)1-H-pirrol (2)* en CDCl<sub>3</sub>.



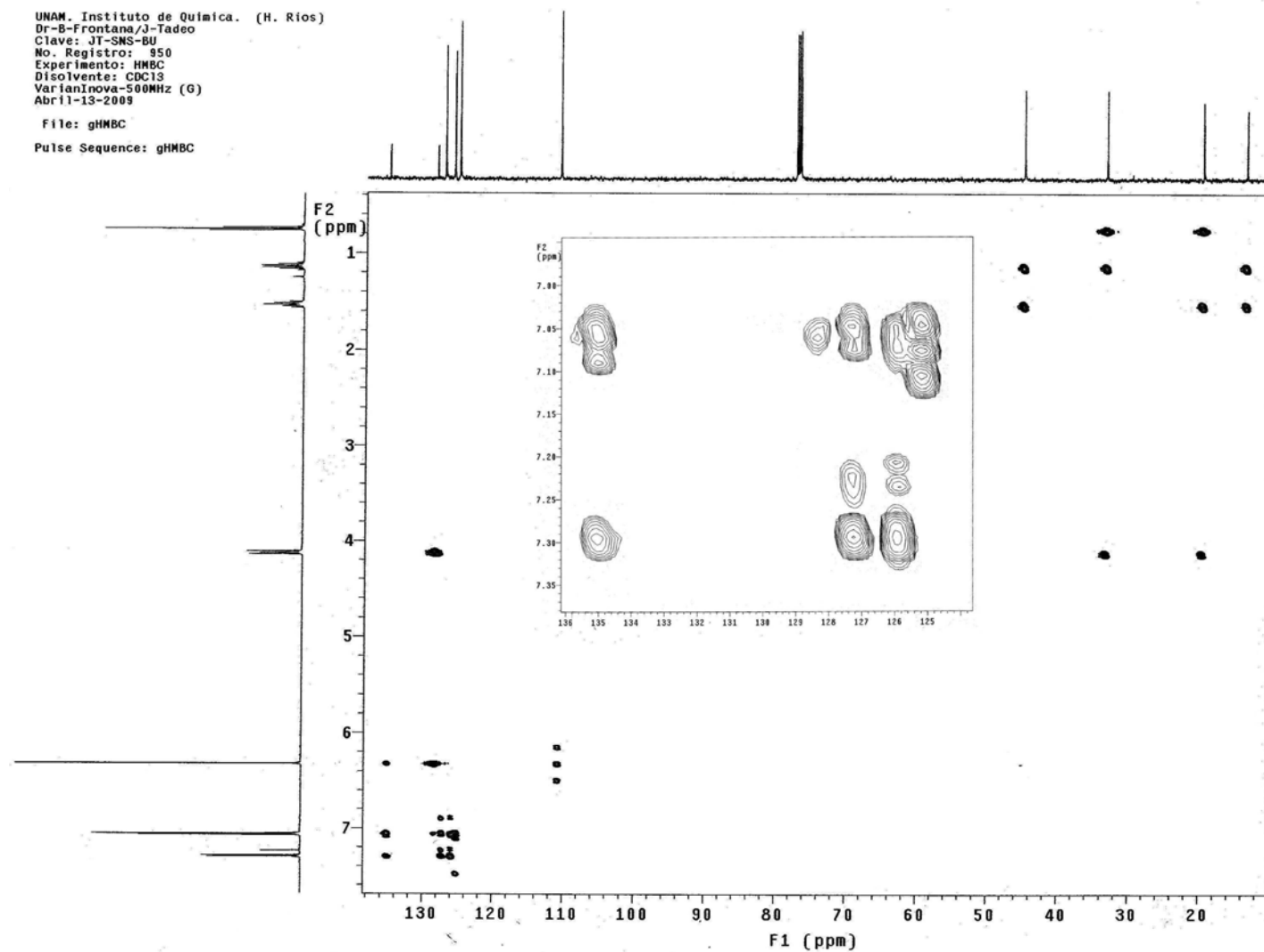
Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 1-butyl-2,5-di(2-tienil)1-H- pirrol (**2**) en  $\text{CDCl}_3$ .

UNAM. Instituto de Química. (H. Ríos)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SMS-BU  
No. Registro: 950  
Experimento: HSQC  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
VarianInova-500MHz (G)  
Abril-13-2009  
File: gHSQC  
Pulse Sequence: gHSQC



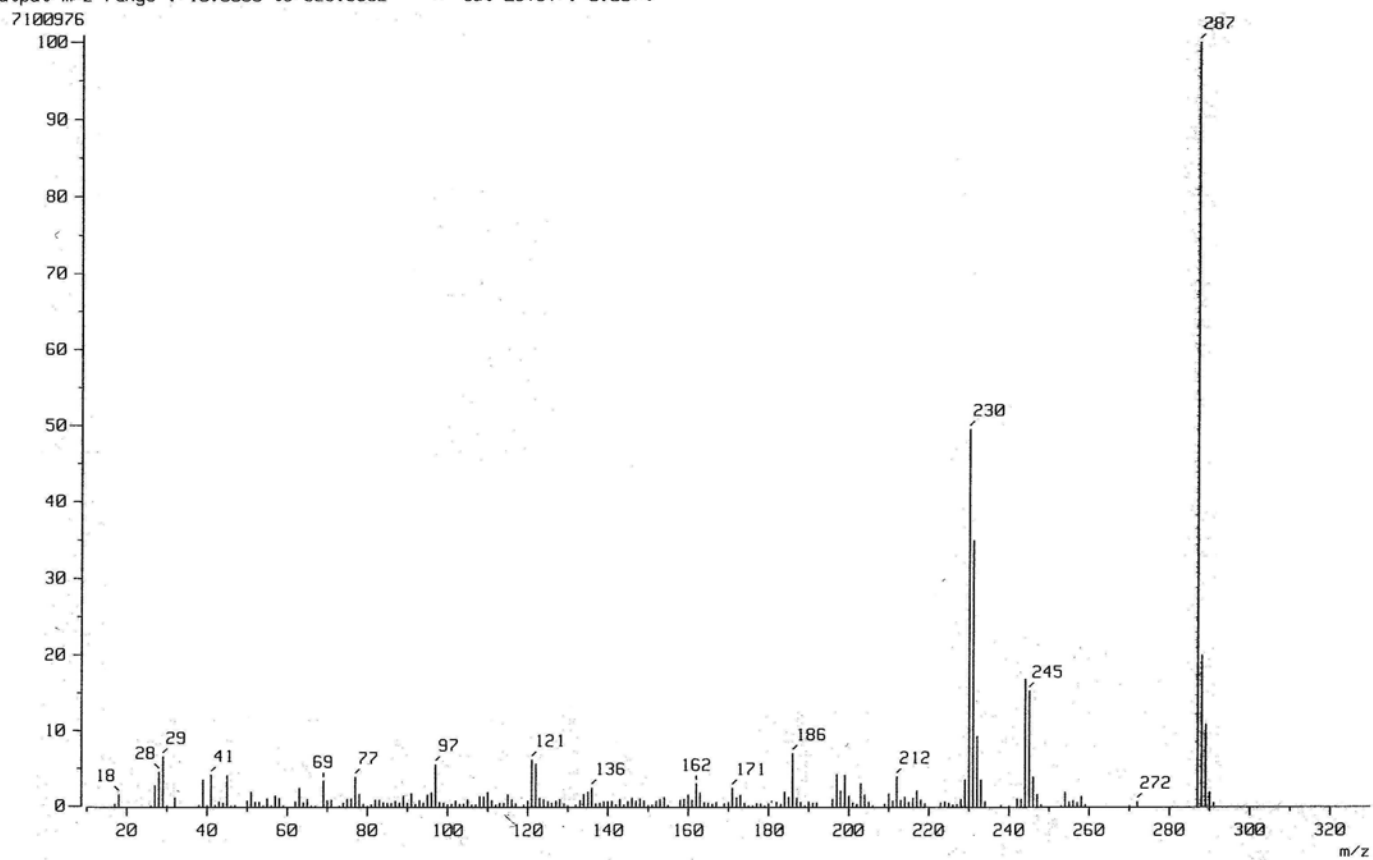
Espectro HSQC (Correlación hereronuclear a una distancia) de *1-butyl-2,5-di(2-tienil)1-H-pirrol (2)* en CDCl<sub>3</sub>.

UNAM. Instituto de Química. (H. Ríos)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SNS-BU  
No. Registro: 950  
Experimento: HMBC  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
VarianInova-500MHz (G)  
Abril-13-2009  
File: gHMBC  
Pulse Sequence: gHMBC



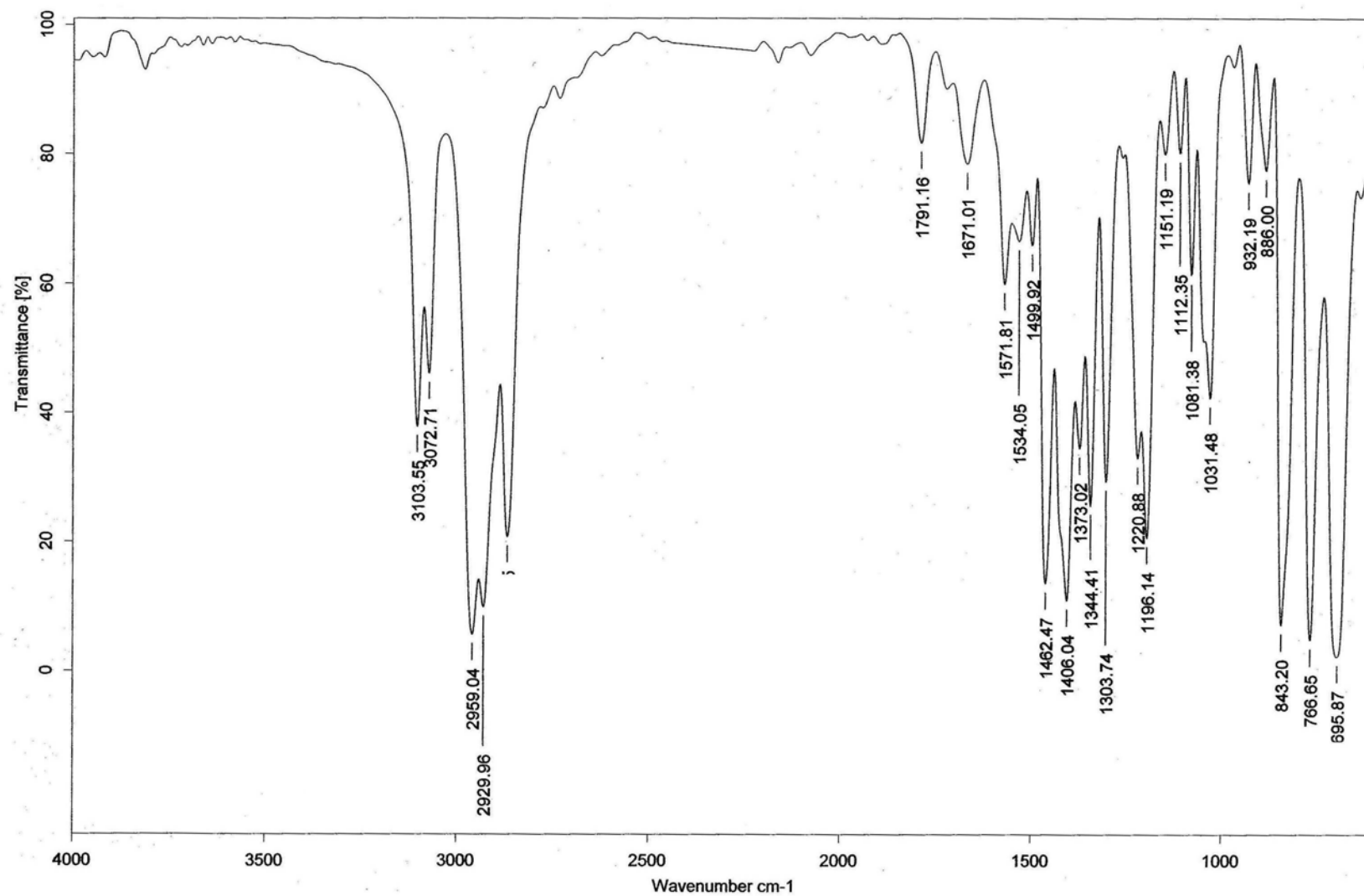
Espectro HMBC (Correlación heteronuclear a varias distancias) de *1-butil-2,5-di(2-tienil)1-H-pirrol (2)* en CDCl<sub>3</sub>.

[ Mass Spectrum ]  
Data : Dr-Frontana-Bernardo-008 Date : 02-Sep-12 16:01  
Sample: 2040 M237 SNG-Bu JeolFX505HA  
Note : Javier-Perez  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
RT : 0.60 min Scan# : (15,18) Temp : 221.6 deg.C  
BP : m/z 287.0000 Int. : 671.38  
Output m/z range : 10.0000 to 329.9852 Cut Level : 0.00 %



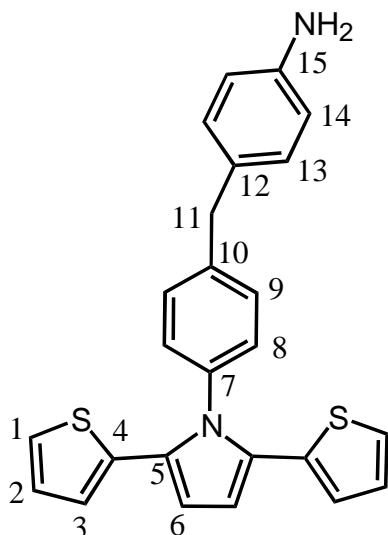
Espectro de masas de baja resolución de *1-butil-2,5-di(2-tienil)1-H- pirrol (2)*.





Espectro de infra-rojo de *1-butil-2,5-di(2-tienil)1-H-pirrol (2)* en pastilla de KBr.

4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzamina (3).



Peso molecular: 412.1072 g mol<sup>-1</sup>.

(Obtenido por FAB+ en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Punto de fusión: 162-167°C

Apariencia: Sólido de color blanco.

Análisis elemental:

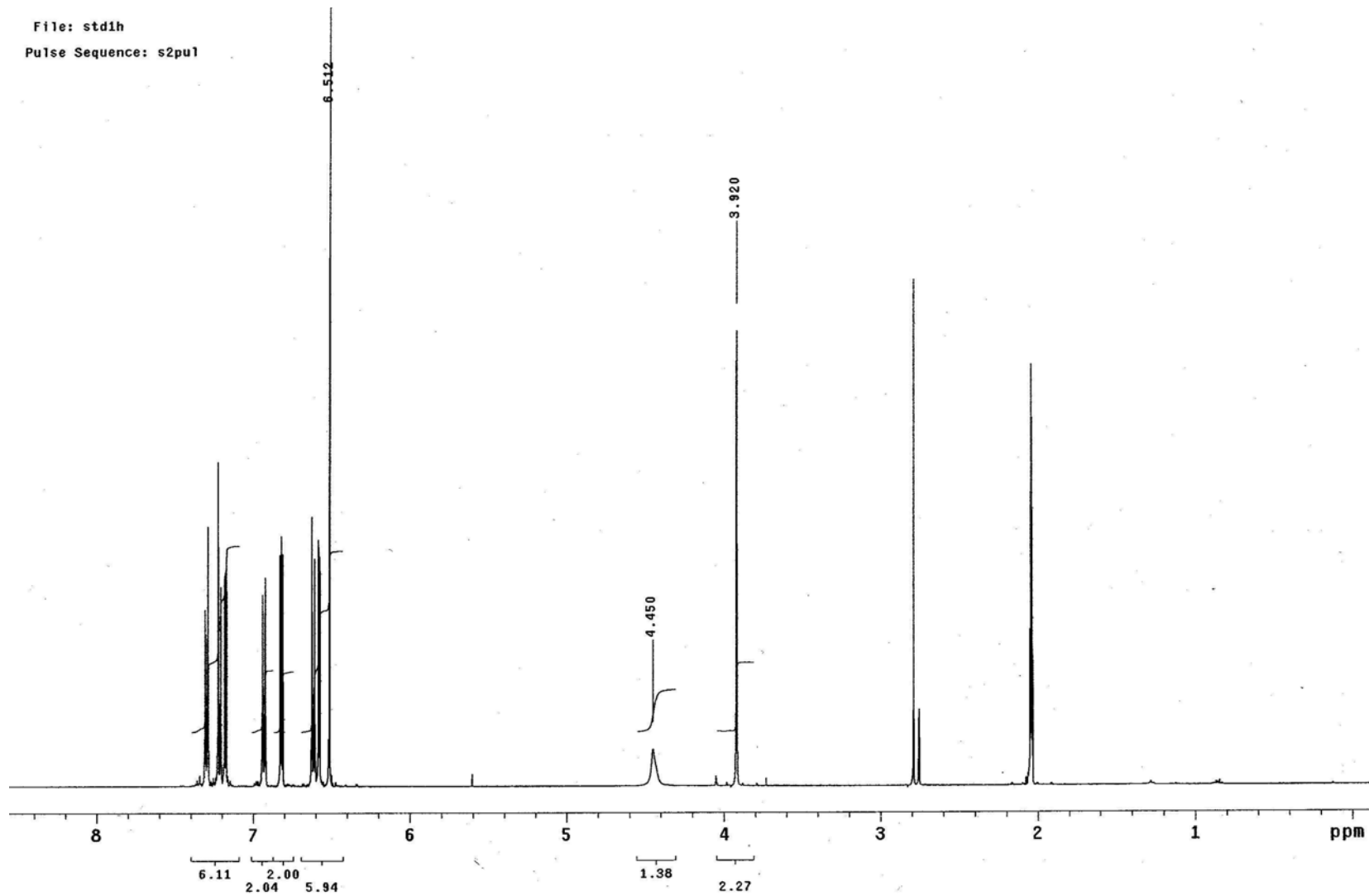
*Estimado:* C: 72.78%, H: 4.89%,

N: 6.79%; S: 15.54%

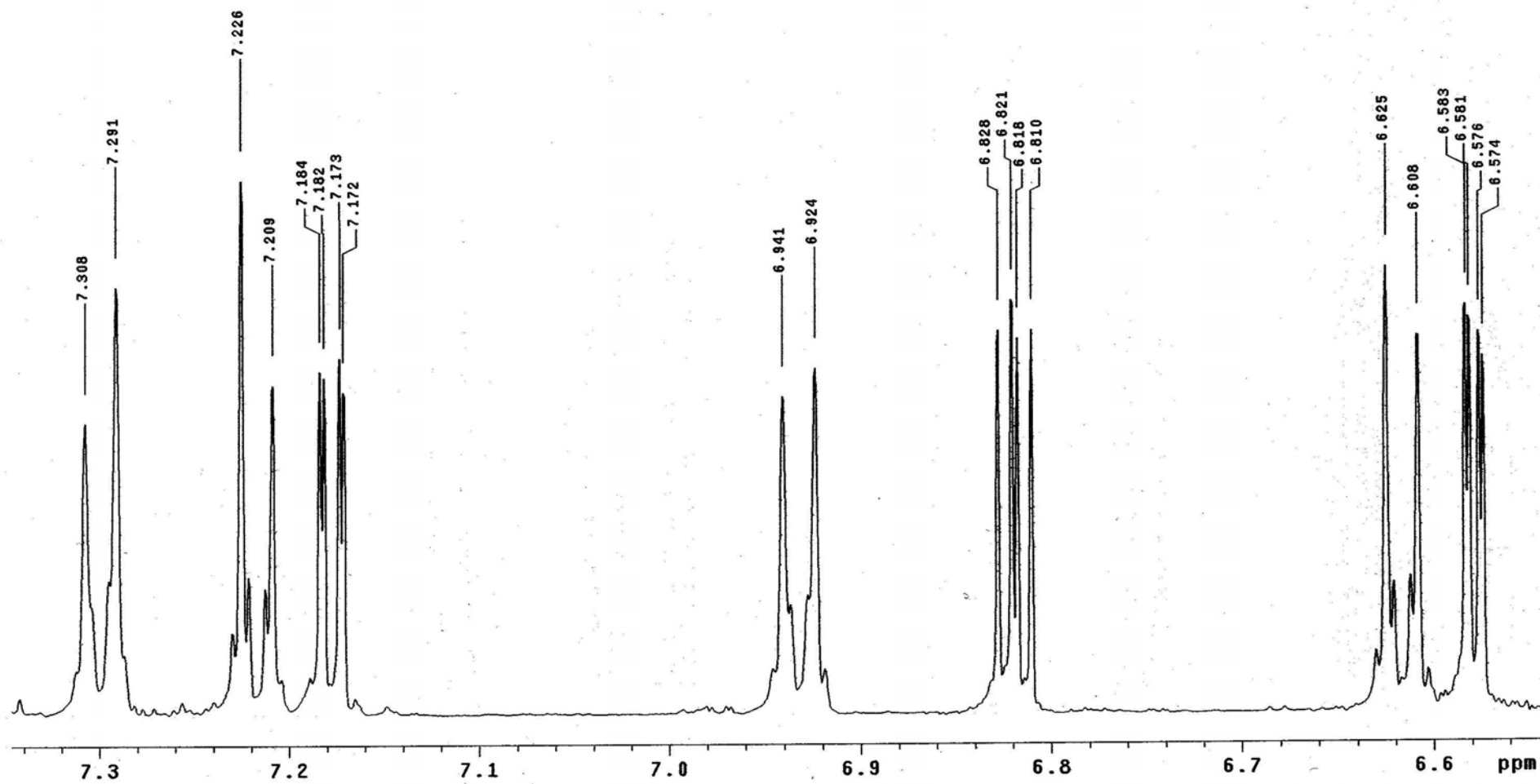
*Experimental:* C: 72.84%, H: 5.00%,

N: 6.52%, S: 15.64%

#	<sup>13</sup> C δ(ppm)	<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicidad
1	124.95	7.18	dd (2H) J <sub>1,2</sub> =5 Hz, J <sub>1,3</sub> =1 Hz
2	127.72	6.82	dd (2 H) J <sub>1,2</sub> =5 Hz, J <sub>2,3</sub> =3.5 Hz
3	125.00	6.58	dd (2 H) J <sub>1,3</sub> =1 Hz, J <sub>2,3</sub> = 3.5 Hz
4	135.78	-	-
5	131.09	-	-
6	110.38	6.51	s(2H)
7	137.13	-	-
8	130.71	7.22	Dos señales (2 H)
9	130.54	7.30	Dos señales (2 H)
10	144.96	-	-
11	41.20	3.92	s (2 H)
12	129.68	-	-
13	115.42	6.62	Dos señales (2 H)
14	130.29	6.93	Dos señales (2 H)
15	147.57	-	-
NH2	-	4.45	s (Solo integra para 1 H)



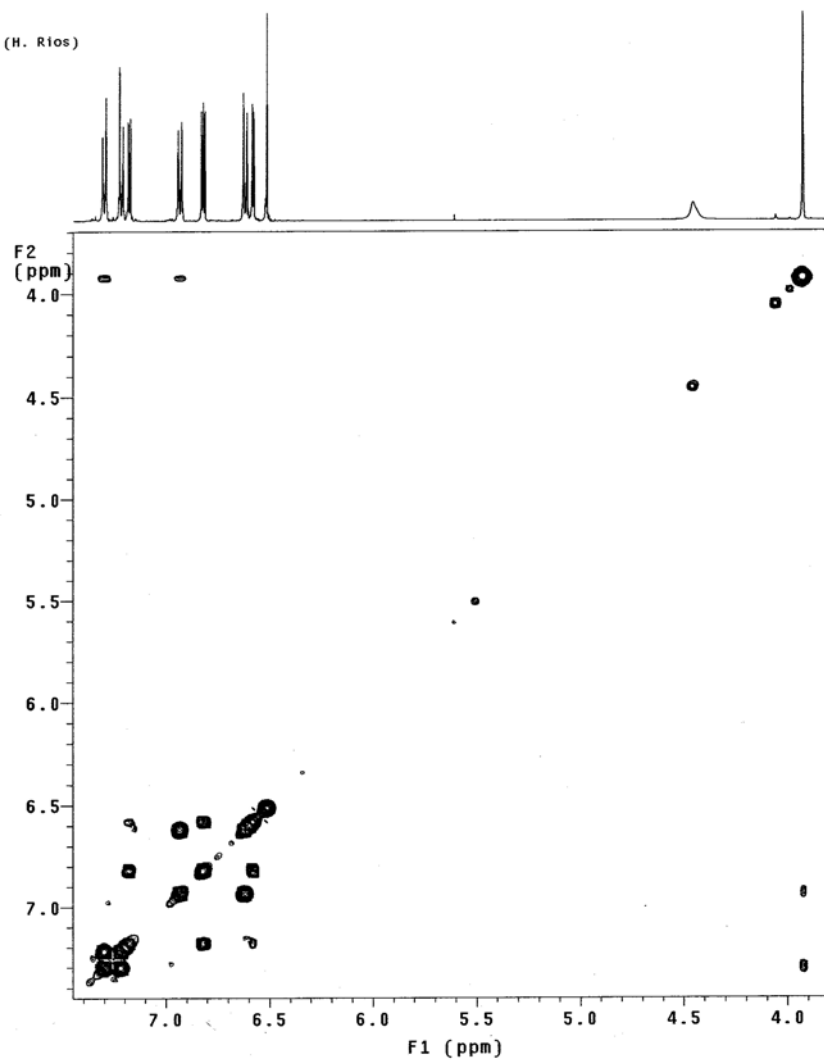
Espectro de  $^1\text{H}$  a 500 MHz de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzammina (**3**) en acetona deuterada.



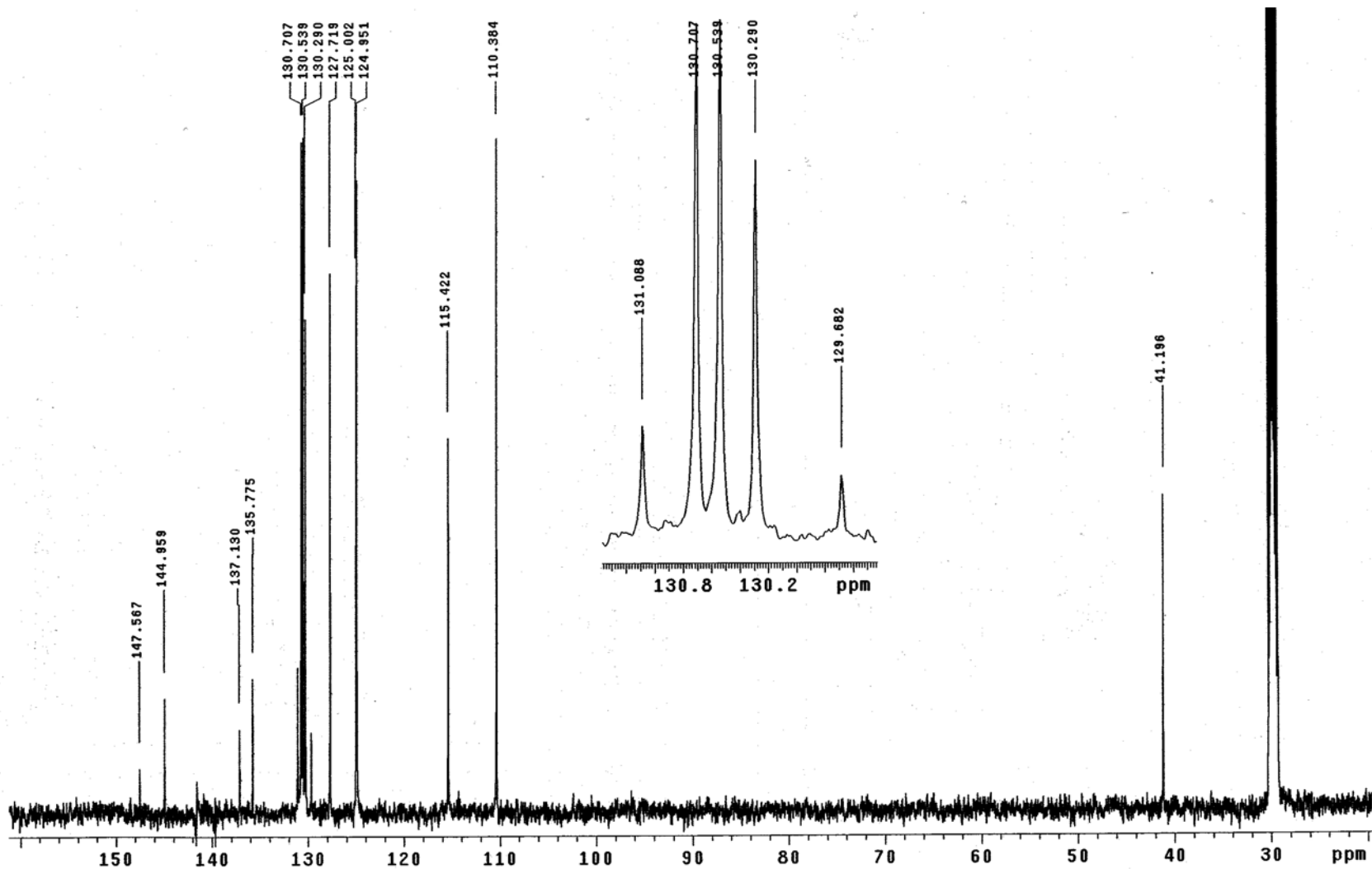
Expansión del espectro de  $^1\text{H}$  a 500 MHz de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzammina (**3**) en acetona deuterada.

UNAM. Instituto de Quimica. (H. Rios)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SNS-AR-MON  
No. Registro: 876  
Experimento: Csoy  
Disolvente: Acetona-d6  
Varianinova-500MHz (G)  
Marzo-25-2009

File: gCOSY  
Pulse Sequence: gCOSY



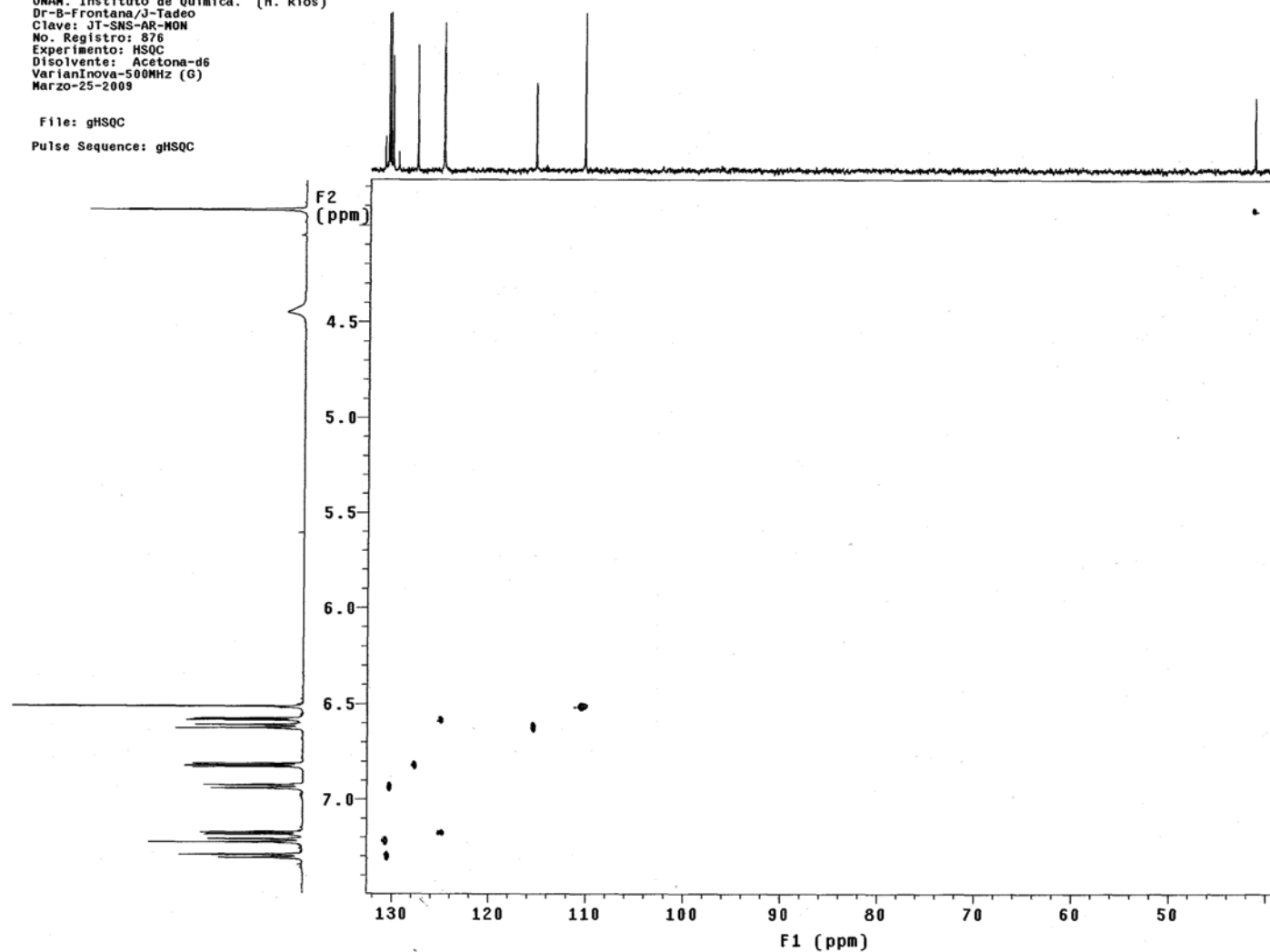
Espectro COSY a 500 MHz de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzammina (**3**) en acetona deuterada.



Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzamina (**3**) en acetona deuterada.

UNAM. Instituto de Química. (H. Rios)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SNS-AR-MON  
No. Registro: 876  
Experimento: HSQC  
Disolvente: Acetona-d6  
VarianInova-500MHz (G)  
Marzo-25-2009

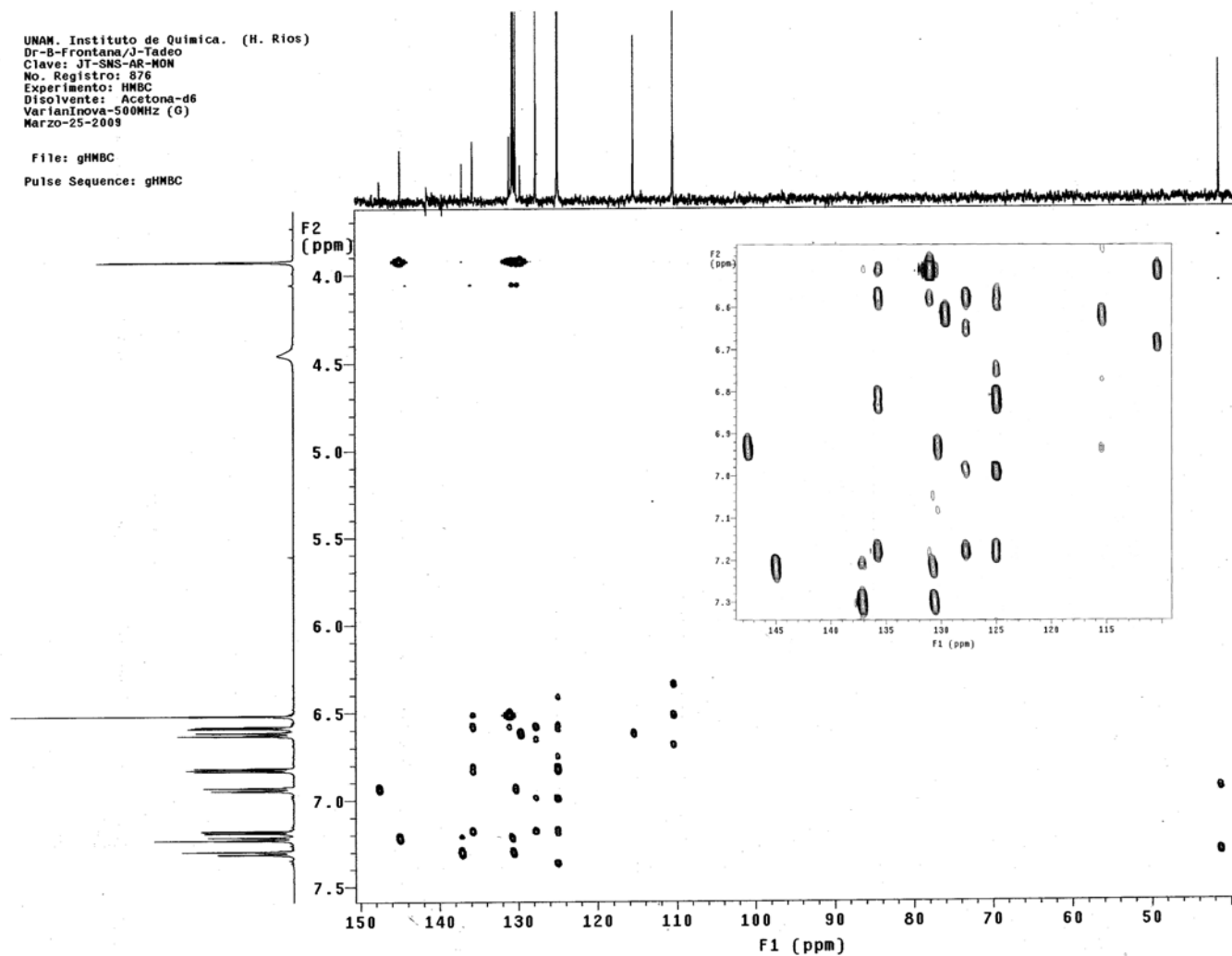
File: gHSQC  
Pulse Sequence: gHSQC



Espectro HSQC (Correlación heteronuclear a una distancia) de *4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzamina (3)* en acetona deuterada.

UNAM. Instituto de Química. (H. Rios)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SMS-AR-NON  
No. Registro: 876  
Experimento: HMBC  
Disolvente: Acetona-d6  
VarianInova-500MHz (G)  
Marzo-25-2003

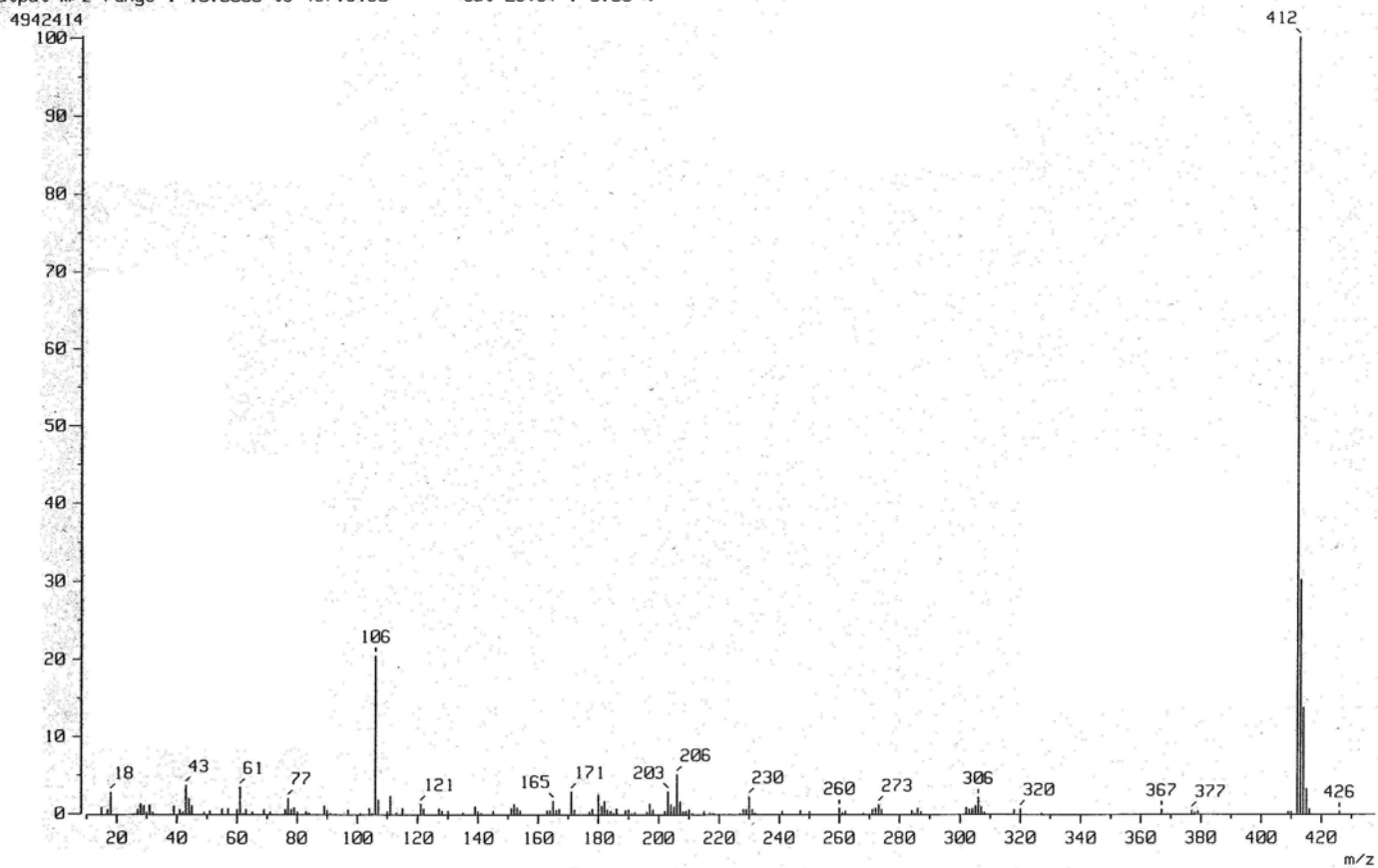
File: gHMBC  
Pulse Sequence: gHMBC



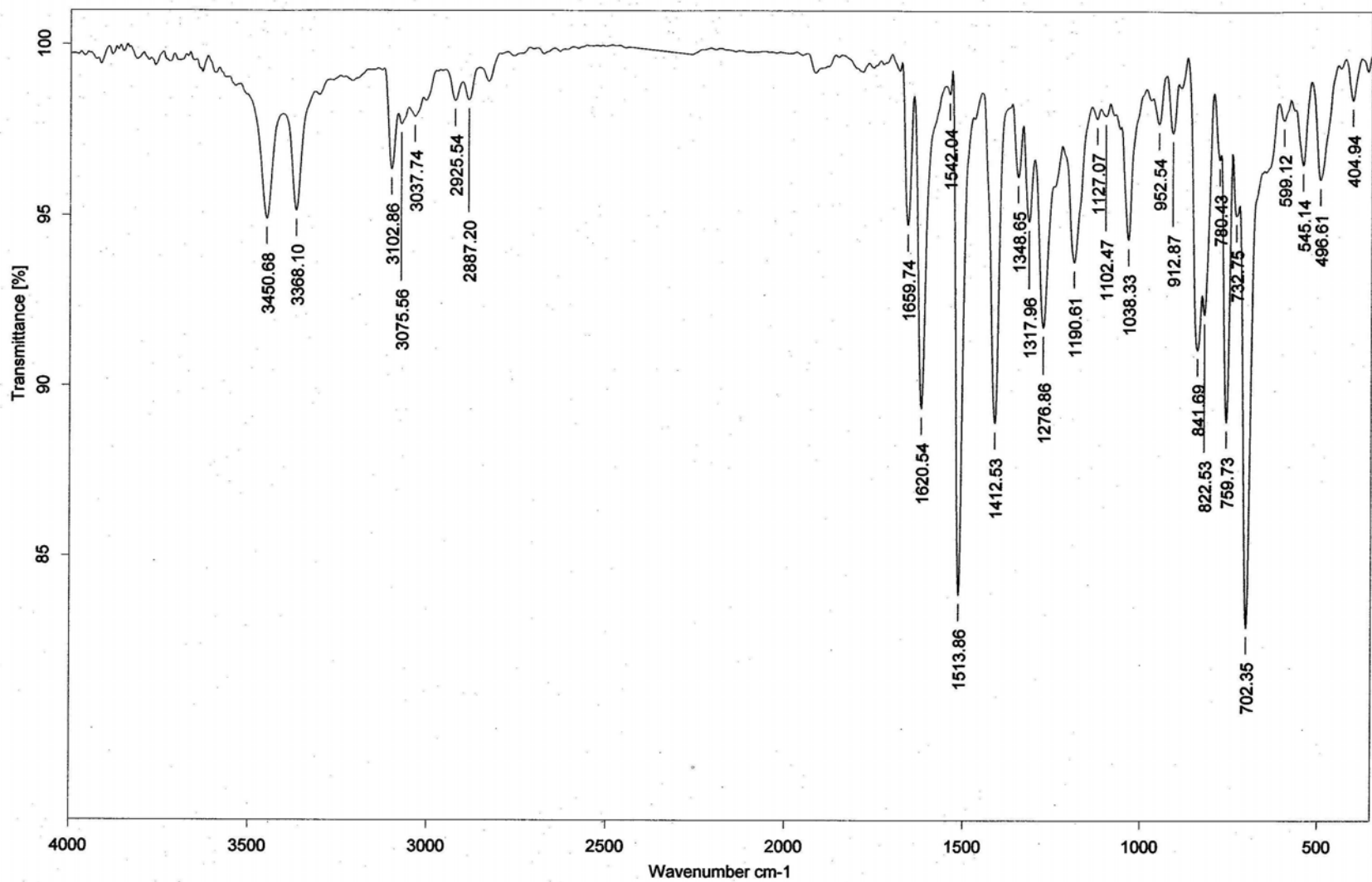
Espectro HMBC (Correlación heteronuclear a varias distancias) de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzammina (**3**) en acetona deuterada.



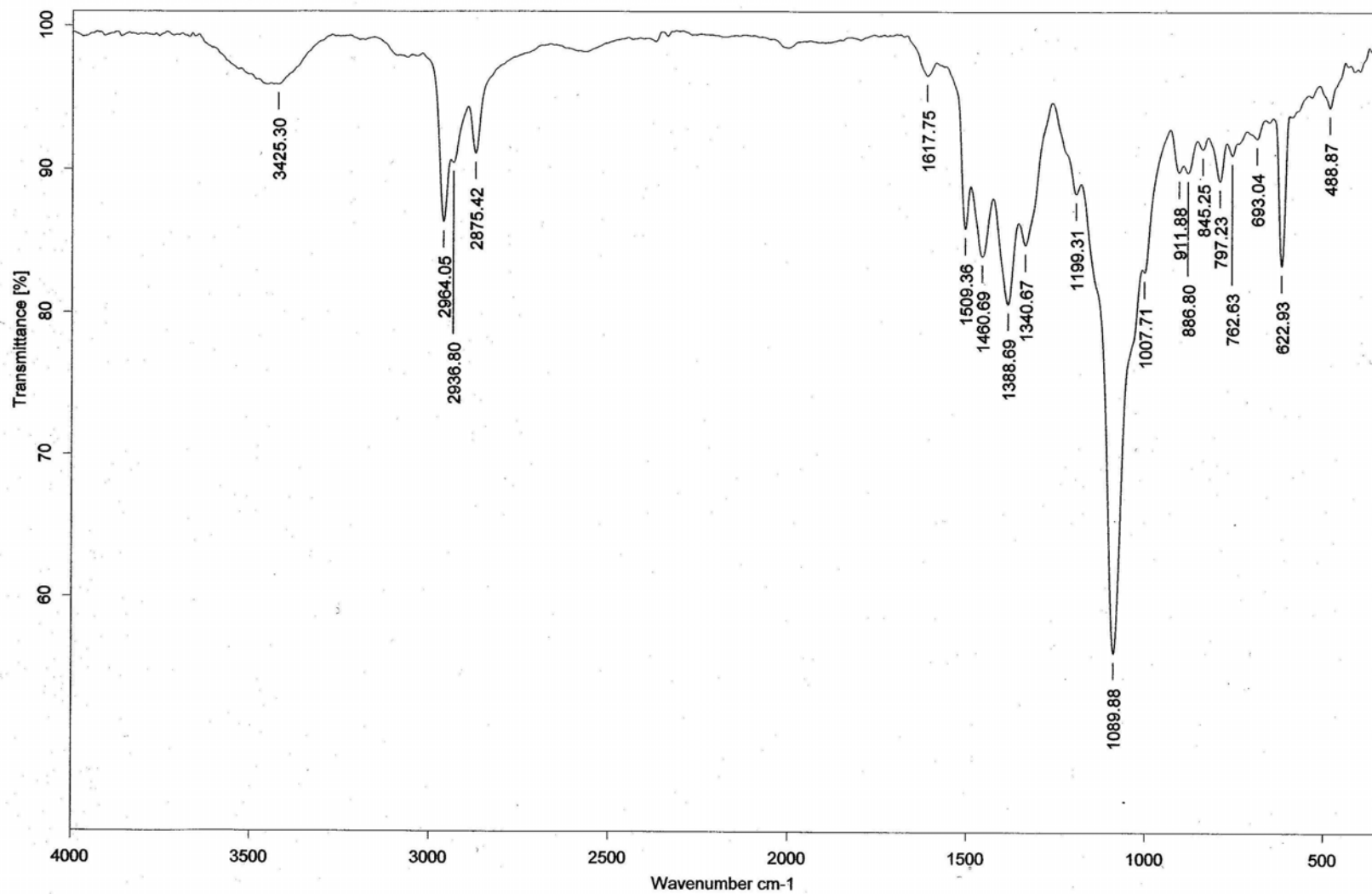
1. Mass Spectrum J  
Data : Dr-Frontana-Bernardo-086 Date : 04-Apr-120 10:3  
Sample: 852 M228 ST-SNS-AR-MON JeolIAX505HA  
Note : Javier-Perez  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
RT : 0.40 min Scan# : (9,14) Temp : 166.1 deg.C  
BP : m/z 412.0000 Int. : 469.99  
Output m/z range : 10.0000 to 437.8190 Cut Level : 0.00 %



Espectro de masas de baja resolución de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzamina (**3**).



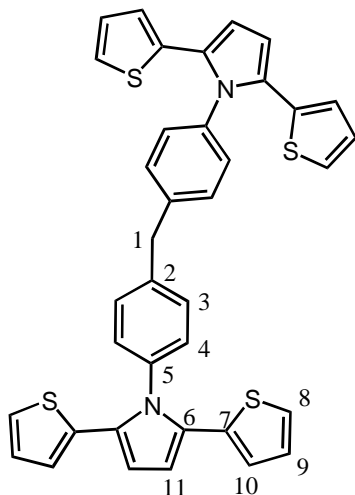
Espectro de infra-rojo de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzammina (**3**) en pastilla de KBr.



Espectro infra-rojo de un polímero\* de 4-(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il) bencil)benzamina (**3**) en pastilla de KBr.

\* Polímero obtenido a 0.65 V a 100 mV/s en una sol. 2.5mM de (**3**) y 0.1M de PTBA en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco.

*bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4).*



Peso molecular: 626.0980g mol<sup>-1</sup>

(Obtenido por FAB+ en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Punto de fusión: 232-234°C

Apariencia: Sólido de color blanco.

Análisis elemental:

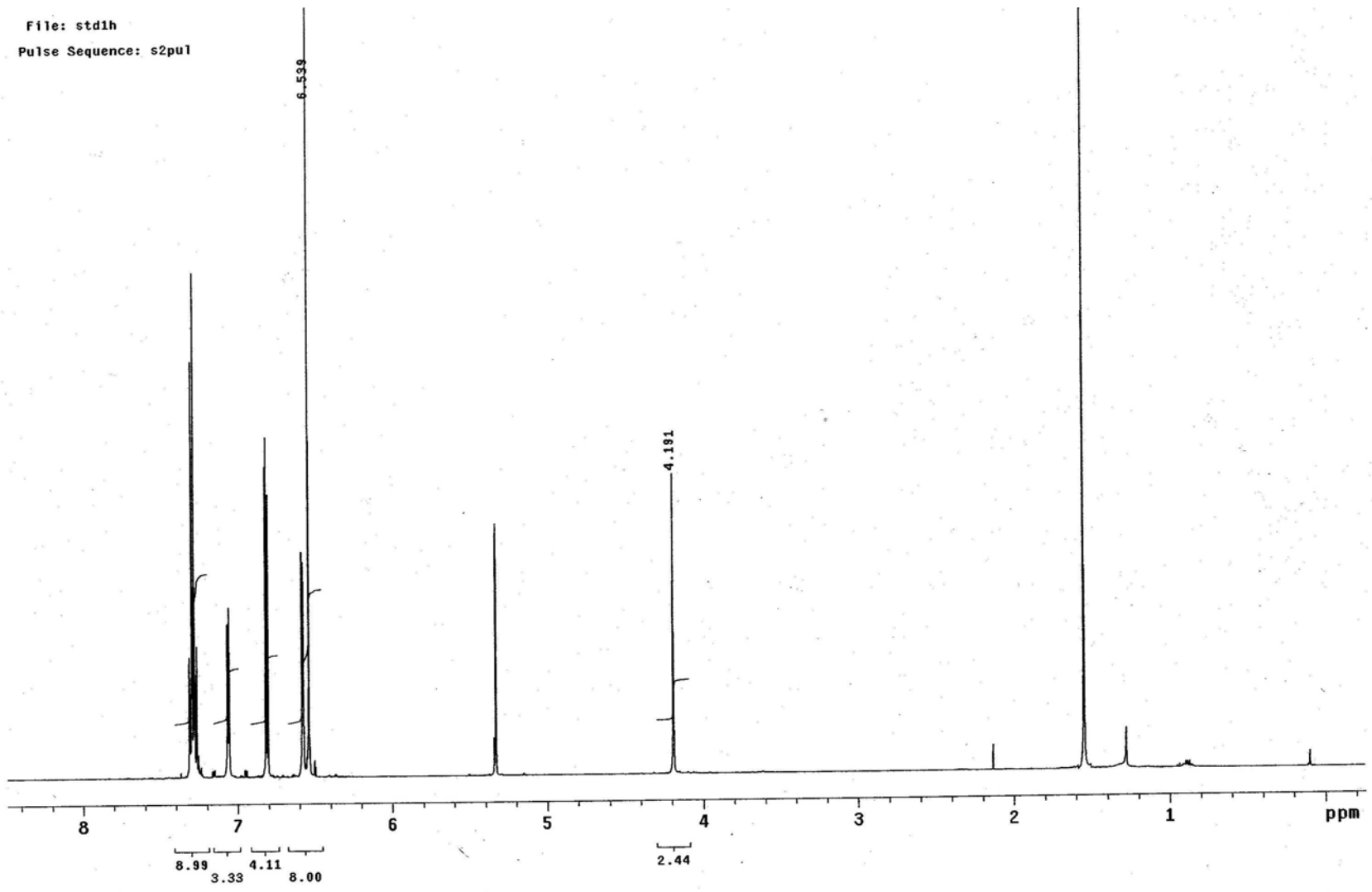
*Estimado:* **C: 70.89%; H: 4.18%,**

**N: 4.47%, S: 20.46%**

*Experimental:* **C: 70.25%, H: 4.34%,**

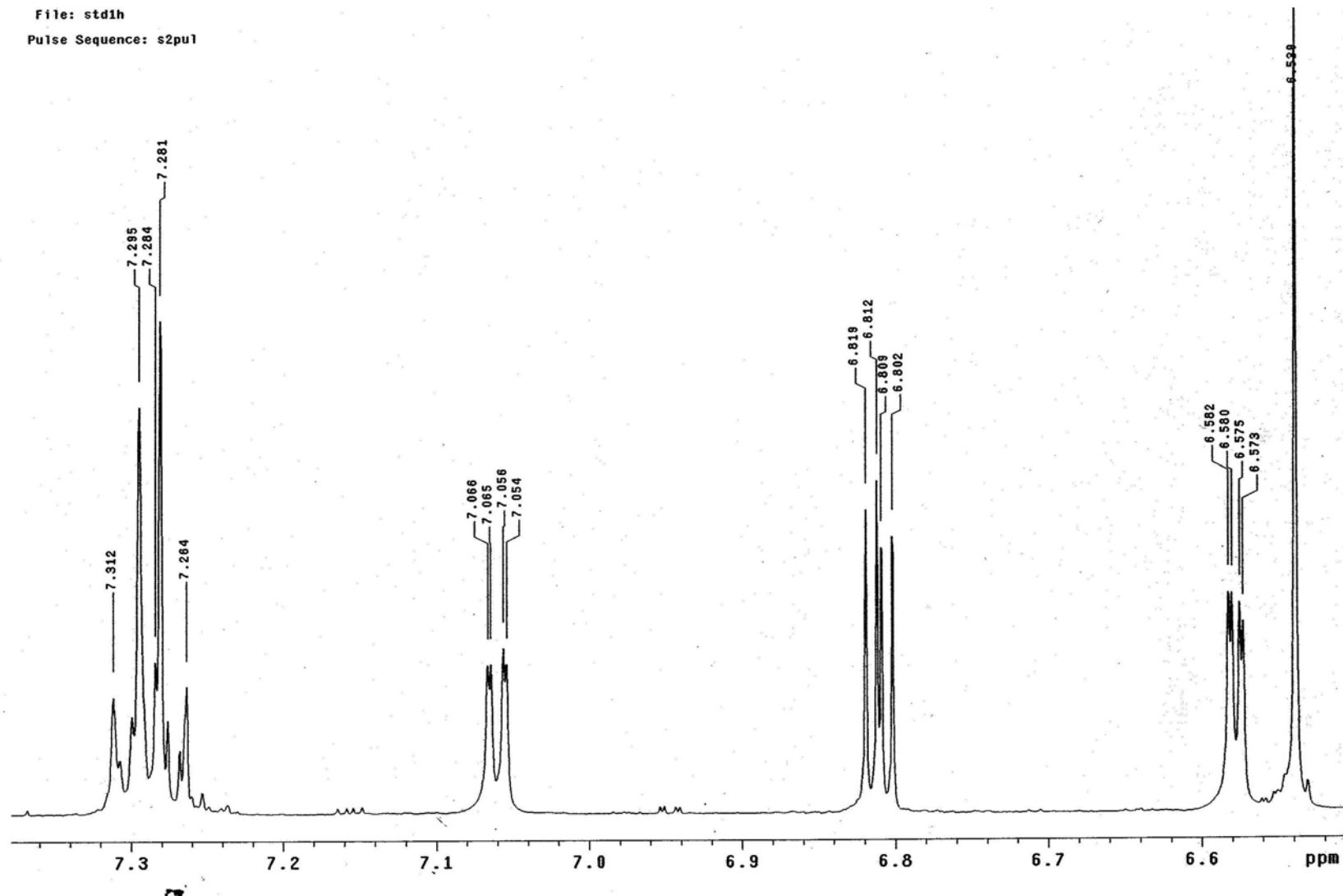
**N: 4.03%, S:21.38%**

#	<sup>13</sup> C δ(ppm)	<sup>1</sup> H δ(ppm)	Multiplicidad
1	41.43	4.1911	s (2 H)
2	130.158	-	-
3	130.138	7.2954	m (4 H)
4	124.431	7.2844	m (4 H)
5	137.106	-	-
6	130.619	-	-
7	135.358	-	-
8	124.651	7.0603	dd (4H) J <sub>8,10</sub> =1.3 Hz, J <sub>8,9</sub> =5.2 Hz
9	127.28	6.8104	dd (4H) J <sub>8,9</sub> =5.2 Hz, J <sub>9,10</sub> =3.75 Hz
10	124.651	6.5775	dd (4H) J <sub>8,10</sub> =1.3 Hz, J <sub>9,10</sub> =3.75 Hz
11	110.091	6.5385	s (4 H)



Espectro de  $^1\text{H}$  a 500MHz de *bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4)* en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

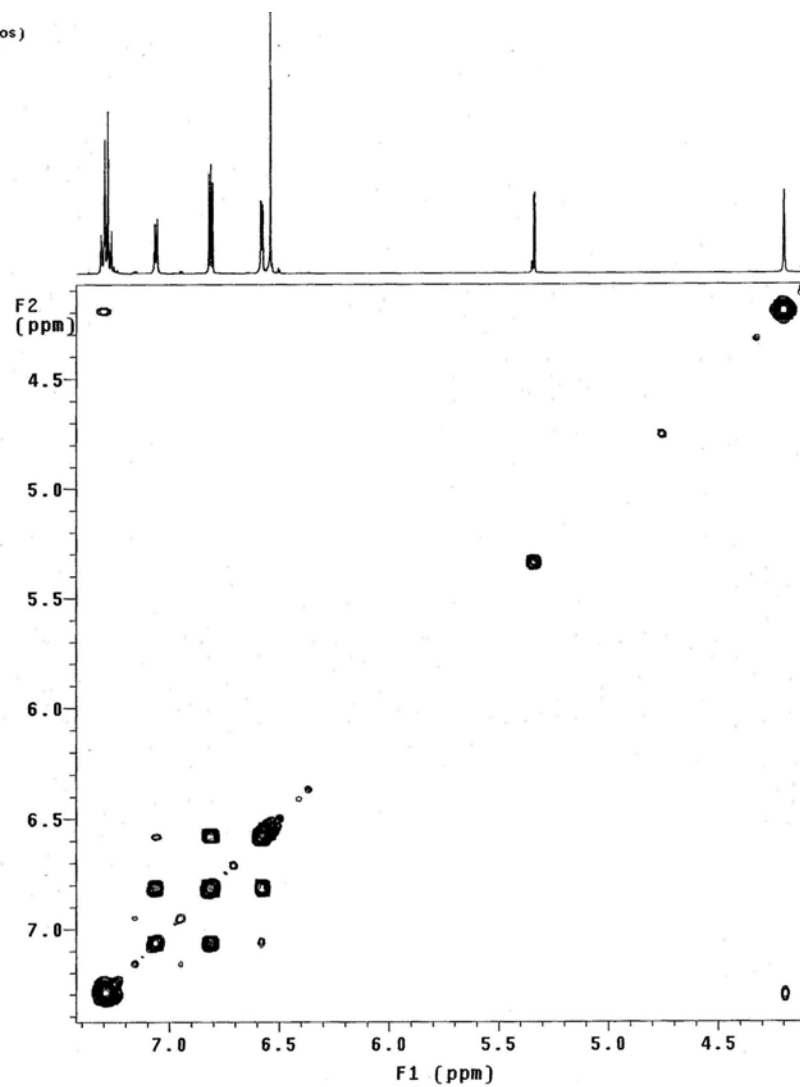
File: std1h  
Pulse Sequence: s2pu1



Expansión del espectro de  $^1\text{H}$  a 500MHz de *bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4)* en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

UNAM. Instituto de Química. (H. Rios)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SUSAR-DIS  
No. Registro: 715  
Experimento: Cosy  
Disolvente: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
VarianInova-500MHz (G)  
Marzo-4-2009

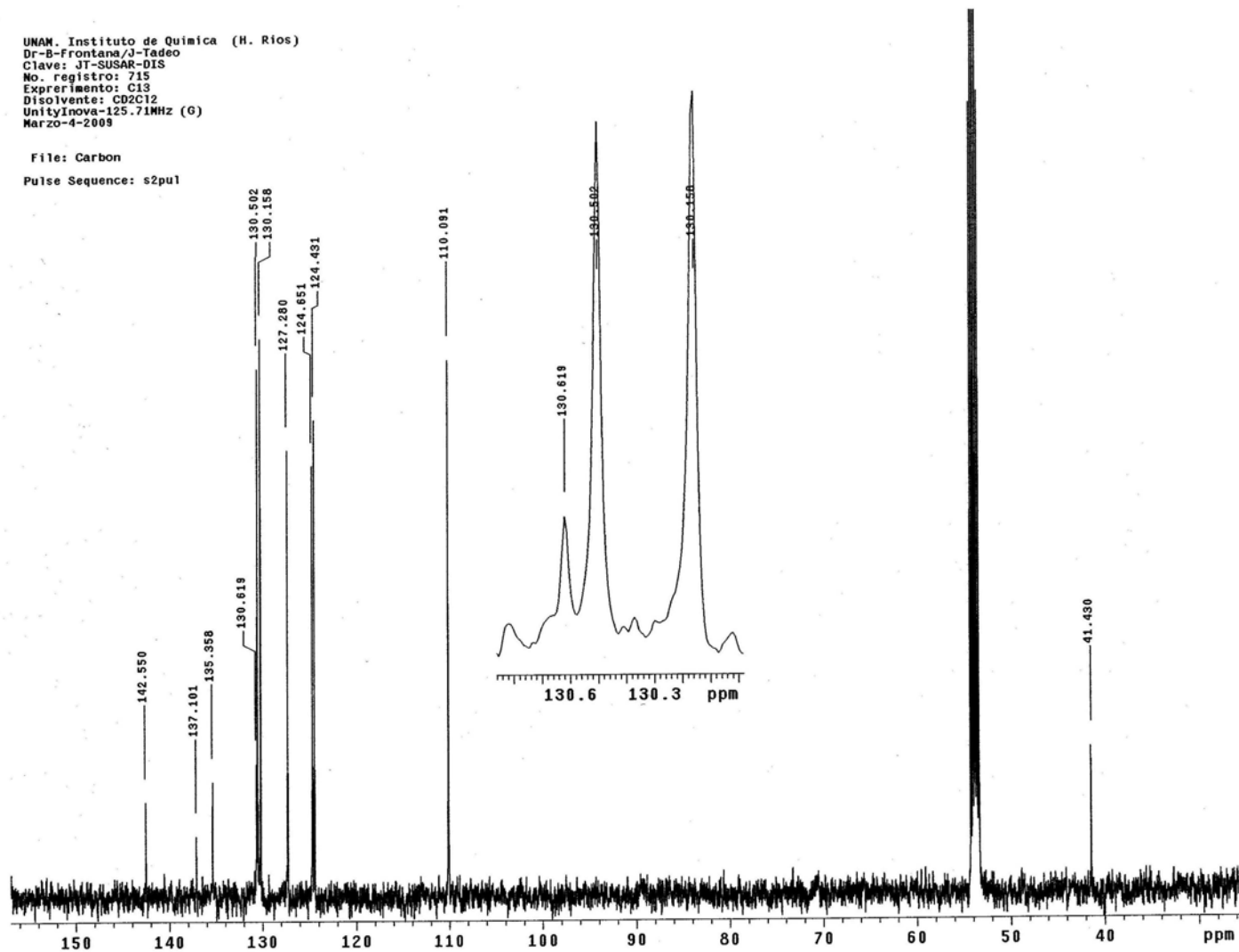
File: gCOSY  
Pulse Sequence: gCOSY



Espectro Cosy a 500MHz de *bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4)* en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

UNAM, Instituto de Química (H. Ríos)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SUSAR-DIS  
No. registro: 715  
Experimento: C13  
Disolvente: CD2Cl2  
UnityInova-125.71MHz (G)  
Marzo-4-2009

File: Carbon  
Pulse Sequence: s2pu1

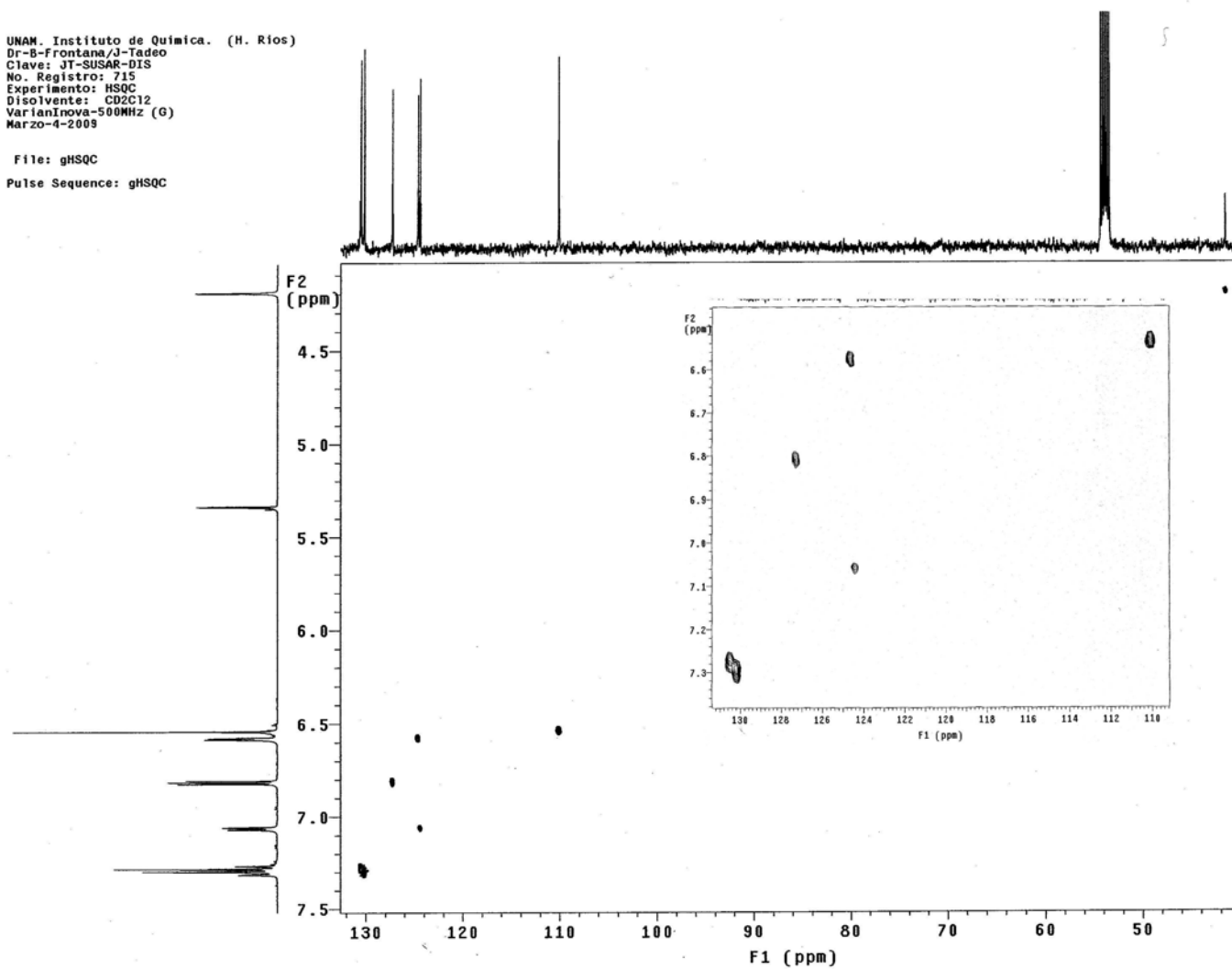


Espectro de  $^{13}\text{C}$  de *bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4)* en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .



UNAM. Instituto de Química. (H. Ríos)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SUSAR-DIS  
No. Registro: 715  
Experimento: HSQC  
Disolvente: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
VarianInova-500MHz (G)  
Marzo-4-2009

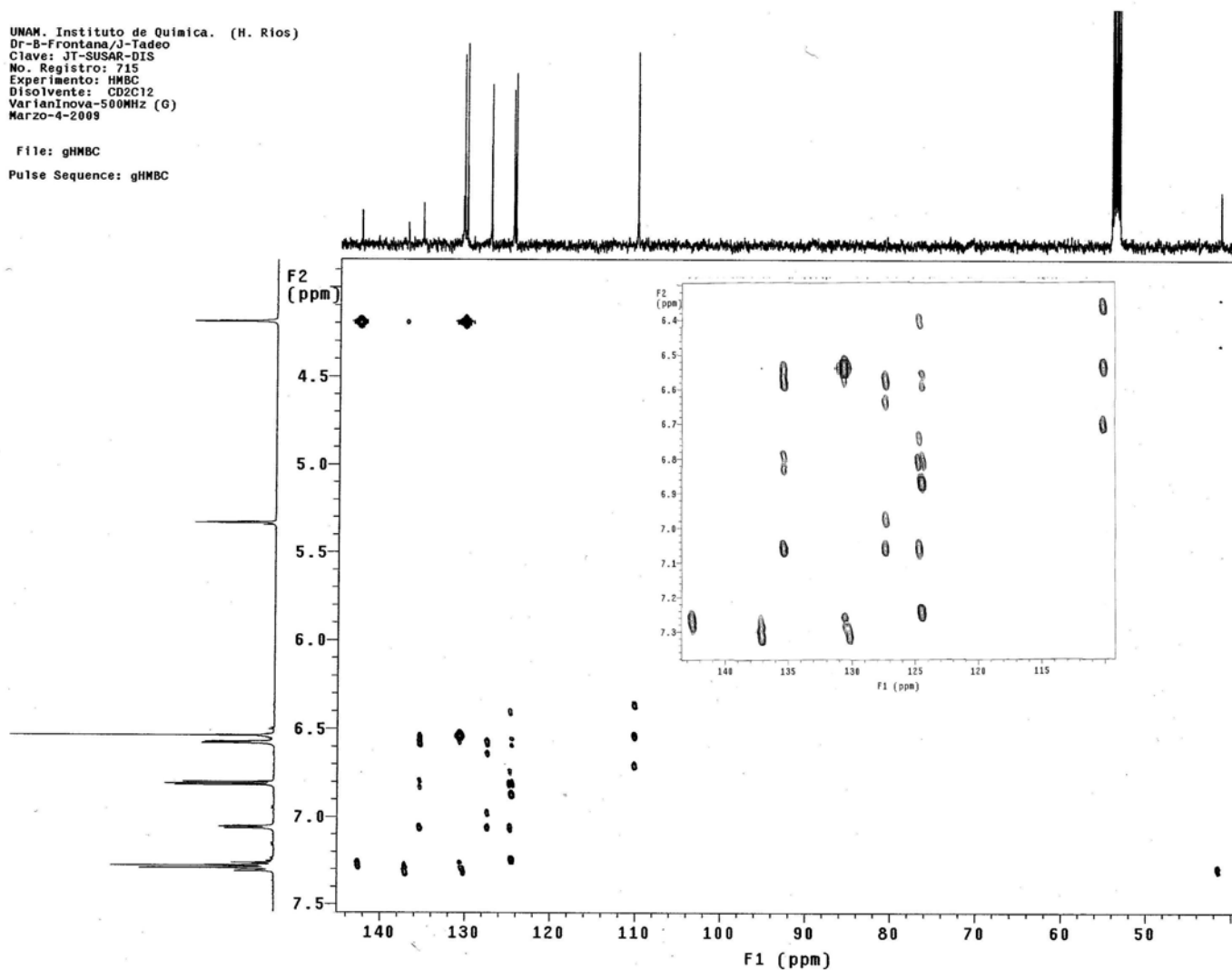
File: gHSQC  
Pulse Sequence: gHSQC



Espectro de HSQC (Correlación heteronuclear a una distancia) de *bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4)* en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

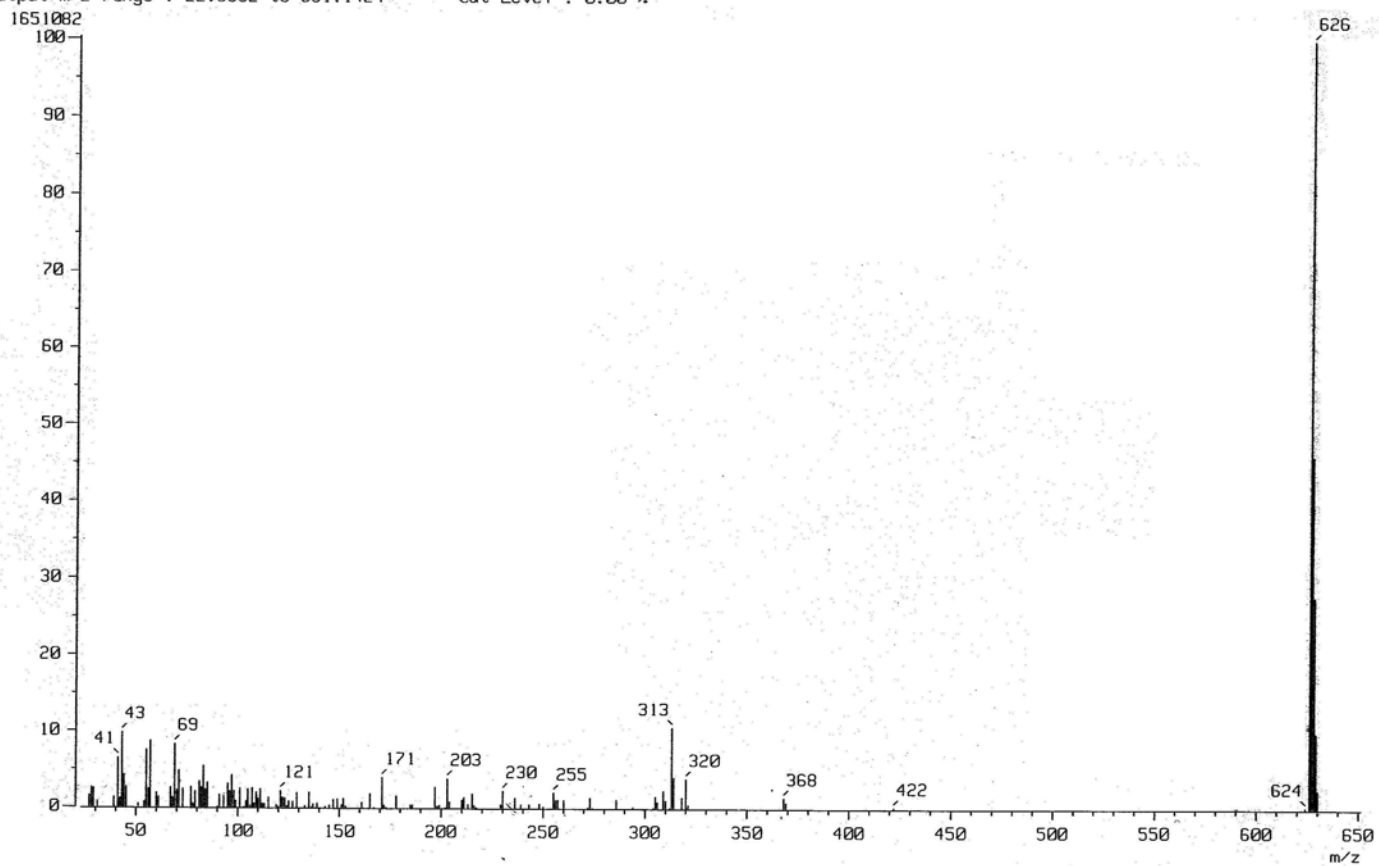
UNAM. Instituto de Química. (H. Ríos)  
Dr-B-Frontana/J-Tadeo  
Clave: JT-SUSAR-DIS  
No. Registro: 715  
Experimento: HMBC  
Disolvente: CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
VarianInova-500MHz (G)  
Marzo-4-2009

File: gHMBC  
Pulse Sequence: gHMBC

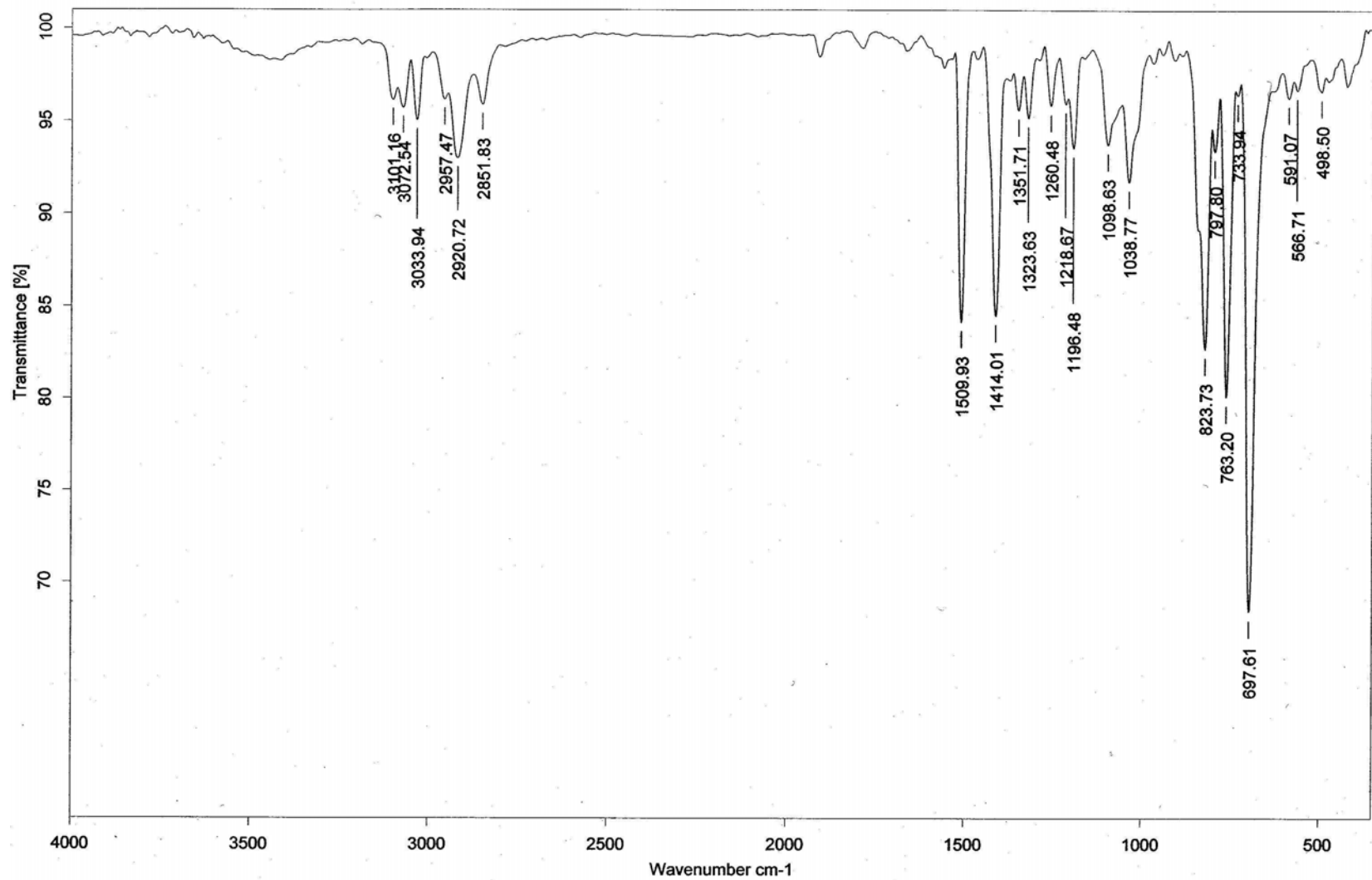


Espectro de HMBC (Correlación heteronuclear a varias distancias) de *bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4)* en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

[ Mass Spectrum ]  
Data : Dr-Frontana-Bernardo-005 Date : 04-Apr-120 10:20  
Sample: 851 M228 ST-SNS-AR-BIS JeolFX505HR  
Note : Javier-Perez  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
RT : 1.52 min Scan# : (27,51) Temp : 250.1 deg.C  
BP : m/z 626.0000 Int. : 157.01  
Output m/z range : 22.8932 to 651.1424 Cut Level : 0.00 %



Espectro de masas de baja resolución de *bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4)*.



Espectro de infra-rojo de *bis(4-(2,5-di(2-tienil)-1H-pirrol-1-il)fenil) metano (4)* en partilla de KBR.