



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL
ORTO-XILEN-3,4-DIOXITIOFENO PARA SU USO COMO
MONÓMERO EN LA ELECTROSÍNTESIS DE POLÍMEROS
CONDUCTORES.**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUIMICO

PRESENTA

GERARDO SALINAS SÁNCHEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO



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 Valdes

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

1er. SUPLENTE: **Profesor:** Daniel Méndez Iturbide

2° SUPLENTE: **Profesor:** Lilia Del Carmen López Serrano

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 : GERARDO SALINAS SÁNCHEZ
(nombre (s) y firma (s))

Agradecimientos

Agradezco al Dr Bernardo Frontana Uribe, por permitirme trabajar en el laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis del Instituto de Química de la UNAM, por sus enseñanzas y consejos durante la realización de este trabajo.

Agradezco el apoyo financiero al CONACYT a través del proyecto No 57856 y a la DGAPA-PAPIIT de la UNAM a través del proyecto No IN-212207-3.

Este trabajo fue presentado en el **XXIII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 1st Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society.**

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Instituto de Química de la UNAM, por haberme formado como profesionista.

Agradecimientos

A mi madre, a mi padre[†] y a mis hermanos Sergio y Ricardo, por todo su apoyo, cariño, y por ser mi ejemplo a seguir, este trabajo se los dedico.

A la familia Sánchez en especial a mis Tias Juana y Clemen, a mis abuelos y a mi prima Diana, por creer en mí sin importar lo que pasara.

A mis amigos de la carrera, Jorch, Ekik, Miriam, Sandra, Lucha, Lore, Margarita, y a los que no son de mi carrera, Miy, Toño, Pako y el “Bandon”. En especial quiero agradecerle a Bere por toda su amistad, apoyo y cariño incondicional durante la realización de este trabajo.

Al Golfo, el Pato y Julio, por ser mis mejores amigos y a mis compañeros del laboratorio, Javier, Joaquin, Ester, y todos los que pasaron por ahí, por tantos y tantos comentarios “filosóficos”.

“La mayoría de las partículas se parecen
a la felicidad extática: tienen una corta vida
y nada que ver con la vida diaria”.

Brian L. Silver

Índice	Página
I. Introducción	3
II. Antecedentes	5
2.1. Fundamentos de los polímeros conductores	6
2.2. Polímeros conductores intrínsecos (PCI)	8
2.3. Sistemas que polimerizan oxidativamente	9
2.4. Nivel de dopado	12
2.5 Familia del EDOT	14
2.6. Mecanismo general de polimerización	18
2.7. Métodos de polimerización	20
2.7.1. Síntesis química	20
2.7.2. Síntesis electroquímica	22
2.8. Voltamperometría cíclica	24
2.9. Propiedades de los polímeros conductores	27
2.9.1. Propiedades eléctricas	27
2.9.2. Propiedades ópticas	28
2.9.3. Propiedades mecánicas	29
2.9.4. Conductividad	30
III. Objetivos	38
IV. Metodología	39

4.1. Síntesis del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno	39
4.2. Electroodos e instrumentación	42
4.3. Estudios Electroquímicos	45
4.3.1. Electropolimerización y cálculo del nivel de dopado	45
4.3.2. Caracterización electroquímica	47
4.3.3. Estudio del dopado tipo-n	49
4.3.4. Determinación del nivel de dopado por cronoamperometría	49
4.3.5. Medición de conductancia in-situ	52
V. Resultados	54
5.1. Síntesis del OXDOT	54
5.2. Estudios electroquímicos	57
5.2.1. Estudio voltamperométrico	57
5.2.1.2. Electropolimerización del OXDOT	58
5.2.1.3. Rango operativo	59
5.2.1.4. Estabilidad de las películas del PXDOT	60
5.2.1.5. Relación v vs. Ip	62
5.2.1.6. Estudio de dopado tipo-n	64
5.2.1.7. Nivel de dopado	70
5.2.2. Determinación del nivel de dopado por cronoamperometria	71
5.2.3. Medición de la conductancia In-situ	74
5.2.3.1. Electropolimerización del OXDOT	74

5.2.3.2. Estabilidad de las películas de POXDOT	76
VI. Conclusiones	81
VII. Bibliografía	82
VIII. Anexos	87

1. Introducción

Los polímeros conductores se han vuelto durante las últimas décadas materiales de mucha importancia, por su alta relación carga almacenada/peso, su procesabilidad, su actividad contra la corrosión entre otras propiedades. Uno de los polímeros conductores más importantes de los últimos años es el poli-(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), polímero insoluble de alta conductividad (300 S/cm), estabilidad sorprendente en su estado oxidado e interesantes propiedades ópticas; todas estas propiedades lo han hecho el polímero conductor más exitoso en la historia y tiene un gran número de aplicaciones. Buscando mejorar este polímero se ha continuado con el estudio de la familia de los 3,4-dioxitiofenos, que presentan las mejores características hasta ahora descritas. En este trabajo se sintetizó el orto-xilen-3,4-dioxitiofeno (I) en una secuencia sintética de 6 pasos. En una primera etapa se sintetizó el 2,5-dietoxicarbonil 3,4-dihidroxitiofeno (II) partiendo del ácido tiodiglicólico con un rendimiento global del 20%. En una segunda etapa se obtuvo empleando el compuesto (II) el orto-xilen-3,4-dioxitiofeno con rendimiento global del 40%. La electropolimerización del monómero (I) se realizó en ACN empleando como electrolito soporte perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) 0.1M en un electrodo de Pt. El crecimiento de las películas se hizo potenciodinámicamente a tres potenciales E_{λ} y empleando dos diferentes temperaturas 25°C y 0°C. El análisis de las películas se realizó en una celda con solución electrolítica sin monómero a 25°C, encontrando su comportamiento electroquímico, su rango operativo, su estabilidad y su comportamiento catódico. Además se determinó el nivel de dopado de los polímeros sintetizados

demostrando el efecto que la temperatura y el potencial de inversión tienen en esta propiedad. Se trató de comprobar estos valores por medio de la cronoamperometría para poder evitar procesos capacitivos que afectan el cálculo de este valor.

También se determinó la conductancia durante la electropolimerización y se realizaron estudios de estabilidad, por medio de la determinación de conductancia in-situ, mediante un arreglo de microelectrodos interdigitales. El crecimiento de las películas se hizo a tres potenciales de inversión (E_{λ}) y empleando dos diferentes temperaturas 25°C y 0°C. El análisis de las películas se realizó en una celda sin monómero a 25°C.

Palabras clave: orto-xilen-3,4-dioxitiofeno, polímeros conductores, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, electropolimerización, nivel de dopado, conductancia.

2. Antecedentes.

En 1976 los químicos Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid, y el físico Alan Heeger descubrieron el más simple de los polímeros orgánicos conductores, el poliacetileno (dopado con halógenos).^[1] Este descubrimiento fue muy excitante y abrió un nuevo campo de investigación, ubicado en el límite entre la química y la física de materiales condensados. Este descubrimiento les valió a estos tres científicos el premio Nóbel de química otorgado en el año 2000, y con esto un creciente número de investigadores comenzaron a interesarse por estos nuevos materiales.^[2]

Los estudios acerca de polímeros orgánicos conductores (o simplemente polímeros conductores) han permitido entender el fundamento químico y físico de los enlaces π conjugados en macromoléculas. Además estos materiales llevan a plantear nuevas preguntas acerca de importancia relativa de la interacción electrón-electrón en los enlaces π conjugados, también nos pueden ayudar a comprender características fundamentales de la física de los materiales condensados, como la transición del estado no conductor al estado conductor. Esta nueva generación de materiales poliméricos nos provee además de propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas que pueden tener grandes aplicaciones tecnológicas.^[3]

No es sorprendente, que materiales capaces de presentar simultáneamente propiedades de polímeros orgánicos y de compuestos semi-conductores, rápidamente se convirtieran en compuestos de gran interés para los

investigadores tanto académicos e industriales, en campos tan diversos como el de la química, el estado sólido, la física y la electroquímica.

2.1. Fundamentos de los polímeros conductores.

Los polímeros orgánicos tradicionales como el tereftalato de polietileno (PET por sus siglas en inglés), el policloruro de vinilo (PVC) y el poliestireno (PS), se comportan como aislantes, ya que no poseen enlaces π conjugados a lo largo del esqueleto de la cadena principal, sus orbitales sigma están llenos y el salto de energía del orbital de enlace al orbital de anti-enlace es alto. Los materiales semiconductores inorgánicos poseen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía, esta distancia energética (gap) es pequeña gracias al fenómeno de dopado, por tanto, los electrones pueden saltar de la banda de valencia a la banda de conducción. Esta condición es similar para los sistemas orgánicos conjugados como el caso del poliacetileno o del resto de los polímeros conductores, como el pirrol, el tiofeno y sus derivados. En estos compuestos la distancia entre las dos bandas mencionadas es pequeña, también provocado por un de dopado pero este es causado por un proceso de oxido-reducción. Al igual que en el caso de los semiconductores inorgánicos, la presencia de un átomo extraño en el material principal (dopante) modifica la cantidad de electrones (o huecos) en la estructura del material. Con estos dopantes los electrones o huecos del semiconductor tienen una movilidad mayor a través de la red cristalina, lo que incrementa la conductividad del material gracias a que se disminuye la distancia entre las bandas.

Si un polímero orgánico sintetizado posee propiedades eléctricas y ópticas manteniendo sus propiedades mecánicas, se le denomina polímero conductor intrínseco (PCI).^[3] Sus propiedades son intrínsecas a la forma dopada del polímero y su conductividad puede encontrarse entre los 10^{-1} y 10^3 S (entre un semiconductor y un metal). Nosotros nos referimos a estos materiales como polímeros conductores (PC).

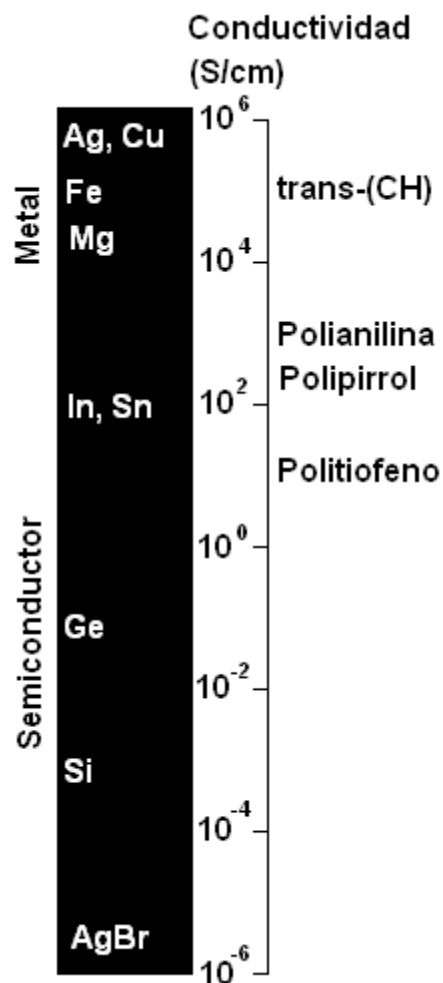


Fig. 1 Conductividad de algunos metales y algunos polímeros conductores.

2.2. Polímeros conductores intrínsecos (PCI)

Los polímeros conductores intrínsecos (PCI) ofrecen una combinación única de características de conductividad electrónica, intercambio iónico y propiedades ópticas que los hacen distintos a los otros materiales. Estos se pueden oxidar y reducir a potenciales relativamente bajos, mediante un proceso redox reversible y están acompañados de un fuerte cambio en la composición, conductividad y color del material. Estos polímeros son conductores eléctricos gracias al fenómeno de “dopado”. Este se genera mediante la reacción del polímero con un agente oxidante (por ejemplo una sal de Fe^{3+} o sobre un electrodo en potenciales de oxidación), o mediante un agente reductor (por ejemplo Na o sobre un electrodo en potenciales de reducción), el resultado de esto es la alta deslocalización de cargas positivas (huecos) o cargas negativas (exceso de electrones) contrarrestado cada una por una inserción de contra iones de carga contraria en la matriz polimérica. La conductividad de estos materiales puede ser afectada por la manipulación química de la estructura del polímero, por la naturaleza del ion dopante, por el nivel de dopado o por la unión con otros polímeros.^[4] Además de que se pueden obtener polímeros procesables, flexibles y de un alto peso molecular.

La característica común en los polímeros conductores es la presencia de dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena polimérica, la cual provee una mayor fuerza e integridad al polímero. Es este acomodo de dobles enlaces conjugados lo que permite la deslocalización o la movilidad de la carga a lo largo del esqueleto polimérico por lo tanto permite conducir la electricidad. Estos materiales son casi unidimensionales y su estructura permite que los átomos o iones dopantes entren

en los espacios entre las cadenas. Otras propiedades como una baja energía de transición óptica, bajos potenciales de ionización y altas afinidades electrónicas dan lugar a las propiedades excepcionales de los polímeros conductores.^[5] Además de este tipo de polímeros conductores (PCI) existen otros tipos de polímeros que son fundamentalmente diferentes como: los denominados polímeros compuestos^[6] que se basan en la mezcla física de una nanoestructura de polímero con un material conductor como puede ser un metal o polvo de carbón esparcido en el material polimérico. También existen los polímeros redox^{[7][8][9][10]} que en vez de tener el sitio redox deslocalizado en la cadena polimérica por medio del sistema de enlaces π conjugados tienen sitios redox localizados y anclados en la estructura polimérica. Estos tienen una menor conductividad que los polímeros conductores intrínsecos debido al lento transporte de electrones que entran o salen desde el sitio redox. Finalmente tenemos los polímeros conductores iónicos tales como un electrolito polímero/sal;^[11] estos muestran una alta conductividad iónica en una membrana flexible pero sólida. No se profundizará a detalle en estos otros tipos de polímeros conductores y solo nos centraremos en los PCI o simplemente PC.

2.3. Sistemas que polimerizan oxidativamente.

Como ya se explicó con anterioridad los compuestos que polimerizan son sistemas ricos en electrones con dobles enlaces conjugados (enlaces- π) como los compuestos heterocíclicos (pirrol, tiofeno, bencenos y sus derivados), anilinas, alquenos (acetileno) o la combinación de ambos (fenil-vinileno). Fig. 2.

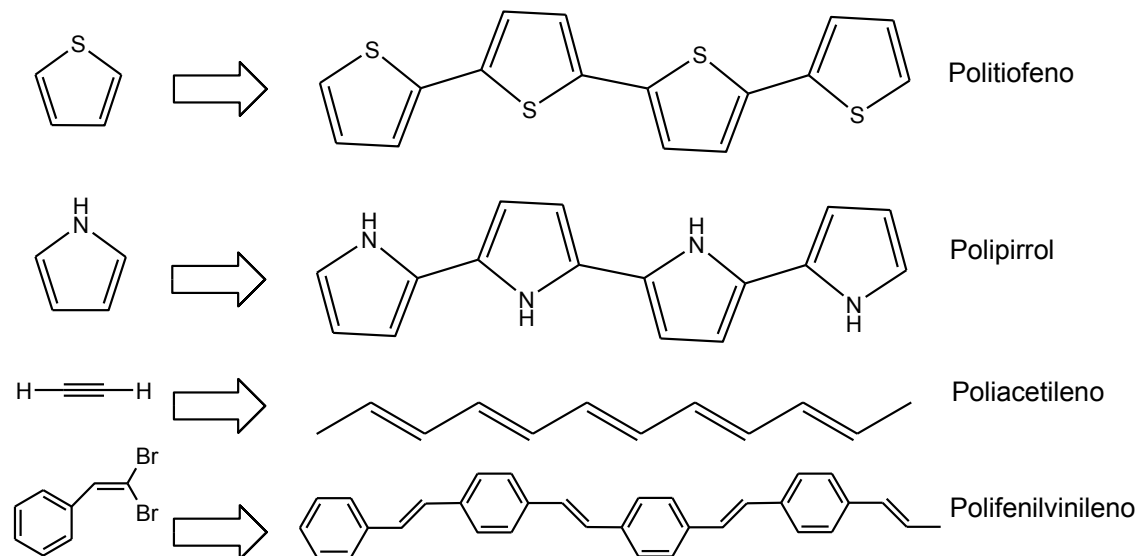


Fig.2 Ejemplos de sistemas que electropolimerizan.

Además de éstos, a finales de 1980s y principios de los 1990s se sintetizaron muchos monómeros de heterocíclicos introduciendo un grupo funcional activo unido al anillo a través de un grupo alquilo separador en la posición 3 (en caso de tiofenos y pirroles) o directamente unido al nitrógeno en caso de los pirroles (Fig. 3).^{[12][13]} En muchos de los casos la dificultad de la síntesis de estos monómeros, unido al hecho de que muchos de estos no pueden polimerizar electroquímicamente ha retrasado el estudio de estos compuestos con miras a su posible aplicación, incluso cuando estos parecen muy prometedores.

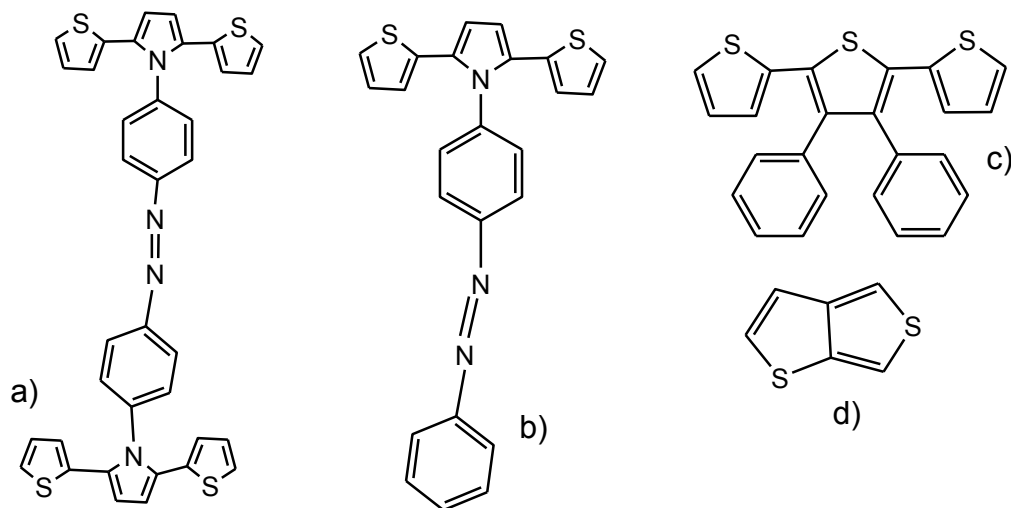


Fig.3. Ejemplos de nuevos polímeros conductores. a) 4-[(2,2'-bis(tienil)-N-pirroil)azobenceno y b) bis-4,4'-[(2,2'-bistienil)-N-pirroil]azobenceno^[14], c) 3',4'-difenil-2,2',5',2''-tertiofeno^[15], d) tieno[3,4-b]tiofeno^[16]

A partir del estado semiconductor (o neutro) de estos polímeros, mediante un proceso oxidativo o reductivo acompañado de una inserción de contraiones, se puede obtener un estado conductor; a esto se le llama dopado^[3]. El concepto de dopado distingue a los polímeros conductores de todos los otros tipos de polímeros,^[17] ya que es en este proceso donde el polímero deja de ser un aislante con una conductividad aproximada de 10^{-10} S/cm, para volverse un conductor con una conductividad aproximada entre 1 a 100 S/cm.

Un proceso oxidativo de dopado involucra la remoción de electrones del esqueleto polimérico dejando al polímero con una carga positiva, esto se denomina dopado tipo-p. En un proceso equivalente sucede con el dopado tipo-n donde la reducción deja la estructura polimérica con una carga negativa. En ambas situaciones las cargas tanto positivas como negativas se mantienen altamente deslocalizadas en

la estructura polimérica y son contrarrestadas con iones de signo contrario (contraiones).

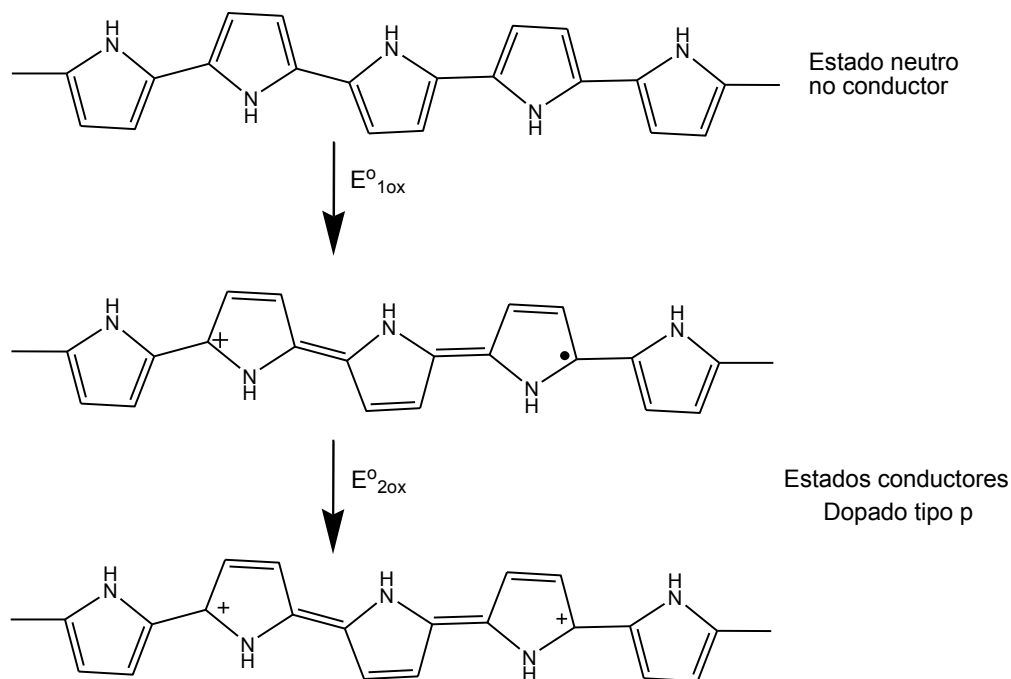


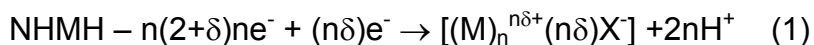
Fig.4. Formación del radical catión (polaron) y del di catión (dipolaron) en un proceso de dopado p.

$$(E^{\circ}_2 > E^{\circ}_1).$$

2.4. Nivel de dopado

Durante la electropolimerización se genera una película de polímero sobre el electrodo en un estado oxidado parcialmente como se muestra en la ecuación

(1):



Donde HMH es la unidad inicial de monómero, N es el número de unidades monómericas, X es el contra ion que viene del electrolito, (2+δ) es la cantidad de electrones aproximados que se necesitan para la oxidación del monómero y δ es la carga parcial que almacena el polímero (también conocido como “y”) llamada “nivel de dopado”. Este nos demuestra que en la oxidación (o reducción) está

acompañada de una inserción de especies cargadas negativa o positivamente que vienen del electrolito. Su valor se puede estimar a partir de la carga coulombica (por unidad de área) que se necesita para la electrosíntesis o deposición en el electrodo Qd, y la carga de oxidación del polímero Qa (electrodo recubierto) (ecuación 2). Este cálculo asume una electropolimerización con eficiencia faradaica del 100%.

$$y = \frac{2Q_a}{Q_a - Q_d} \quad (2)$$

El nivel de dopado (y) nos indica, en porcentaje, el número de iones dopantes en la estructura polimérica y este valor es equivalente al número de cargas introducidas dentro de la película debidas al proceso redox.^[18] Este valor es muy importante ya que casi todas las propiedades físicas y químicas del polímero conductor dependen de él. Por ello es de suma importancia su correcta determinación. En varios casos se puede usar la ecuación 2 para la determinación de este valor por medio de la voltamperometría cíclica durante la electropolimerización, pero el problema es que por este medio no se pueden eliminar procesos acoplados como los capacitivos que pueden afectar el cálculo de este valor. Estudios recientes de Harima et al,^{[12][19][20][21]} muestran cómo obtener este valor por medio de una técnica cuasi-estacionaria en la que primero se efectúa la electropolimerización por medio de la voltamperometría cíclica y después se determinan las cargas, tanto anódica (Qa) como catódica (Qc), por medio de la cronocoulometría y la ecuación 3

$$D = 100 \times \frac{QM}{FW} \quad (3)$$

Donde D es el nivel de dopado, Q es la carga, M es el peso molecular del monómero, F es la constante de Faraday y W es el peso del polímero depositado en el electrodo. Este proceso tiene la ventaja de que solo se tiene el proceso de oxidación y reducción de una película depositada sobre el electrodo y con esto se obtienen solamente la carga tanto anódica como catódica.

2.5. Familia del EDOT.

En estos últimos años el uso de los polímeros conductores nos está llevando a la siguiente generación de aparatos electrónicos. Uno de estos polímeros que han alcanzado un uso comercial es el politiofeno (PT), que posee excelentes propiedades como estabilidad térmica, solubilidad y una alta conductividad en su estado dopado, por eso son considerados una importante clase de polímeros conductores. Hasta la fecha el PT ha sido usado para una gran variedad de aplicaciones tales como transistores, LED's, conductores eléctricos, sensores ambientales, celdas solares, etc.^[13] Su estructura primaria, el esqueleto del polímero, juega un rol esencial en sus propiedades eléctricas y físicas. Se han hecho numerosos estudios para conocer sus propiedades al cambiar sustituyentes en su estructura, siendo los más útiles hasta el momento los de la familia de los 3,4-alcoxi-tiofenos. Fig.5. El descubrimiento del etilen-3,4-dioxitiofeno EDOT y sus derivados han abierto la puerta para la investigación de nuevos polímeros conductores de esta familia.^[22]

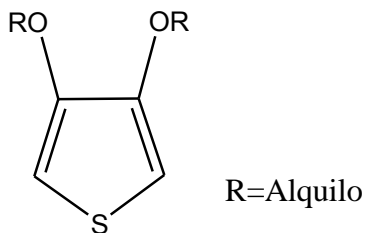


Fig.5. Familia 3,4-alcoxi-tiofenos.

2.5.1. Etilen-3,4-dioxitiofeno (EDOT)

Durante la segunda mitad de los 80's científicos del laboratorio de investigación Bayer AG en Alemania desarrollaron químicamente (y polimerizado electroquímicamente por Heinze^[23]) un nuevo derivado del politiofeno, el poli(3,4-etilendioxitiofeno)^[24] (PEDOT). Fig.6.

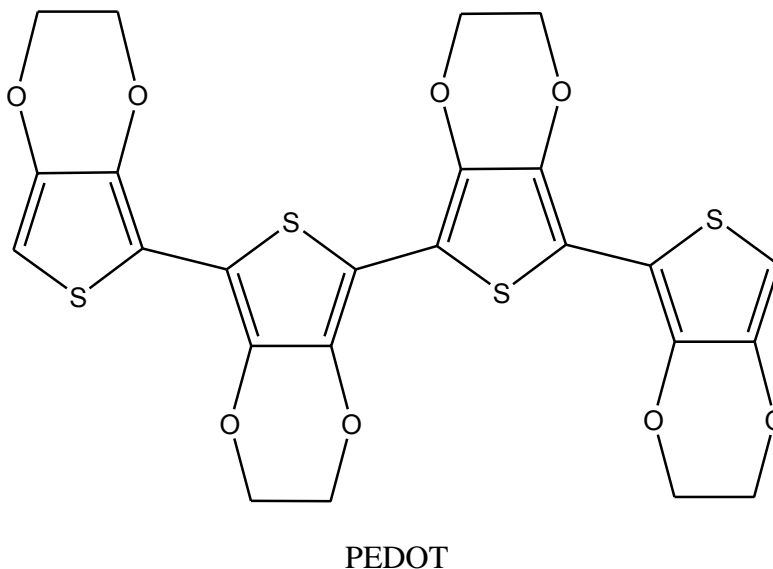


Fig.6. Estructura del Poli(etilen-3,4-dioxitiofeno) (PEDOT)

Este polímero que inicialmente fue sintetizado para ser un soluble (aunque no lo era) mostraba una gran variedad de propiedades como una alta conductividad (300 S/cm), incoloro en películas delgadas y una alta estabilidad en su estado

oxidado ^[25] . Su síntesis química ^[26] y la de sus derivados es relativamente sencilla y les provee de un alto nivel de flexibilidad estructural. Se logró volverlo soluble al usar un poli-electrolito soluble en agua como el poli(ácido estiren sulfónico) (PSS) como contraion para proporcionar el balance de cargas durante la polimerización creando así el PEDOT-PSS (por sus siglas en ingles).^[25]

A este polímero se le han efectuado muchos estudios para conocer sus características en cuanto dependencia de la temperatura, su cinética de carga y descarga,^[26] su posible aplicación como biosensor y su proceso de relajación durante su oxidación,^[27] además de que es un polímero electrocrómico, el cual cambia su color de azul opaco en el estado reducido, a un verde claro translucido en el estado oxidado.^[25]

Estudios han demostrado que las características de las películas de este polímero pueden ser afectadas por un gran número de factores los cuales pueden afectar en su morfología, cristalinidad, nivel de dopado, conductividad, peso molecular, etc. En lo general mientras más cristalino y uniforme sea la película de PEDOT mas alta es su conductividad.^{[18][22]}

2.5.2. Síntesis del EDOT y sus derivados.

El método más simple para la síntesis del EDOT (5) fue desarrollado por Jonas, mostrado en la figura 4, en la cual a partir del ácido tiodiglicólico se llega al ácido 3,4-etilendioxitiofeno-2,5-dicarboxílico (2) que fue reportado por Gogte,^[28] y a partir de (2) se puede sintetizar a la familia de los 2,5-dietoxicarbonil-3,4-cicloalcoxitiofenos por varios métodos como el reportado por Frontana-Uribe.^[29] Con los 2,5-

dietoxicarbonil-3,4-cicloalcoxi-tiofenos se puede, por medio de una saponificación y una descarboxilación, tener a los monómeros deseados para la formación de los polímeros conductores.

La sustitución del dicloroetano por otro dihalogenuro de alquilo permite mediante el mismo esquema sintético llegar a la familia de los 3,4-alcoxi-tiofenos.

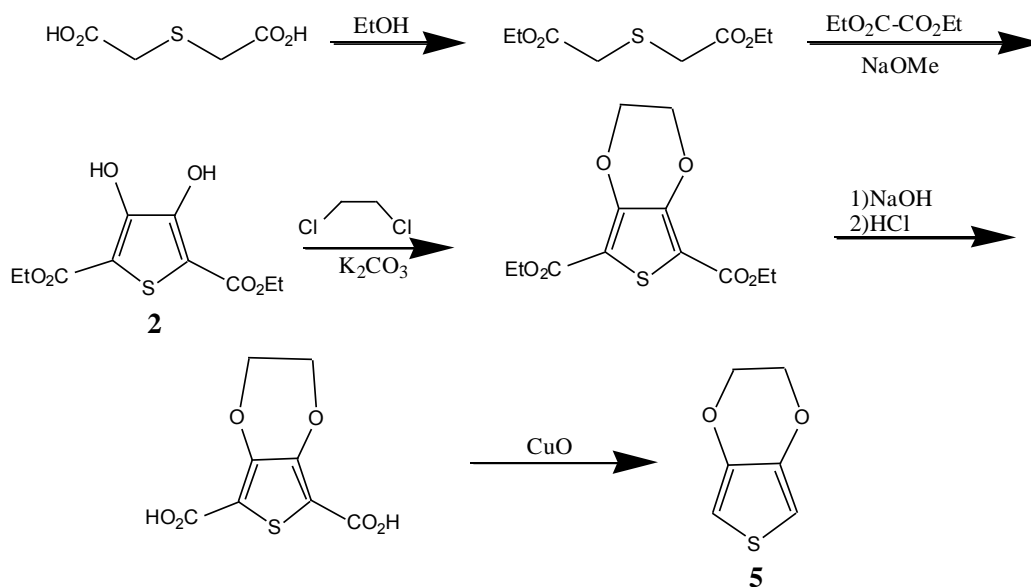


Fig.4 Esquema de síntesis del EDOT

2.5.3. Aplicaciones del PEDOT

Este polímero por sus propiedades tiene una gran lista de aplicaciones como cubiertas antiestáticas para películas fotográficas,^[30] pantallas de rayos catódicos, películas polarizadas de LCD, también como diodos orgánicos de emisión de luz (Organic Light-Emitting Diode, OLED's), celdas fotovoltaicas de polímero, se utiliza en la industria como material catódico para capacitores de aluminio, tántalo y niobio.

Como sensores, baterías recargables, ventanas electrocrómicas, protectores anticorrosivos. Lo más importante es que estos ejemplos nos muestran que el

PEDOT es uno de los polímeros conductores orgánicos que se ha abierto paso para dejar de ser una pequeña curiosidad de laboratorio y volverse uno de los más importantes polímeros conductores de utilidad industrial ya que tiene una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas.

2.6. Mecanismo general de polimerización.

Hace casi 17 años que se publicó la demostración de que los primeros pasos de la polimerización de pirrol, y derivados en acetonitrilo anhidro, era el acoplamiento de radicales catión.^{[31][32]} A partir de la oxidación del monómero (por medio químico o electroquímico) se forma un radical catión, el cual se une con otro para formar un dímero que se encuentra como dicatión (σ -dímero), después tras la pérdida de dos protones se forma el dímero. Los subsecuentes pasos son similares, solo que ocurren de manera espontánea ya que el potencial estándar de los oligómeros y polímero es menor que el del monómero ($E^{\circ}_{pol} < E^{\circ}_{olig} < E^{\circ}_{dim} < E^{\circ}_{mon}$). Este proceso continúa y continúa hasta la formación de oligómeros lo suficientemente grandes para que se precipite el polímero conductor sobre el electrodo y comienza el proceso de nucleación. Fig. 6.

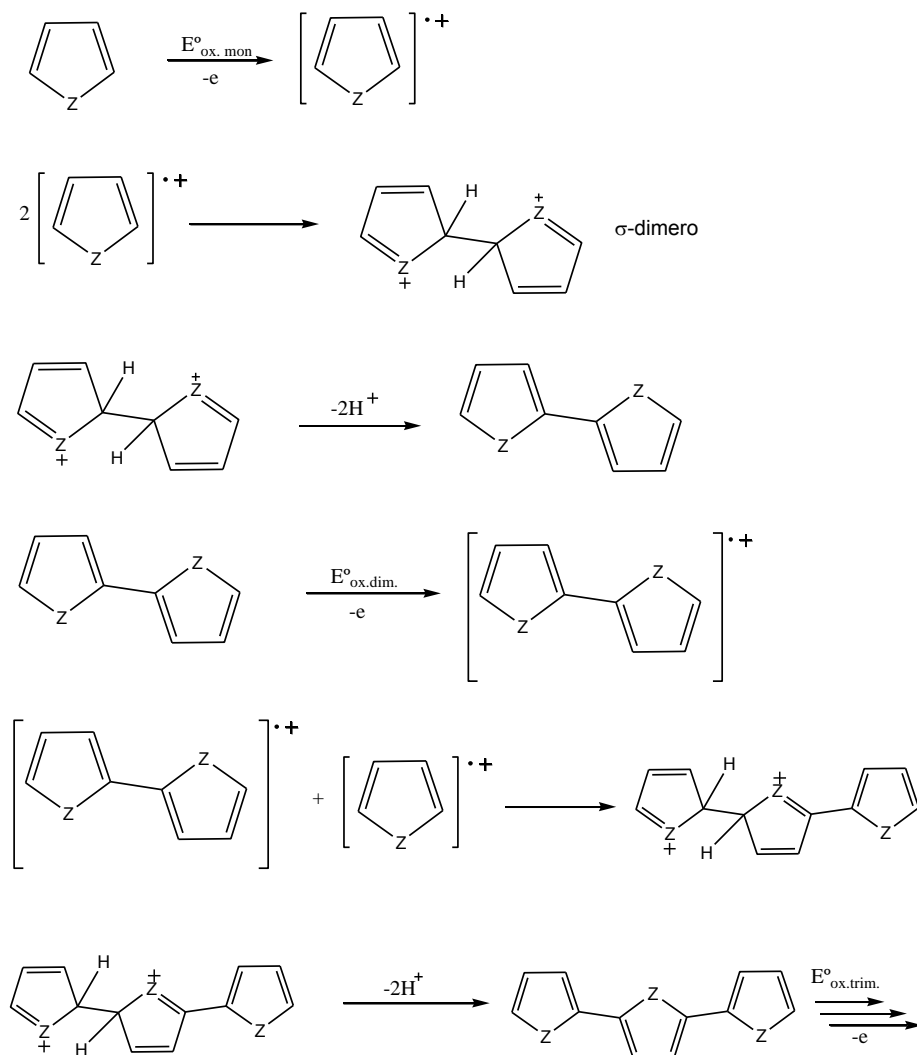


Fig. 6. Mecanismo de los de los primeros pasos de electro polimerización

Una vez generados los radical-cationes monoméricos tiene lugar un proceso de polimerización. Se han propuesto dos vías:

a) Una reacción del radical-cación con el monómero u oligómero, en la cual el radical catión ataca electrofílicamente al monómero u oligómero neutro, esto genera un producto con una sola carga, la cual elimina los protones para recuperar la aromaticidad.^[33]

b) La reacción de dímeros radical catión los con α -dímeros o acoplamiento α - α y acoplamiento β - β .^[34]

El proceso de polimerización tiene lugar a través de las especies adsorbidas en la interfase del electrodo. A éstos se les conoce como núcleos y es donde el polímero empieza su crecimiento. Estos se forman debido a la insolubilidad de los oligómeros que precipitan sobre el electrodo.

Cualquiera que sea la vía de polimerización una nueva interfase, de polímero, comienza a crecer sobre el electrodo y la superficie electródica crece debido al aumento de la rugosidad o aumento de área. Como consecuencia de la nucleación de la nueva fase se produce un aumento de corriente en los voltamperogramas, un mínimo de corriente en los cronoamperogramas y un máximo de potencial en los cronopotenciogramas

2.7. Métodos de polimerización.

2.7.1. Síntesis química

2.7.1.1. Métodos oxidativos

Hasta la fecha es la mejor manera comercial de generar estos compuestos. Se basa en la reacción del monómero con oxidantes (frecuentemente sales de Fe^{3+} en cantidades estequiométricas). Existen dos principales limitaciones en este método, primero, el escaso número de agentes oxidantes capaces de reaccionar con el monómero, lo que ocasiona que no se pueda definir un potencial de polimerización óptimo, provocando que se pueda dañar la película de polímero conductor. Segundo, el contra ion del agente oxidante termina convirtiéndose en

dopante o codopante en la estructura del polímero, lo cual, limita la obtención de polímeros con diferentes dopantes, factor que puede cambiar las propiedades de la película como su peso molecular y conductividad.

2.7.1.2. Catálisis Ziegler-Natta

Estos catalizadores fueron diseñados para polimerizar olefinas como el etileno y otros hidrocarburos como el acetileno. En el método utilizado por Shirakawa, el catalizador Ziegler-Natta se deposita en las paredes de un recipiente de vidrio. Se hace pasar acetileno mezclado con algún gas inerte sobre la superficie catalítica en presencia de tolueno, hexadecano u otros disolventes, lo que da lugar a la formación de una película de poliacetileno. Dependiendo de la naturaleza del disolvente, puede obtenerse cis -poli acetileno, trans-poli acetileno o controlar la proporción de ambos. El cis -poli acetileno es menos conductivo que su isómero trans, al dopar el cis con vapores de halógenos, el dopante cambia el isómero a trans. El primer reporte de esta síntesis de poliacetileno conductor fue realizado por Shirakawa, MacDiarmid y Heeger.^[1]

Existen reportes de poliacetilenos sustituidos polimerizados con nuevos catalizadores que pueden ser de rodio^{[35][36][37]} y molibdeno^{[38][39]} estos tienen una mayor estereoselectividad y se pueden obtener polímeros con cadenas más largas.

2.7.2. Síntesis Electroquímica.

2.7.2.1. Método anódico

Este se basa en la oxidación del monómero en la interfase electrodo-disolución electrolítica dentro de una celda electroquímica Fig. 7. Este método genera una alta concentración de oligómeros en la cercanía del electrodo de trabajo y el polímero generalmente se obtiene como una película depositada sobre el electrodo.

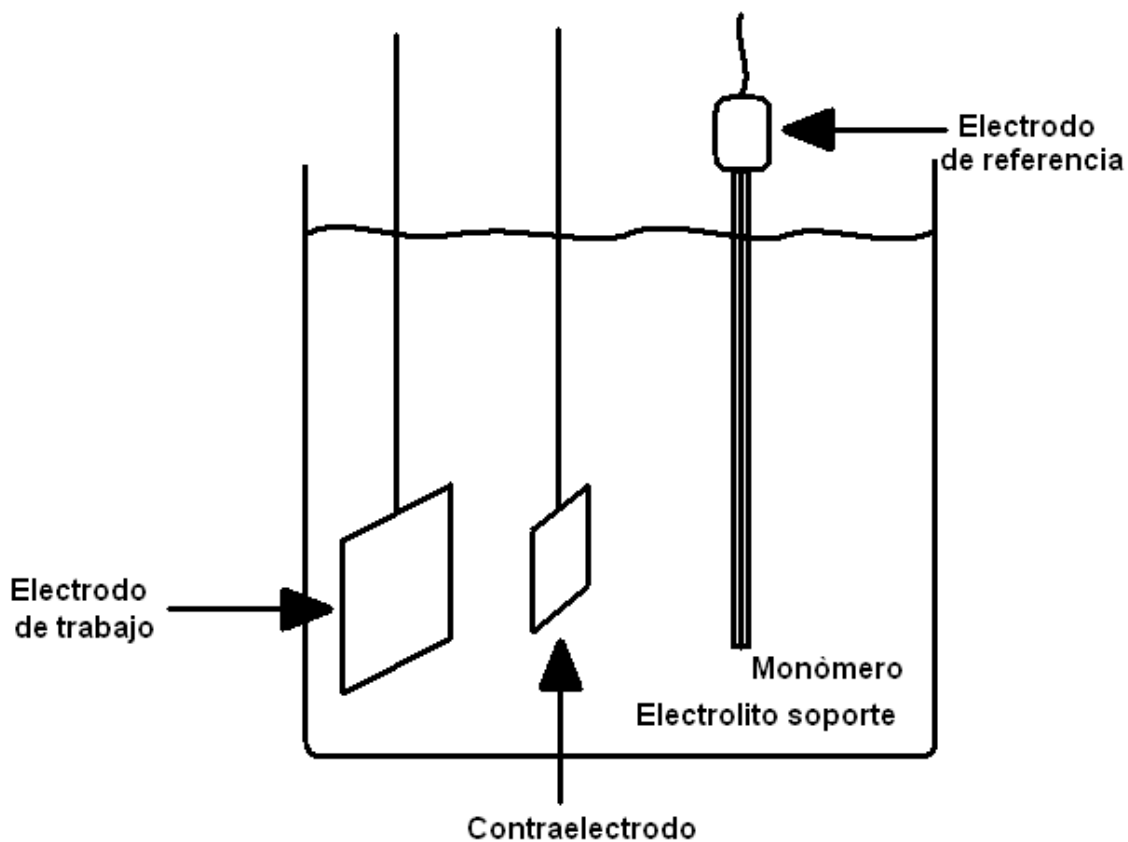


Fig.7. Celda electroquímica de 3 electrodos.

Existen varias técnicas para realizar esta polimerización como la voltamperometría cíclica (barrido de potencial), la cronopotenciometría (se aplica pulso de corriente) y la cronoamperometría (se aplica un pulso de potencial). Fig.8. De estas, la técnica más empleada para este tipo de síntesis es la voltamperometría cíclica (método potenciodinámico).^[4]

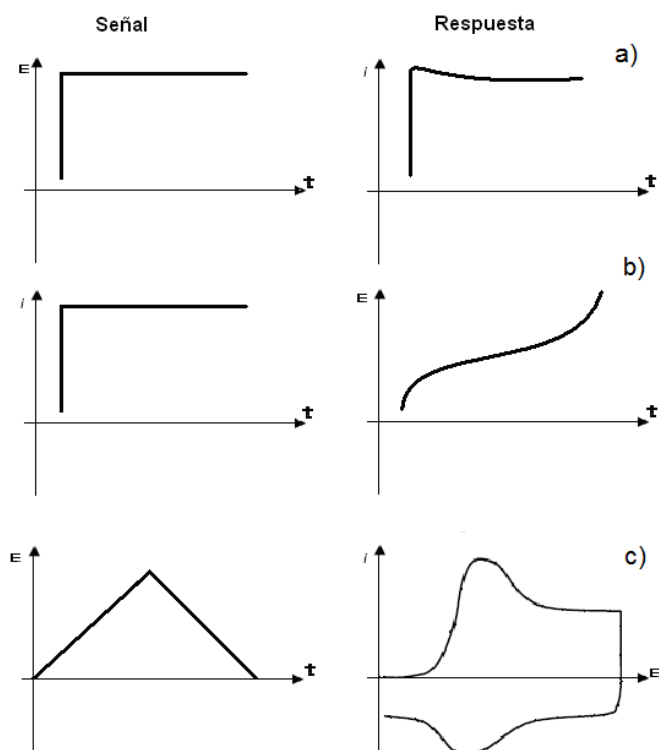


Fig.8. Métodos electroquímicos usados en el estudio de los polímeros conductores. a) cronoamperometría, b) cronopotenciometría, c) voltamperometría cíclica.

2.7.2.2. Método catódico

Este método no es muy utilizado para producir polímeros conductores y se basa en la reducción del monómero que se quiere polimerizar en una celda electroquímica como en el método anódico. El principal problema es que el radical anión es más reactivo que el radical catión formado en la oxidación lo cual nos lleva a una rápida pasivación del electrodo por reacciones químicas muy rápidas

pero que no favorecen la polimerización. Estudios realizados por J. R. García et al^[40] muestran la síntesis de poli-(2,5-diciano-p -fenilvinilenos) a través del método generado por Utley et al^{[41][42]} en la que encuentran una ruta de síntesis electroquímica catódica, para la polimerización del poli(*p*-fenilvinileno) y el (PPVs) por medio de intermediarios.

2.8. Voltamperometría cíclica.

Consiste en efectuar un barrido de potencial a velocidad constante desde potenciales en que el monómero no es electroactivo (corriente nula) hacia potenciales de oxidación de dicho monómero llegando hasta un potencial de inversión (E_{λ}), para después cambiar el sentido del barrido para regresar al potencial inicial (E_{in}). Durante el proceso se registra un aumento de corriente que corresponde a la oxidación electroquímica del monómero. Al invertir el barrido ahora hacia potenciales de reducción, se observa una pequeña señal de reducción en potenciales por debajo del potencial de oxidación del monómero lo que nos indica un depósito de polímero cargado sobre el electrodo de trabajo; al empezar otro ciclo se observa una señal de oxidación de carga del polímero por debajo del potencial de oxidación del monómero. Si esta señal incrementa con el paso de los ciclos nos indica que se está generando más polímero y este se está adhiriendo al electrodo. Fig. 9.



Fig. 9. Voltamperometría cíclica de polimerización de un polímero conductor.

Una vez polimerizado esta técnica también nos ayuda al estudio de los polímeros conductores depositados en la interfase del electrodo empleando el mismo diagrama triangular de perturbación de potencial.

2.8.1. Caracterización electroquímica de un polímero conductor

La respuesta electroquímica de un polímero conductor puede darnos una gran cantidad de información.^[43]

- Puede proveernos de información acerca de la incorporación de iones (Dopado) a la estructura funcional del polímero.
- Puede revelarnos información acerca de las posibles modificaciones de la facilidad de la transferencia de carga en el polímero.
- La dependencia de la estabilidad de películas con respecto a la temperatura.

- Explora la cinética de polimerización y su dependencia con varios factores como el potencial de inversión (E_{λ}), temperatura, velocidad de barrido (v), concentración del monómero, etc.^[44]

Un voltamperograma clásico de un polímero conductor depositado sobre el electrodo se muestra en la Fig. 10. En este se encuentran bien definidas las zonas de carga ($Q+$) y descarga ($Q-$) para un polímero tipo-p, si el cociente entre estos valores es casi 1, ($Q-/Q+\approx 1$) nos indica que el polímero es prácticamente reversible, lo que implica que se tiene la misma cantidad de carga que de descarga, aunque casi siempre es completa, dado por los efectos de relajación que generan un fenómeno de histéresis o bien procesos químicos que ocurren paralelamente.

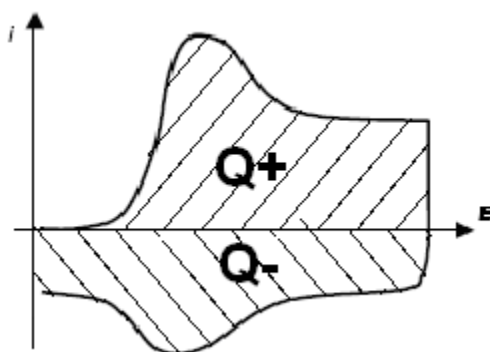


Fig. 10. Clásico voltamperograma de un polímero conductor

Además a potenciales mayores, sin llegar a potenciales de sobreoxidación, se puede observar un aumento en la zona de carga ($Q+$) y descarga ($Q-$), lo que es acompañado de un aumento del nivel de dopado.^[45] A bajas velocidades de barrido se puede observar una dependencia lineal de la velocidad de barrido con

respecto al potencial de pico lo que nos indica la presencia de una delgada capa del material redox (polímero) firmemente depositado sobre el electrodo.

2.9. Propiedades de los polímeros conductores.

Las propiedades de los polímeros conductores se basan en su capacidad de oxidarse o reducirse (extracción o inyección de electrones Fig. 11.) con una gran facilidad de manera reversible. Ya que en este proceso la película de polímero puede almacenar carga (propiedades eléctricas), aumentar de volumen (propiedades mecánicas) y cambiar de color (propiedades ópticas). La oxidación o reducción pueden efectuarse por medio de barridos o pulsos de potencial.^[4]

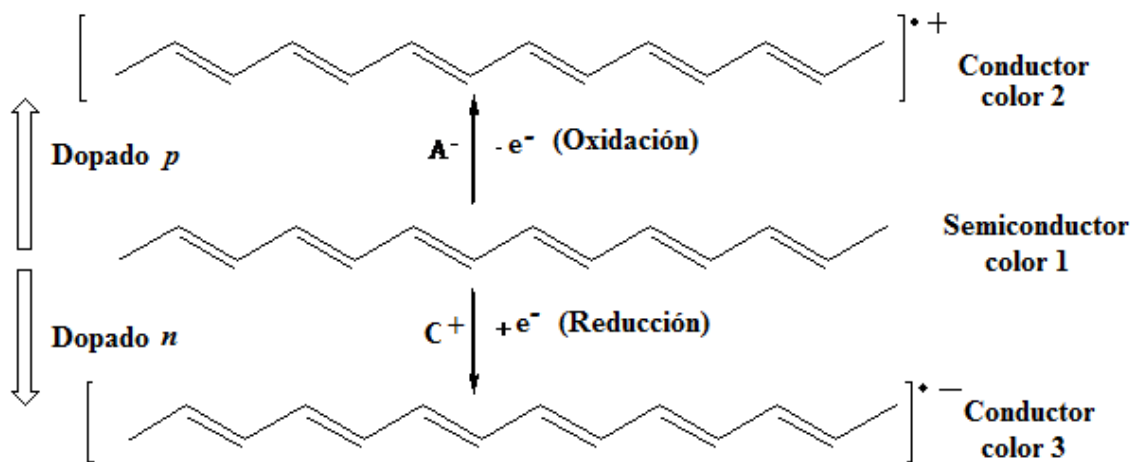


Fig. 11. Proceso de oxidación y reducción de poliacetileno.

2.9.1. Propiedades eléctricas

La posibilidad de inyectar o extraer reversiblemente electrones en el polímero se usa para almacenar carga, esta capacidad de almacenamiento de carga se le

define como la carga almacenada por unidad de masa en un polímero oxidado ($\text{mC}\cdot\text{mg}^{-1}$).

Los polímeros conductores presentan la particularidad, respecto a los electrodos de las baterías clásicas, de que toda la masa es electroactiva y participa en los procesos redox del sistema. La capacidad de almacenamiento depende mucho de las condiciones de síntesis como la temperatura de polimerización, la velocidad de barrido, la concentración de monómero y el potencial de electropolimerización.^[12]

De esta manera, es posible construir dispositivos de almacenamiento de energía (baterías, capacitores) basados en polímeros conductores. La principal desventaja es la baja estabilidad ante el ciclado ya que durante un intervalo alto de ciclos la película empieza a perder su reversibilidad o carga, lo que ocasiona que estos dispositivos no puedan remplazar del todo a las baterías de óxidos metálicos.

2.9.2. Propiedades ópticas (electrocromismo)

El dopado también provoca cambios en las propiedades ópticas ya que el estado neutro y el estado dopado no tienen la misma distribución electrónica. Las transiciones electrónicas que determinan la absorción de luz en el visible, son diferentes para cada estado del polímero y estos tendrán un color diferente. Si el cambio de nivel de dopado se realiza en una celda electroquímica, el cambio de color se denomina electrocromismo Tabla 1.^[3]

Los cambios de color pueden ser usados en visores electrónicos, espejos y ventanas inteligentes y papeles electrónicos.

Polímero	Color / forma no dopada	Color / forma dopada Tipo-p
Politiofeno	Rojo	Azul
Polipirrol	Amarillo-verdoso	Azul oscuro
Polianilina	Amarillo	Verde o azul
Poliisotianafteno	Azul	Amarillo brillante
PEDOT	Azul opaco	Verde claro translucido

Tabla 1. Cambios de color asociados al dopaje en algunos polímeros conductores.

El electrodo donde se encuentra depositado debe ser transparente y conductor ya que al aplicar un potencial eléctrico al polímero cambiara de color, por ejemplo el electrodo de ITO (Indium Tin Oxide). Una aplicación de esta propiedad es la fabricación de ventanas inteligentes, donde los cambios de color responden a las variaciones de la luz del sol o la temperatura. Cuando el polímero no está dopado es transparente, pero al aplicar un potencial positivo se produce el dopado, lo que se traduce en una coloración intensa. El cambio de color se produce cuando es aplicado un potencial negativo que desdopa el polímero.

2.9.3. Propiedades mecánicas.

Esta propiedad está unida al movimiento de iones en solución y dentro de polímero conductor. Estos movimientos están acompañados de un cambio conformacional y de volumen a lo largo de la cadena polimérica ocasionando que ésta se abra o se cierre dependiendo del potencial en el que se encuentre cambiando su volumen.

Al cambiar el estado de oxidación la película cambia su volumen, debido a la apertura de la red polimérica para dejar entrar a los contra iones solvatados, o bien su cierre, al expulsarlos, al regresar a un estado neutro. Este cambio reversible de volumen da lugar a un cambio reversible en la longitud y espesor. Al ser este proceso reversible, se obtiene un movimiento mecánico, a través del control electroquímico del proceso redox. Esta es una propiedad electroquimiomecánica: una corriente eléctrica promueve reacciones químicas las cuales originan un movimiento mecánico, esto es muy utilizado por ejemplo en la construcción de músculos artificiales.^[46]

2.9.4. Conductividad

La conductividad eléctrica es la capacidad de un cuerpo de permitir el paso de la corriente eléctrica a través de sí mismo. También se define como la propiedad característica de cada cuerpo que representa la facilidad con la que los electrones (y huecos en el caso de los semiconductores) pueden pasar a través de él. Esta propiedad puede variar con la temperatura y es una de las características más importantes de los materiales.

La conductividad es la inversa de la resistividad, por tanto:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

Donde σ es la conductividad y ρ es la resistividad sus unidades es S/m (Siemens por metro).

Esta no se debe de confundir con la conductancia (G), que es la facilidad de un objeto o circuito para conducir corriente eléctrica entre dos puntos y se define como la inversa de la resistencia:

$$G = \frac{1}{R}. \quad (5)$$

Donde G es la conductancia y R es la resistencia y es en unidades de S (Siemens).

En solución la conductancia de un segmento que es afectado por un campo eléctrico es directamente proporcional al área perpendicular al campo e inversamente proporcional la distancia entre las placas, todo multiplicado por una constante de proporcionalidad que es la conductividad, esta es una propiedad intrínseca de la solución.^[47] Esta relación está dada por la ecuación 6.

$$G = \sigma \frac{A}{l} \quad (6)$$

Donde G es la conductancia, σ es la conductividad, A es el área perpendicular al campo eléctrico y l es la distancia entre las placas.

Despejando la conductividad σ obtenemos la ecuación (7)

$$\sigma = \frac{G l}{A} \quad (7)$$

Por lo tanto la conductividad puede ser obtenida a partir de valores de conductancia.

En el estado sólido la facilidad con la que un material conduce la electricidad (conductancia) se calcula por medio de una constante del material, llamada

conductividad específica κ , la longitud l del conductor y su superficie A que es atravesada por la corriente, suponiendo que el material es homogéneo. ^[48]

La conductividad en los polímeros conductores aunque puede alcanzar valores metálicos ($\sigma \geq 10$ S/cm.), es diferente de la conductividad metálica, ya que en éstos la conductividad es dependiente del proceso de síntesis y de dopado.

Cuando los polímeros conductores son sintetizados químicamente están en su estado neutro, como aislante o semiconductor. Para transformar el polímero a su estado conductor es necesario doparlo, dependiendo dicha conductividad del tipo de dopante y grado de dopaje.

2.9.4.1. Métodos de determinación de la conductividad

Para la medición in-situ de conductividad de los polímeros conductores se conocen diversas técnicas particulares, la cuales se basan en la medición de la resistencia que tienen los polímeros. Sacando el inverso de la resistencia se obtiene la conductancia. Esta es una medida indirecta de la conductividad del polímero.

El método desarrollado por Sukeerthi et al,^[49] utiliza dos membranas de policarbonato recubiertas de oro como electrodo de trabajo. La polimerización empieza del lado de una membrana recubierta con el metal y el polímero crece a través de los poros tocando la otra membrana. En este método lo que se mide es la resistencia. La medición de la resistencia es manteniendo un potencial constante en una cara de la membrana V_G y la otra cara a $V_G + 20$ mV obteniendo la corriente que fluye por la diferencia de potenciales.

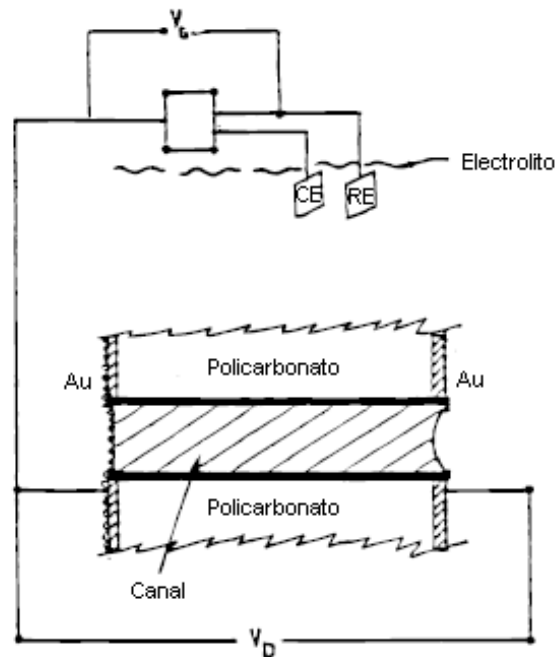


Fig.12.Sistema de membranas de policarbonato.

El método desarrollado por Schiavon et al^[50] y presentado por Aubert et al, utiliza dos electrodos de trabajo de Pt separados por un aislante (Fig.13). El sistema completo es introducido a un tubo de vidrio y pegado con resina epóxica.^[51] En este sistema las dos bandas de Pt tienen una resistencia de circuito abierto muy alta ($>107\Omega$). Además de que se deben conocer varios parámetros como la resistencia interna y la constante de la celda (K).

La conductividad en este sistema es determinada por la medición de la corriente que pasa a través del polímero conductor que une las placas a un potencial constante (de 10 mV). Se utilizaron dos celdas electroquímicas que contienen tres compartimientos que incluyen el electrodo de referencia, el contra electrodo y el electrodo de trabajo de dos bandas de Pt.

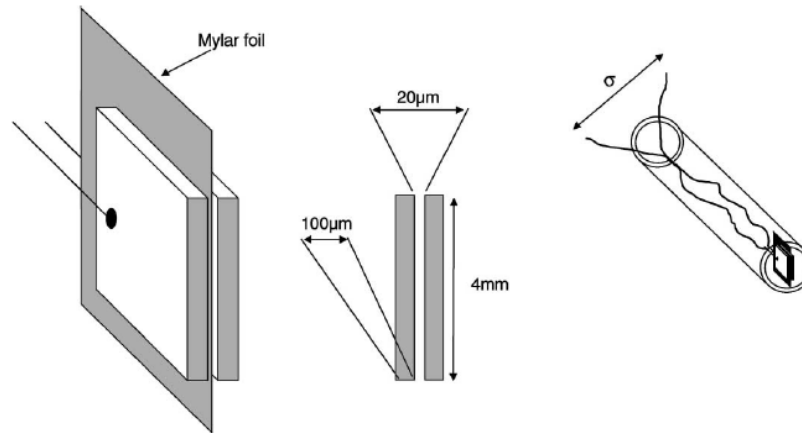


Fig. 13. Sistema de dos bandas de Pt.

2.9.4.2. Método de las 4 puntas o método de Kelvin

Este método es uno de los más utilizados, según Bøggild, P. et al.,^[52] este método es comúnmente utilizado para la medición de la conductividad de sólidos; el arreglo lineal de los cuatro electrodos con distancias equidistantes entre cada electrodo es puesto en contacto con la superficie del material. Una corriente constante I pasa a través de los electrodos externos, mientras que el potencial V sobre las puntas es monitoreado. La ausencia de corriente que fluye sobre las puntas elimina idealmente la resistencia de contacto y por tanto reduce la sensibilidad de la medición.

La conductividad de una muestra circular de diámetro d y grueso w que es mayor a la distancia entre los electrodos s medida por el método de las cuatro puntas puede ser calculada por la relación voltaje/corriente V/I por la ecuación (8).

$$\tau = \sigma^{-1} = (R_s w)^{-1} = [(\pi / \ln 2) F(d/s) w V / I]^{-1} \quad (8)$$

Donde R_s es la resistencia y $F(d/s)$ es el factor geométrico.

2.9.4.3. Arreglo de microelectrodos interdigitales

En este método se utiliza un electrodo interdigital (IDE por sus siglas en inglés). Estos son fabricados usando el método de fabricación de circuitos integrados como lo describe Sheppard et al.^[53] Resumidamente por medio de la evaporación por haz de electrones, se deposita una capa de 100nm de grosor de cromo, como capa de adhesión, seguida por una capa de platino de 350 nm de grosor. Por medio de este método se obtiene un micro arreglo interdigital en el electrodo de trabajo con bandas de Pt. con una distancia entre ellas de 10-50 μm . Fig. 14



Fig.14. Electrodo interdigital

En este método la señal del electrodo de trabajo (electrodo de Pt) se divide y se aplica a los dos electrodos de trabajo separados, que son las ramas de la micro estructura interdigital. Este electrodo está conectado a un potencióstato (II) que impone un valor de potencial entre las placas de Pt (U_0) el cual es constante. Fig. 15.

Este potencióstato (II) está conectado a su vez a otro potencióstato (I) que es el que va a efectuar el experimento de voltamperometría cíclica haciendo un barrido de corriente contra potencial (i vs E), esta misma corriente es la que pasa a través de la estructura interdigital.

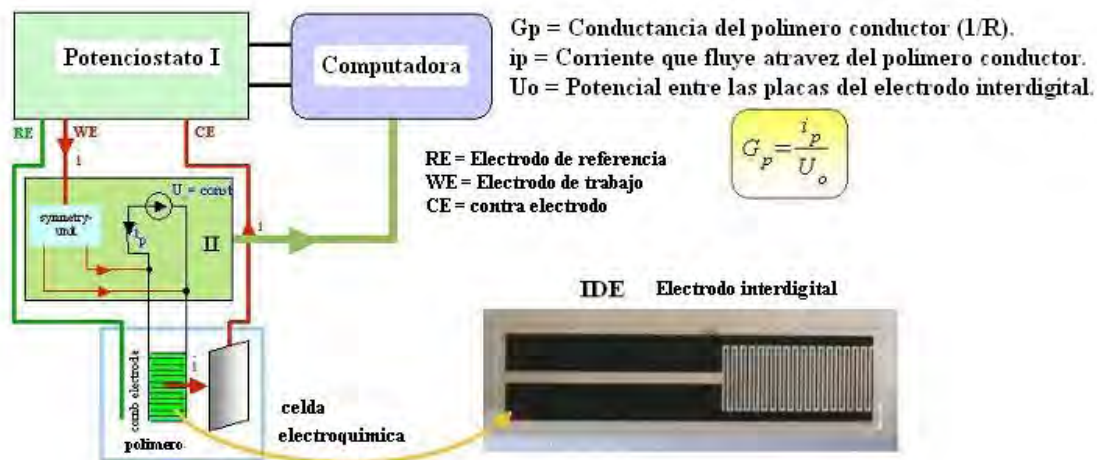


Fig.15. Esquema del sistema para la medición in-situ de la conductancia.

Conociendo estos valores y sabiendo que:

$$R = \frac{V}{I} \quad (9)$$

Donde R es la resistencia, V es el voltaje y I es la corriente, R se sustituye en la fórmula (5) y se obtiene que la conductancia es igual al cociente de la corriente entre las placas (I_p) y el potencial entre las placas (U_o).

Por tanto lo que sucede es que mientras no exista un polímero depositado sobre el electrodo: el potencial entre las placas, (U_o), que es constante, no puede producir paso de corriente ya que la resistencia es muy alta, pero conforme se va depositando el polímero sobre el electrodo la corriente empieza a pasar a través de él obteniendo una resistencia y por lo tanto se tiene una conductancia. En este sistema es posible cambiar el estado redox del polímero y analizar in-situ la conductancia de este, y así se pueden obtener gráficos de conductancia en función del potencial (G vs E), además de la corriente en función del potencial (I vs E) Fig.16.^{[54][55]} El potencial entre las placas (U_o) debe de ser pequeño (menor a

40 mV) porque este se le suma al potencial de barrido y si es muy grande se puede tener un error en la medición voltamperometrica.

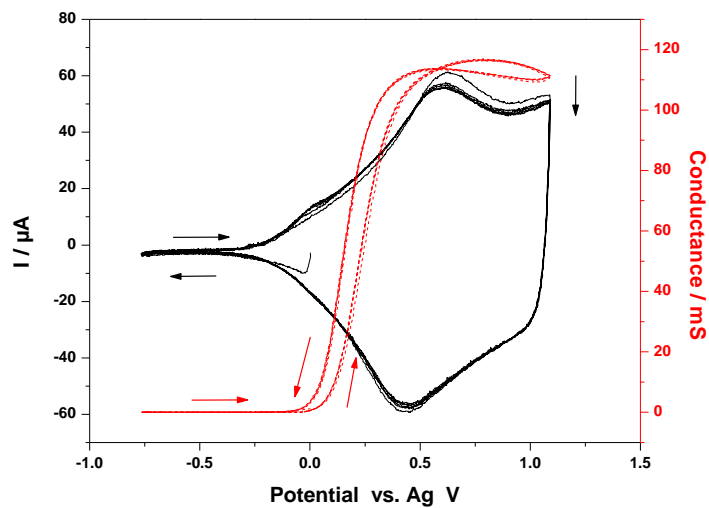


Fig. 16. Gráficos característicos de i vs E y G vs E .

3. Objetivos

Sintetizar el orto-xilen-3, 4-dioxitiofeno por métodos químicos.

Estudiar la polimerización electroquímica del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno en función de la temperatura, por técnicas electroquímicas.

Calcular y encontrar la dependencia del nivel de dopado (y) con respecto a la temperatura

Estudiar la estabilidad de las películas del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno crecidas a diferentes temperaturas

Estudiar el comportamiento catódico de cada película a diferentes temperaturas.

Obtener la conductancia de las películas de POXDOT por medio de un arreglo de micro electrodos interdigitales para la medición de la conductancia.

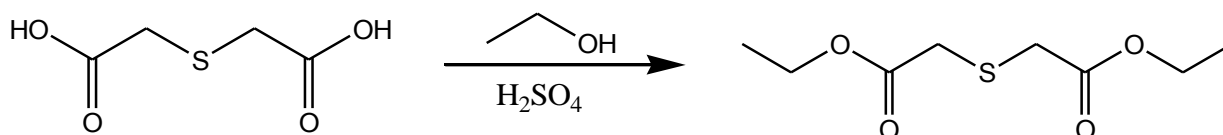
4. Metodología

4.1. Síntesis del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno

La síntesis del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno consta de una ruta sintética de dos etapas, primero, la síntesis del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno ^{[28][56]} el cual es la materia prima, segundo, la síntesis del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno. ^{[2][29]}

4.1.1. Etapa 1 Obtención del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno

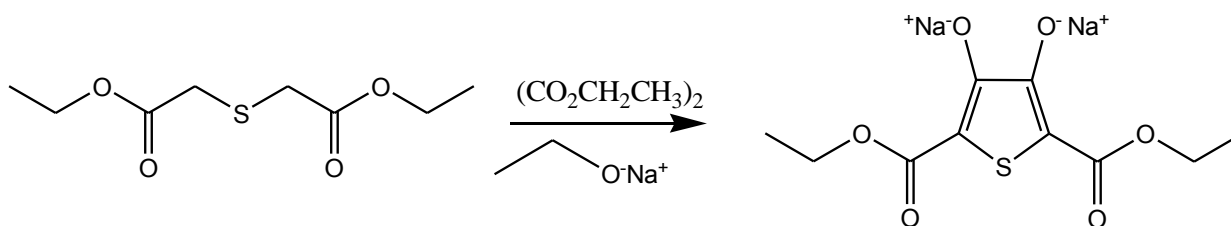
4.1.1.1. Síntesis de dietil-2,2-tiodiacetato



150g de ácido tiodiglicólico (98% ACROS organics) por medio de una esterificación de Fisher en 450mL de etanol absoluto y 1mL de H₂SO₄ R.A. conc. Se dejó en reflujo por 10 hrs. Pasado este tiempo se destilaron 300 mL de etanol eliminando el agua. Después se le agregan 300mL más de etanol abs. 99.8% R.A (Tecsiquim), dejando en el reflujo por otras 20 hrs.

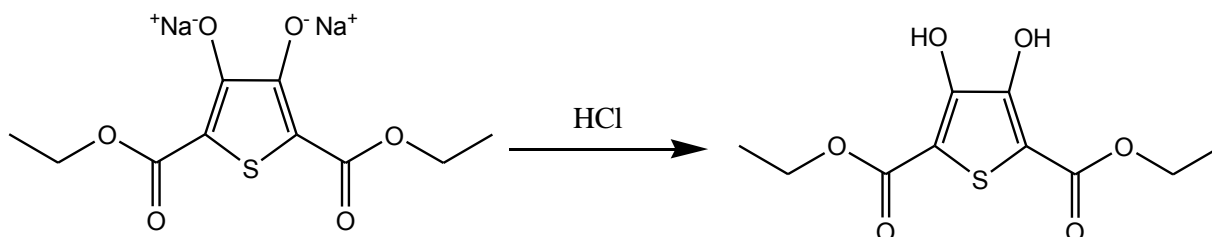
Posteriormente se destila todo el etanol, después se extrae el producto de interés con 150mL de una mezcla de éter/agua, quedándose en la fase orgánica, a la cual se le agrega Na₂CO₃ hasta obtener un pH =9, el extracto etéreo se lava con una solución al 10% de agua con una solución concentrada de agua con NaCl (salmuera) hasta un pH neutro, y se seca con CaCl₂, se filtra y se elimina el disolvente en el rota vapor. El producto crudo se destila para purificarlo, recuperando la fracción que destila entre 150-167°C. El producto es un líquido amarillo con un fuerte olor, obteniendo 132.76 g (64.15%).

4.1.1.2. Síntesis de la sal di sódica del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno



Para la síntesis de la sal di sódica del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno se emplea una condensación de Hinsberg, entre el dietil 2,2-tiodiacetato y el dietil oxalato, en un matraz bola bajo atmósfera de N_2 , conteniendo 400mL de etanol abs. 99.5% R.A (Tecsiquim), 117g de etóxido de sodio y 140g de dietil oxalato (99% ALDRICH). La agitación se realizó mecánicamente con un motor vertical y aspa de teflón. Con la ayuda de un embudo de adición se agregó el dietil 2,2-tiodiacetato (130g), la mezcla de reacción se dejó por 2 hrs. Posteriormente se deja enfriar para después filtrar y lavar con etanol absoluto frío. Se dejó secar para obtener un sólido en forma de polvo color amarillo mostaza.

4.1.1.3. Síntesis del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno

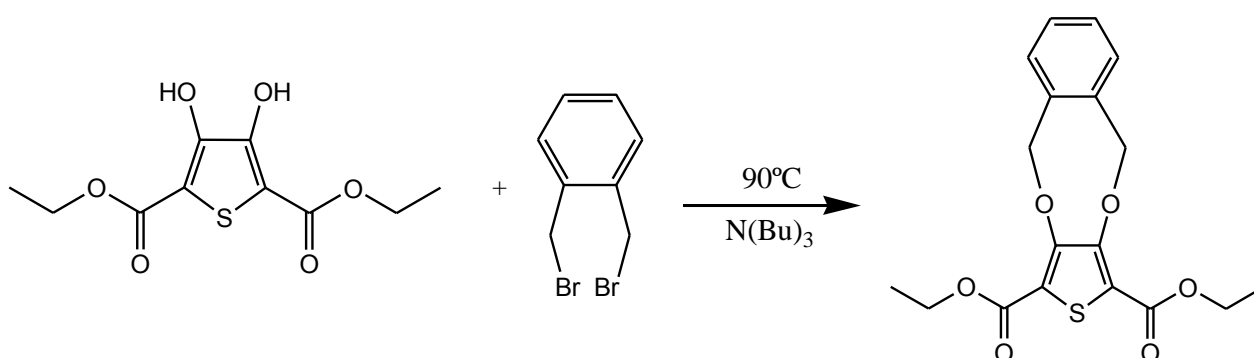


Por medio de una acidificación, se disuelven 75g de la sal di sódica del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno en 1.2 L de agua caliente, se le agrega HCl 1M, con agitación constante hasta que la solución tenga un pH ácido, se filtra el sólido obtenido y se lava con agua fría hasta pH: 7, después el producto se purifica con

una columna en mojado, la cual consta de una columna de separación en la cual se agrega la silica en forma de emulsión con disolvente no polar sin dejar secar, y se separo con una mezcla de disolventes de 25% acetato de etilo-hexano. Se obtuvieron 39.34g (61.33%), de un sólido pastoso de color amarillo que tiene un punto de fusión de 132-134 °C.

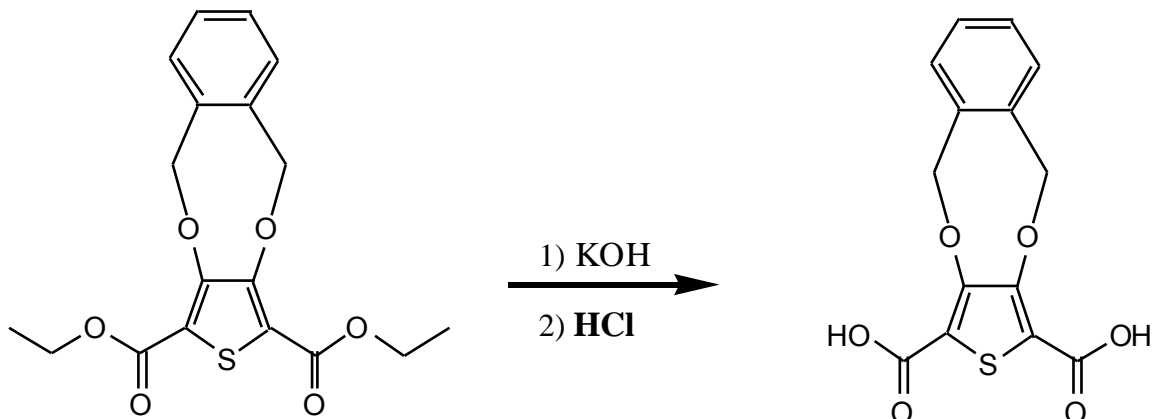
4.1.2. Etapa 2 Obtención del *orto*-xilen-3,4-dioxitiofeno

4.1.2.1. Síntesis del *orto*-xilen-2,5-dietoxicarbonil-3,4-dioxitiofeno



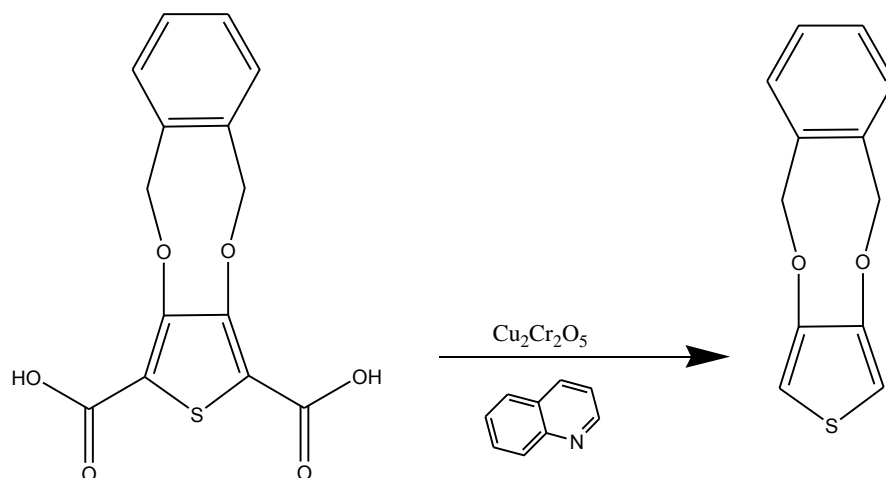
Con una síntesis de Williamson entre 2 g de 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno, disuelto en 30 mL de tributilamina, > 98.5% (ALDRICH), bajo atmósfera de nitrógeno, se le agrega 2.65g de *orto*- β,β -dibromo-xileno, 96% (ALDRICH), dejando reaccionar en un reflujo por 20 hrs., pasado el tiempo se disuelve la mezcla de reacción con una mezcla de éter/agua y un poco de CH_2Cl_2 , se hacen dos extracciones con 25 mL de una solución al 20% HCl cada una y después dos extracciones de 100 mL de una solución de salmuera 8:2, la fracción orgánica se seca en $MgSO_4$, se filtra y concentra en el rota vapor. El producto se purifica por medio de una columna de separación con una mezcla de disolventes de 5% acetona-hexano. Se obtuvieron 1.66g (59.11%) de un sólido cristalino de color amarillo con punto de fusión de 180-182 °C.

4.1.2.2. Síntesis de ácido *orto*-xilen-2,5-dicarbonil-3,4-dioxitiofeno



Mediante una saponificación, agregando 1.6g de *orto*-xilen-2,5-dietoxicarbonil-3,4-dioxitiofeno, 2g de KOH, disueltos en 50 mL de etanol en reflujo por 2.5 hrs. Pasado el tiempo la mezcla se vierte en hielo para después acidificar con HCl hasta pH: 2, el producto se filtra y se lava con agua para después dejarlo secar por 48 hrs. Se obtuvieron 1.0358g (76.84%) del compuesto que es un sólido de color café, que tiene punto de fusión >250 °C.

4.1.2.3. Síntesis de *orto*-xilen-3,4-dioxitiofeno.



Con una decarboxilación catalítica, agregando 3g de ácido *orto*-xilen-2,5-dicarbonil-3,4-dioxitiofeno y 0.3g de cromito de cobre, con BaO 9.7% (ALDRICH),

en 25mL de quinolina, R.A., bajo atmósfera de nitrógeno en un reflujo por 20 hrs. Pasado el tiempo la mezcla de reacción se deja enfriar, se diluye con 25mL de éter, se filtra en una columna de celita, se lava con 50mL de éter, se extrae con una mezcla de 18 mL de HCl al 20% con 20 mL de agua hasta que el pH sea ácido. Después se extrae con 3 lavados de un mezcla de 25mL de éter con 2 mL de CH_2Cl_2 , los extractos orgánicos se lavan con agua salmuera 8:2 hasta pH neutro, se seca con Na_2SO_4 anhidro, se filtra y se lava con éter para concentrar en el rota vapor. Para purificar se hace una columna de separación.

Se obtuvieron 1.11g (51.92%) del compuesto que es un sólido cristalino de color gris con punto de fusión de 79-81 °C.

4.2. Electrodo e instrumentación

Para la electropolimerización y la caracterización del polímero se necesita una celda de 3 electrodos para cada proceso: el electrodo de referencia es un pseudo electrodo de referencia (plata Ag^0), el electrodo auxiliar es un electrodo de platino y el electrodo de trabajo es un electrodo de platino con una superficie de 3mm, todo bajo atmósfera inerte de nitrógeno. Fig.1.

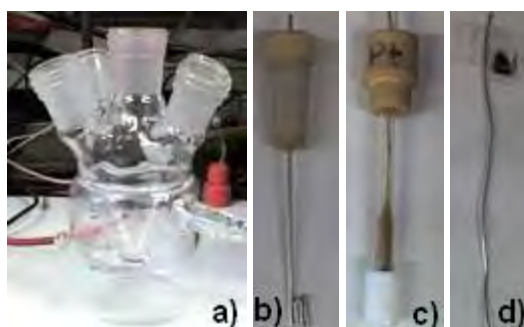


Fig.1. a) celda electroquímica, b) contra electrodo, c) electrodo de trabajo, d) pseudo referencia
Se empleó una solución de perclorato de tetrabutyl amonio (PTBA) 0.1M, FLUKA grado electroquímico, en ACN, 99.8% anhidro ALDRICH. En la celda de

polimerización se disuelve OXDOT (20mM) y la otra es la celda que solo contiene electrolito soporte.

El equipo utilizado para todos los voltamperogramas realizados es un Galvanostato-Potenciostato BAS modelo 100-B/W. Fig.2.



Fig.2. Galvanostato-Potenciostato BAS modelo 100-B/W

Para el estudio de la conductividad in-situ se utilizo el equipo acoplado de dos potenciostatos Heka PG310 y Heka PG510 para utilizar un arreglo de microelectrodos interdigitales. Fig.3.



Fig.3. Equipo acoplado de dos potenciostatos Heka PG310 y Heka PG510 para la medición de la conductancia in-situ.

Para estos experimentos se empleó un electrodo especial, que contiene, al electrodo de trabajo y al contra electrodo acoplados Fig.4., además de un pseudo electrodo de referencia de Ag^0 .



Fig.4. Esquema del electrodo acoplado 1) agarre de teflón, 2) contra electrodo 3) microelectrodo interdigital y 4) contactos

4.3. Estudios electroquímicos.

4.3.1. Electropolimerización y cálculo del nivel de dopado

Primero se determinó la zona de electro actividad del electrolito soporte (PTBA) para ambas celdas y se estudió la ventana de sobreoxidación del OXDOT por medio de una voltamperometría cíclica.

La polimerización electroquímica se efectúa a dos 2 temperaturas (0 y 25 °C controladas por un recirculador), por medio del método de la voltamperometría cíclica para 3 diferentes E_{λ} (potencial de inversión) Fig.5, haciendo un número determinado de ciclos para cada potencial E_{λ} .

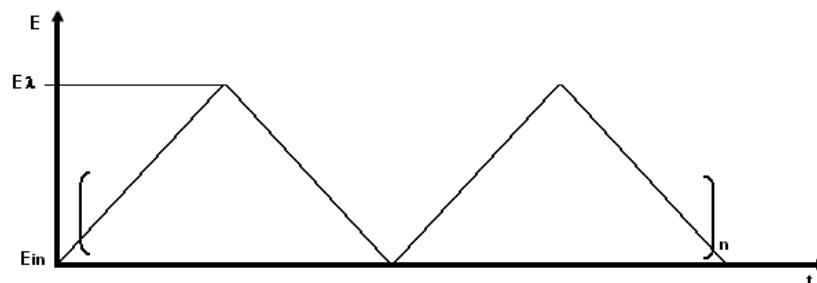


Fig.5. Señal de la voltamperometría cíclica durante la polimerización electroquímica. $E_{in} \cong E_{fin}$.

Teniendo estos experimentos se calcula nivel de dopado para cada película obtenida en las 2 temperaturas. Primero se deconvolucionan^[55] los voltamperogramas para hacer que la corriente se encuentre en función del tiempo Fig.6. Después integrando el área bajo la curva se obtienen los valores de Q_a (carga anódica) y Q_c (carga catódica).

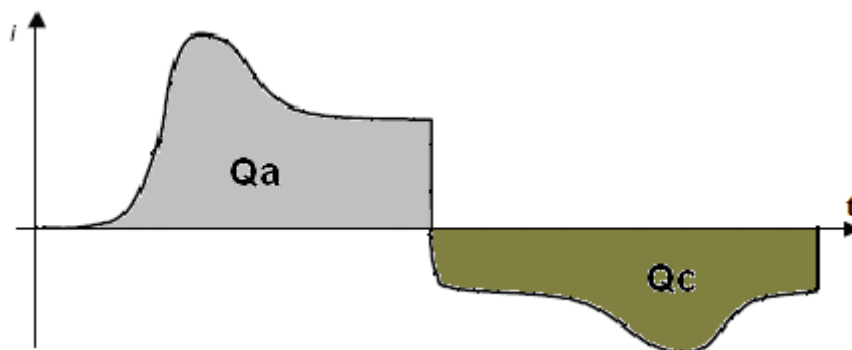


Fig.6. Deconvolución de la voltamperometría cíclica

Durante la polimerización electroquímica se obtiene una carga extra llamada Q_d , que es la carga que se necesita para depositar el polímero sobre el electrodo, y esta carga se puede calcular suponiendo dos cosas:

- Se asume que en la polimerización electroquímica existe una eficiencia faradaica del 100%.

- b) Que la carga anódica es prácticamente igual a la carga catódica ($Q_a \cong Q_c$), por lo tanto, el cociente entre estos es igual a 1 ($Q_c/Q_a \cong 1$).

Entonces para calcular la Q_d durante la polimerización electroquímica se utiliza la ecuación (1):

$$Q_d = Q_a - Q_c \quad (1)$$

Teniendo este valor y suponiendo que $Q_a \cong Q_c$ se utiliza la ecuación (2) del nivel de dopado (y):^[7]

$$y = \frac{2Q_a}{Q_a - Q_d} \quad (2)$$

De esta manera se obtienen los valores del nivel de dopado para las películas de POXDOT a cada temperatura.

4.3.2. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de cada película depositada sobre el electrodo se realiza en una celda sin monómero a 25°C. Dependiendo del estudio que se quiera efectuar, en cada experimento, se dejan varias condiciones constantes como la velocidad de barrido, el potencial de inversión, la temperatura de estudio, esto permite facilitar la comparación de las películas y así conocer las propiedades de este polímero conductor. Los estudios fueron los siguientes:

- a) El rango operativo: es el estudio por el cual se puede encontrar entre que potenciales se puede trabajar con el polímero conductor sin que se degrade por alcanzar una sobreoxidación. Este estudio se realiza en cada película para cada temperatura de polimerización, dejando como

constantes: la temperatura de estudio (25°C) y la velocidad de barrido ($v = 25\text{mV/s}$), aumentando el potencial de inversión (E_λ).

- b) Estabilidad^[56]: en estos experimentos se realizan barridos de potencial hasta un E_λ determinado por el rango operativo, rango en el cual no existe sobreoxidación. Así se generan las curvas de $Q=f(\text{nciclos})$ de donde se determina si la película es reversible. Estas películas serán reversibles si al obtener la carga catódica (Q_c) y la carga anódica (Q_a) estas son casi iguales por tanto su cociente es aproximadamente igual a 1. ($Q_c/Q_a \cong 1$). Estos experimentos se llevan a cabo dejando constantes el potencial de inversión (E_λ), la temperatura de estudio (25°C), la velocidad de barrido ($v = 25\text{mV/s}$) y el numero de ciclos (30 ciclos), para cada película de polímero conductor.
- c) La relación de la corriente de pico en función de la velocidad de barrido^[4]: este experimento es para conocer el comportamiento dinámico del proceso de oxidación-reducción de las películas de POXDOT, esto para varias velocidades de barrido (25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 mV/s), y de esta manera se pueden obtener las curvas de $I_p=f(v)$.

4.3.3. Estudio de dopado tipo-n

Este estudio se efectúa para conocer si la película de polímero conductor tiene alguna señal de reducción (dopado tipo-n) y para conocer si después de esta reducción la película es estable y si sigue siendo reversible, además de si se presenta una dependencia con respecto a la temperatura.

Estos experimentos se efectuaron después de la electropolimerización a los tres potenciales E_λ , para cada temperatura. Después en la celda de trabajo se efectuaron barridos cambiando el potencial de inversión catódico (-1.5, -2 y -3V), para cada película y temperatura. Para cada potencial de inversión catódico se utilizó una película nueva de polímero conductor crecida bajo las mismas condiciones de electropolimerización.

Después de conocer si las películas podían presentar señales de reducción (dopado tipo-n), se determinó si estas películas eran estables, por tanto se les efectuaron experimentos de estabilidad como los ya realizados solo después de crecer una película de POXDOT sobre el electrodo, a esta se le hacia un barrido hacia potenciales de reducción (hasta -2V) y después se les efectuaron los estudios de estabilidad ya establecidos.

4.3.4. Determinación del nivel de dopado por medio de la cronoamperometría

Para verificar los valores del nivel de dopado obtenidos por el método de la voltamperometría cíclica se utiliza la cronoamperometría,^[46] en la cual se impone un pulso de potencial constante durante un determinado tiempo (t) obteniendo una señal de corriente en función del tiempo fig. 7.

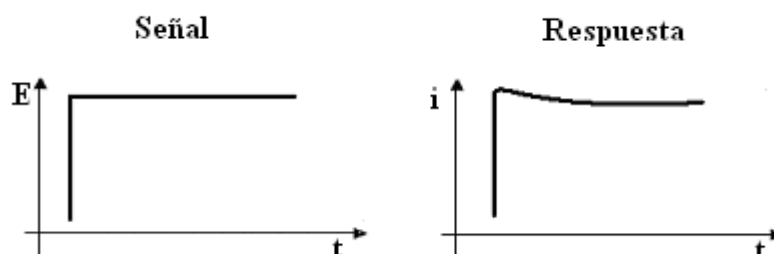


Fig.7. Esquema de la señal y respuesta para la cronoamperometría

Para nuestros estudios se utiliza la cronoamperetría de pulso doble de potencial^[7] en la cual se impone un potencial (E_{in}) durante un tiempo de equilibrio, después se inicia el experimento dando un pulso de potencial (E) el cual dura un tiempo determinado (τ), pasado este tiempo se impone otro potencial final (E_{fin}) menor al potencial (E) durante otro tiempo. Fig.8

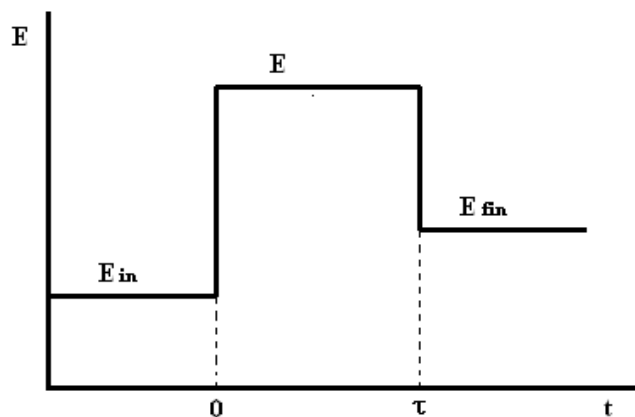


Fig.8. Esquema de la cronoamperetría de doble pulso de potencial.

Con esto se obtienen señales como las que muestra la Fig. 9. en la cual se obtiene la corriente (i) en función del tiempo (t).

Si se integra el área bajo la curva de i vs t se puede obtener las cargas (Q)

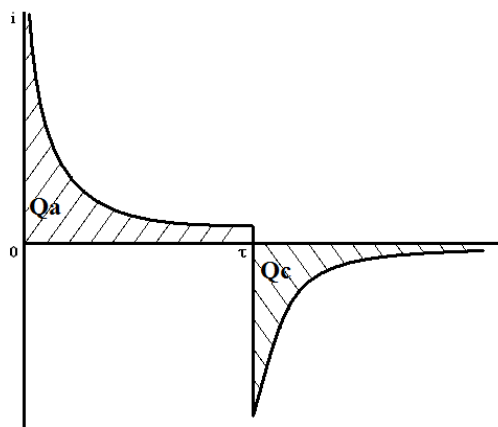


Fig.9. Respuesta de la cronoamperetría de doble pulso de potencial (i vs t).

Por medio de este método se pueden obtener valores más reales de carga tanto anódica como catódica de una película de polímero conductor.

Si en nuestro sistema de trabajo necesitamos obtener carga de depósito (Q_d), carga anódica (Q_a) y carga catódica (Q_c) y con estos aplicar la ecuación (2), durante la electropolimerización, para cada película de POXDOT se efectúa el siguiente procedimiento:

- 1) A partir del estudio voltamperométrico se escoge un potencial E_λ donde no exista sobreoxidación del monómero de estudio.
- 2) Se escoge un tiempo τ_1 , este es el tiempo que va a durar el pulso de potencial, este tiempo generalmente varía entre 2 y 4 segundos.
- 3) Se escoge un potencial E_{red} , donde la película de polímero conductor depositada sobre el electrodo, mediante una reducción, se descarga. Este potencial también se escoge del estudio voltamperométrico del polímero conductor.
- 4) Se determina el tiempo en el cual se deja este potencial E_{red} que definimos como τ_2 , este es igual a τ_1 .
- 5) Teniendo estos datos se efectúa el experimento un número determinado de veces (n), para cada E_λ seleccionado.

Esto se realiza para cada temperatura y el valor de n dependerá del E_λ seleccionado y de la carga final a la cual se quiere llegar.

Todos los experimentos se realizaron en una celda de polimerización que contenía una solución de PTBA 0.1M en ACN con una concentración de OXDOT 20mM. Se utilizaron los mismos electrodos que se usaron para el estudio voltamperométrico.

Teniendo las graficas se integra el área bajo la curva de cada grafica y se obtienen los valores de Q_a y Q_c , la diferencia entre estos nos da el valor de Q_d teniendo estos valores se utiliza la ecuación 2 para el cálculo del nivel de dopado (y).

4.3.5. Medición de conductancia in-situ

Primero se calibra el equipo con 4 celdas de conductancia constante que proporciona el fabricante ($10\mu\text{S}$, $50\mu\text{S}$, 0.5mS y 50mS), esto para no tener errores en la medición de la conductancia.

La determinación de las graficas i vs E y G vs E , fueron realizadas por medio de la técnica que utiliza un arreglo de microelectrodos interdigitales para la medición de la conductancia in-situ, en dos celdas que contienen una solución de PTBA 0.1M en ACN, una celda con OXDOT 20 mM y otra sin monómero.

La electropolimerización se realizó de la misma manera que durante el estudio voltamperométrico, a dos temperaturas. Después de cada polimerización se tiene un electrodo recubierto de POXDOT a esta película se le efectúa su estudio de estabilidad aunque a diferencia de los estudios voltamperométricos se cambió la velocidad de barrido de 25 mV/s a 10 mV/s para poder observar de mejor manera el proceso de carga – descarga.

Después de usado este electrodo se tiene que lavar con una solución piraña 3:1 de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ por 30 minutos, para después lavar con etanol y dejar secar, esto para retirar el recubrimiento de polímero conductor y poder utilizar este electrodo nuevamente.

5. Resultados

5.1. Síntesis del OXDOT

La síntesis consta de una secuencia de 6 pasos. En una primera etapa se sintetizó el 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno partiendo del ácido tiodiglicólico con un rendimiento del global de 20% Fig.1. Este compuesto es la materia prima para la síntesis de la familia de los 2,5-dietoxicarbonil-3,4-cicloalcoxitiofenos. Se obtuvieron 39.34g de un sólido pastoso de color amarillo que tiene un punto de fusión de 132-134 °C, con un rendimiento del 61.33%,

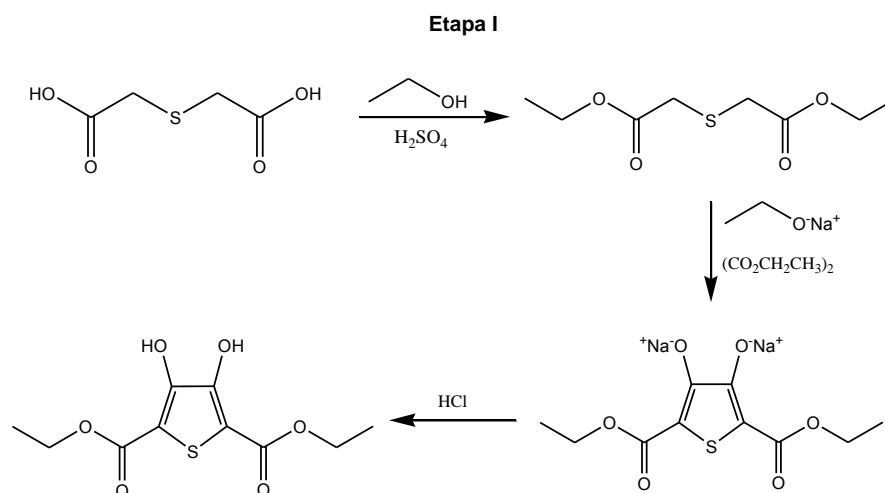


Fig.1. Diagrama de síntesis del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno.

Dado que la molécula es simétrica, en resonancia magnética nuclear de protón (¹H RMN) presenta un triplete en 1.38 ppm característico de un CH₃ que integra para 6 protones, un cuatriplete en 4.4 ppm característico de un CH₂ que integra para 4 protones y un singulete en 9.3 ppm que integra para dos protones característico del OH en las posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno. En resonancia magnética nuclear de carbono 13 (¹³C RMN) presenta una señal en 165.7 ppm que es el carbonilo del éster, otra en 107.22 ppm que es la señal del carbono de las

posiciones 2 y 5 del anillo de tiofeno, una señal en 151.78 ppm de los carbonos 3 y 4 del anillo de tiofeno, una señal en 61.81 ppm del CH₂ y un señal en 14.13 ppm del carbono CH₃. En espectroscopia de masas muestra un ion molecular (M⁺) de 260 m/z.

En una segunda etapa se obtuvo el orto-xilen-3,4-dioxitiofeno con rendimiento global del 40% Fig.2.

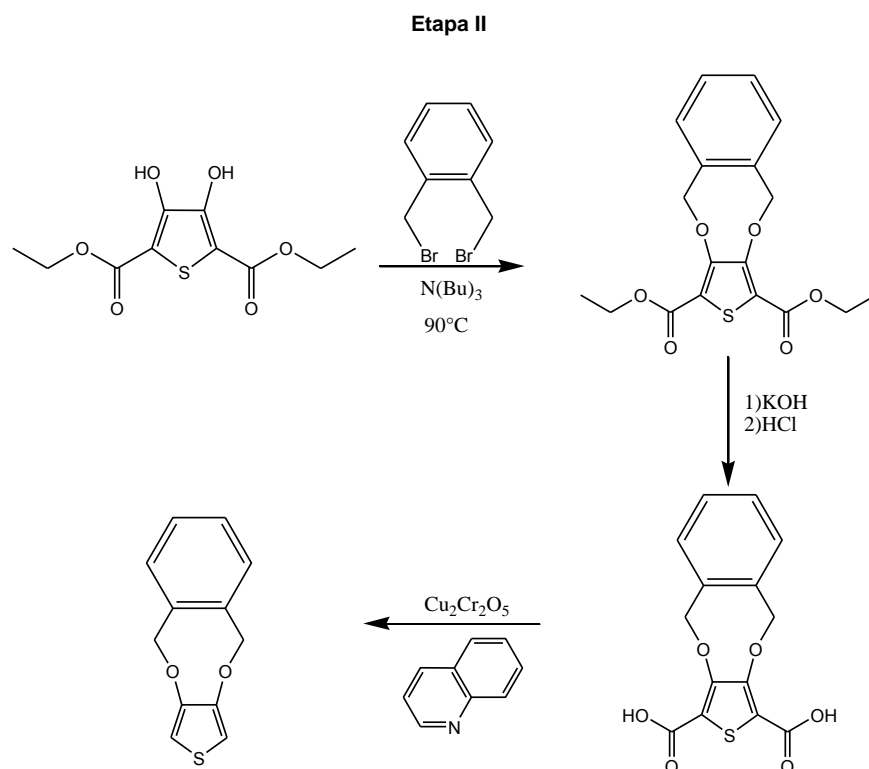


Fig. 2. Diagrama de síntesis del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno.

El orto-xilen-3,4-dioxitiofeno es un sólido cristalino de color gris, con un punto de fusión $79-81^\circ C$. En resonancia magnética nuclear de protón (1H RMN) presenta un multiplete en 7.27 ppm, que integra para cuatro protones, característico de un aromático, un singulete en 6.53 ppm que integra para los dos protones característicos del CH de las posiciones 2 y 5, del anillo de tiofeno y un singulete en 5.36 ppm que integra para 4 protones, que es característico de un CH₂ de un

éter. En resonancia magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C RMN) presenta una señal en 74.73 ppm que es el del CH_2 del éter, otra en 106.6 ppm que es la señal del carbono de las posiciones 2 y 5 del anillo de tiofeno, una señal en 147.9 ppm del carbono aromático sustituido, la señal en 129 ppm de los carbonos restantes del aromático y la señal en 135.84 ppm del carbono de las posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno Fig.3.

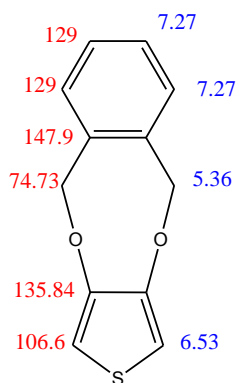


Fig.3. Esquema de las señales características del OXDOT en resonancia magnética azul) ^1H y rojo) ^{13}C .

La espectroscopia de masas muestra un ion molecular de 218 m/z con una intensidad relativa de 61.3, cuando el peso molecular del OXDOT es de 218.27 g/mol, teniendo fragmentos característicos de 173, 162, 145, 129,77, 41.3 m/z.

De este compuesto se obtuvieron 1.11g dando un rendimiento del 51.92, lo que nos permitió contar con suficiente producto para realizar los análisis electroquímicos.

La siguiente tabla resume los rendimientos de los pasos más importantes de la síntesis del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno, además de los gramos obtenidos para cada compuesto.

Compuesto obtenido	Gramos obtenidos	Rendimiento
dietyl-2,2-tiodiacetato	132.76 g	64.15%
2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno	39.34g	61.33%
orto-xilen-2,5-dietoxicarbonil-3,4-dioxitiofeno	1.66g	59.11%
ácido orto-xilen-2,5-dietóxicarbonil-3,4-dioxitiofeno	1.0358g	76.84%
orto-xilen-3,4-dioxitiofeno	1.11g	51.92%

Tabla 1. Rendimientos y gramos obtenidos de cada producto durante la síntesis del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno.

A cada uno de estos compuestos se les realizaron los correspondientes estudios espectroscópicos (resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C , espectroscopia de masas e infrarrojo) después de cada reacción y después de purificados, para poder conocer si se obtuvo el producto deseado. Anexo 1.

5.2. Estudios electroquímicos

5.2.1. Estudio voltamperométrico

5.2.1.1 Ventana de electroactividad del electrolito soporte (PTBA) y ventana de oxidación del OXDOT.

La ventana de electroactividad del electrolito soporte (PTBA) se observa en la figura 4, esta tiene un intervalo que va desde un potencial de -3V hasta 3V sin que se observe otra especie electroactiva que pueda interferir con nuestros experimentos. Se comparó el comportamiento electroquímico del OXDOT a 25°C y 0°C , determinando los potenciales E_λ en los cuales se iban a hacer las polimerizaciones electroquímicas. Sabiendo que la intensidad de corriente disminuye en función de la temperatura se observaron 3 potenciales E_λ para cada

temperatura; a 25°C se seleccionaron como los potenciales de polimerización, 1.5V, 1.6V y 1.7V; y a 0°C los potenciales de 1.5, 1.6V, 1.7V y 1.8V. Fig.4

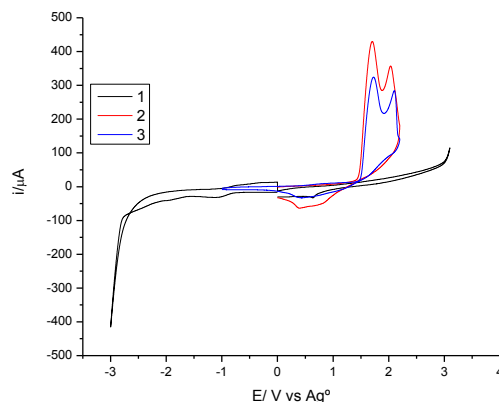


Figura 4. (1) Electrolito soporte PTBA 0.1 M en ACN, ET: Pt, E_{ref} : Ag, EA: Pt, $v=100\text{mV/s}$. (2) Electrooxidación del OXDOT 0.02M a 25 °C mismas condiciones que (1). (3) Electrooxidación del OXDOT 0.02M a 0 °C mismas condiciones que (1).

5.2.1.2. Electropolimerización del OXDOT

Los voltamperogramas de la electropolimerización del OXDOT nos demuestran que este compuesto puede polimerizar sobre el electrodo de trabajo, en este medio (PTBA) para ambas temperaturas, y en cada uno de los potenciales elegidos ya que se observa un incremento gradual de corriente con el paso de los ciclos, en un potencial por debajo del potencial de oxidación E_{λ} seleccionado. Además a bajas temperaturas se observa una disminución en la cinética de polimerización, lo cual provoca que esta sea lenta y por consecuencia que se necesiten un mayor número de ciclos para poder alcanzar la carga que se busca ($0.2\mu\text{C}$). Esto se observa incluso si la polimerización es a un mismo potencial E_{λ} de 1.6V ya que el incremento de corriente después de cada ciclo es de $20\mu\text{A}$ a 25°C y de $14\mu\text{A}$ a 0°C. En la figura 5, se muestra un comparativo de la

electropolimerización de OXDOT a diferentes temperaturas pero en el mismo potencial E_{λ} .

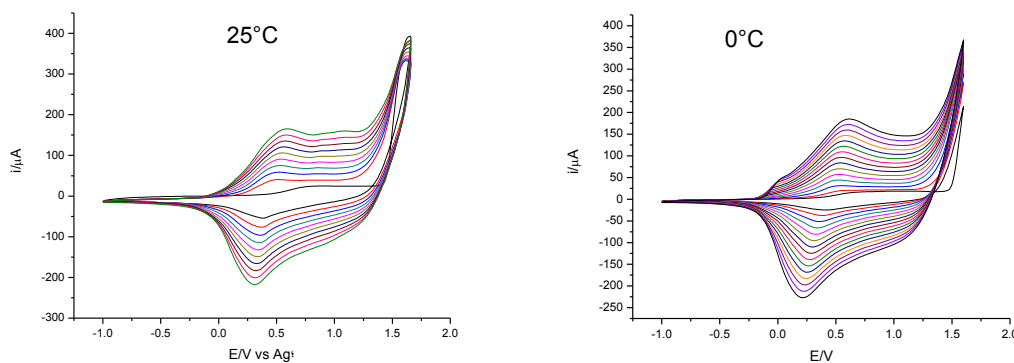


Figura 5. Dependencia de la electropolimerización en función de la temperatura para 2 películas crecidas al mismo potencial de 1.6 V, Izquierda) 10 ciclos y derecha) 15 ciclos. Películas de POXDOT crecidas sobre un electrodo de Pt, en una solución de PTBA 0.1 M en ACN.

5.2.1.3. Rango operativo

Este estudio es para conocer el potencial en el cual el POXDOT se sobreoxida y la película se vuelve ineficiente, encontrando que dicho potencial es aproximadamente de 2 V. Se puede observar de la figura 6 que en un potencial de 1.7V el POXDOT se empieza a sobreoxidar, esto se verifica al ver que se pierde cualquier tipo de simetría en la señal del POXDOT, lo cual nos deja un rango de trabajo para el estudio electroquímico de 1.4 V hasta 1.6V para ambas temperaturas.

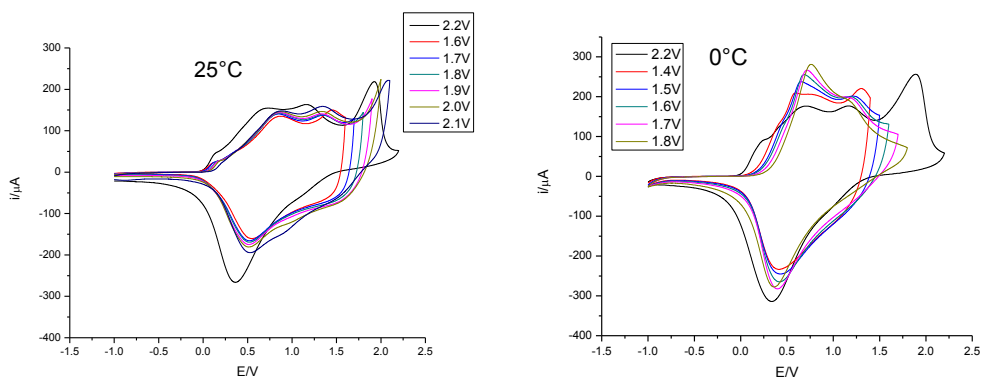


Fig. 6. Películas estudiadas en una solución de PTBA 0.1M en ACN a un E_{λ} de 1.6V.

5.2.1.4. Estabilidad de las películas del POXDOT

Todas las películas de POXDOT se les caracterizó su estabilidad con 30 ciclos de carga y descarga, efectuando barridos de potencial desde -1 V hasta 1.4, este último se encuentra dentro del rango operativo de la película. Se puede observar que este polímero tiene una buena adhesión en las zonas de carga y descarga, además de que estas son prácticamente simétricas. Fig.7.

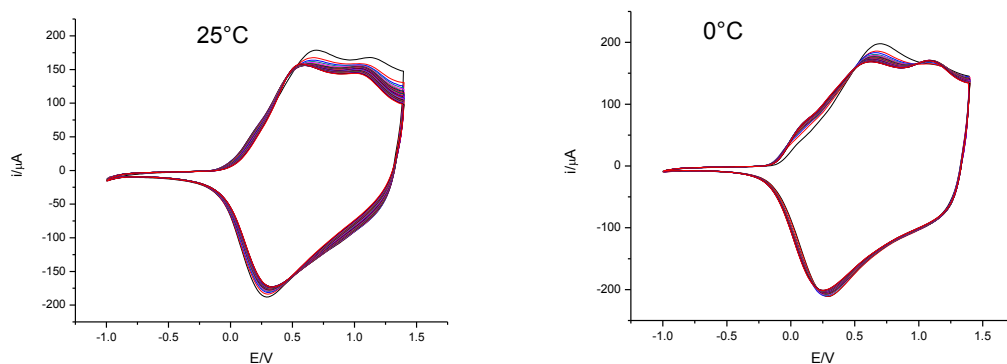


Figura 7. Estudio de la estabilidad haciendo 30 ciclos con las películas de POXDOT crecidas sobre un electrodo de Pt, a un mismo E_{λ} de 1.6V y a diferente temperatura, en una solución de PTBA 0.1M en ACN.

Además obteniendo por medio de la deconvolución de cada ciclo e integrando el área bajo la curva, todas las cargas tanto la carga anódica (Q_a) como la carga

catódica (Q_c). Graficando estas cargas para cada ciclo $Q=f(n \text{ ciclos})$ se observa que todas las películas son estables dentro del barrido de potencial establecido Fig.8.

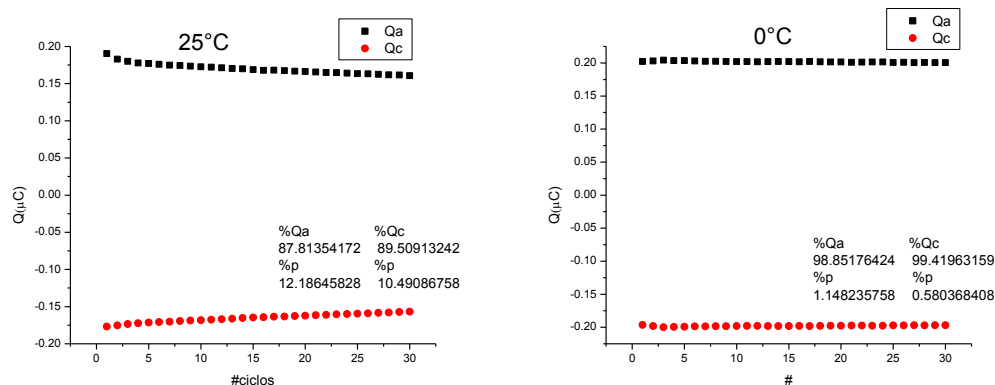


Figura 8. Carga y descarga del POXDOT en función del número de ciclos, de películas crecidas sobre un electrodo de Pt, a un mismo E_λ de 1.6V y a diferente temperatura, en una solución de PTBA 0.1M en ACN.

La carga del último ciclo se compara con el segundo ciclo (debido a que la carga del primer ciclo es muy grande por efectos energéticos), y así se calcula un porcentaje de carga final, la recopilación de estos valores para cada temperatura y cada potencial de electropolimerización de cada película se encuentra en la tabla 2.

25°C			0°C		
Potencial E_λ / % carga	%Qa	%Qc	Potencial E_λ / % carga	%Qa	%Qc
1.5 V	93.5857	94.7013	1.6 V	98.8517	99.4196
1.6V	87.8135	89.5091	1.7 V	98.7699	98.7130
1.7V	86.9021	88.3032	1.8 V	97.4742	98.0641

Tabla.2. Valores del porcentaje de carga final para cada temperatura y potencial de polimerización.

Las curvas de $Q=f(n \text{ ciclos})$ y los porcentajes de carga final muestran que las películas crecidas a bajas temperaturas son más estables, debido al mejor

empaquetamiento de los oligómeros de POXDOT sobre el electrodo a bajas temperaturas, esto provocado por la disminución de la cinética de polimerización, haciendo que el proceso de carga/descarga eficiente.

Además se encontró que: las películas para ambas temperaturas son prácticamente reversibles ya que el cociente de Q_c/Q_a va de 0.97 para casi todas las películas de POXDOT. Aunque esta reversibilidad va disminuyendo en función del potencial E_λ , ya que si este potencial es muy grande se llega a un proceso de sobreoxidación de la película de POXDOT lo que degrada a la película haciendo que el proceso redox empiece a ser ineficiente (o poco reversible). También se puede observar la dependencia de la reversibilidad en función de la temperatura, así la película alcanza los mayores valores de reversibilidad a 0°C , esto debido también por el mejor empaquetamiento de los oligómeros de POXDOT. Fig.9.

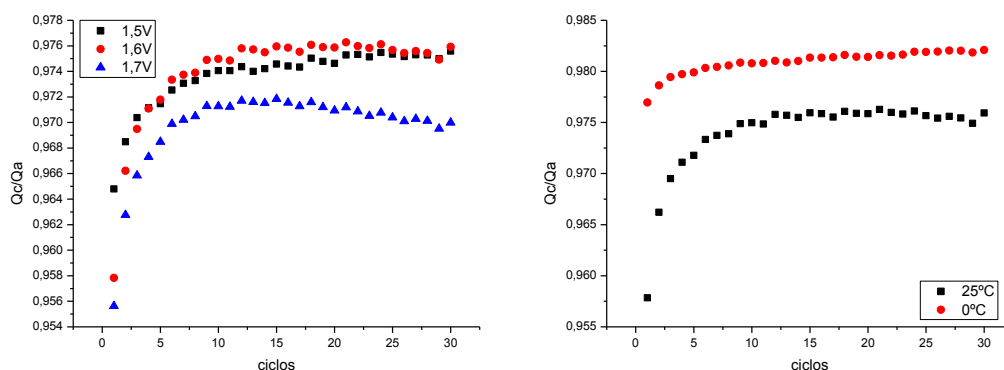


Figura 9. Izquierda) Grafico representativo del cociente Q_c/Q_a en función del número de ciclos para las películas crecidas 25°C y derecha) comparación del cociente Q_c/Q_a en función del número de ciclos para dos películas crecidas en un potencial de 1.6V a diferentes temperaturas.

5.2.1.5. Relación v vs. I_p

El estudio del cambio de la intensidad de pico anódico y catódico en función de la velocidad de barrido muestra un aumento gradual de la corriente de pico para

cada película depositada sobre el electrodo de trabajo. Fig.10. En todas las gráficas se observa una pequeña deformación de la simetría de la película a velocidades de barrido arriba de 400 mV/s, esto sucede porque el proceso redox es demasiado rápido, lo cual no nos permite observar la zona de histéresis de la película, este efecto se aprecia de mejor a bajas temperaturas.

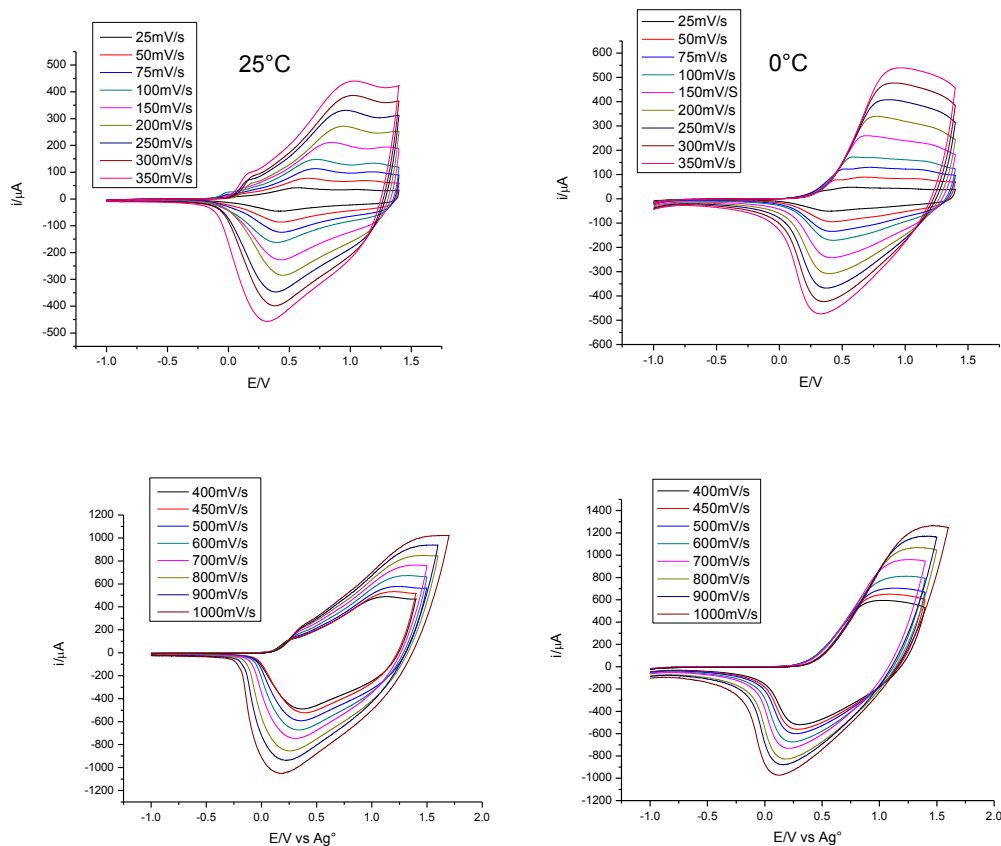


Figura 10. Estudio del comportamiento de las películas crecidas sobre un electrodo de Pt, a un mismo E_λ de 1.6V, a diferente temperatura y a diferentes velocidades de barrido, en una solución de PTBA 0.1M en ACN

Si se grafica $I_p=f(v)$ se observa que la película, para ambas temperaturas, está bien adherida sobre el electrodo ya se muestra una relación lineal entre la velocidad de barrido y la corriente de pico, la cual es debida al proceso redox que

sucede en la interfase polímero conductor- electrodo y no en la interfase electrodo-electrolito Fig.11.

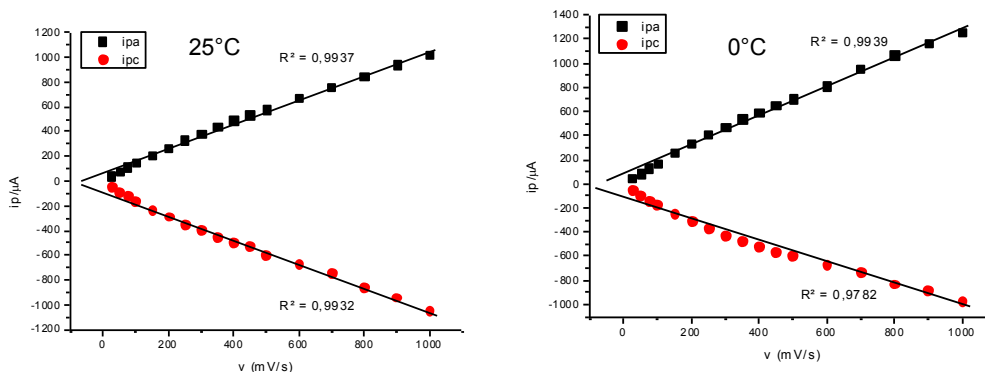


Figura 11. Graficas $i_p=f(v)$ de las películas crecidas sobre un electrodo de Pt, a un mismo E_λ de 1.6V y a diferentes temperaturas, en una solución de PTBA 0.1M en ACN.

5.2.1.6. Estudio de dopado tipo-n

Durante estos experimentos se logró observar que el POXDOT muestra una señal de reducción (dopado tipo-n) aproximadamente a -2V, además de otra señal muy pequeña alrededor de -1V esto a 25 °C. En la figura 12 se observa como al aumentar gradualmente el valor del potencial de reducción, se observan las dos señales de reducción, además de la aparición de una señal a potenciales de oxidación aproximadamente de 0.2V que no se observa en el primer ciclo de carga/descarga, el cual al llegar al potencial de -3V desaparece.

También es de notar que la simetría de la película se va perdiendo mientras se aumenta el potencial de reducción, dando un pico de corriente en el proceso de carga del POXDOT.

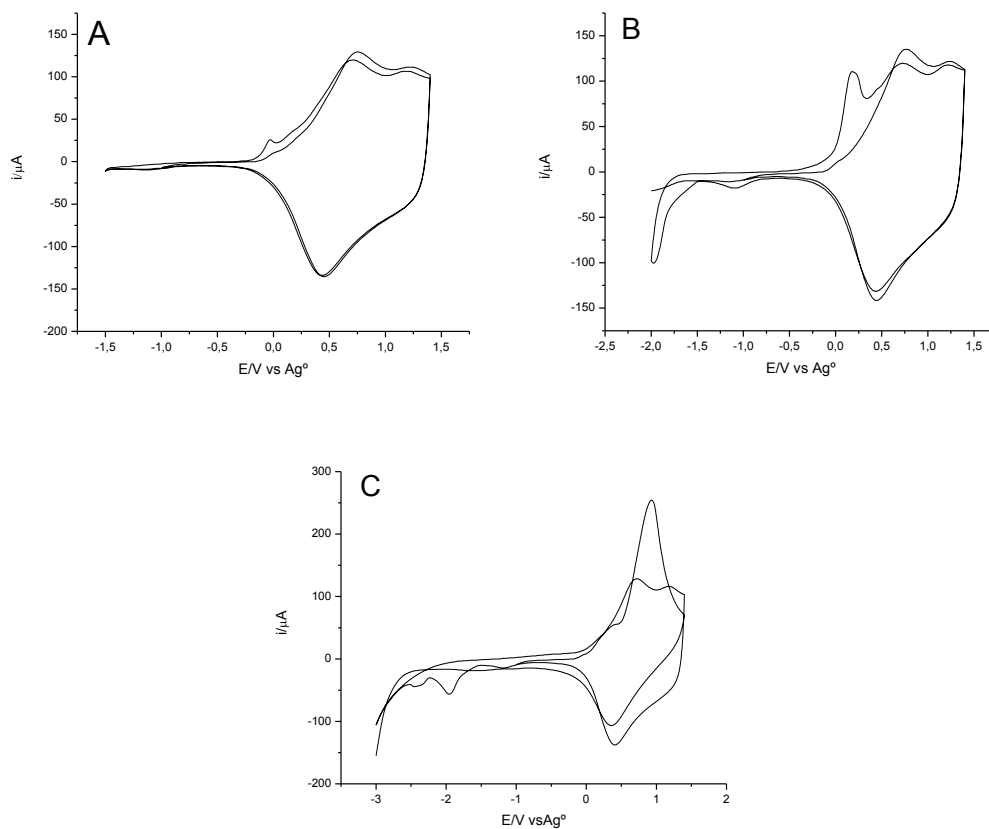


Figura 12. Dopado tipo-n para una película de POXDOT crecida a un potencial E_λ de 1.6 V a 25°C (A) dos ciclos de un barrido desde potenciales de -1.5 a 1.4 V en una solución de PTBA 0.1 M en ACN. (B) dos ciclos de un barrido desde potenciales de -2.0 a 1.4 V mismas condiciones que (A). (C) dos ciclos de un barrido desde potenciales de -3.0 a 1.4 V mismas condiciones que (A).

Cuando se utilizan películas crecidas a 0°C se observa que se pierde el primer pico de reducción que se encontraba aproximadamente a -1V y que la intensidad de corriente del segundo pico de reducción que se encuentra en -2V disminuye. De igual manera la segunda señal de oxidación, que aparece aproximadamente a 0.2V, solo se observa cuando se hace un barrido desde -2V con una intensidad de corriente muy baja. Se observa de nuevo que la simetría de las señales de las películas cambia acompañado del crecimiento de un pico de corriente en el proceso de carga Fig.13.

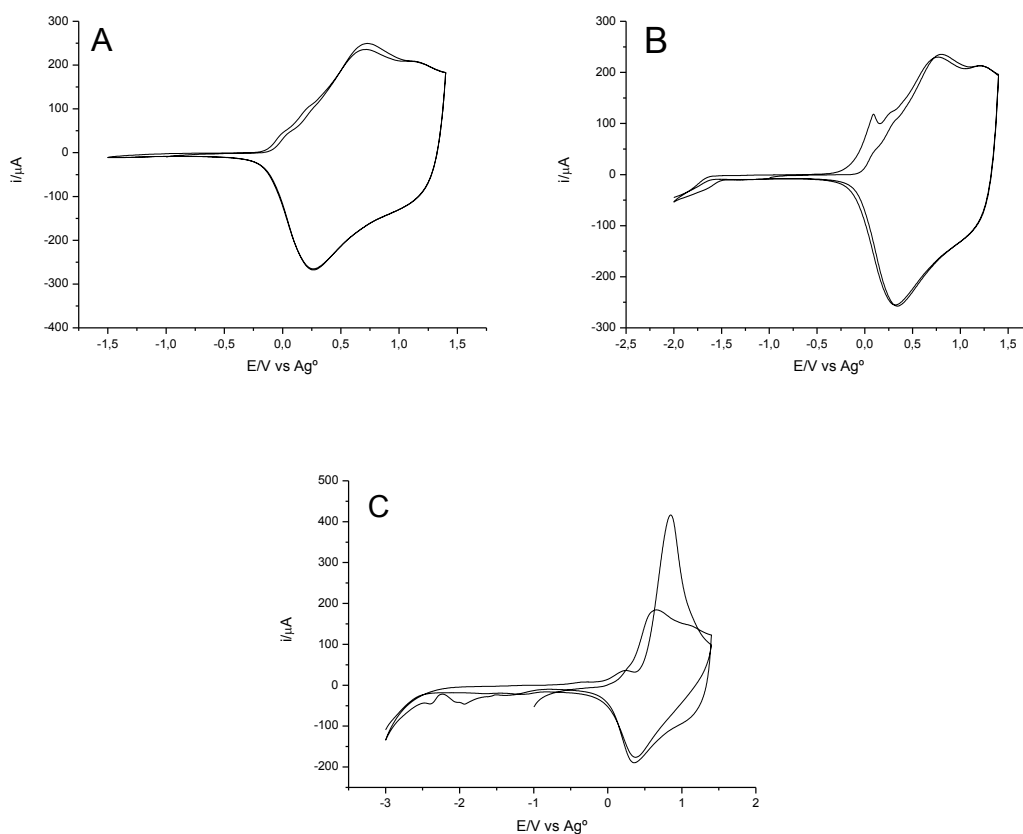


Figura 13. Estudio del dopado tipo n para una película de POXDOT crecida a un potencial E_x de 1.6 V a 0°C (A) dos ciclos de un barrido desde potenciales de -1.5 a 1.4 V en una solución de PTBA 0.1 M en ACN, (B) dos ciclos de un barrido desde potenciales de -2.0 a 1.4 V mismas condiciones que (A), (C) dos ciclos de un barrido desde potenciales de -3.0 a 1.4 V mismas condiciones que (A).

Heinze et al ^[57] muestran que la presencia de señales a potenciales de reducción, durante los experimentos voltamperométricos, se pueden explicar por la formación de especies estables generados durante la electropolimerización llamados σ -dímeros. Por tanto se puede pensar que la señal que aparece a -2V es la reducción del intermediario σ -dímero de las películas de OXDOT.

Los estudios de estabilidad después de un dopado tipo-n nos muestran que las películas para ambas temperaturas tienen un primer ciclo en el cual la simetría se

pierde, pero pasado este, la señal voltamperométrica se vuelve simétrica, aunque se pierde la forma de la señal original Fig.14.

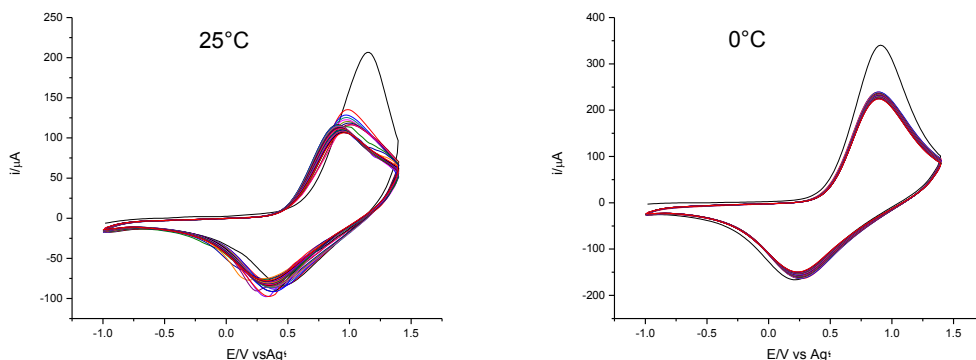


Figura 14. Estudios de estabilidad de películas de OXDOT crecidas a un potencial E_{λ} de 1.6 V en una solución de PTBA 0.1 M en ACN, después de efectuar un barrido de dopado tipo-n izquierda) 30 ciclos de un barrido desde potenciales de -1.0 a 1.4 V. derecha) 30 ciclos de un barrido desde potenciales de -1.0 a 1.4 V.

Esto puede explicarse por una reestructuración de la red polimérica ocasionado por la inserción de cationes en el momento de la reducción (dopado tipo-n), ya que durante la electropolimerización la inserción es de aniones teniendo un acomodo de la red polimérica capaz de poder mantener la entrada y salida (durante el proceso carga/descarga) de estos. Por tanto cuando sucede la reducción del polímero (por consecuencia la inserción de cationes) la película de polímero conductor se reacomoda, e incluso algunos de estos cationes pudiesen quedar dentro de la red polimérica, lo que causa que la señal de carga/descarga cambie drásticamente y no se pueda recuperar.

Al obtener las cargas anódica y catódica por medio de la deconvolución y graficando estas en función del número de ciclos, se observa que las películas de POXDOT pierden una gran cantidad de carga, si se compara con cuanta carga

fueron crecidas. En las películas con una carga de $0.2\mu\text{C}$, se observa que después de la reducción, la película crecida a 25°C tiene una carga aproximada de $0.08\mu\text{C}$ y la crecida a 0°C de $0.15\mu\text{C}$, lo que nos indica que se está perdiendo el 60% y el 25% respectivamente, esto provocado por la posible reestructuración de la red polimerica Fig.15.

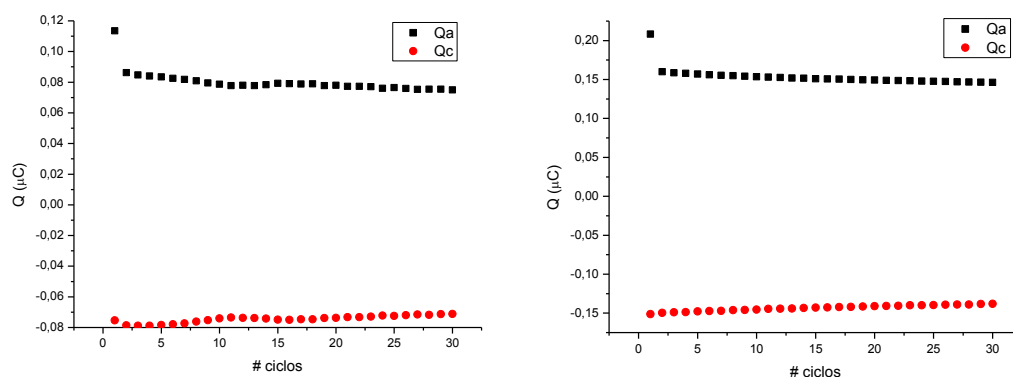


Figura 15. Carga y descarga del POXDOT en función del número de ciclos, después de un dopado de tipo-n, de películas crecidas sobre un electrodo de Pt, a un mismo E_λ de 1.6V y a diferente temperatura (izquierda) a 25°C y (derecha) a 0°C en una solución de PTBA 0.1M en ACN.

Al obtener el cociente Q_c/Q_a , se observa que las películas crecidas a menor potencial son más reversibles que las crecidas a mayor potencial, después de la reducción, esto por efecto de sobreoxidación durante la electropolimerización. Además se observa que la temperatura no tiene una gran influencia en la reversibilidad de estas películas, puesto que no la afecta. Esto no es lo que sucede en las películas que solo son oxidadas (dopado tipo-p), ya que en dichas películas la reversibilidad tiene una gran influencia de la temperatura (por el buen empaquetamiento de oligómeros a 0°C).

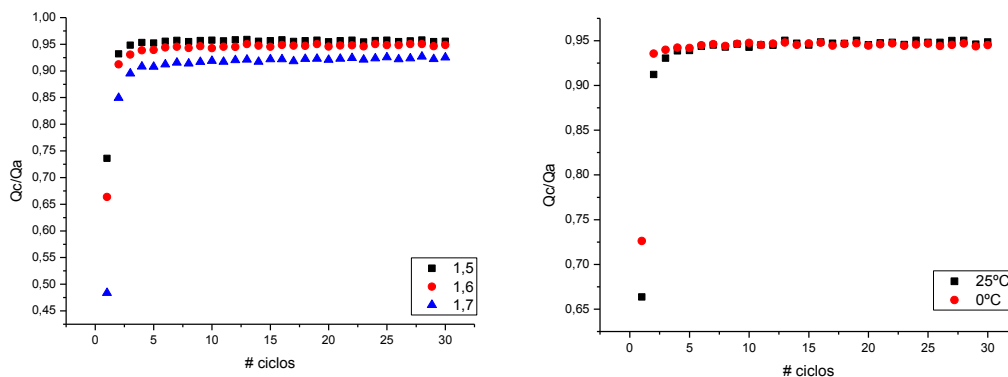


Figura 16. Grafico del cociente Q_c/Q_a en función del número de ciclos para películas crecidas a izquierda) 25 °C y diferentes potenciales y derecha) a diferentes temperaturas y a 1.6V. Ambas después de efectuar un barrido de dopado tipo-n

Al comparar el cociente Q_c/Q_a de las películas que solo fueron oxidadas con las que fueron reducidas, se observa que estas películas se vuelven menos reversibles cuando son reducidas. Además de que esta disminución de reversibilidad es mayor a bajas temperaturas.

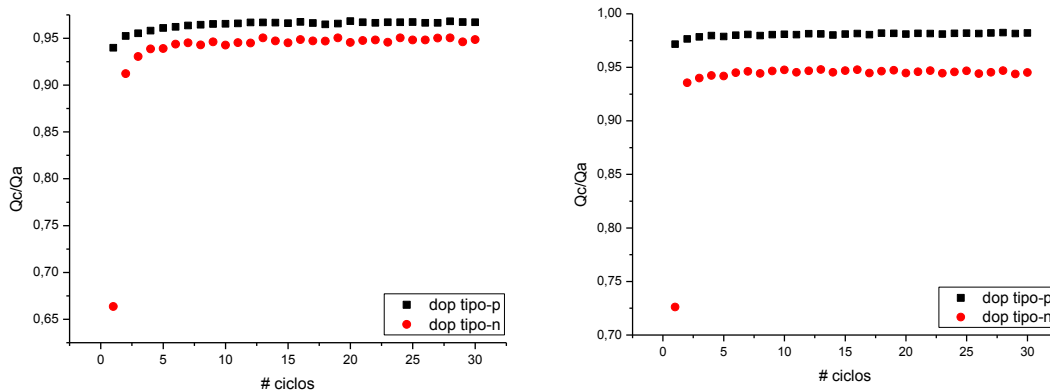


Figura 17. Comparación del cociente Q_c/Q_a en función del número de ciclos para izquierda) dos películas crecidas 25 °C, una con un dopado tipo-n y la otra con dopado tipo-p y derecha) para dos películas crecidas 0°C. Todas las películas fueron crecidas a un potencial de 1.6V.

Por tanto la reducción (dopado tipo-n) si altera el empaquetamiento de las películas a ambas temperaturas, dejándolas con un ordenamiento similar, aunque afecta de mayor manera a las crecidas a 0°C.

5.2.1.7. Nivel de dopado

Los valores calculados por medio de la ecuación de y (ecuación 2) se encuentran presentados en la tabla 3. Estos nos muestran que el almacenamiento de carga en ambas temperaturas tiene un máximo a un E_λ de 1.6V. También se observa una dependencia del nivel de dopado con respecto a la temperatura ya que si la temperatura de polimerización disminuye, el almacenamiento de carga es menor.

E_λ (V) /temperatura	25°C	0°C
1.5	0,58328	0,44133
1.6	0,616	0,50807
1.7	0,55568	0,47827

Tabla 3. Valores del nivel de dopado y para cada película de POXDOT

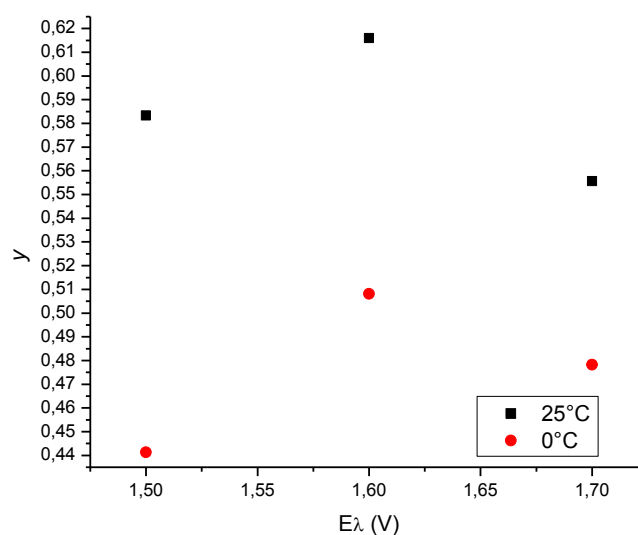


Figura 18. Nivel de dopado (y) en función del E_λ para 25°C y 0°C

Estos valores aunque son reproducibles por la misma técnica no son confiables ya que se encuentran fuera del rango común del nivel de dopado ($y \leq 0.3$ aproximadamente), si estos valores fueran reales implicaría que más de la mitad de unidades de OXDOT del polímero estarían cargadas. Esto puede suceder por que no se pueden eliminar algunos procesos capacitivos que suceden durante la electropolimerización y estos pueden afectar el cálculo del nivel de dopado, es por esto que se utilizará otra técnica (cronoamperometría) para poder verificar estos valores y compararlos.

5.2.2. Determinación del nivel de dopado por cronoamperometría.

Para este estudio se escogieron 4 potenciales E_λ iguales para cada temperatura, esto para poder comparar los valores del nivel de dopado (y) en función del E_λ . Los potenciales fueron 1.5V, 1.6V, 1.7V y 1.8V, tratando de tener una carga para cada película alrededor de 0.15mC, debido a que es complicado obtener la misma carga de los experimentos voltamperométricos (0.2 μ C). Como segundo potencial se tomo el valor de 0.3V para todos los experimentos, por que los estudios voltamperométricos muestran que es en ese valor donde se encuentra la corriente de pico de reducción del POXDOT.

Se lograron obtener películas de POXDOT depositadas sobre el electrodo de trabajo demostrando que esta es una buena técnica para la electropolimerización, además de que se observa un aumento de corriente en función del número de repeticiones en un mismo potencial, lo cual nos muestra que si se deposita polímero sobre el electrodo durante cada repetición. Fig. 19.

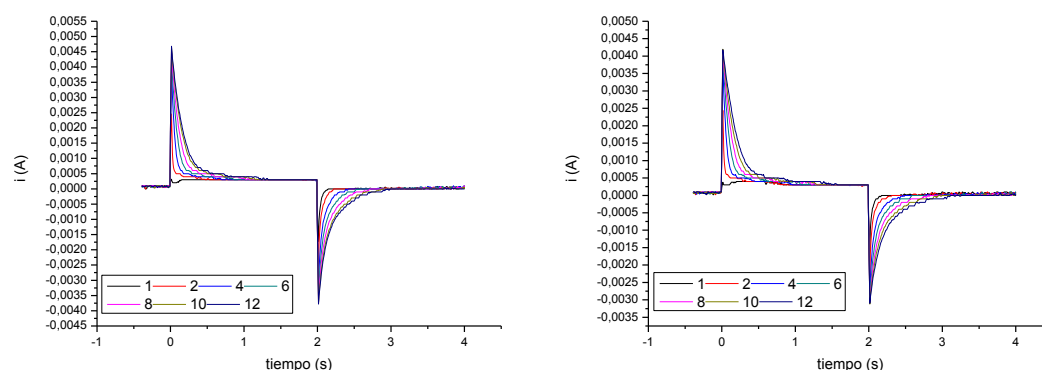


Fig.19. Electropolimerización del OXDOT por medio de la cronoamperometría función de la temperatura para 2 películas crecidas al mismo potencial de 1.6 V, (Izquierda) a 25 °C, 17 ciclos y (derecha) a 0 °C, 12 ciclos. Películas de POXDOT crecidas sobre un electrodo de Pt, en una solución de PTBA 0.1 M en ACN.

Al integrar el área bajo cada curva y efectuar el tratamiento correspondiente de los datos, para cada película, se lograron obtener los correspondientes valores del nivel de dopado, los cuales se encuentran en la tabla 4.

E_{λ} /temperatura	25°C	0°C
1.5	0.14008	0.16376
1.6	0.24368	0.20229
1.7	0.21063	0.17952
1.8	0.12333	0.12071

Tabla 4. Valores de de nivel de dopado (y) durante la electropolimerización del OXDOT por medio de la cronoamperometría.

Si se grafica el valor del nivel de dopado (y) en función del potencial E_{λ} se obtiene la figura 20, la cual nos muestra un máximo en un potencial de 1.6V y una disminución en potenciales de 1.5V y 1.7V. Se puede observar también que la

temperatura reduce la capacidad de carga del POXDOT, pero se observa que al potencial de 1.5V esto se invierte.

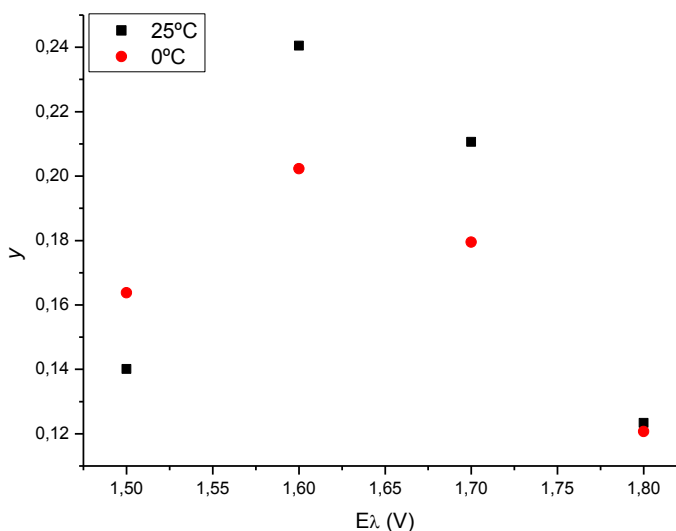


Figura 20. Nivel de dopado (y) en función del $E\lambda$ para 25°C y 0°C

Si se comparan estos resultados con los obtenidos por el método voltamperométrico, se observa que la tendencia de las graficas es la misma, encontrando los máximos a 1.6V. Se observa de inmediato que los valores obtenidos por cronoamperometría se encuentran dentro del intervalo normal de nivel de dopado no como los obtenidos por voltamperometría cíclica. Estudios realizados por Harima et al^[19] muestran que no existe una dependencia del nivel de dopado con la carga de polimerización (o grueso de la película) sino que este dopado solo depende del potencial de carga, por tanto se pueden comparar estos valores de nivel de dopado y concluir que por medio de la cronoamperometría se puede determinar de mejor manera el nivel de dopado de las películas de POXDOT.

5.2.3. Medición de la conductancia In-situ.

5.2.3.1. Electropolimerización del OXDOT

Al realizar la electropolimerización sobre el micro electrodo interdigital se observó el clásico aumento de corriente a potenciales por debajo del potencial de inversión E_{λ} lo que indica crecimiento de polímero sobre la superficie del electrodo. Además en este experimento se puede observar el aumento de la conductancia en función del número de ciclos de electropolimerización. Se observó que el valor de conductancia del polímero aumenta al depositarse material electro activo sobre el electrodo, hasta llegar a un punto máximo de conductancia en el cual no importa cuántos ciclos se hagan, o cuanto polímero se deposite, la conductancia no aumenta Fig.21.

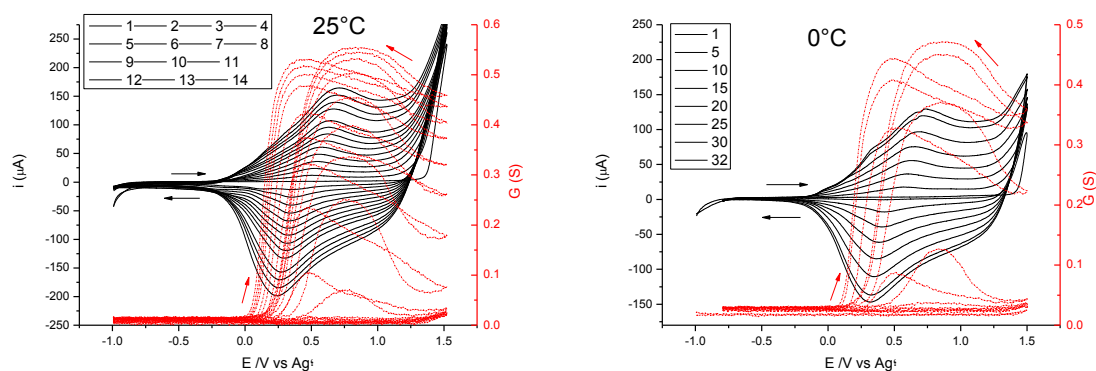


Figura. 21. Crecimiento de la conductancia en función de la temperatura para 2 películas crecidas al mismo potencial de 1.5 V, (Izquierda) 14 ciclos y (derecha) 32 ciclos. Películas de POXDOT crecidas sobre un microelectrodo interdigital de Pt, en una solución de PTBA 0.1 M en ACN.

También con esta técnica se puede verificar de nueva cuenta que la cinética de polimerización se vuelve lenta al disminuir la temperatura. Se observa que se necesitan más ciclos para los experimentos efectuados a 0°C (aproximadamente de 5 ciclos dependiendo del E_{λ}) para observar la primera señal de conductancia.

En los experimentos realizados a 25°C se necesitan, dependiendo del potencial E_{λ} , únicamente 2 ciclos para poder observar una señal de conductancia.

Además se observa el fenómeno de la histéresis durante la voltamperometría cíclica y la conductancia; esta es la tendencia de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha generado. Este fenómeno se conserva durante todas las polimerizaciones, lo que nos permite concluir que la propiedad de conductividad se mantiene durante el barrido de potencial. Este fenómeno, durante el proceso de carga/descarga, puede ser explicado por la existencia de acoplamientos internos entre las cadenas de polímero conductor o “ σ -dimeros” entre carbocationes (o carbaniones), y estos se estabilizan a potenciales de oxidación más grandes que los que necesita el polímero neutro.^[58]

En la tabla 5 se muestran los valores de la conductancia en el primer ciclo y el último ciclo durante las polimerizaciones para cada temperatura y cada E_{λ} . Se puede observar que durante el primer ciclo se tienen valores de conductancia muy pequeños y después de la electropolimerización se tiene un valor alto de conductancia.

E λ / ciclo	Temperatura					
	25°C			0°C		
	1.4V	1.5V	1.7V	1.5V	1.6V	1.7V
Inicial	0.006 S	0.003 S	0.015 S	0.103 S	0.026 S	0.021 S
Final	0.2613 S	0.5416 S	0.5772 S	0.4569 S	0.5079 S	0.3004 S

Tabla 5. Valores de conductancia durante la electropolimerización del OXDOT.

La conductancia de las películas de POXDOT se mantiene en un rango de 0.5 S con dos excepciones, la película crecida a 1.4V a 25°C y a 1.7V a 0°C, una posible

explicación es que para la primera película, no se tiene la suficiente cantidad de material electroactivo sobre el electrodo para proporcionar un alto valor de conductividad, y para la segunda película que se polimerizó a potenciales de sobreoxidación lo que genera una película inestable lo que se ve reflejado en su conductancia.

5.2.3.2. Estabilidad monitoreando la conductancia de las películas de POXDOT

A todas las películas crecidas por este método se les realizó estudios de estabilidad haciendo barridos de -1V a 1V a una velocidad de barrido $v=10\text{mV/s}$ por 30 ciclos. Se observa que las películas tienen una buena adhesión en las zonas de carga y descarga y que son casi prácticamente simétricas, de estos experimentos varias cosas son de resaltar:

- Se observa que la película crecida a 1.4V a 25°C la conductancia decae en función del número de ciclos hasta casi desaparecer pero la señal voltamperométrica no se pierde, además de que sigue siendo parcialmente reversible ($Q_c/Q_a \cong 0.7$) Fig.22.

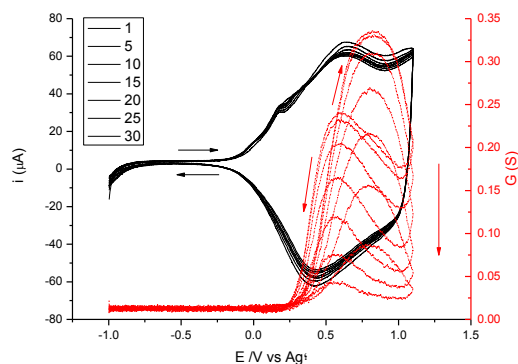


Figura. 22. Estudio de la estabilidad haciendo 30 ciclos de una película de PXDOT crecida sobre un microelectrodo interdigital de Pt, a un E_{λ} de 1.4V a 25 °C en una solución de PTBA 0.1M en ACN.

- Al comparar las películas crecidas a un mismo potencial 1.5V para ambas temperaturas se observa que ambas películas son prácticamente reversibles, que no se pierde mucha conductancia con el paso de los ciclos, en cambio se pierde un poco de corriente con el paso de los ciclos. Sin embargo, se observa que a bajas temperaturas se logra generar una especie polimérica de cadena más larga. Esto provoca una mayor histéresis en la conductancia, que se identifica en una pequeña meseta en la grafica de conductancia (G vs E) por debajo del potencial en el cual se oxida la película de POXDOT (debajo de 0.5V) Fig. 23.

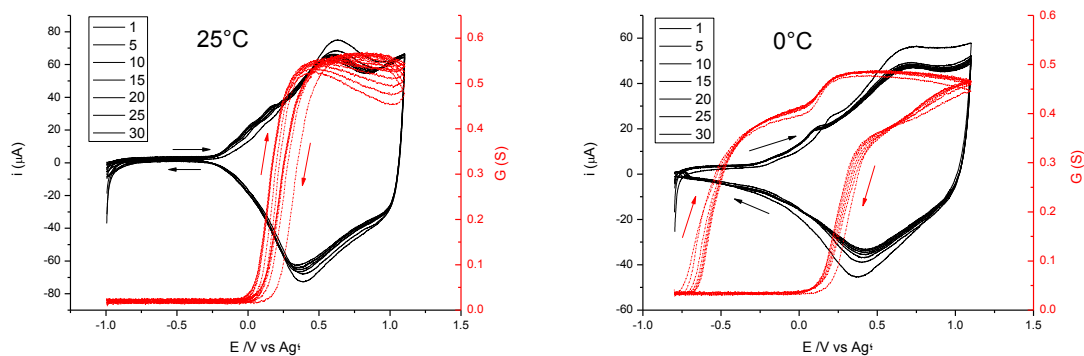


Figura. 23. Estudio de la estabilidad haciendo 30 ciclos con las películas de POXDOT crecidas sobre un microelectrodo interdigital de Pt, a un mismo E_{λ} de 1.5V y a diferente temperatura, en una solución de PTBA 0.1M en ACN.

- Con respecto a la estabilidad de las películas se puede observar que no se sigue la misma tendencia que con el estudio voltamperométrico ya que las películas crecidas a temperaturas bajas (0°C) son menos estables que las películas crecidas a temperatura ambiente (25°C).

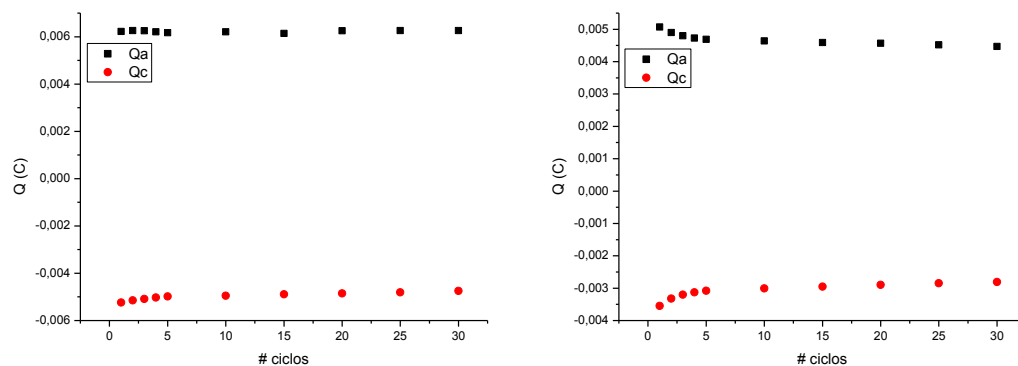


Figura 24. Carga y descarga del POXDOT en función del número de ciclos, de películas crecidas sobre un microelectrodo interdigital de Pt, a un mismo E_{λ} de 1.5V y a diferente temperatura (izquierda) a 25°C con un porcentaje de carga final de $Q_c=0.922$ $Q_a=0.984$ y derecha) a 0°C con un porcentaje de carga final de $Q_c=0.846$ $Q_a=0.912$, en una solución de PTBA 0.1M en ACN.

- Se observa que el proceso es reversible pero que esta reversibilidad empieza a disminuir con el paso de los ciclos, además de que el potencial de electropolimerización influye en este proceso ya que mientras es mas alto el potencial E_{λ} , sin llegar a la sobreoxidación, el valor del cociente Q_c/Q_a aumenta.

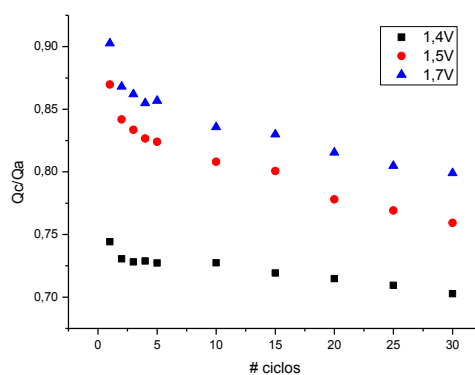


Figura 25. Gráfico representativo del cociente Q_c/Q_a en función del número de ciclos para las películas crecidas a 25 °C.

- Determinando los valores de conductancia inicial y final de cada película durante los experimentos de estabilidad se obtiene la tabla 6, en la cual se puede observar que la conductancia decrece de manera significativa en la película crecida a 1,4V a 25°C y que la conductancia para las películas de POXDOT varía entre 0,4-0,5 S.

	Temperatura					
	25°C			0°C		
E λ / ciclo	1.4V	1.5V	1.7V	1.5V	1.6V	1.7V
1	0.2881	0.5549	0.5765	0.4738	0.5147	0.3542
30	0.0654	0.5372	0.5261	0.4722	0.5092	0.3532

Tabla 6. Valores de conductancia durante los experimentos de estabilidad de las películas de POXDOT.

- También se observa que las películas crecidas a potenciales de pico (el potencial que tiene un máximo de corriente), 1.5V a 25°C y 1.6V a 0°C, el decaimiento de la conductancia es muy pequeño a comparación de las otras películas de POXDOT, mas para la película crecida a 1.6V a 0°C Fig.26.

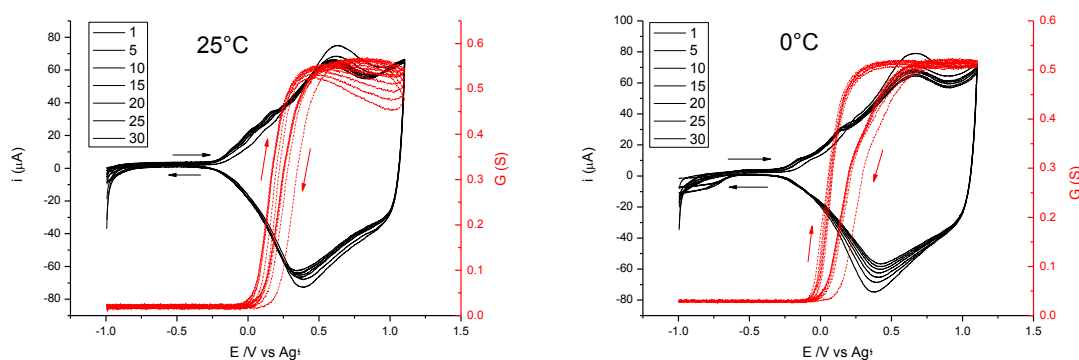


Figura 26. Efecto del potencial E λ sobre la conductancia para izquierda) película crecida a 1.5V a 25°C y derecha) película crecida a 1.6V a 0°C haciendo 30 ciclos con películas de POXDOT crecidas sobre un microelectrodo interdigital de Pt, en una solución de PTBA 0.1M en ACN.

6. Conclusiones

Se logró con éxito la síntesis del orto-xilen-3,4-dioxitiofeno, además de que éste polimeriza eficientemente en el medio de estudio para generar el polímero conductor POXDOT en ambas temperaturas.

Se observa que la cinética de polimerización disminuye al disminuir la temperatura y que el polímero obtenido presenta buena adhesión y las regiones de carga - descarga se encuentran bien definidas, además de que son prácticamente simétricas siendo éstas altamente reversibles y que las películas de POXDOT son más estables cuando se polimerizan a temperaturas bajas.

Las películas crecidas a potenciales de pico (1.6V) y temperaturas ambiente tienen mayor capacidad de almacenamiento de carga.

Se obtuvieron valores más reales de nivel de dopado (y) por la técnica de cronoamperometría y estos valores tienen la misma tendencia que los valores obtenidos por medio de la voltamperometría cíclica.

La conductancia de las películas de POXDOT varía entre alrededor de 0.5 S para todas las películas en ambas temperaturas.

El decaimiento de conductancia es menor en películas crecidas en potenciales de pico (1.5 V a 25°C y 1.6 V a 0°C) durante los experimentos de estabilidad.

Se observa que la conductancia depende de la cantidad de material electroactivo depositado sobre el electrodo interdigital, hasta llegar a un máximo de conductancia, en el cual no importa la cantidad de polímero la conductancia no aumenta.

7. Bibliográfia

- [1] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 578. 1013.
- [2] J. Heeger, *J. Physical. Chem.* **2001**. 36. 105.
- [3] M. S. Freund, B. Deore, *Self-Doped Conducting Polymers*, Wiley: England, **2007**.
- [4] J. Heinze. *Synthetic Metals.* **1991**. 43. 2805.
- [5] A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl. *Chemical Reviews* **1988**. 88. 183.
- [6] R. B. Seymour, *Conductive Polymers; Polymer Science and Technology*, Plenum Press, New York, **1981**.
- [7] K. M. Maness, R. H. Terrill, T. J. Meyer, R. W. Murray, R. M. Wightman. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**. 118. 10609.
- [8] P.G. Pickup, R.A. Osteryoung, *J. Electrochemical Soc.* **1983**. 130. 1967.
- [9] P.G. Pickup, R.A. Osteryoung. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**. 106. 2294.
- [10] P.G. Pickup, R.W, Murray. *J. Electrochemical Soc.* **1984**.131. 833.
- [11] R. Dupon, D. H. Whitmore, D. F. Shriver. *J. Electrochemical Soc.* **1981**. 128. 715.
- [12] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of conducting polymers*; Marcel Dekker: New York, 1998.
- [13] C.P Andrieux, P. Hapiot, P. Audebert, L. Nguyen Dinh An, L. Groenendaal, W. Meijer. *Chem. Mater.* **1997**. 9. 723.
- [14] P. Audebert, S. Sandki, F. Miomandre, P. Hapiot, K. Chane-Ching. *New J. Chem.* **2003**. 27. 798.

-
- [15] R. Naudin, N. El Mehdi, C. Soucy, L. Breau, D. Blenger. *Chem. Mater.* **2001**. 13. 634.
- [16] G. A. Sotzing, K. Lee. *Macromolecules*, **2002**. 35. 7281.
- [17] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**. 100. 1013.
- [18] Y. Harima, T. Kunugi, K. Yamashita, M. Shiotani. *Chem. Phys. Letters.* **2000**. 317. 310.
- [19] H. Tang, L. Zhu, Y. Harima, K. Yamashita. *Synthetic metals.* **2000**. 110. 105.
- [20] Y. Harima, T. Eguchi, K. Yamashita. *Synthetic Metals.* **1998**. 95. 69.
- [21] Y. Harima, H. Tang, L. Zhu, K. Yamashita, J. Ohshita, A. Kunai. *J. Electroanal. Chem.* **1999**. 472. 157.
- [22] L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybright, and J. R. Reynolds. *Adv Mater* **2003**. 15. 855.
- [23] F. Jonas, G. Heywang, W. Schmidtberg, J. Heinze, M. Dietrich. **1988**. EP 339 340 (Bayer AG), Prior: 22 April 1988.
- [24] a) Bayer AG, Eur. Patent 339 340, 1988. b) F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Met.* **1991**. 41. 831. c) G. Heywang, F. Jonas. *Adv. Mater.* **1992**, 4, 116. d) I. Winter, C. Reece, J. Hormes, G. Heywang, F. Jonas. *Chem. Phys.* **1995**, 194, 207.
- [25] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds. *Adv. Mater.*, **2000**. 12. 481.
- [26] J. Roncali, *Chem. Rev.* 1992. 92. 711.

-
- [27] V. Noel, H Randriamahazaka, C. Chevrot, *J. Electroanal. Chem.* **2003**. 542. 33.
- [28] V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar, M. B. Sahasrabudhe, *Tetrahedron*. **1967**. 23. 2437.
- [29] B. A. Frontana-Urbe, J. Heinze. *Tetrahedron Letters*. **2006**. 47. 4635.
- [30] F. Jonasand, W. Krafft. **1990**. EP 440 957 (Bayer AG), Prior: 8 February 1990.
- [31] C.P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J.M. Savéant. *J. Phys. Chem.* **1991**. 95. 10158.
- [32] M.L. Marcos, I. Rodríguez y J. González Velasco, *Electrochim. Acta*. **1987**. 32. 1453
- [33] J.C. Lacroix, F. Maurel, P.C. Lacaze. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**. 123. 1989.
- [34] M. Zhou, M. Pagels, B. Geschle, J. Heinze, *J. Phys. Chem.* **2002**. 106. 10065.
- [35] Y. Kishimoto, M. Itou, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori. *Macromolecules*. **1995**. 28. 6662.
- [36] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**. 116. 12131.
- [37] Y. Kishimoto, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori. *Macromolecules*. **1996**. 29. 5054.
- [38] S. Koltzenburg, E. Eder, F. Stelzer, O. Nuyken. *Macromolecules*. **1999**. 32. 21.
- [39] M. Nakano, T. Masuda, T. Higashimura. *Macromolecules*. **1994**. 27. 1344.

-
- [40] J. R. Garcia, L. O. Perez, M. R. Fernández, J. Gruber, F. C. Nart, *J. Solid State electrochem.* **2004.** 8. 122.
- [41] J. H. P. Utley, Y. Gao, J. Gruber, Y. Zhang, A. Muñoz-Escalona. *J. Mater Chem.* **1995.** 5. 1837.
- [42] J. H. P Utley, J. Gruber, *J. Mater. Chem.* **2002.** 12. 1613.
- [43] R. H. J. Schmitz, K. Juttner, *Electrochimica acta.* **1999.** 44. 1627.
- [44] P. Tschuncky, J. Heinze, A. Smie, G. Engelmann, G. Koßmehl, *J. Electroanal. Chem.* **1997.** 433. 233.
- [45] S.W. Feldberg. *J. Am. Chem. Soc.* **1984.** 106. 4671.
- [46] T.Fernandez-Otero, *Revista Iberoamericana de polímeros*, 4 (**2003**).
- [47] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods. Fundamentals and applications*, 2^{da} ed.2001.
- [48] Tesis doctoral, Espíndola Zarría Pamela, Facultad de Química, farmacia e investigaciones geológicas de la Universidad de Albert-Ludwigs, Freiburg Alemania.
- [49] S. Sukeerthi, A.Q. Contractor, *Chem. Mater.* **1998.** 10. 2412.
- [50] G. Schiavon, S. sitran, G. Zotti, *Synthetic metals.* **1989.** 32. 209.
- [51] P. H. Aubert, L. Groenendaal, F. Louwet, L. Lutsen, D. Vanderzande, G. Zotti, *Synthetic Metals.* **2002.** 126. 193.
- [52] P. Bøggild, F. Grey, *Advance materials*, **2000.** 12. 947.
- [53] N. F. Sheppard, Jr., R. C. Tucker, C. Wu, *Anal. Chem.* **1993.** 65. 1199.
- [54] A. Smie, A. Synowczyk, J. Heinze, R. Alle, P. Tschuncky, G. Götz, P. Bäuerle, *J. Electroanal. Chem.* **1998.** 452. 87.

[55] M. Skompska, J. Mieczkowski, R. Holze, J. Heinze, *J. Electroanal. Chem.* **2005**, 577, 9.

[56] B. Sankaran, R. R. John. *Macromolecules*. **1997**, 30, 2582.

[57] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas. *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 369, 87.

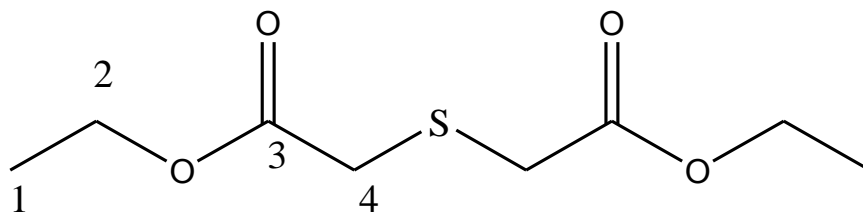
[58] J. Heinze, H. John, M. Dietrich, P. Tschuncky. *Synthetic metals*. **2001**, 119, 49.

[59] E. M. Genies, A. A. Syed, *Synth. Met.*, **1984**, 10, 21.

8. Espectros de compuestos sintetizados.

A continuación se presentan los espectros de resonancia magnética de ^1H , ^{13}C , espectroscopia de masas de baja resolución, e IR de todos los compuestos sintetizados durante la realización de esta tesis, con los cuales se comprueba la obtención de dichos compuestos.

Dietil-2,2-tiodiacetato



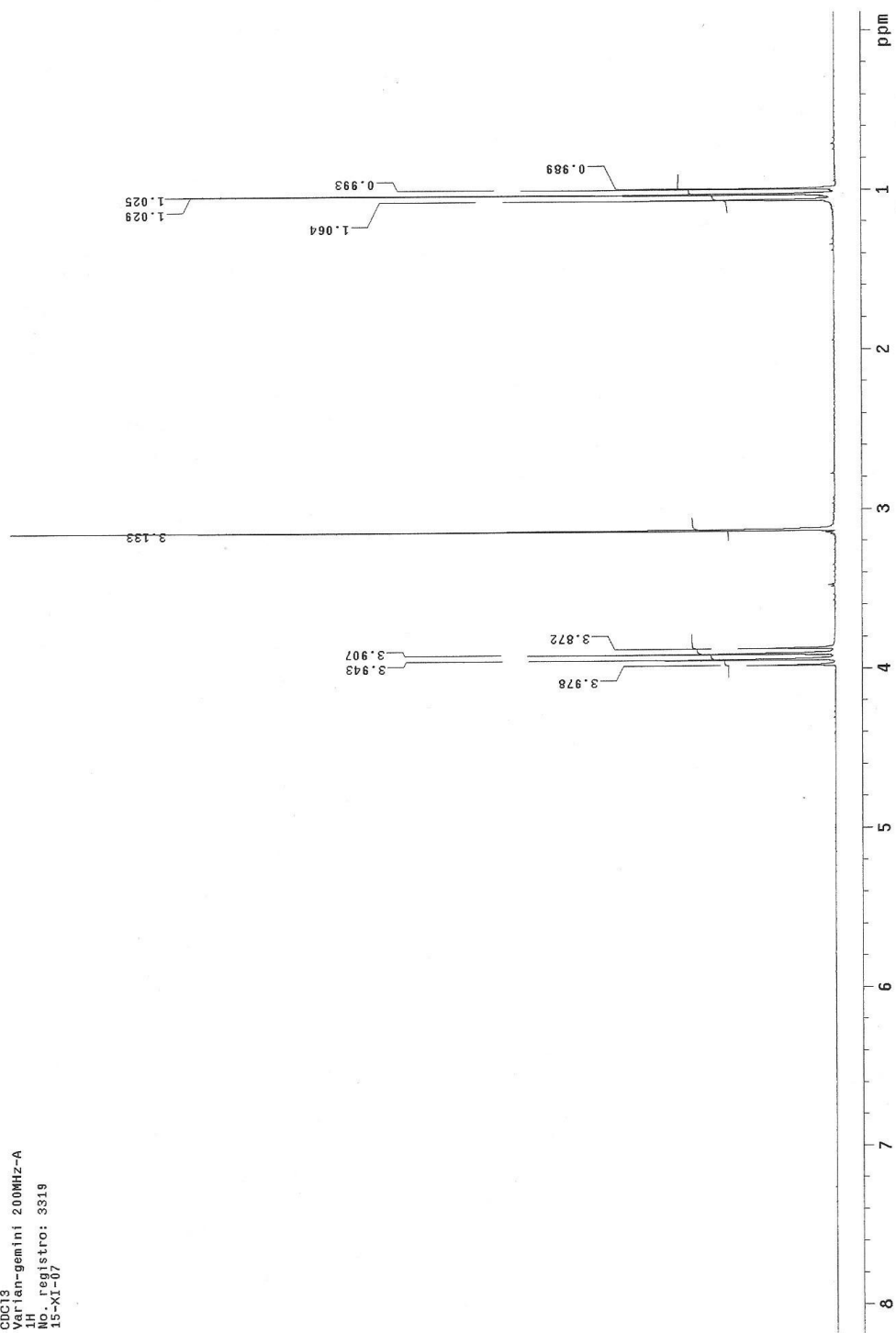
Fracción destilada entre 150-167°C.

El producto es un líquido amarillo con un fuerte olor.

#	¹³ C δ(ppm)	¹ H δ(ppm)	Multiplicidad
1	13.42	1.02	(6H) t, J _{1,2} = 6.4 Hz
2	60.61	3.9	(4H) c, J _{2,1} =7.2 Hz
3	168.96	-	-
4	32.86	3.13	(4H), s

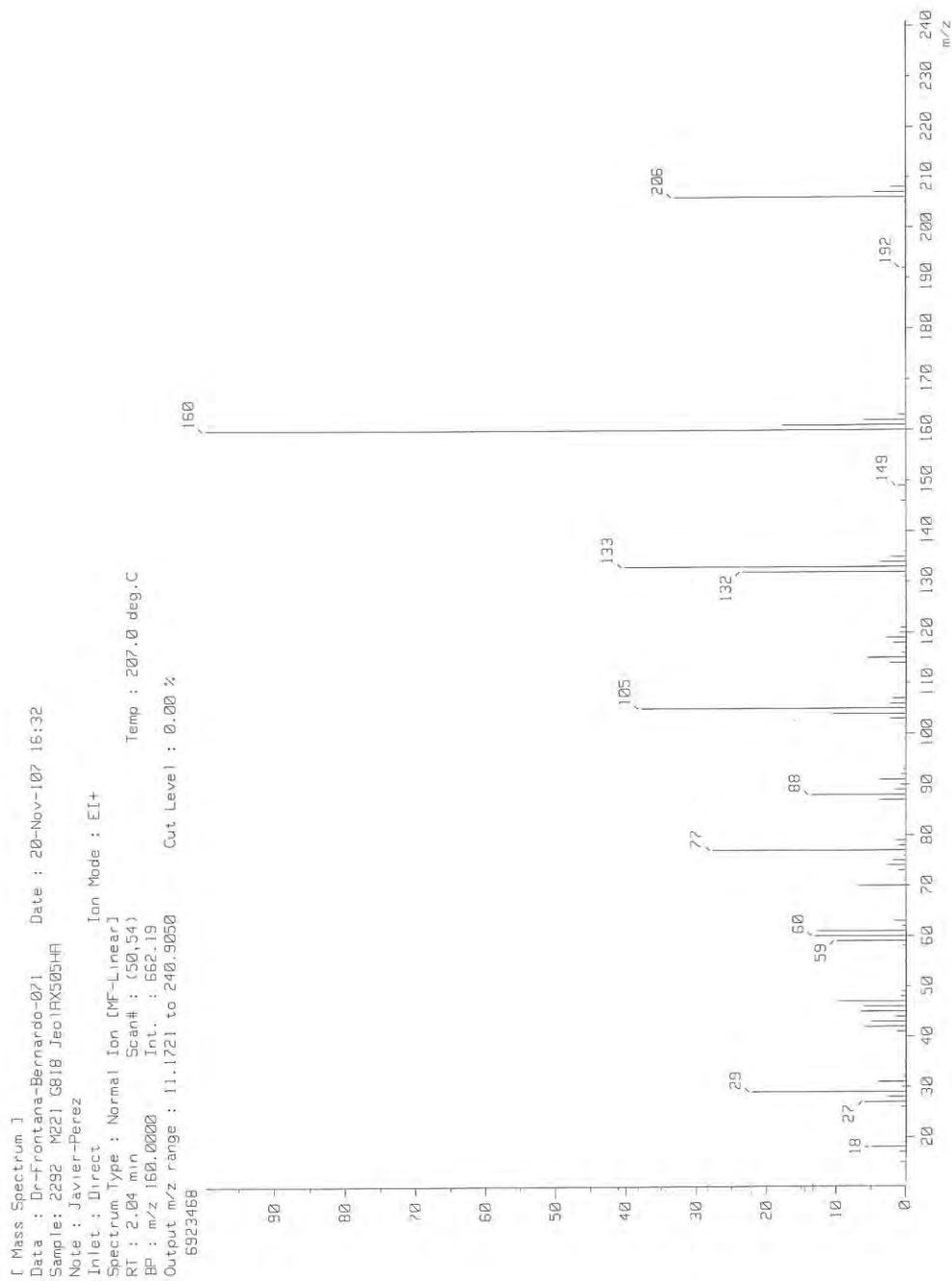
El compuesto presenta las siguientes señales en el espectro de masas de baja resolución: EM (IE) *m/z* (int. rel. %) C₈H₁₄O₄S requiere (M⁺) 206 (33.34), 160 (100), 133 (20.4), 105 (38), 88 (14.66), 77 (28), 60 (11.15), 59 (10.66), 29 (22).

Espectro ^1H a 200 MHz del dietil-2,2-tiodiacetato en CDCl_3 .

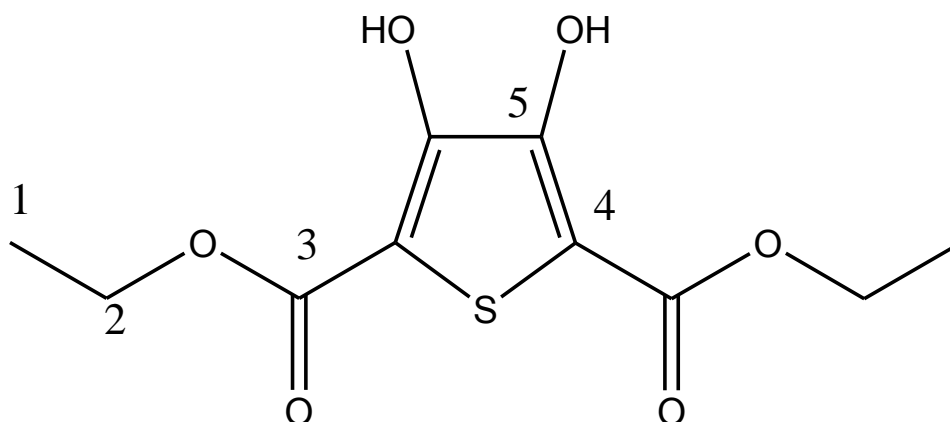


Instituto de Química UNAH MZ
Dr. Bernardo Fontana/Gerardo S.
Clave: 6817
 CDCl_3
1H
Prüfen-gemini 200MHz-A
No. Registro: 3319
15-XI-07

Espectro de masas de baja resolución del dietil-2,2-tiodiacetato.



2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno



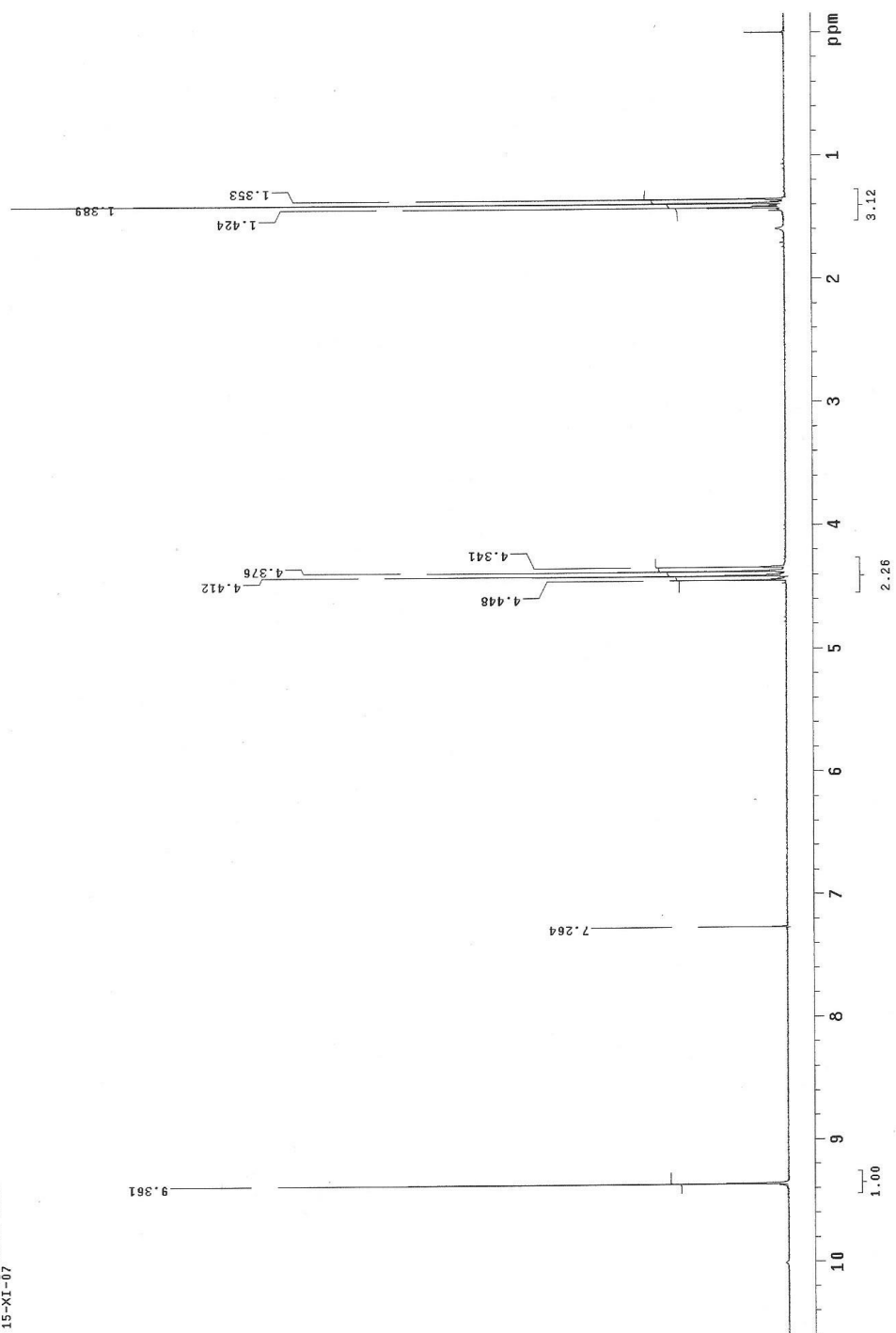
Sólido pastoso de color amarillo que tiene un punto de fusión de 132-134 °C

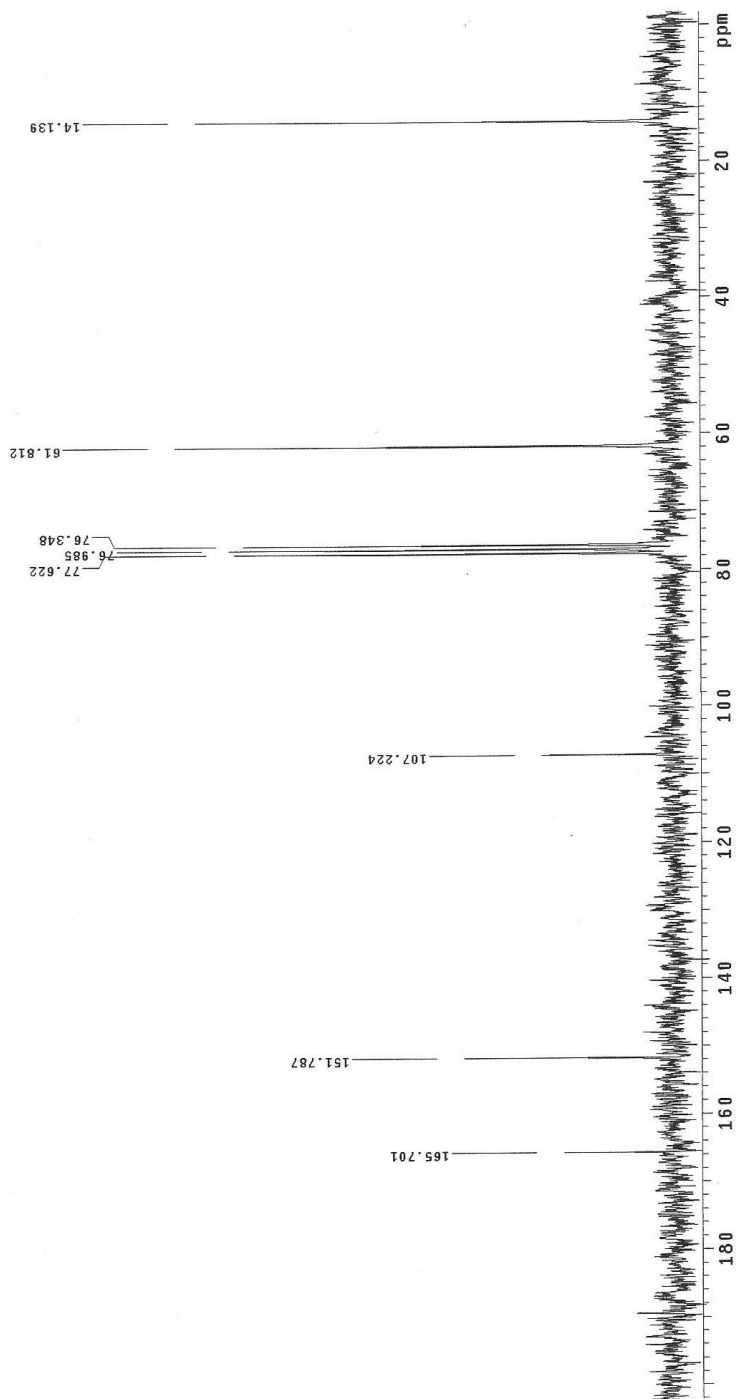
#	¹³ C δ(ppm)	¹ H δ(ppm)	Multiplicidad
1	14.13	1.38	(6H) t, J=7.2 Hz
2	61.81	4.4	(4H) c, J=7.2 Hz
3	165.7	-	-
4	107.22	-	-
5	151.78	-	-
OH	-	9.3	(2H) s, OH

El compuesto presenta en IR (KBr) ν cm⁻¹: 3307.17, 1688.41, 1665.74, 1513.80, 1373.74, 1314.65, 1215.50, 1016.98. Y en el espectro de masas de baja resolución: EM (IE) m/z (int. rel. %) C₁₀H₁₂O₆S requiere (M⁺) 260 (53.34), 214 (100), 168 (56), 160 (36.66), 133 (17.33), 100 (32), 77 (14), 45 (10), 29 (21.33), 18 (15).

Espectro ^1H a 200 MHz del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno en CDCl_3 .

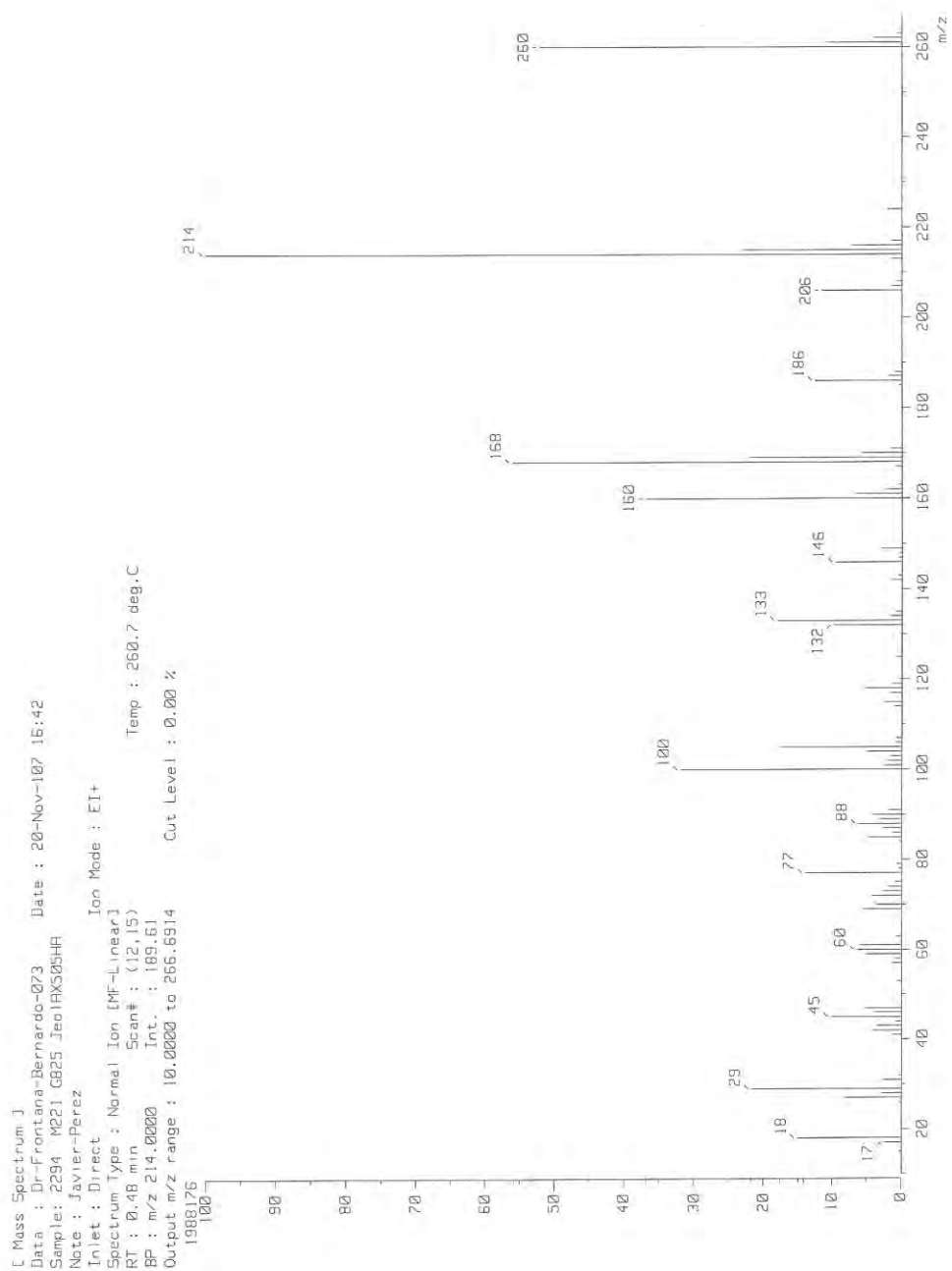
Instituto de Química UNAM MZ
Dr. Bernardo Frontana/Gerardo S.
Clave: G823
CDCl₃
VARIAN-gemini 200MHz-A
M
No. Registro: 3320
15-XI-07



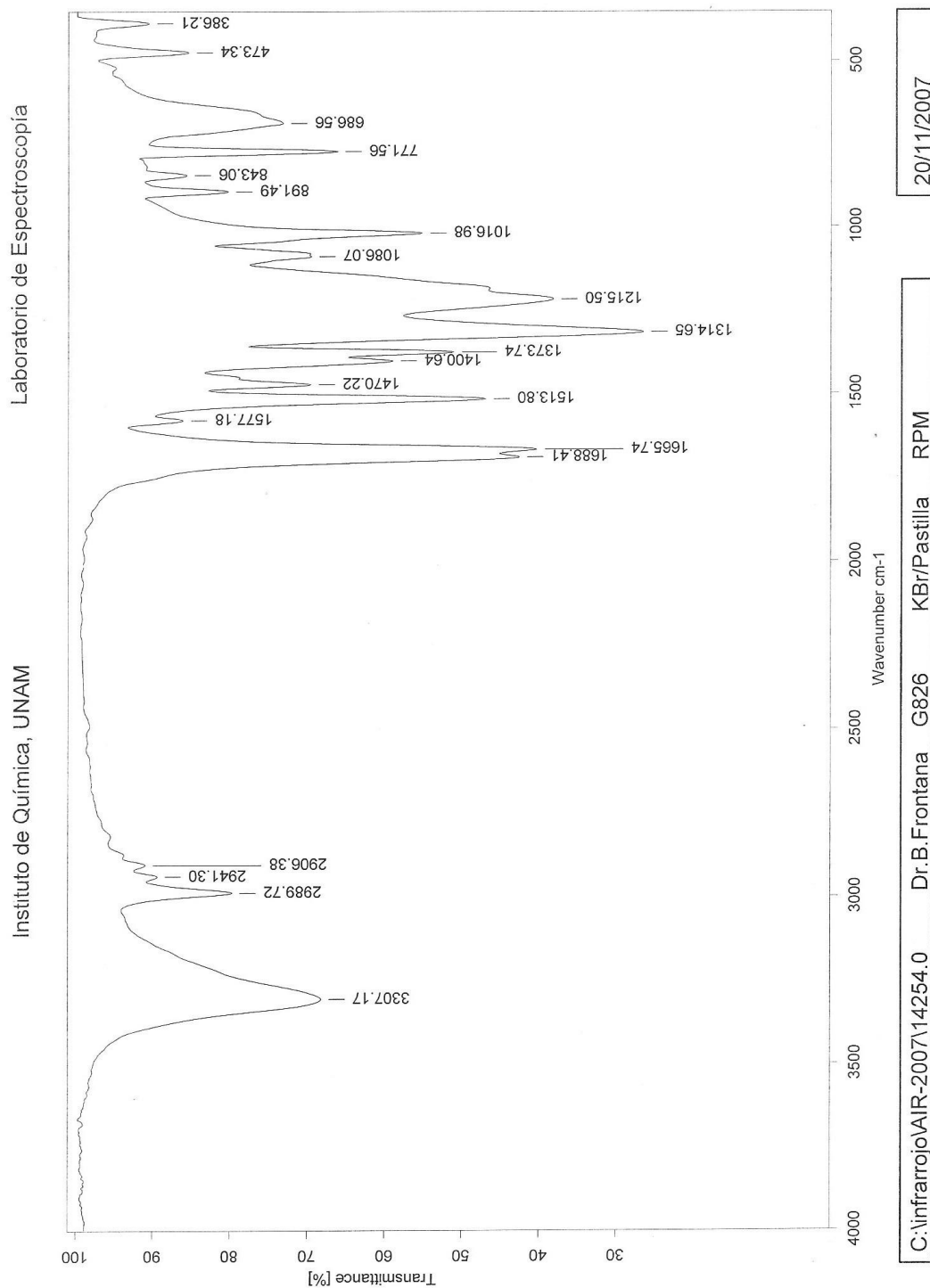
Espectro ^{13}C del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitofeno en CDCl_3 .

Instituto de Química UNAM IZ
Dr. Gerardo Fontana/Gerardo S.
Clave: 0823
CDCl₃
Varian-gemini 200MHz-A
13C
No. registro: 3520
15-XI-07

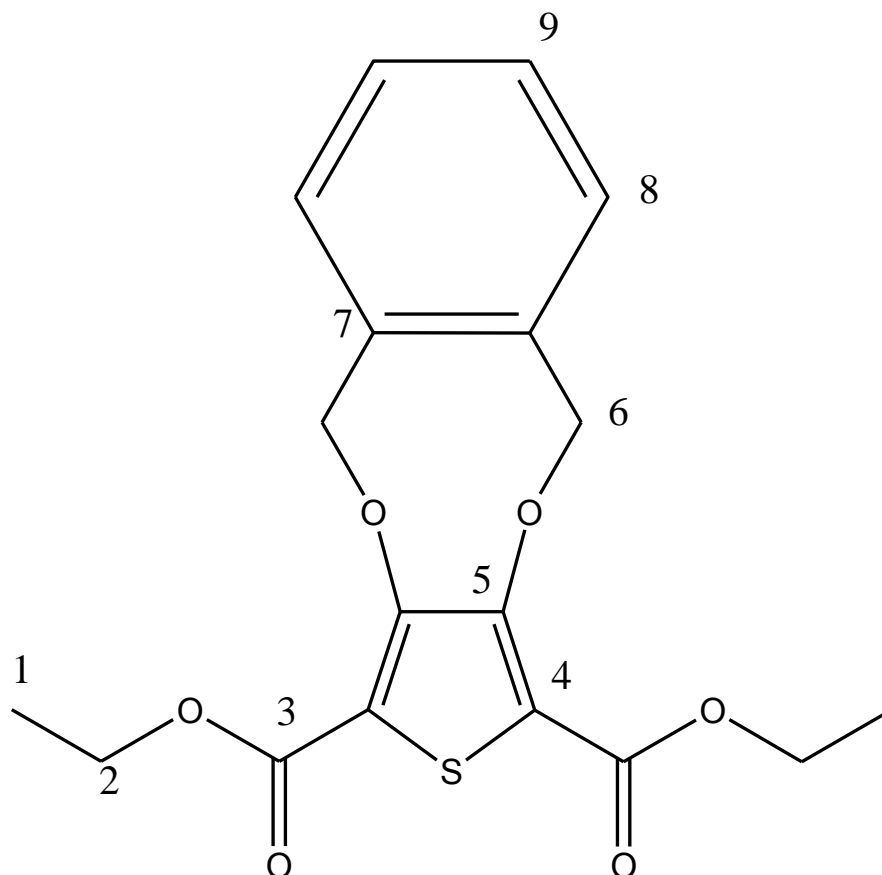
Espectro de masas de baja resolución del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitifeno.



Espectro de infra-rojo del 2,5-dietoxicarbonil-3,4-dihidroxitiofeno en pastilla KBr.



Orto-xilen-2,5-dietoxicarbonil-3,4-dioxitiofeno



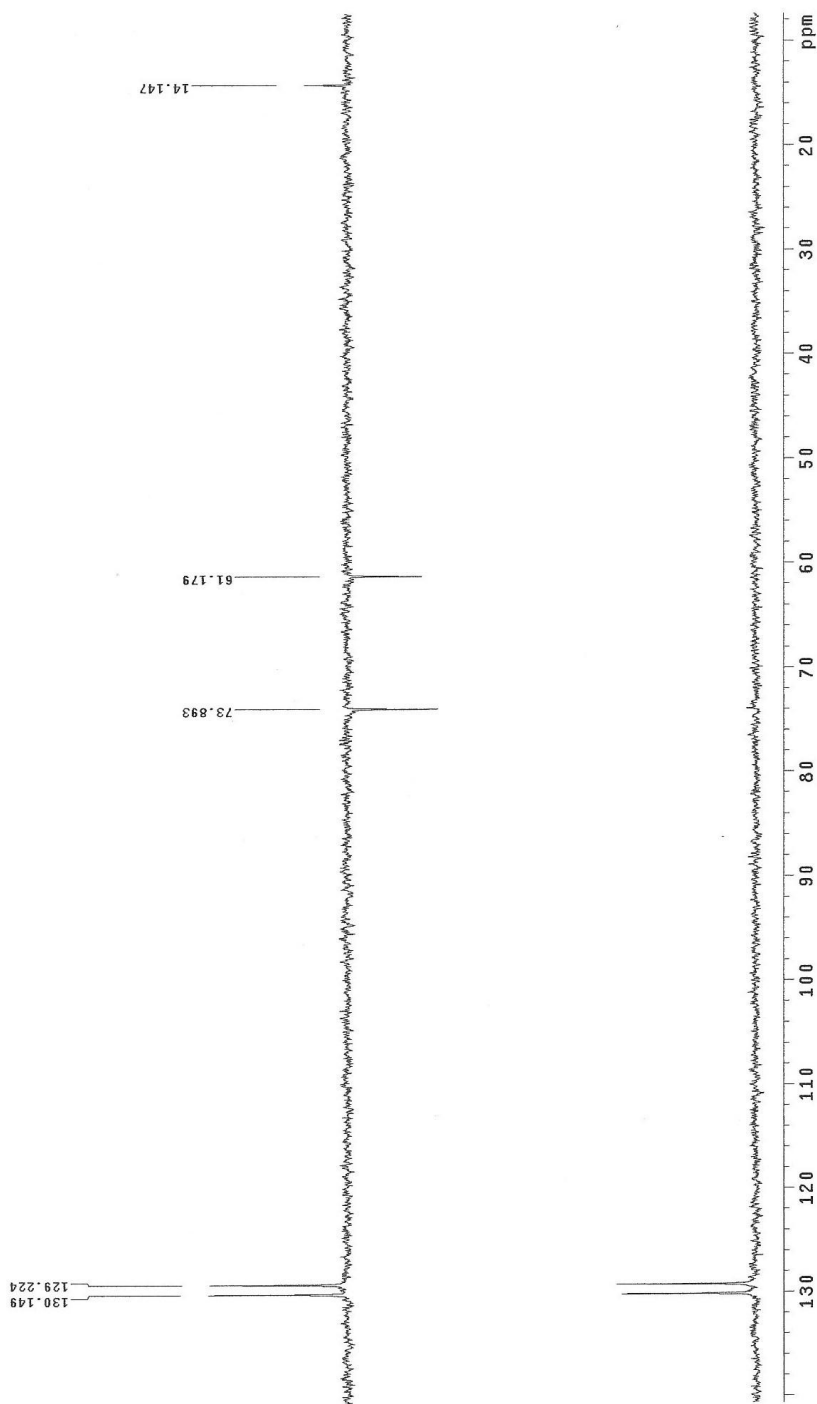
Sólido cristalino de color amarillo con punto de fusión de 180-182 °C.

#	^{13}C δ (ppm)	^1H δ (ppm)	Multiplicidad
1	14.14	1.35	(6H) t, J=6.66 Hz
2	61.17	4.32	(4H) c, J=6.66 Hz
3	160.64	-	-
4	-	-	-
5	-	-	-
6	73.89	5.629	(4H) s, J=20 Hz
7	-	-	-
8, 9	130.14	7.29	4H, m, Ar

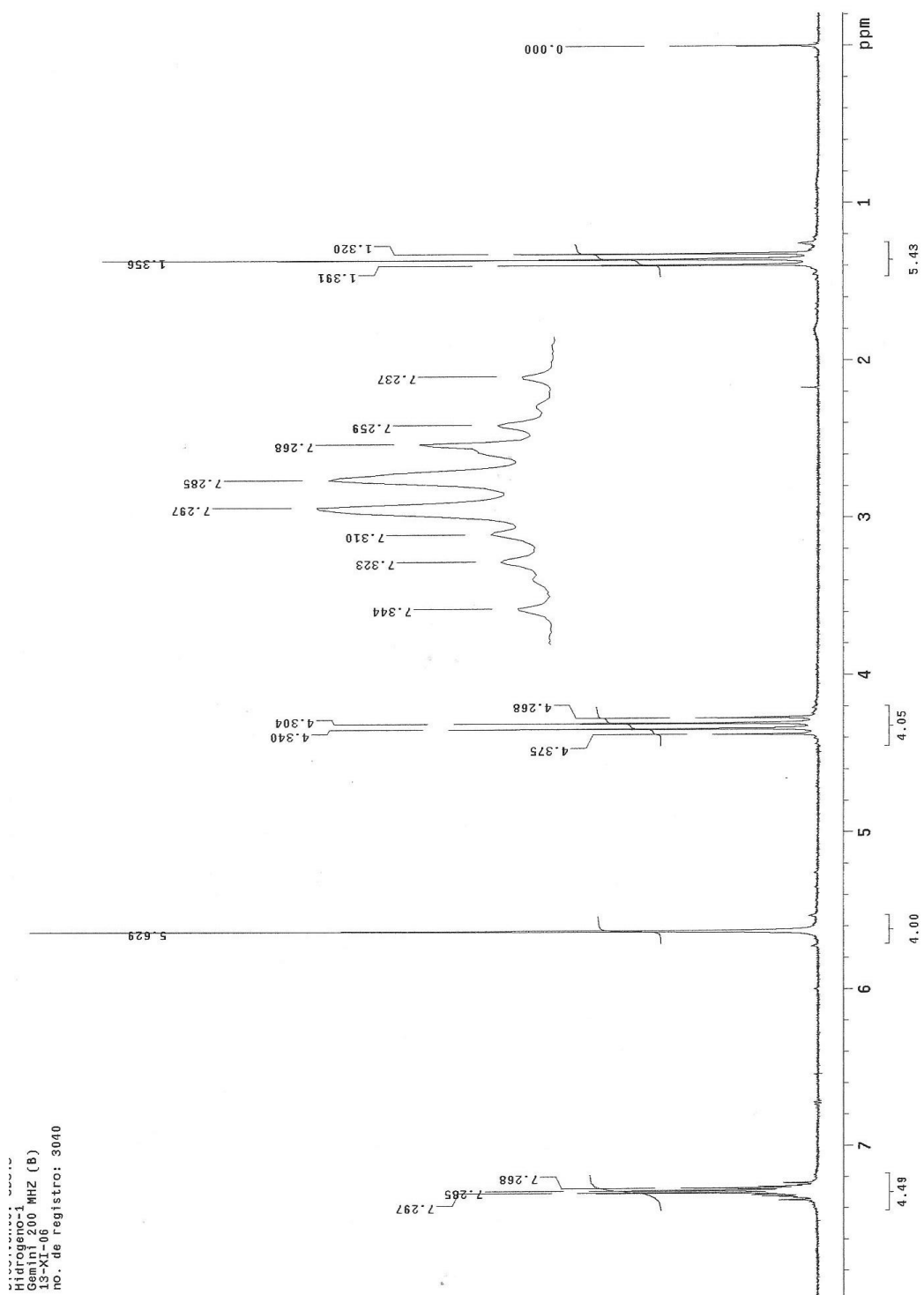
El compuesto presenta en IR (KBr) ν cm^{-1} : 3980.04, 2934.68, 2909.35, 1715.80, 1697.00, 1484.27, 1295.26, 1245.82, 1151.91, 1047.76. Y en el espectro de masas de baja resolución: EM (IE) m/z (int. rel. %) $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$ requiere (M+) 362 (70), 316 (30.23), 248 (38), 217 (28), 189 (30), 175 (18.6), 145 (10.66), 135 (16.6), 104 (100), 103 (30), 78 (20), 29 (15), 18 (13.33).

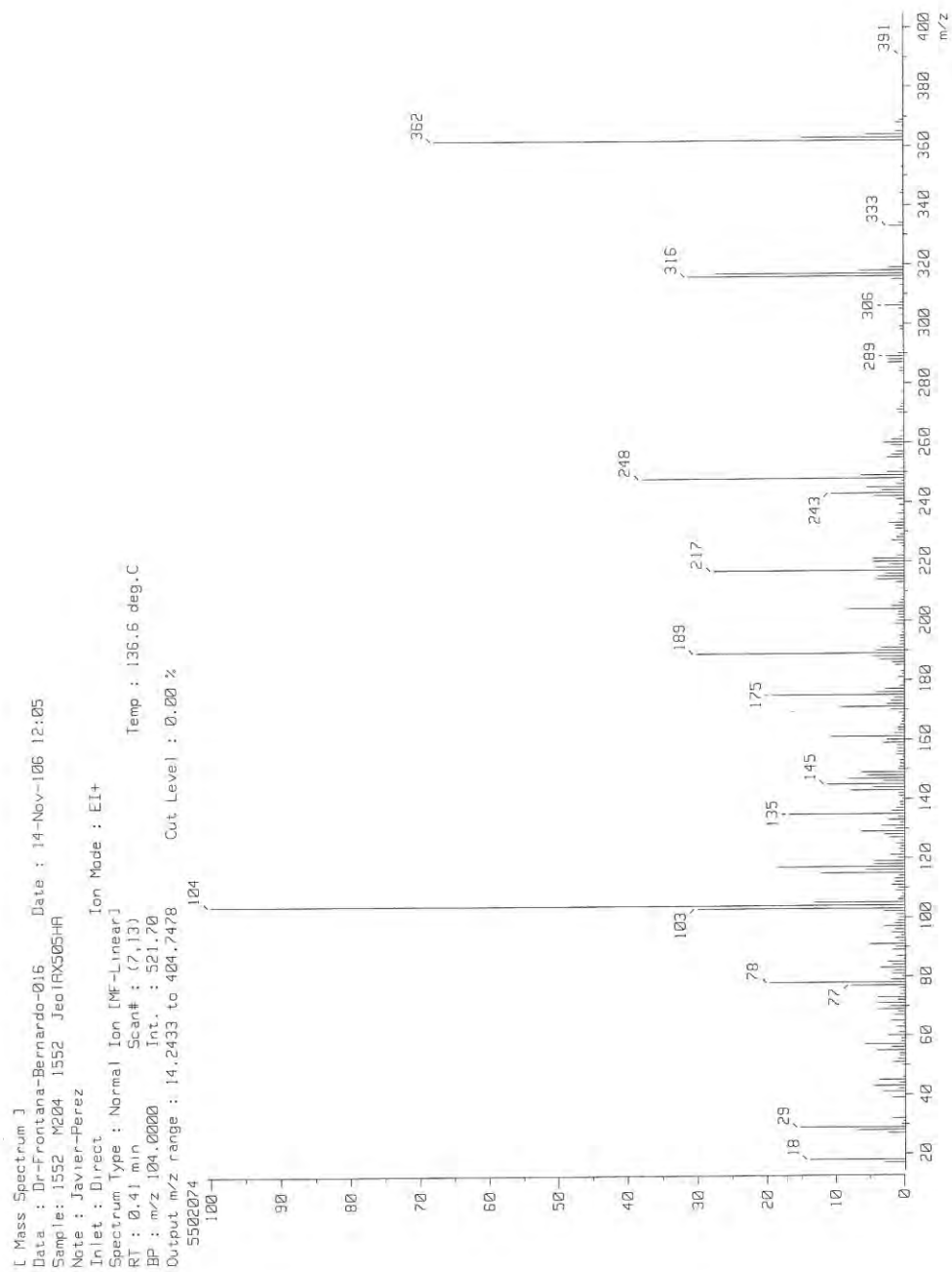
Espectro ^{13}C del *orto*-xilen-2,5-dietoxicarbonil-3,4-dioxitofeno en CDCl_3 .

INSTITUTO DE QUIMICA, UNAM/ EHS
Dr. B. Frontana/S. Sanchez
Clave: 3040
Experimento: CDC13
DEPT
Gemini 200 MHz (B)
13-XI-06
no. de registro: 3040

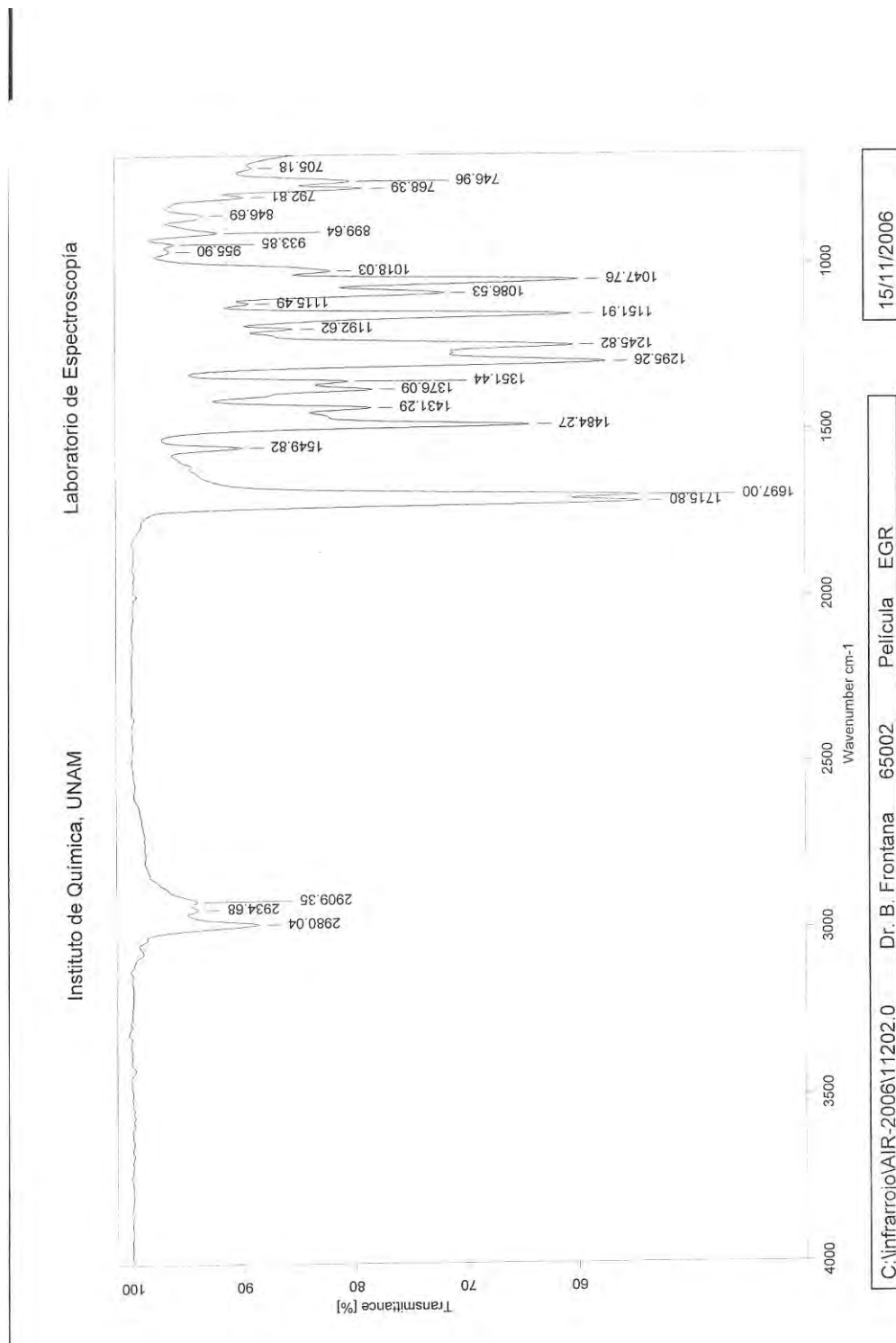


Espectro ^1H a 200 MHz del *orto*-xilen-2,5-dietoxicarbonil-3,4-dioxitofeno en CDCl_3 .

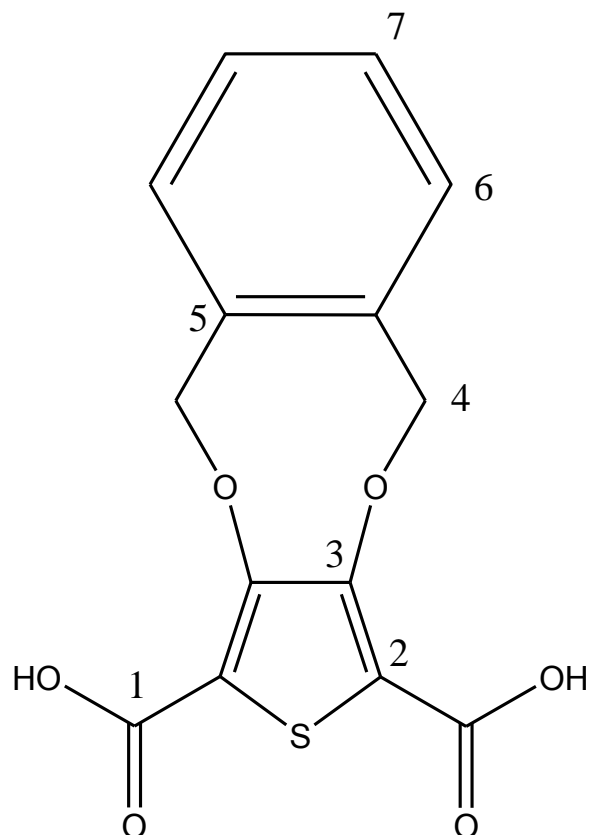


Espectro de masas de baja resolución del *orto*-xilen-2,5-dietoxicarbonil-3,4-dioxitiofeno.

Espectro de infra-rojo del *orto*-xilen-2,5-dietoxicarbonil-3,4-dioxitofeno en película.



Acido orto-xilen-2,5-dicarbonil-3,4-dioxitofeno



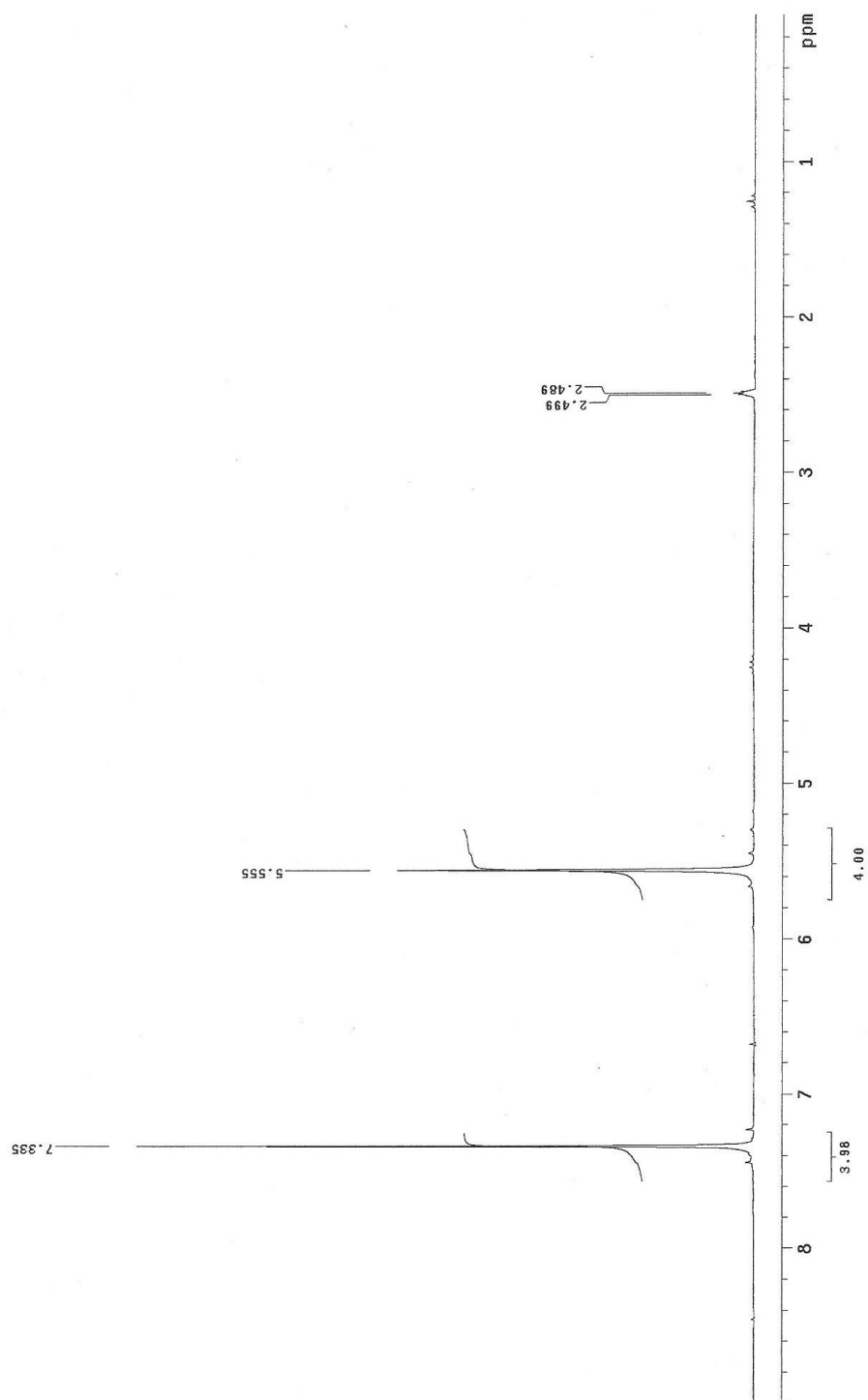
Sólido de color café, que tiene punto de fusión >250 °C.

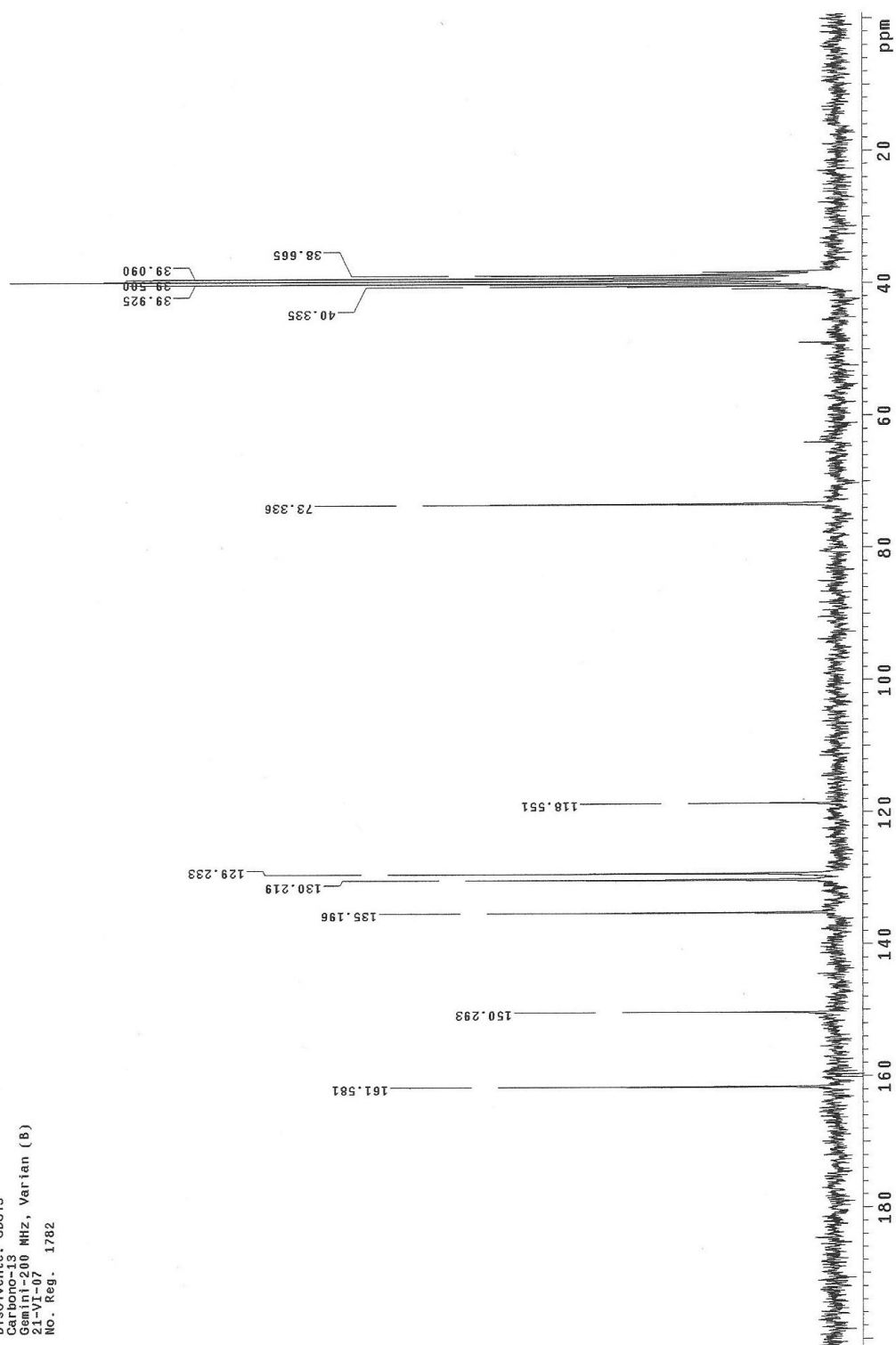
#	^{13}C δ (ppm)	^1H δ (ppm)	Multiplicidad
1	161.58	-	-
2	118.55	-	-
3	135.19	-	-
4	73.33	5.55	(4H), s
5	150		
6, 7	-	7.335	(4H), s,

El compuesto presenta en IR (KBr) ν cm^{-1} : 3512.92, 3423.82, 3018.06, 2953.98, 2878.44, 2798, 2630.95, 2556.19, 1682.38, 1486.70, 1445.88, 1367.01, 1310.04, 1288.08, 1085.71, 1038.85. Y en el espectro de masas de baja resolución: EM (IE) m/z (int. rel. %) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}$ requiere (M+) 306 (35), 220 (16.66), 189 (14), 161 (18), 104 (100), 103 (31.3), 78 (24), 77 (10.66).

Espectro ^1H a 200 MHz del ácido *orto*-xilen-2,5-dicarbonil-3,4-dioxitiofeno en CDCl_3 .

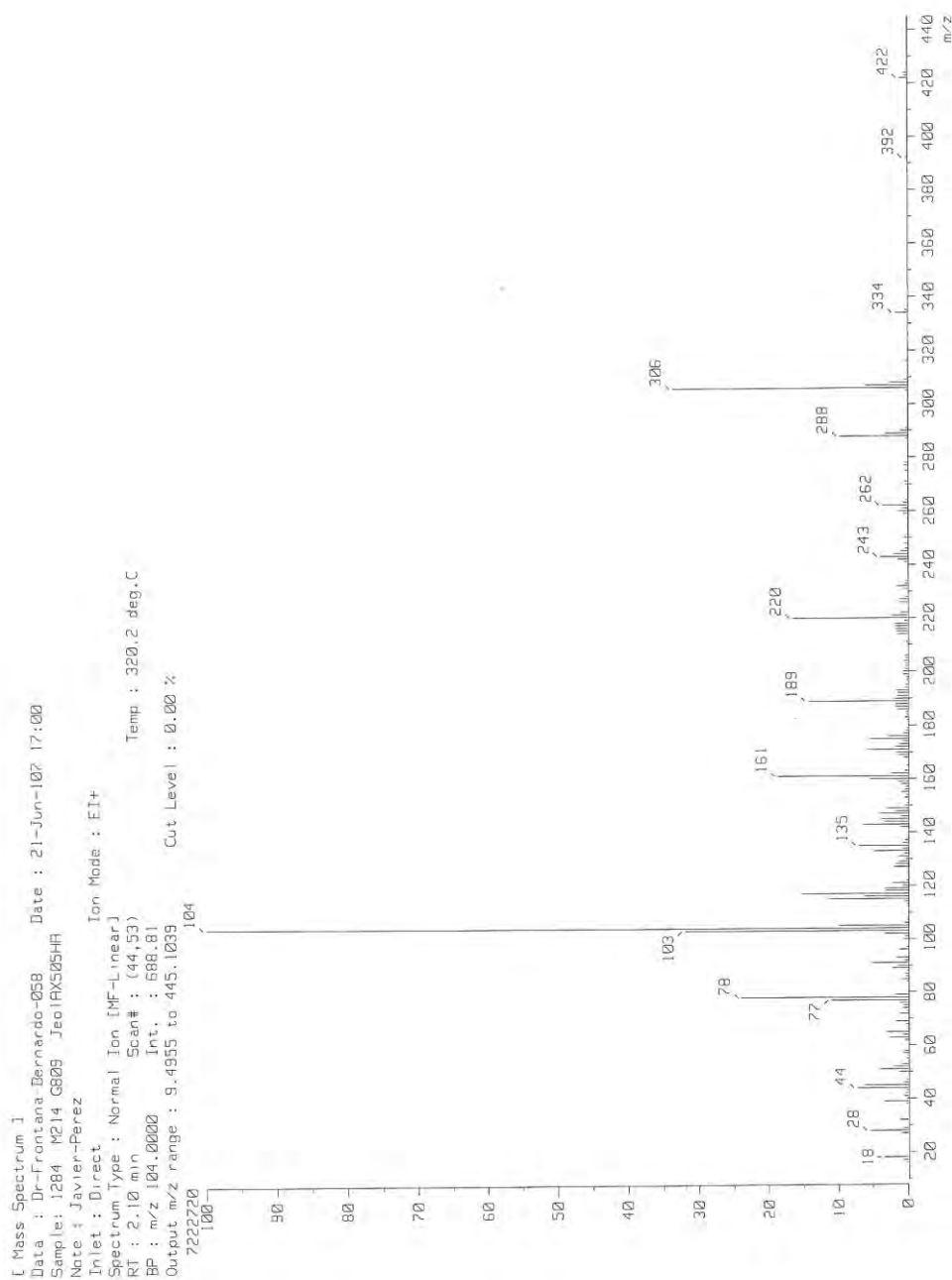
UNAM, INSTITUTO DE QUÍMICA, apq
Calle Bertha y Prontana / Gerardo Salinas
Ciudad de México, 06000
Disolvente: CDCl_3
Hidrogeno-1
Gemini-200 MHz, Varian (B)
21-VI-07
No. Reg. 1782



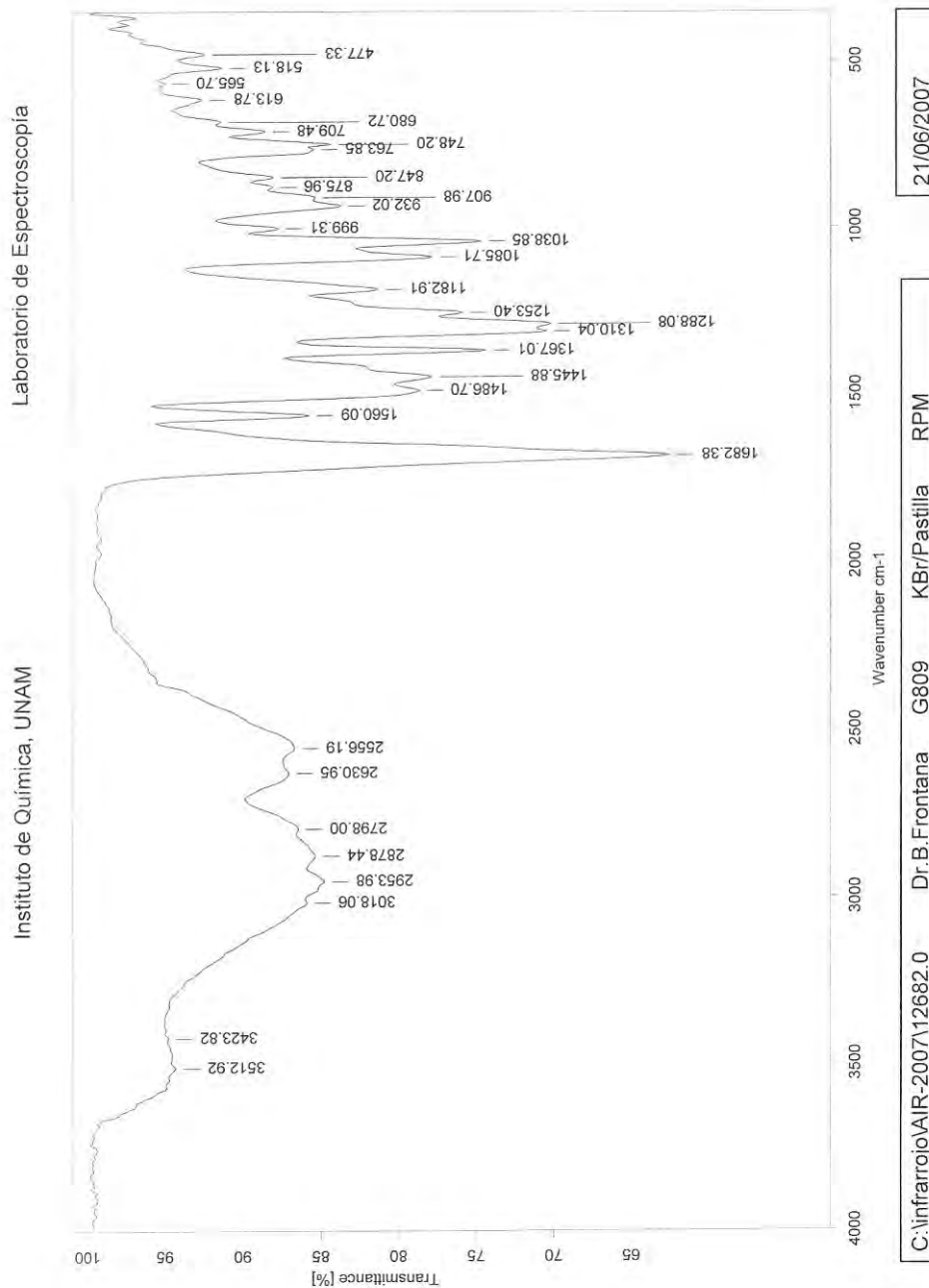
Espectro ^{13}C del ácido *orto*-xilen-2,5-dicarbonil-3,4-dioxitiofeno en CDCl_3 .

UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA, apg
Dr. Bernardo Frontana / Gerardo Salinas
Clave: G 809
Disolvente: CDCl_3
Carbono-13
Gamma-200 MHz, Varian (B)
21-VI-07
No. Reg. 1782

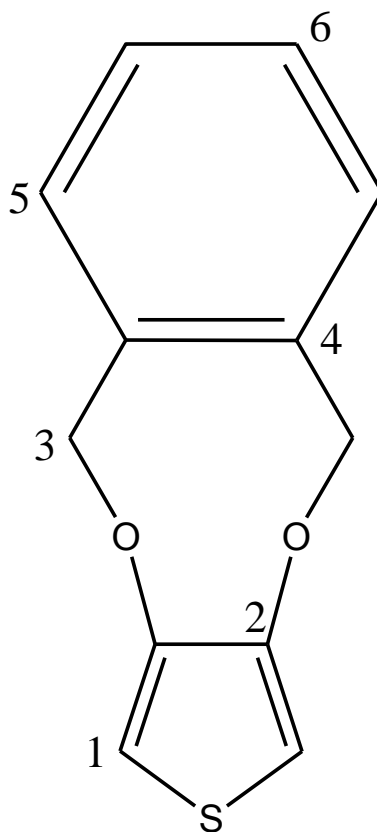
Espectro de masas de alta resolución del ácido *orto*-xilen-2,5-dicarbonil-3,4-dioxitiofeno



Espectro de infra-rojo del ácido *orto*-xilen-2,5-dicarbonil-3,4-dioxitiofeno en pastilla de KBr.



Orto-xilen-3,4-dioxitiofeno

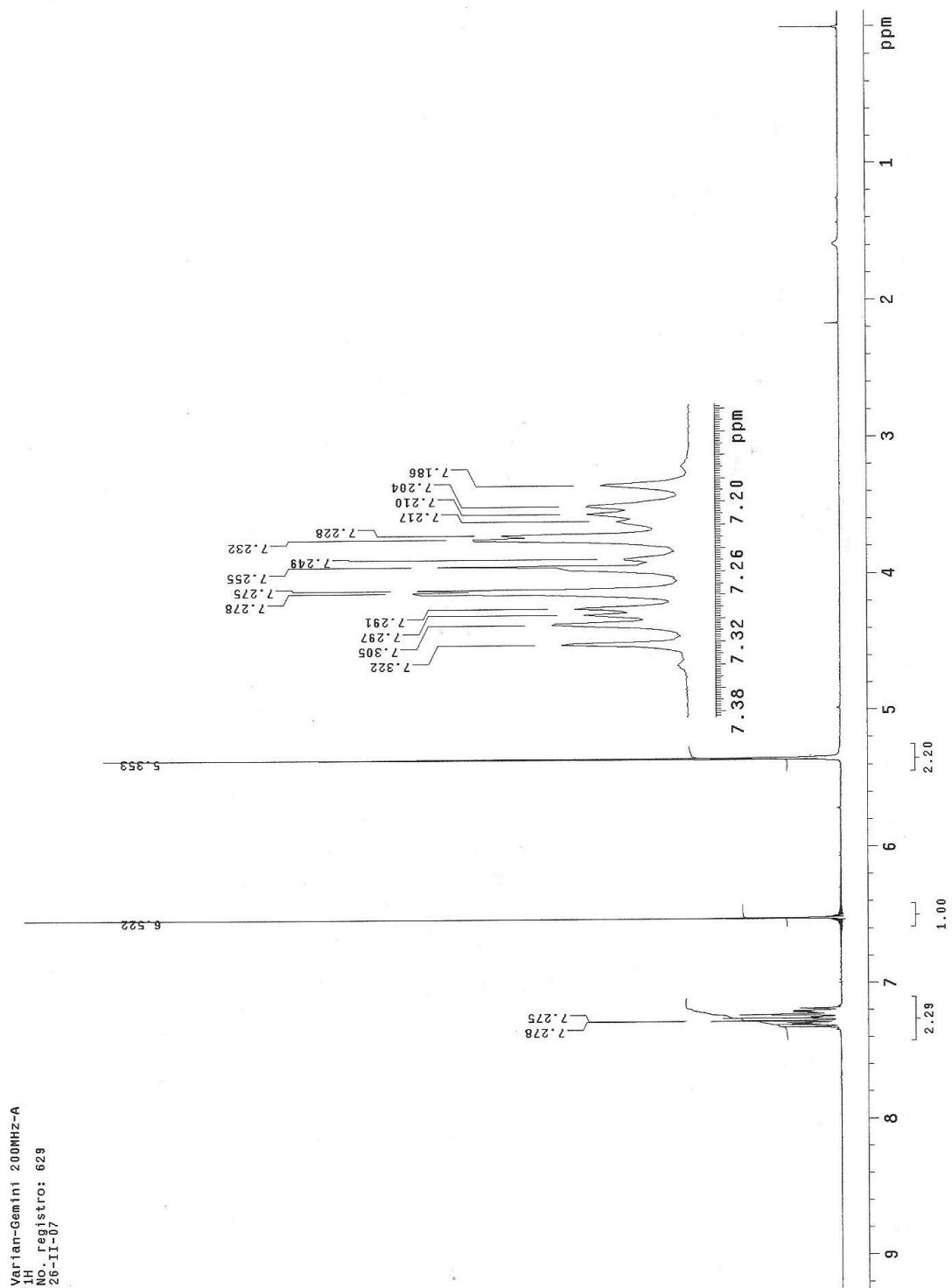


Sólido cristalino de color gris con punto de fusión de 79-81 °C.

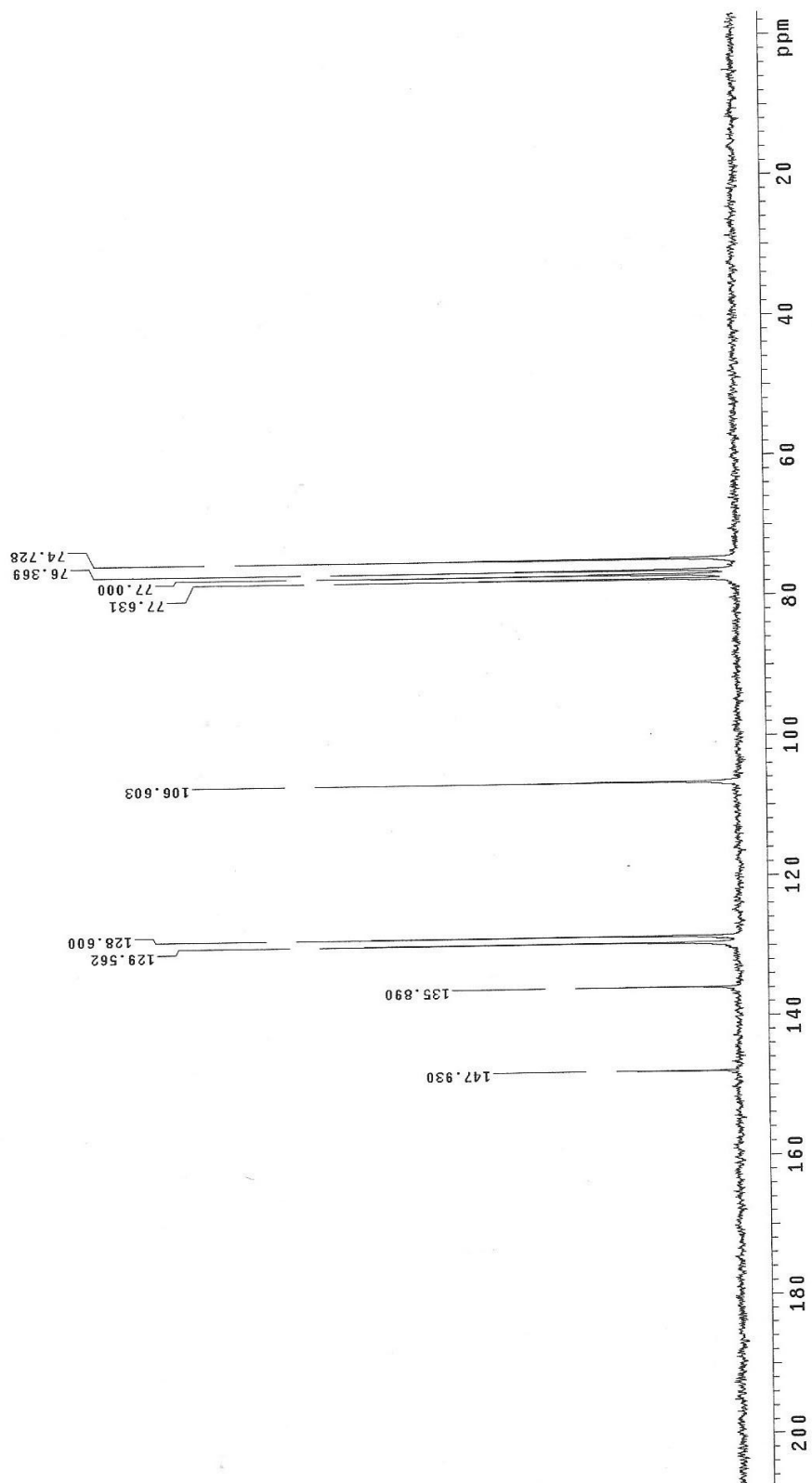
#	^{13}C δ (ppm)	^1H δ (ppm)	Multiplicidad
1	106.6	6.53	(2H) s
2	135.84	-	-
3	74.73	5.36	(4H) s
4	147.9	-	-
5, 6	129	7.27	(4H) m

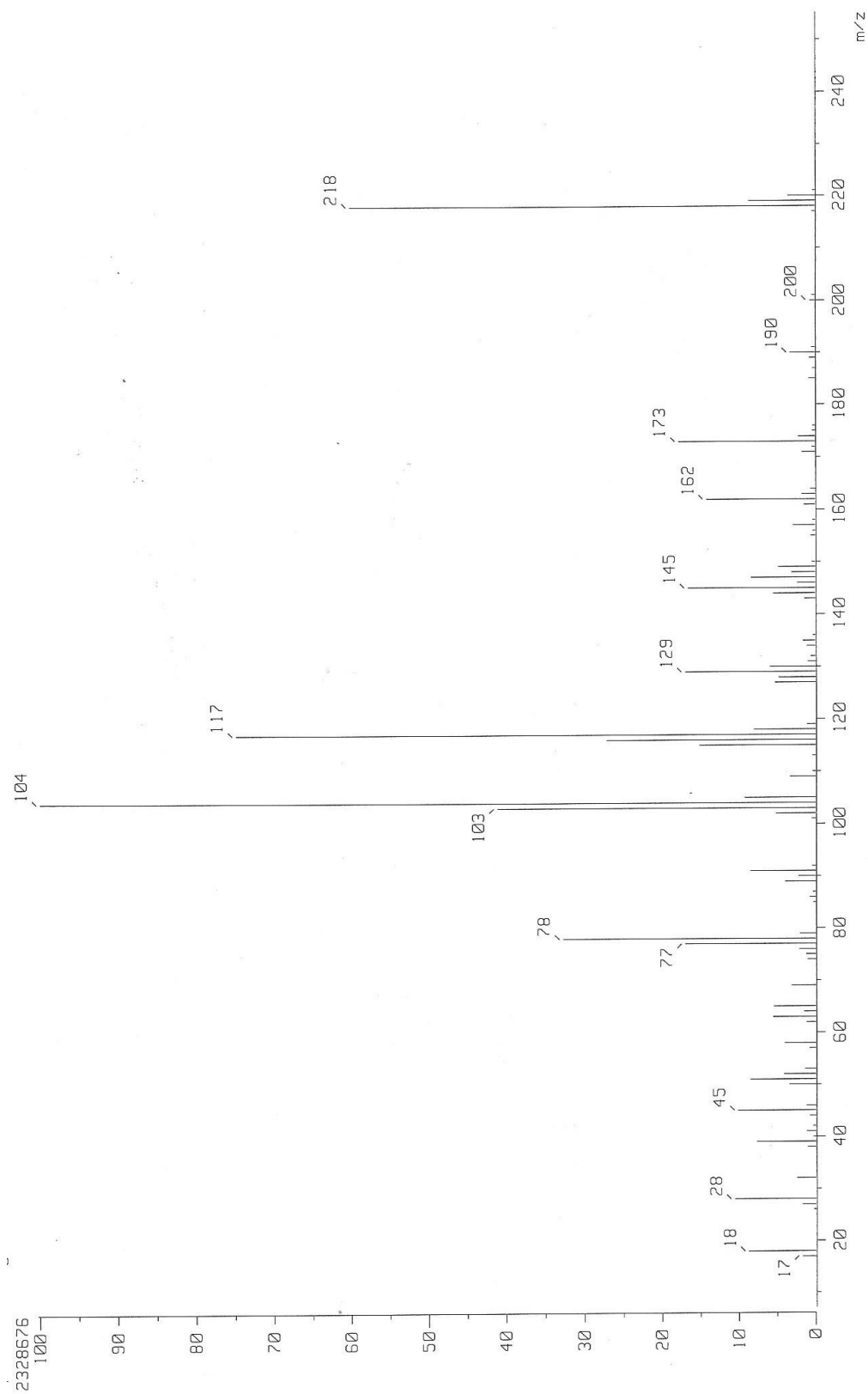
El compuesto presenta en IR (KBr) ν cm^{-1} : 3508.15, 3451.01, 3112.38, 3025.96, 2936.89, 1486.29, 1379.76, 1175.80, 990.95, 962.37, 773.69, 745.43. Y en el espectro de masas de baja resolución: EM (IE) m/z (int. rel. %) $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$ requiere (M⁺) 218 (61.3), 173 (20), 162 (15), 145 (16.6), 129 (17), 117 (76), 104 (100), 103 (41.3), 78 (33), 77 (17), 45 (10), 28 (10.66).

Espectro ^1H a 200 MHz del *orto*-xilen-3,4-dioxitiofeno en CDCl_3 .



Espectro ^{13}C del ácido *orto*-xilen-3,4-dioxitiofeno en CDCl_3 .



Espectro de masas de alta resolución del *orto*-xilen-3,4-dioxitifeno.

Espectro de infra-rojo del *orto*-xilen-3,4-dioxitifeno en pastilla de KBr.

