



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

TEMA DE TESIS

Síntesis y caracterización de nuevos politiofenos que contienen unidades de porfirina

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Edgar Alberto Aguilar Ortiz



TUTOR: Dr. Ernesto Rivera García
AÑO: 2010



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.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ernesto Rivera García por haberme dado la oportunidad de unirme a su grupo de investigación, por su confianza y su apoyo en todo momento.

A los miembros del jurado: Dra. Martha Aguilar Martínez, Dra. Liudmila Fomina, Dr. José Federico del Río Portilla, Dra. Susana Hernández López y Dra. María del Pilar Carreón Castro, por sus valiosas aportaciones para la mejora del presente trabajo.

A la Dra. Nathalie Solladié por proporcionarme la materia prima sin la cual no hubiera sido posible la realización de este trabajo.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde, por la realización de los espectros de RMN

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, por su colaboración en la realización de los espectros de UV.

Al M. en C. Salvador López Morales, por su valiosa ayuda en la obtención de los pesos moleculares por GPC.

A CONACYT por la beca otorgada durante 2 años.

A la UNAM por darme la formación.

Este trabajo fue presentado en el INTERNATIONAL CONFERENCE ON POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS 2009.

“Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes bearing Photoactive Groups”

Lugar de desarrollo: Laboratorio E-102 Departamento de Reología, Instituto de Investigaciones en Materiales.

A mi familia por todo su apoyo.
A Rebeca por tu amor y comprensión.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN.....	1
-------------------	---

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES	2
2.1 Polímeros conductores.....	2
2.2 Politiofenos.....	3
2.3 Síntesis de politiofenos.....	3
2.3.1 Síntesis química.....	3
2.3.2 Síntesis electroquímica	4
2.4 Polialquiltiofenos	6
2.4.1 Síntesis de polialquiltiofenos	6
2.5 Regioregularidad.....	7
2.5.1 Regioregularidad de alquiltiofenos	8
2.6 Tiofenos 3,4-disustituídos.....	11
2.7 Politiofenos ramificados	11
2.8 Polialcoxítiofenos.....	12
2.9 Aplicaciones	13
2.9.1 Transductores ópticos.....	13
2.9.2 Mecanismo del cromismo en polímeros conjugados	13
2.9.3 Termocromismo	14
2.9.4 Ionocromismo	16
2.9.5 Solvatocromismo.....	17
2.9.6 Piezocromismo.....	18
2.9.7 Biocromismo	18
2.9.8 Electrochromismo	20

2.9.9	Politiofenos emisores de luz	20
2.10	Porfirinas.....	23
2.10.1	Síntesis.....	24
2.10.2	Propiedades ópticas	26
2.10.3	Aplicaciones.....	31
2.11	Polímeros de tiofeno funcionalizados con porfirinas	31
CAPÍTULO 3		
	OBJETIVOS.....	37
CAPÍTULO 4		
	DESARROLLO EXPERIMENTAL	38
4.1	Reactivos y disolventes.....	38
4.2	Síntesis de 4-metil-3-tetraetoxitiofen	39
4.3	Síntesis de 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno	40
4.4	Síntesis de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno	41
4.5	Síntesis de Homopolímero (HP).....	43
4.6	Síntesis de copolímero en proporciones 1:1 (CP 1:1).....	44
4.7	Síntesis de copolímero en proporciones 2:1 (CP 2:1).....	45
4.8	Síntesis de copolímero en proporciones 4:1 (CP 4:1).....	46
CAPÍTULO 5		
	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	47
5.1	Caracterización de 4-metil-3-tetraetoxitiofeno.....	49
5.2	Caracterización de 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno	51
5.3	Caracterización de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno	54
5.4	Caracterización de homopolímero (HP)	59

5.5	Caracterización de copolímero en proporciones 1:1 (CP 1:1)	62
5.6	Caracterización de copolímero en proporciones 2:1 (CP 2:1)	65
5.7	Caracterización de copolímero en proporciones 4:1 (CP 4:1)	68
5.8	Pesos moleculares	71
5.9	Propiedades ópticas de los compuestos	72
5.10	Absorción	72
5.11	Fluorescencia	74
CAPÍTULO 6		
	CONCLUSIONES	76
CAPÍTULO 7		
	REFERENCIAS	77
ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS, ESQUEMAS Y GRÁFICAS		
	Figura 2.1 Polímero sintetizado por Yamamoto	3
	Figura 2.2 Polímero sintetizado por Wudl	4
	Figura 2.3 Polímero Sintetizado por Sugimoto	4
	Figura 2.4 Mecanismo de polimerización electroquímica	5
	Figura 2.5 Polímero obtenido por acoplamiento cruzado Kumada	7
	Figura 2.6 Polimerización oxidativa de alquiltiofenos	7
	Figura 2.7 Distribución de acoplamientos en polimerización de alquiltiofenos	8
	Figura 2.8 Ruta de síntesis de McCullough	9
	Figura 2.9 Síntesis de Rieke y Chen	10
	Figura 2.10 Ordenamiento cristalino de polialquiltiofenos	11
	Figura 2.11 Politiofenos ramificados	12
	Figura 2.12 Politiofenos usados en la fabricación de LED's	12
	Figura 2.13 Mecanismo cooperativo de conversión plana-no plana	14
	Figura 2.14 Termocromismo del poli(3-oligo(oxi)etilén)-4-metiltiofeno) en solución de THF	15

Figura 2.15 Termocromismo del poli(3-oligo(oxietilén)-4-metiltiofeno) en estado sólido	15
Figura 2.16 Experimento de absorción variando la concentración de KSCN	17
Figura 2.17. Espectro de absorción del poli[3-(11-dietilfosforilundecil)tiofeno]: (a) en película, (b)-(g) en soluciones de CH ₂ Cl ₂ 10 ⁻⁴ M V/V= (b)1:9, (d)2:8, (e) 3:7, (f) 8:2, (g) 10:0.....	18
Figura 2.18 Politiofenos capaces de detectar ácidos nucleicos	19
Figura 2.19 Formación de dúplex y triples	19
Figura 2.20 Espectro de películas de politiofenos, realizadas por la técnica de spin-coated: (2)=18, (4)=27, (6)=24, (7)=23, (8)=26, (9)=25, (10)=17, (2*)=8, tratados con cloroformo a temperatura ambiente	21
Figura 2.21 Copolímeros de tiofeno-fenilo	22
Figura 2.22 Copolímeros de tiofeno-fluoreno.....	23
Figura 2.23 Sitios de funcionalización de porfirinas.....	24
Figura 2.24 Síntesis de Rothemund.....	24
Figura 2.25 Síntesis de Adler	25
Figura 2.26 Método de Lindsey.....	26
Figura 2.27 Espectros de UV-vis de bandas Q para diferentes porfirinas, a) porfirina no complejada, con sustituyentes alquílicos en posición β; b) porfirina con sustituyentes electroattractores en posiciones β; c) porfirina con sustituyentes en posiciones meso.....	27
Figura 2.28 Espectros de UV-vis de porfirinas sin complejar y complejadas.....	28
Figura 2.29 Diagrama de Jablonsky.....	29
Figura 2.30 Espectros de fluorescencia de las porfirinas de la figura 28.....	30
Figura 2.31 Diagrama de las transiciones observadas en porfirinas.....	30
Figura 2.32 Rendimientos cuánticos de las porfirinas de la figura 28	31
Figura 2.33 Tipos de funcionalización de tiofenos con porfirina	32
Figura 2.34 Sistemas de tiofeno-porfirina obtenidos por Schaferling	33
Figura 2.35 Espectros de UV-vis de los sistemas de Schaferling.....	33
Figura 2.36 Espectros de UV-vis de los sistemas de Schaferling.....	34

Figura 2.37 Espectros de UV-vis de los sistemas de Schaferling complejados con Fe (III) izquierda y con Mn(III) derecha	34
Figura 5.2 Espectro de ^1H RMN del 4-metil-3-tetraetoxitiofeno	49
Figura 5.3 Espectro de ^{13}C RMN del 4-metil-3-tetraetoxitiofeno.....	50
Figura 5.4 Espectro de ^1H RMN del 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno	52
Figura 5.5 Espectro de ^{13}C RMN del 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno	53
Figura 5.6 Espectro de ^1H RMN del monómero 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno	55
Figura 5.7 Ampliación del Espectro de ^1H RMN del monómero 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno.....	56
Figura 5.8 Ampliación del Espectro de ^1H RMN del monómero 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno.....	57
Figura 5.9 Espectro de ^{13}C RMN del monómero 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno	59
Figura 5.10 Espectro de ^1H RMN del homopolímero (HP)	61
Figura 5.11 Ampliación del espectro de ^1H RMN del homopolímero (HP)	62
Figura 5.12 Espectro de ^1H RMN del copolímero 1:1 (CP 1:1)	64
Figura 5.13 Ampliación del espectro de ^1H RMN del copolímero 1:1 (CP 1:1)	65
Figura 5.14 Espectro de ^1H RMN del copolímero 2:1 (CP 2:1)	67
Figura 5.15 Ampliación del espectro de ^1H RMN del copolímero 2:1 (CP 2:1)	68
Figura 5.16 Espectro de ^1H RMN del copolímero 4:1 (CP 4:1)	70
Figura 5.17 Ampliación del espectro de ^1H RMN del copolímero 4:1 (CP 4:1)	71
Figura 5.18 Gráfica de absorbancia vs longitud de onda	75
Figura 5.19 Gráfica de Intensidad relativa vs longitud de onda.....	76
TABLAS	
Tabla 5.1 Distribución de pesos moleculares.....	72
Tabla 5.2 Propiedades ópticas	73

ESQUEMAS

Esquema 4.1 Ruta de síntesis del 4-metil-3-tetraetoxitiofeno	38
Esquema 4.2 Ruta de síntesis del 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno.....	39
Esquema 4.3 Ruta de síntesis para la iodación de 4-metil-3-tetraetoxitiofeno	40
Esquema 4.4 Reacción de Williamson para la obtención del monómero 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno	41
Esquema 4.5 Ruta de síntesis de Homopolímero	42
Esquema 4.6 Ruta de síntesis del Copolímero en proporciones 1:1.....	43
Esquema 4.7 Ruta de síntesis del Copolímero en proporciones 2:1.....	44
Esquema 4.8 Ruta de síntesis del Copolímero en proporciones 4:1.....	45
Esquema 5.1 Ruta de síntesis de monómeros y polímeros	47

Glosario

UV-vis	Espectroscopia de ultravioleta-visible
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
LED's	Diodos electroluminiscentes
Ni(bipy)Cl ₂	Cloruro de bipyridina níquel (II)
M(acac) _n	Acetilacetonato metálico
S/cm	Siemens/centímetro
RMN	Resonancia magnética nuclear
HT	Acoplamiento cabeza-cola (Head-Tail)
HH	Acoplamiento cabeza-cabeza (Head-Head)
TT	Acoplamiento cola-cola (Tail-Tail)
eV	Electron-volts
Band gap	Banda prohibida
NMP	N-metilpirrolididona
HP	Homopolímero
CP	Copolímero
M1	Monómero 1
M2	Monómero 2
ppm	partes por millón
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
MHz	Megahertz
M _n	Peso molecular número promedio
M _w	Peso molecular peso promedio
PDI	Polidispersidad
□	Longitud de onda (cm ⁻¹)

CAPÍTULO 1

Introducción

Los politiofenos, son polímeros π -conjugados que debido a su estructura electrónica poseen características propias de un material semiconductor, estos polímeros han sido ampliamente empleados en la elaboración de diodos electroluminiscentes, dispositivos para procesamiento de señales ópticas, conversión de energía solar, celdas electroquímicas, biosensores, etc.

Todas las aplicaciones antes mencionadas han sido posibles, debido a que estos polímeros conductores poseen ciertas ventajas sobre otros análogos tales como los polipirroles o los polifuranos, ya que son procesables, fáciles de funcionalizar y sencillos de obtener. Cabe señalar que existen dos factores cruciales en las propiedades del politiofeno resultante, uno es el tipo de polimerización y el segundo es el tipo de sustituyentes que se le incorporen.

El método de polimerización empleado, se ve reflejado en el grado de conjugación del politiofeno obtenido, y por lo tanto en las propiedades electrónicas que éste presenta. Al modificar el tipo de sustituyentes, es posible obtener diversos politiofenos que se pueden comportar de manera específica ante determinado estímulo, ya sea por un cambio de temperatura, al añadir determinado ión o molécula, al aplicar presión, una diferencia de potencial, etc.

Los politiofenos funcionalizados con grupos porfirinas, han despertado el interés de varios grupos de investigación, ya que estos sistemas son capaces de funcionar como celdas solares, catalizadores e inclusive, como agentes que pueden usarse en terapia fotodinámica.

CAPÍTULO 2

2.1 Polímeros conductores

A partir de finales de los años 70's, con el descubrimiento del poliacetileno dopado por el grupo de Shirakawa, varios grupos de investigación se enfocaron al estudio de los polímeros conjugados, ya que éstos mostraron ser muy prometedores en el campo de los dispositivos ópticos y electrónicos. Los polímeros π -conjugados, son conductores o aislantes en el estado neutro, pero su conductividad aumenta drásticamente en el estado dopado, cuando se generan a partir de transportadores de carga. El dopado puede ser de dos tipos: tipo p (oxidativo) ó tipo n (reductivo), los cuales se obtienen usando halogenuros y metales alcalinos, respectivamente.

El dopado de los polímeros π -conjugados causa una alteración en las bandas de conducción, que se ve reflejada en las propiedades ópticas, lo cual puede detectarse por medio de espectroscopia UV-Vis y FTIR, haciéndolos excelentes candidatos para ser usados como dispositivos electrocrómicos y sensores ópticos¹. Una de las principales características estructurales que presentan los polímeros conductores, es la deslocalización electrónica, que es la causante de la estabilidad y movilidad de los transportadores de carga que se generan después del dopado, provocando que se alcancen conductividades entre $1-10^5$ S/cm. Por otro lado, la conductividad depende mucho de la morfología, esto significa que los factores conformacionales y configuracionales determinarán el grado de conductividad del polímero. Por esta razón se busca que los sistemas poliméricos π -conjugados adopten conformaciones planas, con el fin de aumentar la extensión de la conjugación y con ello su conductividad².

El inicio de las investigaciones de este tipo de materiales, comenzó con Heeger y MacDiarmid, quienes descubrieron que el poliacetileno, preparado por el método de Shirakawa, sometido a un dopaje oxidativo, presentaba un incremento de 12 veces en su conductividad³, pero debido a que resultó ser un polímero insoluble, infusible y e inestable al aire, su utilidad como material conductor resultó ser muy limitada.

Posteriormente, se iniciaron investigaciones para probar las propiedades eléctricas de los poliheterociclos. El primero en ser estudiado fue el polipirrol, el cual se obtuvo vía una electropolimerización oxidativa⁴, pero de nuevo sus propiedades eléctricas y mecánicas no resultaron óptimas, lo que limitó su estudio. Cabe destacar que el método de polimerización electroquímica abrió el camino para la investigación de nuevos polímeros conductores tales como politiofenos, polifuranos, poliindoles, etc. De todos estos, el politiofeno ha recibido gran

atención no sólo por su estabilidad térmica y ambiental, sino también debido a su vasta gama de aplicaciones tales como: la elaboración de dispositivos de óptica no lineal, LED's, sensores, celdas solares, dispositivos ópticos, así como transistores.⁵

2.2 Politiofenos

Como se mencionó anteriormente, los politiofenos han encontrado gran aceptación en la comunidad científica, debido a su gran campo de aplicación y principalmente a su fácil obtención (por métodos químicos y electroquímicos) y por lo sencillo que es funcionalizarlo; con lo que se pueden obtener polímeros que combinen las propiedades del sustituyente con las del politiofeno. Cabe señalar que un punto importante, es el método de síntesis ya que de éste depende el grado de traslape de los orbitales π , con lo que se puede aumentar o disminuir el grado de conductividad de estos materiales⁶.

2.3 Síntesis de Polítiofenos

2.3.1 Síntesis química

Las primeras reacciones para obtener politiofenos fueron reportadas en 1980 por Yamamoto⁷ y Lin⁸, quienes usaron 2,5-dibromotiofeno y lo polimerizaron por el método de condensación, usando magnesio como catalizador. Al emplear esta técnica, la precipitación del producto limita la formación de polímeros de elevado peso molecular, además que el 78% del politiofeno es insoluble y no funde. Otro problema que se encuentra con este método, es que el producto final presenta 1-3 % de magnesio remanente (Figura 2.1).

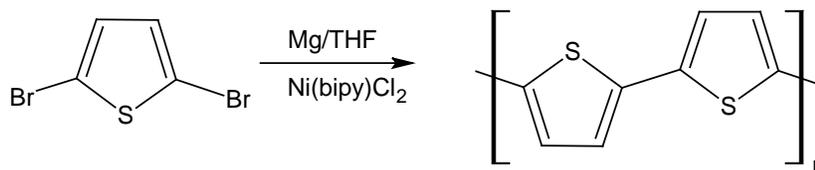


Figura 2.1. Polímero sintetizado por Yamamoto.

Posteriormente, Wudl⁹ logró obtener muestras altamente puras de politiofenos, usando 2,5-diiodotiofenos. Con esta metodología, se lograron obtener politiofenos que presentan 50 ppm de magnesio y níquel (Figura 2.2).

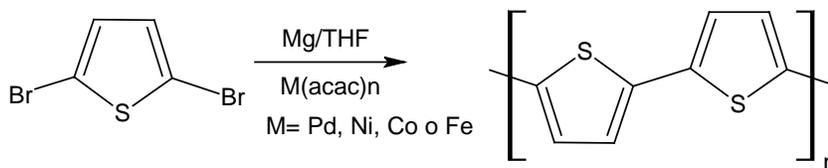


Figura 2.2. Polímero sintetizado por Wudl.

De igual forma, Sugimoto¹⁰ describió la síntesis de politiofenos a partir de tiofeno y FeCl_3 (Figura 2.3).

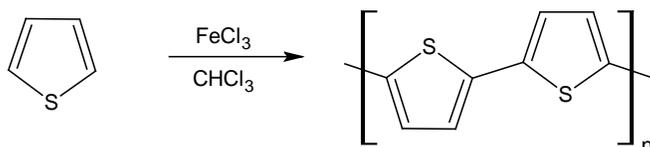


Figura 2.3. Polímero obtenido por Sugimoto.

2.3.2 Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica ha demostrado ser el método más adecuado para la preparación de polímeros conductores, que poseen un alto grado de conjugación de los orbitales π , además de una alta conductividad. La primera síntesis electroquímica de tiofenos fue reportada en 1981¹¹, en la cual se obtuvo un polímero con conductividades en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-1} S/cm.

Se han desarrollado dos métodos de polimerización electroquímica, uno de ellos es por vía catódica y el segundo es por vía anódica¹².

La electropolimerización catódica presenta la desventaja de que el polímero se obtiene en su forma neutra, lo cual provoca una pasivación del electrodo, limitando así el grosor de la película a unos 100 nm.

La electropolimerización anódica presenta ciertas ventajas en comparación con la catódica, como son: el fácil control del grosor de la película que se obtiene, no se necesita catalizador ni injerto directo del polímero conductor dopado dentro de la superficie del electrodo lo que es de particular interés en aplicaciones electroquímicas.

Las dos rutas antes mencionadas dependen de muchas variables como son: el disolvente, la concentración de los reactivos, la temperatura, la geometría de la celda, la forma de los electrodos y el método usado, puede ser potencioestático (a

potencial constante), galvanostático (a corriente constante) ó potenciodinámico (por barridos de potencial), siendo éste método el que proporciona películas del polímero más ordenadas y uniformes. Observándose que como consecuencia de estas variables, las propiedades estructurales y conductoras también se ven modificadas. Se ha logrado observar que el disolvente del electrolito produce un fuerte efecto sobre la estructura y propiedades del politiofeno, por lo que éste, debe tener una alta constante dieléctrica para asegurar la conductividad iónica del medio y una buena resistencia electroquímica, requerida para oxidar al tiofeno y evitar su descomposición.

Otro factor importante a considerar, es tanto la estructura del monómero como el potencial aplicado, ya que éste depende de la densidad electrónica del sistema π conjugado, debido a que se ha encontrado que en tiofenos que presentan grupos electrodonadores, el potencial de oxidación disminuye, mientras que los grupos electroattractores, aumentan dicho potencial¹³.

Un factor más a considerar es la temperatura de trabajo, ya que se tienen reportes en los cuales, tanto la longitud de la conjugación como las propiedades ópticas como las eléctricas, se ven claramente afectadas por aumentos en la temperatura¹⁴. A pesar de la gran cantidad de trabajos que hacen referencia a la electropolimerización de tiofeno, el mecanismo apenas ha sido aceptado, proponiéndose que se lleva a cabo de la siguiente manera (Figura 2.4).

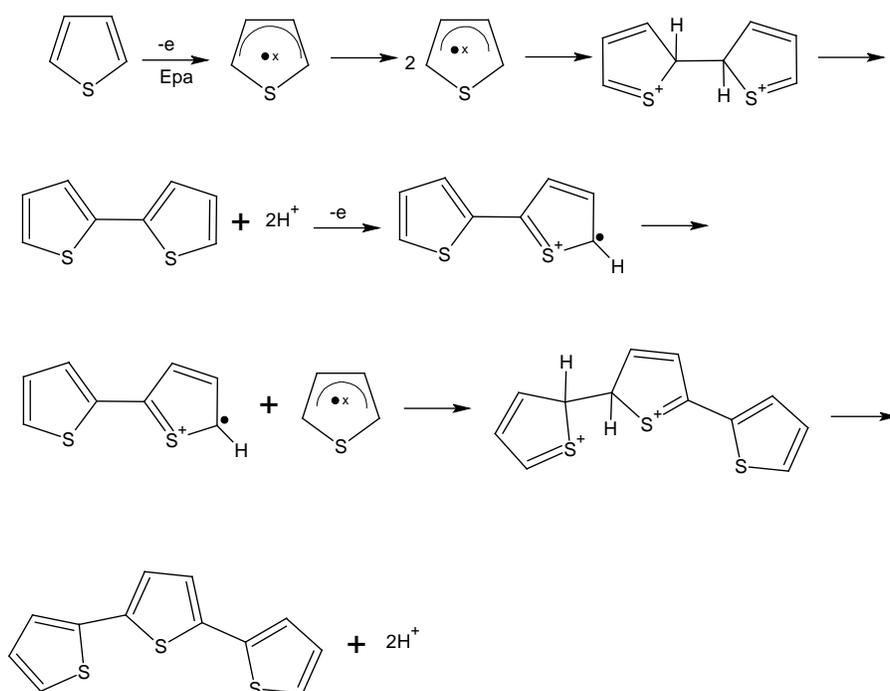


Figura 2.4. Mecanismo de polimerización electroquímica.

En la primera etapa se realiza la oxidación del monómero, lo que produce un radical-cati3n. En este paso la concentraci3n de radicales es constante cerca de la superficie del electrodo, debido a que la reacci3n de transferencia de electrones es mucho m3s r3pida que la difusi3n del mon3mero desde la soluci3n. En la segunda etapa, se produce el acoplamiento de dos radicales, lo que genera un “dihidro-d3mero-dicati3n”, que tras recuperar la aromaticidad del sistema, forma un d3mero. En el tercer paso el d3mero formado, es nuevamente oxidado y sufre un segundo acoplamiento con otro radical-cati3n¹⁵.

Un inconveniente con este m3todo radica en el hecho de que, al ir aumentando la longitud de la cadena, se presentan con mayor frecuencia acoplamientos del tipo 2-3 o 2-4, con lo que la longitud de la conjugaci3n decrece.

2.4 Polialquiltiofenos

Con la finalidad de poder obtener politiofenos que se pudieran procesar y que fueran solubles, se sintetizaron los denominados polialquiltiofenos, el primer reporte de un polialquiltiofeno que reuniera estas caracter3sticas fue descrito por Elsenbaumer¹⁶ en 1985. Posteriormente, se encontr3 que los polialquiltiofenos con cadenas alqu3licas m3s grandes, pueden fundir f3cilmente o ser procesables en soluci3n e incluso despu3s de ser oxidados exhibiendo conductividades entre 1-5 S/cm.

2.4.1 S3ntesis de polialquiltiofenos

Con el tiempo se desarrollaron diferentes t3cnicas para obtener polialquiltiofenos con propiedades cada vez mejores, el primero de estos fue sintetizado utilizando el acoplamiento cruzado de Kumada¹⁷.

En esta s3ntesis, el 2,5-diiodo-3-alquiltiofeno se trat3 con un equivalente de Mg en THF, con lo que se genera una mezcla de especies de Grignard; despu3s se adiciona una cantidad catal3tica de Ni(dppp)Cl₂, gener3ndose el pol3mero por un acoplamiento Halo-Grignard. El pol3mero obtenido no presenta regioespecificidad (Figura 2.5).

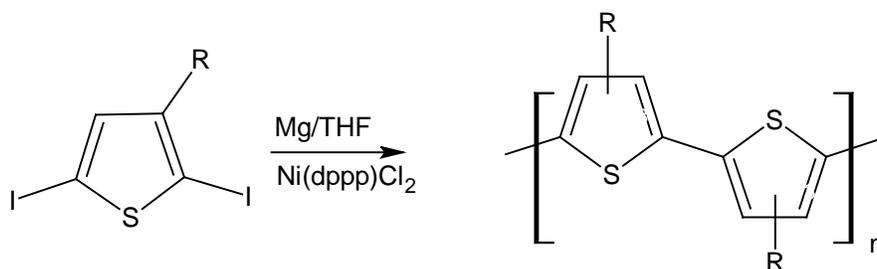


Figura 2.5. Polímero obtenido por acoplamiento cruzado de Kumada.

En 1986 Sugimoto y colaboradores¹⁸ reportaron un método simple para preparar polialquiltiofenos a partir de alquiltiofenos, estos monómeros se disuelven en cloroformo usando FeCl₃ como catalizador, se produce una polimerización oxidativa. Así, se obtiene un polímero oxidado que se reduce tras un tratamiento con hidracina, hidróxido de amonio o zinc.

Los polímeros obtenidos por este método¹⁹ presentan pesos moleculares que van desde 30,000 hasta 50,000 unidades, con polidispersidades de 5. Otra característica de estos polímeros es que tienen porcentajes de regioregularidad del 85% y conductividades de 47 S/cm (Figura 2.6).

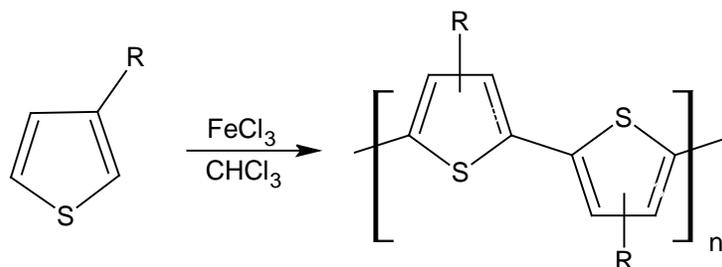


Figura 2.6. Polimerización oxidativa de alquiltiofenos.

2.5 Regioregularidad

El tema de la regioregularidad, es un aspecto importante y que es crucial en las propiedades que tendrá el polímero. Hasta este punto, los métodos de polimerización que se mencionaron, reducen o eliminan los acoplamientos 2-3 ó 2-4, pero aún no ha sido posible obtener polímeros con un mayor grado de regioregularidad.

2.5.1 Regioregularidad de Alquiltiofenos

Debido a que los alquiltiofenos son moléculas asimétricas, existen tres acoplamientos posibles mediante los cuales se pueden unir: entre las posiciones 2-5, al que se denomina acoplamiento cabeza-cola (H-T), en las posiciones 2-2, que se denomina acoplamiento cabeza-cabeza (H-H) y por medio de las posiciones 5-5, lo que se denomina acoplamiento cola-cola (T-T) (Figura 7).

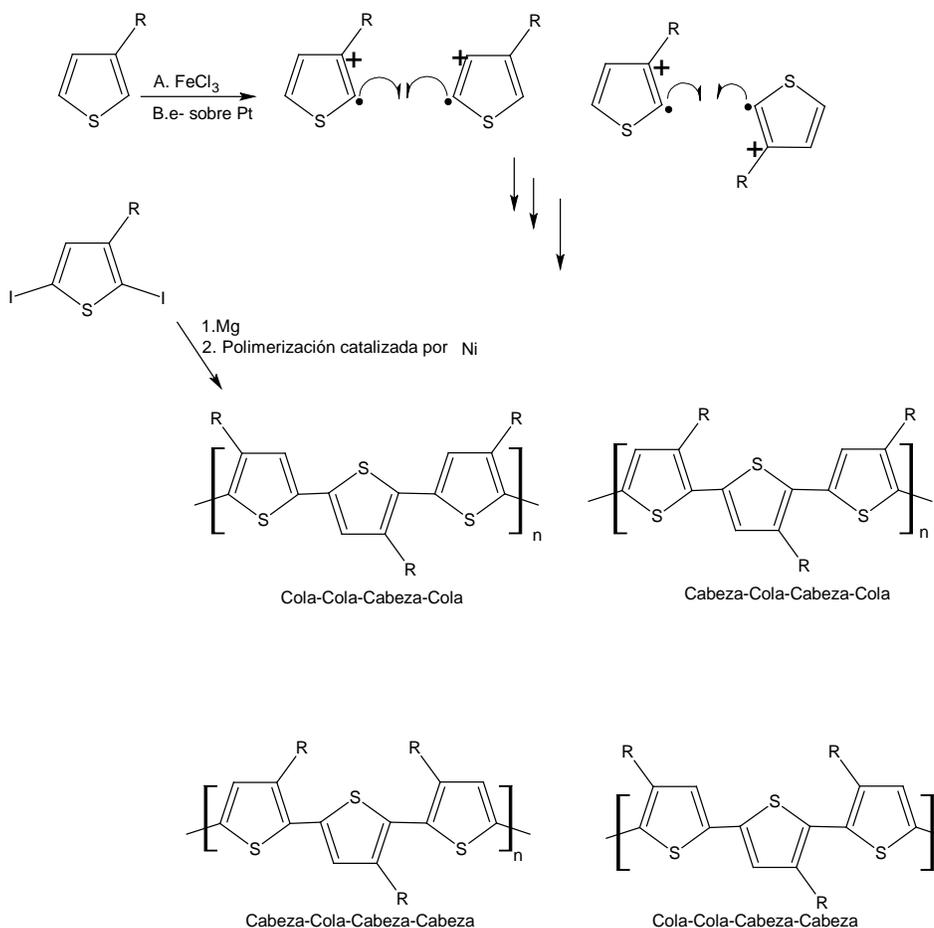


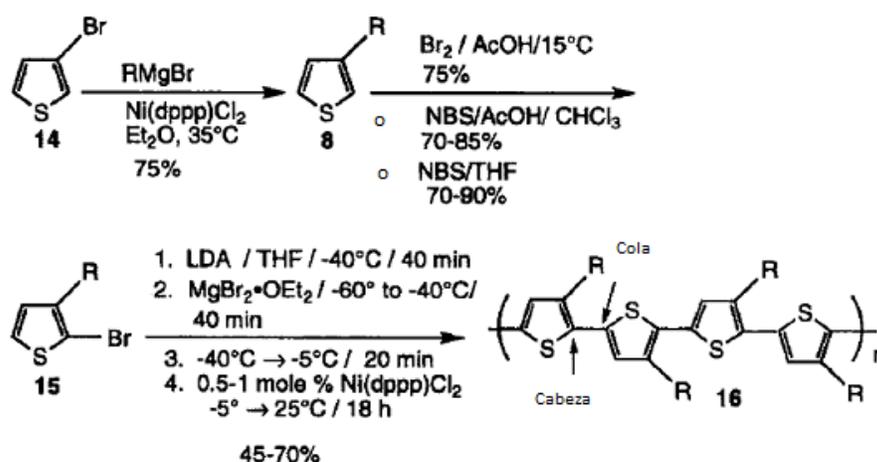
Figura 2.7. Distribución de acoplamientos en polimerización de alquiltiofenos.

Como puede observarse en la figura 2.7 al utilizar tiofenos asimétricos, el producto de la reacción es una mezcla de cuatro regioisómeros.

Los acoplamientos cabeza-cabeza son menos favorables para la conjugación del polímero, debido al impedimento estérico que los sustituyentes de los alquiltiofenos ejercen, lo que provoca que la estructura del polímero se tuerza,

generando una pérdida en la longitud de la conjugación de la cadena. Por otro lado, los acoplamientos cabeza-cola (H-T) favorecen una conformación planar, lo que permite obtener polímeros altamente conjugados.

La primera síntesis de polialquiltiofenos regioregulares con acoplamientos H-T, fue reportada por McCullough²⁰ y Lowe en 1992. Con lo que se logró obtener un polialquiltiofeno que contenía aproximadamente 100% de acoplamientos HT-HT. Figura 2.8



PAT con acoplamientos Cabeza-Cola 100 %

Grupo R	% Cabeza-Cola	% Rendimiento
16a: n-Dodecil	99	44
16b: n-Octil	99	65
16c: n-Hexil	99	58
16d: n-Butil	99	69

Figura 2.8. Ruta de síntesis de McCullough.

Otro método sintético, con el cual se pueden obtener polialquiltiofenos regioregulares, es el descrito por Rieke y Chen²¹ (Figura 2.9).

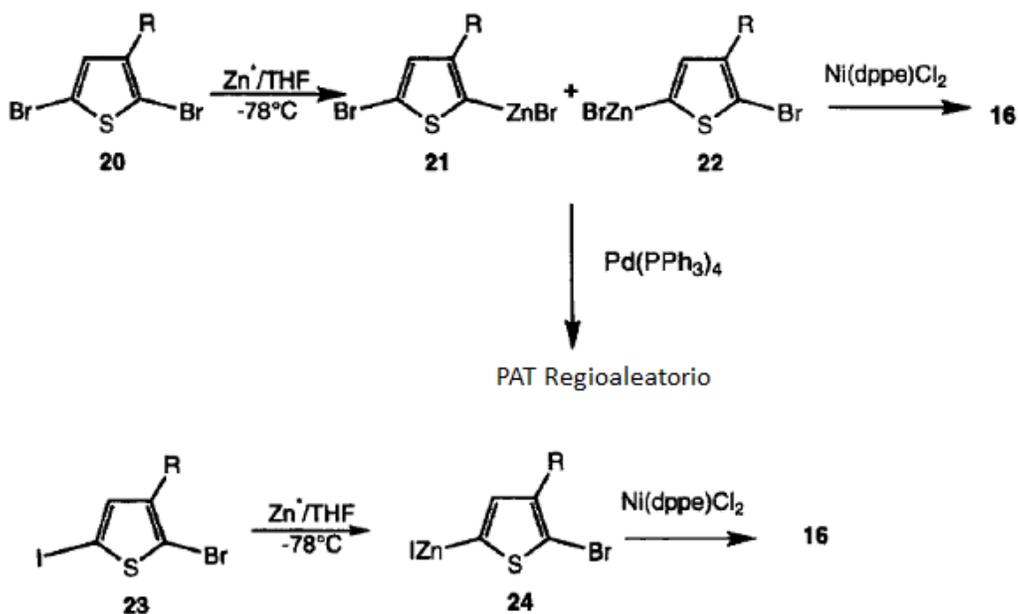


Figura 2.9. Síntesis de Rieke y Chen.

Como ya se mencionó, el aspecto de la regioregularidad, es un punto importante y que va de la mano con las propiedades de los polímeros obtenidos. Es por esto que se recurre a las técnicas espectroscópicas de caracterización más usadas (FTIR, RMN, UV-vis), para poder determinar el grado de regioregularidad del polímero obtenido.

Por medio de ^1H RMN se ha encontrado que en los politiofenos regioregulares sólo hay un único protón aromático, que se debe al protón de la posición 4 del anillo de tiofeno que tiene un desplazamiento de 6.98 ppm y que da evidencia de un acoplamiento HT-HT. También se pueden medir las proporciones de acoplamientos HT-HT de los que no corresponden a acoplamientos HT-HT, esto por un análisis de los protones que se encuentran en el carbono α y que por lo tanto no reaccionaron de la forma como se esperaba²².

El análisis por espectroscopia UV-vis muestra un desplazamiento hacia el rojo o batocrómico de la banda proveniente de la transición $n-\pi^*$, lo cual indica un incremento en la conjugación del polímero. Es por esto que, al hacer una comparación entre polialquiltiofenos regioregulares y regioaleatorios, en los

primeros es evidente un desplazamiento batocrómico mientras que en los segundos este desplazamiento no se observa²³.

En lo que respecta al arreglo cristalino, cabe resaltar que los polialquiltiofenos regioregulares HT muestran un ordenamiento cristalino, lo que no ocurre en polialquiltiofenos irregulares; este ordenamiento cristalino dota al polímero de una alta conductividad eléctrica²⁴ (Figura 2.10).

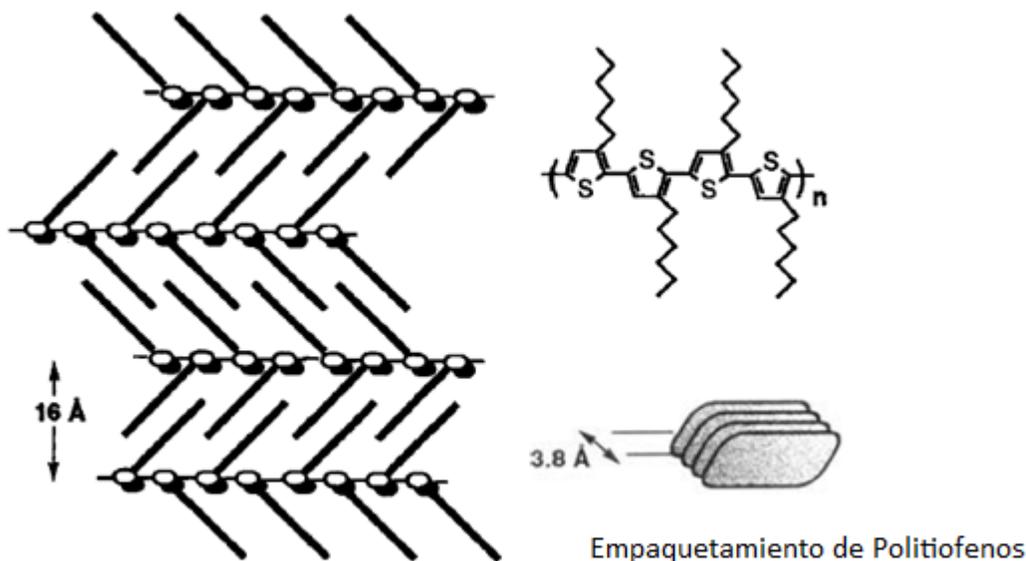


Figura 2.10. Ordenamiento cristalino de polialquiltiofenos.

2.6 Tiofenos 3,4-disustituidos

El uso de tiofenos 3,4-disustituidos, es conveniente para obtener politiofenos con una alta regioregularidad y por lo tanto, con mejores propiedades eléctricas. Mediante el uso de estas especies, los acoplamientos H-H se evitan por completo, además de que las interacciones entre los sustituyentes y la cadena polimérica también se reducen. En este sentido, los poli (3-alcoxi-4-metiltiofeno) son particularmente importantes, ya que son los primeros ejemplos de politiofenos disustituidos, que son materiales altamente regioregulares²⁵.

2.7 Politiofenos ramificados

Este tipo de polímeros muestran distintos comportamientos físicos, debido a la diferencia de sustituyentes que se han incorporado en el anillo de tiofeno. Wegner sintetizó dos especies de politiofeno, las cuales poseían anillos de ciclohexilo como sustituyente. Ambas especies mostraron tener menores conductividades, Wegner se dió cuenta de que sustituyentes voluminosos provocaban una reducción en la conjugación, debido a un torcimiento causado por el impedimento estérico de los sustituyentes²⁶ (Figura 2.11).

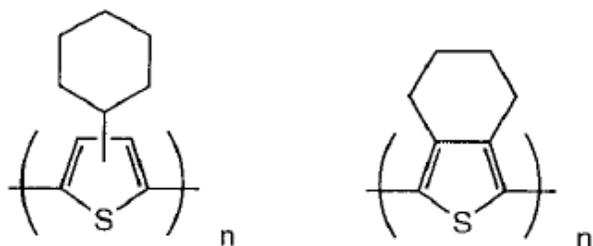


Figura 2.11. Politiofenos ramificados.

Existen otros tipos de politiofenos, en los cuales se encontró que al variar el entorno estérico de los mismos, es posible obtener LED's que sean capaces de emitir luz desde el azul hasta el infrarrojo cercano²⁷ (Figura 2.12).

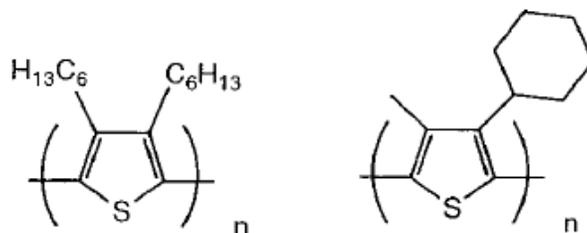


Figura 2.12. Politiofenos usados en la fabricación de LED's.

2.8 Polialcoxitiofenos

Los polialcoxitiofenos presentan algunas ventajas sobre los polialquiltiofenos mencionados en la sección anterior. La primera de ellas es que, al estar el átomo de oxígeno enlazado directamente al anillo de tiofeno, la energía de banda prohibida disminuye, debido al efecto electrodonador de éste²⁸. Segundo, el

potencial de oxidación se reduce y el estado conductor del polímero se estabiliza. Además, las cadenas alquílicas laterales pueden soportar unidades de reconocimiento para la elaboración de sensores químicos.

Cabe destacar que uno de los primeros alcoxi politiofenos sintetizados, el poli(3-metoxi-2,5-tiofenidil), mostraba una solubilidad limitada²⁹. Posteriormente, Bryce *et al*³⁰ y Roncali *et al*³¹, encontraron que la longitud de la cadena alcoxi era importante para lograr una mejor solubilidad, con lo que se determinó que cadenas alquílicas cortas, producen materiales de bajo peso molecular e insolubles, mientras que cadenas largas tienden a incrementar la solubilidad de los materiales sintetizados.

Leclerc *et al*³², demostraron que la polimerización electroquímica de este tipo de monómeros depende de dos condiciones. La primer condición es que se deben utilizar grupos espaciadores entre el anillo de tiofeno y el primer átomo de oxígeno, ya que al disminuir el número de átomos espaciadores entre estas dos estructuras, la conductividad electrónica del polímero decrece debido al aumento del potencial de oxidación en el monómero; este inconveniente se puede evitar al llevar a cabo una polimerización química oxidativa, empleando FeCl₃³². El segundo aspecto refiere a que las cadenas largas de poliéter disminuyen el impedimento estérico, con lo que promueven la reacción de polimerización³³.

2.9 Aplicaciones

2.9.1 Transductores ópticos

Esta aplicación se basa en el cromismo, propiedad que es común en los polímeros conductores y que es un proceso que induce un cambio reversible de color o en el espectro de absorción. En los polímeros conductores, este cambio de color está asociado con la transición de una conformación plana a una conformación torcida (no plana), lo que provoca una disminución en la longitud de la conjugación, lo cual se ve reflejado en un cambio en la transición electrónica y en el espectro de absorción.

El cromismo se clasifica de acuerdo al estímulo que le da origen, por lo que existe, termocromismo, solvatocromismo, piezocromismo, ionocromismo, fotocromismo y biocromismo².

2.9.2 Mecanismo del cromismo en polímeros conjugados

Diferentes estudios han revelado que el cromismo se debe a un mecanismo cooperativo. El cual implica una estructura deformada, donde la torsión o “twisting” de una unidad repetitiva, induce la torsión de un gran número de vecinos (twiston). Con lo que se crea un desorden aleatorio de las cadenas a lo largo de la cadena principal, produciendo un desplazamiento hipsocrómico o hacia el azul del máximo de absorción (Figura 2.13).

El punto isobéptico en el espectro de absorción, muestra la existencia de las dos bandas debidas a dos especies conformacionales, una plana cuyo máximo se encuentra desplazado hacia el rojo y una no plana, cuyo máximo se ve desplazado hacia el azul. Dependiendo de la localización del máximo de absorción tendremos una idea de la conformación que predomina.

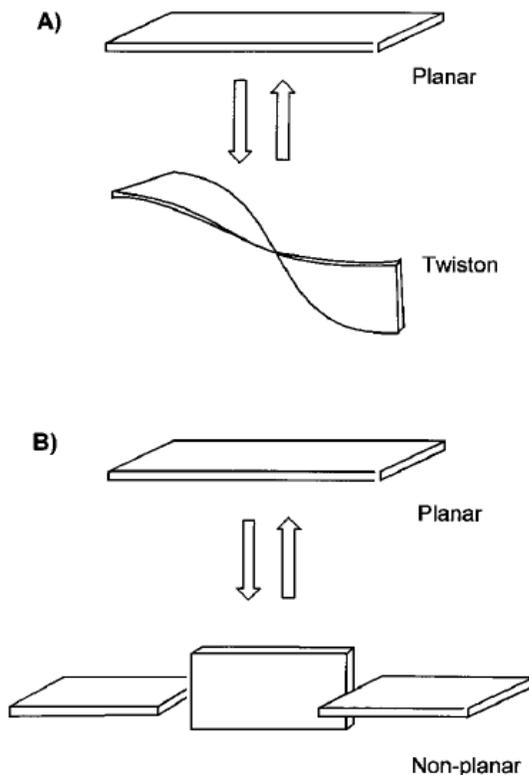


Figura 2.13. Mecanismo cooperativo de conversión plana -no plana.

2.9.3 Termocromismo

El termocromismo, es un cambio en el espectro de absorción inducido por una variación en la temperatura. Leclerc *et al*² estudiaron el fenómeno de

termocromismo en polítiofenos, ya sea en estado sólido o en solución. En la Figura 14 es posible observar las variaciones en la longitud de onda, cuando una muestra de poli(3-dodeciloxi-4-metiltiofeno) en estado sólido, se somete a un aumento gradual de temperatura. Es posible observar que a temperatura ambiente el polímero se encuentra altamente conjugado y presenta un máximo de absorción de 548 nm; tras ser calentado, se observa un cambio de color y el máximo de absorción se desplaza hasta 394 nm. Este cambio de color es totalmente reversible, ya que tras enfriar la muestra, esta retoma su color y máximo de absorción inicial. Cabe destacar que la presencia de un punto isobéptico indica un equilibrio entre las conformaciones plana y torcida de las unidades repetitivas en el polímero. Asimismo, Leclerc realizó el mismo experimento, utilizando poli(3-oligo(oxietilén)-4-metiltiofeno) disuelto en THF (Figura 15).

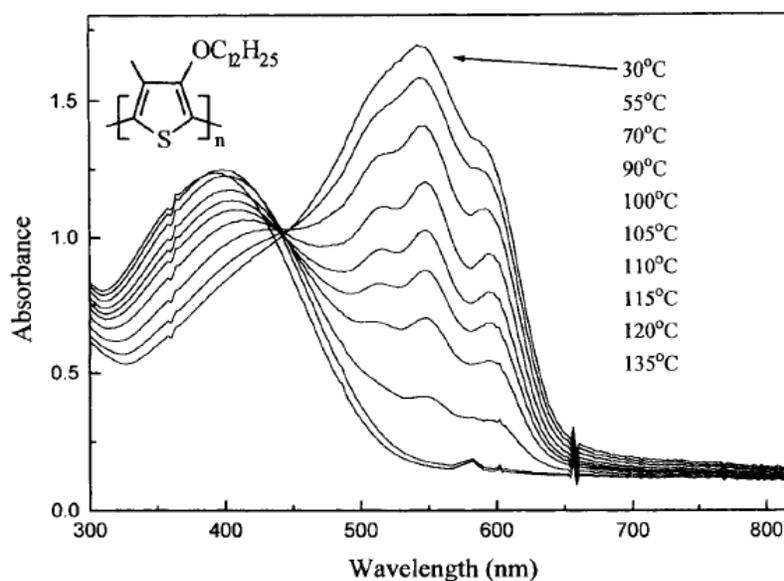


Figura 2.14. Termocromismo del poli(3-oligo(oxietilén)-4-metiltiofeno) en solución de THF

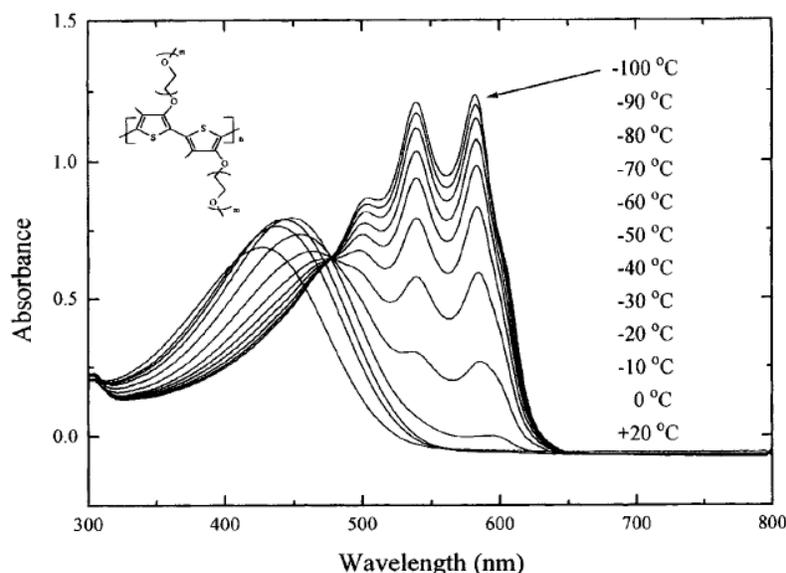


Figura 2.15. Termocromismo del poli(3-oligo(oxietilén)-4-metiltiofeno) en estado sólido

Ya que todos estos cambios espectrales están directamente relacionados con modificaciones estructurales, cabe señalar que la influencia del sustituyente, tiene un gran efecto en la conformación y las propiedades ópticas de los politiofenos.

Por ejemplo, se ha encontrado que en el poli(3,4-diexiltiofeno)³⁴ la conformación plana no es accesible, debido a las severas interacciones estéricas, lo que provoca que transiciones de la conformación plana a la no plana, sean imposibles de alcanzar en politiofenos que poseen dos cadenas alquílicas por unidad de tiofeno. Otro efecto por el cual este fenómeno se produce, se debe a la existencia de un balance entre interacciones repulsivas y de atracción, las últimas son las encargadas de estabilizar la conformación plana, cuando la temperatura es baja. Por lo tanto, al elevar la temperatura, surge un cierto grado de desorden en las cadenas poliméricas π -conjugadas, donde aumenta el efecto estérico provocando un torcimiento en las mismas³⁵.

2.9.4 Ionocromismo

El ionocromismo, es un cambio en espectro de absorción, provocado por la presencia de iones. Levesque *et al*², encontraron que algunos polímeros como el poli(3-oligo(oxietilén)-4-metiltiofeno, al poseer unidades de oligo(etilenglicol), pueden interactuar con cationes alcalinos.

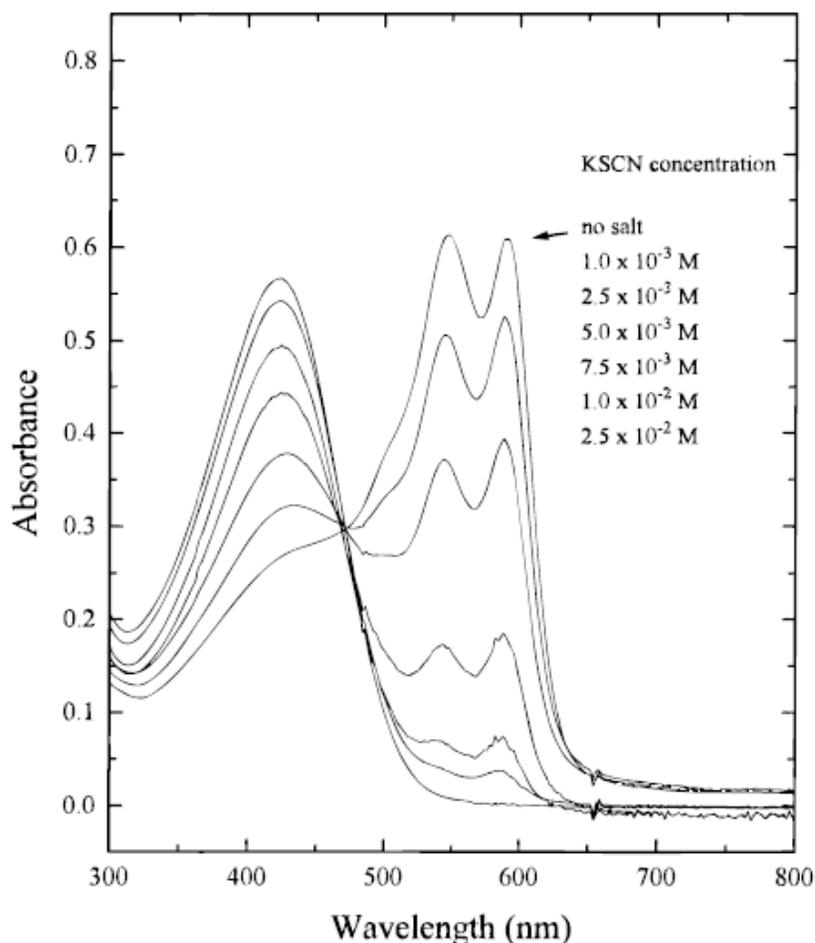


Figura 2.16. Experimento de absorción variando la concentración de KSCN.

En la Figura 2.16 se pueden observar las variaciones en las longitudes de onda al ir aumentando la concentración de iones metálicos; de acuerdo a esto se puede deducir que se están produciendo interacciones no covalentes entre la cadena de oligo(etilenglicol) y los cationes metálicos. Esto modifica la conformación del polímero, induciendo un torcimiento de la cadena π -conjugada principal. Por lo tanto, en soluciones libres de sal la solución del polímero está conformada principalmente por cadenas planas, lo que se puede observar en el espectro de absorción³⁶.

2.9.5 Solvatochromismo

El solvatochromismo es una variación reversible de las propiedades electrónicas de una especie química, provocado por un cambio en la polaridad del disolvente.

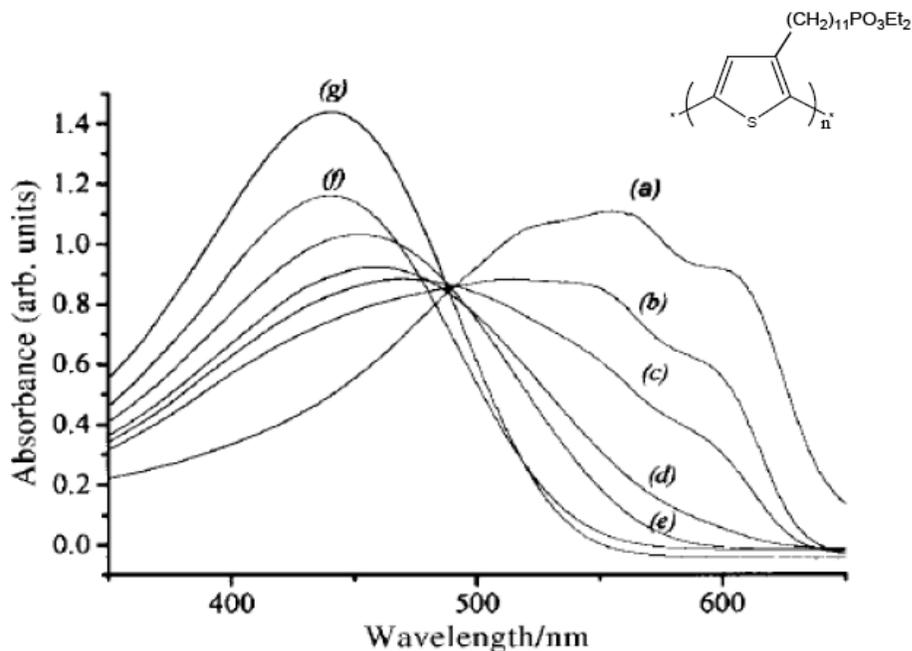


Figura 2.17. Espectro de absorción del poli[3-(11-dietilfosforilundecil)tiófeno]: (a) en película, (b)-(g) en soluciones de CH_2Cl_2 10^{-4}M V/V= (b)1:9, (d)2:8, (e) 3:7, (f) 8:2, (g) 10:0

En la Figura 2.17 se observa claramente el cambio en la longitud de onda de absorción al variar la naturaleza del disolvente. Estas transiciones son muy similares a las observadas en los experimentos de termocromismo y de igual forma se atribuyen a modificaciones cooperativas de la cadena π -conjugada principal³⁷.

2.9.6 Piezocromismo

Son cambios conformacionales obtenidos tras aplicar una determinada presión; se ha encontrado que al aplicar un calentamiento y cierta presión sobre poli(3-alkiltiöfenos), es posible observar un desplazamiento batocrómico en los espectros UV-vis, lo que indica que el cambio conformacional inducido por el calentamiento, puede ser compensado tras aplicar una cierta cantidad de presión³⁸.

2.9.7 Biocromismo

Este se define como el cambio de color de una especie química inducido por la presencia de una macromolécula biológica. Cabe destacar que se han desarrollado numerosos sensores a base de politiofeno, principalmente para la

detección de ácidos nucleicos y algunas proteínas, como la avidina y la α -trombina³⁹.



Figura 2.18. Politiofenos capaces de detectar ácidos nucleicos.

En la Figura 2.18 se muestran dos especies de politiofenos diseñados para la detección de ácidos nucleicos. Dichos polímeros forman un híbrido con ciertos oligonucleótidos de 20 unidades, que en este caso correspondieron a *Cándida Albicans*, agente que provoca Candidiasis, con lo que emiten una señal óptica.

Estos politiofenos catiónicos son solubles en medio acuoso y muestran una conformación torcida, con lo que su máximo de absorción se encuentra en 397 nm. Al adicionar el oligonucleótido en la solución, éste cambia de color del amarillo al rojo y el máximo de absorción se desplaza a 527 nm, lo que implica que la cadena del polímero cambia su conformación, adoptando una forma dúplex. Figura 19

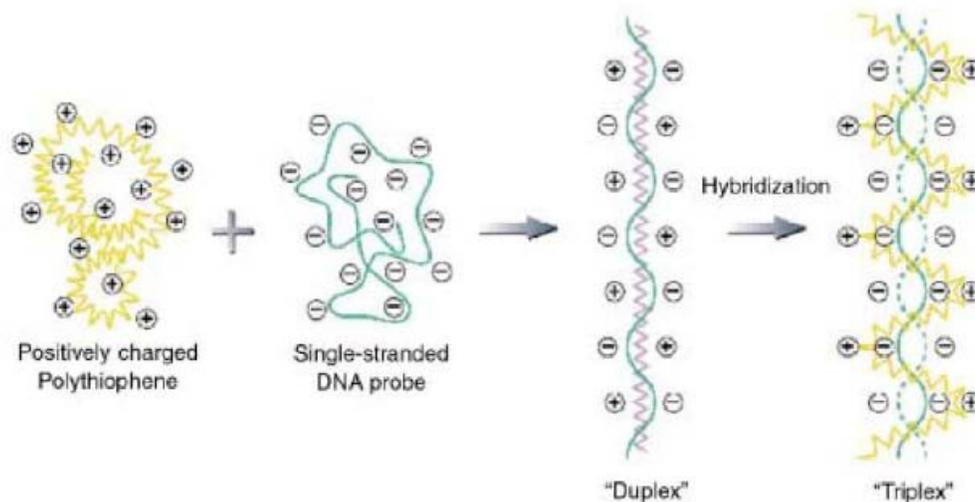


Figura 2.19. Formación de dúplex y triplex.

Al añadir un oligonucleótido complementario, la disolución cambia de color rojo a amarillo y su máximo de absorción se desplaza a 421 nm, ya que se forma una nueva especie denominada triplex.

2.9.8 Electrochromismo

Éste fenómeno es inducido por una ganancia o pérdida de electrones y tiene lugar en compuestos con sitios redox activos, ya sean iones metálicos o radicales orgánicos. Con el propósito de obtener materiales con aplicaciones electrocromáticas, de conversión de energía o como catalizadores se han sintetizado diversos polipirroles o politiofenos sustituidos con grupos redox.

2.9.9 Politiofenos emisores de luz

Por mucho tiempo se han desarrollado diferentes tipos de polímeros emisores de luz, tales como policarbazoles, polifluorenos, polifenilenoetileno y politiofenos⁴¹. De los anteriores, el polifenilenoetileno aun sigue siendo una de las especies poliméricas con mejores características para ser empleado como emisor de luz verde, mientras que los polifluorenos debido a su gran longitud de banda prohibida, son los mejores polímeros empleados como emisores de luz azul.

Por otro lado, los politiofenos son especies que no han recibido la atención que deberían a pesar de que son especies que pueden emitir luz roja “color que es difícil de alcanzar con otros polímeros”.

Normalmente, los politiofenos emiten luz de color naranja-rojo, lo cual es consistente con su band gap de 2 eV, pero su eficiencia luminiscente es relativamente baja, en comparación con polifluorenos o policarbazoles⁴⁰. Aunque esta característica es una ventaja en aplicaciones tales como transistores de efecto de campo, tiene serios inconvenientes para aplicaciones en el campo de LED's.

El primer politiofeno aplicado al campo de los LED's, fue reportado por Ohmori en 1991⁴¹, quien describió a la serie de polialquiltiofenos sintetizados como materiales emisores de luz rojo-naranja.

Estudios posteriores demostraron que la eficiencia de luminiscencia depende de la longitud de la cadena alquílica, comprobando que hay un incremento de cuatro veces en la EL en el politiofeno con una cadena alquílica de 22 átomos de carbono, en comparación con el politiofeno que posee 12 átomos de carbono. De igual forma se demostró que hay un incremento en la eficiencia de emisión al aumentar la longitud de la cadena⁴².

Por otra parte Xu y Holdcroft⁴³ estudiaron el efecto de la regioregularidad y su influencia en las propiedades luminiscentes. Encontraron que al incrementar el porcentaje de acoplamiento HT de un 50% a un 80%, se provoca un desplazamiento al rojo, de los máximos de emisión y de absorción, así como un incremento en la eficiencia de fluorescencia.

Aunque la emisión de los politiofenos sustituidos no es predecible debido a los diferentes factores involucrados (efectos estéricos, regioregularidad, efectos electrónicos, etc.) es posible alcanzar una gran parte del espectro visible, desde rojo al azul, sólo modificando el tipo de sustituyente⁴⁴ (Figura 20).

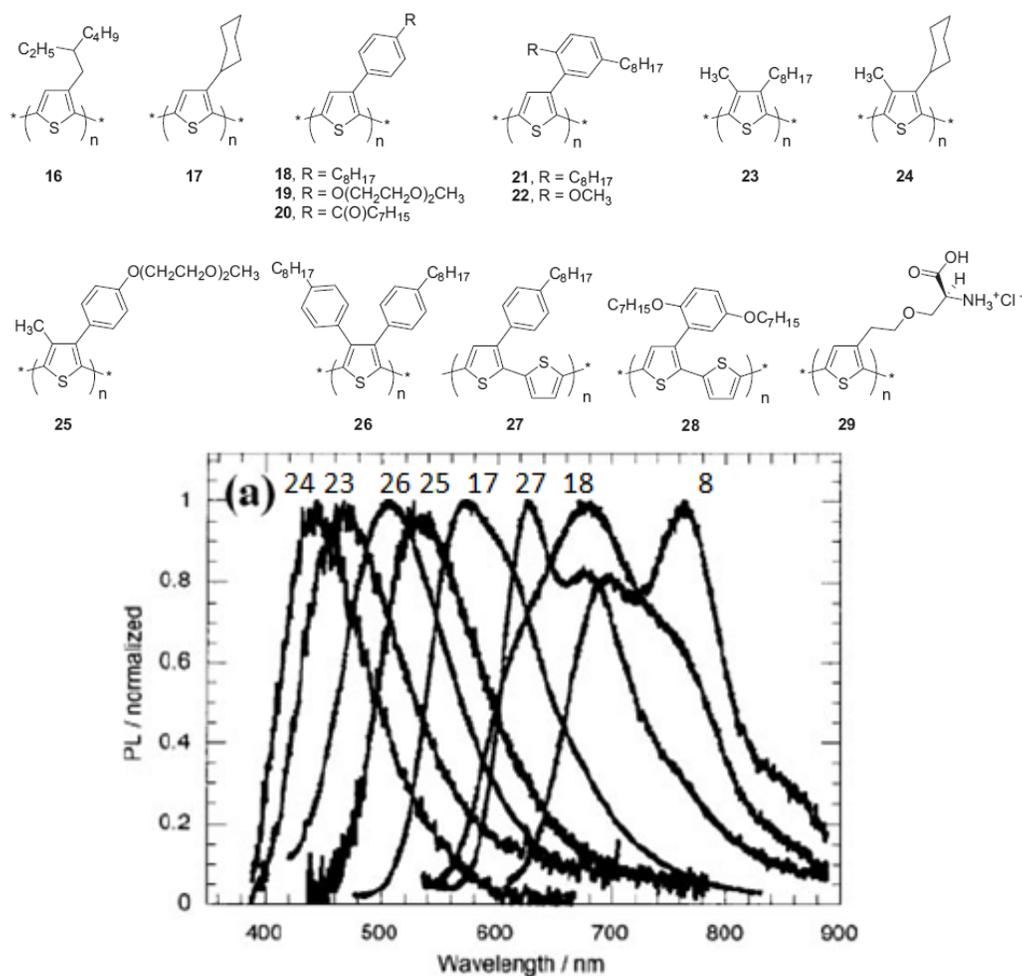


Figura 2.20. Espectro de películas de politiofenos, realizadas por la técnica de spin-coated: 18, 27, 24, 23, 26, 25, 17, 8, tratados con cloroformo a temperatura ambiente

Es importante destacar que al introducir dos sustituyentes en las posiciones 3 y 4 de los tiofenos, se provoca que la emisión se desplace a través de todo el rango del visible y se previenen las interacciones entre las cadenas. Se ha observado que los sustituyentes muy voluminosos provocan una disminución de la eficiencia de luminiscencia debido a la distorsión de las unidades de tiofeno⁴⁵.

Otra forma de mejorar las propiedades de los politiofenos, es mediante la mezcla de diferentes monómeros de tiofenos. Se ha encontrado que estas mezclas provocan modificaciones al control del voltaje así como a la variación de color proveniente de la fuente de luz; por lo tanto, al variar los voltajes la emisión de color puede ser controlada⁴⁶. De igual manera, al mezclar politiofenos que posean bajos valores de band gap con polímeros electroluminiscentes, se incrementa la eficiencia luminiscente del diodo.

Los copolímeros de politiofeno con diferentes monómeros conjugados, producen materiales con una gran variedad de emisión de longitudes de onda, así como materiales con mejores eficiencias de electroluminiscencia con los que se aumenta el valor de band gap del material, con lo que es posible obtener copolímeros emisores de luz azul. Algunos ejemplos son los siguientes:

Copolímeros de tiofeno-fenilo. Esta especie (Figura 21) emite luz azul a 450-475 nm. Se ha encontrado que al cambiar el efecto estérico de los sustituyentes R1 y R2, la emisión del polímero puede ser alterada de verdoso a amarillo y a verde puro, mientras que al conservar las propiedades del politiofeno, este material muestra un mejoramiento significativo en la eficiencia de fluorescencia.

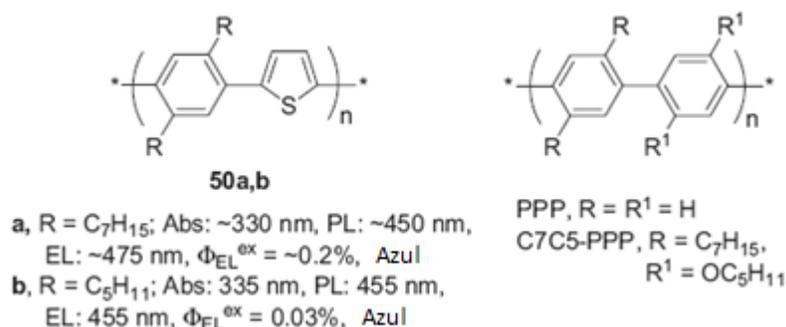


Figura 2.21. Copolímeros de tiofeno-fenilo.

Copolímeros de tiofeno-fluoreno. Debido a que los polifluorenos son una clase importante de polímeros emisores de luz que poseen cualidades como: estabilidad térmica, ambiental y una buena eficiencia de emisión, se han desarrollado

diferentes estudios de sus copolímeros con tiofeno. Lévesque y Leclerc lograron variar la emisión de color de azul a verde y amarillo, al introducir varias unidades de tiofeno en copolímeros de fluoreno⁴⁷ (Figura 2.22).

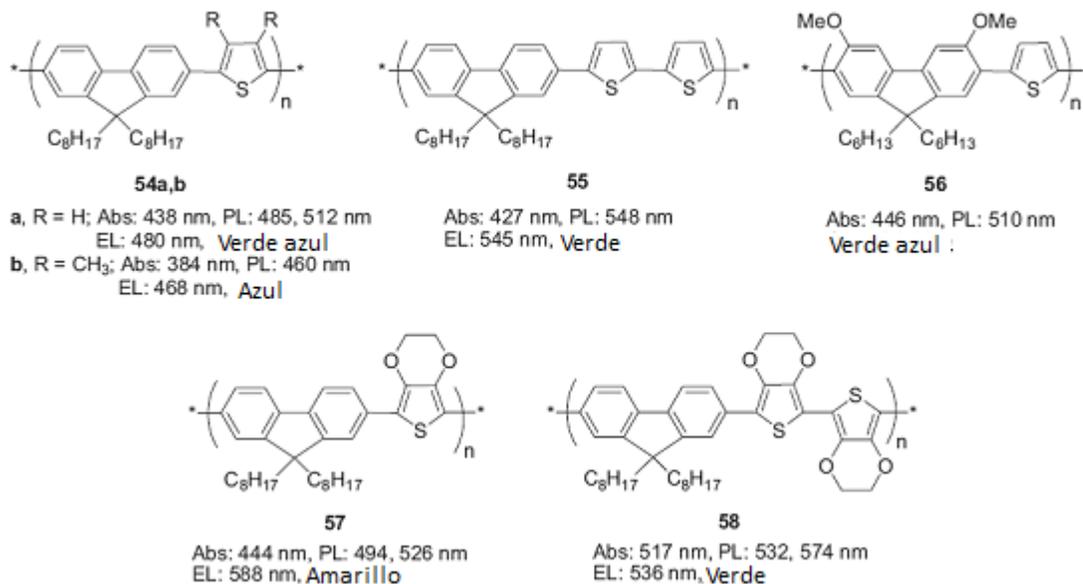
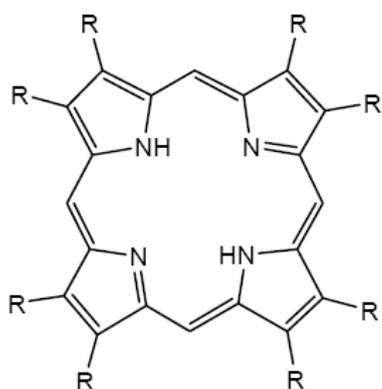


Figura 2.22. Copolímeros de tiofeno-fluoreno.

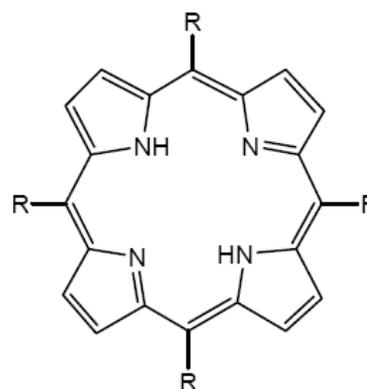
Estos investigadores encontraron que al cambiar la naturaleza de la unidad de comonomero desde una unidad que presenta cierta deficiencia de electrones, hasta una unidad rica en electrones, se produce una alteración en el band gap del polímero y por lo tanto en su color⁴⁸.

2.10 Porfirinas

Las porfirinas son un tipo de macrociclo que posee un sistema de electrones π , el cual se encuentra deslocalizado. Pueden ser modificadas por varias formas: al coordinarlas con un metal, al expandir el tamaño del anillo o al funcionalizarlas con diferentes sustituyentes, ya sea en las posiciones β -pirrónicas o en las posiciones meso (Figura 2.23). Es importante mencionar que las porfirinas β -sustituidas tienen una gran similitud con ciertas porfirinas de origen biológico, mientras que las porfirinas meso-sustituidas no tienen contraparte biológica, pero su obtención es fácil y sus aplicaciones son variadas.



Porfirina β -sustituida



Porfirina *meso*-sustituida

Figura 2.23. Sitios de funcionalización de porfirinas.

En este trabajo nos enfocaremos a los métodos de síntesis de las porfirinas meso-sustituidas debido a la naturaleza de una de nuestras materias primas, lo cual no quiere decir que la síntesis de porfirinas β -sustituidas no nos interese, pero no es el objetivo de este trabajo.

2.10.1 Síntesis

La primera síntesis reportada de porfirinas mesosustituidas, se debe a Rothmund, quien sintetizó la mesotetrametilporfirina, a partir de acetaldehído y pirrol en metanol⁴⁹ (Figura 24).

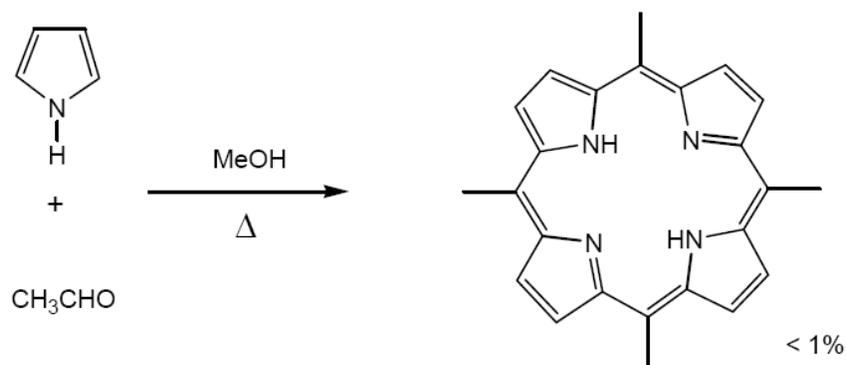


Figura 2.24. Síntesis de Rothmund.

Adler y colaboradores desarrollaron un método de síntesis de porfirinas llevando a cabo la condensación entre benzaldehído y pirrol, usando medios ácidos y

temperaturas de reflujo. Al utilizar ácido acético o benceno acidificado, lograron obtener rendimientos hasta del 40 %⁵⁰. Las mejores condiciones de trabajo se obtuvieron, al utilizar ácido propiónico como disolvente, altas concentraciones de aldehído y de pirrol, reflujo de 30 minutos, aislando la porfirina después de enfriar y filtrar la mezcla de reacción⁵¹ (Figura 2.25).

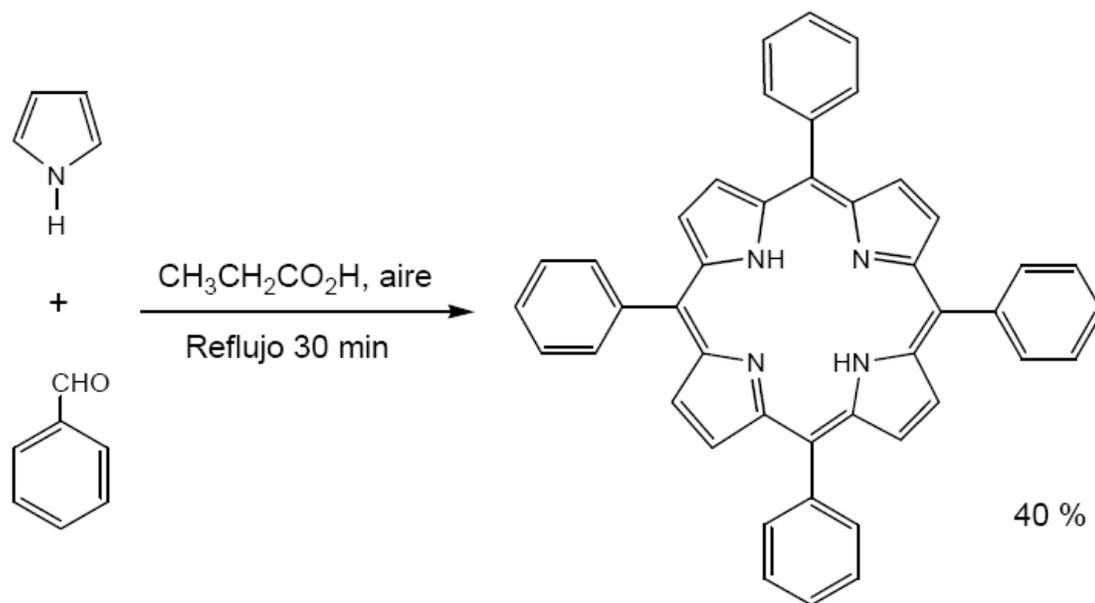


Figura 2.25. Síntesis de Adler.

Otro método mediante el cual se pueden sintetizar porfirinas, es el método Lindsey, el cual consiste en efectuar primero la reacción de condensación de pirrol con aldehído, catalizada por ácido y posteriormente oxidar los porfirinógenos formados⁵² (Figura 2.26).

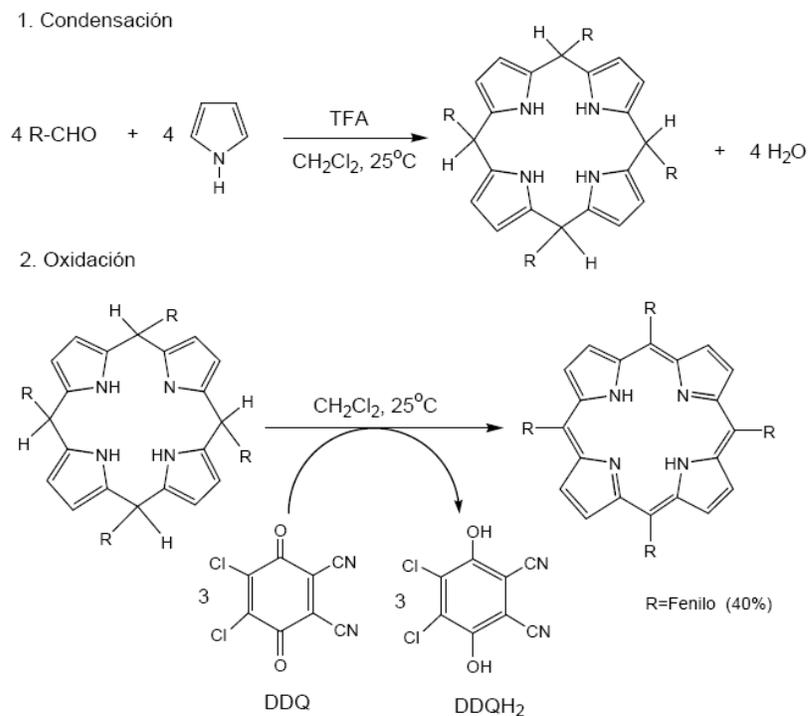


Figura 2.26. Método de Lindsey.

2.10.2 Propiedades ópticas

Una de las propiedades ópticas que ha sido sujeta a varios estudios, es la interacción de las porfirinas con la radiación UV-vis. Por medio de esta técnica es posible saber de qué tipo de porfirina se trata, β o meso sustituida, metalada o no metalada.

En los espectros de UV-vis, las porfirinas muestran una señal de absorción intensa localizada en 390-425 nm, a esta señal se le conoce como banda de Soret que proviene de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Es posible observar también dos o cuatro bandas de menor intensidad que se encuentran localizadas en la región comprendida entre 480-700 nm, que se denominan bandas Q y que provienen de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$.

Cabe destacar que las bandas Q son las que mayor información proporcionan acerca de la naturaleza de la porfirina. En una porfirina no metalada, se observan cuatro bandas Q las cuales muestran un patrón de intensidades que sigue la siguiente secuencia $IV > III > II > I$ y cuyo espectro se denomina tipo-etio. Este tipo de espectro es común encontrarlo en porfirinas que poseen sustituyentes alquílicos en las posiciones β . Sustituyentes electroattractores enlazados en la posición β ,

modifican el patrón de intensidades a una secuencia III>IV>II>I y cuyo espectro se denomina tipo rhodo. Por otro lado, cuando se trata de una porfirina meso sustituida se obtiene el siguiente patrón de intensidades IV>II>III>I denominándose a este como tipo-phylo. Figura 27

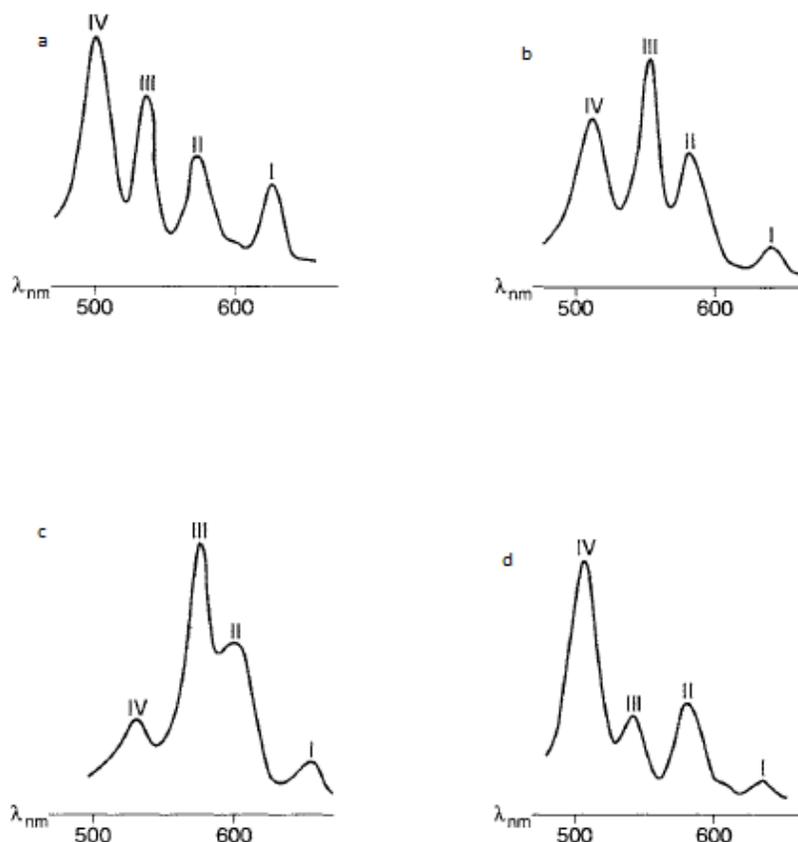


Figura 2.27. Espectros de UV de bandas Q para diferentes porfirinas, a) porfirina no complejada, con sustituyentes alquílicos en posición β ; b) porfirina con sustituyentes electroattractores en posiciones β ; c) porfirina con sustituyentes en posiciones meso.

Al complejar una porfirina, el ión metálico acepta el par libre de electrones provenientes del átomo de nitrógeno, mientras que los electrones del ión metálico son donados a la molécula de porfirina, con lo que se forma un enlace π que se encuentra deslocalizado, permitiendo un flujo de electrones dentro del sistema π . Estas interacciones provocan un incremento en la simetría de la molécula, lo que modifica el espectro UV-vis, específicamente el número de bandas Q, que son cuatro en porfirinas no complejadas a dos en las porfirinas metaladas.

Para complejos de porfirina con metales como Co, Ni y Cu, los electrones π deslocalizados disminuyen el promedio de densidad electrónica. Lo cual incrementa la energía disponible para la transición de electrones, lo que resulta en un desplazamiento hacia el azul de la banda de Soret. Por otro lado, la misma deslocalización de los electrones π en porfirinas complejadas con Mn (II) y Zn (II), incrementa el promedio de densidad electrónica, lo que disminuye la energía para la transición de electrones, provocando un desplazamiento de la banda de Soret hacia el rojo (Figura 28 b y c).

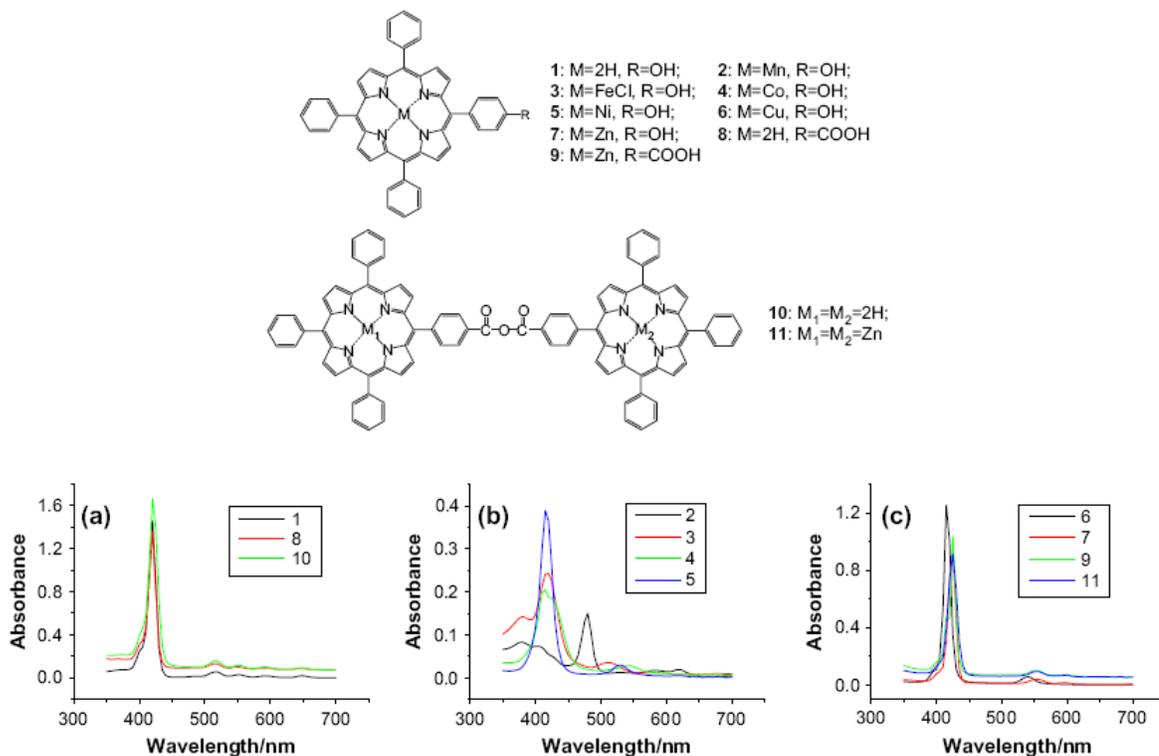


Figura 2.28. Espectros UV-vis para porfirinas sin complejar y complejadas.

La fluorescencia es otro fenómeno que ha sido muy estudiado en las porfirinas. Para comprender este fenómeno debemos saber cómo se produce el proceso de emisión tras excitar una molécula, en este caso se usará el diagrama de Jablonski que explica este proceso (Figura 2.29).

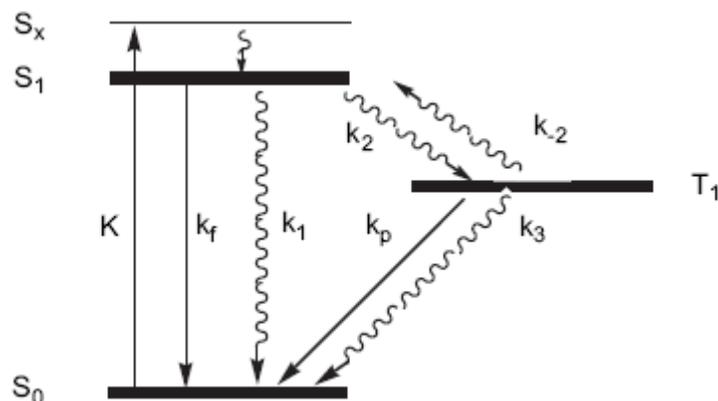


Figura 2.29. Diagrama de Jablonsky.

Tras la absorción de luz por un fluoróforo, éste es excitado a niveles vibracionales superiores a S_x , lo que produce un decaimiento radiativo hacia el estado S_1 . De este estado la molécula puede emitir radiación fluorescente, producida por la transición $S_1 \rightarrow S_0$, puede llevarse a cabo un decaimiento radiativo $S_1 \rightarrow S_0$, o puede producirse una conversión interna desde el $S_1 \rightarrow T_1$.

Cabe mencionar que S_1 tiene un tiempo de vida de entre 10^{-12} y 10^{-17} segundos, después de este tiempo, si la molécula continua excitada, esta existirá en la forma T_1 . Desde este estado la molécula puede: emitir fosforescencia, producida por la transición del estado $T_1 \rightarrow S_0$, o ser excitada desde el estado $T_1 \rightarrow S_1$ ⁵³.

Experimentos de fluorescencia fueron realizados con las mismas especies de la Figura 28. Se encontró que en el caso de las porfirinas 1 y 8 que están sin complejar, la presencia de un grupo electrodonador como el hidroxilo, provoca un incremento en la densidad electrónica promedio presente en el sistema conjugado de la porfirina, lo que produce una transición $\pi-\pi^*$ en la especie 1.

Por otro lado, la presencia de grupos electroattractores en la especie 8, provoca una disminución en la densidad electrónica de la porfirina, con lo que la transición $n \rightarrow \pi_1^*$ se encuentra prohibida, además el cruce intersistema producido por una transición de $S_1 \rightarrow T_1$ se intensifica, con lo que disminuye la fluorescencia (Figura 2.30).

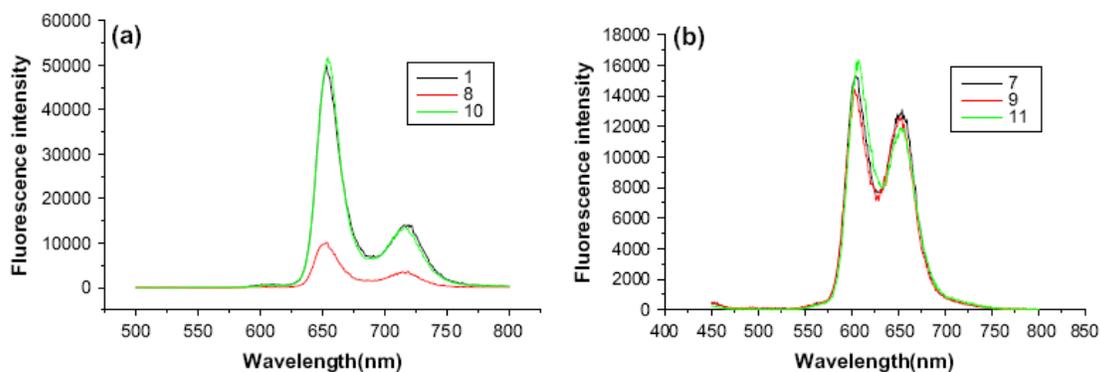


Figura 2.30. Espectros de fluorescencia de las porfirinas de la Figura 28.

Esto se puede entender mejor observando el diagrama en la Figura 31. Se puede observar que el ancho de banda de la transición $S_{p,p1^*} \rightarrow T_{p,p1^*}$ es mayor que el de la transición $S_{n,p1^*} \rightarrow T_{n,p1^*}$, con lo que la transición del sistema $S_{n,p1^*}$ vía un cruce intersistema, es más factible de realizarse que un cruce intersistema vía una transición $S_{p,p1^*} \rightarrow T_{p,p1^*}$; por lo tanto, la intensidad de la fluorescencia en la especie 1 es mayor que en la especie 8.

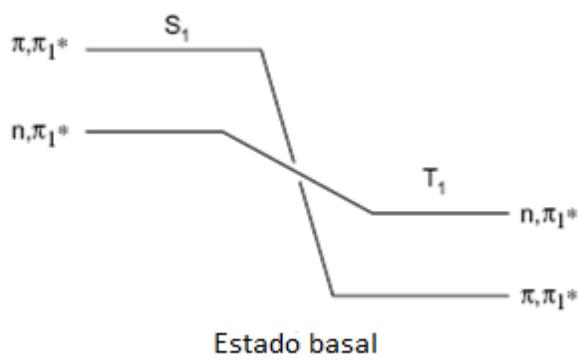


Figura 2.31. Diagrama de las transiciones observadas en porfirinas.

En el caso de la especie 10, hay una transferencia de energía más eficiente entre dos unidades de porfirina que entre los monómeros, además la presencia de los sustituyentes de ácido bisfenil anhídrido en las posiciones meso, meso' provocan un incremento en la transferencia de energía intermolecular S_1-S_1 . Estos dos fenómenos provocan que la intensidad en la señal de fluorescencia sea mucho mayor en comparación con las otras especies.

Para las porfirinas complejadas, solo la especie metalada con Zinc emitió fluorescencia. Sus señales muestran un desplazamiento hacia el azul, en comparación con las especies no metaladas y las intensidades de las especies 7 y 11 son mucho más débiles que las especies homologas 1 y 10; esto se debe a que el zinc debilita la fluorescencia.

En cuanto a los rendimientos cuánticos, se observa el siguiente comportamiento mostrado en la Figura 2.1

Tabla 2.1. Rendimientos cuánticos de las porfirinas de la Figura 2.28.

Compuesto	Absorción (λ_{max}/nm)		Fluorescencia (λ_{em}/nm)	Φ
	Banda de Soret	Banda Q		
1	420	515,550,590,650	653,719	0.207
2	480	585,620		
3	420	514		
4	415	545		
5	415	530		
6	415	540		
7	425	555	604,654	0.176
8	420	515,550,590,650	653,717	0.050
9	425	555,590	603,653	0.154
10	420	515,550,590,650	653,717	0.200
11	425	555,590	607,653	0.183

En la tabla 2.1 se puede observar que la presencia de sustituyentes electrodonadores en el sistema 1 y transferencias de energía de S_1-S_1 para el sistema 10, produce elevados rendimientos cuánticos.

2.10.3 Aplicaciones

Las aplicaciones de las porfirinas son variadas, se les puede encontrar en campos como la terapia fotodinámica, en catálisis, conversión de energía, óptica no lineal e interruptores fluorescentes⁵⁴.

2.11 Polímeros de tiofeno funcionalizados con porfirinas.

El estudio de las propiedades y aplicaciones que ofrece la combinación de un polímero conductor como el politiofeno y un sistema colector de luz como las porfirinas, ha hecho que este tipo de compuestos resulten muy prometedores en campos como las celdas solares y los sensores.

Existen diferentes formas de funcionalizar a los tiofenos (Figura 2.33)

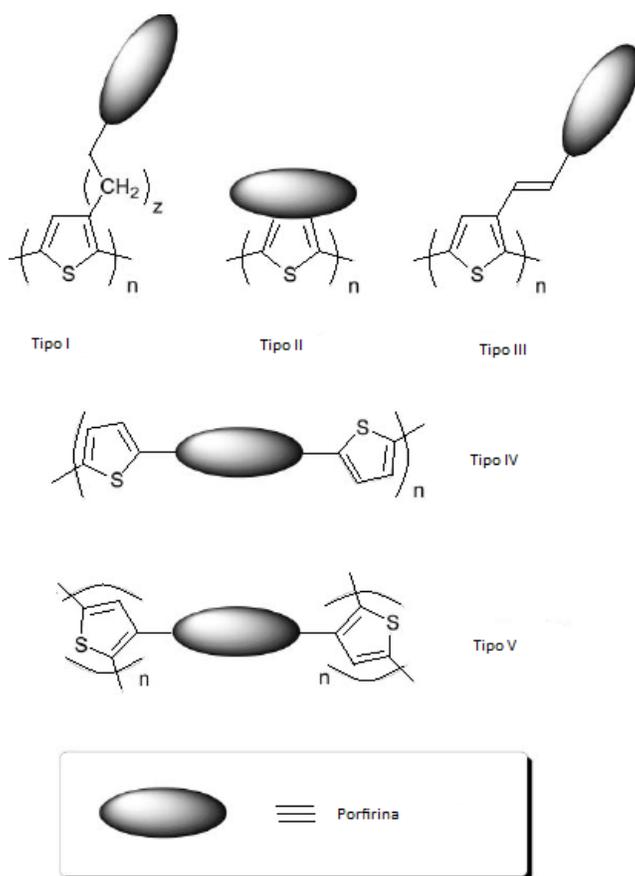


Figura 2.33. Tipos de funcionalización de tiofenos con porfirinas.

De los cinco tipos de monómero de tiofenos nos enfocaremos al tipo I, ya que es un sistema que tiene mucha semejanza con el monómero que se pretende sintetizar.

Schaferling *et al* sintetizaron oligo y politiofenos funcionalizados con porfirinas, obtenidos por electropolimerización⁵⁵ (Figura 34).

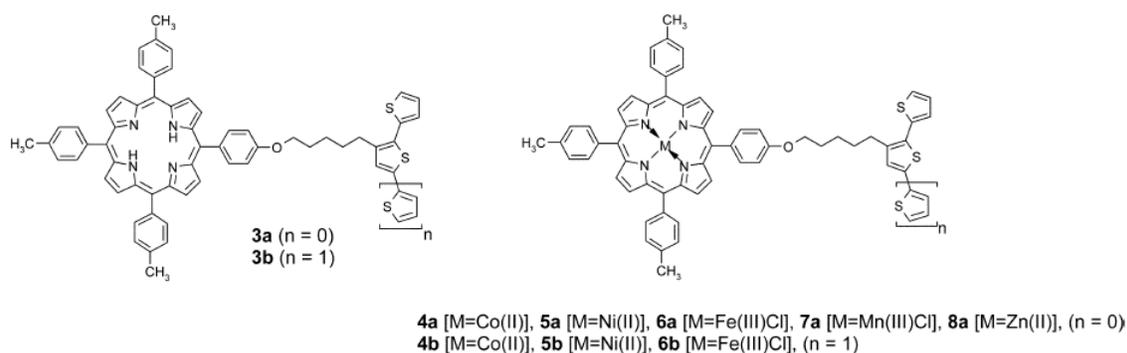


Figura 2.34. Sistemas tiofeno-porfirina obtenidos por Schaferling.

Encontraron que al intentar electropolimerizar los monómeros no complejados, estos no polimerizan, debido a la interferencia de los nitrógenos de la porfirina con los radicales cationes del oligotiofeno. Mientras que al electropolimerizar los monómeros complejados, la reacción procede sin problemas.

En lo que respecta a las propiedades ópticas de los polímeros, para el caso de los polímeros 3a y 3b, encontraron que éstos mostraban bandas típicas para cada subunidad, por lo que se puede decir que el espaciador pentiloxi, es capaz de desacoplar electrónicamente a las dos unidades. Figura 35

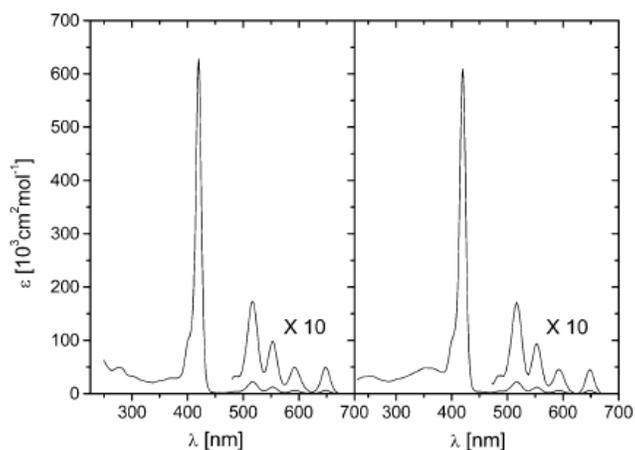


Figura 2.35. Espectros de UV de los sistemas de Schaferling

En el caso de los polímeros complejados, se observa que la intensidad de la banda de Soret disminuye en los complejos con Co, Ni y Zn, desplazándose hacia altas energías para los complejos con Co (II), Ni (II) y a bajas energías para el complejo con Zn (II). Las bandas Q disminuyen a dos para el complejo con Zn (II) y a una para del Co (II) y Ni (II). Figura 36

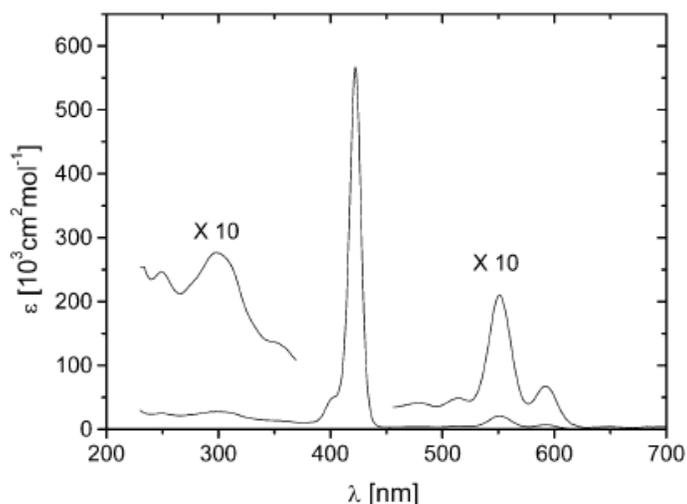


Figura 2.36. Espectros de UV de los sistemas de Schaferling

Los complejos con Fe (III) y Mn (III) mostraron adicionalmente una intensa absorción en 350-400 nm, esto lo atribuyeron a un proceso de transferencia de carga de los orbitales π de la porfirina a los orbitales d de los metales (Figura 2.37).

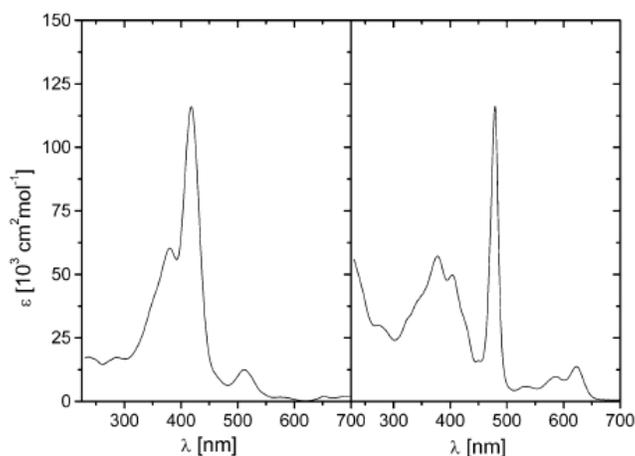


Figura 2.37. Espectros de UV de los sistemas de Schaferling complejados con Fe (III) izquierda y con Mn(III) derecha.

Además de los ensayos ópticos, se realizaron experimentos para examinar las aplicaciones que puede tener este polímero como sensor. Por ello, se realizaron ensayos con el 2,4,5-triclorofenol y el polímero 6^a. Los resultados de las voltamperometrías cíclicas muestran que las unidades de porfirina tienen cierto grado de sensibilidad al ser estimuladas químicamente, lo que hace de estos polímeros, excelentes candidatos para su aplicación en sensores amperométricos.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

- Sintetizar y caracterizar un nuevo monómero de tiofeno funcionalizado con una tetrafenilporfirina.
- Sintetizar un nuevo homopolímero, utilizando el monómero de tiofeno-porfirina previamente sintetizado.
- Sintetizar tres copolímeros utilizando el monómero 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno y al 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno.
- Caracterizar los cuatro polímeros obtenidos, por medio de las técnicas de ^1H RMN, UV-Vis, Fluorescencia, GPC y FTIR.

CAPÍTULO 4

Desarrollo experimental

Los reactivos utilizados para la síntesis de los monómeros fueron adquiridos en Aldrich y utilizados sin ningún tratamiento previo. Los disolventes se adquirieron en Aldrich y en J.T. Baker, y de igual forma se utilizaron sin ser sometidos a algún tratamiento previo, excepto el diclorometano que fue secado con CaH_2

4.1 Reactivos y Disolventes

3-bromo-4-metil-tiofeno

Tetraetilénglicol

Na(s)

Trifenilfosfina

Imidazol

Carbonato de potasio

Ioduro de potasio

Ioduro de cobre

N-metilpirolidinona

Dimetilsulfóxido

Éter etílico

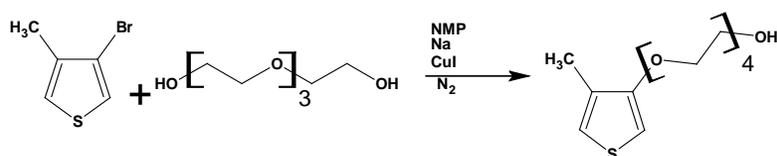
Acetato de etilo

Hexano

Diclorometano

Dimetilformamida

4.2 Síntesis de 4-metil-3-tetraetoxitiofeno



Esquema 4.1. Ruta de síntesis del 4-metil-3-tetraetoxitiofeno

Se pesaron 5.02 g (2.83×10^{-2} mol) de 3-bromo-4-metilthiofeno, adicionalmente fueron pesados y añadidos 5.71 g (3×10^{-2} mol) de CuI, agregándose 15 mL de N-metilpirrolidinona y dejándose en agitación por unos minutos.

En otro matraz se adicionaron 13.74 g de tetraetilénglicol (7.07×10^{-2} mol) y 1.71 g de sodio (7.43×10^{-2} mol), esta mezcla se colocó en un baño de aceite a 80°C hasta que el sodio reaccionara por completo, después de que esta reacción se completara (2 horas) se añadió la mezcla que contenía el bromometil tiofeno y el CuI. Una vez añadida esta mezcla, la reacción se colocó de nuevo en baño de aceite a una temperatura de 110° C por 3 días.

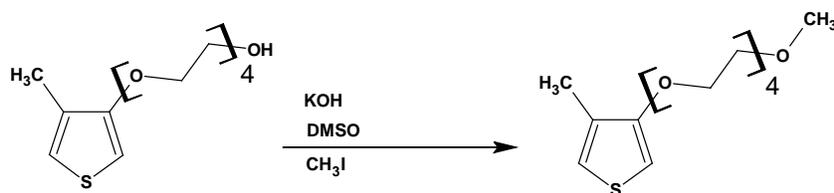
Después de este periodo, el matraz se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y la disolución se filtró al vacío. El filtrado fue sometido a una extracción con 5x100 mL de éter, el extracto orgánico se dejó concentrar en la campana y posteriormente se seco con MgSO₄. El exceso de disolvente fue evaporado, con lo que se obtuvo un aceite de color amarillo que fue purificado por cromatografía en columna usando una mezcla de eluyente hexano-acetato de etilo en proporciones de 3:7 (vol/vol).

Las fracciones que contenían el producto se juntaron y evaporaron en un rotavapor, con lo que se obtuvieron 4.71 g de un aceite amarillo (28 %).

¹H RMN (CDCl₃): 2.67 ppm (s, 3H), 3.30 ppm (s, 1H), 3.41-3.44 ppm (t, 2H), 3.49-3.58 ppm (m, 11 H), 3.68-3.70 ppm (t, 2H), 3.94-3.96 ppm (t, 2H), 6.02-6.036 ppm (d, 1H), 6.65-6.66 ppm (m, 1H).

¹³C RMN (CDCl₃): 12.37 ppm, 61.37 ppm, 69.54 ppm, 69.61 ppm, 70.18 ppm, 70.41 ppm, 70.46 ppm, 70.65 ppm, 72.54 ppm, 96.82 ppm, 119.76 ppm, 128.95 ppm, 155.74 ppm.

4.3 Síntesis de 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno



Esquema 4.2. Ruta de síntesis del 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno

En un matraz bola se adicionaron 260 mg de KOH (4.64×10^{-3} mol) junto con 15 mL de DMSO, esta solución se puso en agitación por 2 horas. Después de este tiempo se añadieron 320 mg de 4-metil-3-tetraetoxitiofeno (1.09×10^{-3} mol) y 291 mg de CH₃I (2.05×10^{-3} mol), esta mezcla de reacción se dejó en agitación por 2 horas después de las cuales se realizaron lavados con agua y diclorometano, se colectó la fase orgánica y se concentró en el rotavapor, para después ser purificada por cromatografía en columna usando como eluyente una mezcla de hexano acetato de etilo en proporciones de 3:7 (vol/vol). El producto obtenido fue de un aceite de color amarillo del cual se obtuvieron 160 mg (11 %).

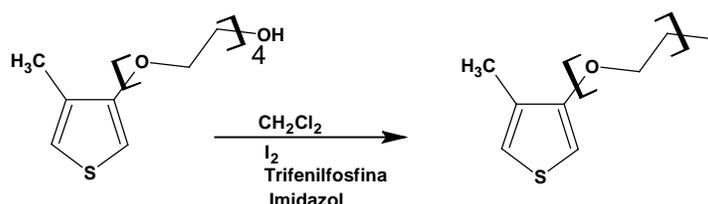
¹H RMN (CDCl₃): 2.11 ppm (s, 3H), 3.38 ppm (s, 3H), 3.55-3.57 ppm (m, 2H), 3.64-3.70 ppm (m, 8H), 3.73-3.76 ppm (m, 2H), 3.86-3.88 ppm (t, 2H), 4.11-4.13 ppm (t, 2H), 6.17-6.18 ppm (d, 1H), 6.82-6.83 ppm (d, 1H).

¹³C RMN (CDCl₃): 12.51 ppm, 58.86 ppm, 69.73 ppm, 69.77 ppm, 70.52 ppm, 70.66 ppm, 70.92 ppm, 72 ppm, 96.82 ppm, 119.84 ppm, 129.21 ppm, 155.96 ppm.

4.4 Síntesis de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno

Esta reacción se realizó en dos etapas, la primera de ellas consistió en una reacción de iodación sobre el 3-metil-4-tetraetoxitiofeno y posteriormente se realizó una reacción de Williamson entre la porfirina y el 3-(((2-iodoetil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno previamente obtenido.

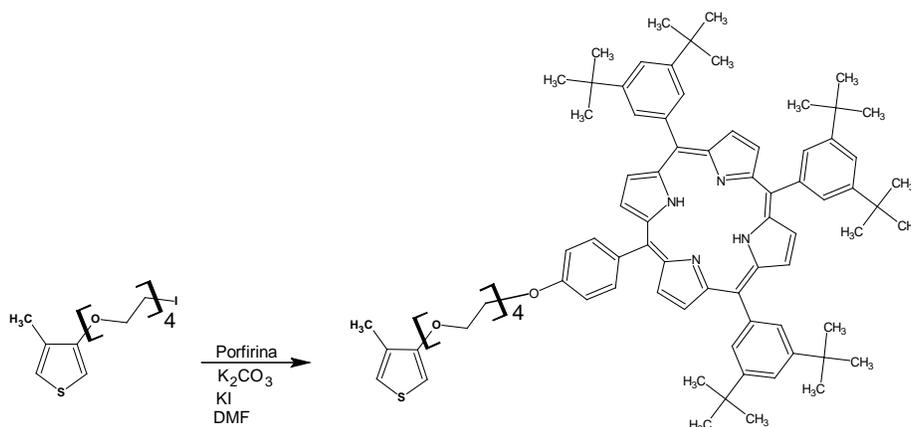
4.4.1 Iodación de 4-metil-3-tetraetoxitiofeno



Esquema 4.3. Ruta de síntesis para la iodación de 3-metil-4-tetraetoxitiofeno

Esta reacción se realizó en atmósfera de nitrógeno, inicialmente se pesaron 300.9 mg de iodo (1.18×10^{-3} moles), 105.4 mg de imidazol (moles) y 405.7 mg de trifenilfosfina. Estos reactivos se colocaron en un matraz redondo y se adicionaron 15 mL de diclorometano previamente seco. En otro matraz se pesaron 310 mg (1.06×10^{-3} moles) de 4-metil-3-tetraetoxitiofeno y se adicionaron 10 mL de diclorometano. Esta última disolución se añadió a la solución que contenía el iodo, imidazol y la trifenil fosfina. Una vez añadida, la disolución resultante se dejó en agitación por 3 horas, transcurrido este tiempo se realizaron extracciones con agua (3x30 mL) colectando las fases orgánicas, que posteriormente fueron secadas con sulfato de magnesio. La disolución resultante fue concentrada y el aceite obtenido fue purificado por cromatografía en columna para eliminar el exceso de trifenilfosfina. Esta purificación se realizó utilizando una mezcla de eluyentes de hexano-cloroformo en proporciones 7:3 (vol/vol), una vez removida la trifenilfosfina, se utilizó otra mezcla de disolventes que consistió en hexano-acetato de etilo en proporciones de 7:3 (vol/vol), de esta forma se colectaron las fracciones que contenían el producto. Finalmente estas fracciones fueron mezcladas y concentradas en un rotavapor, obteniéndose 42.7 mg (10%) de un aceite café.

4.4.2 Reacción de Williamson



Esquema 4. Reacción de Williamson para la obtención de 4-metil-3-(26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno))tetra(oxietilén)oxitiofeno

Se utilizaron los 42.7 mg del producto iodado (1.06×10^{-4} mol), se colocaron en un matraz redondo y se añadieron 103.8 mg de porfirina (1.06×10^{-4} mol) 29.4 mg de carbonato de potasio (2.12×10^{-4} mol) 9.6 mg de ioduro de potasio (5.81×10^{-5} mol) 15 mL de DMF y una punta de espátula de éter corona (18-corona-6)

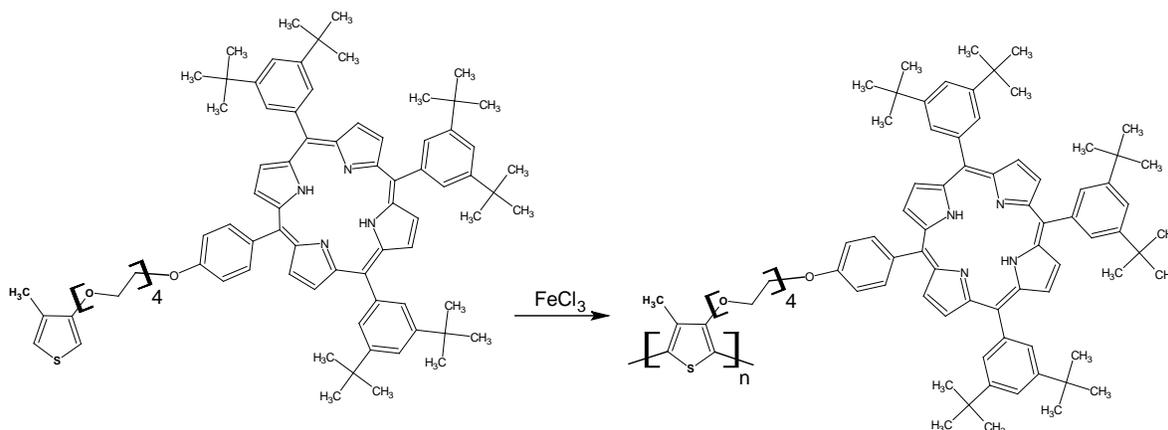
La reacción se calentó a reflujo por 15 horas, después de este tiempo se monitoreó la reacción por cromatografía en capa fina y se observó que la reacción había terminado, por lo tanto se dejó enfriar el matraz y se procedió a purificar la mezcla de reacción por cromatografía en columna, utilizando una mezcla de eluyentes que consistía en hexano-cloroformo en proporciones 7:3 (vol/vol), con lo que se logró separar el exceso de porfirina que no reaccionó. Después se cambió la mezcla de elución y se utilizó hexano-acetato de etilo en proporciones 7:3 (vol/vol), con esto se logró coleccionar el producto esperado, las fracciones fueron concentradas con lo que se obtuvieron 50 mg (17 %) de un sólido de color violeta.

^1H RMN (CDCl_3): -2.64 ppm (s, 2H), 1.56 ppm (s, 54H), 2.14 ppm (s, 3), 3.80-3.85 ppm (m, 6H), 3.89-3.94 ppm (m, 4H), 4.07-4.1 ppm (t, 2H), 4.15-4.17 ppm (t, 2H), 4.44-4.46 ppm (t, 2H), 6.18-6.19 ppm (d, 1H), 6.83-6.84 ppm (d, 1H), 7.28-7.33 ppm (m, 3H), 7.83-7.834 ppm (m, 3H), 8.11-8.18 ppm (m, 8H), 8.91-8.94 ppm (m, 8H).

^{13}C RMN (CDCl_3): 12.58 ppm, 31.72 ppm, 35 ppm, 67.97 ppm, 69.82 ppm, 70.02 ppm, 70.87 ppm, 71.03 ppm, 71.07 ppm, 96.84 ppm, 112.98 ppm, 119.47 ppm,

119.90 ppm, 120.96 ppm, 121.27 ppm, 129.22-129.72 ppm, 131.21 ppm, 135.18 ppm, 135.45 ppm, 141.43 ppm, 148.76 ppm, 155.98 ppm, 158.72 ppm.

4.5 Síntesis del Homopolímero (HP)

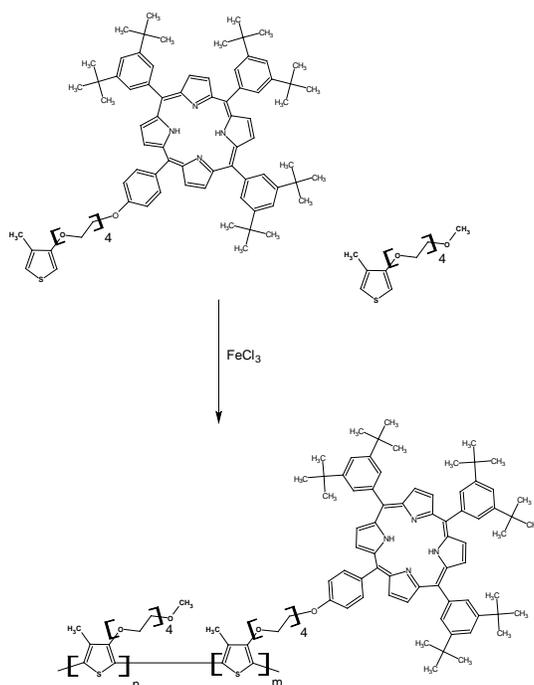


Esquema 4.5. Ruta de síntesis del Homopolímero

Se pesaron 33.2 mg de monómero que equivalen a 2.378×10^{-5} mol, se disolvieron en 20 mL de CH_2Cl_2 previamente seco, la disolución se agitó por 10 min bajo atmósfera de nitrógeno. En otro matraz se pesaron 18.5 mg de FeCl_3 y se disolvieron en 10 mL de CH_2Cl_2 , agitándose bajo atmósfera de nitrógeno. Una vez disuelto la mayoría del FeCl_3 , se añadió a la disolución de monómero, después de lo cual la disolución se tornó color verde. Esta disolución se agitó por 12 horas. Después de este tiempo, se añadieron 20 mL de metanol, con lo que la disolución cambió a color violeta, después de esto se agregaron 60 mL de agua obteniéndose un precipitado, que se filtró y lavó con metanol, posteriormente se adicionaron 10 mL de NH_4OH al 20% para reducir el polímero. El precipitado se redisolvió con cloroformo y se purificó por cromatografía de columna, usando una elución de hexano:acetato de etilo en proporciones 7:3 (vol/vol), con lo que se separó una primer fracción. En seguida se cambió la polaridad de la elución a acetato de etilo, logrando obtener el polímero. Esta fracción se colectó y se evaporó a vacío, consiguiéndose 15 mg (45%) de producto.

^1H RMN (CDCl_3): -2.68 ppm, 1.54 ppm, 1.72-1.76 ppm, 3.66-3.79 ppm, 4.31-4.34 ppm, 7.54-7.56 ppm, 7.73-7.75 ppm, 7.8 ppm, 8.09-8.1 ppm, 8.88-8.91 ppm.

4.6 Síntesis de copolímero en proporciones 1:1 (CP 1:1)



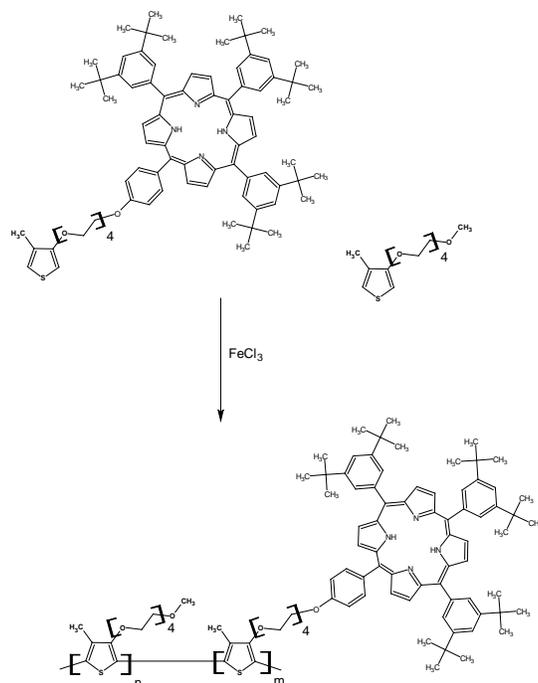
Esquema 4. 6. Ruta de síntesis del copolímero en proporciones 1:1

Se agregaron 30 mg de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno que equivalen a 2.4198×10^{-5} moles y 7.7 mg de 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno que equivalen a 2.535×10^{-5} moles, estos dos monómeros se mezclaron en 4 mL de CH₂Cl₂ previamente seco, se agitó la disolución y posteriormente se añadieron 31.4 mg de FeCl₃ la reacción se continuó agitando por 12 horas, después de este tiempo, se añadieron 20 mL de metanol y después 50 mL de agua.

El producto obtenido se filtró y lavó con agua y NH₄OH. Por último, el sólido obtenido se redisolvió y se purificó por cromatografía en columna, utilizando al inicio una elución hexano: acetato de etilo, en proporciones 7:3 (vol/vol) y después se cambio la composición de la elución a acetato de etilo. La fracción colectada se concentro por rotaevaporación, obteniéndose 8.6 mg (23%) de producto.

¹H RMN (CDCl₃): -2.68 ppm, 1.51 ppm, 3.69-3.78 ppm, 4.22-4.34 ppm, 7.54-7.56 ppm, 7.72-7.75 ppm, 7.78-7.81 ppm, 8.09-8.10 ppm, 8.88-8.91 ppm.

4.7 Síntesis de copolímero en proporciones 2:1 (CP 2:1)

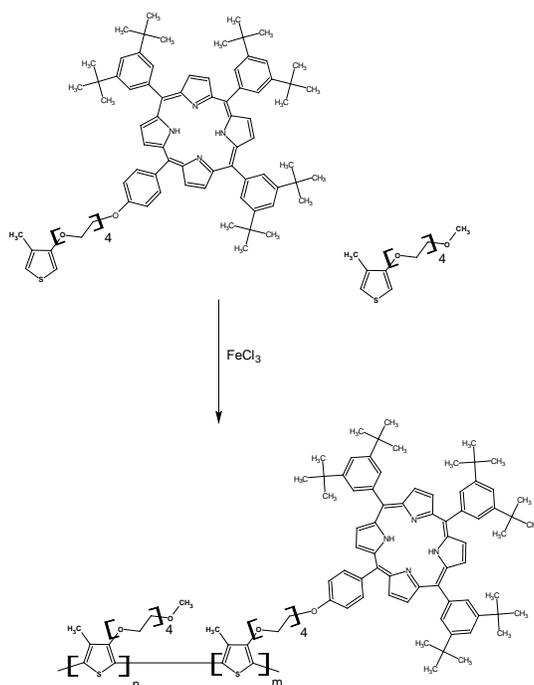


Esquema 4.7. Ruta de síntesis del copolímero en proporciones 2:1

Se pesaron 40 mg de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno que equivalen a 3.22×10^{-5} moles y 25 mg de 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno que equivalen a 8.225×10^{-5} moles. Estos dos monómeros se mezclaron y se adicionaron 4 mL de CH₂Cl₂. Posteriormente se añadieron 72.3 mg de FeCl₃. La mezcla de reacción se agitó por 12 horas, después de este tiempo, se adicionaron 20 mL de metanol y 50 mL de agua. Se filtró el sólido y se lavó con agua y NH₄OH. El sólido obtenido se redisolvió y se realizó una extracción Soxhlet, usando una mezcla de elución metanol: hexano en proporciones 8:2 (vol/vol), después de 12 horas se cambió la elución a cloroformo y se continuó con la extracción, obteniéndose el producto. Esta disolución, se concentró en un rotavapor y se obtuvieron 11.2 mg (17%) de producto

¹H (CDCl₃) RMN: -2.69 ppm, 1.52 ppm, 2.05 ppm, 3.38 ppm, 3.54-3.56 ppm, 3.64-3.69 ppm, 3.78-3.79 ppm, 4.03 ppm, 7.79-7.8 ppm, 8.08-8.09 ppm, 8.88-8.90 ppm.

4.8 Síntesis de copolímero en proporciones 4:1 (CP 4:1)



Esquema 4.8. Ruta de síntesis del Copolímero en proporciones 4:1

Se pesaron 30.7 mg de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno que equivalen a 2.476×10^{-5} moles y 45.8 mg de 4-metil-3-metiltetra(oxietileno)oxitiofeno que equivalen a 1.506×10^{-4} moles, posteriormente se adicionaron 4 mL de CH_2Cl_2 . La mezcla de reacción se agitó por 30 minutos y después de añadieron 82.5 mg de FeCl_3 . Transcurridas 12 horas, se adicionaron 20 mL de metanol y 50 mL de agua. Se filtró el sólido y se lavó con agua y NH_4OH , el sólido obtenido se redisolvió y se realizó una extracción Soxhlet, usando una mezcla de elución metanol:hexano en proporciones 8:2 (vol/vol), después de 12 horas se cambió la elución a cloroformo y se continuó con la extracción, obteniéndose el producto. Esta disolución, se concentró en un rotavapor obteniéndose 20.2 mg. (26%) de producto

^1H (CDCl_3) RMN: -2.69 ppm, 1.54 ppm, 2.03 ppm, 2.32 ppm, 3.37 ppm, 3.53-3.56 ppm, 3.63-3.69 ppm, 3.79 ppm, 4.03 ppm, 7.39 ppm, 7.79 ppm, 8.09 ppm, 8.45-8.48 ppm, 8.53-8.58 ppm, 8.89-8.90 ppm.

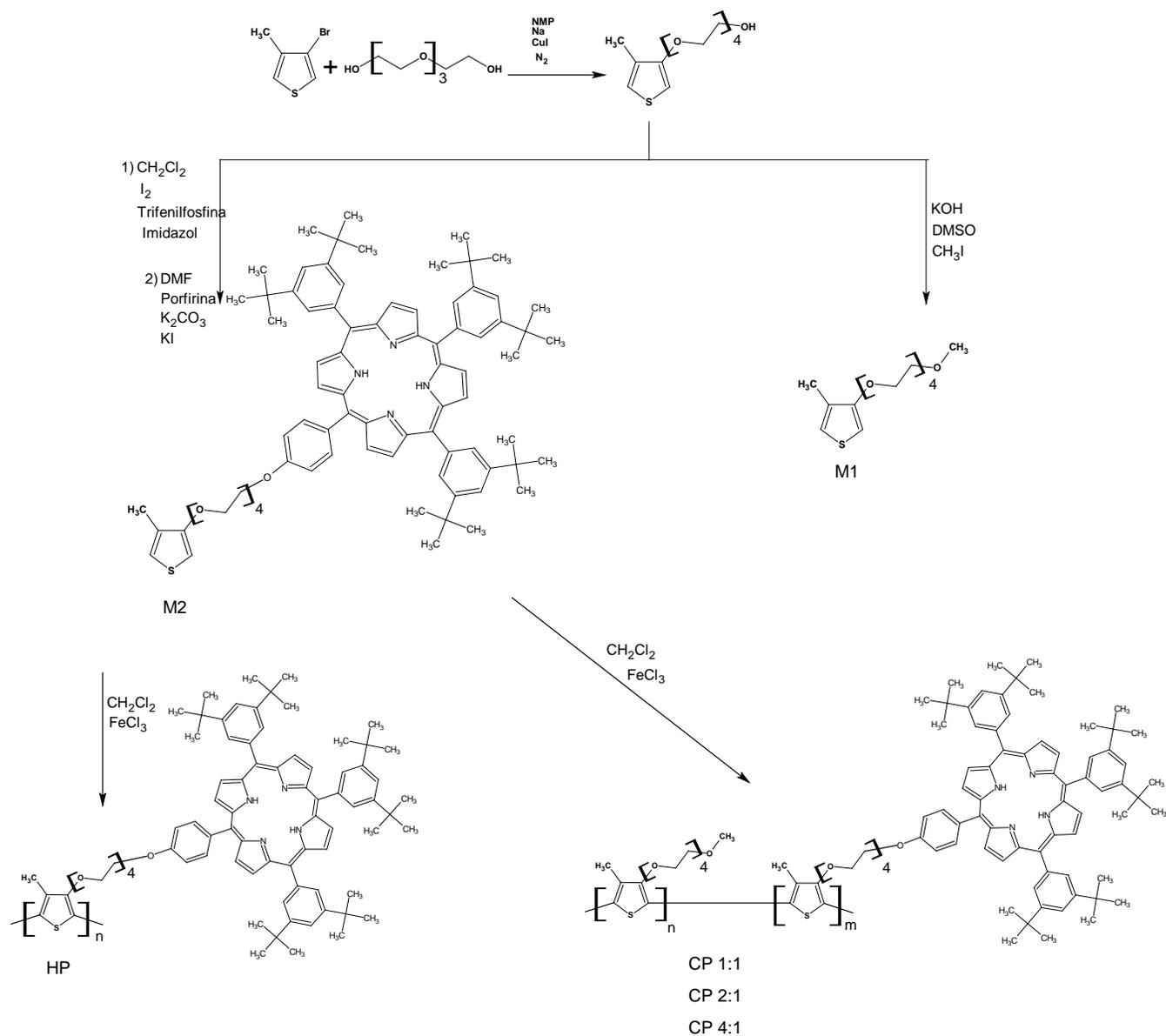
CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo de tesis, se sintetizaron un homopolímero y tres copolímeros a base de politiofeno que contienen segmentos flexibles de oligoetilenglicol y unidades de porfirina en su estructura. Los primeros confieren a la molécula cierta hidrofiliidad y afinidad por los disolventes polares, mientras que las unidades de porfirina permiten el hospedaje de iones para formar complejos organometálicos, capaces de modificar la conformación de la cadena polimérica principal de politiofeno

Síntesis de monómeros y polímeros

La síntesis de los monómeros y los polímeros obtenidos en el presente trabajo, se ilustra en el esquema 5.1



Esquema 5.1. Ruta de síntesis de monómeros y polímeros.

Los monómeros utilizados en este estudio se sintetizaron a partir del 3-bromo-4-metilthiopheno, el cual se hizo reaccionar en presencia de tetraetilénglico, previamente tratado con sodio, empleando CuI como catalizador y NMP como disolvente, bajo atmósfera inerte, para dar el alcoxitiopheno correspondiente (1). Este intermediario se hizo reaccionar en presencia de yodo, trifenilfosfina e imidazol, utilizando diclorometano como disolvente para generar un intermediario yodado, el cual se hizo reaccionar posteriormente con la porfirina (2) en presencia de KI, usando K_2CO_3 como base y DMF como disolvente para dar el monómero

correspondiente M1 (**3**). Por otro lado, el compuesto 1 se hizo reaccionar en presencia de CH_3I , usando KOH como base y DMSO como disolvente, para dar el monómero M2 (**4**).

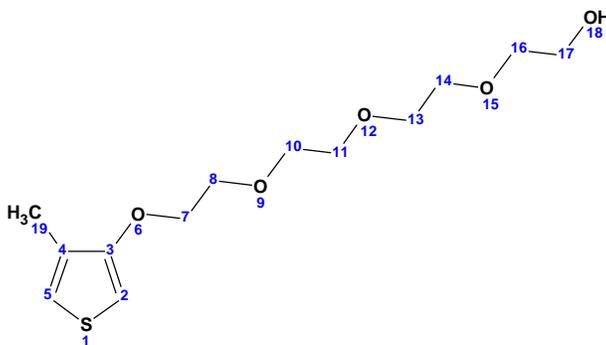
El monómero M1 se polimerizó a alta concentración utilizando FeCl_3 como agente oxidante y CH_2Cl_2 como disolvente, para dar el homopolímero **HP**. Por otro lado, el monómero M1 se copolimerizó en presencia del monómero M2 en proporciones M1:M2, 1:1, 2:1 y 4:1, para dar los copolímeros correspondientes CP1-1, CP2-1 y CP4-1 respectivamente.

Para la asignación de las señales de RMN ^1H y ^{13}C de los compuestos 4-metil-3-tetraetoxitiofeno y 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno se recurrió a dos trabajos realizados y que se titulan “Síntesis y caracterización de nuevos politiofenos que contienen unidades de azobenceno y tioéteres corona” realizado por José Fernando Tapia Salazar y el trabajo titulado “Síntesis y caracterización de nuevos politiofenos funcionalizados con éteres corona” realizado por Sandra Edith Almeida Carbajal.

5.1 Caracterización de 4-metil-3-tetraetoxitiofeno

^1H RMN

En la figura 5.2 se puede apreciar el espectro ^1H -RMN del 4-metil-3-tetraetoxitiofeno, cuya asignación de señales se realizó empleando la siguiente numeración.



En la región aromática del espectro ^1H -RMN de 4-metil-3-tetraetoxitiofeno, se pueden apreciar dos conjuntos de señales. La primera de ellas es un doble cuadruplicado que se encuentra en un desplazamiento químico de 6.66-6.65 ppm que corresponde al protón de la posición 5. El segundo conjunto de señales es un doblete localizado en un desplazamiento químico de 6.03-6.02 ppm y que

corresponde al protón ubicado en la posición 2. Los protones correspondientes a la cadena de oligoetilénglicol se encuentran ubicados en un rango de 3.96-3.41 ppm, después en 3.302 ppm se ubica la señal del protón del alcohol seguida de un singulete a 1.93 ppm debido a los protones del metilo ubicado en el carbono 19.

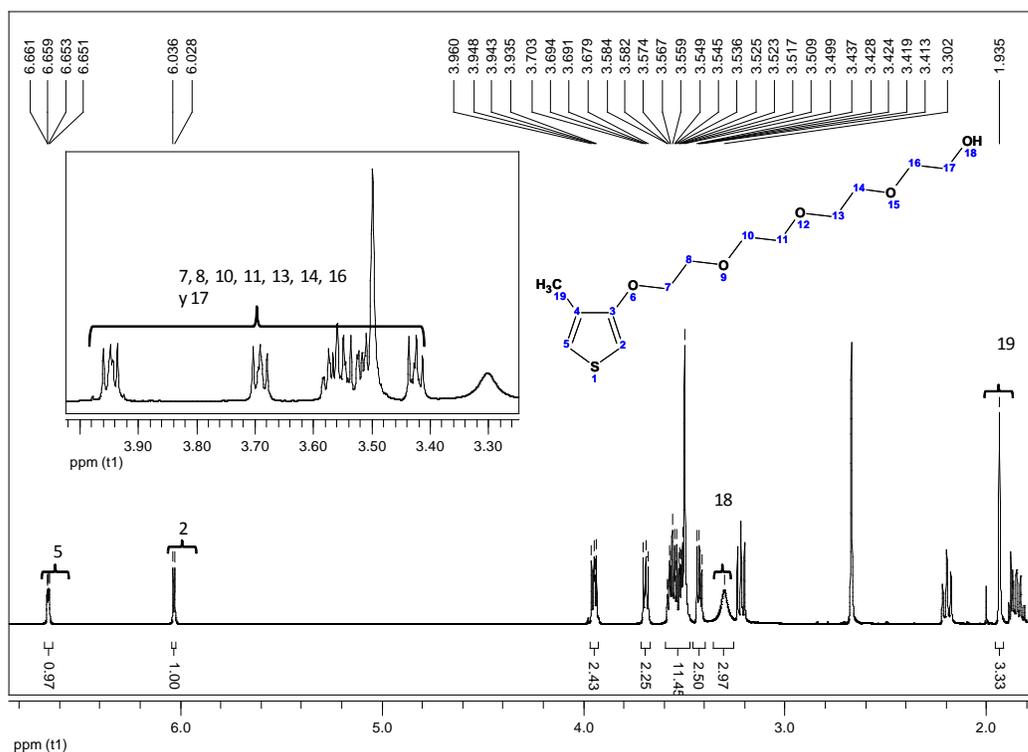


Figura 5.2. Espectro de ^1H RMN del 4-metil-3-tetraetoxitiofeno (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

^{13}C RMN

En el espectro de ^{13}C -RMN de 3-metil-4-tetraetoxitiofeno (Figura 5.3), se observan cuatro señales a 155.74 ppm (3), 128.95 ppm (4), 119.76 ppm (2) y 96.82 ppm (5), debidas a los carbonos aromáticos presentes en el anillo de tiofeno. Por otro lado, en la zona alifática media se observan ocho señales a 72.74 ppm, 70.65 ppm, 70.46 ppm, 70.41 ppm, 70.18 ppm, 69.61 ppm, 69.54 y 61.37 ppm debidas a los metilenos presentes en la cadena de oligoetilénglicol. Finalmente, a 12.37 ppm se observa una señal debida al grupo metilo que se encuentra unido al anillo de tiofeno.

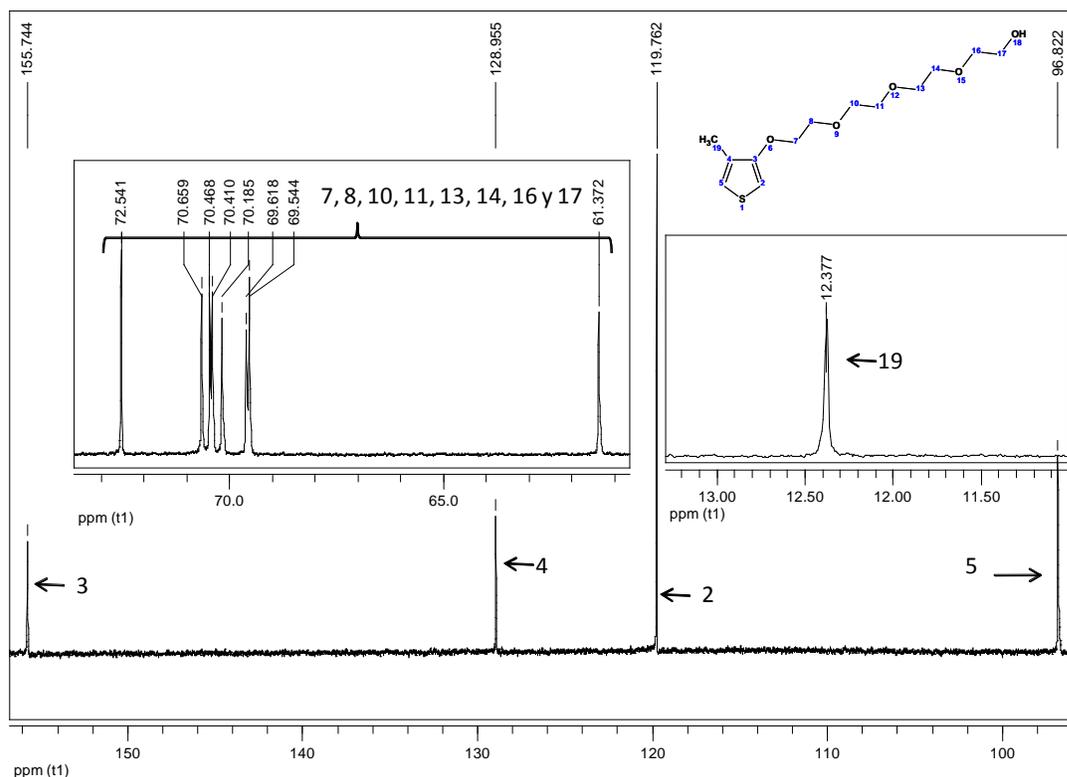
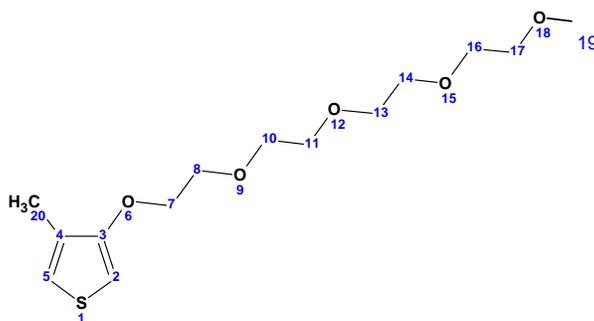


Figura 5.3. Espectro de ^{13}C RMN del 4-metil-3-tetraetoxitiofeno (CDCl_3 , 25°C , 400 MHz)

5.2 Caracterización de 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno

^1H RMN

En la Figura 5.4 se muestra el espectro ^1H -RMN del co-monómero **M1**, cuya asignación de señales se realizó tomando en cuenta la siguiente numeración:



En este espectro se observan dos grupos de señales, el primero de ellos es un doble cuadruplicado ubicado en 6.826 ppm-6.82, el segundo grupo es un doblete que se encuentra en 6.18 ppm, que corresponden a los protones 5 y 2 respectivamente. Los protones que pertenecen a la cadena de oligoetilenglicol se ubican en un intervalo de 4.13-3.55 ppm. Finalmente, se observan dos singuletes a 3.38 y 2.11 ppm, debidos a los protones del metilo terminal 19 de la cadena de oligoetilenglicol y el metilo unido al anillo de tiofeno 20 respectivamente.

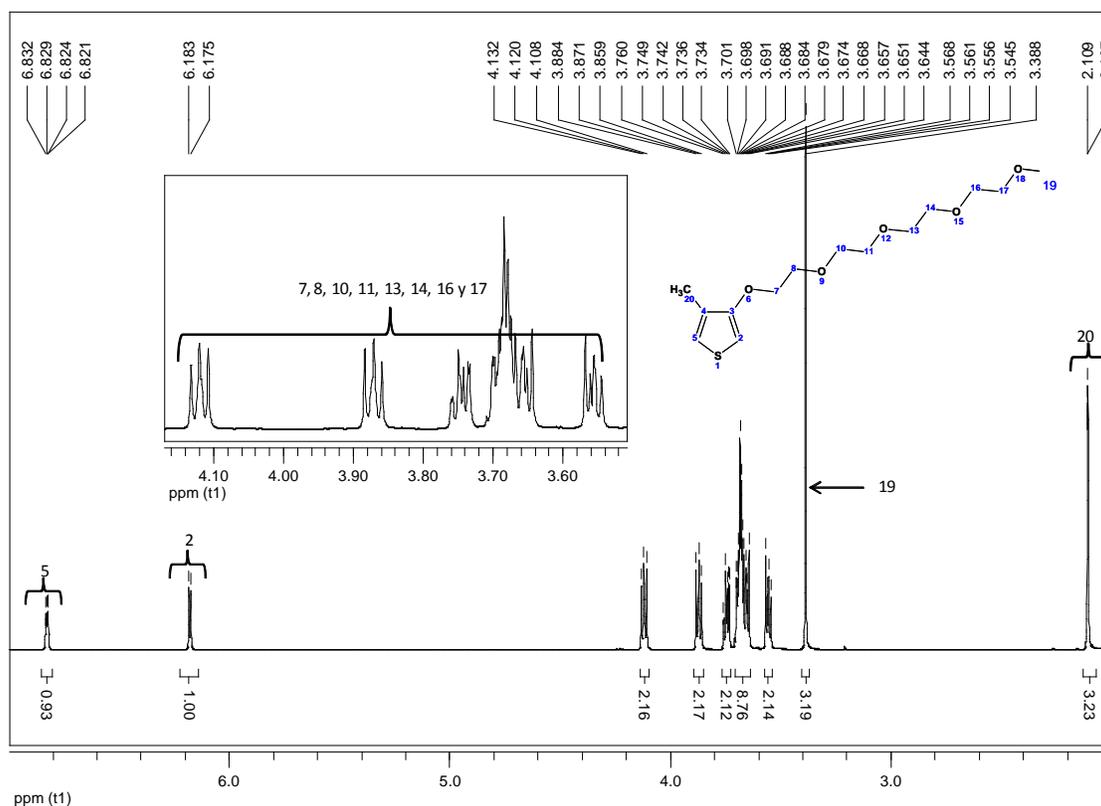


Figura 5.4. Espectro de ^1H RMN del 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

^{13}C RMN

En la zona aromática del espectro de ^{13}C -RMN del monómero **M1** (Figura 5.5), se observan cuatro señales a 155.97 (3), 129.21 (4), 119.85 (2) y 96.83 (5) ppm. En la zona alifática se aprecian siete señales a 72.01, 70.92, 70.66, 70.52, 69.77 y 69.74 ppm, que corresponden a los carbonos de la cadena de oligoetilenglicol. Finalmente se observan dos señales a 58.86 y 12.51 ppm, debidas a los metilos 20 y 6 respectivamente.

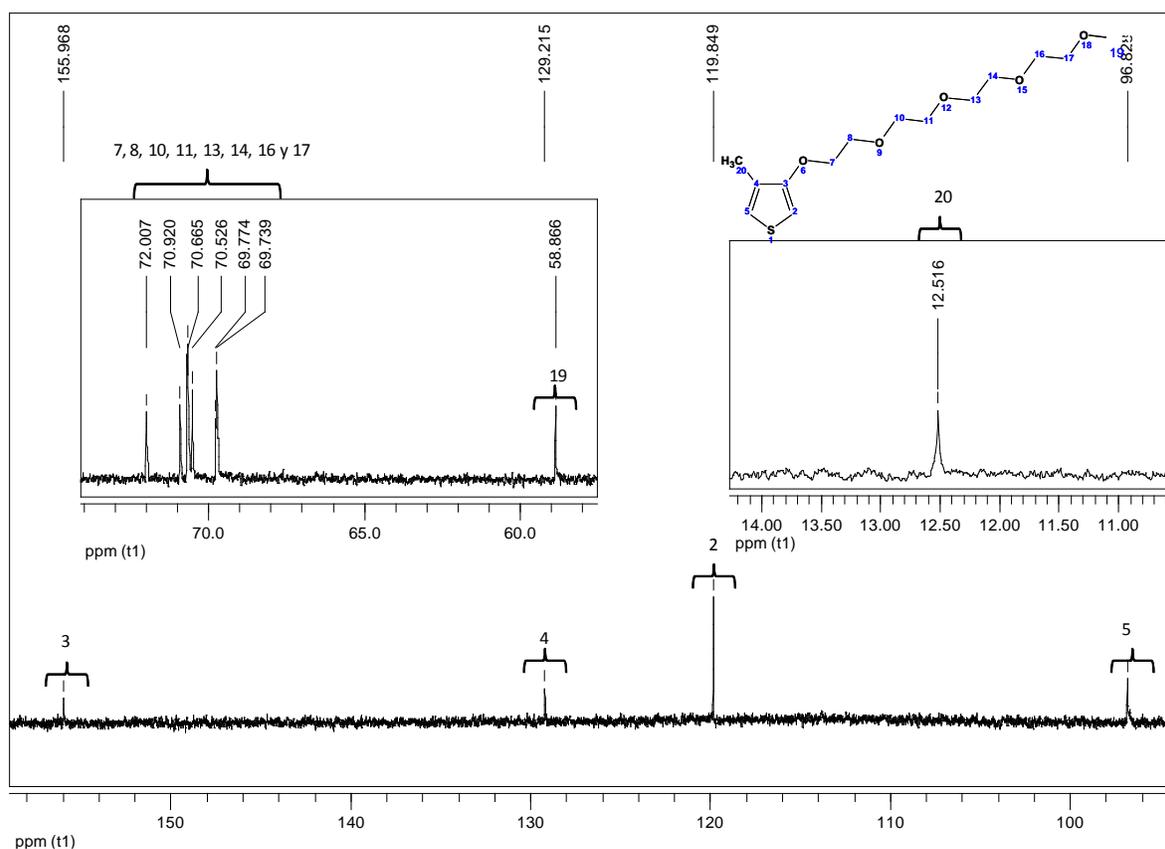
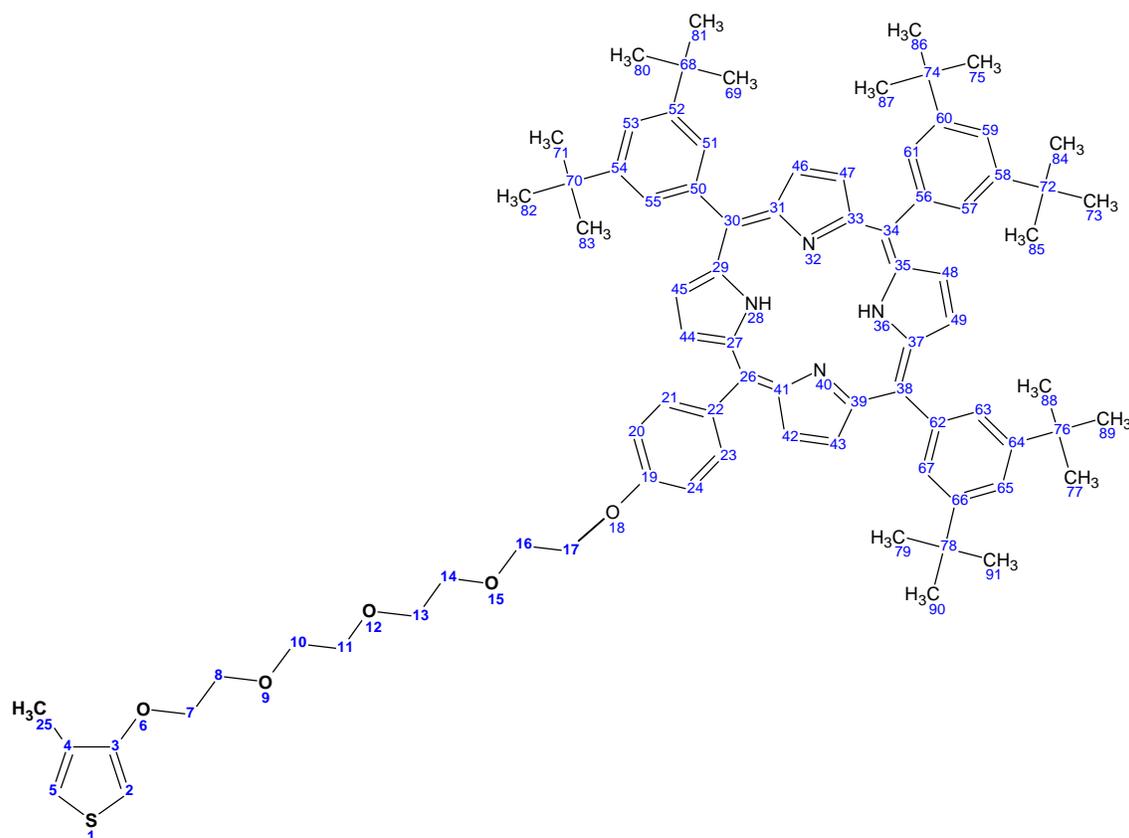


Figura 5.5. Espectro de ^{13}C RMN del 4-metil-3-metiltetra(oxietileno)oxitiofeno (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

5.3 Caracterización de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietileno)oxitiofeno

En la Figura 5.6, se observa el espectro ^1H RMN del monómero de tiofenoporfirina **M2**, y para asignar las señales se utilizará la siguiente numeración.

Para la caracterización de este compuesto se uso como referencia el trabajo titulado **Polypeptides with pendant porphyrins of defined sequence of chromophores: toward artificial photosynthetic systems. Realizado por F. Aziat, R. Rein, J. Peón, E. Rivera, N. Solladié, publicado en Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2008, 12, 1232-1241.**



¹H RMN

En el espectro se observa un multiplete en un desplazamiento químico de 8.94-8.91 ppm, que corresponde a los protones enlazados a los carbonos 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48 y 49. Después, se observa un doblete en 8.18-8.159 ppm $^3J = 8.4$ Hz que proviene de los protones de los carbonos 21, 23, en un desplazamiento de 8.134-8.129 ppm $^4J = 2$ Hz se ubican los protones de los carbonos 51, 55, 63 y 67. En un desplazamiento de 8.122-8.117 ppm $^4J = 2$ Hz se encuentran los protones de los carbonos 61 y 57. El multiplete ubicado en 7.83 ppm, procede de los protones enlazados a los carbonos 53, 59 y 65. En 7.33.9-7.318 ppm $^3J = 8.4$ Hz, se observa un doblete que proviene de los protones enlazados a los carbonos 20 y 24. Las señales de los protones enlazados a los carbonos 5 y 2 del tiofeno se encuentran en 6.83 y 6.19 ppm respectivamente. En la región alquílica podemos apreciar las señales que pertenecen a los protones de la cadena de

oligoetilénglicol (7, 8, 10, 11, 13, 14, 16 y 17) ubicados en un rango de 4.47-3.81 ppm. En 2.15 ppm aparece la señal de los protones del metilo 25 y en 1.56 ppm se observan los protones de los metilos terbutílicos. Por último, se observa un señal en -2.65 ppm que proviene de los protones enlazados a los nitrógenos 28 y 36.

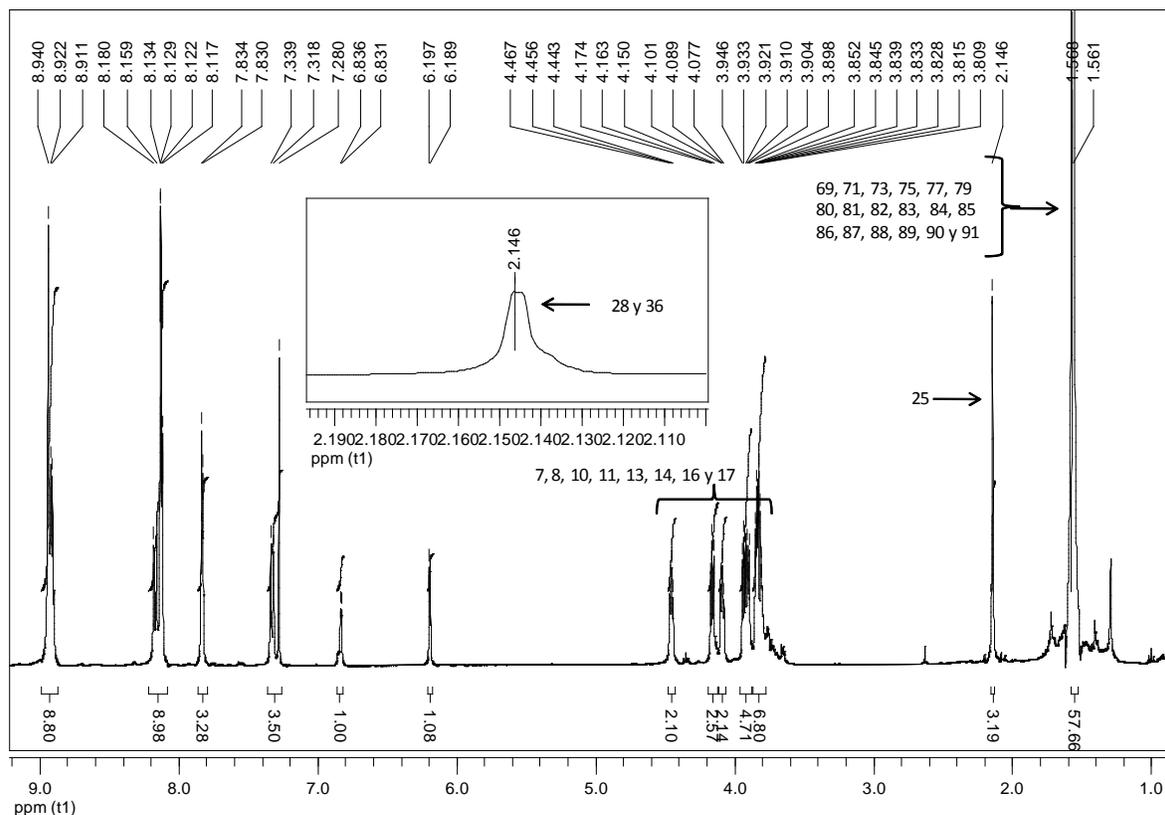


Figura 5.6. Espectro de ¹H RMN del monómero 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno(CDCl₃, 25° C, 400MHz)

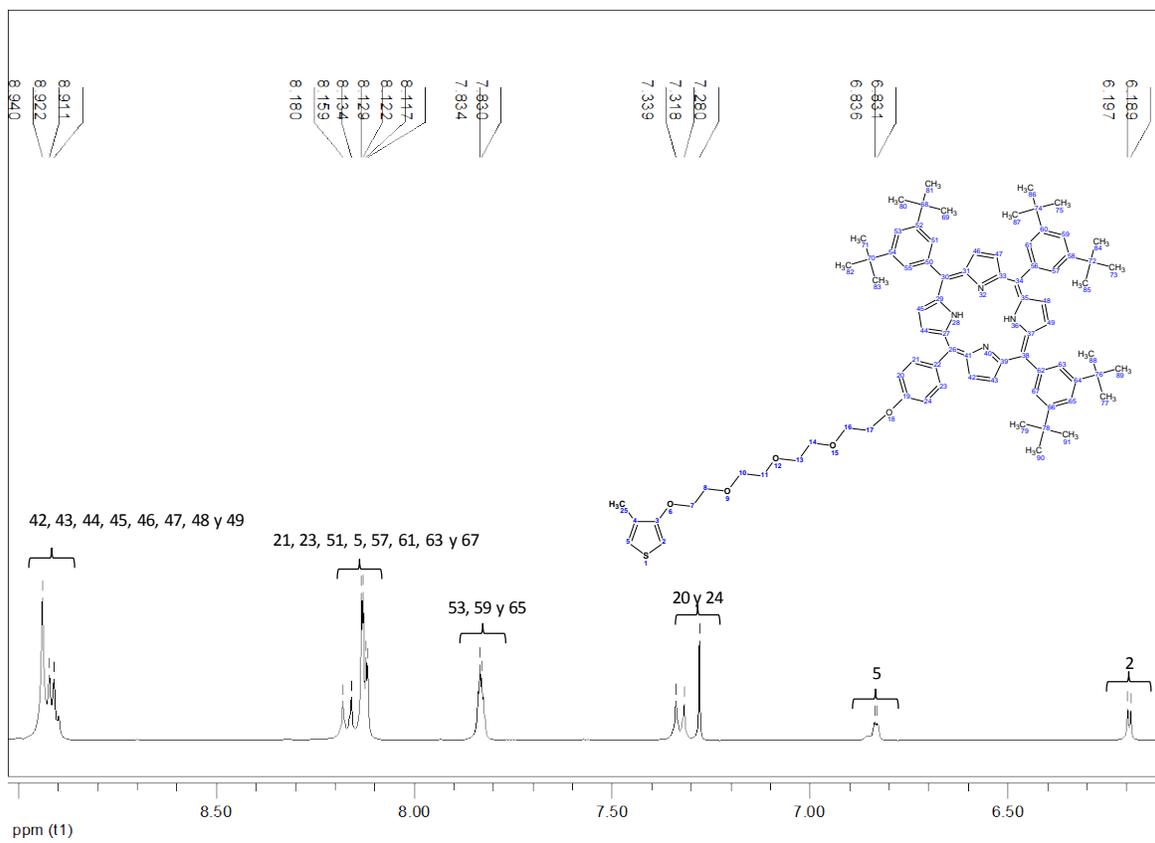


Figura 5.7. Ampliación del Espectro de ¹H RMN del monómero 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno (CDCl₃, 25° C, 400MHz)

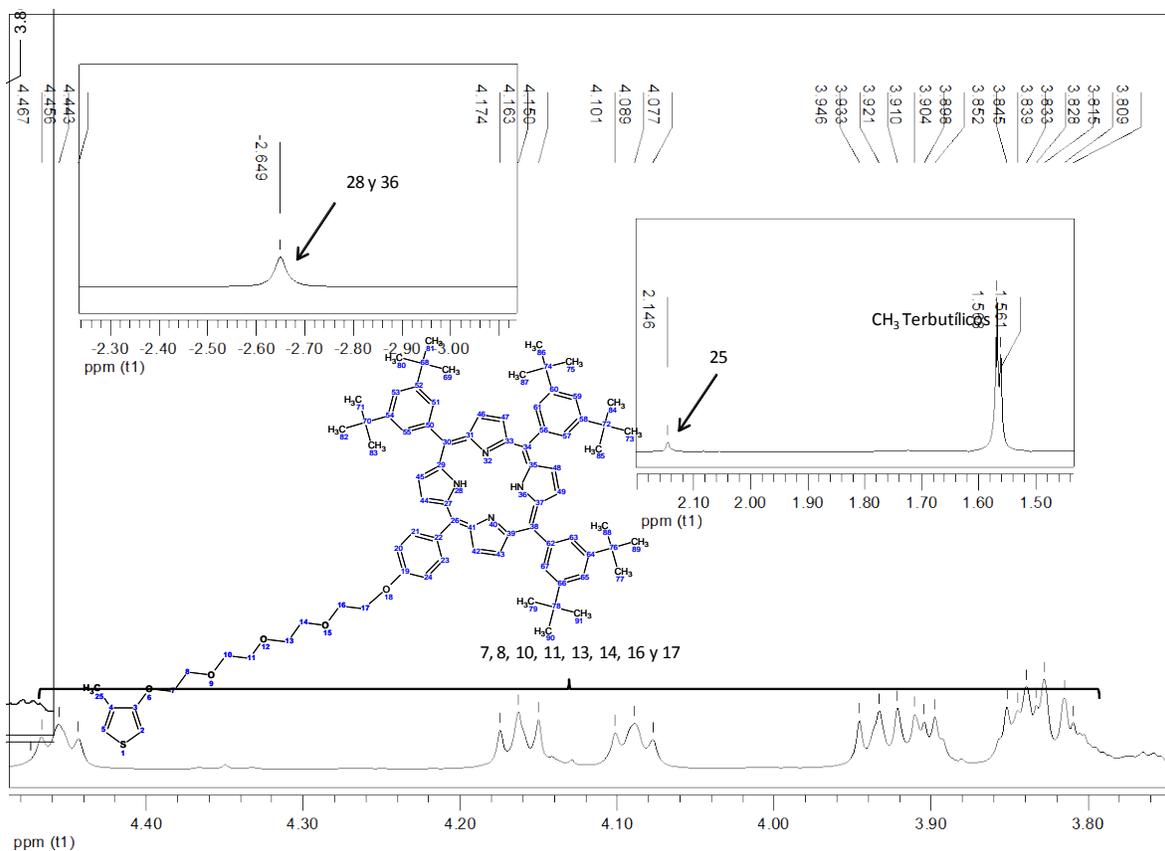


Figura 5.8. Ampliación del Espectro de ^1H RMN de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxietilén)oxitiofeno(CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

^{13}C RMN

En espectro de ^{13}C RMN (Figura 5.9) se pueden observar las señales que provienen de los carbonos 3 y 19 en un desplazamiento químico de 158.73 y 155.99 ppm respectivamente. Después se observa una señal en 148.76 ppm que viene de los carbonos α pirrolicos (27, 29, 31, 33, 35, 37, 39 y 41). Para el carbono 4 se observa una señal en 141.44 ppm, la señal de los carbonos β pirrolicos (42, 43, 44, 45, 46, 47, 48 y 49) así como para los carbonos 21, 22 y 23 se encuentra en 135.44 y 135.19 ppm. Las señales el rango de en 129.72-129.22 ppm corresponden a los carbonos 51, 55, 53, 57, 59, 61, 63, 65 y 67. La señal del carbono 5 se ubica en 121.28 ppm, seguida de una señal en 119.90 ppm que corresponde a los carbonos 30, 34 y 38. Mientras que para el carbono 26 se observa una señal en 119.45 ppm. Para los carbonos 20 y 24 la señal se ubica en 112.98 ppm. La señal situada en 96.85 ppm proviene del carbono 2. Para la cadena de oligoetilénglicol (carbonos 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16 y 17) se observan un

conjunto de señales ubicadas entre 71.1-67.97 ppm, en seguida se observan dos señales en 35.03 y 31.73 ppm que provienen de los carbonos cuaternarios del grupo terbutilo y de los metilos de los sistemas terbutilicos respectivamente, por último se aprecia una señal en 12.6 ppm que corresponde al carbono 25.

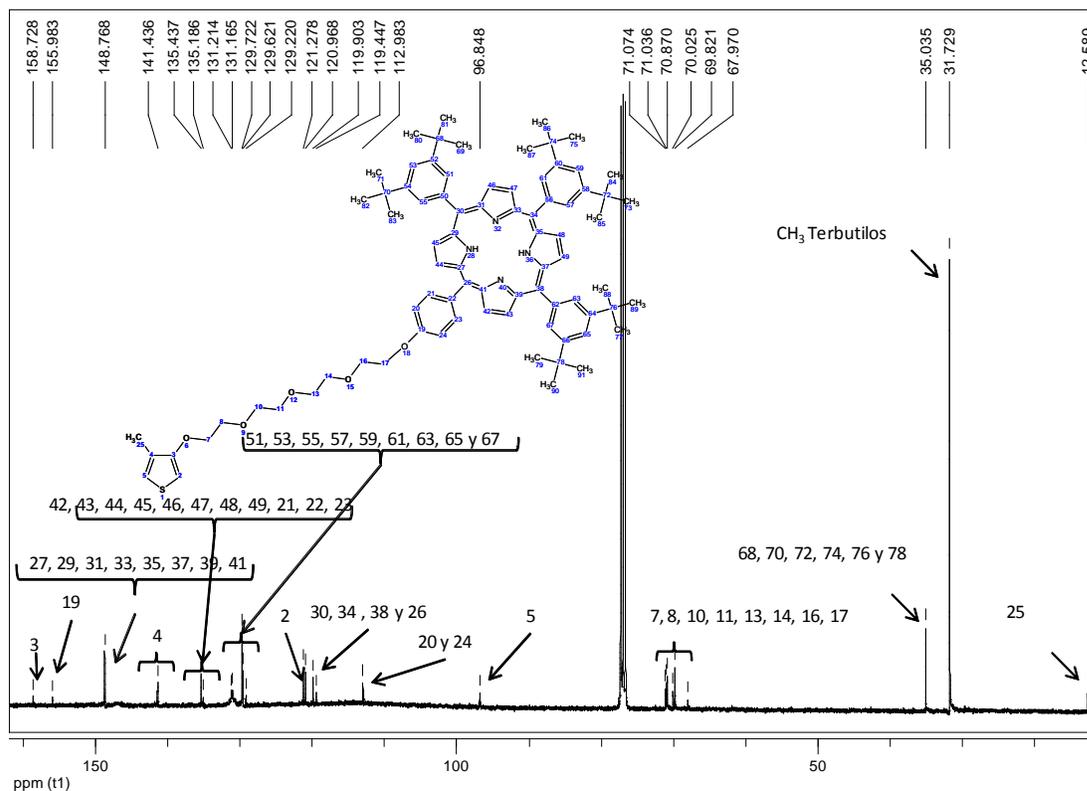


Figura 5.9. Espectro de ^{13}C RMN de 4-metil-3-[26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)]tetra(oxielén)oxitiofeno(CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

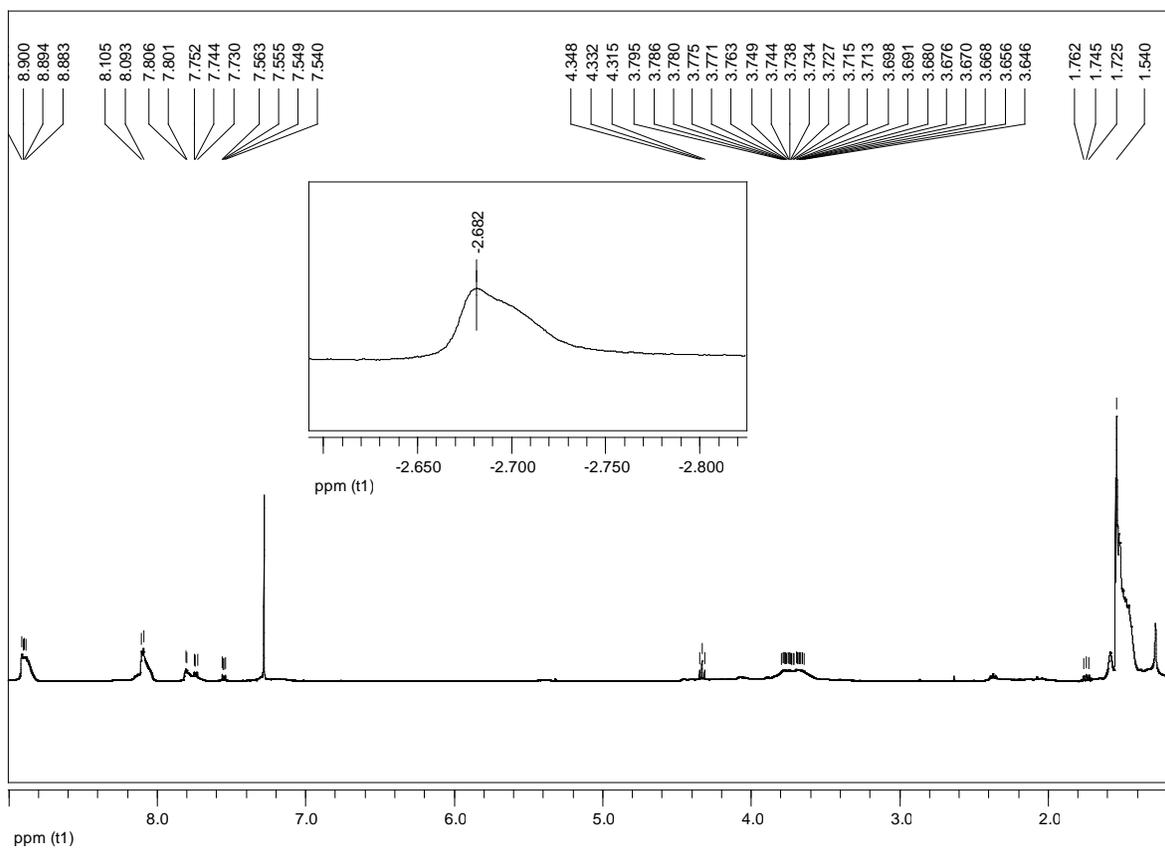


Figura 5.10. Espectro de ¹H RMN del homopolímero (HP) (CDCl₃, 25° C, 400MHz)

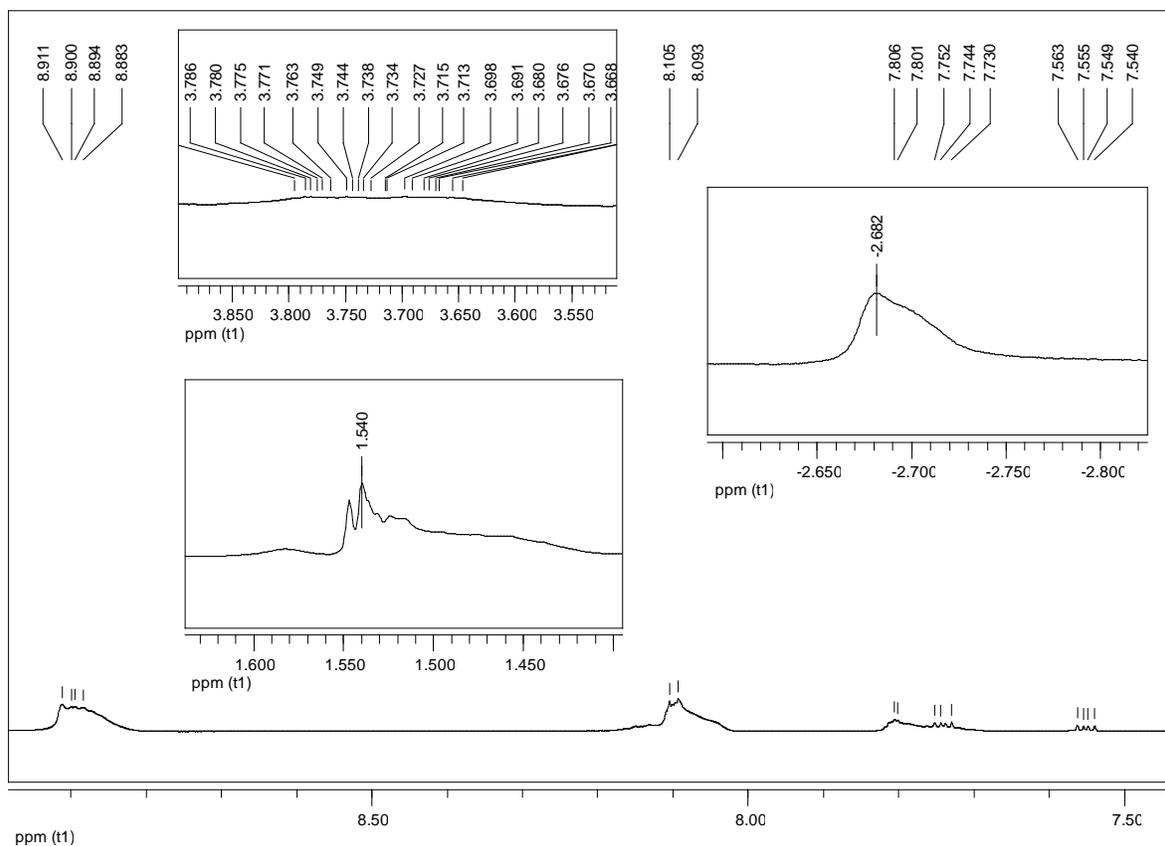
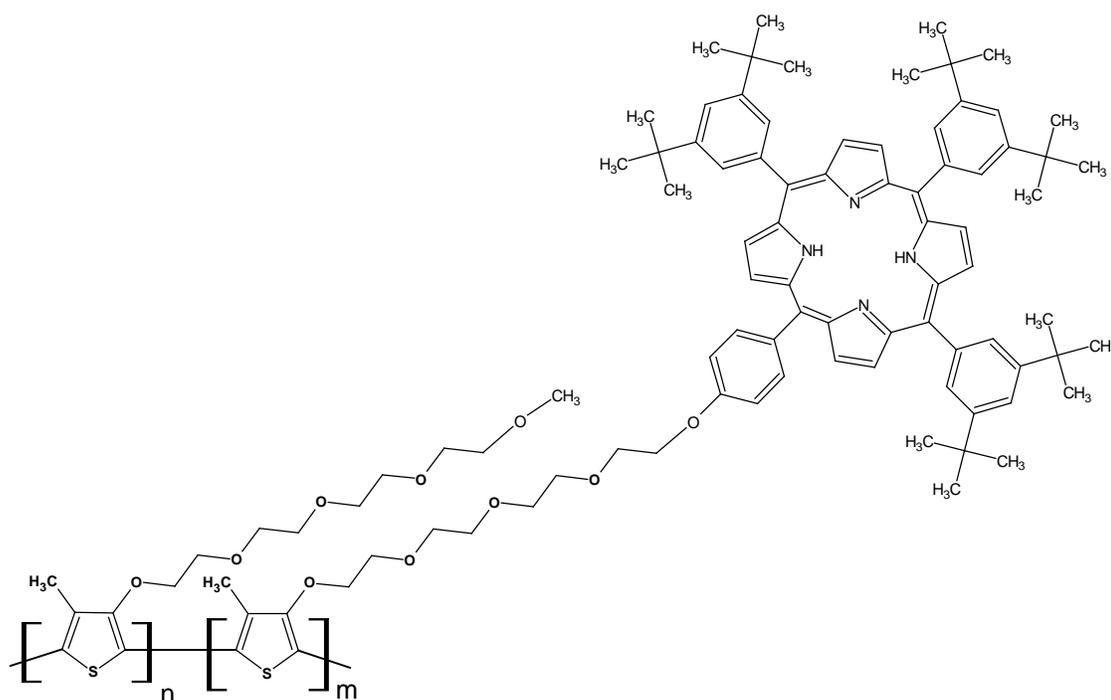


Figura 5.11. Ampliación del espectro de ^1H RMN del homopolímero (HP) (CDCl_3 , 25 C, 400MHz)

5.5 Caracterización de Copolímero CP1:1



^1H RMN

Para este copolímero, es evidente que la polimerización se llevó a cabo exitosamente, debido a la desaparición de los protones aromáticos del anillo de tiofeno (Figura 5.12). Otra característica evidente es que se observa una señal poco intensa en 3.38 ppm y que proviene del metilo terminal de la cadena de oligoetilénglicol, lo cual da indicios de que se lograron acoplar los monómeros M2 y M3.

En lo que respecta al grado de acoplamiento, éste se calculó tomando en cuenta dos señales típicas para cada uno de los monómeros, las cuales son: para el monómero M2, la señal del metilo terminal de la cadena del oligoetilénglicol, la cual se ubica en 3.37 ppm y que integra para 0.19 H; mientras que para el monómero M3, la señal característica es la de los protones de los terbutilos ubicados en el anillo porfirínico los cuales se ubican en 1.52-1.51 ppm y que integran para 54 H.

De esta forma se puede decir que la proporción de monómeros M2 y M3 en el copolímero CP 1:1 es de 6: 100 respectivamente.

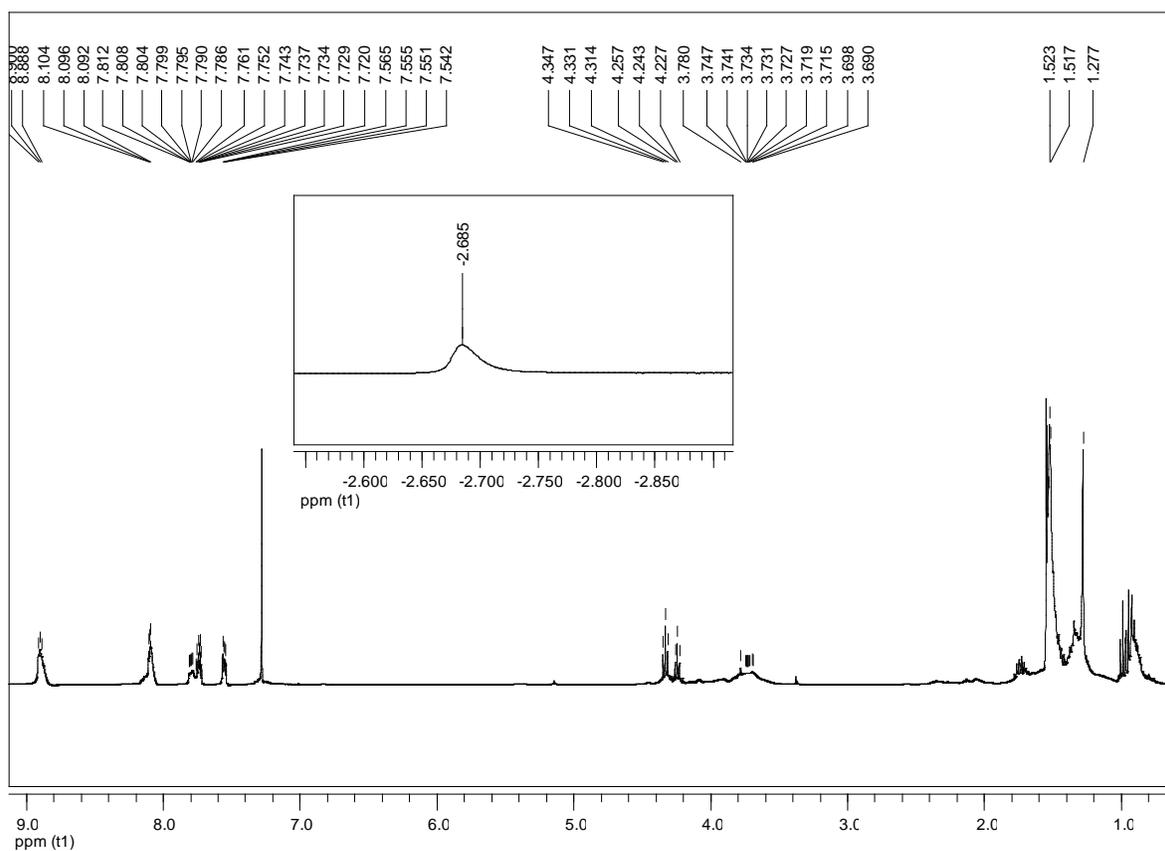


Figura 5.12. Espectro de ^1H RMN del copolímero 1:1 (CP 1:1) (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

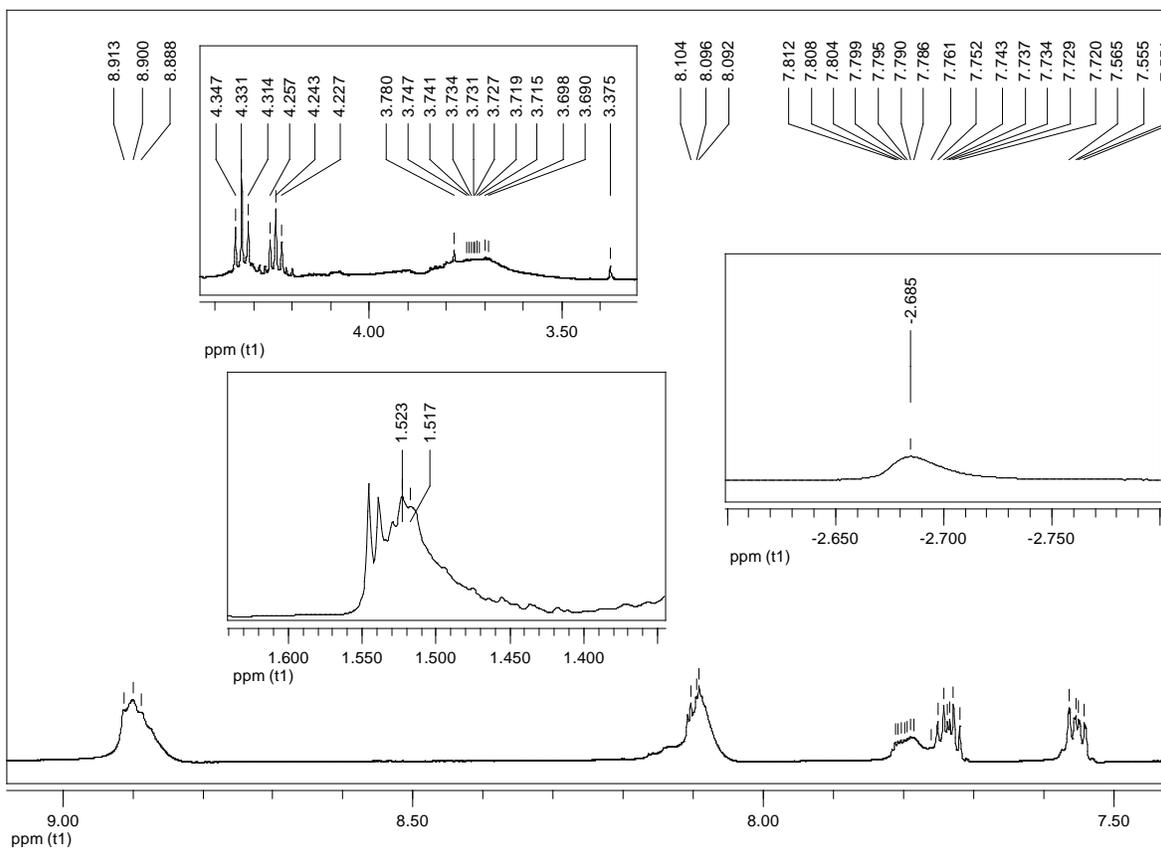
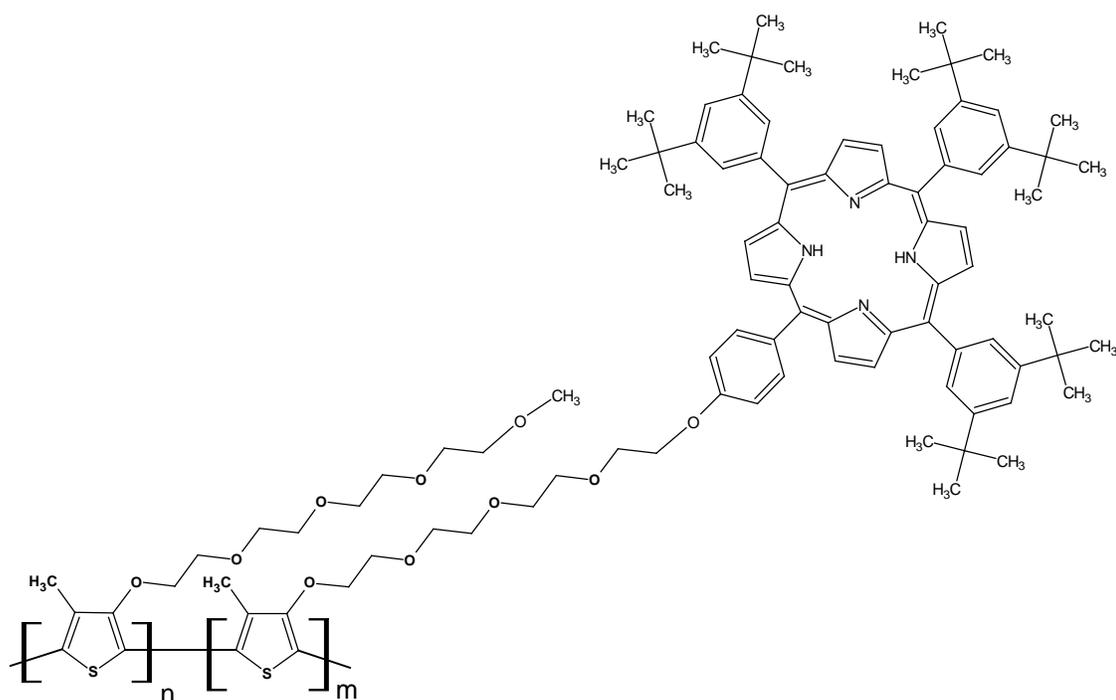


Figura 5.13. Ampliación del espectro de ^1H RMN del copolímero 1:1 (CP 1:1) (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

5.6 Caracterización de Copolímero CP 2:1



^1H RMN

En este copolímero, además de observar el mismo patrón que en el copolímero anterior (la desaparición de la señal que los protones aromáticos del anillo de tiofeno), se puede observar un incremento en la señal del metilo terminal de la cadena de oligoetilenglicol, con lo que se deduce que la proporción de este monómero está aumentando (Figura 5.14).

Al observar las señales típicas para cada monómero M2 (32.9 H) y M3 (54 H), se encontró que la proporción de monómeros M2 M3 es de 55: 10.

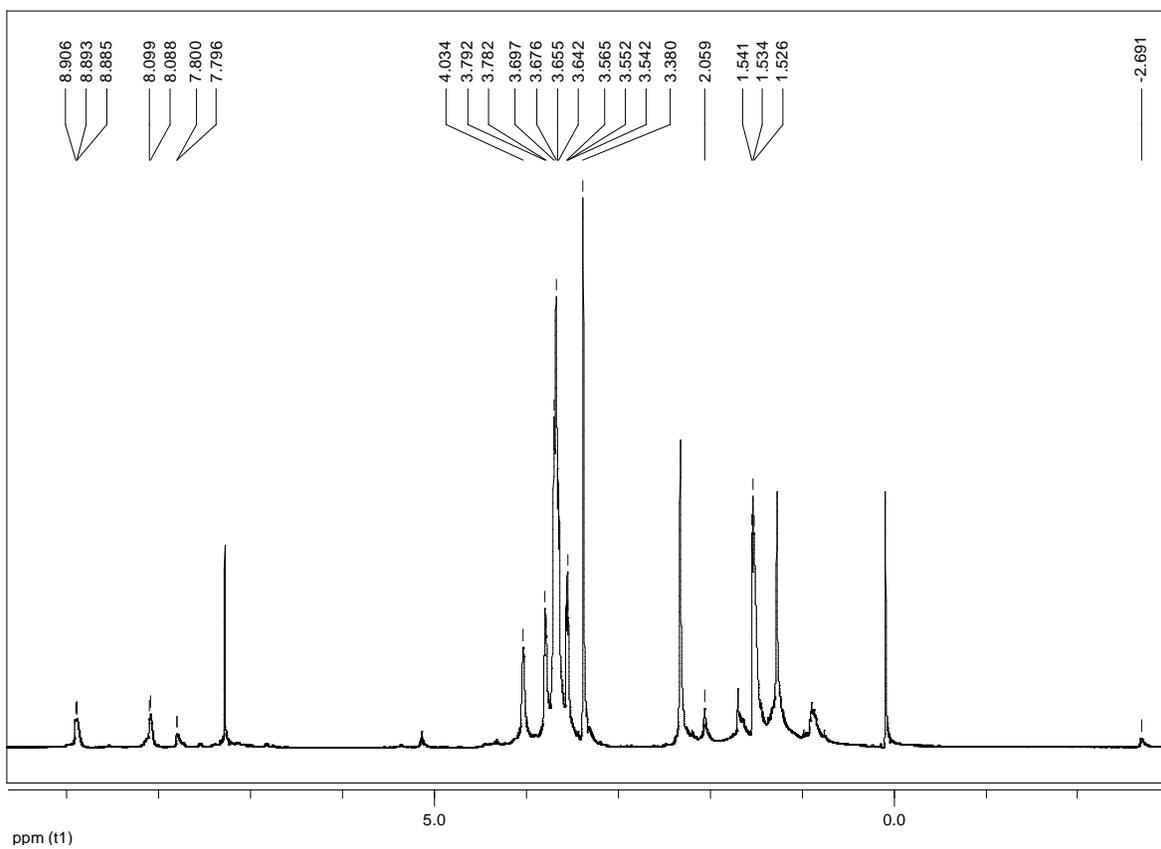


Figura 5.14. Espectro de ^1H RMN del copolímero 2:1 (CP 2:1) (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

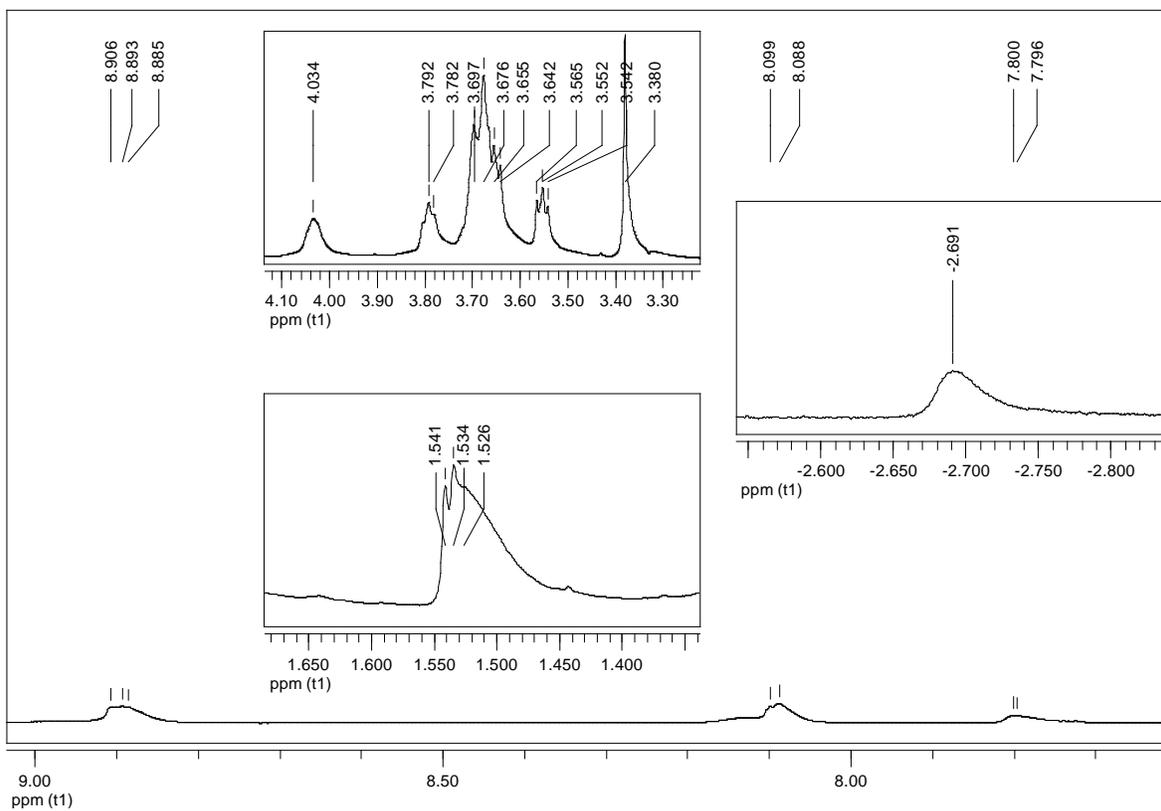
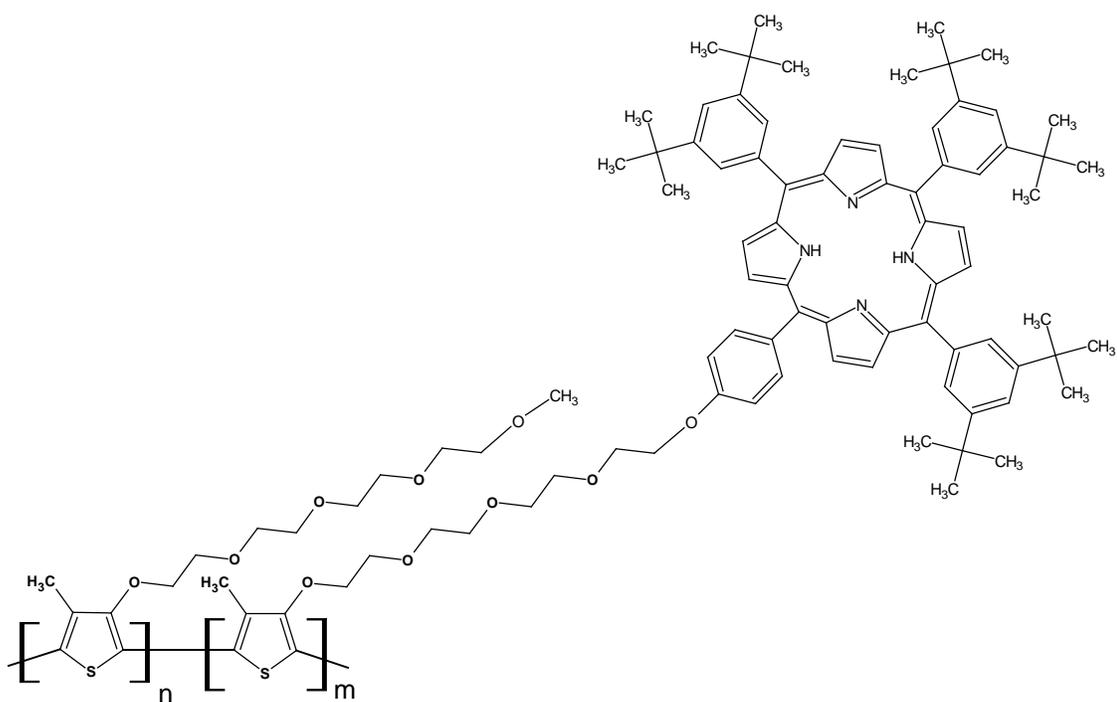


Figura 5.15. Ampliación del espectro de ^1H RMN del copolímero 2:1 (CP 2:1) (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

5.7 Caracterización de Copolímero CP 4:1



¹H RMN

Para este copolímero, se hace más evidente el aumento en intensidad de la señal del metilo terminal de la cadena de oligoetilglicol (3.37 ppm). Las señales para M2 (57.86 H) y M3 (54 H) dan indicios de una proporción M2 M3 de 48: 10 (Figura 5.16)

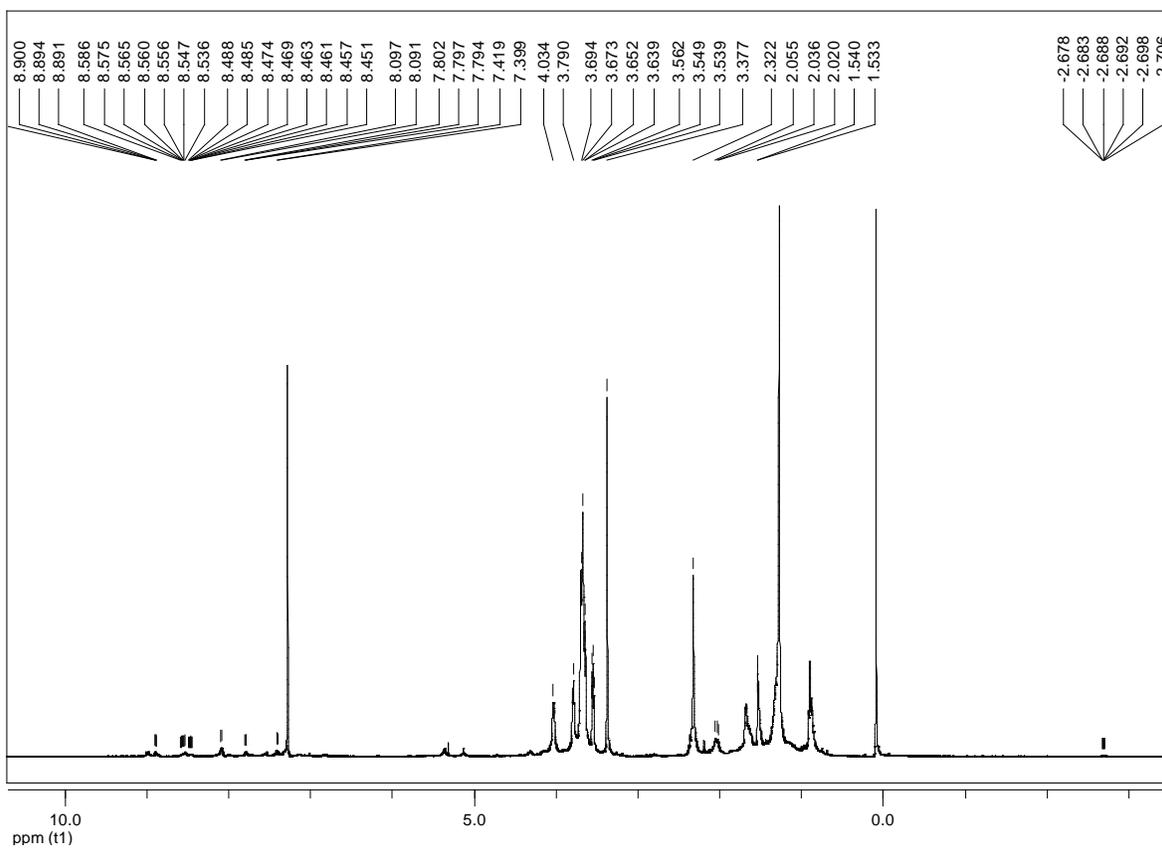


Figura 5.16. Espectro de ^1H RMN del copolímero 4:1 (CP 4:1) (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

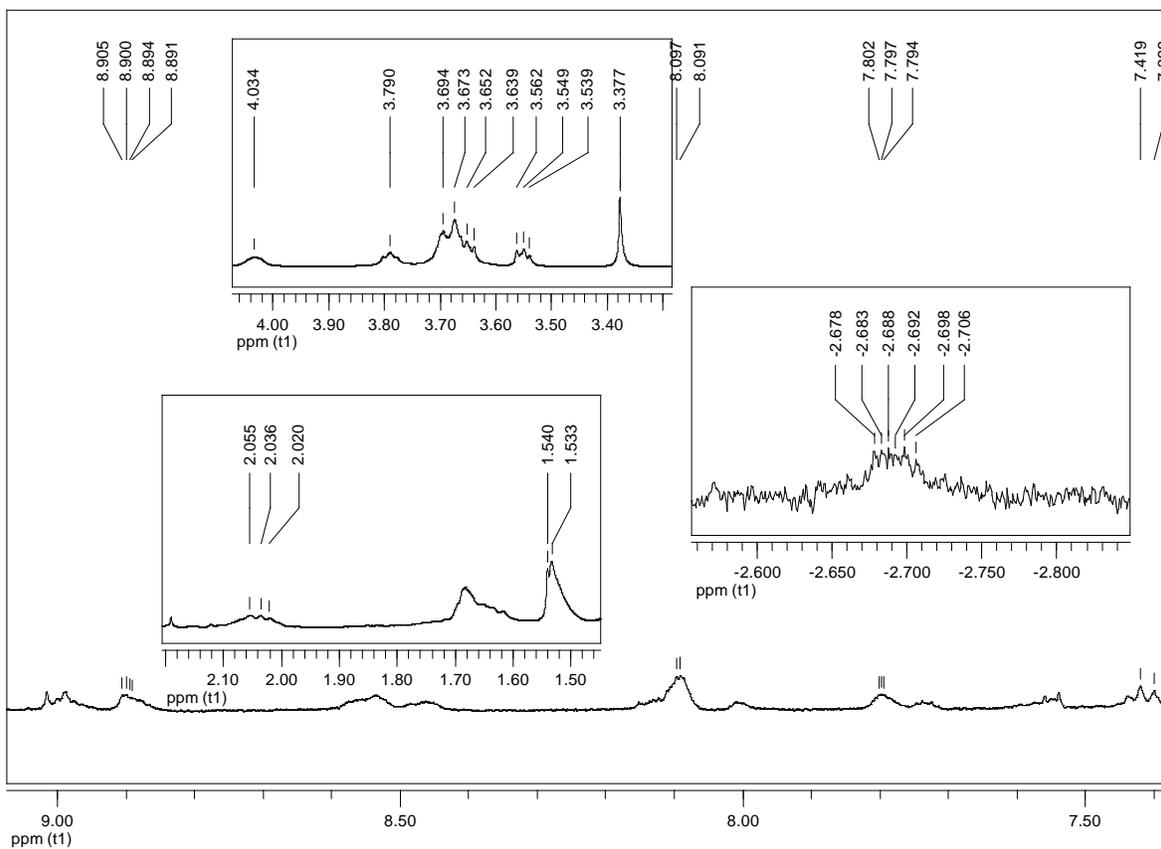


Figura 5.17. Ampliación del espectro de ^1H RMN del copolímero 4:1 (CP 4:1) (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

5.8 Pesos moleculares

Se puede observar que los pesos moleculares son relativamente bajos, en comparación con otros politiofenos obtenidos mediante polimerización electroquímica.

Los resultados hacen evidente que el homopolímero tiene pesos moleculares mayores que los copolímeros 1:1, 4:1, esto se puede deber a las interacciones existentes entre las moléculas de porfirina, las cuales forman pre-agregados que favorecen el acercamiento de las unidades de monómero y con ello la polimerización. Para las especies CP 1:1 y 4:1, el peso molecular disminuye debido al incremento en la cantidad de M1, lo que evita la formación de pre-agregados con lo cual la reacción de polimerización se ve impedida.

Por otro lado la especie CP 2:1 se comporta totalmente diferente, debido a que es la especie que presenta una mayor cantidad de M1, provocando que las unidades de M2 se encuentren muy alejadas entre si, con lo que se evita la formación de pre-agregados, pero al mismo tiempo la existencia de una mayor cantidad de M1 favorece la reacción de polimerización al ser especies con poco impedimento estérico.

Tabla 1. Distribución de pesos moleculares

Polímero	Mn ^a (g/mol)	Mw ^b (g/mol)	PDI ^c (Mw/Mz)
(HP)	16,609	24,168	1.455
(CP 1:1)	7300	8707	1.193
(CP 4:1)	7304	11,458	1.569
(CP 2:1)	15,670	43,839	2.798

Realizado por GPC utilizando un estándar de Poliestireno y THF como disolvente

- a) Mn: Peso molecular número promedio.
- b) Mw: Peso molecular peso promedio.
- c) PDI: Polidispersidad

Al comparar los valores de Mn y Mw de los polímeros obtenidos, con valores reportados para diferentes politiofenos pero con condiciones de reacción similares, es posible decir que los pesos moleculares son significativamente bajos debido principalmente a la presencia de sustituyentes muy voluminosos, lo que provoca

que al crecer la cadena se incrementa el impedimento estérico lo que resulta en cadenas de bajo peso molecular.

5.9 Propiedades ópticas de los compuestos

Las propiedades ópticas de los compuestos se resumen en la siguiente tabla, en la cual se muestran las longitudes de onda (λ) de absorción así como las de emisión.

Tabla 2. Propiedades ópticas

Compuesto	λ absorción	Cut off	Proporción (a:b)	λ emisión	Cut off
M2	^a 422, ^b 452, 519, 555, 593, 671	712	1 : 6	656, 722	488
HP	^a 422, ^b 451, 519, 555, 596, 672	703	1 : 3.8	655, 723	512
CP 1:1	^a 422, ^b 452, 520, 554, 595, 672	N/A	1 : 5.1	655, 722	821
CP 2:1	^a 422, ^b 451, 517, 554, 674	N/A	1 : 2	541, 655, 721	817
CP 4:1	^a 423, ^b 452, 553, 675	N/A	1 : 1.8	543, 601, 654, 721	814

a: banda de absorción de la porfirina (Banda de Soret)

b: banda de absorción del tiofeno

5.10 Absorción

Los espectros de absorción de los sistemas porfirínicos, presentan varias similitudes y bandas características de esta familia de moléculas. Por ejemplo, los espectros de absorción de la tetrafenilporfirina base libre, presentan una banda

muy intensa entre 380 y 400 nm conocida como banda Soret, banda B o banda γ en los sistemas porfirínicos naturales. Ésta desaparece cuando la aromaticidad del macrociclo se rompe. Después se aprecia una serie de bandas menos intensas entre 500 y 700 nm conocidas como bandas Q (Qx y Qy), que son responsables de la coloración intensa de estos compuestos. Las porfirinas base libre de simetría 2d, presentan cuatro bandas Q, mientras que las porfirinas metaladas de simetría 4d, sólo presentan dos.

En el presente trabajo, los polímeros sintetizados contienen unidades derivadas de la tetrafenilporfirina y presentan una banda intensa ubicada en 422 nm que corresponde a la banda de Soret de la porfirina, seguida de una banda localizada en 451 nm que corresponde a la unidad de tiofeno. Cabe destacar que al ir aumentando la proporción de unidades de tiofeno (presentes en M1 y M2), con respecto a las de porfirina (sólo presentes en M2), la banda de absorción del tiofeno incrementa su intensidad, lo cual produce un ensanchamiento de las bandas. En el caso particular de los copolímeros CP 2: 1 y CP4: 1, esto provoca un enmascaramiento de las bandas Q. Otra causa del ensanchamiento de estas bandas se debe al aumento de la polidispersidad de estos copolímeros, lo que también indica una mayor proporción de unidades de tiofeno con respecto a las unidades de porfirina. En el espectro de absorción, además se observa una serie de bandas a 519, 555, 597 y 674 nm, que corresponden a las bandas Q de la porfirina, las cuales son más intensas y evidentes para las especies HP, CP 1:1 y M2.

Es importante destacar que en el espectro de absorción se puede observar un desplazamiento hipsocrómico en la banda de absorción del tiofeno, lo cual indica que la estructura del polímero presenta una conformación torcida y por lo tanto, un menor grado de conjugación la cual, según reportes presenta un máximo de absorción en 425 nm aproximadamente, mientras que la conformación plana, que posee un mayor grado de conjugación, presenta un máximo de absorción en 545 nm. Estos resultados indican que las unidades de porfirina producen el torcimiento de la cadena de politiofeno, debido principalmente al impedimento estérico.

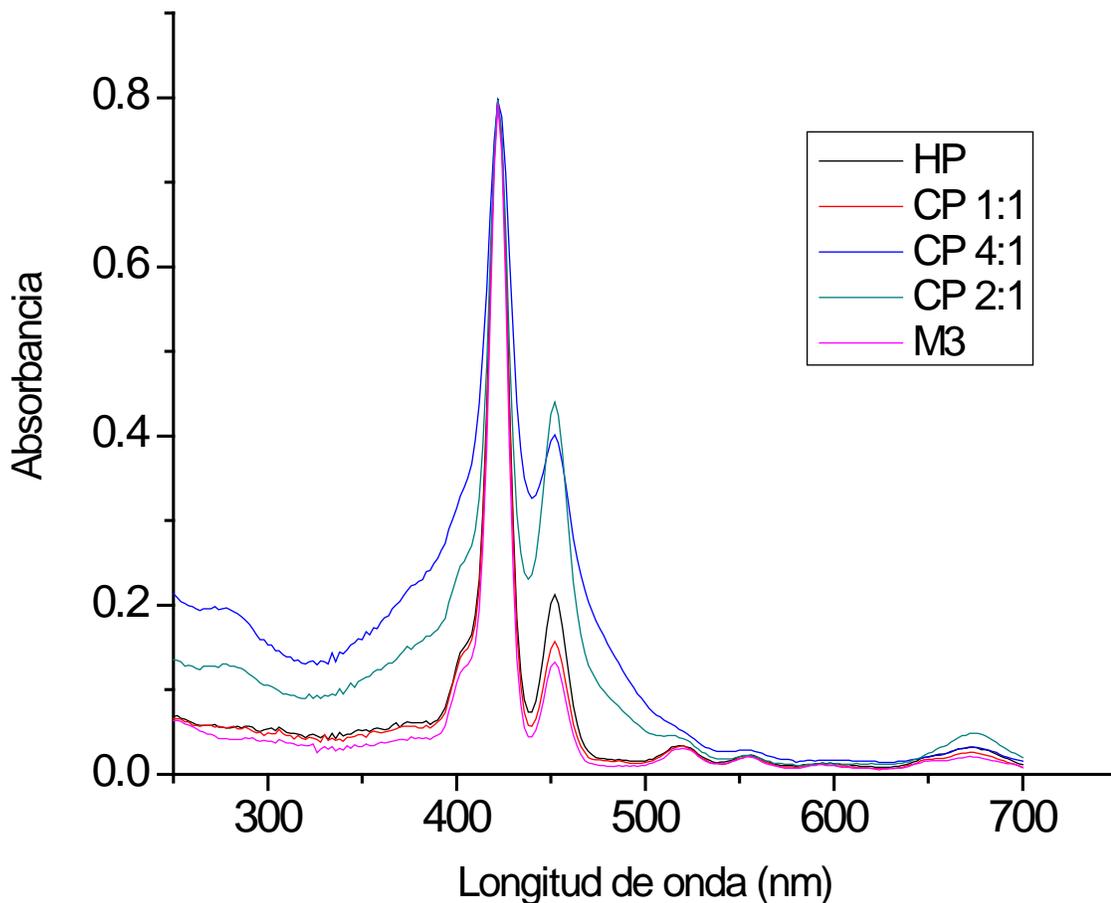


Figura 5.18. Gráfica de absorción vs longitud de onda (CHCl_3)

5.11 Fluorescencia

En lo que concierne a la fluorescencia, por lo general los espectros de emisión de las porfirinas base libre y metaladas con zinc, se caracterizan por dos zonas de emisión: la primera situada entre 400 y 500 nm, que corresponde a las transiciones $S_2 \rightarrow S_0$ y la segunda ubicada entre 550 y 800 nm, debida a las transiciones $S_1 \rightarrow S_0$ de más baja energía.

En este trabajo, se observa que todas las especies muestran las señales debidas a las transiciones ya esperadas. La transición $S_2 \rightarrow S_0$ se observa en 654 nm y la transición $S_1 \rightarrow S_0$ se observa en 722 nm.

En el caso de los copolímeros CP 2:1 y CP 4:1, se puede observar una banda adicional en 541 nm debido a la transición $S_1 \rightarrow S_0$, esta señal aparece debido al incremento de las unidades de tiofeno.

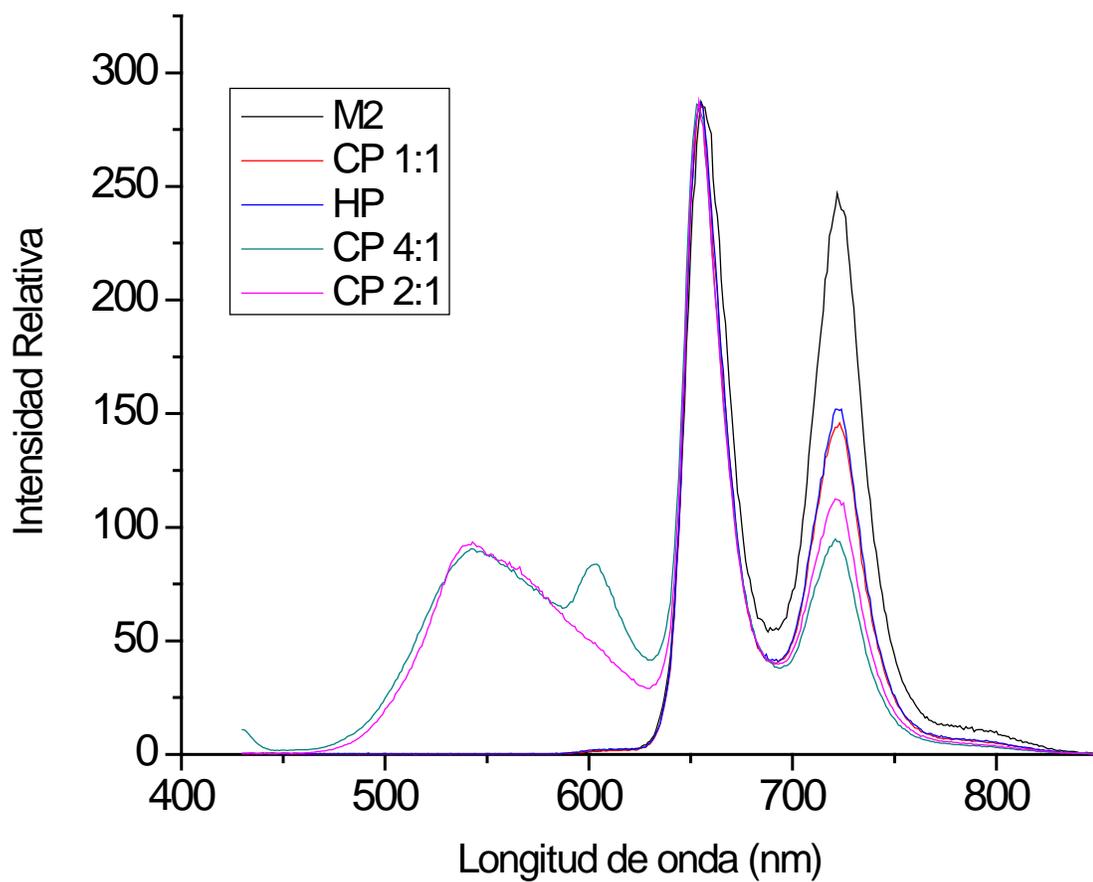


Figura 5.19. Gráfica de Intensidad relativa vs longitud de onda (CHCl_3)

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

- Se logró sintetizar mediante una síntesis de 3 pasos, un nuevo monómero de tiofeno que contiene una unidad de tetrafenilporfirina sustituida con grupos tert-butilo y un espaciador flexible de tetraetilénglicol.
- Se obtuvieron exitosamente cuatro nuevos polímeros, un homopolímero y tres copolímeros, mediante una polimerización oxidativa, usando FeCl_3 como catalizador y diclorometano anhidro como disolvente.
- Los polímeros obtenidos presentaron pesos moleculares de medios a bajos, con valores de M_w entre 43,800 y 8,700 g/mol, debido a los factores estéricos, provocados por la presencia de las unidades de porfirina.
- Estos polímeros presentaron valores de polidispersidad (PDI) entre 1.19 y 2.79, los cuales se encuentran dentro del intervalo de valores reportados para polímeros obtenidos vía polimerización oxidativa.
- Por medio de espectroscopia ^1H -RMN, se logró hacer un estimado de la proporción de monómero (M1 y M2) existente en los tres copolímeros sintetizados, encontrándose que la especie CP 1:1 tiene una proporción de 0.06:1, para la especie CP 2:1 se encontró una proporción de 5.5:1 y para la especie CP 4:1 se obtuvo una proporción de 4.8:1.
- Los espectros de absorción de las especies M2, HP y CP 1:1, muestran las bandas esperadas para la unidad de porfirina (bandas de Soret en 422 nm y bandas Q en 519, 555, 597, 679 nm) y para la unidad de tiofeno 452 nm.
- Los espectros de absorción de las especies CP 2:1 y CP 4:1 muestran un ensanchamiento de las bandas de absorción, debido al incremento en la proporción de las unidades de tiofeno, con respecto a las unidades de porfirina.
- Con base en el máximo de absorción del polítiofeno (452 nm), es posible decir que la cadena polimérica posee una estructura torcida, lo cual le confiere una menor conjugación.
- En los espectros de emisión de los compuestos M2, HP y CP 1:1 se observan las bandas de las transiciones $S_2 \rightarrow S_0$ y $S_1 \rightarrow S_0$ de la porfirina, que aparecen a 654 y 722 nm respectivamente.
- Al incrementar la proporción de tiofeno con respecto a la porfirina (CP 2:1 y CP 4:1), en los espectros de emisión se pueden ver adicionalmente una banda en 541 nm que corresponde a la transición $S_1 \rightarrow S_0$ del tiofeno.

CAPÍTULO 7

Referencias.

- 1) Lange, U.; Ronzyatovskaya N.; Mirsky V., *Anal. Chim. Acta.* 2008, 614, 1.
- 2) Leclerc M., *Adv. Mat.* 1999, 11, 18.
- 3) Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* 1977, 39, 1098
- 4) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 635.
- 5) Handbook of conducting polymers (Ed: T. Skotheim), Marcel Dekker, New York 1986.
- 6) Handbook of oligo and-polythiophenes (Ed: Wiley-VCH), Denis Fichou 1999.
- 7) Yamamoto T.; Sanechika K.; Yamamoto A., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1980, 18, 9.
- 8) Lin J. W. P.; Dudek L. P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1980, 18, 2869.
- 9) Kobayashi M.; Chen J. T.; Chung T. C.; Moraes F.; Heeger J. A.; Wudl F., *Synth. Met.* 1984, 9, 77.
- 10) Yoshino K.; Hayashi S.; Sugimoto R., *Jpn. J. Appl. Phys.* 1984, 23, L899.
- 11) Tourillon, G.; Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.* 1982, 135, 173.
- 12) Xu, Z.; Horowitz, G.; Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.* 1988, 246, 467.
- 13) Roncali, *J. Chem. Rev.* 1992, 92, 711.
- 14) Roncali, J.; Garnier, F., *New J. Chem.* 1986, 4-5, 237. Hotta, S.; Hosaka, T.; Shimotsuma, W. *Synth. Met.* 1983, 6, 317.
- 15) Roncali, *J. Chem. Rev.* 1992, 92, 711.
- 16) Jen, K. Y.; Oboodi, R.; Elsenbaumer, R. L., *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1985, 53, 79. Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R., *Synth. Met.* 1986, 15, 169. Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1986, 1346.

- 17) Jen, K. Y.; Oboodi, R.; Elsenbaumer, R. L., *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1985, 53, 79. Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R., *Synth. Met.* 1986, 15, 169. Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1986, 1346.
- 18) Sugimoto, R.; Takeca, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K., *Chem. Express.* 1986, 1, 635.
- 19) Laakso, J.; Jarvinen, H.; Sagerberg, B., *Synth. Met.* 1993, 55-57, 1204. Jarvinen, H.; Lahtinen, L.; Nasman, J.; Hormi, O.; Tammi, A. L., *Synth. Met.* 1995, 69, 299. Taka, T.; Nyholm, P.; Laakso, J.; Loponen, M. T.; Osterholm, J. E., *Synth. Met.* 1991, 41, 899.
- 20) McCullough, R. D.; Lowe, R. D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 70.
- 21) Chen, T. A.; Rieke, R. D., *Synth. Met.* 1993, 60, 175. Chen, T. A.; O'Brien, R. A.; Rieke, R. D., *Macromolecules* 1993, 26, 3462.
- 22) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R., *Synth. Met.* 1986, 15, 169. Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G., *Makromol. Chem.* 1989, 190, 3105.
- 23) McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L., *J. Org. Chem.* 1993, 58, 904. McCullough, R. D.; Lowe, R. D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1992, 70.
- 24) McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 4941.
- 25) Levesque, I.; Leclerc, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1995, 2293.
- 26) Goedel, W. A.; Somanathan, N. S.; Enkelmann, V.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* 1992, 193, 1195.
- 27) Anderson, M. R.; Berggren, M.; Gustafsson, G.; Hjertberg, T.; Inganas, O.; Wennerstrom, O., *Synth. Met.* 1995, 71, 2183.
- 28) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Miller, G. G.; Eckardt, H.; Shacklette, L. W.; Jow, R. Electronic Properties of Conjugated Polymers (Eds: H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth) *Springer Series in Solid State Sciences*, Vol.76, Springer, Berlin 1987, p.400.
- 29) Tanaka, S.; Kaeriyama, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1989, 62, 1908.
- 30) Bryce, M. R.; Chissel, A.; Kathirgamanthan, P.; Parker, D.; Smith, N. R. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 466.

- 31) Roncali, J.; Marque, P.; Garreau, R.; Garnier, F.; Lemarie, M., *Macromolecules* 1990, 23, 1347.
- 32) Leclerc, M.; Faid, K. Handbook of Conducting Polymers 2^o edición; Skotheim, T.; Marcel Dekker, Inc, EU.1998.
- 33) Fabre, B.; Simonet, J. *Coordination Chem. Rev.* 1998,1211, 178.
- 34) Leclerc, M.; Daoust, G., *J. Chem. Soc. Commun.* 1990, 273.
- 35) Zerbi, G.; Chierichetti, B.; Ingnas, O., *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 4646. Tashiro, K.; Ono, K.; Minagawa, Y. Kobayashi, M.; Kawai, T.; Yoshino, K., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1991, 29, 1223.
- 36) Levesque, I.; Leclerc, M., *Chem. Mater.* 1996, 8, 2843.
- 37) Leclerc, M., *Adv. Mater.*1999, 11, 18.
- 38) Leclerc, M., *Adv. Mater.*1999, 11, 18.
- 39) Ho, H. A.; Leclerc, M., *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 1384.
- 40) Chen, F.; Mehta, P. G.; Takiff, L.; McCullough, R. D., *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 1763. Greenham, N. C.; Samuel, I. D. W.; Hayes, G. R.; Phillips, R. T.; Kessener, Y. A. R. R.; Moratti, S. C.; Holmes, A. B.; Friend, R. H., *Chem. Phys. Lett.* 1995, 241, 89.
- 41) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F., *Adv. Mat.* 2005, 17, 2281. Ohmori, Y.; Uchita, M.; Muro, K.; Yoshino, K., *Jpn. J. Appl. Phys., Part. 2* 1991, 30, L1938.
- 42) Greenham, N. C.; Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H. *Synth. Met.* 1993, 57, 4134.
- 43) Xu, B.; Holdcroft, S. *Macromolecules* 1993, 26, 4457.
- 44) Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Jarvinen, H.; Hjterberg, T.; Ingnas, O.; Wennerstrom, O.; Osterholm, J. E., *Macromolecules* 1994, 27, 6503. Andersson, M. R.; Berggren, M.; Ingnas, O.; Gustafsson, G.; Gustafsson-Carlberg, J. C.; Selse, D.; Hjterberg, T.; Wennerstrom, O., *Macromolecules* 1995, 28, 7525.
- 45) Andersson, M. R.; Berggren, M.; Ingnas, O.; Gustafsson, G.; Gustafsson-Carlberg, J. C.; Selse, D.; Hjterberg, T.; Wennerstrom, O., *Macromolecules* 1995, 28, 7525.

- 46) Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Rasmusson, J.; Andersson, M. R.; Hiertberg, T.; Wennerstrom, O., *Nature* 1994, 372, 444.
- 47) Pei, J.; Yu, W-L.; Heeger, A. J., *Macromolecules* 2000, 33, 2462.
- 48) Beaupré, S.; Leclerc, M., *Macromolecules* 2003, 36, 8986.
- 49) Rothmund, P., *J. Am. Chem. Soc.* 1935, 57, 2010.
- 50) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Shergalis, W., *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 3145.
- 51) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L., *J. Org. Chem.* 1967, 32, 476.
- 52) Lindsey, J. S.; Hsu, H. C.; Schreiman, I. C., *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 4969.
Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M., *J. Org. Chem.* 1987, 52, 827.
- 53) Zheng, W.; Shan, N.; Yu, L.; Wang, X., *Dyes and Pigments* 2008, 77, 153.
- 54) Zheng, W.; Shan, N.; Yu, L.; Wang, X., *Dyes and Pigments* 2008, 77, 153.
- 55) Schaferling, M.; Bauerle, P., *J. of Mat. Chem.* 2004, 14, 1132.