



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

SÍNTESIS DE POLITIOFENO CONFINADO EN UN MATERIAL MESOPOROSO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
I N G E N I E R A Q U Í M I C A
P R E S E N T A:
LILIA ORTEGA ESPINOSA



MÉXICO, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	M. en C. Carlos Guzmán de las Casas
Secretario	Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er sup.	Dr. Eduardo Vivaldo Lima
2do sup.	Dra. Maria Guadalupe Lemus Barajas

Este tema se desarrollo en el Instituto de Química bajo el auspicio del Proyecto PAPIIT IN223808. “Estudio teórico y experimental complementario de adsorción, comportamiento de fase y reacciones químicas en gases y líquidos confinados en adsorbentes porosos y modificados para propósitos de nanociencia básica y algunas aplicaciones”.

Asesor del Tema

Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo

Sustentante

Lilia Ortega Espinosa

Agradecimientos a:

A Dios:

Por la vida que me otorgó y la capacidad para llegar a esta instancia.

A mis padres:

José Ortega y María de Jesús Espinosa

Su honestidad, apoyo, amor, comprensión, actitud ante la vida, son unas de las cosas que admiro y que me inspiran a seguir adelante. Gracias, este logro se los dedico a ustedes.

A mis hermanos:

Mario, Margarita, Marisela, Patricia, Sergio y Miguel

Porque su apoyo y ejemplo me ha ayudado a superar las adversidades que se presentaron a lo largo de mis estudios.

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por ayudarme a crecer como profesionista y como persona, por ser un baluarte de la diversidad de ideas. Es un honor ser universitario.

Agradecimiento especial a:

Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo

Por brindarme las facilidades necesarias para la realización de esta tesis, por su paciencia, sus consejos, pero antes que nada por contar con su amistad.

ÍNDICE

RESUMEN

INTRODUCCIÓN 10

Capítulo 1.- ANTECEDENTES

- 1.1 Historia de los polímeros conductores. 13**
- 1.2 Polímeros conductores. 14**
- 1.3 Politiofeno. 18**
- 1.4 Métodos de síntesis. 18**
- 1.5 Aplicaciones. 19**
- 1.6 Materiales mesoporosos. 21**
- 1.7 Polímeros conductores impregnados en materiales mesoporosos. 25**

Capítulo 2.- OBJETIVOS 27

Capítulo 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

- 3.1 Síntesis de PT con FeCl₃ Hexahidratado. 30**
- 3.2 Síntesis de PT con FeCl₃ Anhidro. 30**
- 3.3 Síntesis de PT con FeCl₃ Anhidro en presencia de N₂. 30**
- 3.4 Síntesis de PT soportado en MM, impregnado con FeCl₃ hexahidratado.**
 - 3.4.1 Preparación del soporte MM. 31**
 - 3.4.2 Impregnación del soporte MM con una solución de FeCl₃ hexahidratado. 31**
 - 3.4.3 Síntesis de PT. 32**
- 3.5 Síntesis de PT soportado en MM, impregnado con FeCl₃ Anhidro.**
 - 3.5.1 Impregnación del soporte MM en una solución de FeCl₃ anhidro. 32**
 - 3.5.2 Síntesis de PT. 33**
- 3.6 Dopado de PT. 33**
- 3.7 Disolución de PT para determinar conductividad. 33**

Capítulo 4.- RESULTADOS	
4.1 Espectros en la región del infrarrojo.	36
4.2 Conductividad.	43
Capítulo 5.- DISCUSION DE RESULTADOS	
5.1 Espectros en la región del infrarrojo.	45
5.2 Conductividad.	46
CONCLUSIONES	48
REFERENCIAS	50
APENDICE A	54
APENDICE B	64
APENDICE C	70

Abreviaturas

MM	Material Mesoporoso
A°	Amstrong
PEDOT	poli-etilendioxitiofeno
Fe	Hierro
PT	Politiofeno
IR	Infrarrojo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
TEOS	Tetraetilortosilicato
MCM-41	Mobil Crystal Material – 41
PANI	Polianilina
T	Temperatura
CTAB	Cetyl trimethylammonium bromide

RESUMEN

Anteriormente los polímeros solo se utilizaban como aislantes, pero por medio de un error de laboratorio se obtuvo un producto que presentaba características conductivas propias de un metal, a lo cual se desató una exhausta investigación encontrándose que este polímero (poliacetileno) presentaba inestabilidad al contacto con el medio ambiente [Ref. a – 1].

El objetivo de esta tesis es el estudio del politiofeno (polímero con características similares al poliacetileno), con el fin de obtenerlo en su forma más estable usando para este fin un soporte MM (Material Mesoporoso), el cual también ayudara a minimizar la cantidad de catalizador. Posteriormente se pretende dopar el polímero resultante para aumentar su conductividad. Para llevar a cabo adecuadamente el estudio, esta tesis se dividió en 5 capítulos de la siguiente forma:

Capitulo 1 Antecedentes: En el primer capítulo se da una breve explicación de la historia de los polímeros conductores, las características principales, ¿Por qué el politiofeno?, aplicaciones, tamices moleculares, características específicas del MM, y por ultimo polímeros conductores impregnados en materiales mesoporosos. Esta información se da con el fin de entender en que se basa el estudio experimental que se ha realizado

Capitulo 2 Objetivos, y 3 Desarrollo experimental: Los objetivos se refieren a lo que se pretende llegar mediante el desarrollo experimental y este a su vez explica el método utilizado para obtener el soporte MM, la ruta para impregnarlo con el catalizador, llevar a cabo la polimerización y finalmente el proceso de dopado.

Capitulo 4 Resultados y 5 Discusión de resultados: En los resultados se reportan las gráficas obtenidas por medio de IR (espectroscopía en la región del infrarrojo), además de datos de conductividad; y en la discusión de resultados se hace una comparación de la información obtenida experimentalmente con la literatura.

Conclusiones: De acuerdo al objetivo que se determinó y a los resultados obtenidos, se da una explicación de lo que se logró obtener al término de la investigación.

Bibliografía: En este apartado se encuentra la literatura que se consultó para poder llevar a cabo la investigación.

Apéndices A, B y C: En los apéndices se encuentran las tablas, datos técnicos de los reactivos, gráficas y hojas de cálculo a las que se recurrió para poder llevar a cabo el análisis de los resultados obtenidos en la parte experimental.

SÍNTESIS DE POLITIOFENO CONFINADO EN
UN MATERIAL MESOPOROSO

Introducción

INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de los polímeros conductores, también denominados metales sintéticos cambió de forma drástica la visión que se tenía de los materiales poliméricos y principalmente de sus aplicaciones. Anteriormente los polímeros solo se utilizaban como aislantes pero a partir de los años 70s por medio de un error de laboratorio en el que un estudiante dirigido por el doctor Heideki Shirakawa, agregó un exceso de catalizador que provocó cambios importantes en la estructura del polímero, dando lugar a un producto que presentaba una conductividad importante propia de los metales.

En los últimos años se ha intensificado la investigación en polímeros conductores que pueden ser sintetizados tanto química, como electroquímicamente. Cuando los polímeros son sintetizados químicamente, están en su estado neutro, como aislantes o semiconductores. Para transformar el polímero a su estado conductor es necesario doparlo, dependiendo dicha conductividad del tipo de dopante y grado de dopaje.

Entre los polímeros destaca el basado en anillos de tiofeno, pues posee una estructura molecular simple, además de buenas propiedades eléctricas y ópticas. Se puede obtener a partir de tiofeno, cloruro férrico y cloroformo, usando metanol para lograr la precipitación.

En el presente trabajo se pretende confinar el politiofeno en un material mesoporoso con el fin de conferirle estabilidad y así facilitar su manipulación, además se espera que disminuya la cantidad de catalizador a usar en la reacción, si antes de llevar a cabo la polimerización, se impregna el catalizador en el MM para posteriormente llevar a cabo la reacción dentro de los poros del soporte.

Los materiales mesoporosos (MM) han adquirido considerable atención gracias a sus propiedades físicas sumamente interesantes tales como: su alta área

superficial de 1331.96 m²/g, volumen específico de poros de 0.9732 cc/g y un diámetro de poro de 29.99 Å, además de una alta estabilidad térmica [Ref. 1]. Es por esto y sus propiedades de adsorción, que los hacen sumamente adecuados para diversas aplicaciones en catálisis ácida, básica o redox, ayudando a modificar procedimientos de síntesis con el objeto de incrementar su aplicabilidad.

SÍNTESIS DE POLITIOFENO CONFINADO EN
UN MATERIAL MESOPOROSO

Antecedentes

capítulo 1

1.- ANTECEDENTES

1.1 Historia de los polímeros conductores

Muchos de los polímeros conductores ya eran conocidos en su forma no conductora tiempo antes de que se descubrieran sus propiedades, pero fue hasta 1975 cuando un estudiante del doctor Hideki Shirakawa (en el Instituto Tecnológico de Tokio), sintetizó poliacetileno a partir del acetileno, pero en lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, que es la apariencia de dicho polímero, obtuvo una película brillante similar al aluminio, además presentaba una conductividad inusual. Al revisar la ruta de polimerización que siguió el estudiante se descubrió que había un error, ya que se agregó mil veces más catalizador. Aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo ocasionó que ocurrieran cambios importantes en la estructura del polímero.

Posteriormente con la colaboración de MacDiarmid y Heeger descubrieron que oxidando este polímero con vapores de yodo, cloro y bromo se obtiene una película 10^9 veces más conductora de lo que era inicialmente. Debido a este descubrimiento en el año 2000 recibieron el premio Nobel de Química de manera conjunta.

El poliacetileno (Figura 1.2.2) fue el polímero conductor más estudiado pero debido a su inestabilidad bajo presencia de oxígeno, su interés se redujo al ámbito científico, por lo que en 1985 Shirakawa, MacDiarmid y Heeger (Figura 1.1.1) presentaron a la polianilina (Figura 1.2.2) como polímero conductor estable al aire y paso a ser el más estudiado además del polipirrol (Figura 1.2.2).



Alan J. Heeger
USA



Alan G. MacDiarmid
USA y Nueva Zelanda



Hideki Shirakawa
Japón

Figura 1.1.1 Ganadores del Premio Nobel de química en el año 2000.

1.2 Polímeros conductores

Una característica importante de los materiales poliméricos tradicionales es su incapacidad para conducir electricidad, razón por la cual se les conoce como materiales aislantes. Sin embargo los polímeros conductores son capaces de conducir corriente eléctrica, y deben esta característica a propiedades intrínsecas del material o a modificaciones. Los polímeros intrínsecamente conductores son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. Los polímeros extrínsecamente conductores son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores como metales, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimérica, generalmente termoplástica.

Los polímeros conductores más comunes presentan una distribución alterna de enlaces carbono – carbono, simples y dobles a lo largo de sus moléculas, los enlaces dobles tienen un par electrónico en orbitales de mayor movilidad (π). Estos electrones pueden moverse en la cadena y transmitir cargas electrónicas.

Un material conjugado con completo balance de cargas solo tendrá una baja conductividad. (Figura 1.2.1)

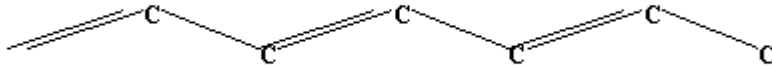


Figura 1.2.1. Enlaces carbono-carbono, simples y dobles alternados.

Entre los polímeros que poseen esas características se encuentran el polipirrol, poli(etilendioxitiofeno) (PEDOT), polifenileno, politiofeno, polianilina entre otros. (Figura 1.2.2)

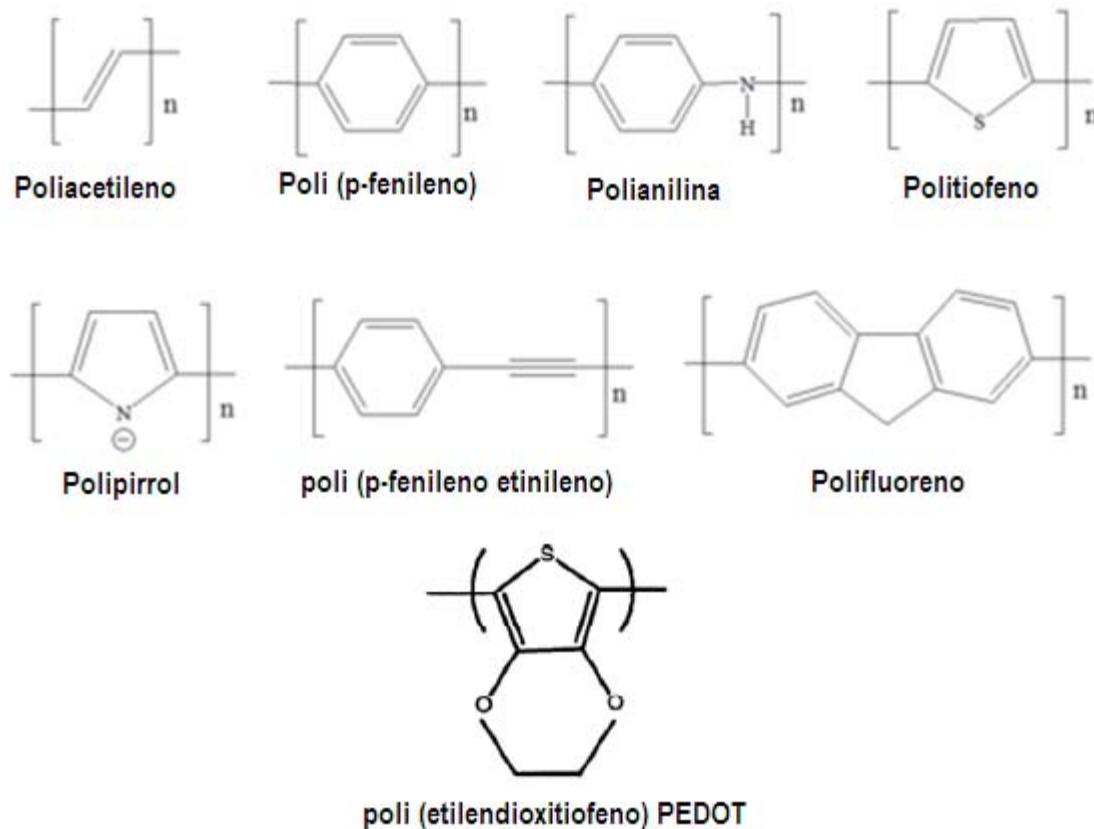


Figura 1.2.2 Estructura de polímeros que se utilizan como semiconductores.

El polímero neutro con estas características puede convertirse en gran conductor si se rompe el balance electrónico, por adición de electrones (reducción) o extracción de electrones (oxidación), a este proceso se le llama “dopado” y la conductividad cambia en varios órdenes de magnitud. En el caso de la oxidación la eliminación de un electrón de la cadena polimérica hace que el último orbital de la banda de valencia aumente de energía, a la vez que el orbital de conducción de menor energía se estabiliza. Ello conlleva a la aparición de dos estados situados en el “band gap” (brecha de bandas). Se forma un polarón (o polarón positivo) (Figura 1.2.3). Si se arranca un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un bipolarón (o bipolarón positivo). El bipolarón formado en el dopado P implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en el band gap. Al aumentar el nivel de dopado, se forman mas estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el gap. En el dopado N pueden formar polarones y bipolarones negativos, estando los estados electrónicos del dipolarón ocupados por electrones.

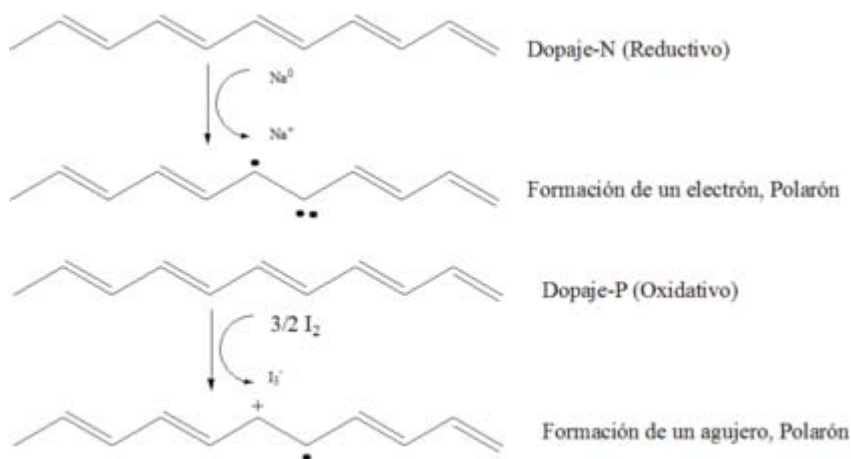


Figura 1.2.3 Dopaje del poliacetileno.

Como ya se había mencionado, la conductividad del polímero conductor depende del dopante y del grado de dopado (Figura 1.2.4). Las más altas conductividades de polímeros conductores son similares a las de metales como el hierro (Fe). Sin embargo, han sido medidas en materiales muy puros y poco estables. Los

polímeros estables se encuentran por debajo de conductividades parecidas a las de los metales.

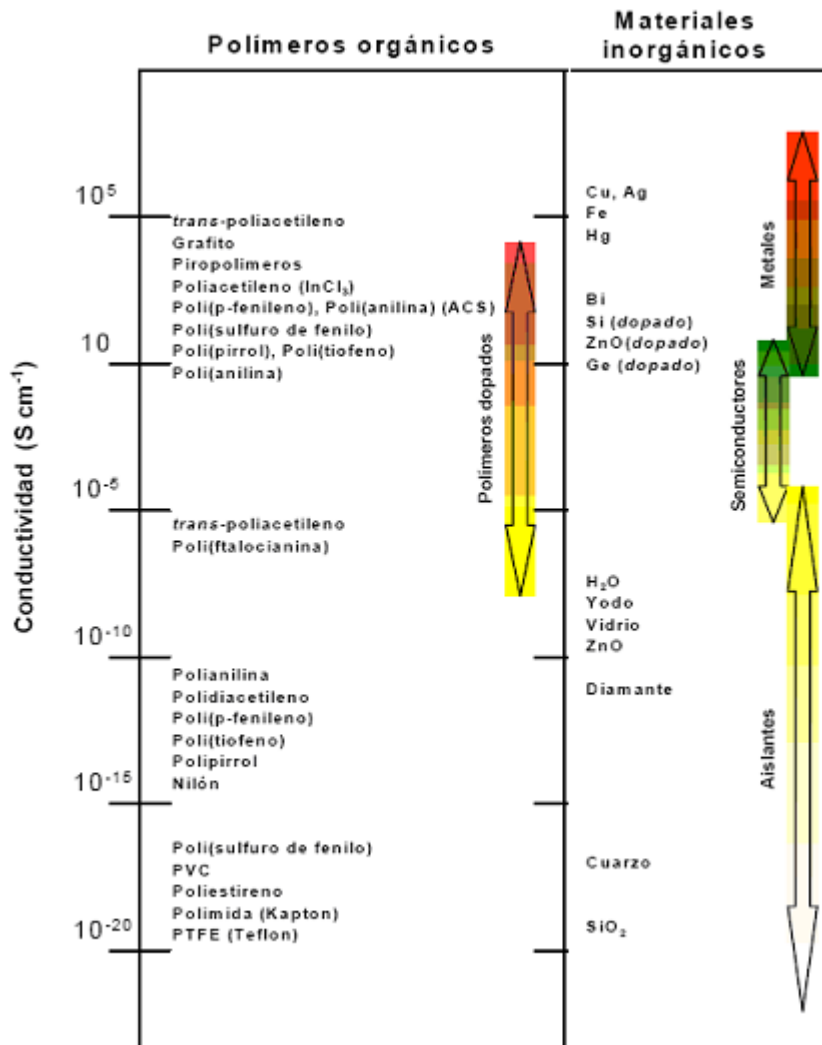


Figura 1.2.4. Conductividad de polímeros conductores en estado neutro y dopado, comparado con materiales inorgánicos.

Mientras que los metales y los semiconductores convencionales decrecen su conductividad al aumentar la temperatura, los polímeros dopados incrementan su conductividad al aumentar la temperatura, tal es el caso cuando se exponen a luz solar, y se debe a que la energía necesaria para lograr la deslocalización de las cargas se alcanza y es muy fácil para ellas intercambiarse entre segmentos de la cadena [Ref. 12].

1.3 Politiofeno

El politiofeno (PT) dopado posee una conductividad eléctrica muy superior a la del polímero no dopado. Esto es porque gracias a la presencia de polarones y bipolarones, algunos electrones del politiofeno dopado quedan “libres”. Al poder abandonar la banda de valencia mediante transiciones electrónicas que requieren una energía inferior al valor del band gap. Cabe mencionar que la conductividad del politiofeno puede ser controlada a través de la concentración del agente dopante.

La geometría mas estable del politiofeno corresponde a una estructura aromática que se extiende a lo largo de toda la cadena polimérica. Sin embargo, la formación de polarones y bipolarones positivos, es decir de cationes radicales y de dicaciones, respectivamente, implica ciertas distorsiones de las cadenas, que culminan con la transformación hacia una estructura quinóidea (Figura 1.3.1).

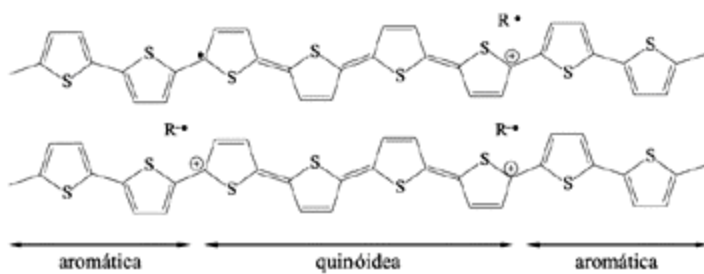


Figura 1.3.1 Cadena de politiofeno. R^{-} representa el contra-ión formado en la reacción redox entre la cadena polimérica y el agente dopante aceptor de electrones.

1.4 Métodos de síntesis

Entre los métodos más usados para obtener los polímeros conductores se encuentran los siguientes [Ref. 3]:

- Síntesis directa catalizada: En este caso la pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador de Ziegler- Natta [Ref. 2] y al hacer

pasar una corriente de acetileno se obtiene una película brillante y plateada de poliacetileno.

- b) Oxidación química del monómero: En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero, como por ejemplo el Fe^{3+} en disoluciones de pirrol, obteniendo un precipitado negro de polipirrol o con persulfato amónico en disolución ácida de anilina dando lugar a polianilina.
- c) Oxidación electroquímica: Análoga a la oxidación química, pero mediante un proceso heterogéneo, teniendo lugar sobre la superficie de un electrodo.
- d) Oxidación en plasma: en este caso la generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.
- e) A partir de polímeros precursores: Se utiliza un polímero precursor generalmente soluble, que es aplicado sobre la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando lugar a una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

Existen otros métodos menos usuales como la polimerización por condensación [Ref. 10] y síntesis por emulsión inversa o aun más recientemente mediante oxidación del monómero con intermedio catódicamente electrogenerado durante la reducción del O_2 disuelto.

1.5 Aplicaciones

La ventaja clave de los polímeros conductores ha sido su diversidad estructural, relativa facilidad de fabricación y bajo costo potencial. La aplicación más publicitaria de estos materiales orgánicos ha sido en baterías recargables basadas en electrodos de poliacetileno. Se ha explorado el uso de politiofeno y polianilina en visores electrocrómicos. Estos visores utilizan los cambios de color inducidos reversiblemente en el polímero por aplicación de potenciales eléctricos. Así, películas delgadas de politiofeno azul intenso en su estado dopado y rojas en estado no dopado. Es una alternativa viable de los visores de cristal líquido.

En ventanas inteligentes permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, coches, aviones, etc. La más utilizada es una estructura de tres capas. La oxidación del polímero provoca un cambio de color e incrementa su reflectividad. La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana y la reflectividad, aumentan. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso (Figura 1.5.1).



Figura 1.5.1 Ventanas inteligentes.

Los espejos inteligentes están basados en dispositivos electrocrómicos. Trabajan con grandes reflectancias y bajas absorciones, la reducción parcial provoca un incremento en la absorción evitando altas intensidades de reflexión en los espejos retrovisores de los autos (Figura 1.5.2).

En cuanto al uso de polímeros conductores en filtros ópticos, son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes colores bien definidos (politiofeno) o capaces de grandes variaciones de absorción en diferentes zonas del IR.



Figura 1.5.2 Espejo inteligente en un retrovisor de auto.

En el campo de la medicina, los polímeros conductores han jugado un papel muy importante en cuanto a los músculos artificiales. Los músculos naturales son dispositivos electroquimicomecánicos, donde el pulso eléctrico genera reacciones químicas que causan al final una energía mecánica. Y los actuadores basados en PC son dispositivos electroquimicomecánicos donde una reacción electroquímica genera por último un movimiento (Figura 1.5.3).

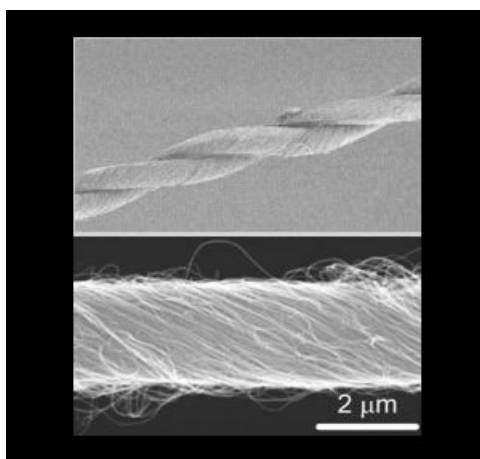


Figura 1.5.3 Músculos artificiales.

1.6 Materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos ejercen una singular atención debido a sus potenciales aplicaciones como adsorbentes, mallas moleculares, membranas, soportes o catalizadores.

En el principio esencial para la formación de poros a cualquier escala, es acomodar una red inorgánica y continua alrededor de bloques orgánicos ensamblados por surfactantes o polímeros definidos como mallas que son los ordenadores de la estructura final.

En la síntesis química de materiales, la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) reconoce tres categorías de poros [Ref.4]. (Tabla 1.6.1).

Tabla 1.6.1 Categorías en los poros de materiales inorgánicos.

Clasificación de la porosidad (por tamaño de poro)		
Microporos	Mesoporos	Macroporos
$<2nm$	$2-50nm$	$>50nm$

Entre los materiales cristalinos microporosos se encuentran las zeolitas que son de gran interés debido en gran parte a la forma simétrica y disposición ordenada de los poros en la estructura y a la gran área superficial que presentan además de elevada estabilidad térmica y química, lo que las hace muy atractivas para usarse como adsorbentes y/o como catalizadores. En estos materiales la porosidad se caracteriza por poseer una periodicidad dentro de una estructura cristalina formada principalmente por una red de un aluminosilicato. A estos materiales se les conoce como mallas moleculares con perfil selectivo.

Los materiales macroporosos que se consideran clásicos, son los óxidos metálicos amorfos donde la distribución de tamaños de poro es muy amplia y se pueden tener aberturas desde 50 nm o más. La ruta mas patente para preparar materiales macroporosos ordenados en las tres dimensiones espaciales es usar una matriz compuesta de microesferas de un polímero (Figura 1.6.1). El siguiente paso es hacer una impregnación o deposición de la matriz u ordenadora con un compuesto

precursor del material inorgánico de tal manera que después de la calcinación se forma la estructura porosa del óxido inorgánico debido al “quemado” de la matriz orgánica y a la oxidación simultánea del metal.

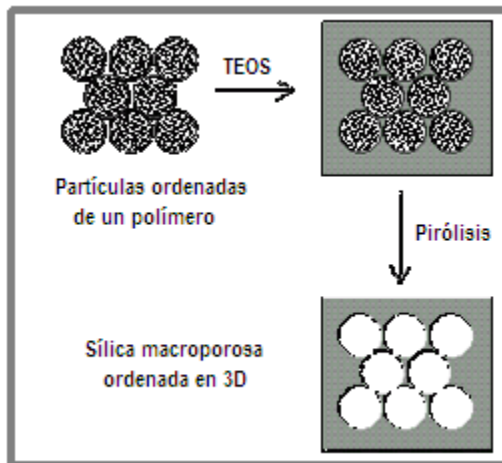


Figura 1.6.1 Esquema de una ruta en la síntesis de sólidos macroporosos. [Ref. 4]

A fines de 1992 investigadores de la compañía petroquímica Mobil Oil, actualmente ExxonMobil [Ref. 4], sintetizaron sólidos mesoporosos ordenados y simétricos al usar cristales coloidales como ordenadores estructurales y a condiciones alcalinas. Los métodos empleados para el desarrollo de estos materiales, que son principalmente silicatos y aluminosilicatos, se han extendido a la fabricación de ceria, titania y alúmina mesoporosa. Estos materiales pueden exhibir tres tipos de estructuras: arreglo hexagonal de poros cilíndricos, sistema bi-continuos de poros (cúbica) o un sistema de laminillas intercaladas (Figura 1.6.2). Algunos de estos arreglos presentan áreas superficiales tan grandes que rebasan los $1,200 \text{ m}^2/\text{gr}$. Particularmente el MCM-41 (Mobil Crystal Material-41), perteneciente al arreglo hexagonal de poros cilíndricos, posee una composición química modificable, mediante la adición de cationes metálicos o variaciones en las condiciones de síntesis. Una de las características más importantes del MCM-41 es el tamaño de sus poros, los cuales pueden variarse, modificando el surfactante que se utilice en su síntesis (Figura 1.6.3). En general los MCM-41, pueden usarse para la adsorción de moléculas orgánicas grandes, en

separaciones cromatográficas, como anfitrión para confinar moléculas huésped y arreglos atómicos, así como también en catálisis de selectividad de forma.

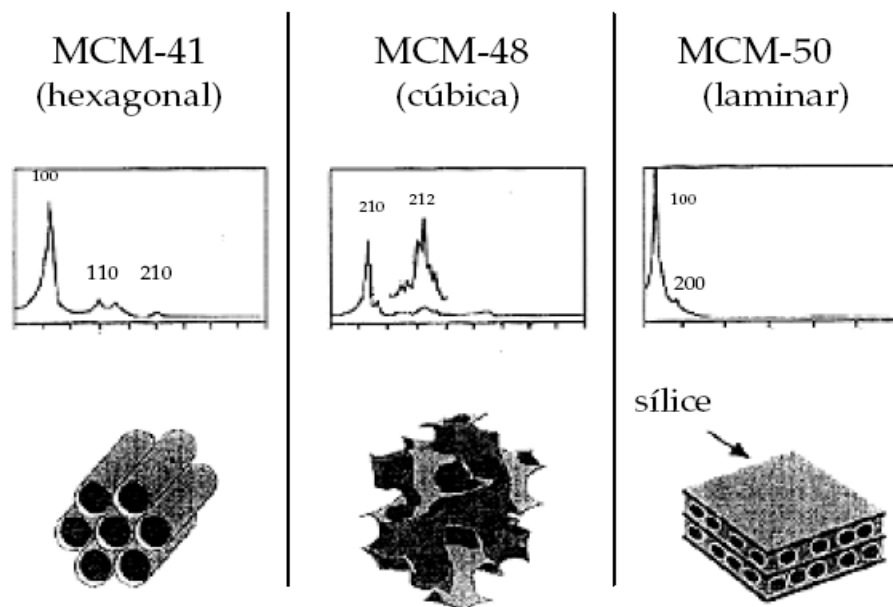


Figura 1.6.2 Difractogramas de rayos x y estructuras propuestas para MCM-41, MCM-48 Y MCM-50

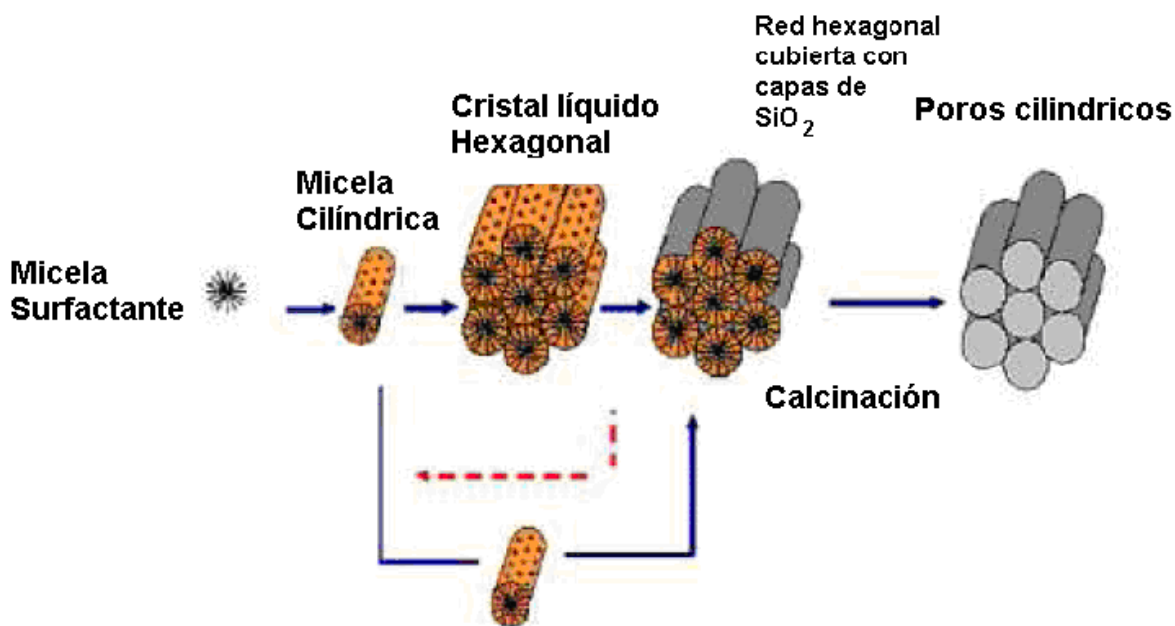


Figura 1.6.3. Proceso de síntesis del material mesoporoso [Ref. a-2]

1.7 Polímeros conductores confinados en materiales mesoporosos

A pesar de que los polímeros conductores podrían aplicarse, desde un punto de vista práctico, como sustitutos de conductores metálicos en circuitos impresos y como electrodos, su aplicación en la práctica industrial ha estado limitada fundamentalmente por dos motivos: 1) la dificultad de síntesis y 2) la gran inestabilidad de los polímeros conductores, particularmente tras ser dopados [Ref. 6]. Por ello deben manejarse en atmósfera de gases inertes o a vacío, lo que complica significativamente la manufactura.

Debido a estos problemas se ha estudiado la posibilidad de llevar a cabo la síntesis polimérica dentro de los canales de los materiales mesoporosos [Ref. 17].

Tras la polimerización, los canales de aluminosilicato se encuentran repletos de las cadenas del polímero y sus paredes inorgánicas inertes actúan como fundas protectoras (Figura 1.7.1). De esta manera, la tendencia de los polímeros a descomponerse queda drásticamente reducida [Ref. 16]. Ello implica que los materiales pueden almacenarse y procesarse en ambientes en el que este presente el oxígeno sin el riesgo de alterar sus propiedades.

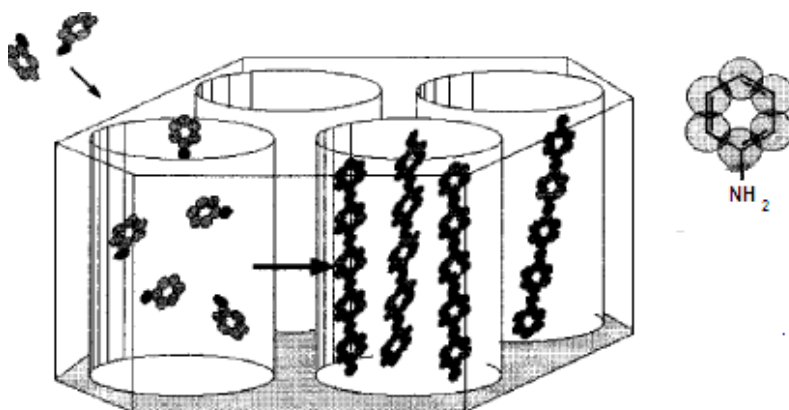


Figura 1.7.1 Polianilina contenida en un material mesoporoso [Ref. 17].

El dopado de los materiales conductores de la presente investigación, es decir, la oxidación o reducción de los polímeros encapsulados en el interior de los aluminosilicatos mesoporosos, consiste en cargar el polímero encapsulado positivamente mediante un dopado de tipo p o negativamente mediante un dopado de tipo n. El dopado puede realizarse por medios químicos que es impregnando el polímero encapsulado con un ácido fuerte como: ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido p-toluensulfónico, entre otros [Ref. 7], o por medios electroquímicos.

Para caracterizar estos polímeros la vía más confiable es la espectroscopia de infrarrojo (Figura 1.7.2). En el se puede observar, de acuerdo a las regiones de máxima absorbancia, la bandas que indican la presencia de compuestos.

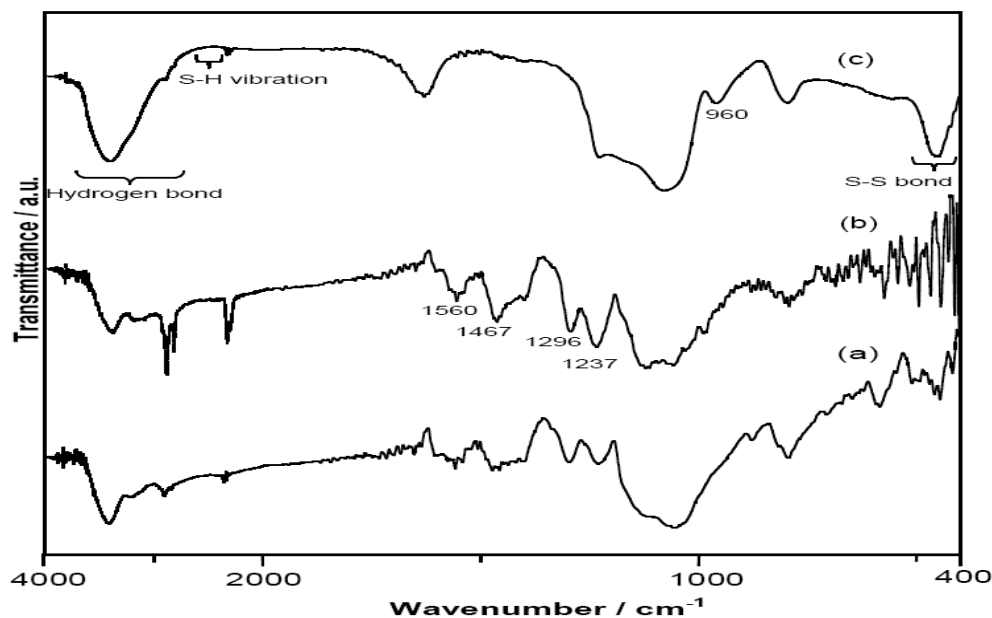


Figura 1.7.2. Espectros de infrarrojo a) PANI/MM-SO₃H b) PANI c) MM-SO₃H [Ref. 18].

Objetivos

capítulo 2

2.- Objetivos

- Confinar politiofeno en un material mesoporoso para conferirle estabilidad al contacto con el medio ambiente y de esta forma facilitar su manipulación.
- Disminuir la cantidad de catalizador a utilizar en la reacción, soportándolo en MM antes de la reacción de polimerización para una mejor dispersión.
- Verificar si existe variación en la conductividad si se usa como catalizador, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (cloruro férrico hexahidratado) o $FeCl_3$ (cloruro férrico anhidro).
- Observar si existe cambio en la conductividad del politiofeno cuando se encuentra dentro de los poros del MM.
- Comprobar si es mejor el ácido p-toluensulfónico o el ácido clorhídrico como dopante.
- Verificar cambios en la conductividad del PT si las mediciones se realizan en presencia ó ausencia de luz solar.

Desarrollo
experimental
capítulo 3

3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 SÍNTESIS DE PT CON FeCl₃ HEXAHIDRATADO [Ref. 19]

- 1- En un matraz Erlenmeyer se agregan 1.62 g de FeCl₃ · 6H₂O (apéndice A) en 25 ml de CHCl₃ (apéndice A).
- 2- Paralelamente en otro matraz se disuelve 1.05 g (1 ml) de tiofeno (apéndice A) en 20 ml de CHCl₃.
- 3- Se adiciona la segunda solución a la primera.
- 4- Se agita a temperatura ambiente (T = 24°C) por una hora.
- 5- Se agrega la mezcla de reacción a un vaso de precipitados con 200 ml de metanol para obtener precipitado.

Como no se obtuvo precipitado se agregó la mezcla a un Kitazato y se colocó a vacío, para posteriormente enviar el producto a espectroscopía de IR.

3.2 SÍNTESIS DE PT CON FeCl₃ ANHIDRO [Ref. 20]

- 1- En un matraz Erlenmeyer se disuelven 0.055 mol (8.921 g) de cloruro férrico anhidro(apéndice A) en 180 ml de cloroformo.
- 2- Paralelamente en otro matraz se añaden 0.024 mol (1.904 ml) de tiofeno a 70 ml de cloroformo en presencia de agitación.
- 3- Se añade lentamente la primera solución a la segunda y se deja reposar por 24 horas a temperatura ambiente (T=25°C).
- 4- Se filtra a vacío y se lava con metanol.
- 5- Se recolecta el precipitado y se envía a la estufa a 50°C por 24 horas

3.3 SÍNTESIS DE PT CON FeCl₃ ANHIDRO EN ATMÓSFERA DE N₂ [Ref. 20]

- 1- En un matraz Erlenmeyer se disuelven 0.055mol (8.921 g) de cloruro férrico anhidro en 180 ml de cloroformo.

- 2- Paralelamente en otro matraz de añaden 0.024 mol (1.904 ml) de tiofeno a 70 ml de cloroformo en presencia de agitación.
- 3- Se añade lentamente la primera solución a la segunda y se deja por 24 horas en una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente ($T=24^{\circ}\text{C}$).
- 4- Se filtra a vacío y se lava con metanol.
- 5- Se recolecta el precipitado y se envía a la estufa a 50°C por 24 horas.

3.4 SÍNTESIS DE PT SOPORTADO EN MM IMPREGNADO CON FeCl_3 HEXAHIDRATADO

3.4.1 Preparación del soporte MM [Ref. 1]

- 1- En un vaso de precipitados de 600 ml se añaden 250 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 28% en peso (apéndice A).
- 2- Se le adicionan 270 ml de agua destilada en presencia de agitación.
- 3- Se agregan 2 g de surfactante Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB por sus siglas en ingles) (apéndice A).
- 4- Una vez que la solución anterior se hace homogénea, se le agregan 10 ml de Tetraetilortosilicato ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$) (apéndice A), sin suspender la agitación.
- 5- Después de 2 horas de agitación constante a temperatura ambiente ($T=24^{\circ}\text{C}$) se filtra y lava con agua destilada.
- 6- El producto ya lavado, se deja secar por 24 horas.
- 7- Una vez seco, el producto se calcina a 550°C por 4 horas en atmósfera de aire.

3.4.2 Impregnación del soporte MM con una solución de FeCl_3 hexahidratado.

- 1- Se pulveriza MM en un mortero.
- 2- Se esparce el MM en un vidrio de reloj.

- 3- Se prepara la solución de cloruro férrico hexahidratado para impregnar el soporte MM. Para obtener un gramo de catalizador con 12% de Fe se debe añadir 0.6587g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 5 ml de agua.
- 4- Con ayuda de una jeringa se distribuye gota a gota la solución sobre el soporte, para una mejor impregnación.
- 5- Se deja secar a temperatura ambiente por 24 hrs.

3.4.3 Síntesis de PT

- 1- Se añade a un matraz Erlenmeyer 25 ml de cloroformo y se adicionan 500 mg de MM impregnado en presencia de agitación.
- 2- En un segundo matraz Erlenmeyer con 20 ml de cloroformo se añade 1.05 g (1 ml) de tiofeno con agitación constante.
- 3- Se agrega la primera solución a la segunda y se agita durante una hora.
- 4- Transcurrido este tiempo, se coloca la mezcla en un Kitazato y se deja a vacío durante 24 hrs. para obtener un sólido seco, el cual será enviado a espectroscopia de infrarrojo.

3.5 SÍNTESIS DE PT SOPORTADO EN MM IMPREGNADO CON FeCl_3 ANHIDRO

3.5.1 Impregnación del soporte MM con una solución de FeCl_3 anhidro

- 1- Se pulveriza MM en un mortero.
- 2- Se esparce el MM en un vidrio de reloj.
- 3- Se prepara la solución de cloruro férrico anhidro para impregnar el soporte MM. Para obtener un gramo de catalizador con 12% de Fe se debe añadir 0.3949g de FeCl_3 anhidro en 5 ml de cloroformo.
- 4- Con ayuda de una jeringa se distribuye gota a gota la solución sobre el soporte, para una mejor impregnación.

- 5- Se deja secar a temperatura ambiente por 24 hrs.

3.5.2 Síntesis del PT

- 1- Se añade a un matraz Erlenmeyer 25 ml de cloroformo y se adicionan 500 mg de MM impregnado en presencia de agitación.
- 2- En un segundo matraz Erlenmeyer con 20 ml de cloroformo se añade 1.05 g (1 ml) de tiofeno con agitación constante.
- 3- Se agrega lentamente la primera solución a la segunda y se deja por 24 hrs en una atmósfera de nitrógeno.
- 4- Se coloca la mezcla en un Kitazato y se coloca a vacío por 24 hrs para obtener un sólido el cual será enviado a espectroscopia de infrarrojo.

3.6 Dopado de PT [Ref.7].

- 1- Se prepara una solución 1M de ácido clorhídrico.
- 2- Se impregna el politiofeno, añadiendo gota a gota la solución 1M de ácido clorhídrico.
- 3- Se lava el polímero con agua destilada.
- 4- Se deja secar el polímero bajo vacío durante 24 hrs.

Realizar mismo procedimiento cambiando la solución 1M de ácido clorhídrico por una solución 1M de ácido p-toluensulfónico, como dopante.

3.7 Disolución de politiofeno para determinar conductividad

- 1- En un matraz Erlenmeyer se colocan 20 ml de agua desionizada.
- 2- Se añade 1 g. de politiofeno en presencia de agitación.
- 3- Se agita por 10 min.

4- Se realizan las mediciones de conductividad iniciando por medir un blanco que en este caso es el agua desionizada.

Para llevar a cabo la medición de conductividad se utilizó un equipo de la marca HANNA INSTRUMENTS modelo HI 933300 (apéndice A).

Resultados

capítulo 4

4.- RESULTADOS

4.1 Espectros en la región del infrarrojo

En la síntesis realizada con cloruro férrico hexahidratado sin la presencia de MM se obtuvo un líquido de textura aceitosa (característica de los oligómeros) color naranja el cual fue enviado a IR. (Figura 4.1.1)

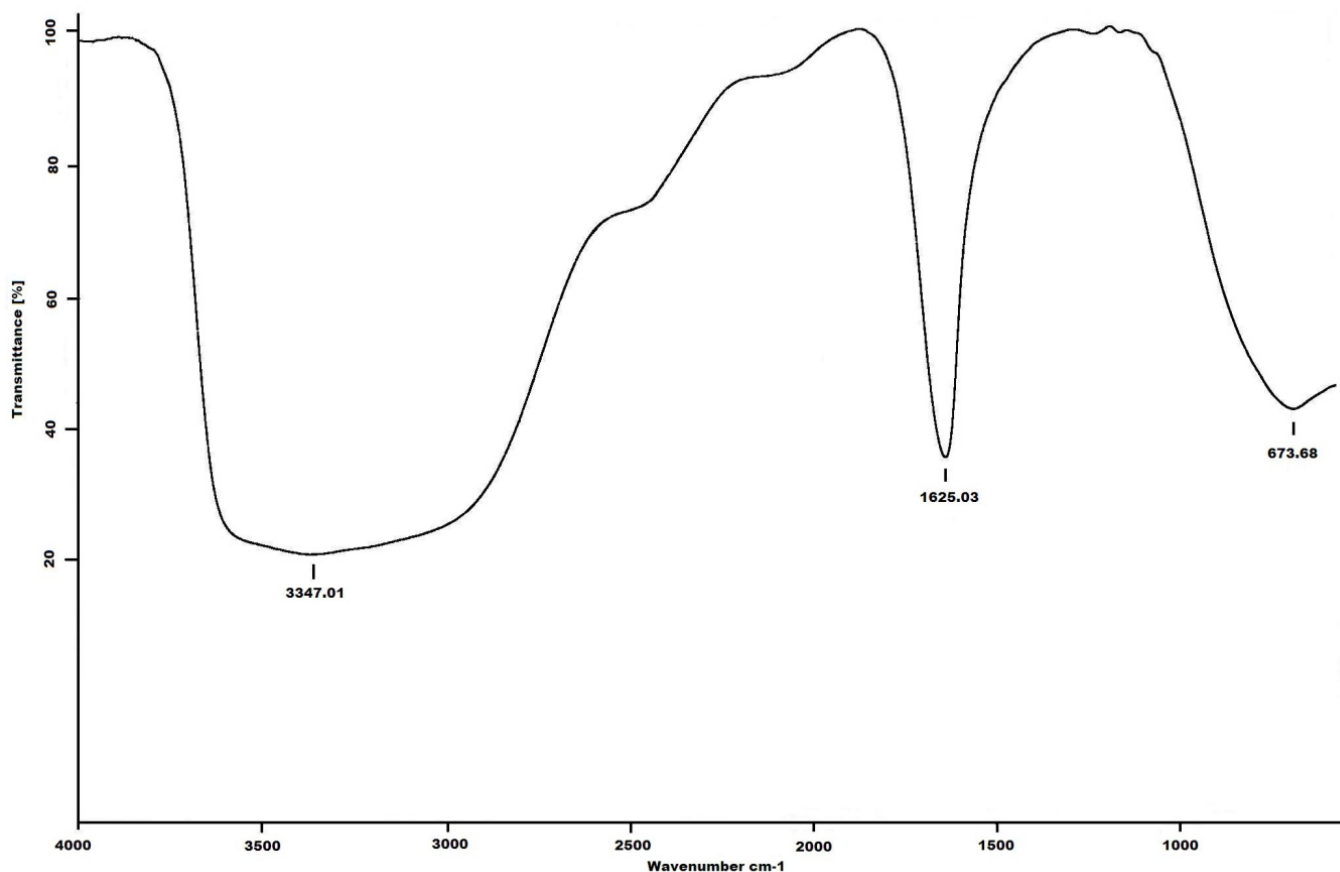


Figura 4.1.1 IR de producto de síntesis con cloruro férrico hexahidratado como catalizador, sin la presencia de MM).

Este espectro nos indica que no tenemos presencia de politiofeno, ya que deberíamos contar con bandas cercanas a 1400, 800-850 y 550-600 cm⁻¹ que nos indiquen los enlaces C=C, C-S y C-S-C. Solo se pueden observar tres bandas en 3347.01 1625.03 y 673.68 cm⁻¹ las cuales corresponden al agua contenida en el

cloruro férrico hexahidratado y al cloroformo que se usó como disolvente en la reacción. Tampoco se logran ver las bandas características de tiofeno (apéndice B).

En la síntesis que se llevó a cabo con el cloruro férrico anhidro se obtuvo un sólido negro que por su aspecto se deduce que no era el polímero pero para confirmar se recurrió a su espectro. (Figura 4.1.2).

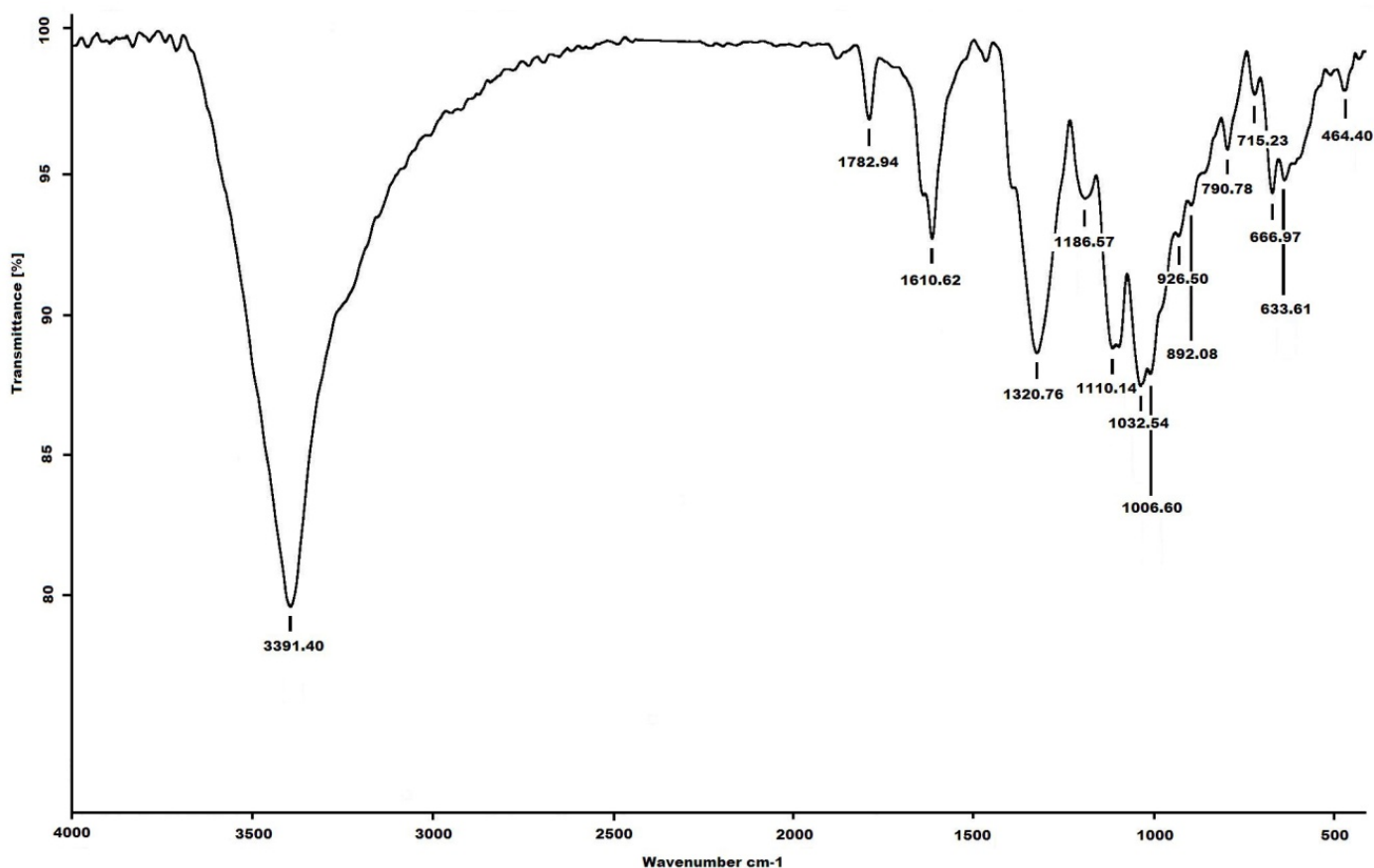


Figura 4.1.2 IR de producto de síntesis con cloruro férrico anhidro como catalizador, sin la presencia de MM.

En esta síntesis igual que en la anterior, su espectro no muestra las bandas correspondientes del politiofeno, solo se logran observar bandas en 1110.14, 790.78 cm⁻¹ correspondientes al enlace C-H, en 3391.40 cm⁻¹ pertenecientes al

enlace O-H del agua y 666.97 cm^{-1} que corresponden al enlace C-Cl del cloroformo, también cuenta con algunas bandas características de cloruro férrico anhidro (apéndice B).

En la síntesis realizada con cloruro férrico anhidro sin presencia de MM, pero bajo una atmósfera de N_2 , se obtuvieron dos precipitados diferentes, un sólido marrón y un sólido negro. El sólido negro posee las mismas características que el obtenido en la prueba anterior por lo que se cree es un exceso de catalizador, y el sólido marrón puede ser el polímero, pero para confirmar su existencia se separaron mecánicamente, se tomó una porción del precipitado marrón y se envió a espectroscopía de IR, obteniéndose el siguiente espectro (Figura 4.1.3).

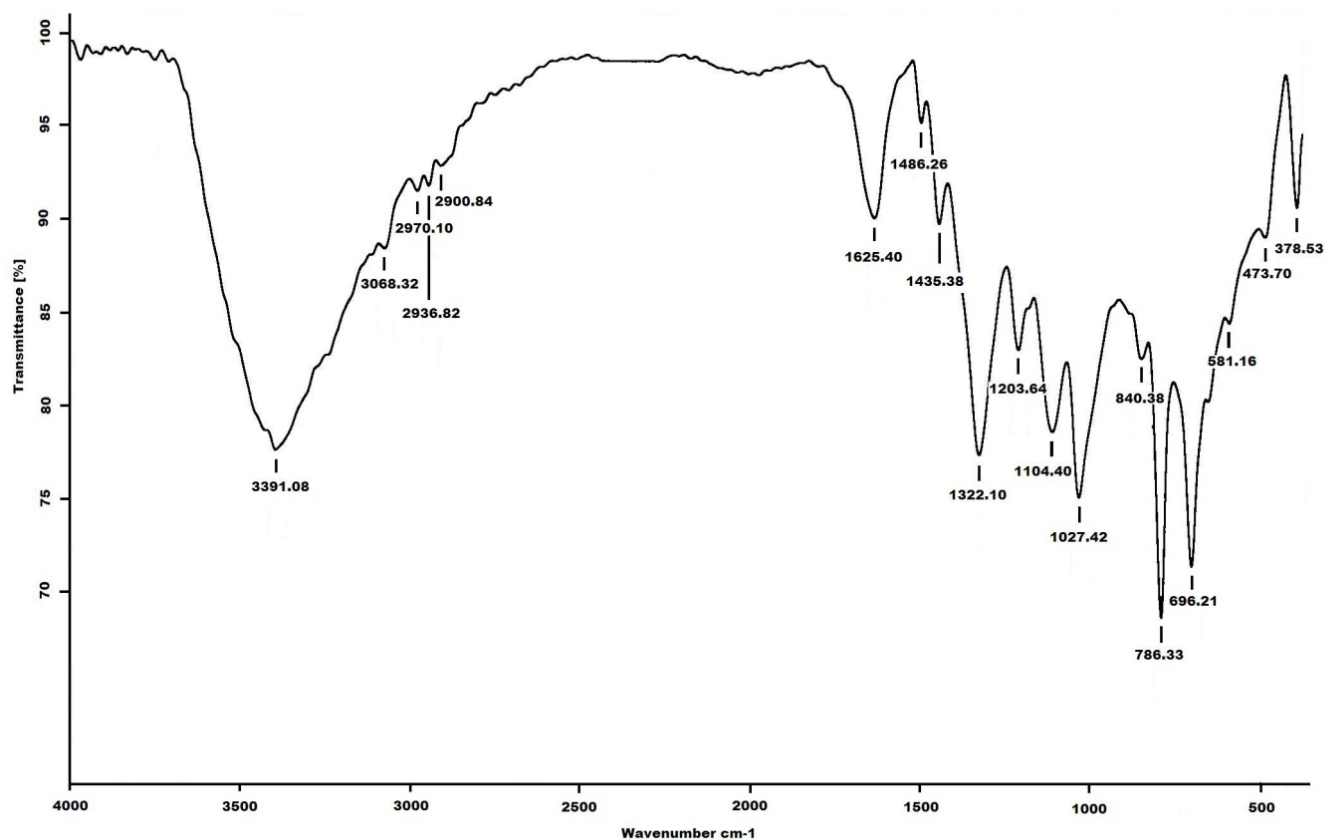


Figura 4.1.3 IR de producto de síntesis con cloruro férrico anhidro como catalizador sin la presencia de MM, en atmósfera de N_2 .

Con este espectro confirmamos la presencia del politiofeno ya que tenemos una banda cercana 1400 cm^{-1} , la banda 1435.38 cm^{-1} que nos dice que tenemos enlaces C=C, así mismo podemos observar las bandas 840.38 y 581.16 cm^{-1} que nos indican la existencia de los enlaces C-S y C-S-C. De acuerdo con la literatura estas bandas son más intensas en el monómero que en el polímero (apéndice B)

Después de esta exitosa ruta de síntesis se llevó a cabo la obtención del MM y se caracterizó de igual forma por IR (Figura 4.1.4).

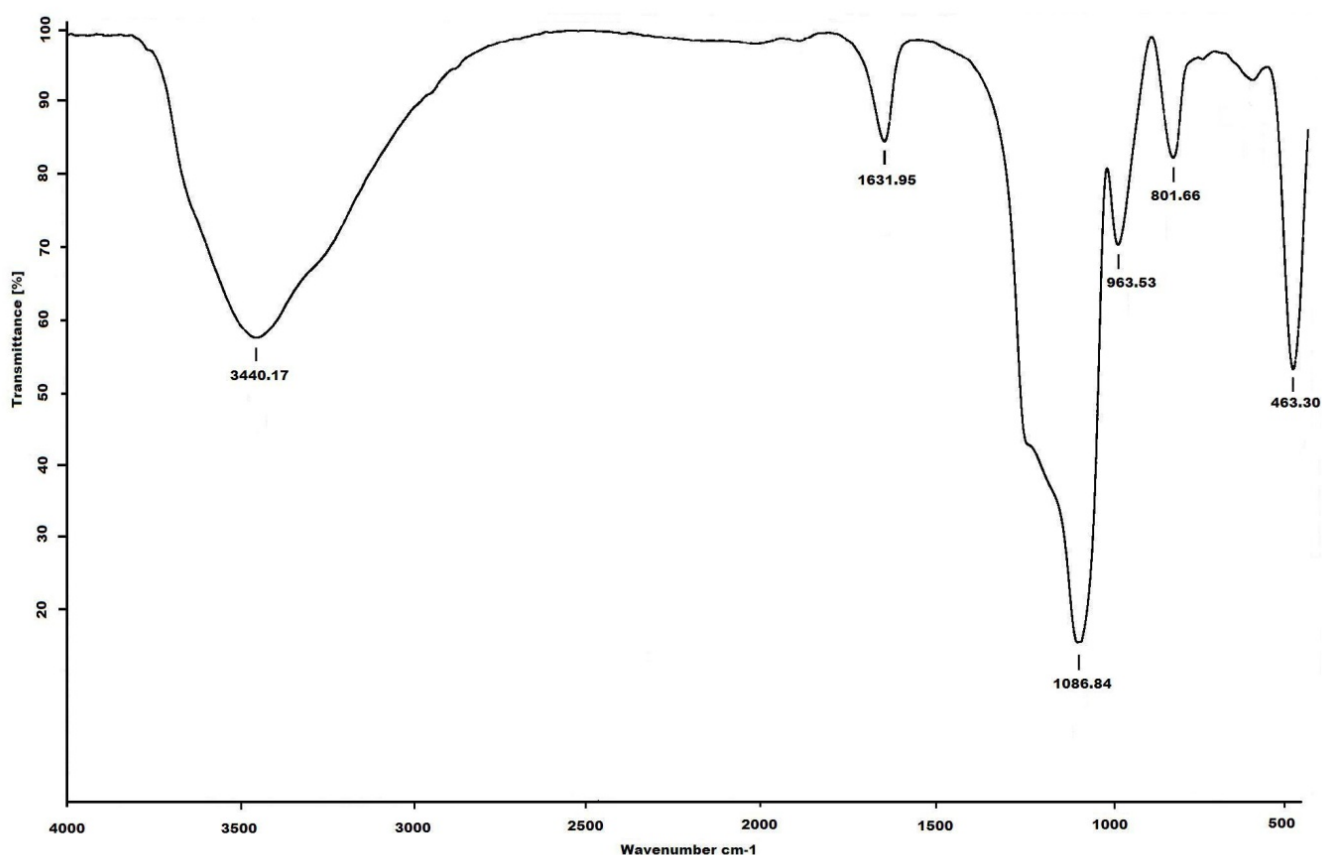


Figura 4.1.4 IR de Material Mesoporoso (MM).

De acuerdo a la literatura las bandas características de este material se encuentran cercanas a 1630 , 1080 y 465 cm^{-1} (Ref 5). En este espectro podemos observar una banda en 963.53 que nos indica la presencia de grupos Si-OH, los

cuales se reducen o aumentan de acuerdo al método de obtención, por lo general la calcinación reduce la concentración de estos grupos, sin embargo por mas que se mejoren los métodos de preparación siempre habrá la existencia de ellos, la cual varia entre un 10% a 20%, en este caso debido al tratamiento de calcinación a 550°C por 4 hrs., se estima tenga un porcentaje de estos grupos cercano a 10%.

Una vez obtenido el soporte se llevaron a cabo múltiples síntesis usando MM impregnado con cloruro férrico hexahidratado. El porcentaje de impregnación fue de acuerdo a la tabla 4.1.1:

Tabla 4.1.1 Porcentaje de impregnación (apéndice C)

% IMPREGNACIÓN	FeCl ₃ 6H ₂ O (gramos)
10	0.537
12	0.659
15	0.852
16.5	0.955
18	1.060
20	1.208
22	1.362

Con el que se obtuvo un mejor resultado fue con una impregnación al 16.5 % ya que su aspecto, a pesar de que el soporte es blanco, mostraba una coloración naranja – marrón que de acuerdo a la literatura es característica del politiofeno en estado no dopado. Para corroborar el resultado se obtuvo el siguiente espectro (Figura 4.1.5).

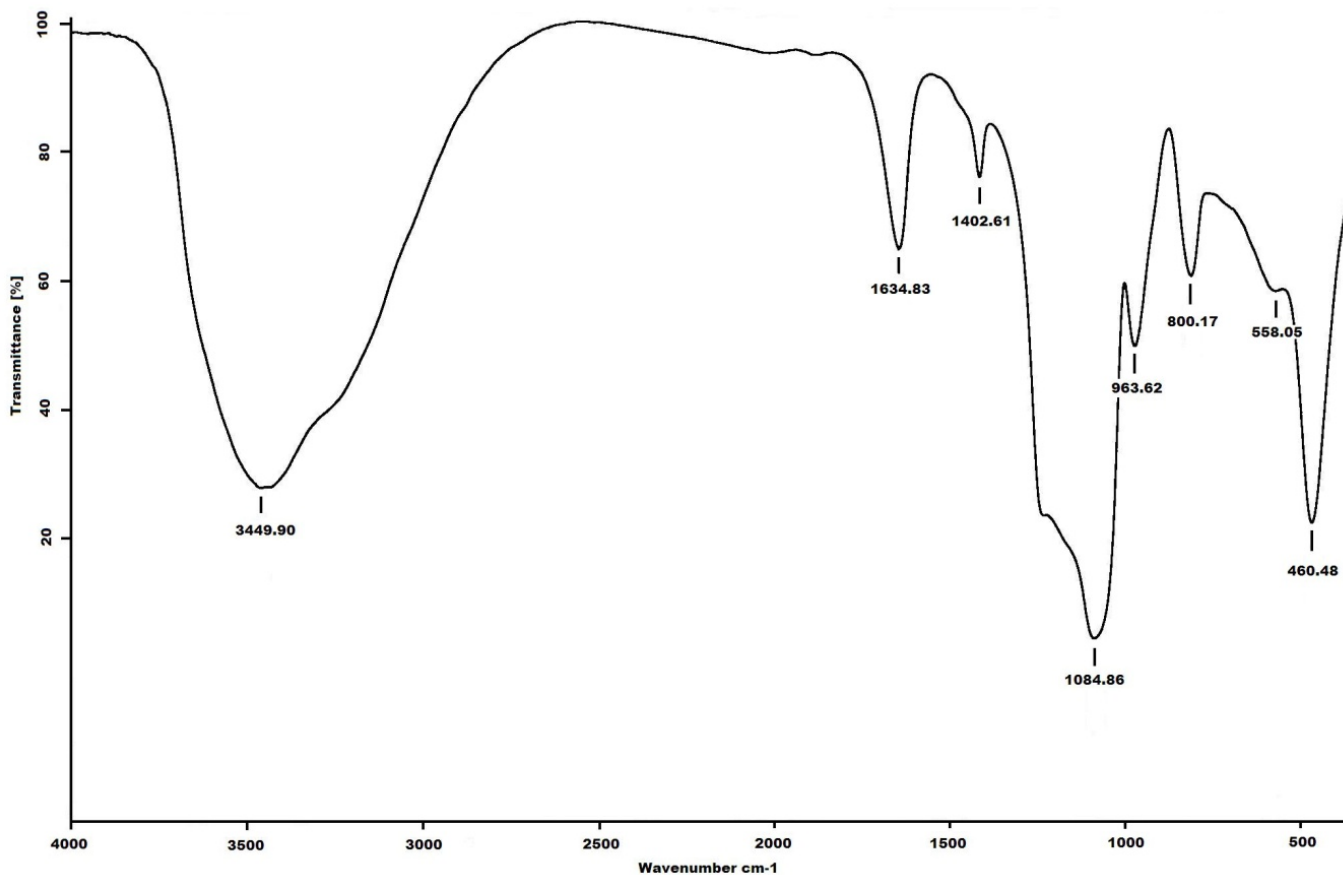


Figura 4.1.5 IR de producto de síntesis con cloruro férrico hexahidratado como catalizador soportado en MM.

Este espectro nos confirma la presencia del politiofeno ya que se logran observar bandas en 1402.61, 800.17 y 558.05 que nos indican la presencia de enlaces C=C, C-S y C-S-C, y el soporte al cual le corresponden las bandas situadas en 1634.83, 1084.66, 963.62 y 460.48 cm^{-1} .

Para el caso de la síntesis del polímero utilizando cloruro férrico anhidro en presencia de N_2 se realizaron tres pruebas variando los porcentajes de impregnación del soporte con el catalizador de acuerdo a la tabla 4.1.2.

Tabla 4.1.2 Porcentaje de impregnación (apéndice C)

% IMPREGNACIÓN	FeCl ₃ anhidro (gramos)
6	0.185
12	0.395
15	0.512

En el que se obtuvo un mejor resultado fue cuando se impregnó al 12% ya que presentó una coloración ligeramente naranja y se obtuvo el siguiente espectro (Figura 4.1.6):

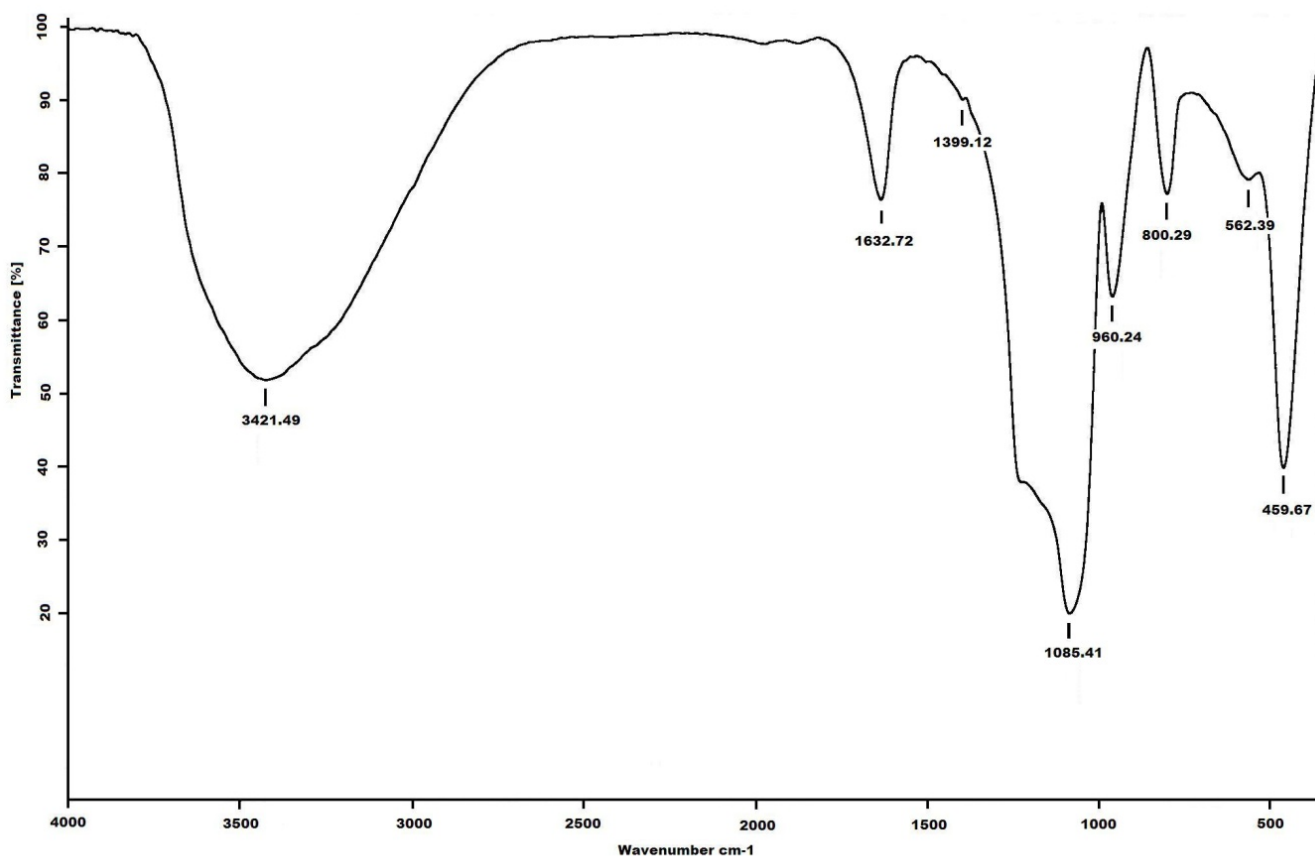


Figura 4.1.6 IR de producto de síntesis con cloruro férrico anhidro como catalizador soportado en MM en atmósfera de N₂.

En este espectro se encuentran las bandas 1399.12, 800.29 y 562.39 cm^{-1} , que nos dicen que tenemos el polímero soportado en MM, el cual su presencia se confirma por las bandas 1632.72, 1085.41, 960.24 y 459.67 cm^{-1} .

4.2 Conductividad

Se realizaron mediciones de conductividad para cada muestra exitosa de acuerdo a los resultados de IR (Tabla 4.2.1).

Tabla 4.2.1 Resultados de conductividad (Scm^{-1})

	<i>FeCl₃ anhidro</i>	<i>FeCl₃ 6H₂O</i>
<i>PT puro</i>	2.61×10^{-6}	
<i>PT dopado con P-toluensulfónico</i>	1.15×10^{-2}	
<i>PT dopado con HCl</i>	8.57×10^{-3}	
<i>PT soportado en MM</i>	1.076×10^{-7}	5.64×10^{-7}
<i>PT soportado en MM y dopado con p-toluensulfónico</i>	1.06×10^{-3}	8.11×10^{-4}
<i>PT soportado en MM y dopado con HCl</i>	9.74×10^{-4}	2.56×10^{-4}
<i>PT soportado en MM, dopado con p-toluensulfónico. Medición tomada en presencia de luz solar.</i>	9.87×10^{-3}	9.63×10^{-4}

Discusión de
resultados
capítulo 5

5.- Discusión de Resultados

5.1 Espectros en la región del infrarrojo

En el caso de la primera muestra obtenida a partir de cloruro férrico hexahidratado, de antemano se predecía que no era politiofeno ya que solo se obtuvo una solución de aspecto aceitoso color naranja. Sin embargo, se recurrió a IR, y fue ahí donde se corroboró la ausencia de polímero, solo se encontró agua y cloroformo que se usaron como solventes en el proceso de síntesis.

Cuando se impregnó el MM con $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se logró la reacción debido a que el soporte evitó que la humedad del medio ambiente interfiriera desfavorablemente en la reacción ya que es un material higroscópico.

Para la síntesis usando cloruro férrico anhidro, el resultado negativo se debe a que este compuesto es sumamente higroscópico, mas que el cloruro férrico hexahidratado, y propicia que el resultado solo sea un precipitado negro que, de acuerdo al espectro de infrarrojo, no es politiofeno. Sin embargo, cuando se realiza de igual manera la síntesis pero en una atmósfera de nitrógeno, se obtiene el precipitado marrón que como ya se comentó, si presenta las bandas características, de acuerdo a la literatura, del politiofeno.

Debido al resultado obtenido con el cloruro férrico anhidro en atmósfera de nitrógeno, todas las pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones solo variando la impregnación, y se encontró que cuando se impregna al 12%, el material mesoporoso, es cuando se detectan bandas más intensas en los rangos característicos del polímero.

5.2 Conductividad

Estos resultados son los más importantes de este trabajo experimental ya que indican el cambio que puede sufrir la conductividad de un polímero al ser soportado en un MM (Figura 5.2.1).

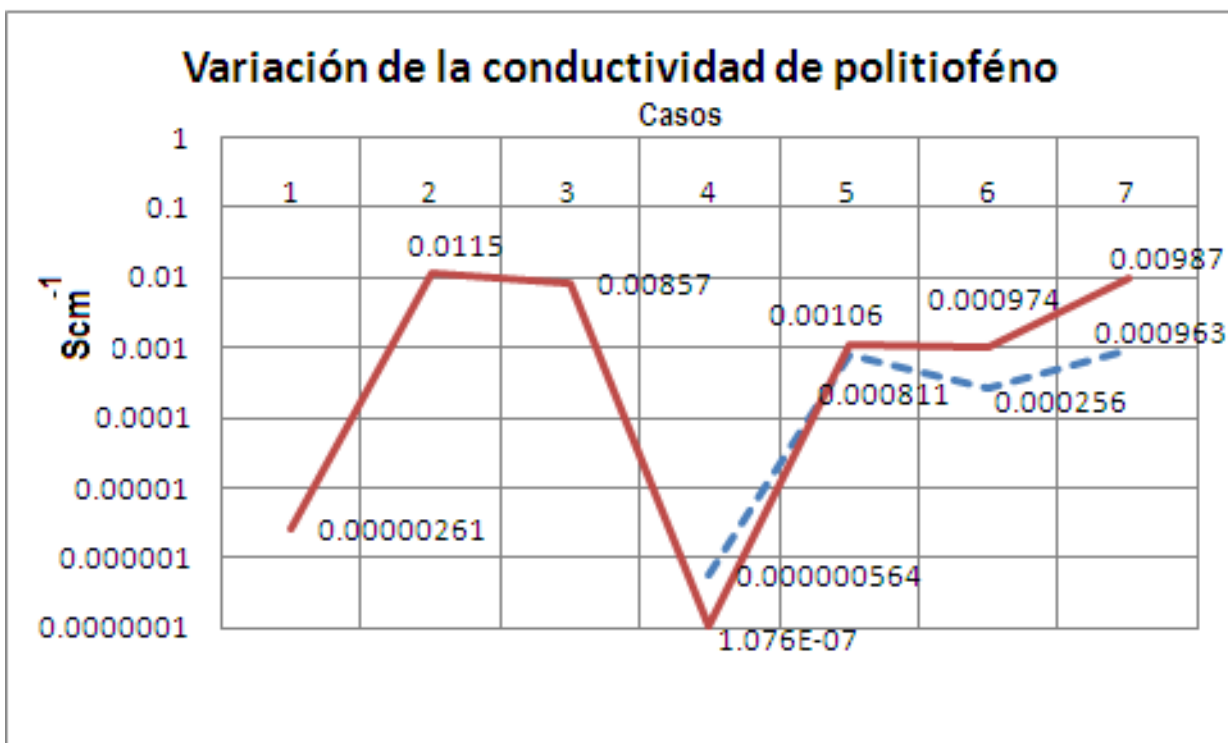


Figura 5.2.1. Conductividades de diferentes muestras obtenidas; la línea punteada indica el polímero sintetizado con cloruro férrico hexahidratado y la línea continua con cloruro férrico anhidro (apéndice B).

Caso 1: Se refiere al primer experimento realizado, sin embargo solo se logró medir la conductividad del polímero resultante del cloruro férrico anhidro debido a que la ruta con cloruro férrico hexahidratado no fue exitosa.

Caso 2: En este paso el polímero catalizado con cloruro férrico anhidro pasa por el proceso de dopado con ácido p-toluensulfónico, obteniéndose un excelente resultado ya que presenta una conductividad alta.

Caso 3: En este caso se uso HCl como dopante, y también se obtuvo un buen resultado, sin embargo fue superior con el anterior dopante.

Caso 4: Esta medición fue tomada para ambos polímeros una vez que fueron soportados en MM y se obtuvieron conductividades bajas.

Caso 5: Aquí los polímeros soportados en MM se doparon con una solución de ácido P-toluensulfónico 1M. En el caso de la línea continua presenta una mayor conductividad mientras que la línea punteada se encuentra por debajo.

Caso 6: Ahora las muestras de politiofeno soportadas en MM fueron dopadas con una solución de ácido HCl 1M, y se observa que no es un buen dopante ya que en ambos casos la conductividad es menos a la registrada en el anterior caso. La línea punteada nuevamente se encuentra por debajo de la línea continua.

Caso 7: En la etapa final, se seleccionó al mejor dopante que fue el ácido p-toluensulfónico y se realizaron las pruebas para ambos polímeros soportados en MM en presencia de luz solar. Se observo un incremento significativo para el caso de la línea continua es decir para el polímero obtenido con cloruro férrico anhidro.

Como se puede observar en los anteriores casos de síntesis y tratamiento del polímero, es mayor su conductividad cuando se usa cloruro férrico anhidro, esto se debe a que el agua contenida en el hexahidratado interfiere en la síntesis.

Finalmente podemos decir que la conductividad de un polímero dopado es menor en un 15 % cuando es soportado en MM que cuando se tiene es su estado puro, sin embargo soportado facilita su manipulación ya sea para investigación o para utilizarlo a nivel industrial.

SÍNTESIS DE POLITIOFENO CONFINADO EN UN MATERIAL MESOPOROSO

Conclusiones

Conclusiones

- Fue diseñado un método rápido y eficaz de preparación del politiofeno confinado en un material mesoporoso confiriéndole estabilidad al medio ambiente y así facilitando su manipulación.
- Se redujo la cantidad de catalizador a utilizar. En el caso de cloruro férrico hexahidratado se redujo aproximadamente a un 58% y con al cloruro férrico anhidro se redujo a un 4.4% ya que este último es altamente higroscópico por lo que una vez dentro de los poros del MM queda exento de oxígeno y lleva a cabo una excelente síntesis.
- La variación de la conductividad cuando se usó cloruro férrico anhidro a cuando se usó cloruro férrico hexahidratado, fue notoria, esto se debe a que el agua del hexahidratado interfiere en la reacción, y lleva a una conductividad más baja, cosa que no sucede con el anhidro.
- Se pudo observar un decrecimiento de la conductividad cuando se confinó el polímero en el MM, a pesar de ser más estable el polímero aun no es tan viable su uso por la baja conductividad que presenta.
- En el caso de los dopantes con los que se experimentó; el ácido p-toluensulfónico reportó mayor conductividad que el ácido clorhídrico. Eso se puede atribuir a los electrones de valencia del ácido p-toluensulfónico.
- Finalmente cuando se realizó la toma de conductividad en presencia de luz solar se logró comprobar la teoría de la excitación de electrones que genera un aumento en la conductividad , ya que se registro un valor muy cercano al que presentó la muestra no soportada.

SINTESIS DE POLITIOFENO CONFINADO EN
UN MATERIAL MESOPOROSO

Referencias

Referencias

- [1] Rubio-Arroyo Manuel F.; Ayona-Argueta Miguel A.; Poisot Martha; Ramírez-Galicia Guillermo, Biofuel Obtained from Transesterification by Combined Catalysis. *Energy& Fuels*, 2009, 23, 2840-2842.
- [2] Imanishi Y. Naga Y.; Recent Developments in olefin polymerizations with Transition Metal Catalysts. *Prog. Polym. Sci.* 26, 1147-1198, 2000.
- [3] Arias Padilla. Joaquín.; Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatalisis. Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor de la Universidad de Alicante, programa Ciencias de los Materiales. España. 2007. 335 pp.
- [4] Medina-Valtierra Jorge.; Materiales Inorgánicos con Poros Ordenados. *Conciencia Tecnológica No 24 México*. 2002. ISSN 1405-5597.
- [5] Luis Prin-Luis José.; Caracterización de un material mesoporoso MCM-41 por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y microscopia electrónica de transmisión. *Colombia 2004*, 2373-2419.
- [6] Barbero. Cesar A.; Polímeros Conductores y Semiconductores de la biología a la nanotecnología. Asociación Argentina de Materiales. Argentina 2005. ISSN 1668-4788.
- [7] Varela P. G. Kunusch Micone M. A. Miras M. C.; Soldadura de polímeros termoplásticos utilizando microondas. *Jornadas SAM / Conamet / Simposio Materia. Venezuela 2003 10-06*
- [8] Casanovas J. Armelia E. Iribarren J. Alemán C. La modelización molecular como herramienta para el diseño de nuevos polímeros conductores. *Polímeros: Ciencia y Tecnología Vol. 15 No. 4. España. 2005. 239-244.*
- [9] Fuentes A. Preparación de materiales de carbono mesoporoso a partir de materiales mesoestructurados de sílice. *Pilas de Combustible y Supercalentadores. España. 2003 3-52-29438-2.*
- [10] Billmeyer F.; *Ciencia de los polímeros*. Ed. Reverté S.A. 1ª ed. España. 610 pp. ISBN 8429170480.

- [11] Garnier F. *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds: Müllen, K.; Wegner, G.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998. ISBN 3-527-29438-4
- [12] Harrison, M.G.; Friend R. H. *Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds: Müllen, K.; Wegner, G.), Wiley-VCH, Weinheim, 1998. ISBN 3-527-29438-4
- [13] Martina, V.; Ionescu, K; Pigani, L.; Terzi, F.; Ulrici A.; Zanardi, C; Seeber, R. *Analysis of Conductors Polymers. Chem. Mater.* 2007, 387, 2101-2110.
- [14] McCullough, R. D.; Tristram-Nagle, S.; William, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M., J. *Polymers. American. Chem. Society.* 1993, 115: 4910-4911. doi:10.1021/ja00064a070.
- [15] Lopenen, M.; Taka, T.; Laakso, J.; Vakiparta, K.; Suuronen, K. ; Valkeinen, P.; Osterhlm, J. *Organic conductors: Polymers as one-dimensional metals.* 1991, 41:379-484. doi:10.1016/0379-6779(91)91111-M.
- [16] José Fco. Cabeza Martínez; *Preparación de materiales Electroluminiscentes basados en compuestos adsorbidos en el interior de sólidos porosos.* Tesis presentada para aspirar al grado de Doctor de la Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología en Química España 2008. 226 pp.
- [17] Daltamir J. María. Alves L. Oswaldo: *Síntesis de polímeros conductores en matrices sólidas.* *Química Nueva* Vol. 23 No 2 Venezuela 2000. ISSN 0100-4042.
- [18] Fabián, R.H., Geoffrey C. J.: *Síntesis de polianilina por oxidación electroquímica,* *Revista de la facultad de minas DYNA,* Año /Vol. 72 numero 147, Colombia 2004. ISSN 0012-7353.
- [19] Rivera García Ernesto; *Síntesis de Polímeros, Manual de laboratorio de Química Orgánica II,* Facultad de química, UNAM.
- [20] Seth C. Rasmussen, Jason C. Pickens, and James E. Hutchison. *A New General Approach to Tuning the Properties of Functionalized Polythiophenes: The Oxidative Polymerization of Monosubstituted Bithiophenes.* *Chem. Mater. University of Oregon* Año /Vol. 1990-1999, 10. USA 1998. ISSN 0019-7403.

DIRECCIONES DE INTERNET

[a-1] <http://www.observatorioplastico.com>

[a-2] <http://www.incar.csic.es>

[a-3] <http://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/>

SINTESIS DE POLITIOFENO CONFINADO EN
UN MATERIAL MESOPOROSO

Apéndice A

Product Specification

Product Name: Iron(III) chloride hexahydrate reagent grade, ≥98%, purified lumps
 Product Number: **F2877**
 CAS Number: 10025-77-1
 MDL: MFCD00149712
 Formula: Cl₃Fe·6H₂O
 Formula Weight: 270.3 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Faint Yellow to Yellow-Brown
Appearance (Form) Lumps	Conforms
Solubility (Turbidity) c = 10g/50ml; H ₂ O:HCL (49:1)	Clear to Slightly Hazy
Solubility (Color)	Yellow to Orange
NATH,B	≥98.0 %
Recommended Retest Period 3 Years	-----



Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH®

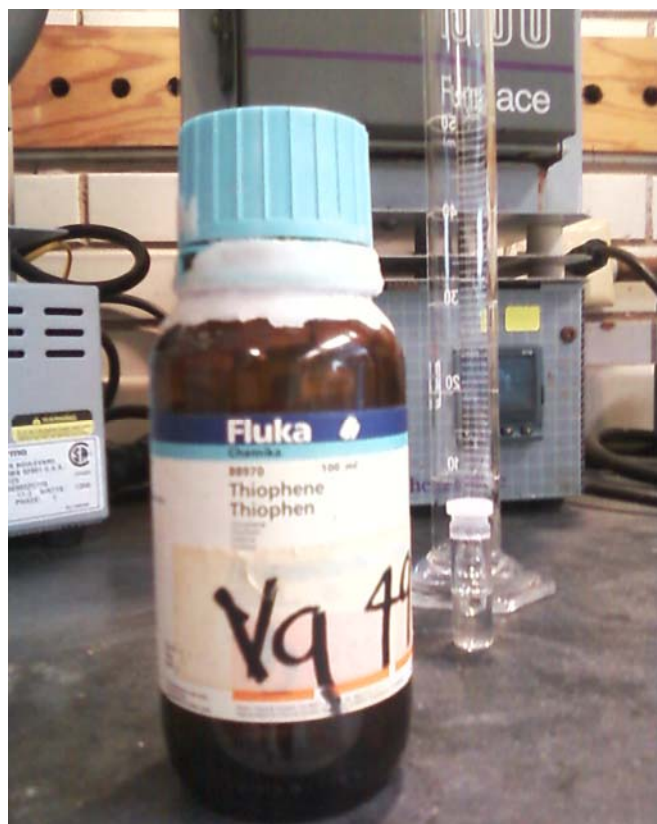
Product Name	Thiophene, ≥99%
Product Number	T31801
Product Brand	ALDRICH
CAS Number	110-02-1
Molecular Weight	84.14

TEST

Appearance (Color)
Appearance (Form)
Infrared spectrum
Purity (GC)

SPECIFICATION

Colorless
Liquid
Conforms to Structure
≥99.0 %



3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com**Product Specification**

Product Name:

Chloroform: contains amines as stabilizer, ≥99%

Product Number:

C2432



CAS Number:

67-66-3

MDL:

MFCD00000826

Formula:

CHCl₃

Formula Weight:

119.38 g/mol

TEST	Specification
Appearance (Clarity)	Clear
Appearance (Color)	Colorless
Appearance (Form)	Liquid
Proton NMR spectra	Conforms to Structure
GC (area %)	≥99.0 %

Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH

Product Name	Iron(III) chloride
Product Number	F7134
Product Brand	SIAL
CAS Number	7705-08-0
Molecular Weight	162.20

TEST

APPEARANCE

ELEMENTAL ANALYSIS

RECOMMENDED RETEST

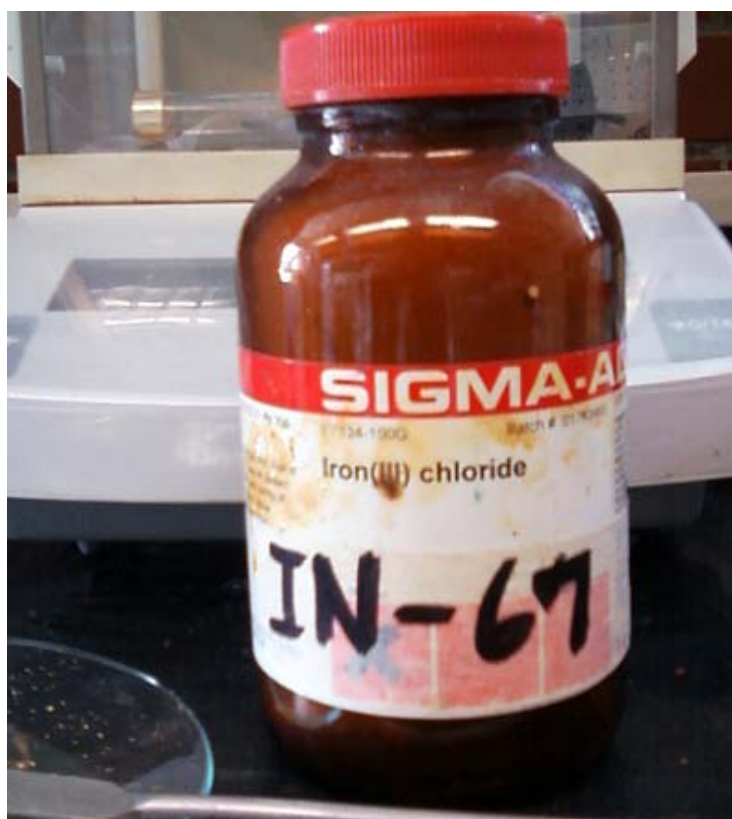
SPECIFICATION

DARK GREEN TO BLACK POWDER

33.1 TO 35.6% IRON (TITRATION)

2 YEARS

DOCUMENT # F7134/02/07/00/2



Gases de alta pureza

Gases de alta pureza para análisis instrumental

Producto	Pureza (%)	Impurezas (ppm)					Código
Acetileno		PH ₃	ASH ₃	H ₂ O	Solvente		
C ₂ H ₂ Absorción Atomica	99.5	< 2	< 1	< 400	Acetona		70132
Aire		H ₂ O	CO ₂	THC			
Aire Seco	21 +/-1%	<5					70279
Aire Sintetico	21 +/-1%	< 7					80258
Aire Sintetico Instrumental	21 +/-1%	< 5					GE 101064
Argón		H ₂ O	O ₂	N ₂	CH ₄	CO ₂	
Ar Extra Puro	99.998	< 5	< 5	< 7			70092
Ar Instrumental (UHP)	99.999	< 3	< 2	< 5	< 0.2	< 0.3	GE102007
AR ICP UHP	99.999	< 3	< 2	< 5	< 0.3	< 0.3	GE102007
Dióxido de carbono		O ₂	N ₂	H ₂ O	THC		
CO ₂ Certificado	99.8			< 10			13001
CO ₂ Research 4.5	99.995	< 10	< 30	< 10	< 1		GLI12039
Hidrógeno		H ₂ O	O ₂				
H ₂ Extra Puro	99.995	< 5	< 7				70260
Helio		H ₂ O	O ₂	N ₂	CH ₄		
He Extra Puro	99.995	< 7	< 7				91191
He Detector UHP	99.999	< 3	< 2	< 5	< 1		GE102059
Nitrógeno		H ₂ O	O ₂	CH ₄	H ₂		
N ₂ Extra Puro	99.995	< 5	< 10				92066
N ₂ Instrumental UHP	99.999	< 3	< 3	< 1	< 2		GE102093
Oxido nitroso		Cl ₂	NH ₃	Nox	CO	CO ₂	
N ₂ O Absorción Atomica	99.0	< 1	< 25	< 5	< 10	< 300	70408
Oxígeno		O ₂					
O ₂ certificado *	99.5	> 99.5 cert					70406



Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH®

Product Name	Hexadecyltrimethylammonium bromide, BioXtra, ≥99%
Product Number	H9151
Product Brand	SIGMA
CAS Number	57-09-0
Molecular Weight	364.45

TEST

APPEARANCE

SOLUBILITY

PROTON NMR SPECTRUM
RESIDUE ON IGNITION

SULFATE

INSOLUBLE MATTER

ALUMINUM

CALCIUM

COPPER

IRON

LEAD

MAGNESIUM

PHOSPHORUS

SODIUM

ZINC

POTASSIUM

PURITY BY PERCHLORIC

RECOMMENDED RETEST

DOCUMENT #

SPECIFICATION

WHITE POWDER

CLEAR COLORLESS SOLUTION (0.1 M IN WATER AT 20 DEG
CENTIGRADE)

CONFORMS TO STRUCTURE

< OR = 0.1%

< OR = 0.05%

< OR = 0.1%

< OR = 0.0005%

< OR = 0.0005%

< OR = 0.0005%

< OR = 0.0005%

< OR = 0.001%

< OR = 0.0005%

< OR = 0.001%

< OR = 0.005%

< OR = 0.0005%

< OR = 0.005%

> OR = 99%

4 YEARS

H9151/07/16/10/3

Specification Sheet

SIGMA-ALDRICH®

Product Name	Ammonium hydroxide solution, 28% in H ₂ O, ≥99.99% trace metals basis
Product Number	338818
Product Brand	SIAL
CAS Number	1336-21-6
Molecular Weight	35.05

TEST

Appearance (Clarity)

Appearance (Color)

Appearance (Form)

Titration by HCL

Trace Metal Analysis

Purity

SPECIFICATION

Clear

Colorless

Liquid

28.0 - 30.0 %

% NH₃

≤100.0 ppm

Meets Requirements

≥99.990% Purity Based On Trace Metals Analysis

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaldrich.comEmail USA: techserv@sial.comOutside USA: eurtechserv@sial.com**Product Specification**

Product Name:

Tetraethyl orthosilicate reagent grade, 98%

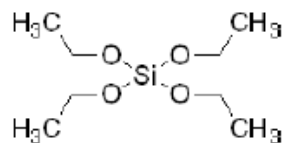
Product Number: 131903

CAS Number: 78-10-4

MDL: MFCD00009062

Formula: C₈H₂₀O₄Si

Formula Weight: 208.33 g/mol



TEST	Specification
Appearance (Color)	Colorless
Appearance (Form)	Liquid
Infrared spectrum	Conforms to Structure
Purity (GC)	≥97.5 %

Medidores de conductividad portátiles

HI 933300 • HI 933301

Especificaciones

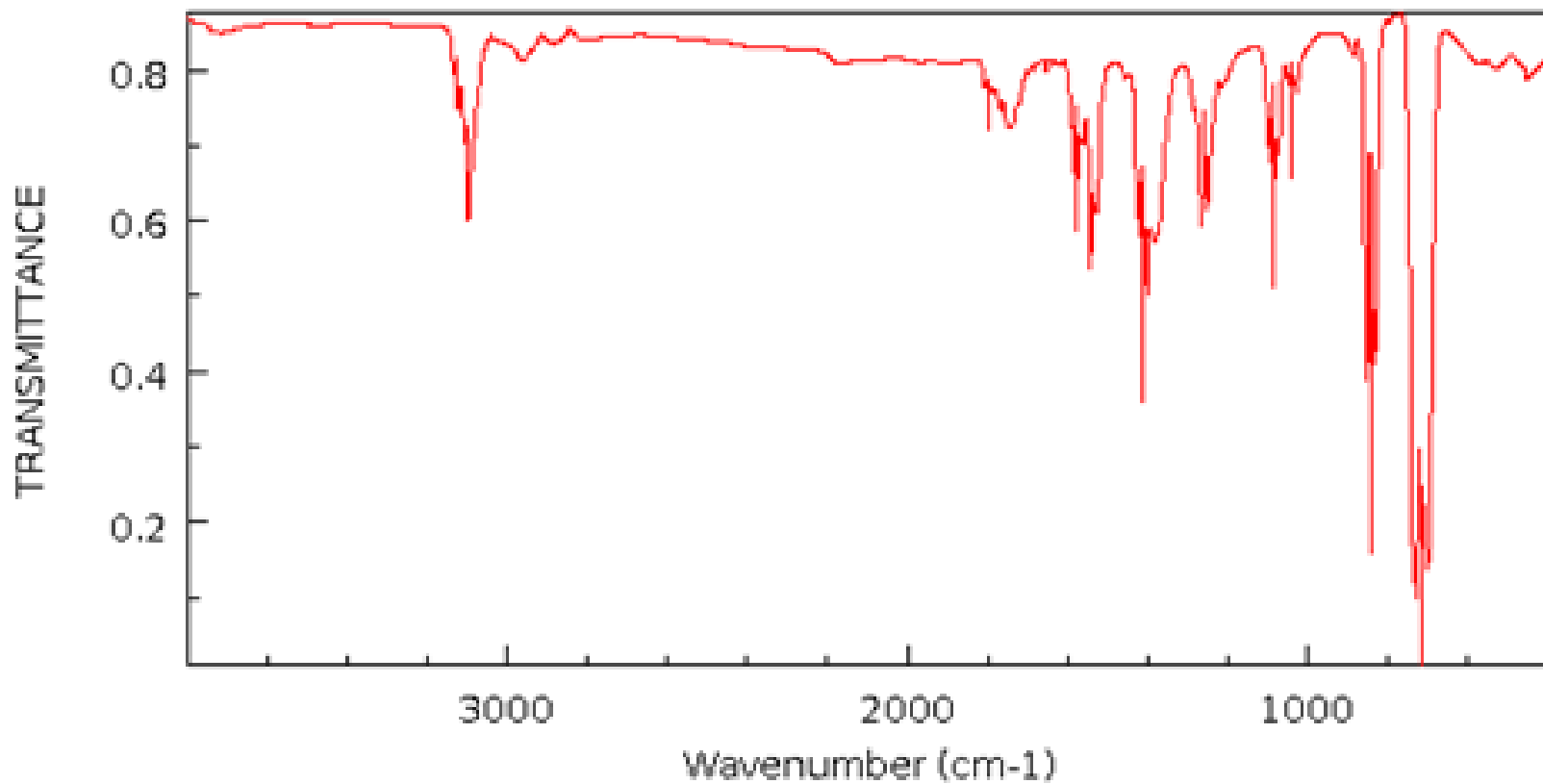
		HI 933300	HI 933301
Rango	CE	de 0.0 a 150.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$; de 150 a 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$; de 1.50 a 15.00 mS/cm ; de 15.0 a 199.9 mS/cm ;	
	T	de 0.0 a 60.0°C	
Resolución	CE	0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$; 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$; 0.01 mS/cm ; 0.1 mS/cm ;	
	T	0.1°C	
Precisión (a 20°C)	CE/T	$\pm 1\%$ F.R. / $\pm 0.5^\circ\text{C}$ (excluido el error de la sonda)	
Calibración		automática en 1, 2, 3, 4 ó 5 puntos a 0, 84, 1413, 12880, 80000 $\mu\text{S}/\text{cm}$	
Compensación temperatura		automática de 0 a 60°C con B regulable de 0.0 a 3.0% por °C	
Sonda		HI 76302W de 4 anillos de acero, sensor de temperatura, cable 1 m (incluido)	
Impresora		bajo consumo, papel normal ancho de 38 mm	
Intervalo de impresión		seleccionable entre 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos	
Intervalo de memorización		seleccionable entre 1, 2, 5, 10, 15, 30, 60, 120 y 180 minutos	—
Conexión al ordenador		mediante la puerta RS232, con interfaz de infrarrojos HI 9200	—
Alimentación		4 pilas de 1.5V AA / duración aprox. 500 horas (con intervalo de impresión de 60 minutos); o entrada para alimentación 12 Vdc	
Condiciones de trabajo		de 0 a 50°C; H.R. máx. 95% sin agua de condensación	
Dimensiones		196 x 80 x 57 mm	
Peso		425 g	



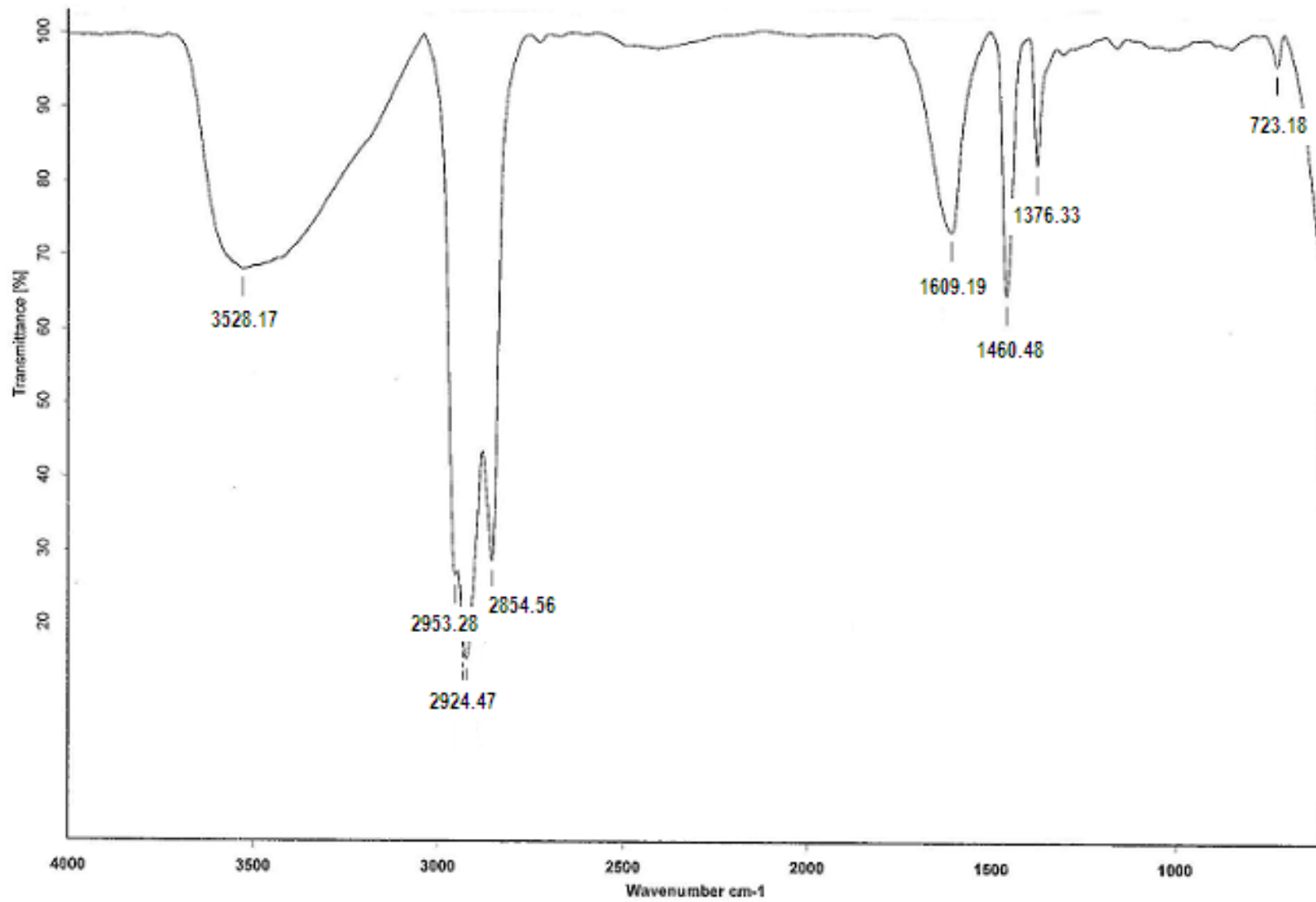
SINTESIS DE POLITIOFENO CONFINADO EN
UN MATERIAL MESOPOROSO

Apéndice B

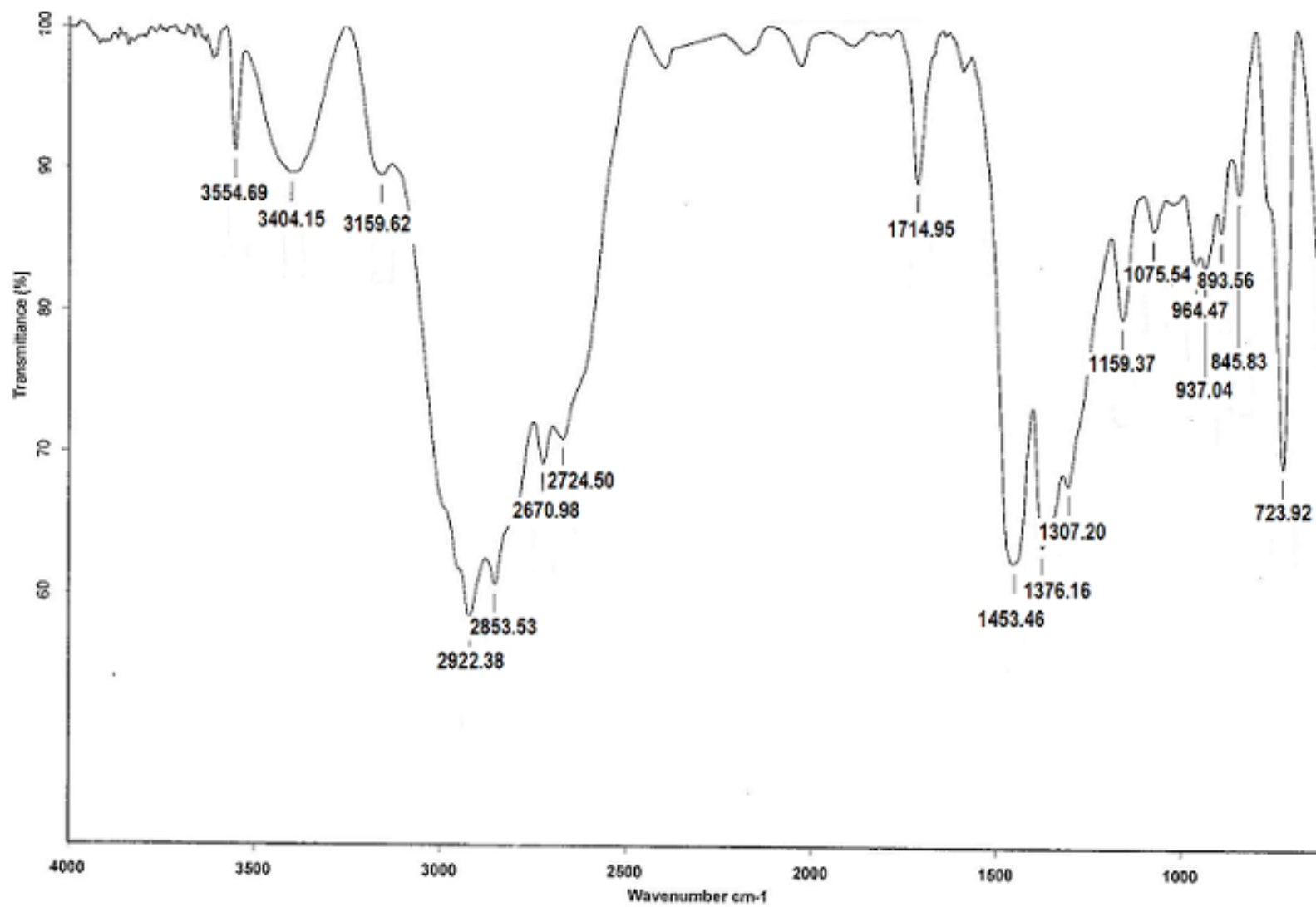
IR de Tiofeno
Thiophene
INFRARED SPECTRUM
NIST Chemistry WebBook



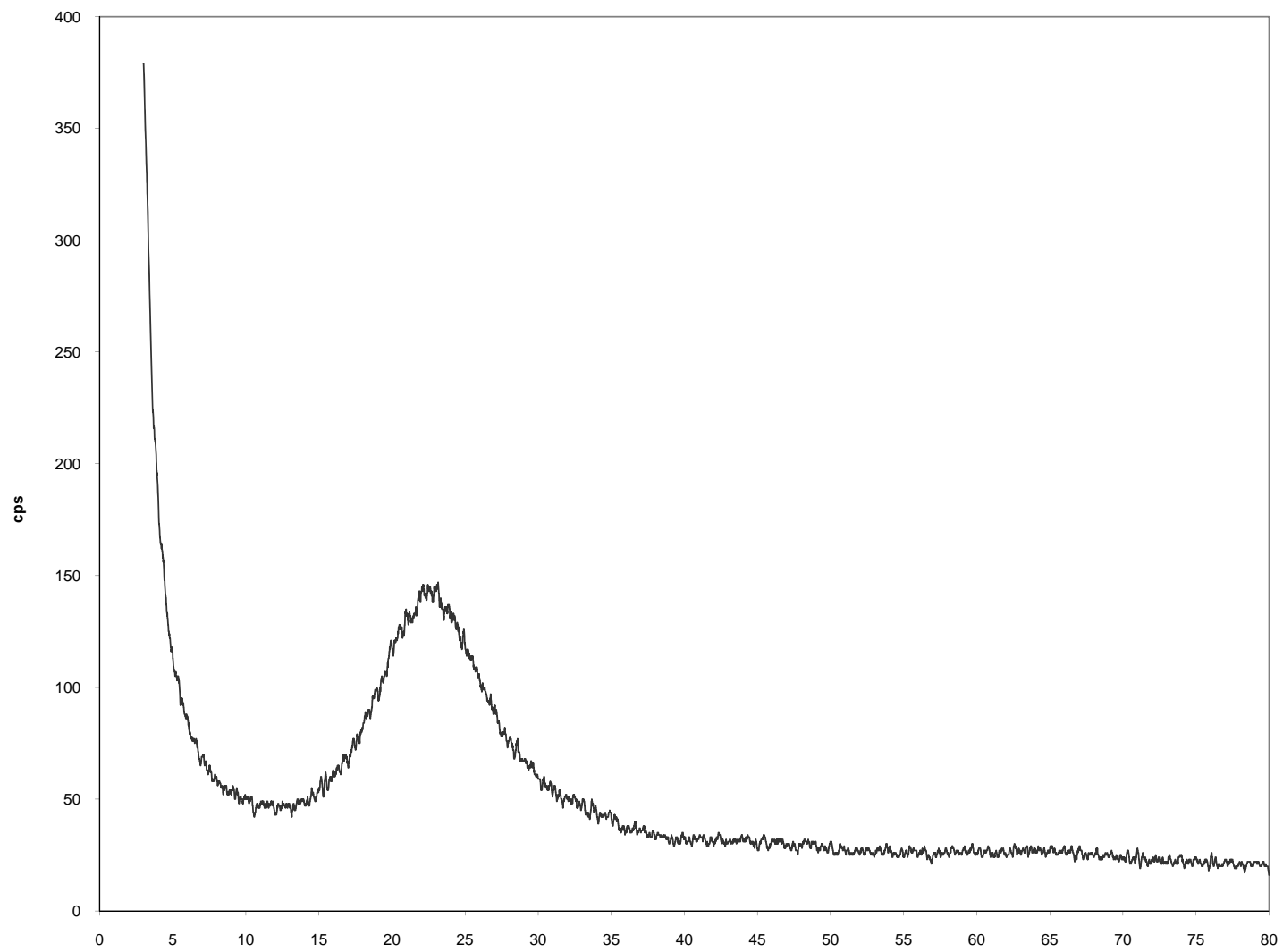
IR de Cloruro Férrico Anhidro



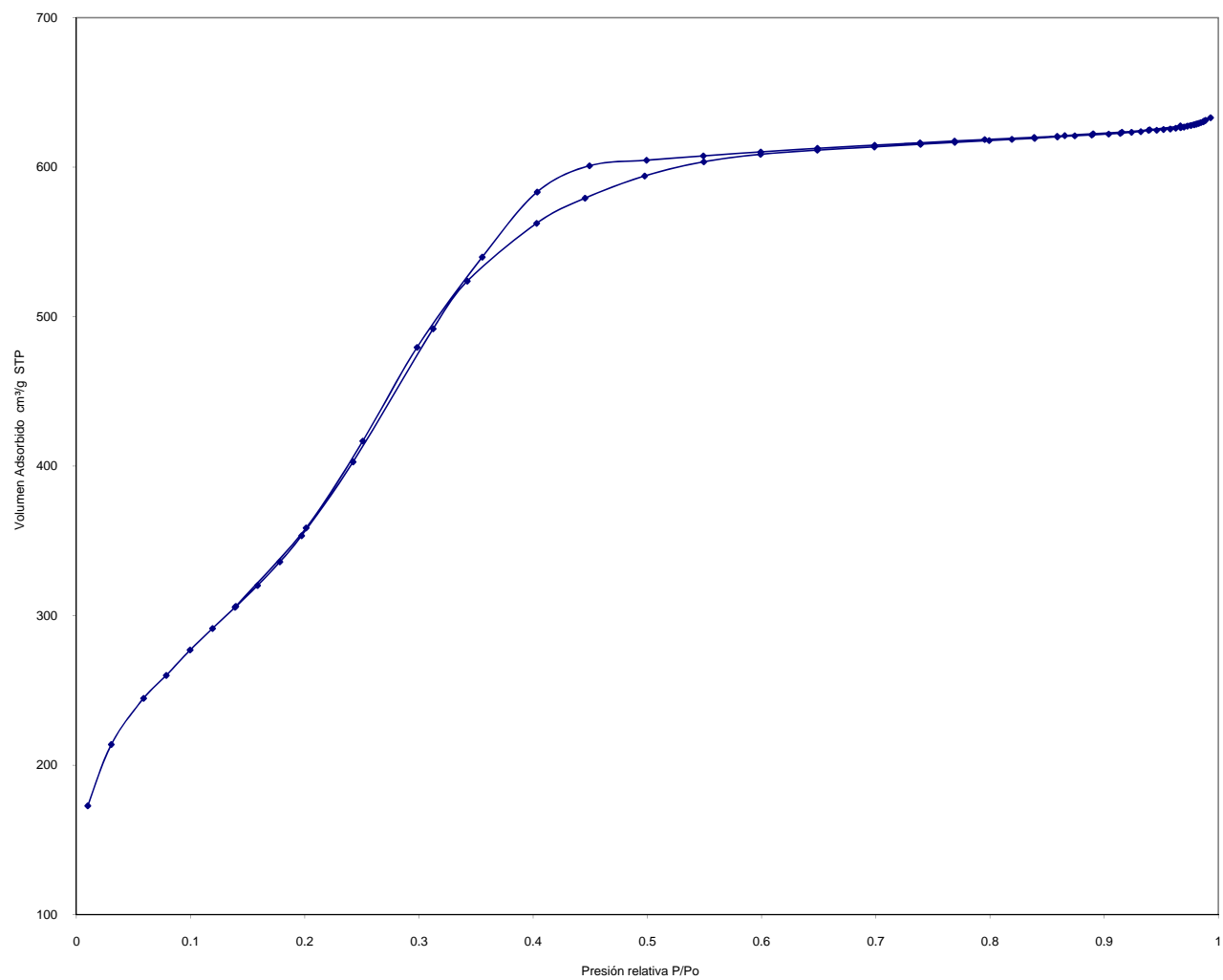
IR de Cloruro Férrico Hexahidratado



Espectro de difracción de rayos X para ángulos altos del soporte MM [Ref 1].



Isoterma de adsorción-desorción para el soporte MM [Ref. 1]



SINTESIS DE POLÍTIOFENO CONFINADO EN
UN MATERIAL MESOPOROSO

Apéndice C

Hoja de Cálculo

Porcentaje de impregnación.

% IMPREGNACIÓN	FeCl ₃ 6H ₂ O (gramos)
10	0.537
12	0.659
15	0.852
16.5	0.955
18	1.060
20	1.208
22	1.362

$$PM \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 270.5$$

$$\frac{X}{1g \text{ de soporte} + X} = 0.15$$

$$X = 0.15 (1g + X)$$

$$X = 0.15g + 0.15X$$

$$0.85X = 0.15$$

$$X = \frac{0.15}{0.85} = 0.17647$$

X es la cantidad de Fe que se depositará sobre un gramo de soporte.

$$0.17647g \text{ Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{56g \text{ Fe}} \times \frac{1 \text{ mol FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de Fe}} \times \frac{270.5g \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol de FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ = 0.852 g \text{ FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Se necesitan 0.852 g de FeCl₃ 6H₂O para impregnar 1 gramo de MM al 15%.

Porcentaje de impregnación

% IMPREGNACIÓN	FeCl ₃ anhidro (gramos)
6	0.185
12	0.395
15	0.512

$$\text{PM } FeCl_3 = 162.5$$

$$\frac{X}{1g \text{ de soporte} + X} = 0.15$$

$$X = 0.15 (1g + X)$$

$$X = 0.15g + 0.15X$$

$$0.85X = 0.15$$

$$X = \frac{0.15}{0.85} = 0.17647$$

X es la cantidad de Fe que se depositará sobre un gramo de soporte.

$$\begin{aligned} 0.17647g \text{ Fe} \times \frac{1 \text{ mol Fe}}{56g \text{ Fe}} \times \frac{1 \text{ mol } FeCl_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol de Fe}} \times \frac{162.5g \text{ } FeCl_3 \cdot 6H_2O}{1 \text{ mol de } FeCl_3 \cdot 6H_2O} \\ = 0.512 g \text{ } FeCl_3 \cdot 6H_2O \end{aligned}$$

Se necesitan 0.512 g de $FeCl_3$ anhidro para impregnar 1 gramo de MM al 15%.