



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

SINTESIS DE POLIMEROS ORGANICOS CONDUCTORES POR MEDIO DE LA TECNICA DE SUGIMOTO

TESIS PROFESIONAL
que para obtener el título de
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:
Mario Pineda Velázquez



Ciudad Universitaria , Mexico, 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO.

VOCAL: MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO.

SECRETARIO: TATIANA EUGENIA KLIMOVA BERESTNEVA.

1er. SUPLENTE: MARIA GUADALUPE LEMUS BARAJAS.

2° SUPLENTE: EDUARDO VIVALDO LIMA.

INSTITUTO DE QUIMICA

ASESOR DEL TEMA:

Manuel Fernando Rubio Arroyo

SUSTENTANTE:

Mario Pineda Velázquez.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

ANTECEDENTES

CARACTERÍSTICAS DE LOS POLÍMEROS CONDUCTORES

POLITIOFENOS

EXPERIMENTACIÓN

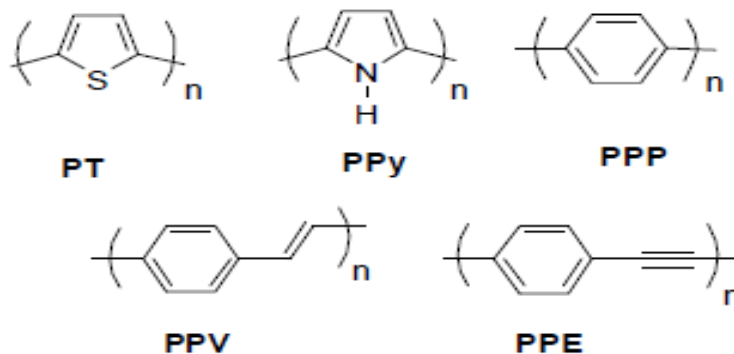
RESULTADOS Y ANALISIS

CONCLUSIONES

INTRODUCCIÓN

En el año 1977 se dio a conocer un importante descubrimiento en el campo de los materiales orgánicos: la capacidad de los polímeros conjugados para conducir la electricidad. Por este hallazgo los investigadores A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000. Los polímeros orgánicos, que siempre habían sido considerados como aislantes de la electricidad, surgieron como unos materiales con propiedades muy interesantes debido a que combinaban las características de los plásticos convencionales (bajo coste de producción, flexibilidad, procesabilidad...) con la capacidad de los semiconductores para conducir la electricidad.

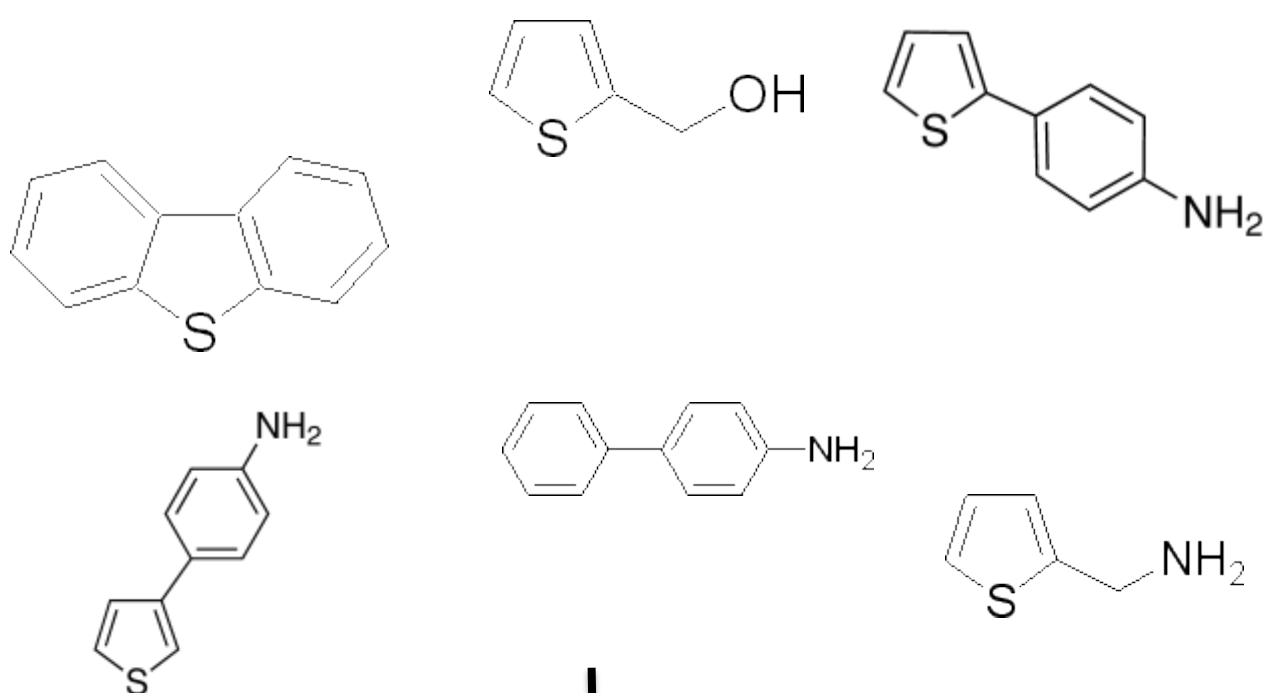
Una de las estructuras más estables y con mayor conductividad es el politiofeno (PT), cuya síntesis por vía química es muy barata y las aplicaciones que presenta el polímero dopado



Estructura de algunos polímeros semiconductores más representativos.

OBJETIVOS

El objetivo principal es realizar la síntesis de Sugimoto con varios monómeros que contengan tiofeno en ellas, además de otras estructuras que no contengan tiofeno en ellas, esto con el objetivo de observar cual es la forma final y las cualidades del producto, mismas pruebas que nos darán criterios para saber el grado de polimerización y conductividad para su posible aplicación hacia el ramo industrial.



FeCL3 +oxigeno

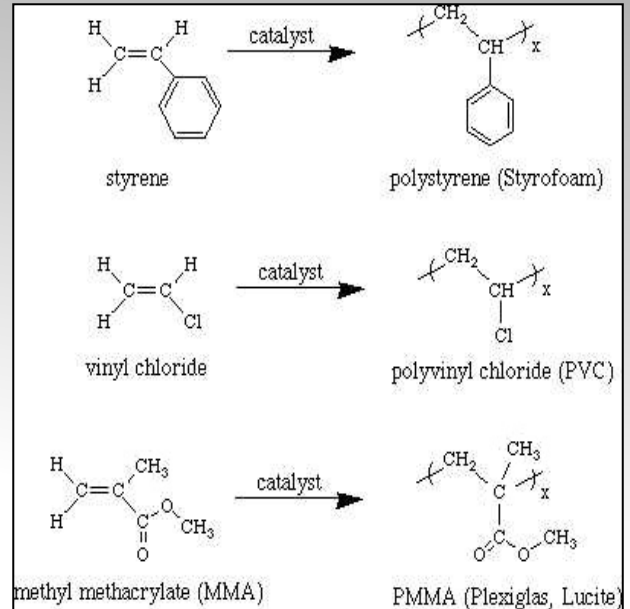


**ESTRUCTURA, CONDUCTIVIDAD,
RENDIMIENTO.**

Capítulo I

--ANTECEDENTES--

AUNQUE LOS POLÍMEROS HAN SIDO UTILIZADOS COMO AISLANTES Y MOLDES DESDE SUS INICIOS, HACE POCO MÁS DE 3 DÉCADAS, SE DESCUBRIÓ UNA VARIACIÓN QUE POSEÍA LA PROPIEDAD DE CONducIR CARGAS ELÉCTRICAS EN PEQUEÑA CANTIDAD, MISMA PROPIEDAD QUE SE ESTÁ APROVECHANDO EN LA TECNOLOGÍA MODERNA.



Los polímeros naturales, por ejemplo la lana, la seda o la celulosa, se han empleado profusamente y han tenido mucha importancia a lo largo de la historia. Las resinas naturales, como estos polímeros, podían emplearse para elaborar objetos de uso práctico.

Estas resinas como el betún, la goma laca y el ámbar, son extraídas de ciertos árboles, y se sabe que ya se utilizaban en Egipto, Babilonia, la India, Grecia y China. En América se conocía otro material utilizado por sus habitantes antes de la llegada de Colon, conocido como hule o caucho.

El hule y otras resinas presentaban algunos inconvenientes y, por lo tanto, su aplicación resultaba limitada. Sin embargo, después de muchos años de trabajos e investigaciones se llegaron a obtener resinas semisintéticas, mediante tratamientos químicos y físicos de resinas naturales.

Se puede decir que la primera resina semisintética fue el hule vulcanizado, obtenida por Charles Goodyear en 1839 al hacer reaccionar azufre con la resina natural caliente. El producto obtenido resulto ser muy resistente a los cambios de temperatura y a los esfuerzos mecánicos mediados del siglo XIX, el inventor inglés Alexander Parkes obtuvo accidentalmente nitrocelulosa, mediante la reacción de la celulosa con ácido nítrico y sulfúrico, y la llamo Parkesina, que con aceite de ricino se podía moldear.

Alrededor de 1860, en los Estados Unidos surgió el primer plástico de importancia comercial gracias a un concurso para encontrar un material que sustituyera al marfil en la fabricación de las bolas de billar. Casualmente los hermanos Hyatt trabajaban con el algodón tratado con ácido nítrico, siendo un producto muy peligroso que podía utilizarse como explosivo.

Aprovechando la idea de Parkes, sustituyeron el aceite de ricino por alcanfor y al producto obtenido le llamaron Celuloide. Con él se empezaron a fabricar distintos objetos como mangos de cuchillo, peines, bolas de billar, armazones de lentes y película cinematográfica. Sin el celuloide no hubiera podido iniciarse la industria cinematográfica a finales del siglo XIX.

El celuloide puede ser ablandado repetidamente y moldeado de nuevo mediante calor, por lo que recibe el calificativo de termoplástico.

Otro plástico semisintético que tuvo buena aceptación comercial fue el que desarrollaron Krische y Spitteler en 1897, debido a la demanda de pizarrones blancos en las escuelas alemanas. Este material se fabricó a base de Caseína, una proteína extraída de la leche al hacerla reaccionar con formaldehído. Su principal aplicación fue la elaboración de botones.

En 1899 Leo H. Baeklan, descubrió una resina considerada totalmente sintética, la baquelita, la cual se obtiene mediante la reacción del fenol con formaldehído. La baquelita fue el primer plástico calificado como termofijo o termoestable: plásticos que pueden ser maleables mientras están calientes, pero que no pueden ser ablandados por el calor y moldeados de nuevo una vez que han fraguado. La baquelita es aislante y resistente al agua, a los ácidos y al calor moderado. Debido a estas características se extendió rápidamente a numerosos objetos de uso doméstico y componentes eléctricos de uso general.

Aunque en el siglo XIX se observó en diversos laboratorios que, por acción de la luz o del calor, muchas sustancias simples, gaseosas o líquidas se convertían en compuestos viscosos incluso sólidos, nunca se imaginó el alcance que tendrían estos cambios como nuevas vías de obtención de plásticos.

El siglo XX puede considerarse como el inicio de "La Era del Plástico", ya que en esta época la obtención y comercialización de los plásticos sintéticos ha sido continuamente incrementada y el registro de patente se presenta en número creciente. La consecución de plásticos sintéticos se originó de la química orgánica que se encontraba entonces en pleno auge.

En 1907 salió al mercado la resina fenólica baquelita, mientras Staundinger trabajaba en la fabricación de poliestireno y Otto Rhom enfocaba sus estudios al acrílico, que para 1930 ya se producían industrialmente.

Por su parte, el PVC, aunque había sido sintetizado desde 1872 por Bauman, no fue hasta 1920 cuando Waldo Semon, mezclándolo con otros compuestos, obtuvo una masa parecida al caucho, iniciándose así la comercialización del PVC en 1938.

Muchos laboratorios de Universidades y grandes industrias químicas concentraron sus esfuerzos en el desarrollo de nuevos plásticos, aprendiendo las técnicas para encaminar y dirigir casi la voluntad de las reacciones químicas. Entre los años de 1930 y 1950, debido a la Segunda Guerra Mundial surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales que cumplan con mejores propiedades, mayor resistencia, menor costo y que sustituyeran a otros que escaseaban.

Es en este periodo, cuando surgieron plásticos como el Nylon, Polietileno de baja densidad y el Teflón en un sector de gran volumen, y la industria química se convirtió en un suministrador importante de materiales.

Otro momento exitoso dentro de la historia de los plásticos fue en 1952, cuando K. Ziegler junto con G. Natta, descubrían que el etileno en fase gaseosa resultaba muy lento para reaccionar. Ambos logran su polimerización de manera más rápida por contacto con determinadas sustancias catalizadoras a presión normal y temperatura baja. Por su parte, Natta descubrió en 1954 que estos catalizadores y otros similares daban lugar a las macromoléculas de los plásticos con un lato ordenamiento.

La década de los sesenta se distinguió porque se lograron fabricar algunos plásticos mediante nuevos procesos, aumentando de manera considerable el número de materiales disponibles.

Dentro de este grupo destacan las llamadas resinas reactivas como: resinas Epoxi, poliésteres insaturados, y principalmente poliuretanos, que generalmente se suministran en forma líquida, requiriendo del uso de métodos de transformación especiales.

En los años siguientes, el desarrollo se enfocó a la investigación química sistemática, con atención especial a la modificación de plásticos ya conocidos mediante espumacion, cambios de estructura química, copolimerizacion, mezcla con otros polímeros y con elementos de carga y de refuerzo.

En los años setenta y ochenta se inició la producción de plásticos de altas propiedades como las polisulfonas, poliariletercetonas y polímeros de cristal líquido. Algunas investigaciones en este campo siguen abiertas.

Esta misma década fue testigo del nacimiento de un nuevo grupo de polímeros con características no conocidas hasta el momento. El descubrimiento del grupo de polímeros conductores, por Shirakawa, que representan una extensa investigación hasta el presente. Los polímeros, sean naturales o sintéticos, desde su apariencia forman parte orgánica de nuestra vida.

Gracias al número infinito de los posibles monómeros variables, los materiales poliméricos pueden poseer características muy diversas. La obtención de estos nuevos compuestos siempre ha sido un desafío de la investigación tecnológica. La importancia de los polímeros es indudable tal como nos indica la regularidad de los reconocimientos científicos de la investigación en este campo.

En 1970, uno de los descubrimientos claves en el desarrollo de esta área lo constituye la alta conductividad del polisulfinitruro $(SN)_x$, un polímero inorgánico explosivo, el cual se transforma superconductor a 0,3 K. En 1974, Shirakawa (2) preparaba el poliacetileno usando un catalizador de polimerización tipo Ziegler – Nata, y un fortuito accidente causado por el paso del gas acetileno a través de una solución de n-heptano y el catalizador Ziegler $Ti(OC_4H_9)_4 / Al(C_2H_5)_3$, el cual estaba altamente en exceso en relación a la cantidad normalmente usada, dio lugar a una película policristalina, flexible, aislante y lustrosa comparada al polvo que usualmente se obtenía.

Posteriormente en 1977, Shirakawa (Instituto de Tecnología de Tokio, Japón), A. MacDiarmid (Universidad de Pensilvania) y A. Heeger (Universidad de California) descubren que la oxidación parcial con yodo u otros reactivos transforman la película de poliacetileno a 10⁹ veces más conductor que el original. Este proceso de transformación se denomina dopaje, por analogía al dopaje en semiconductores.

Dicha designación es correcta en que el aumento en conductividad se observa cuando el material toma muy pequeñas cantidades de ciertas especies químicas, sin embargo, un mejor entendimiento de la naturaleza de los procesos de dopaje en (CH)_x (en los polímeros) ha indicado que este concepto es diferente en relación al dopaje de un semiconductor clásico.




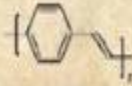

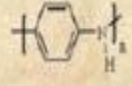
BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Letheby, J. Chem. Soc. 15 (1862) 161.
- [2] P. M. Shumbula, MS Thesis, University of the Western Cape, 2005.
- [3] W. H. Jr. Watson, W. C. Jr. McMordie, L. G. Lands, J. Polym. Sci. 55 (1961) 137.
- [4] M. Hatano, S. Kambara, S. Okamoto, J. Polym. Sci. 51(1961) S26.
- [5] F. D.Kleist, N. R. Byrd, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 7 (1969) 3419.
- [6] H. Shirakawa, T Ito, S. Ikeda, Makromol. Chem. 179 (1978) 1565.
- [7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1977) 578.
- [8] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1979) 635.
- [9] A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 2581.
- [10] K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, J. F. Rabolt, G. B. Street, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1979) 854.
- [11] C. L. Gaupp, J. R. Reynolds, Macromolecules 36 (2003) 6305.
- [12] P. M. Beaujuge, W. Pisula, H. N. Tsao, S. Ellinger, J. Am. Chem. (2009)

Capítulo II

Características de los polímeros conductores

LA CONDUCTIVIDAD ES UNA PROPIEDAD QUE SE MANIFIESTA DENTRO DE LOS POLÍMEROS DE FORMA IRREGULAR, ESTO SE HA EXPLICADO RECIENTEMENTE CON PUBLICACIONES QUE PRUEBAN LOS EFECTOS QUE TIENEN LOS MÉTODOS DE SÍNTESIS, EL TIPO DE CATALIZADOR Y HASTA EL PORCENTAJE DE DOPAJE.

1977		Polyacetylene, PA
1979		Poly(p-phenylene), PPP
1979		Polypyrrole, PPy
1979		Poly(p-phenylenevinylene), PPV
1982		Polythiophene, PT
1985		Polyaniline, Pani (leuco-emeraldine)

2.1.-Que son los polímeros conductores.

Los polímeros electrónicamente conductores son estructuras conjugadas, en las cuales la cadena carbonada del polímero consiste de enlaces alternados sencillos y dobles o triples. En estos polímeros la distancia entre los átomos de carbono no son iguales, lo cual conduce a disminuir la energía de los electrones p, comparado a sus niveles en otros compuestos con estas distancias iguales.

Las propiedades electroquímicas de los *polímeros electrónicamente conductores* tales como polipirrol y poliacetileno son bien conocidas. Los polímeros que no presentan una cadena extensamente conjugada pero mantienen propiedades de transferencia electrónica activa electroquímicamente son a menudo denominados *polímeros redox*.

Estos polímeros muestran una conducción electrónica inducida por dopaje reversible en intervalos angostos de potencial; la diferencia esencial entre estos dos tipos de materiales se basa en el proceso que controla la transferencia de carga. En los sistemas electrónicamente conductores la transferencia electrónica depende en mayor grado del campo eléctrico y la relación potencial vs corriente comprende amplias regiones de potencial. En el caso de polímeros redox, la transferencia electrónica se refiere a conducción redox, que depende del proceso difusional.

El desarrollo científico y tecnológico ha dado lugar a dos tipos de materiales conductores electrónicos con matriz polimérica: los conductores extrínsecos y los intrínsecos.

2.1.1- POLÍMEROS CONDUCTORES EXTRÍNSECOS

Los conductores extrínsecos con matriz polimérica son materiales compuestos formados por un polímero, generalmente termoplástico, y una carga: negro de humo, polvo metálico, hilos metálicos, entre otros. Por encima de la concentración de percolación los caminos conductores existentes a lo largo del material, le confieren conductividad electrónica. La matriz polimérica permite procesar al material en operaciones industriales para conseguir distintos tipos de productos y acabados. Cuando el umbral de percolación requiere concentraciones elevadas de

carga, las propiedades del compuesto pueden estar muy alejadas de las del material termoplástico.

2.1.2- POLÍMEROS CONDUCTORES INTRÍNSECOS

Los conductores intrínsecos, comúnmente llamados polímeros conductores, son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. La conductividad es una propiedad intrínseca del material.

Los polímeros conductores más conocidos poseen una distribución de dobles enlaces C = C alternándose con enlaces carbono-carbono sencillos a lo largo de la cadena. Los ejemplos más conocidos y más estudiados son: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, polifenileno y polifenil vinileno.

2.2- Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis más habituales de polímeros conductores son:

- **Por síntesis directa**, el método fue desarrollado por Shirakawa en 1971. La pared interna de un recipiente de vidrio se recubre con un catalizador Ziegler-Natta. El paso de una corriente de acetileno da lugar a una película brillante de poliacetileno.
- **Por oxidación química del monómero**. En una disolución monomérica se añade un oxidante cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero: sales de Fe³⁺ en disoluciones de cloroformo y pirrol.

Se forma un precipitado de color oscuro, el polímero dopado. La presencia de otras sales mejora las propiedades del polímero al favorecer su oxidación reversible.

- **Por oxidación electroquímica:** Análoga a la oxidación química. Ahora el proceso es heterogeneo y se produce sobre el ánodo de una célula electroquímica que contiene un disolvente y una sal. Esta permite el paso de corriente y favorece la oxidación del polímero.

- **Por oxidación en plasma:** La generación de un plasma inicia la polimerización en la superficie sobre la que se proyecta.

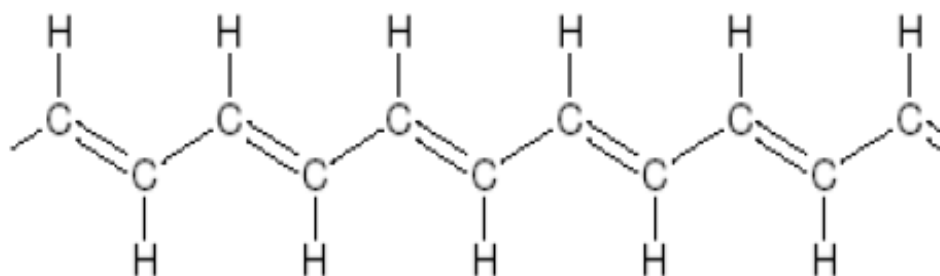
- **A partir de precursores:** Un polímero precursor, generalmente soluble, es aplicado en la superficie deseada. Por calentamiento se descompone dando una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

- **Polimerización Grignard:** polimerización conseguida por el acoplamiento repetitivo de especies Grignard a partir de monómeros o dímeros modificados.

- **Otros métodos:** Pirolisis parcial de polímeros no conductores, polimerizaciones fotoiniciadas, polimerizaciones por condensación, entre otros.

2.3- Estructura de los polímeros conductores

Un polímero conductor consiste básicamente en una cadena carbonada muy larga que presenta una conjugación muy extendida. Por conjugación se entiende la alternancia de enlaces simples y dobles. El poli acetileno es el más simple de los polímeros conductores en el cual es fácil de observar este tipo de estructura.

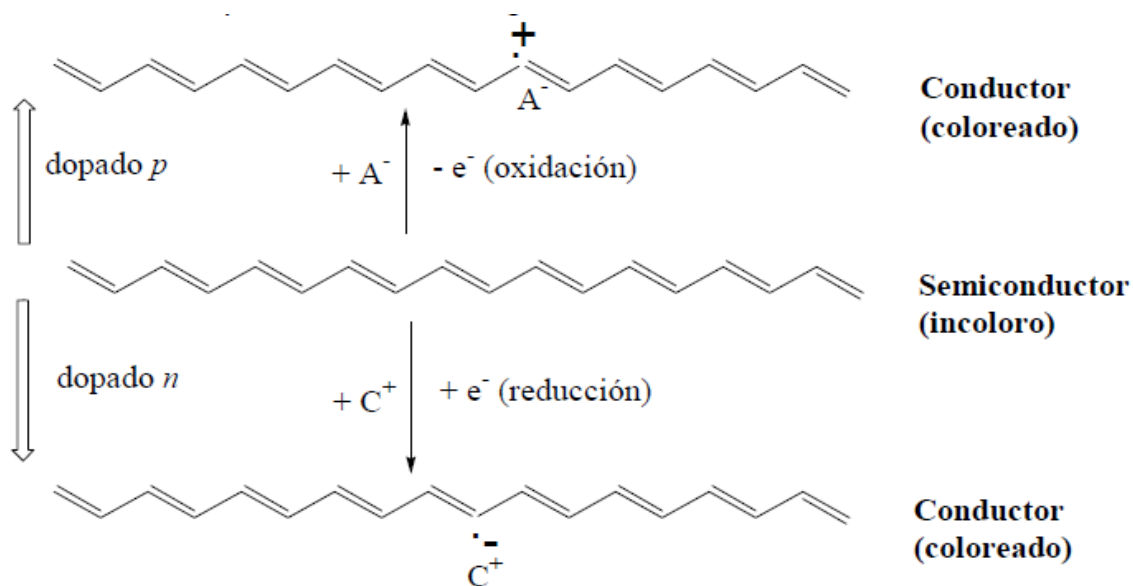


Estructura del poliacetileno, el polímero conductor más simple.

Esta estructura única (alternancia de enlaces simples y dobles) tiene la propiedad fundamental de poseer orbitales electrónicos π extendidos sobre toda la estructura. En química orgánica, los dobles enlaces conjugados se comportan de una forma considerablemente diferente que los dobles enlaces aislados.

La teoría de orbitales moleculares predice que los electrones π están deslocalizados a lo largo de toda la cadena del polímero ya que la deslocalización resulta en un nivel energético más bajo.

La presencia de enlaces conjugados, sin embargo, no es suficiente. Para que el polímero sea un buen conductor eléctrico debe ser alterado, ya sea **extrayendo electrones (oxidación)** o bien **añadiéndolos (reducción)**. Este procedimiento se conoce con el nombre de **dopado**.

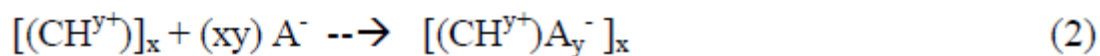


El **p-dopaje** de un polímero se refiere a la oxidación parcial del polímero, por ejemplo:

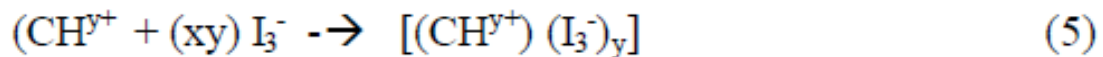
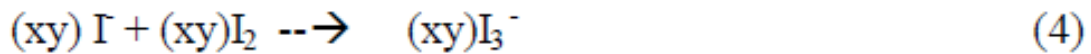
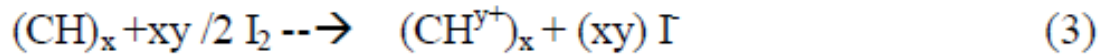


El proceso puede obtenerse química o electroquímicamente.

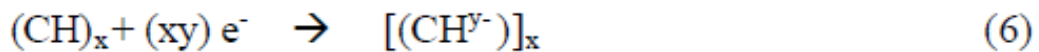
En orden de preservar la electroneutralidad en el sistema se debe aportar un contra – anión, A-:



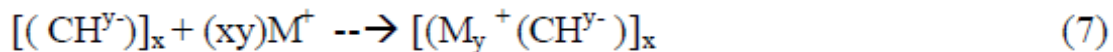
Por ejemplo, cuando $(CH)_x$ es p-dopado con iodo, la reacción puede considerarse que ocurre según las siguientes etapas:



Análogamente, **n-dopado** se refiere a la reducción parcial del polímero conductor:



Igualmente, para mantener la electroneutralidad, un catión, M^+ debe ser suministrado



En la forma dopada, la cadena del polímero puede ser tanto positiva o negativamente cargada y los contraiones “dopantes” tales como yodo o sodio, actúan neutralizando la carga.

Entre los polímeros más investigados desde 1980, se presentan el polipirrol, politiofeno y polianilina. En 1979, A. Díaz mediante la oxidación electroquímica del pirrol en acetonitrilo obtiene películas de polipirrol sobre las superficies del electrodo, con propiedades mecánicas favorables, relativamente densas y conductoras.

2.4 -¿Cómo se explica el fenómeno de conducción en los polímeros?.

Uno de los comportamientos más interesantes de estos polímeros es su capacidad de cambiar entre estados conductores y aislantes (o semiconductores). Todos los otros materiales, se encuentran normalmente como conductores o semiconductores o aislantes sin la factibilidad de cambiar entre estos estados.

Los primeros trabajos en el área de los polímeros conductores fueron realizados por físicos, por lo cual se utilizó su terminología. Así, el polipirrol conduce cuando está en el estado oxidado, sugiriendo que *la conducción es vía transportadores de cargas positiva (es decir, huecos) y el polímero se denomina p-dopado.*

Numerosas controversias han surgido en la explicación de los procesos de conducción asociados a los polímeros.

La conducción en los sólidos generalmente se basa en la teoría de banda, la cual postula que cuando los átomos o moléculas son agregados en el estado sólido, los orbitales atómicos externos que contienen los electrones de valencia son desdoblados a orbitales enlazantes y antienlazantes y forman dos series de niveles de energía separados por una barrera. Estos son denominados **bandas de valencia** y **bandas de conducción**, respectivamente.

Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependerán de cómo las bandas son ocupadas. Si la banda de valencia esta solo parcialmente llena por los electrones permisibles, o si las dos bandas se superponen tal que no existe barrera energética entre ambas, la aplicación de un potencial permitirá el paso de algunos de los electrones hacia niveles vacantes donde estarán libres para desplazarse a través del sólido produciendo corriente eléctrica. Esto sería la descripción de un conductor.

Cuando la banda de valencia está completa y separada de la banda de conducción vacante por una barrera energética, no se presenta el flujo de electrones bajo la influencia de un campo externo y para hacerlo se requiere una considerable cantidad energética.

Tales materiales serán semiconductores o aisladores, dependiendo de la barrera energética. El modelo de banda asume que **los electrones son delocalizados y pueden extenderse sobre toda la estructura.**

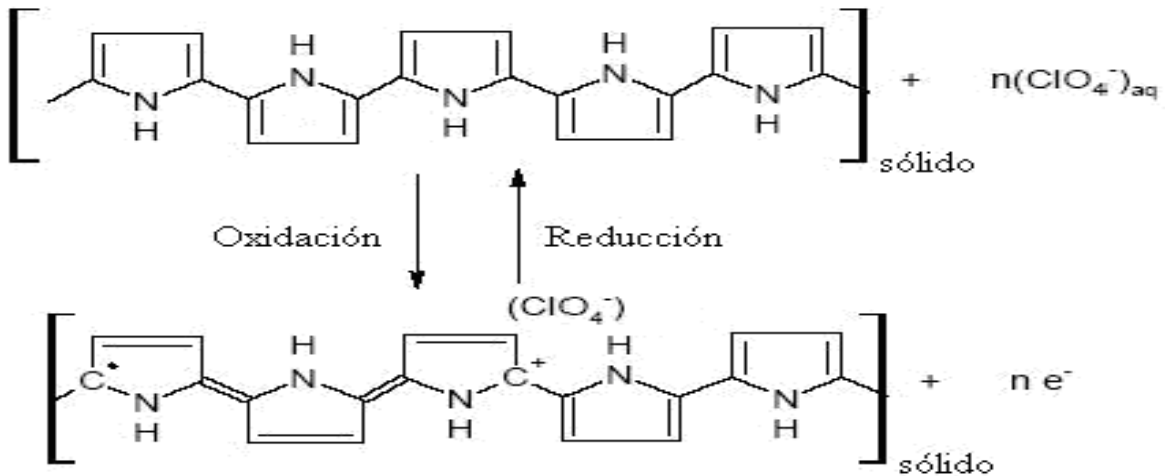
La conductividad en los polímeros conductores no puede ser explicada por la teoría de bandas debido a que los átomos son enlazados covalentemente entre sí, formando cadenas poliméricas que experimentan interacciones intermoleculares débiles.

Luego la conducción macroscópica requerirá movimiento de los electrones, no solo a lo largo de la cadena sino de una cadena a otra. Tampoco esta teoría explica el hecho de que los transportadores de cargas, generalmente electrones o huecos, en poliacetileno y polipirrol, no tienen espín.

Para explicar los fenómenos electrónicos en estos polímeros orgánicos se aplican conceptos utilizados por los físicos como son los solitones, polarones, bipolarones.

El movimiento de un electrón desde el máximo de la banda de valencia de un polímero conjugado, como el poliacetileno o polipirrol, origina una vacante (hueco o Radical catión) que no se deslocaliza completamente como se esperaría de la teoría de banda clásica. Se produce una deslocalización parcial, extendiéndose sobre varias unidades monoméricas y causando una deformación estructural.

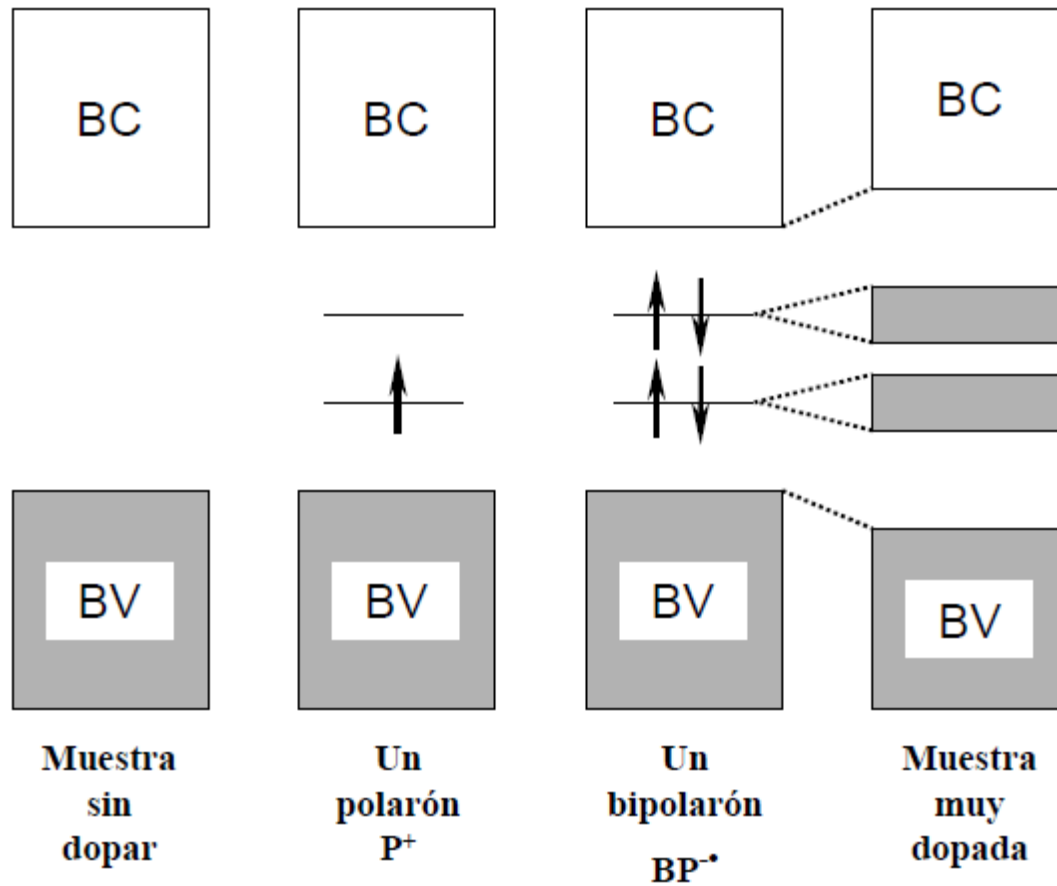
El nivel de energía asociado con este catión radical representa un orbital no estable y tiene una mayor energía que las energías en la banda de valencia, es decir su nivel energético está en la barrera entre las bandas. Este radical catión está parcialmente deslocalizado sobre un segmento del polímero y es definido por la Física del Estado Sólido como **polarón**.



Formación de un polarón en una película de polipirrol con la correspondiente migración del contraanion, formándose un hueco en la banda de valencia que contribuye en la conductividad eléctrica.

Si otro electrón se desplaza desde el polímero con el polarón, pueden presentarse dos posibilidades:

*originarse otro polarón independiente en otro segmento del polímero o la salida desde el nivel del primer polarón (salida del electrón desapareado) dando lugar a un dicatión llamado por los físicos bipolarón.



El poliacetileno tiene un estado básico degenerado (dos formas de resonancias equivalentes), y el bipolaron se disocia en dos unidades catiónicas independientes, las cuales no presentan spin y se denominan solitones. Los solitones no se forman en polímeros con estados basal no degenerado, tales como el polipirrol, politiofeno y polifenileno.

El dopado extrínseco, que consiste en la adición de impurezas que aportan electrones (dopaje tipo n) o los quitan, formándose huecos (dopaje tipo p) causan una fuerte distorsión en la estructura conjugada del polímero.

Este efecto conduce a la generación de estados energéticos discretos adicionales entre las bandas de valencia y de conducción, que facilitan el tránsito de electrones entre estas.

Hasta hoy la cuestión de averiguar el comportamiento conductivo de polímeros conductores y describirlo con modelos matemáticos, atrae mucho la atención entre los científicos. De momento parece ser aceptado que los transportes mencionados ocurren con dos mecanismos, con el hopping y el tunneling.

El mecanismo hopping, o el paso de cargas con saltos entre dominios energéticamente favorecidos ha sido propuesta para explicar la dependencia lineal de la conductividad con el cambio de la temperatura en un rango amplio. Sin embargo cuando estudiamos esta relación a temperaturas cerca del límite cero, resulta que la conductividad a cero kelvin extrapola a valores finitos, lo cual elimina la posibilidad de un mecanismo basado solamente en conducción térmicamente asistida, como el hopping.

Una nueva especie ha sido definida al ser responsable del nuevo mecanismo. Los contraiones de dopado actúan como puentes entre cadenas y abren posibilidad al efecto tunneling con las condiciones especiales electrónicas, que su presencia generan. Esto se demuestra bien a temperaturas muy bajas, donde la conductividad térmicamente asistida está congelada y hasta los campos electrónicos débiles son suficientes para producir tunneling.

Por la posibilidad de tunneling a través del dopante, la importancia de la longitud de conjugación desaparece. Esto explica porque es posible que oligómeros dopados puedan tener conductividades a la misma magnitud que los polímeros dopados.

2.5- Propiedades

Los polímeros conjugados presentan una serie de características que los convierten en materiales adecuados para su incorporación en dispositivos fotovoltaicos:

- **Son estables después de su fotoexcitación con luz visible.** Su estructura primaria está determinada por los enlaces σ , formados entre átomos de carbono y diversos heteroátomos, como hidrógeno, azufre o nitrógeno. Por otro lado, las bandas π -enlazante y π^* -antienlazante están formadas por la deslocalización de los pares de electrones desapareados de los orbitales p_z de cada átomo de carbono sp^2 .

La absorción de un fotón proveniente de la luz visible promueve un electrón desde la banda π a la π^* , mientras que para la promoción de un electrón de la banda σ se requiere mucha mayor energía. Por tanto, la fotoexcitación de un polímero conjugado con luz visible deja la estructura electrónica σ primaria del polímero intacta, lo que contribuye a que estos materiales sean estables frente a la fotodegradación en una atmósfera inerte.

- **Modulado de sus propiedades electrónicas.** El modulado de las propiedades de los polímeros conjugados, mediante modificaciones en su estructura o mediante la incorporación de unidades de interés, permite obtener materiales que absorban en todo el espectro visible o en regiones bien definidas del mismo.

- **Coefficientes de absorción elevados** ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Esta propiedad permite obtener materiales con elevadas densidades ópticas en los máximos de absorción con películas de menos de 100 nm de espesor.

2.6- Aplicaciones

Resumir las aplicaciones de los polímeros conductores resulta difícil, ya que son muy numerosas y variadas. Entre ellas podemos citar: baterías orgánicas -baterías recargables de bajo peso- visores electrocromicos, sensores químicos, antiestáticos, emisores de interferencias electromagnéticas, bloqueadores de radares –mayormente derivados de polipirrol-, aditivos anticorrosivos y membranas para la depuración de agua; conductores electrónicos, películas y telas calefactores, músculos y nervios artificiales –biomecánica-, sensores para el reconocimiento de moléculas –biosensores, y sistemas liberadores defarmacos - farmacología.

*SENSORES:

Los polímeros conjugados encuentran una importante aplicación en la fabricación de sensores químicos, puesto que ofrecen numerosas posibilidades de interacción con distintos analitos, y pueden reflejar esta interacción en una respuesta observable. Además, presentan una importante ventaja sobre las moléculas individuales: un importante aumento de la sensibilidad. La fluorescencia es uno de los parámetros analíticos más usados y con más expectativas futuras en el campo de los sensores químicos.

Además de una excelente sensibilidad, este método ofrece diversos esquemas de transducción basados en cambios en la intensidad, transferencia de energía, longitud de onda (excitación y emisión) y tiempos de vida media. El uso de polímeros conjugados en sensores fluorescentes proporciona una amplificación importante de la señal, lo que ha llevado a desarrollar sensores químicos con una sensibilidad sin precedentes.

Otro tipo de métodos ópticos, como los basados en cambios en el índice de refracción, también pueden aplicarse a los polímeros conjugados, pero están mucho menos desarrollados.

*DISPOSITIVOS ELECTROCRÓMICOS.

Aunque los primeros dispositivos electrocrómicos estaban constituidos por materiales inorgánicos como trióxido de wolframio (WO_3) o dióxido de iridio (IrO_2), compuestos orgánicos como viológenos, metalofalocianinas o polímeros conductores no tardaron en encontrar una aplicación en este área. Una de las ventajas más importantes que presentan los materiales orgánicos para este tipo de aplicaciones es la posibilidad de modificar su color mediante la aplicación de un pequeño cambio de potencial.

Dentro de los materiales orgánicos electrocrómicos, los polímeros conjugados han sido los más estudiados debido a una serie de ventajas adicionales como su elevada eficiencia de coloración, rápida capacidad de cambio entre los distintos estados redox, diferentes colores empleando un mismo material o la posibilidad de obtener numerosos materiales mediante modificaciones químicas de la estructura del polímero. Una de las principales aplicaciones que presentan los dispositivos electrocrómicos es su uso como ventanas inteligentes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. R. Owen, En *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, R. F. Linfo (Ed.), Elsevier Applied Science, London, 1987.
- [2] M. Armand, J. Y. Sanchez, M. Gauthier, Y. Choquette, En *Electrochemistry of New Materials, Frontiers of Electrochemistry*, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.), VCH Publisher, New York, 1994.
- [3] J. M. G. Cowie, *Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials*, Chapman & Hall, New Delhi, 1991.
- [4] M. G. Kanatzidis, *C&EN*, 3, 1990, 36-54.
- [5] D. E. Stilwell, S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 2, 136, 1989, 427-433.
- [6] J. Roncali, *Chem. Rev.* 97, 1997, 173-205.
- [7] P. Christensen, A. Hammet, D.C. Read, *Electrochimica Acta*, 2, 39, 1994, 187-196.
- [8] M. Choy de Martínez, O.P. Márquez, J. Márquez, F. Hahn, B. Beden, P. Crouigneau, A. Rakatondrinibe, C. Lamy, *Synthetic Metals*, 88 (1997) 187.
- [9] P. Argyropoulos, K. Scott, W. M. Taama, *J. App. Elec.* 6, 29 (1999) 661.
- [10] K. Hyodo, *Electrochimica Acta*, 2, 39(1994)171.
- [11] A. Malinauskas, *Synthetic Metals*, 2, 107 (1999) 75-83

[12] Murphy, A. R.; Frechet, J. M. J., *Chem. Rev.* **2007**, 107, (4), 1066.

[13] Facchetti, A., *Materials Today* **2007**, 10, (3), 28.

[14] Bilge, A.; Zen, A.; Forster, M.; Li, H. B.; Galbrecht, F.; Nehls, B. S.; Farrell, T.; Neher, D.; Scherf, U., *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, (31), 3177.

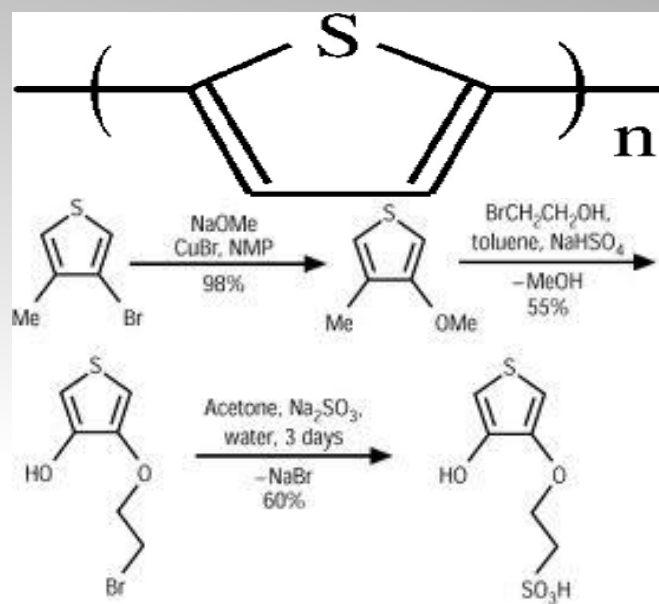
[15] Park, Y. D.; Lim, J. A.; Lee, H. S.; Cho, K., *Materials Today* **2007**, 10, (3), 46.

[16] Grigalevicius, S.; Ma, L.; Xie, Z. Y.; Scherf, U., *J. Polym. Sci., Part A* **2006**, 44, (20), 5987. 17. Koch, N., *ChemPhysChem* **2007**, 8, (10), 1438.

Politiofenos

AUNQUE EL ARTICULO MÁS ANTIGUO DE POLITIOFENO FUE PUBLICADO EN 1981, NO FUE HASTA 1992 QUE SU ESTUDIO SE PROFUNDIZO.

LA CARACTERIZACIÓN DE POLITIOFENOS SUSTITUIDOS Y SU GRAN DIVERSIDAD INICIO EN 1997 Y HOY EXISTEN AÚN MILES DE POSIBILIDADES QUE ANALIZAR.



Los Politiofenos representan una de las más importantes clases de polímeros conjugados, debido a que ofrecen la posibilidad de modificaciones estructurales con la incorporación de una gran variedad de grupos funcionales, además exhiben una estabilidad en el ambiente aceptable.

La banda de energía del Politiofeno se encuentra dentro del anillo aromático que este posee, la cual es influenciada por la estructura molecular (geometría), y más específicamente en el largo y la regularidad de la cadena polimérica.

3.1- ¿QUE AFECTA LA CONDUCTIVIDAD DE LOS POLITIOFENOS?

La polimerización y la conductividad dentro de los Politiofenos son características influenciadas principalmente por la concentración monomérica utilizada durante la polimerización, esto debido a que la sobre oxidación predomina en la síntesis. Polimerizaciones efectuadas a temperaturas reducidas puede ayudar a prevenir la sobre oxidación y también ser utilizado para incrementar la conductividad.

Como se mencionó, la presencia de grupos funcionales en el monómero puede también prevenir la sobreoxidación durante la síntesis. Esto se prueba por ejemplo en síntesis de poli(metiltiofeno) con una conductividad de 7500 S cm^{-1} .

Algunos investigadores muestran que las propiedades conductivas del politiofeno pueden ser estabilizadas por tratamiento calorífico. Este proceso incrementa la cristalinidad del polímero, la cual por cristalinidad se entiende la estructura que toman los polímeros, misma que puede atribuirles muchas de sus cualidades.

Pero algunos tiofenos con grupos funcionales, poseen propiedades conductivas que son inestables particularmente cuando son expuestos a altas temperaturas, esto sucede debido a un mecanismo de desdopado térmico.

En general la conductividad de materiales usando la oxidación química es baja. Las altas conductividades pueden ser obtenidas por la producción de copolímeros, por ejemplo utilizando poli(metil tiofeno) y poliuretano podemos tener un material con conductividades hasta de 26 S cm^{-1} .

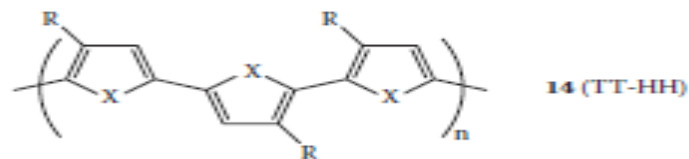
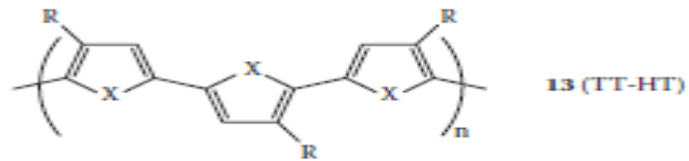
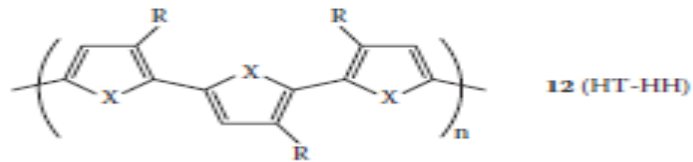
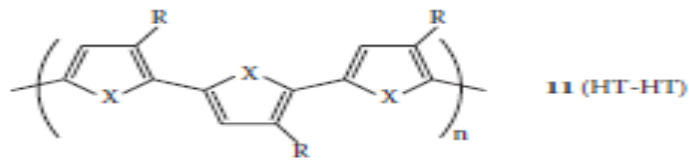
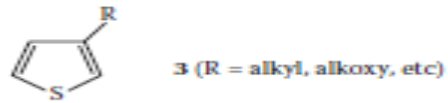
Pero no significa que la oxidación química sea totalmente descartada, ya que al obtener polímeros en estado poco dopados, su estudio es actualmente estudiado para aplicaciones en el campo de la electrónica.

3.2- DOPAJE DE POLITIOFENOS

Los Politiofenos similares a otras estructuras poliheterocíclicas, exhiben un transporte de "huecos" (lo cual es un n-dopaje), esto nos da la posibilidad para crear polímeros con una banda de energía más baja y una capacidad de aceptar electrones más alta (esto último lo reportan científicos dedicados a los polímeros como Roncali y Meijer).

Otro aspecto a considerar dentro del dopaje es que este utilizado dentro de la vía oxidativa, puede generar regioregularidad, esto es el acomodo que tengan las unidades monómeras cuando son polimerizadas.

El acomodo de los Politiofenos tiene 4 posibilidades :



Estructuras en las cuales puede quedar el politiofeno después de haber sido polimerizada donde H=head(cabeza) y T=tail(cola).

3.3- SINTESIS DE POLITIOFENOS.

En general, se utilizan dos grandes métodos para obtener Politiofenos, **síntesis electroquímicas y síntesis química**, cada método incluye técnicas particulares que favorecen ciertos aspectos que incluyen rendimiento, mayor conductividad en el polímero y su grado de polimerización.

3.3.1-ELECTROQUÍMICA

En técnicas electroquímicas normalmente emplean una celda (esquema) que contiene un gran volumen de disolución formada por un disolvente, una sal soluble, electrolito, y una especie electroquímicamente activa.

La celda contiene el electrodo de trabajo generalmente de menor tamaño y un contraelectrodo más grande para evitar medidas falsificadas por una reacción catódica dominante. Un tercer electrodo, el electrodo de referencia, sirve para fijar el potencial del electrodo de trabajo con respecto al potencial de equilibrio de la referencia; la corriente sigue pasando entre el electrodo y el contraelectrodo.

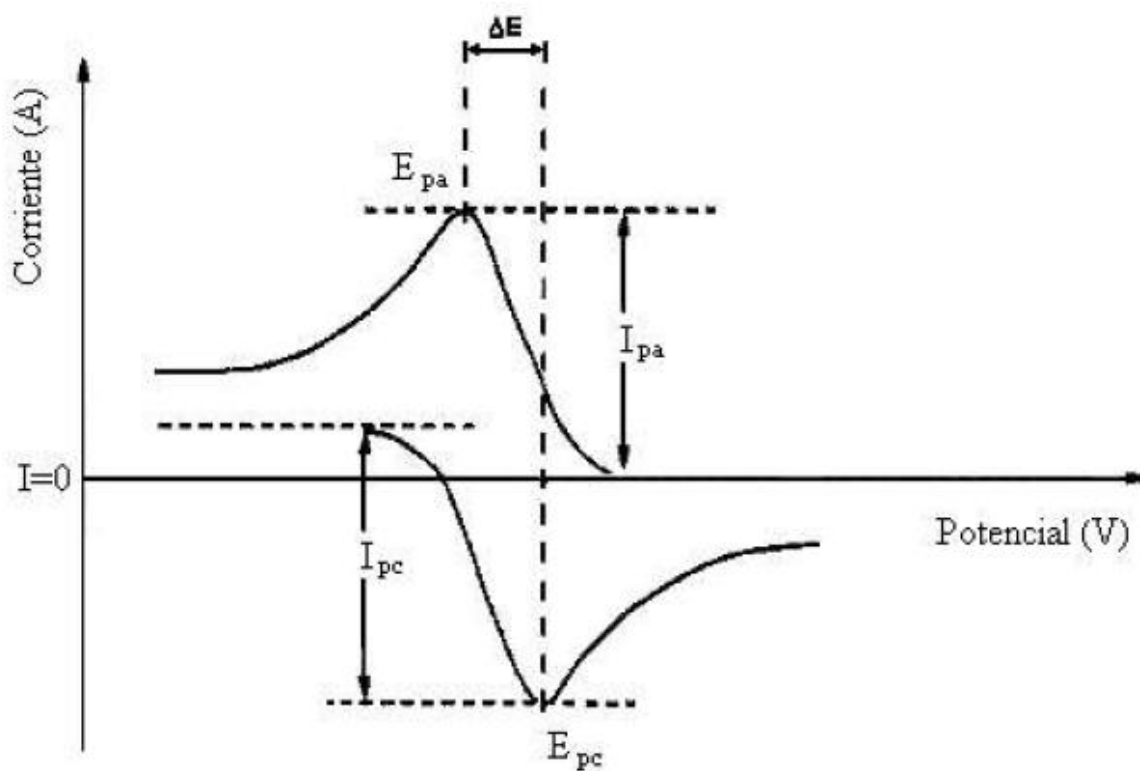
3.3.1.1-Ciclovoltametría (CV)

La ciclovoltametría, una de las técnicas electroquímicas más utilizadas, **es una excelente herramienta de análisis cualitativo**, pero normalmente **no es una buena técnica de análisis cuantitativo**. Su principal ventaja en electroanálisis es su **capacidad para caracterizar un sistema electroquímico**.

Este análisis consiste básicamente en discernir en que potenciales se encuentran las oxidaciones de los monómeros. Para ello se han de comparar la ciclovoltametrías de las soluciones monoméricas con las de las soluciones blanco.

Se aplica una rampa de potencial al electrodo de trabajo. Una vez alcanzado el potencial máximo (E_{max}), se invierte la rampa retornando el sistema al potencial inicial de trabajo. Se define la velocidad de escaneo (v) como el cambio de potencial por unidad de tiempo (en mV/s).

Cuando la reacción que ocurre en el electrodo es reversible, la CV exhibe picos en las dos rampas, la inicial y la de retorno (de oxidación y reducción respectivamente). La figura muestra las informaciones más importantes obtenidas en una ciclovoltametría: el pico de potencial anódico u oxidativo (E_{pa}), el pico de potencial catódico o reductor (E_{pc}), el pico de corriente anódica (I_{pa}) y el pico de corriente catódica (I_{pc}).



**RESPUESTA DE LA INTENSIDAD DE CORRIENTE EN UNA
CICLOVOLTAMETRIA.**

3.3.1.2-ELECTROPOLIMERIZACIÓN

El flujo de una corriente anódica a través de una disolución que contiene un disolvente, un electrolito y un monómero da lugar a la generación de una película polimérica sobre el ánodo.

La electropolimerización (o polimerización electroquímica electro iniciada) es un proceso rápido.

Unos pocos segundos después del inicio de la polarización anódica, o del flujo de corriente anódico, el electrodo se recubre con una película oscura, normalmente negra. *No obstante la polimerización del monómero no es la única reacción iniciada por el flujo de corriente.*

Todos los siguientes procesos ocurren o pueden ocurrir durante la electropolimerización:

**Formación de una capa de óxidos sobre el electrodo, iniciación (directa o indirecta)*

**Nucleación y polimerización*

**Oxidación polimérica*

**Oxidación del disolvente*

**Oxidación del electrolito*

**Degradación y polimerización química paralela.*

De manera global, estos son los pasos de la electropolimerización: Oxidación, degradación y reticulación del polímero.

Durante la formación del polímero tiene lugar un simultáneo proceso de oxidación polimérica. La oxidación del polímero puede describirse por una reacción en estado sólido con intercambio de iones desde la disolución y electrones desde el metal.

La oxidación del polímero ocurre a potenciales más bajos, en la zona de la oxidación reversible. Cuando el límite anódico para los barridos de potencial penetra en la región de degradación se observa una disminución progresiva de las densidades de corriente sobre los ciclovoltagramas consecutivos. A este hecho se le denomina degradación.

Los procesos de degradación parecen ser relacionados con la etapa inicial de la descarga del disolvente o el electrolito en el polímero. La generación de radicales favorece el ataque nucleofílico a los radical-cationes (polarones) o dicaciones (bipolarones) presentes en el polímero oxidado.

La aparición de los nuevos enlaces creados por reacciones de degradación en la matriz polimérica, provoca una pérdida de conjugación y el consiguiente descenso de la electroactividad. Reacciones similares pueden tener lugar cuando se utilizan otros disolventes con los que se alcance el potencial de oxidación del disolvente o el electrolito.

Durante el proceso de degradación tiene lugar un incremento del peso del polímero. Una alta concentración de radical-cationes poliméricos provoca reacciones de reticulación. El polímero ramificado, generado de esta manera, también pierde de su electroactividad como en los procesos de degradación.

3.3.2 CONSIDERACIONES DE LA ELECTROPOLIMERIZACIÓN

Para obtener una película conductora con buenas propiedades fisico-químicas recomendamos revisar los efectos que participan en el control de la electropolimerización.

Los factores, como la reactividad del monómero, o los efectos del disolvente, sal, material del electrodo y temperatura nos abren un sistema amplio en el diseño de esta síntesis. Existen numerosos efectos, no obstante en general podemos decir que, los requerimientos tecnológicos no son muy restrictivos. Es posible trabajar con temperaturas y presiones ambientales, con algunos monómeros en soluciones acuosas.

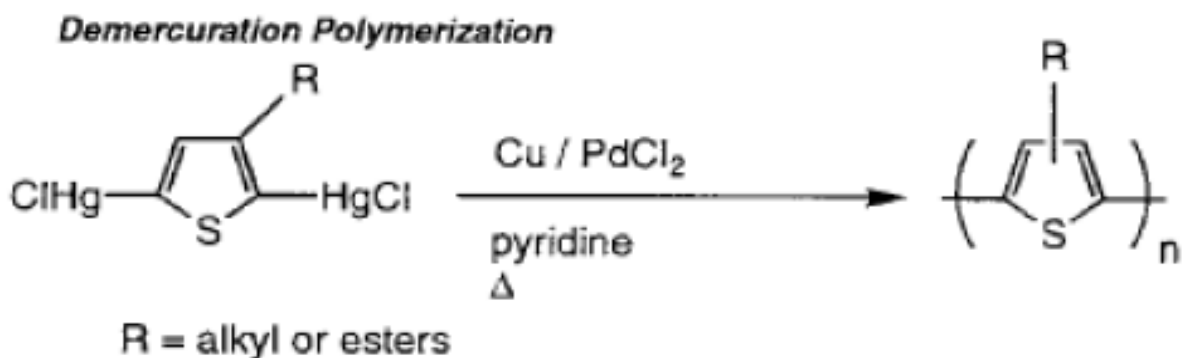
La condición más restrictiva es el requerimiento de una atmósfera inerte si se desea producir películas para algunas aplicaciones específicas.

3.3.3.- LA SÍNTESIS POR VÍA QUÍMICA.

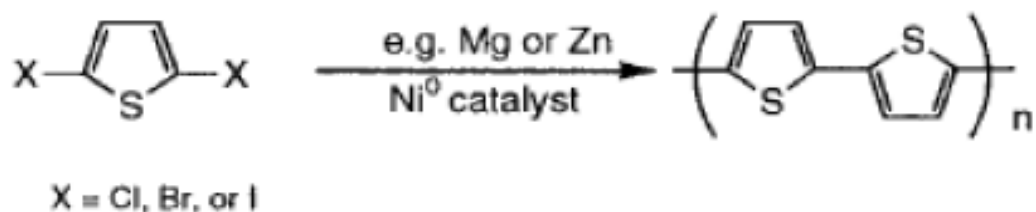
La síntesis química ofrece dos ventajas comparado a la electroquímica. Primero, que **la variedad de los posibles monómeros es mayor**. Segundo, que empleando un catalizador adecuado, **es posible sintetizar polímeros altamente regio regulares**.

Podemos describir varios métodos de polimerización química. Entre ellos la polimerización por pérdida de halógeno y de mercurio, la polimerización por acoplamiento Grignard y el método Sugimoto son generalmente conocidos. Los dos últimos procesos tenían un interés científico más marcado y han sido publicados numerosas veces.

- Polimerización por pérdida de mercurio

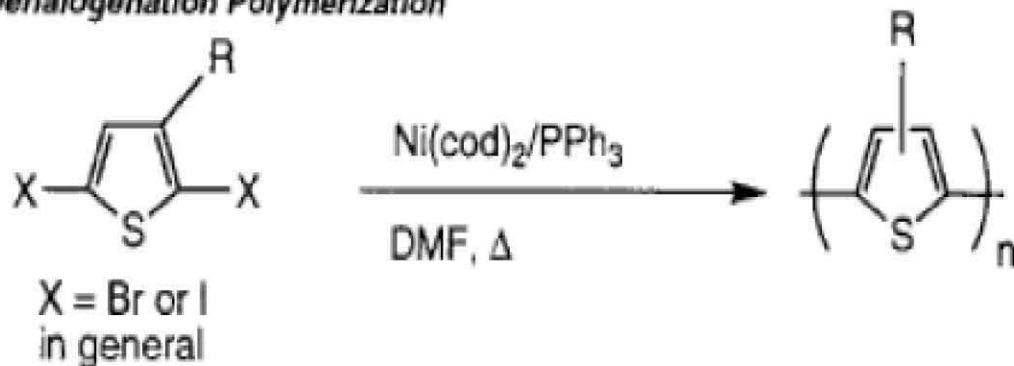


- Polimerización Grignard



- Polimerización por pérdida de halógeno

Dehalogenation Polymerization



- Método de FeCl₃ o de Sugimoto

Sugimoto and Yoshino



3.3.3.1- LA SINTESIS DE GRIGNARD.

La primera síntesis, Grignard, publicada para la generación de polímeros conjugados fue en 1980. En esta polimerización de acoplamiento catalizado por metales, como disolvente, tetrahidrofurano u otros ésteres y como catalizador bipyridina de níquel (II) cloruro (Ni(dppp)Cl_2), y una serie de compuestos de acetilacetato (Pd(acac)_2 , Ni(acac)_2 , Co(acac)_2 , y Fe(acac)_3), han sido exitosos.

Debido a que podemos escoger y variar los grupos funcionales, esta técnica presenta una solución sofisticada para la síntesis de polímeros estrictamente regioregulares. La necesidad para estos polímeros viene de su alta conductividad comparada a los irregulares.

3.3.3.2- LA SINTESIS DE SUGIMOTO.

Mientras que la síntesis de Grignard y Mc Cullogh produce polímeros estructuralmente homogéneos, también requiere bajas temperaturas, y la exclusión absoluta del agua y oxígeno.

En el otro lado durante la polimerización oxidativa de tiofenos utilizando cloruro férrico, como Sugimoto la describió en 1986, **solo es necesaria temperatura ambiente y generalmente condiciones menos estrictas. Este método ha sido muy popular en la generación de polímeros conductores, en concreto de Politiofenos.**

A parte de cloruro férrico, otros agentes oxidantes, hidrato de cloruro férrico, perclorato de cobre y perclorato de hierro, cloruro de molibdeno y cloruro de rutenio también son buenos catalizadores en la reacción.

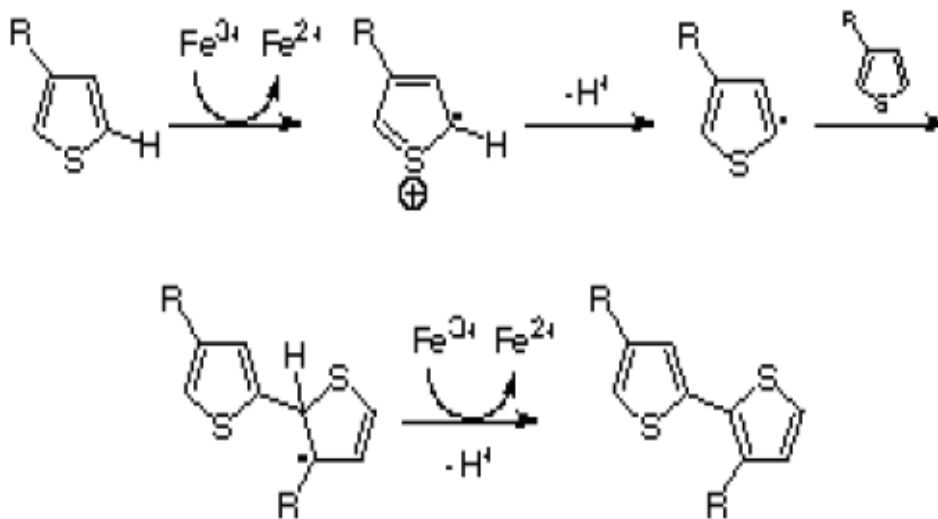
Como disolvente, el cloroformo y pirrol son los más utilizados, pero encontramos carbontetraclorido, tolueno, pentano, hexano, éter dietílico, acetona o ácido fórmico también. Los inconvenientes mayores del método de Sugimoto son la distribución amplia de bajos pesos moleculares del polímero y la baja selectividad de la reacción al favor del producto regioregular.

No obstante podemos sobreponernos a estos problemas. **También puede ser exitosa la obtención de polímeros con pesos moleculares elevados si borboteamos aire seco en la mezcla reactiva durante la polimerización.**

Introduciendo el oxidante a la disolución monomericas muy despacio se puede conseguir un producto de 94% de regioregularidad en el caso de poli(3-(4-octilfenil)tiofeno). Similares resultados de selectividad provienen si reducimos la ración del catalizador al monomero del usual 4:1 a 3:1.

El mecanismo de la polimerización empleando cloruro férrico ha sido muy discutido. Sugimoto no especulo sobre el mecanismo en su informe en 1986. En 1992 Niemi ofreció el primer mecanismo (figura 5.3) basado en el ataque del monómero y consiguientemente de los dímeros y oligomeros por radicales generados en la superficie del catalizador.

Radical:



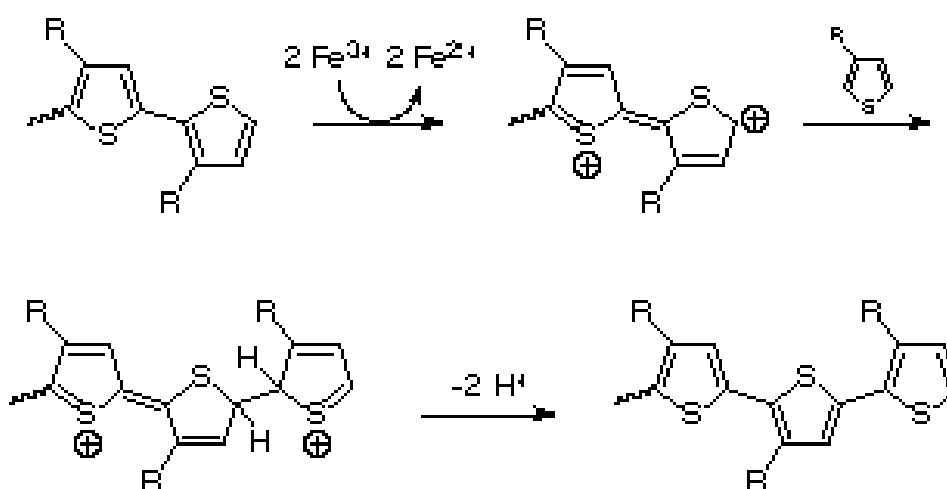
MECANISMO DE NIEMI

El primer mecanismo de la polimerización oxidativa fue descrito por Niemi, suponiendo que la reacción tiene lugar en la superficie del catalizador. Así fueron descartadas todas las posibilidades de que se trataba del acoplamiento de dos especies activas.

Anderson ofreció una alternativa del mecanismo cuando estudio la polimerización de 3-(4- octilfenil)tiofeno con cloruro férrico.

Introduciendo el catalizador muy despacio encontraron altos grados de regioregularidad. Concluyeron que considerando la selectividad de los acoplamientos y las condiciones oxidantes, la reacción podría proceder vía un mecanismo de carbocation.

Carbocation:



EL MECANISMO DE ANDERSON

Barbarella al estudiar la oligomerización de 3-(alquilsulfanil) tiofenos noto una estabilidad elevada del catión radical por deslocalización en el sistema planar del oligomero. Luego apoyando su hipótesis con calculaciones mecánico-cuánticas encontró, que un mecanismo de radical catión, parecido al mecanismo aceptado en la electropolimerización era más probable.

Debido a dificultades de estudiar un sistema con un catalizador heterogéneo con un potencial oxidativo muy elevado, el debate sobre el mecanismo de polimerización todavía está abierto.

Sin embargo el mecanismo basado en catión radical es el generalmente aceptado como ruta posible para síntesis polimérica.

A pesar de todas sus desventajas, el método Sugimoto sigue siendo el método más utilizado y más simple en la preparación de polímeros conductores en particular derivados de tiofeno. La producción, por ejemplo, de capas antiestáticas, utilizando esta síntesis, llego a escalas comerciales.

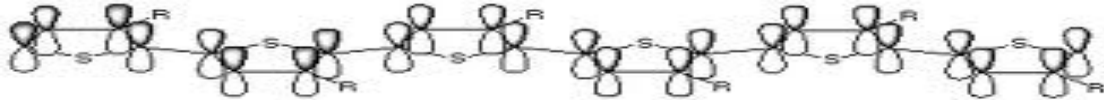
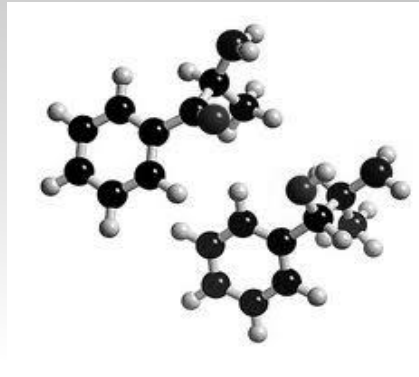
BIBLIOGRAFIA

- [1] J. R. Owen, En *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, R. F. Linfo (Ed.), Elsevier Applied Science, London, 1987.
- [2] M. Armand, J. Y. Sanchez, M. Gauthier, Y. Choquette, En *Electrochemistry of New Materials, Frontiers of Electrochemistry*, J. Lipkowski, P. N. Ross (Eds.), VCH Publisher, New York, 1994.
- [3] J. M. G. Cowie, *Polymers : Chemistry & Physics of Modern Materials*, Chapman & Hall, New Delhi, 1991.
- [4] M. G. Kanatzidis, *C&EN*, 3, 1990, 36-54.
- [5] D. E. Stilwell, S. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 2, 136, 1989, 427-433.
- [6] J. Roncali, *Chem. Rev.* 97, 1997, 173-205.
- [7] P. Christensen, A. Hammet, D.C. Read, *Electrochimica Acta*, 2, 39, 1994, 187-196.
- [8] M. Choy de Martínez, O.P. Márquez, J. Márquez, F. Hahn, B. Beden, P. Crouigneau, A. Rakatondrinibe, C. Lamy, *Synthetic Metals*, 88 (1997) 187.
- [9] P. Argyropoulos, K. Scott, W. M. Taama, *J. App. Elec.* 6, 29 (1999) 661.
- [10] K. Hyodo, *Electrochimica Acta*, 2, 39(1994)171.
- [11] A. Malinauskas, *Synthetic Metals*, 2, 107 (1999) 75-83.

- [12.] Sato, M.; Shimizu, T.; Yamauchi, A. *Makromol. Chem.* 1990, 191: 313.
- [13.] Beck, F.; Barsch, U. *Makromol. Chem.* 1993, 194: 2725.
- [14.] Turcu, R.; Pana, O.; Bratu, I.; Bogdon, M. *J. Mol. Elect.* 1990, 6:1.
- [15.] Tanaka, K.; Schichiri, T.; Wang, S.; Yamabe, T. *Synth. Met.* 1988, 24: 203.
- [16.] Ding, J.; Price, W.E.; Ralph, S.F.; Wallace, G.G. *Synth. Met.* 2000, 110: 123.
- [17.] Murray, P.S.; Ralph, S.F.; Too, C.O.; Wallace, G.G. *Electrochimica Acta* 2006, 51: 2471.
- [18.] Dazzaoui, E.A.; Aeiyaeh, S.; Lacaze, P.C. *Synth. Met.* 1996, 83: 159.
- [19.] Sakmeche, N.; Aeiyaeh, S.; Aaron, J.J.; Jouini, M.; Lacroix, J.C.; Lacaze, P.C. *Langmuir* 1999, 15: 2566.
- [20.] Gningue-Sall, D.; Fall, M.; Dieng, M.M.; Aaron, J.J.; Lacaze, P.C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1: 1731.
- [21.] Fall, M.; Dieng, M.M.; Aaron, J.J.; Aeiyaeh, S.; Lacaze, P.C. *Synth. Met.* 2001, 118: 149.
- [22.] Oterom, T.F.; Azelain, E.L. *Polym. Comm.* 1988, 29: 21.
- [23.] Osawa, S.; Ho, M.; Tanaka, X.; Kuwano, J. *J. Polym. Sci. Part B.* 1992, 30: 19.

- [24.] Inoue, M.B.; Velazquez, E.F.; Inoue, M. *Synth. Met.* 1988, 24: 224.
- [25.] Nalwa, H.S. *Die Angew. Makromol. Chem.* 1991, 188: 105.
- [26.] McCulloch, R.D.; Lowe, R.D.; Jayaraman, M.; Ewbank, P.C.; Anderson, D.L.; Tristram-Nagle, S. *Synth. Met.* 1993, 55: 1198.
- [27.] Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1980, 18: 9.
- [28.] Lin, J.W.P.; Dudek, L.P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1980, 18: 2869.
- [29.] McCullough, R.D. *Adv. Mater.* 1998, 10: 93; and references cited therein.
- [30.] Yamamoto, T.; Morita, A.; Miyazaki, Y.; Maruyama, T.; Wakayama, H.; Zhou, Z.H.; Nakamura, Y.; Kanbara, T.; Sasaki, S.; Kubota, K. *Macromolecules* 1992, 25: 1214.
- [31.] Kobayashi, M.; Chen, J.; Chung, T.C.; Moraes, F.; Heeger, A.J.; Wudl, F. *Synth. Met.* 1984, 9: 77.
- [32.] Yoshino, K.; Hayashi, S.; Sugimoto, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1984, 23: L899.
- [33.] Sugimoto, R.; Takeda, S.; Gu, H.B.; Yoshino, K. *Chemistry Express* 1986, 1: 635.
- [34.] de Leeuw, D.M.; Kraakman, P.A.; Bongaerts, P.F.G.; Mutsaers, C.M.; Klaassen, D.B.M. *Synth. Met.* 1994, 66: 263.
- [35.] Winther-Jensen, B.; Chen, J.; West, K.; Wallace, G. *Macromolecules* 2004, 37: 5930.

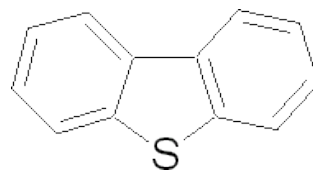
EXPERIMENTACIÓN



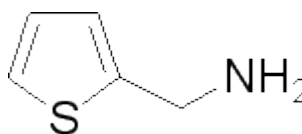
4.1 SINTESIS DE POLIMEROS CATALIZADO POR $FeCl_3$ ANHIDRO.

1.-Se pesan por separado, una relación de 3 moles de $FeCl_3$ anhidro por cada mol del monómero utilizado, los cuales son:

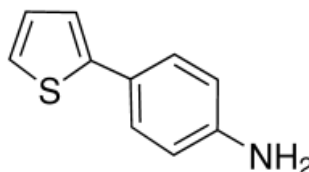
*Dibenzothiophene.



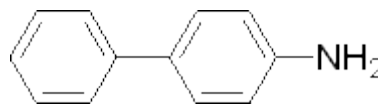
*2-Thiophenemethylamine.



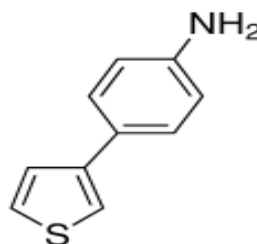
*4-(Thiophen-2-yl)aniline.



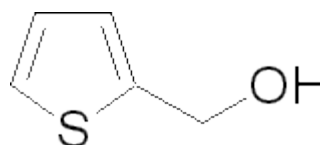
*4-Aminobiphenyl.



*4-(Thiophen-3-yl)aniline.



*2 Thiophenemethanol.



2.-Se disuelve el monómero que se pesó, en un matraz Erlenmeyer con 70 mL de cloroformo.

3.-En otro matraz se disuelve el cloruro férrico anhidro en 180 mL de cloroformo en presencia de agitación.

4.-Se añade lentamente la solución del monómero a la que contiene cloruro férrico.

5.- A la mezcla final se le burbujea aire seco con un ritmo lento para no favorecer la evaporación del cloroformo, se deja además en agitación con estas condiciones durante 24 horas. Se filtra el producto al vacío y se lava con metanol .

6.-Se transfiere el precipitado que se recolecto en el papel filtro, a un vidrio de reloj y se calienta en la estufa a 50°C por 24 horas.

4.2 PRUEBAS DE CONDUCTIVIDAD

- 1.- Se disuelven 0.3g de polímero en 20 mililitros de agua desionizada, se agita hasta que se disuelva la mayor cantidad posible.
- 2.-Se procede a medir la conductividad por medio de un conductímetro de sonda (2 puntos) para su medición en medio acuoso. (Hanna Instruments HI-98240), verificando que el estándar del agua desionizada este por los $0,05 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, se registran los datos de conductividad y la temperatura del medio.
- 3.- **Los polímeros que no fueron solubles** en lo más mínimo, se comprimieron en pastillas de 0.7 cm de diámetro para la medición de conductividad por la técnica de 4 puntos.

4.3 ANALISIS DE ESPECTROS

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier(FTIR)

Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier, es una técnica que emplea un interferómetro (en lugar de un monocromador), por ejemplo: un interferómetro de Michelson. El interferómetro consiste en dos espejos dispuestos en ángulo recto uno respecto del otro y un divisor de rayo a 45° de los espejos. Un espejo está fijado en una posición estacionaria y el otro puede ser desplazado en una dirección perpendicular a su superficie frontal a una velocidad constante.

El dispositivo que divide el rayo permite obtener de la luz proveniente de la fuente luminosa, que un 50% de ésta sea transmitida y el otro 50% sea reflejada.

Consiste de una delgada película que recubre la superficie de un material de actividad óptica. Un segundo recubrimiento de igual espesor de este material de apoyo (denominado compensador) es ubicado en uno de los brazos del interferómetro para igualar las longitudes de las trayectorias ópticas en ambos brazos.

Si la radiación de entrada es monocromática, la señal del detector (o interferograma) va a través de una serie de máximos (los dos rayos de luz estarán en fase cuando retornen al divisor) y mínimos (los dos rayos de luz estarán fuera de fase cuando ellos retornen al divisor). Si el espejo es desplazado continuamente la señal oscilará desde un máximo a un mínimo durante cada movimiento de un cuarto de longitud de onda del espejo.

Si la radiación es policromática, la señal del detector o interferograma está compuesta de la señal resultante para cada frecuencia presente en una radiación de entrada. Cada una de las frecuencias de entrada pueden ser tratadas independientemente, y por consiguiente; la salida será la suma de todas las oscilaciones del coseno causadas por todas las frecuencias ópticas en la radiación policromática de entrada.

El interferograma también contiene información sobre la intensidad de cada frecuencia en el espectro.

La información de salida del detector es digitalizada en un computador y transformada al Dominio de Fourier –cada frecuencia individual es filtrada del interferograma complejo. Luego las señales son convertidas en un espectro infrarrojo convencional.

Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier es usada en:

- i. Detección de señales débiles.
- ii. Estudios sobre muestras a muy bajas concentraciones (0,5% concentración; 20 μg muestra).
- iii. Estudios sobre monocapas absorbidas (por ejemplo: una traza de tinta sobre un papel).
- iv. Estudios de espectros de un cristal único (por ejemplo: un cristal de benceno de 300 μm de diámetro).
- v. Estudios en soluciones acuosas en la región entre 950 y 1550 cm^{-1} .
- vi. Análisis de vibraciones.
- vii. Estudio de bandas infrarrojas sensibles a cambios de conformación.

Preparación de las muestras para la evaluación IR para polímeros sólidos

Técnicas de tabletas comprimidas en KBr: el polímero en la forma de pequeñas partículas es dispersa en una tableta de bromuro de potasio. Las tabletas de KBr, son preparadas al moler la muestra de polímero (2mg) con KBr (100-200 mg) y comprimido todo en una tableta transparente. El KBr debe ser completamente deshidratado al secar a 105 °C.

Preparación de gránulos de KBr a partir de micromuestras: muchas micromuestras originadas a partir de separaciones de cromatografía de capa fina (CCF). La muestra es separada por CCF, el adsorbente es removido del área del cromatograma que contiene el material separado, la muestra es lavada con un solvente adecuado, filtrada para remover el adsorbente, y finalmente mezclada con KBr.

Empleando un triángulo poroso de KBr comprimido y encapsulado (elementos Wick-Stick) en un pequeño frasco de vidrio, con la finalidad de que la evaporación sea restringida al centro del frasco de KBr (ello se puede ser realizado en un paso único), el adsorbente que contiene la muestra es retirado de la placa de CCF y transferido al frasco de vidrio que contiene un Wick-Stick empleando un embudo de base delgada.

ESPECTROMETRIA DE MASAS

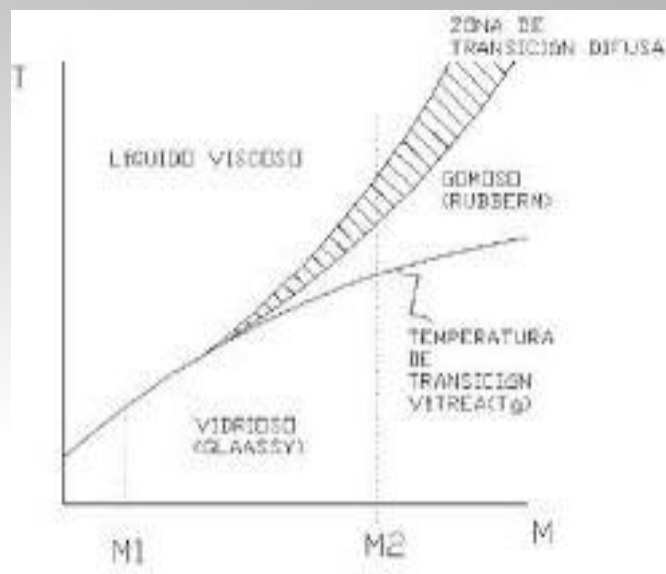
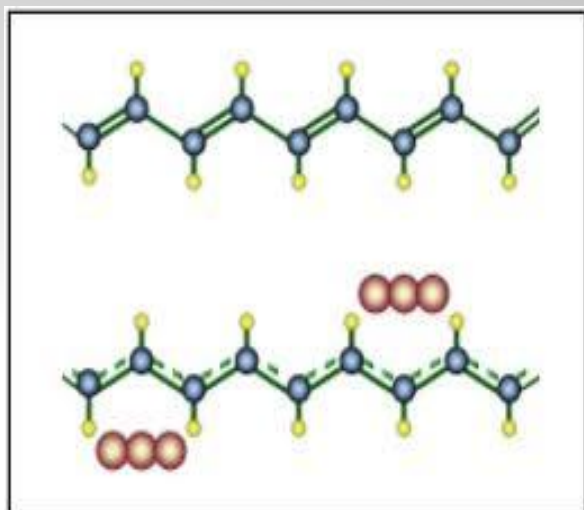
El espectrómetro de masas convierte las moléculas del compuesto bajo estudio a una serie de fragmentos cargados comprendidos por un ión molecular (ión padre) y otros fragmentos iónicos. Estas partículas son ordenadas de acuerdo a su relación masa/carga y sus abundancias son medidas con relación a la abundancia de la fragmento más estable (pico base).

Al graficar los datos de masa/carga versus abundancia relativa de todas las fragmentos procedentes de las moléculas del compuesto estudiado obtenemos su Espectro de Masas. Este espectro es característico para cada compuesto, aún cuando se trate de isómeros.

El espectro de masas, junto con datos químicos, físicos e información procedente de los espectros de infrarrojo, ultravioleta-visible y resonancia magnético nuclear, se utilizan para la identificación definitiva de la estructura de compuestos poliméricos .

Dicha estructura puede ser comprobada en la mayoría de los casos mediante espectroscopia de rayos X. Entre los principales atributos de la espectrometría de masas se encuentran su gran sensibilidad, ya que requiere solo entre unos cuantos miligramos a nonagramos de muestra para llevar a cabo el análisis, y su alta especificidad en identificar sustancias desconocidas o confirmar la presencia de determinados compuestos en alguna muestra. Dicha especificidad radica en patrones de fragmentación característicos, los cuales pueden dar información acerca del peso y estructura molecular.

RESULTADOS Y ANALISIS



5.1-RENDIMIENTO.

Muestra	Gramos de monómero	Gramos de producto
dibenzotiofeno	2	1.44
2 tiofenmetilamina	5	0.7
4 (tiofen-2-yl)anilina	1.5	0.98
4-aminobifenilo	5	1.92
4(tiofen-3-yl)anilina	1.5	1.32
2-tiofenmetanol	5	4.61

Se obtuvo mayor cantidad de producto en casi todas las reacciones, excepto en el caso de la polimerización con el monómero que no contenía tiofeno (4-aminobifenil) y en la reacción con 2 tiofenmetilamina.

Además se observa que la mayor cantidad de producto se encuentra dentro de la reacción con 4(tiofen-3-yl) anilina, la cual puede ser explicada con el mecanismo de reacción, ya que la polimerización tiene lugar en la posición 2 del tiofeno dentro de la partícula monomérica.

5.2.-CONDUCTIVIDAD

1.- CONDUCTIVIDAD EN AGUA DESIONIZADA.

Muestra	Solubilidad	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
dibenzotiofeno	insoluble	---
2 tiofenmetilamina	soluble	1.38
4 (tiofen-2-yl)anilina	insoluble	--
4-aminobifenilo	Poco soluble	1.1
4(tiofen-3-yl)anilina	Soluble	1.45
2-tiofenmetanol	insoluble	--

*Todas las pruebas fueron realizadas a 21°C

Solo 3 muestras fueron solubles en agua desionizada, las cuales se consideran dentro de los estándares conductivos, debido a que la reacción nos conduce a tener polímeros en estado basal.

2.- CONDUCTIVIDAD EN PASTILLA.

					<i>MEDICION EN SOLIDO</i>	<i>PROMEDIO</i>
MUESTRA	t (cm)	I (A)	V (V)	Rs-g (Ohm cm)	Sigma (1/R) (S/CM)	S/CM
DBT	0.252	3.70E-06	1.20E-03	2.04E+02	4.91E-03	4.13E-03
		4.00E-06	1.90E-03	2.98E+02	3.35E-03	
4(tiofen-2-yl)anilina	0.141	2.50E-09	2.20E-03	5.53E+05	1.81E-06	8.31E-07
		3.10E-10	3.30E-03	6.69E+06	1.50E-07	
		6.40E-10	1.90E-03	1.87E+06	5.36E-07	
TiofenMetanol	0.193	1.67E-10	4.00E-05	1.50E+05	6.64E-06	5.01E-06
		1.70E-10	8.00E-05	2.96E+05	3.38E-06	

MEDICIONES DE RESISTIVIDAD A CUATRO PUNTAS:

$$R_s = F(V/I)$$

Dónde:

t=grueso de la pastilla.

I=Intensidad.

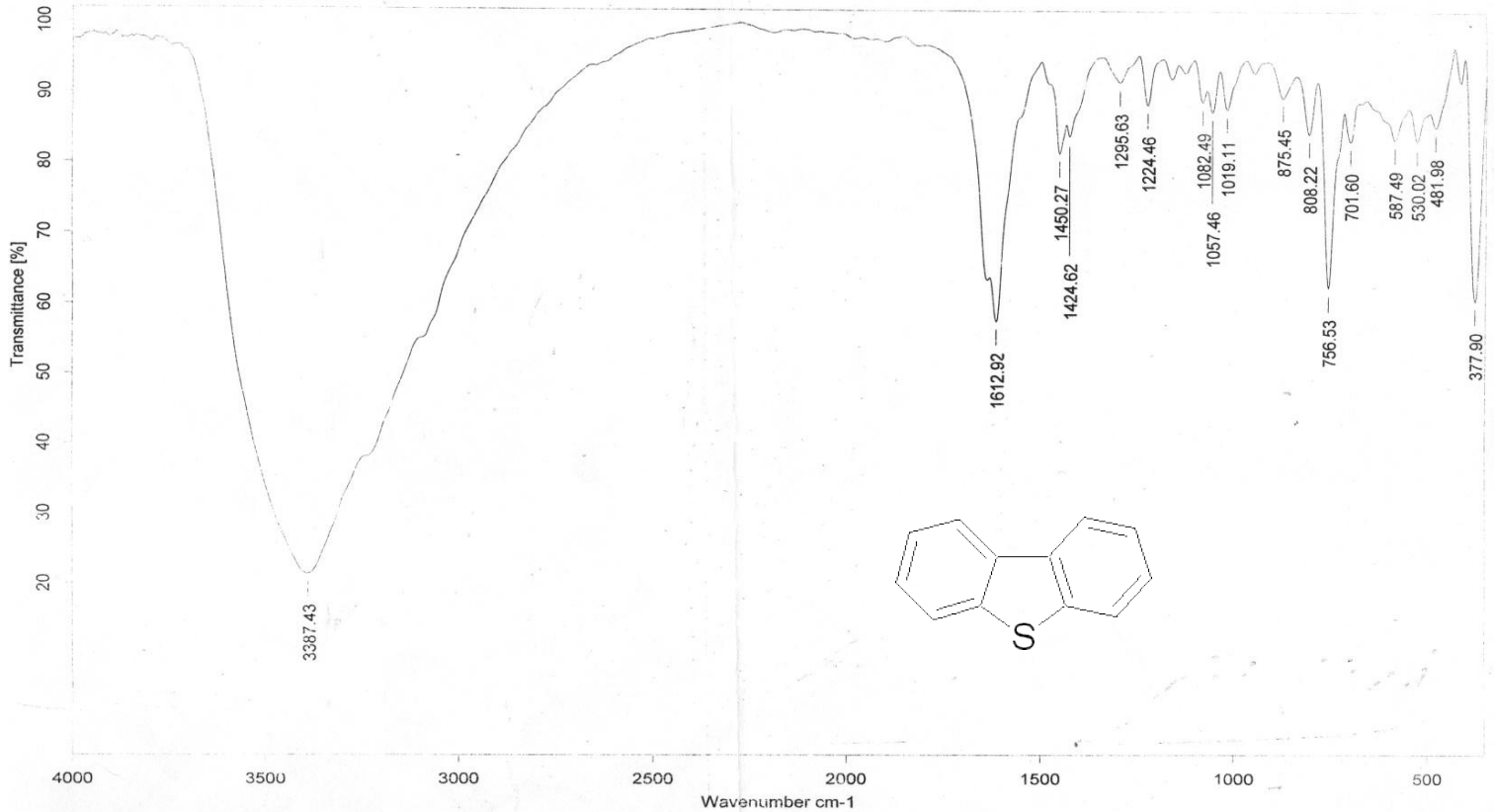
V=voltaje.

Rs=resistencia.

La conductividad de los productos no solubles en agua presento resultados similares a los productos solubles , excepto el caso de dibenzotiofeno que presento conductividad mayor similar a un polímero dopado.

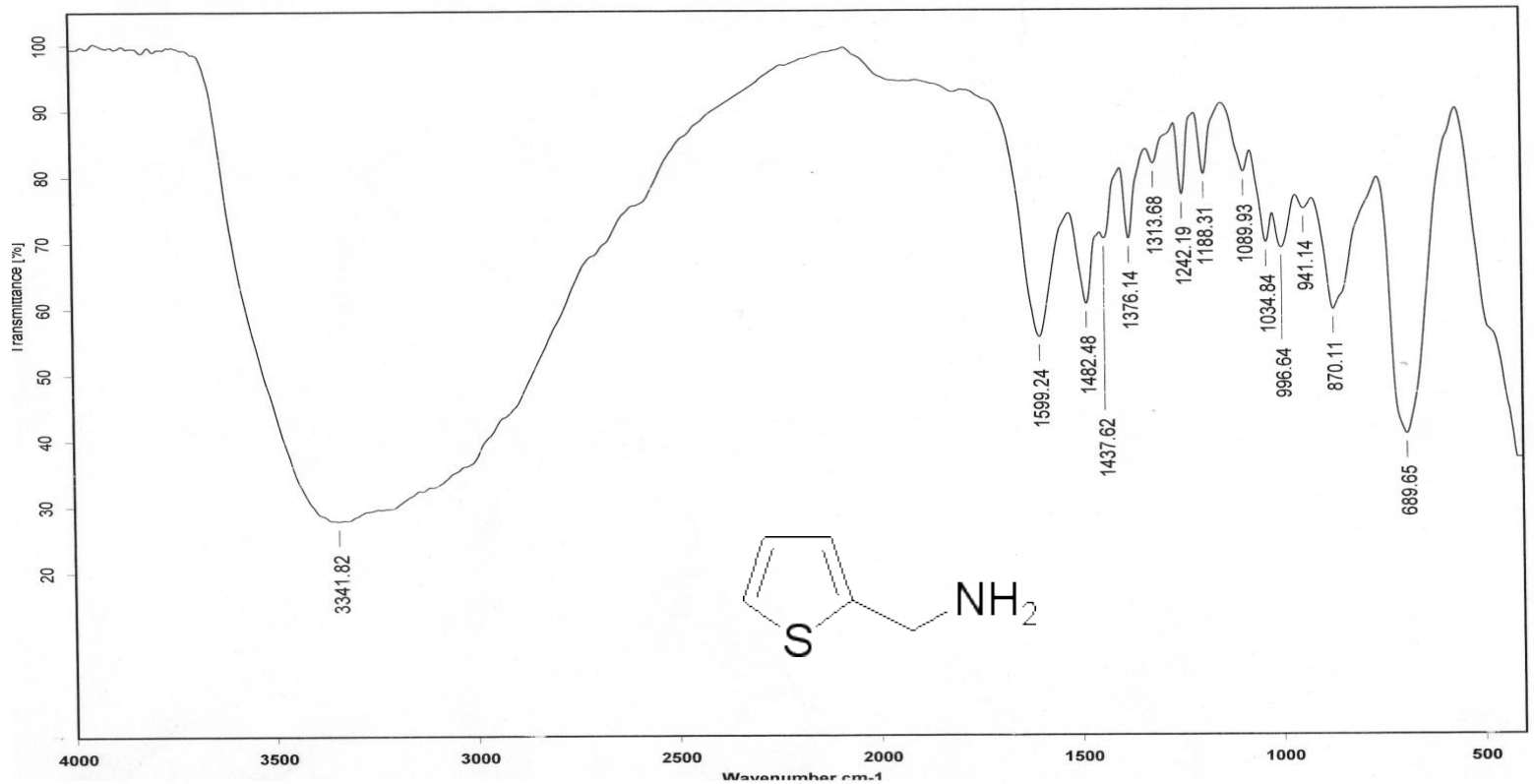
5.3.-ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

1.- DIBENZOTIOFENO



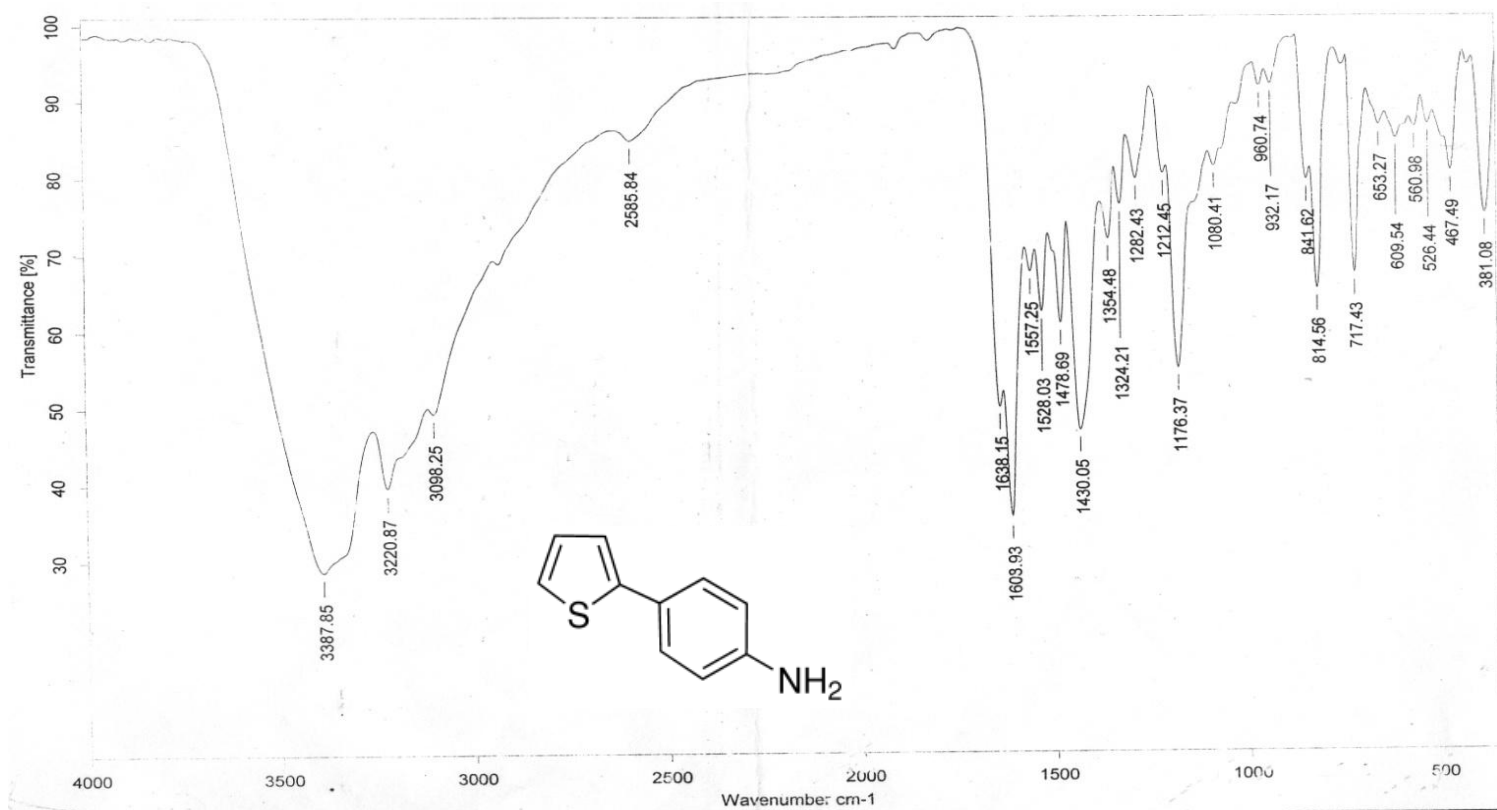
El espectro muestra una banda cercana a 860cm⁻¹, la cual indica la presencia del enlace C-S, además muestra una banda en 1612cm⁻¹ que es característica de los enlaces C=C dentro de un anillo aromático. Esta muestra en particular presenta una banda en 1224cm⁻¹ lo cual da presencia de polarones cargados en un politiofeno dopado, el cual puede ser causado por una estructura con regioregularidad alta (>94%).

2.- 2-TIOFENMETILAMINA



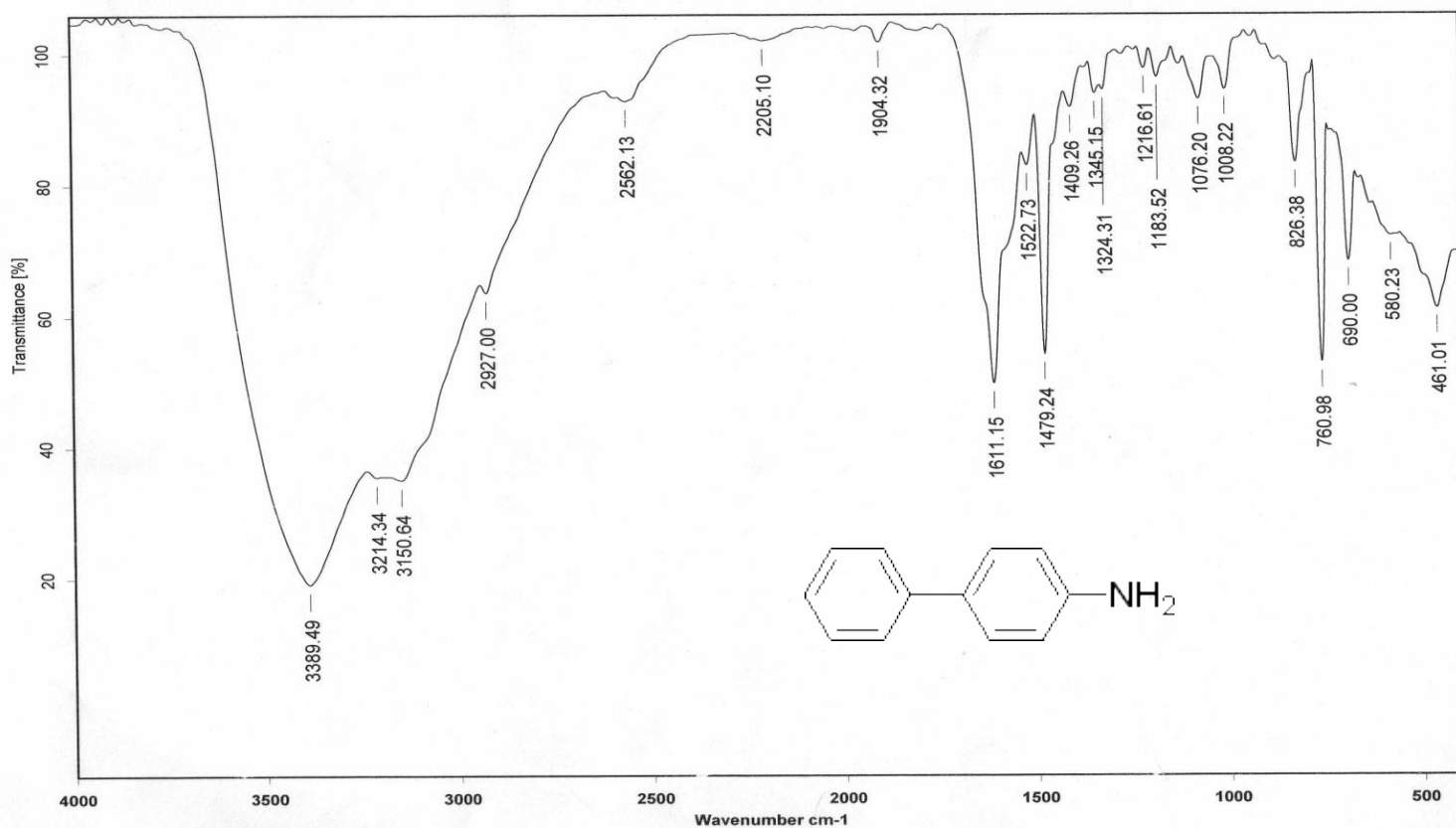
El espectro muestra que contiene un enlace C-S(cerca de 860 cm^{-1}) , además de presentar una banda cercana a 1600 cm^{-1} (enlace C=C aromático), por ultimo observamos una banda en 689 cm^{-1} , la cual nos indica la presencia de un grupo amino.

3.- 4(TIOFEN-2-YL) ANILINA.



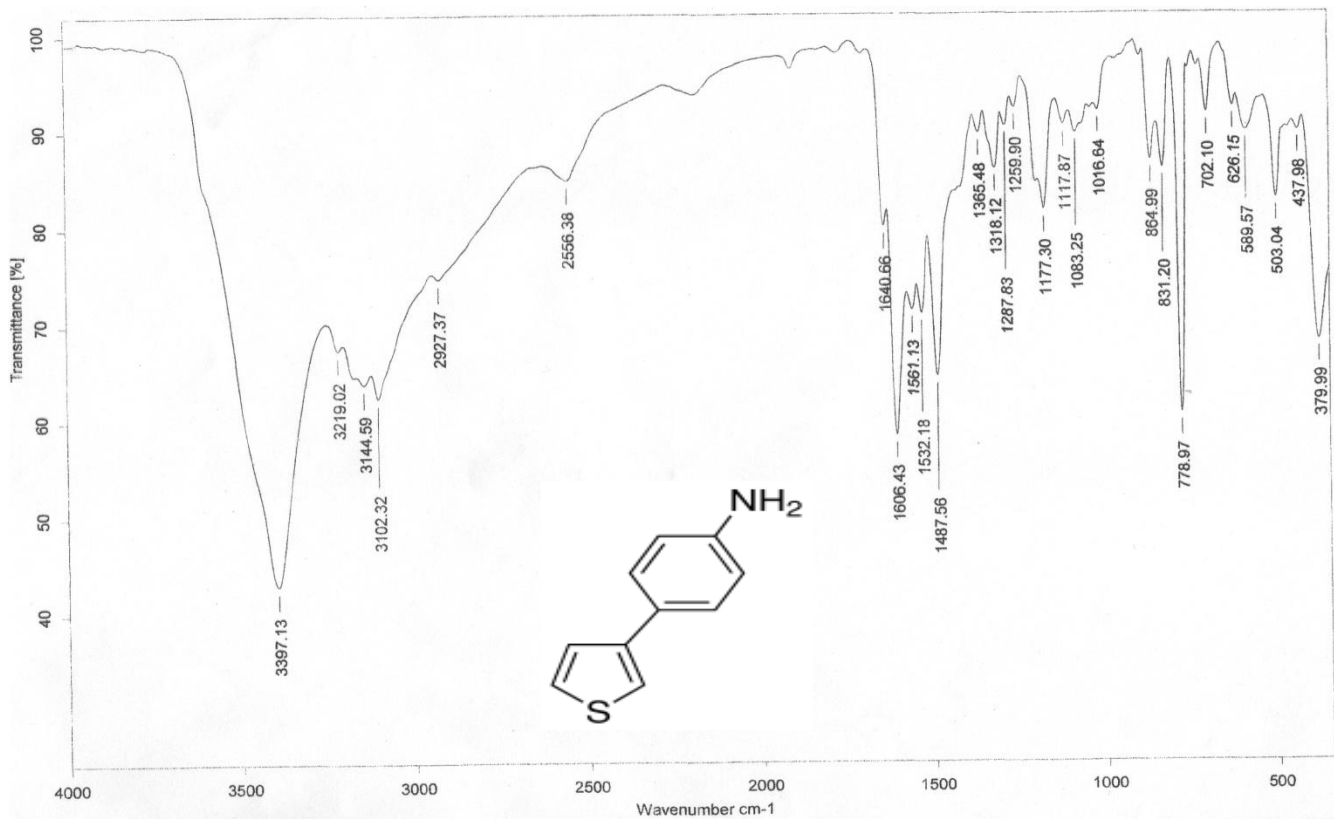
El espectro muestra una banda en 560 cm⁻¹, la cual nos indica la presencia de un enlace C-S característico de un tiofeno, otra banda en 1603 cm⁻¹ indica que la muestra presenta enlaces C=C aromáticos, lo cual se complementa con un enlace en 3098 cm⁻¹ que indica enlaces C-H dentro de un anillo aromático. El grupo amino es caracterizado por una banda en 653 cm⁻¹, la cual está dentro del rango de absorción para una amina.

4.- 4 AMINOBIFENIL



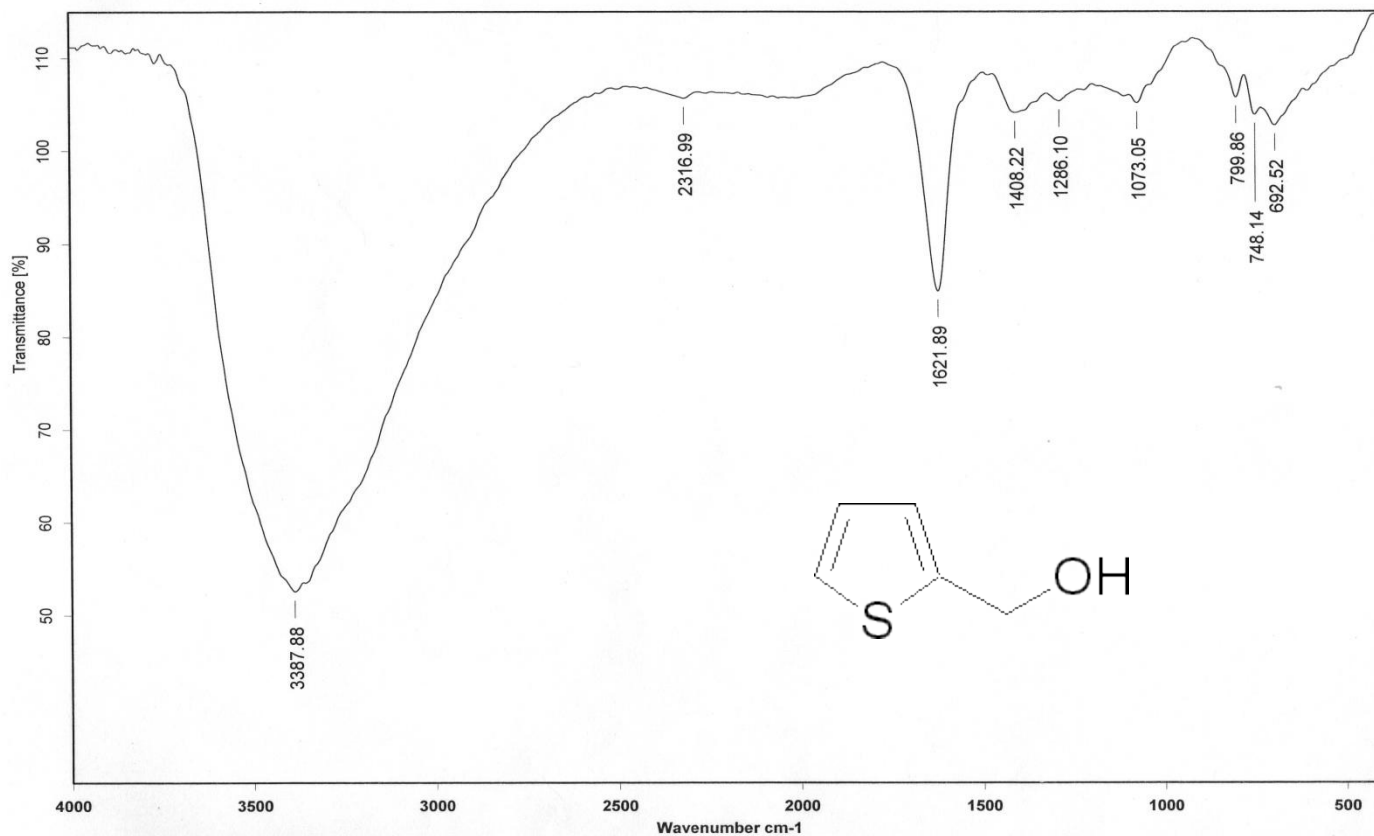
El espectro muestra una banda en 1611 cm-1, la cual nos indica la presencia de un enlace C=C aromático, la cual complementamos con una banda en 3150cm-1 que indica existencia de hidrógenos aromáticos. El grupo amino es caracterizado por una banda en 690 cm-1.

5.- 4(tiofen-3-yl)anilina



El espectro muestra una banda en 864 cm⁻¹, la cual nos indica que existe un enlace del tipo C-S, otra banda en 1606 cm⁻¹ indica que tenemos la presencia de enlaces C=C aromáticos, los cuales son complementados por la banda en 3102 cm⁻¹ que indica que tenemos hidrógenos aromáticos. El grupo amino no aparece caracterizado en el espectro (banda cercana a 660 cm⁻¹ o en 909 cm⁻¹).

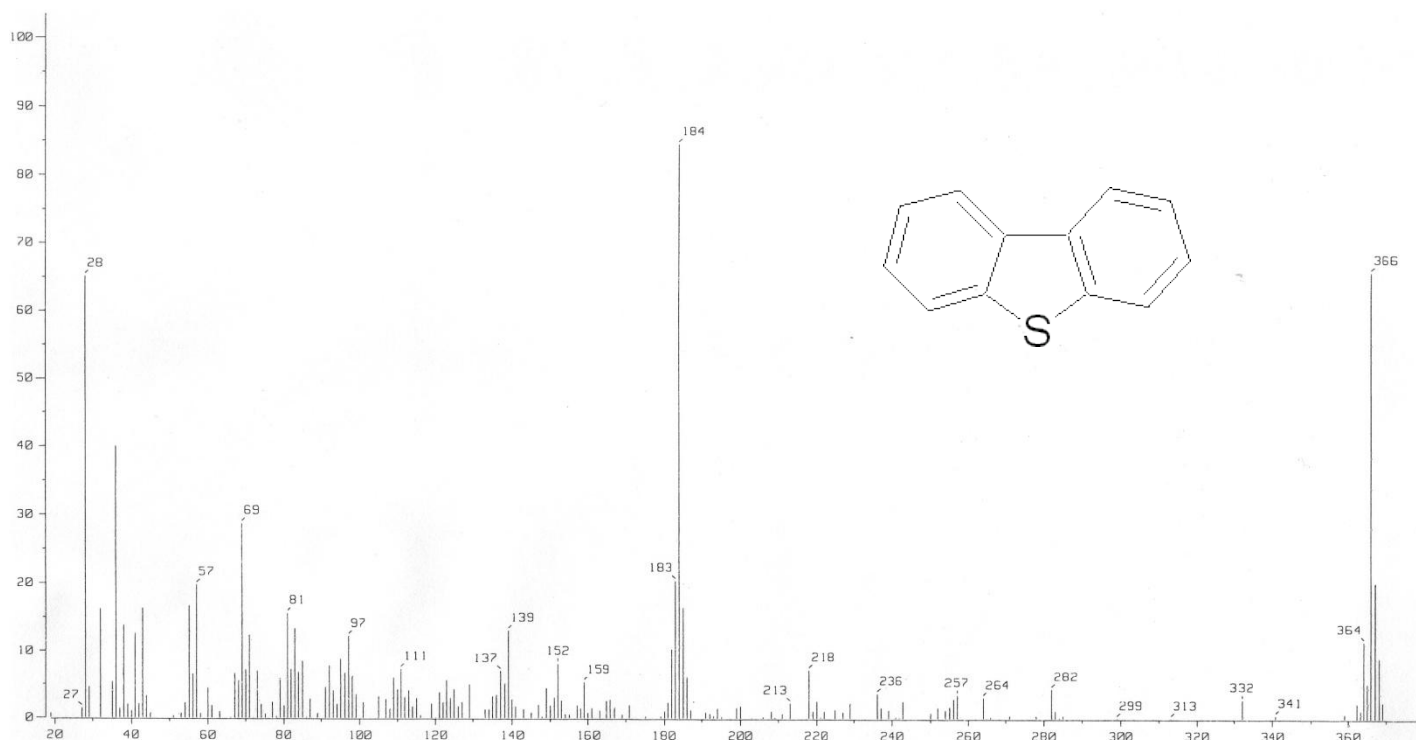
6.- 2 TIOFENMETANOL.



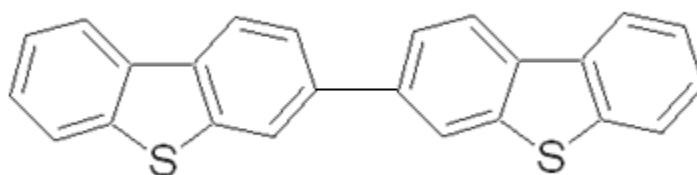
El espectro no muestra la banda que caracteriza el enlace C-S de los grupos tiofeno pero si muestra la banda que caracteriza los enlaces C=C aromáticos en 1621 cm^{-1} , otra banda en 1286 cm^{-1} indica que la muestra contiene un enlace C-O, el cual complementamos con una banda en 3387 cm^{-1} que indica que existe la presencia de un grupo O-H.

5.4.-ESPECTROMERIA DE MASAS.

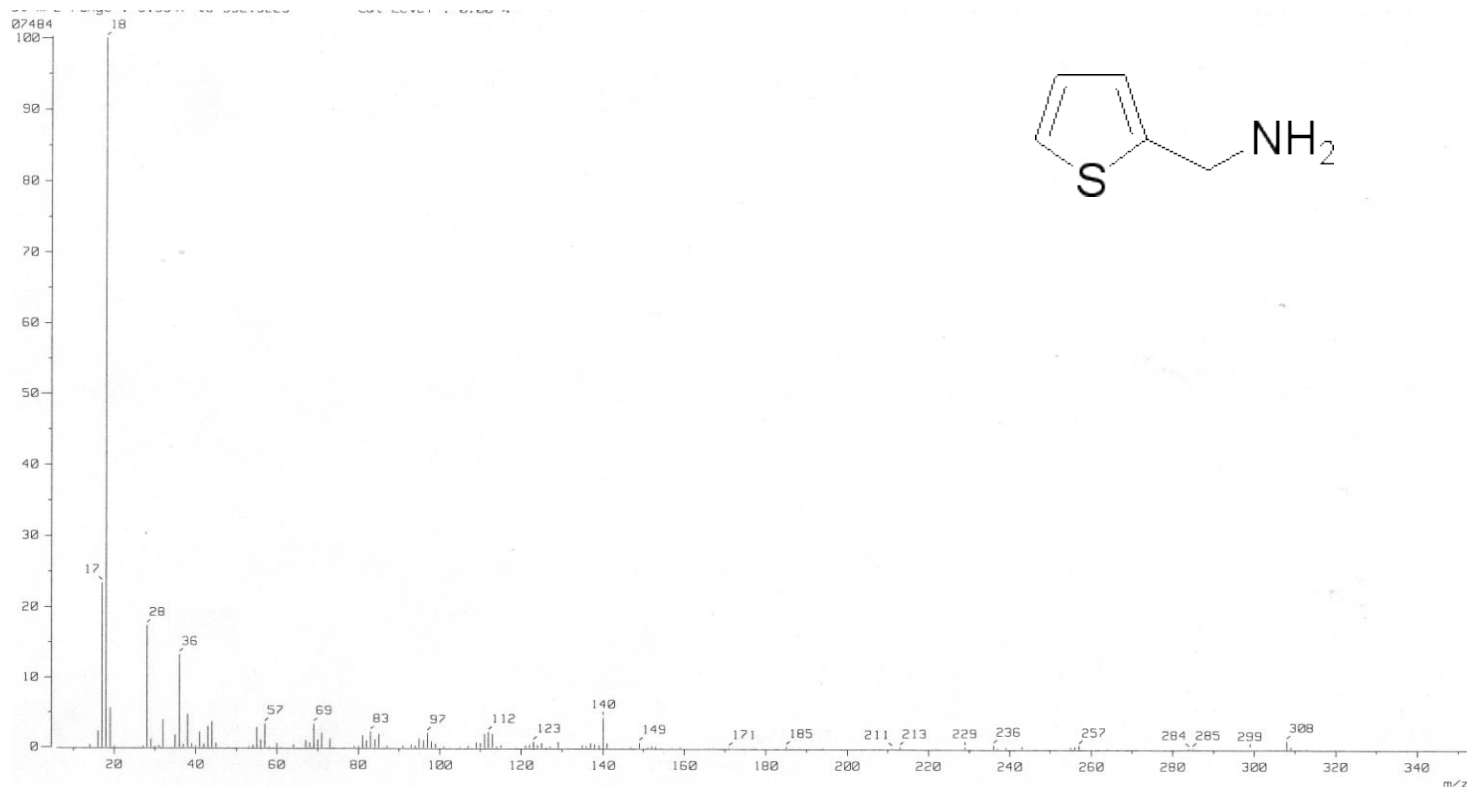
1.- DIBENZOTIOFENO.



Tomando en cuenta la masa de la unida monomeric (184 g/mol), el ion molecular de la muestra tiene una masa de $m/z = 366$, la cual nos describe que se tiene un dimer, el cual se justifica con las particiones que presenta el espectro, en especial la de $m/z = 184$, que es la masa del monómero.

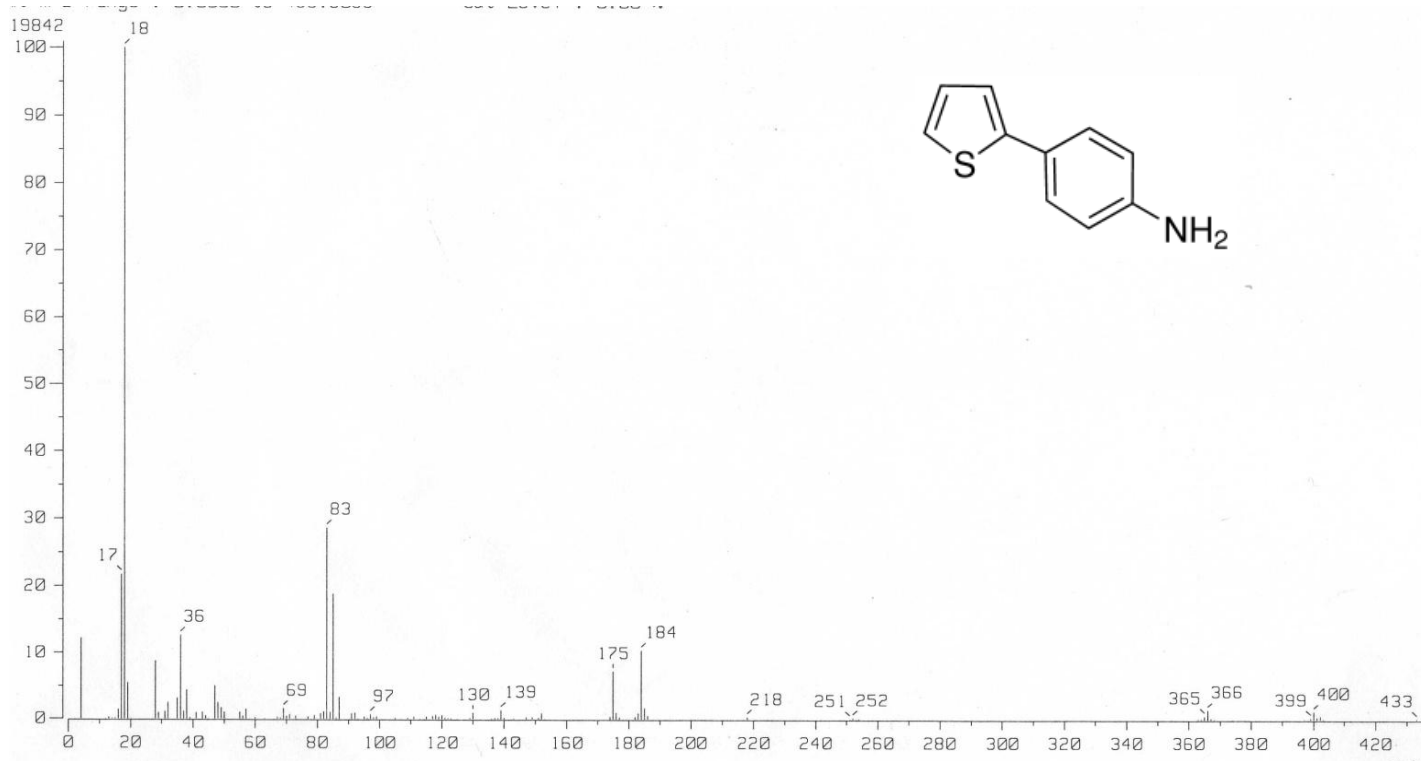


2.- 2 TIOFENMETILAMINA



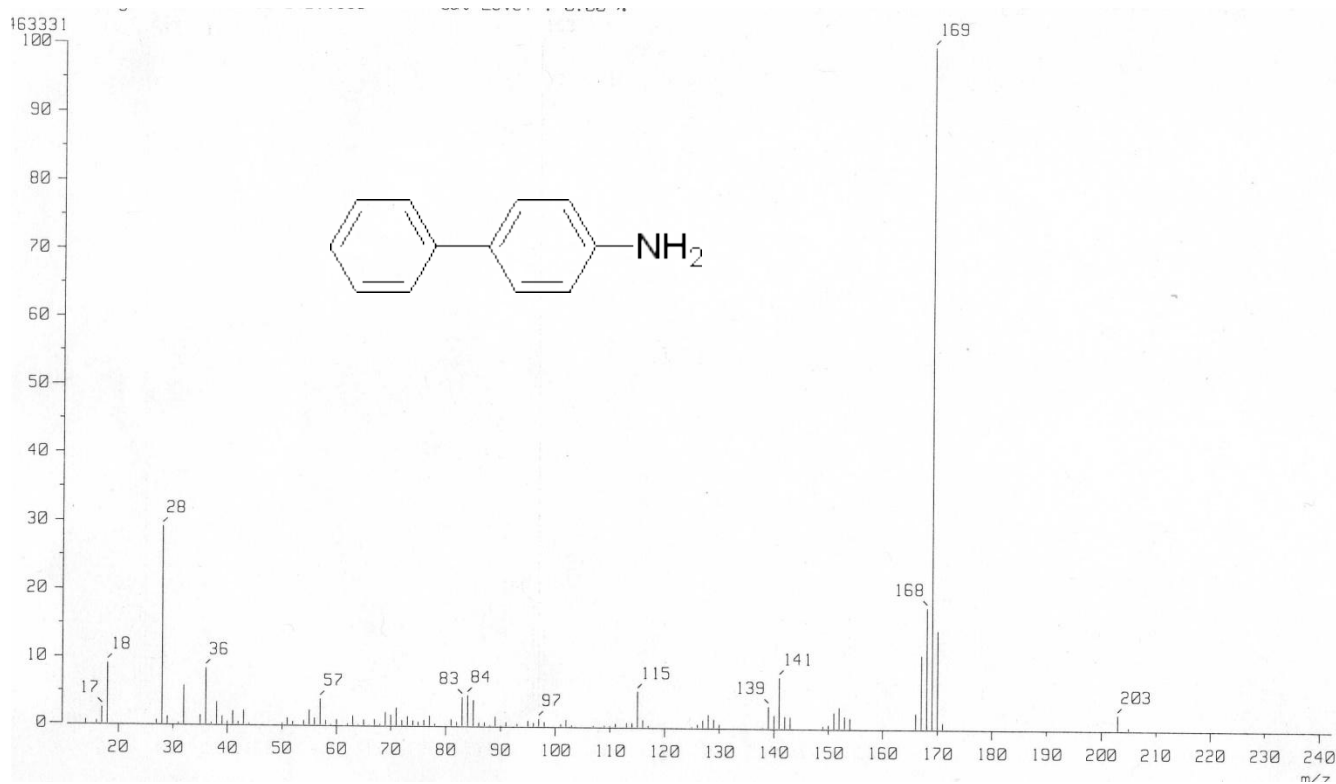
El espectro muestra una partición en $m/z = 112$, lo cual es evidencia que tenemos la estructura monomérica, otra partición en $m/z = 229$ indica que tenemos un dímero. Las particiones cercanas al ion molecular del espectro ($m/z = 308$) muestran que la formación de un trímero es posible.

3.- 4(tiofen-2-yl)anilina.



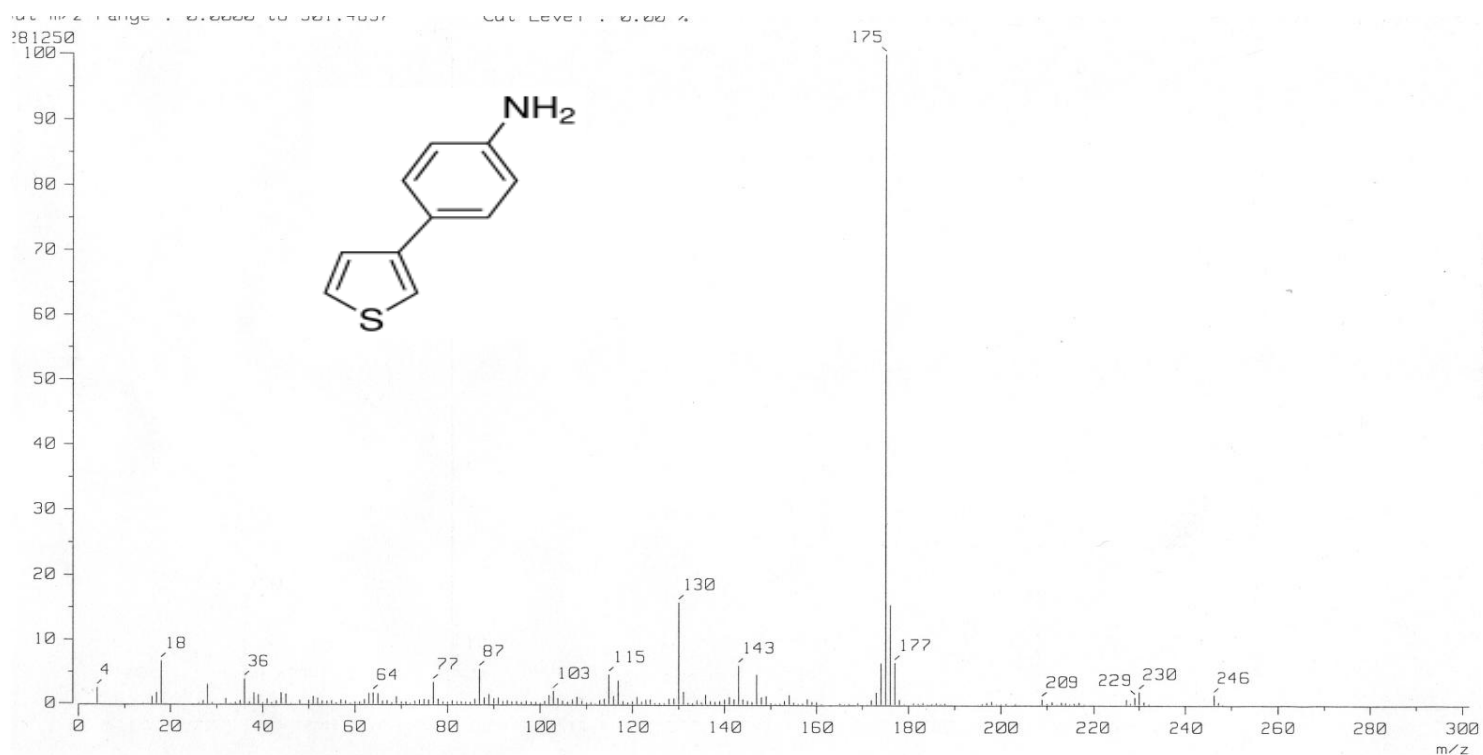
El espectro muestra una partición en $m/z = 175$, que indica la presencia de la unidad monomérica cuyo peso es de 175.25 g/mol. Otra partición con un valor de $m/z = 252$ puede ser por el añadido de un benceno a la estructura monomérica; las particiones cercanas al ion molecular de $m/z = 433$, señalan que otra estructura monomérica puede estar unida, dando lugar a un dímero.

4.- 4-aminobifenil



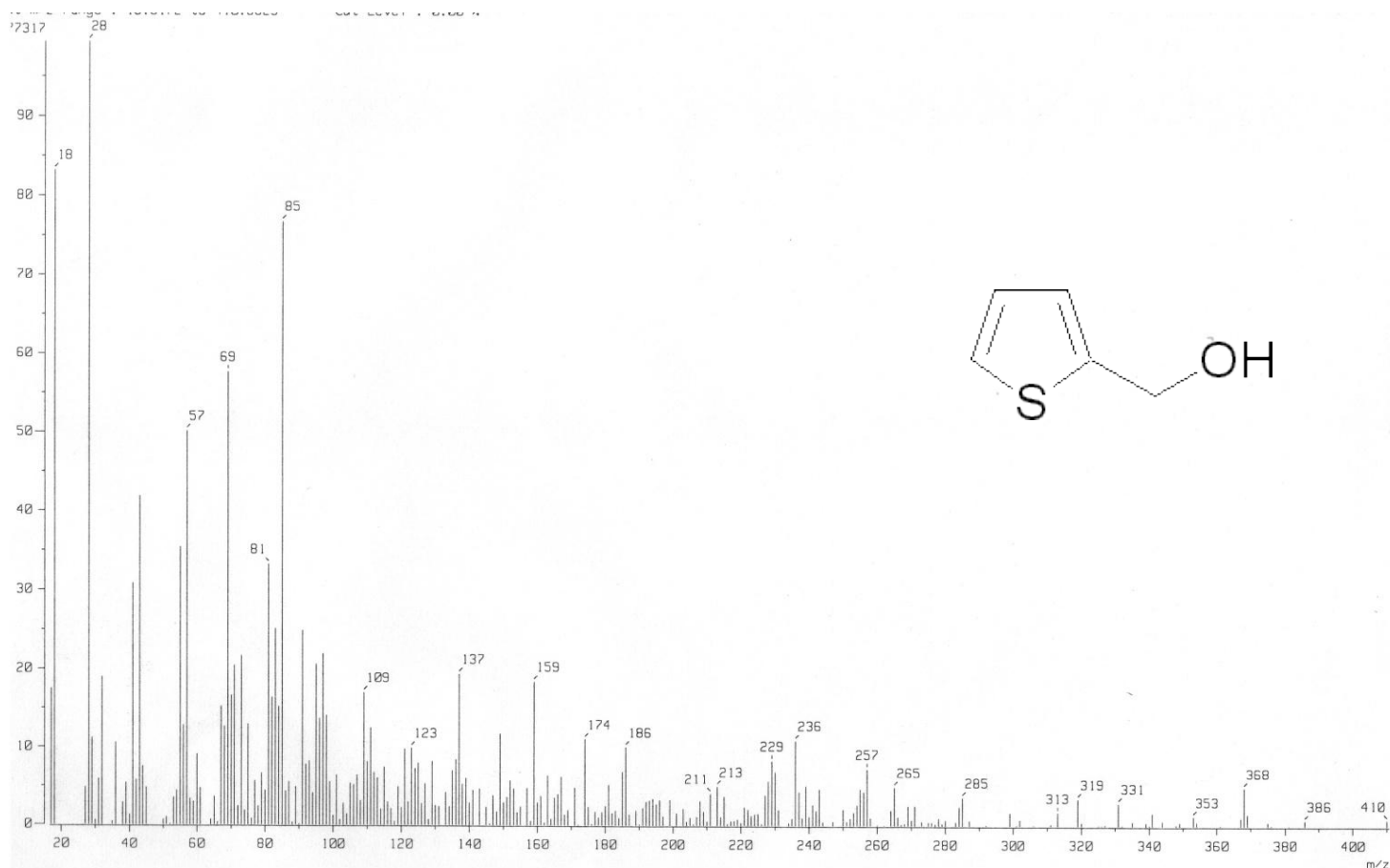
El espectro muestra que tenemos solamente el monómero, ya que su masa (169.22 g/mol) concuerda con la partición mostrada en ese mismo valor, este hecho es justificado con la intensidad que muestra (del 100 %).

5.- 4 (tiofen-3-yl)anilina.



El espectro muestra que tenemos la unidad monomérica, esto debido a que su masa (175.25 g/mol) concuerda con la partición que muestra en ese mismo valor, dato que es justificado además por la intensidad que muestra.

6.- 2 tiofenmetanol.



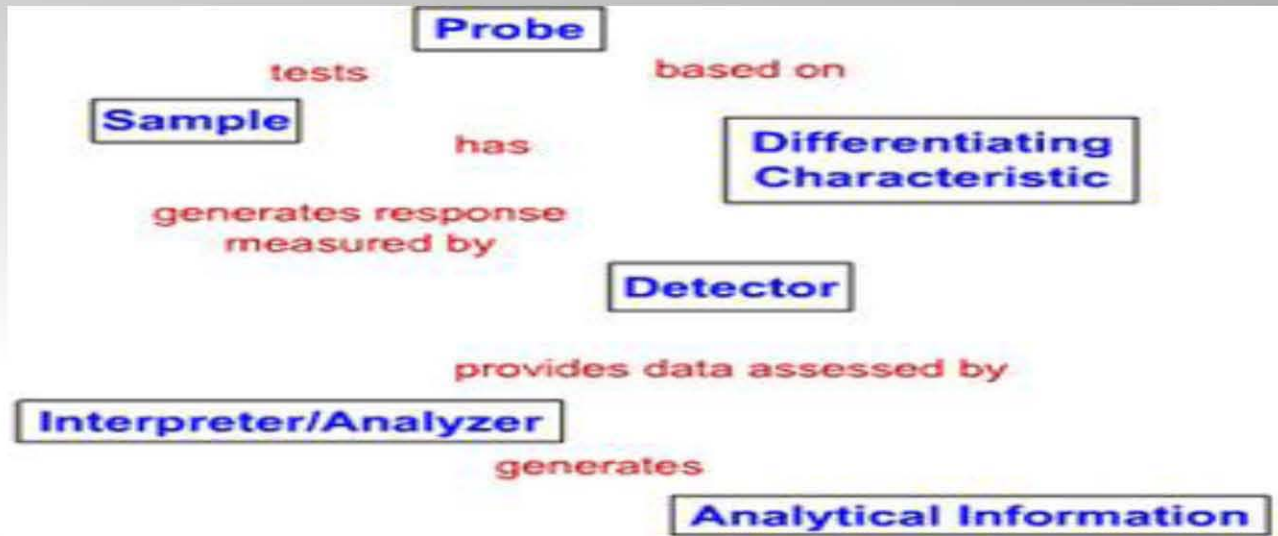
El espectro muestra que tenemos la presencia de 4 unidades monomericas unidas, esto debido a que las particiones $m/z= 229$ y $m/z= 331$ prueban la existencia de dímeros y trímeros, además el ion molecular ($m/z = 410$) indica que otra unidad monomericas está unida a la estructura.

BIBLIOGRAFIA:

[1] 1985 J. Phys. C: Solid State Phys. 18 L555.

[2] A.D. Dolan et al, Eur .J. Mass Spectrom. 6.241-249(2000).

CONCLUSIONES



6.1 RESULTADOS DE LA REACCIÓN.

Aunque la reacción de Sugimoto con burbujeo de aire es reportado como el mejor medio para obtener altas conversiones, las pruebas de resonancia muestran que el producto en algunos casos no reacciona, especialmente en monómeros que no contienen tiofeno. Las reacciones que dieron lugar a dímeros, trímeros y tetrámeros, tuvieron cantidades de producto diferentes, debido a que la naturaleza de los monómeros y el añadir una relación fija de catalizador sin analizar el riesgo de sobreoxidación pudo interferir en la reacción de polimerización.

Algunos resultados de tesis anteriores reflejan que al tener un porcentaje mayor de impregnación de cloruro férrico los productos pueden tener menos conductividad y ser más inestables, esto debido a que el tipo de reacción puede provocar una oxidación masiva que altere el producto.

6.2 CONDUCTIVIDAD.

De los productos que dieron lugar a dímeros, trímeros y tetrámeros (reacciones con éxito), dos de los productos presentaron conductividades dentro de lo normal para polímeros no dopados (2 tiofenmetilamina y 4 (tiofen-2-yl)anilina), pero en el caso del dimero de dibenzotiofeno con una conductividad de 4.13 mS y del tetrámero de 2 tiofenmetanol con 5 μ S, presentan valores típicos de la conductividad del politiofeno dopado (alrededor de 6 μ S) y mayores.

La polimerización de Sugimoto puede tener regioregularidad de 94% (conformación HT), lo cual aumenta la conductividad en formas no dopadas.

Resultados de tesis anteriores muestran los siguiente :

Muestra	S_{cm}^{-1}
Politiofeno ($FeCl_3$ anhidro)	2.61×10^{-6}
Politiofeno ($FeCl_3$ anhidro dopado con ac. P-toluensulfonico)	1.15×10^{-2}
Politiofeno ($FeCl_3$ anhidro dopado con HCl)	8.57×10^{-3}
Politiofeno ($FeCl_3$ anhidro soportado en MM)	1.076×10^{-7}
Politiofeno ($FeCl_3$ anhidro soportado en MM y dopado con ac. P-toluensulfonico)	1.06×10^{-3}
Politiofeno ($FeCl_3$ anhidro soportado en MM y dopado con HCl)	9.74×10^{-4}
Politiofeno ($FeCl_3$ anhidro soportado en MM, dopado con ac. P-toluensulfonico). Medición tomada en presencia de luz solar.	9.87×10^{-3}
Politiofeno ($FeCl_3$ hexahidratado soportado en MM)	5.64×10^{-7}
Politiofeno ($FeCl_3$ hexahidratado soportado en MM y dopado con ac. P-toluensulfonico)	8.11×10^{-4}
Politiofeno ($FeCl_3$ hexahidratado soportado en MM y dopado con HCl)	2.56×10^{-4}
Politiofeno ($FeCl_3$ hexahidratado soportado en MM, dopado con ac. P-toluensulfónico. Medición tomada en presencia de luz solar.	9.63×10^{-4}

Esto confirma que a pesar de tener un método de síntesis con buenos resultados, las conductividades suelen variar de un proceso de dopado a uno que no contiene ningún dopante , esto además es afectado por la estructura monomérica con la cual se trabaja.

Esta comparación es fundamental y refleja que los Politiofenos pueden tener variaciones en su conductividad por más de un factor, mismos que no pueden ser controlados.

6.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.

Todos los productos, presentaron los grupos funcionales que los caracterizaban, lo cual refleja que ninguno de los monómeros sufrió cambios aun cuando estos no reaccionaron.

La literatura muestra que suelen presentarse problemas debido a que para la síntesis usando cloruro ferrico anhidro, el resultado negativo se debe a que este compuesto tiende a hidratarse al contacto con el medio ambiente lo que lo hace sumamente inestable 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 atmosfera de nitrogeno, se obtiene un precipitado marrón, si presenta las bandas características.

6.4 ESPECTROMETRIA DE MASAS.

Los resultados fueron evidencia del grado de polimerización dentro de las reacciones exitosas, las cuales presentaron desde la unión de dos unidades monoméricas (dímeros), hasta unidades con cuatro monómeros. Esto refleja que la preferencia de polimerización en la posición 2 del tiofeno, puede ser cambiada, lo cual es señal de una baja regioregularidad dentro de los productos.

Una baja regioregularidad puede causar que no exista un grado alto de polimerización e incluso una baja conductividad.