



POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE
MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

***“Síntesis y caracterización de nuevos politiofenos que
contienen cromóforos fotoactivos”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

ICM ALDO RAFAEL VAZQUEZ ARCE

Tutor: Dr. Ernesto Rivera García

México, D. F.

2012





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.

AGRADECIMIENTOS

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

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

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

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

A CONACYT por la beca otorgada durante 2 años y el financiamiento brindado a través del proyecto 128788.

Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal por el apoyo económico otorgado para la realización de este proyecto.

A PAPIIT por la beca otorgada durante 6 meses (Proyecto IN-105610).

A la UNAM por darme formación académica.

DEDICATORIA

A mis padres Rafael y Verónica por su apoyo, comprensión y motivación para continuar con mis estudios.

A mis hermanos, Leonel, Alan, Omar Larisa y Cynthia por su invaluable apoyo y numerosas experiencias.

A mi hijo Ricardo por ser la motivación y proyecto de vida más importante.

A Carolina por su amor, comprensión, lealtad y compañía en los momentos difíciles así como también en los más felices.

A mis amigos y compañeros durante la maestría por compartir su experiencia, conocimiento y y sobre todo su amistad.

Al Dr. Gerardo Zaragoza por sus consejos, amenas charlas y sobre todo por su incondicional amistad.

RESUMEN

En este trabajo, se reporta la síntesis y caracterización de nuevos politiofenos que contienen unidades de porfirina. Estos nuevos politiofenos fueron preparados vía polimerización oxidativa utilizando FeCl_3 y posteriormente caracterizados por técnicas espectroscópicas de $^1\text{H-NMR}$ y GPC. Las propiedades ópticas fueron estudiadas a través de espectroscopia de absorción y emisión. La incorporación de grupos porfirinas hace posible modificar la cadena conjugada de politiofeno y por lo tanto su absorción en la región UV-vis. Los espectros de absorción del polímero muestran las bandas esperadas (Soret 420 nm, bandas Q a 519, 555, 597, 679 y una banda del tiofeno a 280 nm). Cuando la estructura de la cadena se aproxima a la planaridad muestran un máximo de emisión a 650 nm. Estos politiofenos son prominentes prospectos en el desarrollo de nuevos sensores debido a que presentan termo, iónico y solvatocromismo.

ABSTRACT

In this work, we report the synthesis and characterization of novel polythiophenes containing porphyrin units. These new polymers were prepared via oxidative polymerization using FeCl_3 and were further characterized by $^1\text{H-NMR}$ and GPC spectroscopies. The optical properties were evaluated by absorption and emission spectroscopy. The introduction of porphyrins is able to modify the conformation of the conjugated polythiophene backbone and its absorption in the UV-vis region. The absorption spectra of the polymers exhibit the expected bands (Soret band at 422 nm, Q bands at 519, 555, 597, 679 nm, and thiophene band at 452 nm). When the polymer backbone adopts a nearly planar conformation these polymers show a maximum emission band at 650 nm. These polythiophenes are promising prospects in development of novel sensors since they are thermo, ionic and solvatochromic.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN 1

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES 4

2.1 Polímeros conductores 4

2.2 Politiofenos 5

2.3 Síntesis de politiofenos 5

2.3.1 Síntesis química 5

2.3.2 Síntesis electroquímica 7

2.4 Polialquiltiofenos 9

2.4.1 Síntesis química de polialquiltiofenos 9

2.5 Regiorregularidad 10

2.5.1 Regioregularidad de alquiltiofenos 10

2.6 Porfirinas 14

2.6.1 Precedente en la síntesis de porfirinas 14

2.6.2 Propiedades fotofísicas de las porfirinas 17

2.7 Sistemas Tiofeno-Porfirina 20

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS 22

OBJETIVOS 22

3.1 Objetivo general 22

3.2 Objetivos particulares 22

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL 23

4.1 Reactivos y disolventes 23

4.2	Síntesis del 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina.....	24
4.2.1	Bromación del 3-(2-etanol)-tiofeno.....	24
4.2.2	Síntesis de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina.....	26
4.2.3	Reacción de Williamson.....	27
4.3	Síntesis de los polímeros.....	28
4.3.1	Síntesis del homopolímero (HP)	28
4.3.2	Síntesis del copolímero (CP 4:1)	29
4.3.3	Síntesis del copolímero (CP 2:1)	30
CAPÍTULO 5		
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....		
5.1	Síntesis de monómeros y polímeros.....	32
5.2	Síntesis y caracterización de porfirinas A ₃ B.....	33
5.3	Caracterización de 5-(4-hidroxifenil)10,15,20-trisfenilporfirina	35
5.4	Caracterización de 3-(2 bromoetil)-tiofeno	38
5.5	Caracterización de 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina.....	39
5.6	Caracterización del copolímero 4:1.....	43
5.7	Pesos moleculares.....	44
5.8	Propiedades ópticas de los compuestos	45
5.9	Espectros de absorción	45
5.10	espectros de fluorescencia	48
CAPÍTULO 6		
CONCLUSIONES		
CAPÍTULO 7		
REFERENCIAS		
ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.		
	Figura 1.1 poli (4-metil-3-(26-(19-fenoxi)-30,34,38-(1,3-diterbutilbenceno)) tetra(oxietilén) oxitiofeno)	2
	Figura 2.1 Polímero sintetizado por Yamamoto	5

Figura 2.2 Polímero sintetizado por Wudl	5
Figura 2.3 Polímero Sintetizado por Sugimoto.....	6
Figura 2.4 Mecanismo de polimerización electroquímica	8
Figura 2.5 Polímero obtenido por acoplamiento cruzado Kumada	9
Figura 2.6 Polimerización oxidativa de alquiltiofenos	10
Figura 2.7 Distribución de acoplamientos en polimerización de alquiltiofenos	11
Figura 2.8 Ruta de síntesis de McCullough	12
Figura 2.9 Síntesis de Rieke y Chen	13
Figura 2.10 Ordenamiento cristalino de polialquiltiofenos	14
Figura 2.11 Tipos de porfirina.....	15
Figura 2.12 Síntesis de porfirina y subproductos de polimerización	16
Figura 2.13 Diagrama de orbitales moleculares de Gouterman que explica las transiciones del compuesto ZnOEP.....	18
Figura 2.14 Espectro de absorción de Zn-TPP	18
Figura 2.15 Espectro de emisión de Zn-TPP obtenidos para excitar a $\lambda_{exc} = 420$ nm	19
Figura 2.16 Ruta de síntesis de monómeros y polímeros.....	19
Figura 4.1 Ruta de síntesis para la bromación del 3-(2-etanol)tiofeno.....	25
Figura 4.2 Ruta de síntesis para la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20 trisfenilporfirina	26
Figura 4.3 Reaccion de Williamson para la obtención del monómero 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil) 10,15,20-trisfenilporfirina.....	27
Figura 4.4 Ruta sintética del Homopolímero 3-dodecil-tiofeno.....	28
Figura 4.5 Ruta sintética del Copolímero en relación (4:1) de 3-dodecil-tiofeno y 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina	29
Figura 4.6 Ruta sintética del Copolímero en relación (2:1) de 3-dodecil-tiofeno y 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina	30
Figura 5.1 Ruta de síntesis de monómeros y polímeros.....	32
Figura 5.2 Productos obtenidos de la reacción de Linsey	34
Figura 5.3 Asignacion de protones según el heteroátomo y carbono de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20 trisfenilporfirina.....	35

Figura 5.4 Espectro de ^1H RMN de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20 trisfenilporfirina.....	36
Figura 5.5 Espectro ampliado de ^1H RMN de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20 trisfenilporfirina.....	37
Figura 5.6 Asignación de protones según el carbono del 3-(2 bromoetil) tiofeno	38
Figura 5.7 Espectro de ^1H RMN del 3-(2 bromoetil) tiofeno	39
Figura 5.8 Asignación de protones según el carbono del 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20 trisfenilporfirina.....	40
Figura 5.9 Espectro de ^1H RMN del 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno	41
Figura 5.10 Espectro ampliado de ^1H RMN del 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno	42
Figura 5.11 Copolímero (4:1)	43
Figura 5.12 Espectro ^1H RMN de copolímero (4:1)	44
Figura 5.13 Espectro de absorbancia del monómero M1	46
Figura 5.14 Espectro de absorbancia del CP4:1	47
Figura 5.15 Espectro de emisión del monómero M1	48
Figura 5.16 Espectro de emisión del CP4:1	49
TABLAS	
Tabla 5.1 Propiedades ópticas	21

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

En los años 70 el descubrimiento de los polímeros conductores por parte de Heeger, MacDiarmid y Shirakawa ^[1] (Premio Nóbel de Química 2000) revolucionó el campo de la química de polímeros. Al oxidar o reducir polímeros orgánicos conjugados, éstos presentaban conductividades eléctricas cercanas a las de los metales. Desde entonces, el campo de los oligómeros y polímeros conjugados ha experimentado una evolución inimaginable, convirtiendo lo que eran sistemas meramente exóticos en productos comerciales.

El interés actual en el campo de la electrónica y la optoelectrónica molecular basadas en sistemas orgánicos conjugados va desde la producción de plásticos conductores hasta la explotación de las propiedades ópticas no lineales (de segundo y tercer orden) y semiconductoras. Por ejemplo, en transistores de efecto de campo (OFED), diodos emisores de luz (OLED), láseres de estado sólido o células fotovoltaicas. Estos nuevos semiconductores de base orgánica están formados por ensamblados de moléculas unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals, lo que implica que las propiedades del sólido están gobernadas directamente por las propiedades de las moléculas individuales. Esto puede tener una ventaja fundamental respecto a sus homólogos inorgánicos (aun dominantes en tecnología actual) debido a que podemos controlar sus estructuras mediante ingeniería molecular (síntesis orgánica). Esto posibilita una enorme capacidad de modulación de las propiedades electrónicas, las cuales pueden ser prediseñadas y obtenidas *ad hoc* para ofrecer materiales *a la carta*, perfectamente adaptados a la función requerida. Más ventajas derivadas del uso de moléculas orgánicas son el desarrollo de dispositivos ultraligeros y portátiles, la necesidad de bajas potencias de uso y de temperaturas de proceso (menor consumo energético) o la compatibilidad funcional con sustratos baratos y ligeros. Para el caso de dispositivos OLEDs, destacan la capacidad de obtener pantallas flexibles, más brillantes y con amplios ángulos de visión, entre otros.

La actividad de nuestro grupo de investigación, fundamentalmente se ha centrado, en parte, en el estudio de polímeros y oligómeros conjugados derivados del tiofeno. Dos razones principales que justifican el extraordinario desarrollo de estos sistemas son: 1) la posibilidad de obtenerlos con un alto grado de pureza, y 2) mayor capacidad de control de las propiedades de estado sólido, debido a que ambos requisitos son críticos en electrónica y optoelectrónica.

A partir de las propiedades y metodologías para el desarrollo de nuevos politiofenos, nos hemos dado a la tarea de sintetizar nuevos polímeros que contienen cromóforos fotoactivos, en particular las porfirinas. En años recientes, se desarrollaron nuevos sistemas tiofeno-porfirina dentro de nuestro grupo de investigación.^[55]

Con base en estos sistemas, se procedió a la síntesis de un nuevo monómero el 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina (M1) el cual se copolimerizó con el 3-dodecil-tiofeno (M2) a través de una polimerización oxidativa generando el copolímero CP4:1; todas estas especies fueron caracterizadas por resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) y GPC. Las propiedades ópticas y fotofísicas de los compuestos fueron estudiadas a través de espectroscopía de absorción y fluorescencia. De manera general, en el espectro de absorción del M1 muestra 5 bandas en $\lambda = 285$ nm asociada al tiofeno, $\lambda = 420$ nm asociada a la banda de Soret, y en $\lambda = 519, 555, 597$ y 674 nm respectivamente las bandas Q. De igual manera para CP4:1 aparecen las bandas características de la porfirina así como un ligero ensanchamiento de la banda de Soret a $\lambda = 420$ nm debido al tiofeno copolimerizado. Para el espectro de fluorescencia de la especie M1 se muestran 2 bandas la primera en $\lambda = 650$ nm y la segunda ubicada en $\lambda = 720$ nm, características de la unidad de porfirina. Para la especie CP4:1 aparecen estas mismas bandas, además de una banda a $\lambda = 610$ nm correspondiente al tiofeno copolimerizado.

Finalmente todos estos resultados sugieren que los politiofenos funcionalizados con unidades de porfirinas son altamente prometedores, ya que estos sistemas se pueden usar para la elaboración de OLEDs, celdas solares, como catalizadores e, incluso en terapia fotodinámica.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Polímeros conductores

La historia nos ha mostrado más de una vez que un error humano, o una casualidad afortunada, puede ser el punto de partida de un gran avance científico. A principios de los años 70, un estudiante del profesor H. Shirakawa estaba realizando la síntesis de poliacetileno a partir de acetileno gaseoso. Durante el proceso de polimerización añadió 1000 veces más catalizador del que era necesario, lo que provocó cambios importantes en la estructura del polímero obtenido, dando lugar a un producto que presentaba una conductividad eléctrica inusualmente elevada. Pocos años después, Shirakawa, MacDiarmid y Heeger^[1] publicaron dos artículos en los que mostraban que la conductividad del poliacetileno podía aumentar mil millones de veces al doparlo con vapores de yodo. El descubrimiento de los polímeros conductores les valió el Premio Nobel de Química 2000, y este descubrimiento fue el precursor de la síntesis de más de un centenar de polímeros capaces de conducir corriente eléctrica.

El hallazgo de los polímeros conductores, también denominados metales sintéticos, cambió de forma radical la visión que se tenía de los materiales poliméricos y, en particular, de sus posibles aplicaciones. Para tomar conciencia de ello, basta con pensar que la utilización de polímeros conductores permite combinar, en un sólo material, las propiedades eléctricas de los conductores metálicos clásicos con las múltiples ventajas de los plásticos—inercia química, baja densidad, bajo costo y procesabilidad. Esta posibilidad ha llevado incluso a la sustitución de piezas metálicas por componentes poliméricos en muchas aplicaciones. En los últimos años se ha intensificado de forma especial la investigación en polímeros conductores heterocíclicos, que pueden ser sintetizados tanto química como electroquímicamente,^[2] ya que a ellos pueden agregarse distintos grupos funcionales y diferentes grupos dopantes que permiten

regular convenientemente sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas.^[3] Entre los polímeros heterocíclicos destacan los polímeros a base de anillos de pirrol, furano y tiofeno, pues poseen buena estabilidad ambiental excelente además de excelentes propiedades eléctricas y ópticas.^[3,4] Por ello, sus aplicaciones actuales son numerosas: baterías orgánicas, visores electrocrómicos, sensores químicos, diodos emisores de luz.

2.2 Politiofenos

Los politiofenos (PT) son una familia de polímeros resultado de la reacción de polimerización del tiofeno, un heterociclo sulfurado, que puede llegar a ser conductor cuando se agregan o se sustraen electrones a los orbitales p conjugados mediante una reacción de dopaje. La propiedad más destacable de estos materiales, su conductividad eléctrica, es el resultado de la deslocalización de electrones a lo largo de la cadena π -conjugada del polímero - de ahí su calificación de “metales sintéticos” o “metales orgánicos”. Sin embargo, no es la única propiedad interesante resultante de la deslocalización de los electrones. Las propiedades ópticas dependen de los estímulos ambientales, tales como cambios drásticos de color dependiendo del agente dopante, disolvente, la temperatura, el potencial aplicado, y las uniones con otras moléculas. Los cambios de color y los cambios de conductividad son inducidos por el mismo mecanismo -la torsión de la cadena polimérica principal-, disminuyendo su conjugación, lo que los hace captadores químicos que dan una amplia gama de respuestas electrónicas y ópticas.

2.3 Síntesis de politiofenos

2.3.1 Síntesis química

Las primeras reacciones para obtener politiofenos fueron reportadas en 1980 por Yamamoto^[7] y Lin,^[8] quienes usaron 2,5-dibromotiofeno y lo polimerizaron por el método de condensación, usando magnesio como catalizador. Al emplear esta técnica, la precipitación del producto limita la formación de polímeros de elevado peso molecular, además de que el 78% del politiofeno es insoluble y no funde.

Otro problema que se encuentra con este método es que el producto final presenta 1-3% de magnesio remanente (Figura 2.1).

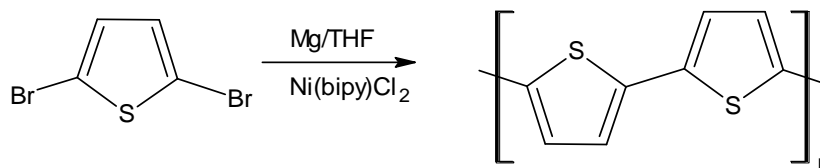


Figura 2.1. Polímero sintetizado por Yamamoto.

Así mismo, Wudl^[9] logró obtener muestras altamente puras de politiofenos usando 2,5-dibromotiofenos. Con esta metodología, se lograron obtener politiofenos que presentan 50 ppm de magnesio y níquel (Figura 2.2).

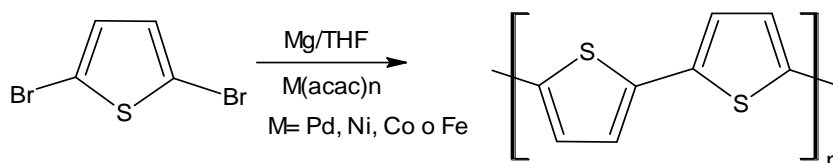


Figura 2.2. Polímero sintetizado por Wudl.

De igual forma, Sugimoto^[10] describió la síntesis de politiofenos a partir de tiofeno y FeCl₃ (Figura 2.4).

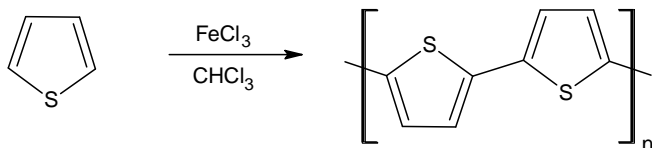


Figura 2.3. Polímero obtenido por Sugimoto.

2.3.2 Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica ha demostrado ser el método más adecuado para la preparación de polímeros conductores, que poseen un alto grado de conjugación de los orbitales π , además de una alta conductividad. La primera síntesis electroquímica de tiofenos fue reportada en 1981,^[11] en la cual se obtuvo un polímero con conductividades en el intervalo de 10^{-3} a 10^{-1} S/cm.

Se han desarrollado dos métodos de polimerización electroquímica, uno de ellos por vía catódica y el otro por vía anódica.^[12]

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

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

Las dos rutas antes mencionadas dependen de muchas variables como son: el disolvente, la concentración de los reactivos, el medio electrolítico que es el que provee al agente dopante, la temperatura, la geometría de la celda, la forma de los electrodos y el método usado. Este puede ser potencioestático (a potencial constante), galvanostático (a corriente constante) ó potenciodinámico (por barridos de potencial), siendo éste método el que proporciona películas del polímero más ordenadas y uniformes. Se observó que como consecuencia de estas variables, las propiedades estructurales y conductoras también se ven modificadas. el disolvente del medio electrolítico debe tener una alta constante dieléctrica para asegurar la conductividad iónica del medio y una buena resistencia electroquímica, requerida para oxidar al tiofeno y evitar su descomposición.

Otro factor importante a considerar, es tanto la estructura del monómero como el potencial aplicado, ya que éste depende de la densidad electrónica del sistema π conjugado, debido a que se ha encontrado en la polimerización anódica que en tiofenos que presentan grupos electrodonadores, el potencial de oxidación disminuyen, mientras que los grupos electroattractores, aumenta dicho potencial.^[13]

Un factor más a considerar es la temperatura de trabajo, ya que se tienen reportes en los cuales, tanto la longitud de la conjugación como las propiedades ópticas, así como las eléctricas, se ven claramente afectadas por aumentos en la temperatura^[14]. A pesar de la gran cantidad de trabajos que hacen referencia a la electropolimerización anódica del tiofeno, el mecanismo se lleva a cabo de la siguiente manera (Figura 2.4).

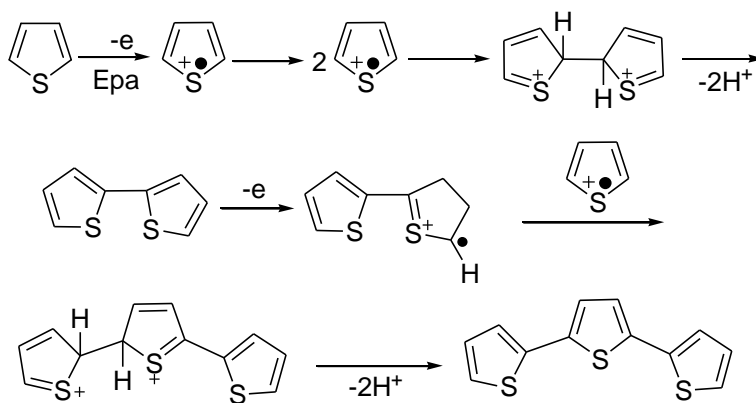


Figura 2.4. Mecanismo de polimerización electroquímica anódica del tiofeno.

En la primera etapa se realiza la oxidación del monómero, lo que produce un radical-catión. En este paso la concentración de radicales es constante cerca de la superficie del electrodo, debido a que la reacción de transferencia de electrones es mucho más rápida que la difusión del monómero desde la solución. En la segunda etapa, se produce el acoplamiento de dos radicales, lo que genera un “dihidro-dímero-dicatión”, que tras recuperar la aromaticidad del sistema, forma un dímero. En el tercer paso el dímero formado, es nuevamente oxidado y sufre un segundo

acoplamiento con otro radical-cación.^[15] Un inconveniente con este método radica en el hecho de que, al ir aumentando la longitud de la cadena, se presentan con mayor frecuencia acoplamientos del tipo 2-3 o 2-4, con lo que la longitud de conjugación disminuye.

2.4 Polialquiltiofenos

Con la finalidad de obtener politiofenos procesables y sobre todo solubles en disolventes orgánicos convencionales como el hexano, cloroformo, diclorometano acetato de etilo, tetrahidrofurano entre otros; se sintetizaron los denominados polialquiltiofenos, el primer reporte de un polialquiltiofeno que reuniera estas características fue descrito por Elsenbaumer^[16] en 1985. Posteriormente, se encontró que los polialquiltiofenos con cadenas alquílicas más grandes, pueden fundir fácilmente o ser procesables en solución e incluso después de ser oxidados exhibiendo conductividades entre 1-5 S/cm.

2.4.1 Síntesis química de polialquiltiofenos

Con el tiempo se desarrollaron diferentes procesos químicos para obtener polialquiltiofenos con propiedades cada vez mejores, el primero de estos fue sintetizado utilizando el acoplamiento cruzado de Kumada.^[17] En esta síntesis, el 2,5-diiodo-3-alkiltiofeno se trató con un equivalente de Mg en THF, con lo que se genera una mezcla de especies de Grignard; después se adiciona una cantidad catalítica de dicloro-1,3-bis-(difenilfosfino)propano-níquel(II) (Ni(dppp)Cl_2), generándose el polímero por un acoplamiento Halo-Grignard. El polímero obtenido no presenta regiorregularidad (Figura 2.5).

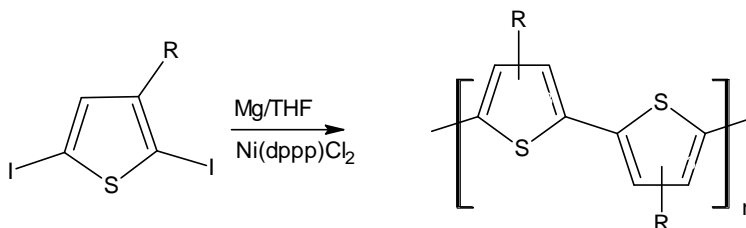


Figura 2.5. Polímero obtenido por acoplamiento cruzado de Kumada.

En 1986 Sugimoto y colaboradores^[18] reportaron un método simple para preparar polialquiltiofenos a partir de alquiltiofenos, estos monómeros se disuelven en cloroformo usando FeCl_3 como catalizador, produciéndose una polimerización oxidativa. Así, se obtiene un polímero oxidado que se reduce tras un tratamiento con hidracina, hidróxido de amonio o zinc.

Los polímeros obtenidos por este método^[19] presentan pesos moleculares que van desde 30,000 hasta 50,000 unidades, con polidispersidades de 5. Otra característica de estos polímeros es que tienen porcentajes de regioregularidad del 85% y conductividades de 47 S/cm (Figura 2.6).

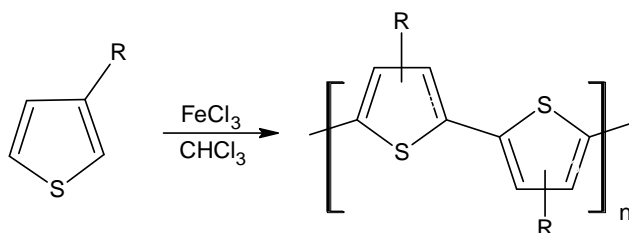


Figura 2.6. Polimerización oxidativa de alquiltiofenos.

2.5 Regiorregularidad

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

2.5.1 Regiorregularidad de Alquiltiofenos

Debido a que los alquiltiofenos son moléculas asimétricas, existen tres acoplamientos posibles mediante los cuales se pueden unir: entre las posiciones 2-5, al que se denomina acoplamiento cabeza-cola (H-T), en las posiciones 2-2, que se denomina acoplamiento cabeza-cabeza (H-H) y por medio de las posiciones 5-5, lo que se denomina acoplamiento cola-cola (T-T) (Figura 2.7).

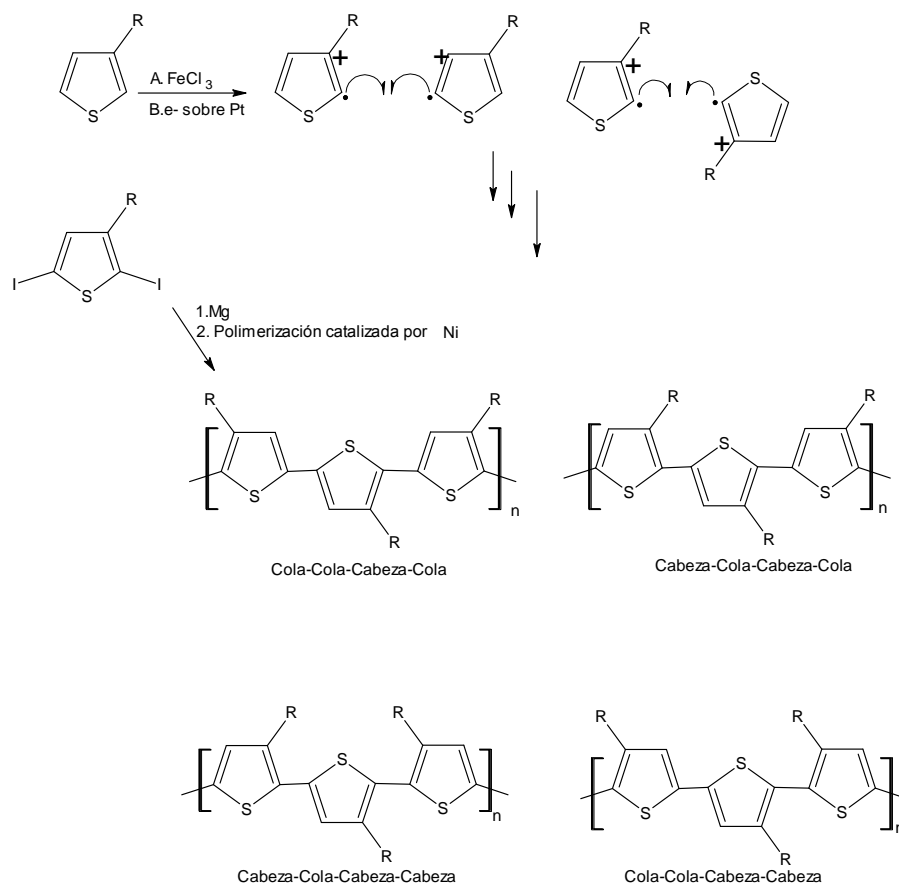


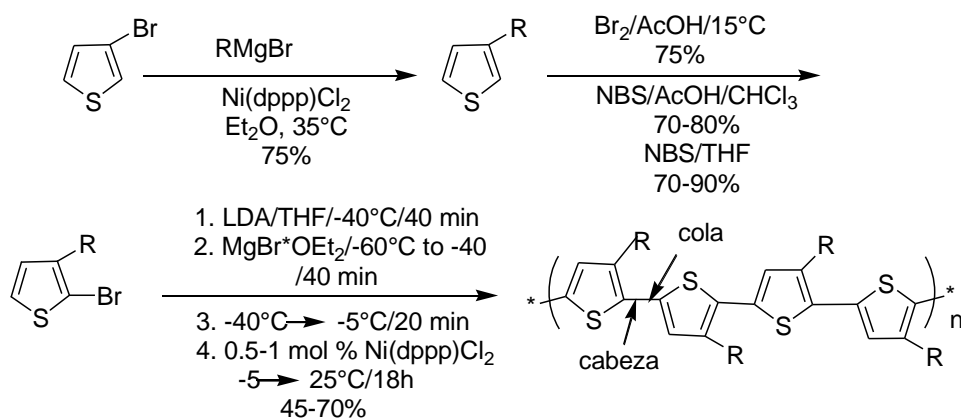
Figura 2.7. Distribución de acoplamientos en la polimerización de alquiltiofenos.

Como puede observarse en la Figura 2.8, al utilizar tiofenos asimétricos, el producto de la reacción es una mezcla de cuatro regioisómeros.

Los acoplamientos cabeza-cabeza son menos favorables para la conjugación del polímero, debido al impedimento estérico que los sustituyentes de los alquiltiofenos ejercen, lo que provoca que la estructura del polímero se tuerza, generando una pérdida en la longitud de la conjugación de la cadena. Por otro lado, los acoplamientos cabeza-cola (H-T) favorecen una conformación planar, lo que permite obtener polímeros altamente conjugados.

La primera síntesis de polialquiltiofenos regioregulares con acoplamientos H-T fue reportada por McCullough^[20] y Lowe en 1992, con lo que se logró obtener un

polialquiltiofeno que contenía aproximadamente 100% de acoplamientos HT-HT, ver Figura 2.8.



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

Figura 2.8. Ruta de síntesis de McCullough.

Otro método sintético, con el cual se pueden obtener polialquiltiofenos regioregulares, es el descrito por Rieke y Chen^[21] (Figura 2.9).

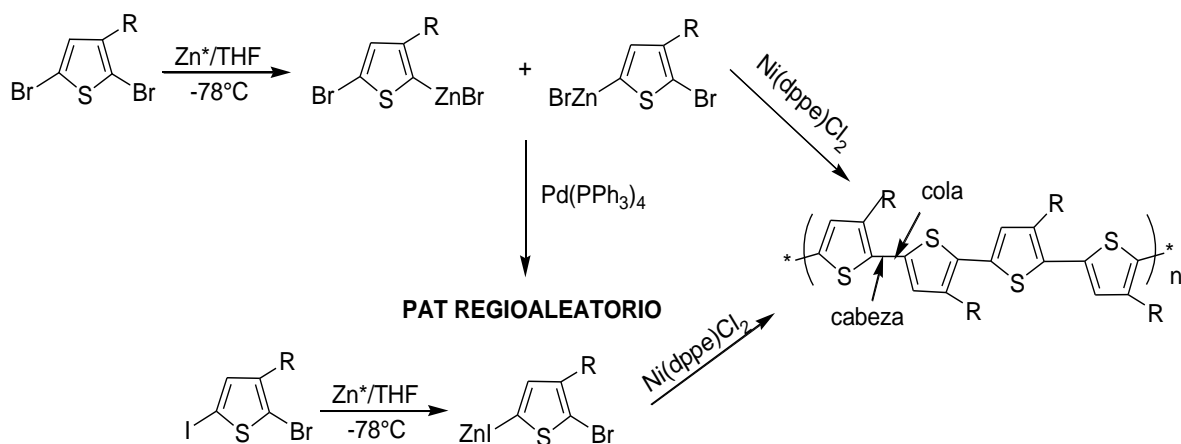


Figura 2.9. Síntesis de Rieke y Chen.

Como ya se mencionó, la regiorregularidad es importante ya que afecta las propiedades ópticas de los polímeros obtenidos. Por esto se recurre a las técnicas espectroscópicas de caracterización más usadas (FTIR, RMN, UV-vis), para poder determinar el grado de regiorregularidad del polímero obtenido.

Por medio de ^1H -RMN se ha encontrado que en los poli(3-alkiltiofeno)s regioregulares sólo hay un protón aromático, que es el de la posición 4 del anillo de tiofeno, que tiene un desplazamiento de 6.98 ppm y que da evidencia de un acoplamiento HT-HT. También se pueden medir las proporciones de acoplamientos HT-HT de los que no corresponden a acoplamientos HT-HT, esto por un análisis de los protones que se encuentran en el carbono α y que, por lo tanto, no reaccionaron de la forma como se esperaba.^[22] El análisis por espectroscopia UV-vis muestra un desplazamiento hacia el rojo o batocrómico de la banda proveniente de la transición $n-\pi^*$, lo cual indica un incremento en la conjugación del polímero. Por esto, los polialquiltiofenos regiorregulares evidencian un desplazamiento batocrómico mientras que en los regioaleatorios el desplazamiento no se observa.^[23]

Cabe destacar que los polialquiltiofenos regioregulares HT muestran un ordenamiento cristalino, lo que no ocurre en polialquiltiofenos irregulares; este

ordenamiento cristalino dota al polímero de una alta conductividad eléctrica^[24] (Figura 2.10).

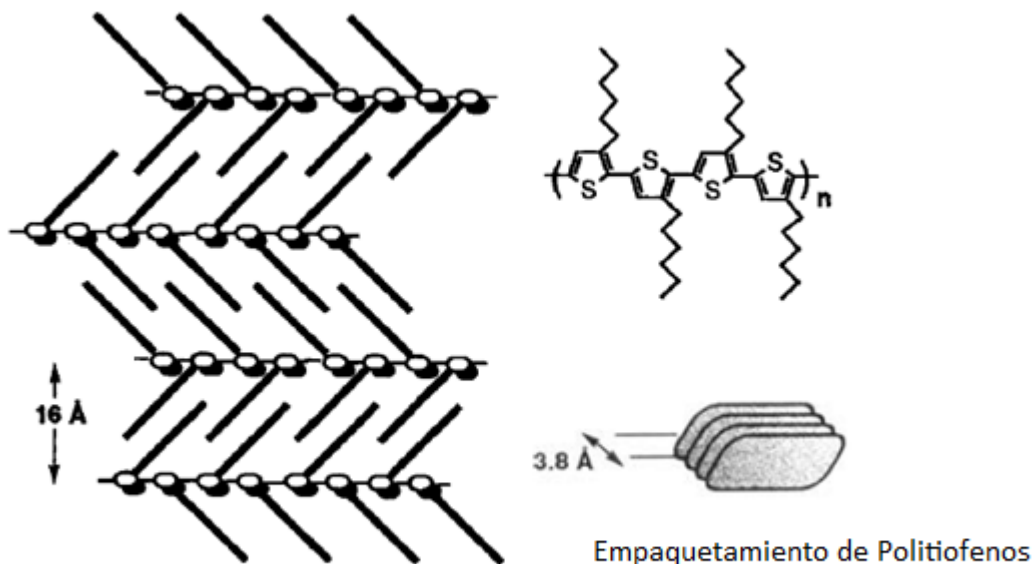


Figura 2.10. Ordenamiento cristalino de polialquiltiofenos.

2.6 PORFIRINAS

2.6.1 Precedente en la síntesis de porfirinas

La síntesis de porfirinas es necesaria debido a su amplio espectro de temas en la química actual ya que las porfirinas se encuentran en el punto focal formado por diferentes campos de estudio, incluyendo conversión de energía solar, catálisis, espectroscopia, etc.

El control sintético de las entidades moleculares unidas a la periferia del macrociclo permite el diseño de porfirinas para aplicaciones específicas, ya que el anillo de la porfina ofrece distintas posibilidades de sustitución en su periferia. Se distinguen dos tipos de posiciones potencialmente funcionalizables: las posiciones

β -pirrólicas y las posiciones puente, denominadas posiciones *meso* (Figura 2.11). Las porfirinas β -sustituídas presentan similitud estructural con las porfirinas de origen biológico. Las porfirinas *meso*-sustituídas no tienen análogos biológicos directos, pero su síntesis es fácilmente accesible.

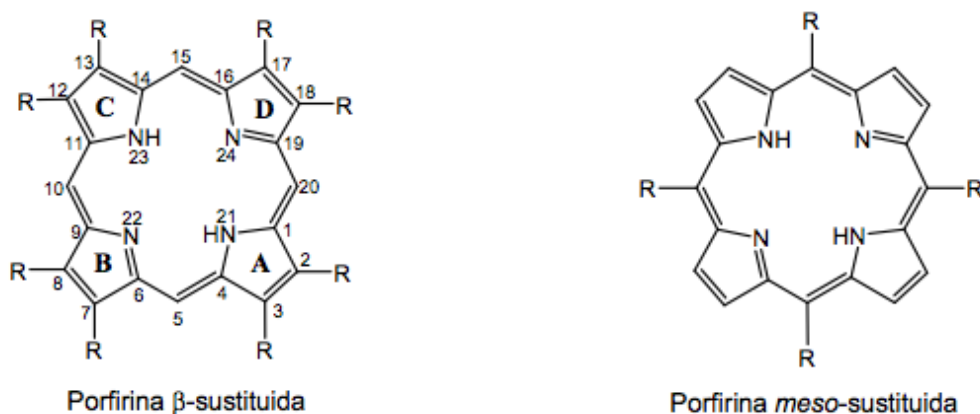


Figura 2.11. Tipos de porfirina.

La tetrafenilporfirina fue sintetizada inicialmente por Rothmund^[24-26] haciendo reaccionar pirrol, benzaldehído y piridina en una cápsula sellada a 150 °C. Los rendimientos fueron bajos y las condiciones tan severas que sólo algunos benzaldehídos sustituidos pudieron emplearse. Adler y Longo^[27,28] modificaron las condiciones de Rothmund y permitieron que el benzaldehído y el pirrol reaccionaran por 30 min en reflujo de ácido propiónico. Estas condiciones relativamente suaves permitieron la síntesis de porfirinas con mayor diversidad de grupos *para*-sustituídos y rendimientos cercanos al 20%. No obstante, este protocolo aún se encuentra limitado y no es útil con porfirinas que contienen grupos particularmente sensibles, por ejemplo, aldehídos *para*-sustituídos como el etil 4-(4-formilfenoxi)butanoato utilizado en la síntesis de porfirinas asimétricas. Un método alternativo para la síntesis de porfirinas es el método de Lindsey^[29], el cual evita los problemas de purificación, permite la obtención de porfirinas *meso*-sustituídas con grupos sensibles antes mencionados, además de proveer buenos rendimientos. Lindsey propuso este protocolo alternativo tras estudiar la ruta

biosintética de formación de porfirinas. El grupo de Lindsey^[29,38] utilizó condiciones suaves y disolventes como diclorometano y cloroformo. Es necesario agregar un catalizador ácido a los reactantes (pirrol y aldehído *para*-sustituído), como ácido trifluoroacético o $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$. La reacción consiste en un equilibrio reversible donde se forman tetrafenilporfirinógeno y polipirrometanos. Las condiciones de Lindsey^[30-37] se optimizan para favorecer la formación de tetrafenilporfirinógeno como el producto termodinámico. Entonces se agrega un oxidante que convierte el porfirinógeno en porfirina (Figura 2.12). El método general de Lindsey^[29-38] permitió ampliar el número de aldehídos para la síntesis de porfirinas *meso*-sustituídas.

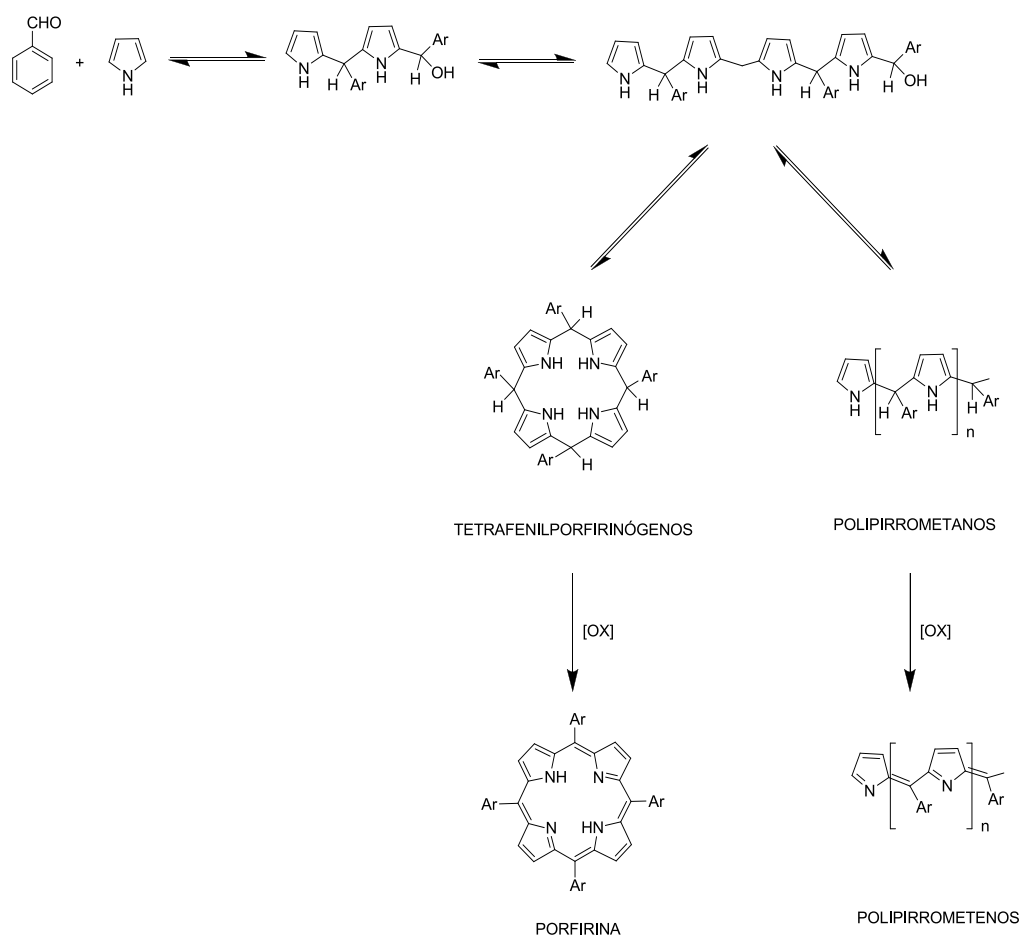


Figura 2.12. Síntesis de porfirinas y subproductos de polimerización.

2.6.2 Propiedades fotofísicas de las porfirinas

Las porfirinas son una familia de fluoróforos muy importantes que han sido ampliamente estudiadas por sus propiedades fotofísicas. Una de sus cualidades más importantes es su semejanza con las clorofilas, responsables del proceso fotosintético en las plantas. Es posible modular las propiedades electrónicas de las porfirinas cambiando los sustituyentes en las posiciones *meso* o bien, coordinándolas con diferentes metales. Respecto a sus propiedades ópticas, la tetrafenilporfirina (TPP) muestra una intensa banda de absorción, conocida como la banda Soret a $\lambda = 419$ nm y cuatro pequeñas bandas a $\lambda = 514$ nm, $\lambda = 549$ nm, $\lambda = 591$ nm y $\lambda = 647$ nm (bandas Q). En contraste, la tetrafenilporfirina coordinada con zinc (ZnTPP) muestra la banda Soret alrededor de $\lambda = 423$ nm y sólo dos bandas Q a $\lambda = 548$ nm y $\lambda = 586$ nm. Las banda de Soret y las bandas Q provienen de las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ y pueden ser explicadas considerando los cuatro orbitales frontera (“*Modelo de cuatro orbitales de Gouterman*”): dos orbitales π (a_{1u} y a_{2u}) y el par de electrones degenerados π^* (e_{gx} y e_{gy}). Los dos orbitales ocupados π de mayor energía tienen aproximadamente la misma energía como se observa en la Figura 2.13. Se esperaría que ésto generara dos absorciones casi coincidentes debidas a las transiciones $a_{1u}\rightarrow e_g$ y $a_{2u}\rightarrow e_g$, pero de hecho estas dos transiciones se mezclan en un proceso conocido como interacción configuracional. Lo anterior resulta en la aparición de dos bandas en el espectro de absorción con diferentes intensidades y longitudes de onda: la interferencia constructiva genera la banda Soret y la combinación destructiva origina las bandas Q (Figura 2.14).

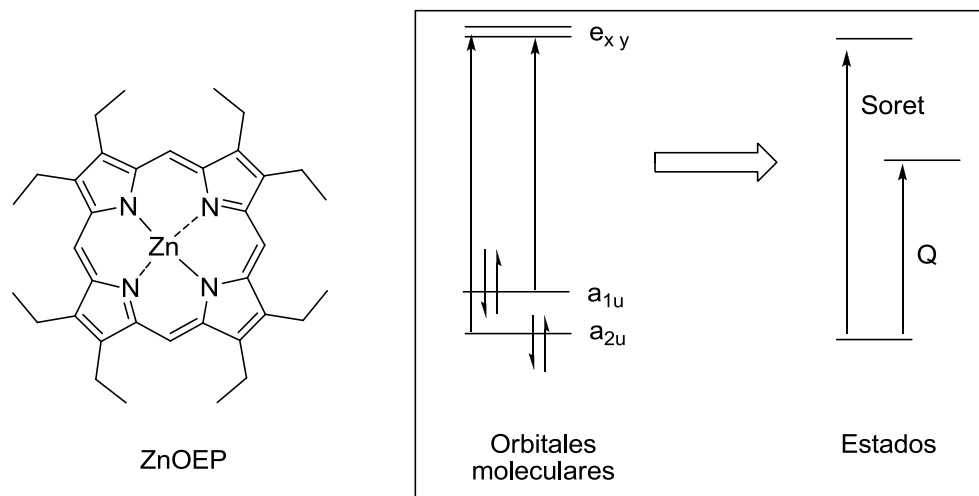


Figura 2.13. Diagrama de orbitales moleculares de Gouterman que el que se explican las transiciones del compuesto ZnOEP.

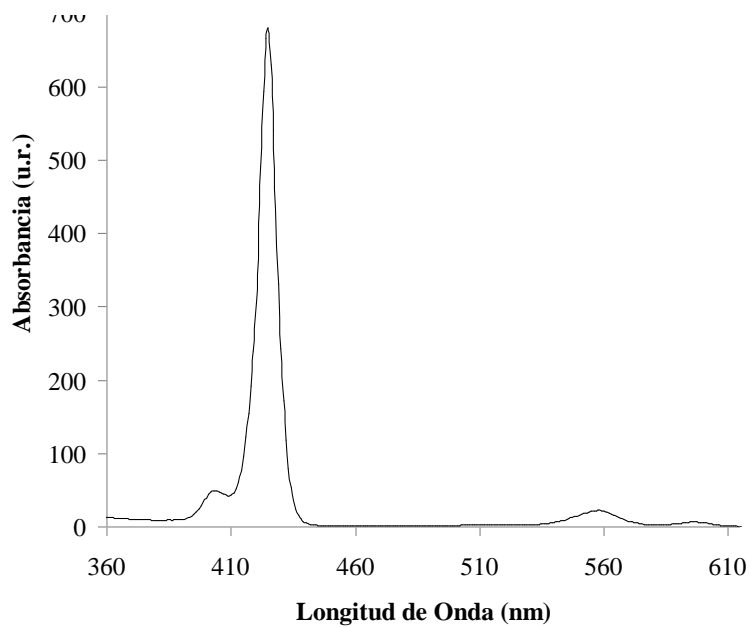


Figura 2.14. Espectros de absorción de Zn-TPP.

Como se mencionó anteriormente, los procesos de estado excitado de las porfirinas son importantes porque semejan a los sistemas biológicos naturales de las clorofilas. Los rendimientos cuánticos de la mayoría de las porfirinas son menores a 0.2 ($\Phi = 0.13$ y $\Phi = 0.033$ para TPP y Zn-TPP, respectivamente). Esto indica que el estado excitado S_1 es desactivado principalmente por decaimiento no radiativo. Al parecer el proceso prohibido de espín $S_1 \rightarrow T_1$ es la ruta predominante para la desactivación no radiativa del estado S_1 en porfirinas. Puesto que la conversión interna de $S_1 \leftarrow S_2$ es muy rápida, la fluorescencia de porfirinas es originada por la desactivación radiativa del estado S_1 . Generalmente, el espectro de fluorescencia de las porfirinas son señales simétricas al espectro de absorción en la región Q. La Zn-TPP muestra dos bandas de emisión a 600 nm y 650 nm (Figura 2.15).

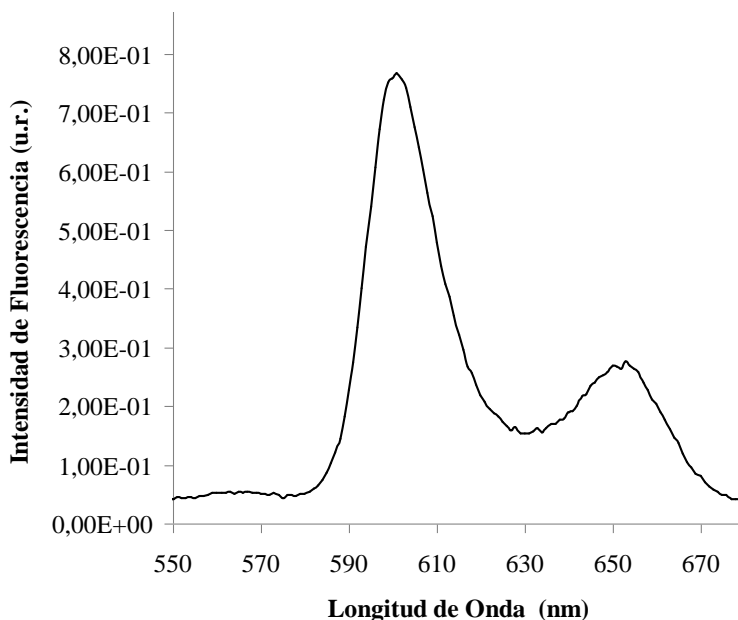


Figura 2.15. Espectro de emisión de Zn-TPP obtenidos al excitar a $\lambda_{exc} = 420$ nm.

El desarrollo de compuestos derivados de porfirina y compuestos multiporfirínicos es de interés debido a sus propiedades electrónicas. Estos sistemas semejan a las clorofilas y a los grupos hemo que son parte importante en muchos procesos biológicos.

2.7 Sistemas Tiofeno-Porfirina

Recientemente nuestro grupo de investigación ha reportado la síntesis de una nueva serie de polímeros tiofeno-porfirina con interesantes propiedades ópticas.^[55] Se determinó que la excitación a 420 nm produjo emisión de porfirina y politiofeno entre 500-700 nm dependiendo de la cantidad de monómero presentes en el polímero. En la tabla 2.1 se muestran las principales propiedades ópticas de estos polímeros.

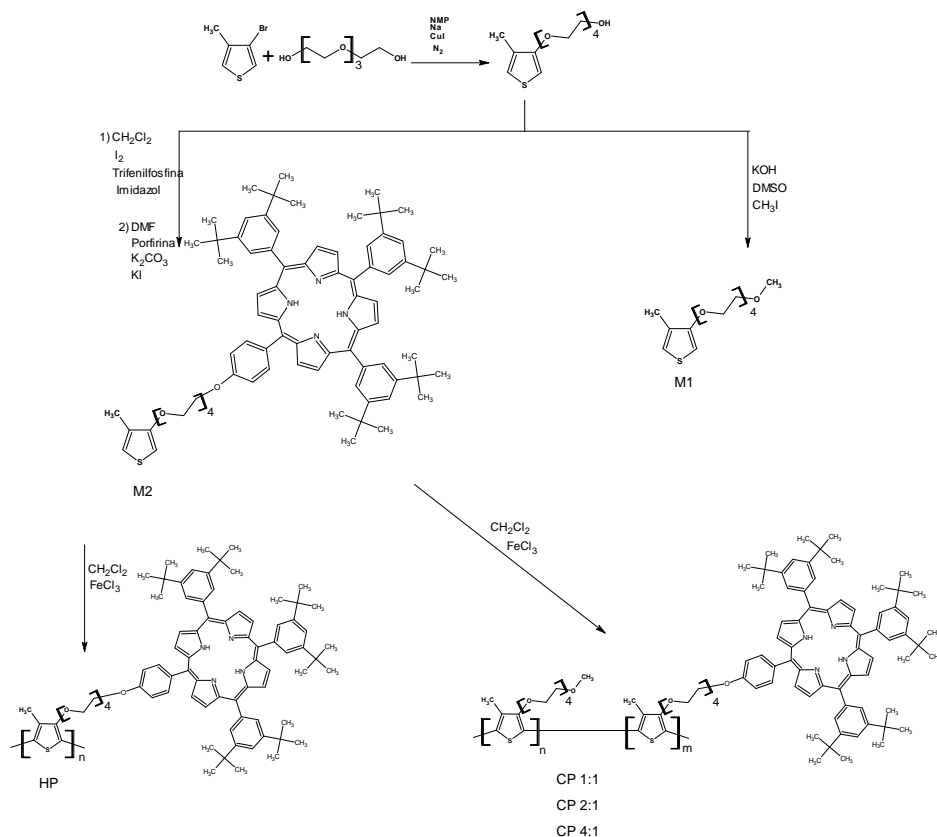


Figura 2.16. Ruta de síntesis de monómeros y polímeros.

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

Tabla 2.1. Propiedades ópticas

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

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

b: banda de absorción del tiofeno

CAPÍTULO 3

HIPÓTESIS

Se desarrollará una nueva serie de politiofenos con grupos porfirina pendientes para estudiar sus propiedades ópticas. Se espera por un lado, que los polímeros obtenidos presenten las propiedades ópticas de ambos cromóforos. Además, es posible que la presencia de un grupo donador (politiofeno) y un grupo aceptor (porfirina) favorezca un fenómeno de transferencia de energía.

OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Sintetizar nuevos politiofenos que contengan porfirina como cromóforo fotoactivo y estudiar las propiedades ópticas (absorción y emisión).

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar una nueva porfirina asimétrica tipo A₃B.
- Sintetizar y caracterizar un nuevo monómero de tiofeno funcionalizado con una tetrafenilporfirina.
- Sintetizar un nuevo homopolímero, utilizando el monómero de tiofeno-porfirina previamente sintetizado.
- Sintetizar un copolímero utilizando el monómero 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil) 10,15,20 trisfenilporfirina. y el 3-dodecil-tiofeno.
- Caracterizar los cuatro polímeros obtenidos, por medio de las técnicas de espectroscopias ¹H RMN, UV-Vis, Fluorescencia y GPC.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados para la síntesis de los monómeros fueron adquiridos en Aldrich y utilizados sin ningún tratamiento previo. Los disolventes se adquirieron en Aldrich y en J.T. Baker,

4.1 Reactivos y Disolventes

3-Bromo-4-metil-tiofeno	Ioduro de cobre
2-Tionil-etanol	N-metilpirolidinona (NMP)
3-dodecil-tiofeno	Dimetilsulfóxido (DMSO)
Tetraetilénglicol	Acetato de etilo
Na _(s)	Hexano
Trifenilfosfina	Diclorometano
Tricloruro de hierro	Dimetilformamida (DMF)
Carbonato de potasio	Hidróxido de Amonio
Sulfato de magnesio	

4.2 Síntesis del 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina

Esta reacción se llevó a cabo en etapas, la primera de ellas consistió en una reacción de bromación sobre el 3-(2-etanol) tiofeno.

Posteriormente se realizó el acoplamiento mediante una reacción de Williamson entre el 3-(2-bromoetil) tiofeno y la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina previamente obtenidos.

4.2.1 Bromación del 3-(2-etanol) tiofeno

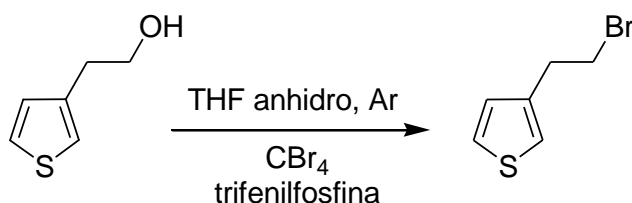


Figura 4.1.Ruta de síntesis para la bromación del 3-(2-etanol) tiofeno.

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz). δ : 7.3065-7.2815 ppm (dd, $J=5\text{Hz}$, 1H, H^5); $\delta=7.070$ ppm (m, 1H, H^2); $\delta=6.984$ (m, 1H, H^4), $\delta=3.3535$ ppm (t, $J=7.4\text{Hz}$, 2H, H^a); $\delta=3.236$ ppm (t, $J=7.5\text{Hz}$, 2H, H^b).

Esta reacción se hizo bajo atmósfera de argón, inicialmente se pesaron 500 mg de 3-(2-etanol) tiofeno (0.39mmoles) y 1329.96 mg de trifenilfosfina (5.07mmoles) y colocaron en un matraz redondo; se adicionaron 10 mL de THF previamente seco. En otro matraz se añadieron 1681 mg (5.06 mmoles) de CBr_4 y se diluyeron en 5 mL de THF. Esta última disolución se añadió a la solución que contenía 3-(2-etanol) tiofeno y trifenilfosfina. Una vez añadida, la disolución resultante se dejó en agitación por 24 horas, transcurrido este tiempo se realizaron extracciones con agua (3 x 30 mL) colectando las fases orgánicas, que posteriormente fueron secadas con MgSO_4 . La disolución resultante fue concentrada y el aceite obtenido fue purificado por cromatografía en columna para eliminar el exceso de CBr_4 y trifenilfosfina. Esta purificación se realizó utilizando hexano como eluyente, una

vez eliminados la trifenilfosfina y el CBr_4 , se utilizó otra mezcla de disolventes que consistió en hexano-acetato de etilo en proporción 7:3 (vol/vol), de esta forma se colectaron las fracciones que contenían el producto. Finalmente, estas fracciones fueron mezcladas y concentradas en un rotavapor, obteniéndose 506 mg (90%) de un aceite amarillo.

4.2.2 Síntesis de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina

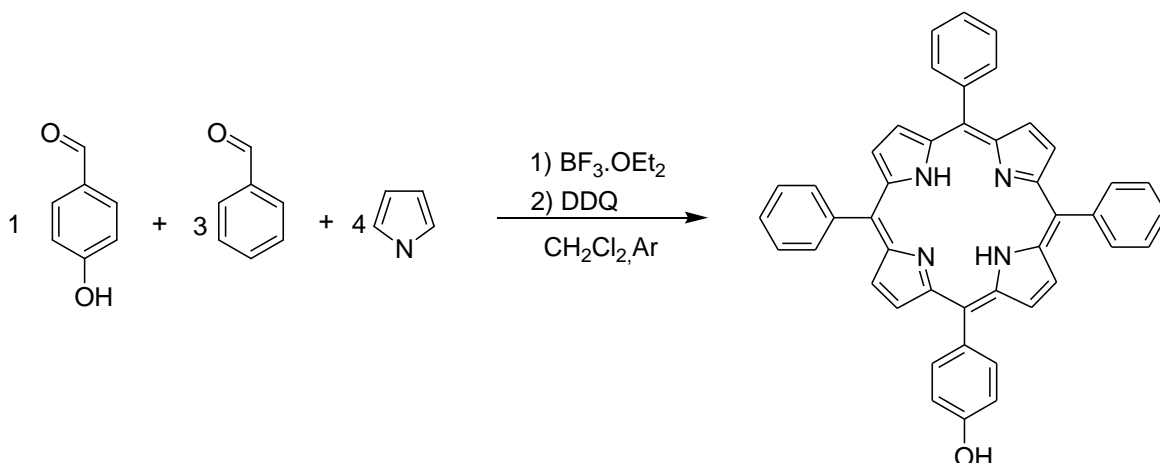


Figura 4.2. Ruta de síntesis para la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina.

^1H RMN (CDCl_3 , 400 MHz). δ : 8.929-8.916 (d, $J=5.2\text{Hz}$, 2H, H^3); $\delta=8.863$ (s, 6H, H^2); $\delta=8.237$ (m, 6H, H^7), $\delta=8.080$ -8.059 (d, $J=8.4\text{Hz}$, 2H, H^5); $\delta=7.783$ (m, 9H, H^4); $\delta=7.300$ -7.292 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 2H, H^6), $\delta=-2.7295$ (s, 2H, H^p).

En un matraz de 3 bocas de 2L se adicionaron 100 mL de CH_2Cl_2 anhidro, 842 mg de pirrol (12.55 mmoles) previamente filtrado en alúmina hasta obtener un color transparente. Posteriormente, se adicionan 383 mg de 4-hidroxibenzaldehído (3.13 mmol) 1g de benzaldehído (9.42 mmoles); se completó un volumen de 1.25 L de CH_2Cl_2 , una vez transcurridos 10 minutos de agitación se adicionaron 588 mg de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ (4.14 mmoles) junto con 3 mL de EtOH. En ese momento se hicieron ciclos de vacío-argón para generar una atmósfera inerte. Una vez transcurridas 1.5 horas, se adicionaron 2139 mg (9.42 mmoles) de DDQ, después

de 6 horas, se detuvo la reacción con unas gotas de trietilamina. Una vez terminada la reacción se concentró el producto a presión reducida y se purificó por columna de alúmina neutra con una mezcla de hexano-cloroformo 2:8 (vol./vol.) de esta forma se colectaron las fracciones que contenían al producto. Finalmente estas fracciones fueron mezcladas y concentradas en un rotavapor, obteniéndose 345 mg 15.52% de un polvo púrpura.

4.2.3 Reacción de Williamson

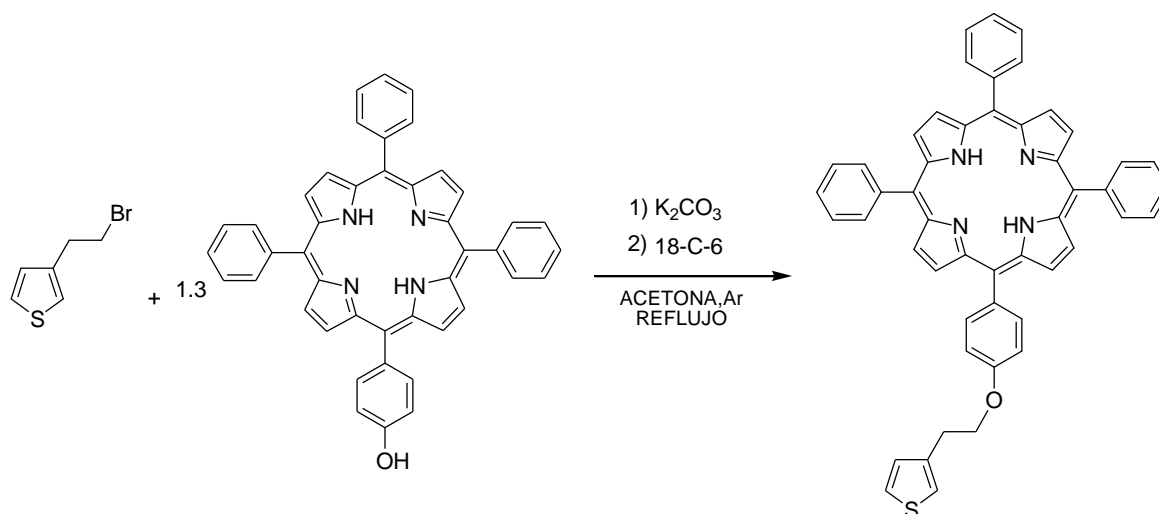


Figura.4.3 Reacción de Williamson para la obtención de monómero 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina.

1H RMN ($CDCl_3$, 400 MHz). δ =8.910-8.898ppm (d, J=5.2Hz, 2H, H^3); δ =8.873 (s, 6H, H^2); δ =8.824(m, 6H, H^7), δ =8.137-8.117 (d, J=8.4Hz, 2H, H^5); δ =7.783 (m, 9H, H^4); δ =7.383-7.372ppm (d, J=5Hz, 1H, H^d); δ =7.286-7.279ppm (d, J=8.0Hz, 2H, H^6); δ =7.246 (m, 1H, H^a); δ =7.185 (m, 1H, H^c); δ =4.441 (t, J=7.5Hz, 2H, H^x); δ =3.331 (t, J=7.4Hz, 2H, H^y); δ =4.441 (t, J=7.5Hz, 2H, H^x); δ =-2.729 (s, 2H, H^p);

Se utilizaron 86.1 mg 3-(2-bromoetil) tiofeno (0.45 mmoles) y 300 mg de la 5-(4-hidroxi fenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina (0.41 mmmoles) previamente obtenidos,

1.65 mg de K_2CO_3 (1.09 mmol) y 119.09 mg de 18 éter corona (0.45 mmoles) (18-C-6).

La reacción se calentó a reflujo por 48 horas, después de este tiempo se monitoreó la reacción por cromatografía en capa fina y se observó que la reacción había terminado, por lo tanto se dejó enfriar el matraz y se procedió a purificar la mezcla de reacción por cromatografía en columna, utilizando una mezcla de hexano-cloroformo 9:1 (vol/vol) como eluyente, con lo que se logró separar el exceso de 3-(2-bromoetil) tiofeno que no reaccionó. Después se cambió la mezcla de elución y se utilizó hexano-acetato de etilo en proporciones 7:3 (vol/vol). Con esto se logró colectar el producto esperado, las fracciones fueron concentradas a presión reducida, con lo que se obtuvieron 50 mg (17%) de un sólido de color púrpura.

4.3 Síntesis de los polímeros

En este apartado se describe la síntesis del homopolímero del 3-dodecil tiofeno así como la de los copolímeros de este mismo con el 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina en relación 4:1 y 2:1 respectivamente.

4.3.1 Síntesis del Homopolímero (HP)

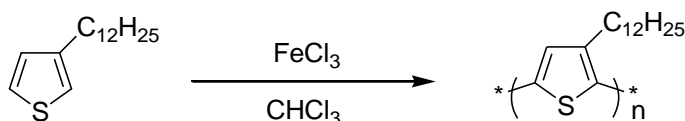


Figura 4.4 Ruta sintética del homopolímero 3-dodecil-tiofeno.

Se pesaron 70 mg del monómero 3-dodecil tiofeno que equivalen a (0.27 mmoles), se disolvieron en 10 mL de $CHCl_3$ previamente seco, la disolución se agitó por 10 min bajo atmósfera de argón. En otro matraz se disolvieron 180 mg de $FeCl_3$ en 10 mL de $CHCl_3$ (0.66 mmoles), con agitación bajo atmósfera de argón. Una vez disuelto la mayoría del $FeCl_3$, se añadió a la disolución del monómero,

después de lo cual la disolución se tornó color café, la cual se agitó por 12 horas. Después de este tiempo, se añadieron 20 mL de metanol, con lo que la disolución cambió a color café oscuro, después de esto se agregaron 60 mL de agua obteniéndose un precipitado, que se filtró y lavó con metanol; posteriormente se adicionaron 10 mL de NH_4OH al 20% para reducir al polímero. El precipitado se redisolvió con cloroformo y se purificó por cromatografía de columna, usando hexano-acetato de etilo 7:3 (vol/vol) como eluente, con lo que se separó una primer fracción. En seguida se cambió la polaridad de la elución a acetato de etilo, logrando obtener el polímero. Esta fracción se colectó y se evaporó a vacío, obteniéndose 15 mg (45%) de producto.

4.3.2 Síntesis del Copolímero (CP 4:1)

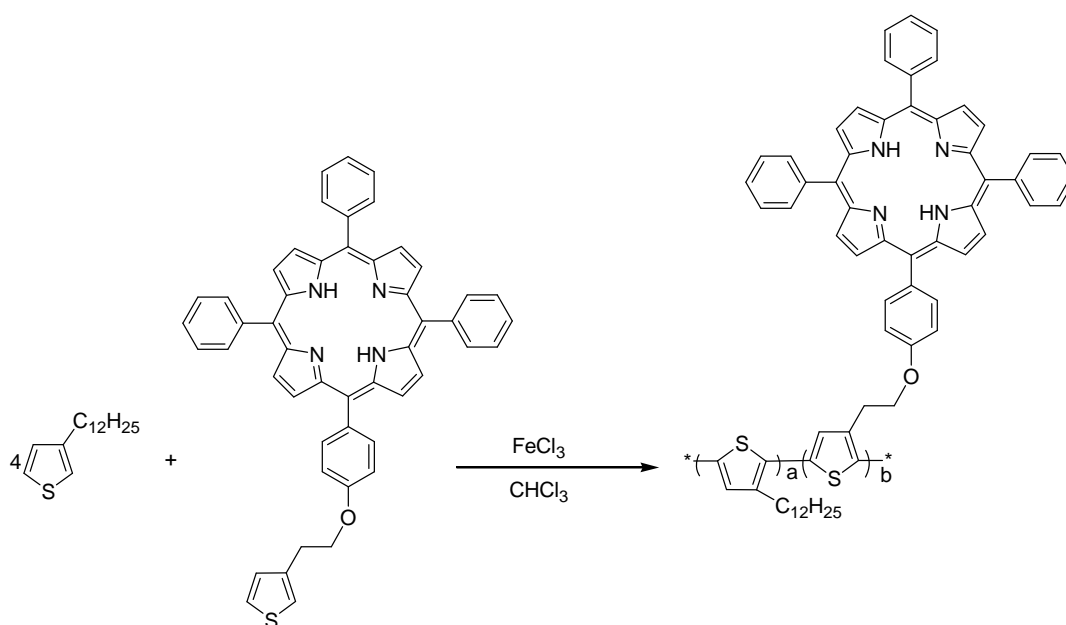


Figura.4.5 Ruta sintética del copolímero en relación (4:1) de 3-dodecil-tiofeno y 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina.

Se pesaron 25 mg de 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina que equivalen a (0.03 mmoles) y 33.29 mg de 3-dodecil tiofeno que equivalen a (0.13 mmoles). Estos dos monómeros se mezclaron y se adicionaron 4 mL de CH_2Cl_2 .

Posteriormente, se añadieron 72.3 mg de FeCl_3 (0.26 mmoles). La mezcla de reacción se agitó por 12 horas a temperatura ambiente, después de este tiempo, se adicionaron 20 mL de metanol y 50 mL de agua. El sólido se filtró, se lavó con agua y NH_4OH al 20%. El producto crudo obtenido se redisolvió y se realizó una extracción Soxhlet, usando cloroformo hasta obtener el producto puro después de 24h. Esta disolución, se concentró a presión reducida y se obtuvieron 11.2 mg (17%) de producto.

4.3.3 Síntesis del Copolímero (CP 2:1)

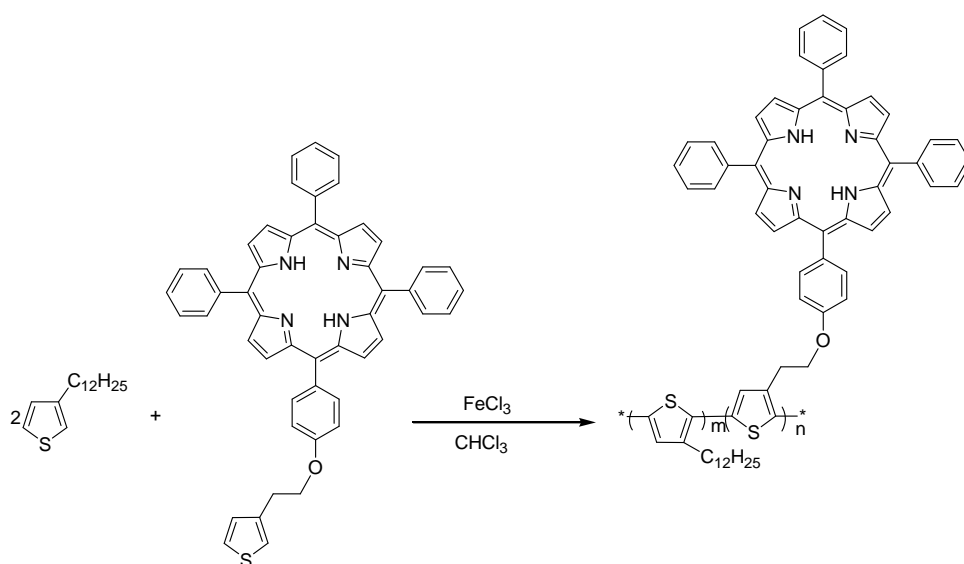


Figura 4.6. Ruta sintética del Copolímero en relación (2:1) de 3-dodecil-tiofeno y 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina

Se pesaron 30 mg de 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina que equivalen a (0.04 mmoles) y 20.03 mg 3-dodecil tiofeno que equivalen a (0.07 mmoles). Estos dos monómeros se mezclaron y se adicionaron 4 mL de CHCl_3 . Posteriormente, se añadieron 64.36 mg de FeCl_3 . La mezcla de reacción se agitó por 12 horas, después de este tiempo, se adicionaron 20 mL de metanol y 50 mL de agua. El sólido se filtró y se lavó con agua y NH_4OH al 20%. El sólido obtenido no se pudo redisolver debido a que es totalmente insoluble en cloroformo.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido al creciente interés que existe en el desarrollo de nuevos polímeros conductores para aplicaciones optoelectrónicas, en nuestro grupo de investigación nos hemos dado a la tarea de sintetizar sistemas que presten propiedades ópticas y eléctricas específicas para su posible aplicación en dispositivos electrónicos (OLED'S, celdas fotovoltaicas, sensores químicos, etc.). En este proyecto de tesis, se sintetizaron un homopolímero y dos copolímeros a base de politiofeno que contienen segmentos alquílicos y unidades de porfirina en su estructura. Los primeros confieren a la molécula cierta hidrofiliidad y afinidad por los disolventes polares, mientras que las unidades de porfirina permiten el hospedaje de iones para formar complejos organometálicos, capaces de modificar la conformación de la cadena polimérica principal de politiofenos, con base a este fenómeno se procedió sintetizar y caracterizar nuevos sistemas tiofeno-porfirina y a se espero que los resultados fueran muy similares a los esperados a sistemas obtenidos con anterioridad dentro de nuestro grupo de investigación^[55].

5.1 Síntesis de monómeros y polímeros

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

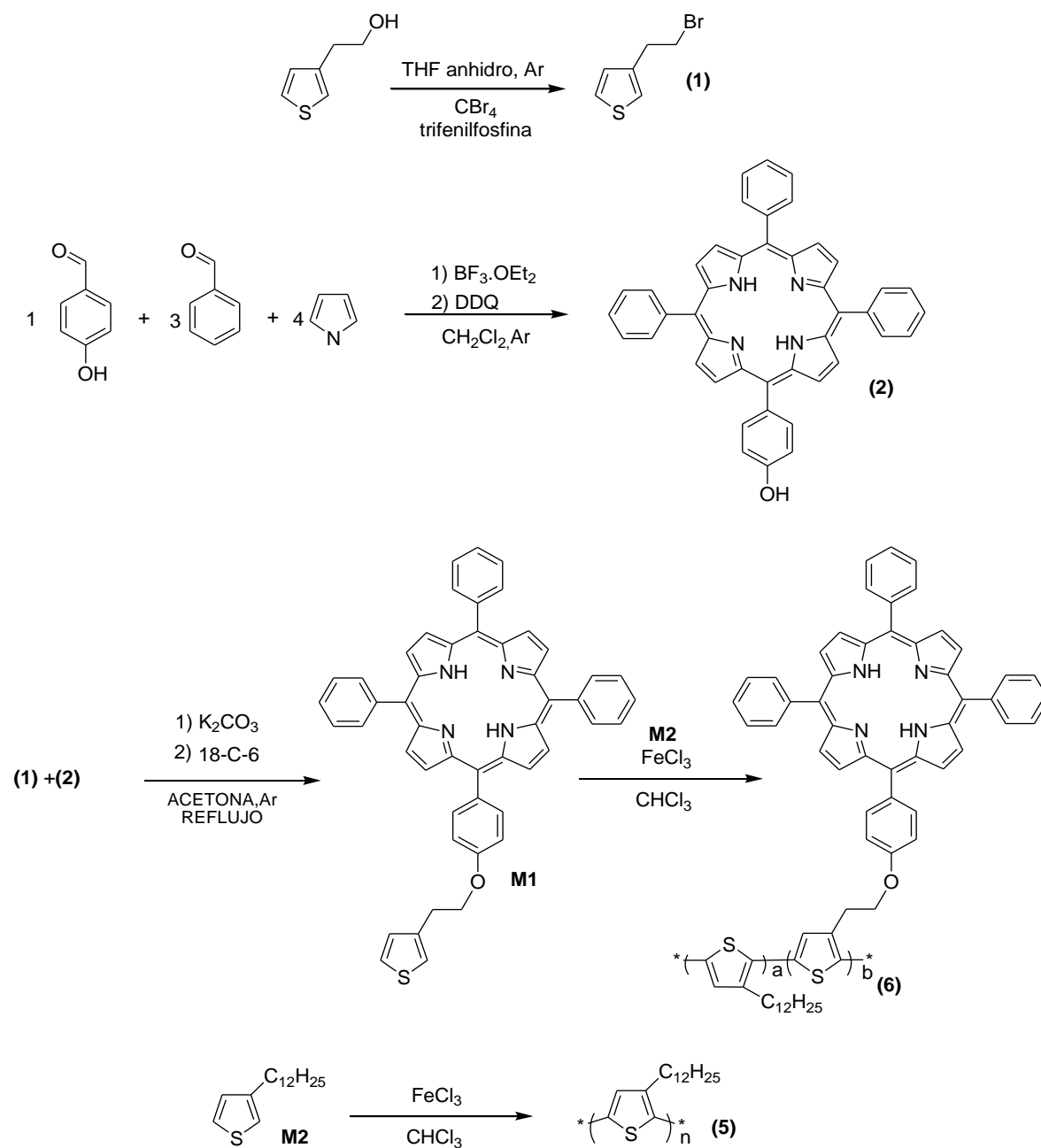


Figura 5.1. Ruta de síntesis de monómeros y polímeros.

El monómero utilizado en este trabajo se sintetizó a partir del 3-(2 etanol) tiofeno, el cual se hizo reaccionar en presencia de tetrabromuro de carbono y trifenilfosfina en THF anhidro como disolvente, bajo atmósfera inerte, para formar el intermediario **(1)**

Posteriormente el intermediario **(1)** reaccionó con la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20 - trisfenilporfirina **(2)** la cual fue sintetizada a partir de 4-hidroxibenzaldehído. Benzaldehído y pirrol utilizando CH_2Cl_2 como disolvente y $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ para generar al anillo porfirínico y el DDQ como agente oxidante (cuya síntesis se describe de manera mas específica en el apartado 5.2). Para generar el homopolímero **HP** se polimerizó **M2** a alta concentración utilizando FeCl_3 como agente oxidante y CHCl_3 como disolvente. Por otro lado, el monómero **M1** se copolimerizó en presencia del monómero **M2** en proporciones **M1:M2**, 2:1 y 4:1, para dar los copolímeros correspondientes, **CP2:1** y **CP4:1** respectivamente.

5.2 Síntesis y caracterización de porfirinas A_3B

La síntesis de porfirinas es de suma importancia debido a la demanda que existe de nuevas tecnologías de interés en la fabricación de nuevos dispositivos orgánicos con propiedades fotofísicas que cada vez incursionan más en el campo de la opto-electrónica. Además de estudiar el posible efecto de la transferencia de energía entre tiofeno y porfirinas, se realizó la síntesis de una porfirina tipo A_3B . Para ello, se empleó la reacción de Lindsey la cual permite la obtención de porfirinas con diferente simetría. El método de Lindsey difiere de otros protocolos de síntesis de porfirinas (por ejemplo, del de Rothermund y Adler-Longo) ya que permite obtener derivados porfirínicos. Además de que, la reacción de Lindsey permite obtener toda la gama de porfirinas *meso* sustituidas: A_4 , A_3B , *cis* A_2B_2 , *trans* A_2B_2 , AB_3 y B_4 , dependiendo de la estequiometría de la reacción. La caracterización de los productos obtenidos es relativamente simple por un análisis de la simetría, multiplicidad e integración de las señales aromáticas del macrociclo de porfirina en RMN de ^1H . En el esquema 5.2, se muestran todas las porfirinas que se pueden obtener a partir de la condensación de dos aldehídos y pirrol. Las porfirinas *cis* A_2B_2 y *trans* A_2B_2 se obtienen en rendimientos muy bajos y la

separación de estos isómeros por técnicas cromatográficas estándar es muy complicada.

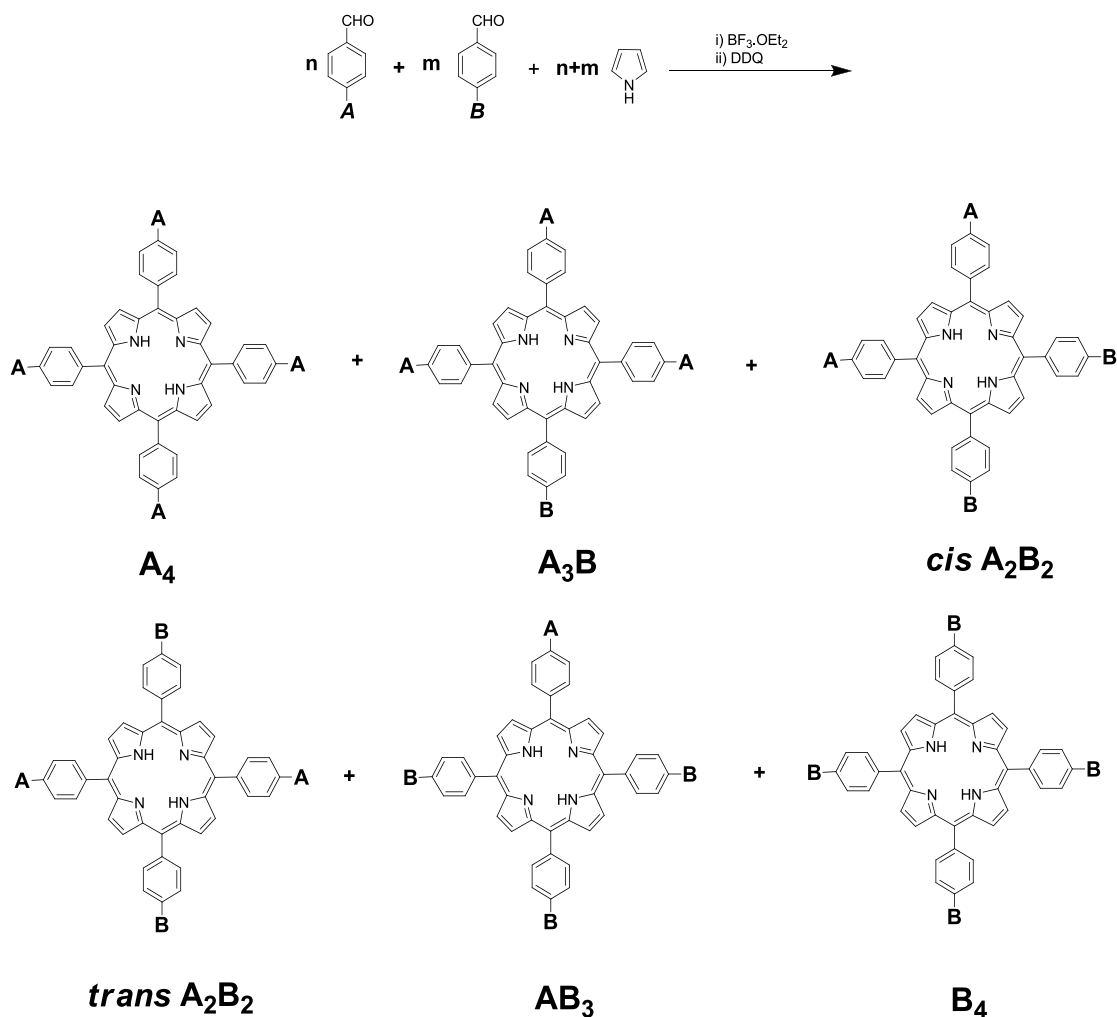


Figura 5.2. Productos obtenidos de la reacción de Lindsey.

En la Figura 5.2 se muestra la ruta de síntesis empleada para la obtención de la porfina asimétrica tipo A₃B la cual fue sintetizada con un rendimiento del 15%, además de los otros tipos de porfirinas previamente descritos en el esquema como subproductos. Este compuesto fue purificado mediante cromatografía en columna de SiO₂ y Al₂O₃ con un eluyente hexano- cloroformo 1:9 (vol/vol). Todos los compuestos sintetizados fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas (UV-vis y RMN de ¹H).

5.3 Caracterización de 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina

¹H-RMN

En la Figura y 5.3 se muestra el espectro ¹H-RMN de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina, cuya asignación de señales se realizó tomando en cuenta la siguiente numeración; figura 5.3.

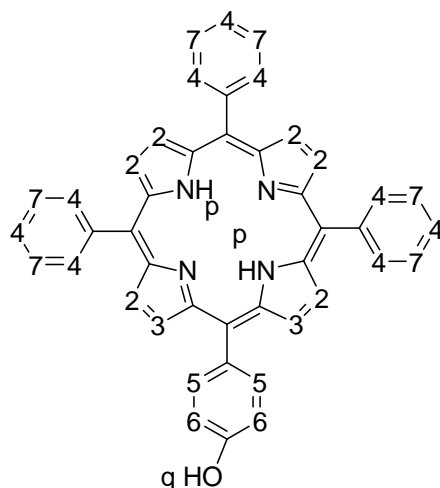


Figura 5.3 Asignación de protones según el heteroátomo y los carbonos de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina

En este espectro se observan diversos grupos de señales en la parte aromática, el primero de ellos es un doblete ubicado en $\delta=8.929-9.916$ ppm ($J=5.2\text{Hz}$) de los protones H^3 ; el segundo grupo es un singulete que se presenta en $\delta=8.863$ ppm, que corresponden a los protones H^2 . El tercer grupo de señales es un multiplete ubicado en $\delta=8.237$ ppm correspondiente a los protones H^7 . El cuarto grupo de señales corresponde a un doblete ubicado en $\delta=8.080-8.059$ ppm ($J=8.4\text{Hz}$) correspondiente a los protones H^5 . El quinto grupo de señales es un multiplete ubicado en $\delta=7.783$ ppm correspondiente a los protones H. En $\delta=7.300-7.292$ ppm ($J=8.0\text{Hz}$) aparece un doblete de los protones H^6 , y en campos más altos aparecen dos singuletes en $\delta=4.282$ y $\delta=-2.73$ ppm correspondientes a los protones H^q y H^p respectivamente.

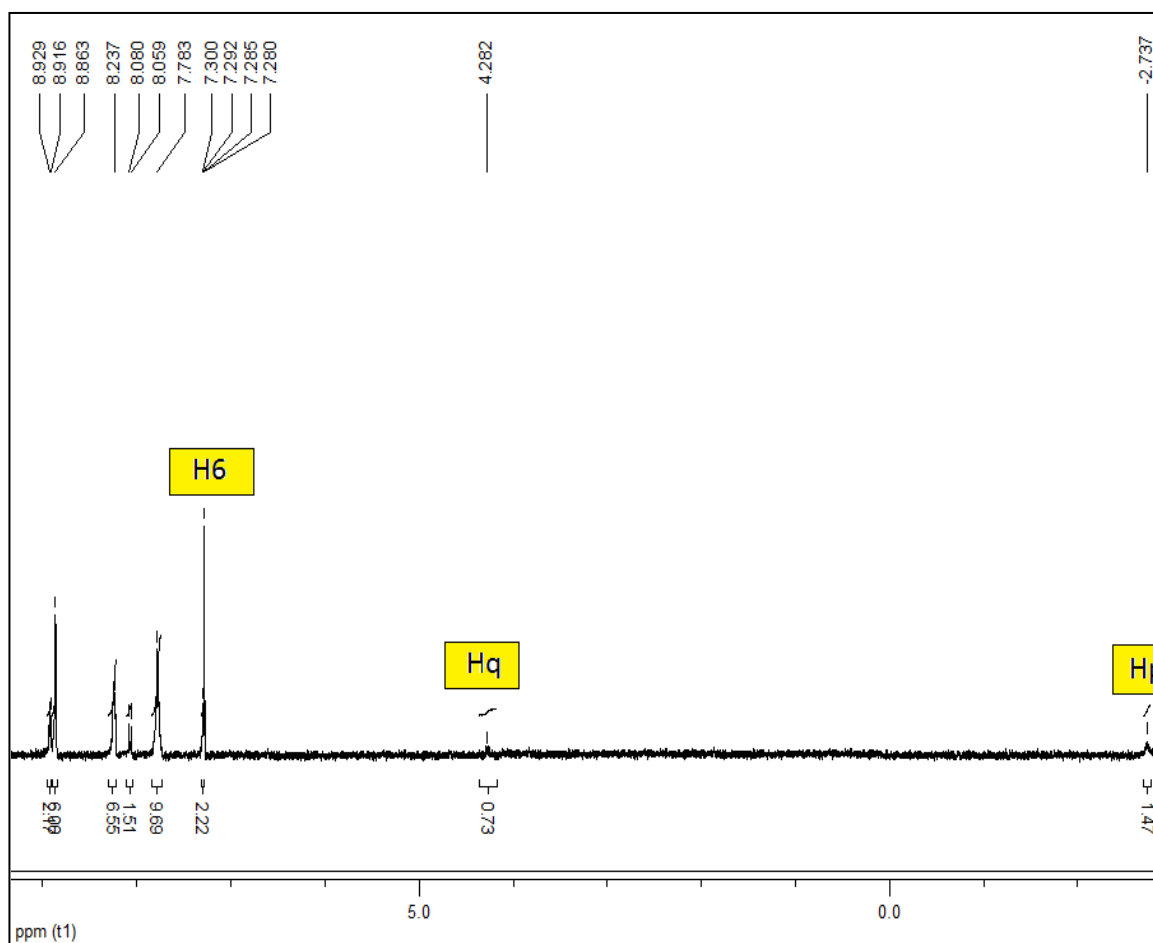


Figura 5.4. Espectro de ^1H RMN de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina (CDCl_3 , 25°C , 400MHz).

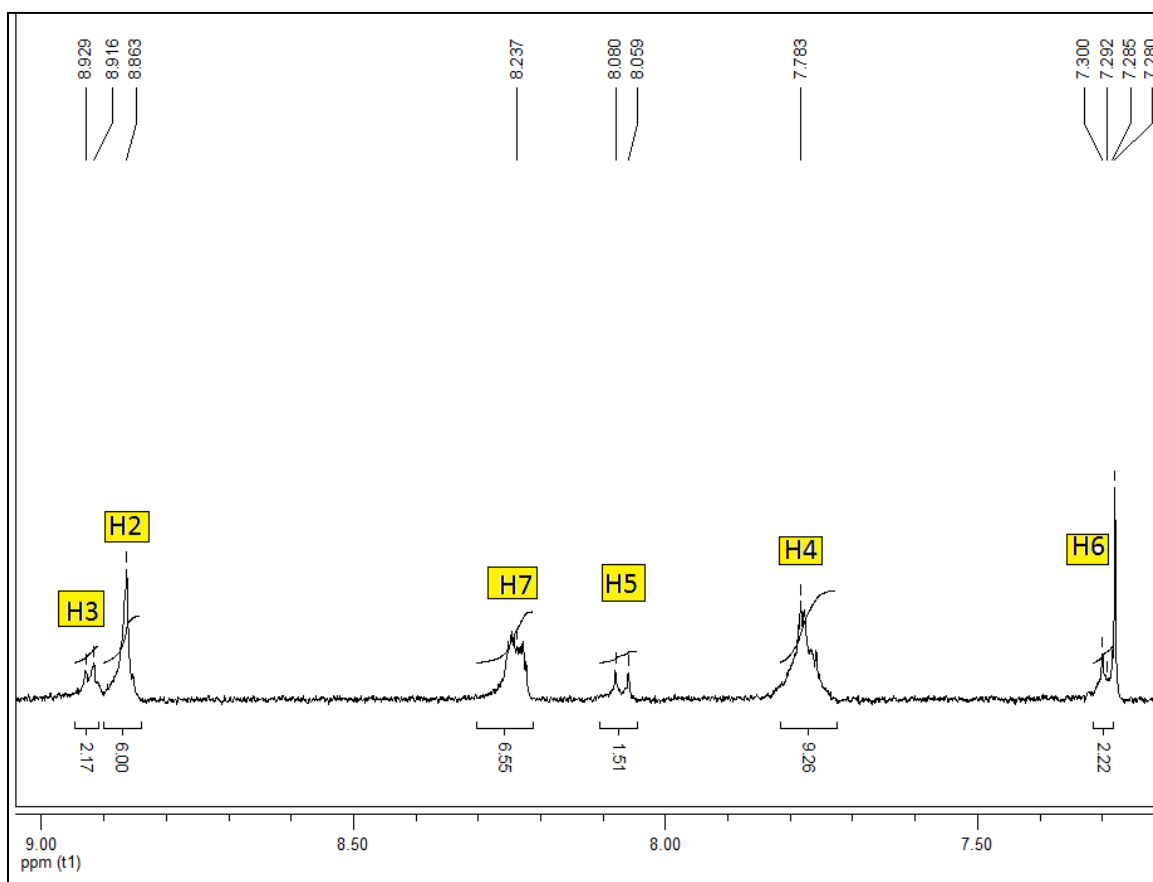


Figura 5.5. Espectro ampliado de ^1H RMN de la 5-(4-hidroxifenil) 10, 15, 20-trisfenilporfirina (CDCl_3 , 25°C , 400MHz).

5.4 Caracterización del 3-(2 bromoetil) tiofeno.

^1H -RMN

En la Figura 5.7 se muestra el espectro ^1H -RMN del 3-(2 bromoetil) tiofeno, cuya asignación de señales se realizó tomando en cuenta la siguiente numeración figura 5.6.

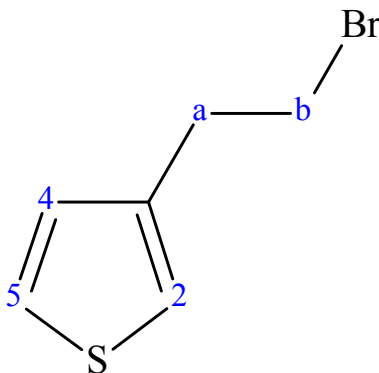


Figura 5.6. Asignación de protones según el carbono del 3-(2 bromoetil) tiofeno.

En este espectro se observan diversos grupos de señales, el primero de ellos es un doble doblete ubicado en $\delta=7.3065$ - 7.2815 ppm ($J=5\text{Hz}$) del proton H^5 ; el segundo grupo es un multiplete que se presenta en $\delta=7.070$ ppm, que corresponden al proton H^2 . El tercer grupo de señales es un multiplete ubicado en $\delta=6.984$ ppm corresponde a los protones H^4 . El cuarto grupo de señales corresponde a un triplete ubicado en $\delta= 3.535$ ppm ($J=7.4\text{Hz}$) ppm correspondiente a los protones H^a . El quinto grupo de señales es un triplete ubicado en $\delta=.3.236$ ppm ($J=7.5\text{Hz}$) correspondiente a los protones H^b respectivamente; las constantes de acoplamiento indicadas coinciden con las reportadas teóricamente.

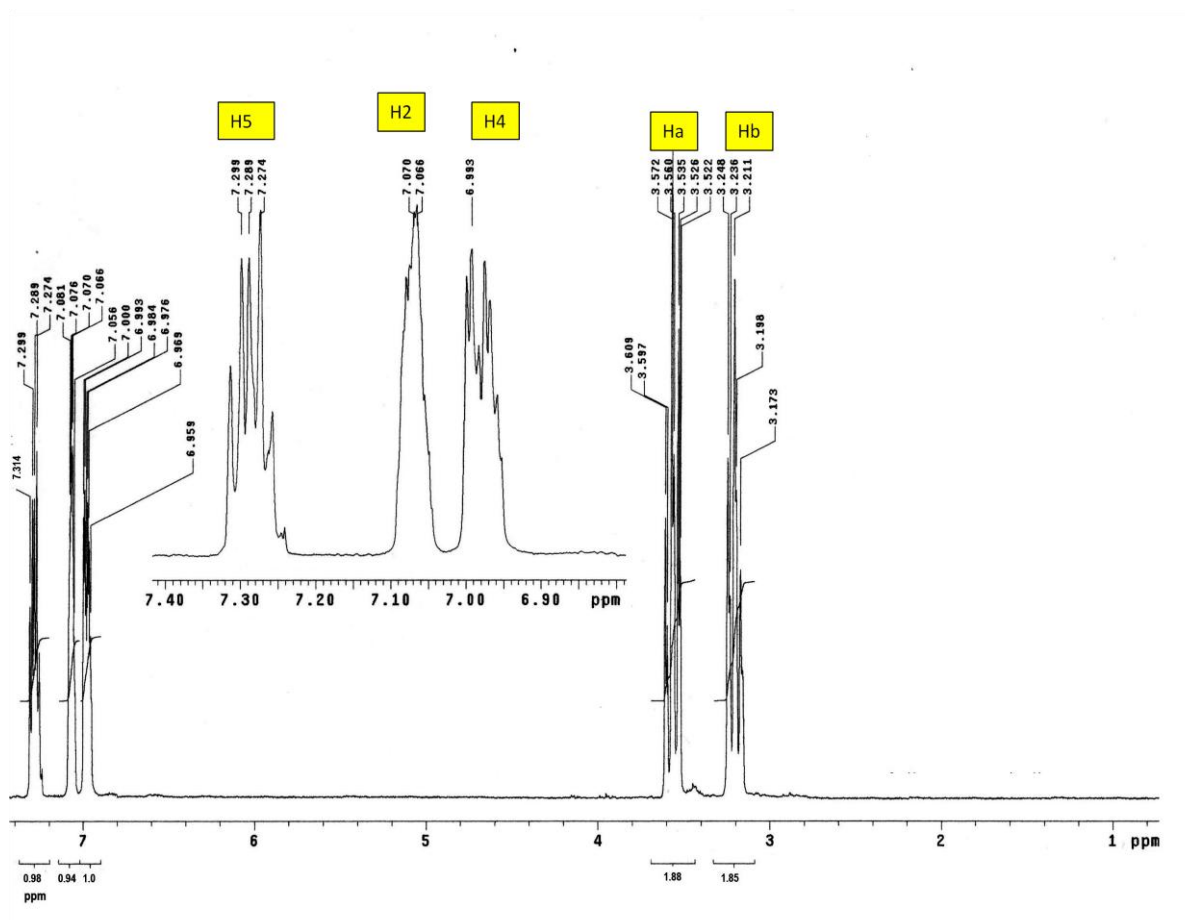


Figura 5.7. Espectro de ^1H RMN del 3-(2 bromoetil) tiofeno (CDCl_3 , 25°C , 200 MHz)

5.5 Caracterización de 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina

^1H -RMN

En la Figura 5.9 y 5.10 se muestra el espectro ^1H -RMN del 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina, cuya asignación de señales se realizó tomando en cuenta la siguiente numeración figura 5.8.

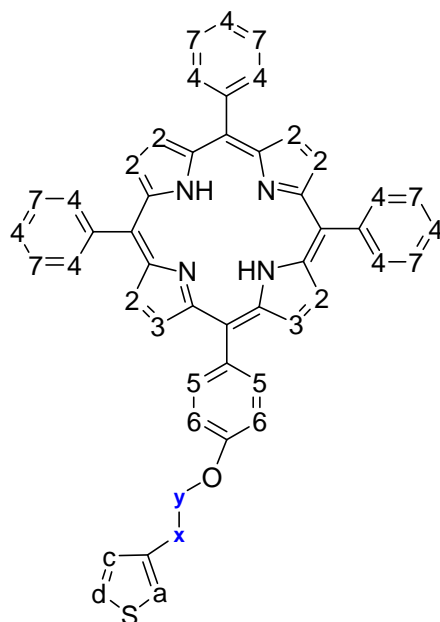


Figura 5.8. Asignación de protones según el carbono del 5-(4-(2-tionil)-oxietilfenil)10,15,20-trisfenilporfirina.

En este espectro se observan diversos grupos de señales en la parte aromática, el primero de ellos es un doblete ubicado en $\delta=8.910-8.898$ ppm ($J=5.2\text{Hz}$) de los protones H^3 el segundo grupo es un singulete que se presenta en $\delta=8.873$ ppm, que corresponden a los protones H^2 . El tercer grupo de señales es un multiplete ubicado en $\delta=8.244$ ppm corresponde a los protones H^7 . El cuarto grupo de señales corresponde a un doblete ubicado en $\delta=8.137-8.117$ ppm ($J=8.4\text{Hz}$) correspondiente a los protones H^5 . El quinto grupo de señales corresponde a un multiplete ubicado $\delta=7.779$ ppm correspondiente a los protones H^4 El sexto grupo de señales es un doblete ubicado en $\delta=7.383-7.372$ ppm correspondiente al protón H^d del tiofeno ($J=5\text{Hz}$) respectivamente; en $\delta=7.286-7.279$ ppm aparece un doblete ($J= 8.0\text{Hz}$) de los protones H^6 ; enseguida aparece un multiplete a $\delta=7.246$ ppm debido al protón H^a también del tiofeno y posteriormente aparece otro multiplete en $\delta=7.185$ ppm perteneciente al protón H^c ; a campos más altos aparecen dos tripletes en $\delta=4.441$ y 3.321 ppm con ($J=7.5$ y 7.4 Hz) de los protones H^x y H^y respectivamente, además de un singulete en $\delta=-2.729$ ppm correspondiente a los protones H^p .

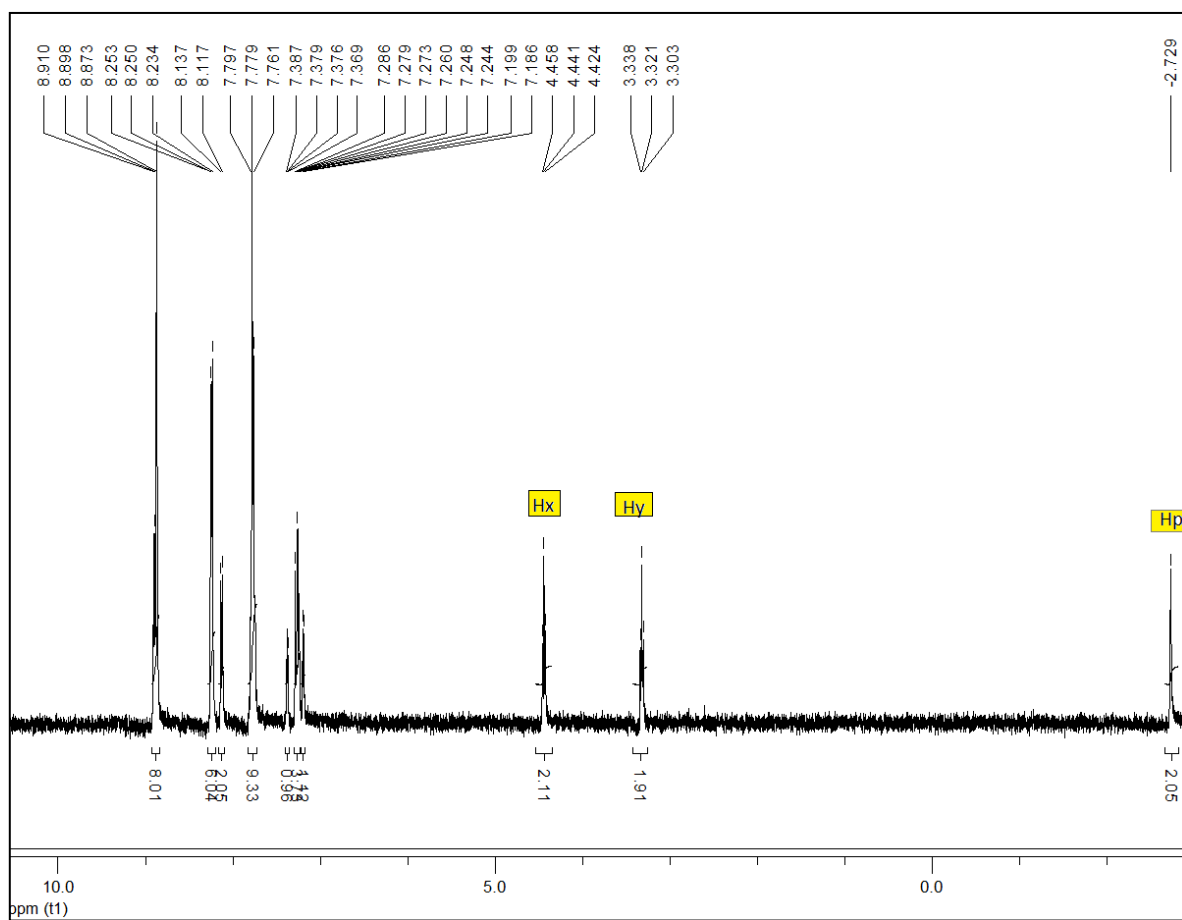


Figura 5.9. Espectro de ^1H RMN del 4-metil-3-methyltetra(oxietilén)oxitiofeno10,15,20-trisfenilporfirina. (CDCl_3 , 25°C , 400MHz).

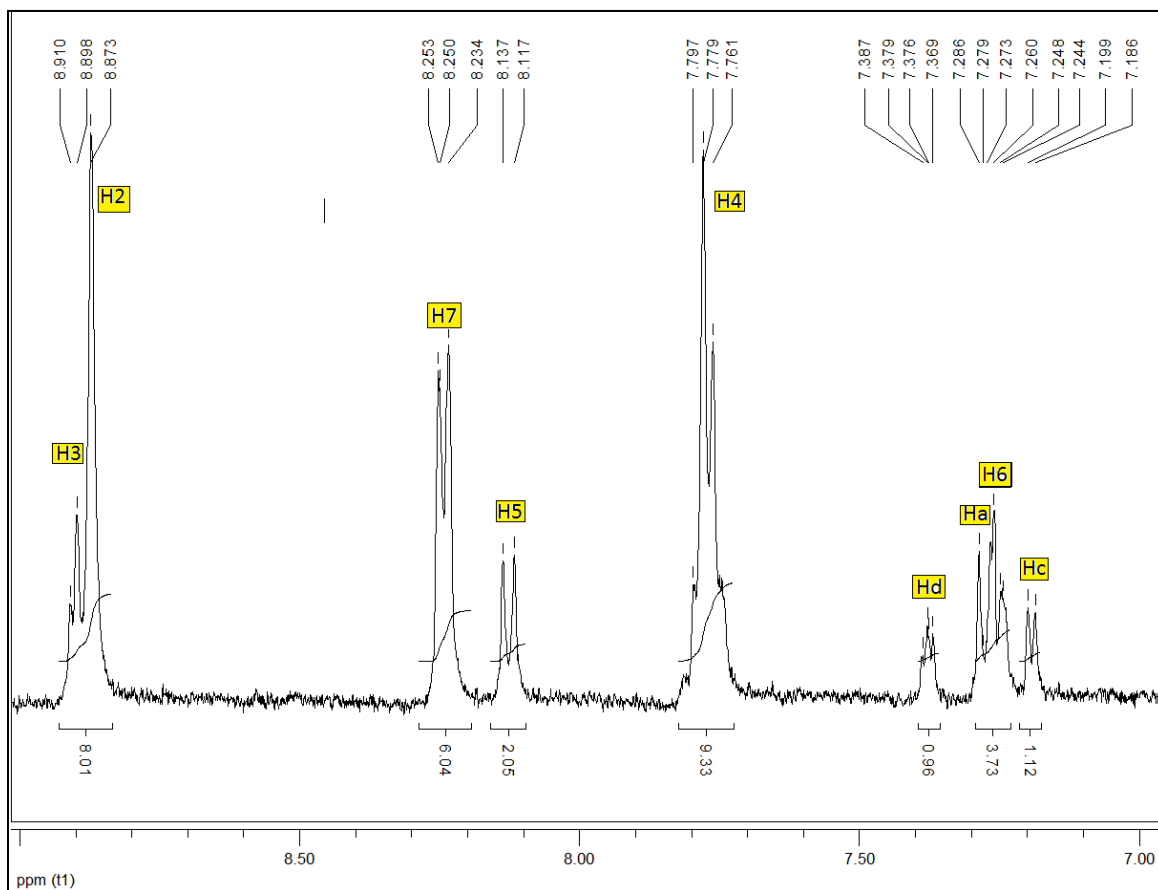


Figura 5.10. Espectro ampliado de ^1H RMN del 4-metil-3-metiltetra(oxietilén)oxitiofeno 10,15,20-trisfenilporfirina. (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

5.6 Caracterización de copolímero 4:1

^1H - RMN

El espectro de ^1H RMN del copolímero **CP4:1** (Figura 5.12), se observan las señales provenientes de los protones aromáticos del anillo de tiofeno, además hay un claro ensanchamiento de las señales, los que es evidencia de polimerización bajo las condiciones de reacción ya establecidas.

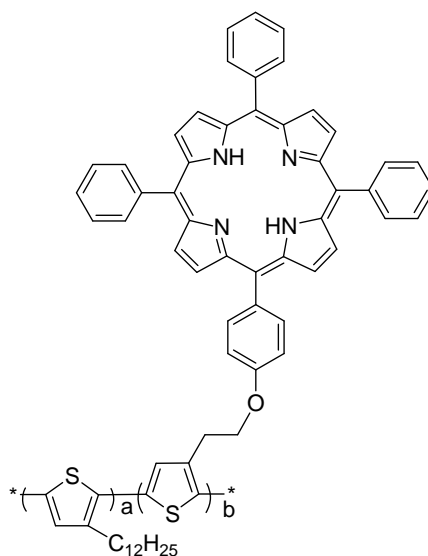


Figura 5.11 copolímero (4:1)

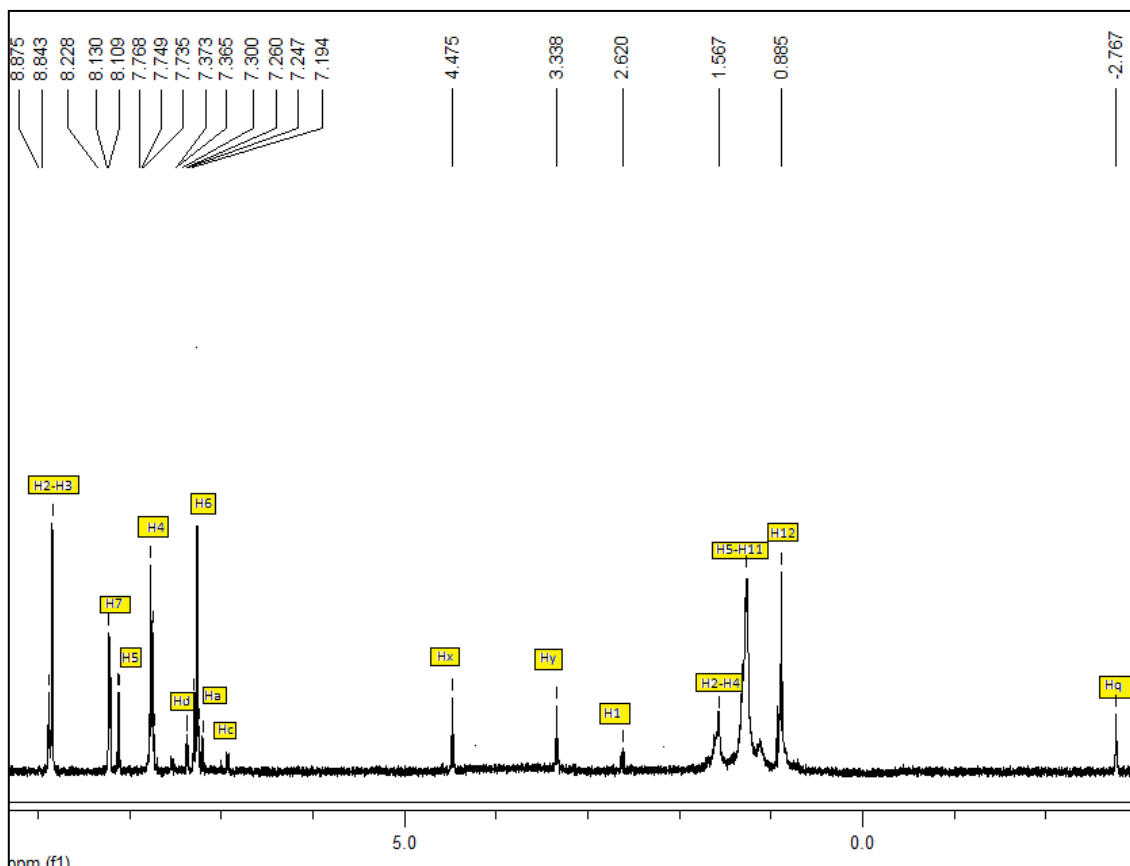


Figura 5.12. Espectro ^1H RMN de CP4:1 (CDCl_3 , 25°C , 400MHz)

5.7 Pesos moleculares

Se puede observar que los pesos moleculares son relativamente bajos, en comparación con otros politiofenos obtenidos mediante polimerización electroquímica e incluso por la misma vía química debido a que sólo hubo formación de oligómeros para el caso del CP 4:1, mientras que para el CP 2:1 se observó que todo el polímero formado es insoluble en los disolventes orgánicos convencionales (cloroformo, diclorometano, tetrahidrofurano, entre otros).

Los resultados hacen evidente que el homopolímero formado por el 3-(dodecíl) tiofeno tiene pesos característicos de polímero sintetizados por vía química (26746 g/mol).

5.8 Propiedades ópticas de los compuestos

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

Tabla 5.1. Propiedades ópticas

Compuesto	λ absorción	Corte de barrido	λ emisión	Corte de barrido
M1	^a 422, ^b 280, 519, 555, 593, 671	700	656, 722	800
CP 4:1	^a 423, ^b 423, 553, 675	700	^b 620, 670, 735	800

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

b: banda de absorción del tiofeno

5.9 Espectros de absorción

Los espectros de absorción de los sistemas porfirínicos, presentan varias similitudes y bandas características de esta familia de moléculas. Por ejemplo, los espectros de absorción de la tetrafenilporfirina base libre, presentan una banda muy intensa entre 380 y 400 nm conocida como banda Soret, banda B o banda γ en los sistemas porfirínicos naturales. Ésta desaparece cuando la aromaticidad del macrociclo se rompe. Después se aprecia una serie de bandas menos intensas entre 500 y 700 nm conocidas como bandas Q (Q_x y Q_y), que son responsables de la coloración intensa de estos compuestos. Las porfirinas base libre de simetría 2d, presentan cuatro bandas Q. En el presente trabajo, el monómero M1 y CP 4:1 contienen unidades derivadas de la tetrafenilporfirina y presentan una banda intensa ubicada en 422 nm que corresponde a la banda de Soret de la porfirina; cabe destacar que al ir aumentando la proporción de unidades de tiofeno

(presentes M2), con respecto a las de porfirina, la banda de absorción del tiofeno incrementa su intensidad, lo cual produce un ensanchamiento de las bandas. En el caso particular del copolímero CP 4: 1, esto provoca un traslapamiento de las bandas Soret y Q. Otra causa del ensanchamiento de estas bandas se debe al aumento de la polidispersidad de estos oligómeros, lo que también indica una mayor proporción de unidades de tiofeno con respecto a las unidades de porfirina. En el espectro de absorción del M1, además se observa una serie de bandas a 519, 555, 597 y 674 nm, que corresponden a las bandas Q de la porfirina, las cuales son más intensas y evidentes para las especies, CP 4:1 y M1 respectivamente (figuras 5.13 y 5.14).

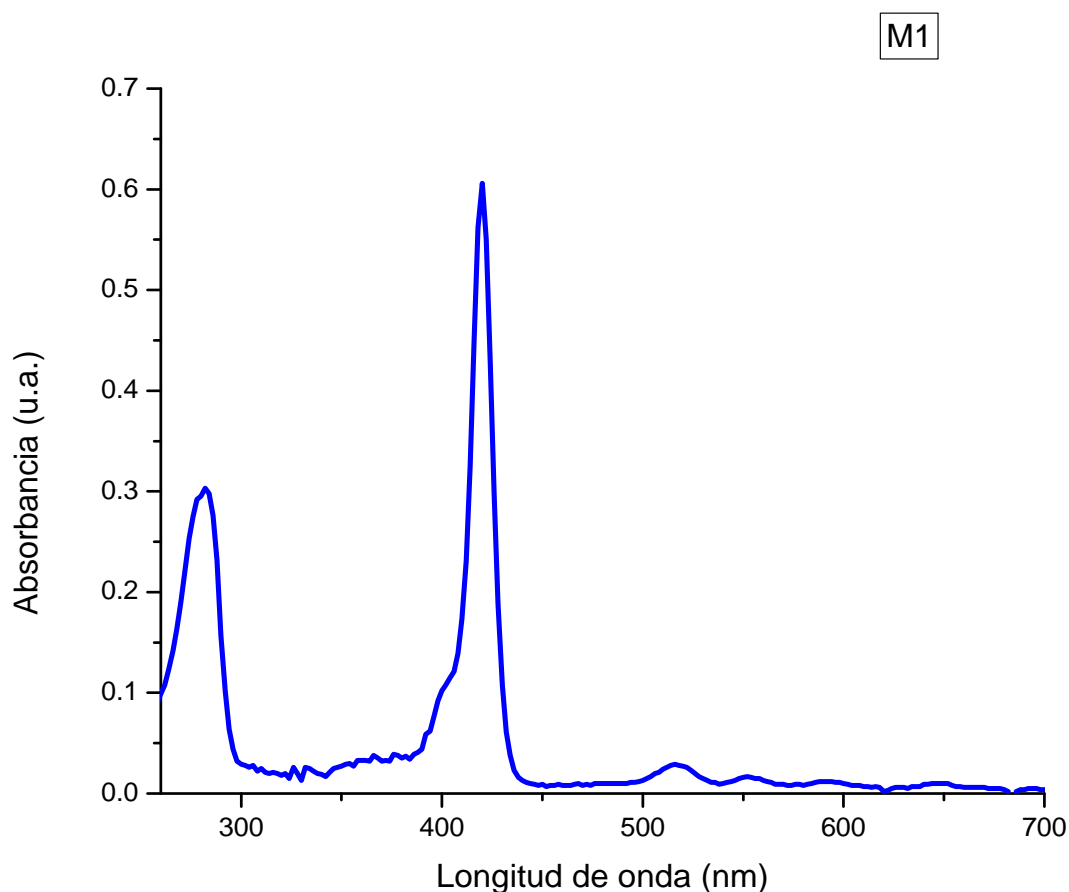


Figura 5.13. Espectro de absorción del monómero M1 (CHCl_3)

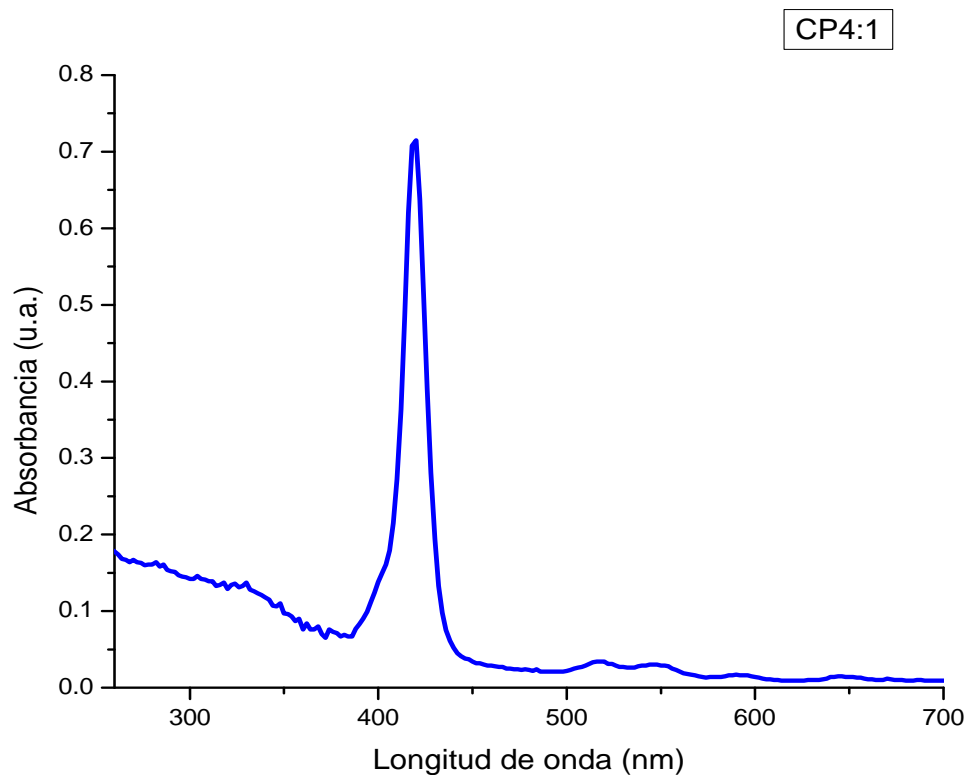


Figura 5.14. Espectro de absorbancia del CP4:1 (CHCl₃).

Una vez analizados los resultados de absorbancia se pudo encontrar el coeficiente de extinción molar del monómero M1 el cual es de $5.49 \times 10^5 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ calculado a través de la ley de Lambert-Beer cercano a $485000 \text{ m}^{-1}\text{cm}^{-1}$ presentes en porfirinas de base libre reportadas en la literatura.

5.10 Espectros de fluorescencia

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

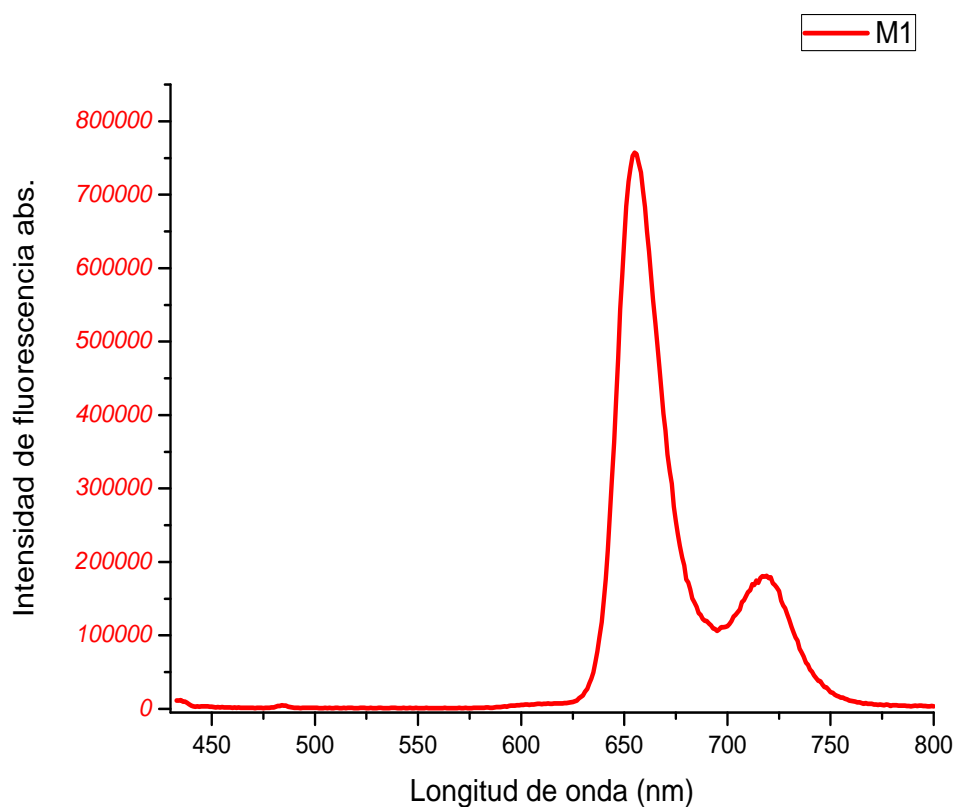


Figura 5.15. Espectro de emisión del monómero M1 (CHCl_3).

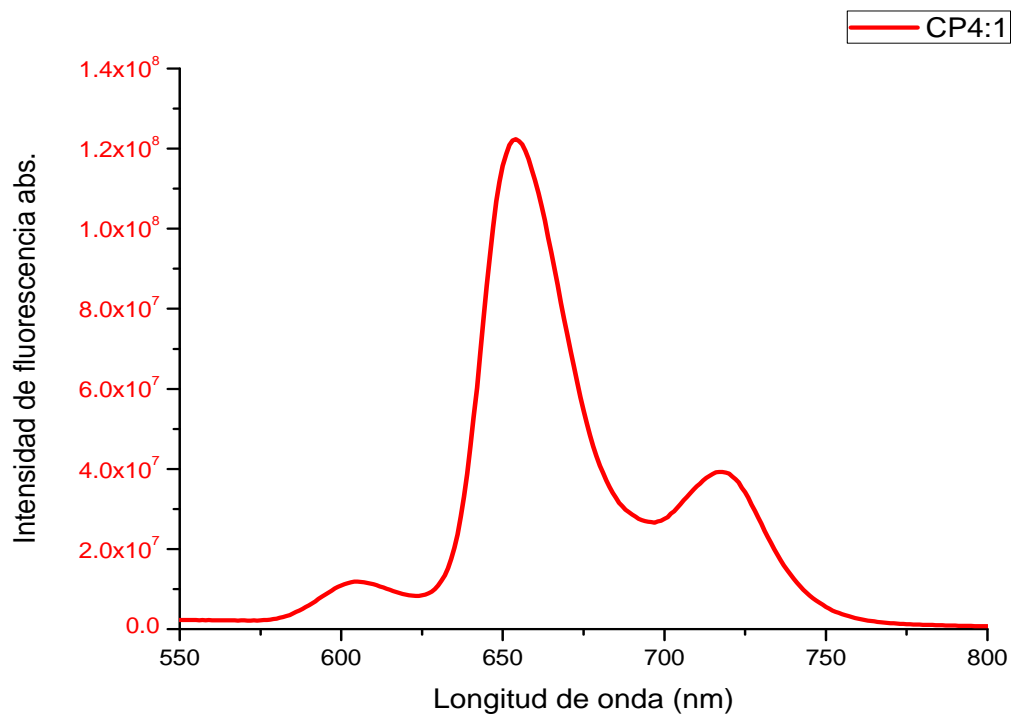


Figura 5.16. Espectro de emisión del CP4:1 (CHCl_3).

En este trabajo, se observa que todas las especies muestran las señales debidas a las transiciones ya esperadas. La transición $S_2 \rightarrow S_0$ se observa en 670 nm y la transición $S_1 \rightarrow S_0$ se observa en 735 nm tal como se ilustra para el caso de monómero M1 y el CP 4:1 además de una banda en 620 asociada al tiofeno en forma de oligómero presente en CP 4:1 (Figuras 5.15 y 5.16).

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

- Se optimizó la síntesis de una nueva porfirina tipo A₃B, además de implementarse una nueva ruta sintética para un monómero que contiene los grupos tiofeno y porfirina (M1).
- A través de la polimerización oxidativa se llevó a cabo la copolimerización de los monómeros M1 y M2 en diferentes relaciones molares. Se observó que al incrementarse la concentración de M1 respecto a la de M2, disminuye la solubilidad del copolímero obtenido. El compuesto CP4:1 fue el único material soluble en disolventes orgánicos (CHCl₃, CH₂Cl₂, THF y Tolueno) que pudo ser caracterizado mediante técnicas espectroscópicas, obteniéndose un oligómero de bajo peso molecular.
- Respecto a las propiedades ópticas, los espectros de absorción de M1 y CP4:1 muestran las bandas esperadas para la unidad de porfirina (banda Soret y bandas Q). Además, para la especie M1 aparece una banda característica del tiofeno en la región del ultravioleta, mientras que para la especie CP4:1 desaparece esta banda del tiofeno y se observa un ligero ensanchamiento en la banda de Soret.
- Al excitar el oligómero CP4:1 a 420 nm (banda de Soret), se observan en el espectro de fluorescencia las bandas características de la porfirina base libre (670 nm y 735 nm), además de una banda asociada al oligotiofeno (610 nm). Lo anterior indica, que a 620 nm se excitan simultáneamente los dos cromóforos activos del material: oligotiofeno y porfirina. Estos compuestos pueden presentar aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, debido a que muestran fenómenos de transferencia de energía de la cadena de tiofeno a las unidades de porfirina.

- Es posible modular las propiedades ópticas de estos materiales de acuerdo con el grado de polimerización del monómero tiofeno-porfirina (M1). Con base en esto, estos materiales podrían emplearse como sensores químicos debido a la facilidad de las porfirinas coordinarse con cationes metálicos.

CAPÍTULO 7**REFERENCIAS.**

- 1) Lange, U.; Ronzyatovskaya N.; Mirsky V., *Anal. Chim. Acta.* **2008**, 614, 1.
- 2) Leclerc M., *Adv. Mat.* 1999, 11, 18.
- 3) Chiang, C. K.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G., *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098
- 4) Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 635.
- 5) Handbook of conducting polymers (Ed: T. Skotheim), Marcel Dekker, New York **1986**.
- 6) Handbook of oligo and-polythiophenes (Ed: Wiley-VCH), Denis Fichou **1999**.
- 7) Yamamoto T.; Sanechika K.; Yamamoto A., *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **1980**, 18, 9.
- 8) Lin J. W. P.; Dudek L. P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1980**, 18, 2869.
- 9) Kobayashi M.; Chen J. T.; Chung T. C.; Moraes F.; Heeger J. A.; Wudl F., *Synth. Met.* **1984**, 9, 77.
- 10) Yoshino K.; Hayashi S.; Sugimoto R., *Jpn. J. Appl. Phys.* **1984**, 23, L899.
- 11) Tourillon, G.; Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.* **1982**, 135, 173.
- 12) Xu, Z.; Horowitz, G.; Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 246, 467.
- 13) Roncali J, *J. Chem. Rev.* 1992, 92, 711.
- 14) Roncali J.; Garnier, F., *New J. Chem.* **1986**, 4-5, 237.
- 15) Roncali J, *J. Chem. Rev.* **1992**, 92, 711.
- 16) Jen, K. Y.; Oboodi, R.;Elsenbaumer, R. L., *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 53,
- 17) Sugimoto, R.; Takeca, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K., *Chem. Express.* **1986**, 1, 635.
- 18) Laakso, J.; Jarvinen, H.; Sagerberg, B., *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 1204.
- 19) McCullough, R. D.; Lowe, R. D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70.

- 20) Chen, T. A.; Rieke, R. D., *Synth. Met.* **1993**, 60, 175.
- 21) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R., *Synth. Met.* **1986**, 15, 169.
- 23) McCulloug, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L., *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904
- 24) McCulloug, R. D.; Tristram-Nagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4941.
- 25) Levesque, I.; Leclerc, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2293.
- 26) Goedel, W. A.; Somanathan, N. S.; Enkelmann, V.; Wegner, G. *Makromol. Chem.* **1992**, 193, 1195.
- 27) Anderson, M. R.; Berggren, M.; Gustafsson, G.; Hjertberg, T.; Inganas, O.; Wennerstrom, O., *Synth. Met.* **1995**, 71, 2183.
- 28) Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Miller, G. G.; Eckardt, H.; Shacklette, L. W.; Jow, R. Electronic Properties of Conjugated Polymers (Eds: H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth) *Springer Series in Solid State Sciences*, Vol.76, Springer, Berlin **1987**, p.400.
- 29) Tanaka, S.; Kaeriyama, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1908.
- 30) Bryce, M. R.; Chissel, A.; Kathirgamanthan, P.; Parker, D.; Smith, N. R. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 466.
- 31) Roncali, J.; Marque, P.; Garreau, R.; Garnier, F.; Lemarie, M., *Macromolecules* **1990**, 23, 1347.
- 32) Leclerc, M.; Faid, K. Handbook of Conducting Polymers 2^o edición; Skotheim, T.; Marcel Dekker, Inc, EU. **1998**.
- 33) Fabre, B.; Simonet, J. *Coordination Chem. Rev.* **1998**, 178, 1211.
- 34) Leclerc, M.; Daoust, G., *J. Chem. Soc. Commun.* **1990**, 273.
- 35) Zerbi, G.; Chierichetti, B.; Inganas, O., *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 4646..
- 36) Levesque, I.; Leclerc, M., *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2843.
- 37) Leclerc, M., *Adv. Mater.* **1999**, 11, 18.
- 39) Ho, H. A.; Leclerc, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1384.

- 40) Chen, F.; Mehta, P. G.; Takiff, L.; McCullough, R. D., *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1763
- 41) Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F.; Meng, H.; Wudl, F., *Adv. Mat.* **2005**, *17*, 2281. Ohmori, Y.; Uchita, M.; Muro, K.; Yoshino, K., *Jpn. J. Appl. Phys., Part. 2* **1991**, *30*, L1938.
- 42) Greenham, N. C.; Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Friend, R. H. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4134.
- 43) Xu, B.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1993**, *26*, 4457.
- 44) Andersson, M. R.; Selse, D.; Berggren, M.; Jarvinen, H.; Hjterberg, T.; Inganas, O.; Wennerstrom, O.; Osterholm, J. E., *Macromolecules* **1994**, *27*, 6503.
- 45) Andersson, M. R.; Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Gustafsson-Carlberg, J. C.; Selse, D.; Hjterberg, T.; Wennerstrom, O., *Macromolecules* **1995**, *28*, 7525.
- 46) Berggren, M.; Inganas, O.; Gustafsson, G.; Rasmusson, J.; Andersson, M. R.; Hiertberg, T.; Wennerstrom, O., *Nature* **1994**, *372*, 444.
- 47) Pei, J.; Yu, W-L.; Heeger, A. J., *Macromolecules* **2000**, *33*, 2462.
- 48) Beaupré, S.; Leclerc, M., *Macromolecules* **2003**, *36*, 8986.
- 49) Rothmund, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2010.
- 50) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Shergalis, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145.
- 51) Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L., *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- 52) Lindsey, J. S.; Hsu, H. C.; Schreiman, I. C., *Tetrahedron Lett.* 1986, *27*, 4969. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M., *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 827.
- 53) Zheng, W.; Shan, N.; Yu, L.; Wang, X., *Dyes and Pigments* **2008**, *77*, 153.
- 54) Schaferling, M.; Bauerle, P., *J. of Mat. Chem.* **2004**, *14*, 1132.
- 55) Edgar Aguilar-Ortiz; Gerardo Zaragoza-Galán; Nathalie Solladié; Regis Rein; Mart ha Aguilar-Martínez; Norma Macías-Ruvalcaba; Ernesto Rivera; *Synthetic Metals* **2012** *103*,1000-1009.

GLOSARIO

OFED	Transistores efecto de campo orgánico
OLED	Diodo electroluminiscente orgánico
PT	Politiofeno
FeCl ₃	Tricloruro de hierro
THF	Tetrahidrofurano
Zn-TPP	Tetrafenilporfirina metalada con zinc
CBr ₄	Tetrabromuro de carbono
18-C-6	18 éter corona
UV-vis	Espectroscopia de ultravioleta-visible
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
LED's	Diodos electroluminiscentes
Ni(bipy)Cl ₂	Cloruro de bipyridina níquel (II)
M(acac) _n	Acetilacetato metálico
S/cm	Siemens/centímetro
RMN	Resonancia magnética nuclear
HT	Acoplamiento cabeza-cola (Head-Tail)
HH	Acoplamiento cabeza-cabeza (Head-Head)
TT	Acoplamiento cola-cola (Tail-Tail)
eV	Electron-volts
Band gap	Banda prohibida
NMP	N-metilpirrolididona
HP	Homopolímero
CP	Copolímero

M1	Monómero 1
M2	Monómero 2
ppm	partes por millón
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
MHz	Megahertz
M _n	Peso molecular número promedio
M _w	Peso molecular peso promedio
PDI	Polidispersidad
λ	Longitud de onda
λ_{exc}	Longitud de onda de excitación