



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

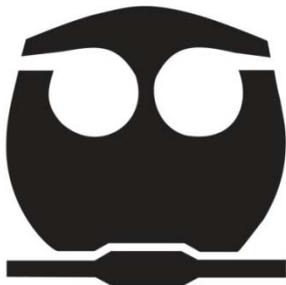
---

FACULTAD DE QUÍMICA

*SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS  
POLIPIRROLES FUNCIONALIZADOS*

TESIS DE LICENCIATURA  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
QUÍMICO

PRESENTA:  
Felipe Palma Aramburu



MÉXICO, D.F.,

2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **ÍNDICE**

**Resumen**

### **CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

**1. 1 Introducción**

**1. 2 Objetivos**

### **CAPITULO 2. ANTECEDENTES**

**2.1 Historia**

**2.2 Descubrimiento de los polímeros conductores**

**2.3 Generalidades del Pirrol**

**2.4 Polímeros Conductores**

**2.4.1 Clasificación de Polímeros Conductores**

**2.4.2 Polímeros Conductores Extrínsecos.**

**2.4.3 Polímeros Conductores Intrínsecos.**

**2.4.4 Estructura de los polímeros conductores.**

**2.4.5 Optimización de las propiedades en polímeros conductores**

**2.5 Polímeros Orgánicos Conductores.**

**2.6 Perspectivas y Aplicaciones.**

### **CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL**

**3.1 Condiciones generales de trabajo**

**3.2 Descripción de los monómeros**

### **3.3 Método general de obtención de los polímeros**

## **CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 Síntesis de los Polímeros derivados de Pirrol**

### **4.2 Derivados Empleados**

### **4.3 Mecanismo de Reacción**

### **4.4 Caracterización**

#### **4.4.1) Infrarrojo**

#### **4.4.2) Pruebas de Solubilidad**

#### **4.4.3) Propiedades Térmicas**

#### **4.4.4) Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los polipirroles obtenidos**

#### **4.4.5) Propiedades ópticas de los polímeros**

#### **4.4.6) Conductividad de los polipirroles obtenidos.**

## **CAPITULO 5. CONCLUSIONES**

## **REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## Resumen

En el presente trabajo de tesis se reporta la síntesis de nuevos polímeros orgánicos conductores derivados de pirrol vía la oxidación química de diversos monómeros, usando  $\text{FeCl}_3$  como catalizador. POR UN LADOAsimismo, los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante diferentes técnicas espectroscópicas tales como FTIR, RMN, UV-vis. Por el otro lado, se realizaron estudios de propiedades térmicas, ópticas y de conductividad de los polímeros obtenidos.

## **CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

### **1.1 Introducción**

En las últimas décadas el estudio de los polímeros conjugados (politiofeno, polipirrol, polidiacetileno, polianilina, etc.) ha sido de gran interés debido a sus grandes aplicaciones en el desarrollo de dispositivos ópticos y electrónicos.

Sus propiedades ópticas y eléctricas provienen principalmente de su estructura electrónica deslocalizada, la cual genera una fuerte absorción en la región del ultravioleta-visible y produce también una alta estabilización y eficiencia en el transporte de cargas (radical cationes, dicationes). Uno de los polímeros conjugados de mayor utilidad es el polipirrol, debido a su gran estabilidad al ambiente y por su enorme flexibilidad sintética en la generación de un gran número de derivados.

La introducción de diferentes sustituyentes a la cadena conjugada no sólo mejora la solubilidad y el manejo de estos polímeros sino que también da origen a nuevas propiedades térmicas, ópticas y de conductividad

### **1.2 Objetivos**

El objetivo de la presente investigación es la síntesis y caracterización de nuevos polipirroles a base de pirroles comerciales, así como el estudio de sus propiedades térmicas, ópticas y de conductividad.

Para el cumplimiento de este objetivo general, se han planteado las siguientes metas:

- Caracterización de los monómeros mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  RMN.
- Síntesis de los polímeros, mediante una polimerización oxidativa y su caracterización por las técnicas espectroscópicas convencionales.
- Estudiar las propiedades térmicas de los polipirroles obtenidos mediante Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Estudiar las propiedades ópticas de estos polipirroles mediante espectroscopia de absorción en el rango del UV-vis y determinar sus valores de conductividad.

## **CAPITULO 2. ANTECEDENTES**

### **2. 1 Historia**

Diversos polímeros conductores ya eran conocidos mucho antes de que su conductividad y otras propiedades de interés fueran descubiertas. Algunos también eran conocidos por su conductividad, pero como no estaban bien caracterizados, no se mostró mayor interés en esa cualidad

Los polímeros naturales, como la lana, la seda o la celulosa, se han empleado ampliamente teniendo gran importancia a lo largo de la historia. Las resinas naturales, como estos polímeros, podían emplearse para elaborar objetos de uso práctico. Resinas como el betún, la gutapercha, la goma laca y el ámbar, se extraen 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 Cristóbal Colón, conocido como hule o caucho. El hule y otras resinas presentaban algunos inconvenientes, por lo que su aplicación práctica se veía limitada. Sin embargo, después de varios años de investigación se llegaron a obtener resinas semi-sintéticas, mediante tratamientos químicos y físicos de resinas naturales.

A mediados del siglo XIX, el científico inglés Alexander Parkes obtuvo accidentalmente nitrocelulosa, al hacer reaccionar la celulosa con ácido nítrico

y sulfúrico; la llamó Parkesina, la cual se podía moldear con aceite de ricino. No obstante, debido a su inflamabilidad, este producto no tuvo éxito comercial. 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, el cual era un producto muy peligroso que podía utilizarse como explosivo.

Aprovechando la idea de Parker, sustituyeron el aceite de ricino por alcanfor y al producto obtenido, lo llamaron celuloide. Con este compuesto, se empezaron a fabricar distintos objetos como mangos de cuchillo, peines, bolas de billar, armazones de lentes y película cinematográfica. Gracias a la aparición de este celuloide se pudo iniciar la industria cinematográfica a finales del siglo XIX.

En 1899 Leo H. Baeklan descubrió una resina considerada totalmente sintética, la baquelita, la cual se obtiene al hacer reaccionar fenol con formaldehído en medio ácido. La baquelita fue el primer plástico calificado como termofijo o termoestable. Los termofijos son 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, su empleo se extendió rápidamente a numerosos objetos de uso doméstico y componentes eléctricos en 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 o incluso sólidos, nunca se imaginaron 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 aumentó considerablemente y con ello el registro de patentes. La aparición de nuevos plásticos sintéticos provino de la química orgánica, que en ese entonces se encontraba 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.

El químico Herman Staundinger, con sus trabajos revolucionarios iniciados en 1920 demostró que muchos productos naturales y todos los plásticos contienen macromoléculas. Este descubrimiento hizo que se le considerara como el padre de los plásticos

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 a voluntad las reacciones químicas. Entre los años de 1930 y 1950, debido a la Segunda Guerra Mundial, surgió la necesidad de desarrollar nuevos materiales que poseyeran mejores propiedades, mayor resistencia, menores costos y que sustituyeran a otros que escaseaban. Es en este periodo cuando surgieron plásticos como el nylon, el polietileno y el teflón en un sector de gran volumen, y la industria química se convirtió en un suministro importante de materiales.

Otro momento exitoso dentro de la historia de los polímeros fue en 1952, cuando K. Ziegler y G. Natta descubrieron que el etileno en fase gaseosa resultaba muy lento para reaccionar. Ambos descubrieron un método de polimerización más rápido empleando catalizadores a base de titanio a presión atmosférica y temperaturas moderadas. Por su parte, Natta descubrió en 1954 que estos catalizadores y otros similares daban lugar a las macromoléculas de plásticos altamente lineales.

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 tales 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 espumación, cambios de estructura química, copolímero.

En los años setenta y ochenta, se inició la producción de plásticos de altas propiedades como las polisulfonas, poliariletercetonas y polímeros líquido-cristalinos. Algunas investigaciones en este campo siguen activas. Esta misma década fue testigo del nacimiento de un nuevo grupo de polímeros con características no conocidas hasta el momento. El descubrimiento de los polímeros conductores por Shirakawa representa una extensa investigación interesante aún hoy en día.

## **2.2 Descubrimiento de los polímeros conductores**

Los polímeros conductores son polímeros pi-conjugados que presentan conductividad eléctrica en el estado dopado. Según las notas históricas, en 1862 H. Letheby, del College of London Hospital, mediante la oxidación anódica de anilina en ácido sulfúrico, obtuvo un material parcialmente conductor que probablemente era polianilina. A esta sustancia se le denominó anilina negra y fue muy utilizada como tinta en las imprentas. Casi un siglo después, en 1958, Ziegler y Natta sintetizaron el poliacetileno mediante la polimerización de acetileno en hexano, en presencia de un catalizador (catalizador Ziegler-Natta). El material resultante era un polvo negro que tenía una estructura altamente cristalina y regular.

A principios de los setenta, se descubrió el polinitruro de azufre,  $(\text{SN})_x$ , que es superconductor a temperaturas extremadamente bajas, y representó un gran salto en el interés por este tipo de polímeros conductores.

Sin embargo, a principios de los setenta el poliacetileno atrajo la atención de la comunidad científica en este campo de investigación. Un estudiante de Shirakawa, en un intento por sintetizar poliacetileno con el método tradicional de Ziegler-Natta, por error agregó mil veces más catalizador del requerido. Por lo tanto, en lugar de obtener un polvo oscuro y opaco, obtuvo una película con apariencia de aluminio azulado. Así, aunque la función del catalizador es favorecer la reacción de polimerización, una cantidad excesiva de este reactivo provocó importantes cambios en la estructura del polímero, dopándolo y haciéndolo más conductor. A partir de aquí, Shirakawa adaptó el método de Ziegler-Natta para la obtención de películas de poliacetileno. No obstante, a pesar de su apariencia metálica, este poliacetileno no era un material conductor, sino semiconductor.

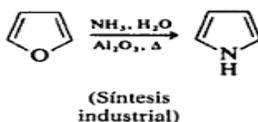
En 1975 Heeger y MacDiarmid estudiaban las posibles propiedades metálicas del  $(\text{PSN})$ , pero, después de conocer a Shirakawa, se interesaron por el poliacetileno. Gracias a la experiencia anterior que tenían con el  $(\text{PSN})$ , MacDiarmid quiso modificar el poliacetileno con vapor de yodo, cloro o bromo. Después de exponerlo a estos agentes dopantes, el poliacetileno mostraba una conductividad eléctrica que representaba un incremento (especialmente en el caso del yodo) de nueve órdenes de magnitud respecto al material original.

La forma dopada de poliacetileno tenía una conductividad de  $10^5$  S/cm, un valor mayor que cualquier otro polímero hasta entonces conocido. Como comparación, se puede citar que la conductividad del cuarzo (aislante) es de  $10^{-16}$  S/cm, mientras que la de la plata o el cobre (buenos conductores) es de  $10^8$  S/cm (rango de conductividad de los polímeros conjugados en comparación con los aislantes, semiconductores y metales).

Después de muchos años dedicados al estudio de los polímeros conductores, Heeger, MacDiarmid y Shirakawa fueron galardonados con el Premio Nóbel de Química DEL AÑO 2000, por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores.

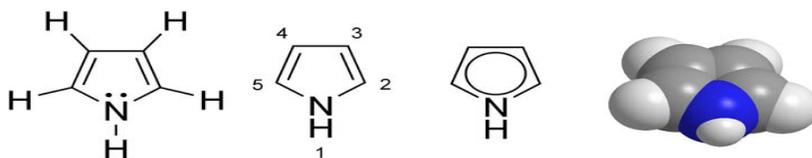
### 2.3 Generalidades del Pirrol

El pirrol (punto de ebullición  $129^\circ\text{C}$ ) se sintetizó por primera vez en 1860, al pirolizar la sal amónica del ácido múxico (obtenido por oxidación de la galactosa). Antes, este compuesto se había aislado del aceite de los huesos mediante una destilación destructiva de los mismos. Actualmente, el pirrol se prepara haciendo pasar una mezcla de furano, amoniaco y vapor sobre alúmina caliente.



**Figura 1.-** Síntesis Industrial del pirrol

El pirrol es mucho más reactivo que el furano o el tiofeno, esto debido a su energía de resonancia; la cual es de 21 kcal/mol. El pirrol se protona fácilmente con ácidos minerales, generando un catión reactivo, el cual se polimeriza fácilmente. El par de electrones incompártido está muy deslocalizado ocasionando que el pirrol sea una base débil.



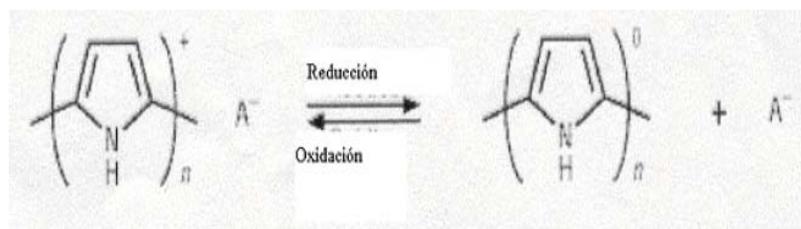
**Figura 2.-** Pirrol.

El pirrol posee propiedades anfóteras; no sólo es una base débil ( $pK_a$  del catión=0.4), sino también un ácido muy débil ( $pK_a=16.5$ ). El pirrol puede desprotonarse con bases fuertes, tales como el n-butil litio o el hidruro de sodio. El pirrol tiene baja basicidad comparada con la de las aminas u otros compuestos aromáticos como la piridina. Esta poca basicidad se debe a la deslocalización electrónica del par libre del átomo de nitrógeno en el anillo aromático.

El pirrol experimenta la sustitución electrofílica predominantemente en las posiciones 2 y 5, aunque el producto de dicha sustitución en las posiciones 3 y 4 se obtiene también en bajos rendimientos.

El pirrol y sus derivados han recibido gran atención debido a su fácil preparación, buena estabilidad química y térmica, y alta conductividad. Se

pueden modificar sus propiedades físicas y eléctricas mediante la preparación de copolímeros.

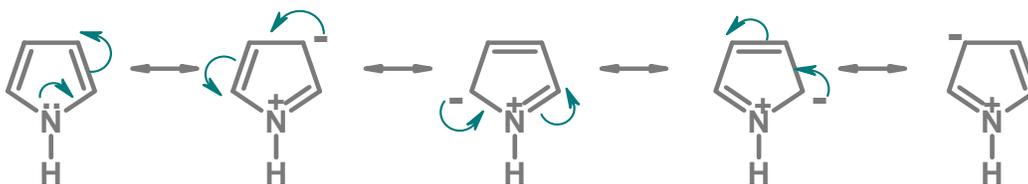


**\*baja resistencia**  
**\*alta capacitancia**  
**\*no-iónico**  
**\*hidrofóbico**

**\*alta resistencia**  
**\*baja capacitancia**  
**\*iónico**  
**\*hidrofílico**

**Figura 3.-** Proceso redox del polipirrol.

En el pirrol, las tres formas resonantes posibles no son equivalentes, ya que existe una sin separación de cargas y dos pares de formas catiónicas equivalentes, en las que existe separación de cargas donde la densidad electrónica se aleja del nitrógeno.



**Figura 4.-** Estructuras resonantes del pirrol.

La carga negativa parcial se reparte entre los carbonos y el N posee una carga parcial positiva.

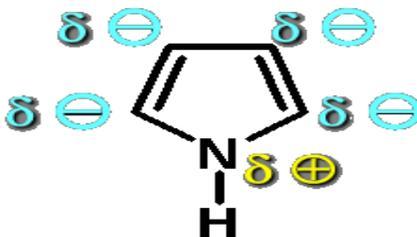


Figura 5.- Distribución de la densidad electrónica

El efecto inductivo desplaza la carga hacia el N debido a su mayor electronegatividad.

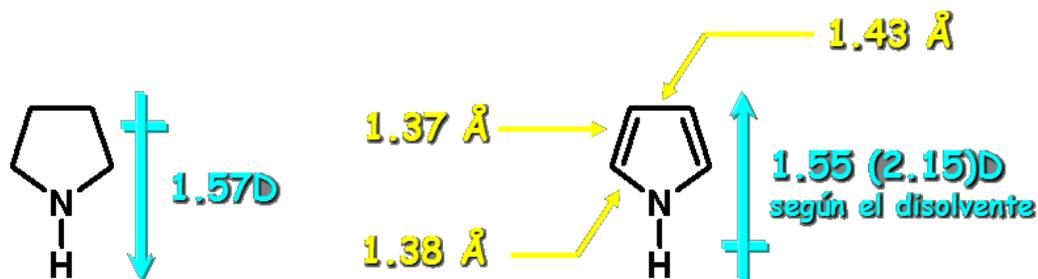
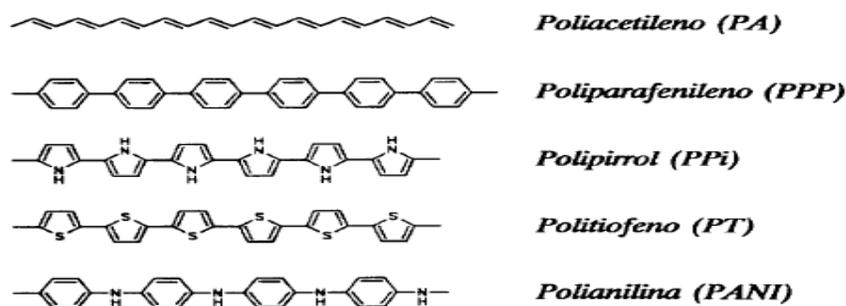


Figura 6.- Momento dipolar del pirrol.

## 2.4 Polímeros Conductores

Durante mucho tiempo una propiedad fundamental que ha distinguido a los metales de los polímeros plásticos es la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ). Mientras que los metales presentan una conductividad elevada entre  $10^4$ - $10^6$  (S/cm); los polímeros plásticos son fundamentalmente aislantes, con una conductividad que apenas sobrepasa los  $10^{-14}$  (S/cm), por lo que su principal aplicación en el campo de la electrónica fue como aislantes o dieléctricos.



**Figura 7.-** Estructuras de los principales polímeros conductores.

Los polímeros conductores conducen la corriente eléctrica debido a que poseen una secuencia alternada de enlaces sencillos y dobles; es decir, son pi-conjugados. Los polímeros intrínsecamente conductores (PCI) son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones  $\pi$  a lo largo de la cadena polimérica principal. En este grupo, los polímeros más comunes son: el poliacetileno, polipirrol, politiofeno, poli(p-fenileno), poli(p-fenilenvinileno) y polianilina. Estos poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación  $sp^2$ . Esta hibridación crea enlaces  $\sigma$  covalentes entre los carbonos de la cadena principal y entre los de las cadena ramificadas.

La hibridación  $sp^2$  deja un orbital p no enlazado (generalmente  $p_z$ ); estos orbitales se traslapan y forman un enlace  $\pi$ , con una distribución de dobles enlaces alternándose con enlaces sencillos a lo largo de la cadena. Como se verá más adelante, la conjugación no se produce exclusivamente en el caso de átomos de carbono, sino que también se puede producir con heteroátomos como nitrógeno, oxígeno o azufre.

Los polímeros extrínsecamente conductores son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores tales como metales, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimérica y son generalmente termoplásticos.

#### **2.4.1 Clasificación de Polímeros Conductores**

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

##### **2.4.1) 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.

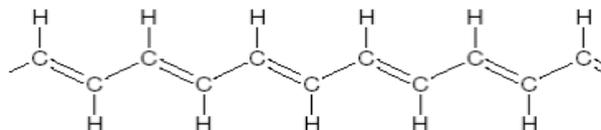
### 2.4.2) Polímeros Conductores Intrínsecos

Los conductores intrínsecos, comúnmente llamados polímeros conductores, son materiales poliméricos cuyas moléculas son capaces de conducir la electricidad. Se sabe que poseen una distribución de dobles enlaces C = C que se alternan 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 polifenilenvinileno.

El entendimiento de las propiedades mecánicas, eléctricas y químicas de un material es vital para una adecuada aplicación del material. Las propiedades del polipirrol son muy variadas y se encuentran relacionadas directamente con la composición y las condiciones de elaboración. Sin embargo, un entendimiento del polipirrol requiere un estudio a nivel molecular.

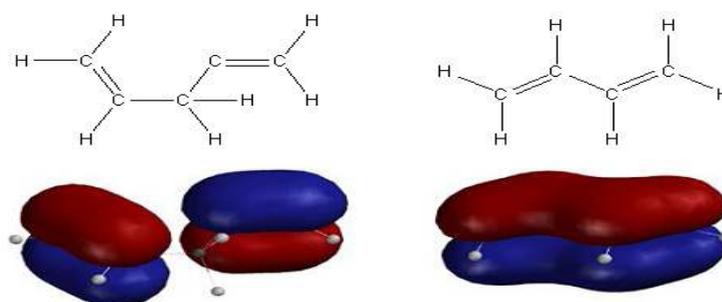
### 2.4.4) Estructura de los polímeros conductores

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 poliacetileno es el más simple de los polímeros conductores en el cual es fácil de observar este tipo de estructura.



**Figura 8.** Estructura del poliacetileno, el polímero conductor más simple.

Esta estructura única tiene la propiedad fundamental de poseer orbitales electrónicos  $\pi$  extendidos sobre toda la estructura. En química orgánica, los dobles enlaces conjugados se comportan de una forma diferente a los dobles enlaces aislados. La teoría de orbitales moleculares predice que los electrones  $\pi$  están deslocalizados a lo largo de toda la cadena del polímero, ya que la deslocalización resulta en un nivel energético más bajo.



**Figura 9.** La deslocalización sólo ocurre si los orbitales de los enlaces  $\pi$  adyacentes se traslapan.

Debido a esta deslocalización, la brecha de energía prácticamente desaparece para una cadena suficientemente larga. Si se mira la distribución de la densidad del electrón, a la cual contribuyen todos los orbitales moleculares completos, se supone que los electrones están separados de una manera uniforme a lo largo de la cadena. En otras palabras, todos los enlaces se suponen iguales. Un electrón situado en uno de estos niveles está muy deslocalizado y tiene una gran libertad de movimiento.

### 2.4.5) Optimización de las propiedades en polímeros conductores

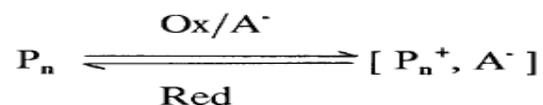
Hasta aquí, se ha visto que los polímeros orgánicos conductores alcanzan niveles de conductividad bastantes óptimos. Sin embargo, los problemas se dan por su inestabilidad al medio ambiente y el bajo manejo que presentan.

- **Inestabilidad química:** uno de los problemas que presentan es la elevada reactividad química al vapor del agua. Y el oxígeno atmosférico es responsable de la pérdida más o menos rápida de las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de estos materiales.
- **Manejo de estos:** el otro problema que presentan estos polímeros es su bajo manejo, ya que son insolubles e infusibles y ello se traduce en unas deficientes propiedades mecánicas. A fin de superar estas deficiencias se ha procedido a la síntesis de estos polímeros utilizando monómeros sustituidos (en general, son cadenas alifáticas de longitud variable  $n \leq 12$  carbonos) a fin de solubilizar y hacer fusible el polímero. Otra alternativa es la preparación de materiales compuestos, en donde el polímero conductor se prepara en el seno de otro polímero convencional con mejores propiedades mecánicas.

## 2.5 Polímeros Orgánicos Conductores.

En cuanto a los polímeros orgánicos, tan sólo la polianilina podría agruparse en el campo de los semiconductores. No obstante, cuando la polianilina y algunos otros polímeros orgánicos (polipirrol, poliparafenilo, polianilina, politiofeno) incorporan sustancias donadoras yceptoras de electrones, el valor de su conductividad ( $\sigma$ ) aumenta exponencialmente hasta en 15 grados de magnitud. La razón de este aumento en la conductividad se debe a que ocurre la formación de especies cargadas (polarones) que se desplazan a lo largo de la cadena pi-conjugada del polímero. En el estado basal, la estructura de bandas de estos materiales es semejante a la de los aislantes y semiconductores: su banda de valencia está llena; su banda de conducción se encuentra vacía; y las dos bandas que quedan están separadas entre sí por un cierto intervalo energético.

En realidad el proceso de dopado es algo más complicado que en el caso de los semiconductores inorgánicos, ya que debe considerarse como una oxidación o una reducción del polímero, que incorpora aniones o cationes respectivamente para mantener la electro-neutralidad. En el siguiente esquema se muestra que el proceso de dopado es reversible:



La carga introducida en la cadena de un polímero dopado produce un cambio en la estructura electrónica del polímero dopado. Aparecen nuevos

estados energéticos, normalmente llamados defectos que se sitúan entre la banda de valencia y la de conducción. Por el otro lado, aparecen electrones desapareados; estos defectos reciben el nombre de solitones, polarones y bipolarones, y son objeto de un amplio estudio teórico pues son responsables de espectaculares cambios en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de estos nuevos materiales dopados. La determinación del porcentaje del dopado o grado de oxidación o reducción en los polímeros conductores es importante. Los niveles de conductividad vienen determinados en gran medida por el grado de dopado del material.

## **2.6 Perspectivas y aplicaciones.**

La aplicación más inminente y conocida es la de los polímeros  $\pi$ -conjugados; especialmente su uso como almacenadores de energía en baterías recargables, en donde se aprovecha la reversibilidad del proceso electroquímico. Otra posible aplicación de estos materiales es la de membranas selectivas; por ejemplo, el polipirrol en su forma neutra presenta menos resistencia al paso de iones que el polipirrol en estado oxidado.

También existe un potencial en el uso como sensores, debido al cambio de conductividad observada cuando el polímero pasa del estado dopado al neutro. Asimismo, sirven como detectores de gases tóxicos (el polipirrol es detector de NO, NO<sub>2</sub>, CO y NH<sub>3</sub>). Pueden ser utilizados como sensores térmicos, ya que algunos polímeros dopados se descomponen de forma irreversible con el aumento de la temperatura.

Asimismo, se investiga el uso de estos polímeros conductores en sistemas ópticos de comunicación debido a las propiedades de óptica no lineal que presentan. Además, todos estos polímeros cambian de color cuando pasan del estado neutro al oxidado mediante el dopado; por lo que se está investigando la utilización de estos polímeros (principalmente politiofeno y polianilina) en pantallas electrónicas.

Otro uso de gran interés que se perfila es el de electrodos con propiedades catalíticas. El polímero atrapa a los pares redox durante su crecimiento transformando la catálisis. Por otra parte, en el sector de la aeronáutica se investiga su uso como revestimientos invisibles al radar (industria militar).

## **CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1 Condiciones generales de trabajo.**

Los disolventes y reactivos empleados para llevar a cabo la síntesis de los polímeros se compraron a Aldrich y fueron usados tal y como se recibieron. El cloroformo que se utilizó para las polimerizaciones se secó previamente utilizando  $\text{CaCl}_2$ , y posteriormente se purificó por destilación simple.

Los polímeros obtenidos se disolvieron en  $\text{CHCl}_3$ , calidad espectro marca Aldrich, para analizarlos mediante espectroscopia UV-Vis. Los espectros FTIR se registraron en un espectrómetro Nicolet modelo 510 P, en pastillas de KBr para los compuestos sólidos y en película para los compuestos líquidos. Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN de los compuestos en solución, se realizaron en espectrofotómetro Bruker Avance 400, operado a 400 MHz. Las propiedades térmicas de los compuestos tales como estabilidad térmica ( $T_{10}$ ), se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un aparato Hi-Res TGA 2950 Instrument, de 25 a 700°C. La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y punto de fusión ( $T_m$ ) se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un aparato DSC 2910 Instrument, empleando una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Los espectros de absorción de los polímeros se registraron en un espectrómetro UNICAM UV-300, usando celdas de cuarzo de 1 cm. de espesor. Los análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) para determinar los pesos moleculares de los polímeros se determinaron en un

equipo HPLC-GPC Waters 1525 Binary HPLC Pump, empleando dos columnas Waters (HSP-GEL HRMB-M con un  $\bar{M}_w = 1000 - 4,000,000$  y la otra con un  $\bar{M}_w = 500 - 700,000$ ), usando como eluente THF grado HPLC y un estándar Waters de poliestireno de  $\bar{M}_w = 370$  hasta  $1,270,000$  g/mol. No obstante, dada la baja solubilidad de los polímeros, sólo se pudo estimar el peso molecular de la parte soluble que contenía únicamente oligómeros de bajo peso molecular.

### 3.2 Descripción de los monómeros.

En el presente trabajo se polimerizaron diversos pirroles sustituidos comerciales de Aldrich: 1-(2-aminofenil)pirrol (**1**), 3-(pirrol-1-ilmetil)piridina (**2**), 2-acetil-1-(fenilsulfonil)pirrol (**3**), 4-(1-H-pirrol-1-il)-fenol (**4**), pirrol (**5**) y 1-(dimetilamino)-pirrol (**6**). La estructura de estos compuestos con sus respectivos espectros de FTIR y  $^1\text{H}$  RMN se muestra a continuación:

#### 1-(2-aminofenil)pirrol (**1**)

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3552, 3150 ( $\text{NH}_2$ ), 3113 (NH), 1612 (C=C), 1494, 1315, 1152, 749 (=C-H).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 7.18 (d,  $\text{H}^4$ , 1H), 6.84 (m,  $\text{H}^3$   $\text{H}^5$   $\text{H}^6$ , 3H), 6.36 (s,  $\text{H}^1$ - $\text{H}^2$ , 2H), 3.72 ( $\text{NH}_2$ , 2H)

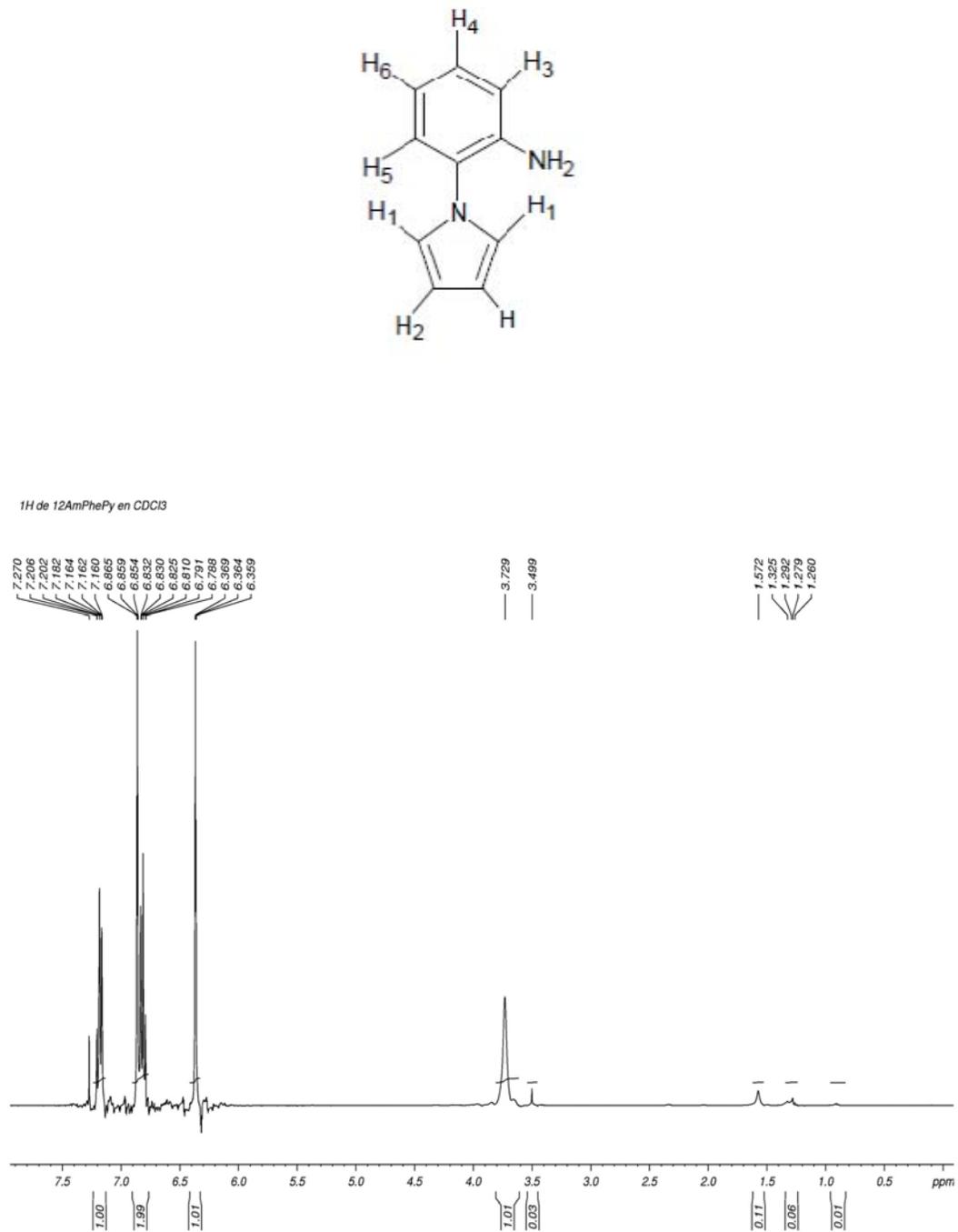


Figura 10.- Espectro <sup>1</sup>H RMN de (1)

### 3-(pirrol-1-ilmetil)piridina (2)

FTIR (KBr),  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3377, 3141(C-H aromático), 3088, 1607 (C=C), 1298 (C-N) 1107, 757 (=C-H fuera de plano).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 8.46 (dd, H5, 1H), 8.39 (s, H3, 1H), 7.29 (d, H4, 1H), 7.17 (dd, H6, H1), 6.61 (s, H2, 2H), 6.14 (s, H1, 2H), 5.01 (s,  $\text{CH}_2$ ).

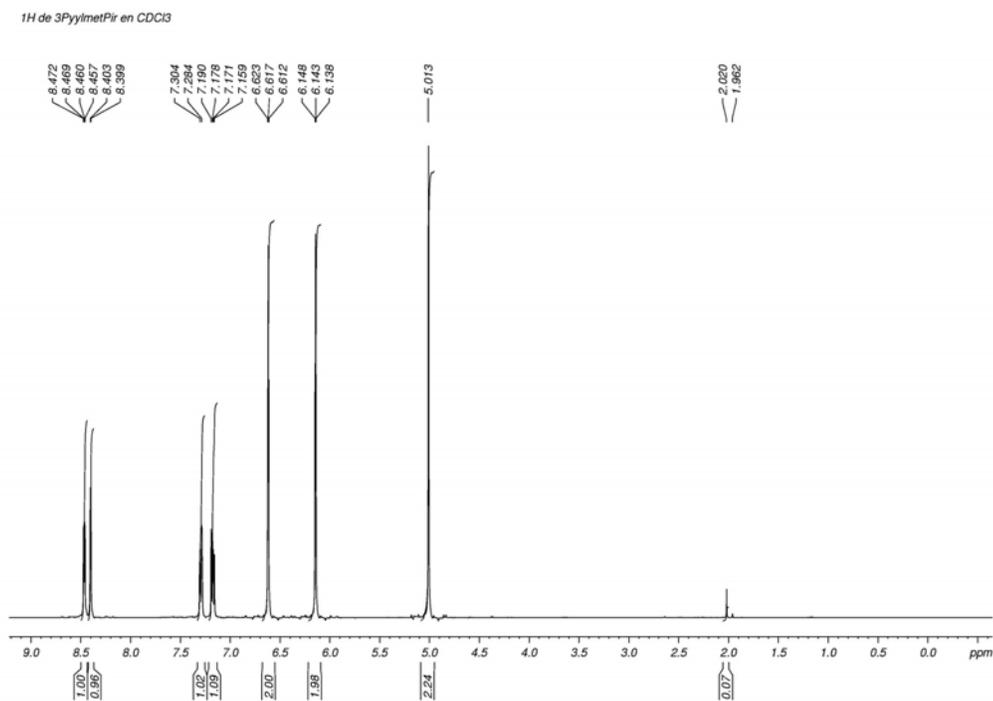
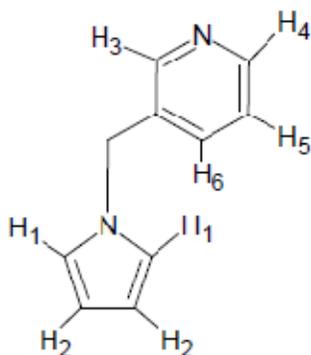
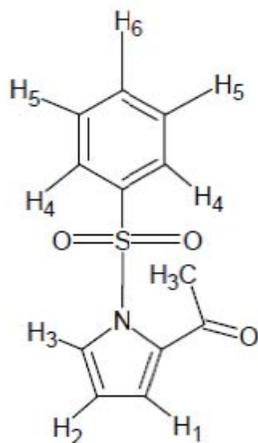


Figura 11.- Espectro  $^1\text{H}$  RMN de (2)

### 2-acetil-1-(fenilsulfonil)pirrol (3)

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3122 (C-H aromático), 2950 ( $\text{CH}_3$ ), 1657 (C=O), 1541, 1480, 1371 (C-N), 1057 (S=O), 811, 723 (=C-H, fuera de plano).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 7.93 (d,  $\text{H}^4$ , 2H), 7.73 (s,  $\text{H}^1$ , 1H), 7.67 (d,  $\text{H}^6$ , 1H), 7.57 (d,  $\text{H}^5$ , 2H), 7.15 (s,  $\text{H}^2$ , 1H), 6.69 (s,  $\text{H}^3$ , 1H), 2.41 (s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ )



$^1\text{H}$  de 3 ActPheSuPy en  $\text{CDCl}_3$

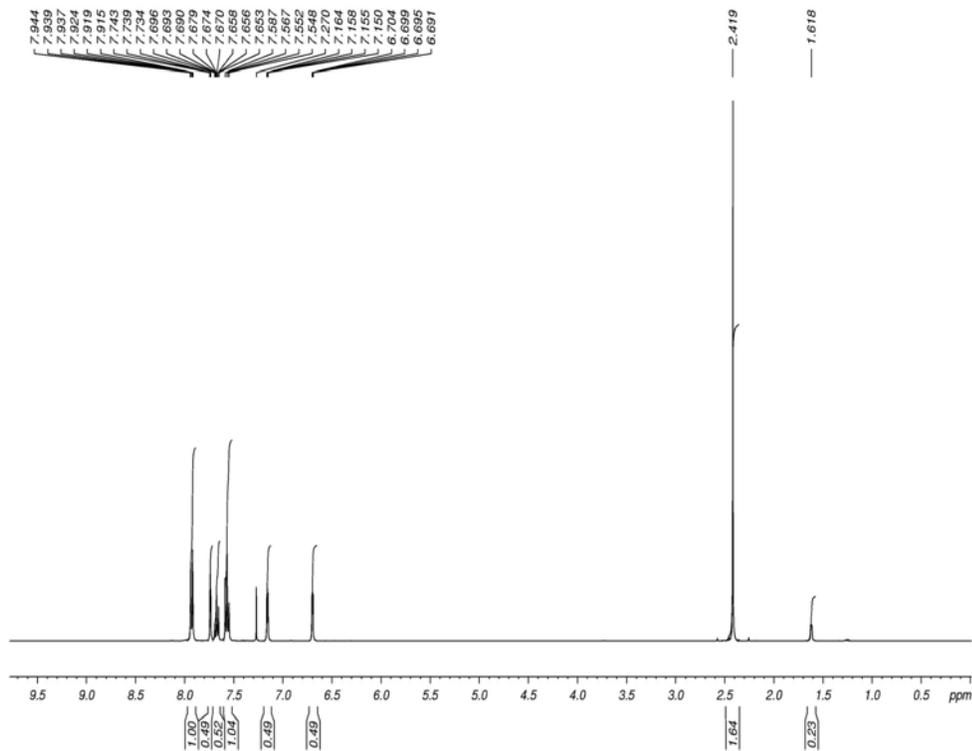


Figura 12.- Espectro  $^1\text{H}$  RMN de (3)

#### 4-(1-H-pirrol-1-il)-fenol (4)

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3395 (OH), 3228, 3068 (C-H aromático), 1593 (C=C), 1548, 1287 (C-N), 1107, 993, 886 (=C-H fuera de plano).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 7.2 (d,  $\text{H}^3$ , 2H), 6.93(s,  $\text{H}^2$ , 2H), 6.81 (d,  $\text{H}^4$ , 2H), 6.26 (s,  $\text{H}^1$ , 2H), 4.77 (s, OH, 1H).

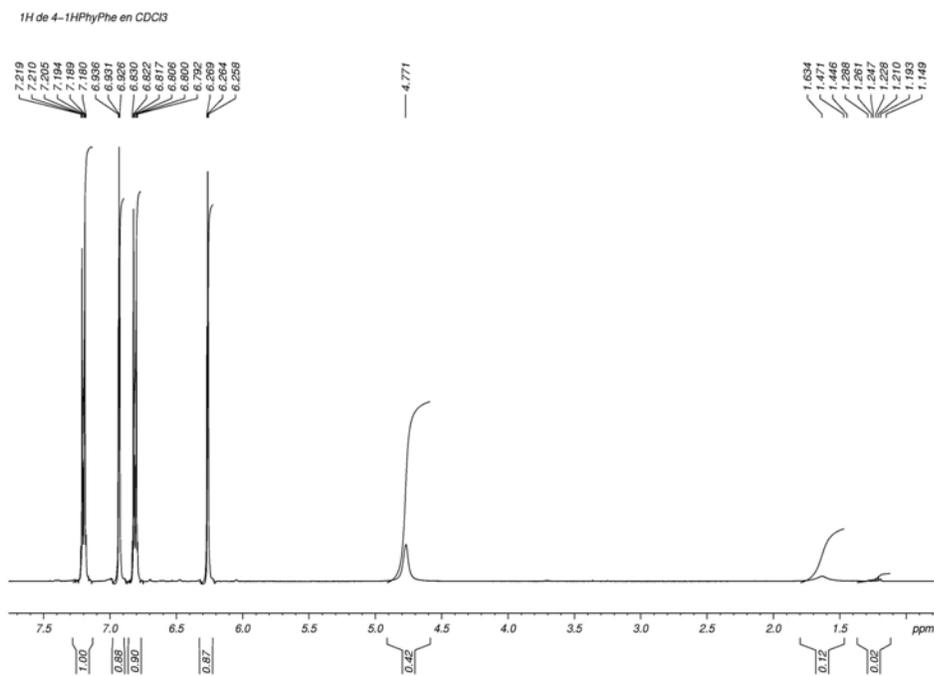
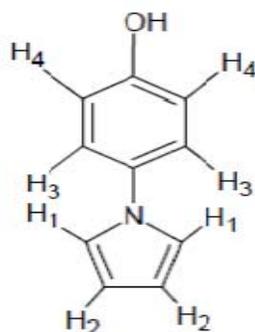
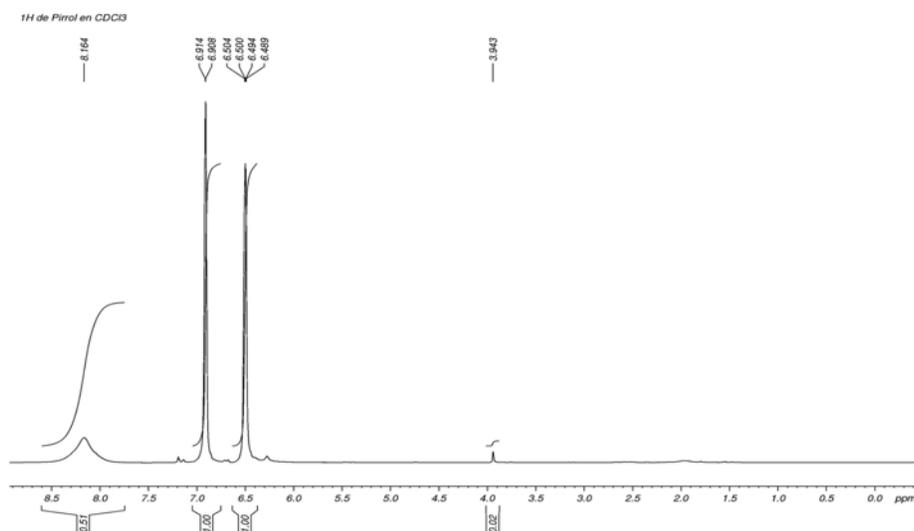
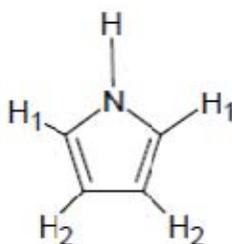


Figura 13.- Espectro  $^1\text{H}$  RMN de (4) pirrol (5)

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3390 (N-H), 3100 (C-H aromático), 1720, 1610 (C=C),  
1529, 1417, 1046, 1012, 721 (=C-H fuera de plano).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 8.16 (NH, 1H), 6.91 (s,  $\text{H}^2$ , 2H), 6.49 (s,  $\text{H}^1$ , 2H).



**Figura 14.- Espectro  $^1\text{H}$  RMN de (5)1-(dimetilamino)-pirrol (6)**

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3361, 3206 (C-N), 1958, 1608 (C=C), 802 (=C-H, fuera de plano).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (ppm) = 6.98 (s,  $\text{H}^2$ , 2H), 6.19 (s,  $\text{H}^1$ , 2H), 2.93 (s,  $\text{CH}_3$ , 6H)

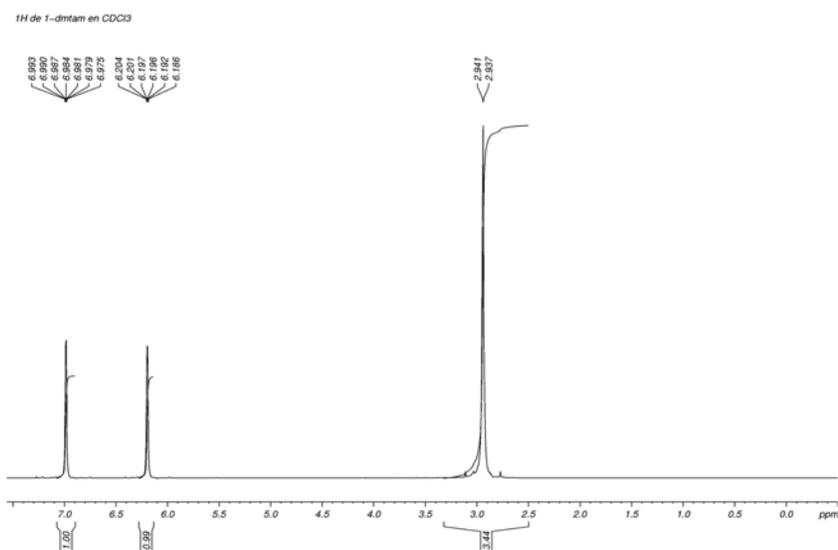
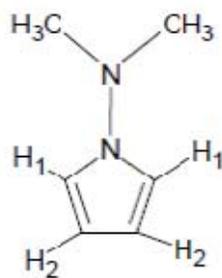


Figura 15.- Espectro <sup>1</sup>H RMN de (6)

### 3.3 Método general de obtención de los polipirroles.

Los polímeros se obtuvieron empleando un método similar al reportado en la literatura para compuestos similares. Se preparó una solución de FeCl<sub>3</sub> (0.128 g, 0.789 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (5mL). Posteriormente se agregó el monómero adecuado (0.197 mmol) disuelto en CHCl<sub>3</sub> (1mL) gota a gota bajo atmósfera inerte. La mezcla de la reacción se dejó con agitación vigorosa, a temperatura ambiente durante 24h [¿24 HORAS?]. Después se vertió en metanol (200 mL)

para precipitar el producto. El polipirrol obtenido se separó por filtración, se lavó con metanol y se secó por 24 horas a presión reducida. En todos los casos se obtuvieron polímeros bajo la forma de polvos negros cristalinos, los cuales resultaron ser poco solubles en  $\text{CHCl}_3$ , THF. Rendimiento: 50 %.

Los polímeros obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo, ya que aunque resultaron ser poco solubles en algunos disolventes orgánicos, los espectros de  $^1\text{H}$  RMN no eran muy visibles debido al ensanchamiento de las bandas generando la formación de agregados:

#### **Poli(pirrol)**

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1535 (C=C), 1166, 898 (=C-H, fuera de plano).

#### **Poli(4-(1H-pirrol-1-il) fenol)**

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3370 (OH), 3211 (N-H), 1642 (N-H), 1609 (C=C), 1502, 1160, 975, 837 (=C-H fuera de plano).

#### **Poli(1-(2-aminofenil)-pirrol)**

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3111 ( $\text{NH}_2$ ), 1605 (C=C), 1573, 1500, 1390 (C-N), 1317, 830 =C-H, fuera de plano).

#### **Poli(1-(dimetilamino)-pirrol)**

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3200 (N-H), 2950 ( $\text{CH}_3$ ), 1577 (C=C), 1448, 1386, 1001, 801 (=C-H, fuera de plano).

#### **Poli(3-(pirrol-1-ilmetil)-piridina)**

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3374, 3220 (C-H aromático), 2950 ( $\text{CH}_3$ ), 1640 (C=C), 1600 (C=N), 1108, 757 (=C-H fuera de plano).

**Poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol)**

FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3122 (C-H aromático), 1662 (C=O), 1542 (C=C), 1482, 1373, 1059 (S=O), 725 (=C-H fuera de plano).

## **CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En este trabajo se llevó a cabo la síntesis de nuevos polímeros orgánicos conductores a partir de derivados de pirrol. La síntesis de los polipirroles obtenidos se describe a continuación.

### **4.1 Síntesis de los Polímeros Derivados de Pirrol**

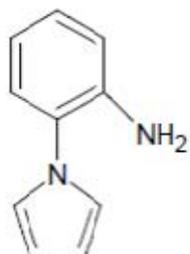
Los polipirroles se prepararon mediante el método de polimerización oxidativa empleando como agente oxidante  $\text{FeCl}_3$ . Para ello, se prepararon soluciones de los diversos monómeros en  $\text{CHCl}_3$ , a las cuales se añadió un agente oxidante a base de  $\text{Fe}^{3+}$ , cuyo potencial corresponde al potencial de oxidación del monómero. La relación molar empleada es de 1:3; monómero: agente oxidante.

La mezcla de reacción se dejó reaccionar durante 24 horas; transcurrido ese tiempo se observó la formación de un precipitado negro cristalino, que resultó ser el polímero obtenido. El producto se precipitó en metanol, se lavó con el mismo disolvente, se aisló por filtración y se secó a vacío.

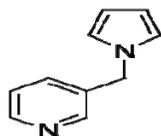
### **4.2 Derivados empleados**

El pirrol y sus derivados han recibido gran atención debido a su fácil preparación y buena estabilidad química, térmica y alta conductividad. Se ha conseguido la modificación de sus propiedades físicas y eléctricas mediante la

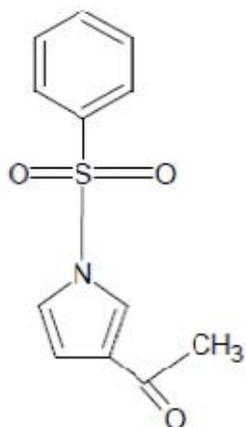
preparación de copolímeros de estos compuestos. Los derivados empleados como monómeros, fueron los siguientes:



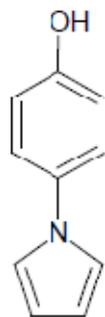
1-(2-aminofenil)pirrol.



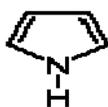
3-(pirrol-1-ylmetil)piridina.



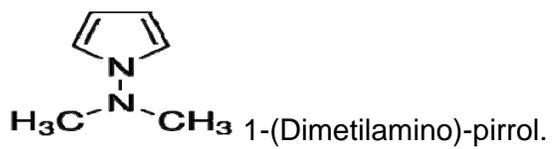
2-acetil-1-(fenilsulfonil)pirrol.



4-(1-H-pirrol-1-yl)-fenol.



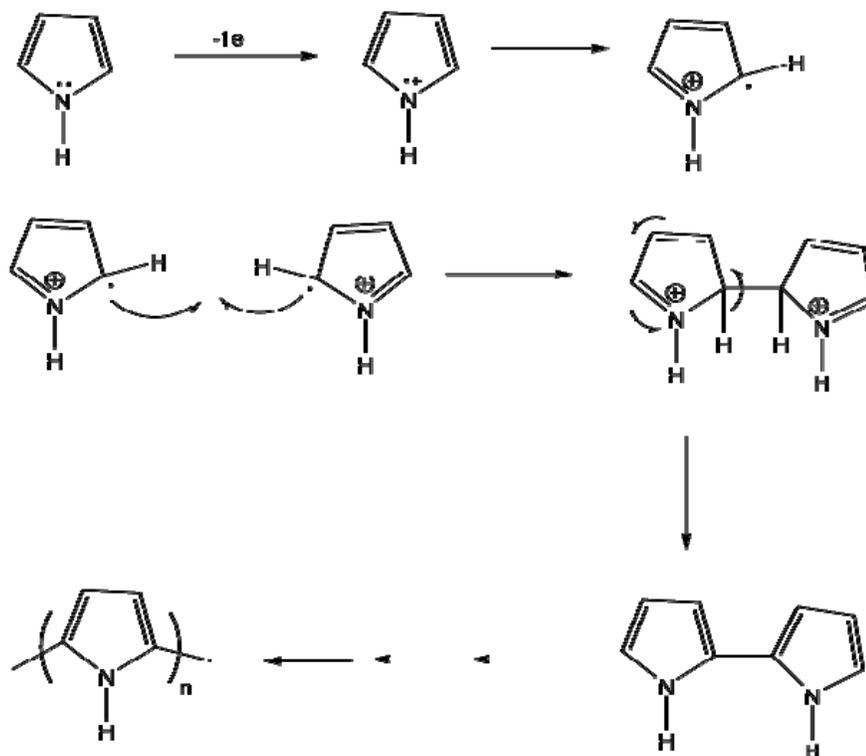
pirrol.



1-(Dimetilamino)-pirrol.

### 4.3 Mecanismo de reacción.

La reacción de polimerización procede mediante un mecanismo de polimerización oxidativa, el cual se ilustra en la Figura 16.



**Figura 16.** Mecanismo de polimerización oxidativa.

Como se puede apreciar, primeramente una molécula de pirrol pierde un electrón al interactuar con el agente oxidante para general un catión radical, donde el catión está centrado sobre el nitrógeno y el radical en un átomo de carbono adyacente. Posteriormente, dos radicales se acoplan y se regenera la aromaticidad para formar un dímero de pirrol. Después, el dímero se oxida para formar un catión radical, el cual se acopla con otra molécula similar con

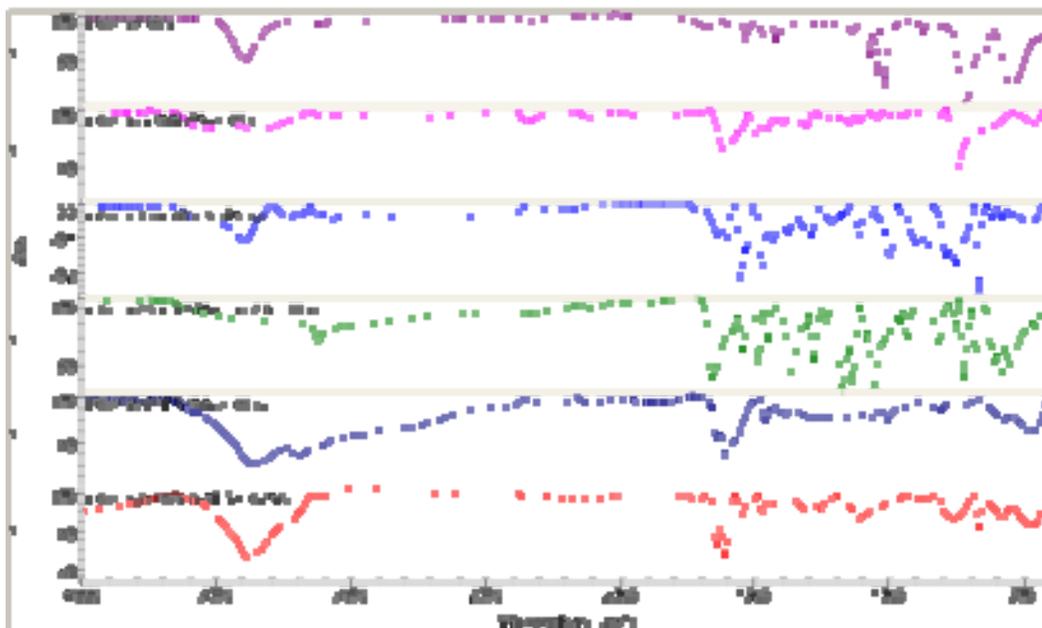
regeneración de la aromaticidad para generar un tetrámero. El proceso se repite  $n$  veces hasta llegar a la formación del polímero.

#### **4.4 Caracterización.**

##### **4.4.1) Infrarrojo.**

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más empleadas para caracterización estructural de moléculas orgánicas. Se basa en el análisis del comportamiento vibracional que presentan los diversos enlaces de una molécula al interactuar con un haz de luz infrarroja.

En la Figura 17 se observan los espectros de infrarrojo de los seis polipirroles sintetizados en el presente trabajo. En todos los espectros se observan las bandas características de los grupos funcionales presentes en cada uno de ellos, lo cual permite una caracterización adecuada.



**Figura 17.** Espectros de infrarrojo de los polímeros obtenidos.

Las bandas principales observadas fueron las siguientes:

Para el poli(pirrol)v ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 1535 (C=C), 1166, 898 (=C-H, fuera de plano); para el poli(4-(1H-pirrol-1-il) fenol) v ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3370 (OH), 3211 (N-H), 1642 (N-H), 1609 (C=C), 1502, 1160, 975, 837 (=C-H fuera de plano); para el poli(1-(2-aminofenil)-pirrol) v ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3111 ( $\text{NH}_2$ ), 1605 (C=C), 1573, 1500, 1390 (C-N), 1317, 830 =C-H, fuera de plano); para el poli(1-(dimetilamino)-pirrol) v ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3200 (N-H), 2950 ( $\text{CH}_3$ ), 1577 (C=C), 1448, 1386, 1001, 801 (=C-H, fuera de plano); para la poli(3-(pirrol-1-ilmetil)-piridina) v ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3374, 3220 (C-H aromático), 2950 ( $\text{CH}_3$ ), 1640 (C=C), 1600 (C=N), 1108, 757 (=C-H fuera de plano) y para el poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol) v ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3122 (C-H aromático), 1662 (C=O), 1542 (C=C), 1482, 1373, 1059 (S=O), 725 (=C-H fuera de plano).

#### 4.4.2 Pruebas de solubilidad de los polímeros

Se hicieron pruebas de solubilidad a los polímeros obtenidos y algunos mostraron una parte soluble en disolventes orgánicos, así como una parte insoluble. Los resultados se resumen en la Tabla I.

**Tabla I.** Solubilidad de los polímeros en disolventes orgánicos.

Monómero empleado	Hexano	N,N-Dimetilformamida	Acetato de Etilo	de Acetona	DimetilSulfoxido	1-Metil-2-pirrolidiona	THF	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Pirrol	No	-	-	-	-	-	-	-
1-(2-Aminofenil)-pirrol	-	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
1-(Dimetilamino)-pirrol	-	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
3-(Pirrol-1-ylmetil)-piridina	-	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
3-Acety-1-(fenil-sulfonil)-pirrol	-	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
4-(1H-Pirrol-1-yl)fenol	-	-	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

#### 4.4.4 Propiedades térmicas.

Las propiedades térmicas de los polímeros obtenidos se evaluaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

#### Análisis termogravimétrico (TGA).

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que mide la estabilidad térmica de un compuesto, con base en la pérdida de masa en función de la temperatura. Al calentarse por encima de cierta temperatura, los polímeros comienzan a descomponerse al sufrir reacciones de fragmentación y emiten subproductos gaseosos, lo que implica una pérdida de peso en la muestra.

En la Figura 18 se muestran los TGA de los distintos polipirroles obtenidos. Como medida de la estabilidad térmica se determinaron los valores de  $T_{10}$  (temperatura a la que el polímero pierde 10% de su peso). Los valores de  $T_{10}$  obtenidos para los distintos polipirroles se resumen en la Tabla II.

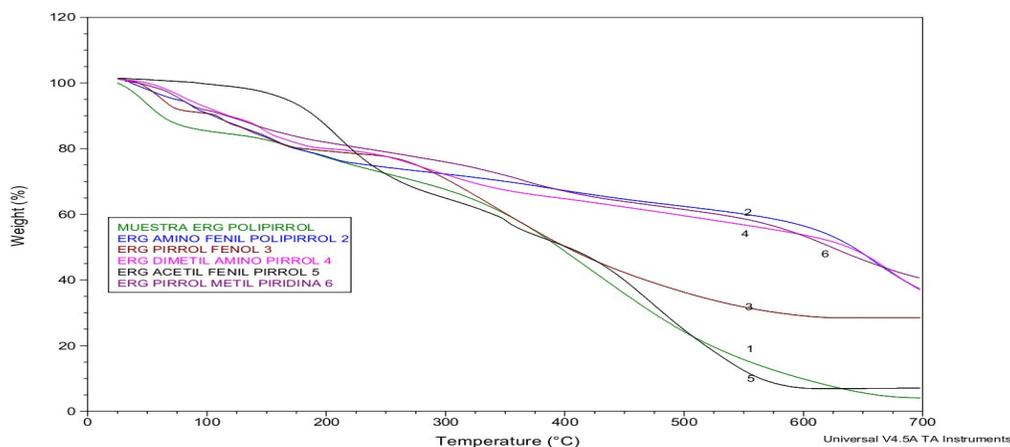


Figura 18.-Curvas de TGA para los distintos polipirroles.

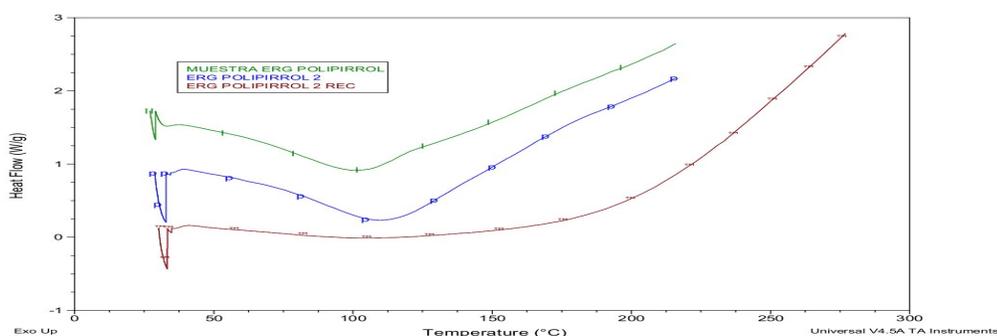
**Tabla II.** Valores de  $T_{10}$  para los polipirroles sintetizados.

<b>Polímero</b>	<b>Estabilidad Térmica (<math>T_{10}</math>)</b>
poli(pirrol)	62°C
poli(4-(1H-pirrol-1-il) fenol)	89°C
poli(1-(2-aminofenil)-pirrol)	103°C
poli(1-(dimetilamino)-pirrol)	111°C
poli(3-(pirrol-1-il metil)-piridina)	111°C
poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol)	185°C

Como se puede apreciar, los polipirroles sustituidos presentan valores de  $T_{10}$  que varían entre 89 y 185°C, mientras que el polipirrol no sustituido presenta un valor de  $T_{10}$  muy inferior, del orden de 62°C. Es de esperarse que la presencia de grupos polares en los polipirroles aumente la estabilidad térmica de estos materiales, ya que algunos de estos favorecen la formación de puentes de hidrógeno o interacciones intermoleculares que aumentan la resistencia a la degradación. El poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol) resultó ser el polímero más resistente con un valor de  $T_{10} = 185^\circ\text{C}$ .

#### 4.4.4 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los polipirroles obtenidos.

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que mide el flujo de calor en los materiales en función de la temperatura. Por medio de esta técnica, es posible determinar las distintas transiciones de fase que pueden tener lugar en los polímeros. Entre éstas, se encuentran: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), el punto de fusión ( $T_f$ ), el punto de cristalización ( $T_c$ ) y la temperatura de reticulación ( $T_r$ ). En el caso de los polímeros pi-conjugados como el pirrol, dado que son muy rígidos, sólo se observan los valores de  $T_g$  y, en algunos casos, se observa una temperatura de reblandecimiento o “softeningpoint” ( $T_s$ ). Esto se presenta cuando el polímero se reblandece sin llegar a fundir. En el caso de nuestros polímeros, sólo se observaron valores de  $T_g$  y de  $T_s$ . La DSC del polipirrol se muestra en la Figura 20. Los otros polipirroles obtenidos mostraron un comportamiento similar.



**Figura 20.-** DSC del polipirrol.

Los valores de temperatura de transición vítrea y temperatura de reblandecimiento de los diferentes polímeros se resumen en la Tabla III.

**Tabla III.** Valores de  $T_g$  y de  $T_s$  para los diferentes polímeros

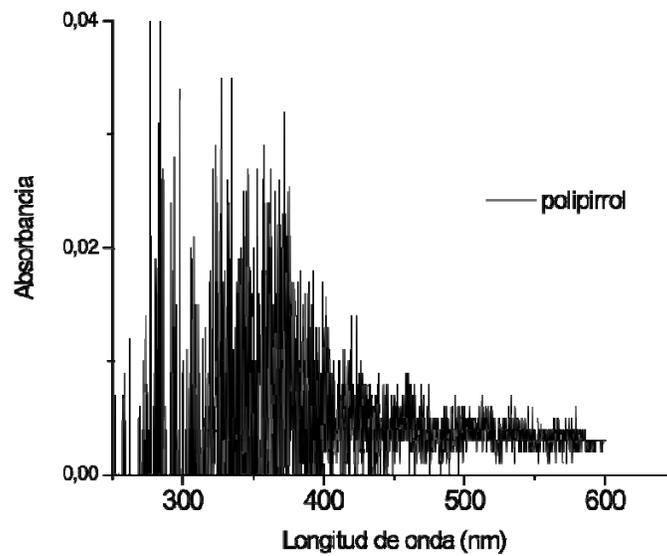
Polímero	$T_g$	$T_s$
Polipirrol	59°C	109°C
Poli (4-(1H-pirrol-1-il) fenol)	90°C	181°C
Poli(1-(2-aminofenil)-pirrol)	67°C	99°C
Poli(1-(dimetilamino)-pirrol)	56°C	148°C
Poli(3-(pirrol-1-il metil)-piridina)	98°C	-
Poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol)	51°C	88°C

Los polipirroles obtenidos mostraron valores medios de temperatura de transición vítrea entre 51 y 98°C, debido a la rigidez de las cadenas de polipirrol. Mientras más rígido es el polímero mayor es el valor de  $T_g$ . A excepción de la poli(3-(pirrol-1-il metil)-piridina), todos los polímeros mostraron un punto de reblandecimiento entre 88 y 181°C.

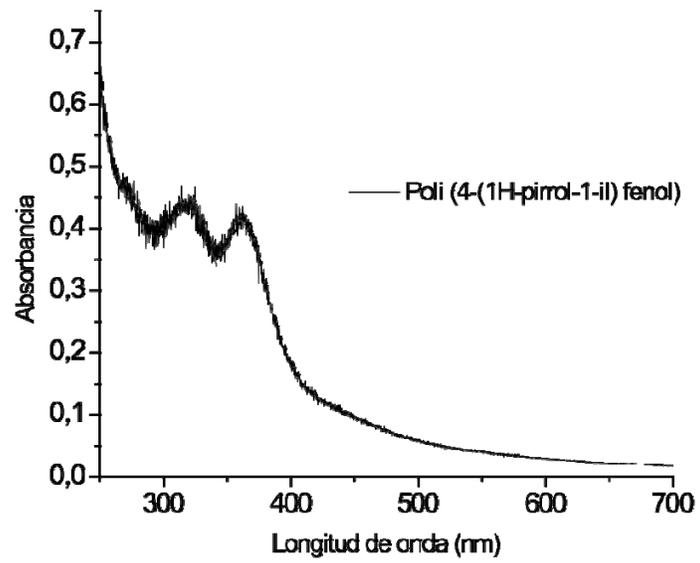
#### 4.4.5 Propiedades ópticas de los polímeros

Las propiedades ópticas de los polímeros en solución de cloroformo, se estudiaron mediante espectroscopía de absorción en el rango del UV-visible. A excepción del polipirrol, todos los polímeros mostraron bandas de absorción bien definidas en el rango del UV-vis con una ligera diferencia en los desplazamientos. Los espectros de absorción de los polipirroles obtenidos se muestran en la Figura 21.

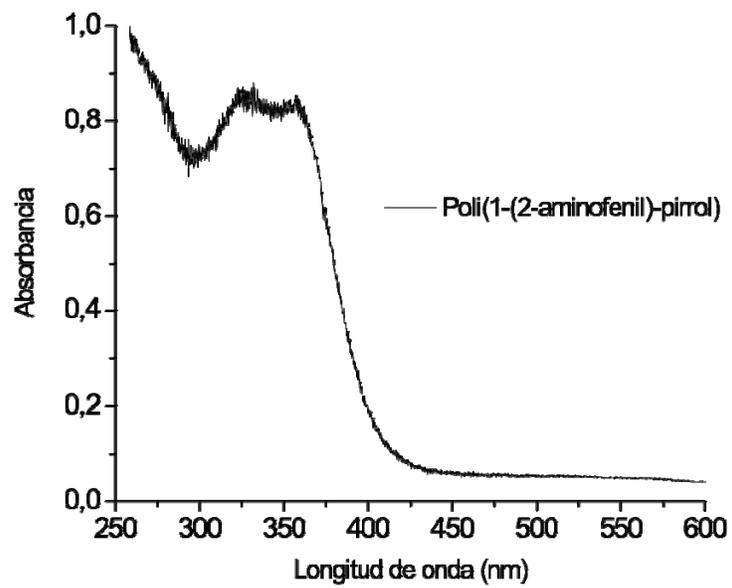
A)



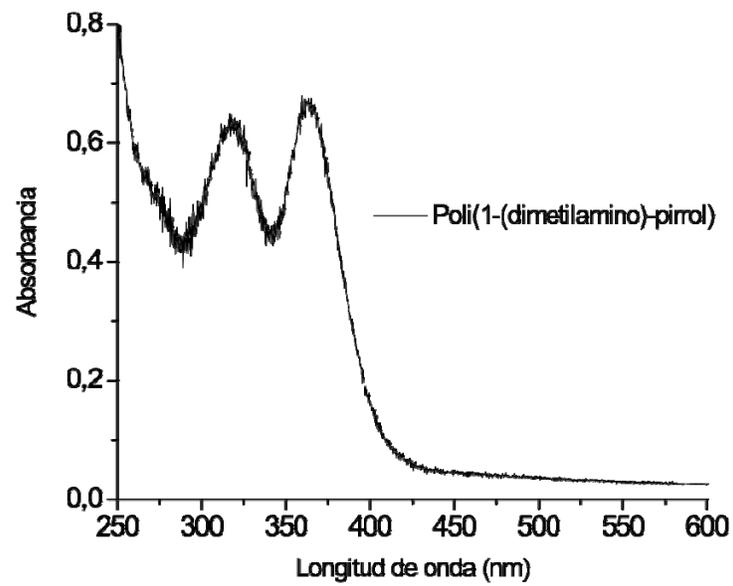
B)



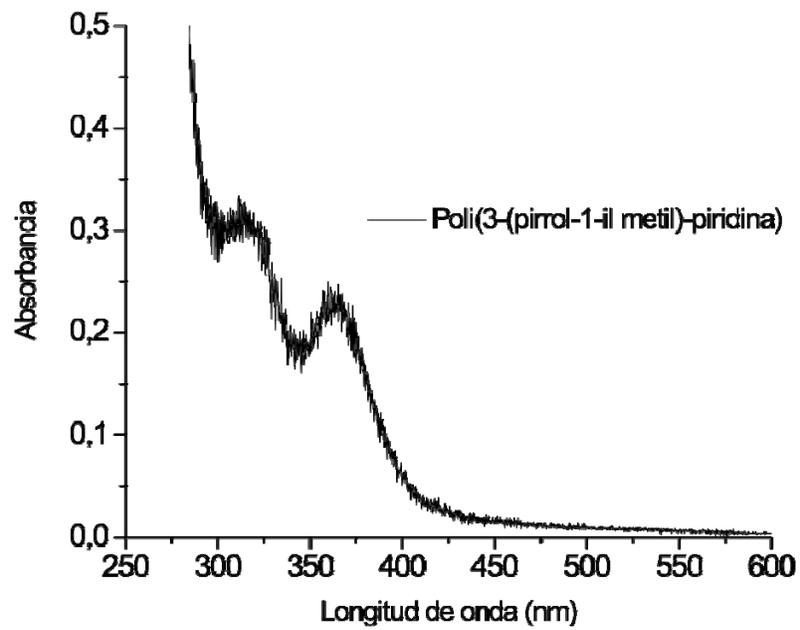
C)



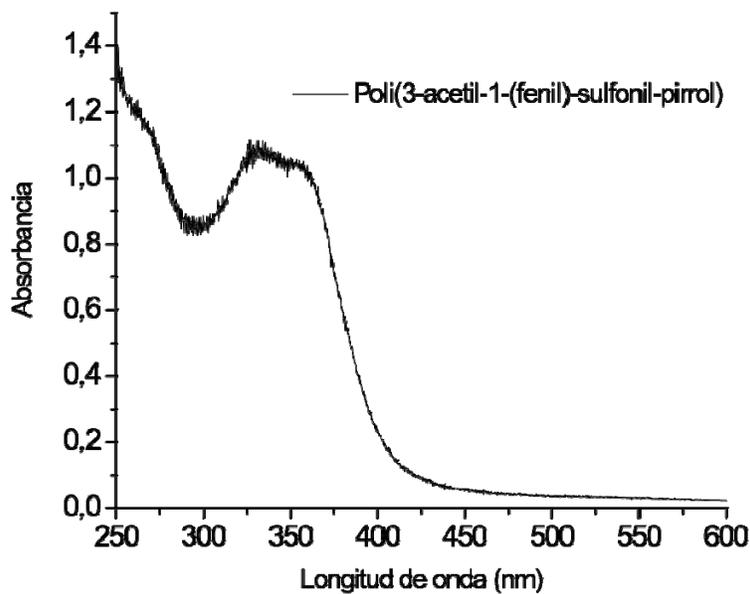
D)



E)



F)



**Figura 21.** Espectros de absorción de los polipirroles obtenidos en el rango del UV-vis.

Los valores de absorción de los polipirroles estudiados se resumen en la Tabla IV.

**Tabla IV.-**Valores de absorción determinados para los distintos polipirroles.

Polímero	$\lambda$ (nm)
Polipirrol	nd
Poli (4-(1H-pirrol-1-il) fenol)	320, 362
Poli(1-(2-aminofenil)-pirrol)	325, 358
Poli(1-(dimetilamino)-pirrol)	318, 364
Poli(3-(pirrol-1-il metil)-piridina)	312, 365
Poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol)	326, 359

Como se puede apreciar todos los polímeros obtenidos, a excepción del polipirrol no sustituido, presentan una primera banda de absorción entre  $\lambda = 312-326$  nm, seguida de una segunda banda de absorción que aparece entre  $\lambda = 358-365$  nm. Esto se debe a la presencia de dominios con conformación torcida y dominios con conformación cuasi-plana presentes en la cadena de polipirrol. Se sabe que cuando un polímero presenta una banda de absorción desplazada hacia el rojo en una mayor longitud, se acerca más a la planaridad y presenta mayor grado de conjugación. De acuerdo con los datos experimentales obtenidos, el polímero que presenta el mayor grado de conjugación es la poli(3-(pirrol-1-il metil)-piridina).

#### 4.4.6 Conductividad de los polipirroles obtenidos

Finalmente se estimaron los valores de conductividad de los polipirroles obtenidos en un dieléctrico. Los valores observados se listan en la Tabla V.

**Tabla V.**-Valores de conductividad para los polipirroles sintetizados.

Polímero	Conductividad (S/cm)
Polipirrol	35
Poli (4-(1H-pirrol-1-il) fenol)	30
Poli(1-(2-aminofenil)-pirrol)	32
Poli(1-(dimetilamino)-pirrol)	38
Poli(3-(pirrol-1-il metil)-piridina)	28
Poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol)	28

Como se puede apreciar, los polipirroles obtenidos resultaron ser débilmente conductores en el estado no dopado, presentando valores de conductividad entre  $\sigma = 28$  y  $35$  S/cm. Es bien sabido que los polímeros pi-conjugados son semiconductores o débilmente conductores en el estado fundamental y se vuelven altamente conductores en el estado dopado. El polipirrol al ser dopado oxidativamente, puede alcanzar valores de conductividad del orden de  $\sigma = 10^2 - 10^3$  S/cm.

## CAPITULO 5. CONCLUSIONES

- Se sintetizaron 6 nuevos polímeros derivados del pirroles comerciales: poli(pirrol), poli(4-(1H-pirrol-1-il) fenol), poli(1-(2-aminofenil)-pirrol), poli(1-(dimetilamino)-pirrol), poli(3-(pirrol-1-ilmetil)-piridina) y poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol), los cuales se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo, espectroscopia de absorción en el rango del UV-vis.
- Los polipirroles obtenidos presentaron una moderada estabilidad térmica con valores de  $T_{10}$  que varían entre 89 y 185°C, mientras que el polipirrol no sustituido presenta un valor de  $T_{10}$  de 62°C. El poli(3-acetil-1-(fenil)-sulfonil-pirrol) resultó ser el polímero más resistente a la degradación con un valor de  $T_{10} = 185^\circ\text{C}$ .
- Los polipirroles preparados mostraron valores de temperatura de transición vítrea entre 51 y 98°C debido a su rigidez. A excepción de la poli(3-(pirrol-1-il metil)-piridina), todos los polímeros mostraron un punto de reblandecimiento entre 88 y 181°C.
- Los polímeros obtenidos, excepto el polipirrol no sustituido, presentan dos bandas de absorción a  $\lambda = 312\text{-}326\text{ nm}$  y  $\lambda = 358\text{-}365\text{ nm}$ . Su grado de conjugación es moderado. El polímero que presenta el mayor grado de conjugación es la poli(3-(pirrol-1-il metil)-piridina).

- Los polipirroles sintetizados mostraron ser débilmente conductores en el estado no dopado, con valores de conductividad entre  $\sigma = 28 - 35 \text{ S/cm}$ .

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Almeida S, Rivera E, Reyna-Gonzalez JM, Huerta G, Tapia F, Aguilar-Martínez M. *Synth. Met.* 2009; 159: 1215-1223.
2. Aguilar-Ortiz E, Zaragoza-Galán G, Rein R, Solladié N, Aguilar-Martínez M, Macías-Ruvalcaba N, Rivera E. *Synth. Met.* 2012; 162: 1000-1009.
3. A J Frank, K Honda J. *Photochem.* 29195 (1985) 57.
4. A F Diaz, J Bargon, in *Handbook of Conducting Polymers Vol. 1* (Ed.T A Skotheim) (New York : Marcel Dekker, 1986) p. 81-84.
5. A J Frank, K Honda Am.Chem.Soc., *Polym. Prepr.* 23 135 (1982) 58.
6. A R Hillman, E F Mallen J. *Electroanal. Chem.* 220 351 (1987) 77.
7. Akundy, G.S.; Iroh, J.O. *Polymer* 2001, 42: 9665.
8. B-S Kim, W H Kim, S N Hoier, S-M Park *Synth. Met.* 69. 455 (1995) 65.
9. C.P.Andrieux,Audebert,P;Haipot,P;Saveant,J.M.*J.Phys.Chem.*1991,9 5:10158.
10. Cheung, K.M.; Bollor, D.; Stevens, G.C. *J. Mat. Sci.* 1990, 25: 3814.
11. D Bloor, A P Monkman, G C Stevens, K M Cheung, S Pugh *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 187 231 (1990) 68.
12. Dircio J, Gelover-Santiago A, Caicedo C, Carreón-Castro MP, Valdez-Hernández Y, Rivera E. *Des. Monom. Polym.* 2012; 15: 175-195.
13. D E Raymond, D J Harrison J. *Electroanal. Chem.* 296 -269 (1990) 72.
14. D E Raymond, D J Harrison J. *Electroanal. Chem.* 361 65 (1993) 83.
15. D E Raymond, D J Harrison J. *Electroanal. Chem.* 361-65 (1993) 73.
16. Ding,J;Liu,L;Spinks,G.M;Zhou,D;Gillespie,J;Wallace,G.G*Synth.Met.*2 003,138:391.

17. Eisazadeh, H.; Spinks, G.; Wallace, G.G.; *Polymer* 1994, 35: 3801.
18. E-L Kupila, J Kankare *Synth. Met.* 55.1402 (1993) 63.
19. F Beck, M Oberst *Synth. Met.* 28 C43 (1989) 69.
20. F Beck, M Oberst, R Jansen *Electrochim. Acta* 35 1841 (1990) 82.
21. F Beck, P Braun, M Oberst *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 967 (1987) 91.
22. H Naarmann *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 8 1 (1987) 67.
23. H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1997) 579.
24. Hawkins, S.J.; Ratcliffe, N.M. *J. Mater. Chem.* 2000, 10: 2057.
25. Innis, P.C.; Chen, Y.C.; Ashraf, S.; Wallace, G.G. *Polymer* 2000, 41: 4065.
26. J R Reynolds, M Pyo, Y-J Qiu *J. Electrochem. Soc.* 141-35 (1994) 74.
27. J Y Lim, W Paik, I-H Yeo *Synth. Met.* 69 451 (1995) 89.
28. J.C. Chiang, A.G. MacDiarmid. *Synth. Met.* 13 (1986) 193.
29. J.M.G. Cowie. *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Polymers*, Blackie Academic & Professional, London, 1996.
30. K Tanaka, T Shichiri, S Wang, T Yamabe *Synth. Met.* 24 203 (1988) 75.
31. K West, T Jacobsen, B Zachau-Christiansen, M A Careem, S Skaarup *Synth. Met.* 55 1412 (1993) 64.
32. K. Mullen, G. Wegner. *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, 1998.
33. Kiani, M.S.; Bhatt, N.V.; Davies, F.J.; Mitchell, G.R. *Polymer* 1992, 33: 4113.
34. M A D Paoli, S Panero, P Prospero, B Scrosati *Electrochim. Acta.* 35 1145 (1990) 93.
35. M Fujii, K Arai, K Yoshino *Synth. Met.* 55 1159 (1993) 86.
36. M L Marcos, J Rodriguez, J Gonzalez-Velasco *Electrochim. Acta* 32 1453 (1987) 81.
37. M Okano, K Itoh, A Fujishima *Chem. Lett.* 2129 (1987) 59.
38. M S Kiani, G R Mitchell *Synth. Met.* 48 203 (1992) 66.
39. M.P. Stevens. *Polymer Chemistry an Introduction*, Oxford University Press, New York, 1999.

40. Mermillod, N.; Tanguy, J.; Periot, F. *J. Electrochem. Soc.* 1986, 133: 1073.
41. Naarmann, H. *Synth. Met.* 1991, 41: 1.
42. Neoh, K.G.; Kang, E.T.; Tan, T.C. *J. Appl. Polym. Sci.* 1989, 38: 2009.
43. Omastova, M.; Kosima, S.; Skakalova, B.; Jancula, D. *Synth. Met.* 1993, 53: 227.
44. P Audebert, P Hapiot *Synth. Met.* 75 (1995) Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications 455-78.
45. R A Saraceno, J G Pack, A G Ewing *J. Electroanal. Chem.* 197 265 (1986) 61.
46. R J Waltman, J Bargon *Tetrahedron* 40 3963 (1984) 70.
47. R John, G Wallace *J. Electroanal. Chem.* 306 157 (1991) 60.
48. R Qian, Q Pei, Z Huang *Makromol. Chem.* 192 1263 (1991) 90.
49. R. Seymour, C.E. Carraher. *Introducción a la química de polímeros*, Editorial Reverté, Barcelona, 2002.
50. S A Zemel, B Zinger *Synth. Met.* 41-443 (1991) 56.
51. S Lee, J Han, W-K Paik *Synth. Met.* 55 1129 (1993) 62.
52. S V Lowen, J D Van Dyke *J. Polym. Sci., Part A* 28 451 (1990) 71.
53. T F Otero, E de Larreta-Azelair *Polymer* 29 1522 (1988) 76.
54. T F Otero, J Rodriguez *Synth. Met.* 55 1436 (1993) 79.
55. T F Otero, J Rodriguez, E Angulo, C Santamaria *Synth. Met.* 43 2831 (1991) 80.
56. T V Vernitskaya, T N Danil'chuk, O N Efimov *Vysokomol. Soedin., Ser. B* 33-70 (1992) 88.
57. Tapia F, Reyna-Gonzalez JM, Huerta G, Almeida S, Rivera E. *Polym Bull.* 2010; 64: 581-594.
58. V V Kras'ko, A A Yakovleva, Ya M Kolotyркиn *Elektrokhimiya* 22 1432 (1986) 92.
59. Winther-Jensen, B.; Chen, J.; West, K.; Wallace, G.G. *Polymer* 2005, 46: 4664.

60. Winther-Jensen, B; Chen, J; West, K; Wallace, G. G. *Macromolecules* 2001, 37:5930.
61. Y. Wei, J. Tian, D. Yang *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 12 617 (1991) 87.
62. Y. Shao, Y. Jin, X. Sun, S. Dong. *Thin Solid Films* 458 (2004) 47.