



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLITIOFENOS QUE CONTIENEN GRUPOS  
PIRENO PARA SU POSTERIOR INCORPORACIÓN AL GRAFENO MEDIANTE  
INTERACCIONES  $\pi-\pi$ ”***

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS**

PRESENTA

**M. en C. BIANCA XIUTEC VALDERRAMA GARCÍA**

TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES, UNAM.

COMITÉ TUTOR:  
DR. HUMBERTO VÁZQUEZ TORRES, UAM-I  
DR. EDUARDO VIVALDO LIMA, FQ, UNAM

AÑO: 2016

Cd.Mx.



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.

---

Este trabajo se realizó en el Laboratorio E-105 del Departamento de Reología del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y en el Laboratoire de Chimie de Coordination, de la Université Paul Sabatier, Toulouse, Francia.

---

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) núm. 227091, por el apoyo económico otorgado para la elaboración de este proyecto y tesis. Además, por la beca mixta asignada para la realización de una estancia de investigación en el Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, UPS, en Toulouse, Francia.

Al convenio del Laboratorio Internacional Franco-Mexicano (LIA-LCMMC) apoyado por el CNRS y el CONACyT por el apoyo financiero otorgado para la realización de la estancia.

Al instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme otorgado la infraestructura necesaria para realizar este proyecto de investigación.

Al Dr. Ernesto Rivera García del IIM de la UNAM por su dirección y apoyo en la realización de este proyecto de investigación, así como por su disposición para apoyarme en todo momento.

Al Dr. Humberto Vázquez Torres de la Universidad Autónoma Metropolitana, UAM-I y al Dr. Eduardo Vivaldo Lima de la Facultad de Química, UNAM, que formaron parte de mi comité tutor, cuyas aportaciones permitieron obtener resultados satisfactorios en este proyecto.

A la Dra. Prof. Kathleen Moineau Chane-Ching y su grupo de investigación del equipo R del Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS, en Toulouse, Francia, con quien realicé mi estancia de investigación, le agradezco su ayuda, disposición y conocimientos necesarios para completar este proyecto.

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, a la Q. F. B. Damaris Cabrero, a la Ing. Alix Sournia-Saquet, y los técnicos Marine Tasse, y Alain Moreau, por su ayuda en la caracterización espectroscópica, térmica y electroquímica de las muestras obtenidas.

---

*A las personas más importantes en mi vida:*

*Gloria, Antonio y Fátima*

*todo mi amor y mi agradecimiento eterno...*

---

## Productos de Investigación

### Congresos

1.- Bianca X. Valderrama-García, Kathleen Moineau Chane-Ching, and Ernesto Rivera. **“Synthesis and characterization of novel materials based on graphene containing photoactive chromophores.”** Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference, ANNIC 2015, Paris, Francia del 5-7 de noviembre de 2015.

2.- Bianca X. Valderrama-García, Kathleen Moineau Chane-Ching, and Ernesto Rivera. **“Electrosynthesis and characterization of novel polythiophenes containing photoactive chromophores.”** International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT 2015, Huatulco, Oaxaca, México, del 18 al 22 de octubre de 2015.

3.- Bianca X. Valderrama-García, and Ernesto Rivera. **“Synthesis and characterization of novel materials based on graphene containing photoactive chromophores.”** International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-SILQCOM 2013, Huatulco, Oaxaca, México, del 13 al 17 de octubre de 2013.

### Publicaciones Internacionales

1.- Bianca X. Valderrama-García, Efraín Rodríguez-Alba, Eric G. Morales-Espinoza, Kathleen Moineau Chane-Ching and Ernesto Rivera. **“Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes Containing Pyrene Chromophores: Thermal, Optical and Electrochemical Properties.”** *Molecules*, **2016**, 21, 172.

2.- Bianca X. Valderrama-García, Reyna Reyes-Martínez, Simón Hernández Ortega, David Morales-Morales and Ernesto Rivera. **“Crystal structure of 2-(thiophen-3-yl)ethylpyrene-1-carboxylate.”** *Acta Crystallographica*, **2015**, E71, o926-o927

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación está centrado en el diseño, síntesis y caracterización de monómeros de tiofeno que contienen unidades de pireno unidas mediante un espaciador éster, (TPM1, TPM2, TPM3, TPM4, y TPM5). Éstos monómeros fueron polimerizados químicamente utilizando  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante para obtener los correspondientes oligómeros (TPO1, TPO2, TPO3, TPO4, y TPO5) y polimerizados electroquímicamente para obtener películas de los polímeros (TPP1, TPP2, TPP3, TPP4 y TPP5), depositadas sobre placas de vidrio/ITO mediante voltamperometría cíclica, pudiendo demostrar que el grupo pireno no participa en el proceso redox y la polimerización ocurre exclusivamente en los anillos de tiofeno. Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por FTIR-ATR,  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, EM, MALDI-TOF<sup>+</sup> y las propiedades térmicas fueron analizadas mediante TGA y DSC. Todos los oligómeros exhibieron una buena estabilidad térmica, con valores de  $T_{10}$  entre 255 y 299°C, y valores de  $T_g$  que varían desde 36 hasta 39°C.

Las propiedades ópticas y fotofísicas de los compuestos fueron estudiadas por espectroscopía de absorción y fluorescencia, en donde los monómeros mostraron una banda de absorción a 345 nm, debida a la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  del grupo pireno, mientras que los espectros de fluorescencia mostraron una banda ancha de emisión, debida a la emisión de "monómero" a 375-420 nm. En el caso de los

polímeros, éstos exhibieron dos bandas de absorción a 244 y 354 nm, debidas a la cadena de politiofeno y los grupos pireno, respectivamente.

Los espectros de fluorescencia de los polímeros mostraron una banda ancha debida a la emisión de "monómero" en 380-420 nm, seguida de una banda de emisión intensa de "excímero" en 570 nm, debida a la presencia de interacciones intramoleculares pireno-pireno presentes en estas moléculas.

Una vez obtenidos y caracterizados estos nuevos compuestos, fueron utilizados en la exfoliación de grafeno, para lo cual se preparó óxido de grafeno (GO) a partir de grafito comercial mediante el método de oxidación de Hummers, con una posterior reducción con hidracina para así obtener óxido de grafeno reducido (GOred). Finalmente, este compuesto se exfolió en presencia de los monómeros sintetizados. La caracterización de estos materiales se llevó a cabo mediante AFM y espectroscopia RAMAN, estudios con los cuales se pudo observar que los compuestos TPM1 y TPM5 mostraron una mayor capacidad de exfoliación al observarse en las micrografías cúmulos con espesores menores a 1 nm y señales en RAMAN características del grafeno dopado.

Con los nuevos materiales obtenidos en el presente proyecto de investigación y debido a sus propiedades ópticas y fotofísicas, es posible decir que existen diversas posibilidades de aplicación de ellos en el campo de la optoelectrónica orgánica.



## ABSTRACT

A novel series of pyrene containing thiophene monomers (**TPM1**, **TPM2**, **TPM3**, **TPM4**, and **TPM5**) were synthesized and fully characterized by FTIR, MS,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopies; the thermal properties were determined by TGA and DSC.

These monomers were chemically polymerized using  $\text{FeCl}_3$  as oxidizing agent to give the corresponding oligomers (**TPO1**, **TPO2**, **TPO3**, **TPO4**, and **TPO5**) and they were electrochemically polymerized to obtain the corresponding polymers films deposited onto ITO. All oligomers exhibited good thermal stability with  $T_{10}$  values between 255 and 299 °C, and  $T_g$  values varying from 36 to 39 °C. The monomers showed an absorption band at 345 nm due to the  $S_0 \rightarrow S_2$  transition of the pyrene group, whereas the fluorescence spectra showed a broad emission band arising from the “monomer” emission at 375–420 nm. The obtained polymers exhibited two absorption bands at 244 and 354 nm, due to the polythiophene and the pyrene moieties, respectively. The fluorescence spectra of polymers showed a broad “monomer” emission at 380-420 nm followed by an intense excimer emission at 570 nm, due to the presence of intramolecular pyrene-pyrene interactions in these compounds.

---

## ABREVIATURAS

<b>DCTB</b>	trans-2-[3-(4-tert-Butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo
<b>DCC</b>	N,N'-Diciclohexilcarbodiimida
<b>DMAP</b>	4-dimetilaminopiridina
<b>DCU</b>	Diciclohexilurea
<b>SCE</b>	Electrodo de calomel saturado
<b>Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub></b>	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
<b>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b>	Diclorometano
<b>Fc</b>	Ferroceno
<b>MALDI-TOF<sup>+</sup></b>	Desorción/ionización mediante láser asistida por matriz-tiempo de vuelo.
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	Hidróxido de amonio
<b>CHCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido
<b>PTFE</b>	Politetrafluoroetileno
<b>GO</b>	Óxido de grafeno
<b>GO red</b>	Óxido de grafeno reducido
<b>NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub></b>	Hidracina
<b>SWV</b>	Voltamperometría de onda cuadrada
<b>FET</b>	Field-Effect Transistor, Transistor de efecto de campo
<b>OLED</b>	Organic light-emitting diode, Diodo orgánico de emisión de luz

# ÍNDICE

<b>1.0 INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>2.0 ANTECEDENTES</b> .....	4
<b>2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES</b> .....	4
2.1.1 Polímeros de bajo band gap.....	7
2.1.2 Oligotiofenos y politiofenos.....	9
2.1.3 Polimerización electroquímica.....	12
2.1.4 Politiofenos sintetizados en nuestro grupo de investigación.....	16
<b>2.2 PIRENO Y FLUORESCENCIA</b> .....	20
<b>2.3 GRAFENO</b> .....	29
2.3.1 Métodos de preparación del grafeno.....	33
2.3.2 Caracterización del grafeno.....	36
2.3.3 Microscopía de fuerza atómica AFM.....	36
2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión TEM.....	37
2.3.5 Espectroscopía RAMAN.....	38
<b>3.0 HIPÓTESIS</b> .....	41
<b>4.0 OBJETIVO</b> .....	42
<b>5.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	43
5.1 Condiciones de síntesis y caracterización.....	43
<b>5.2 PRIMERA SECCIÓN: SÍNTESIS DE LOS MONÓMEROS, OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS</b> .....	46
5.2.1 PARTE I Síntesis de los monómeros.....	47
5.2.2 PARTE II Síntesis de los oligómeros.....	58
5.2.3 PARTE III Síntesis de los polímeros vía electropolimerización.....	65
<b>5.3 SEGUNDA SECCIÓN: OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO, GRAFENO REDUCIDO Y EXFOLIACIÓN EN PRESENCIA DE LOS COMPUESTOS OBTENIDOS</b> .....	67
5.3.1 Obtención de óxido de grafeno.....	67
5.3.2 Reducción de óxido de grafeno.....	68
5.3.3 Exfoliación de grafeno en presencia de los compuestos obtenidos.....	68
<b>6.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	70
<b>6.1 SÍNTESIS DE LOS MONÓMEROS, OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS</b> .....	70
<b>6.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MONÓMEROS, OLIGÓMEROS Y POLÍMEROS</b> .....	71
6.2.1 Caracterización espectroscópica.....	71
6.2.2 Propiedades Térmicas.....	73
6.2.3 Propiedades ópticas y fotofísicas.....	76
6.2.4 Propiedades electroquímicas de los monómeros y polímeros.....	82

<b>6.3 EXFOLIACIÓN DE GRAFENO</b> .....	90
<b>6.3.1</b> Preparación del óxido de grafeno y su posterior reducción.....	91
<b>6.3.2</b> Exfoliación .....	93
<b>6.4</b> Microscopía de fuerza atómica AFM .....	95
<b>6.5</b> Espectroscopía RAMAN .....	102
<b>7.0 CONCLUSIONES</b> .....	110
<b>8.0 ANEXO</b> .....	112
<b>9.0 REFERENCIAS</b> .....	115
<b>10.0 ARTÍCULOS PUBLICADOS</b> .....	121

## **1. INTRODUCCIÓN**

En los últimos años, se ha intensificado de forma muy especial la investigación en polímeros conductores heterocíclicos, los cuales pueden ser sintetizados tanto química como electroquímicamente, ya que en ellos pueden incorporarse distintos grupos funcionales que permiten regular fácilmente sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas.

Entre los polímeros heterocíclicos se destacan los basados en anillos de tiofeno, pues poseen una estabilidad ambiental excelente, además de buenas propiedades eléctricas y ópticas. Por ello, sus aplicaciones actuales son numerosas: baterías orgánicas, visores electrocrómicos, sensores químicos, diodos emisores de luz (LED), antiestáticos, emisores de interferencias electromagnéticas, bloqueadores de radares, membranas para la depuración de agua, etc.

Los polímeros conjugados heterocíclicos suelen prepararse mediante oxidación química o electroquímica<sup>1</sup>, presentando cada método una serie de ventajas e inconvenientes<sup>2</sup>. La polimerización química se lleva a cabo utilizando diferentes agentes oxidantes, como el cloruro férrico  $\text{FeCl}_3$ , entre otros.

Por otra parte, la electropolimerización consiste en depositar una capa del polímero conductor en la superficie de un electrodo soporte por oxidación anódica. Ésta puede llevarse a cabo de tres formas de operación: a potencial constante, a corriente constante<sup>3</sup> o potenciodinámicamente (con voltametrías cíclicas)<sup>4</sup> de las cuales ésta última es la más usada<sup>5</sup>.

Dentro de las ventajas de la polimerización electroquímica destaca la posibilidad de obtener polímeros a partir de una menor cantidad del correspondiente monómero. Además, el crecimiento del polímero sobre la superficie del electrodo de trabajo (metálico o transparente), permite obtener el polímero ya preparado, para su posterior caracterización electroquímica o espectroscópica.

Aunado al desarrollo de los polímeros conductores, durante las últimas tres décadas, los materiales a base de carbón han llamado también la atención debido principalmente a las propiedades electrónicas y mecánicas que presentan<sup>6</sup>, entre ellos se encuentra el grafeno. Éste es una monocapa de átomos de carbono, con la estructura hexagonal de las capas que forman el grafito tridimensional, y bandas electrónicas que lo definen como un semimetal, en una situación intermedia entre los metales convencionales y los aislantes, cuyas excepcionales propiedades lo hacen especialmente atractivo, tanto desde el punto de vista de la investigación fundamental, como por sus posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos<sup>7</sup>, supercapacitores<sup>8</sup>, sensores<sup>9</sup>, materiales biomédicos<sup>10</sup> y catalíticos<sup>11</sup>.

Mucha de la investigación se ha centrado en la preparación de materiales compuestos de grafeno-polímero para diversos fines, por lo tanto, la necesidad de desarrollar técnicas que permitan producir grafeno y compósitos de éste, de manera sencilla, con alta calidad, altos rendimientos, a escala adecuada y precio razonable, es fundamental; siendo una de éstas, la exfoliación en fase líquida mediante interacciones  $\pi-\pi$  que ocurren generalmente entre dos anillos aromáticos relativamente no polares y la superposición de sus orbitales p, tal como sucede entre los carbonos  $sp^2$  del pireno y el grafeno.

Diversas moléculas que contienen como grupo funcional al pireno han sido preparadas con éxito y asociadas a nanotubos de carbono, óxido de grafeno, fullereno, etc. Sin embargo, en la literatura reciente se encuentran pocos reportes de la síntesis y propiedades de oligo y politiofenos que contienen unidades de pireno, y que sean empleadas en la exfoliación de grafeno, por lo que es de gran importancia el diseño, síntesis y estudio de nuevas moléculas que incorporen en su estructura a estos grupos.

Es debido a lo anterior que en este trabajo de investigación nos enfocamos al diseño, síntesis y caracterización de una nueva serie de monómeros, oligo y politiofenos que contienen como grupo funcional al pireno mediante síntesis química y electroquímica, el estudio de sus propiedades térmicas y ópticas, y su posterior uso como cromóforos potenciales para la exfoliación de grafeno con la incorporación a éste mediante interacciones  $\pi-\pi$ .

## 2. ANTECEDENTES

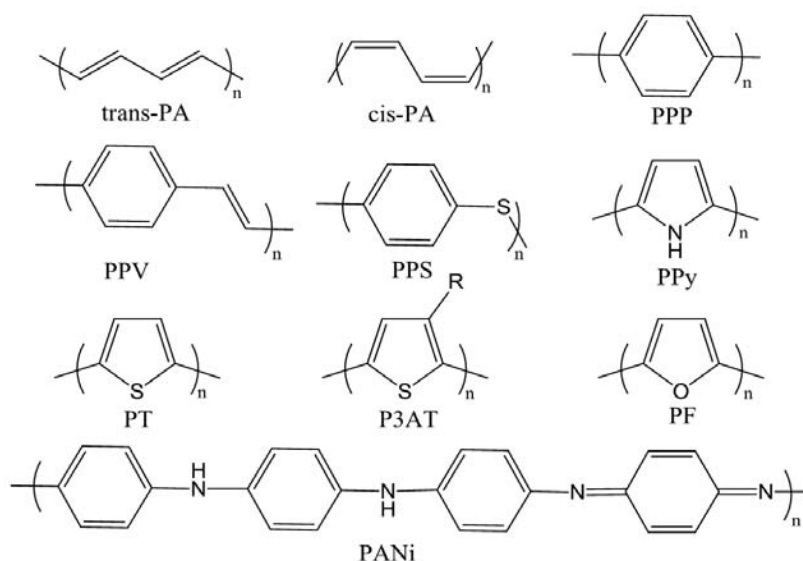
### 2.1 *Polímeros Conductores.*

En el año 1977 se dio a conocer un importante descubrimiento en el campo de los materiales orgánicos: la capacidad de los polímeros conjugados para conducir la electricidad<sup>12, 13</sup>. Este tipo de materiales poliméricos se conocen en la literatura como polímeros conductores, debido a su habilidad para conducir la electricidad cuando están parcialmente oxidados o reducidos<sup>14</sup>.

El interés por el estudio de este tipo de polímeros se originó en el año de 1977, cuando se encontró que el poliacetileno incrementaba su conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) al ser dopado con yodo.

En los primeros trabajos sobre polímeros conductores dopados con yodo, se reportaron valores de conductividad para el poliacetileno del orden de  $10^3$  S/cm<sup>15</sup>, mientras que para el polipirrol (PPy) y el politiofeno (PT), (Figura 2.1), los valores estuvieron por debajo de 200 S/cm.





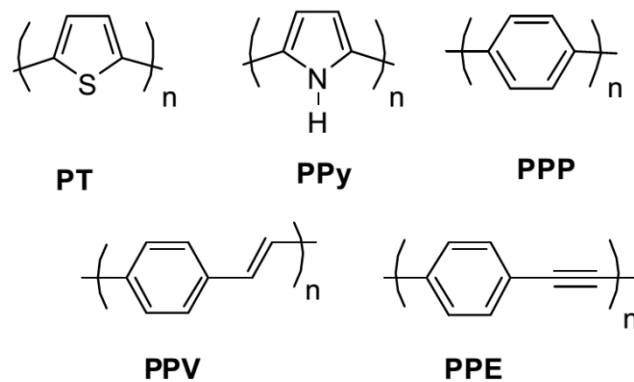
**Fig. 2.1** Estructura de algunos polímeros conjugados.

Debido a este descubrimiento, los investigadores: A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000, “por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores”<sup>16</sup>.

No obstante, la difícil procesabilidad del poliacetileno, debido a la insolubilidad y rigidez estructural del sistema  $\pi$ , y su inestabilidad ambiental limitaban sus aplicaciones, lo que impulsó el desarrollo de nuevas familias de polímeros aromáticos y heteroaromáticos los cuales presentan una alta estabilidad ambiental debido a la introducción de heterociclos en la cadena principal de la estructura polimérica<sup>17</sup>.

Por otro lado, se ha mejorado la procesabilidad introduciendo cadenas alquílicas laterales<sup>18</sup>.

Los polímeros orgánicos, que siempre habían sido considerados como aislantes de la electricidad, surgieron como materiales con propiedades muy interesantes debido a que combinaban las características de los plásticos convencionales (bajo costo de producción, flexibilidad, procesabilidad etc.) con la capacidad de los semiconductores para conducir la electricidad. Desde entonces, han surgido numerosos ejemplos de polímeros conjugados semiconductores entre los que se pueden destacar, por haber sido objeto de un elevado número de estudios, los basados en la estructura de politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli(p-fenileno) (PP), poli(p-fenilenvinileno) (PPV) y poli(p-fenilenetileno) (PPE), (Figura 2.2)<sup>19</sup>.



**Fig. 2.2** Estructura de algunos de los polímeros conjugados semiconductores más representativos: politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poliparafenileno (PPP), poliparafenilenvilideno (PPV).

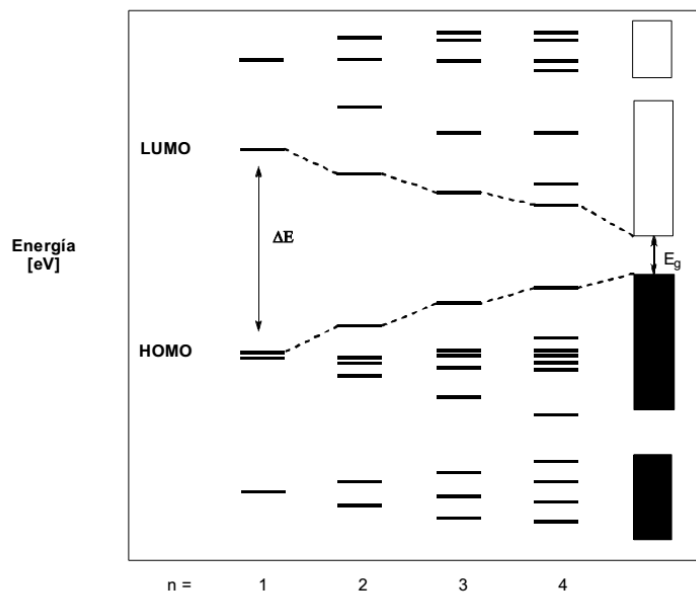
Por otro lado, la química orgánica ofrece una enorme versatilidad en cuanto a la posibilidad de diseñar y sintetizar nuevos materiales con propiedades específicas y optimizadas para cada aplicación. Con la ayuda de esta herramienta, las estructuras de los polímeros conjugados han sido modificadas mediante la incorporación de distintos grupos funcionales o unidades de interés con el fin de obtener materiales para una aplicación específica. Todo ello ha posibilitado que los polímeros conjugados encuentren aplicaciones en áreas tan diversas como sensores<sup>20</sup>, transistores<sup>21</sup> o agentes anticorrosivos<sup>22</sup>.

### **2.1.1 Polímeros de bajo band gap.**

Dentro del campo de los polímeros conjugados semiconductores, los polímeros de bajo “band gap” son particularmente interesantes debido a su gran capacidad de absorción de luz solar (visible e infrarrojo cercano), su elevada conductividad intrínseca en estado neutro y su transparencia en el estado dopado. Estas propiedades han hecho posible que los polímeros de bajo “band gap” sean objeto de un gran interés para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, transistores con efecto campo o dispositivos electrocrómicos<sup>23</sup>.

Las propiedades ópticas y electrónicas de los polímeros  $\pi$ -conjugados son debidas al limitado número de estados energéticos próximos al orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y al orbital desocupado de menor energía (LUMO). De acuerdo con la teoría de bandas, la banda ocupada de mayor energía se origina a partir del

HOMO de cada unidad monomérica y se conoce como banda de valencia, mientras que la correspondiente banda desocupada de menor energía se origina a partir del LUMO de las unidades monoméricas y se conoce como banda de conducción. La evolución de las bandas en los polímeros conjugados durante su crecimiento mediante la incorporación sucesiva de unidades de monómero se representa en la Figura 2.3. El band gap electrónico ( $E_g$ ) del polímero depende de la diferencia energética ( $\Delta E$ ) entre los niveles de energía HOMO y LUMO del monómero inicial y de la anchura de banda, que es función de la hibridación de los niveles de las unidades monoméricas en el polímero.



**Fig. 2.3** Formación de bandas durante la polimerización de un monómero conjugado para generar un polímero  $\pi$ -conjugado.

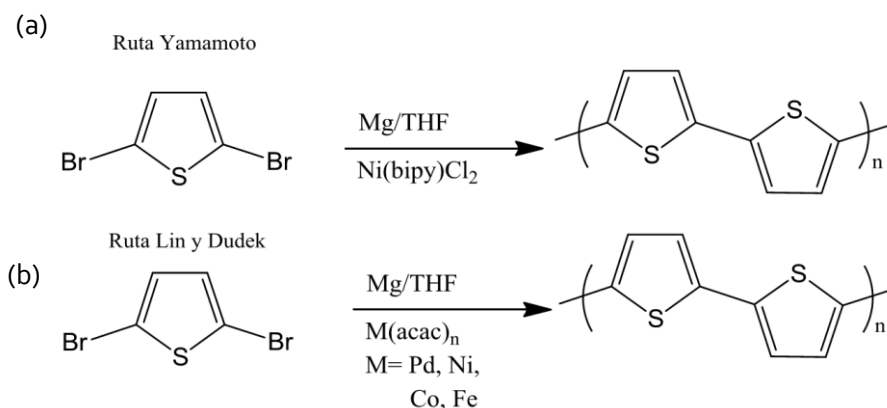
Por otra parte,  $\Delta E$  (HOMO-LUMO) depende de varios factores estructurales: longitud de cadena, alternancia en la longitud de enlace, planaridad, presencia de grupos donadores o de aceptores de electrones y de la energía de resonancia estabilizadora de anillos aromáticos. Por tanto, considerando todos estos factores es posible modular el band gap final de los sistemas  $\pi$ -conjugados con el fin de obtener polímeros de bajo band gap ( $E_g < 1.8$  eV), y para ello se han desarrollado una serie de aproximaciones sintéticas. Una de ellas, consiste en la introducción de espaciadores vinileno entre unidades aromáticas para reducir el ángulo de torsión y con ello el band gap final del polímero conjugado<sup>24</sup>. Otra aproximación se basa en el control de la regioregularidad de politiofenos, lo que ha permitido para el caso de poli(3-alcoxitiofenos) regioregulares alcanzar valores de  $E_g$  del orden de 1.4 eV<sup>25</sup>.

### **2.1.2 Oligotiofenos y politiofenos.**

Los oligotiofenos y politiofenos como polímeros semiconductores son de amplio interés en muchos investigadores, debido a que presentan una buena conductividad eléctrica, además de una alta estabilidad en condiciones ambientales<sup>26</sup>, lo cual los convierte en materiales muy prometedores para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos<sup>27</sup>. Su uso abarca desde FETs<sup>28, 29</sup>, OLEDs<sup>30</sup>, moduladores electro-ópticos<sup>31</sup>, hasta celdas fotovoltaicas<sup>32</sup>. Estos sistemas presentan excelentes propiedades ópticas y electrónicas, y pueden ser fácilmente procesados en forma de láminas delgadas altamente ordenadas<sup>33</sup> a partir de técnicas de depósito, para obtener una adecuada organización supramolecular que, combinada con la

alta deslocalización  $\pi$ -electrónica del esqueleto conjugado, les confieren excelentes propiedades de transporte<sup>34,16</sup>.

Una de las primeras síntesis de politiofenos sin sustituir (PT), fue reportada en 1980 por el grupo de Yamamoto *et al*<sup>35</sup>, en la cual se utilizó 2,5-dibromo tiofeno y un metal como catalizador. Resultados similares fueron reportados por Lin y Dudek<sup>36</sup> cuando llevaron a cabo la polimerización de 2,5-dibromotiofeno en presencia de Mg en THF utilizando catalizadores como Pd(acac)<sub>2</sub>, Ni(acac)<sub>2</sub>, Co(acac)<sub>2</sub> y Fe(acac)<sub>3</sub> (Figura 2.4).

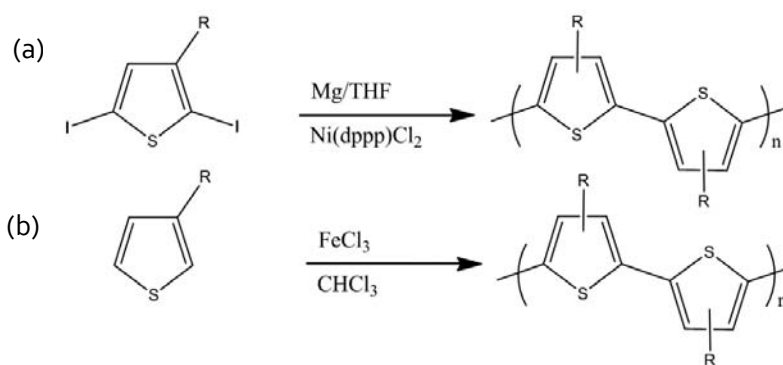


**Fig. 2.4** Síntesis química de politiofenos, (a) ruta Yamamoto, y (b) ruta Lin y Dudek.

Debido a que los PT presentan una muy baja solubilidad y por lo tanto la gran limitante que esto implica en su procesabilidad, se optó por la investigación en polimerización de alquiltiofenos. El primer polialquiltiofeno reportado fue el poli(3-metiltiofeno) (PMT) sintetizado químicamente, el cual resultó ser insoluble.

En 1985, Elsenbaumer et al, reportaron la primera síntesis química de poli(3-alkiltiofenos)<sup>37</sup> (PATs) estables en condiciones ambientales los cuales resultaron ser altamente solubles (Figura 2.5 (a)).

Tiempo después, Sugimoto<sup>38</sup> reportó un método simple para la preparación de PATs. En éste, los monómeros de 3-alkiltiofeno se disuelven en cloroformo y se polimerizan vía oxidativa con  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ , o  $\text{RuCl}_3$ . (Figura 2.5 (b)). Generalmente, el más utilizado para la preparación de PATs es  $\text{FeCl}_3$ , obteniendo polímeros con  $M_n = 30,000-300,000$ , con valores de  $\text{PDI} = 1.3-5$ <sup>39</sup>, en donde la polimerización con  $\text{FeCl}_3$  se inicia con la oxidación del alkiltiofeno para producir un centro radicalario principalmente en la posición 2 o 5 del anillo de tiofeno, el cual se propaga para la formación del polímero.



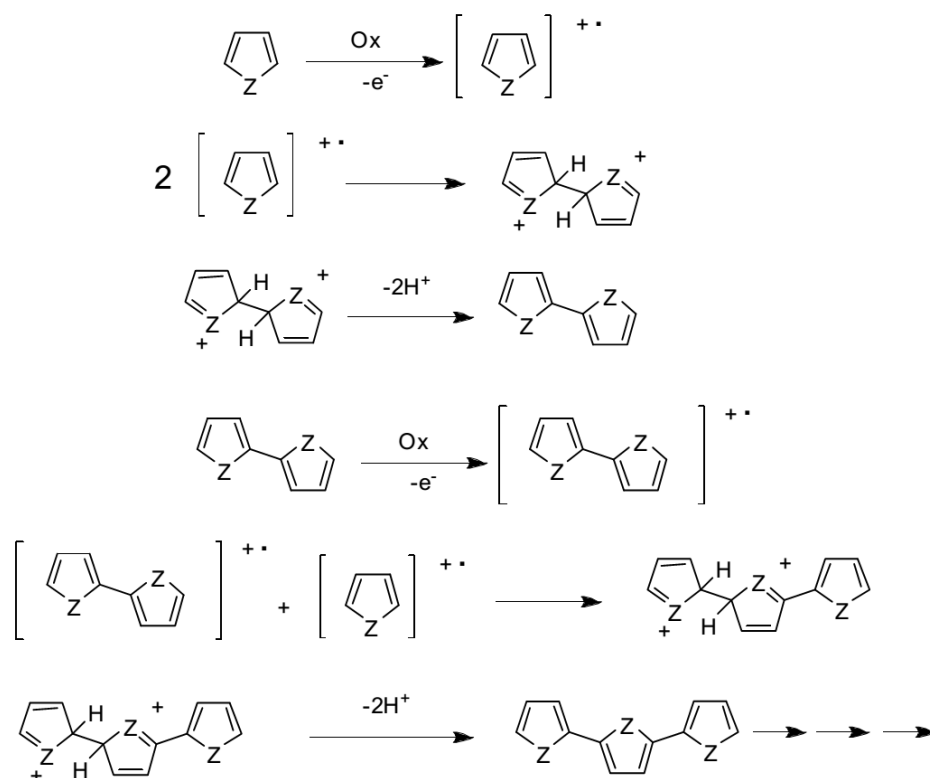
**Fig. 2.5** Síntesis química de poli (3-alkil tiofenos).

### **2.1.3 Polimerización electroquímica.**

La historia de la mayoría de los polímeros conjugados está íntimamente ligada a la de la electroquímica, dado que muchos de estos polímeros, tales como politiofenos<sup>40</sup>, polipirroles<sup>41</sup> o polianilinas<sup>42</sup>, fueron sintetizados por primera vez mediante oxidación electroquímica. El mecanismo de polimerización electroquímica fue propuesto inicialmente por Génies et al<sup>43</sup>, y demostrado por Andrieux et al.<sup>44</sup> ocho años más tarde. El primer paso de este proceso consiste en la oxidación del monómero para generar un radical catión, el cual puede acoplarse con otro de su misma especie para, después de una desprotonación, generar un dímero (Figura 2.6). Este dímero se oxida más fácilmente que el monómero y puede experimentar el mismo tipo de procesos que el monómero para generar cadenas con mayor número de unidades. Sin embargo, las siguientes etapas del mecanismo no están del todo claras. Los oligómeros generados podrían precipitar en el medio y la repartición de carga y de espín no es igual en los mismos, como ha sido sugerido por Lacroix et al.<sup>45</sup> Una ventaja de esta técnica de polimerización es que el crecimiento del polímero puede ser monitoreado mediante voltamperometría cíclica, barriendo el potencial entre un valor inferior al potencial de reducción del polímero y un valor ligeramente superior al de oxidación del monómero. Durante este proceso, puede apreciarse cómo las ondas del polímero van creciendo en intensidad a un potencial inferior al de oxidación del monómero a medida que aumenta el número de barridos (Figura 2.7).



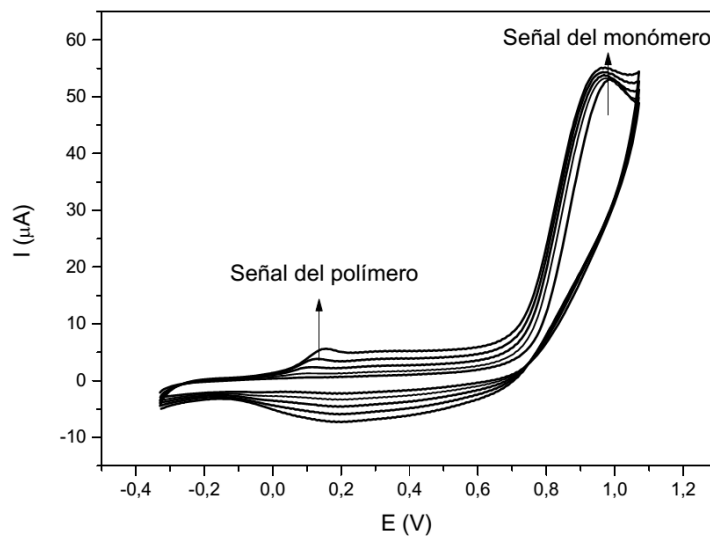
No obstante, existen otros métodos de polimerización electroquímica de manera potencioestática, es decir, aplicando un potencial constante y midiendo la corriente respecto al tiempo (cronoamperometría) o galvanostáticamente, aplicando una intensidad de corriente constante y registrando el potencial frente al tiempo (cronopotenciometría).



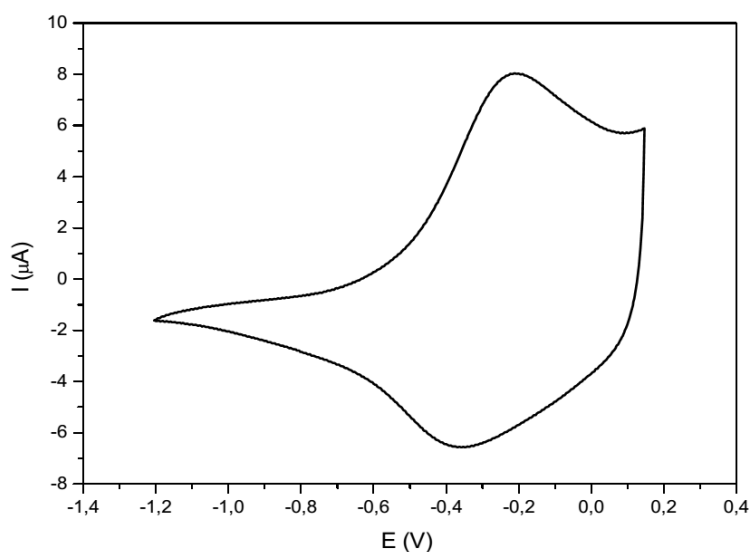
**Fig. 2.6** Primeras etapas del mecanismo de polimerización electroquímica de polímeros conjugados.

Una vez finalizado el proceso de electropolimerización, el polímero queda depositado en forma de película recubriendo la superficie del electrodo de trabajo. Su caracterización electroquímica se lleva a cabo en una disolución que no contenga monómero y empleando un disolvente en el que el polímero no sea soluble. En la Figura 2.8 se muestra un voltamperograma típico de un polímero conjugado electrogenerado, donde se pueden apreciar las ondas anchas del polímero tanto en el barrido anódico como en el catódico.

La variación lineal de la intensidad de las ondas con la velocidad de barrido es una buena indicación de que el polímero ha quedado bien adherido a la superficie del electrodo de trabajo. Además, la forma final del voltamperograma está fuertemente influida por la naturaleza y concentración del electrolito soporte.<sup>46</sup>



**Fig. 2.7** Voltamperograma típico registrado durante un proceso de electropolimerización.



**Fig. 2.8** Voltamperograma de un polímero conjugado electrogenerado.

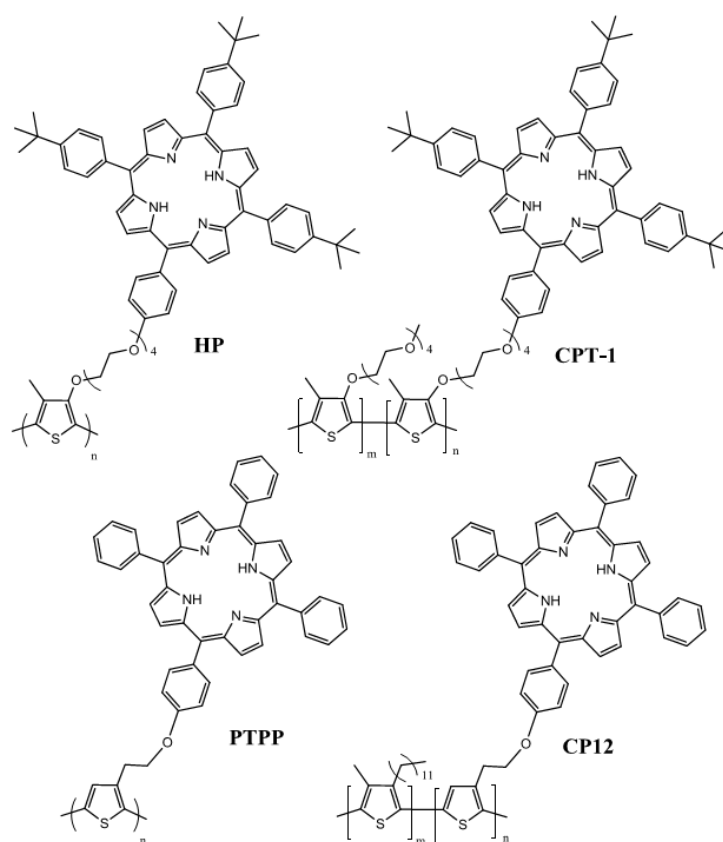
Una característica común que presentan los polímeros conjugados es su capacidad para ser llevados de forma reversible a diferentes estados de oxidación, generalmente entre una forma neutra y una forma oxidada. Sin embargo, los estados redox no están claramente definidos y las cargas incorporadas están parcialmente deslocalizadas. Por tanto, los polímeros conjugados son materiales conductores electrónicos, pero algunos pueden presentar también conducción iónica dependiendo de su estructura<sup>47</sup>.

Los polímeros conjugados heterocíclicos suelen prepararse mediante oxidación química o electroquímica, presentando cada método una serie de ventajas e inconvenientes<sup>48</sup>. Dentro de las ventajas de la polimerización electroquímica destaca la posibilidad de obtener polímeros a partir de una menor cantidad del correspondiente monómero. Además, el crecimiento del polímero sobre la superficie del electrodo de trabajo (metálico o transparente), permite obtener el polímero ya preparado para su posterior caracterización electroquímica<sup>49</sup>. No obstante, los polímeros así obtenidos son frecuentemente muy insolubles y no permiten una caracterización más completa mediante las técnicas espectroscópicas habituales. Empleando la polimerización química puede superarse esta última limitación, ya que, si se dota a los monómeros de las funcionalidades adecuadas, pueden obtenerse polímeros solubles y procesables, que puedan ser caracterizados a profundidad y a su vez incorporados en varios tipos de dispositivos.

#### ***2.1.4 Politiófenos sintetizados en nuestro grupo de investigación.***

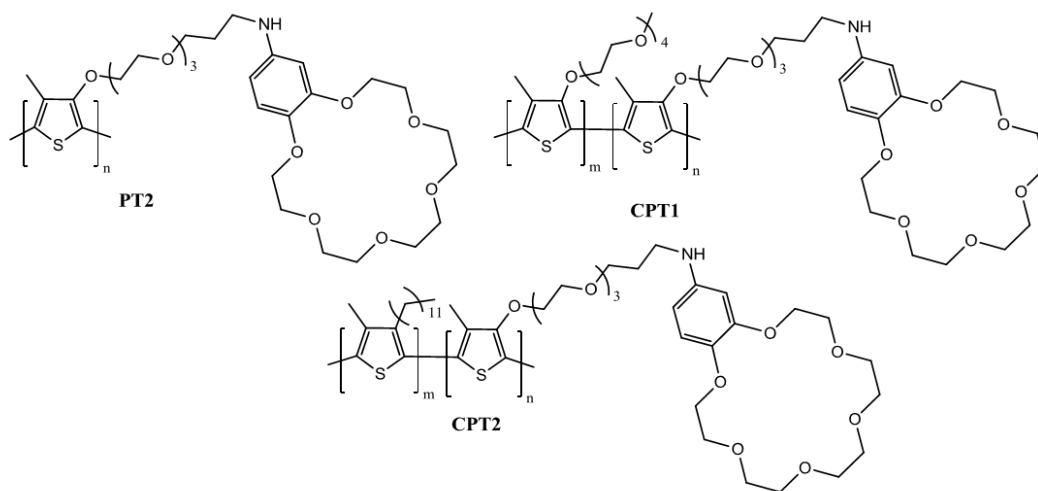
En nuestro grupo de investigación, contamos con una vasta experiencia en la síntesis y caracterización de oligo y politiófenos, los cuales han demostrado tener buenas propiedades físicas, térmicas y optoelectrónicas. Para ello, se han diseñado estructuras basadas en monómeros de tiofeno unidas a moléculas tales como azobenceno, pireno, porfirinas y éteres corona mediante espaciadores alquílicos flexibles.

En la Figura 2.9, se muestran algunos ejemplos con unidades de porfirinas unidas a la cadena polimérica principal mediante segmentos de oligo(etilenglicol), cuyas propiedades ópticas y fotofísicas fueron reportadas<sup>50</sup>.



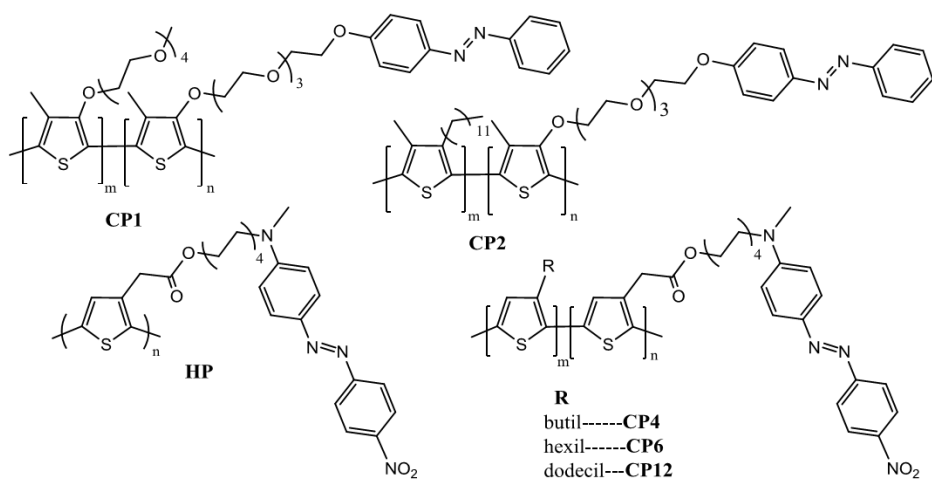
**Fig. 2.9** Politiófenos sustituidos con porfirinas.

En el caso de los politiofenos sustituidos con grupos de éteres corona unidos mediante cadenas de oligo(etilenglicol), (Figura 2.10), éstos presentaron un efecto termocrómico y solvatocrómico en mezclas de  $\text{CHCl}_3$  :  $\text{MeOH}$ <sup>51</sup>.



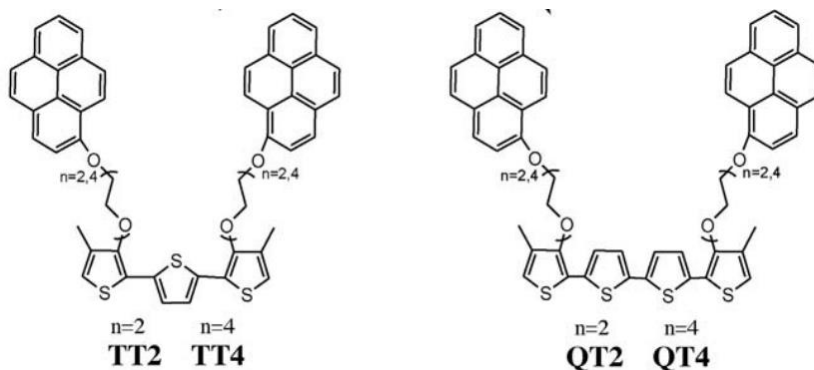
**Fig. 2.10** Politiofenos sustituidos con éteres corona.

Con la síntesis de politiofenos con grupos azobenceno, (Figura 2.11), se obtuvieron moléculas con altos pesos moleculares, propiedades térmicas y ópticas interesantes, las cuales también fueron reportadas y discutidas en detalle<sup>52</sup>.



**Fig. 2.11** Politiofenos sustituidos con unidades azobenceno.

El diseño de las estructuras poliméricas y oligoméricas de tiofeno con sustituyentes pireno en nuestro grupo de investigación nos llevó a la síntesis y caracterización de las estructuras mostradas en la Figura 2.12<sup>53</sup>, y en el siguiente punto se discutirá más a detalle las ventajas de las propiedades físicas, térmicas y ópticas que presentan este tipo de sistemas.



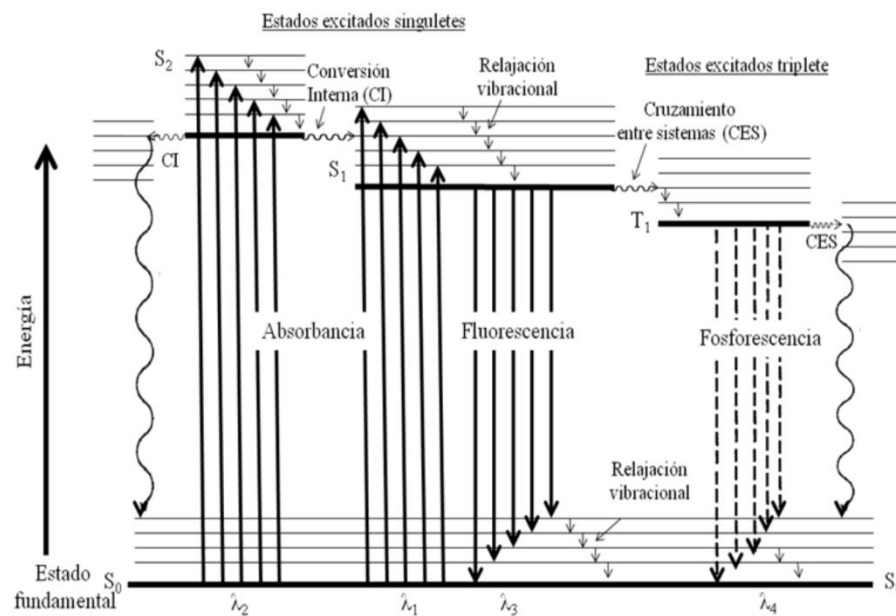
**Fig. 2.11** Oligotiofenos sustituidos con grupos pireno.

## 2.2 Pireno y Fluorescencia.

La fluorescencia es una propiedad muy importante en los polímeros  $\pi$ -conjugados, debido al hecho de que es una técnica muy sensible, principalmente porque la emisión es detectada directamente sin comparar contra un blanco y posee una capacidad de detectar concentraciones muy diluidas del orden de  $10^{-7}$  M. Aunado a lo anterior, el equipo para medir la fluorescencia no es de muy alto costo, la técnica tiene la posibilidad de mostrar un efecto de encendido y apagado y no es degradativa. El fenómeno de la fluorescencia es esquematizado en el Diagrama de Jablonski (Figura 2.13); en éste se muestran los distintos niveles de energía para una molécula fotoluminiscente típica. Como podemos observar, aparecen representados el estado fundamental de la molécula designado como  $S_0$  (estado singulete cero), los niveles de energía de los estados vibracionales excitados: singulete uno ( $S_1$ ), singulete dos ( $S_2$ ) y el primer estado electrónico triplete uno ( $T_1$ ). Como se puede apreciar, numerosos niveles vibracionales están asociados a los cuatro estados electrónicos.

La excitación de la molécula tiene lugar por absorción de radiación y lleva a la molécula a cualquiera de los diversos estados excitados vibracionales. La excitación directa a un estado triplete no tiene lugar en un grado significativo, ya que este proceso implica un cambio en la multiplicidad.



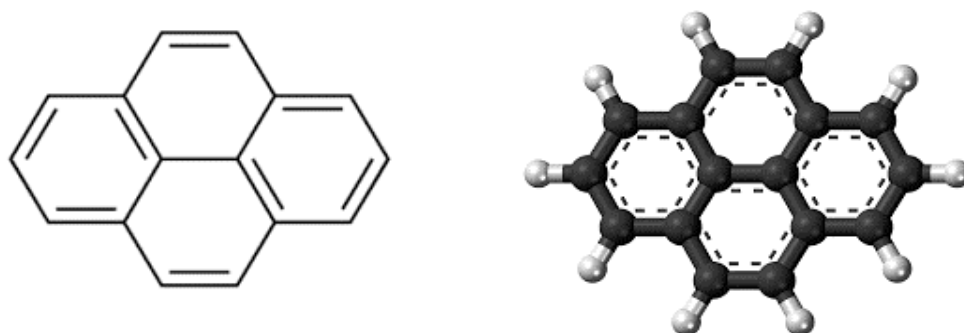


**Fig. 2.13** Diagrama de Jablonski

Una molécula excitada puede volver a su estado fundamental por una combinación de varias etapas. Observando una vez más la Figura 2.13, las flechas verticales rectas muestran dos de estas etapas, la fluorescencia y la fosforescencia; ambas implican la emisión de un fotón de radiación. Las otras etapas de desactivación, indicadas por flechas onduladas, son procesos no radiativos. El camino más probable hacia el estado fundamental es aquel que minimiza el tiempo de vida del estado excitado. Por lo tanto, si la desactivación por fluorescencia es rápida con respecto a los procesos no radiativos, es posible observar tal emisión. Por otro lado, si una ruta no radiativa tiene una constante de velocidad favorable, la fluorescencia no tiene lugar o es menos importante.

La fluorescencia más intensa y útil es la que presentan los compuestos que contienen grupos aromáticos con transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de baja energía, ya que presentan tiempos de vida media más cortos (nanosegundos ns) y es menos probable que se presenten procesos de desactivación no radiativos. La mayoría de los hidrocarburos aromáticos no sustituidos son fluorescentes en disolución y la eficiencia cuántica en general aumenta con el número de anillos y con su grado de conjugación<sup>54</sup>.

Entre los cromóforos más usados para el diseño de nuevos dispositivos fotovoltaicos y quimiosensores se encuentra el pireno (Figura 2.14). En la literatura existen reportes del comportamiento fotofísico de esta especie y de sus derivados<sup>55-60</sup>. La capacidad de llevar a cabo el fenómeno de emisión de fluorescencia por parte del pireno, se debe a su alta conjugación, al estar constituido de cuatro anillos conjugados fusionados.



**Fig. 2.14** Representación estructural del pireno.

El pireno posee características muy interesantes y es una sonda fluorescente muy utilizada en el marcaje de macromoléculas, ya que este cromóforo se puede emplear para estudiar la dinámica de cadena en polímeros<sup>61</sup>, formación de micelas<sup>62, 63</sup>, empaquetamiento en dendrímeros<sup>64</sup>, etc.

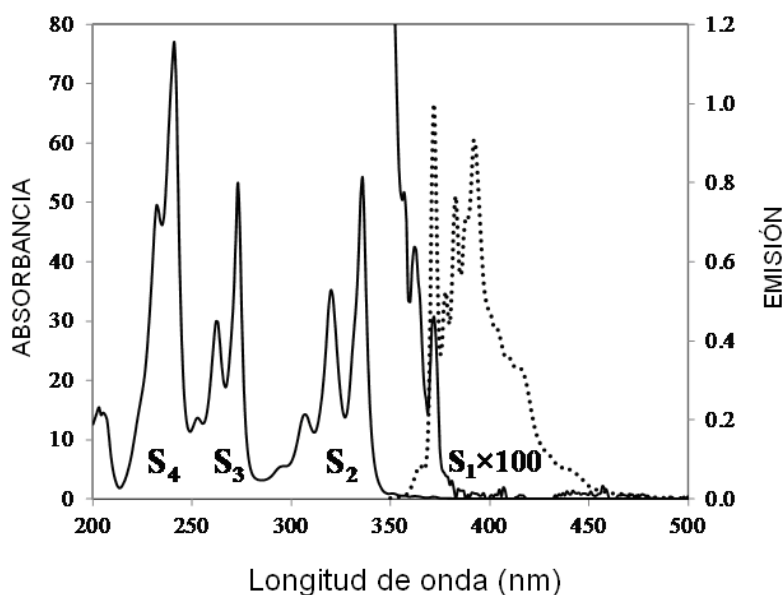
Entre otras de sus características, el pireno presenta una emisión de fluorescencia con alto rendimiento cuántico ( $\Phi = 0.6$ ), un amplio tiempo de vida en el estado excitado ( $\tau = 450$  ns en solución de ciclohexano) y la posibilidad de formar excímeros<sup>60</sup>.

En el espectro de absorción de pireno se observan tres bandas vibracionalmente estructuradas en el rango del UV-vis alrededor de 249 nm, 270 nm y 335 nm, correspondientes a las transiciones  $S_0 \rightarrow S_4$ ,  $S_0 \rightarrow S_3$  y  $S_0 \rightarrow S_2$ , respectivamente. A altas concentraciones, se puede observar una cuarta banda a 372 nm, correspondiente a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$ , la cual es muy discreta y prohibida por simetría<sup>65</sup>.

A pesar del bajo coeficiente de extinción molar ( $\epsilon_{Py}$ ) de la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  a 372 nm, el pireno exhibe altos valores de ( $\epsilon_{Py}$ ) para la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  en el espectro de absorción, alrededor de  $\epsilon = 45,000 (\pm 10,000) M^{-1}cm^{-1}$ . La preasociación de unidades pireno es evidenciada por la perturbación de las tres bandas vibracionales de la transición  $S_0 \rightarrow S_2$ . Estas bandas tienden a desplazarse hacia el rojo y sufren un ensanchamiento.

Otra evidencia de la preasociación de unidades de pireno se puede detectar mediante el cálculo de la relación de intensidad pico/valle ( $I_p/I_v$ ) de la tercera banda vibracional de la transición  $S_0 \rightarrow S_2$ , cuando esta relación  $I_p/I_v$  es menor a 2.5 se dice que existe preasociación de los grupos pireno en el estado basal<sup>60, 65</sup>.

Adicionalmente, en el espectro de emisión del pireno (Figura 2.15), se observa típicamente una banda de emisión a 399 nm (cuando se excita a 345 nm) que corresponde a la transición  $S_1 \rightarrow S_0$ , con un rendimiento cuántico  $\Phi = 0.6$  para el pireno disuelto en ciclohexano.



**Fig. 2.15** Espectro de absorción (línea sólida) y espectro de emisión de pireno (línea punteada).

La formación de dímeros (que en el estado excitado reciben el nombre de excímeros) se observó por primera vez en el pireno. Un excímero, de acuerdo con la definición de Bircks, es un dímero que se encuentra asociado en el estado excitado y disociado en el estado basal<sup>60</sup>.

Para poder llevar a cabo la formación de un excímero de pireno se requiere el encuentro de un pireno electrónicamente excitado con otro pireno en su estado electrónico basal. De acuerdo con lo anterior, los dos pirenos deben estar lo suficientemente alejados cuando la absorción de luz se lleva a cabo, para que la excitación ocurra en una sola de las especies. Este pireno excitado, llamado con frecuencia “localmente excitado” da lugar a la “emisión de monómero” de pireno que se caracteriza por un conjunto de bandas entre 375 y 400 nm.

Los espectros de emisión de fluorescencia muestran un fuerte desplazamiento hacia el rojo, ensanchamiento y una menor estructura vibracional en comparación con la “emisión de monómero”, esto por efecto de la formación de excímeros. La formación de excímeros se refleja en los espectros de emisión con la aparición de una banda adicional muy intensa, sin estructura vibracional, alrededor de los 480-500 nm<sup>60</sup>.

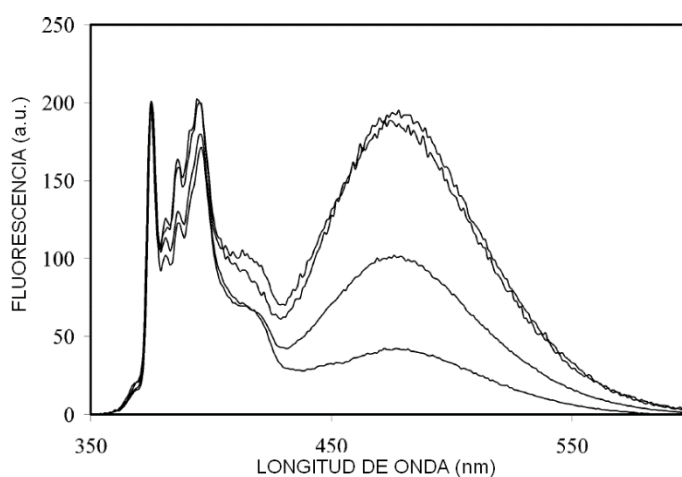
La formación de excímeros intermoleculares de pireno en solución depende de la concentración y generalmente ocurre a concentraciones mayores a  $10^{-3}$  M, consideradas moderadamente altas.

En cambio, la formación de excímeros intramoleculares es independiente de la concentración y puede llevarse a cabo en compuestos que contienen dos unidades pireno separadas por un puente alquilo.

También es posible observar una emisión como la de excímero a partir de especies en las que los cromóforos aromáticos ya están asociados antes del momento de absorción de la luz. Dado que los dos pirenos no tienen que moverse para encontrarse e interactuar, a estas especies se les conoce como excímeros estáticos y están presentes por ejemplo en especies bifluoróforas, que son aquellas que consisten de dos fluoróforos idénticos enlazados por una cadena corta y flexible. Por otra parte, los excímeros descritos con anterioridad, en los que las unidades pireno están alejadas antes de la absorción del fotón, se denominan excímeros dinámicos<sup>60</sup>.

Para poder distinguir experimentalmente entre una clase de excímero y otra es útil un estudio del tipo fluorescencia en función del tiempo o “time-resolved fluorescence” en el cual, al observarse un incremento de la emisión de excímero con el tiempo, nos hablaría de un excímero de tipo dinámico (Figura 2.16). Por el contrario, esto no es posible observar si se tratase de un excímero estático. Los excímeros estáticos pueden ser observados solo llevando a cabo mediciones en el orden de los picosegundos. Una forma alternativa de distinguir entre los excímeros dinámicos y los que provienen de especies preasociadas es analizar los espectros

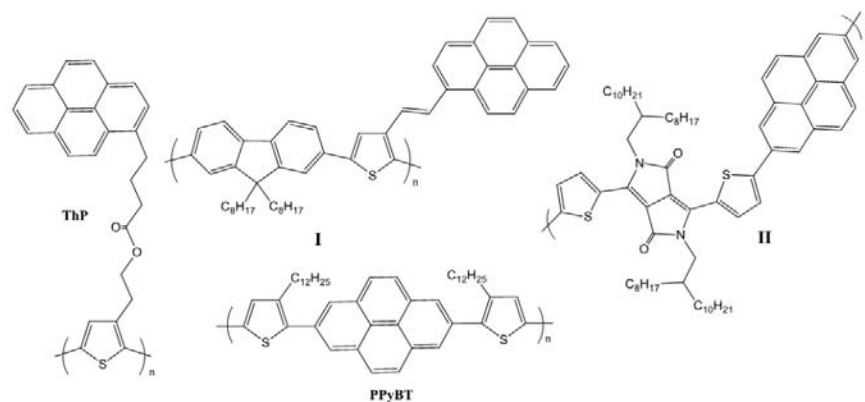
de absorción y excitación. En el caso de especies preasociadas, los pirenos se encuentran tan cerca que es posible observar una perturbación de los espectros electrónicos. En los espectros de absorción, por ejemplo, un dato claro de preasociación es el ensanchamiento de las bandas de absorción en comparación con sistemas modelo en donde el pireno está disuelto en forma molecular.



**Fig. 2.16** Incremento de la emisión de excímero de pireno, conforme aumenta la concentración.

Con frecuencia se observan también pequeños desplazamientos al rojo de la posición del máximo y una disminución de los coeficientes de extinción. Por otro lado, los espectros de excitación monitoreados a las longitudes de onda de emisión de monómero y del excímero son claramente distintos cuando ocurre la preasociación, aunado a lo anterior, podemos encontrar parámetros espectroscópicos bien definidos, que se utilizan para detectar preasociación de pireno en el estado basal<sup>60</sup>.

Al realizar una búsqueda bibliográfica, pudimos percatarnos que existen pocos reportes de politiofenos con grupos pireno unidos a la cadena polimérica principal, (Figura 2.17). Uno de estos reportes es el de Abd-El-Aziz, et al, quienes reportaron una serie de monómeros de tiofeno en los que fueron incorporados naftaleno, cumarina y pireno (ThP) como grupos pendientes. La polimerización de estos monómeros fue vía electroquímica y sus valores de conductividad fueron descritos<sup>66</sup>. Otro de los trabajos encontrados es el de Výchřachtický y colaboradores, investigación en la cual obtienen el copolímero (I), que fue caracterizado mediante FTIR, <sup>1</sup>H RMN y GPC<sup>67</sup>. Finalmente, se han reportado polímeros con el pireno ubicado en la cadena polimérica principal, un ejemplo de estos es (PPyBT), el cual presenta gran estabilidad térmica y emisión de luz azul en solución. Es importante mencionar que todos estos compuestos mostraron agregación intramolecular debido a las interacciones pireno-pireno<sup>68</sup>. Por otro lado, se observó una alta movilidad de carga para el polímero (II) después de ser fabricado el transistor orgánico<sup>69</sup>.



**Fig. 2.17** Politiofenos con unidades pireno como grupos sustituyentes.



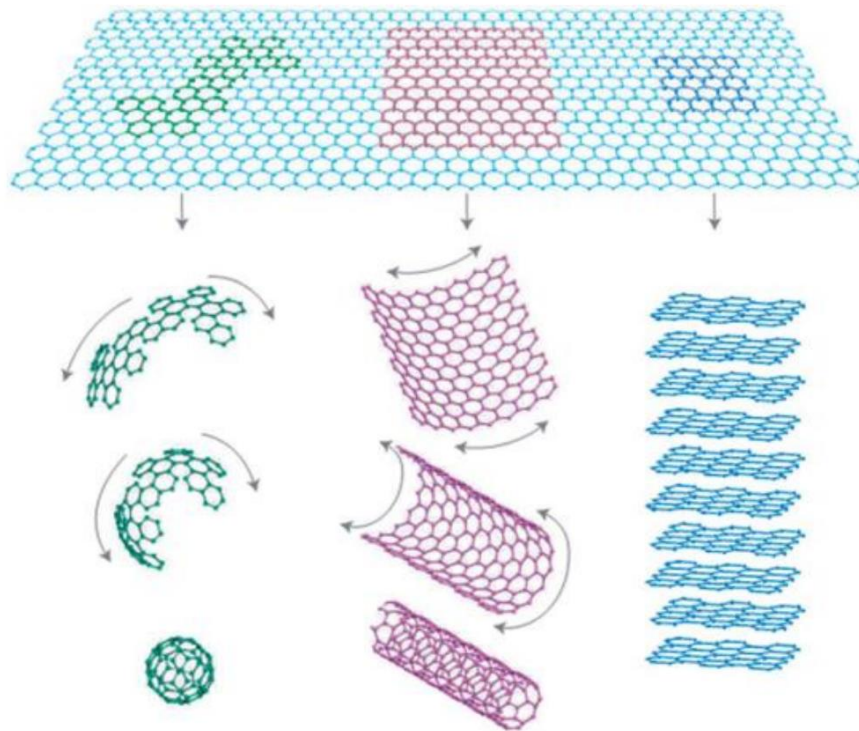
### 2.3 GRAFENO

Desde que la Real Academia de Ciencias de Suecia concedió en el año 2010 el Premio Nobel de Física a André Geim y Konstantin Novoselov debido a sus trabajos pioneros sobre el grafeno, se ha desarrollado un creciente interés por estudiar las propiedades únicas de este material y por aplicar las mismas más allá de la microelectrónica, en particular en el campo de materiales avanzados.

El término “grafeno” tiene su raíz en las palabras “grafito” y “alqueno”, y fue por primera vez acuñado para describir una monocapa bidimensional de átomos de carbono, componente del grafito<sup>70</sup>. El grafeno puede definirse como una lámina de un átomo de espesor constituida por una disposición hexagonal de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ .

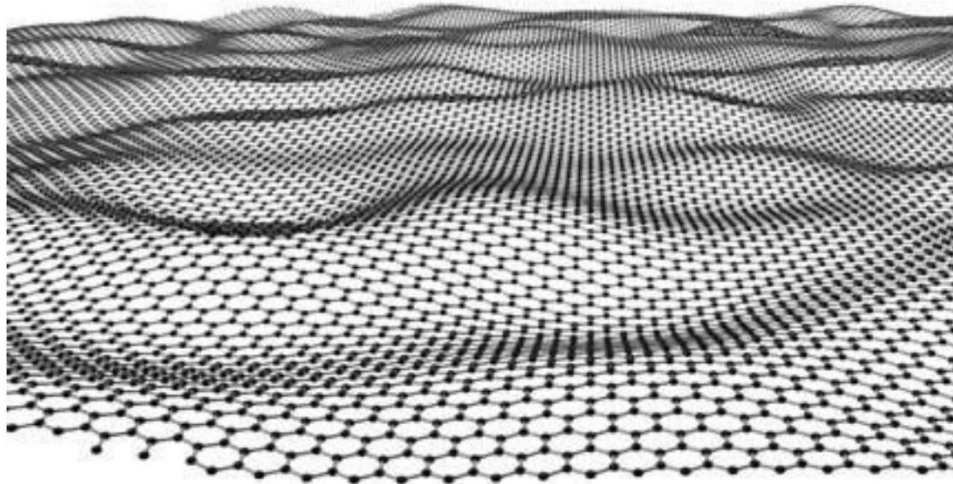
A pesar de que la monocapa de grafeno está compuesta exclusivamente por anillos de seis miembros, puede tener algunos pocos anillos de cinco o siete miembros o combinación de ambos, como defectos estructurales, lo cual origina una tensión que tiende al plegamiento o curvatura de la lámina a partir de su superficie plana. Al comparar estos dos tipos de defectos, encontramos como diferencia sobresaliente que los defectos pentagonales ocupan menos espacio y causan que la estructura de grafeno se enrolle, mientras que la conformación heptagonal necesita más espacio, lo cual causa una distorsión en forma de silla. Una alternancia adecuada entre anillos de carbono de seis y cinco miembros daría lugar a la formación del fullereno<sup>71</sup>.

El grafeno puede ser considerado como el origen de todas las otras formas gráficas, ya que puede empaquetarse una lámina sobre otra, para formar grafito (3D) o enrollarse en forma de nanotubos de carbono (1D) (Figura 2.18).



**Fig. 2.18** El grafeno: el origen de los nanomateriales gráficos, fullereno, nanotubos y grafito<sup>6</sup>.

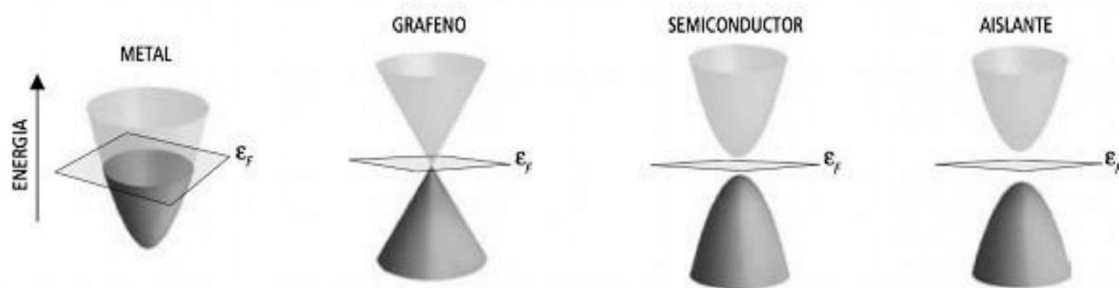
Como hemos mencionado, el grafeno está compuesto por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  organizados en una red en forma de panal de abeja<sup>72</sup>, como se muestra en la Figura 2.19. Puede poseer una, dos, o varias capas, pero no más de 10.<sup>73</sup>



**Fig. 2.19** Estructura ideal del grafeno.

La red puede considerarse como dos subredes triangulares interpenetradas, en la que el átomo de una subred es el centro de los triángulos definidos por la otra subred con una longitud entre los enlaces de carbono, C–C, de 1.42 Å. La celda unidad comprende dos átomos de carbono y no varía si se produce una rotación de  $120^\circ$  alrededor de algún átomo.

Cada átomo tiene un orbital s y dos orbitales p en el mismo plano, contribuyendo a la estabilidad mecánica de la lámina de carbono. El orbital restante está orientado perpendicularmente hacia el plano molecular, se hibrida para formar las bandas  $\pi^*$  (conducción –en color claro) y  $\pi$  (valencia –en color oscuro), las cuales determinan el fenómeno de conducción. En el régimen de baja energía, estas dos bandas se encuentran la una a la otra, produciendo valles en forma cónica, como se muestra en la Figura 2.20.



**Fig. 2.20** Estructura en bandas del grafeno.

La hibridación  $sp^2$  es la que mejor explica los ángulos de enlace, a  $120^\circ$ , de la estructura hexagonal. Como cada uno de los carbonos tiene cuatro electrones de valencia, en el estado hibridado, tres de esos electrones se alojarán en los híbridos  $sp^2$ , formando el esqueleto de enlaces covalentes simples de la estructura y el electrón sobrante, se alojará en un orbital atómico de tipo p perpendicular al plano de los híbridos. El traslape lateral de dichos orbitales es lo que da lugar a la formación de orbitales de tipo  $\pi$ .

### **2.3.1 Métodos de preparación del grafeno.**

Láminas de grafeno de espesor atómico fueron obtenidas por primera vez en 2004<sup>74</sup> por André Geim y Konstantin Novoselov, quienes usaron cinta adhesiva para obtener finas capas de grafito a partir de grafito pirolítico orientado y las transfirieron a un sustrato de silicio, demostrando sus magníficas propiedades físicas<sup>75, 76</sup>.

Esta técnica, conocida como “exfoliación mecánica”, da lugar a grafeno de alta calidad en términos de integridad estructural. Sin embargo, el método es interesante únicamente desde el punto de vista científico, ya que está limitado a la producción de cantidades muy pequeñas. Desde entonces, numerosos artículos han sido publicados describiendo la preparación de grafeno por distintos métodos<sup>77-87</sup>.

Sin embargo, hasta ahora ha sido difícil encontrar un método conveniente para procesar capas de grafeno sin sacrificar sus propiedades intrínsecas; diversos métodos tales como la exfoliación mecánica<sup>88</sup>, depositación térmica<sup>89, 90</sup>, la oxidación de grafito<sup>91</sup> y la exfoliación de grafito en fase líquida<sup>92, 93</sup> son los métodos utilizados con mayor frecuencia para sintetizar grafeno.

Debido a la dificultad de producción de grandes cantidades y al elevado costo de materiales para su producción, se han desarrollado procedimientos alternativos de

preparación de grafeno. Uno de los métodos más utilizados consiste en la oxidación severa de grafito mediante oxidantes químicos seguida de exfoliación del óxido de grafito resultante y posterior reducción térmica o química<sup>94</sup>.

Mientras tanto, debido a la fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  de las láminas de grafeno presentes en el grafito, este material no sufre exfoliación por sonicación u otro método físico en cambio, si el grafito es sometido a una oxidación severa entonces las láminas de grafeno se convierten en óxido de grafeno y presentan una menor interacción como consecuencia de la mayor distancia entre las láminas (de 0.34 nm en grafito a unos 0.8 nm en óxido de grafito), debido a la formación de epóxidos y la repulsión electrostática de láminas del mismo signo además de un menor apilamiento.

Por consiguiente, la exfoliación que no ocurría en el grafito tiene lugar ahora con mucha más facilidad en el óxido de grafito, ya que este material se desfolia fácilmente por tratamiento con ultrasonido en disolución acuosa o en algún disolvente orgánico común. Tras la exfoliación del óxido de grafito, las láminas de OG con un contenido de oxígeno entre 40-55% pueden sufrir reducción, regresando a grafeno con mayor o menor proporción de oxígeno. Este material se denomina óxido de grafeno reducido (rGO) o grafeno convertido químicamente (CCG) para diferenciarlo del grafeno ideal, puesto que la reducción química o mediante tratamientos físicos genera gran cantidad de defectos que corresponden principalmente a grupos oxigenados residuales y a vacantes de átomos de carbono.

La reducción de OG disminuye la hidrofiliidad del material, por lo que si se lleva cabo en disolvente acuoso da lugar a un cierto grado de agregación que constituye también, como hemos venido indicando, una imperfección con respecto al grafeno ideal.

La oxidación severa del grafito se puede llevar a cabo con oxidantes fuertes en medio muy ácido. El procedimiento experimental más habitualmente empleado consiste en el tratamiento del grafito con permanganato de potasio en ácido sulfúrico concentrado que contiene nitrato de sodio.

En estas condiciones se forma ácido nítrico que, junto con el permanganato y la elevada concentración de protones, produce la oxidación masiva del grafito. Este proceso de oxidación se inicia a cero grados y se completa a temperatura ambiente, finalizándose con la adición de agua oxigenada, la cual reduce el exceso de permanganato a la vez que puede generar radicales hidroxilos que son especies altamente oxidantes. Este procedimiento fue descrito por Hummers y Offeman<sup>94</sup> y es altamente reproducible.

### **2.3.2. Caracterización del grafeno.**

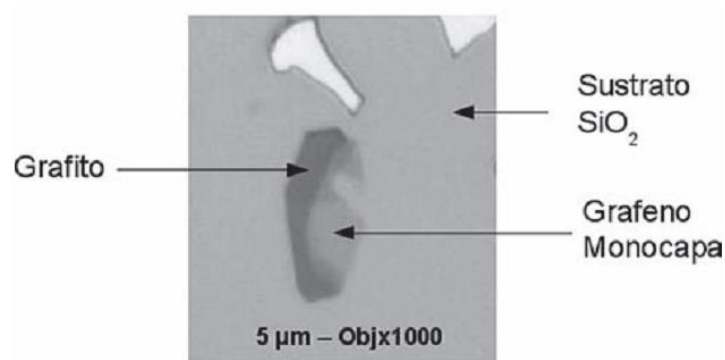
La caracterización física y química de los nanomateriales es un aspecto muy importante, pues nos permite conocer propiedades intrínsecas de las nanopartículas como son sus dimensiones y topografía, así como su composición, reactividad y quiralidad<sup>95</sup>. En lo que se refiere al grafeno, la caracterización se ha basado en el empleo de numerosas técnicas, algunas de las cuales se resumen a continuación.

### **2.3.3 Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

El microscopio de fuerza atómica permite el análisis superficial de muestras con resolución nanométrica o incluso atómica. El empleo de esta técnica para la caracterización de grafeno permite obtener información sobre su topografía y sobre el número de láminas que lo forman. La técnica no permite distinguir entre grafeno y alguna otra forma de grafeno funcionalizada, si se trabaja en modo de operación normal. Sin embargo, el modo de contacto intermitente permite establecer diferencias en cuanto al espesor de la muestra que varían en función de si se trata de grafeno que contiene grupos funcionales ricos en oxígeno o no. Además, la técnica permite la caracterización mecánica de este nanomaterial puesto que es capaz de resolver las fuerzas atómicas involucradas en el proceso de deformación del grafeno. En la Figura 2.21 podemos observar una imagen de AFM donde se muestra la diferencia entre grafito y grafeno monocapa, usando como sustrato una placa de SiO<sub>2</sub>.



Los tres modos principales de operación de AFM (sin contacto, contacto y contacto intermitente) ofrecen la posibilidad de estudiar diferentes propiedades como son mecánicas, eléctricas, magnéticas y elásticas<sup>96</sup>.



**Fig. 2.21** Imagen de microscopía de fuerza atómica de grafito y grafeno monocapa.

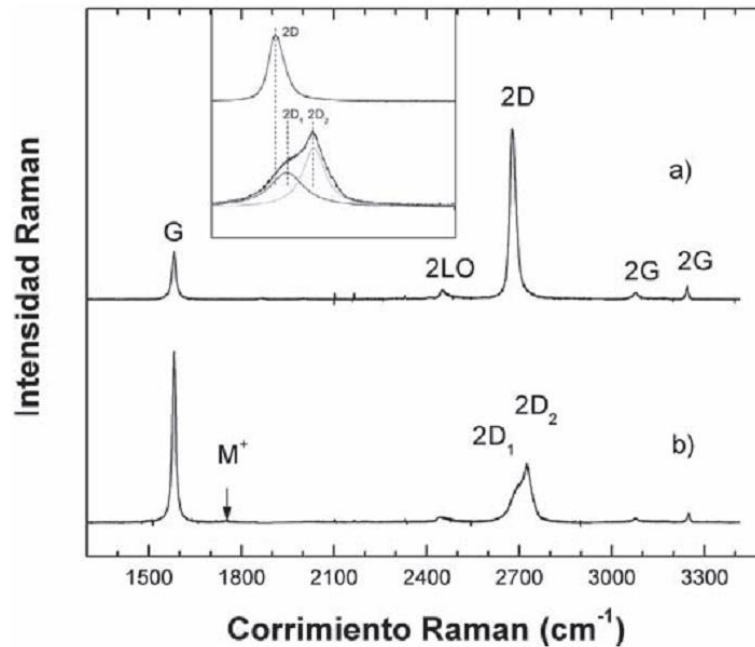
#### **2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

De forma general, la microscopía electrónica de transmisión se emplea para la observación de nanomateriales con el fin de obtener una resolución a escala atómica. El haz de electrones incidente atraviesa la capa ultrafina de muestra, alcanzando las lentes y el detector.

Esta técnica parece ser la única herramienta que permite la observación de la estructura atómica del grafeno; sin embargo, se encuentra limitada por su baja resolución cuando se opera a bajos voltajes. El empleo de altos voltajes podría ocasionar daños en la monocapa.

### **2.3.5 Espectroscopia Raman.**

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de gran resolución que proporciona información química y estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos, permitiendo así su identificación, en unos pocos segundos, gracias al conocido efecto de “huella dactilar”. En los últimos años se ha convertido en una técnica muy usada para la caracterización de nanopartículas de carbono, dado que proporciona información acerca de su estructura y propiedades electrónicas de una forma simple, no destructiva ni invasiva, en condiciones de temperatura ambiente y presión atmosférica. Los alótropos del carbono muestran, de forma general, unas bandas características designadas como D, G y 2D suelen aparecer alrededor de los  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $1580\text{ cm}^{-1}$ , y  $2700\text{ cm}^{-1}$ <sup>97</sup>, respectivamente. La banda G, o tangencial, está asociada a la vibración en el plano de los átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , la banda D aparece en presencia de desorden en la estructura atómica, que origina la aparición de defectos; también se relaciona con el efecto de borde, aparición de ondulaciones topográficas y falta de homogeneidad en la densidad electrónica, en el caso del grafeno. La banda 2D o G' corresponde con el sobretono de la banda G y está relacionada con vibraciones de tipo acústico. En la Figura 2.22 se muestra un ejemplo de un espectro Raman donde podemos apreciar las bandas correspondientes para el grafito y el grafeno monocapa.



**Fig. 2.22** Espectro Raman de a) grafeno monocapa y b) grafito con la línea de excitación a 514 nm. En la imagen insertada se muestra una región ampliada entre 2500 y 3000  $\text{cm}^{-1}$

La identificación de estas características en el grafeno permite obtener información sobre el número de láminas que lo conforman, espesor, dopaje, efecto de la temperatura y presencia de defectos, entre otros. Los espectros Raman en los que no aparece la banda D indican claramente la presencia de una sola lámina de grafeno perfecto.

El incremento en el número de láminas de grafeno reduce la intensidad relativa de la banda 2D, incrementando su anchura a mitad de pico y provocando un desplazamiento hacia el azul en el número de onda<sup>98</sup>.

Desplazamientos en la banda G indican efectos de la temperatura (desplazamiento hacia el rojo) y dopaje (desplazamientos hacia el azul). Debido a que las propiedades del grafeno están relacionadas directamente con su número de láminas y su pureza, algunos investigadores han hecho de la espectroscopía Raman una herramienta para el control de calidad del grafeno monocapa y del grafeno de pocas capas.

### **3. HIPÓTESIS**

Si se ha demostrado que el grafeno posee propiedades optoelectrónicas, el diseño y la síntesis de nuevos materiales a base de éste con polímeros conductores como los oligo y politiofenos sustituidos con cromóforos fotoactivos como el pireno que favorece la transferencia de carga y/o energía, entonces conllevará a la mejora de dichas propiedades y por consiguiente al desarrollo de nuevos dispositivos para sus posibles aplicaciones.

## 4. OBJETIVO

Llevar a cabo la síntesis, caracterización y el estudio de las propiedades ópticas y fotofísicas de una nueva serie de oligo y politiofenos con unidades pireno unidas a la cadena polimérica principal mediante cadenas alquílicas flexibles con grupos éster. Se evaluará la capacidad de formación de excímeros intramoleculares en estos polímeros, los cuales se incorporarán a grafeno vía interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Se estudiará la capacidad de exfoliación del grafeno en presencia de estos compuestos a fin de establecer una relación estructura-propiedades de los nuevos compuestos híbridos obtenidos.

### Objetivos particulares.

- Sintetizar una serie de monómeros, oligómeros, y polímeros con grupos pireno-tiofeno.
- Caracterizar mediante RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , EM, técnicas espectroscópicas y análisis térmico, los distintos compuestos obtenidos.
- Llevar a cabo un estudio electroquímico de los monómeros y polimerizar electroquímicamente éstos para obtener los correspondientes polímeros.
- Evaluar la capacidad de estos monómeros en la exfoliación de grafeno a partir de grafito utilizando la técnica de sonicación en condiciones suaves.
- Una vez obtenida esta nueva serie de materiales, determinar las propiedades físicas, térmicas y ópticas, a fin de llevar a cabo las posibles aplicaciones de éstos.

## 5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo, en la primera sección se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la síntesis de los politiofenos y oligotiofenos obtenidos, así como las condiciones generales y el equipo utilizado en la caracterización de dichos compuestos. En la segunda parte, se aborda el desarrollo experimental llevado a cabo para la obtención de óxido de grafeno a partir de grafito, con su posterior reducción y exfoliación en presencia de los politiofenos y oligotiofenos sintetizados.

### **5.1 Condiciones de síntesis y caracterización.**

N,N'-Diciclohexilcarbodiimida (DCC, 99%), 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (99%), 1-pirenmetanol, ácido 3-tiofenacético (98%), 3-tiofenetanol, ácido 1-pirenbutírico, ácido 1-pirencarboxílico (98%), ácido tiofencarboxílico, FeCl<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>, fueron adquiridos de Aldrich y utilizados sin ningún tratamiento previo. Diclorometano (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), n-hexano y el cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), fueron comprados a Tecsiqum. El cloroformo utilizado en las polimerizaciones fue destilado en presencia de hidruro de calcio (CaH<sub>2</sub>) con el fin de remover las trazas de humedad presentes.

Los espectros FTIR de los monómeros, polímeros, grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno fueron obtenidos en estado sólido en un espectrómetro Nicolet 510P.

La estabilidad térmica de los compuestos fue determinada mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo Hi-Res TGA 2950 Instrument, con una rampa de calentamiento de 200 a 600 °C a una velocidad de 10 °C/min.

El punto de fusión de los monómeros, oligómeros, así como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) fueron obtenidos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (MDSC) en un equipo TA Instruments 2920, utilizando muestras de cada compuesto de 5-10 mg. La rampa de calentamiento empleada fue de -50 a 250 °C con una velocidad de 5°C/min, bajo un flujo de  $N_2$  con un período de 40 s y una amplitud de 0.5 °C.

Los espectros  $^1H$  RMN y  $^{13}C$  RMN se obtuvieron en solución de  $CDCl_3$ , en un instrumento Bruker Avance 300 Ultrashield™, operando a 300 MHz y 75 MHz para  $^1H$  y  $^{13}C$ , respectivamente. Por otro lado, los pesos moleculares de los monómeros fueron determinados mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de ionización química en un equipo Bruker-Microflex. En el caso de los oligómeros, los pesos moleculares fueron determinados por MALDI-TOF<sup>+</sup>, usando DCTB como matriz, el análisis de la espectrometría de masas muestra los picos de los iones moleculares y el valor correspondiente  $m/z$  para cada molécula.

Los espectros de absorción de los monómeros en solución de  $CH_2Cl_2$  (grado espectrofotométrico, conc.  $1 \times 10^{-5}$  M) fueron adquiridos en un espectrofotómetro Varian Cary 1 Bio UV/vis modelo 8452A, excitando a una  $\lambda = 345$  nm en una celda de cuarzo de 1 cm de espesor.



Los espectros de fluorescencia fueron obtenidos en un equipo Photon Technology International LS-100 Steady State, con una lámpara de Xenón Ushio UXL-75Xe como fuente de luz, y un fotomultiplicador PTI 814 como sistema de detección. El ancho de apertura de los monocromadores, tanto de excitación como de emisión fueron 2 y 1 nm, respectivamente, para los monómeros, y de 4 y 9 nm, respectivamente para los polímeros. La concentración de los monómeros utilizada para la obtención de los espectros de fluorescencia fue de  $5 \times 10^{-7}$  M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (grado espectrofotométrico).

Las mediciones de voltamperometría cíclica fueron realizadas con un potencióstato Autolab PGSTAT100 controlado por un software GPES 4.09 (HORIBA, Jobin Yvon SAS). Todos los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente en una celda electroquímica de tres electrodos conectada a una línea de vacío/argón. Los voltamperogramas se obtuvieron a una velocidad de barrido de 100 mV/s con un electrodo de Pt y los polímeros obtenidos fueron depositados sobre una placa de vidrio/ITO (0.8 cm x 5.0 cm) a 200 mV/s. Las placas de ITO fueron adquiridas de SOLEMS y consistían en una película de ITO de 100 nm de espesor (25-0 ohms) depositadas sobre vidrio (1.1 mm espesor).

En lo que concierne a la caracterización por AFM, el equipo utilizado para la obtención de las micrografías fue un microscopio SmartSPM-1000 de la compañía AIST-NT. Las condiciones de trabajo utilizadas fueron modo tapping o de contacto intermitente, con una resolución de scan de  $256 \times 256$  puntos; el modelo de las

puntas utilizadas fue HQ:NSC15-ALBS de  $\mu$ mash Tech., con una fuerza constante de 40N/m.

El análisis de RAMAN se llevó a cabo en un equipo Labram HR 800, de Horiba Jobin Yvon, utilizando una longitud de onda de láser de Ar-Kr de 514 nm, con una potencia de 2 mW para evitar el calentamiento de las muestras durante un tiempo de exposición de 45 seg. y un filtro D1 y Notch para eliminar la dispersión Rayleigh; todos los análisis fueron realizados a temperatura ambiente.

## ***5.2 PRIMERA SECCIÓN, Síntesis de los monómeros, oligómeros y polímeros.***

El trabajo experimental de síntesis fue realizado de acuerdo a la siguiente metodología:

Parte I: Síntesis de monómeros con grupos tiofeno y pireno unidos mediante una cadena alquílica que contiene un grupo éster.

Parte II: Síntesis de oligómeros que contienen grupos pireno unidos al esqueleto de oligotiofeno mediante polimerización oxidativa.

Parte III: Síntesis electroquímica para la obtención de politiofenos con grupos pireno.

### **5.2.1 PARTE I. Síntesis de los monómeros.**

Metodología General.

En un matraz bola de 50 mL se coloca el ácido carboxílico apropiado (1.23 mmol), DCC (2.46 mmol), el alcohol correspondiente (0.82 mmol), y DMAP (2.05 mmol), todo es disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) a 0°C durante 30 min. La mezcla de reacción resultante se dejó reaccionar con agitación a temperatura ambiente durante 12 horas. La suspensión resultante fue filtrada utilizando un filtro de lecho poroso y una cama de celita, a fin de eliminar la DCU formada durante la reacción. Una vez eliminada la DCU, los filtrados fueron concentrados a presión reducida en un rotavapor a 45 °C. El producto crudo fue purificado por cromatografía en columna de sílica gel, utilizando n-hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:5) y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro como eluyentes, para obtener finalmente el producto deseado (monómeros).

Todos los monómeros fueron caracterizados por <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C RMN. A continuación, se presentan las cantidades utilizadas de reactivos en la obtención de los monómeros con las señales correspondientes de los espectros de <sup>1</sup>H RMN y de <sup>13</sup>C RMN para cada uno de ellos.



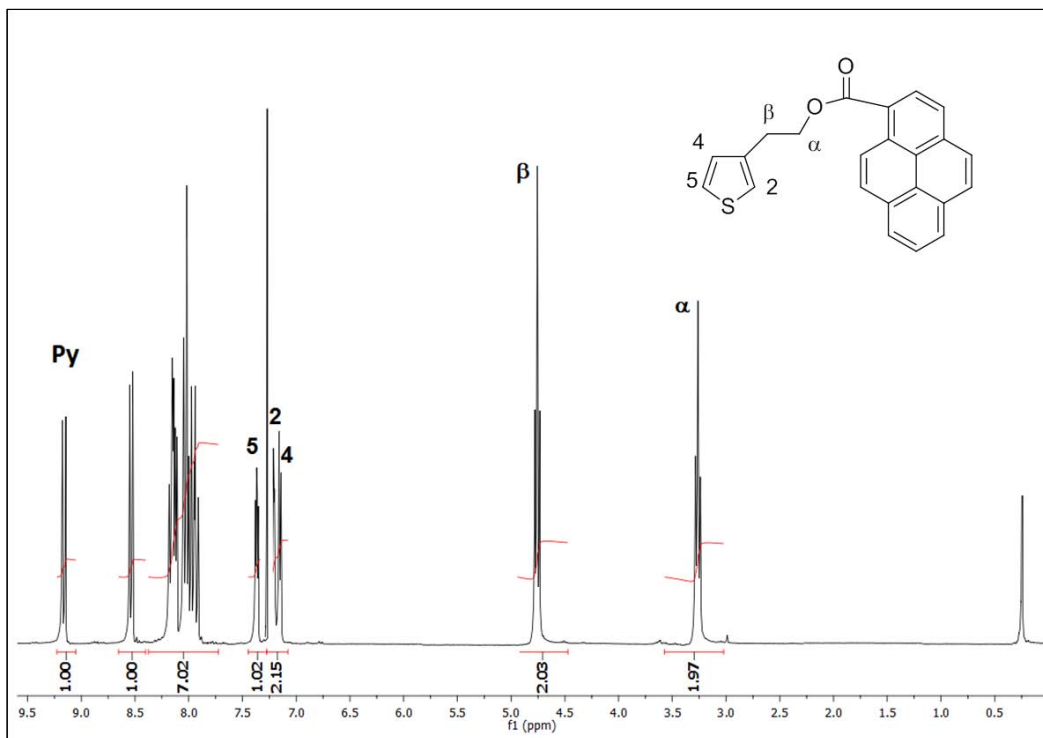


Fig. 5.1 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de TPM1 en  $\text{CDCl}_3$ .

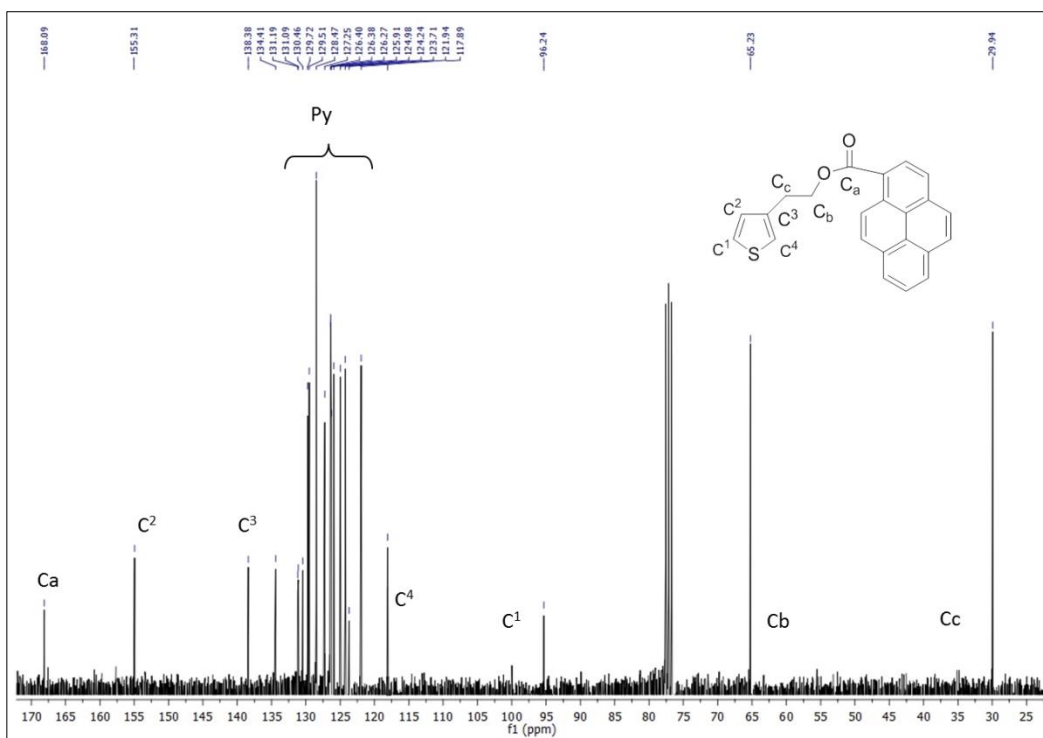
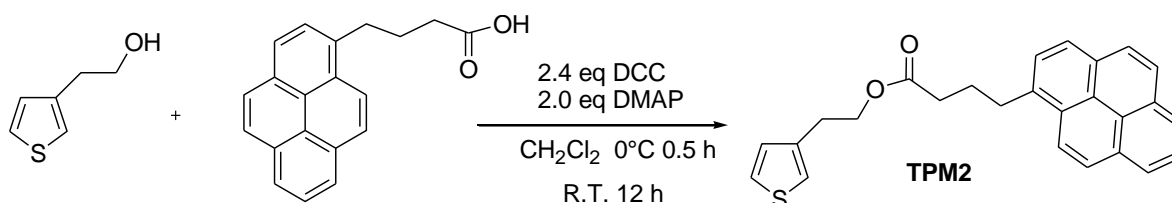


Fig. 5.2 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de TPM1 en  $\text{CDCl}_3$ .

Síntesis de 2-(tiofen-3-il)-etil 4-(piren-1-il)-butanoato, **TPM2**

3-tiofenetanol (0.105 g, 0.82 mmol), ácido 1-pirenbutírico (0.355 g, 1.23 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) y DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) (Figura 5.3) δ(ppm): 7.82–8.32 (m, 9H, Py), 7.23 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 4.7, 3.1 Hz), 7.01 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J* = 4.6 Hz), 6.95 (dd, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 4.9, 1.1 Hz), 4.31 (t, 2H, H<sup>β</sup>, *J* = 7.0 Hz), 3.37 (t, 2H, H<sup>α</sup>, *J* = 6.6 Hz), 2.96 (t, 2H, H<sup>6</sup>, *J* = 6.9 Hz), 2.49 (t, 2H, H<sup>8</sup>, *J* = 7.2 Hz), 2.09–2.30 (m, 2H, H<sup>7</sup>). <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) (Figura 5.4): 174.17 (C = O, C<sub>a</sub>), 155.30 (C<sup>2</sup>, Tiofeno), 138.28 (C<sup>3</sup>, Tiofeno), 124.57 (C<sup>4</sup>, Tiofeno), 116.61 (C<sup>1</sup>, Tiofeno), 137.38, 136.38, 130.04, 126.81, 126.47, 126.16, 125.81, 125.57, 125.54, 124.98, 124.57, 124.24, 122.71, 121.74 (C<sub>Py</sub>), 63.02 (OCH<sub>2</sub>, C<sub>b</sub>), 36.17, 34.38, 30.45, 23.47 (CH<sub>2</sub>, C<sub>c</sub>), 33.36 (Py-CH<sub>2</sub>).

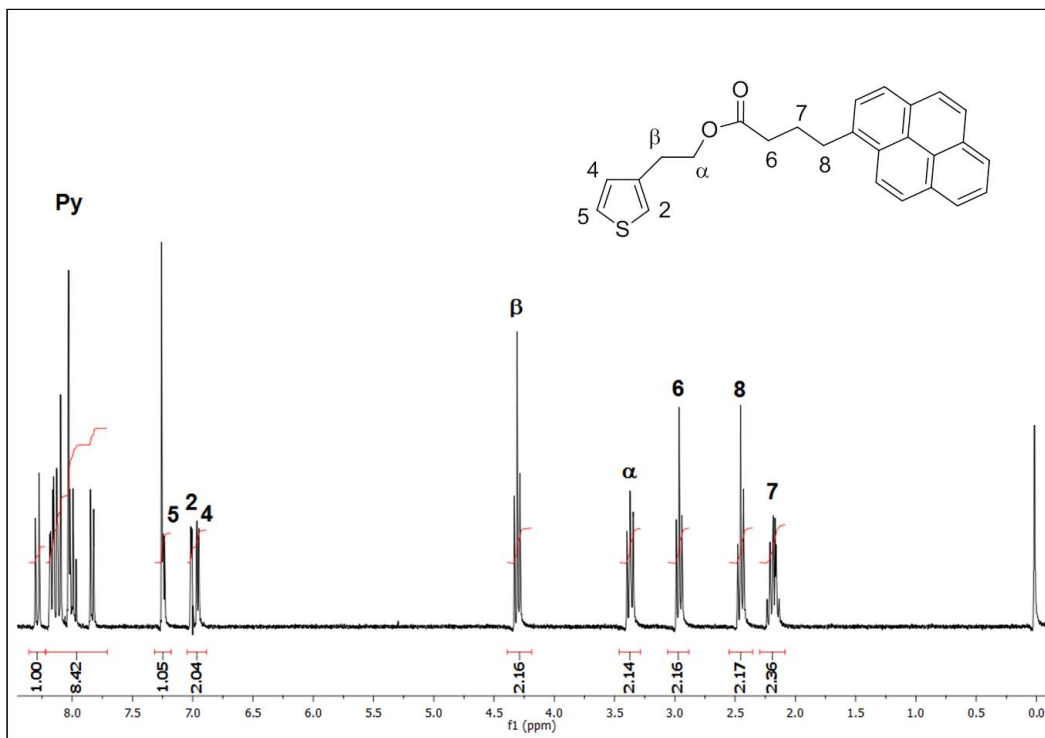


Fig. 5.3 Espectro de <sup>1</sup>H RMN de TPM2 en CDCl<sub>3</sub>.

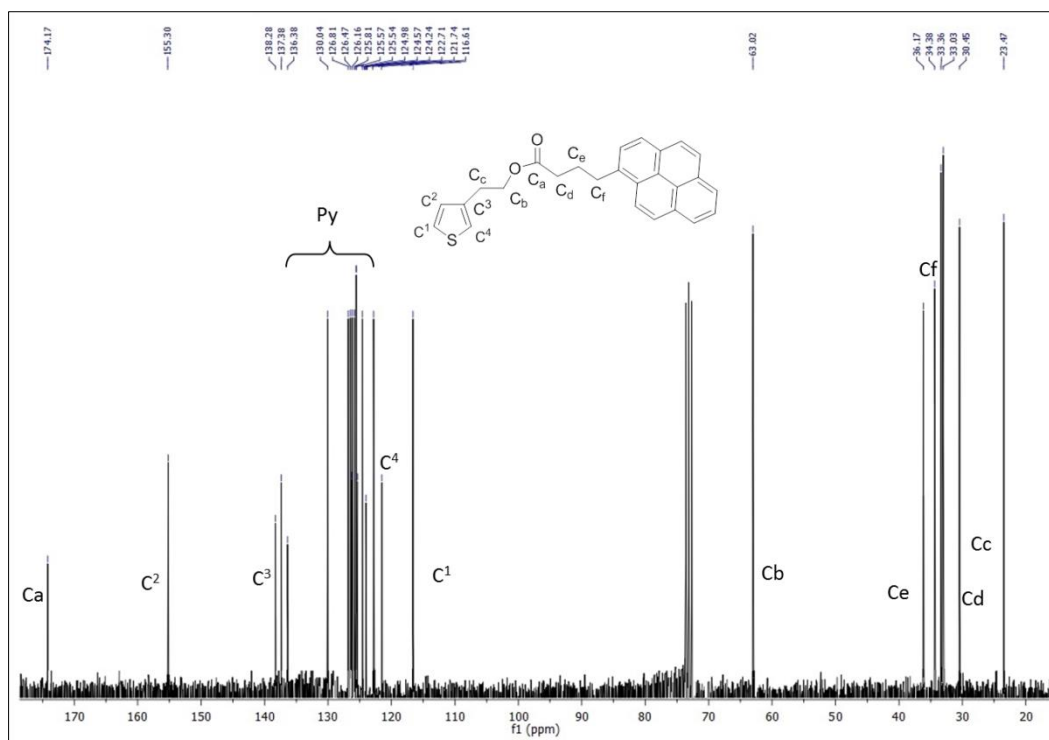
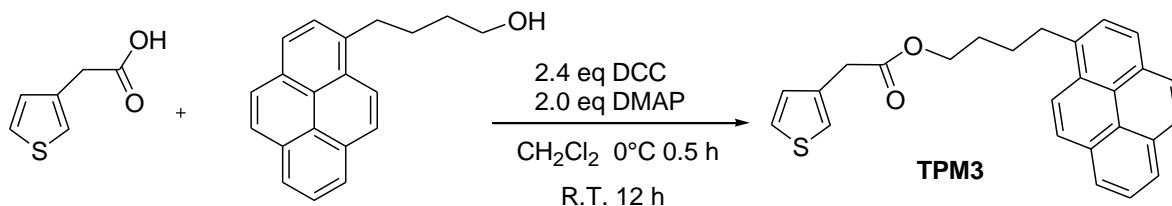


Fig. 5.4 Espectro de <sup>13</sup>C RMN de TPM2 en CDCl<sub>3</sub>.

Síntesis de 4-(piren-1-il) Butil 2-(tiofen-3-il) acetato, **TPM3**

Ácido 3-tiofeneacético (0.110 g, 0.78 mmol), 1-pirenbutanol (0.224 g, 0.82 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) y DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol).

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) (Figura 5.5) δ(ppm): 7.85–8.3 (m, 9H, Py), 7.24 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 4.9, 3.1 Hz), 7.12 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J* = 4.7 Hz), 7.00 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 4.9, 1.3 Hz), 4.15 (dt, 2H, *J* = 14.3, 6.8 Hz), 3.64 (s, 2H, H<sup>a</sup>), 3.36 (t, 2H, H<sup>6</sup>, *J* = 7.5 Hz), 1.87 (m, 2H, H<sup>8</sup>), 1.27 (t, 2H, H<sup>9</sup>, *J* = 7.1 Hz). <sup>13</sup>C-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) (Figura 5.6): 171.28 (C = O, C<sub>a</sub>), 156.21 (C<sup>2</sup>, Tiofeno), 136.38 (C<sup>3</sup>, Tiofeno), 133.77 (C<sup>4</sup>, Tiofeno), 115.52 (C<sup>1</sup>, Tiofeno), 131.55, 131.00, 129.99, 128.71, 128.57, 127.61, 127.41, 127.33, 126.76, 125.95, 125.79, 125.14, 125.02, 124.91, 124.84, 123.37 (C<sub>Py</sub>), 64.85 (OCH<sub>2</sub>, C<sub>b</sub>), 36.04, 33.09, 28.69, 28.15 (CH<sub>2</sub>).



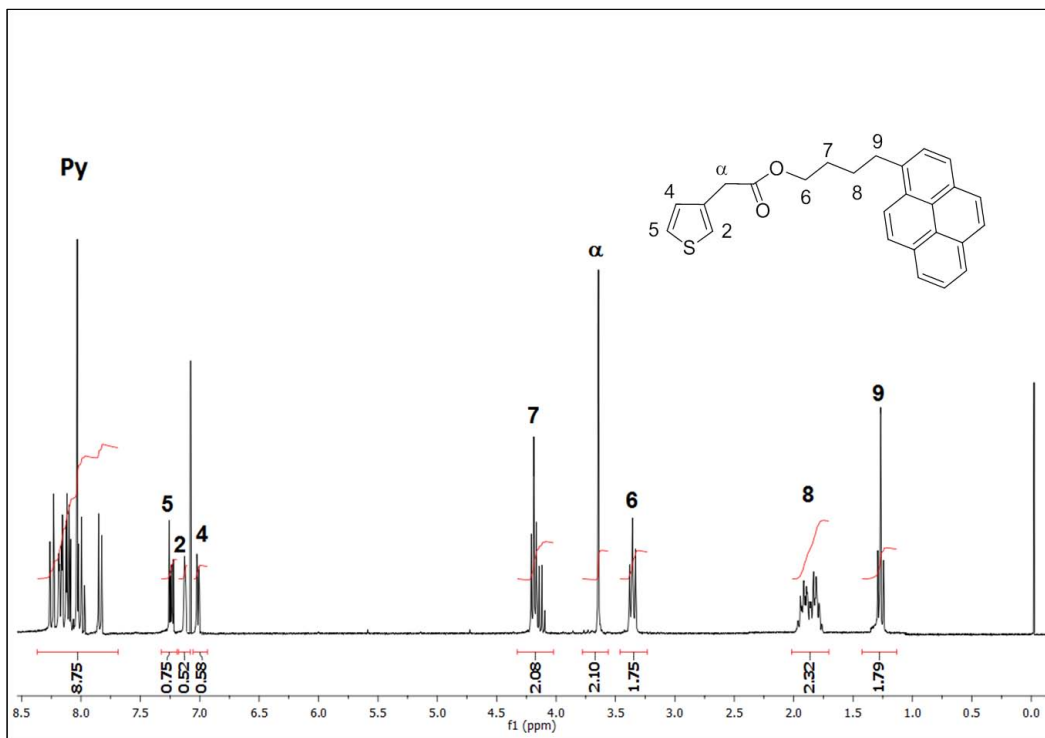


Fig. 5.5 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de TPM3 en  $\text{CDCl}_3$ .

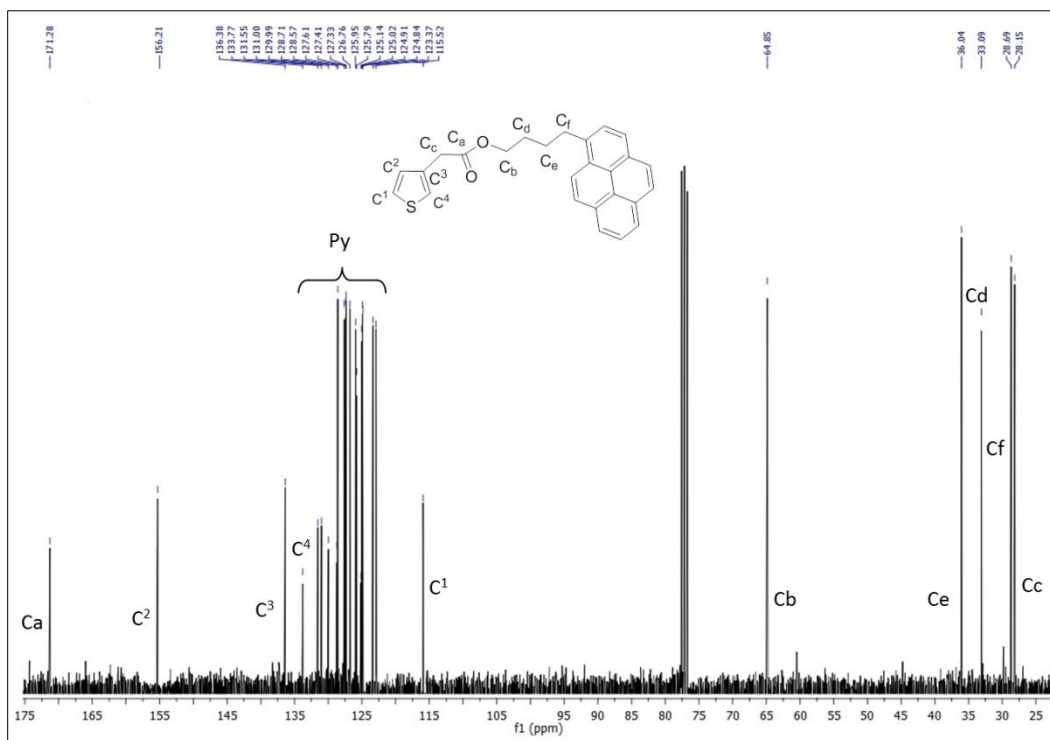
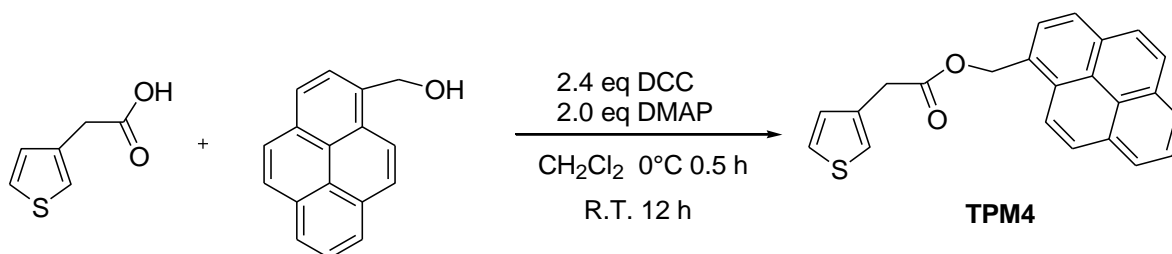


Fig. 5.6 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de TPM3 en  $\text{CDCl}_3$ .

Síntesis de piren-1-il)-metil-2-(tiofen-3-il)acetato, **TPM4**

Ácido 3-tiofenacético (0.110 g, 0.78 mmol), 1-pirenemetalol (0.190 g, 0.82 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) y DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) (Figura 5.7): δ(ppm): 8.02–8.24 (m, 9H, Py), 7.23 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 4.6, 3.1 Hz), 7.15 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J* = 3.2 Hz), 7.04 (dd, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 4.9, 1.3 Hz), 5.85 (s, 2H, H<sup>6</sup>), 3.73 (s, 2H, H<sup>a</sup>). <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) (Figura 5.8): 168.51 (C = O, C<sub>a</sub>), 151.41 (C<sup>2</sup>, Tiofeno), 138.44 (C<sup>3</sup>, Tiofeno), 136.26 (C<sup>4</sup>, Tiofeno), 120.74 (C<sup>1</sup>, Tiofeno), 132.94, 132.26, 131.60, 130.04, 129.59, 129.17, 127.72, 126.90, 126.81, 126.10, 124.90, 123.81, 122.52, 12.41, 121.75 (C<sub>Py</sub>), 64.70 (OCH<sub>2</sub>, C<sub>b</sub>), 36.17 (CH<sub>2</sub>, C<sub>c</sub>), 32.00 (Py-CH<sub>2</sub>, C<sub>d</sub>).

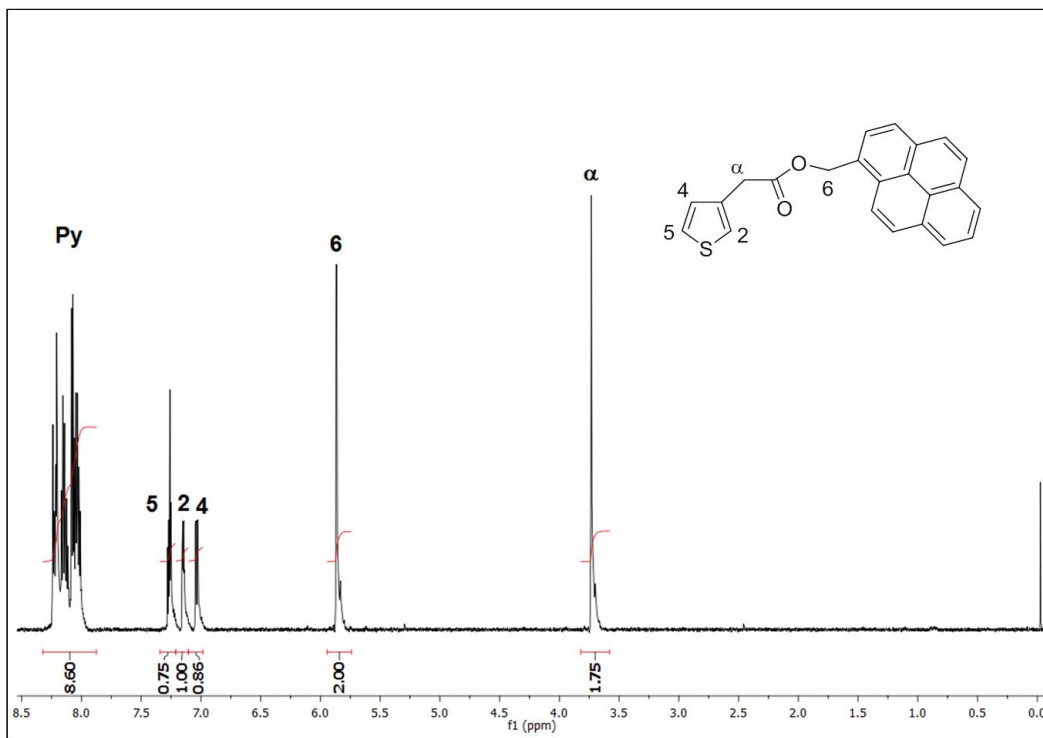


Fig. 5.7 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de TPM4 en  $\text{CDCl}_3$ .

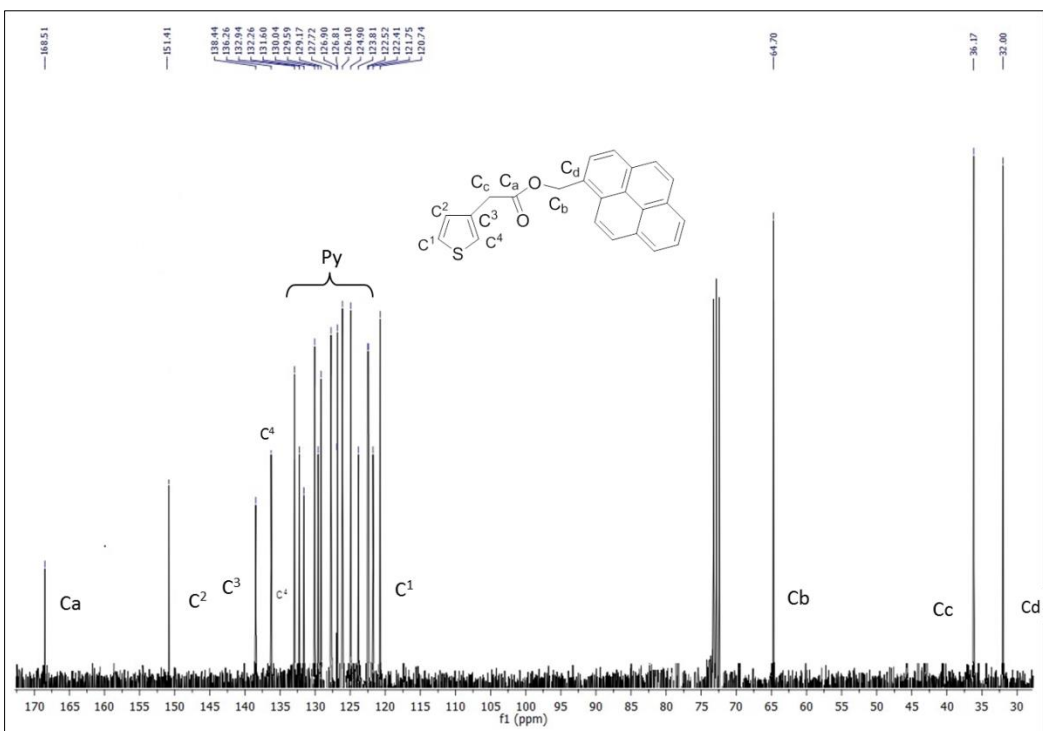
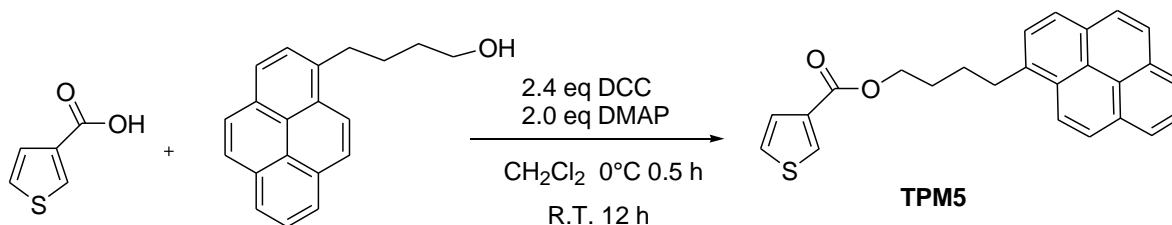


Fig. 5.8 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de TPM4 en  $\text{CDCl}_3$ .

Síntesis de 4-(piren-1-il)-butiltiofeno-3-carboxilato, **TPM5**

Ácido 1-pirencarboxílico (0.157 g, 1.22 mmol), 1-pirenbutanol (0.224 g, 0.82 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) y DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) (Figura 5.9) δ(ppm): 7.80–8.23 (m, 9H, Py), 7.51 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 5.1, 1.2 Hz), 7.28 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J* = 3.1 Hz), 7.02 (d, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 4.9 Hz), 4.36 (t, 2H, H<sup>6</sup>, *J* = 6.4 Hz), 3.41 (t, 2H, H<sup>9</sup>, *J* = 7.1 Hz), 1.75–2.17 (m, 4H, H<sup>7</sup>, H<sup>8</sup>). <sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, ppm) (Figura 5.10): 162.94 (C = O, C<sub>a</sub>), 151.51 (C<sup>2</sup>, Tiofeno), 136.40 (C<sup>3</sup>, Tiofeno), 133.94 (C<sup>4</sup>, Tiofeno), 100.01 (C<sup>1</sup>, Tiofeno), 131.55, 131.00, 129.99, 128.71, 128.00, 127.61, 127.59, 127.40, 127.35, 125.93, 125.22, 125.01, 124.91, 124.83, 123.83 (C<sub>Py</sub>), 64.57 (OCH<sub>2</sub>, C<sub>b</sub>), 33.14, 28.79, 28.21 (CH<sub>2</sub>).

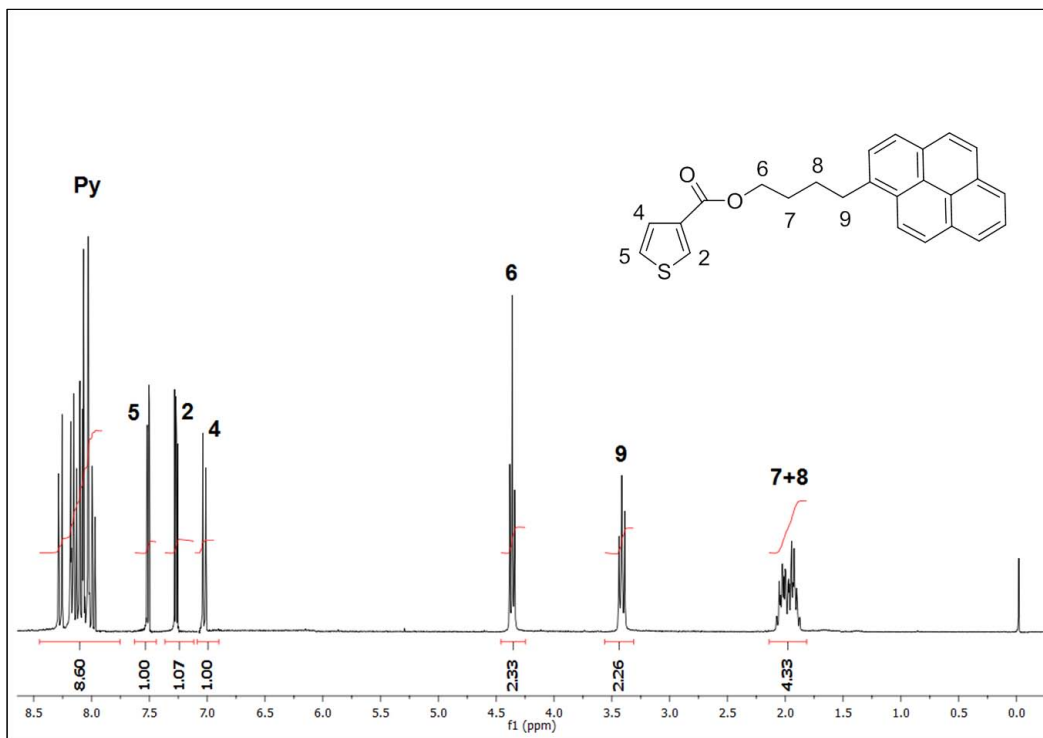


Fig. 5.9 Espectro de  $^1\text{H}$  RMN de TPM5 en  $\text{CDCl}_3$ .

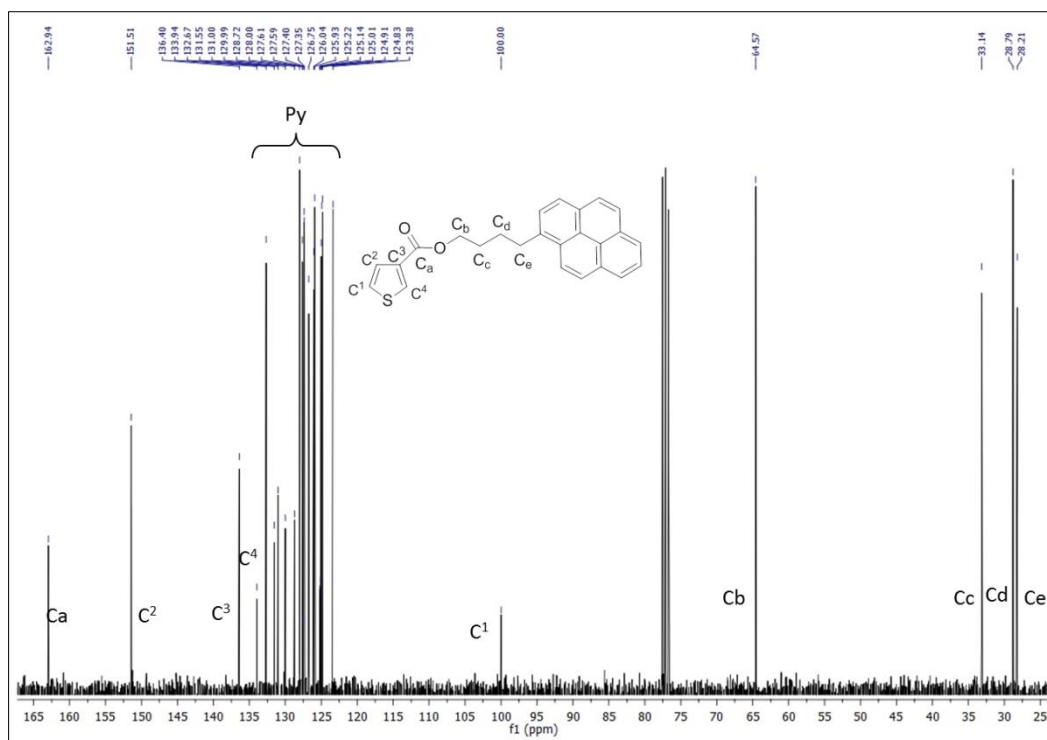


Fig. 5.10 Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN de TPM5 en  $\text{CDCl}_3$ .

### **5.2.2 PARTE II. Síntesis de los oligómeros.**

Metodología general.

Todos los oligómeros fueron obtenidos de acuerdo al procedimiento previamente reportado en la literatura<sup>99</sup>.

#### ***Polimerización química.***

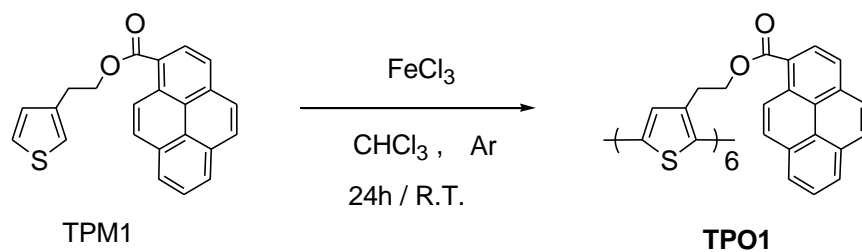
El monómero correspondiente (0.216 mmol) fue disuelto en  $\text{CHCl}_3$  (20 mL) y la disolución se dejó con agitación constante por 10 min bajo atmósfera inerte (Argón). Por otra parte, se preparó una disolución de  $\text{FeCl}_3$  (0.864 mmol) en 10 mL de  $\text{CHCl}_3$ , la cual fue agregada lentamente (gota a gota) a la disolución de monómero. Una vez terminada la adición, la mezcla de reacción se dejó con agitación constante, por un espacio de tiempo de 12 horas manteniendo la atmósfera inerte.

Después de éste tiempo, se adicionó metanol frío (20 mL, 0°C) para poder precipitar el compuesto obtenido. El producto crudo se separó por filtración al vacío, se lavó con metanol frío y se trató con  $\text{NH}_4\text{OH}$  con el fin de reducir el producto crudo debido a que el polímero obtenido se encontraba en la forma oxidada. Finalmente, el oligómero fue purificado exhaustivamente mediante extracción Soxhlet, utilizando una mezcla metanol: agua 8: 2, durante 12 horas. Después, la mezcla de disolventes fue cambiada por acetona pura y el compuesto final fue extraído durante

12 horas más. Los lavados finales fueron llevados a cabo con metanol puro frío (0-5°C) y el compuesto puro finalmente fue filtrado a vacío con ayuda de un Buchner, obteniéndose así, el compuesto deseado libre de impurezas.

Debido a que los oligómeros sintetizados resultaron ser insolubles, no fue posible de llevar a cabo la caracterización por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . A continuación, se presentan los espectros de MALDI-TOF<sup>+</sup> correspondientes, en los cuáles se puede observar la obtención de los oligómeros, así como el tamaño de éstos.

Síntesis de TPO1



TPM1 (0.077 g, 0.216 mmol) FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol).

MALDI-TOF<sup>+</sup>; (Figura 5.11) homopolímeros,  $m/z = 1064.5$  ( $n = 3$ ),  $1418.2$  ( $n = 4$ ),  $1772.1$  ( $n = 5$ ),  $2126.4$  ( $n = 6$ ).

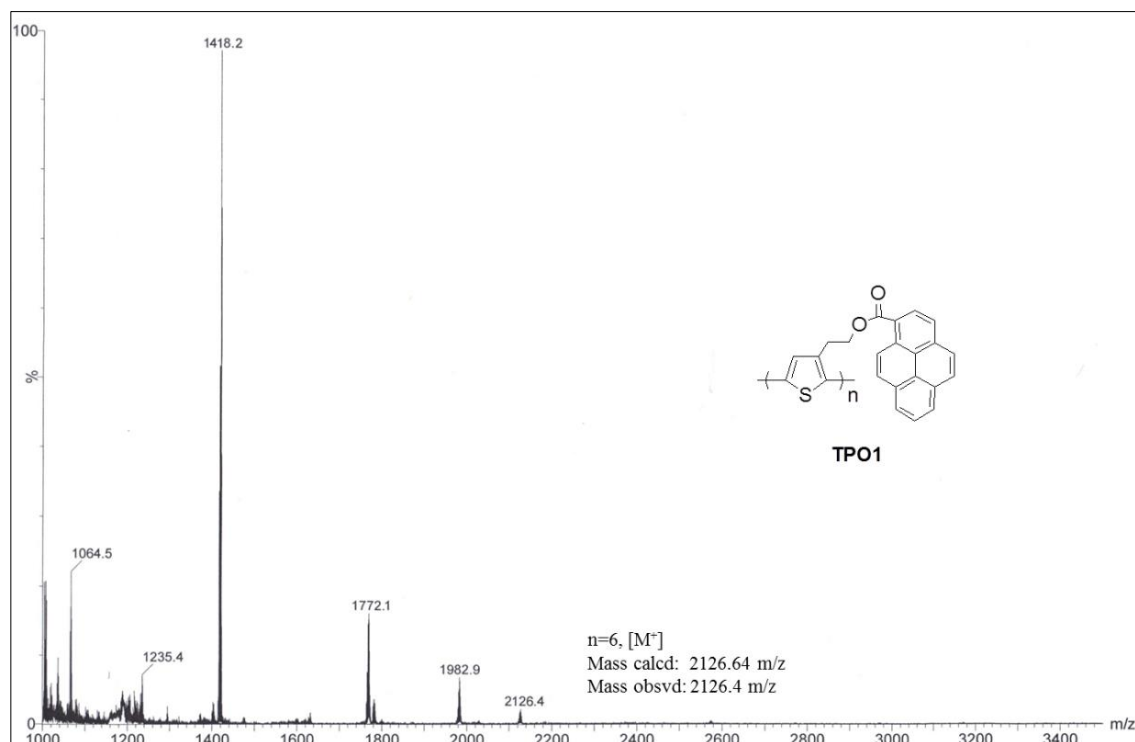
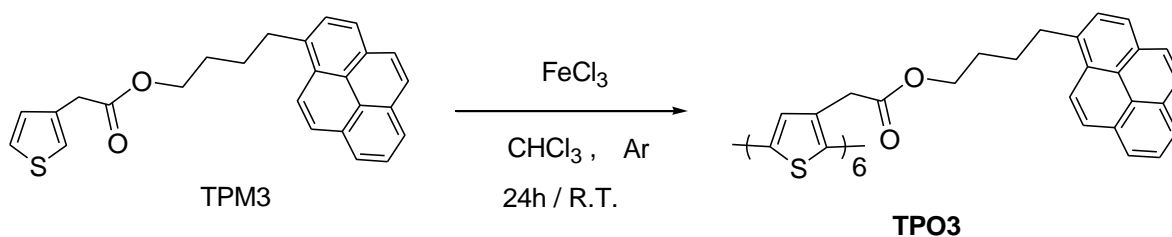


Fig. 5.11 Espectro MALDI-TOF<sup>+</sup> de TPO1, DCTB como matriz.

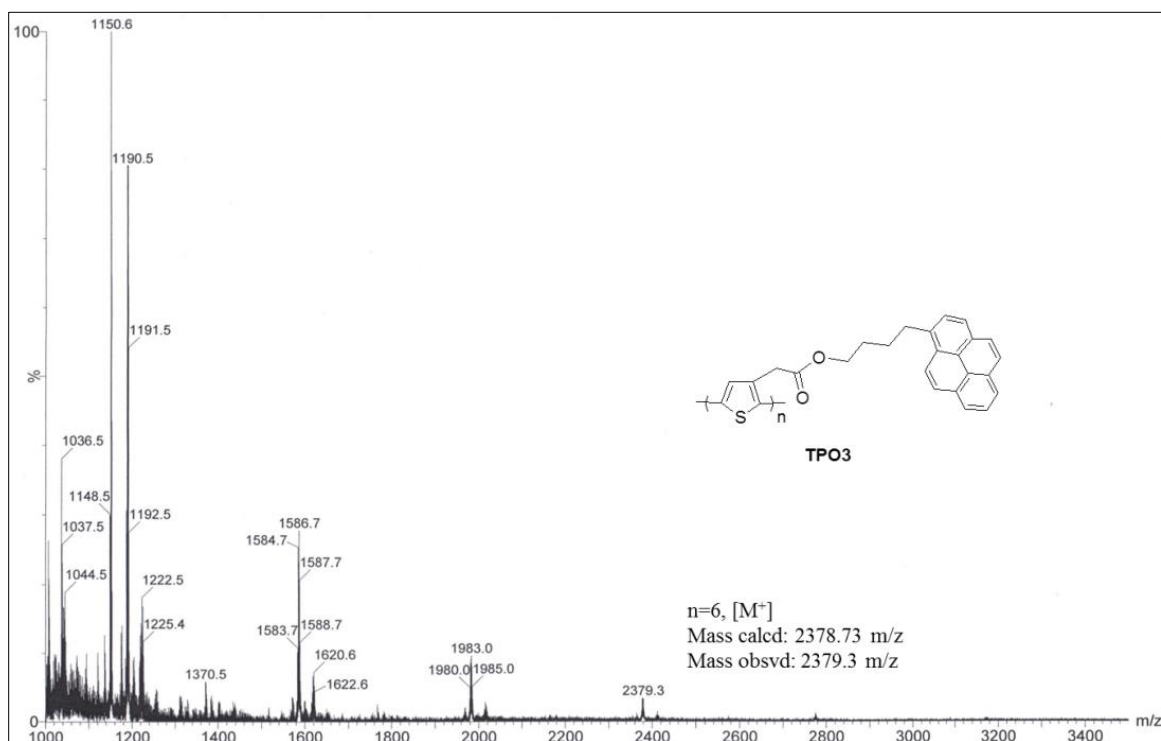




Síntesis de **TPO3**

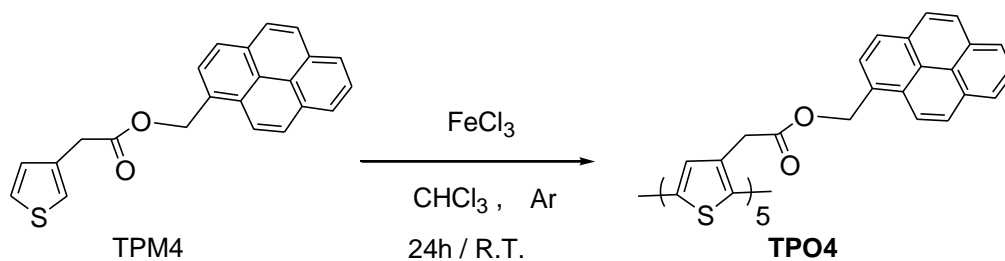


TPM3 (0.086 g, 0.216 mmol), FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol). **TPO3** MALDI-TOF<sup>+</sup>; (Figura 5.13) oligómeros,  $m/z = 1190.5$  ( $n = 3$ ),  $1586.7$  ( $n = 4$ ),  $1983.0$  ( $n = 5$ ),  $2379.3$  ( $n=6$ ).



**Fig. 5.13** Espectro MALDI-TOF<sup>+</sup> de TPO3, DCTB como matriz.

## Síntesis de TPO4



TPM4 (0.077 g, 0.216 mmol), FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol). MALDI-TOF<sup>+</sup>; (Figura 5.14) oligómeros,  $m/z = 1185.7$  ( $n = 3$ ),  $1418.7$  ( $n = 4$ ),  $1772.6$  ( $n = 5$ ).

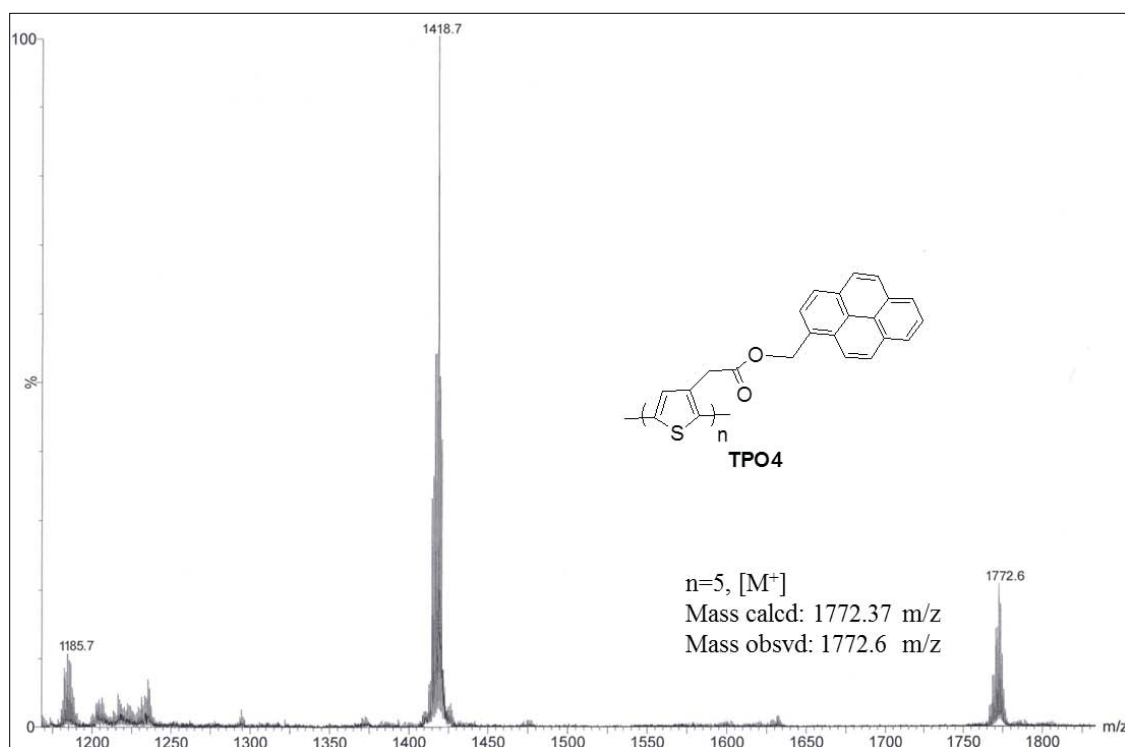
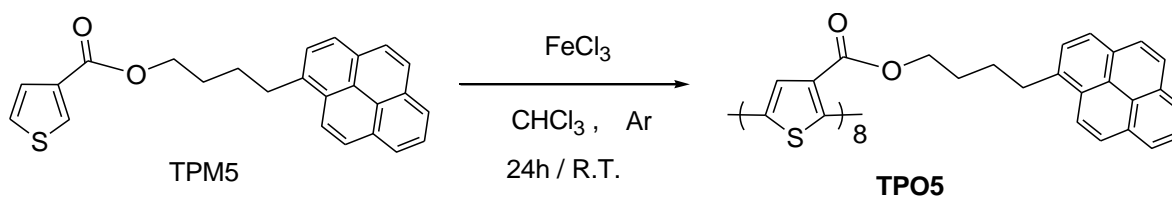


Fig. 5.14 Espectro MALDI-TOF<sup>+</sup> de TPO4, DCTB como matriz.

Síntesis de TPO5



TPM5 (0.083 g, 0.216 mmol),  $\text{FeCl}_3$  (0.14 g, 0.864 mmol). MALDI-TOF<sup>+</sup>; (Figura 5.15) oligómeros,  $m/z = 766.3$  ( $n = 2$ ), 1148.4 ( $n = 3$ ), 1530.5 ( $n = 4$ ), 1912.5 ( $n = 5$ ), 2294.2 ( $n = 6$ ), 2676.4 ( $n = 7$ ), 3058.3 ( $n = 8$ ).

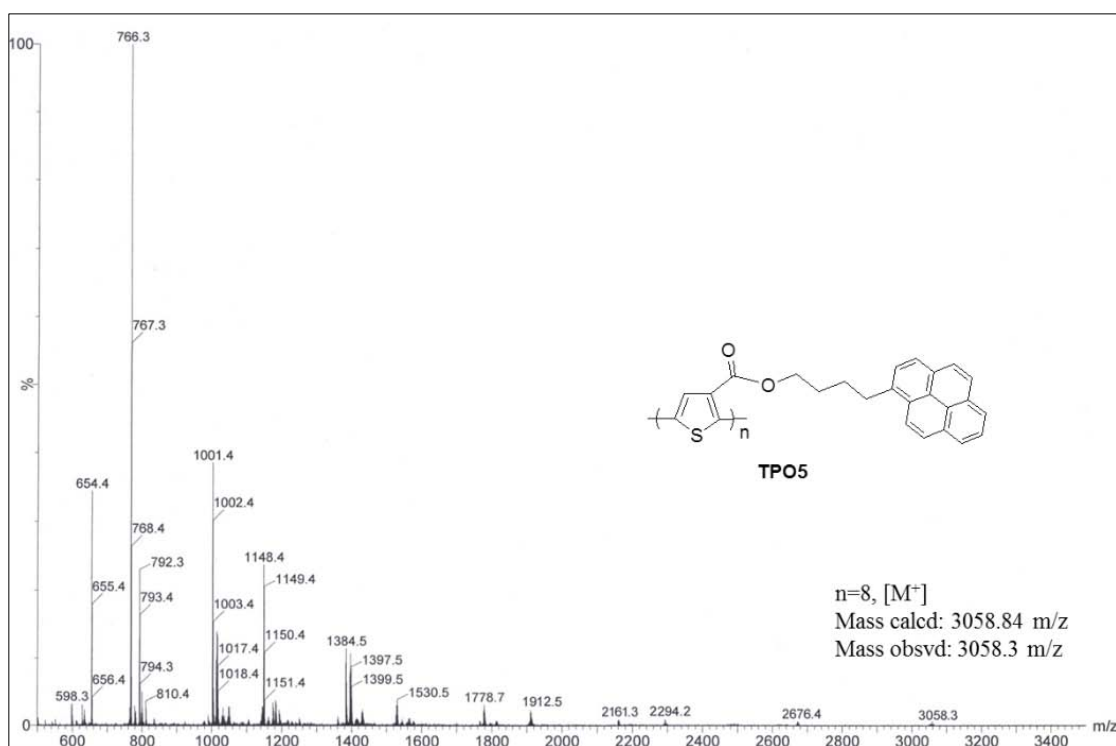


Fig. 5.15 Espectro MALDI-TOF<sup>+</sup> de TPO5, DCTB como matriz.

5.2.3 PARTE III: Síntesis de los polímeros vía electropolimerización.

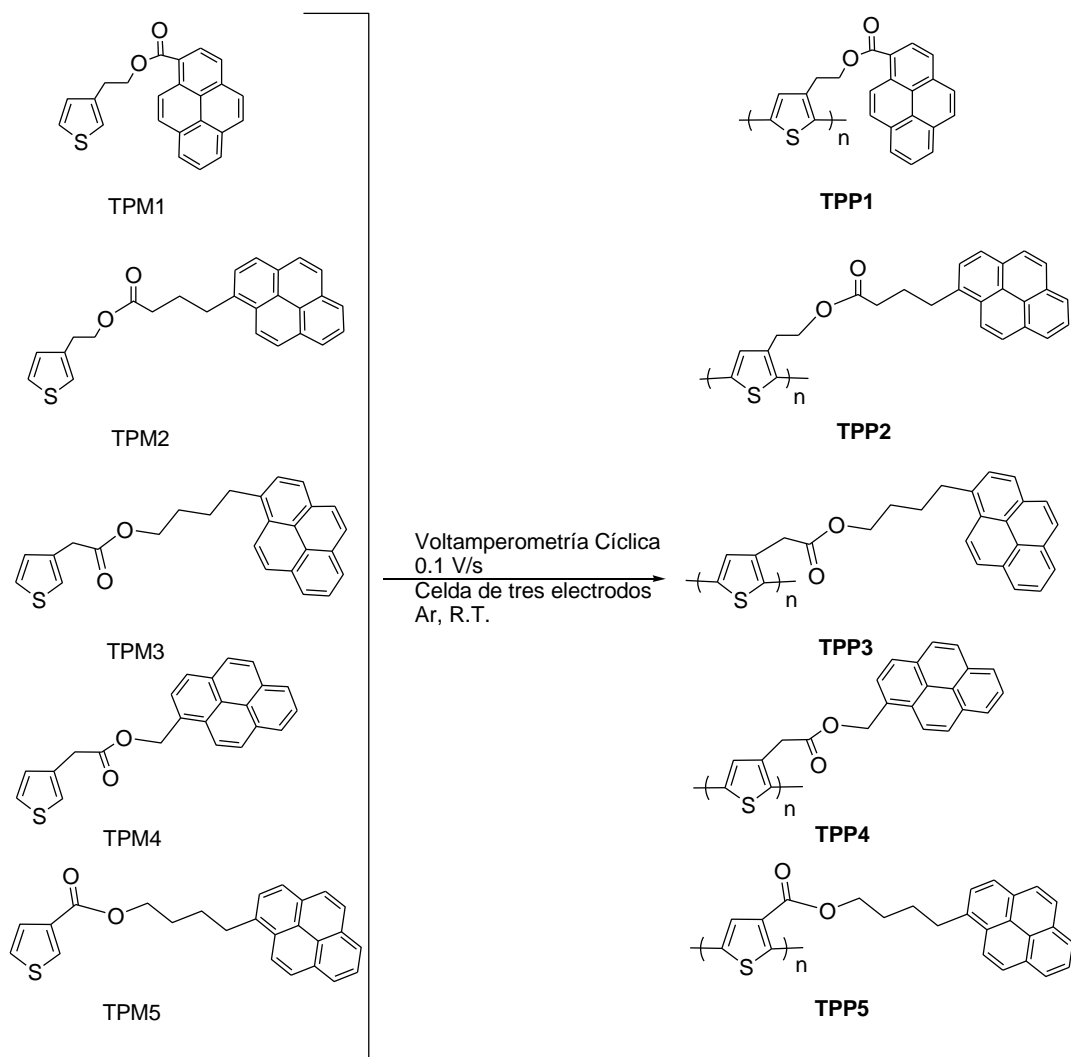


Fig. 5.16 Síntesis electroquímica de politiofenos que contienen unidades pireno.

Para llevar a cabo la polimerización electroquímica (Figura 5.16), fue necesario el uso de una celda electroquímica que consistía de un electrodo de referencia

saturado de calomel, (SCE), y un contraelectrodo de alambre de platino de ca. 1 cm<sup>2</sup> de superficie aparente. Para el estudio electroquímico de los monómeros, se usó como electrodo de trabajo un microdisco de platino (radio = 0.25 mm). Este electrodo de platino fue pulido antes de cada uso en un plato rotatorio pulidor, posteriormente fue lavado con acetona y secado con un pañuelo de papel.

En el caso de la electropolimerización, el electrodo de trabajo utilizado fue un vidrio recubierto de ITO (superficie activa=1 cm<sup>2</sup>). El electrodo de ITO / vidrio fue sonicado en acetonitrilo, después fue enjuagado con etanol y dejado secar a temperatura ambiente en una atmósfera libre de polvo antes de ser usado. La concentración de la solución de monómero empleada durante los estudios electroquímicos fue de  $5 \times 10^{-3}$  M.

La solución electrolítica consistía en 0.10 M de Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhidro (99.8%, <0.001% H<sub>2</sub>O) transferido a través de una jeringa bajo atmósfera de nitrógeno. Todas las soluciones fueron degasificadas con argón de alta pureza.

El intervalo de potencial utilizado para el medio electrolítico fue de 2 V a -2.5 V. Se utilizó ferroceno (Fc) como una referencia interna para asegurar la exactitud del electrodo de referencia de calomelanos. El par Fc<sup>+</sup>/Fc en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> era comprobado con regularidad, y medido a un valor constante de 0.45 V/SCE. Todos los potenciales se reportaron con referencia al electrodo saturado de calomel.

**5.3 SEGUNDA SECCIÓN: Obtención de óxido de grafeno, grafeno reducido y exfoliación de grafeno en presencia de los compuestos obtenidos.**

GENERALIDADES

**5.3.1 Obtención de óxido de grafeno (GO)**

De acuerdo a la literatura, el método de oxidación empleado fue la oxidación de Hummers<sup>94</sup>, el cual consistió en oxidar el grafito en presencia de un oxidante fuerte, como lo es el permanganato de potasio  $\text{KMnO}_4$ .

En un matraz bola de 250 mL bajo baño de hielo, se adicionaron 2 g de polvo de grafito comercial (malla 200). Posteriormente, se agregaron 46 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , y se adicionaron muy lentamente 6 g de  $\text{KMnO}_4$ , manteniendo una agitación constante y una temperatura entre 20-25 °C. Después, la temperatura tuvo que ser incrementada hasta 35°C (retirando el baño de hielo); la agitación se mantuvo por 30 minutos más.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se adicionaron 92 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada, agitando constantemente durante 15 min; después de este tiempo, se agregaron cuidadosamente 80 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3%, con el fin de reducir el  $\text{KMnO}_4$  residual; se observó un burbujeo intenso.

Finalizado el burbujeo, la mezcla de reacción fue centrifugada a 4000 rpm durante 1 hora y el sobrenadante fue lavado con agua desionizada varias veces hasta obtener un pH = 7.

Posteriormente, el polvo obtenido fue redispersado en agua desionizada y sonicado por espacio de 15 min; después, fue filtrado utilizando una membrana de PTFE (0.2  $\mu\text{m}$  de 25 mm diámetro). Las trazas negras obtenidas fueron liofilizadas y, por ultimo, secadas al vacío, para obtener finalmente el óxido de grafeno (GO).

### **5.3.2 Reducción de óxido de grafeno (GO Red).**

15 mg de GO (sintetizado por el método de Hummers), se disolvieron en 45 mL de dioxano y en agitación constante, mientras se agregaron lentamente 20  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_2\text{-NH}_2$  al 60%. Una vez terminada la adición, la reacción se dejó con agitación por 12 horas a reflujo a 95 °C. Posteriormente, la disolución se sonicó, se filtró al vacío y se lavó con 20 mL de dioxano, y se secó a temperatura ambiente para obtener finalmente el GO red deseado.

### **5.3.3 Exfoliación de grafeno en presencia de los compuestos obtenidos.**

El proceso de sonicación fue realizado utilizando agua destilada como disolvente o algún disolvente orgánico, como dioxano para preparar disoluciones de los monómeros (50 mg). A continuación, 10 mg de óxido de grafito en polvo fueron adicionados a las disoluciones para ser sonicadas por 1 hora a 30 °C, seguido de agitación por 24 horas.

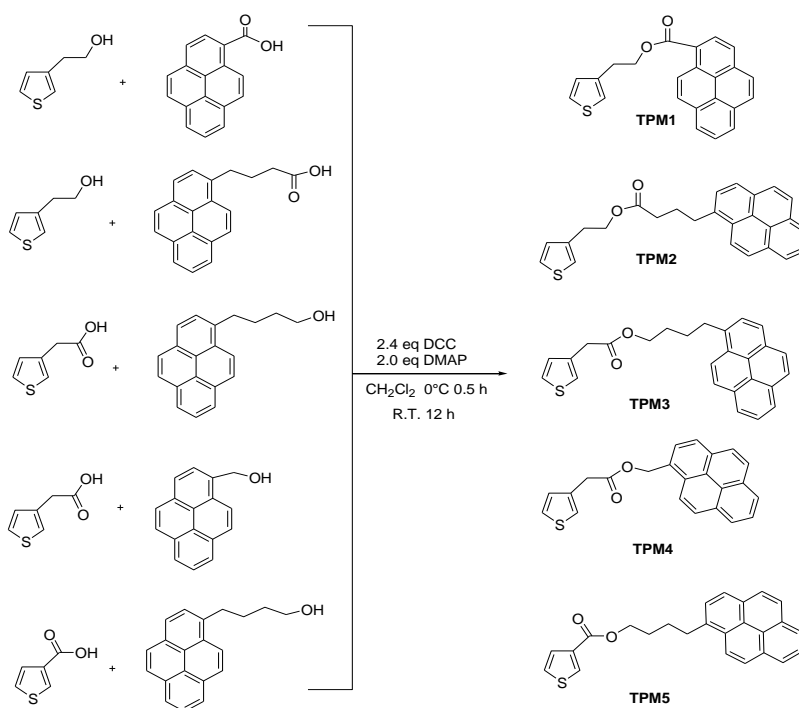


Posteriormente, un proceso de centrifugación a 14000 rpm por 15 min fue realizado para eliminar el disolvente. Después, el precipitado se resuspendió en 10 mL de disolvente y la disolución se volvió a centrifugar a 14000 rpm por 15 min. Finalmente, el precipitado fue colectado y lavado con agua o dioxano para eliminar el exceso de monómero.

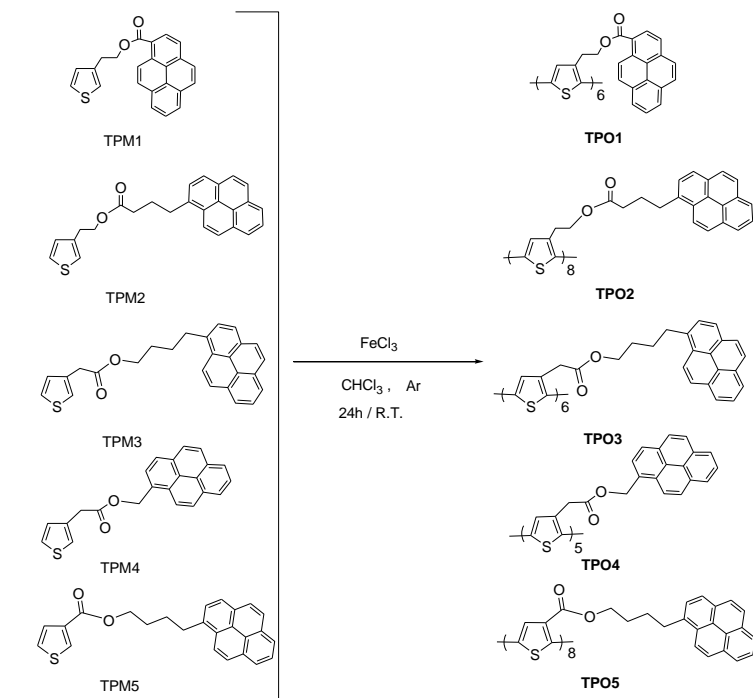
## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.1 Síntesis de los monómeros, oligómeros y polímeros.

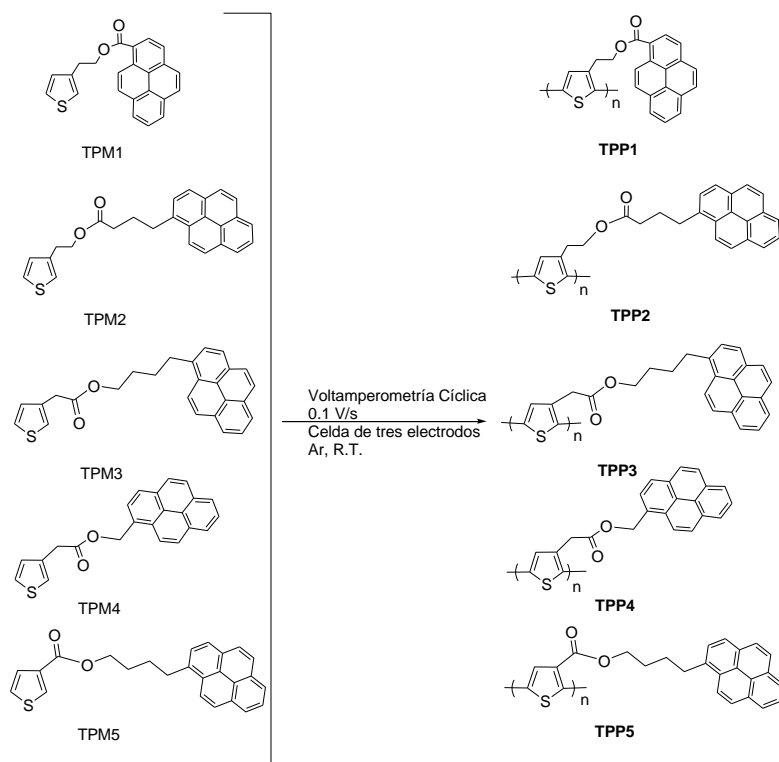
Se llevó a cabo la síntesis de una nueva serie de monómeros que contienen grupos tiofeno y pireno unidos mediante una cadena alquílica con un grupo éster. A partir de éstos, fueron obtenidos los oligotiofenos correspondientes mediante polimerización química, así como una nueva serie de politiofenos sintetizados electroquímicamente. Las síntesis de los monómeros, oligómeros y polímeros se muestran a continuación en las Figuras 6.1, 6.2, y 6.3, respectivamente. Además, se muestra una tabla en la que se resumen las principales características físicas de los compuestos sintetizados (Tabla 6-a).



**Fig. 6.1** Ruta de síntesis para la obtención de los monómeros con unidades de pireno-tiofeno.



**Fig. 6.2** Ruta de síntesis de oligotiofenos TPO1-TPO5 a partir de las unidades monoméricas.



**Fig. 6.3** Síntesis electroquímica de politiofenos que contienen unidades de pireno.

**Tabla 6-a.** Propiedades físicas de los monómeros y oligómeros obtenidos.

Compuesto	p.f. (°C)	% Rend.	Apariencia	Compuesto	p.f. (°C)	% Rend.	Apariencia
TPM1	117.6	87	Cristal Amarillo	TPO1	>250	71	Polvo anaranjado
TPM2	66	82	Polvo blanco	TPO2	>250	68	Polvo naranja claro
TPM3	83.3	76	Polvo Amarillo claro	TPO3	>250	74	Polvo ocre
TPM4	67.7	65	Polvo beige	TPO4	>250	46	Polvo café
TPM5	96	69	Polvo blanco	TPO5	>250	69	Polvo café oscuro

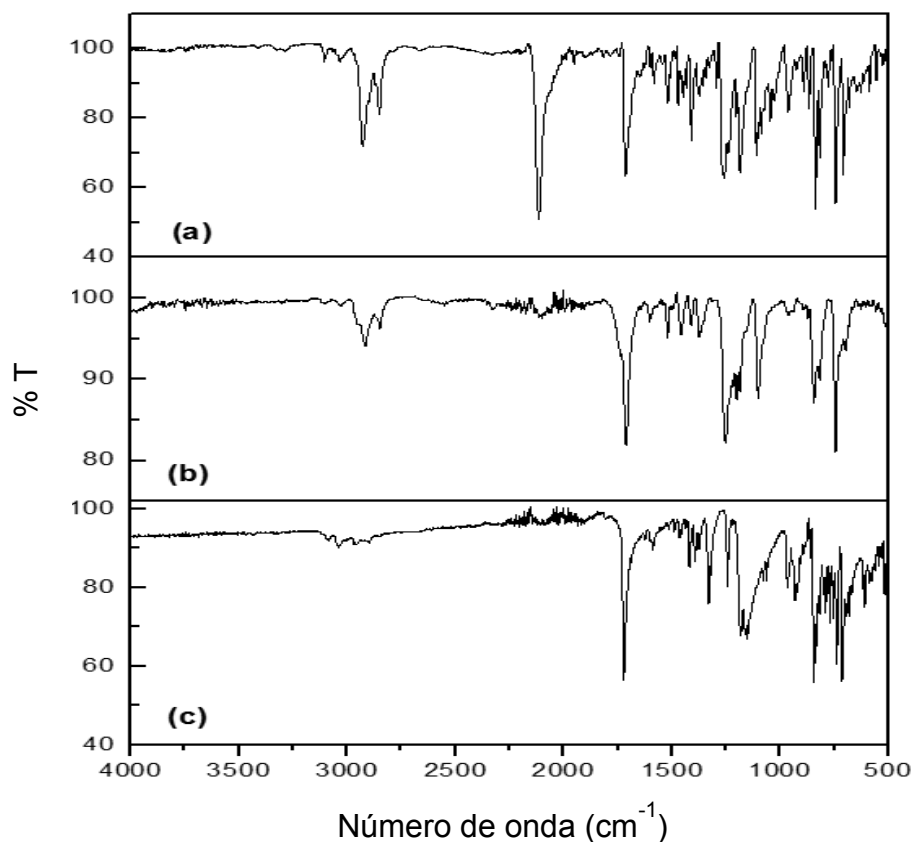
## 6.2 Caracterización de los monómeros, oligómeros, y polímeros.

### 6.2.1 Caracterización espectroscópica.

Una vez sintetizadas las series de monómeros, fueron caracterizadas mediante espectroscopías FTIR-ATR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Los espectros de FT-IR son ejemplificados con el espectro correspondiente al monómero TPM5 (Figura 6.4 a), en el cual podemos observar dos bandas en 3106 y 3026  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a la vibración de los enlaces C-H del grupo pireno y del anillo de tiofeno. Además, podemos percibir dos bandas en 2930 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a la vibración asimétrica de los metilenos  $\text{CH}_2$ , así como otra señal en 1723  $\text{cm}^{-1}$  atribuida al estiramiento del enlace C=O del grupo éster, seguido de una banda en 1643  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al enlace C=C de los anillos aromáticos.

Adicionalmente, podemos ver dos señales en 1255 y 1197  $\text{cm}^{-1}$ , debidas al enlace C-O del éster. Finalmente, encontramos dos bandas en 838 y 742  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a las vibraciones fuera del plano de los enlaces C-H aromáticos.



**Fig. 6.4** Espectro FTIR-ATR de (a) monómero TPM5, (b) oligómero TPO5, y (c) polímero TPP5.

Todos los monómeros fueron polimerizados utilizando  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante para obtener los oligómeros correspondientes. Además, dichos monómeros fueron polimerizados electroquímicamente para dar una serie de polímeros, mismos que también fueron caracterizados por FTIR-ATR. Los espectros de FTIR-ATR de

TPM5, TPO5 y TPP5 se ilustran en la Figura 6.4 Como podemos apreciar, al realizar una comparación de los tres espectros, se confirmó que la reacción de polimerización tuvo lugar mediante esta técnica espectroscópica, ya que los oligómeros y los polímeros exhiben las mismas bandas que sus precursores monoméricos. Sin embargo, podemos ver claramente una disminución en la intensidad de las bandas en  $306$  y  $3026\text{ cm}^{-1}$ , debido a la desaparición de la vibración del enlace C-H presente en el anillo de tiofeno del monómero para formar un nuevo enlace C-C en el polímero, con lo cual confirmamos una vez más que la polimerización se ha llevado a cabo. Aunado a lo anterior, las señales en  $838$  y  $742\text{ cm}^{-1}$  (C-H fuera del plano) también disminuyeron en intensidad.

### **6.2.2 Propiedades Térmicas.**

Las propiedades térmicas de los compuestos fueron determinadas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de acuerdo a las condiciones descritas en el desarrollo experimental (pág. 43). El punto de fusión y la temperatura de transición vítrea fueron medidos utilizando la técnica de DSC. Los resultados obtenidos de la medición de las propiedades térmicas de los monómeros y oligómeros se muestran a manera de resumen en la Tabla 6-b.

Los termogramas correspondientes al análisis térmico por DSC se pueden consultar en el anexo (pág. 112).

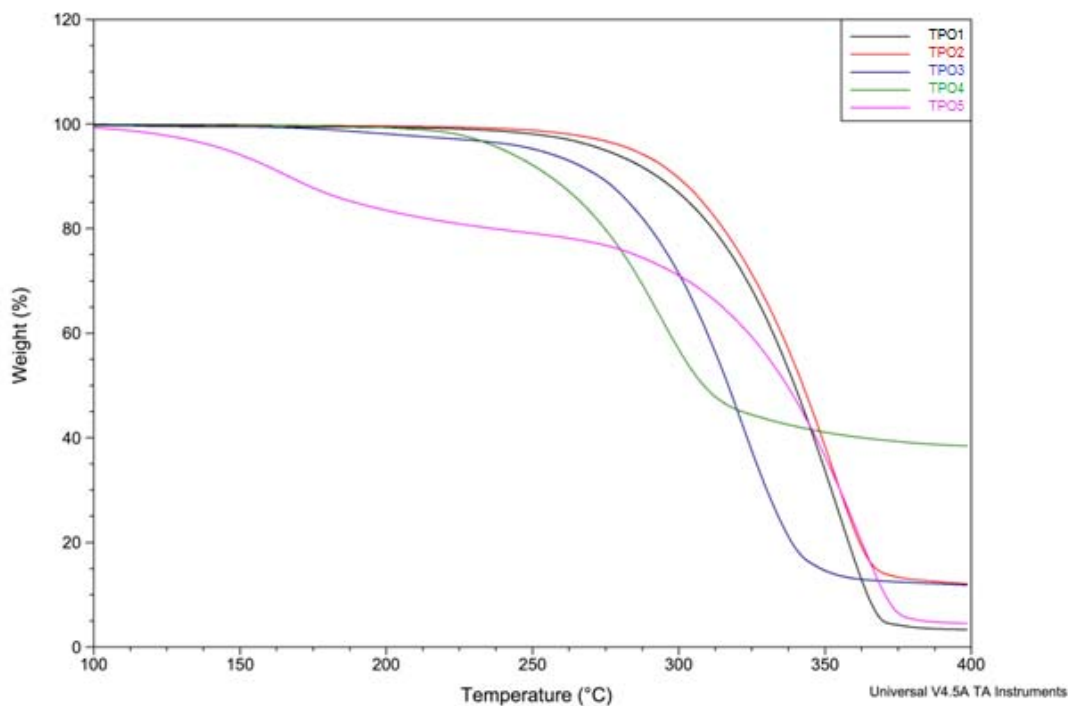
**Tabla 6-b.** Propiedades térmicas de monómeros y oligómeros.

Compuesto	p.f. (°C)	Compuesto	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	Degradación (°C)	% W <sub>t</sub> Remanente
TPM1	117.6	TPO1	38.0	292.6	310-348	3.33
TPM2	66	TPO2	36.0	299.3	310-330	12.16
TPM3	83.3	TPO3	39.1	272.7	277-347	12.14
TPM4	67.7	TPO4	36.1	255.9	260-315	38.71
TPM5	96	TPO5	37.9	273.2	313-374	4.659

Al observar los puntos de fusión podemos percatarnos que el valor correspondiente al monómero TPM1 es mayor en comparación a los otros monómeros, esto puede ser debido al arreglo estructural de apilamiento de los grupos pireno lo cual confiere una mayor cristalinidad a la molécula, derivando así en un punto de fusión más elevado, siendo posible de ver a simple vista, ya que este compuesto fue el único monómero que presentaba una estructura cristalina (ver acta cristalográfica, pág, 140).

Por otra parte, en lo que concierne a los oligómeros, podemos observar una estabilidad térmica por encima de los 250 °C con una temperatura de transición vítrea muy similar entre ellos en un intervalo comprendido entre 36-39°C (Figura 6.5).

A continuación, se presentan los termogramas de los oligómeros sintetizados, (Figura 6.5), en los cuales podemos ver que el perfil de descomposición de éstos es muy similar a lo reportado en la literatura para el caso del politiofeno<sup>100</sup>.



**Fig. 6.5** Curvas de TGA de oligómeros TPO 1-5.

Como podemos ver claramente, existe un porcentaje en peso remanente de oligómeros de 3.3-38.7%, aun después de realizar el calentamiento por encima de los 400 °C, esto puede deberse a la rigidez del esqueleto de oligotiofeno. Además, vemos una degradación alrededor de los 260 °C con valores de  $T_{10}$  entre 256-299°C, siendo los compuestos TPO1 y TPO2 los más estables térmicamente con una  $T_{10}$  entre 293-299°C y degradación drástica por encima de los 300 °C.



### 6.2.3 Propiedades ópticas y fotofísicas.

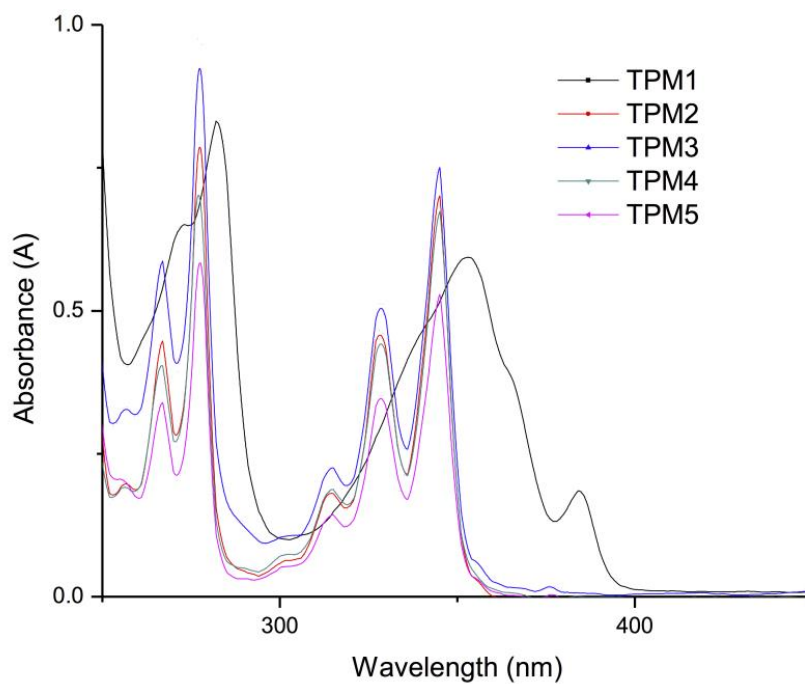
#### 6.2.3.1 Monómeros.

Las propiedades ópticas de los monómeros fueron estudiadas en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1 \times 10^{-5}$  M) mediante espectroscopía de absorción, en el intervalo del UV-vis, verificando que se cumpliera la ley de Lambert-Beer en todos los casos, y por espectroscopía de fluorescencia, empleando disoluciones con una concentración  $1 \times 10^{-7}$  M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como disolvente. En la tabla 6-c se muestran a manera de resumen los resultados obtenidos y en las Figuras 6.6 y 6.7 podemos observar los espectros de absorción y fluorescencia correspondientes.

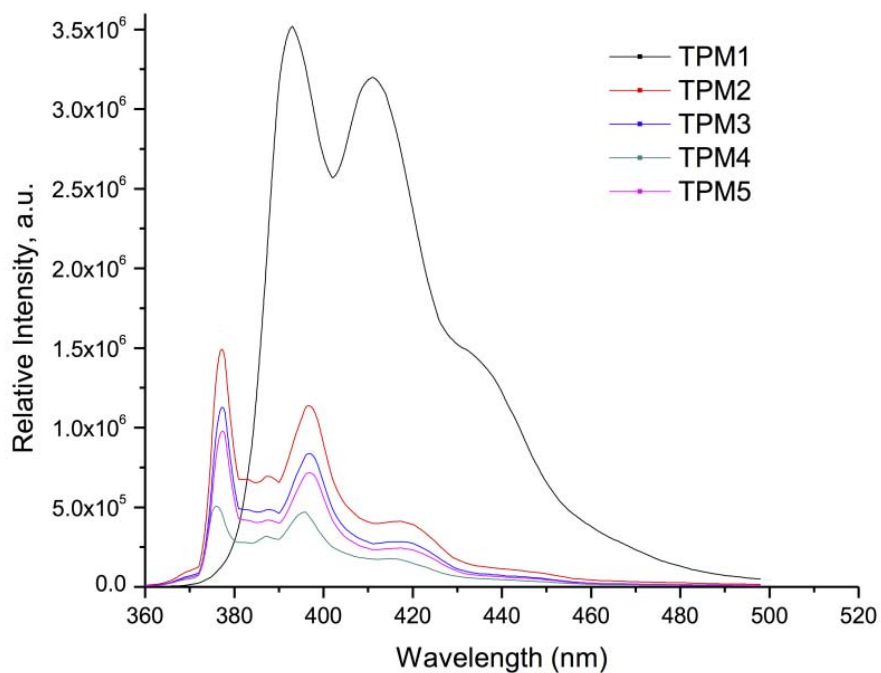
**Tabla 6-c.** Propiedades ópticas de los monómeros.

Compuesto	Absorción ( $\lambda$ nm)	Cut off (nm)	Emisión ( $\lambda$ nm)	Cut off (nm)
TPM1	353	450	391-440 <sup>a</sup>	500
TPM2	345	450	377-416 <sup>a</sup>	500
TPM3	345	450	377-416 <sup>a</sup>	500
TPM4	345	450	377-416 <sup>a</sup>	500
TPM5	345	450	377-416 <sup>a</sup>	500

<sup>a</sup> “Emisión de monómero”



**Fig. 6.6** Espectro de absorción de los monómeros en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $1.0 \times 10^{-5}$  M).



**Fig. 6.7** Espectro de emisión de los monómeros en solución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $5 \times 10^{-7}$  M).

Como podemos apreciar claramente, el espectro de absorción de los monómeros exhibe una banda bien estructurada en  $\lambda = 345$  nm para los monómeros TPM2-TPM5, debida a la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  de las unidades de pireno. La banda correspondiente a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  se encuentra localizada en 375 nm, pero posee una intensidad muy baja, por lo cual todos los monómeros fueron excitados a la longitud de onda de la segunda banda, es decir, a 345 nm para poder obtener un espectro de emisión de buena calidad.

Es importante notar que el monómero TPM1 presenta una absorción  $S_0 \rightarrow S_2$  en  $\lambda = 353$  nm, debido al efecto electroatractor del grupo carbonilo, el cual en este monómero en particular se encuentra unido directamente a la unidad de pireno, causando un notorio efecto batocrómico (desplazamiento hacia el rojo). Además, dicha banda muestra un ensanchamiento, indicándonos la presencia de interacciones intramoleculares pireno-tiofeno. Este comportamiento puede ser atribuido a la estructura del monómero en cuestión al estar conformado por una cadena alquílica espaciadora muy corta con el grupo carbonilo unido al pireno.

En lo concerniente a los espectros de fluorescencia, analizando la Fig. 6.7, podemos observar la banda de emisión de "monomero" en 377-440 nm correspondiente a la transición  $S_1 \rightarrow S_0$  del grupo pireno en el estado no asociado<sup>60</sup> para los compuestos TPM2-TPM4.

En el caso de TPM1, la banda de emisión es notablemente más intensa en comparación con la de los monómeros TPM2-TPM4, además de presentar una banda adicional aproximadamente en 450 nm, atribuible a una emisión discreta de excímero de pireno. Analizando los resultados obtenidos de los espectros de absorción y fluorescencia, podemos afirmar que en el caso del monómero en cuestión, TPM1, existen presencia de interacciones intramoleculares pireno-tiofeno. En el caso de los demás monómeros, las propiedades ópticas están dominadas principalmente por la unidad de pireno.

### 6.2.3.2 Polímeros

Las propiedades ópticas de los polímeros fueron estudiadas por absorción y fluorescencia, pero a diferencia de los monómeros, estos estudios fueron realizados en estado sólido, debido a que los polímeros obtenidos resultaron ser insolubles en disolventes orgánicos comunes. Para esto, fueron preparadas placas de vidrio/ITO con una película delgada del polímero correspondiente, las cuales fueron obtenidas por depósito mediante voltamperometría cíclica. La longitud de onda de excitación usada fue de 360 nm. A continuación, se muestra una tabla con los datos obtenidos de ambos estudios (Tabla 6-d), así como los espectros de absorción y emisión correspondientes, (Figura 6.8 y 6.9).

Tabla 6-d. Propiedades ópticas de los polímeros.

Compuesto	Absorción ( $\lambda$ nm)	Cut off (nm)	Emisión ( $\lambda$ nm)	Cut off (nm)
			$\lambda_{Exc}= 360nm$	
TPP1	275 <sup>b</sup> -356 <sup>a</sup>	450	388 <sup>c</sup> , 409 <sup>c</sup> , 545 <sup>d</sup>	640
TPP2	273 <sup>b</sup> -345 <sup>a</sup>	450	391 <sup>c</sup> , 410 <sup>c</sup> , 539 <sup>d</sup>	640
TPP3	273 <sup>b</sup> -345 <sup>a</sup>	450	389 <sup>c</sup> , 409 <sup>c</sup> , 543 <sup>d</sup>	640
TPP4	274 <sup>b</sup> -345 <sup>a</sup>	450	397 <sup>c</sup> , 413 <sup>c</sup> , 543 <sup>d</sup>	640
TPP5	275 <sup>b</sup> -357 <sup>a</sup>	450	390 <sup>c</sup> , 409 <sup>c</sup> , 544 <sup>d</sup>	640

<sup>a</sup>: banda de absorción de pireno; <sup>b</sup>: banda de absorción del esqueleto de politiofeno; <sup>c</sup>: emisión monomérica; <sup>d</sup>: emisión excimérica.

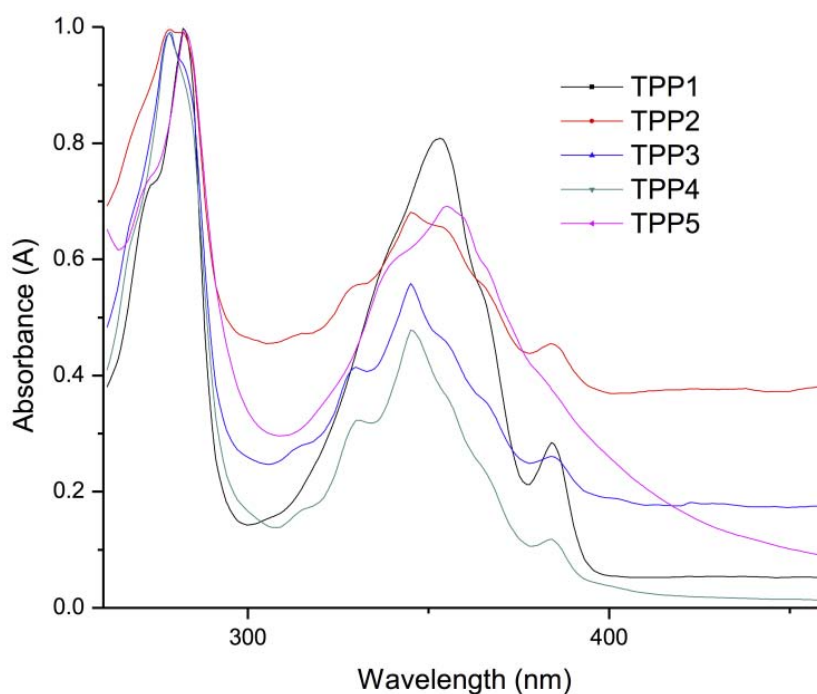
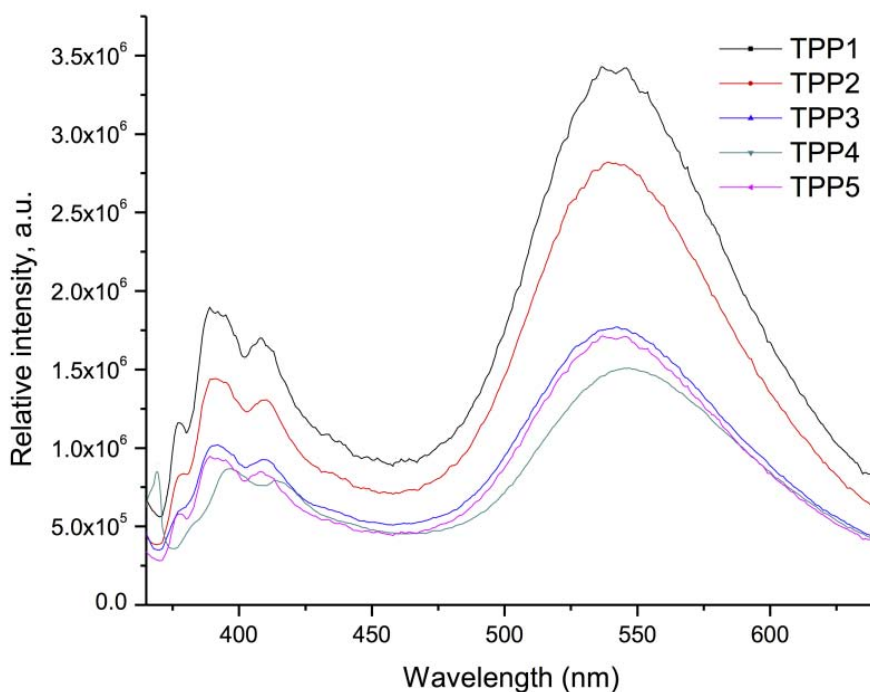


Fig. 6.8 Espectro de absorción de los polímeros en estado sólido, películas delgadas depositadas en ITO/vidrio.



**Fig. 6.9** Espectro de emisión de las películas de polímeros en ITO/vidrio.

Al observar el espectro de absorción de los polímeros, nos percatamos que éstos exhiben una banda de absorción en ca.  $\lambda=245$  nm, correspondiente a la transición  $S_0 \rightarrow S_1$  (transición  $n-\pi$ ) de la cadena polimérica principal de politiofeno, seguida de una banda ancha en  $\lambda=350$  nm, debida a la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  de los grupos pireno. Podemos notar que este claro ensanchamiento de la señal es una indicación de la presencia de interacciones intramoleculares pireno-pireno, lo cual pudimos comprobar mediante espectroscopía de fluorescencia.

En el espectro de fluorescencia la señal en ca.  $\lambda=390-410$  nm corresponde a la emisión de “monómero” del pireno, la cual está seguida de una banda muy intensa

y ancha en  $\lambda=545$  nm, que nos confirma la presencia de interacciones intramoleculares pireno-pireno.

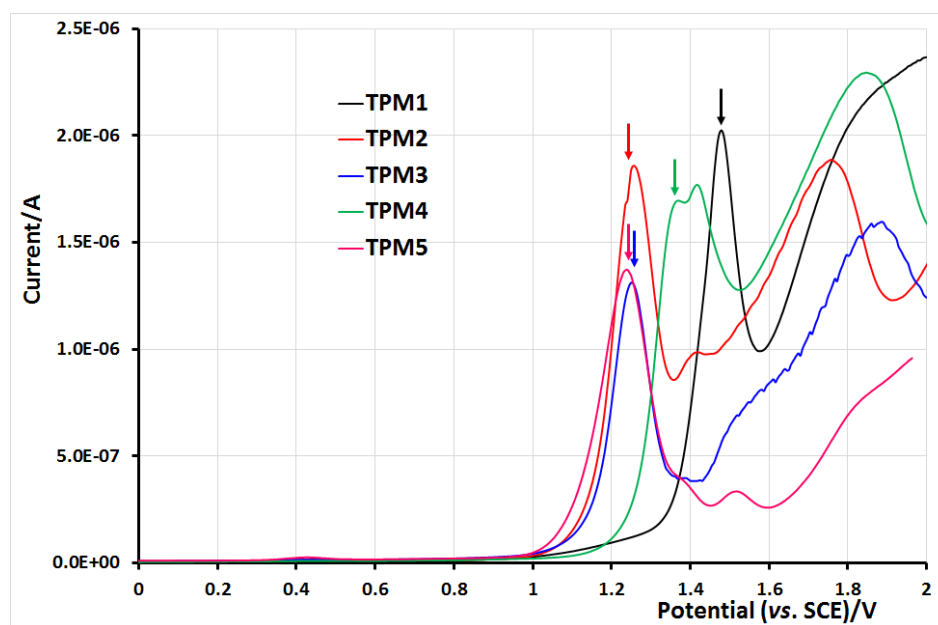
Con los resultados anteriores, podemos afirmar que el diseño de las moléculas es parte importante del presente trabajo de investigación, debido a que es evidente que los espaciadores alquílicos, conjuntamente con las rotaciones de la cadena principal de los polímeros, permiten a las unidades de pireno poder encontrarse e interaccionar, inclusive a larga distancia.

### **6.2.4 Propiedades electroquímicas de los monómeros y polímeros.**

#### 6.2.4.1 Monómeros.

En los estudios electroquímicos de los compuestos sintetizados durante la oxidación de los monómeros, podemos apreciar en primer lugar una señal que nos indica la oxidación reversible del pireno en 1.1-1.25 V, lo cual concuerda con datos obtenidos de la literatura<sup>101</sup>, seguido por una oxidación irreversible de los tiofenos a un potencial más alto, (>1.4 V), dando como resultado la electropolimerización clásica del heterociclo (tiofeno). Podemos ver más claramente esto al observar la Figura 6.10, que nos muestra los resultados de la voltamperometría de onda cuadrada (SWV). Este método ofrece como ventaja principal que nos brinda una excelente sensibilidad y un

mínimo de corrientes de fondo. Así, para cada monómero se observa una señal estrecha correspondiente a la oxidación reversible del pireno y una señal más ancha debida a la oxidación irreversible del tiofeno.



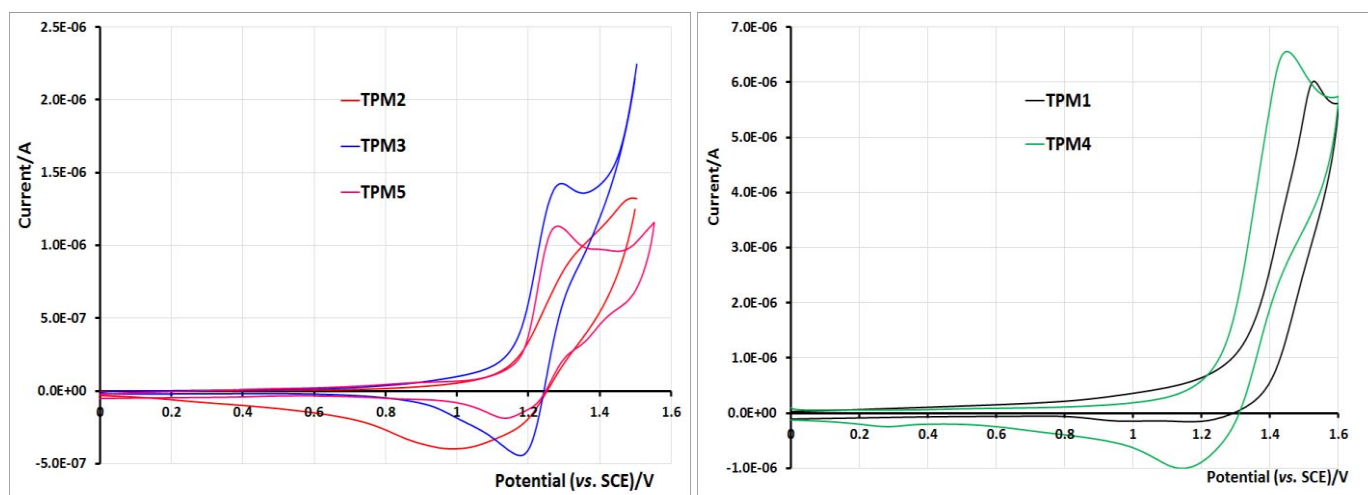
**Fig. 6.10** SWV de los monómeros en 0.1 M TBA·PF<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, electrodo de Pt vs. SCE, velocidad de barrido 100 mV/s.

Además, podemos ver la relación directa que tiene la estructura molecular de los monómeros con el valor de potencial de oxidación, ya que en los monómeros TPM2, TPM3 y TPM5 el grupo pireno está unido al grupo funcional éster por medio de una cadena alquílica de 3 o 4 carbonos. En estos casos, la oxidación del pireno fue registrada en  $E_{1/2} = 1.25$  V/SCE, con un valor de oxidación del tiofeno en  $E_{1/2} = 1.4$  V/SCE.



Para el monómero TPM1, el grupo pireno se encuentra en conjugación directa con el grupo carbonilo del éster, lo que resulta en un cambio de potencial a valores más altos, en  $E_{1/2} = 1.48$  V/SCE, con lo cual la oxidación del tiofeno fue desplazada también hacia un valor mayor de 1.6 V. Una situación intermedia se presenta en el caso de TPM4, ya que éste tiene sólo un átomo de carbono entre el pireno y el éster, observándose así un potencial de oxidación de  $E_{1/2} = 1.35$  V/SCE.

En la voltamperometría cíclica de TPM2, TPM3 y TPM5, (Figura 6.11 izq.), podemos distinguir la señal de oxidación de pireno seguida por la oxidación de tiofeno, localizadas de nueva cuenta en 1.25 V, (Fig. 6.11 izq.) y la oxidación del tiofeno entre 1.5-1.55 V/SCE.



**Fig. 6.11** Voltamperometría cíclica de los monómeros TPM2, TPM3 y TPM5 (izquierda) y de TPM1 y TPM4 (derecha) en 0.1 M TBA·PF<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, electrodo de Pt vs. SCE, velocidad de barrid de 200 mV/s.

En el caso de TPM2, podemos observar que el grupo ester tiene una débil influencia sobre el potencial de oxidación del anillo heterocíclico que se oxida inmediatamente después del pireno, lo cual conlleva a una sobreposición de las señales. Por el contrario, en el monómero TPM5, el anillo de pireno se encuentra en conjugación directa con el carbonilo del ester, razón por la cual el potencial de oxidación del tiofeno se ve desplazado a un valor más alto, debido al efecto electroatractor del éster.

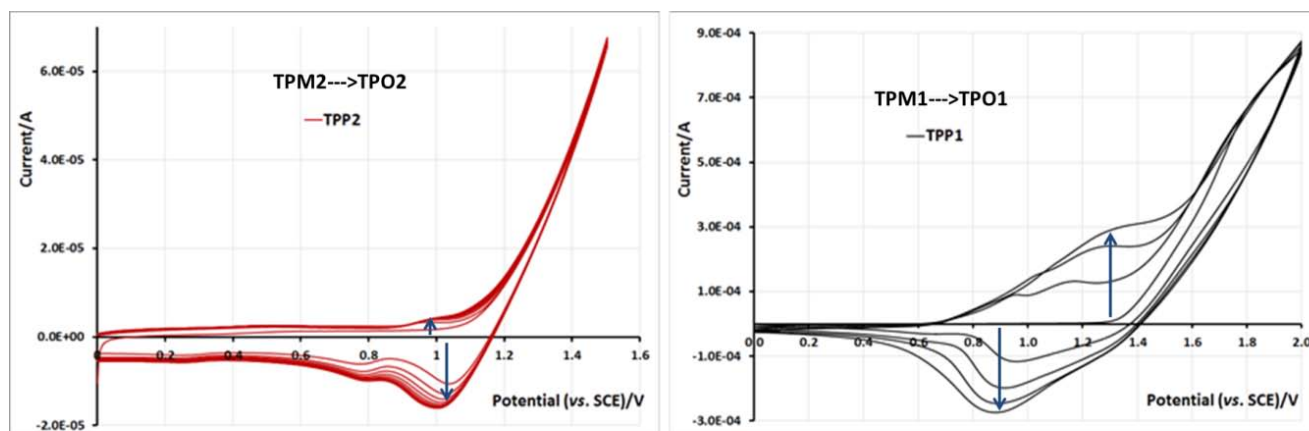
El caso del monómero TPM3 (Figura 6.11 derecha), existe una situación intermedia en comparación con los otros monómeros, debido a que hay un solo átomo de carbono entre el tiofeno y la función éster. Si observamos el voltamperograma, se observa un comportamiento intermedio en comparación con los otros monómeros.

En los monómeros TPM1 y TPM4 (Figura 6.11 derecha) las dos ondas de oxidación del pireno y tiofeno fueron más difíciles de distinguir dado que el potencial de oxidación del pireno se encontró muy próximo al del tiofeno provocando un traslape entre las dos ondas, pero aun así es posible apreciar que el valor es similar al de los otros monómeros.

#### 6.2.4.2 Polímeros.

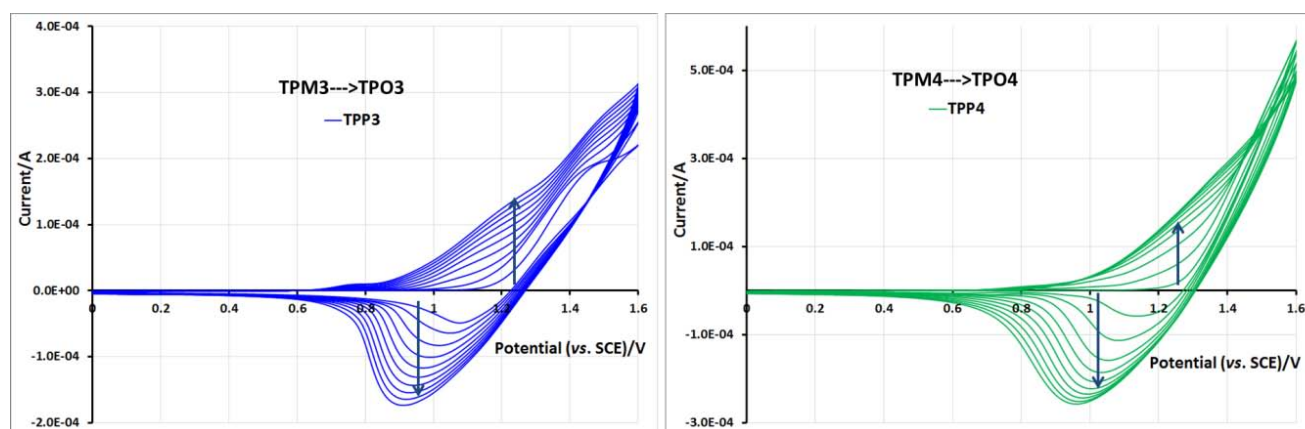
Por otra parte, las películas uniformes de los diferentes polímeros fueron obtenidas fácilmente, utilizando una placa de ITO/vidrio como electrodo, con disoluciones de monómeros de  $5 \times 10^{-3}$  M, a 100 mV/s, y en cada caso la película

generada presentó buena actividad electroquímica. Es muy importante el intervalo de potencial utilizado para poder obtener películas de buena calidad, cuando nosotros fijamos el potencial de barrido entre 0 y 1.5 V/SCE, podemos percibir una débil señal redox debida al depósito de una película muy fina y con baja electroactividad, (Figura 6.12 izq. TPM2→TPO2). En cambio, si el límite superior se fija a 2 V/SCE, podemos observar claramente el desarrollo de una película electroactiva en un intervalo de 0.4-1.5 V/SCE, (Figura 6.12 derecha, TPM1→TPO1), y el aumento del valor de la corriente el cual está relacionado directamente con el progresivo crecimiento del espesor de la película de polímero.



**Fig. 6.12** Influencia del intervalo de potencial en el espesor y electroactividad de la película de polímero formada, para TPO2 (izq) y TPO1 (der.) 6 y 4 ciclos respectivamente.

En la Figura 6.13 notamos que los monómeros TPM3 y TPM4 se comportan de manera similar, ya que las unidades de tiofeno de estos monómeros se encuentran separadas del grupo éster por un átomo de carbono en ambos casos un potencial con un valor límite superior aplicado de 1.6 V fue suficiente para lograr un buen crecimiento de las películas de polímeros, exhibiendo una electroactividad entre 0.8 y 1.2 V/SCE.

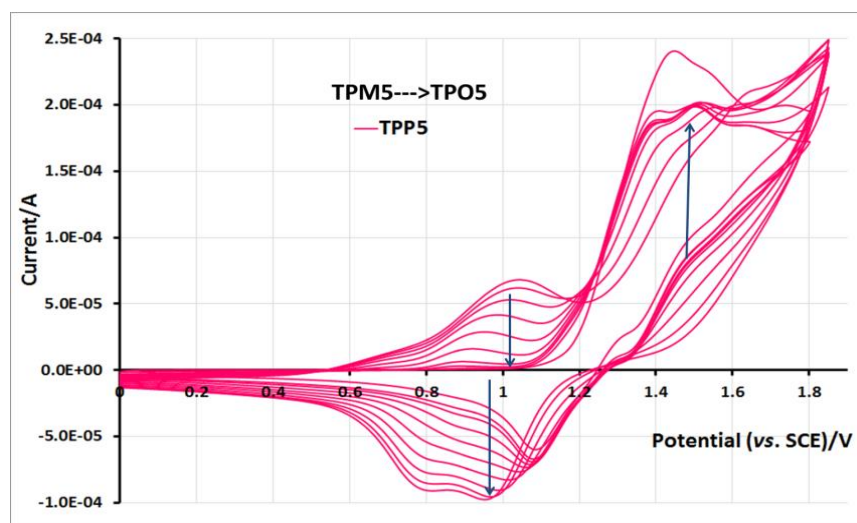


**Fig. 6.13** Formación de las películas de polímeros TPO3 (izq.) y TPO4 (der.) en disolución de 0.1 M TBA•PF6 y  $5 \times 10^{-3}$  M de cada monómero en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . 10 ciclos.

La Figura 6.14 nos muestra la voltamperometría cíclica para la obtención del polímero TPO5; en este caso, el barrido de potencial fue realizado hasta 1.8 V/ECS. Esto fue necesario debido a que en este compuesto el grupo éster ejerce un efecto electroatractor sobre el anillo de tiofeno, ya que se encuentra directamente ligado a él (Figura 6.14). Además, podemos ver claramente que la electroactividad del politiofeno formado se encuentra en un intervalo entre 0.6-1.2 V/SCE, distinguiéndose la señal redox del grupo pireno alrededor de 1.0-1.5 V/SCE, con un

potencial de oxidación del tiofeno en un valor mucho más alto. Cabe señalar que, a pesar del alto valor de potencial de oxidación del tiofeno, la película formada exhibe una muy buena electroactividad, mostrando de esta manera una buena estabilidad frente a fenómenos redox.

Todos estos cambios se pudieron observar macroscópicamente por medio del cambio de color de las películas de polímero en estado neutro, las cuales presentaban una apariencia transparente hasta una coloración amarillo claro, mientras que las películas de polímero oxidadas adoptan un color entre amarillo y naranja, dándonos así otra evidencia de la formación de los compuestos deseados.

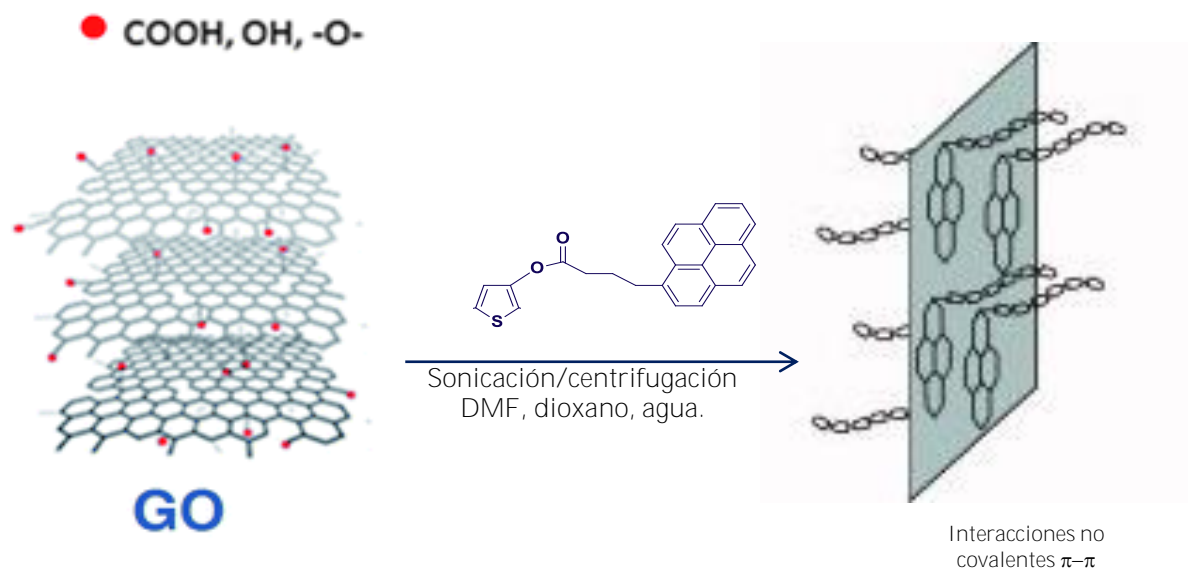


**Fig. 6.14** Formación de la película de polímero TPO5 en disolución de 0.1 M TBA•PF6 y  $5 \times 10^{-3}$  M de cada monómero en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . ITO vs. SCE, velocidad 100 mV/s 10 ciclos.

Lo más destacable de los estudios electroquímicos es que para todos los monómeros, aun cuando el pireno también se encontraba sometido al proceso redox durante la formación de las películas, éste no interfirió en el proceso de electropolimerización. Esta característica nos permitió poder sintetizar exitosamente las películas de politiofeno con unidades pireno por medios electroquímicos, ya que el potencial de oxidación del anillo de politiofeno es muy diferente al valor de potencial de oxidación del pireno. Así, los polímeros pueden encontrarse en estado oxidado o neutro, sin verse afectados por el estado redox del pireno.

### 6.3 Exfoliación de grafeno.

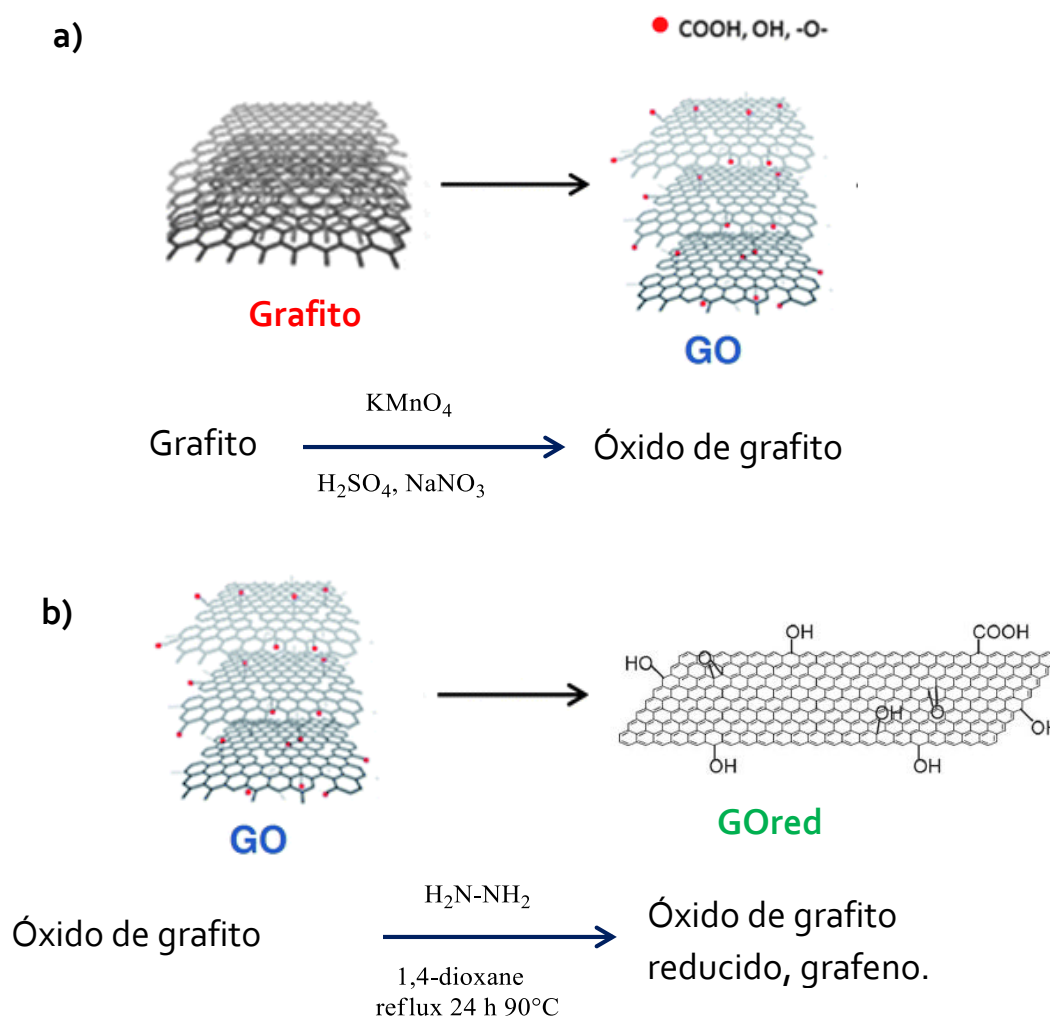
Una vez que se caracterizaron los nuevos compuestos, se procedió a realizar la exfoliación de grafeno, para lo cual utilizamos grafito comercial (malla 200), mismo que fue oxidado para obtener óxido de grafito (GO). El método de oxidación empleado fue la oxidación de Hummers<sup>94</sup> que consiste en oxidar el grafito en presencia de un oxidante muy fuerte como lo es el  $\text{KMnO}_4$ . Una vez obtenido el GO, éste se reduce químicamente en presencia de hidracina para obtener óxido de grafeno reducido (GOred), el cual fue exfoliado posteriormente en presencia de los monómeros sintetizados (Figura 6.15).



**Fig. 6.15** Exfoliación de grafeno en presencia de los cromóforos sintetizados.

### 6.3.1 Preparación del óxido de grafeno y su posterior reducción.

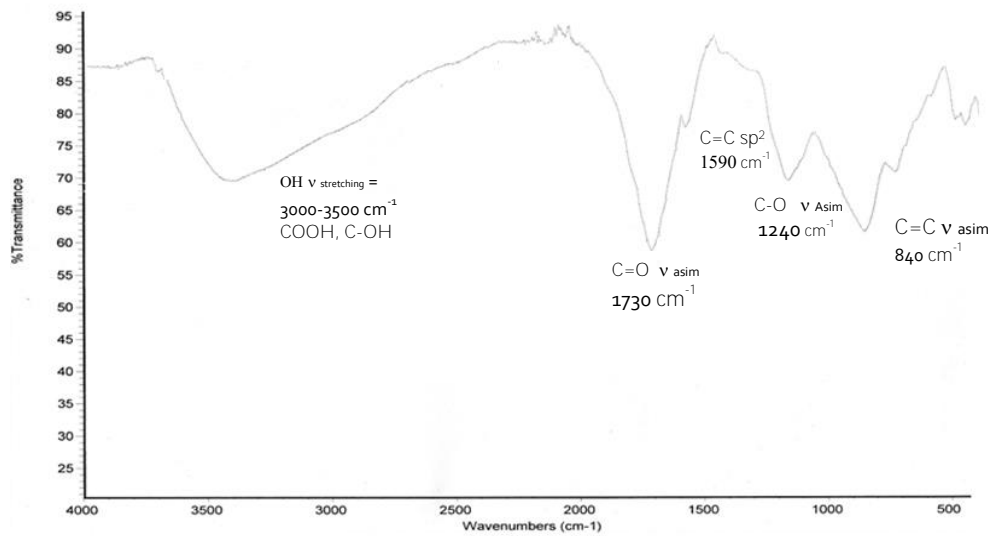
La Figura 6.16 ejemplifica el método utilizado para la preparación del óxido de grafeno y su posterior reducción en presencia de hidracina<sup>94</sup>.



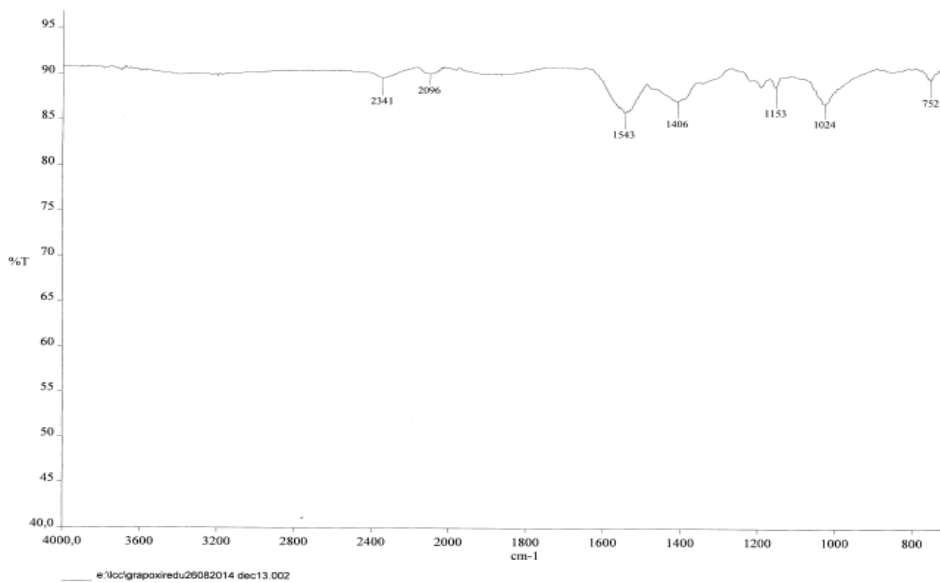
**Fig. 6.16** Obtención de (a) GO mediante el método de Hummers y (b) reducción en presencia de hidracina.



Para confirmar la exitosa preparación del GO y del GOred, tomamos los espectros de FTIR de las muestras (Figuras 6.17 y 6.18 respectivamente).



**Fig. 6.17** Espectro FTIR-ATR del óxido de grafito (GO).

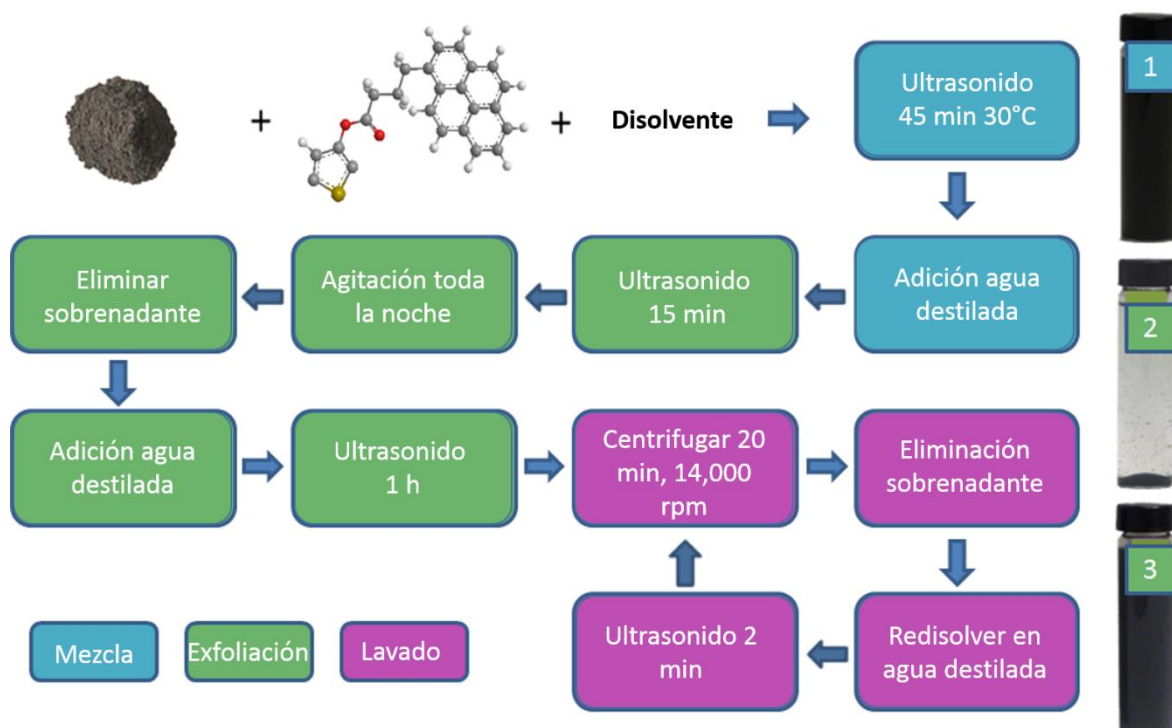


**Fig. 6.18** Espectro FTIR-ATR del óxido de grafito reducido GOred.

### **6.3.2 Exfoliación.**

Una vez obtenido el GOred, se llevó a cabo un proceso de sonicación para poder exfoliarlo en presencia de los compuestos obtenidos. Este proceso fue realizado utilizando agua destilada como disolvente o algún disolvente orgánico apropiado tal como dioxano o THF. El esquema del proceso de exfoliación se presenta en la Figura 6.19.

Se prepararon disoluciones de los monómeros (50 mg) en el disolvente correspondiente y después se añadieron 10 mg de GOred a las disoluciones para ser sonicadas posteriormente durante 45 min a 30°C. Después, se adicionaron 200 mL de agua destilada y nuevamente se sometieron a ultrasonido por 15 min; acto seguido, se sometieron a agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Una vez terminado el tiempo de agitación, la disolución fue sometida a una centrifugación de 14000 rpm por 20 min para poder eliminar el disolvente y posteriormente el precipitado se resuspendió en más disolvente y agua destilada para centrifugarlo nuevamente a 14000 rpm por 15 min. El precipitado se colectó y lavó con THF para eliminar el exceso de monómero sin interactuar con el grafeno, y se puso a secar para su posterior caracterización.



**Fig. 6.19** Diagrama de flujo exfoliación de grafeno en presencia de los cromóforos.

Después de haber llevado a cabo la exfoliación, fueron realizados estudios de AFM y RAMAN para así poder caracterizar las muestras y evaluar la capacidad de exfoliación de los monómeros. En primera instancia, se obtuvieron imágenes de GO y de GOred sin exfoliar fueron obtenidas para poder hacer una mejor comparación. Los resultados se muestran a continuación.

6.4 Microscopía de fuerza atómica, AFM.

GO

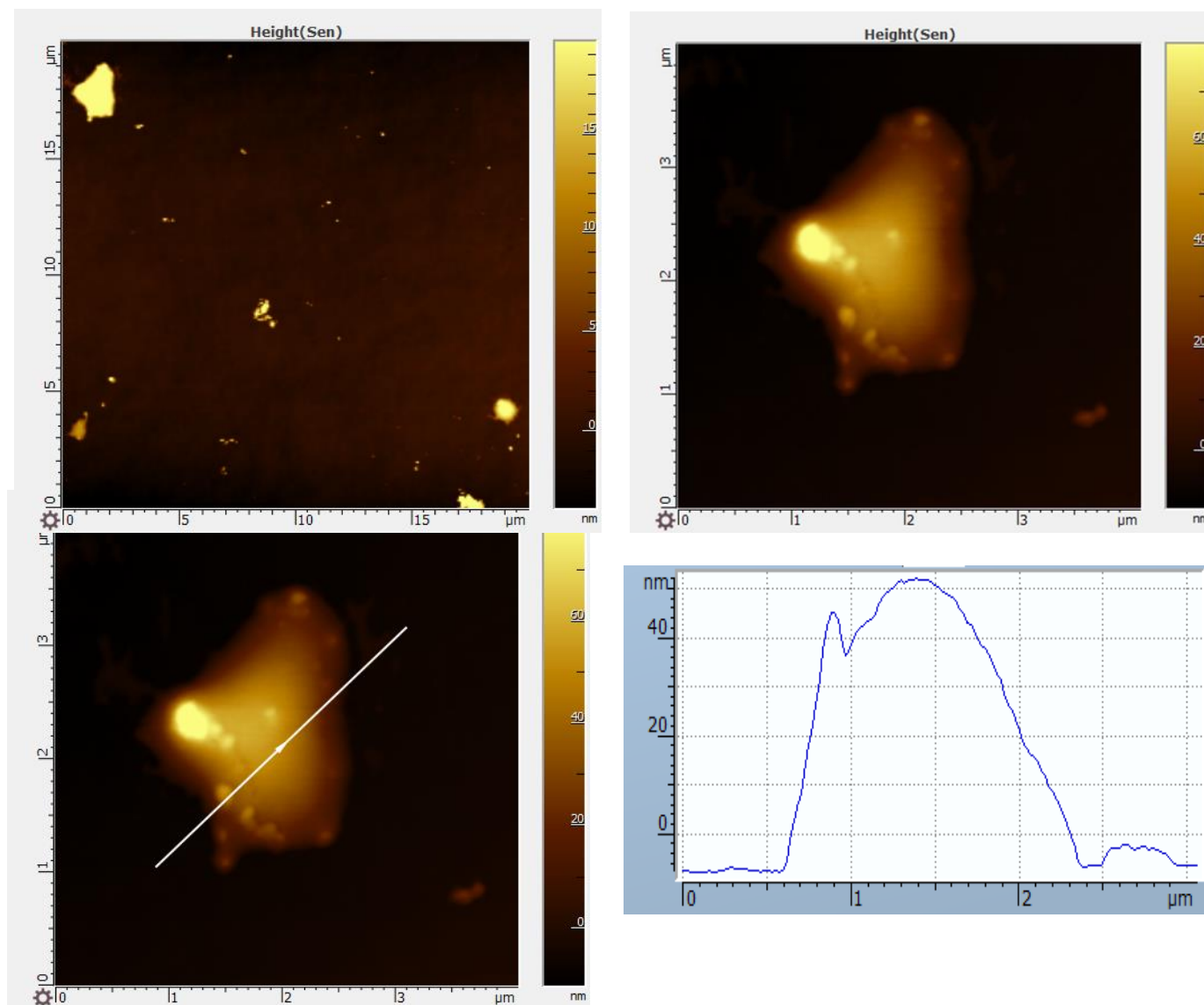


Fig. 6.20 Imágenes AFM de GO.

GOred

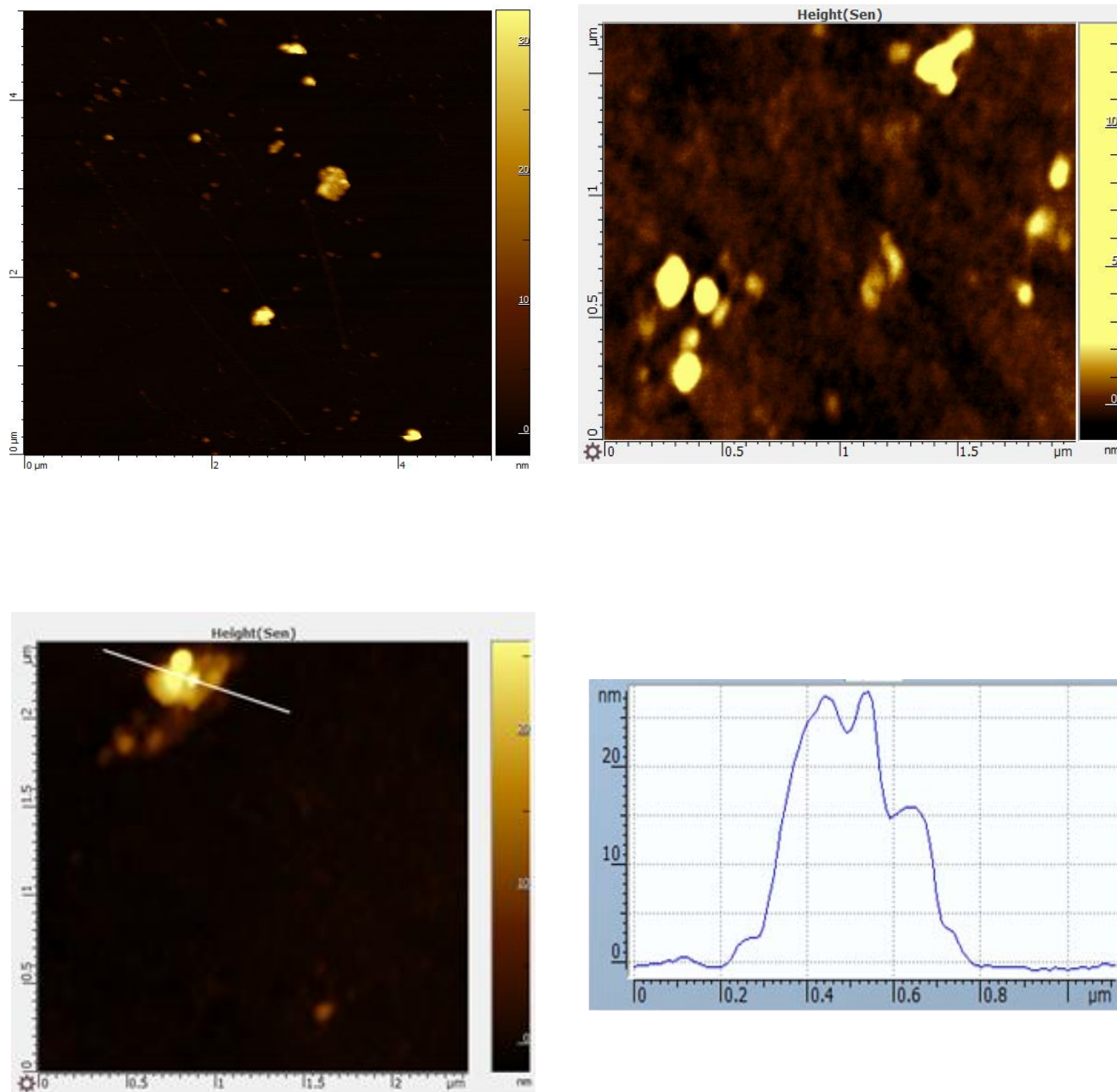
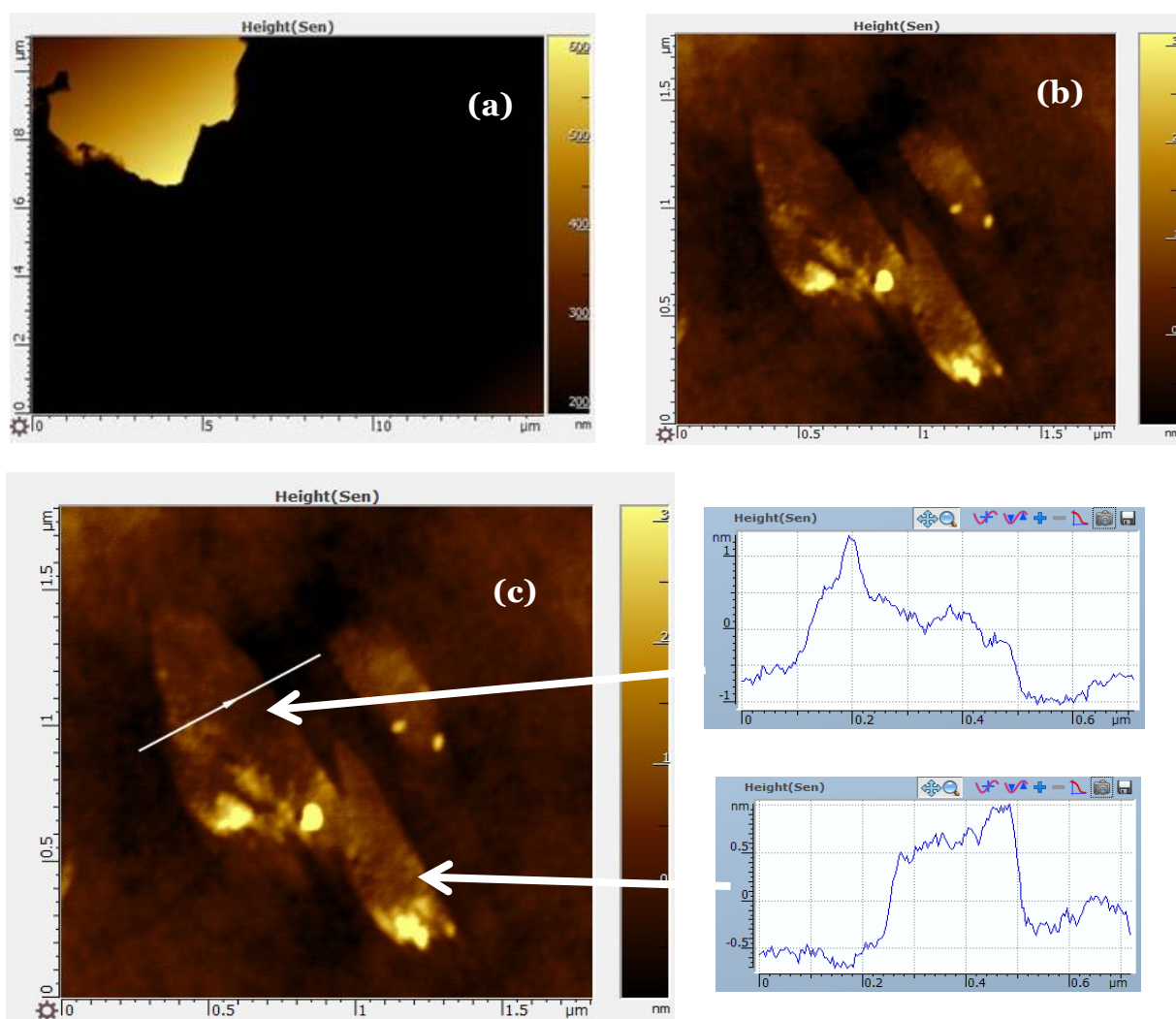


Fig. 6.21. Imágenes AFM de GO red.

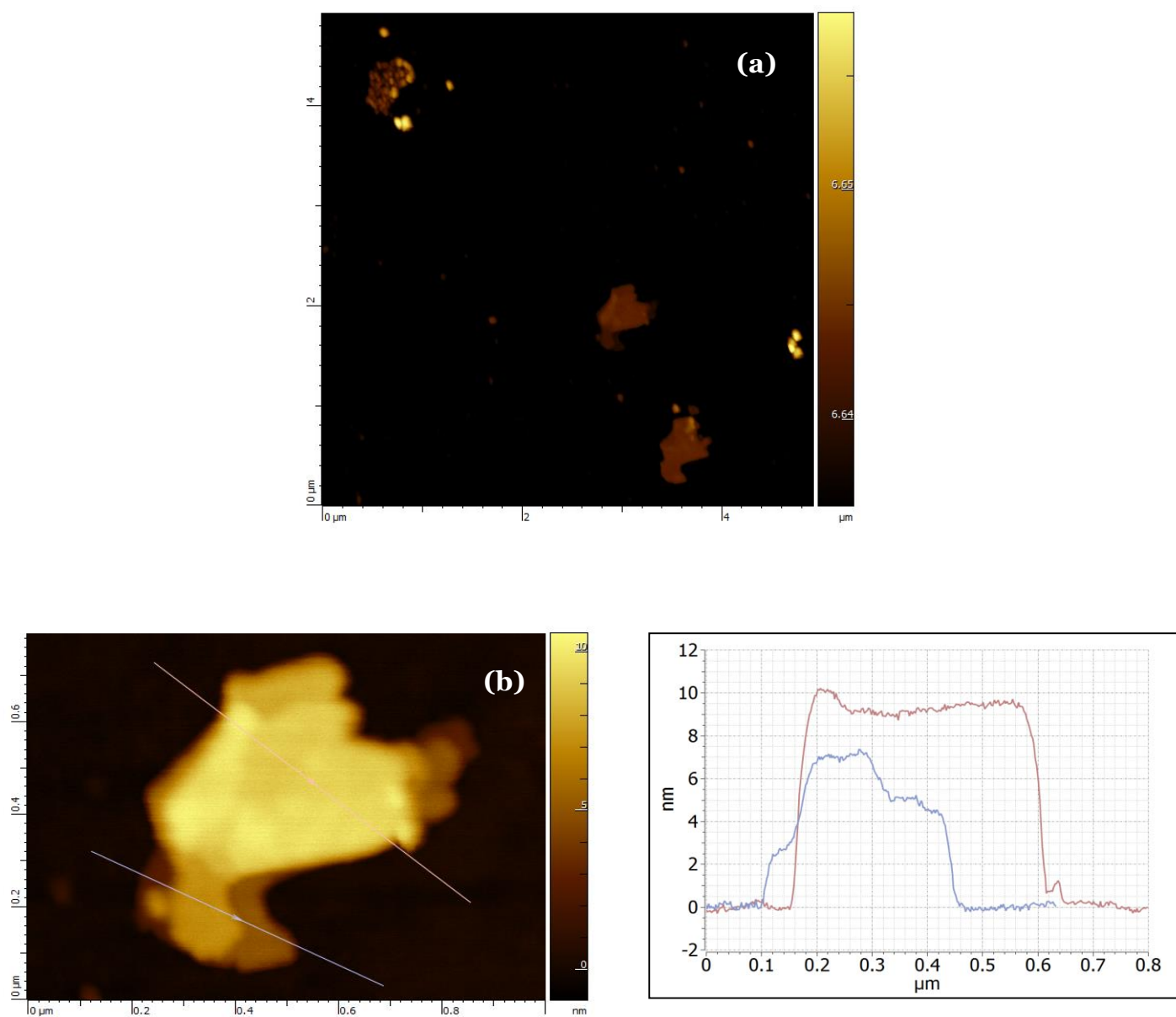
Como podemos observar, en las imágenes de AFM correspondientes al GO y GOréd, (Figuras 6.20 y 6.21 respectivamente) vemos cúmulos con espesor de aproximadamente 20-40 nm, lo cual nos indica que las láminas de grafeno se encuentran apiladas. Una vez que realizamos el proceso de exfoliación con los monómeros, los resultados son los siguientes:

### GOréd + TPM1



**Fig. 6.22** Imágenes AFM exfoliación GOréd+TPM1, (a) micrografía 10 X 15 μm b) micrografía 1.5 X 1.5 μm, (c) corte transversal.

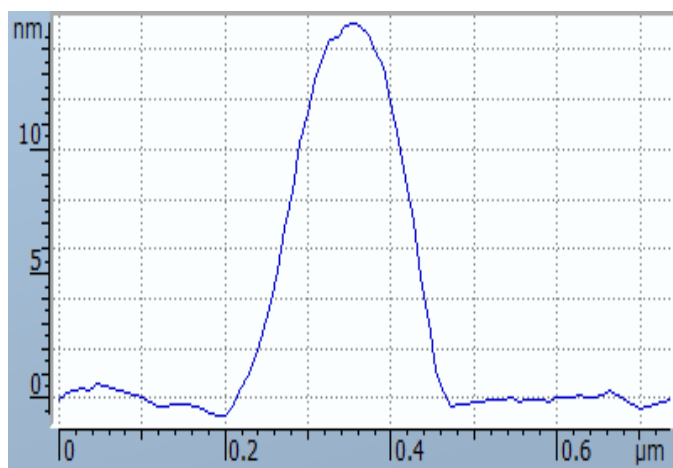
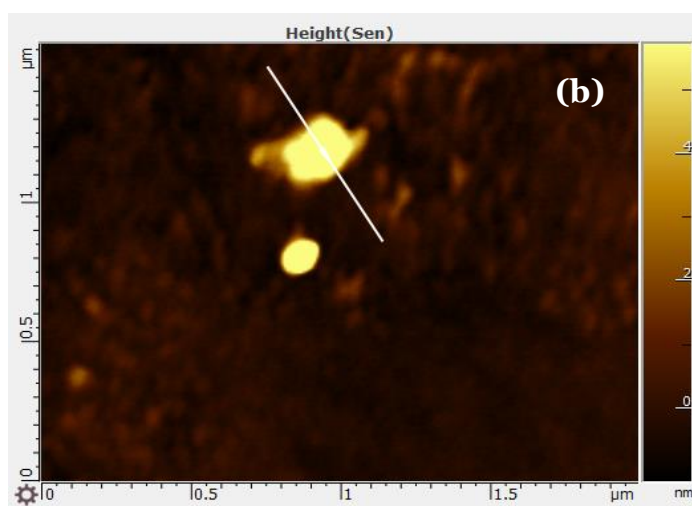
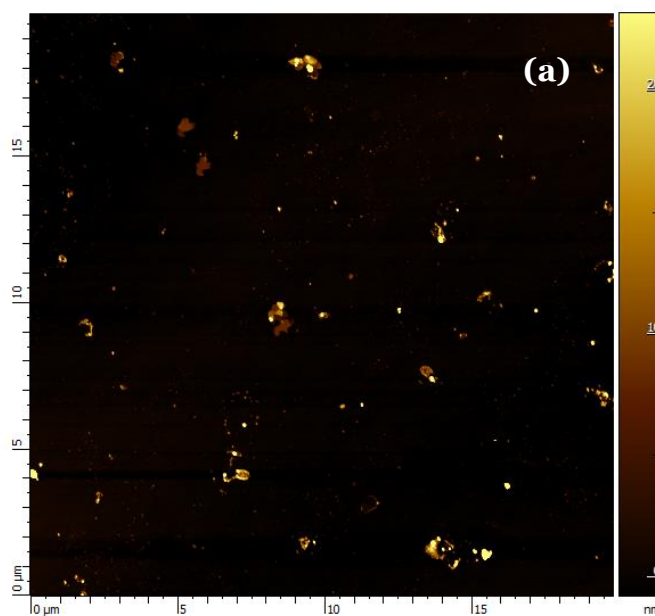
GOred + TPM2



**Fig. 6.23** Imágenes AFM exfoliación GOred+TPM2, (a) micrografía 5X5 μm, (b) corte transversal 1 x 0.8 nm.



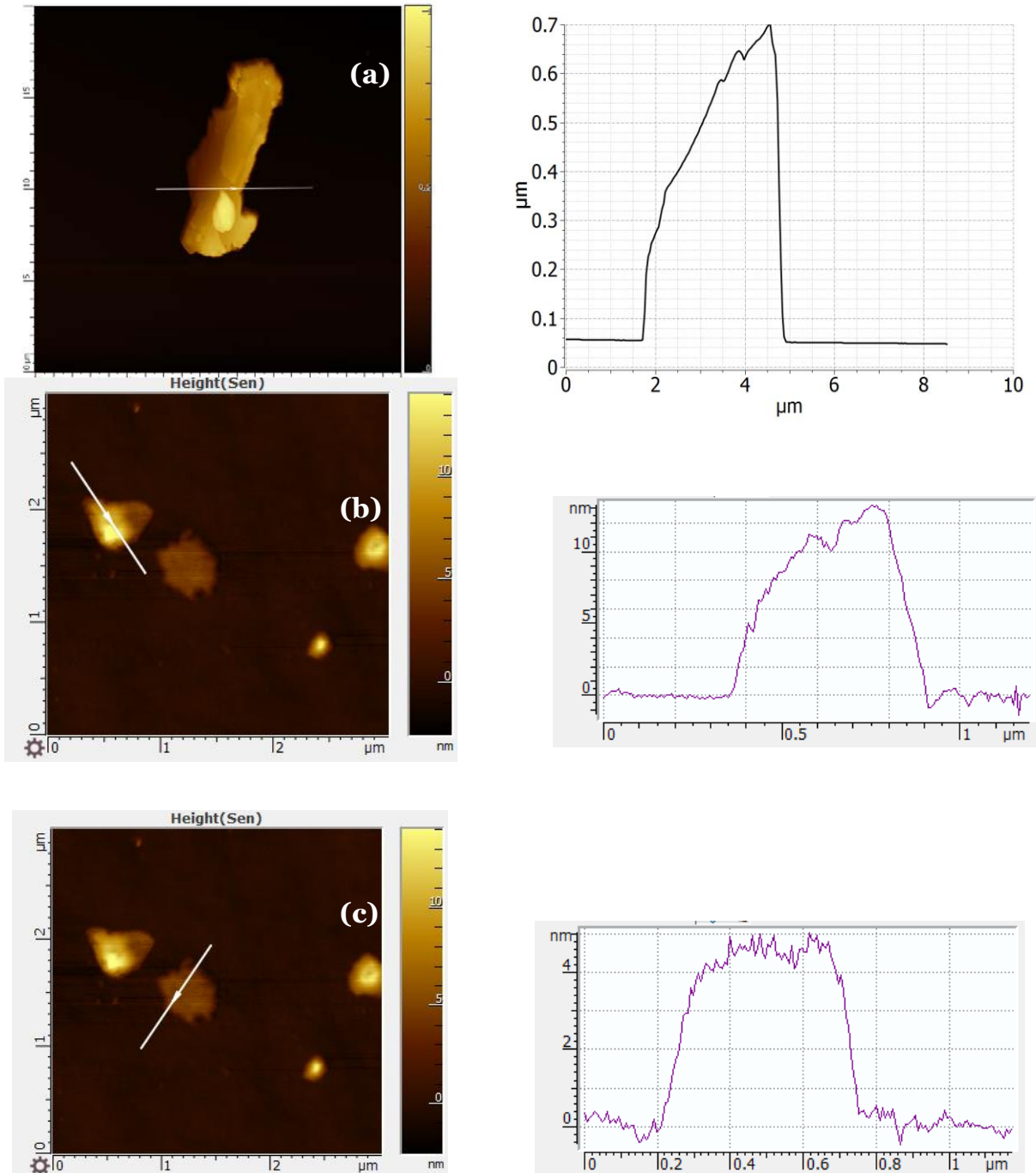
GOred + TPM3



**Fig. 6.24** Imágenes AFM exfoliación GOred+TPM3, (a) micrografía 20 X 20  $\mu\text{m}$ , (b) corte transversal 1.5 X 2.0 nm.

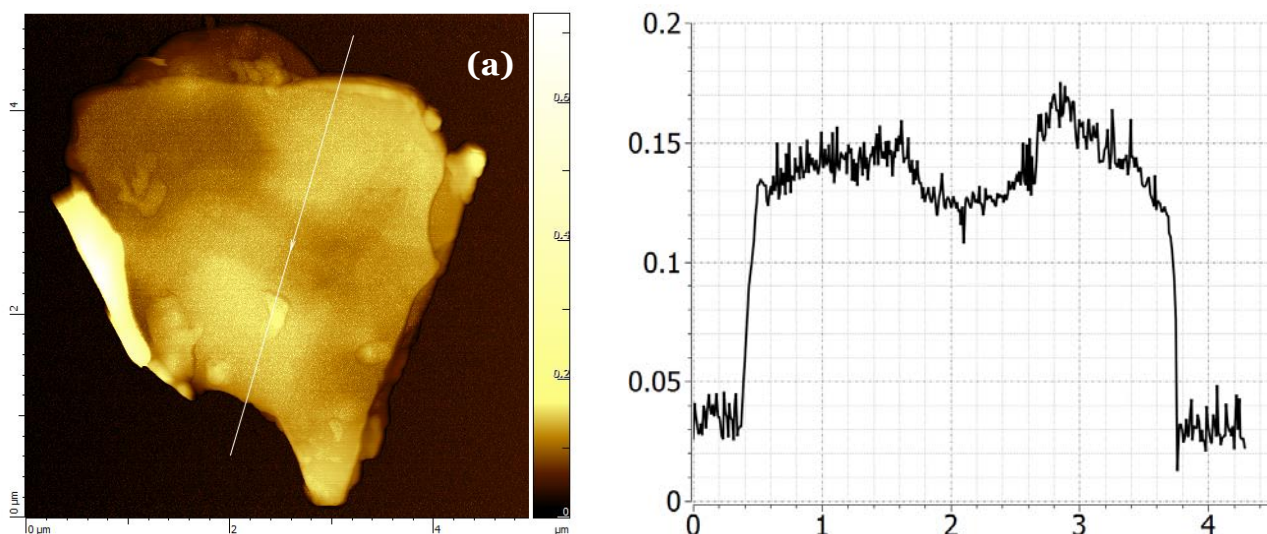


GORED + TPM4



**Fig. 6.25** Imágenes AFM exfoliación GORED+TPM4, (a) micrografía y corte transversal 1X10 μm, (b) 10 nm X 1 μm, (c) 5 nm x 1 μm.

**GOred + TPM5**



**Fig. 6.26** Imágenes AFM exfoliación GOred+TPM5 (a) micrografía y corte transversal 0.2 nm x 4 nm.

Como habíamos mencionado, las imágenes de AFM de GO y GOred (Figuras 6.20 y 6.21), nos muestran cúmulos con espesores entre 20-40 nm, lo cual nos indica la presencia de un apilamiento de las capas de grafeno. Una vez que realizamos la exfoliación con los monómeros (Figuras 6.22-6.26), podemos ver que, gracias a las interacciones no covalentes entre los grupos pireno de los monómeros y el GOred, hay una disminución en el espesor de los cúmulos, llegando a encontrarse espesores de 0.5-1 nm en el caso de la exfoliación con el monómero TPM1 (Figura 6.22). Si hacemos un análisis de los cortes transversales de las micrografías,

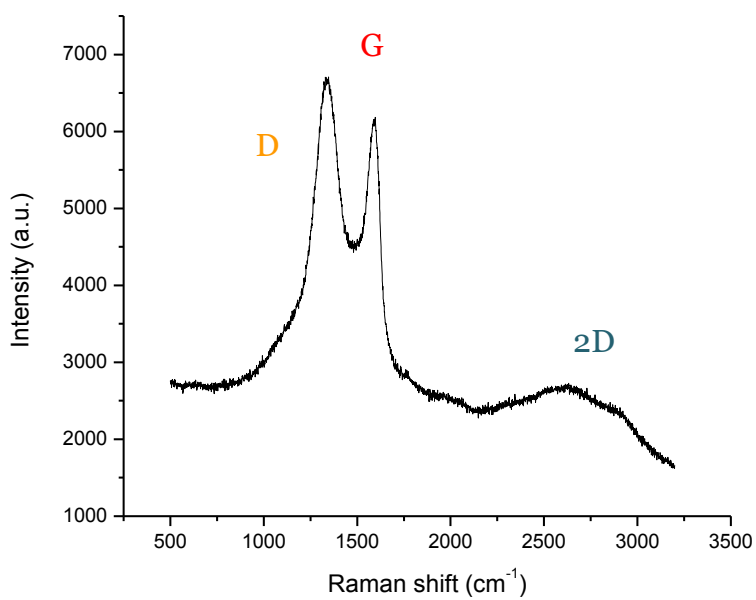
notamos que los monómeros TPM2, TPM3 y TPM4 presentan capas con espesores aproximadamente de 6, 10 y 4 nm respectivamente, (Figuras 6.23, 6.24 y 6.25)

En el caso de los monómeros TPM1 y TPM5, las capas obtenidas fueron menores a 1 nm de espesor (Figuras 6.22 y 6.26), indicándonos que éstos cromóforos muestran una mejor capacidad de exfoliación del grafeno. Esto puede ser debido a la estructura propia de las moléculas, ya que al tener un mejor arreglo estructural puede favorecerse una mejor interacción no covalente entre los grupos pireno y los carbonos  $sp^2$  de las láminas de grafeno, evidenciando así que la exfoliación de las capas de grafeno mediante las interacciones  $\pi-\pi$  con los cromóforos utilizados fue exitosa.

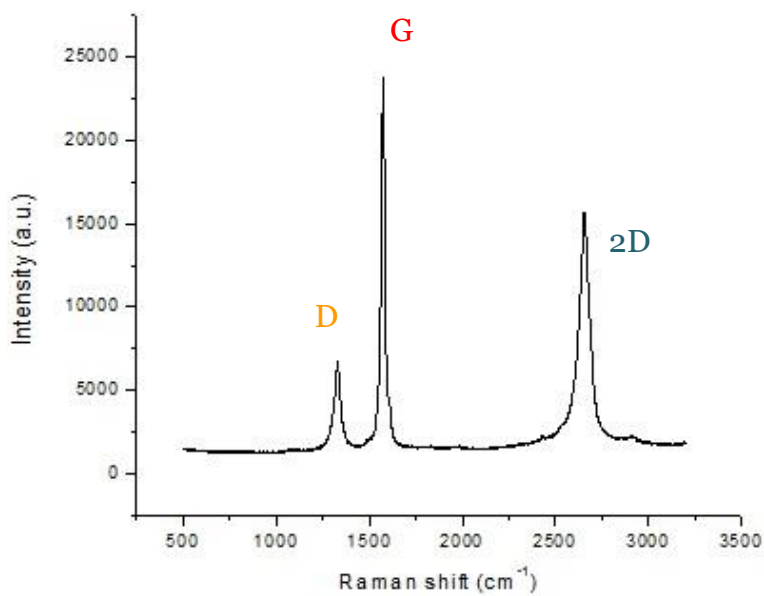
### **5.5 Espectroscopia RAMAN**

También fueron realizados estudios de espectroscopia RAMAN de las muestras exfoliadas de GOred con los cromóforos, ya que éste es un método rápido y no destructivo para la caracterización de carbonos, y así poder complementar los resultados de la exfoliación y haciendo un mejor análisis de éstos.

En primera instancia, se obtuvieron los espectros RAMAN de las muestras de GO y GOred sin exfoliar (Figura 6.27 y 6.28 respectivamente), a manera de control comparativo y posteriormente se corrieron los espectros RAMAN de las muestras exfoliadas con los correspondientes monómeros utilizados, los resultados se muestran en las Figuras 6.29-6.33.



**Fig. 6.27** Espectro RAMAN de GO a 514 nm.



**Fig. 6.28** Espectro RAMAN de GOred a 514 nm.

En los espectros de GO y GOred podemos ver claramente la asignación de las bandas características en los espectros de sistemas de carbono, tales como grafito, grafeno, nanotubos de carbono, etc. Las notaciones asignadas nos indican las señales para las bandas D, G y 2D.

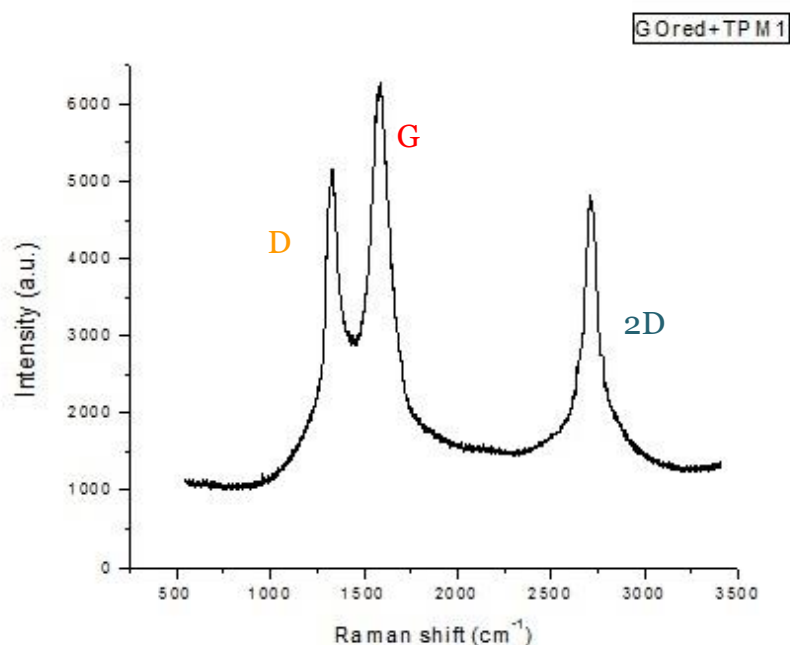
Al comparar el espectro RAMAN del GO y GOred (Fig. 6.27 y 6.28), observamos que la banda D que nos indica el desorden o defectos en la estructura de las láminas y la falta de homogeneidad en la densidad electrónica; ésta se encuentra en aproximadamente  $1560\text{ cm}^{-1}$ , presentando una mayor intensidad en el caso del GO que en el de GOred, lo cual era de esperarse ya que el GO al tener la presencia de grupos oxidados tales como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  y  $-\text{O}-$ , provoca un desorden en la estructura laminar del grafito, que se denota en la alta intensidad de la banda D.

Cuando el GO es reducido, los defectos o desordenes estructurales se ven disminuidos tal como lo observamos en la Figura 6.28, donde la banda D ahora presenta una dispersión menor en relación a la banda G. Dicha banda G está asociada a la vibración de los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$  que es característica de la estructura del grafeno y se ve claramente definida en una señal fina que se encuentra en  $1538\text{ cm}^{-1}$ .

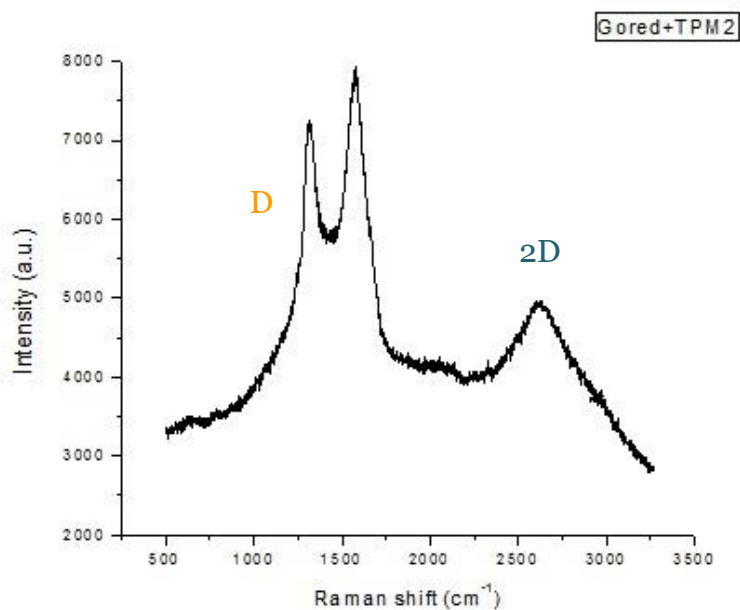
Es importante notar la presencia de la banda 2D en ambos casos ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ), que corresponde al sobretono de la banda G y está relacionada con vibraciones de tipo acústico. El incremento en el número de láminas de grafeno provoca una

reducción en la intensidad de la banda 2D, aumentando su anchura y provocando un desplazamiento hacia el azul en el número de onda. La identificación y el análisis de estas señales nos permiten obtener información muy valiosa en cuanto a la estructura, número de láminas, espesor, presencia de defectos, etc., que conforman a la muestra. Así, la ausencia de la banda D nos indicaría una sola lámina de grafeno perfecta.

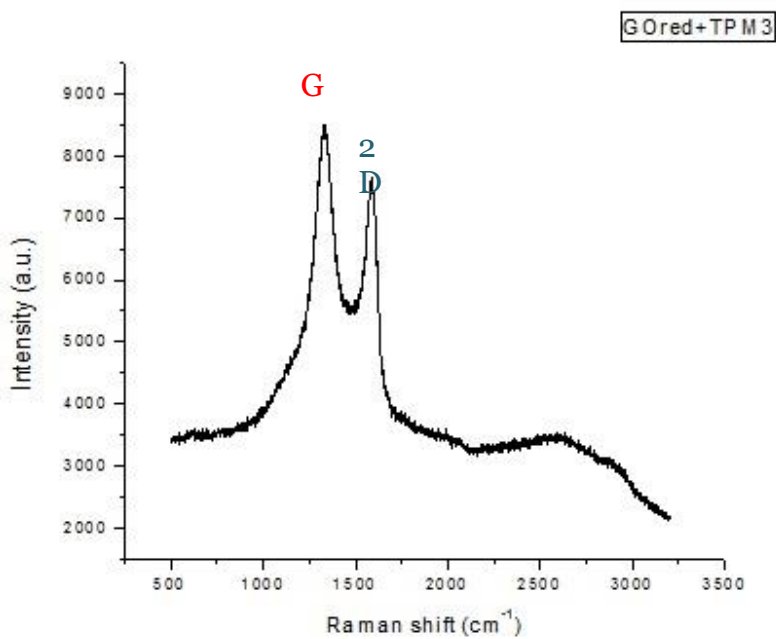
A continuación, se muestran la espectroscopia RAMAN correspondientes a la exfoliación de grafeno en presencia de los cromóforos utilizados (Figuras 6.29-6.33) así como un posterior análisis de los mismos.



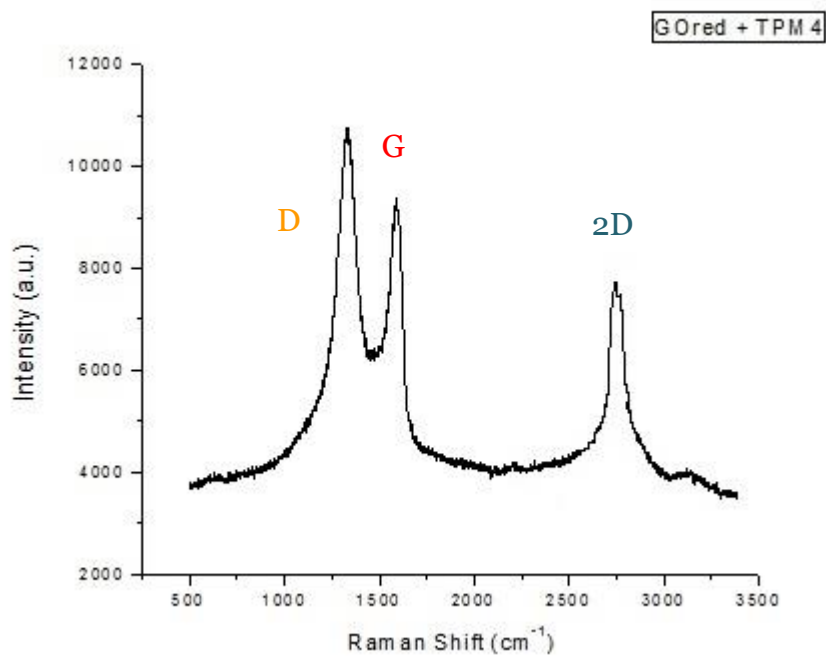
**Fig. 6.29** Espectro Raman de GOred+ TPM1 a 514 nm.



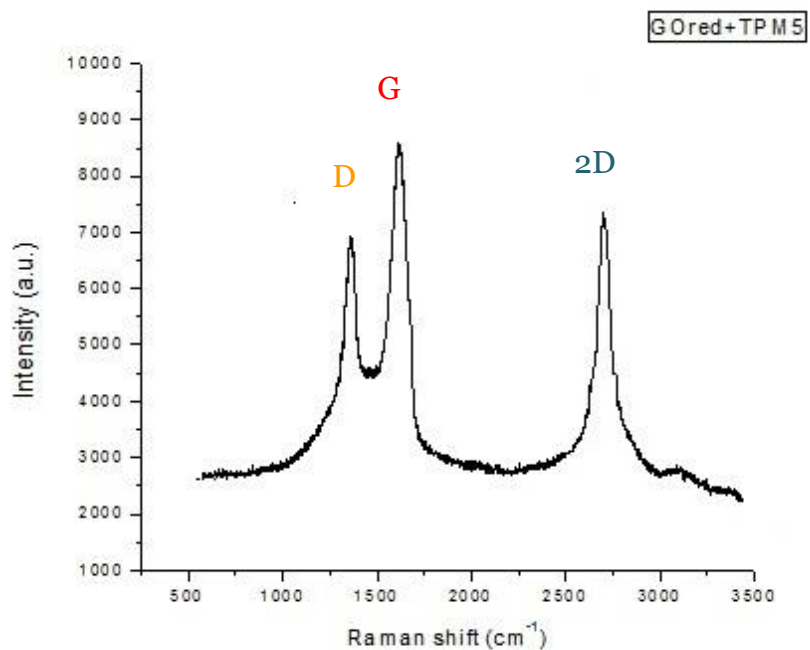
**Fig. 6.30** Espectro Raman de GOred+ TPM2 a 514 nm.



**Fig. 6.31** Espectro Raman de GOred+ TPM3 a 514 nm.



**Fig. 6.32** Espectro Raman de GOred+ TPM4 a 514 nm.



**Fig. 6.33** Espectro Raman de GOred + TPM5 a 514 nm.



Haciendo un análisis de los resultados obtenidos, para el caso de la exfoliación de GOred+TPM1 (Figura 6.29), vemos como la banda D es de menor intensidad en comparación con la banda G, misma que se presenta como una señal bien definida y angosta, al igual que la señal 2D; por lo tanto, en este caso, podemos hablar de una buena exfoliación de las capas de grafeno, lo cual se puede corroborar mejor si correlacionamos este resultado con el obtenido en la imagen de AFM (Figura 6.22) en el cual veíamos capas con un espesor menor a 1 nm.

Para el caso de los espectros de las exfoliaciones con TPM2, TPM3, y TPM4, (Figuras 6.30, 6.31 y 6.32 respectivamente), la intensidad de la banda D asociada a los defectos es mayor que la de la banda G, y la banda 2D presenta un desplazamiento en el número de onda con un claro ensanchamiento de la señal, lo que indica, como hemos mencionado anteriormente, un incremento en el número de láminas de grafeno. Nuevamente, si juntamos estos resultados con los obtenidos de las micrografías, vemos que éstos son concordantes, ya que los espesores de los cúmulos de las láminas de grafeno se encuentran entre 4 y 10 nm, por lo tanto, la exfoliación en estos casos resulta no ser tan eficiente como en el caso de TPM1.

Finalmente, para TPM5 (Figura 6.33), el espectro RAMAN, nos da evidencia de una buena exfoliación por parte de este monómero. Al igual que en el caso con TPM1, podemos ver que la banda D es menor que la banda G, por lo tanto, hay menos defectos en la muestra y por otra parte, se presenta la banda 2D bien definida con una intensidad relativa alta, lo cual nos indica claramente una disminución en el

número de capas de grafeno, resultado que es de igual forma concordante con la micrografía de GOred+TPM5 (Figura 6.26), en la cual el espesor de las láminas de grafeno es menor a 1 nm.

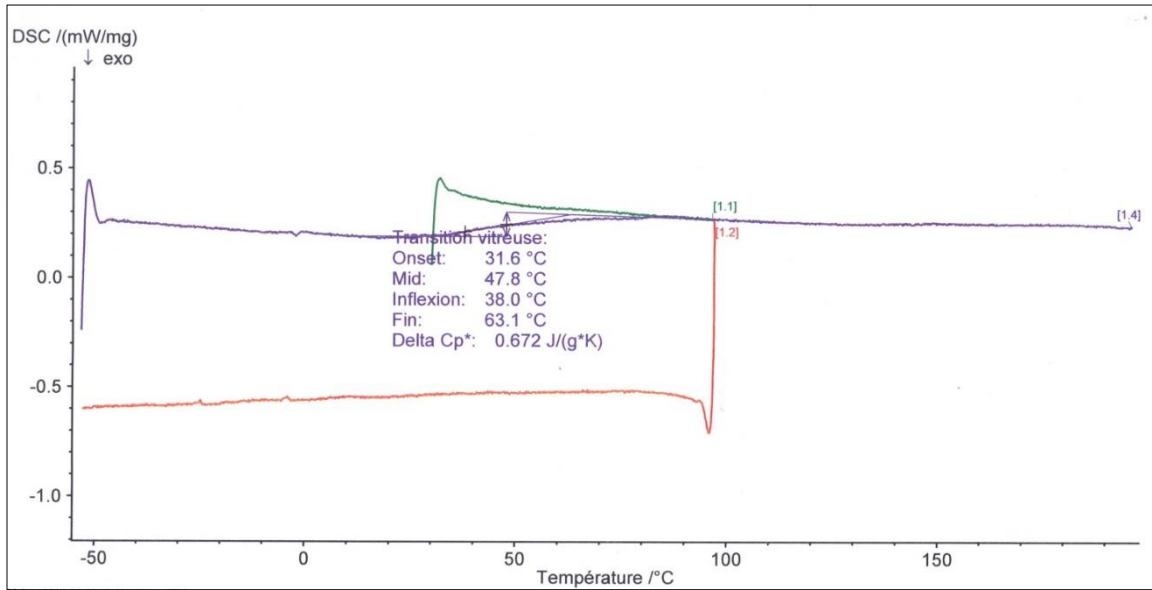
Con base en los resultados anteriores, podemos apreciar que la exfoliación de grafeno en presencia de los monómeros sintetizados a base de tiofeno con grupos pireno, es factible, siendo TPM1 y TPM5 las mejores moléculas para llevar a cabo este proceso de exfoliación.

## 7. CONCLUSIONES

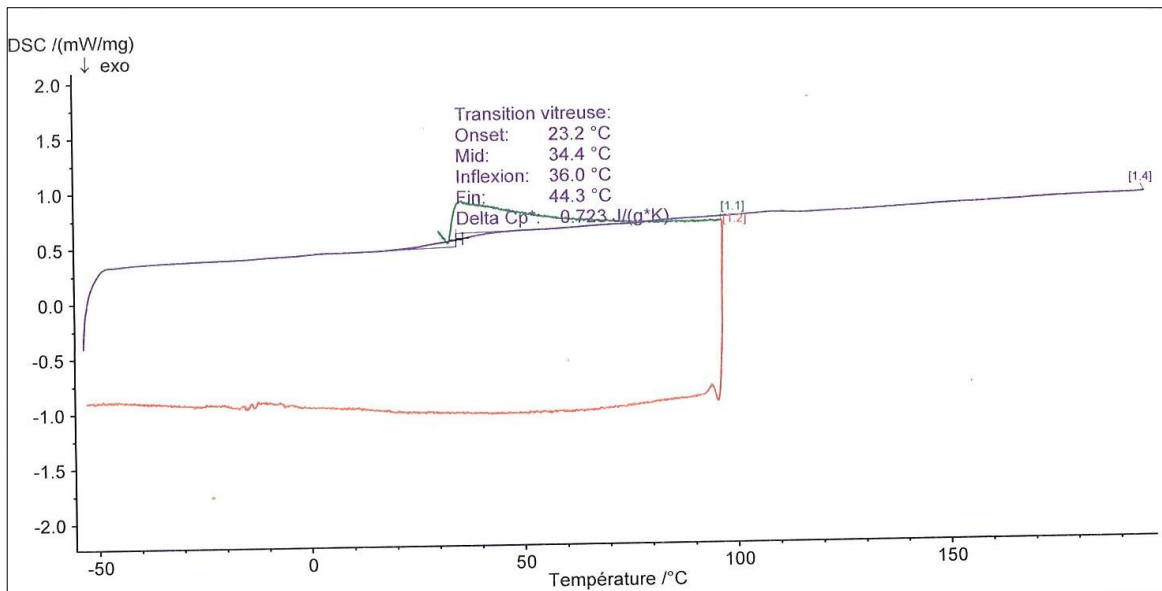
- Los compuestos deseados inicialmente fueron obtenidos exitosamente con la correspondiente caracterización de estas nuevas series de monómeros, oligo y politiofenos con unidades pireno unidos mediante un espaciador alquílico de éster mediante síntesis química y electroquímica.
- Los nuevos compuestos exhibieron buena estabilidad térmica con valores  $T_{10}$  entre 256 y 299 °C, y valores de  $T_g$  que varían de 36 a 38 ° C.
- Excepto para el monómero TPM1, que exhibió una banda de absorción a 353 nm, los otros monómeros y polímeros exhiben bandas de absorción a  $\lambda = 345$  nm, debido a la transición  $S_0 \rightarrow S_2$  de los grupos pireno.
- Los espectros de fluorescencia de los polímeros obtenidos mostraron dos bandas de emisión: “emisión de monomero” a  $\lambda = 390$  a 410 nm, seguido de una intensa emisión de excímero a  $\lambda = 539$ -545 nm, debida a interacciones intramoleculares pireno-pireno.

- Todos los monómeros pudieron ser polimerizados electroquímicamente para generar películas delgadas electroactivas sobre ITO y formar cadenas de politiofeno con unidades de pireno pendientes.
- La caracterización electroquímica de estos nuevos compuestos muestra que el pireno no participa en el proceso redox, como se demostró con las voltamperometrías cíclicas obtenidas.
- Los materiales obtenidos se pueden mantener en su estado oxidado o neutro y la polimerización ocurrió exclusivamente en los anillos de tiofeno.
- Debido a la capacidad del pireno para actuar como una sonda fluorescente o de anclaje a otros materiales conjugados, tales como el grafeno por interacciones  $\pi$ - $\pi$ , estos materiales son prometedores para la efectiva exfoliación de grafeno.
- Con base en los resultados obtenidos por AFM y Raman podemos decir que los compuestos TPM1 y TPM5 muestran una mayor capacidad de exfoliación, al observarse en las micrografías cúmulos de láminas con un espesor menor en éstos en comparación con los otros compuestos estudiados.
- Con la obtención de estos nuevos materiales y debido a sus propiedades ópticas y fotofísicas, podemos concluir que se abren muchas posibilidades de aplicaciones de éstos en el campo de la electrónica orgánica y sensores.

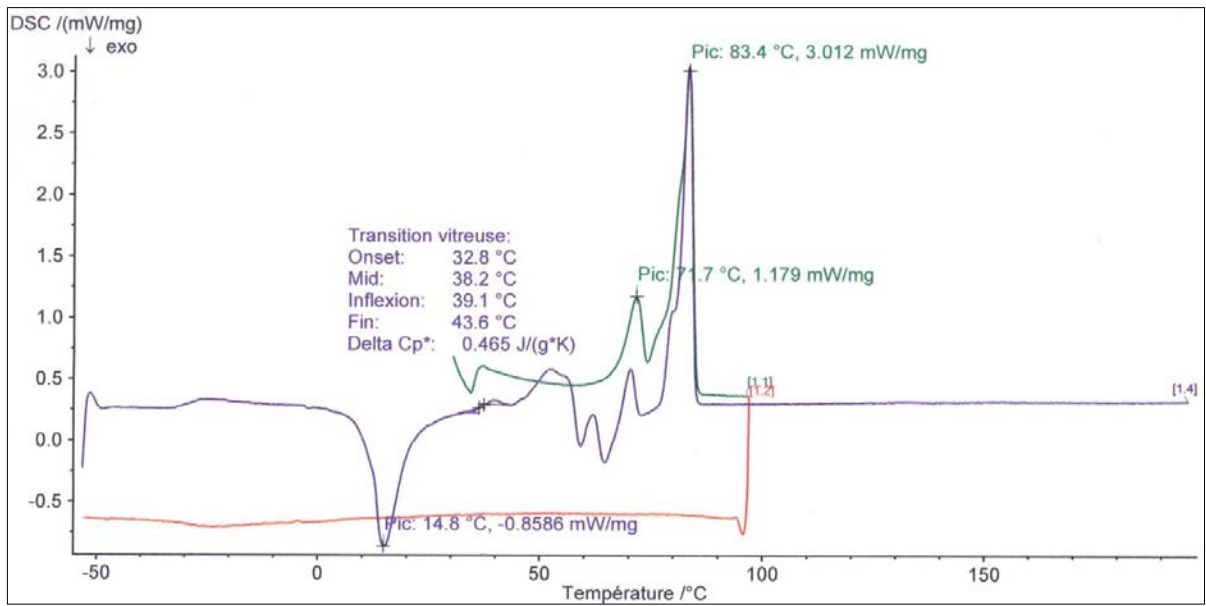
## 8. ANEXO



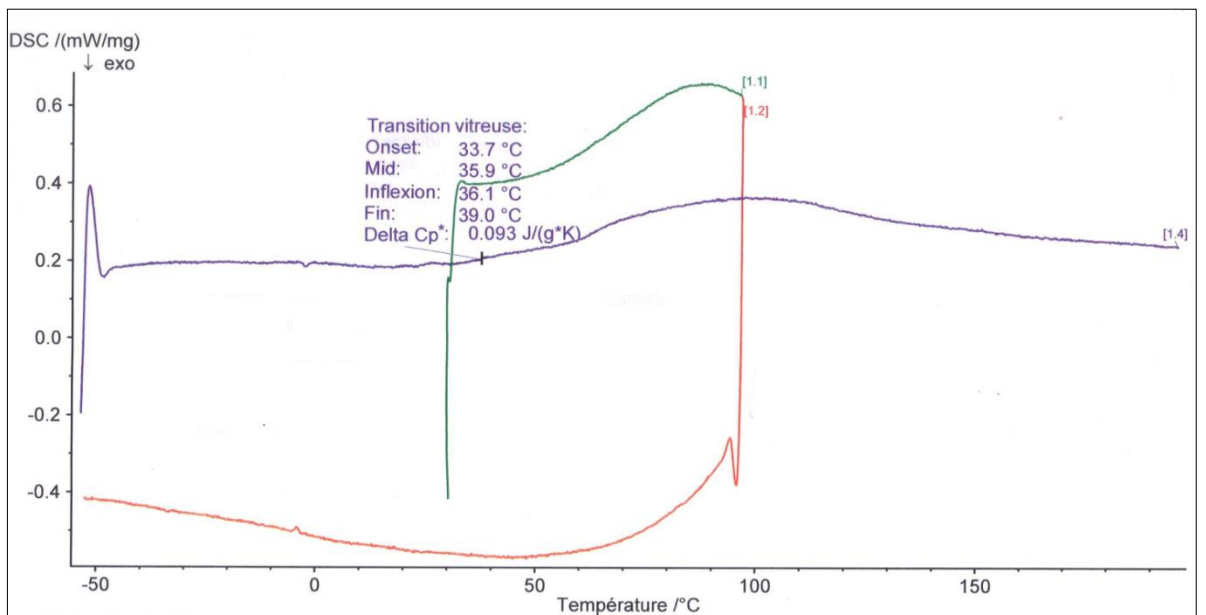
**Esquema 1.** DSC correspondiente a TPO1.



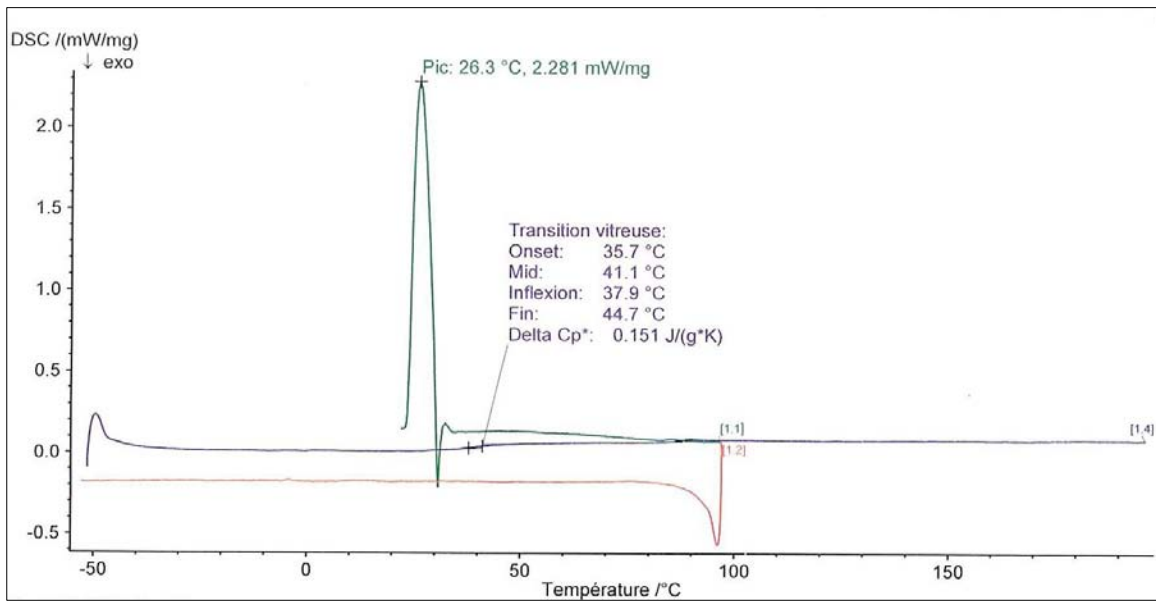
**Esquema 2.** DSC de TPO2.



**Esquema 3.** DSC de TPO3.



**Esquema 4.** DSC de TPO4.



**Esquema 5.** DSC de TPO5.

## 9. REFERENCIAS

1. Sadki, S.; Schottland, P.; Brodiec, N.; Sabouraud, G., *Chem. Soc. Rev.*, 2000, 29, 283.
2. Casanovas, J.; Armelin, E.; Iribarren, J., *Polym*, 2005, 15, 239.
3. Makhloufi, L.; Hammache, H.; Saidani, B.; Akilal, N.; Maloum. V., *J. Appl. Electrochem.*, 2000, 3,1143.
4. Tang, H.; Kitani, A.; Shiotani. M., *J. Appl. Electrochem.*,1996, 26, 36.
5. Croissant, M. ; Napporn, T. ; Leger, J., *Electrochimica Acta*, 1998, 43, 2447.
6. Geim, A. ; Novoselov, K., *Nat. Mat.*, 2007, 6, 183. (b) Avaouris, P. ; Chen, Z. H. ; Perebeinos, V., *Nat. Nanotechnol.*, 2007, 2, 605.
7. Xu, Y.; Wang, Y.; Liang, J.; Chen, Y., *Nano Res*, 2009, 2, 343. (b) Yang, Z.; Shi, X.; Yuan, J.; Pu, H., *Appl. Surf. Sci.* 2010, 257, 138.
8. Li, F.; Song, J.; Yang, H.; Gan, S.; Zhang, Q.; Han, D.; Ivaska, A.; Niu, L. *Nanotech.*, 2009, 20, 455.
9. Tu, W.; Lei, J.; Zhang, S.; Ju, H. *Chemistry*, 2010, 16, 10771.
10. Zeng, G.; Xing, Y.; Gao, J.; Wang, Z.; Zhang, X. *Langmuir*, 2010, 26, 15022.
11. Hong, W.; Bai, H.; Xu, Y.; Yao, Z.; Gu, Z.; Shi, G.J., *Phys. Chem.*, 2010,114, 1822.
12. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S.C.; MacDiarmid, A.G., *Phys. Rev. Lett.*, 1977, 39, 1098.
13. Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J., *Chem. Commun.*, 1977, 16, 578.
14. Roncali, J., *Chem. Rev.* 1997, 97, 173.
15. Patil, A. O.; Heeger, A. J.; Wuld, F., *Chem. Rev.* 1988, 88, 183.
16. (a) Shirakawa, H., *Synth. Met.*, 2002, 125, 3. (b) Mac Diarmid, A.G., *Synth. Met.*, 2002,125,11. (c) Heeger, A.J., *Synth. Met.*, 2002, 125, 23.
- 17.(a) Díaz, A.F.; Crowley, J.I.; Bargon, J., *Electroanal Chem.*,1981, 121, 355. (b) Kobayashi, M.; Chen, J.; Chung, T.C.; Maredo, F., *Synth. Met.*,1984, 9,



77. (c) MacDiarmid, A.G.; Mu, S.L.; Somasiri, N.D., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, 121,173.
18. (a) Elsembaumer, R.L.; Jen, K.Y.; Oboodi, R., *Synth. Met.*, 1986, 15, 169. (b) Sato, M.; Tanaka, S., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,1986, 873. (c) Hotta, S.; Rughooputh, S.; Heeger, A. J.; Wudl, F., *Macromol.*,1987, 20, 212. (d) Cunningham, D.D.; Lagurren-Davidson, L., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,1987, 1021.
19. Handbook of Conducting Polymers, Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R., Ed. Taylor & Francis group, Boca Ratón, FL, 2007.
20. Mc Quade, D. T.; Pullen, A. E.; Swager, T. M., *Chem. Rev.*, 2000, 100, 3537.
21. Halls, J. M.; Walsh, C. A.; Greenham, N. C.; Marseglia, E. A.; Friend, R. H.; Moratti, S. C.; Colmes, A. B., *Nature*, 1995, 376, 498.
22. Fahlman, M.; Crispin, X.; Guan, H.; Li, S.; Smallfield, J. A.; Wei, Y.; Epstein, A. J., *Polym.*, 2000, 41, 1753.
23. (a) Wienk, M. M.; Turbiez, M. G. R.; Struijk, M. P.; Fonrodona, M.; Janssen, R. A. J., *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 153511; (b) Meijer, E. J.; De Leeuw, D. M.; Setayesh, S.; Van Veenendaal, E.; Huisman, B. H.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Scherf, U.; Klapwijk, T. M., *Nat. Mater.*, 2003, 2, 678. (c) Du Bois, C. J. ; Larmart, F. ; Irvin, D. J.; Reynolds, J. R., *Synth. Met.*, 2001, 119, 321.
24. (a) Berridge, R.; Skabara, P. J.; Pozo-González, C.; Kanibolotsky, A., *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 3140. (b) Henckens, A.; Colladet, K.; Vanderzande, D., *Macromol.*, 2005, 38, 19. (c) Henckens, A.; Knipper, M., *Thin Solid Films*, 2004, 5724, 51. (d) Smith, A. P.; Smith, R. R. ;*Chem. Mater.* 2004, 16, 4687. (e) Kim, I. T.; Elsenbaumer, R. L., *Macromol.*, 2000, 33, 6407.
25. Sheina, E. E.; Khersonsky, S. M., *Chem. Mater.* 2005, 17, 3317.
26. Allard, D.; Allard, S.; Brehmer, M.; *Electrochim. Acta* 2003, 48, 3137.
27. Fichou, D., Handbook of Oligo-and Polythiophenes, Wiley, Weinheim, 1999.
28. Newman, C.R.; Brédas, J.L.; Ewbank, P.C.; Mann, K.R., *Chem. Mater.*, 2004, 16, 4436.

29. (a) Katz, H.E.; Torsi, L.; Dodabalapur, A., *Chem. Mater.*, 1995, 7, 2235. (b) Hajlaoui, R.; Fichou, D.; Horowitz, G., *Adv. Mater.*, 1997, 9, 557.
30. (a) Geiger, F.; Schweizer, H., *Adv. Mater.*, 1993, 5, 922; (b) Horowitz, G.; Delannoy, P.; Bouchriha, H., *Adv. Mater.*, 1994, 6, 752.
31. Fichou, D.; Nunzi, J.M.; Charra, F.; Pfeffer, N., *Adv. Mater.*, 1994, 6, 64.
32. Charra, F.; Lavie, M.P.; Lorin, A.; Fichou, D., *Synth. Met.*, 1994, 65, 13.
33. Fichou, D., *J. Chem. Mater.*, 2000, 10, 571.
34. (a) Waragai, K.; Akamichi, H.; Sakaki, H., *Phys. Rev. B*, 1995, 52, 1786. (b) Torsi, L.; Dodabalapur, A.; Fung, A.W., *Phys. Rev. B*, 1998, 57, 2271.
35. Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* 1980, 18, 9.
36. Lin, J. W. P.; Dudek, L. P. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 1980, 18, 2869.
37. Jen, K. Y.; Oboodi, R.; Elsenbaumer, R. L. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1985, 53, 79.
38. Yoshino, K.; Hayashi, S.; Sugimoto, R. *J. Appl. Phys.* 1984, 23, L899.
39. Leclerc, M.; Diaz, F. M.; Wegner, G. *Macromol. Chem.* 1989, 190, 3105.
40. Tourillon, G.; Garnier, F., *J. Electroanal. Chem.*, 1982, 135, 173.
41. Diaz, A. F.; Kanazawa, K. K.; Gardini, G. P., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1979, 635.
42. Diaz, A. F.; Logan, J. A., *J. Electroanal. Chem.*, 1980, 111, 111.
43. Génies, E.; Bidan, G.; Diaz, A. F., *J. Electroanal. Chem.*, 1983, 149, 101.
44. Andrieux, C.; Audebert, P.; Hapiot, P.; Savéant, J. M., *J. Phys. Chem.*, 1991, 95, 10158.
45. Lacroix, J.C.; Maurel, F.; Lacaze, P.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 1989.
46. Ren, F.; Pickup, P. G., *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 5356.
47. Coropceanu, V.; Cornil, J.; da Silva Filho, D. A.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Bredas, J.-L., *Chem. Rev.*, 2007, 107, 926.
48. Handbook of conducting polymers, Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R., Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
49. Simonet, J.; Berthelot, J., *Progr. Solid State Chem.*, 1991, 21, 1.

- 50.a) Aguilar-Ortíz, E.; Zaragoza-Galán, G.; Solladié, N.; Rein, R.; AguilarMartínez, M.; Macías-Ruvalcaba, N.; Rivera, E. *Synth. Met.* 2012, 162, 1000. b) Vázquez-Arce, A.; Zaragoza-Galán, G.; Aguilar-Ortíz, E.; MoralesEspinoza, E. G.; Rodríguez-Alba, E.; Rivera, E. *Designed Monomers and Polymers*, 2014, 17, 1, 78.
51. Almeida, S.; Rivera, E.; Reyna-González, J. M.; Huerta, G.; Tapia, F.; Aguilar Martínez, M. *Synth. Met.* 2009, 159, 1215.
52. Dircio, J.; Gelover-Santiago, A.; Caicedo, C.; Carreón-Castro, M. P.; Valdez Hernández, Y.; Rivera, E. *Desig. Monom. and Polym.* 2012,15, 175.
53. Rodríguez-Alba, E., Ortíz-Palacios, J., Morales-Espinoza, E. G., Vonlanthen, M., Valderrama-García, B.X., Rivera, E., *Synth. Met.*, 206, 2015, 92.
54. Skoog D.A., Leary J.J. "Análisis Instrumental", 4ª edición, Editorial McGraw-Hill, España, 1994,170.
55. Acevedo H., Vazquez F., Willoud R. "Determinación de Cadmio en Agua Potable por ICP-AES y Preconcentración enFlujo Continuo Utilizando una Resina Amberlita XAD-16. Com. CientíficasyTecnológicas. Universidad Nacional del Noroeste. Argentina, 2000,1-3.
56. Prodi L., Ballardini R., Gandolfi M.T.," *J. Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 2000, 136, 49.
57. Czarnik, A.W., "Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition", Chapter 1 in Supramolecular Chemistry, Fluorescence and Sensing, *Am. Chem. Soc.*,1993,1.
58. De Silva A. P., Gunaratne H. Q. N., Gunnlaugsson T., *Chem. Rev.*,1997, 97, 1515.
59. Fabbrizzii L. y Poggi A., *Chem. Soc. Rev.*, 1995,197.
60. Winnik F. M., *Chem. Rev.*,1993, 93, 587.
61. Duhamel, *J. Acc. Chem. Res.* 2006, 39, 953.
62. Ogawa, M. ; Momotake, A., *Tetrahed. Lett.*, 2004, 45, 8515.
63. Keyes-Baig, C.; Duhamel, J.; Wettig. S., *Langmuir* 2011, 27, 3361.
64. Yip, J.; Duhamel, J.; Bahun, G. J.; Adronov., *J. Phys. Chem. B.* 2010, 114, 10254.

65. Duhamel, J., *Langmuir* 2012, ASAP.
66. Abd-El-Aziza, A. S.; Dalgakiran, S.; Kucukkaya, I.; Wagner, B. D. *Electrochim. Acta* 2013, 89, 445.
67. Výprachtický, D.; Cimrová, V.; Kmínek, I.; Pavlacková, P.; *Macromol. Symp.* 2010, 295, 94.
68. Chen, H.; Hu, X.; Siu-Choon, N. G. *J. of Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.*, 2010, 48, 5562.
69. Li, C.; Numata, M.; Bae, A.; Sakurai, K.; Shinkai, S., *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 4548.
70. Boehm, H.P.; Setton, R.; Stumpp, E., *Carbon*, 1986, 24, 241.
71. Wang, B.C.; Wang, H.W.; Chang, J.C.; Tso, H.C.; Chou, Y.M., *J. Mol. Struct. Theochem.*, 2001, 540, 171.
72. Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E., *Carbon*, 2010, 48, 2127.
73. Guo, S., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 2644.
74. Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.S.; Dubonos, V., *Science*, 2004, 306, 666.
75. Bolotin, K.I.; Sikes, K.J.; Jiang, Z.; Klima, M.; Fudenberg, G.; Hone, J., *Solid State Commun.*, 2008, 146, 351.
76. T. Taychatanapat, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, *Nat Physics* 2011, 7, 621.
77. Rao, C.N.R.; Sood, A.K.; Subrahmanyam, K.S.; Govindaraj, A., *Angew. Chem.* 2009, 48, 7752.
78. Kuila, T.; Bose, S.; Mishra, A.K.; Khanra, P.; Kim, N.H.; Lee, J.H., *Mater Sci.*, 2012, 57, 1061.
79. Georgakilas, V.; Otyepka, M.; Bourlinos, A.B.; Chandra, V.; Kim, N.; Kemp, K.C.; Hobza, P.; Zboril, R.; Kim, K.S., *Chem. Rev.*, 2012, 112.
80. Chen, L.; Hernández, Y.; Müllen, X. K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 7640.
81. Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S.I.; Seal, S., *Prog. Mater. Sci.*, 2011, 56, 1178.

82. Park, S.; Ruoff, R.S., *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4, 217.
83. Li, D.; Kaner, R.B.; *Science* 2008, 320, 1170.
84. Losurdo, M.; Giangregorio, M.M.; Capezzuto, P.; Bruno, G., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 20836.
85. Wei, D.; Wu, B.; Guo, Y.; Yu, G.; Liu, Y., *Acc. Chem. Res.*, 2013, 46, 106.
86. Shvets, P.V.; Soon, J.M.; Verger, A.; Obratsov, A.N.; *J. Nanoelectron Optoelectron*, 2013, 8, 46.
87. Muñoz, R. ; Gómez-Aleixandre, C., *Chem. Vap. Dep.*, 2013, 19, 1.
88. Du, J. ; Tang, Y. ; Lewis, A. L. ; *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17982.
89. Onaca, O.; Enea, R.; Hughes, D. W., *Macromol. Biosci.*, 2009, 9, 129.
90. Wang, J.; Gu, Z., *J. Controlled Release*, 2011, 152, 49.
91. You, J.-O.; Auguste, D. T., *Biomaterials*, 2010, 31, 6859.
92. Jin, Y.; Ye, F.; Wu, C.; Chan Y.; Chiu, D. T., *Chem. Commun.*, 2012, 48, 3161.
93. Li, Y.; Zhang, G., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, 48, 3573.
94. Hummers, W.S.; Offeman, R.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339.
95. Lucena, R.; Simonet, B.M.; Cárdenas, S.; Valcárcel, M., *J. Chromatogr. A* 1218, 2011, 620.
96. Paredes, J.I.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascon, J.M., *Langmuir*, 25, 2009, 5957.
97. Qiu, C.; Zhou, H.; Yang, H.; Chen, M.; Guo, Y.; Sun, L., *J. Phys. Chem. C* 115, 2011, 10019.
98. Park, J.S.; Reina, A.; Saito, R.; Kong, J.; Dresselhaus, J, G.; Dresselhaus, M.S., *Carbon*, 47, 2009, 1303.
99. Perepichka, I.F.; Perepichka, D.F.; Meng, H.; Wudl, F. *Adv. Mater.* 2005, 17, 2281.
100. Acharya, A.; Mishra, R.; Roy, G.S. *Armen. J. Phys.* 2010, 3, 195.
101. Bachman, J.C.; Kaviani, R.; Graham, D.J.; Young Kim, Nocera, D.G.; Shao-Horn, Y.; *Nat. Commun.* 2015, 6, 1.

Article

# Synthesis and Characterization of Novel Polythiophenes Containing Pyrene Chromophores: Thermal, Optical and Electrochemical Properties

Bianca X. Valderrama-García <sup>1</sup>, Efraín Rodríguez-Alba <sup>1</sup>, Eric G. Morales-Espinoza <sup>1</sup>, Kathleen Moineau Chane-Ching <sup>2,3,\*</sup> and Ernesto Rivera <sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior Ciudad Universitaria, Mexico City 04510, Mexico; biancaxvg@msn.com (B.X.V.-G.); efrainhelio@gmail.com (E.R.-A.); erichsm536@yahoo.com.mx (E.G.M.-E.)

<sup>2</sup> Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC), 205, Route de Narbonne, Toulouse F-31077, France

<sup>3</sup> Institut National Polytechnique, Université de Toulouse, Université Paul Sabatier, Toulouse F-31077, France

\* Correspondence: kathleen.chane@lcc-toulouse.fr (K.M.C.-C.); riverage@unam.mx (E.R.); Tel.: +33-561-33-31-33 (K.M.C.-C.); +52-55-56-22-47-33 (E.R.)

Academic Editors: Scott Reed and Marino Resendiz

Received: 14 December 2015; Accepted: 25 January 2016; Published: 30 January 2016

**Abstract:** A novel series of pyrene containing thiophene monomers **TPM1–5** were synthesized and fully characterized by FTIR, MS, <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy; their thermal properties were determined by TGA and DSC. These monomers were chemically polymerized using FeCl<sub>3</sub> as oxidizing agent to give the corresponding oligomers **TPO1–5** and they were electrochemically polymerized to obtain the corresponding polymer films deposited onto ITO. All oligomers exhibited good thermal stability, with T<sub>10</sub> values between 255 and 299 °C, and T<sub>g</sub> values varying from 36 to 39 °C. The monomers showed an absorption band at 345 nm due to the S<sub>0</sub> → S<sub>2</sub> transition of the pyrene group, whereas the fluorescence spectra showed a broad emission band arising from the “monomer” emission at 375–420 nm. The obtained polymers exhibited two absorption bands at 244 and 354 nm, due to the polythiophene and the pyrene moieties, respectively. The fluorescence spectra of polymers showed a broad “monomer” emission at 380–420 nm followed by an intense excimer emission band at 570 nm, due to the presence of intramolecular pyrene-pyrene interactions in these compounds.

**Keywords:** polythiophene; pyrene; electrosynthesis; absorption; fluorescence

## 1. Introduction

In recent years, the synthesis and characterization of polymers containing heteroaromatic rings have been widely studied because of their potential in advanced optoelectronic applications [1–5]. Polythiophene (PT) has been considered one of the most promising  $\pi$ -conjugated polymers due to its high stability, ease of structural modification and controllable optical and electrochemical properties. At the beginning the applications of non-substituted polythiophene were very limited because of its insolubility in many organic solvents, due to its extended  $\pi$ -conjugated structure. Furthermore, alkyl chains have been incorporated into the thiophene units in order to obtain functional monomers able to yield soluble polymers. The poly(3-alkylthiophene)s resulted to be highly processable conducting polymers, whose solubility allowed their full characterization by spectroscopic methods [6]. The stability of poly(3-alkylthiophene)s in the doped state can be performed by introducing alkoxy chains. The incorporation of alkoxy groups into polythiophenes increases significantly their conductivity without decreasing their solubility in many organic solvents [7,8].

Most polythiophenes exhibit interesting optical properties such as thermochromism [9–11], ionochromism [10–12], photochromism [13], piezochromism [14] and biochromism [15]. Colour changes are mainly due to transitions from planar to twisted conformation of the polymer backbone and *vice versa*, which modifies the conjugation length, thereby causing a shift of the absorption bands in their UV-vis spectra [16]. In polymers containing alkoxy groups at 3-position of the thiophene rings, the lone pairs of the oxygen atom enter into conjugation with the polythiophene backbone, inducing a planar conformation, electronic mobility and a higher conductivity [17].

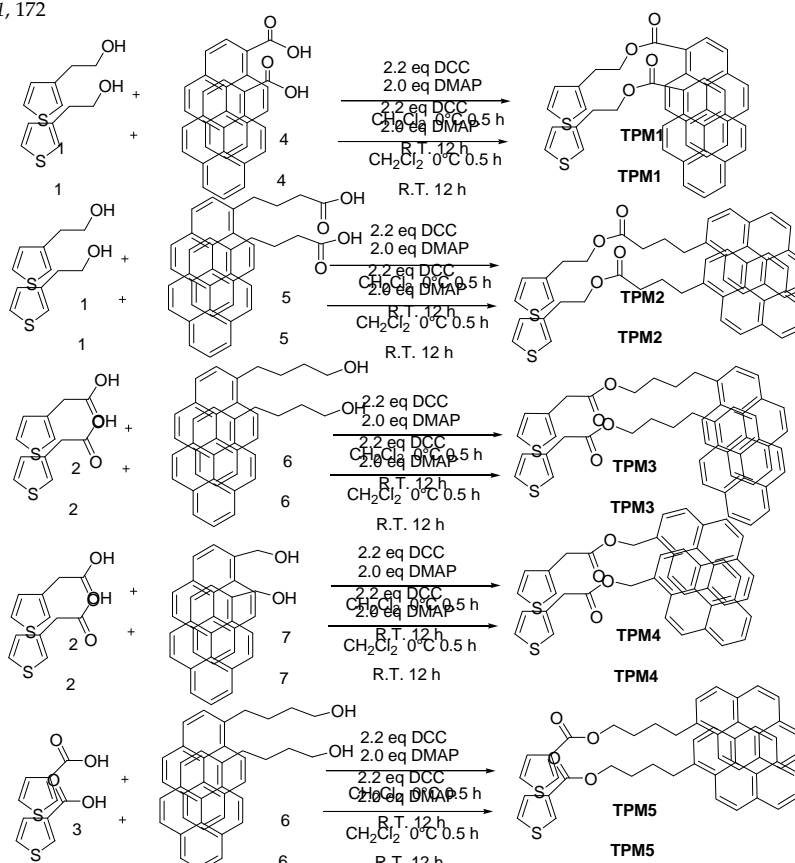
The chromic properties of substituted polythiophenes make them excellent prospects for light emitting diodes [18], gas sensors [19–21], biomedical applications [22], metal ions sensors [23,24], biosensors [25–28], and other related applications [29–31].

On the other hand, pyrene is a very useful fluorescent probe which has been widely employed for polymer labeling because it easily forms excimers. Moreover, pyrene exhibits a longer singlet lifetime than other chromophores, which favors the formation of excimers. The main photophysical properties of pyrene excimers have been discussed in detail by Winnik [32]. An excimer emission band appears if a pyrene molecule in the excited state associates with another in the ground state, after which a photon is delocalized over the conjugate to show a net change in the fluorescence spectrum profile. The resulting optical and photophysical properties provide us useful information about the molecular geometry, internal stacking of the pyrene groups and polymer interactions at long distance.

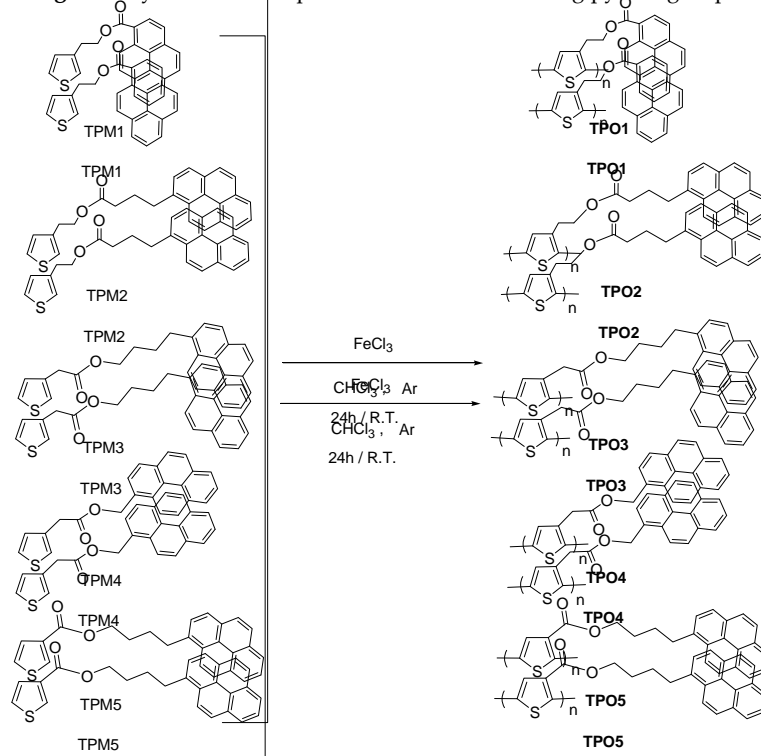
In our research group, we have synthesized and characterized a wide variety of  $\pi$ -conjugated polymers and oligomers containing pyrene units in their structure. We studied the effect of the internal stacking of the pyrene groups on the optical and photophysical properties [33–37]. Very recently, we carried out the incorporation of pyrene moieties into polythiophenes in order to obtain donor-acceptor systems for optical applications [29–31,38,39]. These polymers can be synthesized either by chemical or electrochemical methods. In fact, the electropolymerization offers many advantages over other synthetic approaches, such as the absence of catalyst, a direct deposition of a doped polymer film onto the electrode surface, *in situ* characterization and easy control of the thickness of the deposited film [14].

In this work, we report the synthesis and characterization of a novel series of thiophene monomers **TPM1–5** containing pyrene units and alkyl spacers linked by an ester group (Figure 1), which were chemically polymerized to give the corresponding oligothiophenes (Figure 2) and electrochemically polymerized to form polythiophenes (Figure 3). Monomers were fully characterized by FTIR, MS-Cl,  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy. In **TPM1** the carbonyl group is directly attached to the pyrene unit, in **TPM5** to the thiophene ring and in the other monomers (**TPM2**, **TPM3** and **TPM4**) the ester function is located in the middle of the flexible spacer, in order to study the effect of the position of the carbonyl group on the optical and electronic properties. The thermal properties were determined by TGA and DSC, and the optical properties were studied by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Regarding the oligomers, these compounds were characterized by MALDI-TOF, and their thermal properties were analyzed by TGA and DSC. Unfortunately, it was not possible to characterize them by NMR in solution because they resulted to be insoluble in many organic solvents, which can be due to the presence of the pyrene units that undergo the formation of aggregates. A similar behavior has been observed in other polymers with high pyrene content [38,40]. Concerning the electrochemically obtained polymers, they were studied by cyclic voltammetry in order to determine their oxidation and polymerization potentials. The optical properties of the obtained polythiophenes were studied by absorption and fluorescence spectroscopies in solid state. Due to their chromic properties, pyrene's ability to form excimers and oxygen sensitivity, these oligomers and polymers can be used as sensors or as luminescent materials in OLEDs [41–43].



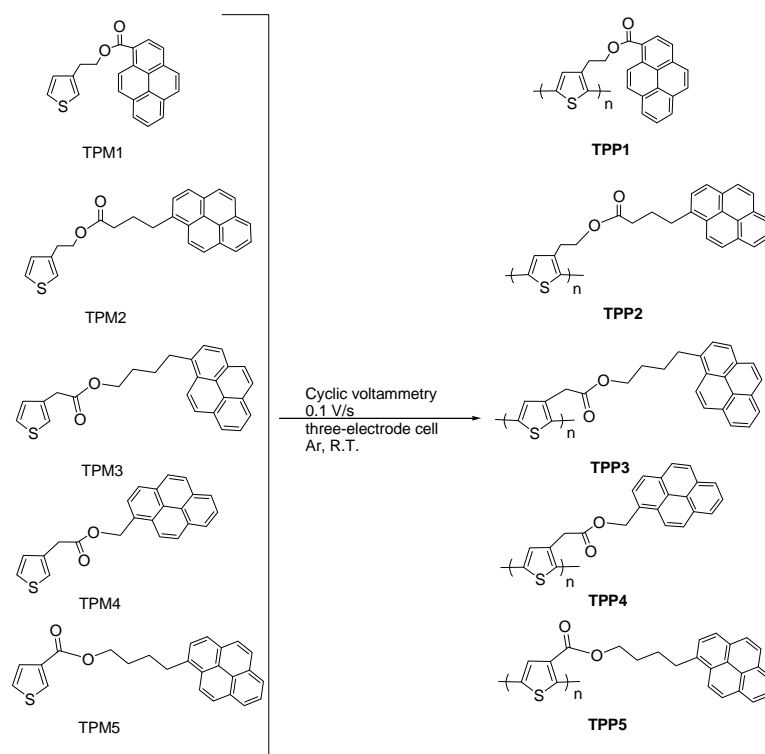


**Figure 1.** Synthesis of thiophene monomers containing pyrene groups.  
**Figure 1.** Synthesis of thiophene monomers containing pyrene groups.  
**Figure 1.** Synthesis of thiophene monomers containing pyrene groups.



**Figure 2.** Synthesis of the obtained oligothiophenes, where the n values for TPO1–TPO5 are 6, 8, 6, 5, and 8 respectively.  
**Figure 2.** Synthesis of the obtained oligothiophenes, where the n values for TPO1–TPO5 are 6, 8, 6, 5, and 8 respectively.  
**Figure 2.** Synthesis of the obtained oligothiophenes, where the n values for TPO1–TPO5 are 6, 8, 6, 5, and 8 respectively.





**Figure 3:** Electrochemical synthesis of polythiophenes containing pyrene units.

## 2. Results and Discussion

### 2.1. Spectroscopical Characterization

The obtained monomers were characterized by FTIR and NMR spectroscopies. In the FTIR spectra of these compounds (Figure 4), we can observe two bands at 3106 and 3026  $\text{cm}^{-1}$  due to the C-H bonds of the pyrene unit and the thiophene ring, respectively. Moreover, we can perceive two bands at 2930 and 2850  $\text{cm}^{-1}$  due to asymmetric vibration of  $\text{CH}_2$  groups, as well as another band at 1723  $\text{cm}^{-1}$  attributed to the C=O bond (stretching) of the ester, followed by a band at 1643  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to C=C bonds of the aromatic rings. In addition, we can see two bands at 1255 and 1197 due to C-O bond of the ester. Finally, two prominent bands at 838 and 742  $\text{cm}^{-1}$  arising from C-H (out of plane) were also observed.

The  $^1\text{H-NMR}$  spectra of monomers in  $\text{CDCl}_3$  solution are shown in the Supplementary Materials (Schemes S1–S5 in Supplementary Materials). As we can see, all spectra show a multiplet at  $\delta$ : 7.85–9.20 ppm, due to the protons of the pyrene unit, followed by a double doublet at 7.51 ppm with  $J \equiv 4.6$  Hz assigned to proton  $\text{H}^5$  of the thiophene ring. A doublet at 7.21 ppm, attributed to proton  $\text{H}^2$  with  $J \equiv 4.7$  Hz and a double doublet at 7.04 with  $J \equiv 4.9$  Hz corresponding to proton  $\text{H}^4$  of thiophene were also observed. In the aliphatic region, we can perceive the signals due to protons of the  $\text{CH}_2$  groups of the aliphatic segment and those arising from the protons of  $\text{OCH}_2$  groups, which appear between 3–4 ppm.

In the  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of monomers, we can notice four signals at 155, 138, 118 and 96 ppm, due to carbons of the thiophene ring  $\text{C}^2$ ,  $\text{C}^3$ ,  $\text{C}^4$ , and  $\text{C}^1$ , respectively. In the aromatic region, we observed the signals corresponding to carbons of pyrene unit (16 carbons), which appeared between 134–120 ppm. The signal of  $\text{OCH}_2$  protons can be seen at 65 ppm, as well as a series of peaks between 28–36 ppm attributed to the methylene groups  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  of the aliphatic chain.

All monomers were chemically polymerized using  $\text{FeCl}_3$  as oxidizing agent to give the corresponding oligomers and electrochemically polymerized to give a series of polymers, which were characterized by FTIR. The polymerization reaction conditions are described in the experimental section. The FTIR spectra of TPM5, TPO5, and TPP5 are illustrated in Figure 4. The polymerization was confirmed by FTIR spectroscopy; the obtained oligomers and polymers exhibited the same bands

were characterized by FTIR. The polymerization reaction conditions are described in the experimental section. The FTIR spectra of TPM5, TPO5, and TPP5 are illustrated in Figure 4. The polymerization was confirmed by FTIR spectroscopy; the obtained oligomers and polymers exhibited the same bands as their precursor monomers. However, we can observe a decrease in intensity of bands at 3106, 3106, 3026, 3026 and due to the disappearance of the C-H bonds present in the thiophene ring of the monomer to form the new C-C bonds of the polymer, which confirmed that the polymerization reaction took place. Moreover, the bands at 838 and 742  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, out of plane) diminished in intensity.

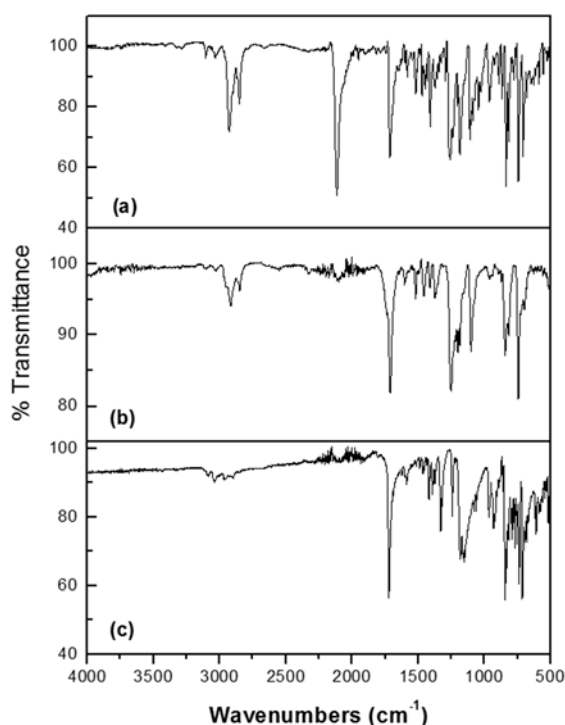


Figure 4. FTIR spectra (a) monomer TPM5; (b) oligomer TPO5 and (c) polymer TPP5.

## 2.2. Thermal Properties

The thermal stability of the compounds was determined by thermogravimetric analysis (TGA). The melting point as well as the glass transition temperature ( $T_g$ ) were measured with a Differential Scanning Calorimeter (DSC). The thermal properties of monomers and oligomers are summarized in Table 1.

Table 1. Thermal properties of monomers and oligomers.

Compound	m.p. (°C)	Compound	m.p. (°C)/ $T_g$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	Degradation (°C)	% W <sub>t</sub> Remaining
Compound	m.p. (°C)	Compound	m.p. (°C)/ $T_g$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	Degradation (°C)	% W <sub>t</sub> Remaining
TPM1	117.6	TPO1	>250/38.8	292.6	310–348	3.33
TPM2	66	TPO2	>250/36.0	299.3	310–330	12.16
TPM3	83.3	TPO3	>250/39.1	272.7	277–347	12.14
TPM4	67.7	TPO4	>250/36.1	253.9	260–315	38.81
TPM5	96	TPO5	>250/37.9	272.2	313–374	4.65

Concerning the melting points of the monomers, we can notice that the melting point of TPM1 is higher than that of the others compounds, this might be due to a structural arrangement or stacking of the pyrene units, which provides higher crystallinity to the molecule. In the case of the oligomers, we can observe that their  $T_g$  values are very similar (between 36 and 39 °C), and they are thermally stable above 250 °C.

TGA thermograms of the obtained oligomers are shown in Figure 5. The decomposition profile of these compounds are very similar to that reported for polythiophene itself [44], leaving between 3.3–38.7 wt % of remains after having heated up to 400 °C. This can be due to the rigidity of the TPO1–5 backbone. The thermograms exhibited drastic degradation above 260 °C with  $T_{10}$  values between 256–299 °C. Similarly, TPO1 and TPO2 resulted to be thermally more stable with  $T_{10}$  values between 293–299 °C, showing degradation beyond 300 °C.

TGA thermograms of the obtained oligomers are shown in Figure 5. The decomposition profile of these compounds are very similar to that reported for polythiophene itself [44], leaving between 3.3–38.7 wt % of remains after having heated up to 400 °C. This can be due to the rigidity of the TPO15 backbone. The thermograms exhibited drastic degradation above 260 °C with T<sub>10</sub> values of 17 between 256–299 °C. Similarly, TPO1 and TPO2 resulted to be thermally more stable with T<sub>10</sub> values between 293–297 °C, showing degradation beyond 300 °C.

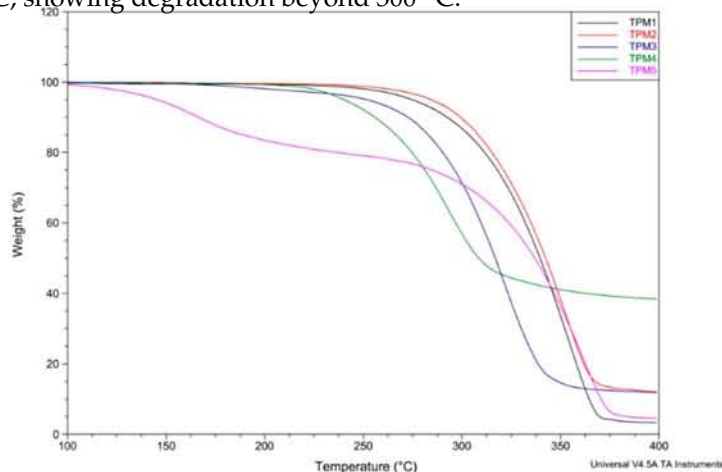


Figure 5. TGA curves of the oligomers TPO1–5.

### 2.3. Optical Properties of the Monomers

The optical properties of the monomers were studied in fresh CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution by absorption and fluorescence spectroscopy; the results are summarized in Table 2. The UV-vis and fluorescence spectra of the monomers are shown in Figures 6 and 7, respectively. It has been verified that the Beer-Lambert law applies for the used concentrations. For all compounds, a pyrene concentration of  $5.0 \times 10^{-7}$  M was used, the slit widths of the excitation and emission monochromators were equalled to 2 and 1 nm, respectively.

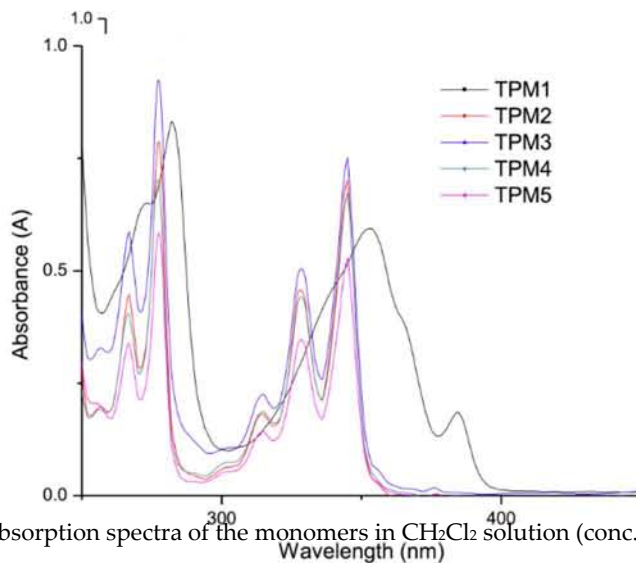
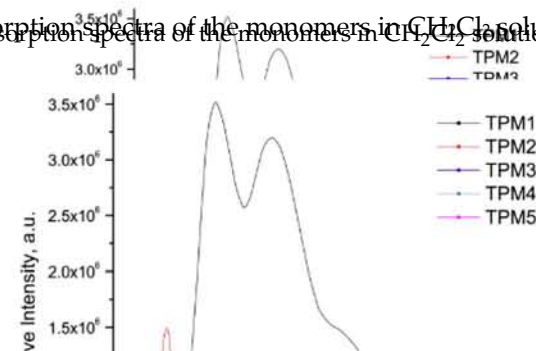
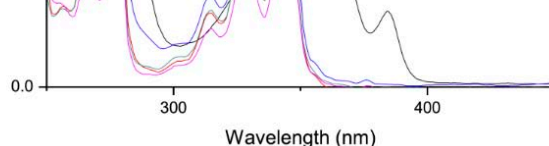


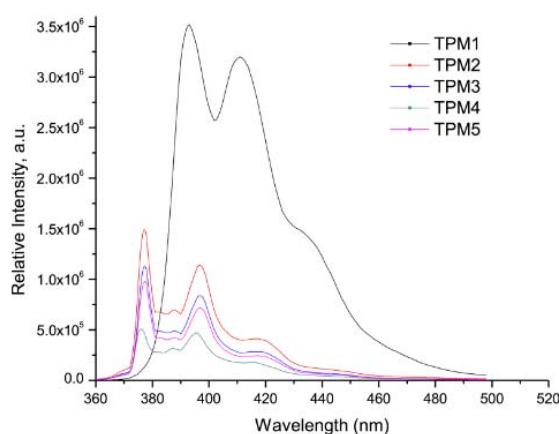
Figure 6. Absorption spectra of the monomers in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (conc.  $1.0 \times 10^{-5}$  M).

Figure 6. Absorption spectra of the monomers in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution (conc.  $1.0 \times 10^{-5}$  M).





**Figure 6.** Absorption spectra of the monomers in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (conc.  $1.0 \times 10^{-5}$  M).



**Figure 7.** Emission spectra of the monomers in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (conc.  $5 \times 10^{-7}$  M).

**Table 2.** Optical properties of the monomers.

Compound	Absorption ( $\lambda$ nm)	Cut off (nm)	Emission (nm)	Cut off (nm)
TPM1	353	450	391–440 <sup>a</sup>	500
TPM2	345	450	377–416 <sup>a</sup>	500
TPM3	345	450	377–416 <sup>a</sup>	500
TPM4	345	450	377–416 <sup>a</sup>	500
TPM5	345	450	377–416 <sup>a</sup>	500

<sup>a</sup> “Monomer” emission.

The absorption spectra of the monomers in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (Figure 6) exhibited a well-structured absorption band at  $\lambda = 345$  nm, due to the  $S_0 \rightarrow S_2$  transition of the pyrene units. Since the  $S_0 \rightarrow S_1$  transition band of this chromophore has a very low intensity and appears at 375 nm, for practical purposes all monomers were excited at  $\lambda = 345$  nm in order to get good quality emission spectra. As we can observe, monomer **TPM1** exhibited a red shifted  $S_0 \rightarrow S_2$  absorption band ( $\lambda = 353$  nm), due to the electron-withdrawing effect of the carbonyl group directly linked to the pyrene unit. In addition, this band shows a significant broadening, which reveals the presence of intramolecular pyrene-thiophene interactions in the ground state. This can be attributed to the short alkyl spacer and the presence of the carbonyl group linked to pyrene. All these monomers exhibited molar extinction coefficient values of  $\epsilon = 39,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at  $\lambda = 345$  nm, very similar to that reported for pyrene itself in THF solution ( $\epsilon = 45,000 \pm 10,000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

The fluorescence spectra of the monomers are shown in Figure 7. As we can see, all compounds exhibited a broad “monomer” emission band at 377–440 nm, which arises from the  $S_1 \rightarrow S_0$  transition of pyrene in the non-associated state [32]. It is worth to point out that monomer **TPM1** shows a higher intensity emission band compared to those of the other monomers. Besides, this monomer exhibits emission beyond 450 nm, a wavelength where pyrene does not emit (discrete excimer emission). Taking into account these results jointly with those obtained by absorption spectroscopy, we can affirm that we have the presence of intramolecular pyrene-thiophene interactions in this monomer. Except for **TPM1**, no excimer emission was observed for the other monomers. It is evident that the optical properties of these monomers are mainly dominated by the pyrene unit.

#### 2.4. Optical Properties of the Polymers

The optical properties of the oligomers were also studied by absorption and fluorescence spectroscopy in solid state. For that purpose, thin films were prepared with the oligomers by deposition of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions on ITO/glass plates and the samples were excited at  $\lambda_{\text{exc}} = 360$  nm. The results



optical properties of these monomers are mainly dominated by the pyrene unit.

## 2.4. Optical Properties of the Polymers

The optical properties of the oligomers were also studied by absorption and fluorescence spectroscopy in solid state. For that purpose, thin films were prepared with the oligomers by deposition of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solutions on ITO/glass plates and the samples were excited at  $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$ . The results are summarized in Table 3. The UV-vis and emission spectra of the polymers are shown in Figures 8 and 9, respectively.

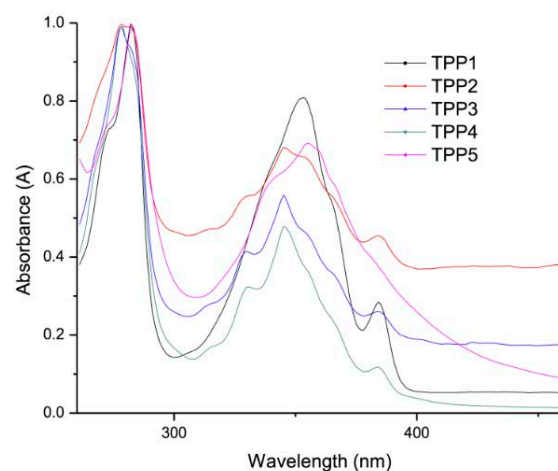


Figure 8. Normalized absorption spectra of the polymers in thin film deposited on ITO/glass. 8 of 17

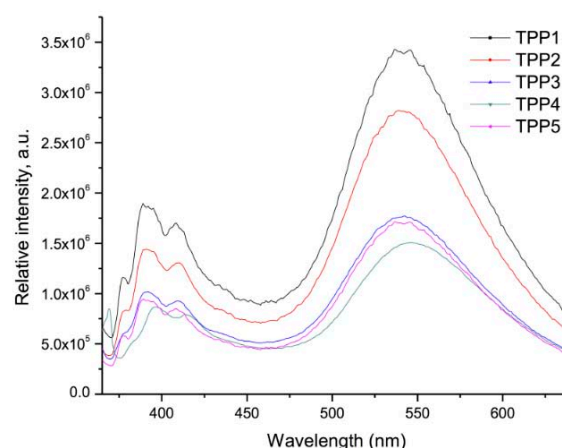


Figure 9. Emission spectra of the polymer films deposited on ITO/glass.

Table 3. Optical properties of the polymers deposited on ITO/glass:

Compound	Absorption ( $\lambda \text{ nm}$ )	Cut off (nm)	Emission ( $\lambda \text{ nm}$ ) $\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$	Cut off (nm)
TPP1	275 <sup>b</sup> , 335 <sup>a</sup>	450	388 <sup>c</sup> , 409 <sup>c</sup> , 545 <sup>d</sup>	640
TPP2	273 <sup>b</sup> , 345 <sup>a</sup>	450	391 <sup>c</sup> , 410 <sup>c</sup> , 539 <sup>d</sup>	640
TPP3	273 <sup>b</sup> , 345 <sup>a</sup>	450	389 <sup>c</sup> , 409 <sup>c</sup> , 543 <sup>d</sup>	640
TPP4	274 <sup>b</sup> , 345 <sup>a</sup>	450	397 <sup>c</sup> , 413 <sup>c</sup> , 543 <sup>d</sup>	640
TPP5	275 <sup>b</sup> , 357 <sup>a</sup>	450	390 <sup>c</sup> , 409 <sup>c</sup> , 544 <sup>d</sup>	640

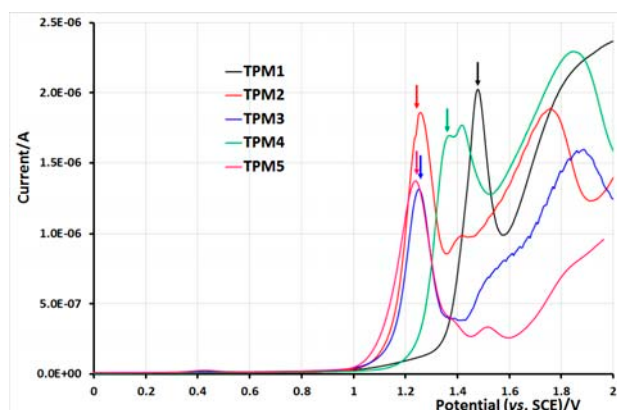
<sup>a</sup>: absorption band of the pyrene; <sup>b</sup>: absorption band of the polythiophene backbone; <sup>c</sup>: monomer emission; <sup>d</sup>: excimer emission.

The absorption spectra of polymers TPP1-5 are illustrated in Figure 8. As we can see, all polymers exhibited an absorption band at  $\lambda = 275 \text{ nm}$  corresponding to  $S_0 \rightarrow S_1$  transition of the polythiophene backbone, which adopts a semi-twisted conformation, followed by a broad band at  $\lambda = 350 \text{ nm}$  due to the  $S_0 \rightarrow S_2$  transition of the pyrene groups. This broadening is a clear indication of the existence of intramolecular pyrene-pyrene interactions in the polymers, which was further confirmed by fluorescence spectroscopy. On the other hand, the emission spectra of the polymers (Figure 9) showed a well structured “monomer” emission band at  $ca. \lambda = 390\text{--}410 \text{ nm}$  followed by a very intense broad excimer band at  $\lambda = 545 \text{ nm}$ , which reveals the presence of intramolecular pyrene-pyrene interactions. It is evident that the alkyl spacers jointly with the coiling of the polymer backbone allow pyrene units to encounter even at long distance.

(Figure 9) showed a well structured “monomer” emission band at *ca.*  $\lambda = 390\text{--}410$  nm followed by a very intense broad excimer band at  $\lambda = 545$  nm, which reveals the presence of intramolecular pyrene-pyrene interactions. It is evident that the alkyl spacers jointly with the coiling of the polymer backbone allow pyrene units to encounter even at long distance.

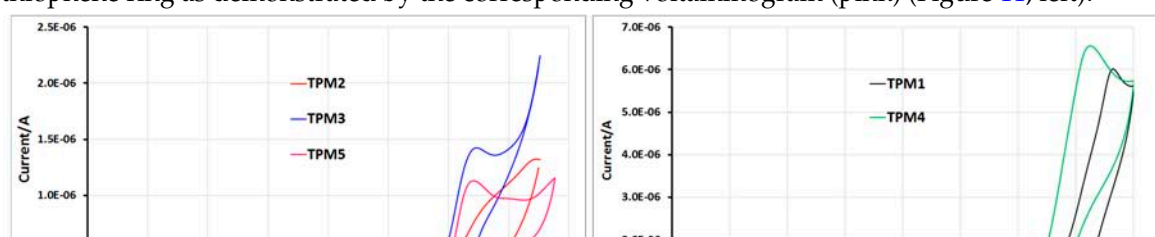
### 2.5. Electrochemical Properties of Monomers and Polymers

During oxidation of the monomers, firstly we can observe the reversible oxidation peak of pyrene as reported in the literature [45]. At higher potential, the thiophene moiety was irreversibly oxidized leading to a classical electropolymerization due to a coupling process of the heterocycles (Figure 10). This was evidenced by square wave voltammetry (SWV), whose main advantage is an excellent sensitivity and the rejection of background currents. For each monomer, we can observe a narrow SWV signal of the reversible oxidation of the pyrene unit, followed by a larger signal due to irreversible oxidation of thiophene. The influence of the molecular structure on the potential oxidation value is illustrated in Figure 10. In monomers **TPM2**, **TPM3** and **TPM5**, the pyrene moiety is linked to the ester function via an alkyl chain bearing from 3 to 4 carbon atoms. In that case, the pyrene oxidation was recorded at  $E_{1/2} = 1.25$  V/SCE and the thiophene oxidation was measurable from 1.4 V/SCE. In monomer **TPM1**, the pyrene moiety was in direct conjugation with the ester function, which resulted in a shift of the oxidation potential value of pyrene to a higher potential about  $E_{1/2} = 1.48$  V/SCE. At this potential, the oxidation of thiophene was initiated and developed more largely above 1.6 V/SCE. Monomer **TPM4** showed an intermediate situation with only one carbon atom between the pyrene ring and the ester function. Here, the pyrene unit was oxidized at  $E_{1/2} = 1.35$  V/SCE; immediately above this potential, the oxidation of thiophene can be seen.



**Figure 10.** Square wave voltammograms of the monomers in 0.1 M TBA·PF<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pt electrode, vs. SCE, scan speed 100 mV/s. Peaks relative to pyrene oxidation are indicated by thin arrows.

The cyclic voltammogram (CV) under standard conditions (0.1 M TBA·PF<sub>6</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pt, SCE, scan speed 200 mV·s<sup>-1</sup>) exhibited several oxidation features. For **TPM2**, **TPM3** and **TPM5**, on the first scan, we could distinguish the oxidation signal of pyrene followed by that of thiophene. As in the previous case, the oxidation of pyrene occurred at the same potential of 1.25 V/SCE (Figure 11 left). When the sweep was pursued until 1.5 V/SCE, we could see the oxidation signal of thiophene for **TPM2**, where the thiophene ring being attached to the ester function through a 2-carbon linker, the ester function had a weak influence on the oxidation potential of the heterocycle ring, which was oxidized just after the pyrene moiety, so that both oxidation signals are fused (see the red curve in Figure 11 left). On the contrary, in monomer **TPM5**, the thiophene ring was in direct conjugation with the ester function. The withdrawing effect of the ester resulted in a higher oxidation potential of the thiophene ring as demonstrated by the corresponding voltammogram (pink) (Figure 11, left).

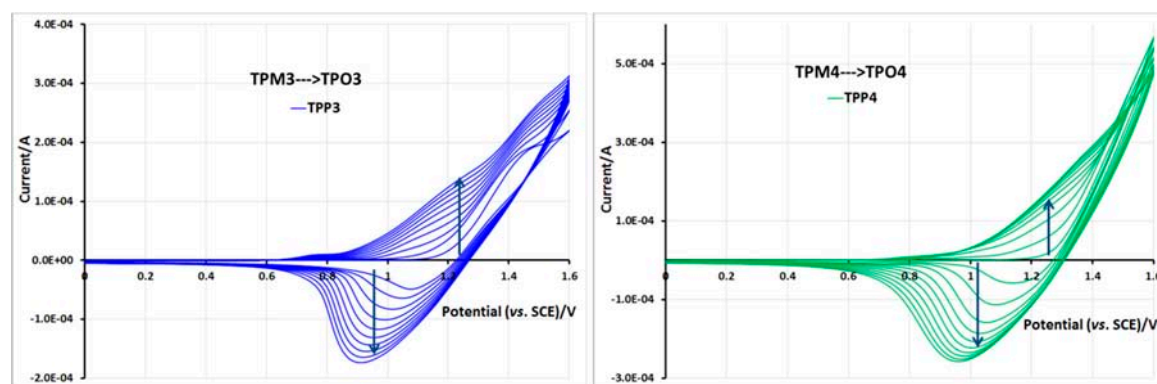






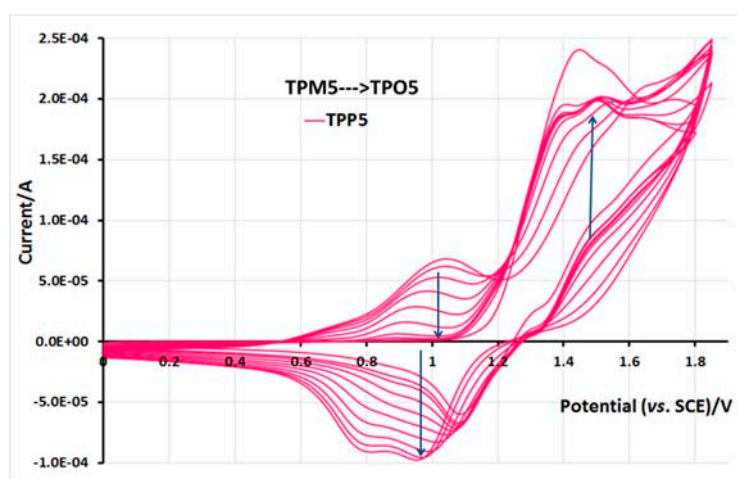
**Figure 12.** Influence of the potential range on the thickness and electroactivity of the formed film in 0.1 M TBA·PF<sub>6</sub> and 5 × 10<sup>-3</sup> M of **TPM2** (left) and **TPM1** (right) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ITO electrode, vs. SCE, scan speed 100 mV/s, 6 and 4 first cycles, respectively.

Monomers **TPM3** and **TPM4** behaved similarly since their thiophene units are separated from the ester function by only one carbon atom (Figure 13). In both cases, 1.6 V/SCE as the upper potential limit is a suitable value to obtain satisfactory growing films. The current values increased regularly from one cycle to another and the films exhibited electroactivity between 0.8 and 1.2 V/SCE that means, in a narrower range than for the two preceding polymers.



**Figure 13.** Film formation during cycling in 0.1 M TBA·PF<sub>6</sub> and 5 × 10<sup>-3</sup> M of **TPM3** (left) and **TPM4** (right) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and electroactivity of the corresponding polymer films. ITO electrode, potential vs. SCE, scan speed 100 mV/s. 10 first cycles.

For monomer **TPM5**, the potential sweep must be pursued up to 1.8 V/SCE to get good quality films; this high potential is necessary because of the electro-withdrawing effect of the ester function directly linked to the thiophene ring. In the voltammogram (Figure 14) recorded during the electropolymerization, we can clearly see the electroactivity of the formed polythiophene in the range of 0.6–1.2 V/SCE, then we can distinguish the redox signal of the pyrene group at ca. 1.0–1.5 V/SCE, and at higher potential the oxidation signal of the thiophene ring. It should be noted that despite the high oxidation potential value of thiophene, the formed film exhibits a very good electroactivity; this is especially the highly oxidizing potential value of 1.8 V/SCE, which is a very good macroscopically seen by the color change of the polymer films in neutral state, which have a color between transparent and light yellow, whereas the oxidized polymer films adopt a color between yellow and orange.



**Figure 14.** Film formation during cycling in 0.1 M TBA·PF<sub>6</sub> and 5 × 10<sup>-3</sup> M of **TPM5** in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and electroactivity of the corresponding polymer film. ITO electrode, potential vs. SCE, scan speed 100 mV/s. 10 first cycles.

The most important point here is that, for all monomers, even if pyrene was submitted to redox process during the formation of the film, this chromophore did not interfere in the electropolymerization process. This feature allowed us to synthesize polythiophene films bearing pyrene units on surface by electrochemical means. Since the electroactivity potential range of the polythiophene ring is very different of that of pyrene, the polymers can be held in their oxidized or neutral state without affecting the redox state of pyrene.

To clarify this point we made a comparison between the voltammograms of the TPM polymers and non-substituted pyrene [46]. This chromophore shows two oxidation anodic peaks at 1.338



electropolymerization process. This feature allowed us to synthesize polythiophene films bearing pyrene units on surface by electrochemical means. Since the electroactivity potential range of the polythiophene ring is very different of that of pyrene, the polymers can be held in their oxidized or neutral state without affecting the redox state of pyrene.

To clarify this point we made a comparison between the voltammograms of the TPM polymers and non-substituted pyrene [46]. This chromophore shows two oxidation anodic peaks at 1.338 (middle intensity) and 1.572 V (intense) with higher potential values than those found for our synthesized monomers **TPM2–4** (1.25 V), where the pyrene unit is not directly linked to the ester. By contrast, in **TPM1** the pyrene oxidation potential was shifted to 1.48 because it is directly attached to the ester. The cyclic voltammetry of non-substituted pyrene shows also two discrete anodic reduction peaks at 0.616 and 0.790 V, whereas TPM monomers exhibit more intense cathodic reduction peaks between 0.8 and 1.2 V. By comparing the cyclic voltammograms of the TPM monomers with that of pyrene itself, we confirm that the thiophene moiety exhibits higher electroactivity towards polymerization.

### 3. Experimental Section

#### 3.1. Apparatus

FTIR spectra of the monomers and polymers were recorded on a 510 P spectrometer (Nicolet, Madison, WI., USA) in solid state.  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of all compounds were carried out in  $\text{CDCl}_3$  solution, in a Bruker Avance 300 spectrometer (Bruker, Coventry, UK), operating at 300 MHz and 75 MHz for  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ , respectively. Molecular weights of the monomers were determined by mass spectrometry using a chemical ionization technique in a Bruker-Microflex spectrometer (Bruker, Coventry, UK).

For the oligomers, the molecular weights were determined by MALDI-TOF<sup>+</sup> in positive mode, using *trans*-2-[3-(4-*t*-butyl-phenyl)-2-methyl-1,2-propenylidene]malonitrile (DCTB) as matrix in a Bruker-Microflex mass spectrometer. The mass spectrometry analysis showed the molecular ion peaks [ $\text{M}^+$ ] with the corresponding  $m/z$  values for each molecule.

The thermal stability of the compounds was determined by thermogravimetric analysis (TGA) and conducted on a Hi-Res TGA 2950 Instrument (TA Instruments, New Castle, DE, USA). The melting point of monomers and oligomers as well as the glass transition temperature ( $T_g$ ) were measured with a Differential Scanning Calorimeter (MDSC) TA Instruments 2920 (TA Instruments).

Absorption spectra of the monomers in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  solution (spectrometric grade, concentration  $1 \times 10^{-5}$  M) were recorded on a Varian Cary 1 Bio UV-vis spectrophotometer (Agilent Technologies, Les Ulis, France) model 8452A. Fluorescence spectra corrected for emission detection were recorded on a LS-100 steady-state instrument (Photon Technology International, London, ON, Canada) equipped with a continuous UXL-75Xe Xenon arc lamp (Ushio, Cypress, CA, USA) and a PTI 814 photomultiplier detection system. The slit widths on the excitation and emission monochromators were equaled to 2 and 1 nm, respectively, for the monomers, and 4 and 9 for the polymers. Each solution was excited at  $\lambda = 345$  nm using a 1 cm quartz cell. For all monomers, a concentration of  $5 \times 10^{-7}$  M was employed in order to obtain an absorbance value of 0.05 at  $\lambda = 345$  nm, to avoid any inner filter effect [47].

Cyclic voltammetry measurements were performed with an Autolab PGSTAT100 potentiostat controlled by GPES 4.09 software (HORIBA Jobin Yvon SAS, Longjumeau, France). All experiments were carried out at room temperature ( $298 \pm 2$  K), in a homemade airtight three-electrode cell connected to a vacuum/argon line. Cyclic voltammograms were recorded at a scan rate of 100 mV/s on Pt and the obtained polymers were deposited on ITO on glass plates (0.8 cm  $\times$  5.0 cm) at 200 mV/s. ITO/glass plates were purchased from SOLEMS and consisted of 100 nm thickness ITO (25–35 ohms) deposited on glass (1.1 mm thick).

### 3.2. Chemicals

*N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC, 99%) and 4-dimethylaminopyridine (DMAP) (99%), 1-pyrenemethanol, 3-thiopheneacetic acid 98%, 3-thiopheneethanol, 1-pyrenebutyric acid, 1-pyrenecarboxylic acid 98%, thiophene carboxylic acid, and FeCl<sub>3</sub> were purchased from Sigma Aldrich (Mexico City, Mexico) and used as received. Dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), n-hexane and chloroform (CHCl<sub>3</sub>) were purchased from Tecsiquim (Mexico City, Mexico). Chloroform, used in the polymerizations was distilled over calcium hydride (CaH<sub>2</sub>) in order to remove traces of water.

### 3.3. Electrochemical Polymerization

A saturated calomel electrode (SCE) separated from the solution by a bridge compartment was used as the reference electrode. The counter electrode was a platinum wire of ca. 1 cm<sup>2</sup> apparent surface. For electrochemical examination of the monomers, the working electrode was a platinum microdisk (radius = 0.25 mm). The platinum electrode was polished prior to use in a rotatory plate. Then it was rinsed with acetone and dried with a tissue. For the electropolymerization, the working electrode was an ITO coated glass (active surface = 1 cm<sup>2</sup>). The ITO/glass electrode was sonicated in acetonitrile, then rinsed with ethanol, and allowed to dry at room temperature in a dust-free atmosphere before using it. The monomer solution concentration used during electrochemical studies was typically 5 × 10<sup>-3</sup> M. The electrolyte solution consisted of 0.10 M Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (electrochemical grade from Fluka) in anhydrous CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Aldrich 99.8%, <0.001% H<sub>2</sub>O). CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (HPLC grade) was used as received and transferred via a syringe under nitrogen. All the solutions were degassed with high purity argon, which was pre-saturated with the solvent before entering the cell. The useful potential range for the electrolytic medium was from 2 V to -2.5 V. Ferrocene (Fc) was employed as an internal reference to ensure the accuracy of the calomel reference electrode. The Fc<sup>+</sup>/Fc couple in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> was regularly checked, and a constant value of 0.45 V/SCE was measured. All potentials were referenced relative to the saturated calomel electrode.

### 3.4. Synthesis of the Monomers

#### General Synthesis

The appropriate thiophene alcohol (0.82 mmol), the selected carboxylic acid (1.23 mmol), DCC (2.46 mmol) and DMAP (2.05 mmol) were dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 mL) at 0 °C for 30 min. The resulting mixture was stirred at room temperature for 12 h under inert atmosphere. The suspension was filtered in order to remove DCU formed during the reaction, and the filtrates were concentrated under reduced pressure at 45 °C. The crude product was purified by column chromatography in silica gel, using *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:5) and then pure CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as eluent to give the desired product **TPM1** (Figure 1). All monomers were characterized by <sup>1</sup>H- and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy and the spectra are included in the Supplementary Materials.

**2-(Thiophen-3-yl)ethylpyrene-1-carboxylate (TPM1):** 3-Thiopheneethanol (0.105 g, 0.82 mmol), 1-pyrenecarboxylic acid (0.302 g, 1.23 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) and DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol). Light yellow powder. Yield: 87%. MS-Cl: *m/z* = 356.0. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Scheme S1) δ: 7.85–9.2 (m, 9H, Py), 7.37 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 4.9, 3.0 Hz), 7.21 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J* = 4.7 Hz), 7.15 (dd, 1H, H<sup>4</sup>, *J* = 4.9, 1.3 Hz), 4.76 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz), 3.26 (t, 2H, *J* = 6.8 Hz). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Scheme S1-1): 168.09 (C=O), 155.31 (C<sup>2</sup>, Thioph), 138.38 (C<sup>3</sup>, Thioph), 117.89 (C<sup>4</sup>, Thioph), 96.24 (C<sup>1</sup>, Thioph), 134.41, 131.19, 131.09, 130.46, 129.72, 129.51, 128.47, 127.25, 126.40, 126.38, 126.27, 125.91, 124.98, 124.24, 123.71, 121.94 (C<sub>Py</sub>), 65.23 (OCH<sub>2</sub>), 29.94 (CH<sub>2</sub>).

**2-(Thiophen-3-yl)ethyl 4-(pyren-1-yl)butanoate (TPM2):** 3-Thiopheneethanol (0.105 g, 0.82 mmol), 1-pyrenebutyric acid (0.355 g, 1.23 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) and DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol). White powder. Yield: 82%. MS-Cl: *m/z* = 398.1. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, ppm) (Scheme S2) δ (ppm): 7.82–8.32 (m, 9H, Py), 7.23 (dd, 1H, H<sup>5</sup>, *J* = 4.7, 3.1 Hz), 7.01 (d, 1H, H<sup>2</sup>, *J* = 4.6 Hz), 6.95 (dd, 1H,

$H^4$ ,  $J = 4.9$ , 1.1 Hz), 4.31 (t, 2H,  $H^6$ ,  $J = 7.0$  Hz), 3.37 (t, 2H,  $H^\alpha$ ,  $J = 6.6$  Hz), 2.96 (t, 2H,  $H^6$ ,  $J = 6.9$  Hz), 2.49 (t, 2H,  $H^8$ ,  $J = 7.2$  Hz), 2.09–2.30 (m, 2H,  $H^7$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm) (Scheme S2-1): 174.17 (C=O,  $C_a$ ), 155.30 ( $C^2$ , Thioph), 138.28 ( $C^3$ , Thioph), 124.57 ( $C^4$ , Thioph), 116.61 ( $C^1$ , Thioph), 137.38, 136.38, 130.04, 126.81, 126.47, 126.16, 125.81, 125.57, 125.54, 124.98, 124.57, 124.24, 122.71, 121.74 ( $C_{\text{Py}}$ ), 63.02 ( $\text{OCH}_2$ ,  $C_b$ ), 36.17, 34.38, 30.45, 23.47 ( $\text{CH}_2$ ,  $C_c$ ), 33.36 (Py- $\text{CH}_2$ ).

**4-(Pyren-1-yl)butyl 2-(thiophen-3-yl)acetate (TPM3):** 3-Thiopheneacetic acid (0.110 g, 0.78 mmol), 1-pyrenebutanol (0.224 g, 0.82 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) and DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol). Light yellow powder. Yield: 76%, MS-Cl:  $m/z = 398.1$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm) (Scheme S3)  $\delta$  (ppm): 7.85–8.3 (m, 9H, Py), 7.24 (dd, 1H,  $H^5$ ,  $J = 4.9$ , 3.1 Hz), 7.12 (d, 1H,  $H^2$ ,  $J = 4.7$  Hz), 7.00 (d, 1H,  $H^4$ ,  $J = 4.9$ , 1.3 Hz), 4.15 (dt, 2H,  $J = 14.3$ , 6.8 Hz), 3.64 (s, 2H,  $H^\alpha$ ), 3.36 (t, 2H,  $H^6$ ,  $J = 7.5$  Hz), 1.87 (m, 2H,  $H^8$ ), 1.27 (t, 2H,  $H^9$ ,  $J = 7.1$  Hz).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm) (Scheme S3-1): 171.28 (C=O,  $C_a$ ), 156.21 ( $C^2$ , Thioph), 136.38 ( $C^3$ , Thioph), 133.77 ( $C^4$ , Thioph), 115.52 ( $C^1$ , Thioph), 131.55, 131.00, 129.99, 128.71, 128.57, 127.61, 127.41, 127.33, 126.76, 125.95, 125.79, 125.14, 125.02, 124.91, 124.84, 123.37 ( $C_{\text{Py}}$ ), 64.85 ( $\text{OCH}_2$ ,  $C_b$ ), 36.04, 33.09, 28.69, 28.15 ( $\text{CH}_2$ ).

**Pyren-1-ylmethyl 2-(thiophen-3-yl)acetate (TPM4):** 3-Thiopheneacetic acid (0.110 g, 0.78 mmol), 1-pyrenemethanol (0.190 g, 0.82 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) and DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol). Beige powder. Yield: 65%, MS-Cl:  $m/z = 356$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm) (Scheme S4):  $\delta$  (ppm): 8.02–8.24 (m, 9H, Py), 7.23 (dd, 1H,  $H^5$ ,  $J = 4.6$ , 3.1 Hz), 7.15 (d, 1H,  $H^2$ ,  $J = 3.2$  Hz), 7.04 (dd, 1H,  $H^4$ ,  $J = 4.9$ , 1.3 Hz), 5.85 (s, 2H,  $H^6$ ), 3.73 (s, 2H,  $H^\alpha$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm) (Scheme S4-1): 168.51 (C=O,  $C_a$ ), 151.41 ( $C^2$ , Thioph), 138.44 ( $C^3$ , Thioph), 136.26 ( $C^4$ , Thioph), 120.74 ( $C^1$ , Thioph), 132.94, 132.26, 131.60, 130.04, 129.59, 129.17, 127.72, 126.90, 126.81, 126.10, 124.90, 123.81, 122.52, 12.41, 121.75 ( $C_{\text{Py}}$ ), 64.70 ( $\text{OCH}_2$ ,  $C_b$ ), 36.17 ( $\text{CH}_2$ ,  $C_c$ ), 32.00 (Py- $\text{CH}_2$ ,  $C_d$ ).

**4-(Pyren-1-yl)butyl thiophene-3-carboxylate (TPM5):** 1-Pyrenecarboxylic acid (0.157 g, 1.22 mmol), 1-pyrenebutanol (0.224 g, 0.82 mmol), DCC (0.507 g, 2.46 mmol) and DMAP (0.250 mg, 2.05 mmol). White powder. Yield: 79%, MS-Cl:  $m/z = 384.1$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm) (Scheme S5)  $\delta$  (ppm): 7.80–8.23 (m, 9H, Py), 7.51 (dd, 1H,  $H^5$ ,  $J = 5.1$ , 1.2 Hz), 7.28 (d, 1H,  $H^2$ ,  $J = 3.1$  Hz), 7.02 (d, 1H,  $H^4$ ,  $J = 4.9$  Hz), 4.36 (t, 2H,  $H^6$ ,  $J = 6.4$  Hz), 3.41 (t, 2H,  $H^9$ ,  $J = 7.1$  Hz), 1.75–2.17 (m, 4H,  $H^7$ ,  $H^8$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm) (Scheme S5-1): 162.94 (C=O,  $C_a$ ), 151.51 ( $C^2$ , Thioph), 136.40 ( $C^3$ , Thioph), 133.94 ( $C^4$ , Thioph), 100.01 ( $C^1$ , Thioph), 131.55, 131.00, 129.99, 128.71, 128.00, 127.61, 127.59, 127.40, 127.35, 125.93, 125.22, 125.01, 124.91, 124.83, 123.83 ( $C_{\text{Py}}$ ), 64.57 ( $\text{OCH}_2$ ,  $C_b$ ), 33.14, 28.79, 28.21 ( $\text{CH}_2$ ).

### 3.5. Synthesis of the Oligomers and the Polymers

For the obtainment of the pyrene containing polythiophenes, chemical and electrochemical polymerization methods were employed. When a chemical polymerization was carried out only oligomers were obtained; this was confirmed by MALDI-TOF spectrometry (Schemes S11–S15).

#### 3.5.1. Chemical Polymerization

All the oligomers (Figure 2) were obtained according to the procedure previously reported in the literature [18]. The appropriate TPM monomer (0.216 mmol) was dissolved in dry  $\text{CHCl}_3$  (20 mL) and the solution was stirred for 10 min under inert atmosphere. Afterwards, a solution of  $\text{FeCl}_3$  (0.864 mmol) in  $\text{CHCl}_3$  (10 mL) was prepared and added dropwise to the monomer solution; then it was stirred for 12 h. After this time, cold methanol (20 mL) was added to the reaction mixture, which was poured into ice-water (60 mL) in order to precipitate the polymer. The crude product was separated by filtration, washed with cold methanol and treated with  $\text{NH}_4\text{OH}$  20% in order to reduce the crude product, because the polymer was obtained in the oxidized form. Finally, the polymer was purified by Soxhlet extraction, using a mixture of methanol:water 8:2. After 12 h, the mixture of solvents was changed by pure acetone, and the compound was extracted for 12 more hours. The final

wash was carried out with cold pure methanol (0–5 °C) and the compound was filtered in a Buchner under vacuum to give the desired TPO oligomer (Figure 2).

### 3.5.2. Synthesis of TPO1–5

**TPM1** (0.077 g, 0.216 mmol) FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol). Oligomer **TPO1** (Figure 2): orange powder. Yield: 71%. MALDI-TOF<sup>+</sup>; homopolymers,  $m/z = 1064.5$  ( $n = 3$ ), 1418.2 ( $n = 4$ ), 1772.1 ( $n = 5$ ), 2126.4 ( $n = 6$ ) (Scheme S11).

**TPM2** (0.216 mmol) FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol). **TPO2** (Figure 2): light orange powder. Yield: 68%. MALDI-TOF<sup>+</sup>; homopolymers:  $m/z = 1190.4$  ( $n = 3$ ), 1586.6 ( $n = 4$ ), 1982.9 ( $n = 5$ ), 2379.1 ( $n = 6$ ), 2774.3 ( $n = 7$ ), 3171.4 ( $n = 8$ ) (Scheme S12).

**TPM3** (0.086 g, 0.216 mmol), FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol). **TPO3** (Figure 2): brown powder. Yield: 74%. MALDI-TOF<sup>+</sup>; homopolymers,  $m/z = 1190.5$  ( $n = 3$ ), 1586.7 ( $n = 4$ ), 1983.0 ( $n = 5$ ), 2379.3 ( $n = 6$ ) (Scheme S13).

**TPM4** (0.077 g, 0.216 mmol), FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol). **TPO4** (Figure 2): brown solid. Yield: 46%. MALDI-TOF<sup>+</sup>; homopolymers,  $m/z = 1185.7$  ( $n = 3$ ), 1418.7 ( $n = 4$ ), 1772.6 ( $n = 5$ ) (Scheme S14).

**TPM5** (0.083 g, 0.216 mmol), FeCl<sub>3</sub> (0.14 g, 0.864 mmol). **TPO5** (Figure 2): dark brown powder. Yield: 69%. MALDI-TOF<sup>+</sup>; homopolymers,  $m/z = 766.3$  ( $n = 2$ ), 1148.4 ( $n = 3$ ), 1530.5 ( $n = 4$ ), 1912.5 ( $n = 5$ ), 2294.2 ( $n = 6$ ), 2676.4 ( $n = 7$ ), 3058.3 ( $n = 8$ ) (Scheme S15).

### 3.6. Thermal Analysis

The thermogravimetric analysis (TGA) was determinate and conducted with samples of 5 mg on a with a heating rate of 10 °C/min. The melting point and the glass transition temperature ( $T_g$ ) were measured with samples of 5–10 mg, from –50 to 250 °C, with a heating rate of 5 °C/min, under N<sub>2</sub> flux of 50 cc/min, with a period of 40 s and an amplitude of 0.5 °C. (Schemes S6–S10).

## 4. Conclusions

A new series of monomers, oligo and polythiophenes bearing pyrene units and flexible alkyl spacers were synthesized and characterized. These novel compounds exhibited a good thermal stability with  $T_{10}$  values between 256 and 299 °C and  $T_g$  values varying from 36 to 39 °C. Except for monomer **TPM1**, which exhibited an absorption band at 353 nm, the other monomers and polymers exhibited absorption bands at  $\lambda = 345$  nm due to  $S_0 \rightarrow S_2$  transition of the pyrene groups. The fluorescence spectra of the obtained polymers showed two emission bands, a “monomer” emission at  $\lambda = 390$ –410 nm, followed by an intense excimer emission at  $\lambda = 539$ –545 nm, which reveals the presence of intramolecular pyrene-pyrene interactions. We found that all the monomer may be electropolymerized to generate electroactive thin films deposited onto ITO. These films were constituted of polythiophene chains with pending pyrene units, which did not participate in the electropolymerization process. These materials can be held in their oxidized or neutral state and the polymerization occurs exclusively in the thiophene rings. Moreover, the pyrene units can act as a fluorescent probe or anchor to other conjugated materials such as graphene by  $\pi$ – $\pi$  interactions, which make these materials very promising for a wide variety of applications in the field of organic electronics.

**Supplementary Materials:** Supplementary materials can be accessed at: <http://www.mdpi.com/1420-3049/21/2/172/s1>.

**Acknowledgments:** We thank Alix Saquet and Marine Tasse (LCC-CNRS, Toulouse), Miguel A. Canseco, Gerardo Cedillo and Damaris Cabrero (IIM-UNAM) for their technical assistance in the characterization of the polymers. BXVG is grateful to UNAM and CONACYT for academic and scholarship (Grant 227091). We also thank PAPIIT-DGAPA (Project IN-100513) for financial support. This work has been also performed within the Framework of the French-Mexican International Laboratory (LIA-LCMMC) supported by CNRS and CONACYT.

**Author Contributions:** Bianca X. Valderrama-García (Monomer, oligomer and polymer synthesis); Efraín Rodríguez-Alba (Spectroscopical characterization) Eric G. Morales-Espinoza (Thermal analysis), Kathleen Moineau Chance-Ching (Electrochemistry) and Ernesto Rivera (Absorption and fluorescence spectroscopy).

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. Javadi, A.; Najjar, W.; Bahadori, S.; Vatanpour, V.; Malek, A.; Abouzari-Lotf, E.; Shockravi, A. High refractive index and low-birefringence polyamides containing thiazole and naphthalene units. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 91670–91682. [[CrossRef](#)]
2. Fukuzaki, N.; Higashihara, T.; Ando, S.; Ueda, M. Synthesis and Characterization of Highly Refractive Polyimides Derived from Thiophene-Containing Aromatic Diamines and Aromatic Dianhydrides. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1836–1843. [[CrossRef](#)]
3. Javadi, A.; Shockravi, A.; Rafieimanesh, A.; Malek, A.; Ando, S. Synthesis and structure-property relationships of novel thiazole-containing poly(amide imide)s with high refractive indices and low birefringences. *Polym. Int.* **2015**, *64*, 486–495. [[CrossRef](#)]
4. Liu, J.G.; Nakamura, Y.; Terraza, C.A.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M. Highly Refractive Polyimides Derived from 2,8-Bis(*p*-aminophenylsulfanyl)dibenzothiophene and Aromatic Dianhydrides. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 195–203. [[CrossRef](#)]
5. Javadi, A.; Shockravi, A.; Koohgard, M.; Malek, A.; Shourkaei, F.A.; Ando, S. Nitro-substituted polyamides: A new class of transparent and highly refractive materials. *Eur. Polym. J.* **2015**, *66*, 328–341. [[CrossRef](#)]
6. Chan, H.S.O.; Ng, S.C. Synthesis, characterization and applications of thiophene-based functional polymers. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1167–1231. [[CrossRef](#)]
7. Zotti, G.; Marin, R.A.; Gallazzi, M.C. Electrochemical Polymerization of Mixed Alkyl-Alkoxybithiophenes and -terthiophenes. Substitution-Driven Polymerization from Thiophene Hexamers to Long-Chain Polymers. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2945–2950. [[CrossRef](#)]
8. Hosseini, S.H.; Entezami, A. Chemical and electrochemical synthesis of homopolymer and copolymers of 3-methoxyethoxythiophene with aniline, thiophene and pyrrole for studies of their gas and vapour sensing. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 524–534. [[CrossRef](#)]
9. Roux, C.; Leclerc, M. Rod-to-coil transition in alkoxy-substituted polythiophenes. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2141–2144. [[CrossRef](#)]
10. Lévesque, I.; Leclerc, M. Ionochromic and Thermochromic Phenomena in a Regioregular Polythiophene Derivative Bearing Oligo(oxyethylene) Side Chains. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2843–2849. [[CrossRef](#)]
11. Levésque, I.; Bazinet, P.; Roovers, J. Optical Properties and Dual Electrical and Ionic Conductivity in Poly(3-methylhexa(oxyethylene)oxy-4-methylthiophene). *Macromolecules* **2000**, *33*, 2952–2957. [[CrossRef](#)]
12. Marsella, M.J.; Swager, T.M. Designing Conducting Polymer-Based Sensors: Selective Ionochromic Response in Crown Ether Containing Polythiophenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12214–12215. [[CrossRef](#)]
13. Lévesque, I.; Leclerc, M. Novel Dual Photochromism in Polythiophene Derivatives. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4347–4352. [[CrossRef](#)]
14. Yoshino, K.; Nakajima, S.; Onada, M.; Sugimoto, R. Electrical and optical properties of poly(3-alkylthiophene). *Synth. Met.* **1989**, *28*, 349–357. [[CrossRef](#)]
15. Kumpumbu-Kalemba, L.; Leclerc, M. Electrochemical characterization of monolayers of a biotinylated polythiophene: Towards the development of polymeric biosensors. *Chem. Commun.* **2000**, 1847–1848. [[CrossRef](#)]
16. Raymond, F.; di Césare, N.; Belletête, M.; Durocher, G.; Leclerc, M. Molecular Design of a Thermochromic Polythiophene Derivative. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 599–602. [[CrossRef](#)]
17. Zhou, E.; He, C.; Tan, Z.; Yang, C.; Li, Y. Synthesis and properties of polythiophenes with conjugated side-chains containing carbon–carbon double and triple bonds. *J. Polym. Sci. A* **2006**, *44*, 4916–4922. [[CrossRef](#)]
18. Perepichka, I.F.; Perepichka, D.F.; Meng, H.; Wudl, F. Light-Emitting Polythiophenes. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2281–2305. [[CrossRef](#)]
19. Tanaka, F.; Kawai, T.; Kojima, S.; Yoshino, K. Electrical and optical properties of poly(3-alkoxythiophene) and their application for gas sensor. *Synth. Met.* **1999**, *102*, 1358–1359. [[CrossRef](#)]



20. Rella, R.; Siciliano, P.; Quaranta, F.; Primo, T.; Valli, L.; Schenetti, L.; Mucci, A.; Iarossi, D. Gas sensing measurements and analysis of the optical properties of poly[3-(butylthio)thiophene] Langmuir-Blodgett films. *Sens. Actuators* **2000**, *68*, 203–209. [[CrossRef](#)]
21. Rella, R.; Siciliano, P.; Quaranta, F.; Primo, T.; Valli, L.; Schenetti, L. Poly[3-(butylthio)thiophene] Langmuir-Blodgett films as selective solid state chemiresistors for nitrogen dioxide. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects* **2002**, *198–200*, 829–833. [[CrossRef](#)]
22. Rivers, T.J.; Hudson, T.W.; Schmidt, C. Synthesis of a Novel, Biodegradable Electrically Conducting Polymer for Biomedical Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 33–37. [[CrossRef](#)]
23. Mousavi, Z.; Bobacka, J.; Ivaska, A. Potentiometric Ag<sup>+</sup> Sensors Based on Conducting Polymers: A Comparison between Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Polypyrrole Doped with Sulfonated Calixarenes. *Electroanalysis* **2005**, *17*, 1609–1615. [[CrossRef](#)]
24. Tang, Y.; He, F.; Yu, M.; Feng, F.; An, L.; Sun, H.; Wang, S.; Li, Y.; Zhu, D. A Reversible and Highly Selective Fluorescent Sensor for Mercury(II) Using Poly(thiophene)s that Contain Thymine Moieties. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 389–392. [[CrossRef](#)]
25. Pandey, P.C.; Upadhyay, S.; Singh, G.; Prakash, R.; Srivastava, R.C.; Seth, P.K. A New Solid-State pH Sensor and its Application in the Construction of All Solid-State Urea Biosensor. *Electroanalysis* **2000**, *12*, 517–521. [[CrossRef](#)]
26. Singhal, R.; Takashima, K.; Kaneto, K.; Samanta, S.B.; Annapoorni, S.; Malhotra, B.D. Langmuir-Blodgett films of poly (3-dodecyl thiophene) for application to glucose biosensor. *Sens. Actuators* **2002**, *86*, 42–48. [[CrossRef](#)]
27. Singhal, R.; Chaubey, A.; Kaneto, K.; Takashima, W.; Malhotra, B.D. Poly-3-hexyl thiophene Langmuir-Blodgett films for application to glucose biosensor. *Biotechnol. Bioeng.* **2004**, *85*, 277–282. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
28. Béra-Abérem, M.; Ho, H.A.; Leclerc, M. Functional Polythiophenes as Optical Chemo and Biosensors. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 11169–11173. [[CrossRef](#)]
29. Almeida, S.; Rivera, E.; Reyna-Gonzalez, J.M.; Huerta, G.; Tapia, F.; Aguilar-Martínez, M. Synthesis and characterization of novel polythiophenes bearing oligo(ethylene glycol) spacers and crown ethers. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1215–1223. [[CrossRef](#)]
30. Tapia, F.; Reyna-González, J.M.; Huerta, G.; Almeida, S.; Rivera, E. Synthesis and characterization of novel polythiophenes bearing oligo(ethylene glycol) segments and azobenzene units. *Polym. Bull.* **2010**, *64*, 581–594. [[CrossRef](#)]
31. Aguilar-Ortiz, E.; Zaragoza-Galán, G.; Rein, R.; Solladié, N.; Aguilar-Martínez, M.; Macías-Ruvalcaba, N.; Rivera, E. Preparation and characterization of novel polythiophenes bearing oligo(ethylene glycol) spacers and porphyrin units: Optical and electrochemical properties. *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1000–1009. [[CrossRef](#)]
32. Winnik, F.M. Photophysics of preassociated pyrenes in aqueous polymer solutions and in other organized media. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 587–614. [[CrossRef](#)]
33. Rivera, E.; Belletête, M.; Zhu, X.X.; Durocher, G.; Giasson, R. Novel polyacetylenes containing pendant 1-pyrenyl groups: Synthesis, characterization, and thermal and optical properties. *Polymer* **2002**, *43*. [[CrossRef](#)]
34. Rivera, E.; Wang, R.; Zhu, X.X.; Zargarian, D.; Giasson, R. Preparation of *cis*-poly(1-ethynylpyrene) using (1-Me-indenyl)(PPh<sub>3</sub>)Ni-C≡C-Ph/methylaluminoxane as catalyst. *J. Mol. Catal.* **2003**, *204*, 325–332. [[CrossRef](#)]
35. Belletête, M.; Rivera, E.; Giasson, R.; Zhu, X.X.; Durocher, G. UV-Vis and fluorescence study of polyacetylenes with pendant 1-pyrenyl groups: A comparative investigation of *cis*- and *trans*-poly (1-ethynyl-pyrene). *Synth. Met.* **2004**, *14*, 37–42. [[CrossRef](#)]
36. Rivera, E.; Aguilar-Martínez, M.; Terán, G.; Flores, R.F.; Bautista-Martínez, J.A. Thermal, optical, electrochemical properties and conductivity of *trans*- and *cis*-poly (1-ethynylpyrene): A comparative investigation. *Polymer* **2005**, *46*, 4789–4798. [[CrossRef](#)]
37. Morales-Saavedra, O.; Rivera, E. Linear and nonlinear optical properties of *trans*- and *cis*-poly (1-ethynylpyrene) based sonogel hybrid materials. *Polymer* **2006**, *47*, 5330–5337. [[CrossRef](#)]
38. Morales-Espinoza, E.G.; Aguilar-Ortiz, E.; Vázquez-Arce, A.; Vázquez-Torres, H.; Rodríguez-Alba, E.; Rivera, E. Synthesis and characterization of novel luminescent polythiophenes containing pyrene units and oligo (ethylene glycol) spacers: Thermal and optical properties. *Synth. Met.* **2015**, *199*, 223–231. [[CrossRef](#)]

39. Rodriguez-Alba, E.; Ortíz-Palacios, J.; Morales-Espinoza, E.G.; Vonlanthen, M.; Valderrama, B.X.; Rivera, E. Synthesis, characterization and optical properties of novel oligothiophenes bearing pyrene units attached via well defined oligo(ethylene glycol) spacers. *Synth. Met.* **2015**, *206*, 92–105. [CrossRef]
40. Farcas, A.; Jarroux, N.; Ghosh, I.; Guégan, P.; Nau, W.M.; Harabagiu, V. Polyrotaxanes of Pyrene-Triazole Conjugated Azomethine and  $\alpha$ -Cyclodextrin with High Fluorescence Properties. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 1440–1449. [CrossRef]
41. Müllen, K.; Wegner, G. *Electronic Materials: The Oligomeric Approach*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1998.
42. Fichou, D. *Handbook of Oligo and Polythiophenes*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 1999.
43. Otsubo, T.; Aso, Y.; Takimiya, K. Functional oligothiophenes as advanced molecular electronic materials. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2565–2575. [CrossRef]
44. Acharya, A.; Mishra, R.; Roy, G.S. Characterization of CdSe/Polythiophene nanocomposite by TGA/DTA, XRD, UV-VIS Spectroscopy, SEM-EDXA and FTIR. *Armen. J. Phys.* **2010**, *3*, 195–202.
45. Bachman, J.C.; Kavian, R.; Graham, D.J.; Young Kim, D.; Noda, S.; Nocera, D.G.; Shao-Horn, Y.; Woo Lee, S. Electrochemical polymerization of pyrene derivatives on functionalized carbon nanotubes for pseudocapacitive electrodes. *Nat. Commun.* **2015**, *6*. [CrossRef] [PubMed]
46. Aguilar-Martínez, M.; Bautista Martínez, J.A.; Rivera, E. Thermal, Optical, Electrochemical Properties and conductivity of Pyrene Monomers. *Des. Mon. Polym.* **2008**, *11*, 173–178. [CrossRef]
47. Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd ed.; Springer: New York, NY, USA, 2006.

**Sample Availability:** Not available.



© 2016 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons by Attribution (CC-BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



## Crystal structure of 2-(thiophen-3-yl)ethyl pyrene-1-carboxylate

**Bianca X. Valderrama-García, Reyna Reyes-Martínez, Simón  
Hernández-Ortega, David Morales-Morales and Ernesto Rivera**

*Acta Cryst.* (2015). **E71**, o926–o927



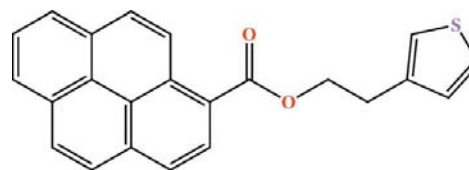
**IUCr Journals**

CRYSTALLOGRAPHY JOURNALS ONLINE

This open-access article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Licence <http://creativecommons.org/licenses/by/2.0/uk/legalcode>, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original authors and source are cited.







## Crystal structure of 2-(thiophen-3-yl)-ethyl pyrene-1-carboxylate

Bianca X. Valderrama-García,<sup>a</sup> Reyna Reyes-Martínez,<sup>b</sup> Simón Hernández-Ortega,<sup>b</sup> David Morales-Morales<sup>b</sup> and Ernesto Rivera<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán 04510, México D.F., Mexico, and <sup>b</sup>Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Coyoacán 04510, México D.F., Mexico. \*Correspondence e-mail: riverage@unam.mx

Received 7 September 2015; accepted 4 November 2015

Edited by R. F. Baggio, Comisión Nacional de Energía Atómica, Argentina

In the title compound, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>S, the thiophene group is rotationally disordered into two fractions almost parallel to each other, with occupation factors of 0.523 (7) and 0.477 (7), and subtending dihedral angles of 10.5 (5) and 9.3 (5)°, respectively, to the thiophene group. The molecules are held together by weak C—H···O and C—H···π hydrogen bonds, producing a laminar arrangement, which are further connected in a perpendicular fashion by S···π contacts [S···centroid = 3.539 (8) and 3.497 (8) Å]. In spite of the presence of the extended pyrene group, the structure does not present any parallel π–π stacking interactions. The structure was refined as an inversion twin.

**Keywords:** crystal structure; pyrene; thiophene; excimers; exciplexes; hydrogen bonding; S···π contacts.

**CCDC reference:** 1435021

### 1. Related literature

For optical and electronic properties of pyrene compounds, see: Hrdlovič & Lukáč (2000); Winnik (1993); Kim *et al.* (2008). For use of pyrenes as sensors, see: Basu & Rajam (2004); Chmela *et al.* (2005). For applications of thiophenes, see: Perepichka *et al.* (2005); Abd-El-Aziz *et al.* (2013). For a previous report of methoxypyrene, see: Morales-Espinoza *et al.* (2015). For S···π interactions, see: Mooibroek *et al.* (2008).

### 2. Experimental

#### 2.1. Crystal data

C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> S	$V = 1687 (2) \text{ \AA}^3$
$M_r = 356.42$	$Z = 4$
Orthorhombic, $Pna2_1$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 12.020 (9) \text{ \AA}$	$\mu = 0.21 \text{ mm}^{-1}$
$b = 7.576 (6) \text{ \AA}$	$T = 298 \text{ K}$
$c = 18.521 (14) \text{ \AA}$	$0.30 \times 0.23 \times 0.17 \text{ mm}$

#### 2.2. Data collection

Bruker APEXII CCD diffractometer	11964 measured reflections
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Bruker, 2012)	3116 independent reflections
$T_{\min} = ?, T_{\max} = ?$	2546 reflections with $I > 2\sigma(I)$
	$R_{\text{int}} = 0.162$

#### 2.3. Refinement

$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.19 \text{ e \AA}^{-3}$
$wR(F^2) = 0.148$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.16 \text{ e \AA}^{-3}$
$S = 1.05$	Absolute structure: Refined as an inversion twin.
3116 reflections	Absolute structure parameter:
256 parameters	0.3 (2)
56 restraints	
H-atom parameters constrained	

**Table 1**  
Hydrogen-bond geometry (Å, °).

D—H···A	D—H	H···A	D···A	D—H···A
C16—H16···O1 <sup>i</sup>	0.93	2.55	3.448 (6)	161
C13—H13B···Cg3 <sup>ii</sup>	0.97	2.86	3.776 (5)	155

Symmetry codes: (i)  $x, y - 1, z$ ; (ii)  $x + \frac{1}{2}, -y + \frac{1}{2}, z$ .

Data collection: *APEX2* (Bruker, 2012); cell refinement: *SAINT* (Bruker, 2012); data reduction: *SAINT* (Bruker, 2012); program(s) used to solve structure: *SHELXS97* (Sheldrick 2008); program(s) used to refine structure: *SHELXL2014* (Sheldrick, 2015); molecular graphics: *SHELXTL* (Sheldrick 2008); software used to prepare material for publication: *PLATON* (Spek, 2009) and *DIAMOND* (Brandenburg, 2006).

### Acknowledgements

The financial support of this research by CONACYT (grant No. CB2010-154732) and PAPIIT (grant Nos. IN201711-3 and IN213214-3) is gratefully acknowledged. We are also grateful to CONACYT (project No. 128788) and PAPIIT (project No. IN100513).

---

Supporting information for this paper is available from the IUCr electronic archives (Reference: BG2569).

---

## References

- Abd-El-Aziz, A. S., Dalgakiran, S., Kucukkaya, I. & Wagner, B. D. (2013). *Electrochim. Acta*, **89**, 445–453.
- Basu, B. J. & Rajam, K. S. (2004). *Sens. Actuators B Chem.* **99**, 459–467.
- Brandenburg, K. (2006). *DIAMOND*. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- Bruker (2012). *APEX2, SAINT and SADABS*. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- Chmela, Š., Kollár, J., Hrdlovič, P., Guyot, G. & Sarakha, M. (2005). *J. Fluoresc.* **15**, 243–253.
- Hrdlovič, P. & Lukáč, I. (2000). *J. Photochem. Photobiol. A*, **133**, 73–82.
- Kim, H. M., Lee, Y. O., Lim, C. S., Kim, J. S. & Cho, B. R. (2008). *J. Org. Chem.* **73**, 5127–5130.
- Mooibroek, T. J., Gamez, P. & Reedijk, J. (2008). *CrystEngComm*, **10**, 1501–1515.
- Morales-Espinoza, E. G., Rivera, E., Reyes-Martínez, R., Hernández-Ortega, S. & Morales-Morales, D. (2015). *Acta Cryst. E71*, o210–o211.
- Perepichka, I. F., Perepichka, D. F., Meng, H. & Wudl, F. (2005). *Adv. Mater.* **17**, 2281–2305.
- Sheldrick, G. M. (2008). *Acta Cryst. A64*, 112–122.
- Sheldrick, G. M. (2015). *Acta Cryst. C71*, 3–8.
- Spek, A. L. (2009). *Acta Cryst. D65*, 148–155.
- Winnik, F. M. (1993). *Chem. Rev.* **93**, 587–614.

## supporting information

*Acta Cryst.* (2015). E71, o926–o927 [doi:10.1107/S2056989015020873]

## Crystal structure of 2-(thiophen-3-yl)ethyl pyrene-1-carboxylate

**Bianca X. Valderrama-García, Reyna Reyes-Martínez, Simón Hernández-Ortega, David Morales-Morales and Ernesto Rivera**

### S1. Chemical context

Pyrene and their derivatives are well-known for their optical and electronic properties (Hrdlovič & Lukáč, 2000; Winnik 1993). They exhibit long fluorescence lifetimes in non-polar media (ca. 400 ns) in addition to their ability to form homo and hetero-dimers in excited states (excimers, exciplexes) (Kim *et al.*, 2008). The photophysical properties of pyrene derivatives can be used as sensor for oxygen (Basu & Rajam, 2004) and as monitor for polymerization reactions (Chmela *et al.*, 2005). The fluorescence studies of pyrenes as sensor are based in processes of electron transference, changes of wavelength of higher emission and the formation of excited states (excimers, exciplexes).

The preparation of thiophene derivatives with fluorescent properties has been studied in order to obtain polythiophenes. The polymers of thiophenes are a class of linear conjugated polymers characterized by their versatility and are used as materials for electronic and optoelectronic applications (Perepichka *et al.*, 2005) (Abd-El-Aziz *et al.*, 2013).

In this context, we present the crystal structure of a pyrene functionalized with a thiophene moiety.

### S2. Structural commentary

The molecular structure of the title compound is shown in Fig. 1. The compound shows rotational disorder at the thiophene group into two planar, almost parallel moieties (See Refinement section). The thiophene ring presents a *trans* configuration with respect to the carboxylatepyrene group with a torsion angle C14—C13—C12—O2 of  $-170.9(3)^\circ$ . Bond distances are in agreement with those reported for similar organic compounds (Allen *et al.*, 1987).

### S3. Supramolecular features

Based on the distances obtained using PLATON (Spek, 2009), the crystal packing is the result of weak C—H $\cdots$ O and C—H $\cdots$  $\pi$  intermolecular interactions, reported in Table 2 and shown in Fig 2, which define laminar arrangements (Fig 3).

Additionally, an S $\cdots$  $\pi$  interaction is found which completes the supramolecular packing. Due to disorder, this interaction is split into two, viz., S1 $\cdots$ Cg3<sup>iii</sup> and S1A $\cdots$ Cg5<sup>iii</sup> (iii: 1-x,-y,1/2+z; Cg codes as in Fig 1), with S $\cdots$ Cg distances of 3.539(7) and 3.487(7) Å, respectively, and extends along the [001] direction (Fig. 4). The strength can be considerate as moderate (Mooibroek *et al.*, 2008). It is noteworthy that the structure does not present any parallel  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions, in spite of the presence of the extended pyrene group.

### S4. Database survey

We reported previously the crystal structure of 1-methoxypyrene (Morales-Espinoza *et al.*, 2015) where the crystal packing is governed by  $\pi$ - $\pi$  and C—H $\cdots$  $\pi$  interactions. A search of the Cambridge Structural Database (CSD, CSD version 5.36 updates Nov 2014) with 1-carboxylate skeleton affords eight organic hits, but none with a thiophene group.

### S5. Synthesis and crystallization

The title compound, 2-(thiophen-3-yl) ethylpyrene-1-carboxylate, was synthesized from the reaction of 3-thiophene-ethanol (0.105 g, 0.82 mmol), 1-pyrenecarboxylic acid (0.302 g, 1.23 mmol), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (0.507 g, 2.46 mmol) and 4-Dimethylaminopyridine (DMAP) (0.250 mg, 2.05 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) at  $0^\circ\text{C}$  for 30 min. The resulting mixture was stirred at room temperature for 12 hours under inert atmosphere. The suspension produced was filtered in order to remove the dicyclohexylurea (DCU) formed during the reaction, and the filtrate was evaporated under reduced pressure at  $45^\circ\text{C}$ . The crude product was purified by column chromatography in silica gel using first a *n*-hexane/  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2:5) solvent mixture and then pure  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as eluent to give the desired product as light yellow crystals. Yield: 87%. MS—CI:  $m/z = 356.0$

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, ppm) (Fig. 4): 7.85-9.2 (m, 9H, Py), 7.37 (dd, 1H,  $\text{H}^5$ ,  $J=4.9, 3.0$  Hz), 7.21 (d, 1H,  $\text{H}^2$ ,  $J=4.7$  Hz), 7.15 (dd, 1H,  $\text{H}^4$ ,  $J=4.9, 1.3$  Hz), 4.76 (t, 2H,  $J=6.8$  Hz), 3.26 (t, 2H,  $J=6.8$  Hz).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, ppm): 168.09 (C=O), 155.31 ( $\text{C}^2$ , Thioph), 138.38 ( $\text{C}^3$ , Thioph), 117.89 ( $\text{C}^4$ , Thioph), 96.24 ( $\text{C}^1$ , Thioph), 134.41, 131.19, 131.09, 130.46, 129.72, 129.51, 128.47, 127.25, 126.40, 126.38, 126.27, 125.91, 124.98, 124.24, 123.71, 121.94 ( $\text{C}_{\text{Py}}$ ), 65.23 ( $\text{OCH}_2$ ), 29.94 ( $\text{CH}_2$ ).

### S6. Refinement

Crystal data, data collection and structure refinement details are summarized in Table 1. The H atoms were included in calculated positions and treated as riding: C—H = 0.93 Å for aromatic H's and C—H = 0.97 for methylene ones.  $\text{Uiso}(\text{H}) = 1.2\text{Ueq}(\text{C})$ . The rotational disorder of the thiophene group was modelled with a couple of split positions (S1—C17 and S1A—C17A), with an occupation ratio of 0.523 (7)/0.477 (7). Similarity restraints in distances and displacement factors were used for modelling the disordered fraction. The crystals were poorly diffracting, which led to a high Rint.

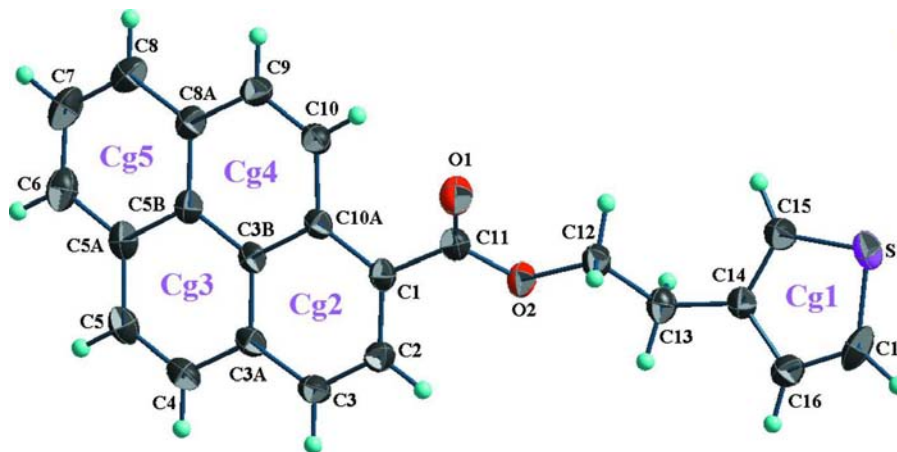
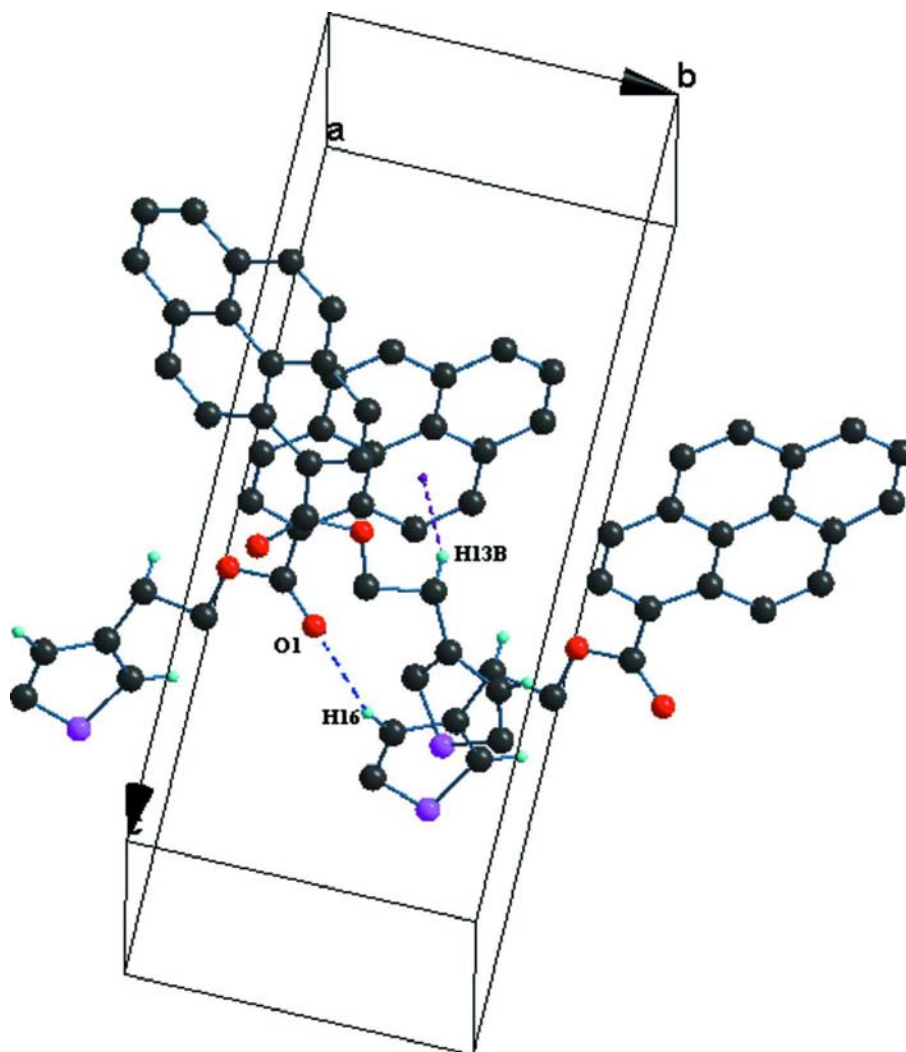


Figure 1

The molecular structure of the title compound, showing the atom labelling. Displacement ellipsoids are drawn at the 30% probability level. Only the major fraction of the disordered thiophene has been drawn.



**Figure 2**

A partial view of crystal packing of the title compound showing C—H $\cdots$ O and C—H $\cdots$ C<sub>g</sub> interactions, drawn as dashed lines. Only H atoms involved in hydrogen bonding have been included for clarity.

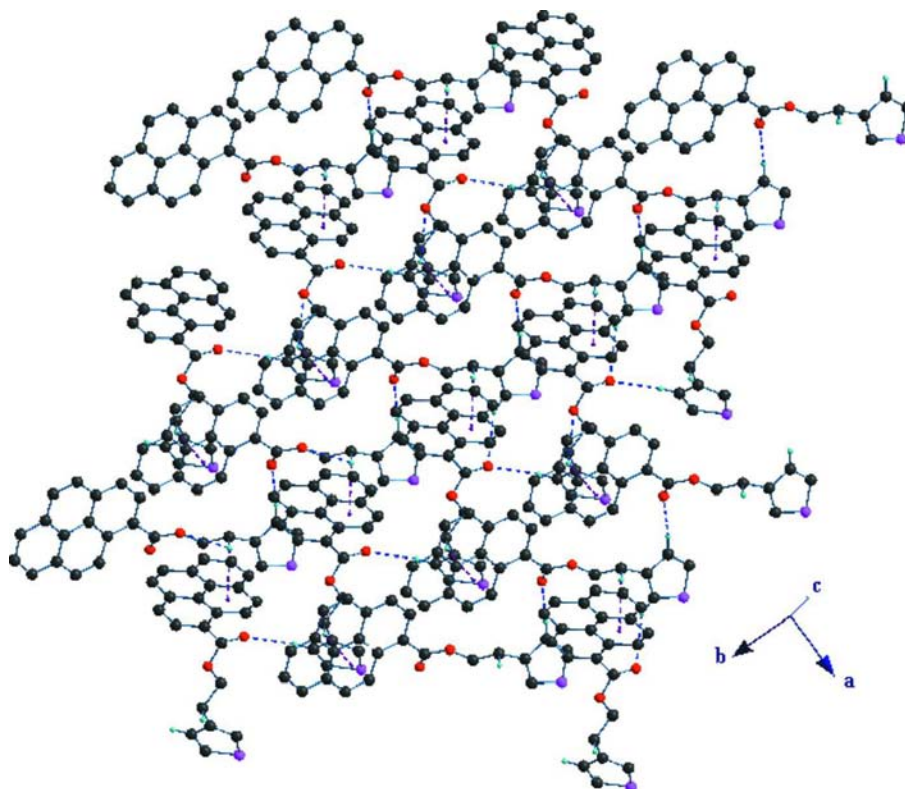


Figure 3

A view of the crystal packing of the title compound, with the hydrogen bonds shown as dashed lines. Only H atoms involved in hydrogen bonding have been included.



Figure 4

Representation of the S... $\pi$  interaction (Only major fraction of the disordered thiophene group). Hydrogen atoms omitted.

## 2-(Thiophen-3-yl)ethyl pyrene-1-carboxylate

### Crystal data

$C_{23}H_{16}O_2S$

$M_r = 356.42$

Orthorhombic,  $Pna2_1$

$a = 12.020$  (9) Å

$b = 7.576$  (6) Å

$c = 18.521$  (14) Å

$V = 1687$  (2) Å<sup>3</sup>

$Z = 4$

$F(000) = 744$

$D_x = 1.404$  Mg m<sup>-3</sup>

Mo  $K\alpha$  radiation,  $\lambda = 0.71073$  Å

$\theta = 2.2$ – $25.6^\circ$

$\mu = 0.21$  mm<sup>-1</sup>

$T = 298$  K

Prism, yellow

$0.30 \times 0.23 \times 0.17$  mm

*Data collection*Bruker APEXII CCD  
diffractometer $\varphi$  and  $\omega$  scansAbsorption correction: multi-scan  
(*SADABS*; Bruker, 2012)

11964 measured reflections

3116 independent reflections

2546 reflections with  $I > 2\sigma(I)$  $R_{\text{int}} = 0.162$  $\theta_{\text{max}} = 25.6^\circ$ ,  $\theta_{\text{min}} = 2.2^\circ$  $h = -14 \rightarrow 14$  $k = -9 \rightarrow 8$  $l = -22 \rightarrow 22$ *Refinement*Refinement on  $F^2$ 

Least-squares matrix: full

 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.057$  $wR(F^2) = 0.148$  $S = 1.05$ 

3116 reflections

256 parameters

56 restraints

Hydrogen site location: inferred from  
neighbouring sites

H-atom parameters constrained

 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0753P)^2 + 0.2852P]$ where  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$  $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0.001$  $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.19 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$  $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ Extinction correction: *SHELXL2014* (Sheldrick,  
2015),  $F_c^* = kF_c[1 + 0.001x F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$ 

Extinction coefficient: 0.014 (3)

Absolute structure: Refined as an inversion  
twin.

Absolute structure parameter: 0.3 (2)

*Special details*

**Geometry.** All e.s.d.'s (except the e.s.d. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell e.s.d.'s are taken into account individually in the estimation of e.s.d.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between e.s.d.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell e.s.d.'s is used for estimating e.s.d.'s involving l.s. planes.

**Refinement.** Refined as a 2-component inversion twin.

*Fractional atomic coordinates and isotropic or equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$	Occ. (<1)
O1	0.4023 (3)	0.3325 (5)	0.6430 (2)	0.0658 (10)	
O2	0.4120 (3)	0.0607 (4)	0.59746 (17)	0.0510 (8)	
C1	0.2701 (3)	0.2387 (6)	0.5549 (2)	0.0420 (10)	
C2	0.1998 (4)	0.0944 (7)	0.5482 (3)	0.0500 (11)	
H2	0.2155	-0.0085	0.5736	0.060*	
C3	0.1074 (3)	0.1005 (6)	0.5046 (3)	0.0492 (11)	
H3	0.0598	0.0039	0.5025	0.059*	
C3A	0.0849 (3)	0.2482 (6)	0.4641 (2)	0.0440 (10)	
C3B	0.1558 (3)	0.3963 (5)	0.4684 (2)	0.0390 (9)	
C4	-0.0076 (4)	0.2540 (6)	0.4150 (3)	0.0523 (12)	
H4	-0.0551	0.1575	0.4115	0.063*	
C5	-0.0260 (4)	0.3965 (8)	0.3746 (3)	0.0552 (12)	
H5	-0.0868	0.3972	0.3435	0.066*	
C5A	0.0444 (4)	0.5480 (7)	0.3774 (2)	0.0490 (11)	
C5B	0.1362 (3)	0.5460 (6)	0.4248 (2)	0.0434 (10)	
C6	0.0274 (5)	0.6961 (8)	0.3344 (3)	0.0630 (14)	
H6	-0.0342	0.7004	0.3041	0.076*	
C7	0.0992 (5)	0.8348 (8)	0.3360 (3)	0.0705 (15)	
H7	0.0872	0.9309	0.3057	0.085*	



C8	0.1889 (5)	0.8350 (7)	0.3816 (3)	0.0622 (13)	
H8	0.2368	0.9312	0.3822	0.075*	
C8A	0.2087 (4)	0.6929 (6)	0.4269 (2)	0.0486 (11)	
C9	0.2985 (4)	0.6875 (6)	0.4764 (3)	0.0507 (11)	
H9	0.3459	0.7843	0.4795	0.061*	
C10	0.3174 (4)	0.5475 (6)	0.5188 (3)	0.0485 (10)	
H10	0.3766	0.5510	0.5511	0.058*	
C10A	0.2495 (3)	0.3931 (6)	0.5161 (2)	0.0408 (9)	
C11	0.3678 (4)	0.2211 (6)	0.6034 (3)	0.0477 (10)	
C12	0.5016 (4)	0.0193 (6)	0.6460 (3)	0.0521 (11)	
H12A	0.4762	0.0247	0.6957	0.063*	
H12B	0.5622	0.1027	0.6400	0.063*	
C13	0.5397 (4)	-0.1636 (6)	0.6279 (3)	0.0537 (11)	
H13A	0.4753	-0.2406	0.6255	0.064*	
H13B	0.5739	-0.1623	0.5804	0.064*	
C14	0.6204 (3)	-0.2380 (6)	0.6806 (2)	0.0450 (9)	
C15	0.7168 (4)	-0.1566 (7)	0.7033 (3)	0.0582 (12)	
H15	0.7400	-0.0471	0.6864	0.070*	
C16	0.6081 (4)	-0.4007 (7)	0.7125 (3)	0.0553 (11)	
H16	0.5479	-0.4733	0.7017	0.066*	
S1	0.7874 (4)	-0.2729 (6)	0.7637 (3)	0.0658 (13)	0.523 (7)
C17	0.6862 (17)	-0.450 (3)	0.7596 (15)	0.066 (4)	0.523 (7)
H17	0.6883	-0.5554	0.7854	0.079*	0.523 (7)
S1A	0.7088 (5)	-0.4534 (8)	0.7678 (4)	0.0682 (16)	0.477 (7)
C17A	0.782 (2)	-0.250 (3)	0.7479 (15)	0.071 (5)	0.477 (7)
H17A	0.8515	-0.2173	0.7653	0.085*	0.477 (7)

Atomic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ )

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
O1	0.070 (2)	0.0563 (19)	0.071 (2)	0.0105 (17)	-0.0173 (18)	-0.0139 (18)
O2	0.0506 (16)	0.0516 (16)	0.0507 (16)	0.0079 (14)	-0.0132 (14)	-0.0026 (15)
C1	0.040 (2)	0.047 (2)	0.039 (2)	0.0071 (18)	0.0023 (18)	-0.0015 (18)
C2	0.049 (3)	0.048 (3)	0.053 (3)	0.000 (2)	0.010 (2)	0.005 (2)
C3	0.042 (2)	0.049 (2)	0.056 (3)	-0.0065 (19)	0.001 (2)	-0.002 (2)
C3A	0.038 (2)	0.050 (2)	0.044 (2)	-0.0021 (17)	0.0097 (18)	-0.0046 (19)
C3B	0.0375 (19)	0.043 (2)	0.037 (2)	0.0057 (16)	0.0066 (17)	-0.0062 (17)
C4	0.037 (2)	0.066 (3)	0.054 (3)	-0.006 (2)	0.0048 (19)	-0.007 (2)
C5	0.044 (2)	0.077 (3)	0.044 (2)	0.006 (2)	-0.006 (2)	-0.007 (2)
C5A	0.049 (2)	0.061 (3)	0.037 (2)	0.014 (2)	0.0033 (19)	-0.005 (2)
C5B	0.046 (2)	0.050 (2)	0.0343 (18)	0.0089 (19)	0.0069 (18)	-0.0044 (19)
C6	0.073 (3)	0.070 (3)	0.045 (3)	0.019 (3)	-0.008 (2)	-0.001 (2)
C7	0.103 (4)	0.056 (3)	0.052 (3)	0.018 (3)	-0.005 (3)	0.005 (2)
C8	0.080 (3)	0.049 (3)	0.058 (3)	0.003 (2)	0.007 (3)	0.005 (2)
C8A	0.054 (3)	0.045 (2)	0.046 (2)	0.0068 (19)	0.010 (2)	-0.004 (2)
C9	0.049 (2)	0.043 (2)	0.060 (3)	-0.0017 (19)	0.004 (2)	-0.003 (2)
C10	0.043 (2)	0.048 (3)	0.054 (2)	0.0007 (19)	0.001 (2)	-0.006 (2)
C10A	0.0352 (19)	0.046 (2)	0.041 (2)	0.0034 (17)	0.0052 (17)	-0.0051 (18)



C11	0.046 (2)	0.050 (2)	0.047 (2)	0.0033 (19)	0.001 (2)	0.000 (2)
C12	0.053 (2)	0.053 (2)	0.051 (3)	0.004 (2)	-0.010 (2)	0.002 (2)
C13	0.056 (2)	0.056 (3)	0.049 (2)	0.005 (2)	-0.006 (2)	0.003 (2)
C14	0.0417 (17)	0.0518 (19)	0.041 (2)	0.0043 (14)	0.0039 (16)	0.0031 (16)
C15	0.0474 (19)	0.062 (2)	0.065 (3)	-0.0019 (17)	-0.0052 (19)	0.010 (2)
C16	0.056 (2)	0.055 (2)	0.055 (2)	-0.0008 (17)	-0.002 (2)	0.0091 (18)
S1	0.0549 (17)	0.071 (2)	0.071 (3)	0.0106 (14)	-0.0107 (16)	0.0112 (17)
C17	0.065 (5)	0.070 (5)	0.063 (7)	0.004 (4)	-0.009 (5)	0.011 (5)
S1A	0.069 (3)	0.067 (2)	0.068 (3)	0.0100 (18)	-0.016 (2)	0.0109 (19)
C17A	0.063 (5)	0.073 (5)	0.076 (10)	0.007 (4)	-0.014 (6)	0.012 (6)

*Geometric parameters (Å, °)*

O1—C11	1.193 (6)	C8—C8A	1.386 (7)
O2—C11	1.330 (5)	C8—H8	0.9300
O2—C12	1.438 (5)	C8A—C9	1.417 (6)
C1—C2	1.388 (7)	C9—C10	1.339 (7)
C1—C10A	1.395 (6)	C9—H9	0.9300
C1—C11	1.484 (6)	C10—C10A	1.427 (7)
C2—C3	1.373 (6)	C10—H10	0.9300
C2—H2	0.9300	C12—C13	1.498 (7)
C3—C3A	1.375 (7)	C12—H12A	0.9700
C3—H3	0.9300	C12—H12B	0.9700
C3A—C3B	1.411 (6)	C13—C14	1.488 (6)
C3A—C4	1.437 (7)	C13—H13A	0.9700
C3B—C5B	1.412 (6)	C13—H13B	0.9700
C3B—C10A	1.432 (6)	C14—C16	1.375 (6)
C4—C5	1.332 (7)	C14—C15	1.378 (6)
C4—H4	0.9300	C15—C17A	1.341 (19)
C5—C5A	1.427 (7)	C15—S1	1.656 (6)
C5—H5	0.9300	C15—H15	0.9300
C5A—C6	1.391 (7)	C16—C17	1.334 (19)
C5A—C5B	1.409 (6)	C16—S1A	1.635 (6)
C5B—C8A	1.413 (7)	C16—H16	0.9300
C6—C7	1.360 (9)	S1—C17	1.814 (16)
C6—H6	0.9300	C17—H17	0.9300
C7—C8	1.369 (8)	S1A—C17A	1.810 (17)
C7—H7	0.9300	C17A—H17A	0.9300
C11—O2—C12	116.5 (3)	C8A—C9—H9	119.0
C2—C1—C10A	120.4 (4)	C9—C10—C10A	122.1 (4)
C2—C1—C11	117.7 (4)	C9—C10—H10	118.9
C10A—C1—C11	121.9 (4)	C10A—C10—H10	118.9
C3—C2—C1	121.3 (4)	C1—C10A—C10	124.5 (4)
C3—C2—H2	119.4	C1—C10A—C3B	118.2 (4)
C1—C2—H2	119.4	C10—C10A—C3B	117.2 (4)
C2—C3—C3A	120.5 (4)	O1—C11—O2	123.9 (4)
C2—C3—H3	119.7	O1—C11—C1	125.7 (4)

C3A—C3—H3	119.7	O2—C11—C1	110.4 (4)
C3—C3A—C3B	119.9 (4)	O2—C12—C13	106.9 (4)
C3—C3A—C4	121.5 (4)	O2—C12—H12A	110.3
C3B—C3A—C4	118.6 (4)	C13—C12—H12A	110.3
C3A—C3B—C5B	120.4 (4)	O2—C12—H12B	110.3
C3A—C3B—C10A	119.7 (4)	C13—C12—H12B	110.3
C5B—C3B—C10A	119.9 (4)	H12A—C12—H12B	108.6
C5—C4—C3A	120.6 (4)	C14—C13—C12	113.7 (4)
C5—C4—H4	119.7	C14—C13—H13A	108.8
C3A—C4—H4	119.7	C12—C13—H13A	108.8
C4—C5—C5A	122.2 (4)	C14—C13—H13B	108.8
C4—C5—H5	118.9	C12—C13—H13B	108.8
C5A—C5—H5	118.9	H13A—C13—H13B	107.7
C6—C5A—C5B	118.7 (5)	C16—C14—C15	111.2 (4)
C6—C5A—C5	122.7 (5)	C16—C14—C13	123.4 (4)
C5B—C5A—C5	118.6 (4)	C15—C14—C13	125.4 (4)
C5A—C5B—C3B	119.7 (4)	C17A—C15—C14	116.2 (10)
C5A—C5B—C8A	119.5 (4)	C14—C15—S1	113.5 (4)
C3B—C5B—C8A	120.9 (4)	C14—C15—H15	123.3
C7—C6—C5A	121.2 (5)	S1—C15—H15	123.3
C7—C6—H6	119.4	C17—C16—C14	117.1 (10)
C5A—C6—H6	119.4	C14—C16—S1A	114.1 (4)
C6—C7—C8	120.9 (5)	C17—C16—H16	121.4
C6—C7—H7	119.6	C14—C16—H16	121.4
C8—C7—H7	119.6	C15—S1—C17	91.3 (8)
C7—C8—C8A	120.5 (5)	C16—C17—S1	106.9 (14)
C7—C8—H8	119.7	C16—C17—H17	126.5
C8A—C8—H8	119.7	S1—C17—H17	126.5
C8—C8A—C5B	119.2 (4)	C16—S1A—C17A	91.4 (8)
C8—C8A—C9	123.0 (5)	C15—C17A—S1A	106.9 (14)
C5B—C8A—C9	117.8 (4)	C15—C17A—H17A	126.5
C10—C9—C8A	122.0 (4)	S1A—C17A—H17A	126.5
C10—C9—H9	119.0		
C10A—C1—C2—C3	-1.3 (6)	C2—C1—C10A—C10	-179.4 (4)
C11—C1—C2—C3	179.7 (4)	C11—C1—C10A—C10	-0.4 (6)
C1—C2—C3—C3A	2.7 (7)	C2—C1—C10A—C3B	-1.4 (6)
C2—C3—C3A—C3B	-1.4 (6)	C11—C1—C10A—C3B	177.6 (4)
C2—C3—C3A—C4	176.4 (4)	C9—C10—C10A—C1	174.9 (4)
C3—C3A—C3B—C5B	177.4 (4)	C9—C10—C10A—C3B	-3.1 (6)
C4—C3A—C3B—C5B	-0.5 (5)	C3A—C3B—C10A—C1	2.7 (5)
C3—C3A—C3B—C10A	-1.3 (6)	C5B—C3B—C10A—C1	-176.0 (4)
C4—C3A—C3B—C10A	-179.2 (4)	C3A—C3B—C10A—C10	-179.2 (4)
C3—C3A—C4—C5	-177.9 (4)	C5B—C3B—C10A—C10	2.1 (5)
C3B—C3A—C4—C5	-0.1 (6)	C12—O2—C11—O1	4.5 (7)
C3A—C4—C5—C5A	0.4 (7)	C12—O2—C11—C1	-174.8 (4)
C4—C5—C5A—C6	178.7 (5)	C2—C1—C11—O1	-140.3 (5)
C4—C5—C5A—C5B	-0.2 (6)	C10A—C1—C11—O1	40.7 (7)

C6—C5A—C5B—C3B	-179.4 (4)	C2—C1—C11—O2	38.9 (5)
C5—C5A—C5B—C3B	-0.4 (6)	C10A—C1—C11—O2	-140.0 (4)
C6—C5A—C5B—C8A	-0.6 (6)	C11—O2—C12—C13	-178.3 (4)
C5—C5A—C5B—C8A	178.3 (4)	O2—C12—C13—C14	-170.9 (4)
C3A—C3B—C5B—C5A	0.8 (5)	C12—C13—C14—C16	128.8 (5)
C10A—C3B—C5B—C5A	179.4 (4)	C12—C13—C14—C15	-52.1 (6)
C3A—C3B—C5B—C8A	-178.0 (4)	C16—C14—C15—C17A	3.1 (17)
C10A—C3B—C5B—C8A	0.7 (6)	C13—C14—C15—C17A	-176.1 (17)
C5B—C5A—C6—C7	2.1 (7)	C16—C14—C15—S1	-1.9 (6)
C5—C5A—C6—C7	-176.8 (5)	C13—C14—C15—S1	178.9 (5)
C5A—C6—C7—C8	-2.0 (8)	C15—C14—C16—C17	1.6 (16)
C6—C7—C8—C8A	0.4 (8)	C13—C14—C16—C17	-179.2 (16)
C7—C8—C8A—C5B	1.0 (7)	C15—C14—C16—S1A	0.1 (6)
C7—C8—C8A—C9	-178.5 (5)	C13—C14—C16—S1A	179.3 (5)
C5A—C5B—C8A—C8	-0.9 (6)	C14—C15—S1—C17	1.3 (11)
C3B—C5B—C8A—C8	177.9 (4)	C14—C16—C17—S1	-1 (2)
C5A—C5B—C8A—C9	178.7 (4)	C15—S1—C17—C16	-0.4 (18)
C3B—C5B—C8A—C9	-2.6 (6)	C14—C16—S1A—C17A	-2.2 (12)
C8—C8A—C9—C10	-178.8 (5)	C14—C15—C17A—S1A	-5 (2)
C5B—C8A—C9—C10	1.7 (6)	C16—S1A—C17A—C15	3.8 (19)
C8A—C9—C10—C10A	1.2 (7)		

Hydrogen-bond geometry ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

$D-H\cdots A$	$D-H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D-H\cdots A$
C16—H16 $\cdots$ O1 <sup>i</sup>	0.93	2.55	3.448 (6)	161
C13—H13B $\cdots$ Cg3 <sup>ii</sup>	0.97	2.86	3.776 (5)	155

Symmetry codes: (i)  $x, y-1, z$ ; (ii)  $x+1/2, -y+1/2, z$ .