



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN
ESPECTROELECTROQUÍMICA DE POLÍMEROS DE
N-ETIL-3-FORMILCARBAZOL Y SUS COPOLÍMEROS CON
TIENO [3,2-B] TIOFENO Y 3,4-ETILENDIOXITIOFENO.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA FARMACÉUTICA BIÓLOGA**

PRESENTA

LUISA JENNY MORALES AGUILAR



Ciudad Universitaria, CDMX

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** Martha Aguilar Martínez
VOCAL: **Profesor:** Norma Angélica Macías Ruvalcaba
SECRETARIO: **Profesor:** Elizabeth Katinka Galvan Miranda
1er. SUPLENTE: **Profesor:** Martha Verónica Escarcega Bobadilla
2° SUPLENTE: **Profesor:** René González Albarrán

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Electroquímica Molecular, 4-F anexo, Edificio A, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Norma Angélica Macías Ruvalcaba

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Enrique Rivera González

SUSTENTANTE:

Luisa Jenny Morales Aguilar

Agradecimientos

A la máxima casa de estudios: la Universidad Autónoma de México y a la Facultad de Química por el nivel de formación y apoyo académico que me brindaron durante estos años.

A la Dirección General de Asuntos del Personal Académico DGAPA, por los recursos económicos proporcionados para la adquisición de reactivos y materiales necesarios para el desarrollo de este proyecto de investigación, a través de Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica PAPIIT, proyectos: IN-213615 y IN-212518.

A mi asesora, la Dra. Norma Macías Ruvalcaba, por su valiosa orientación para realizar este proyecto, por su entrega, paciencia, confianza y enseñanzas otorgadas.

A la Dra. Martha Aguilar Martínez y a la Dra. Elizabeth Katinka Galvan Miranda por su dedicación y apoyo en la revisión del contenido de esta tesis.

Abreviaturas y símbolos

Bu₄NCIO₄	Perclorato de tetrabutilamonio	<i>i</i>_{pc}	Corriente de pico catódico
CH₃CN	Acetonitrilo	ITO	Óxido de indio (III)-estaño (IV)
C vítreo	Carbón vítreo	LUMO	Orbital desocupado de menor energía
DMF	Dimetilformamida	M	mol/L
DMSO	Dimetilsulfóxido	mA	mili Ampere
<i>E</i>_i	Potencial inicial	mM	mmol/L
<i>E</i>_λ	Potencial de inversión	PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
<i>E</i>_p	Potencial de pico	PFCbz	Poli(N-etil-3-formilcarbazol)
<i>E</i>_{pa}	Potencial de pico anódico	PCs	Polímeros conductores
<i>E</i>_{pc}	Potencial de pico catódico	PECs	Polímeros extrínsecamente conductores
EA	Electrodo auxiliar	PICs	Polímeros intrínsecamente conductores
EDOT	3,4-etilendioxitiofeno	PTT	Poli(tieno [3,2-b] tiofeno)
ECE	Proceso de transferencia de electrón seguido de una reacción química y una segunda transferencia de electrón	Q	Carga pasada en electrólisis
ER	Electrodo de referencia	UV-vis	Ultravioleta-visible
ET	Electrodo de trabajo	V	Volts
FCbz	N-etil-3-formilcarbazol	v	Velocidad de barrido
HOMO	Orbital ocupado de mayor energía	VC	Voltamperometría cíclica
<i>i</i>	Corriente	s	segundo
<i>i</i>_p	Corriente de pico	T	temperatura
<i>i</i>_{pa}	Corriente de pico anódico	TT	tieno [3,2-b] tiofeno

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
2. Antecedentes	3
2.1 Polímeros conductores	3
2.1.1. Polímeros intrínsecamente conductores	4
2.1.2. Aplicaciones de los PICs	4
2.2 Síntesis de polímeros conductores	7
2.3 Síntesis de polímeros conductores por vía electroquímica	8
2.3.1 Disolventes, electrodos y electrolitos soporte	9
2.4 Proceso de dopaje	10
2.5 Mecanismo de electropolimerización	12
2.6 Propiedades electrocrómicas de los polímeros conductores	13
2.7 Polímeros conductores que contienen carbazol y tiofeno.	14
2.7.1 Carbazol	14
2.7.2 Tiofeno.....	15
2.8 Copolímeros de polímeros conductores.....	16
3. Objetivo principal.....	17
3.1 Objetivos particulares.....	17
4. Desarrollo experimental.....	19
4.1 Reactivos y disolventes.....	19
4.2 Material y equipo.....	19
5. Metodología.....	20
5.1 Caracterización electroquímica de los monómeros.....	20
5.2 Síntesis electroquímica de los polímeros	21
5.3 Caracterización electroquímica de las películas poliméricas.	21
5.4 Caracterización espectroelectroquímica UV-vis de los polímeros.....	22
6. Resultados y discusión.....	24
6.1 N-etil-3-formilcarbazol (FCbz)	24
6.1.1 Comportamiento voltamperométrico	24
6.1.2 Síntesis electroquímica de PFCbz	26
6.1.3 Caracterización voltamperométrica de PFCbz.....	29
6.1.3.1 Caracterización por velocidades de barrido	29

6.1.3.2 Caracterización por ciclos de barrido.....	30
6.1.4 Caracterización espectroelectroquímica de PFCbz	32
6.2 Monómeros que contienen en su estructura el grupo tiofeno: 3,4- etilendioxitiofeno (EDOT) y tieno [3,2-b] tiofeno (TT).....	34
6.2.1 Comportamiento voltamperométrico	34
6.2.2 Síntesis electroquímica de los polímeros PEDOT y PTT	36
6.2.3 Caracterización voltamperométrica de PEDOT y PTT	39
6.2.3.1 Caracterización por velocidades de barrido	39
6.2.3.2 Caracterización por ciclos de barrido.....	41
6.2.4 Caracterización espectroelectroquímica de PEDOT y PTT	42
6.3 Copolímeros PFCbz-EDOT y PFCbz-TT	45
6.3.1 Comportamiento voltamperométrico	45
6.3.2 Síntesis electroquímica de los copolímeros.....	46
6.3.3 Caracterización voltamperométrica.....	50
6.3.3.1 Caracterización por velocidades de barrido	50
6.3.3.2 Caracterización por ciclos de barrido.....	52
6.3.4 Caracterización espectroelectroquímica	53
6.3.5 Caracterización espectroelectroquímica de PFCbz-EDOT (2:1) y PFCbz- TT (2:1).....	58
7. Conclusiones.....	61
8. Perspectivas.....	63
9. Referencias	64
Anexo A. Fundamentos de las técnicas empleadas.....	69
A1. Voltamperometría cíclica	69
A2. Espectroscopía UV-visible.....	72
A3. Espectroelectroquímica UV-visible	72

1. Introducción

En los últimos años, se ha despertado el interés tanto científico como tecnológico de investigar y desarrollar polímeros intrínsecamente conductores (PICs), llamados así debido a su eficiente capacidad de mostrar conductividad eléctrica derivada de presentar estructuras conjugadas, es decir, con dobles enlaces alternados y que al someterse a un estado dopado permite la deslocalización electrónica a través de sus átomos con hibridación sp^2 , favoreciendo la conducción.

En las últimas décadas, ha aumentado la producción de PICs que presentan atractivas propiedades conductoras, electrónicas, electrocrómicas e incluso mecánicas, ya que representan un gran impacto en la industria por sus diversas aplicaciones, entre las que destacan celdas solares, dispositivos electrocrómicos, sensores químicos, diodos emisores de luz y aditivos anticorrosivos.

Los polímeros conjugados que contienen carbazol tienen propiedades conductoras, electroquímicas y ópticas que pueden ser mejoradas por la adición de otros grupos funcionales a su estructura, ó bien por medio de copolimerización con otras entidades monoméricas. Los monómeros más usados en la electropolimerización son los derivados de tiofeno, ya que éstos presentan bajos potenciales de oxidación y debido a que presentan enlaces activos de C-H en las posiciones α al azufre polimerizan fácilmente, por lo que pueden copolimerizar permitiendo la preparación de nuevos polímeros con propiedades de gran interés para diversas aplicaciones.

Con la finalidad de mejorar las propiedades electrocrómicas y ópticas de los polímeros de N-etil-3-formilcarbazol (**FCbz**) en el presente proyecto se realizó la síntesis y caracterización de copolímeros de N-etil-3-formilcarbazol (**FCbz**) con monómeros que contienen grupos tiofeno en su estructura química, como es el caso del 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**) y tieno [3,2-b] tiofeno (**TT**).

La investigación se enfoca en examinar mediante VC el comportamiento electroquímico de los tres monómeros: **FCbz**, **EDOT** y **TT** para la determinación de las condiciones experimentales adecuadas para la electrosíntesis de los polímeros:

PFCbz, **PEDOT** y **PTT** y copolímeros: **PFCbz-EDOT** y **PFCbz-TT**. La preparación de películas poliméricas depositadas sobre electrodo de trabajo de C vítreo aplicando diferentes potenciales de inversión, así como su caracterización electroquímica en medio libre de monómero (Bu_4NCIO_4 0.1 M en CH_3CN) mediante ciclos consecutivos de barrido y velocidades de barrido. También se presentan estudios que permiten demostrar la estabilidad de las películas poliméricas ante procesos de carga y descarga. Adicionalmente, se muestra la caracterización espectroelectroquímica UV-vis para elucidar las propiedades electrocrómicas de cada película sobre electrodos de trabajo de ITO ópticamente transparentes.

Los resultados muestran que la copolimerización del **FCbz** con monómeros de **EDOT** y **TT** confirió propiedades electrocrómicas a las películas de los copolímeros, además de mayor estabilidad electroquímica ante ciclos de carga y descarga. Los cambios de color observados en los copolímeros de **FCbz-EDOT** y **FCbz-TT** en respuesta a los cambios de potencial, difieren de los observados en los correspondientes homopolímeros de **EDOT** y **TT**.

2. Antecedentes

2.1 Polímeros conductores

El estudio de los polímeros conductores (PCs) data de 1862, año en que Letheby reportó la síntesis mediante oxidación anódica de la polianilina, el primer compuesto de este tipo descrito en la literatura.^{1,2} En 1977, Hideki Shirakawa, Alan McMardid y Alan Hegger descubrieron que al oxidar una película de poliacetileno con cloro, bromo o yodo se incrementaba drásticamente su conductividad eléctrica; este descubrimiento junto a sus demás aportaciones sobre polímeros conductores les hizo acreedores al premio Nobel de Química en el año 2000. A partir de este acontecimiento, se despertó el interés en el desarrollo de los polímeros conductores con fines científicos y tecnológicos.^{3,4}

Los polímeros conductores son materiales formados por una matriz polimérica que se caracterizan por su eficiente capacidad de exhibir conductividad eléctrica y entre otras cualidades, poseen propiedades eléctricas, electrónicas, magnéticas, ópticas y mecánicas. De manera general, los PCs pueden clasificarse en dos grandes grupos: los polímeros extrínsecamente conductores (PECs) y los polímeros intrínsecamente conductores (PICs).^{5,6,7}

Los PECs son aquellos polímeros que por sí solos son incapaces de conducir la corriente eléctrica, pero logran ser conductores debido a la inserción o combinación con materiales conductores (formación de compositos), tales como metales o polvo de carbón y; los PICs son polímeros que presentan una distribución de dobles enlaces C=C que se alternan con enlaces sencillos C-C a lo largo de la cadena polimérica, siendo que la deslocalización electrónica a través de sus átomos con hibridación sp^2 confiere a la molécula conductividad eléctrica al estar sometida ante un estado de dopaje.^{5,6,7}

2.1.1. Polímeros intrínsecamente conductores

El presente estudio está enfocado a la síntesis de PICs, por lo que a continuación se profundizará un poco más sobre sus propiedades. Una de las cualidades más importantes de estos materiales es la alta conductividad que exhiben, llegando a ser comparables o inclusive superiores a las de algunos metales, por lo que son conocidos también como “metales sintéticos”⁸. Los PICs ofrecen varias ventajas, entre ellas: tienen la capacidad de cambiar de un estado neutro a un estado dopado, pueden ser depositados partiendo de una disolución del monómero correspondiente, presentan buena estabilidad ante la corrosión y pueden variar sus propiedades químicas, iónicas y ópticas a través de reacciones redox.^{1,5,7,9} El poliacetileno (PA), polianilina (PANI), politiofeno (PT), polipirrol (PPy), polietilendioxitiofeno (PEDOT) y sus derivados, son ejemplos comunes de PICs que han sido ampliamente estudiados (Figura 1).⁷

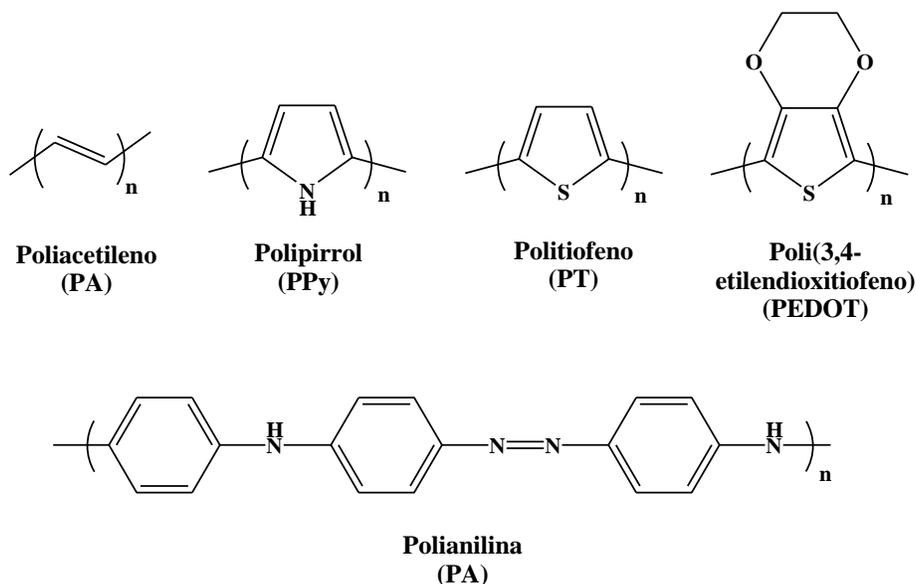


Figura 1. Estructuras químicas de PICs más estudiados.⁷

2.1.2. Aplicaciones de los PICs

Gracias a su versatilidad, fácil síntesis, bajo costo y propiedades eléctricas y ópticas; el estudio de este tipo de materiales ha creado un amplio panorama de aplicaciones tecnológicas y de desarrollo industrial dando como resultado la fabricación de

sensores, dispositivos fotovoltaicos, baterías, diodos emisores de luz, entre otros. Incluso en el campo biomédico los PICs han tenido gran impacto debido al aprovechamiento de propiedades como: biocompatibilidad, transferencia de carga en reacciones biológicas, capacidad de captura y liberación controlada de diversas moléculas biológicas^{7,10}

Con estos materiales se han construido biosensores útiles en la transducción de señales debido a su capacidad de detectar y monitorear diferentes moléculas biológicas tales como hormonas, anticuerpos y neurotransmisores. En este tipo de aplicaciones, los PICs han sido utilizados como transductores que recopilan señales químicas producidas cuando la molécula de interés interactúa con el componente detector del biosensor, convirtiéndolas finalmente en señales eléctricas.⁷

Se sabe que en sondas neuronales los PICs son alternativas prometedoras para ser usados en electrodos para detectar la interconexión entre neuronas.⁷ Con los PICs también se han desarrollado avances en ingeniería de tejidos que permiten controlar la duración y el grado de un estímulo eléctrico sobre un tejido; tal es el caso del polipirrol, que ha sido utilizado para el crecimiento de diferentes tipos de células, adhesión celular e incluso regeneración de axones.⁷

En materia ambiental, los PICs se han usado en la fabricación de sensores selectivos ante cambios de pH, moléculas orgánicas, iones inorgánicos y gases. La sensibilidad de los sensores con respecto a modificaciones de pH se basa en la acidez o basicidad que poseen los grupos funcionales de los PICs al protonarse o desprotonarse. La detección de moléculas orgánicas está relacionada a la afinidad de estas moléculas con la matriz del PIC. El intercambio de iones inorgánicos tiene lugar cuando el analito de interés interactúa con el elemento conductor, transmitiéndose posteriormente como señal eléctrica. Finalmente, el monitoreo de gases es posible debido a la particularidad que tienen los PICs de cambiar rápidamente su conductividad al estar expuestos a vapor, generalmente este comportamiento es reversible a temperatura ambiente, siendo esta una de las ventajas que tienen sobre otro tipo de sensores basados en óxidos de metales.¹¹

Otra característica que presentan los PICs es su porosidad, cualidad que se ha explotado al emplear estos materiales como membranas, con la que es posible separar de manera selectiva varios gases y líquidos. La electrodeposición de PICs, también ha sido utilizada para formar recubrimientos anticorrosivos y recubrimientos antiestáticos.⁹

Un uso importante de los PICs con propiedades electrocromáticas y electroluminiscentes es la fabricación de OLEDs en ventanas inteligentes y diversos dispositivos ópticos y electrónicos (lentes de sol, espejos que se oscurecen a sí mismos, dispositivos de almacenamiento de datos, entre otros).^{9,12} El funcionamiento de OLEDs está dado por el conjunto formado por: ITO (que actúa como ánodo), un polímero emisor de luz y un metal (el cual funge como cátodo, siendo utilizados Mg, Ca y Al). Al imponer un campo eléctrico, se introducen electrones en el polímero, causando posteriormente la emisión de fotones.⁹

En la Figura 2, se resumen algunas de las aplicaciones tecnológicas e industriales de los PICs.



Figura 2. Aplicaciones de los PICs de acuerdo a algunas de sus propiedades funcionales.

2.2 Síntesis de polímeros conductores

La síntesis de los PICs puede llevarse a cabo mediante dos vías: la química y la electroquímica. Ambos métodos incluyen reacciones rédox, generalmente de oxidación y han sido ampliamente utilizados.¹¹

Generalmente, el método químico se utiliza cuando se requiere la producción a gran escala de este tipo de materiales y tiene la ventaja de ofrecer dos vías de síntesis: polimerización por adición o por condensación. La polimerización por adición consiste en la propagación de la cadena polimérica al darse la formación de un intermediario altamente reactivo que puede ser un radical, catión ó anión y el crecimiento de la cadena polimérica se da al adicionar sucesivamente moléculas de monómero.^{7,11} En tanto que, la polimerización por condensación se da mediante la pérdida o eliminación de moléculas pequeñas (por ejemplo, moléculas de agua) derivadas de las reacciones entre los grupos funcionales de los monómeros utilizados.^{1,11}

El método de polimerización electroquímica consiste en aplicar un potencial adecuado para oxidar al monómero de interés, generando la formación de un radical catión, el cual da inicio a la polimerización.¹ Gracias a su sencillez y reproducibilidad, este método es el más empleado para la síntesis de películas poliméricas, ya que entre otras ventajas, permite el control de la polimerización y con ello el grado de dopaje y grosor de las películas.^{7,11}

En la Figura 3, se muestra un esquema comparativo resaltando las ventajas y desventajas de la polimerización química y electroquímica.⁷

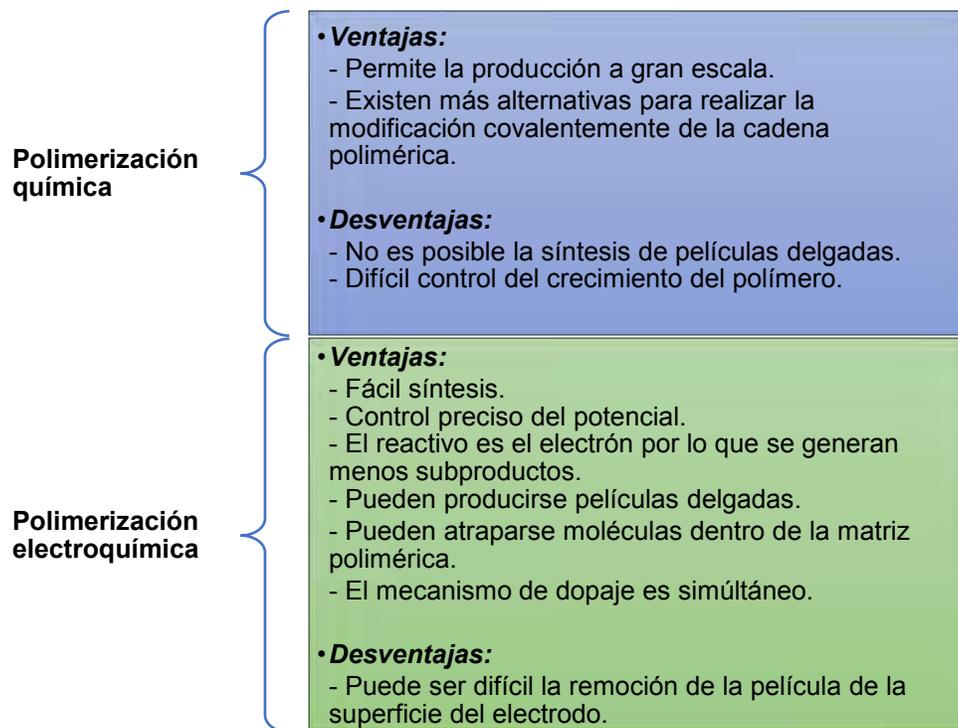


Figura 3. Comparación de los métodos de síntesis de polímeros conductores.⁷

2.3 Síntesis de polímeros conductores por vía electroquímica

Experimentalmente la técnica de polimerización electroquímica se lleva a cabo en una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos (auxiliar, de trabajo y de referencia) inmersos en un medio electrolítico (cuyas sales actúan como moléculas dopantes) que contiene monómero disuelto en un disolvente adecuado.⁷ Los monómeros más comúnmente utilizados son moléculas aromáticas o heterocíclicas con grupos funcionales propensos a experimentar reacciones de sustitución nucleofílica y teniendo un potencial de oxidación relativamente bajo.¹³

La electropolimerización puede efectuarse a corriente constante (galvanostática), a potencial constante (potenciostática) o mediante barridos de potencial (potenciodinámica) y se realiza en la superficie del electrodo de trabajo, que al estar cargada positivamente, actúa como ánodo y permite la formación de radicales catión mediante oxidación de moléculas de monómero; de esta manera, estos radicales pueden reaccionar ya sea con otras moléculas de monómero o bien, con otros radicales catión generando así películas poliméricas que quedan adheridas a la

superficie del electrodo. El proceso de polimerización electroquímica se puede controlar al modificar las condiciones de síntesis tales como la elección del electrolito soporte, disolvente, tipo de electrodos, tiempo de depositación, temperatura y/o el potencial aplicado, siendo éste uno de los más importantes. Estas modificaciones repercuten en las propiedades mecánicas, morfológicas y de conductividad de la película polimérica^{7,11,13}

Otra ventaja de este método es que se llevan a cabo de manera simultánea la síntesis del polímero conductor y el dopaje del mismo y dado que el potencial del polímero es menor que el del monómero, el polímero se oxida a la vez que se sintetiza, lo que promueve que los aniones del electrolito entren a la matriz polimérica para compensar el exceso de carga positiva.¹⁴

2.3.1 Disolventes, electrodos y electrolitos soporte

Se ha reportado en la literatura que con el empleo de disolventes apróticos no nucleofílicos o débilmente nucleofílicos, tales como acetonitrilo o benzonitrilo, es posible la formación de películas de polímeros conductores más resistentes y con mayor conductividad. Por el contrario, los disolventes próticos favorecen reacciones secundarias en el medio, principalmente de naturaleza ácido-base que en algunos casos interrumpen o limitan el crecimiento de la cadena; mientras que en otros, como en la polimerización de anilina y pirrol, el medio ácido favorece la polimerización. Sin embargo, también es válido el uso de disolventes apróticos nucleofílicos como el DMSO y la DMF ya que con la adición de ciertos ácidos próticos se logra disminuir la nucleofilicidad de la solución.^{7,13}

Algunas propiedades a considerar durante la elección del electrolito soporte son el grado de disociación, solubilidad, nucleofilicidad y capacidad de formar pares iónicos con el compuesto electroactivo, entre otras. Algunas de las sales más utilizadas como electrolito soporte en la polimerización electroquímica en medio aprótico son sales de amonio cuaternario, de estructura R_4NX (donde R son generalmente grupos alquilo y X representa un anión, ya sea Cl^- , ClO_4^- , I^- , Br^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$). Por otro lado, la mayoría de las sales formadas por cationes como sodio y potasio han mostrado muy baja solubilidad en disolventes apróticos.¹³

Materiales como carbón vítreo, platino, oro, paladio y vidrio recubierto con óxidos de indio-estaño (ITO, por sus siglas en inglés) resultan ser buenas opciones para ser empleados como electrodos de trabajo por su estabilidad química, amplia ventana electroquímica y ser inertes en una variedad de medios electrolíticos. El sistema Ag/ Ag⁺ es ampliamente utilizado como electrodo de referencia, dada su sencillez y bajo costo. En cuanto al electrodo auxiliar o contra electrodo, consiste en un alambre de material inerte, de área superficial mayor a la del electrodo de trabajo, siendo muy utilizados el platino y el oro.^{13, 15}

2.4 Proceso de dopaje

La importancia del proceso de dopaje en un polímero conductor radica en la formación de portadores de carga que son los que confieren conductividad a estos materiales. La naturaleza del dopante es crucial para la estabilidad de la conductividad de los polímeros. Los dopantes pueden ser especies aceptores de electrones (oxidantes fuertes como I₂, AsF₅) o especies donadoras de electrones (reductores fuertes como Na, K). En la electropolimerización, los iones dopantes provienen del electrolito soporte.^{14,16}

De acuerdo a la teoría de bandas, las propiedades eléctricas de los materiales pueden explicarse por su estructura electrónica y la deslocalización de electrones dentro de sus niveles de energía, que se originan de la unión de orbitales π de enlace y anti enlace de átomos con hibridación sp^2 . Los niveles energéticos más altos ocupados (HOMO) son referidos como banda de valencia, en contraste, los niveles energéticos más bajos desocupados (LUMO) constituyen la banda de conducción. La brecha energética o *bandgap* es la diferencia de energía entre estas dos bandas.¹⁶

La magnitud del *bandgap* en sistemas π conjugados cambia dependiendo de factores estructurales, tales como: presencia de sustituyentes electroattractores o electrodonadores, energía de estabilización por resonancia de ciclos aromáticos, planaridad y longitud de la cadena de enlaces alternados.¹⁷

Existen dos tipos de dopaje electroquímico que ocurren cuando se oxida o se reduce la cadena polimérica, que son el tipo *p* y el tipo *n*, respectivamente. El dopaje tipo *p*

se caracteriza porque los electrones se mueven directamente desde el orbital HOMO del polímero al dopante, mientras que en el dopaje tipo *n* los electrones del dopante son adicionados al orbital LUMO del polímero (Figura 4). El dopaje origina transportadores de carga positivos o negativos que se deslocalizan sobre toda la molécula promoviendo una mayor conductividad, siendo más estables los positivamente cargados.^{16,18}

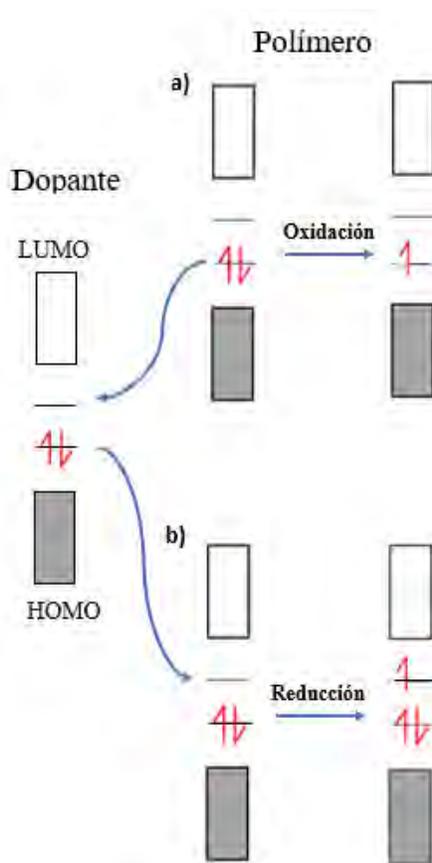


Figura 4. Representación del dopaje tipo p (a) y tipo n (b).

El aumento de la conductividad, por ejemplo, en el dopaje tipo *p*, se debe a que tras la oxidación de una cadena polimérica de carga neutra se extrae un electrón de su sistema π -conjugado para dar lugar a un polarón positivo (radical catión). Al aplicar un potencial mayor se promueve una oxidación subsecuente, removiendo un segundo electrón del polímero con la concomitante formación de un bipolarón (dicación).^{7,14}

2.5 Mecanismo de electropolimerización

El proceso de formación de las películas consiste en una serie de reacciones ECE (electroquímica-química-electroquímica), donde la primera reacción de oxidación electroquímica del monómero R, genera un radical catión ($R^{+\bullet}$) en la superficie del ET y dependiendo de su estabilidad se pueden dar diferentes reacciones químicas acopladas. Si $R^{+\bullet}$ es una especie muy estable, ésta se aleja por difusión de la superficie del electrodo; de lo contrario si $R^{+\bullet}$ es una especie inestable puede reaccionar con moléculas del medio, del disolvente, o bien participar en reacciones de acoplamiento, tales como dimerización y polimerización. Uno de los mecanismos frecuentemente aceptados de la electropolimerización tiene lugar cuando dos radicales catión se acoplan para formar un dímero dicatión, que a su vez origina un oligómero con la adición de más unidades de monómero y cuya cadena se alarga conforme continúa la polimerización electroquímica. Es importante destacar que existe una disminución de pH del medio de reacción durante el proceso, el cual se explica por la liberación de protones al medio durante las reacciones de acoplamiento (Figura 5).¹⁹

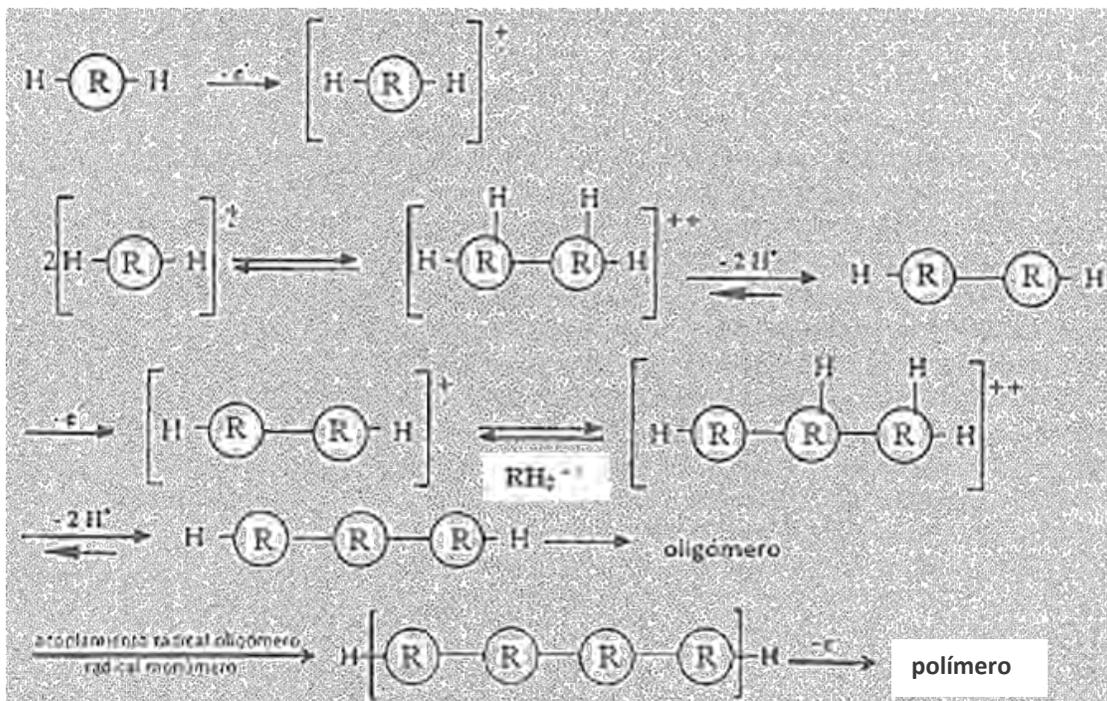


Figura 5. Mecanismo general de electropolimerización para la obtención de polímeros conductores.²⁰

2.6 Propiedades electrocrómicas de los polímeros conductores

Una de las propiedades más atractivas de ciertos polímeros conductores es sin duda el electrocromismo, cualidad que ha sido ampliamente explotada y utilizada en el desarrollo de diversos dispositivos, tales como ventanas inteligentes, lentes de sol, espejos retrovisores. Se dice que un material es electrocrómico cuando es capaz de cambiar de color reversiblemente como respuesta ante un potencial aplicado, consecuencia de un proceso de oxidación o reducción electroquímica.

La variación del color está asociado al nivel de dopaje del polímero conductor, que se relaciona directamente con la modificación de la brecha energética de los estados electrónicos del material y cuyo resultado se presenta como un cambio en sus bandas de absorción en la región visible.^{1,20} Se han reportado diversos polímeros que presentan dos o más estados redox, lo que les permite exhibir más de un cambio de color.²¹ Siendo un ejemplo interesante el poli HCQE reportado por Elif Karabiyik y colaboradores, que en estado neutro vira de verde a incoloro en el primer estado oxidado y a azul marino en el segundo estado de oxidación. Y al cambiar del estado neutro al reducido, vira de verde a rojo, violeta y morado intenso.²²

Para que un polímero conductor se considere como candidato para aplicaciones en electrocromismo debe cumplir con ciertas características: respuesta rápida ante cambios de potencial presentando diversidad cromática entre el estado neutro y dopado, estabilidad redox y ambiental, buena memoria óptica y proceso de producción de bajo costo.^{20,23} En la tabla 1 se presentan ejemplos de polímeros conductores con propiedades electrocrómicas.

Tabla 1. Polímeros conductores electrocrómicos.²⁰

Polímero	Color dependiendo su estado	
	Neutro	Oxidado
Poli-N-vinilcarbazol	Incoloro	Verde oscuro
Polipirrol	Amarillo	Café oscuro
Politiofeno	Rojo	Azul
Polianilina	Incoloro	Azul

2.7 Polímeros conductores que contienen carbazol y tiofeno.

2.7.1 Carbazol

Los polímeros derivados del carbazol como el poli(vinilcarbazol) y el policarbazol, llaman la atención por su capacidad de emisión de luz, propiedad que ha sido aprovechada en el desarrollo y fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (por sus siglas en inglés OLEDs).²⁴

La unidad de carbazol (Figura 6) es un monómero atractivo para la síntesis de polímeros conductores debido a su bajo costo, bajo potencial de oxidación y que es posible integrar fácilmente a la molécula diferentes sustituyentes en las posiciones 3, 6, 2, 7 o en la posición del N y con ello modificar las propiedades del polímero conductor.^{24,25,26}

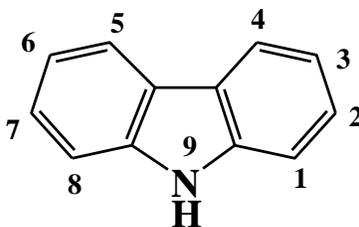


Figura 6. Estructura química de la unidad de carbazol.

Se ha reportado que polímeros derivados de carbazol unidos a través de las posiciones 3 y 6 presentan buenas propiedades redox y ópticas, por lo cual han sido empleados principalmente en la producción de OLEDs. A su vez, los polímeros basados en carbazol pero unidos a través de las posiciones 2,7 han demostrado mejores propiedades semiconductoras y han sido empleados en la fabricación de transistores, celdas solares y dispositivos de memoria eléctrica.²⁷

2.7.2 Tiofeno

El politiofeno y sus derivados tienen la ventaja de ser relativamente fáciles de sintetizar, poseer buena estabilidad ambiental y presentar propiedades electrocrómicas. Por estas razones se han sintetizado y estudiado numerosos polímeros de tiofeno, especialmente teniendo sustituidas las posiciones 3 y/o 4 que han sido empleados en múltiples aplicaciones electrocrómicas (Figura 7).²¹

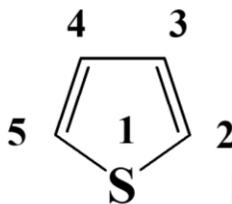


Figura 7. Estructura química de la unidad de tiofeno.

Se ha reportado que varios politiofenos presentan baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes y que esta desventaja ha sido erradicada con la sustitución de grupos alcoxi o alquilo en el anillo de tiofeno, particularmente en las posiciones 3 y/o 4. Es posible disminuir el relativamente elevado potencial de oxidación que presentan la mayoría de los politiofenos al sustituir moléculas electrodonadoras en las posiciones 3 y/o 4 del tiofeno, evitando con ello un posible daño por sobreoxidación del polímero conductor.²⁸

Por otro lado el tieno [3,2-b] tiofeno posee una estructura plana y simétrica que junto con sus grupos funcionales, lo convierten útil para la modificación de propiedades electrónicas de materiales orgánicos optoelectrónicos.²⁹ Esta molécula ha sido ampliamente utilizada para la formación de polímeros conductores con pequeña *bandgap*.¹⁰

2.8 Copolímeros de polímeros conductores

La copolimerización es una estrategia para modificar la estructura de un homopolímero y con ello modular sus propiedades de conductividad, electrocromismo, estabilidad química y térmica, morfología.^{28,30} Otra de las ventajas que ofrece la copolimerización, es que al efectuar la incorporación de monómeros de diferente tipo, se puede disminuir el elevado potencial de oxidación que presentan algunos polímeros y evitar una degradación de la película polimérica posterior a la electropolimerización.²⁶

Compuestos aromáticos conteniendo azufre en su estructura, tales como tiofeno, tieno [3,2-b] tiofeno, 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y sus derivados, denominados poli(3,4-alquilendioxitiofenos) ó PXDOTs) han resultado ser excelentes opciones para utilizarse como monómeros para copolimerización. Esto básicamente debido a su alta conductividad, bajo potencial de oxidación, buena estabilidad física y química, propiedades antiestáticas y atractivas propiedades electrocrómicas.^{25,31,32,33}

Debido a su estructura electroactiva y propiedades electrocrómicas, monómeros de carbazol, pirrol y fluorenos han sido también utilizados en la síntesis de diversos copolímeros.³⁴

3. Objetivo principal

Sintetizar electroquímicamente y estudiar sus propiedades electroquímicas y electrocromáticas de copolímeros conductores, a partir del monómero N-etil-3-formilcarbazol (**FCbz**) con monómeros que contienen grupos tieno en su estructura química: 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**) y tieno[3,2-b]tiofeno (**TT**).

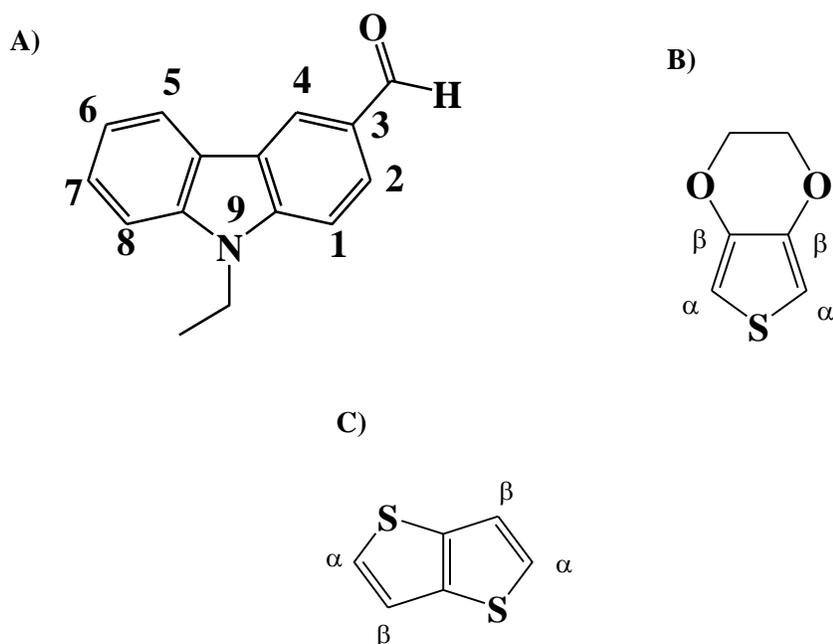


Figura 8. Estructura química de los monómeros estudiados: **A) FCbz**, **B) EDOT** y **C) TT**.

3.1 Objetivos particulares

- Caracterizar mediante voltamperometría cíclica el comportamiento electroquímico de los monómeros: **FCbz**, **EDOT**, **TT** y sus respectivas mezclas en el medio electrolítico constituido por Bu_4NClO_4 0.1 M en CH_3CN como disolvente, para la determinación de los potenciales de inversión adecuados para la electropolimerización.

OBJETIVOS

- Sintetizar por vía electroquímica, mediante barridos de potencial, las películas de los homopolímeros **PFCbz**, **PEDOT** y **PTT**, así como las películas de los copolímeros **PFCbz-PEDOT** y **PFCbz-TT**.
- Comparar la estabilidad electroquímica de los homopolímeros y copolímeros en medio libre de monómero (Bu_4NClO_4 0.1 M en CH_3CN), graficando % de carga total (%Q) vs número de ciclos.
- Estudiar las propiedades electroquímicas de las películas depositadas sobre electrodos de ITO por medio de espectroelectroquímica UV-vis.

4. Desarrollo experimental

4.1 Reactivos y disolventes

Los compuestos 3,4-etilendioxitiofeno (**EDOT**, 97%, Aldrich), N-etil-3-formilcarbazol (**FCbz**, 98%, Sigma-Aldrich) y tieno[3,2-b]tiofeno (**TT**, 95%, Aldrich) se utilizaron como unidades monoméricas. La purificación del FCbz se realizó mediante cromatografía en columna empacada con sílica gel (Merk 0.0063-0.200 mm), empleando un sistema de elución por gradiente de concentraciones con mezclas de hexano (J. T Baker, 99.6%) y acetato de etilo (J. T Baker \geq 99.9%). Los compuestos **EDOT** y **TT** se utilizaron directamente del frasco sin purificación previa, ya que la cromatografía en capa fina reveló la presencia de un solo producto. Para el estudio electroquímico se utilizó perclorato de tetrabutilamonio (Bu_4NClO_4 , Fulka \geq 99%, grado electroquímico) como electrolito soporte y acetonitrilo anhidro (CH_3CN , Sigma-Aldrich, 99.8%) como disolvente. Para mantener una atmósfera inerte, libre de oxígeno, las disoluciones de trabajo se burbujearon con N_2 de alta pureza (Infra, 99.999%).

El electrodo de trabajo de C vítreo se pulió utilizando suspensiones de alúmina Gamma Micropolish con tamaños de partícula de 1.0, 0.3, 0.1 y 0.05 μm (Buehler). En cuanto a la limpieza de los electrodos de óxido de indio-estaño (ITO) se requirió la utilización de los siguientes disolventes: dimetilsulfóxido (DMSO, 99%, Sigma-Aldrich), acetona (99.9%, Baker), disolución de hidróxido de sodio 1 M (NaOH , 99%, Sigma-Aldrich), metanol (MeOH , 99%, Baker) y agua desionizada.

4.2 Material y equipo

Los estudios electroquímicos se efectuaron en un potenciostato Autolab PGSTAT302N y los datos experimentales se procesaron en el programa GPES 4.9.007. Se utilizó una celda cónica enchaquetada con un arreglo de tres electrodos, empleando como electrodo de referencia (ER) un electrodo de Ag/AgNO_3 0.01 M, como electrodo auxiliar (EA) un alambre de Pt y un electrodo de carbón vítreo ($d=3.0$ mm, BASi) como electrodo de trabajo (ET), teniendo Bu_4NClO_4 0.1 M en CH_3CN

como medio electrolítico. La temperatura de los experimentos se mantuvo constante a 5 °C mediante un recirculador Thermo Scientific (modelo Neslab RT57).

Los estudios espectroelectroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato BASi – Epsilon acoplado a un espectrofotómetro UV-vis Agilent (modelo 8453). Para llevar a cabo la caracterización espectroelectroquímica se utilizaron electrodos de vidrio recubiertos con una película de óxido de indio-estaño, (ITO, marca: Corning, $A=1.2 \text{ cm}^2$, $R_s= 4.8 \Omega$). El uso de estos electrodos ópticamente transparentes fue necesario para poder monitorear los cambios en la longitud de onda de absorción de la película en sus diferentes estados de oxidación. También fue necesario el uso de una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm, un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag/ Ag⁺.

Para garantizar la limpieza de los electrodos ITO, éstos se sonicaron durante 20 minutos en un volumen adecuado de diferentes disolventes en el siguiente orden: DMSO, acetona, NaOH 0.1 M, metanol, agua desionizada y nuevamente acetona, utilizando un baño ultrasónico (Cole-Parmer/8891).

5. Metodología

5.1 Caracterización electroquímica de los monómeros

Antes de su caracterización, el monómero de carbazol **FCbz** se purificó por cromatografía en columna por gradiente de polaridad, utilizando como sistema de elución hexano/acetato de etilo, aumentando gradualmente la polaridad de la mezcla hasta una proporción 7:3.

La caracterización electroquímica de los monómeros se llevó a cabo mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC), utilizando disoluciones 20 mM de cada compuesto en el medio electrolítico de Bu₄NClO₄ 0.1 M en CH₃CN. Los voltamperogramas cíclicos se registraron a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. En todos los análisis la temperatura del sistema se fijó a 5 °C para evitar la descomposición de los monómeros. Las disoluciones fueron previamente burbujeadas con N₂ de alta pureza durante 15 minutos para eliminar todo el oxígeno disuelto, manteniéndose durante el experimento una presión positiva de N₂ sobre la

disolución para conservar una atmósfera inerte. Previo a cada experimento, el electrodo de trabajo de C vítreo se pulió con suspensiones de alúmina de diferentes tamaños de partícula (1, 0.3, 0.1 y 0.05 μm) sobre un paño poroso hasta garantizar una superficie tipo espejo libre de residuos; la alúmina restante se removió con agua destilada y el electrodo se secó con acetona y papel absorbente.

5.2 Síntesis electroquímica de los polímeros

Las polimerizaciones electroquímicas se llevaron a cabo mediante un método de síntesis potenciodinámico, aplicando ciclos de potencial consecutivos con velocidad de barrido de 0.1 V/s. Se utilizaron tres diferentes potenciales de inversión, determinados a partir de los voltamperogramas cíclicos experimentales, obtenidos durante la caracterización electroquímica de cada monómero: el potencial de pico anódico (E_{pa}) o de corriente máxima y los potenciales donde la corriente alcanza el 80% del valor de la corriente máxima, antes y después del pico.

Para preparar las películas de los homopolímeros de **PFcbz**, **PEDOT** y **PTT** se utilizaron disoluciones 20 mM del correspondiente monómero, en el medio electrolítico sobre un electrodo de trabajo de C vítreo. Para la copolimerización de **PFcbz-EDOT** y **PFcbz-TT** la concentración total de analito se mantuvo en 20mM, se emplearon disoluciones conteniendo 10 mM de cada monómero. Adicionalmente, se prepararon los copolímeros **PFcbz-EDOT** y **PFcbz-TT**, pero esta vez se aumentó la proporción de **FCbz**, para lo cual se utilizaron disoluciones conteniendo 13 mM de **FCbz** y 7 mM de **EDOT** ó **TT**.

5.3 Caracterización electroquímica de las películas poliméricas.

Una vez depositadas las películas de los homopolímeros y copolímeros sobre la superficie del electrodo de C vítreo, se enjuagaron con acetonitrilo anhidro y se introdujeron dentro de una celda que conteniendo únicamente el medio electrolítico libre de monómero.

La caracterización electroquímica de las películas consistió en el registro de voltamperogramas cíclicos imponiendo diferentes velocidades de barrido: 0.025, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 V/s. Se realizó también una caracterización por ciclos de barrido, en donde se registraron 50 ciclos consecutivos a una velocidad de 0.2 V/s

en el intervalo de potencial correspondiente al sistema redox característico de cada polímero. Por último, se graficó el porcentaje de carga total (%Q) en función del número de ciclos para conocer la estabilidad de las películas poliméricas.

5.4 Caracterización espectroelectroquímica UV-vis de los polímeros

Durante el estudio de las propiedades espectroscópicas y electrocromáticas se depositaron las películas de los homopolímeros y copolímeros sobre electrodos ITO. Para tal propósito, el electrodo ITO se colocó dentro de una celda electroquímica cónica enchaquetada conteniendo la disolución del monómero en el medio de Bu_4NClO_4 0.1 M en CH_3CN (Figura 9). El depósito se realizó por el método potenciodinámico, para cada película se utilizaron los barridos necesarios para lograr películas uniformes y con absorbancia aproximadamente de 1.

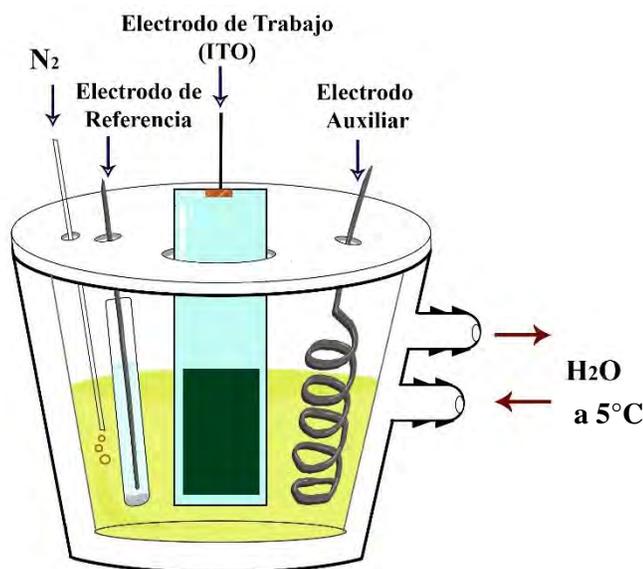


Figura 9. Celda electroquímica cónica enchaquetada con arreglo de tres electrodos: ITO (ET), sistema Ag/Ag^+ (ER) y alambre de Pt (EA).

En los estudios de espectroelectroquímica de los polímeros, las películas depositadas sobre electrodos de ITO se lavaron con acetonitrilo para remover el excedente de monómero y se transfirieron a una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm conteniendo el medioelectrolítico, a la cual se le adaptaron los tres

electrodos: el electrodo de trabajo de ITO con la película depositada, alambre de Pt como electrodo auxiliar y el sistema Ag/AgNO₃ 0.1 M como electrodo de referencia.

Los espectros se registraron en un intervalo de longitud de onda de 350 a 1100 nm, las películas fueron caracterizadas de su estado reducido al oxidado. La ventana de trabajo partió del potencial donde se dió inicio a la polimerización correspondiente a cada polímero y se aplicaron pulsos de potencial con duración de 5 s, yendo de 0.2 V en 0.2 V hasta alcanzar el potencial de inversión de la polimerización. Simultáneamente, se registraron espectros de absorción cada 2 s por cada potencial aplicado.

6. Resultados y discusión

6.1 N-etil-3-formilcarbazol (FCbz)

6.1.1 Comportamiento voltamperométrico

El comportamiento electroquímico del **FCbz** (Figura 8) se estudió mediante VC a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, se utilizaron disoluciones 1 y 20 mM en el medio electrolítico y se controló la temperatura a 5°C. Se emplearon como electrodos: C vítreo (ET), Pt (EA) y el sistema Ag/ Ag⁺ (ER).

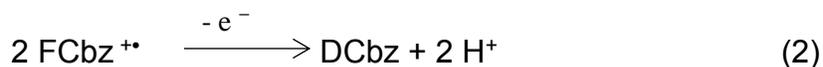
En la Figura 10, se muestran los voltamperogramas cíclicos del **FCbz** a dos diferentes concentraciones, obtenidos en dirección anódica. Ambos voltamperogramas muestran un pico de oxidación irreversible, pico **la**, con potenciales de pico anódico (E_{pa}) en 1.07 y 1.23 V (Tabla 2) para las concentraciones 1 y 20 mM, respectivamente.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de los voltamperogramas cíclicos de los monómeros 20 mM y sus respectivos polímeros y copolímeros¹

Monómero (1 mM)	E_p (la)	i_p (la)	E_p (lla)	i_p (lla)	E_p (lc')	i_p (lc')
FCbz	1.07	0.06			0.59	0.01
EDOT	1.15	0.06	1.55	0.1		
TT	1.18	0.11	1.65	0.19		
Monómero (20 mM)	E_p (la)	i_p (la)	E_p (lla)	i_p (lla)	E_p (lc')	i_p (lc')
FCbz	1.23	0.58			0.42	0.12
EDOT	1.3	0.92				
TT	1.42	1				
Polímero/ copolímero	E_p (la')	i_p (la')	E_p (lc')	i_p (lc')	i_{pa}/i_{pc}	ΔE_p
PFCbz	0.56	0.09	0.45	0.12	0.75	0.11
PEDOT	0.01	1.01	0.37	0.76	1.33	0.37
PTT	0.89	0.27	0.45	0.28	0.96	0.44
PFCbz-EDOT	0.15	0.32	0.32	0.37	0.86	0.17
PFCbz-TT	0.79	0.39	0.54	0.38	1.03	0.25

¹ Únicamente se reportan los polímeros sintetizados al 80% de i_{pa} .
 i_p = mA y E_p = V

Se ha reportado en la literatura que el pico **la** está relacionado con la pérdida de un electrón para formar un radical catión (reacción 1), el cual es una especie bastante inestable y reactiva que puede acoplarse con otro radical catión para formar el dímero de carbazol (**DCbz**) acoplado a la liberación de dos protones (reacción 2).³⁵



El comportamiento voltamperométrico del **FCbz** es similar en ambas concentraciones. Para la concentración 1 mM se observa un pequeño pico de reducción **lc'** en 0.59 V. En tanto que, a 20 mM es visible la aparición de un pico de reducción de baja intensidad de corriente **lc'** en 0.42 V. Este pico catódico **lc'** está asociado a la reducción de dímeros u oligómeros de **FCbz**.^{35,36}

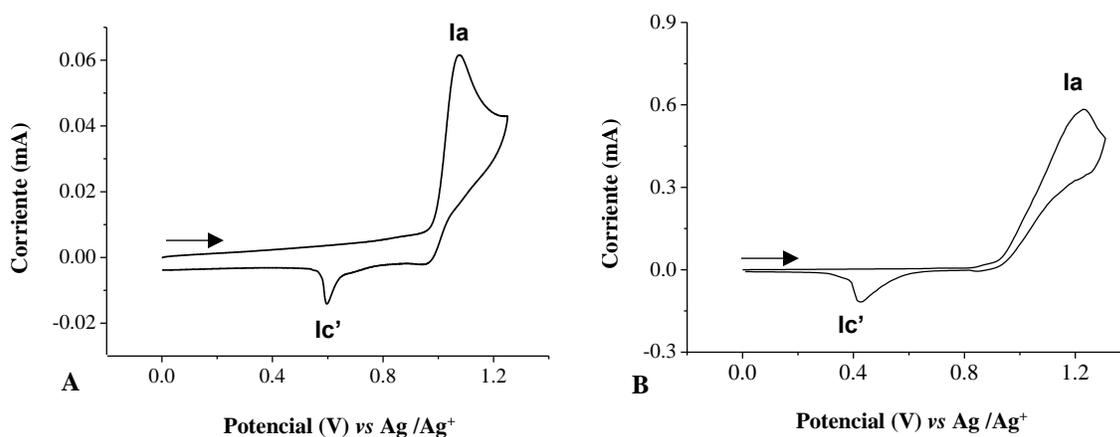


Figura 10. Voltamperogramas cíclicos en dirección anódica de **FCbz** A) 1 mM y B) 20 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C . ET: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

6.1.2 Síntesis electroquímica de PFCbz

La electropolimerización del **FCbz** se efectuó a partir de una disolución 20 mM del monómero en el medio electrolítico, utilizando la técnica de barridos consecutivos de potencial a velocidad de 0.1 V/s y 5°C. Las películas se prepararon a tres diferentes potenciales de inversión: al potencial en donde la corriente alcanza su valor máximo (pico de oxidación **la**) y a los potenciales donde la corriente alcanza el 80 % antes y después del pico de la corriente máxima para determinar el potencial óptimo para la electropolimerización.

En la Figura 11 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos durante el crecimiento de las películas a los tres diferentes potenciales de inversión. En éstos se observa la formación de un nuevo sistema redox reversible (**la'/lc'**) a potenciales menores que el potencial del pico anódico **la**, cuya corriente aumenta progresivamente desplazándose a potenciales menores con cada ciclo. Este comportamiento pone en evidencia la formación del polímero conductor depositado sobre la superficie del electrodo.³⁷ El incremento de la corriente de las señales **la'/lc'** está relacionado con el aumento de la longitud de las cadenas poliméricas de las películas sintetizadas.³⁸ Un comportamiento similar ha sido reportado al emplear como monómeros carbazol N-sustituido con cadenas de poliéter en Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN.³⁹

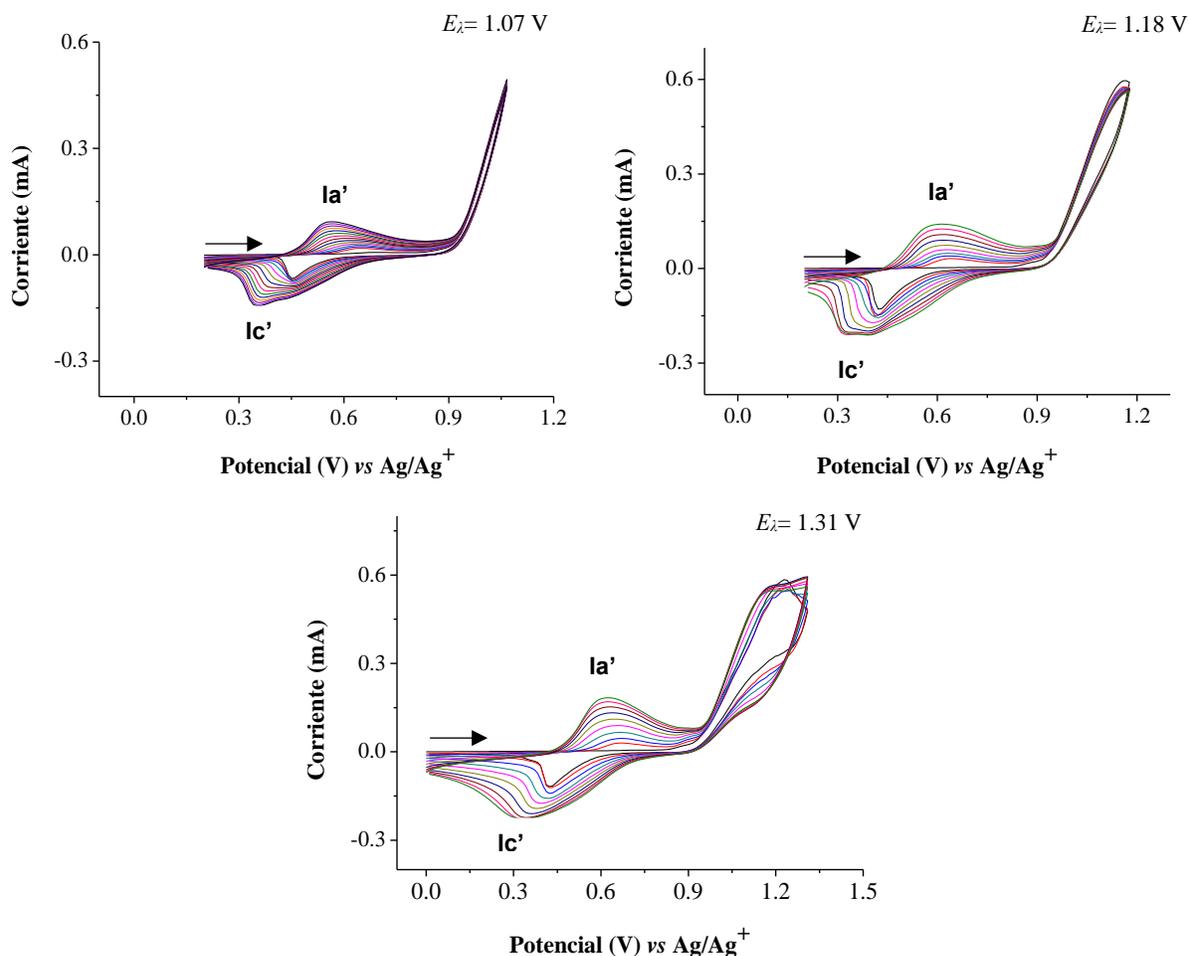


Figura 11. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de **FCbz** 20 mM a diferentes potenciales de inversión (E_{λ}) en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C . ET: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Se observa que el crecimiento del sistema redox **la'/lc'** es mayor conforme el potencial de inversión se hace más positivo, siendo el sistema **la'/lc'** del voltamperograma obtenido al potencial 80 % después de la corriente máxima del pico oxidación ($E_{\lambda} = 1.31$ V) el que alcanza mayores valores de corriente. Para la película sintetizada al 80% antes de la corriente máxima del pico de oxidación ($E_{\lambda} = 1.07$ V) se realizaron 15 barridos, mientras que las películas obtenidas a E_{λ} igual a 1.18 y a 1.31 V se realizaron únicamente 10 ciclos, ya que un mayor número de barridos trae como consecuencia una disminución de la corriente del sistema redox de la película. Es posible que esta disminución se deba a que el monómero no puede penetrar la red polimérica, a la sobreoxidación del polímero depositado en la superficie del electrodo de trabajo y sus subsecuentes reacciones de degradación,

o a la alta solubilidad del polímero que puede limitar el engrosamiento de la película.^{38,40}

El proceso de reducción de la película de **PFCbz** podría dividirse en dos procesos consecutivos de oxidación con potenciales cercanos, lo que es más evidente a medida que incrementa el número de ciclos.

Al finalizar la electropolimerización se obtuvo en todos los casos una película de color verde oscuro adherida a la superficie del electrodo de trabajo, correspondiente a poli-formilcarbazol, **PFCbz**. Cabe resaltar que al separar el electrodo de trabajo del medio electrolítico cierta parte de la película parecía disolverse en el medio, hecho que puede deberse a la formación de especies solubles, similar a lo que se ha observado con los N-alquil-carbazoles que forman oligómeros solubles (generalmente dímeros) unidos en las posiciones 3 y 6 tras su oxidación anódica.^{38,41}

Ambrose y colaboradores reportaron que al tener sustituida la posición 3 por un grupo R (en este caso el grupo CHO) y la posición N (por un grupo etilo), las posiciones más favorables para el acoplamiento de los radicales de **FCbz**, son los carbonos 1, 6 y 8.⁴⁰ Los sitios 1 y 8 son viables a pesar del posible impedimento estérico que confiere la estructura rígida de la unidad de carbazol.⁴² En la Figura 12 se presenta la formación del radical catión de **FCbz** y sus estructuras resonantes, mostrando las diferentes posiciones donde se puede localizar el radical libre, que corresponden a las posiciones favorecidas para posibles reacciones de acoplamiento.

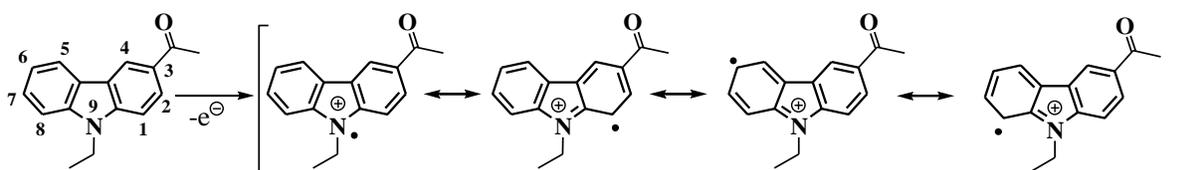


Figura 12. Especie radical catión de **FCbz** y sus estructuras resonantes.

6.1.3 Caracterización voltamperométrica de PFCbz

6.1.3.1 Caracterización por velocidades de barrido

Se caracterizaron las películas poliméricas de **PFCbz** obtenidas a los tres diferentes potenciales de inversión en el medio electrolítico libre de monómero empleando voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido. Este análisis permite saber si el proceso de oxidación de la película es mediado por difusión ó corresponde a especies adsorbidas sobre la superficie del electrodo, además es también posible observar si existe degradación de la película adherida a la superficie del electrodo de trabajo.

Para cada película se registraron voltamperogramas cíclicos a 5 diferentes velocidades, en el orden siguiente: 0.025, 0.050, 0.100, 0.150 y 0.200 V/s. En la Figura 13, se muestran los voltamperogramas obtenidos para las películas de **PFCbz** preparadas a diferentes potenciales de inversión. En el inserto de cada gráfico se presenta la relación de la corriente de pico anódico $i_{a'}$ vs v , en los cuales se observa una dependencia lineal, con coeficientes de correlación $R^2 > 0.93$, que indican que la película se encuentra adecuadamente depositada sobre la superficie del electrodo. Además, se observa en los tres gráficos que el sistema redox $i_{a'}/i_{c'}$ muestra un comportamiento más reversible a medida que se incrementa la velocidad de barrido, logrando mayor reversibilidad a la velocidad de 0.200 V/s.

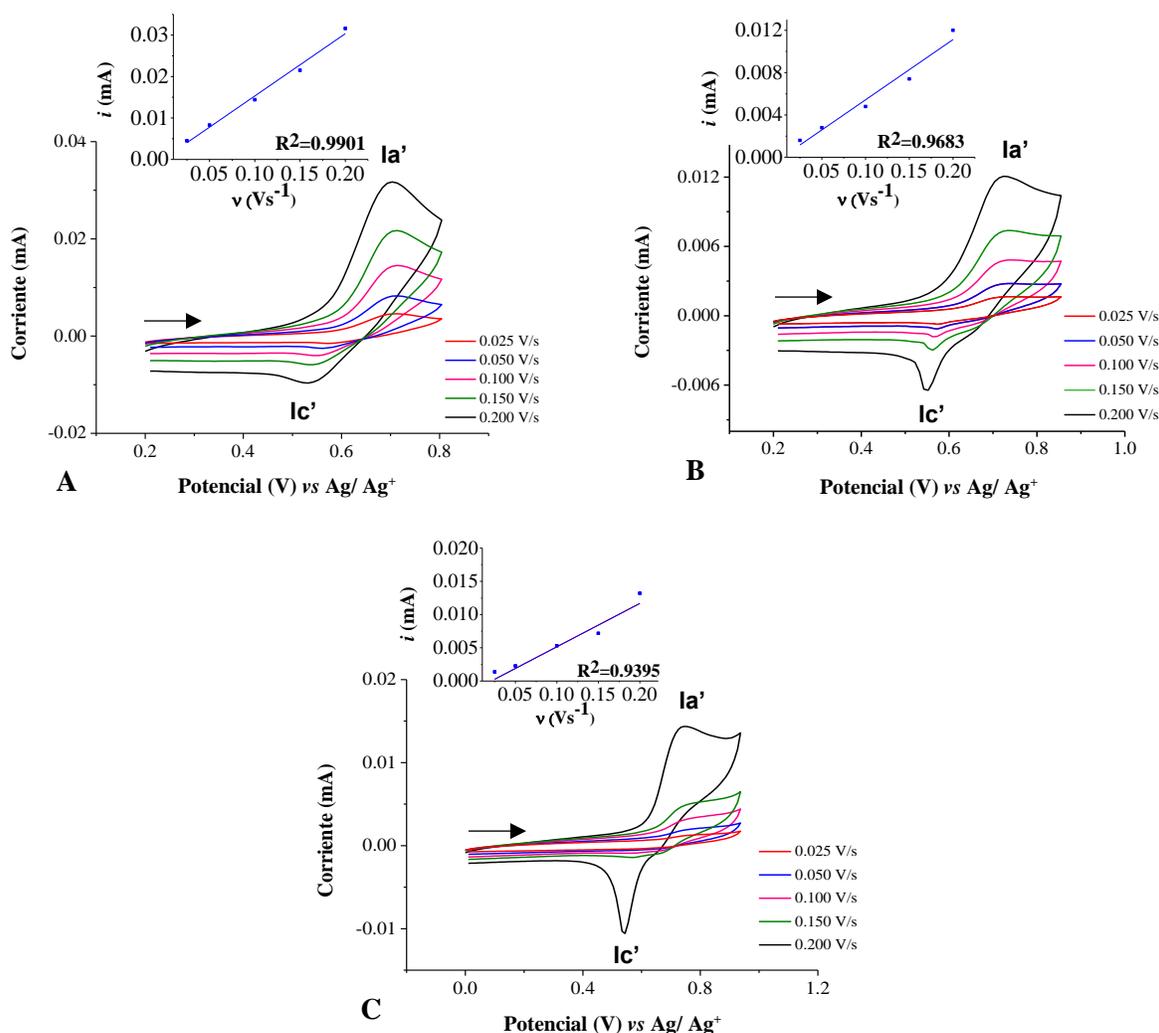


Figura 13. Voltamperogramas cíclicos de las películas de **PFCbz** depositadas sobre C vítreo y preparadas a diferentes potenciales de inversión: A) $E_{\lambda} = 1.07$ V, B) $E_{\lambda} = 1.18$, C) $E_{\lambda} = 1.31$ V en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C. Insertos: Gráficos de i vs v .

6.1.3.2 Caracterización por ciclos de barrido

Posteriormente, se evaluó cualitativamente la estabilidad de las películas de **PFCbz** obtenidas a diferentes potenciales de inversión, para ello se realizaron 50 barridos consecutivos en medio electrolítico libre de monómero a 5°C. Los ciclos se efectuaron a una velocidad de barrido de 0.200 V/s, la cual mostraba un comportamiento más reversible en la caracterización por velocidades.

En la Figura 14 se muestra de manera representativa los voltamperogramas cíclicos correspondientes a la caracterización de la película de **PFCbz** sintetizada con $E_{\lambda}= 1.07$ V, en donde se observa que la intensidad de corriente del sistema redox del polímero decae abruptamente desde el segundo barrido y disminuye gradualmente con cada ciclo, hasta que en el barrido 50, el sistema redox de la película desaparece. La pérdida drástica de corriente de la película polimérica muestra que el **PFCbz** es altamente inestable ante ciclos de carga-descarga. Las películas de **PFCbz** sintetizadas a $E_{\lambda}= 1.18$ y a $E_{\lambda}= 1.31$ V mostraron comportamientos muy similares.

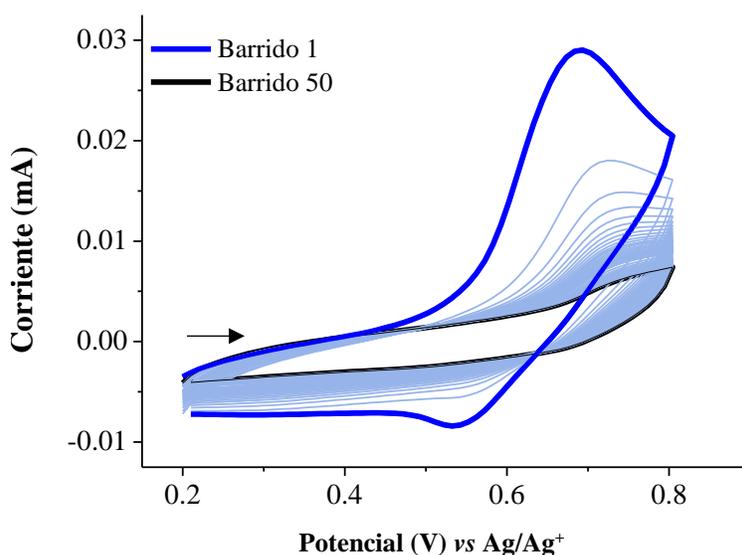


Figura 14. Voltamperogramas cíclicos de la película de **PFCbz** ($E_{\lambda}= 1.07$ V) depositada sobre C vítreo, caracterizada en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C . Velocidad de barrido 0.2 V/s.

La estabilidad de las películas poliméricas de **FCbz** se investigó cuantitativamente a través de la realización de gráficos de porcentaje de carga (%Q) vs número de barrido, en donde la carga generada en el primer barrido se consideró como el 100% y a partir de este valor se determinó el porcentaje de carga de los barridos subsiguientes.

En la Figura 15 se presentan los gráficos de %Q vs número de ciclos de las películas de **PFCbz** obtenidas a diferentes potenciales de inversión, en los cuales se nota la

disminución de la carga desde el segundo barrido y también que la pérdida consecutiva de carga está inversamente relacionada con el potencial de inversión utilizado durante la preparación de la película. La película sintetizada a menor potencial de inversión ($E_{\lambda}= 1.07$ V) pierde mayor porcentaje de carga (70.17%), respecto a la preparada con $E_{\lambda}= 1.31$ V, la cual pierde menos del 50 % de la carga inicial (43.38 %). Es así que la limitada estabilidad de las películas de **PFCbz** ante ciclos carga y descarga descarta su utilización como polímeros conductores.

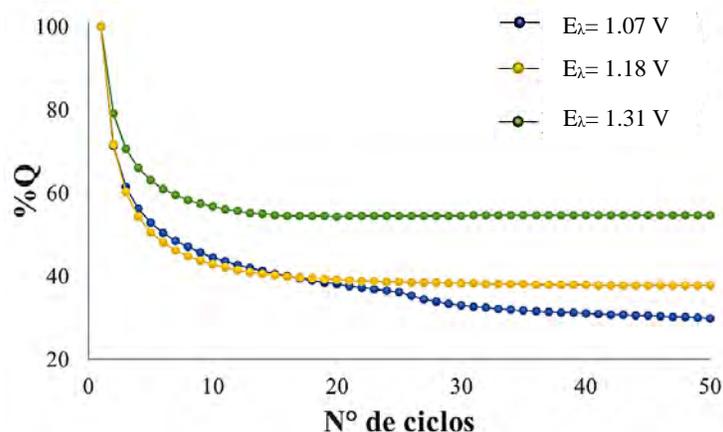


Figura 15. Gráfico de % Q en función del número de barrido para películas de **PFCbz**. Películas caracterizadas en medio libre de monómero Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a $5^{\circ}C$ y depositadas sobre electrodo de C vítreo.

6.1.4 Caracterización electroquímica de PFCbz

Adicionalmente se analizaron las propiedades electrocrómicas del **PFCbz** mediante electroquímica UV-visible. Las películas se depositaron sobre electrodos de ITO empleando 8 barridos consecutivos de potencial de $E_i = -0.25$ V a $E_{\lambda} = 1.36$ V (potencial correspondiente al 80% de la intensidad de la corriente antes del pico máximo) con velocidad de barrido de 0.1 V/s en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a $5^{\circ}C$. Para el análisis espectroscópico, las películas se lavaron con acetonitrilo y transfirieron a la celda de cuarzo conteniendo el medio electrolítico, aplicándose pulsos de potencial, los cuales iniciaron a partir del potencial de E_i hasta 1.4 V, con incrementos de 0.2 V. Para cada potencial empleado se registraron los espectros de absorción en un intervalo de longitud de onda de 350 a 1100 nm.

En la Figura 16 se puede observar que el **PFCbz** presenta una banda de absorción ancha en la región de 600 a 1000 nm, con un máximo en 752 nm. Esta longitud de onda es característica de la absorción del color rojo y la emisión del verde, lo cual concuerda con el color de la película sintetizada. Cabe resaltar que prácticamente no hay cambios en el espectro de absorción dentro del intervalo de potencial estudiado, el inserto muestra que la película mantiene el mismo color tanto en estado reducido, como oxidado; por lo que se puede afirmar que el **PFCbz** no posee propiedades electrocrómicas.⁴³

Se ha reportado que la sustitución de grupos electroattractores en la posición 3 de la unidad de carbazol favorece la transferencia interna de carga cuya magnitud se relaciona con la emisión de luz, abarcando todo el rango visible.⁴¹ Por lo tanto, es posible pensar que el comportamiento espectral que se muestra en la Figura 16, se debe principalmente al efecto que ejerce el grupo electrotractor formilo al estar unido al carbazol en la posición 3.

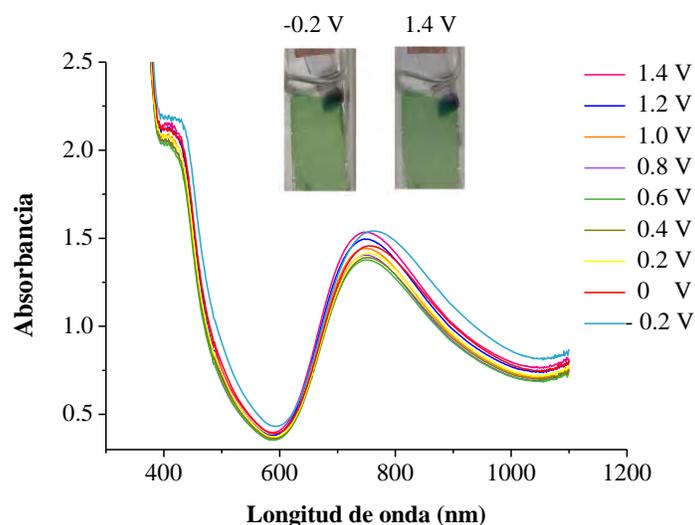


Figura 16. Espectros de absorción UV- vis de **PFCbz** ($E_{\lambda}=1.07$ V) depositada sobre ITO con la aplicación de diferentes pulsos de potencial en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a T ambiente. Inserto: películas depositadas sobre ITO en función del potencial aplicado.

6.2 Monómeros que contienen en su estructura el grupo tiofeno: 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) y tieno [3,2-b] tiofeno (TT)

6.2.1 Comportamiento voltamperométrico

La escasa estabilidad de la película de **PFCbz** ante ciclos de carga-descarga y su falta de respuesta óptica ante cambios de potencial hizo necesaria la propuesta de combinar otras unidades monoméricas con el **FCbz** para formar un copolímero con mayor capacidad para retener la carga después de varios barridos de potencial y que además presentara propiedades electrocrómicas. Se eligieron **EDOT** y **TT** (Figura 8) para copolimerizarlos junto con **FCbz**, debido a que cuentan con las ventajas de presentar alta de conductividad, buena estabilidad física y química y propiedades ópticas de interés.⁴⁴

Se realizó la caracterización voltamperométrica del **EDOT** y **TT** con disoluciones 1 y 20 mM en el medio electrolítico a 5°C y a velocidad de barrido de 0.1 V/s.

En las Figuras 17 (A y B), se muestran los voltamperogramas cíclicos de disoluciones 1 mM de **EDOT** y **TT**. Para ambos monómeros, se observan dos señales de oxidación irreversibles, la primera, **Ia**, corresponde a la oxidación del monómero para formar un radical catión altamente reactivo, y la segunda, **I_{2a}**, se ha atribuido a la pérdida de un segundo electrón para la generación de un dicatión^{17,44}. En las Figuras 17 (C y D) se presentan voltamperogramas registrados para disoluciones 20 mM de **EDOT** y **TT** en los cuales el potencial se invierte después del pico anódico **Ia**, en donde se puede notar que durante el barrido inverso no hay picos de reducción bien definidos que sugieran la presencia de reacciones de acoplamiento del radical catión. Sin embargo, el cruce de líneas que aparece en la región comprendida entre 0.8 y 1.2 V, es característico del fenómeno de nucleación que tiene lugar durante el proceso de electropolimerización.¹⁷ Este efecto conocido como *nucleation loop*, es comúnmente observado en el voltamperograma del barrido inverso del primer ciclo durante la polimerización y surge al utilizar electrodos recién pulidos.⁴⁵

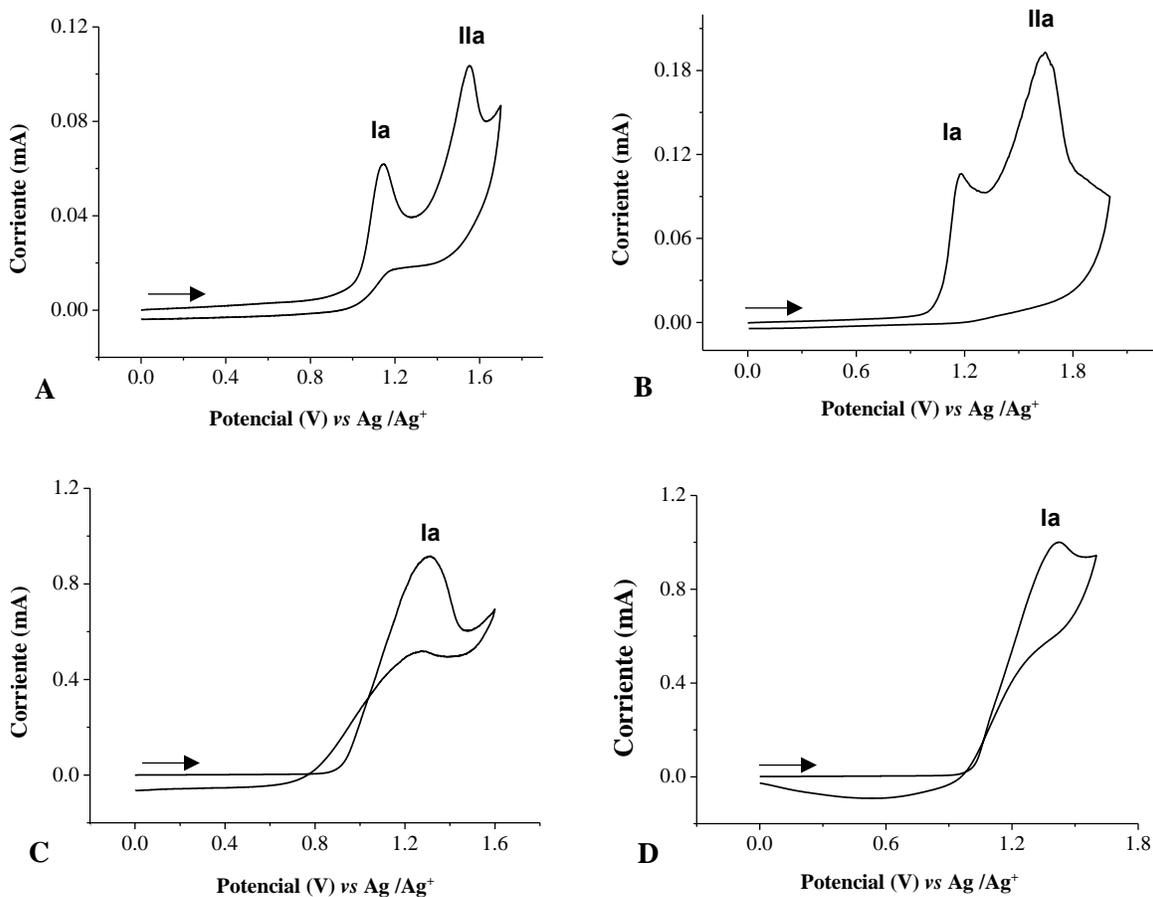


Figura 17. Voltamperogramas cíclicos de **EDOT** A) 1 mM y C) 20 mM y **TT** B) 1 mM y D) 20 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C . ET: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

En la Figura 18 donde se superponen los voltamperogramas cíclicos de los tres monómeros y en la Tabla 2, se puede observar que aunque **EDOT** ($E_{pa} = 1.30$ V) y **TT** ($E_{pa} = 1.42$ V) presentan su primer pico de oxidación a potenciales más altos que el del **FCbz** ($E_{pa} = 1.23$ V). Al potencial del pico máximo del **FCbz**, ambos, **EDOT** y **TT**, contienen una importante contribución de corriente faradaica debida a la formación de especies radical catión, lo que los perfila como candidatos prometedores para polimerizarse con el **FCbz**. La copolimerización ha sido empleada como una manera viable de obtención de materiales con propiedades intermedias de los homopolímeros que lo conforman.^{46,47} Además, se ha demostrado que al emplear **EDOT** y **TT** como unidades de copolimerización es posible modular las propiedades electrónicas y ópticas de las películas, añadiendo que gracias a sus relativamente bajos potenciales de oxidación se evita la

sobreoxidación de los polímeros y se disminuyen las reacciones de degradación.^{29,48}

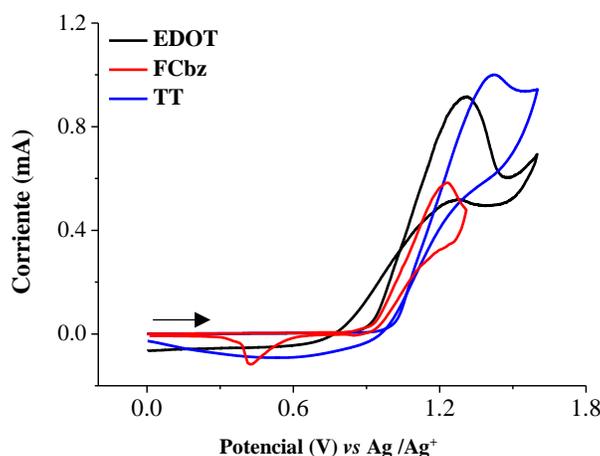


Figura 18. Voltamperogramas cíclicos de **FCbz**, **EDOT** y **TT** 20 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C . Electrodo de trabajo: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

6.2.2 Síntesis electroquímica de los polímeros PEDOT y PTT

Con la finalidad de poder comparar el efecto que tiene la adición de otras unidades monoméricas a la polimerización con **FCbz**, se prepararon las películas **PEDOT** y **PTT** empleando disoluciones 20 mM de cada monómero en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN , mediante VC con barridos consecutivos de potencial a 0.1 V/s y 5°C . Al igual que con **FCbz**, se prepararon películas aplicando tres diferentes potenciales de inversión: en el potencial de pico anódico y los potenciales donde la corriente alcanza el 80 % de su valor, antes y después del E_{pa} .

En la Figura 19 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos durante la electropolimerización de **EDOT** y **TT**, en ellos puede observarse la formación y crecimiento de un nuevo sistema redox reversible a potenciales menores que el potencial de pico anódico la (la'/lc'). También se observa que a mayor E_λ , mayor es la intensidad de corriente del sistema redox de los polímeros.

En el caso del **PEDOT** es evidente que el comportamiento redox de la película cambia dependiendo del potencial de inversión utilizado durante la polimerización. Cuando el potencial se invierte antes del pico de oxidación ($E_\lambda = 1.16$ V), los procesos de oxidación y reducción de la película son más definidos, y el $\Delta E_p = E_p(la')$

- $E_{p(lc)}$ es menor que cuando el potencial se invierte en el potencial de pico anódico ($E_{\lambda} = 1.39$ V). Por otra parte, cuando se invierte pasando el pico anódico ($E_{\lambda} = 1.41$ V), hay otros procesos que podrían deberse a productos de sobreoxidación de la película (picos **IIIa'** y **IVc'**). Las altas conductividades que alcanza el **PEDOT** son consecuencia de los átomos de oxígeno electrodonadores presentes en su estructura química que enriquecen al sistema π conjugado contribuyendo a un valor de *bandgap* pequeño.^{31,49}

Cabe señalar que para la preparación de las películas **PEDOT** se necesitaron 15 ciclos de barrido a los tres potenciales de inversión aplicados, sin observar atenuación de la corriente del sistema redox del polímero. Por otra parte, para la síntesis de **PTT** se requirieron 9, 7 y 15 barridos a E_{λ} de 1.29 V, 1.42 V y 1.61 V respectivamente, ya que un mayor número de ciclos provoca la disminución de la corriente del sistema redox, que puede ser atribuida a la pasivación del ET debido a la depositación de una película con limitada transferencia de carga.⁵⁰ Al finalizar las electropolimerizaciones, sobre el electrodo se observó la formación de películas color azul marino para el **PEDOT** y rojo cobrizo para el **PTT**.

Dada la estructura química del **EDOT**, al tener las posiciones β y β' (3, 4) ocupadas por el grupo etilendioxi conduce a la alta reactividad de las posiciones α del anillo de tiofeno, provocando que la polimerización del **EDOT** sea exclusivamente mediante esas posiciones.^{31,17} Por otro lado, la estructura plana del **TT** sugiere que la polimerización de este monómero podría darse en las posiciones α ,⁵¹ aunque se sabe que puede llevar a cabo reacciones de acoplamiento en las posiciones $\alpha, \alpha' / \beta, \beta'$ ²³

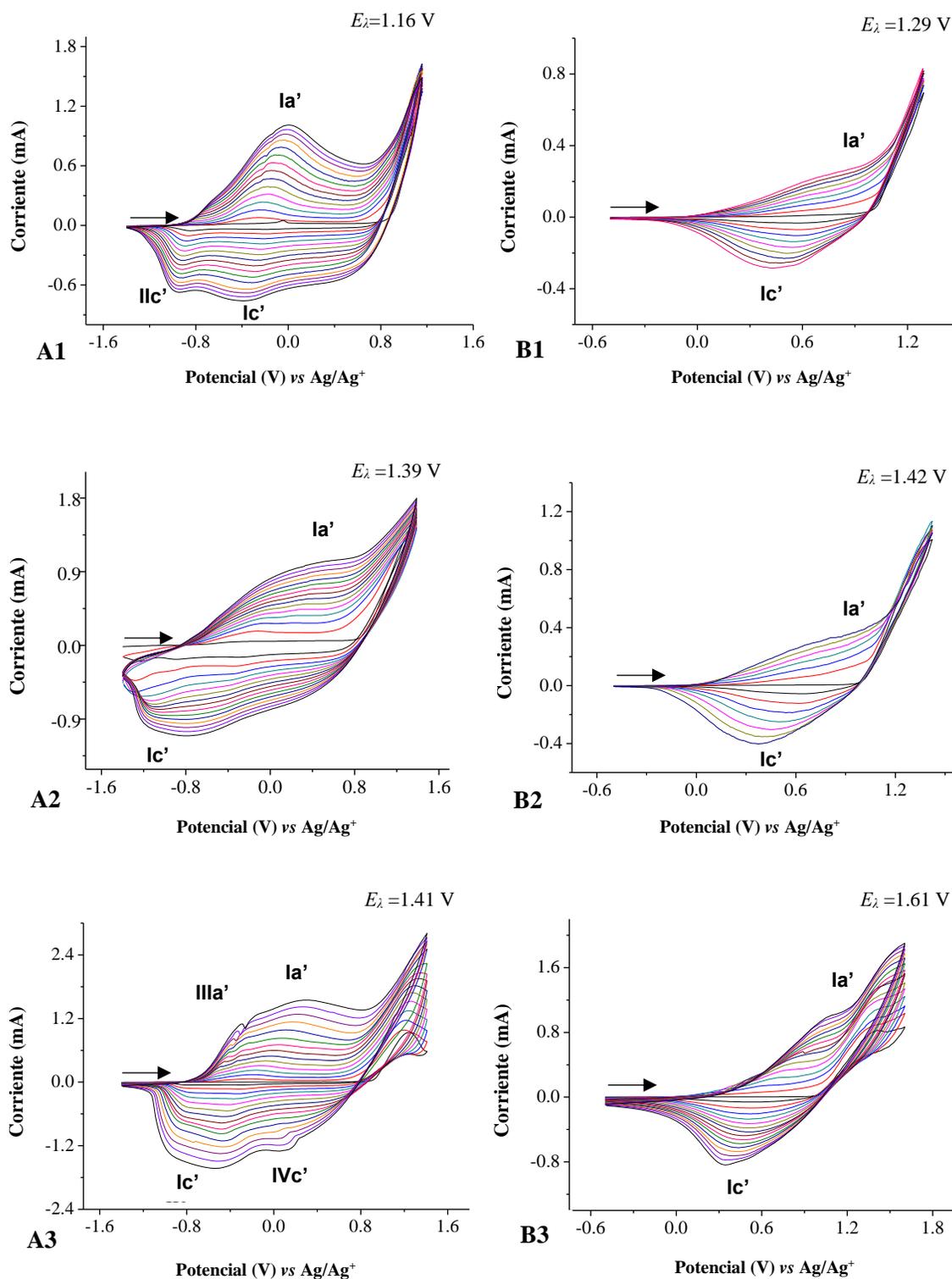


Figura 19. Voltamperogramas cíclicos de la electropolimerización de: A) **EDOT** 20 mM; B) **TT** 20 mM a diferentes potenciales de inversión (E_{λ}) en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C. ET: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

6.2.3 Caracterización voltamperométrica de PEDOT y PTT

6.2.3.1 Caracterización por velocidades de barrido

Los polímeros de **PEDOT** y **PTT** obtenidos a los tres diferentes potenciales de inversión se caracterizaron en medio electrolítico libre de monómero (Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN), a las siguientes velocidades de barrido: 0.025, 0.050, 0.100, 0.150 y 0.200 V/s (Figura 20).

En la Figura 20, se observa que el sistema redox de los polímeros muestra mayor reversibilidad a mayor velocidad, por lo que se eligió 0.200 V/s como velocidad de barrido para la caracterización ante ciclos de carga y descarga. En el inserto de cada gráfico se muestra que en todas las películas la corriente del pico de oxidación de la película, siguen una tendencia lineal con la velocidad de barrido, con un coeficiente de correlación mayor a 0.91, lo que demuestra que la película polimérica se encuentra adherida a la superficie del electrodo.

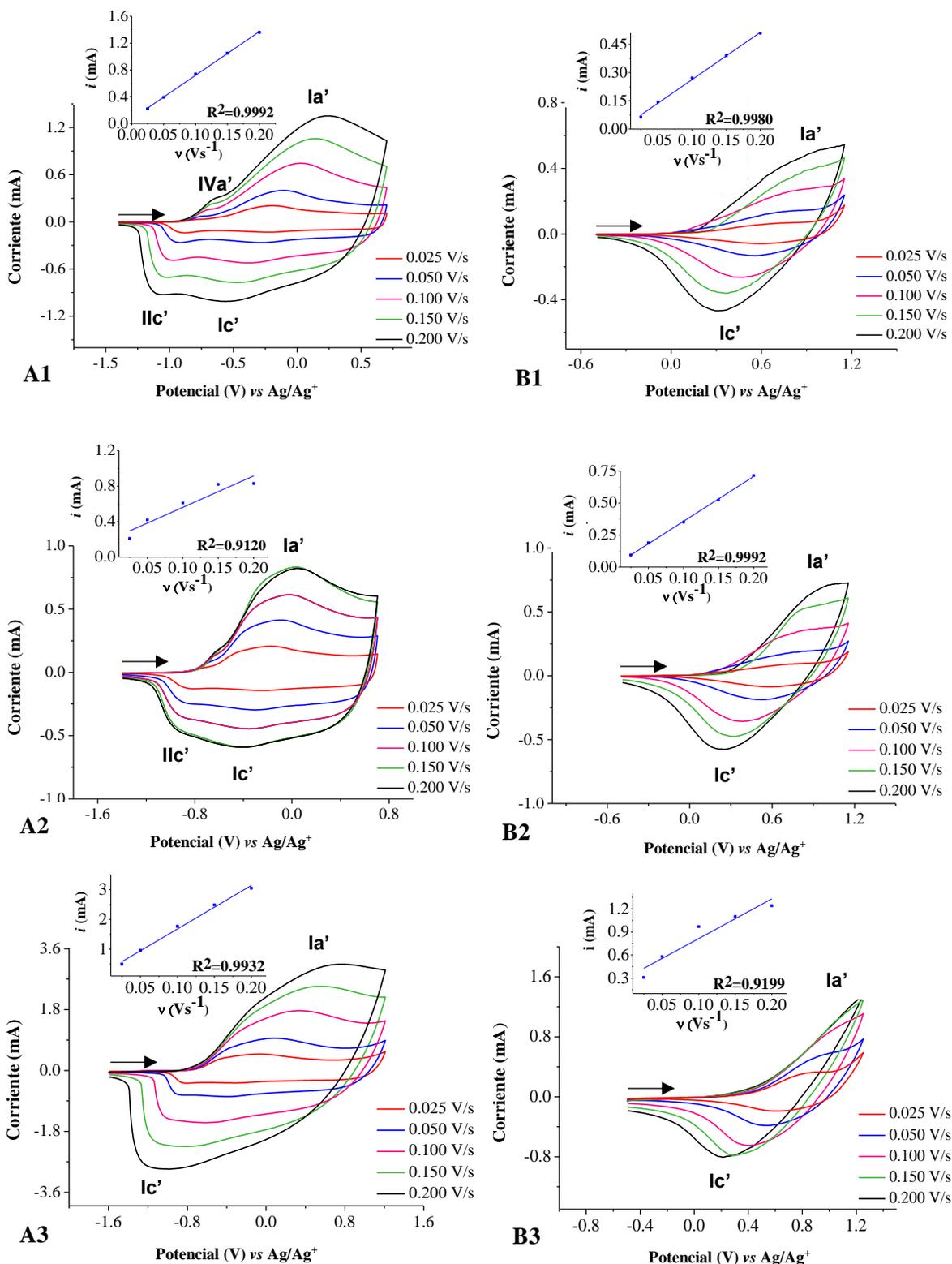


Figura 20. Voltamperogramas cíclicos de las películas de A) PEDOT y B) PTT depositadas sobre C vítreo preparadas a diferentes potenciales de inversión, E_A : 1) al 80% de la corriente antes del pico anódico, 2) en el pico anódico, 3) al 80% de la corriente máxima después del pico anódico, en Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN a 5°C. Inserto: Gráficos de i_{pa} vs v .

6.2.3.2 Caracterización por ciclos de barrido

Para la evaluación de la estabilidad de las películas de **PEDOT** y **PTT** obtenidas a los tres potenciales de inversión se sometió cada película a 50 ciclos de barrido de potencial consecutivos, a una velocidad de 0.200 V/s en el medio electrolítico libre de monómero) a 5°C.

De manera ilustrativa, en la Figura 21 se muestra la respuesta de ambos polímeros ante ciclos de carga y descarga. En el caso del **PEDOT**, la corriente permanece casi constante después de 50 ciclos de barrido de potencial (Figura 21 A), en cambio, para **PTT** (Figura 21 B), la intensidad de corriente decae paulatinamente desde el segundo barrido. Las películas de **PEDOT** y **PTT** sintetizadas a potenciales de inversión en el pico de corriente máxima y 80% después de la corriente de pico mostraron comportamientos muy similares.

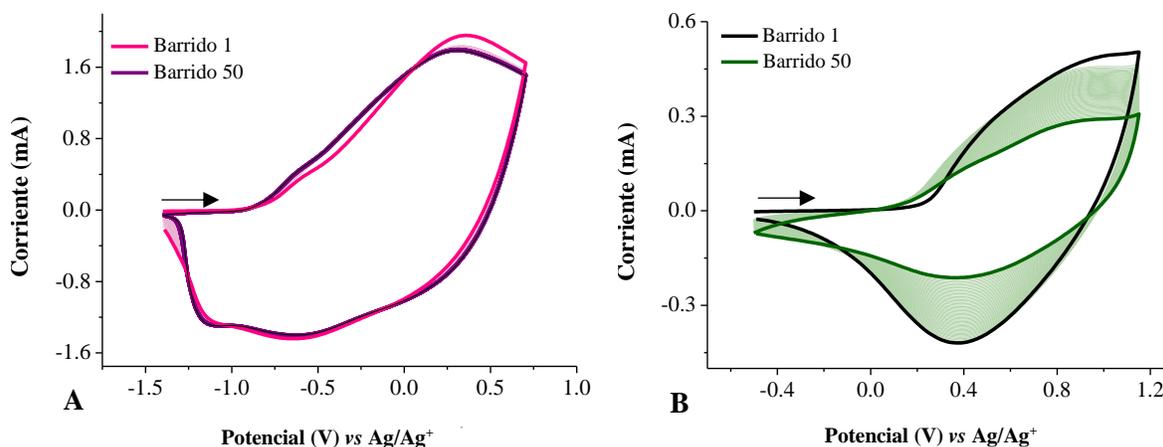


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos de películas de **PEDOT** y **PTT** depositadas sobre C vítreo, caracterizadas en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C. A) **PEDOT** ($E_\lambda=1.16$ V), B) **PTT** ($E_\lambda=1.29$ V). Velocidad de barrido 0.2 V/s.

De manera cuantitativa, la estabilidad de las películas poliméricas de **PEDOT** y **PTT** obtenidas a los tres diferentes potenciales de inversión se determinó a través de los gráficos de %Q vs número de ciclos (Figura 22). Para el caso del **PEDOT**, se observa que el decaimiento de la carga aumenta en función al aumento del potencial de inversión, siendo más estable el polímero sintetizado con el menor E_λ , esto es al 80% antes del pico de corriente máxima. Es importante mencionar que para ninguna

de las películas la pérdida de carga después de 50 ciclos supera el 10%, lo que demuestra que el **PEDOT** es un polímero altamente estable (Figura 22 A).⁵²

La estabilidad de **PEDOT** está asociada a la rigidez de su estructura derivada de interacciones intramoleculares no covalentes establecidas entre los átomos de oxígeno del grupo etilendioxi con los átomos de azufre.¹⁷

En contraste, el abatimiento de la carga del **PTT** está inversamente relacionado con el potencial de inversión establecido, siendo que la película obtenida al 80% antes del pico de corriente máxima es la que presenta mayor pérdida de carga (34.49%), comparada con 16.16% para la película con el mayor E_{λ} , lo que muestra que **PTT** es menos estable ante ciclos de carga y descarga que **PEDOT**.

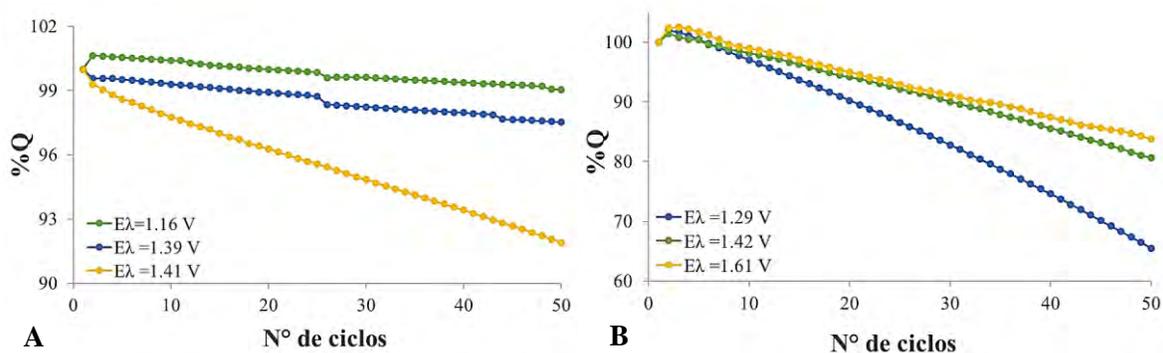


Figura 22. Gráficos de % Q en función del número de ciclos para películas de: A) **PEDOT** y B) **PTT** caracterizadas en medio libre de monómero Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C y depositadas sobre electrodo de C vítreo.

6.2.4 Caracterización electroquímica de PEDOT y PTT

Las propiedades electrocrómicas de **PEDOT** y **PTT** se analizaron mediante espectroelectroquímica UV -visible. Las películas se sintetizaron sobre electrodos de ITO ópticamente transparentes, con un potencial de inversión correspondiente al 80% de la corriente antes del pico máximo (1.16 V para **PEDOT** y 1.29 V para **PTT**) a velocidad de barrido de 0.1 V/s en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C .

En la Figura 23 se observa que el **PEDOT** exhibe propiedades electrocrómicas en el intervalo de potencial de -1.50 V a 1.10 V. En el estado reducido, el polímero presenta una banda de absorción ancha con un máximo en 610 nm, cuya

absorbancia disminuye conforme incrementa el potencial aplicado, con la simultánea aparición de una nueva señal en la región comprendida entre 700 y 1100 nm, la cual se desplaza batocrómicamente a medida que incrementa el grado de oxidación de la película. Visualmente, la película de **PEDOT** en su estado reducido es azul rey intenso y al cambiar a su estado oxidado, esa tonalidad se desvanece, emitiendo un color azul turquesa traslúcido, propiedad que ha sido descrita y aprovechada en el desarrollo de OLEDs.⁴⁴

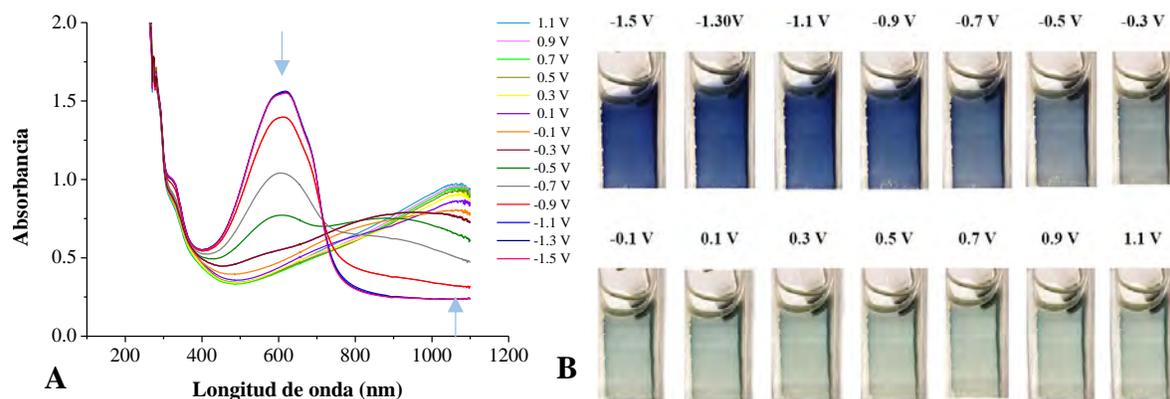


Figura 23. Estudio espectroelectroquímico de películas de **PEDOT** ($E_{\lambda}=1.16$ V) depositadas sobre electrodos ITO en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . A) Espectros de absorción UV- vis de **PEDOT** con la aplicación de diferentes pulsos de potencial. B) Cambios de color de las películas depositadas sobre ITO en función del potencial aplicado.

Por otro lado, el **PTT** también presenta propiedades electrocromáticas en el intervalo de potencial de -0.50 a 1.30 V. Cuando la película se encuentra en su estado reducido, exhibe una banda de absorción ancha con un máximo en 463 nm, similar a lo que se ha reportado en la literatura,⁵¹ correspondiente a la emisión en rojo, el cual es consistente con el color de la película sintetizada. Al incrementar el potencial, surge una pequeña banda ancha en el rango de 655 nm a 900 nm, que se traslapa con otra banda de absorción comprendida entre 730 nm y 1100 nm que aparece a potenciales mayores a 0.7 V. El cambio que experimenta el **PTT** va de rojo cobrizo, en el estado reducido, a verde grisáceo en su estado oxidado.

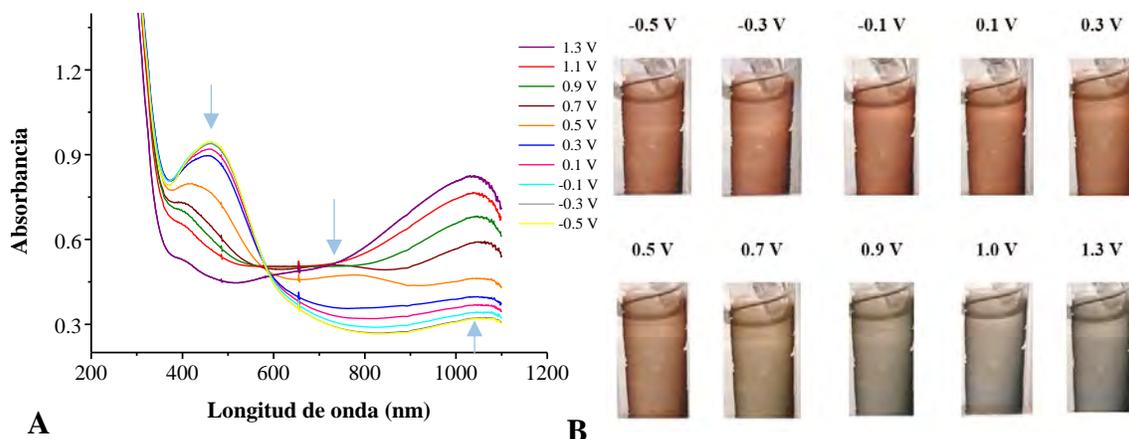


Figura 24. Estudio espectroelectroquímico de películas de **PTT** ($E_{\lambda}=1.29$ V) depositadas sobre electrodos ITO en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . A) Espectros de absorción UV- vis de **PTT** con la aplicación de diferentes pulsos de potencial. B) Cambios de color de las películas depositadas sobre ITO en función del potencial aplicado.

En la Figura 25 se presentan los voltamperogramas cíclicos de las películas de **PEDOT** y **PTT**, en los que se muestran los colores de los polímeros obtenidos al variar el potencial aplicado. Para ambos casos, se observa que el potencial en que la película vira de color coincide con el potencial de pico anódico del sistema redox, se puede notar que otros picos anódicos más pequeños están también asociados a ligeros cambios de tonalidad.

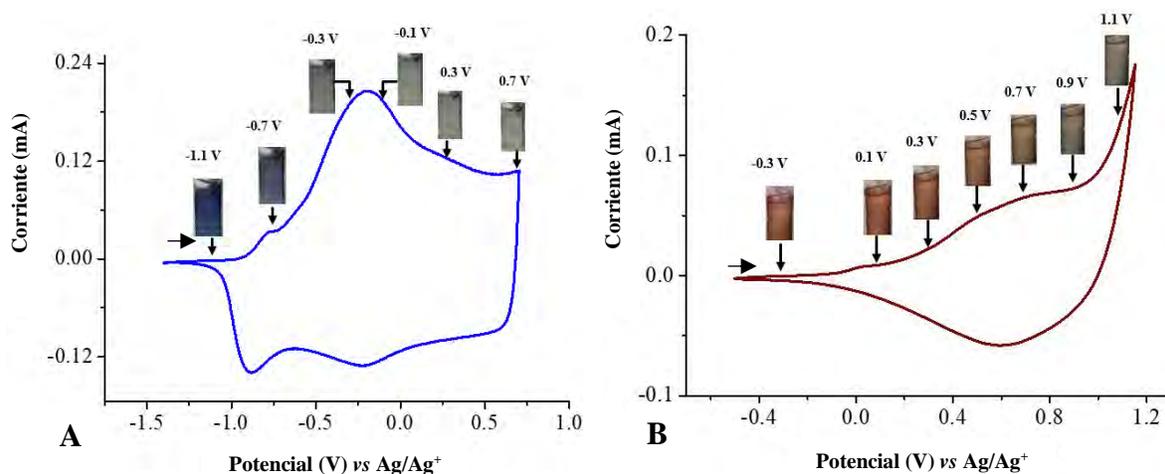


Figura 25. Voltamperogramas cíclicos y propiedades electrocrómicas de películas poliméricas de: A) **PEDOT** con $E_{\lambda}= 1.16$ V, B) **PTT** con $E_{\lambda}= 1.29$ V en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C. ET: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.025 V/s.

6.3 Copolímeros PFCbz-EDOT y PFCbz-TT

6.3.1 Comportamiento voltamperométrico

Dado que los homopolímeros de **PEDOT** y **PTT** presentaron propiedades electrocromáticas interesantes, y mayor estabilidad ante ciclos de carga-descarga que las películas de **PFCbz**, se decidió emplear **EDOT** y **TT** como comonómeros para la polimerización con **FCbz**. En la Figura 26 se compara el comportamiento voltamperométrico de disoluciones 20 mM de los monómeros individuales, con el de la disolución que contiene la mezcla 1:1 de ambos monómeros, **FCbz:EDOT** y **FCbz:TT** (10 mM de cada monómero, para una concentración total de 20 mM). La curva azul de la Figura 26 A muestra que la mezcla de **FCbz:EDOT** tiene un comportamiento muy similar al de la disolución de **EDOT**, en tanto que la mezcla de **FCbz:TT** (Figura 26 B) presenta un pico anódico con potencial intermedio entre ambos monómeros. La existencia de un solo pico de oxidación en la disolución de ambos monómeros sugiere que la copolimerización podría resultar exitosa, permitiendo la creación en nuevos polímeros con diferentes propiedades ópticas y electroquímicas.

Se sabe que especies que contienen grupos electroactivos como carbazol y tiofeno son fácilmente oxidadas para formar radicales catión, por lo que tanto para el **PFCbz-EDOT** como para el **PFCbz-TT**, el pico de oxidación **la** mostrado en la Figura 26 deberá corresponder a la formación de las especie radical catión de ambos monómeros,³⁷ los cuales llevaron a cabo reacciones de acoplamiento para la obtención de los copolímeros.

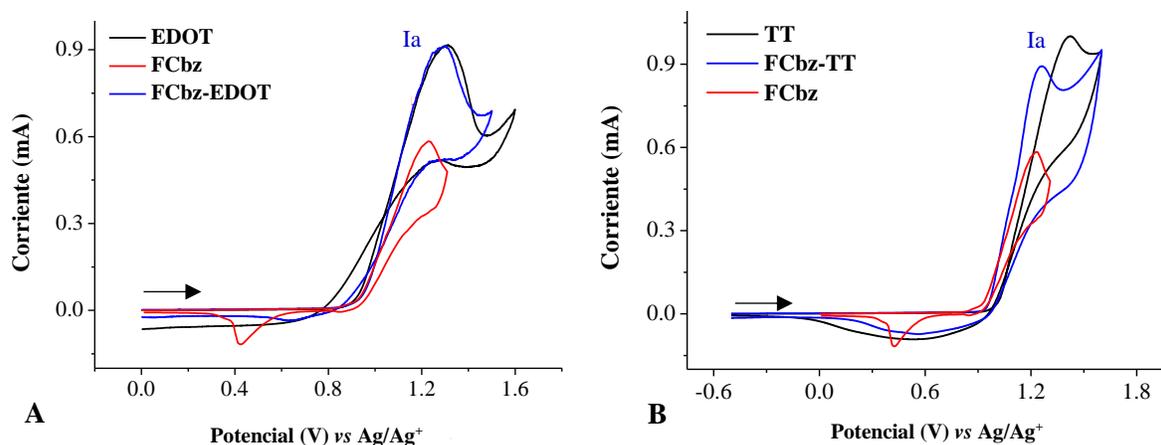


Figura 26. Voltamperogramas cíclicos de los monómeros **FCbz**, **EDOT**, **TT** 20 mM y mezclas 1:1 (10 mM:10 mM) de: A) **PFCbz:EDOT** y B) **PFCbz:TT** en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C. Velocidad de barrido: 0.1 V/s. ET: C vítreo.

6.3.2 Síntesis electroquímica de los copolímeros

Los copolímeros se sintetizaron por VC en medio electrolítico de Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C y 0.10 V/s utilizando los tres potenciales de inversión antes descritos: en el potencial de pico anódico **la** y a los potenciales donde la corriente alcanza el 80 % antes y después del pico. Los voltamperogramas cíclicos de la Figura 27 muestran la formación y crecimiento de los sistemas redox de cada copolímero.

Los voltamperogramas de la electropolimerización de **PFCbz-EDOT** (Figuras 27 A) presentan un sistema redox reversible **la'/lc'** en aproximadamente la misma región de potencial que la película de **PEDOT** (Figuras 19 A), además de un pico catódico irreversible **llc'**. De la misma manera, los voltamperogramas correspondientes a la película de **PFCbz-TT** (Figuras 27 B), presentan un sistema redox a potenciales cercanos a los del **PTT** (Figuras 19 B), sin embargo, los picos parecen estar mejor definidos en el copolímero. En el caso del **PFCbz-TT** (Figura 27 B1) se obtiene un sistema redox bastante reversible con $i_{pa}/i_{pc}=1.03$ (Tabla 2). En tanto para el **PFCbz-EDOT** el sistema redox muestra menos reversibilidad con un valor de $i_{pa}/i_{pc}= 0.86$ (Tabla 2).

Como se describió en el punto 6.1.2, los carbonos 1,6 y 8 son los sitios favorecidos para las reacciones de acoplamiento de los radicales catión de **FCbz**, por lo que se propone que durante la copolimerización con **EDOT**, el acoplamiento ocurra a través de dichas posiciones con los carbonos α del radical catión del **EDOT**. Mientras que para el **PFCbz-TT**, la formación del polímero procedería a través de los sitios α/β del **TT** con las posiciones 1,6 ú 8 del **FCbz** (Figura 8).^{40,42} La composición de cada copolímero dependerá de la reactividad de las especies radical catión y su concentración en las cercanías del electrodo.³²

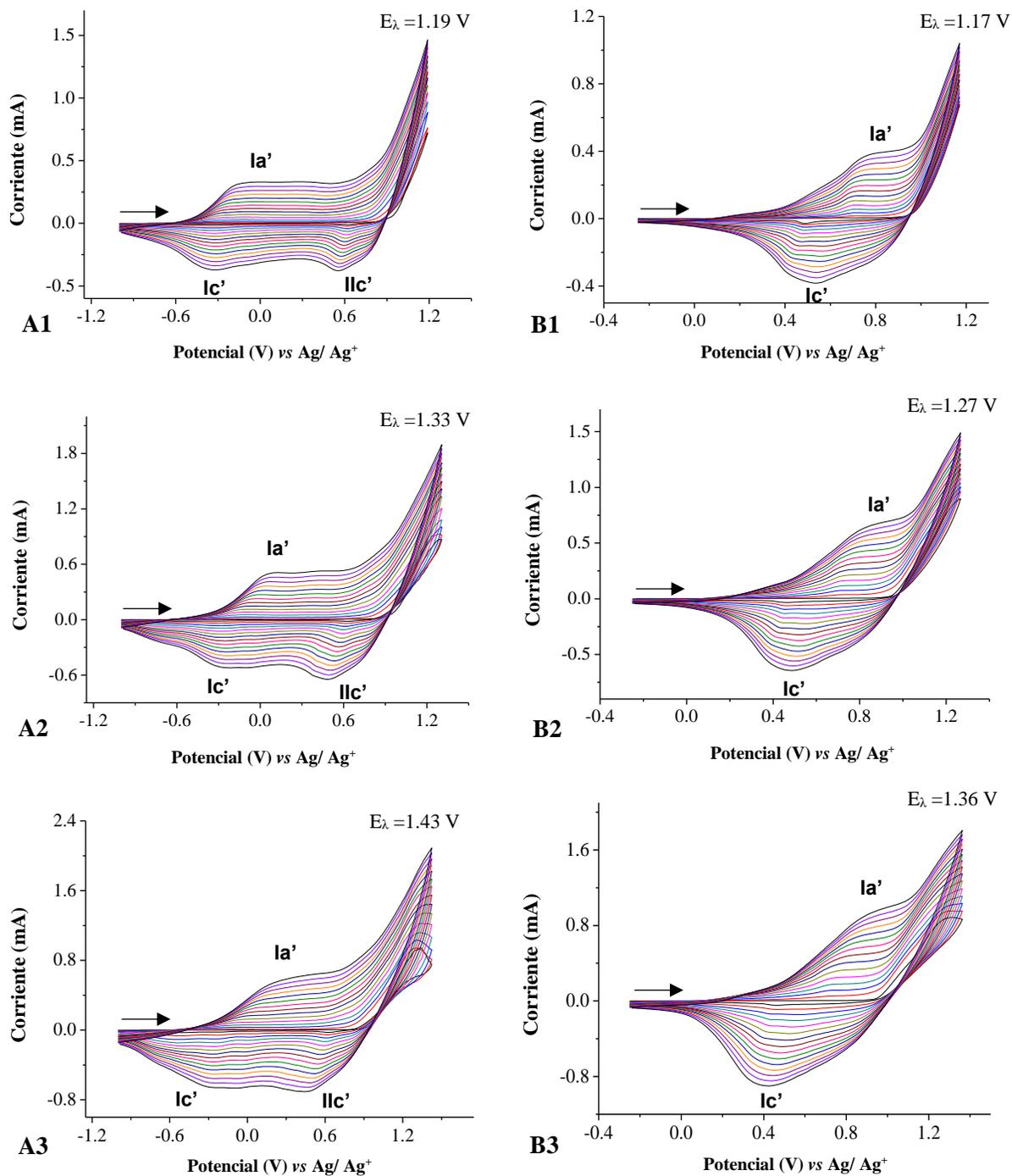


Figura 27. Voltamperogramas cíclicos de la copolimerización de disoluciones 1:1 (10 mM:10 mM) de: A) **FCbz:EDOT** y B) **PFCbz:TT** a diferentes potenciales de inversión en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C. 1) E_λ al 80% de la corriente antes del pico anódico, 2) E_λ del pico anódico, 3) E_λ al 80% de la corriente máxima después del pico anódico. ET: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.1 V/s.

Con la finalidad de comparar los sistemas redox de los copolímeros sintetizados con el de sus respectivos homopolímeros, en la Figura 28 se superponen los voltamperogramas de las tres películas, copolímero junto con sus correspondientes homopolímeros. En todos los casos los voltamperogramas corresponden a las películas sintetizadas con E_{λ} al 80% antes del pico de corriente máxima. En el caso del **PFCbz-EDOT**, el sistema redox parece presentar un comportamiento electroquímico similar al **PEDOT** pero de menor intensidad de corriente. Esto sugiere que la incorporación de unidades de **FCbz** causa una disminución en la conductividad del polímero, que se manifiesta por una atenuación en la intensidad de corriente del sistema redox del polímero (Figura 28 A).

Se sabe que al alternar **EDOT** con monómeros que presenten diferentes posiciones de acoplamiento en su estructura, permitirá generar múltiples tipos de acoplamiento a lo largo de la cadena polimérica, creando así conjugaciones con distinta transferencia de carga intramolecular.²⁹

Por otra parte, en el voltamperograma de la película de **PFCbz-TT** es evidente la presencia de dos sistemas redox reversibles, **Ia'/Ic'** y **Ila''/Ilc''**, que con base en sus potenciales podrían corresponder respectivamente a la presencia de unidades de **TT** y **FCbz** (Figura 28 B). Cabe resaltar que para las películas de **PFCbz-TT** obtenidas tras los 15 barridos consecutivos, a los tres diferentes potenciales de inversión (Figuras 27 B), la incorporación de las unidades de **FCbz** no provoca disminución en la intensidad de corriente del sistema redox del polímero, evidenciando que el acoplamiento de las unidades de **TT** con **FCbz** mejoran las propiedades electroactivas de esta película.

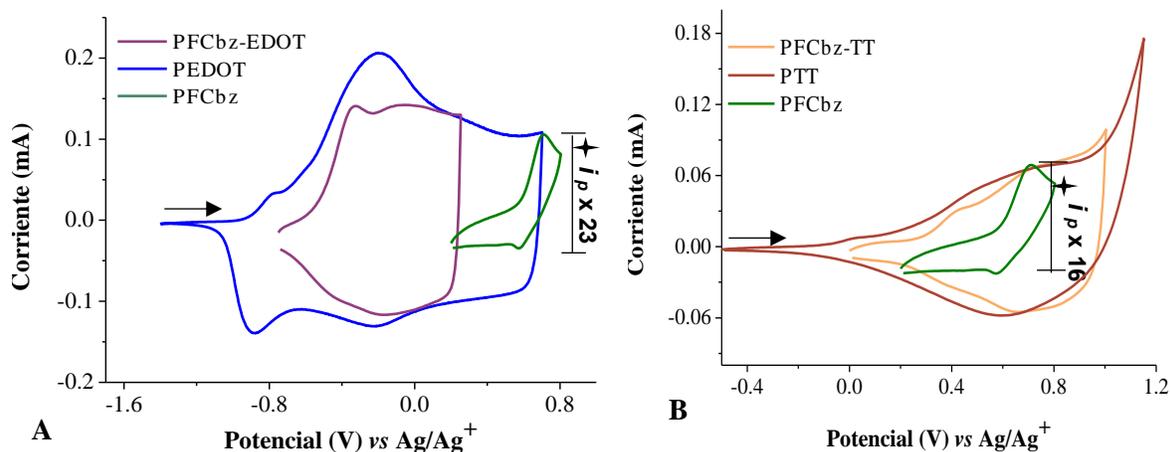


Figura 28. Voltamperogramas cíclicos de las películas de **PEDOT**, **PTT**, **PFCbz-EDOT** (A) y **PFCbz-TT** (B) sintetizadas con E_λ al 80% antes de la corriente del potencial de pico en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C. ET: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.025 V/s. $\blacktriangle i_p$ de FCbz amplificada.

6.3.3 Caracterización voltamperométrica

6.3.3.1 Caracterización por velocidades de barrido

Las películas de **PFCbz-PEDOT** y **PFCbz-TT** obtenidas a los tres diferentes potenciales de inversión se caracterizaron por VC, en condiciones similares a las de sus respectivos homopolímeros, en medio electrolítico libre de monómero, a 0.025, 0.050, 0.100, 0.150 y 0.200 V/s. En los voltamperogramas de la Figura 29, se observa que el sistema redox de las películas presentan mayor reversibilidad a más altas velocidades de barrido. Además, ambos copolímeros muestran una tendencia lineal de la corriente de pico anódico vs v , lo que demuestra que los procesos de óxido-reducción de la película no son controlados por difusión, dado que la película se encuentra adherida a la superficie del electrodo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

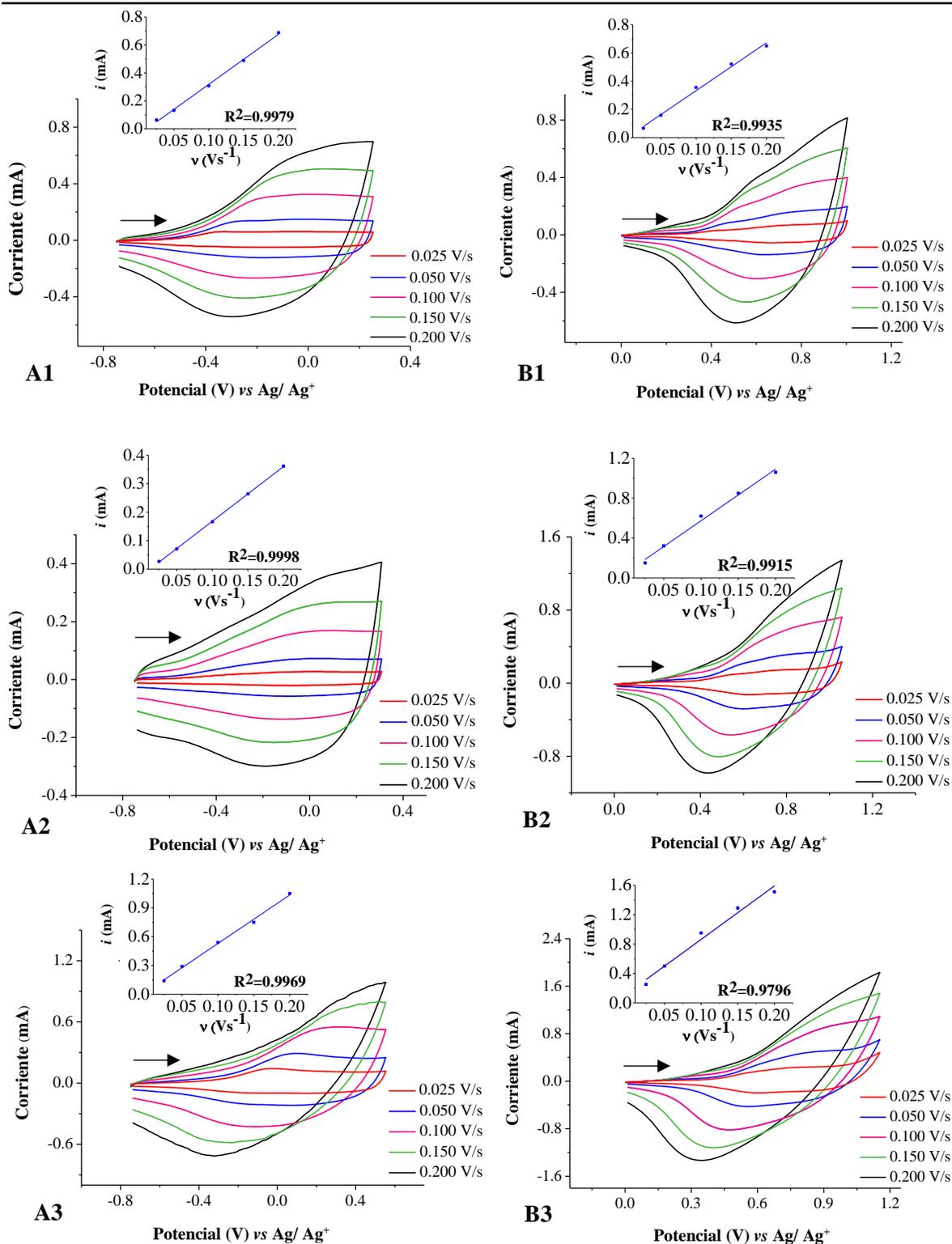


Figura 29. Voltamperogramas cíclicos de las películas de A) PFCbz-EDOT y B) PFCbz-PTT depositadas sobre C vítreo preparadas a diferentes potenciales de inversión E_{λ} : 1) al 80% de la corriente antes del pico anódico, 2) en el pico anódico, 3) al 80% de la corriente máxima después del pico anódico en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C . Inserto: gráficos de i_{pa} vs v .

6.3.3.2 Caracterización por ciclos de barrido

Las películas de **PFCbz-EDOT** y **PFCbz-TT** se caracterizaron mediante VC en medio electrolítico libre de monómero a 5°C, realizando 50 barridos consecutivos a 0.20 V/s (Figura 30). Se observa que la degradación de **PFCbz-EDOT** (Figura 30 A) después de 50 barridos es mínima, pues a partir del segundo barrido la corriente se mantuvo prácticamente constante, como fue el caso del **PEDOT**. Por su parte, el **PFCbz-TT** reveló una degradación continua de la corriente, pero en menor medida que la de los correspondientes homopolímeros de **PTT** y **PFCbz**, ya que después de 50 barridos aún es perceptible la reversibilidad de su sistema redox (Figura 30 B).

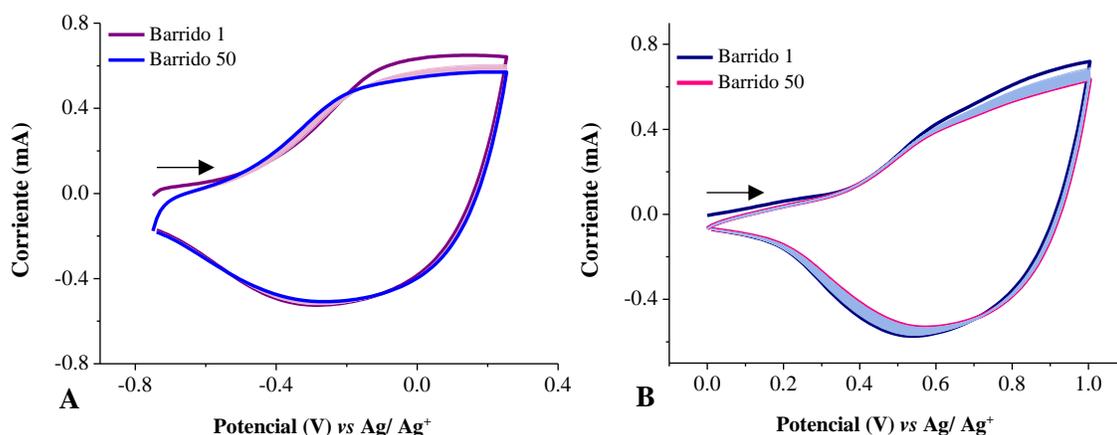


Figura 30. Voltamperogramas cíclicos de películas de los copolímeros: A) **PFCbz-EDOT** ($E_{\lambda}=1.19$ V), B) **PFCbz-TT** ($E_{\lambda}=1.17$ V) depositadas sobre C vítreo, caracterizadas en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a 5°C. Velocidad de barrido 0.2 V/s.

Los gráficos de %Q vs número de ciclos obtenidos a los tres diferentes potenciales de inversión confirman la alta estabilidad de ambos copolímeros. La carga de las películas de **PFCbz-EDOT** sintetizadas a los tres potenciales de inversión presenta una pérdida menor al 4% después de 50 ciclos de carga y descarga (Figura 31 A). Por otro lado, los copolímeros de **PFCbz-TT** presentan un abatimiento ligeramente mayor, de 15% para la película sintetizada al potencial correspondiente al 80% de la corriente después de pico anódico y 8.5 % para las obtenidas a menor potencial de inversión. Estos resultados confirman que la copolimerización de **EDOT** o **TT** con **FCbz** mejora en gran medida la estabilidad de sus películas poliméricas.

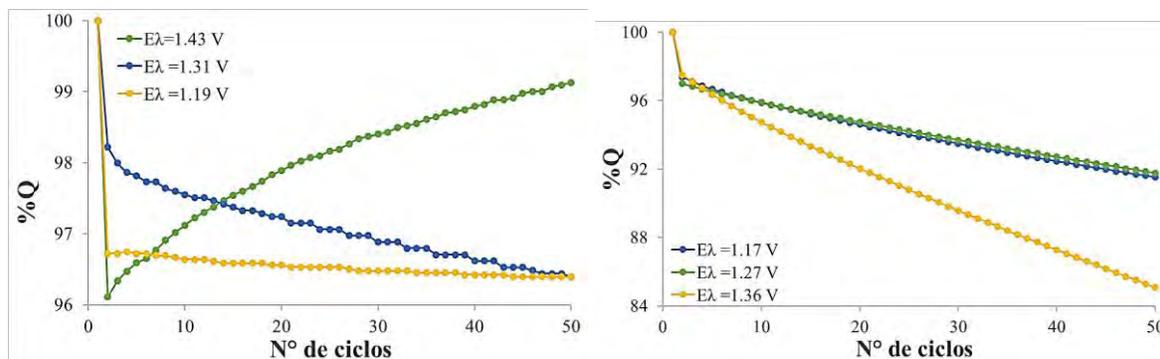


Figura 31. Gráficos de % Q en función del número de ciclos para películas de **PFCbz-EDOT** (izquierda) y **PFCbz-TT** (derecha) depositadas en C vítreo. Películas caracterizadas en medio libre de monómero Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN a 5°C.

La estabilidad de los copolímeros de **PFCbz-EDOT** puede ser debida a la rigidez que confieren a la cadena polimérica las unidades de **EDOT** adicionadas, derivado de las interacciones no covalentes de los átomos electrodonadores de oxígeno del grupo etilendioxo. A diferencia del **PFCbz-EDOT**, el **PFCbz-TT** se desprendió parcialmente del ET de ITO y se disolvió en el medio electrolítico.

6.3.4 Caracterización electroquímica

Las propiedades electrocromáticas de películas de **PFCbz-EDOT** y **PFCbz-TT**, preparadas a partir de disoluciones 1:1 de cada uno de los monómeros, se estudiaron en películas depositadas sobre electrodos ITO ópticamente transparentes y se registraron sus espectros de absorción a diferentes pulsos crecientes de potencial.

El perfil electrocromático del **PFCbz-EDOT** de la Figura 32 muestra que en su estado reducido la película presenta una banda ancha de absorción entre 410 y 700 nm, alcanzando su valor máximo de absorbancia en 580 nm, correspondiente a la absorción del color amarillo y la emisión en el morado. Al aumentar el potencial, esta banda disminuye, hasta que a 0 V desaparece, y simultáneamente se forma una señal ancha que se extiende desde 500 nm hasta longitudes de onda mayores a 1100. Es posible observar que la película que presenta un color violeta en estado reducido, vira a azul claro en su estado oxidado (Figura 32 B); esto contrasta con la

película del homopolímero de **EDOT** que presenta coloraciones, azul rey intenso en estado reducido a turquesa claro en estado oxidado (Figura 23) y el **FCbz** que no presenta propiedades electrocromáticas (Figura 16).

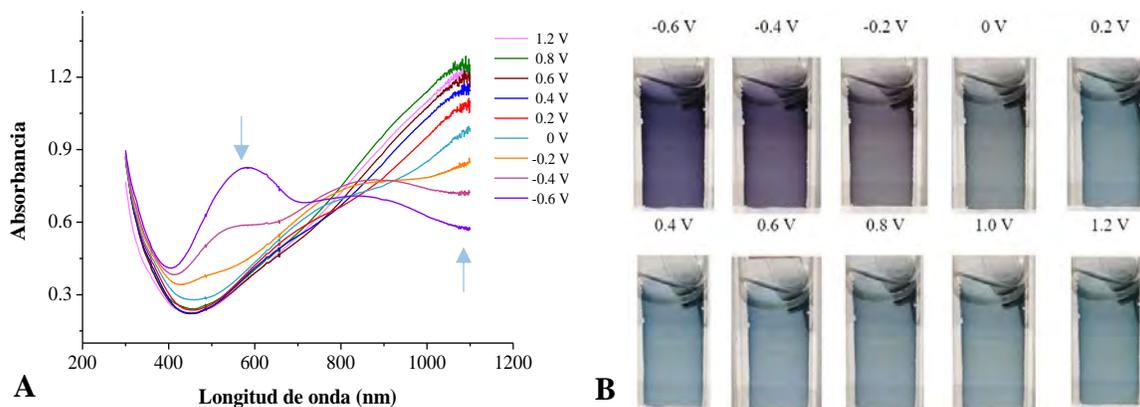


Figura 32. Estudio espectroelectroquímico de películas de **PFCbz-EDOT** ($E_i=1.19$ V) depositadas sobre electrodos ITO en Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN . A) Espectros de absorción UV- vis a diferentes potenciales. B) Color de las películas en función del potencial aplicado.

Por su parte, aunque el **PFCbz-TT** no presenta bandas de absorción bien definidas en su estado reducido, hay una importante absorbancia en la región de 350 a 500 nm, que coincide con la región en donde el homopolímero de **TT** reducido presenta un máximo de absorbancia. A partir de potenciales mayores a 0.7 V se observa el crecimiento de una banda ancha que va de 600 nm y se extiende más allá del límite del espectro registrado (Figura 33). Esta variación en la absorción de la película se observa como un cambio de naranja en potenciales negativos, a verde seco y finalmente a azul grisáceo en estado oxidado. Este comportamiento electrocromático está asociado a la ruptura del sistema conjugado a lo largo de la cadena polimérica que permite la formación de especies radical catión y dicatión.³²

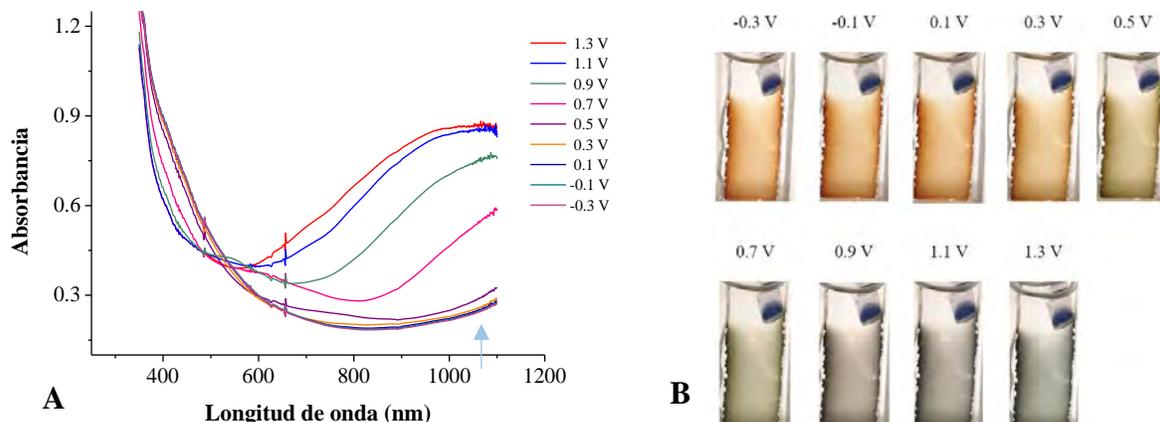


Figura 33. Estudio espectroelectroquímico de películas de **PFCbz-TT** ($E_{\lambda}=1.17$ V) depositadas sobre electrodos ITO en Bu₄NClO₄ 0.1 M/CH₃CN. A) Espectros de absorción UV- vis a diferentes potenciales. B) Color de las películas en función del potencial aplicado.

Las variaciones en los colores de las películas copoliméricas en función de la variación de los pulsos de potencial se muestran en la Figura 34. Para ambos casos, se observa que en el potencial donde se presentan picos anódicos corresponde a la transición de colores. Así, en el caso del **PFCbz-EDOT**, el voltamperograma muestra que pasando el pico de oxidación en -0.35 V ocurre un vire de morado a un color intermedio entre púrpura y azul, y a partir de 0 V y a potenciales más anódicos la tonalidad de la película cambia completamente a azul claro. Mientras que para el caso del **PFCbz-TT**, se observa que antes del pico anódico en 0.45 V, la película es naranja claro, y pasando este pico cambia a café claro, cuando se alcanza el segundo pico de oxidación, en aproximadamente 0.7 V, se observa que la película vira a verde y posterior a ese pico, la película vira a azul grisáceo.

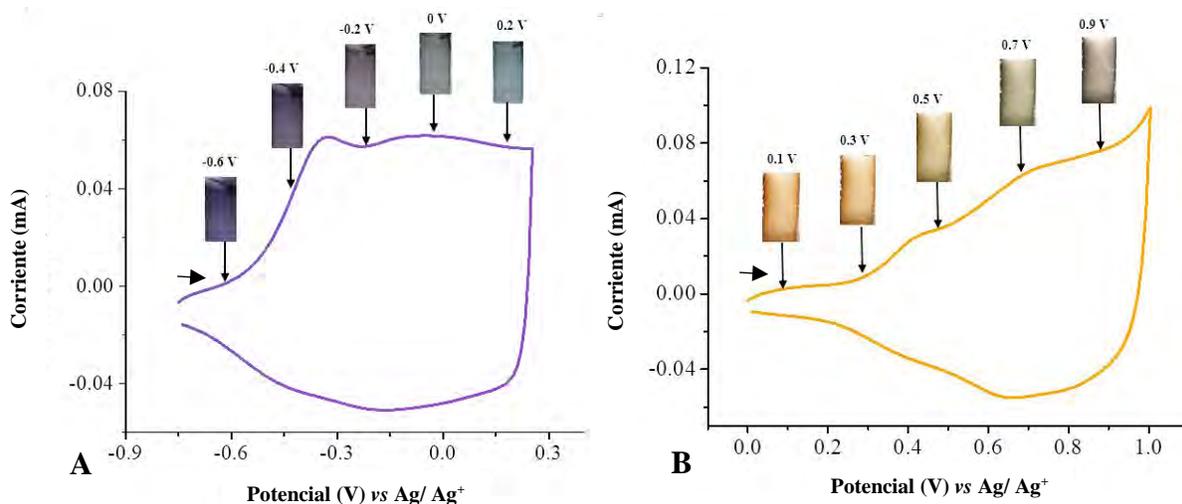


Figura 34. Voltamperogramas cíclicos y propiedades electrocromicas de películas de: A) **PFCbz-EDOT** $E_{\lambda}= 1.19$ V y B) **PFCbz-TT** $E_{\lambda}= 1.17$ V. Medio electrolítico: Bu_4NClO_4 0.1 M/ CH_3CN a $5^{\circ}C$. ET: C vítreo. Velocidad de barrido: 0.025 V/s.

Con la finalidad de comparar la absorción de los copolímeros **PFCbz-EDOT** y **PFCbz-TT** con sus respectivos homopolímeros, en la Figura 35 se presentan los espectros de absorción UV-vis sobrepuestos de las películas en estados reducido y oxidado. En ambos casos se cumple que tanto en estado oxidado como en estado reducido, el comportamiento espectral de cada copolímero pareciera asemejarse más al del homopolímero que contiene el grupo tiofeno (**PEDOT/ PTT**) que al del **PFCBz**. En el caso excepcional del espectro del **PFCbz-EDOT** de la Figura 35 A1, surge una pequeña señal de absorción que podría corresponder al del **PFCbz**. Esto sugiere que los copolímeros podrían contener mayor proporción de unidades de **EDOT** ó **TT** respecto al **FCbz**, aún así, los mostrados en las Figuras 34 muestran que la presencia de unidades de **FCbz** produce cambios en las tonalidades de las películas a los diferentes potenciales.

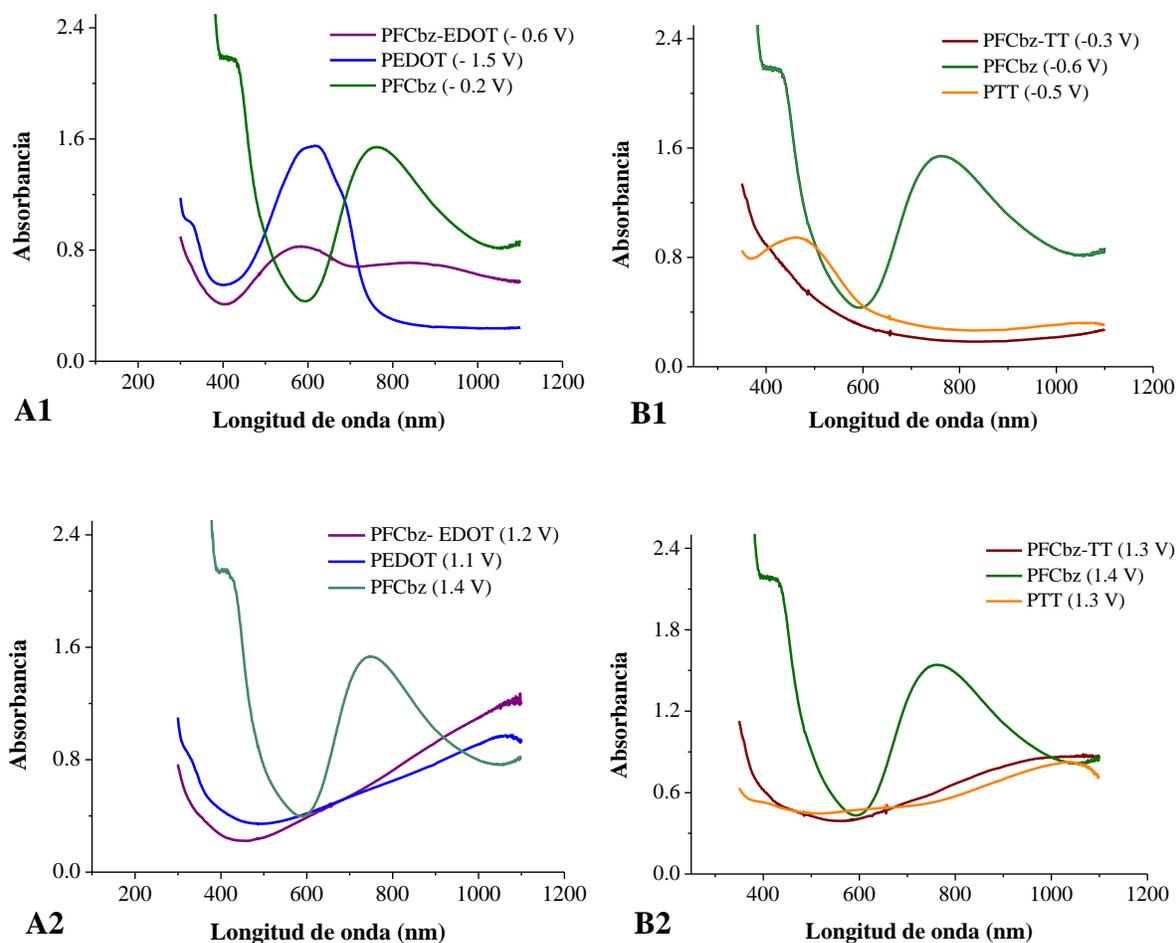


Figura 35. Comparación de los espectros de absorción UV- vis de las películas de los homopolímeros con los copolímeros de A) **PFCbz-EDOT**, y B) **PFCbz-TT** preparadas a partir de disoluciones 1:1 de los monómeros: 1) en estado reducido y 2) en estado oxidado. Entre paréntesis se indica el potencial aplicado a cada película.

Considerando todos los análisis anteriores, se puede decir que el copolímero que presentó mejores propiedades fue el **PFCbz-EDOT**, ya que demostró un buen comportamiento del sistema redox reversible, con un valor de $i_{pa}/i_{pc} = 0.86$ (Tabla 2), resultó ser más estable ante ciclos de carga y descarga (pérdida menor del 4% de la carga) en comparación con sus respectivos homopolímeros y exhibió propiedades electrocromáticas emitiendo coloraciones diferentes a la de sus homopolímeros (morado en estado reducido y azul claro en estado oxidado). Aunque por otra parte, el **PFCbz-TT** mostró buenas propiedades, ya que presentó un sistema redox más reversible, con un valor de $i_{pa}/i_{pc} = 1.03$ (Tabla 2), mejor estabilidad que sus respectivos polímeros (pérdida menor del 15% de la carga) y

demostró buenas propiedades electrocromáticas emitiendo más de un cambio de color (naranja, café, verde seco y azul grisáceo).

6.3.5 Caracterización espectroelectroquímica de PFCbz-EDOT (2:1) y PFCbz-TT (2:1)

Con el propósito de tratar de incrementar la incorporación de unidades de **FCbz** a los copolímeros, se depositaron las películas sobre electrodos de ITO a partir de disoluciones conteniendo aproximadamente el doble de monómero de **FCbz** respecto al monómero de azufre (**EDOT/TT**), manteniendo la concentración total en 20 mM: **PFCbz:EDOT** (13 mM:7 mM) y **PFCbz:TT** (13 mM:7 mM). Para cada película se realizaron 8 barridos consecutivos utilizando un potencial de inversión correspondiente al 80% de la intensidad de corriente máxima antes del pico anódico.

En la Figura 36 se muestra que la película de **PFCbz-EDOT** (2:1) al igual que la **PFCbz-EDOT** (1:1) presenta en el estado reducido una banda de 410 a 700 nm con un máximo 550 nm, la cual disminuye al aumentar el potencial, dando lugar a una señal que va desde 500 nm hasta más de 1100 nm en su estado oxidado. Visualmente, la película del copolímero 2:1 no presenta cambios drásticos de coloración respecto a la película 1:1.

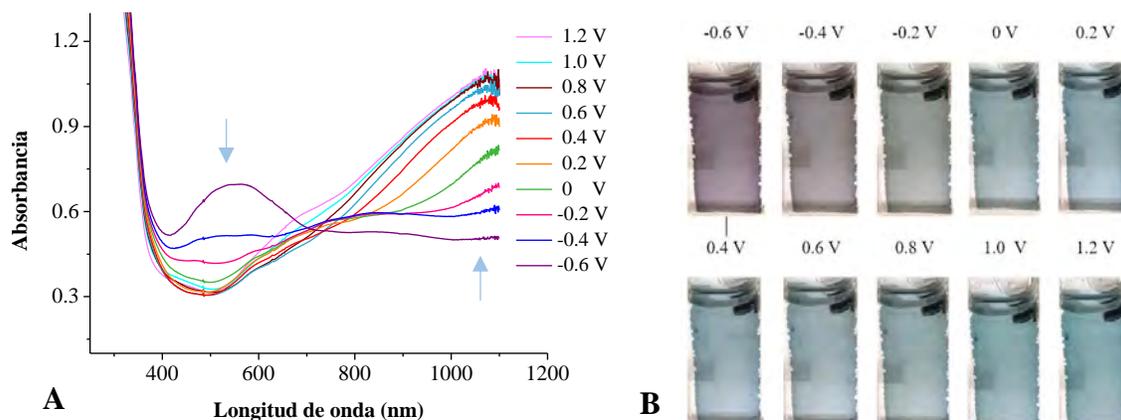


Figura 36. Estudio espectroelectroquímico de películas de **PFCbz-EDOT** preparadas a partir de disoluciones 2:1 de los monómeros y depositadas sobre electrodos ITO. A) Espectros de absorción UV- vis a diferentes potenciales. B) Color de las películas en función del potencial aplicado.

De igual manera, el **PFCbz-TT** preparado a partir de disoluciones 2:1 exhibe espectros de absorción idénticos a los del **PFCbz-TT** (1:1), sin bandas claramete

definidas en el estado reducido y el surgimiento de una señal ancha con un máximo alrededor de 1000 nm a potenciales mayores a 0.7 V. Comparando los resultados de la Figura 37 con los de la Figura 33 es evidente que con ambas proporciones de monómeros se tienen las mismas variaciones de color: naranja en el estado reducido, pasando por verde seco y finalmente azul grisáceo en estado completamente oxidado.

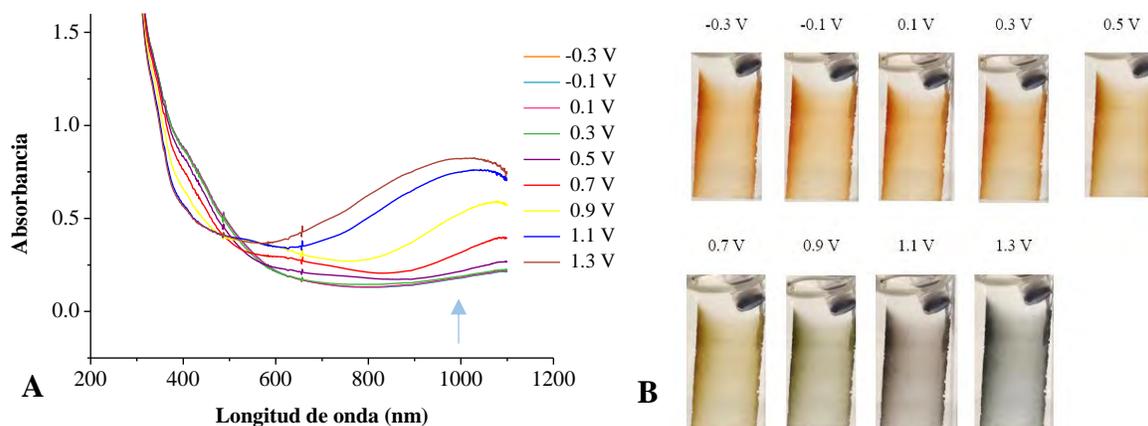


Figura 37. Estudio espectroelectroquímico de películas de **PFCbz-TT** preparadas a partir de disoluciones 2:1 de los monómeros y depositadas sobre electrodos ITO. A) Espectros de absorción UV- vis a diferentes potenciales. B) Color de las películas en función del potencial aplicado.

Los espectros de la Figura 38 ponen en evidencia que no existen diferencias significativas en cuanto a las propiedades electrocrómicas de los copolímeros **PFCbz-EDOT** y **PFCbz-TT** preparados a partir de diferentes proporciones de monómeros, pues en ambos casos los espectros de absorción son análogos tanto en estado oxidado, como reducido. Por tal motivo, no fue necesaria una caracterización electroquímica a mayor detalle de estas películas.

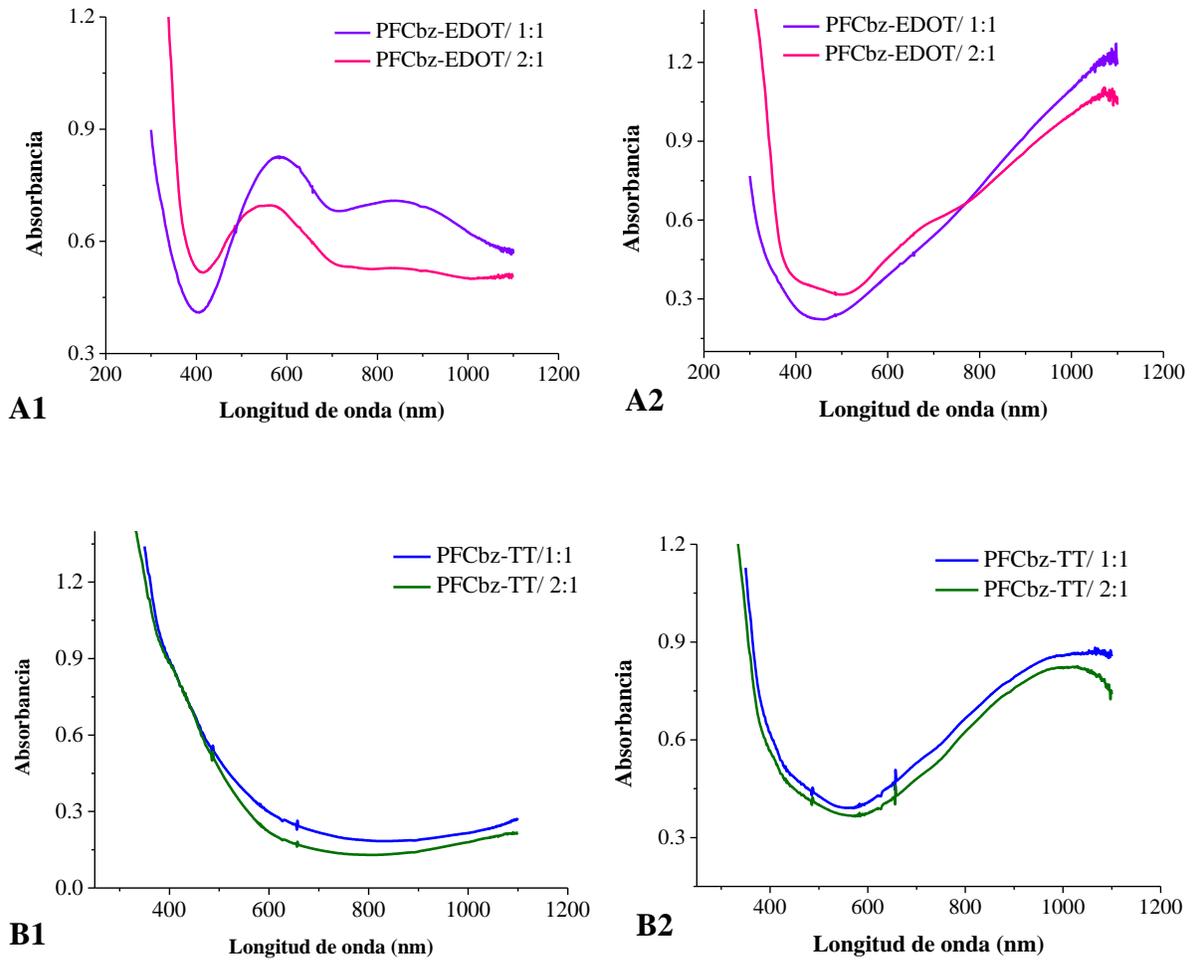


Figura 38. Espectros de absorción UV- vis de películas de PFCbz-EDOT y PFCbz-TT en diferentes proporciones sobre electrodos ITO. A) PFCbz-EDOT. B) PFCbz-TT. 1) en estado reducido y 2) en estado oxidado.

7. Conclusiones

El estudio voltamperométrico permitió demostrar que los tres monómeros estudiados **FCbz**, **EDOT** y **TT** presentan un pico de oxidación irreversible asociado a la formación de un radical catión reactivo que al involucrarse en reacciones de acoplamiento dan paso a la formación de dímeros, oligómeros y polímeros.

Durante la electrosíntesis se comprobó que los monómeros **EDOT** y **TT** tienen la facilidad de adherirse a la superficie del electrodo para formar películas uniformes tras varios barridos de potencial y, por el contrario, el **FCbz** tiende a formar dímeros u oligómeros solubles en el medio electrolítico por lo que cierta parte de la película se desprende y se disuelve en el medio. Así mismo, las películas de **PFCbz** presentaron menor crecimiento en la corriente del sistema redox que las películas de **PEDOT** y **PTT**, esto indica que el **PFCbz** tiene menor conductividad que los otros polímeros.

Las películas de **PFCbz-EDOT** y el **PFCbz-TT** registraron mejor estabilidad ante ciclos de carga y descarga en comparación con los homopolímeros **PFCbz**, **EDOT** y **TT**, confirmando que la copolimerización mejoró las propiedades electroquímicas de los monómeros por separado.

Con el estudio espectroelectroquímico se comprobó que el **PFCbz** no presenta propiedades electrocromáticas y, por el contrario, el **PEDOT** muestra una coloración azul rey en estado reducido que vira a turquesa en su forma oxidada; en tanto que el **PTT** vira de rojo a verde grisáceo al pasar del estado reducido al oxidado. Con respecto a los copolímeros, ambos exhibieron electrocromismo. **PFCbz-EDOT** manifestó un cambio de color violeta a azul claro en estado reducido y oxidado respectivamente, mientras que el **PFCbz-TT** bajo las mismas condiciones mostró un cambio de coloración de naranja a azul grisáceo, pasando por tonalidades verde seco.

Con este estudio se demostró que a través de la copolimerización es posible modificar estructuralmente la cadena polimérica para cambiar e incluso mejorar las propiedades electroquímicas y electrocromáticas de los polímeros.

La inclusión de especies de naturaleza fuertemente electrodonadora como los derivados del tiofeno (**EDOT** y **TT**) en la cadena polimérica del **FCbz** resulta una estrategia útil para la síntesis de nuevos materiales con menor *bandgap* y propiedades electrocrómicas modificadas para ser empleadas en gran diversidad de aplicaciones ópticas.

8. Perspectivas

Con la finalidad de profundizar y comprender mejor el efecto que tiene la adición de monómeros de **EDOT** y **TT** en las películas de **PFCbz**, es necesario una investigación más completa que involucre estudios que revelen propiedades físicas y químicas de los copolímeros sintetizados.

Los estudios de caracterización que se sugiere implementar incluyen la microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología de las películas, espectroscopia de fluorescencia para determinar las longitudes de onda de emisión de los polímeros y espectroscopia de impedancia electroquímica para comparar las conductividades de cada película. Otros análisis que podrían efectuarse para cada copolímero es la determinación del peso molecular promedio y mediante espectroscopias de resonancia magnética nuclear e IR evidenciar las posiciones atómicas en donde se efectúan los acoplamientos en cada monómero. Así también llevar a cabo análisis termogravimétricos para conocer las propiedades térmicas de los copolímeros y determinar el intervalo de temperatura en que retienen su electroactividad.

9. Referencias

1. Chandrasekhar, P. *Conducting polymers, fundamentals and applications: a practical approach*. 1st ed. Springer Science+Business Media. (1999) USA.
2. Letheby, H. On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline. *J. Chem. Soc.* **15**, 161–163 (1862).
3. Otero, T. F. and Martinez, J. G. Electro-chemo-biomimetics from conducting polymers: fundamentals, materials, properties and devices. *J. Mater. Chem. B* **4**, 2069–2085 (2016).
4. Nordén, B. and Krutmeijer, E. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers. *The Royal Swedish Academy of Sciences* 1–16 (2000).
5. MacDiarmid, A. G. Conducting polymers: what does the future hold? *Synth. Met.* **21**, 79–83 (1987).
6. Fernández, T. Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Rev. Iberoam. Polímeros* **4**, 1–32 (2003).
7. Guimard, N. K., Gomez, N. and Schmidt, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. *Prog. Polym. Sci.* **32**, 876–921 (2007).
8. MacDiarmid, A. G. Synthetic metals : a novel role for organic polymers. *Synth. Met.* **125**, 11–22 (2002).
9. Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J. W. and Vorotyntsev, M. A. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochim. Acta* **45**, 2403–2421 (2000).
10. Shao, S. *et al.* Exploring the electrochromic properties of poly(thieno[3,2-b]thiophene)s decorated with electron-deficient side groups. *Polym. Chem.* **8**, 769–784 (2017).
11. Li, X., Wang, Y., Yang, X., Chen, J. and Fu, H. Conducting polymers in environmental analysis. *Trends Anal. Chem.* **39**, 163–179 (2012).
12. Abidin, T., Zhang, Q., Wang, K. & Der-Jang, L. Recent advances in electrochromic polymers. *Polymer (Guildf)*. **55**, 5293–5304 (2014).
13. Gurunathan, K., Murugan, A. V., Marimuthu, R., Mulik, U. P. & Amalnerkar, D. P. Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics , optoelectronics and energy storage devices. *Mater. Chem. Phys.* **61**, 173–191 (1999).
14. Kumar, D. & Sharma, R. C. Advances in conductive polymers. *Eur. Polym. J.* **34**, 1053–1060 (1998).
15. Zoski, C. G. *Handbook of Electrochemistry*. 1st ed. Elsevier.(2007) USA.

16. Dai, L. *Intelligent Macromolecules for Smart Devices*. 1st ed. Springer-Verlag (2004) UK.
17. Roncali, J., Blanchard, P. and Frère, P. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional p-conjugated systems. *J. Mater. Chem.* **15**, 1589–1610 (2005).
18. Le, T.-H., Kim, Y. and Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers (Basel)*. **9**, 1–32 (2017).
19. Waltman, R. J. and Bargon, J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Can. J. Chem.* **64**, 76–94 (1986).
20. Simonet, J. and Rault-Berthelot, J. Electrochemistry: a technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers. *Prog. Solid St. Chem* **21**, 1–48 (1991).
21. Mortimer, R. J. Electrochromic Materials. *Annu. Rev. Mater. Res* **41**, 241–268 (2011).
22. Karabiyik, E., Sefer, E., Koyuncu, F. B. and Koyuncu, S. Toward Purple-to-Green-to-Transmissive-to-Black Color Switching in Polymeric Electrochrome. *Macromolecules* **47**, 8578–8584 (2014).
23. Zhu, M. *et al.* Molecular engineering tuning optoelectronic properties of thieno [3,2-b] thiophenes-based electrochromic polymers. *Sci. China Chem.* **60**, 63–76 (2017).
24. Sezer, E. Synthesis and Characterization of Ethycarbazole and Thiazole Containing Polymers. *Electrochim. Acta* **122**, 141–149 (2014).
25. Hu, B., Ouyang, M., Lv, X. and Zhang, C. Electrosyntheses and electrochromic properties of a copolymer based on 9-(4-pyrrol-1-yl-phenyl)-carbazole and 3,4-ethylenedioxythiophene. *Adv. Mater. Res.* **335–336**, 1021–1024 (2011).
26. Data, P. *et al.* Electrochemical and spectroelectrochemical comparison of alternated monomers and their copolymers based on carbazole and thiophene derivatives. *Electrochim. Acta* **122**, 118–129 (2014).
27. Li, W. *et al.* 3,6-Carbazole vs 2,7-carbazole : A comparative study of hole-transporting polymeric materials for inorganic – organic hybrid perovskite solar cells. *Beilstein J. Org. Chem.* **12**, 1401–1409 (2016).
28. Wu, T. and Chung, H. Applications of Tris(4-(thiophen-2-yl)phenyl)amine- and Dithienylpyrrole-based Conjugated Copolymers in High-Contrast Electrochromic Devices. *Polymers (Basel)*. **8**, (2016).
29. Zhu, X. *et al.* Thieno[3,2-b]thiophene based electrochromic polymers: experimental cum theoretical appraisal of the EDOT position. *R. Soc. Chem. Adv.* **6**, 75522–75529 (2016).

30. Gopi, D., Karthikeyan, P., Kavitha, L. and Surendiran, M. Development of poly (3,4-ethylenedioxythiophene-co-indole-5- carboxylic acid) co-polymer coatings on passivated low-nickel stainless steel for enhanced corrosion resistance in the sulphuric acid medium. *Appl. Surf. Sci.* **357**, 122–130 (2015).
31. Zykwincka, A., Domagala, W., Pilawa, B. and Lapkowski, M. Electrochemical overoxidation of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- PEDOT studied by means of in situ ESR spectroelectrochemistry. *Electrochim. Acta* **50**, 1625–1633 (2005).
32. Gaupp, C. L. and Reynolds, J. R. Multichromic Copolymers Based on 3,6-Bis(2-(3,4-ethylenedioxythiophene))-N-alkylcarbazole Derivatives. *Macromolecules* **36**, 6305–6315 (2003).
33. Wang, K., Zhang, T., Hu, Y., Yang, W. and Shi, Y. Synthesis and characterization of a novel multicolored electrochromic polymer based on a vinylene-linked EDOT-carbazole monomer. *Electrochim. Acta* **130**, 46–51 (2014).
34. Aydin, A. and Kaya, I. Synthesis and characterization of yellow and green light emitting novel polymers containing carbazole and electroactive moieties. *Electrochim. Acta* **65**, 104–114 (2012).
35. Ambrose, J. and Nelson, R. Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles. *J. Electrochem. Soc.* **115**, 1159–1164 (1968).
36. Macit, H., Sen, S. and Sacak, M. Electrochemical Synthesis and Characterization of Polycarbazole. *J. Appl. Polym. Sci.* **96**, 894–898 (2005).
37. Kocaeren, A. A. Electrochemical synthesis and electrochromic application of a novel polymer based on carbazole. *Org. Electron.* **24**, 219–226 (2015).
38. Diamant, Y., Furmano, E., Landau, A., Lellouche, J. and Zaban, A. Electrochemical polymerization and characterization of a functional dicarbazole conducting polymer. *Electrochim. Acta* **48**, 507–512 (2003).
39. Marrec, P., Dano, C., Gueguen-Simonet, N. and Simonet, J. The anodic oxidation and polymerization of carbazoles and dicarbazoles N-substituted by polyether chains. *Synth. Met.* **89**, 171–179 (1997).
40. Ambrose, J. F., Carpenter, L. L. and Nelson, R. F. Electrochemical and Spectroscopic Properties of Cation Radicals III . Reaction Pathways of Carbazolium Radical Ions. *J. Electrochem. Soc.* **122**, 876–894
41. Morin, J.-F., Leclerc, M., Adés, D. and Siove, A. Polycarbazoles : 25 Years of Progress. *Macromol. Rapid Commun.* **26**, 761–778 (2005).
42. Sotzing, G. A. *et al.* Multiply Colored Electrochromic Carbazole-Based Polymers. *Chem. Mater.* **9**, 1578–1587 (1997).
43. Arias Aranda, L. R. Electrosíntesis, caracterización electroquímica y fotofísica de polímeros pirrólicos benzofusionados. Tesis UNAM (2017).

44. Perepichka, I. F. and Perepichka, D. F. *Handbook of Thiophene-based Materials*. 1st ed. John Wiley and Sons. (2009) UK.
45. Frontana-uribe, B. A. and Ludwigs, S. Electrochemistry of Conducting Polymers s Persistent Models and New. 4724–4771 (2010).
46. Araujo, M. H. De, Matencio, T., Donnici, C. L., Daniel, H. & Calado, R. Synthesis and electrochemical investigation of beta-substituted thiophene-based donor–acceptor copolymers with 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT). *J. Solid State Electrochem.* **20**, 2541–2550 (2016).
47. Akbayrak, M. Synthesis and electro-optical properties of a new copolymer based on EDOT and carbazole. *Des. monomers Polym.* **19**, 679–687 (2016).
48. Sotzing, G. A., Reddinger, J. L. and Reynolds, J. R. Redox Active Electrochromic Polymers from Low Oxidation Containing 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT). *Synth. Met.* **84**, 199–201 (1997).
49. Turac, E., Sahmetlioglu, E. and Toppare, L. Synthesis and Characterization of Conducting Copolymers of Thiophene Derivatives. *J. Macromol. Sci.* **51**, 210–216 (2014).
50. Kocaeren, A. A. Synthesis and electrochromic performance of a novel polymer based on an oxidative polymer derived from carbazole and thiophene. *J. Polym. Res.* **23**, 1–10 (2016).
51. Henssler, J. T., Zhang, X. and Matzger, A. J. Thiophene/thieno[3,2-b]thiophene co-oligomers: Fused-ring analogues of sexithiophene. *J. Org. Chem.* **74**, 9112–9119 (2009).
52. Sakmeche, N. *et al.* Anionic micelles; a new aqueous medium for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films on Pt electrodes. *Chem. Commun.* 2723–2724 (1996).
53. Evans, D. H. Voltammetry: Doing Chemistry with Electrodes. *Acc. Chem. Res.* **10**, 313–319 (1977).
54. Flores B, E. Voltamperometría cíclica: la espectroscopía electroquímica. *Rev. Química.* **IX**, 165–172 (1995).
55. Baeza, A. y García, A. Principios electroquímica analítica. *UNAM* 1–77 (2011).
56. Kissinger, P. T., Lafayette, W. and Heineman, W. R. Cyclic voltammetry. *J. or Chem. Educ.* **60**, 702–706 (1983).
57. D. Pavia, G. Lapman, G. Kriz. *Introduction to Spectroscopy*. 3rd ed (2001).USA.
58. Zoski, C. G. *Handbook of Electrochemistry*. 1st ed. Elsevier.(2007) USA.
59. Hamnett, A. and Christensen, P. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. (1994).

60. Kaim, W., Fiedler, J., Kaim, W. and Fiedler, J. Spectroelectrochemistry : the best of two worlds. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 3373–3382 (2009).
61. Heineman, W. R. Spectroelectrochemistry The Combination of Optical and Electrochemical Techniques. *Hybrid Anal. Tech.* **60**, 305–308 (1983).

Anexo A. Fundamentos de las técnicas empleadas

A1. Voltamperometría cíclica

Una de las técnicas electroanalíticas más ampliamente utilizada es la voltamperometría cíclica, ya que permite el estudio de reacciones redox, tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos, para obtener información cualitativa y cuantitativa de los procesos de transferencia de electrones, elucidación de mecanismos de reacción e incluso síntesis de nuevos compuestos.^{53,52}

El arreglo experimental de esta técnica consiste en una celda electroquímica acoplada con tres electrodos: de trabajo, de referencia y auxiliar. El electrodo de trabajo se caracteriza por contar con un área electroactiva pequeña y estar construido de un material con amplia ventana electroactiva, tal como C vítreo, platino u oro; también es el electrodo en el que tiene lugar la reacción redox de interés. El electrodo auxiliar o contraelectrodo es el que permite cerrar el circuito eléctrico de la celda y está compuesto de un material inerte, generalmente platino. El electrodo de referencia se utiliza para fijar el potencial del electrodo de trabajo, siendo los más utilizados el electrodo saturado de Calomel (ECS) y el del par Ag/Ag^+ .^{54,55}

La disolución de interés debe contener disuelto un electrolito soporte, es decir una sal inerte y soluble en el disolvente de trabajo, que tiene la finalidad de favorecer la conductividad al disminuir la resistencia eléctrica del medio. El electrolito soporte siempre es añadido en concentraciones mayores a las del analito, lo que evita el movimiento de especies por migración, y permite que el transporte de masa se lleve a cabo únicamente por difusión.^{54,55}

El pulso de excitación de esta técnica para la voltamperometría cíclica es un pulso triangular, (Figura 39), en donde se parte de un potencial inicial (E_i) hasta llegar a un valor de potencial en el que se invierte la dirección de barrido (E_λ), para regresar a un potencial final (E_f), generando un ciclo de barrido, el cual se puede repetir n número de veces. Cuando el pulso de potencial es registrado hacia valores de

potencial positivos es denominado como barrido anódico; mientras que si se registra hacia potenciales negativos es un barrido catódico.^{55,54}

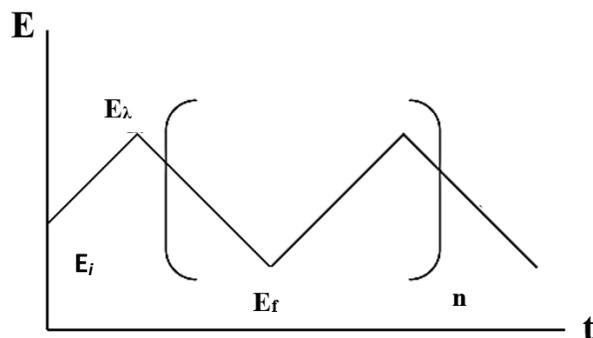


Figura 39. Diagrama de pulsos de excitación triangular típico de voltamperometría cíclica.⁵³

Al imponer los barridos de potencial triangular a una especie electroquímicamente activa, se produce un voltamperograma cíclico, representación gráfica de cambio en la corriente en función del potencial. Un ejemplo de un voltamperograma cíclico de un proceso de oxidación reversible, se muestra en la Figura 40, donde se parte de un potencial inicial (E_i) en dirección anódica y la corriente aumenta de manera exponencial hasta llegar a un valor de corriente de pico anódico (i_{pa}), como resultado de la oxidación de la especie reductora sobre la superficie del electrodo (Reacción 1). Cuando se continúa el barrido, la corriente se ve limitada por difusión y disminuye debido a que hay un decremento en la concentración del analito en la superficie del electrodo de trabajo. Al invertir la dirección del barrido de potencial (E_λ), se da la reducción de la especie oxidante (Reacción 2), generando una corriente de pico catódico (i_{pc}). Los valores del potencial en los que se alcanza la intensidad de corriente máxima catódica y anódica son denominados respectivamente potenciales de pico catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}). Se conoce como potencial de media onda ($E_{1/2}$) al valor medio entre los potenciales E_{pc} y E_{pa} .^{55,56}

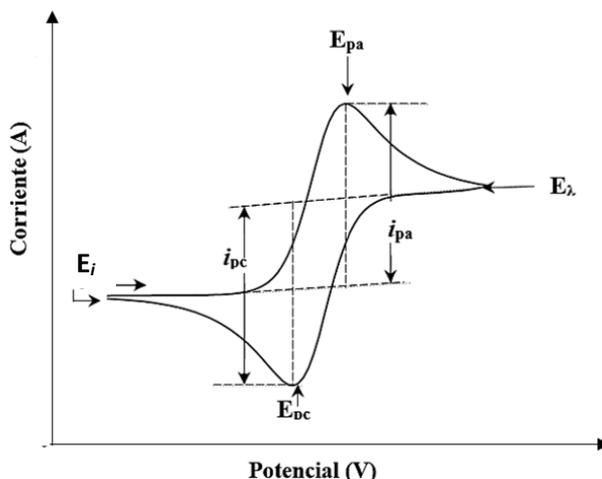
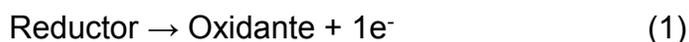


Figura 40. Voltamperograma cíclico característico de una reacción reversible.



Se dice que un sistema redox es electroquímicamente reversible cuando se cumple que en la separación de los potenciales de pico $E_{pa} - E_{pc} = \Delta E_p$, el valor de ΔE_p es igual o cercano a $0.059/n$ V donde n es el número de electrones intercambiados. Otro indicador de reversibilidad es que los valores de i_{pa} y i_{pc} sean los mismos, por lo que se debe cumplir que $i_{pa}/i_{pc} = 1$.^{55,56}

La ecuación de Randles-Sevcik describe la corriente de pico (obtenida en un barrido) de un sistema reversible:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

Donde n es el número de electrones intercambiados en el proceso de transferencia electrónica, A corresponde al área superficial del electrodo de trabajo en cm^2 , D es el coeficiente de difusión en cm^2/s , C es la concentración de la especie electroactiva en mol/cm^3 , y v corresponde a la velocidad de barrido en Vs^{-1} .⁵⁶

En contraste, para reacciones irreversibles se observa mayor diferencia en la separación de los potenciales de pico. Se sabe que la irreversibilidad electroquímica es debida a una cinética de transferencia de carga lenta de las especies

electroactivas con el electrodo de trabajo, o bien a la presencia de reacciones químicas acopladas a la transferencia de carga.⁵⁶

A2. Espectroscopía UV-visible

La espectroscopía UV-vis abarca un rango de longitudes de onda que va de 190 nm a 800 nm, por lo que la absorción está limitada a estas longitudes de onda.⁵⁷

Se sabe que cuando una molécula absorbe radiación UV-visible, sucede una transición electrónica debida a que se promueve un electrón desde el orbital HOMO al orbital LUMO, dando como resultado una molécula en estado excitado.⁵⁷

Para que un compuesto absorba en la región UV-vis es necesario que contenga en su estructura un sistema de electrones π conjugado, ya que conforme mayor sea su extensión conjugada, menor será la energía de transición, lo que permitirá absorber en una longitud de onda mayor.⁵⁷

Un grupo cromofórico es el conjunto de átomos que contienen electrones capaces de absorber energía y excitarse a diferentes longitudes de onda. Algunos ejemplos de grupos cromofóricos son: alcoholes, aminas, compuestos carbonilos, alcanos, alquenos, entre otros.⁵⁷

La espectroscopía electrónica sigue la ley de Lambert-Beer, que relaciona directamente la absorbancia con la concentración de especies absorbentes:

$$A = \epsilon cL$$

Donde L es el paso óptico de la celda, c es la concentración molar de las especies absorbentes y ϵ es el coeficiente de extinción molar o de absorptividad molar.^{58, 59}

A3. Spectroelectroquímica UV-visible

La spectroelectroquímica es el estudio conjunto que permite el estudio de las propiedades espectroscópicas de especies generadas electroquímicamente. El estudio consiste en aplicar ya sea barridos o pulsos de potencial y simultáneamente realizar *in situ* el monitoreo espectroscópico con la finalidad de obtener información

relacionada con la estructura electrónica de las especies generadas a medida que se cambia el potencial.^{58,59}

La electroquímica permite la obtención de información termodinámica y cinética de procesos redox, sin embargo, sólo provee información limitada de cambios estructurales derivados de dichos procesos. Por ello su combinación con métodos espectroscópicos la convierten en una herramienta muy importante para la detección de especies electrogeneradas y caracterización estructural y electrónica de intermediarios de reacciones de electrodo para la elucidación de mecanismos de reacción.^{58,59}

Las reacciones son llevadas a cabo en una celda, cuyo diseño depende de las necesidades del método espectroscópico a emplear. Para espectroscopia UV-vis la celda es fabricada de un material transparente, generalmente cuarzo, al cual se acopla un arreglo convencional de tres electrodos: electrodo de referencia, electrodo auxiliar y electrodo de trabajo. El electrodo de trabajo debe ser manejable a potenciales de ventana, ser estable ante el electrolito y el disolvente y ser ópticamente transparente para permitir el paso directo de un haz de luz a través de la superficie del electrodo y de la solución, por esta razón, comúnmente se utilizan las placas delgadas de ciertos óxidos depositados sobre vidrio, tales como el In/SnO₂ (ITO).^{58,59,60}

Los electrodos ópticamente transparentes (OTEs, por sus siglas en inglés) son útiles en espectroelectroquímica debido a que permiten el paso de la luz a través de ellos y de la solución de estudio. Generalmente consisten en dos elementos: capa delgada de un material conductor ya sea SnO₂, Pt, Au, C ó Hg cubierto con Pt y un sustrato traslucido en el que el material conductor es depositado. Dependiendo de la región espectral a tratar, dicho sustrato puede ser: vidrio o plástico (región del visible), cuarzo (UV-visible) o Ge (región infrarrojo).⁶¹