



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**SÍNTESIS QUÍMICA Y ELECTROQUÍMICA DE POLIPIRENILACETILENOS:
INFLUENCIA DEL MÉTODO DE SÍNTESIS EN LA GEOMETRÍA Y LAS
PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS OBTENIDOS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

I.Q. JORGE ORTEGA CÁRDENAS



TUTOR: DR. ERNESTO RIVERA GARCÍA

AÑO: 2007



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.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. SÍNTESIS DE POLI(PIRENILACETILENOS)	3
3. PARTE EXPERIMENTAL	8
A) SÍNTESIS DEL MONÓMERO	
B) POLIMERIZACIÓN DEL MONÓMERO	
4. PARTE EXPERIMENTAL ELECTROQUÍMICA	10
A) ELECTRODOS, APARATOS E INSTRUMENTACIÓN	
B) ELECTRODEPOSITO DEL POLÍMERO	
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	11
6. CONCLUSIÓN	16
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	16

1. INTRODUCCION

Los polímeros π -conjugados son materiales de vanguardia que han sido ampliamente utilizados para la elaboración de dispositivos electrónicos tales como diodos electroluminiscentes (LEDS), celdas fotovoltaicas y sistemas ópticos no lineales. Las propiedades opto-electrónicas de éstos varían significativamente dependiendo del grado de extensión del sistema π -conjugado.¹⁻⁷ El mejor polímero conductor que se conoce es el poliacetileno (conductividad $\sigma = 10^{-9}$ S/cm en el estado fundamental y $\sigma = 10^5$ S/cm en el estado dopado) no obstante, su infusibilidad, insolubilidad e inestabilidad al aire limitan notablemente sus aplicaciones. Es por ello que otros polímeros π -conjugados tales como polianilina, polipirrol, politiofeno, polifenileno, y polifenilvinileno (fig. 1) y modificaciones de éstos han sido sintetizados. Dichos polímeros son semiconductores en el estado basal pero se vuelven altamente conductores al ser dopados, alcanzando conductividades del orden de 10^2 hasta 10^5 S/cm dependiendo de la naturaleza del polímero, del agente dopante y del grado de dopado.⁸

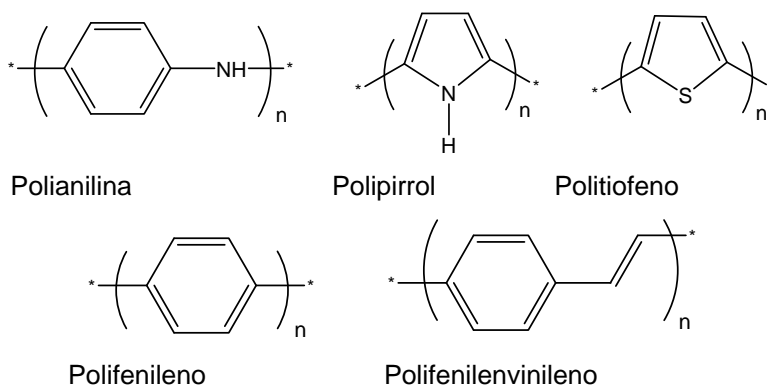


Figura 1. Algunos de los polímeros π -conjugados más conocidos

En polímeros π -conjugados lineales, cuando el sistema aromático adopta una conformación casi plana, las bandas en el espectro de absorción sufren un desplazamiento hacia el rojo, y en el espectro de fluorescencia el compuesto emite a mayor longitud de onda, lo cual se observa en sistemas aromáticos altamente conjugados sin impedimentos estéricos, capaces de adoptar fácilmente una conformación plana. Esto puede favorecerse mediante la introducción de grupos fuertemente donadores de electrones, tales como amino, alcoxi, o tioxi que promueven la deslocalización y anclan la conformación plana a lo largo del sistema, aumentando la conductividad drásticamente (por ejemplo, en polifenilenos hasta el orden de 10^3) (fig. 2).⁹

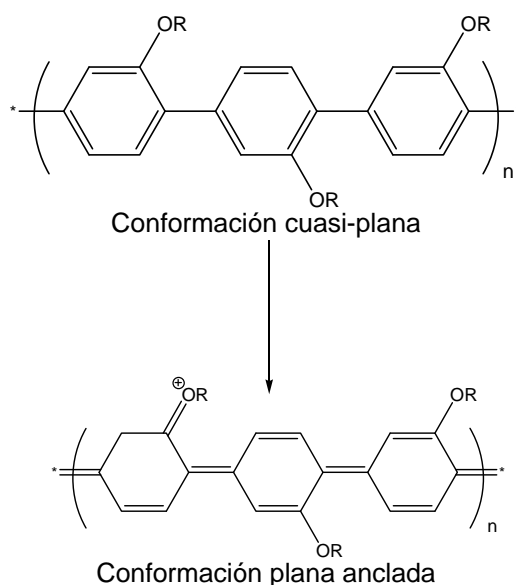


Figura 2. Efecto de los sustituyentes donadores en la conformación de un polímero π -conjugado

Por el contrario, la presencia de sustituyentes alquílicos aumenta notablemente la solubilidad del polímero, pero también incrementa los efectos estéricos, provocando una torsión en la cadena π -conjugada principal y disminuyendo el grado de deslocalización. Esto hace que las bandas en los espectros de absorción y de emisión se desplacen hacia el azul, es decir, aparecen a menor longitud de onda (fig. 3).¹⁰⁻¹³

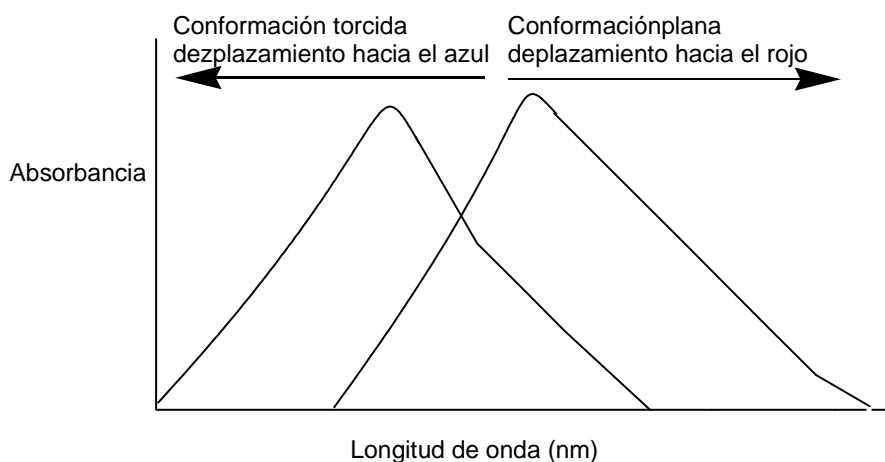


Figura 3. Desplazamiento de las bandas de absorción en función de la conformación del polímero π -conjugado.

Dado lo anterior, el estudio óptico con análisis conformacional de oligómeros modelo bien definidos, puede predecir con cierta certeza el posible comportamiento de un polímero que contiene unidades similares en su estructura. Es bien sabido que para fines de luminiscencia, un alto grado de conjugación en el sistema apaga la emisión debido a fenómenos de transferencia de energía entre el

cromóforo luminiscente y el sistema π -conjugado vecino. No obstante, para fines de conductividad, mientras más alineado se encuentre el polímero a la planaridad mayor será su conductividad.⁸

Se sabe que los sistemas π -conjugados exhiben cambios en su espectro de absorción (cromismo), al provocarse cambios conformacionales en ellos, ya sea induciendo la planaridad o provocando torsiones, mediante la aplicación de un estímulo externo. De acuerdo al agente utilizado, el fenómeno puede denominarse termocromismo, cuando es inducido por un cambio en la temperatura; fotocromismo cuando se promueve irradiando con luz; ionocromismo cuando se da por la presencia de iones; electrocromismo cuando se induce eléctricamente y afinitocromismo cuando resulta de la interacción del sistema π -conjugado con una especie química en particular.¹⁴

Por otro lado, ciertos polímeros con segmentos π -conjugados son foto o electroluminiscentes.¹⁵ No obstante, hasta la fecha no se ha encontrado un polímero emisor de luz azul con un tiempo de vida media apropiado para la elaboración de LEDs. Algunos cromóforos tales como el antraceno, fenileno y fenilvinileno son emisores azules con un alto rendimiento cuántico de fluorescencia; es por eso que ciertos científicos se han interesado por incorporar estos grupos aromáticos a cadenas poliméricas.

Por otro lado, el pireno ha sido ampliamente utilizado como sonda fluorescente para el monitoreo de los cambios conformacionales y repliegues que tienen lugar en polímeros en solución. La importancia del pireno radica en que su tiempo de vida media es extremadamente largo (hasta 450 ns en solución de ciclohexano) y da origen a emisiones de excímero con relativa facilidad, lo cual permite monitorear la interacción entre dos unidades de pireno separadas entre sí en el interior de un polímero. El pireno es un cromóforo que dependiendo de los sustituyentes presentes en él, puede emitir luz azul o verde.¹⁶ Las principales propiedades fotofísicas del pireno incorporado a diferentes matrices y polímeros marcados se han abordado en revisiones recientes.¹⁷

2. SINTESIS DE POLI(PIRENILACETILENOS)

Algunos polímeros como el polivinilcarbazol son fotoconductores y conducen a lo largo del apilamiento interno de los grupos carbazol ya que la cadena principal del polímero no es conductora por ser saturada.²³ Esto demuestra que la conducción electrónica también puede darse a lo largo de apilamientos de grupos aromáticos y los electrones pueden saltar de un sistema aromático a otro vecino. Inspirados en este fenómeno, han sido sintetizados varios poli(1-etinilpirenos) y poli(1-pirenilacetilenos) bajo diferentes condiciones y utilizando distintos catalizadores.¹⁸

Se encontró que se pueden obtener poli(pirenilacetilenos) con geometría *trans-transoidal*, empleando WCl_6 como catalizador y con geometría *cis-transoidal* empleando el sistema catalítico (1-Me-Indenil)(PPh_3)Ni-C≡C-Ph/MAO.¹⁹ Las síntesis del *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP) y el *cis*-poli(1-etinilpireno) (*cis*-PEP) se muestran en la figura 4.

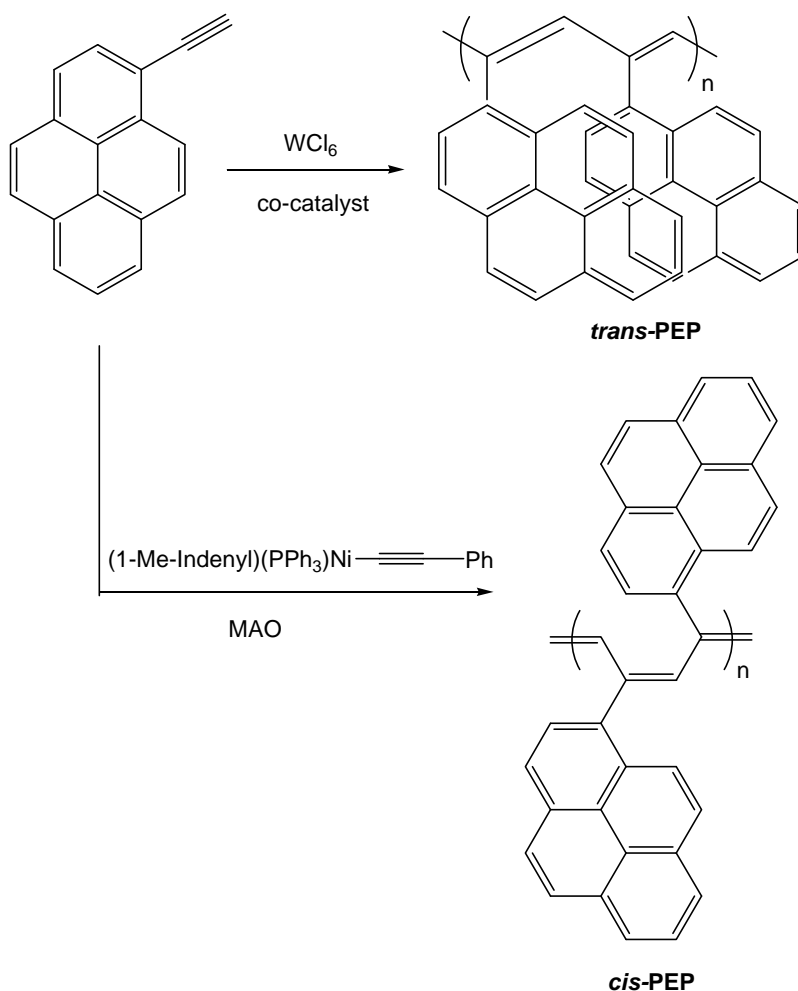


Figura 4. Síntesis de *trans* y *cis*-PEP

Asimismo, se realizaron varios estudios de fotoluminescencia²⁰ en solución y estado sólido de una serie de poli(1-etinilpirenos) (PEP)²¹ para elucidar la influencia de la geometría de la cadena

principal y la conformación en las propiedades ópticas y fotofísicas. Se encontró que el *trans*-PEP presenta un mayor grado de conjugación ya que la cadena principal de poliacetileno se alinea a la planaridad, lo cual puede ser corroborado por la presencia de una banda en el espectro de absorción a 580 nm (en solución), la cual no está presente en el espectro UV-vis de *cis*-PEP (fig. 5).

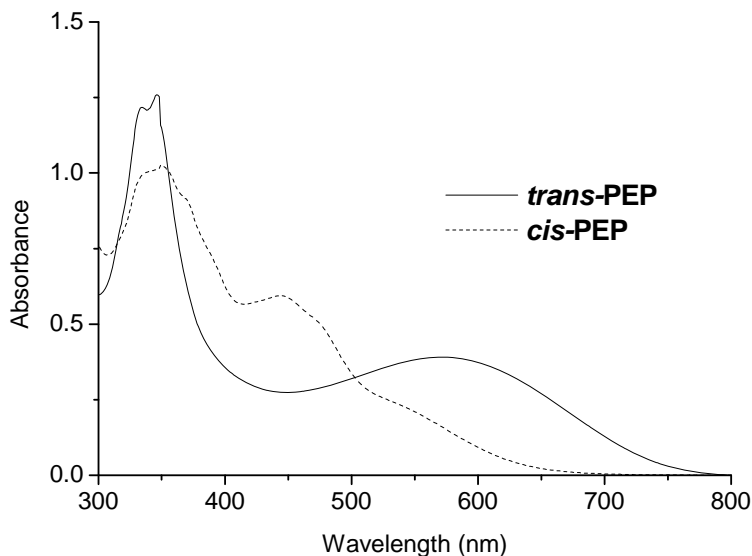


Figura 5. Espectros de absorción del *trans* y el *cis*-PEP en THF

Los espectros de fluorescencia o emisión del *trans* y el *cis*-PEP se muestran en la figura 6. Este polímero emite en la región azul (410 nm) y la emisión proviene principalmente del grupo pireno excitado en el estado no asociado. En contraste, el *cis*-PEP presenta mayor luminiscencia y aparte de la banda a 410 nm muestra una fuerte emisión de excímero alrededor de 550 nm. Esta emisión no es reabsorbida por el sistema π -conjugado, ya que este polímero adopta una forma torcida y se aleja de la planaridad para evitar efectos estéricos.

Las distancias entre los grupos pirenilo varían entre 3.1 y 4.1 Å para el polímero *trans* y entre 4.4 y 5.3 Å para el polímero *cis* (fig. 7).¹⁹

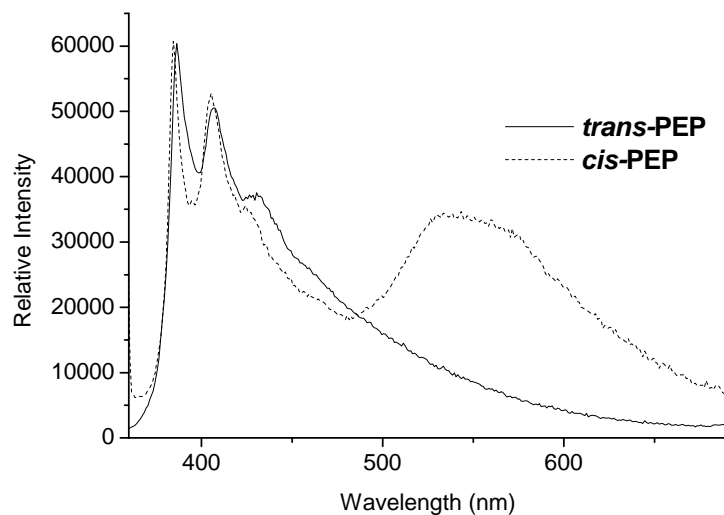


Figura 6. Espectros de Fluorescencia del *trans* y el *cis*-PEP en THF

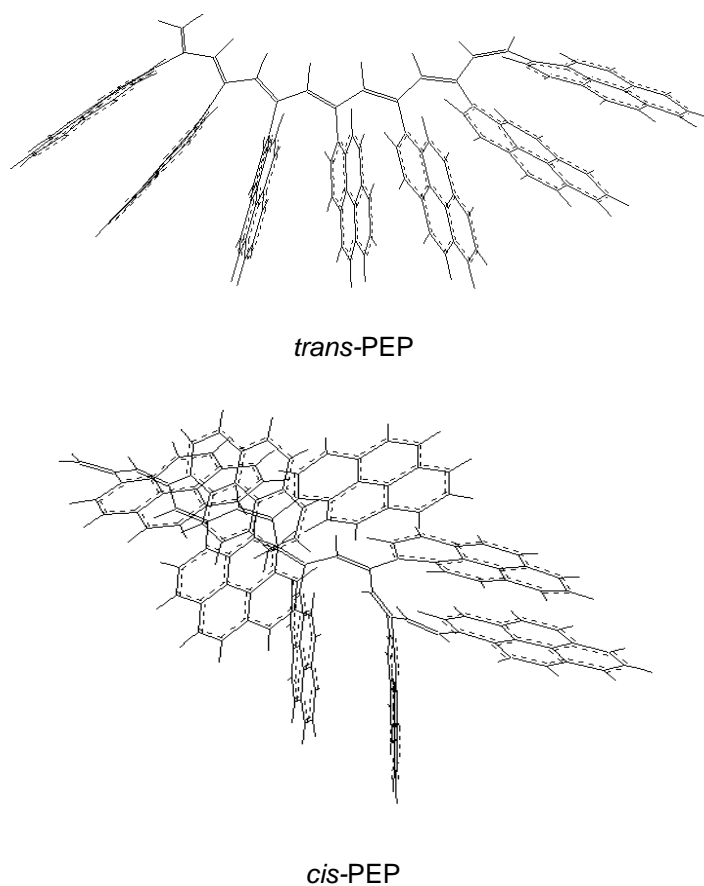


Figura 7. Geometrías de *trans* y *cis*-PEP optimizadas por el método semi-empírico PM3

En conductores orgánicos aromáticos, la distancia óptima promedio para que se de la conductividad es del orden de 3.5 Å.²² El espectro de absorción de *cis*-PEP muestra una cola a 537

nm (figura 5), la cual indica un menor grado de conjugación que su homólogo *trans*. De estos polímeros, el *trans* es un buen candidato para la síntesis de polímeros de doble conducción, es decir a través de la cadena principal o del apilamiento de los grupos pireno (figura 8), mientras que el *cis* es un buen prospecto para aplicaciones de foto y electroluminiscencia. Los tiempos de vida media en solución de THF del estado excitado, así como los perfiles de desactivación de fluorescencia para estos polímeros resultaron ser del orden de 18 ns (*trans*-PEP) y 7 ns (*cis*-PEP), en el estado no asociado, y 8.3 ns (*trans*-PEP) y 1.5 ns (*cis*-PEP) para el pireno en el estado asociado (excímero estático).²⁰ Se sabe que mientras más cortos son los tiempos de vida media de los complejos más fuerte es la interacción pireno – pireno y mayor es su estabilidad.

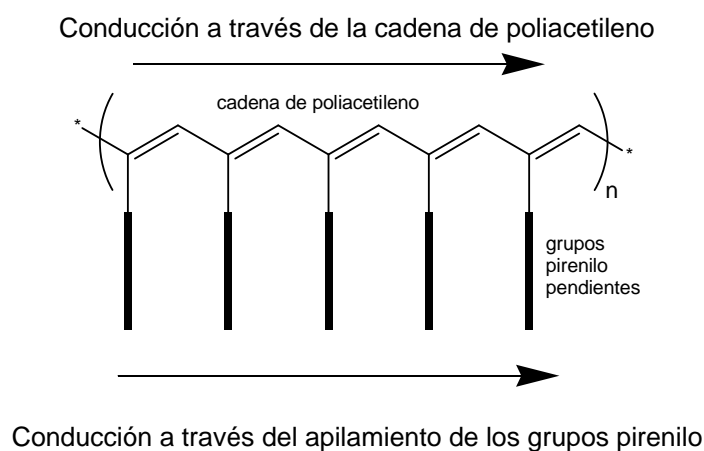


Figura 8. Polímeros de doble conducción

Estudios de volta-amprometría cíclica en THF para ambos polímeros revelaron la presencia de picos de oxidación irreversibles para el *trans* y el *cis*-PEP a 1500 y 1085 mV respectivamente, lo cual indica que el *cis*-PEP es más fácilmente oxidable.²¹ La conductividad de ambos polímeros fue medida en pellet comprimido dando valores de 2×10^{-2} S/cm y 3×10^{-3} S/cm en el estado no dopado para el *trans* y el *cis*-PEP respectivamente. Estos datos aunados a los obtenidos por espectroscopia de absorción y fluorescencia y el modelado molecular (figura 7), confirman que los radicales-catión formados en el *trans*-PEP son más estables debido al apilamiento más ordenado, mientras que en el *cis*-PEP las unidades de pireno están orientadas al azar y entonces los radicales catión-formados son menos estables (figura 7).

En investigaciones precedentes, se elucidó la influencia de la configuración de la cadena de poliacetileno (*trans* o *cis*) en las propiedades térmicas, ópticas y electroquímicas de estos polímeros.²¹ No obstante, se ha investigado muy poco sobre la influencia del grado de apilamiento en

este tipo de polímeros y sistemas análogos. Hasta la fecha, la influencia del apilamiento sólo se ha estudiado en pirenofanos ^{17, 24-25} mediante espectroscopías de fluorescencia y RMN. Sobre *trans* y *cis* poli(etinilpirenos) no hay nada reportado en la literatura.¹⁸⁻²¹ Poco se sabe sobre el comportamiento de estos compuestos y sería interesante estudiar la influencia de la geometría de la cadena principal y el apilamiento de los grupos aromáticos pendientes en sus propiedades térmicas, ópticas, fotofísicas, electroquímicas y de conductividad.

Además de la influencia de la geometría de los grupos pireno en las propiedades fotofísicas de polipirenilacetilenos, se pretende estudiar también la influencia de la geometría del polímero y del grado de conjugación en las mismas. Para ello sintetizaremos una serie de polipirenilacetilenos química y electroquímicamente. Así, podremos estudiar la influencia del grado de conjugación y la geometría en los espectros de emisión y las propiedades fotofísicas de los polímeros obtenidos.²⁶

3. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los reactivos y catalizadores usados en la síntesis fueron adquiridos en Aldrich y utilizados tal como venían de procedencia. La trietilamina grado espectrofotométrico fue usada como solvente en la reacción de Sonogashira. El tolueno utilizado en la polimerización fue secado con sodio metálico antes de usarse.

a) Síntesis del monómero

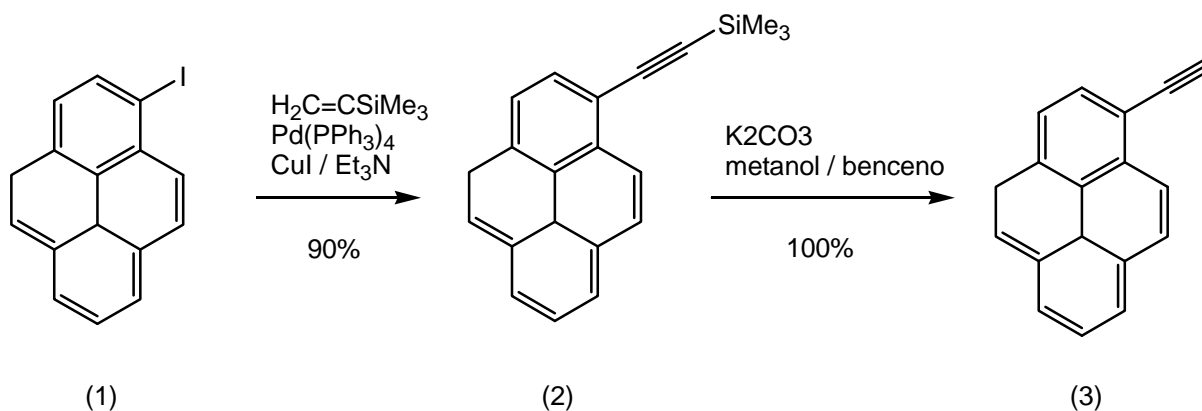
La síntesis del monómero 1-etinilpireno se ilustra en el esquema 1. A continuación se describe la síntesis en cada uno de los intermediarios:

1-yodopireno (1). Se suspendió 1-aminopireno (8.0 g, 37 mmol) en 100 mL de una mezcla HCl/H₂O (1:2) con agitación vigorosa a 0°C. Una solución de NaNO₂ (2.56 g, 37.1 mmol) en agua (12 mL) fue añadida en pequeñas porciones. Después de cinco minutos, una solución de KI (6.2 g, 37 mmol) fue adicionada a la mezcla de reacción. El baño de hielo fue removido y la mezcla de reacción fue agitada por 2 horas a temperatura ambiente y después calentada a 60°C durante una hora. El producto fue separado por filtración, disuelto en éter y lavado con solución concentrada de Na₂SO₃. La solución de éter fue secada con MgSO₄ y concentrada a presión reducida. El producto resultante fue purificado mediante cromatografía en columna de sílica eluyendo con hexano. El 1-yodopireno se obtuvo como un sólido blanco amarillento (6.04 g, 50%). Pf. 82–83 °C (Lit.85–87 °C). IR (KBr): $\nu = 2982, 1570, 1425$ y 835 cm^{-1} . ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.45$ (d, 1H, Py-H (*orto*), $J = 8.1$ Hz), 8.44–7.95 (m, 7H, Py-H) y 7.79 (d, 1-H, Py-H, $J = 8$ Hz) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 136.55, 132.32, 131.18, 130.79, 129.18, 127.79, 127.25, 126.89, 126.27, 125.77, 125.63, 125.42, 125.26, 124.81, 123.69,$ y 96.16 ppm (carbonos aromáticos). Análisis elemental calculado para C₁₆H₉: C, 58.56%; H, 2.76%; encontrado: C, 58.60%, H, 2.76%.

1-(trimetilsililetinil)pireno (2). A una suspensión de Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.10 mmol) y CuI (0.2 g, 1 mmol) en trietilamina (50 mL), se añade 1-yodopireno (2.0 g, 6.1 mmol) bajo atmósfera de argón. Después de 10 minutos se añadió trimetilsililacetileno (0.6 g, 6 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. La mezcla resultante fue extraída con éter, lavada con solución saturada de NH₄Cl, secada con MgSO₄ y secada al vacío. El producto fue purificado mediante cromatografía en columna de sílica gel, eluyendo con hexano. El 1-(trimetilsililetinil)pireno (1.63 g, 95 %) fue obtenido como un sólido de color café claro. Pf. 98–99 °C (Lit.102–103 °C). IR (KBr): $\nu = 3044, 2956, 2150$ (C≡C), 1598, 1250, 1183, 896 y 846 cm^{-1} . ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.58$ (d, 1H, Py-H (*orto*), $J = 9$ Hz), 8.24–8.01 (m, 8H, Py-H) y 0.41 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm. ¹³C NMR

(CDCl₃, 100 MHz): δ = 132.12, 131.22, 130.99, 130.82, 129.75, 128.24, 128.04, 127.00, 126.01, 125.50, 125.42, 125.32, 124.22, 124.15, 124.02, 117.43, (carbonos aromáticos), 104.26 ($\equiv\text{C-SiMe}_3$), 88.18 (Py-C \equiv), y 0.08 (Si(CH₃)₃) ppm. Análisis elemental calculado para C₂₁H₁₈Si: C, 84.51%; H, 6.08%; encontrado: C, 84.37%, H, 6.03%.

1-etinilpireno (3). Se preparó una solución de 1-(trimetilsililetinil)pireno (2) (0.5 g, 2 mmol) y K₂CO₃ (0.5 g, 4 mmol) en 40 mL de una mezcla etanol/benceno (1:1) y calentó a reflujo durante 4 horas. La mezcla resultante fue filtrada y concentrada a presión reducida y el producto fue purificado mediante cromatografía eluyendo con hexano. El 1-etinilpireno (3) (0.36 g, 100%) fue obtenido como un sólido de color café claro. Pf. 110–112 °C (Lit.116–117 °C). IR (KBr): ν = 3296 ($\equiv\text{C-H}$), 2982, 2198, (C $\equiv\text{C}$), 1594,1182 y 836 cm⁻¹. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.60 (d, 1H, Py-H (*orto*), *J* = 9 Hz), 8.24–8.01 (m, 8H, Py-H) y 3.63 (s, 1H, C $\equiv\text{C-H}$) ppm. ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ = 132.31, 131.41, 130.98, 130.79, 129.97, 128.37, 128.22, 126.99, 126.10, 125.56, 125.51, 125.12, 124.20, 124.15, 124.00, 116.32 (carbonos aromáticos), 82.64 (Py-C \equiv) y 82.45 ($\equiv\text{C-H}$) ppm. Análisis elemental calculado para C₁₈H₁₀: C, 95.54%; H, 4.45%; encontrado: C, 95.39%, H, 4.45%.



Esquema 1. Síntesis del monómero.

b) Polimerización del monómero

El catalizador (0.15 mmol) y el co-catalizador (0.3 mmol) fueron transferidos a un tubo Schlenk de argón y se añadió una solución del monómero (6 mmol) en tolueno seco (30 mL). La mezcla de reacción fue agitada a temperatura ambiente durante 24 h. El polímero esperado se precipitó con exceso de metanol, se separó por filtración y se secó al vacío. El *trans*-PEP se obtuvo como un polímero color violeta oscuro, totalmente soluble en *o*-diclorobenceno, muy soluble en THF, parcialmente soluble en tolueno y cloroformo, y totalmente insoluble en DMF.

Para PEP-1: IR (KBr): ν = 3036 ($=\text{C-H stretching}$), 1598 (C=C *stretching*), 1583, 1487, 1455.2, 1433, 1414 (C-H *bending*), 1297, 1242, 1176, 1141, 1080, 839 (C=C-H fuera de plano *bending*), 753,

719, 681 cm^{-1} . ^1H -RMN (estado sólido, 700 MHz): $\delta = 7$ (protones aromáticos) ppm. ^{13}C -RMN (estado sólido, 175 MHz): $\delta = 137$ y 125 (carbonos sp^2) ppm. UV (THF): $\lambda_{\text{max}} = 345$ y 565 nm. Análisis elemental calculado para $(\text{C}_{18}\text{H}_{10})_n$: C, 95.54%; H, 4.45%. Encontrado: C, 94.29%; H, 4.39%. peso molecular promedio $M_w = 24,000$ g/mol. En la tabla siguiente se muestran los resultados con diferentes sistemas catalizador/co-catalizador:

Polímero	Catalizador / Co-catalizador	M_w	Color	Rendimiento (%)
PEP-1	WCl_6	24	morado oscuro	70
PEP-2	WCl_6 / Ph_4Sn	27	negro	71
PEP-3	WCl_6 / Ph_3Bi	470	negro	95
PEP-4	WCl_6 / $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	277	morado oscuro	60
PEP-5	TaCl_5	2.0	verde olivo	10
PEP-6	TaCl_5 / $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$	1.4	amarillo pálido	63

4. PARTE EXPERIMENTAL ELECTROQUÍMICA

Para los estudios electroquímicos se utilizó acetonitrilo (CH_3CN , Aldrich, grado HPLC) como solvente, previamente destilado sobre pentóxido de fósforo para remover cualquier traza de agua. El N-tetraetilamonio tetra-fluoroborato (Et_4NBF_4 , Aldrich) se recristalizó a partir de una mezcla acetona/hexano (50:1) secada la noche anterior bajo vacío a 60°C antes de usarse como electrolito de soporte. Una concentración de 0.1 M fue utilizada para todas las soluciones de Et_4NBF_4 en CH_3CN que fueron el medio electrolítico. El ferroceno (Fc, Aldrich, 98%) fue utilizado como se recibió.

a) Electrodo, aparatos e instrumentación

Las medidas de voltametría cíclica (CV) fueron realizadas con un potenciostato PGSTAT100 Cíclico y un potenciostato/galvanostato PAR173 para la preparación de las películas. Los experimentos fueron llevados a cabo con una celda estándar de tres electrodos a temperatura ambiente. En los estudios de voltametría cíclica, el electrodo de trabajo fue un electrodo de platino con un área superficial de 0.00785 cm^2 . Pevio a las mediciones, este electrodo fue limpiado y pulido con $0.05 \mu\text{m}$ de alúmina (Buehler), secado con un pañuelo y lavado con agua destilada. El electrodo auxiliar fue un alambre de platino y el de referencia fue un electrodo de AgCl/Ag , el cual fue inmerso en acetonitrilo seco (grado espectrofotométrico) durante 20 minutos antes de cada experimento.

b) Electrodeposición del polímero

Para la síntesis de los polímeros, en una cantidad suficiente para posibilitar la caracterización de los mismos, una laminilla de platino de 2 cm² de superficie fue empleada como electrodo de trabajo y una de 4 cm² como el electrodo auxiliar.

Se utilizaron soluciones para el medio electrolítico de 1-etinilpireno de concentración 1 mM de monómero. Las películas de polímero fueron preparadas por barrido desde 1.2 V hasta 1.35 V para 1-etinilpireno a una tasa de barrido de 0.020 V/s durante 50 ciclos. Las películas fueron entonces removidas a partir de la solución de electropolimerización y enjuagadas y secadas con CH₃CN durante varios minutos con el objetivo de eliminar cualquier traza residual de monómero que estuviera atrapado en las películas de polímero, y se dejaron secar antes de cualquier examen posterior.

El estudio de voltametría cíclica del ferroceno (1 mM en solución de CH₃CN/ Et₄NBF₄) fue llevado a cabo usando películas delgadas de los polímeros en un electrodo de trabajo de platino. Todas las medidas fueron llevadas a cabo con compensación IR.

Las propiedades térmicas de los compuestos fueron estudiadas mediante análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los TGA se hicieron en un instrumento de alta resolución TGA 2950 (desde 0 hasta 1000°C) y los DSC se llevaron a cabo en un instrumento DSC 2910 (desde 25 hasta 200°C), en ambos casos con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Se determinaron también para todos los polímeros, T₅ (temperatura a la que el compuesto pierde el 5% de su peso), T₁₀ (temperatura a la que el compuesto pierde 10% de su peso) y T_m (punto de fusión).

Para las espectroscopías de UV-vis y fluorescencia, se utilizó tetrahidrofurano (THF) adquirido de Aldrich (grado espectrofotométrico). Previo a su uso, el solvente fue verificado para emisión mínima en la región de interés y se encontró satisfactorio. El espectro de absorción en solución fue registrado en un espectrofotómetro Varian Cary 1 Bio UV/vis (modelo 8452A) utilizando celdas de cuarzo de 1 cm y concentraciones de soluto desde 1x10⁻⁵ M hasta 3x10⁻⁵ M para los derivados de pireno. Se verificó que la ley de Beer-Lambert aplica para las concentraciones utilizadas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este estudio se hizo una investigación comparativa entre el *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP) obtenido químicamente y el poli(1,6-(3-etinilpirenileno)) (PEP-EC) obtenido electroquímicamente. Ambos polímeros fueron preparados de acuerdo a los métodos que se ilustran en la figura 9:

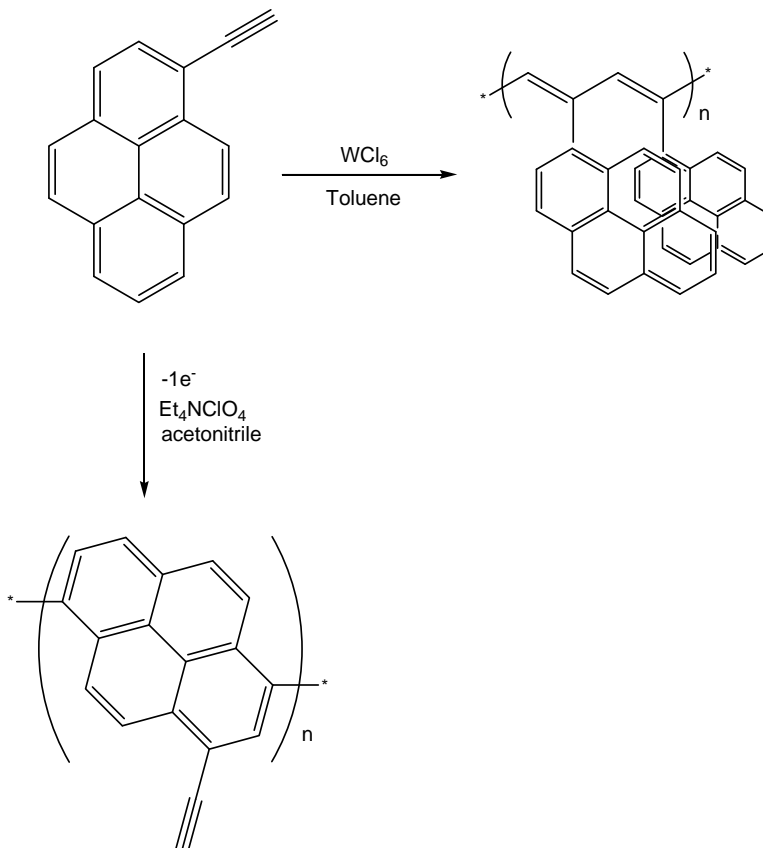


Figura 9. Síntesis del *trans*-PEP y del PEP-EC

Para la obtención del *trans*-PEP se polimerizó 1-etinilpireno empleando WCl_6 como catalizador y tolueno anhidro como disolvente. Se obtuvo un polímero con una geometría *trans*-transoidal, tal como se reportó en la literatura. El peso molecular del polímero se determinó mediante cromatografía de permeación en gel resultando ser $M_w = 24,000$ g/mol. La polimerización transcurrió a través de los triples enlaces, dando un polímero con grupos pirenilo pendientes.

En el caso de la polimerización electroquímica, esta se lleva a efecto entre los anillos aromáticos y los triples enlaces presentes en estas moléculas permanecen intactos. Esto se confirmó mediante espectroscopia FTIR, el polímero obtenido PEP-EC presentó una banda a 2100 cm^{-1} correspondiente a los grupos acetilénicos.

Las propiedades térmicas de los polímeros *trans*-PEP y PEP-EC fueron determinadas mediante TGA desde 20 hasta 1000°C (figura 10) y los DSC desde 25 hasta 200°C (figura 11). El *trans*-PEP exhibe una T_{10} a 381°C con degradación rápida en dos pasos, alcanzando una pérdida del 40% en peso a los 668°C y la degradación casi total a los 940°C . Por otra parte, PEP-EC exhibe una T_{10} a 256°C , mostrando degradación gradual en el rango de 300 a 800°C . De acuerdo con las medidas de DSC, el *trans*-PEP exhibe un punto de reblandecimiento a 120°C mientras que el PEP-EC no muestra ningún punto de reblandecimiento y parece ser totalmente infusible. Con esto podemos considerar que el PEP-EC es más rígido que el *trans*-PEP, lo cual concuerda con los datos obtenidos por espectroscopia FTIR.

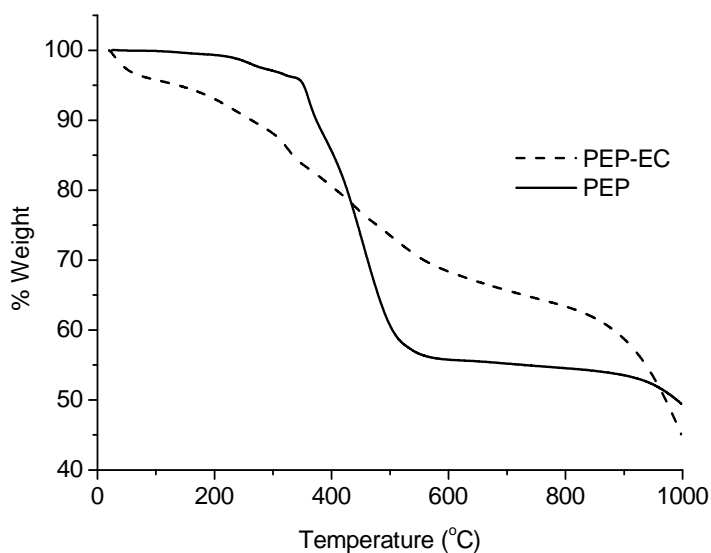


Figura 10. TGA del *trans*-PEP y del PEP-EC

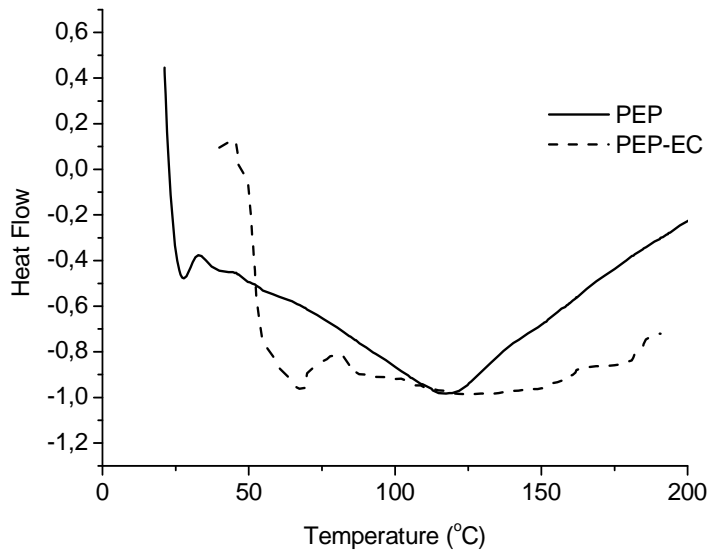


Figura 11. DSC del *trans*-PEP y del PEP-EC

Se desarrolló modelado molecular con la finalidad de obtener la geometría optimizada de dos segmentos de *trans*-PEP (figura 12A) y PEP-EC (figura 12B), utilizando el método semi-empírico PM3. Para *trans*-PEP, las distancias entre las unidades de pireno varían desde 3.1 Å (cerca de la cadena principal) hasta 4.1 Å (lejos de la cadena principal) pero las longitudes pueden incrementarse o disminuir para otros pares de pireno. Sin embargo, los grupos pendientes en *trans*-PEP están bien alineados y apilados, mientras que en PEP-EC la polimerización se da a través de los grupos pirenilo, dando un polímero π -conjugado lineal donde los grupos pirenilo están ligeramente torcidos, con ángulos diedros de 33° o mayores entre los distintos planos aromáticos. Esto sugiere que PEP-EC presenta un grado de conjugación menor, lo cual se corroboró mediante el espectro de absorción.

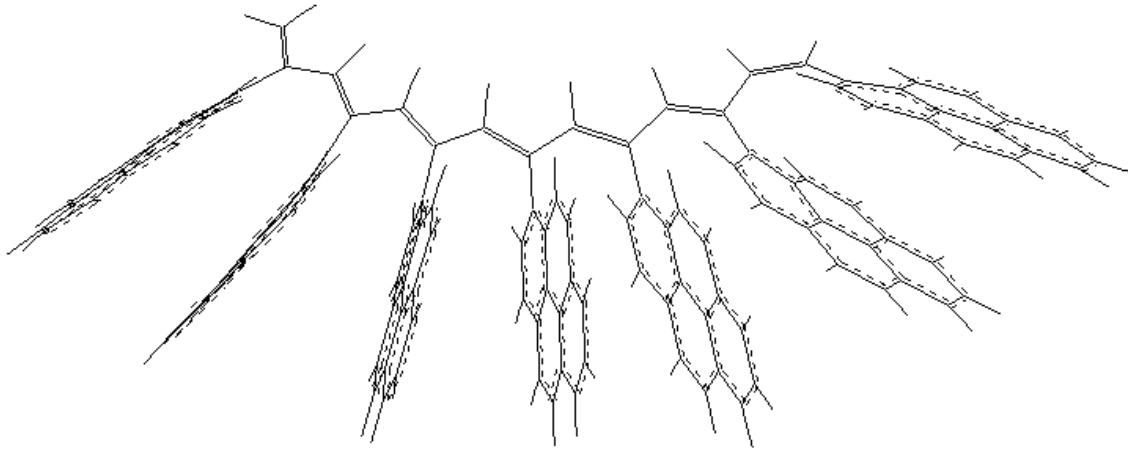


Figura 12A. Geometría optimizada de dos segmentos de *trans*-PEP

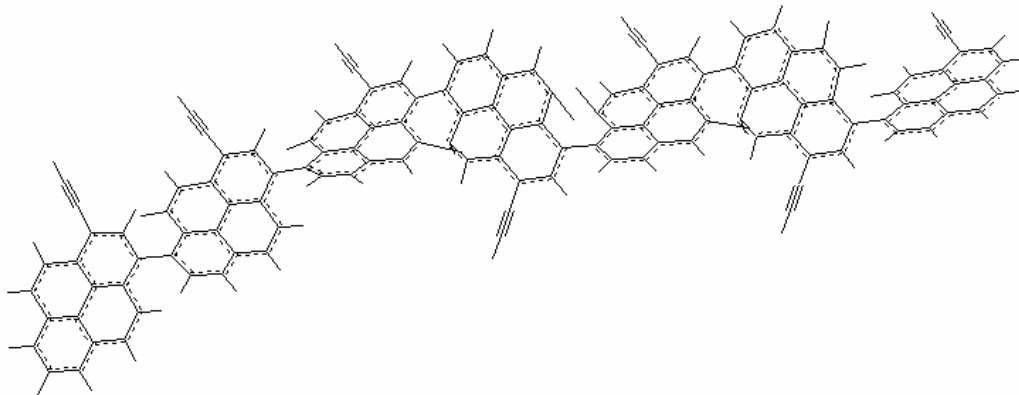


Figura 12B. Geometría optimizada de dos segmentos PEP-EC

El espectro UV-vis de *trans*-PEP (figura 13A) y para el PEP-EC (figura 13B) difieren significativamente. El espectro de PEP-EC en solución muestra una banda a 355 nm debido a la transición $S_2 \leftarrow S_0$ del grupo pireno, que también está presente en el espectro del *trans*-PEP. Sin embargo, el *trans*-PEP muestra también una banda a 580 nm (*cut off* a $\lambda = 800$ nm) lo cual es debido a la cadena altamente conjugada de poliacetileno, lo cual no se observa para el PEP-EC. La ausencia de esta banda en el espectro de absorción para el PEP-EC confirma que la polimerización

electroquímica se lleva a cabo a través de las unidades de pireno y no a través del triple enlace ya que esto conlleva a la formación de un polímero con un grado de conjugación pobre puesto que las unidades de pireno están desviadas de la planaridad y no se encuentran en el mismo plano.

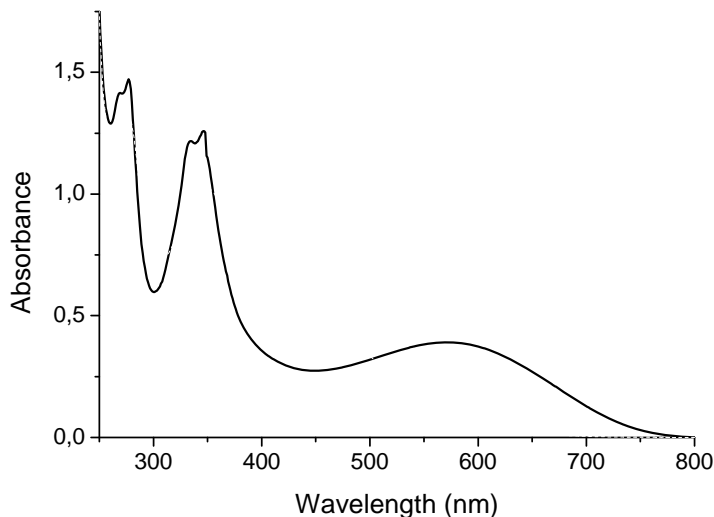


Figura 13A. Espectro UV-vis para el *trans*-PEP

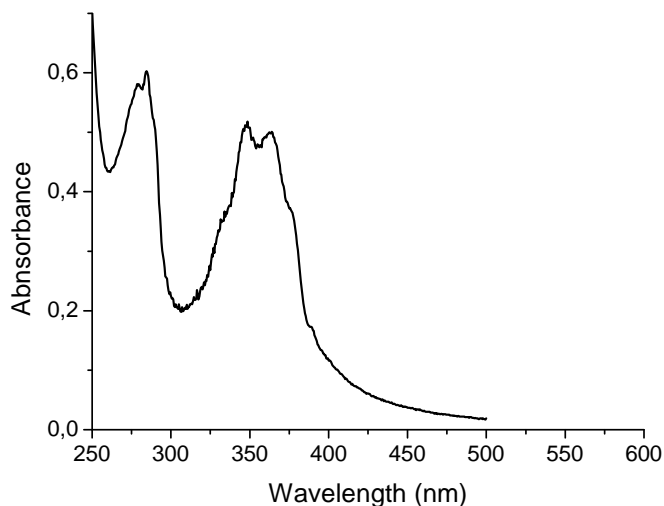


Figura 13B. Espectro UV-vis para el PEP-EC

Si comparamos los espectros de fluorescencia o emisión del *trans*-PEP (figura 6) y el PEP-EC (figura 14) podemos notar que el primero emite en la región azul (410 nm) y la emisión proviene principalmente del grupo pireno excitado en el estado no asociado. No obstante se observa emisión más allá de 450 nm, una región donde el pireno no emite, lo que confirma que esta emisión proviene de interacciones pireno-pireno entre los grupos pirenilo pendientes, dando lugar a la formación de excímeros estáticos. En contraste, PEP-EC solo muestra una banda a 397–410 nm debida a los grupos pirenilo en el estado no asociado. Esto confirma la estructura del compuesto, ya que, debido a

la geometría, en PEP-EC los pirenos están dispuestos de forma lineal, y no en forma pendiente como en *trans*-PEP, lo cual dificulta las interacciones pireno-pireno y por tanto la formación de excímeros.

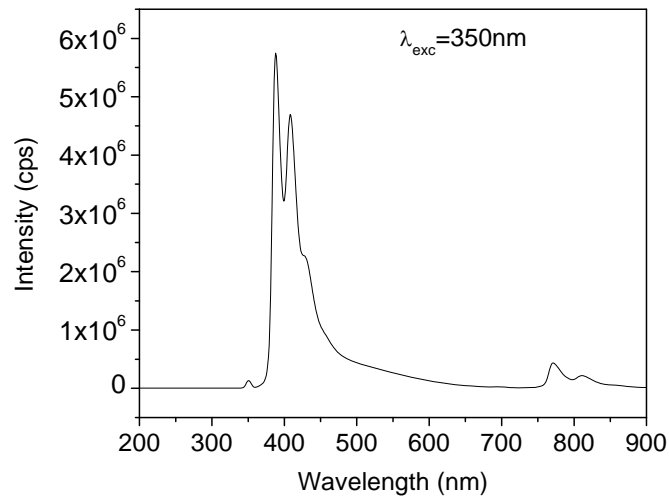


Figura 14. Longitud de onda de emisión del *trans*-PEP

Considerando las propiedades electroquímicas del *trans*-PEP, este polímero muestra solamente un pico anódico a 1500 mV y un valor de conductividad de $\sigma = 2.7 \times 10^{-2}$ S/cm, mientras que el PEP-EC exhibió un pico de oxidación anódica a 485 mV y una conductividad de $\sigma = 8.4 \times 10^{-2}$ S/cm. El PEP-EC por ser un polímero lineal, al compactarse en pellet comprimido puede aumentar su planaridad intracadena y presentar mejor apilamiento intercadena, lo cual incrementa significativamente la conductividad.

6. CONCLUSION

Cuando el 1-etinilpireno se polimeriza con WCl_6 , la polimerización transcurre a través de los triples enlaces, mientras que cuando se lleva a cabo electroquímicamente, esta transcurre a través de los anillos de pireno. Esto se confirmó por espectroscopia FTIR por la presencia de la banda a 2200 cm^{-1} debida a los triples enlaces presentes en el polímero PEP-EC. El *trans*-PEP muestra mayor estabilidad térmica que su homólogo PEP-EC. La DSC de estos polímeros muestra que el *trans*-PEP exhibe un punto de reblandecimiento a 120°C , mientras que el PEP-EC parece ser totalmente infusible. Por otra parte, el espectro de absorción de los polímeros reveló que el *trans*-PEP exhibe dos bandas de absorción a 350 y 580 nm debido a las unidades de pireno y la cadena principal altamente conjugada del poliacetileno respectivamente. En contraste, el PEP-EC muestra solamente una banda de absorción a 359 nm seguida por una "cola", lo que indica que este polímero posee un bajo grado de conjugación. El espectro de emisión de *trans*-PEP reveló la presencia de interacciones pireno-pireno, mientras que en PEP-EC sólo se observó una banda de emisión debida a los grupos pirenilo en el estado no asociado. El modelado molecular ejecutado en segmentos cortos de estos polímeros confirman esta hipótesis.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Friend R.H.; Gymer R.W.; Holmes A.B.; Burroughes J.H.; Marks R.N.; Taliani C.; Bradley D.D.C.; Dos Santos D.A.; Bredas J.L.; Logdlund M.; Salaneck W.R. *Nature* 1999, 397 (6715), 121.
2. Heeger A.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2001, 40, 2591.
3. Segura J.L.; Martín N. *J. Mater. Sci.* 2000, 10, 2403
4. Kraft A.; Grimsdale A.C.; Holmes A.B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1998, 37, 402.
5. Bernius M.; Inbasekaran M.; O'Brien J.; Wu W.S. *Adv. Mater.* 2000, 12, 1737.
6. Angelopoulos M. *IBM J. Res. Dev.* 2001, 45, 57.
7. Watson M.D.; Fechtenkotter A.; Müllen K. *Chem. Rev.* 2001, 101(5), 1267.
8. Scherf, U.; In Skothein, T.J.; Elsenbaumer R.L.; Reynolds J.R. Editors. Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed. New York: Marcel Dekker; 1998.
9. Diaz A.F.; Nguyen M.T. ; Leclerc M. "Electronically Conducting Soluble Polymers" in Physical Electrochemistry, I. Rubistein, Ed. Marcel Dekker, New York, NY, 1995, 555-583.
10. Di Césare N.; Belletête M.; Rivera E.; Leclerc M.; Durocher G. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103 (20), 3864.
11. Belletête M.; Ranger M.; Beaupré S.; Durocher G. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 316, 101.
12. Belletête M.; Morin F.M.; Beaupré S.; Leclerc M.; Durocher G. *Synth. Met.* 2002, 126, 43.
13. Belletête M.; Morin F.M.; Beaupré S.; Ranger M.; Leclerc M.; Durocher G. *Macromolecules* 2001, 34, 2288.
14. Leclerc M. *Adv. Mater.* 1999, 11, 1491.
15. Kim D.Y.; Cho H.N.; Kim C.Y. *Progress in Polymer Science* 2000, 25, 1089.
16. Jia W.I.; McCormick T.; Liu Q.D. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 3344.
17. Winnik F.M. *Chem. Rev.* 1993, 93, 587.
18. Rivera E.; Belletête M. ; Zhu X.X.; Durocher G. ; Giasson R. *Polymer* 2002, 43, 5059.
19. Rivera E.; Wang R.; Zhu X.X.; Zargarian D.; Giasson R. *J. Mol. Catal. A.* 2003, 204-205, 325.
20. Belletête M. ; Rivera E.; Giasson R. ; Zhu X.X.; Durocher G. *Synth. Met.* 2004, 143, 37.
21. Rivera E.; Aguilar-Martínez M.; Terán G.; Flores R.; Bautista-Martínez J.M. *Polymer* 2005, 46, 4789.
22. Heywang G.; Roth S. *Angew. Chem., Int. Ed. Eng.* 1991, 30, 176.
23. Stevens M.P. "Polymer Chemistry". 3rd Ed; Oxford University Press 1999.
24. Abe H.; Mawatari Y.; Teraoka. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 495.
25. Bodwell G.J.; Bridson J.N.; Cyranski M.K. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 2089.
26. Morales-Saavedra O.G.; Rivera E. *Polymer* 2006, 47, 5330-5337.

27. Tabata M.; Sone T.; Sadahiro Y. *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200, 265.
28. Kishimoto Y.; Eckerle P.; Miyatake T.; Ikariya T.; Noyori R. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 12131.
29. Karim M.S.; Musikabhumma K.; Nomure R.; Masuda T. *Proc. Japan. Acad.* 1999, 75, 97.
30. Schmidt M.W.; Baldrige K.K.; Boatz J.A.; Elbert S.T.; Gordon M.S.; Jensen J.J.; Koseki S.; Matsunaga N.; Nguyen K.A.; Su S.; Windus T.L.; Dupuis M.; Montgomery J.A. *J. Comput. Chem.* 1993, 14, 1347.
31. Gonzalez C.; Lim E.C. *J. Phys. Chem. A* 2000, 104, 2953.
32. Fomine S.; Tlenkopatchev M.; Martinez S.; Fomina L. *J. Phys. Chem. A* 2002; 106, 3941.