

# **UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS POLITIOFENOS QUE CONTIENEN  
UNIDADES DE AZOBENCENO Y TIOÉTERES CORONA”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

**I.Q. JOSÉ FERNANDO TAPIA SALAZAR**

Tutor: Dr. Ernesto Rivera García



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**“A DREAM YOU DREAM ALONE IS ONLY A DREAM. A DREAM YOU DREAM TOGETHER IS REALITY”**

**JOHN LENNON**

## AGRADECIMIENTOS:

Al **Dr. Ernesto Rivera García** por hacer posible la realización de este trabajo de tesis y su apoyo incondicional para hacer posible la estancia de investigación.

A la **Dra. Natalie Solladié**, por recibirnos en las instalaciones de su Laboratorio en la Universidad Paul Sabatier, Toulouse, Francia.

A la **Dra. Lioudmila Fomina** por permitirnos utilizar sus instalaciones y materiales para el trabajo de tesis.

A la **Dra. Gloria Huerta** por su colaboración en la parte de síntesis orgánica.

Al **Ing. Gerardo Cedillo Valverde** por su colaboración en la parte de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

AL **Q. Miguel Ángel Canseco** por su participación en la parte de Espectroscopía de UV-vis.

Al **Ing. Esteban Fregoso** por su ayuda en la parte de caracterización térmica.

Al **M. en C. Salvador López Morales** por su contribución en la parte de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC).

Al **Dr. Héctor García Ortega** por permitirnos realizar la síntesis orgánica en la primera etapa del proyecto de tesis.

Al **M. en C. Armando Lujan Montelongo** por su colaboración en la parte final de la síntesis orgánica.

# ÍNDICE

<b>Capítulo 1. Introducción y objetivos.</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo 2. Antecedentes.</b>	<b>4</b>
2.0 Polímeros $\pi$ conjugados.	4
2.1 Politiofeno.	7
2.2 Polimerización química.	8
2.2.1 Síntesis del politiofeno.	8
2.3.1 Síntesis de polialquiltiofenos.	9
2.3.1.1 Polimerizaciones catalizadas por metales.	9
2.3.1.2 Método de polimerización oxidativa con $\text{FeCl}_3$ .	10
2.3.2 Polialquiltiofenos regioregulares.	11
2.3.3 Poltiofenos 3,4-disustituidos.	13
2.4 Polimerización electroquímica.	14
2.5 Estructura y propiedades de politiofenos.	16
2.5.1 Efectos electrónicos.	16
2.5.2 Efectos estéricos.	16
2.6 Propiedades ópticas.	17
2.6.1 Mecanismo y fuerza directora del cromismo en polímeros conjugados.	17
2.7 Sensores a base de politiofeno funcionalizados.	19
2.7.1 Termocromismo.	19
2.7.2 Fotocromismo.	22
2.7.3 Biocromismo.	24
2.7.4 Ionocromismo.	28
<b>Capítulo 3. Desarrollo Experimental.</b>	<b>33</b>
3.1 Materiales.	34
3.2 Síntesis.	35
3.3 Caracterización.	48

<b>Capítulo 4. Resultados y discusión.</b>	49
4.1 Síntesis de los monómeros y polímeros.	50
4.2 Caracterización de los polímeros.	52
4.3 Propiedades ópticas de los polímeros.	71
4.4 Propiedades térmicas de los polímeros.	74
4.5 Cromatografía de permeación en gel.	75
<b>Capítulo 5. Conclusiones.</b>	76
<b>Bibliografía.</b>	79

## Introducción

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

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

La introducción de diferentes sustituyentes a la cadena conjugada, no sólo mejora la solubilidad y procesabilidad de estos polímeros, sino que también da origen a nuevas propiedades físicas, las cuales pueden ser modificadas por diferentes estímulos externos como son la temperatura<sup>1,2</sup>(termocromismo), la presión<sup>3,4</sup>(piezocromismo), el electrolito<sup>6,7</sup> (ionocromismo), la luz<sup>5</sup> (fotocromismo), entre otros. Estos cambios cromáticos son ocasionados por un cambio en la conformación de la estructura principal del polímero, y este cambio a su vez es producido por el desorden de los sustituyentes como respuesta a un estímulo externo.

Por esta razón el estudio de estos politiofenos funcionalizados ha estado enfocado a la elaboración de diferentes sensores, con aplicación en las áreas de medicina y medio ambiente (tratamiento de aguas residuales) principalmente, siendo esta última uno de los objetivos de este trabajo que es la elaboración de sensores a base de politiofenos funcionalizados con diferentes unidades de reconocimiento para la detección de iones metálicos contaminantes tales como  $Pb^{2+}$  y  $Cd^{2+}$ .

## Objetivos

El objetivo de la presente investigación es la síntesis y caracterización de nuevos polímeros a base de politiofenos funcionalizados con tioéteres corona y azobenceno, para el estudio de sus propiedades crómicas.

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

- Síntesis de los monómeros y su caracterización mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR), de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .
  
- Síntesis de los polímeros, mediante una polimerización oxidativa y su caracterización por las técnicas convencionales como los son: Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), Espectroscopía de Infrarrojo (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y Espectroscopía de Absorción (UV-vis)

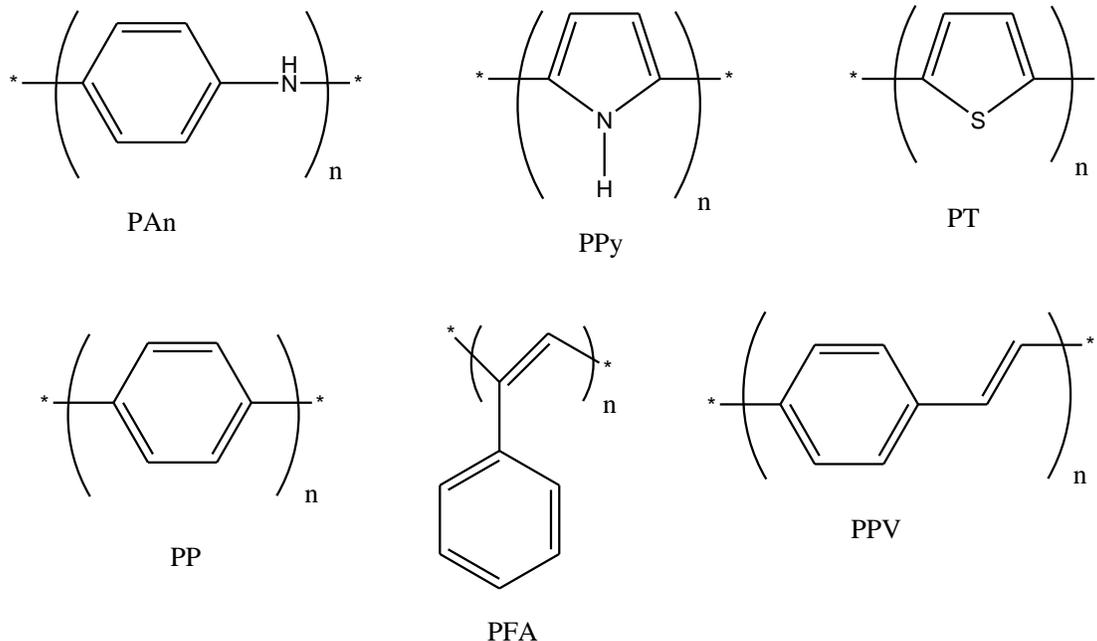
## 2. Polímeros $\pi$ conjugados.

Los polímeros fueron considerados durante años como materiales aislantes; no obstante, este concepto cambió con la aparición de ciertos polímeros que poseen una buena conductividad eléctrica. A principios de los años setenta del siglo pasado, se descubrió que ciertos polímeros como el poliacetileno se vuelven altamente conductores en presencia de ciertos aditivos o dopantes. Este descubrimiento desató una serie de investigaciones para dilucidar el mecanismo de conducción y aplicarlo a la construcción de baterías ligeras. Aunque la comprensión del mecanismo de conducción sigue siendo elusiva, se observó que ciertas características estructurales de los polímeros están fuertemente ligadas a la conductividad.

1. **Deslocalización.** Un sistema  $\pi$  conjugado extendido siempre es necesario para favorecer la conductividad a lo largo de una cadena polimérica. En algunos casos, la carga puede transferirse a través de los apilamientos de sustituyentes aromáticos que penden de la cadena principal.
2. **Dopado.** Los agentes dopantes son aditivos que pueden ser aceptores de electrones, como el  $AsF_5$  o los halógenos, o bien donadores de electrones como los metales alcalinos. La conductividad varía con la concentración de éstos. El dopado también puede traer consigo un rearrreglo de los dobles enlaces en polímeros no conjugados para generar un sistema conductor conjugado.
3. **Morfología.** La conductividad, como ya veremos más adelante, está influida por factores conformacionales y configuracionales (el sistema conjugado debe adoptar la planaridad, es decir enlaces sencillos y dobles deben encontrarse en un mismo plano), así como por la cristalinidad.

Los polímeros  $\pi$  conjugados son aislantes o semiconductores en el estado neutro, pero se vuelven altamente conductores después de ser dopados. Entre estos polímeros, el poliacetileno figura como el más conjugado y el mejor conductor; sin embargo su insolubilidad, su inestabilidad en el aire y su infusibilidad complican su procesamiento e impiden la utilización su utilización como material funcional, por eso se estudiaron y

desarrollaron otros polímeros conductores, como la polianilina (PAn), el polipirrol (PPy), el politiofeno (PT), el poli( $\rho$ -fenileno) (PP), el poli (fenilenvinileno) (PPV), el poli(fenilacetileno) (PFA) y algunos derivados de estos.

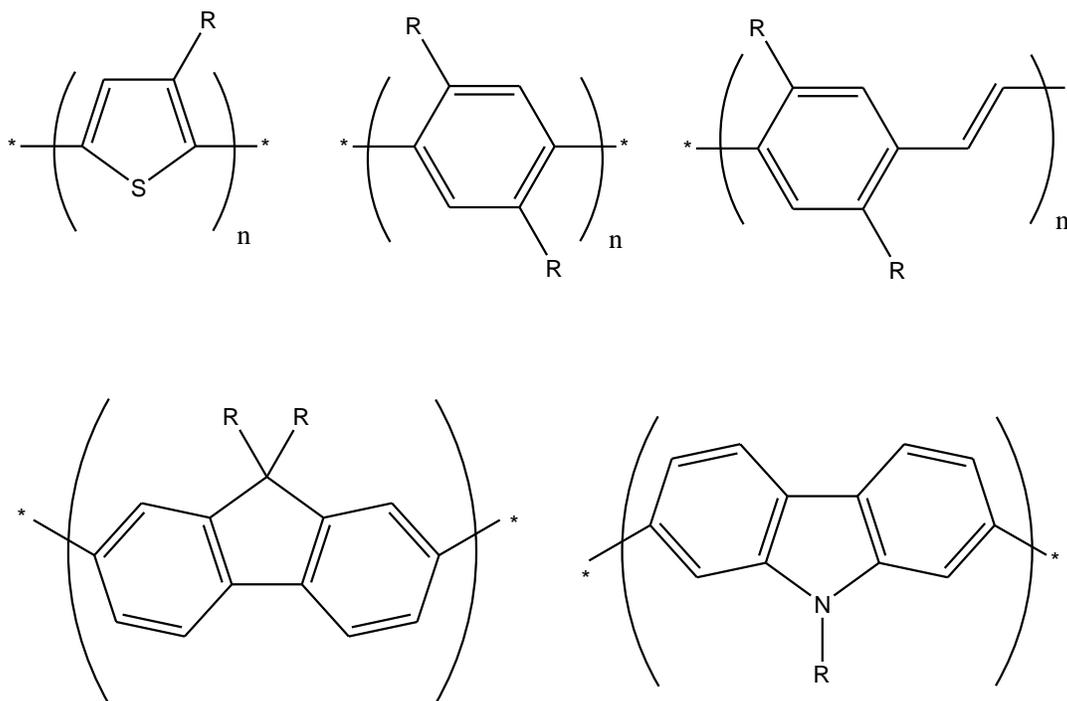


**Polímeros  $\pi$  conjugados más representativos.**

Dadas las limitaciones del poliacetileno, los químicos se dieron a la tarea de preparar otros polímeros aromáticos más estables. El desarrollo de la técnica de electropolimerización para producir películas de polímeros conductoras abrió nuevos caminos en este novedoso campo de investigación. A principios de la década de los ochenta del siglo pasado, muchos estudios se consagraron al poliacetileno electropolimerizado, politiofeno y polianilina, aunque el objetivo último era el desarrollo de nuevos materiales poliméricos que combinaran las propiedades electrónicas de los metales y semiconductores y su facilidad de procesamiento con las propiedades mecánicas de los polímeros tradicionales. Para este propósito se preparó una nueva serie de polímeros  $\pi$  conjugados sustituidos, ya que los no sustituidos son insolubles, infusibles, rígidos y tienden a crear Fuertes interacciones intermoleculares (agregación)

Los primeros experimentos se llevaron a cabo en poliacetilenos sustituidos y pirroles N-sustituidos, pero la presencia de sustituyentes voluminosos provocó una torsión en la cadena principal, lo que condujo a la obtención de materiales procesables con un grado de conjugación muy pobre y con propiedades eléctricas muy limitadas.

El mayor adelanto ocurrió a mediados de los ochenta con la síntesis de poli(3-alkiltiofeno)s altamente conductores y procesables. En el estado sólido, una conformación anticoplanar y altamente conjugada de la cadena principal del politiofeno puede albergar un sustituyente alquilo en cada unidad repetitiva. La solubilidad no sólo fue importante para el procesamiento sino que permitió una mejor caracterización estructural y física de estos materiales.



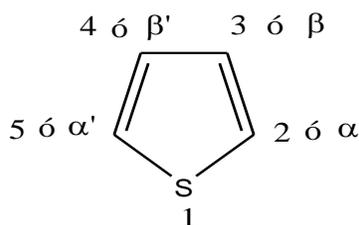
Algunos polímeros  $\pi$  conjugados procesables.

Algunos años después se descubrió que al utilización de contraiones relativamente grandes (que son necesarios para mantener la neutralidad eléctrica) permite producir polianilinas conductoras procesables en solución. Curiosamente las polianilinas pueden sufrir una transición aislante-conductor por simple protonación, lo que se conoce como proceso de dopado ácido.

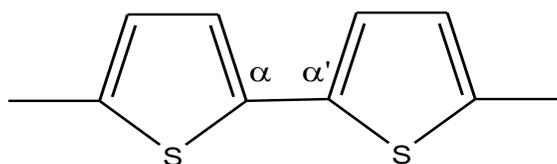
Gracias a los desarrollo de estos polímeros  $\pi$  conjugados procesables, dichos materiales se han vuelto muy prometedores en diferentes campos de aplicación como son en el desarrollo de sensores y biosensores, transistores orgánicos y diodos electroluminiscentes.

## 2.1 Politiofeno

La estructura general del politiofeno corresponde al acoplamiento de las unidades monoméricas del tiofeno en las posiciones 2 y 5, preservando el núcleo aromático.



El dominio de los acoplamientos  $\alpha$ ,  $\alpha'$  en politiofenos y sus derivados es confirmado por resonancia magnética nuclear y por espectroscopia de infrarrojo. La ventaja de estos acoplamientos es que el politiofeno puede conservar su estructura aromática y tener propiedades electroquímicas y ópticas muy interesantes.



## Síntesis del Politiofeno

En la preparación de sensores a base de polímeros conductores, es importante que el control de la regularidad estructural sea mantenido, ya que las propiedades físicas de estos materiales dependen de ella. Es por esto que la mayoría de las investigaciones se ha enfocado en manipular la estructura de estos polímeros por medio de la síntesis.

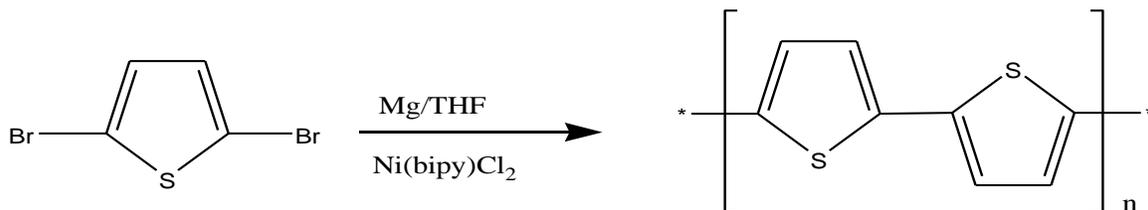
Un método adecuado de síntesis, ayuda a controlar la magnitud de traslape de los orbitales  $\pi$  a lo largo de la estructura conjugada y a eliminar los defectos, por lo que es importante conocer los métodos existentes para sintetizar los polímeros conductores. En este apartado se discutirán algunos de los métodos más utilizados tanto para sintetizar politiofeno y sus derivados, dependiendo de las propiedades físicas que se quieran obtener. El politiofeno y sus derivados pueden ser sintetizados tanto química como electroquímicamente.

## 2.2 Polimerización Química

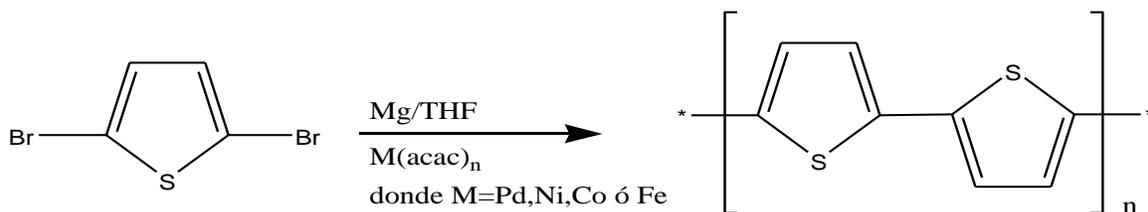
### 2.2.1 Síntesis del politiofeno

Las primeras síntesis químicas de politiofenos sin sustituyentes fueron preparadas paralelamente en 1980 por el grupo de Yamamoto<sup>8</sup> (Esquema 2.1) y el grupo de Lin y Dudek<sup>9</sup> (Esquema 2.2). Ambas síntesis fueron policondensaciones catalizadas por metales. En estas síntesis se obtuvo politiofeno de bajo peso molecular, insoluble, por lo que las condiciones de reacción limitan la formación de politiofeno de alto peso molecular.

El análisis elemental de este polímero indica que contiene 1-3% de Mg como impureza, en la muestra, entonces el politiofeno es insoluble en disolventes orgánicos comunes, no funde, por lo que no se puede procesar y además contiene impurezas que afectan su uso en la elaboración de diodos electroluminiscentes y transistores.



Esquema 2.1 Las primeras síntesis de politiofeno Ruta de Yamamoto



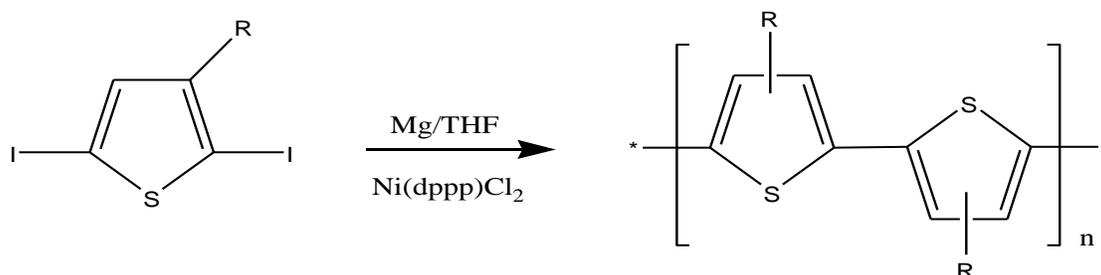
Esquema 2.2 Las primeras síntesis de politiofeno Ruta de Lin y Dudek

### 2.3.1 Síntesis de polialquiltiofenos

Con el fin de aumentar la solubilidad y obtener politiofenos conductores procesables, se polimerizaron alquiltiofenos. Uno de los primeros fue el polimetiltiofeno el cual fue sintetizado químicamente y resulto ser insoluble también.<sup>10-13</sup> Entonces la primera síntesis química de un polialquiltiofeno estable en condiciones ambiente y soluble, fue reportada por Elsembaumer y colaboradores en 1985.<sup>14-16</sup> Estos nuevos polialquiltiofenos, contenían cadenas alqulicas como butil y hexil y mostraban conductividades eléctricas razonables del orden de 1 a 5 S/cm. Algunos métodos utilizados en la elaboración de polialquiltiofenos son los siguientes:

#### 2.3.1.1 Polimerización por acoplamiento catalizadas por metales

El primer polialquiltiofeno fue sintetizado vía acoplamiento de Kumada,<sup>14-16</sup> utilizando un procedimiento similar al utilizado en la síntesis química de politiofeno (esquema 2.3). En esta síntesis el 2,5-diiodo-3-alquiltiofeno, es tratado con un equivalente de Mg en THF, generando una mezcla de especies de Grignard, después se adiciona una cantidad catalítica de Ni(dppp)Cl<sub>2</sub> (dppp = 1,3-difenilfosfinopropano) y se empieza a generar el polímero vía acoplamiento Halo-Grignard. Con esta ruta se obtiene un polímero en el cual, se observa por resonancia magnética nuclear que no hay acoplamientos entre las posiciones C2 y C4 sino solo acoplamientos C2-C5, aunque se obtiene una regioespecificidad aleatoria, lo cual, como veremos más adelante, altera las propiedades físicas del polímero.



Esquema 2.3 Síntesis de polialquiltiofenos vía acoplamiento catalizada por metales

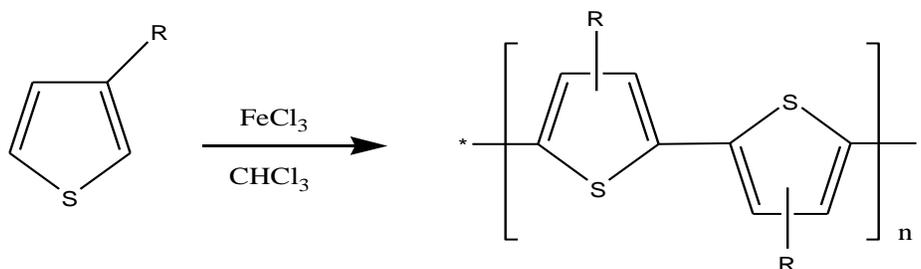
### 2.3.1.2 Método de polimerización oxidativa con $\text{FeCl}_3$

Sugimoto y colaboradores reportaron en 1986<sup>17</sup> un método muy simple para preparar polialquiltiofenos (esquema 2.4), El monómero de alquiltiofeno es disuelto en cloroformo y polimerizado oxidativamente con  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$  o  $\text{RuCl}_3$ ; generalmente el  $\text{FeCl}_3$  es el catalizador más utilizado.

Este método produce un polímero oxidado, el cual después se reduce con hidrazina, hidróxido de amonio ó zinc. Estos polímeros contienen menos del 0.10 % de Fe, pesos moleculares de 30 000 a 50 000 unidades y polidispersidades alrededor de 5.

Los polímeros obtenidos poseen un 85 % de regioregularidad, con un 70 % de rendimiento y conductividades de 47 S/cm.<sup>18-20</sup>

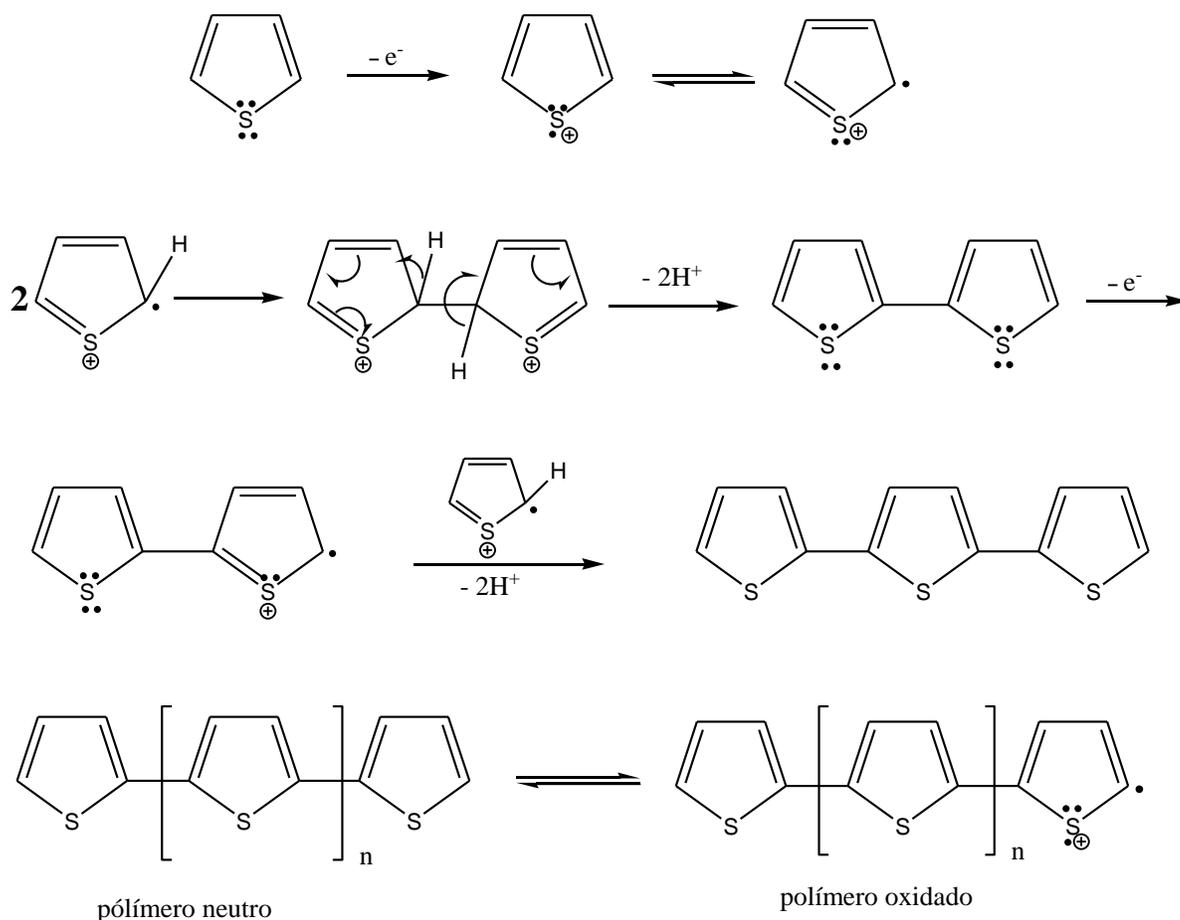
Es por eso que el método de polimerización oxidativa con  $\text{FeCl}_3$  es el método más eficiente y sencillo para preparar polialquiltiofenos y sus derivados.



Esquema 2.4 Síntesis de polialquiltiofenos vía polimerización oxidativa

Los polímeros preparados por el método de polimerización oxidativa, siguen un acoplamiento general (esquema 2.5):

- Oxidación del monómero a radical catión.
- Dimerización del radical catión.
- La pérdida de protones produce un dímero neutro.
- Oxidación del dímero a su radical catión.
- Reacción del radical catión del dímero con otro radical catión.
- Politiofeno oxidado.



Esquema 2.5 .Mecanismo de polimerización oxidativa.

### 2.3.2 Polialquiltiofenos regioregulares

Como se mencionó anteriormente, el control de la regioregularidad de los polímeros conductores juega un papel importante en las propiedades de éstos. Hasta el momento, todos los métodos de síntesis de polialquiltiofenos, reducen o eliminan los acoplamientos C2-C4 del tiofeno, pero no garantizan obtener una estructura regioregular. Cuando se acoplan dos unidades de polialquiltiofenos existen tres orientaciones las cuales son cabeza-cola abreviado HT (del inglés Head-Tail), cola-cola (TT) y cabeza-cabeza (HH). A su vez, la mezcla de estos pares con otra unidad de alquiltiofeno produce 4 diferentes regioisómeros, los polialquiltiofenos que contienen estas unidades son conocidos como irregulares (figura 2.1).

Los acoplamientos HH son los acoplamientos más desfavorables, ya que el impedimento estérico de los sustituyentes provoca la torsión de las unidades de tiofeno, lo cual produce una pérdida en la longitud de la conjugación de la cadena.

Por otro lado, los acoplamientos HT favorecen la conformación planar, permitiendo obtener materiales altamente conjugados. Entonces un incremento en el ángulo de torsión entre tiofenos produce longitudes de banda prohibida más altas evitando la obtención de altas conductividades y otras propiedades deseables.

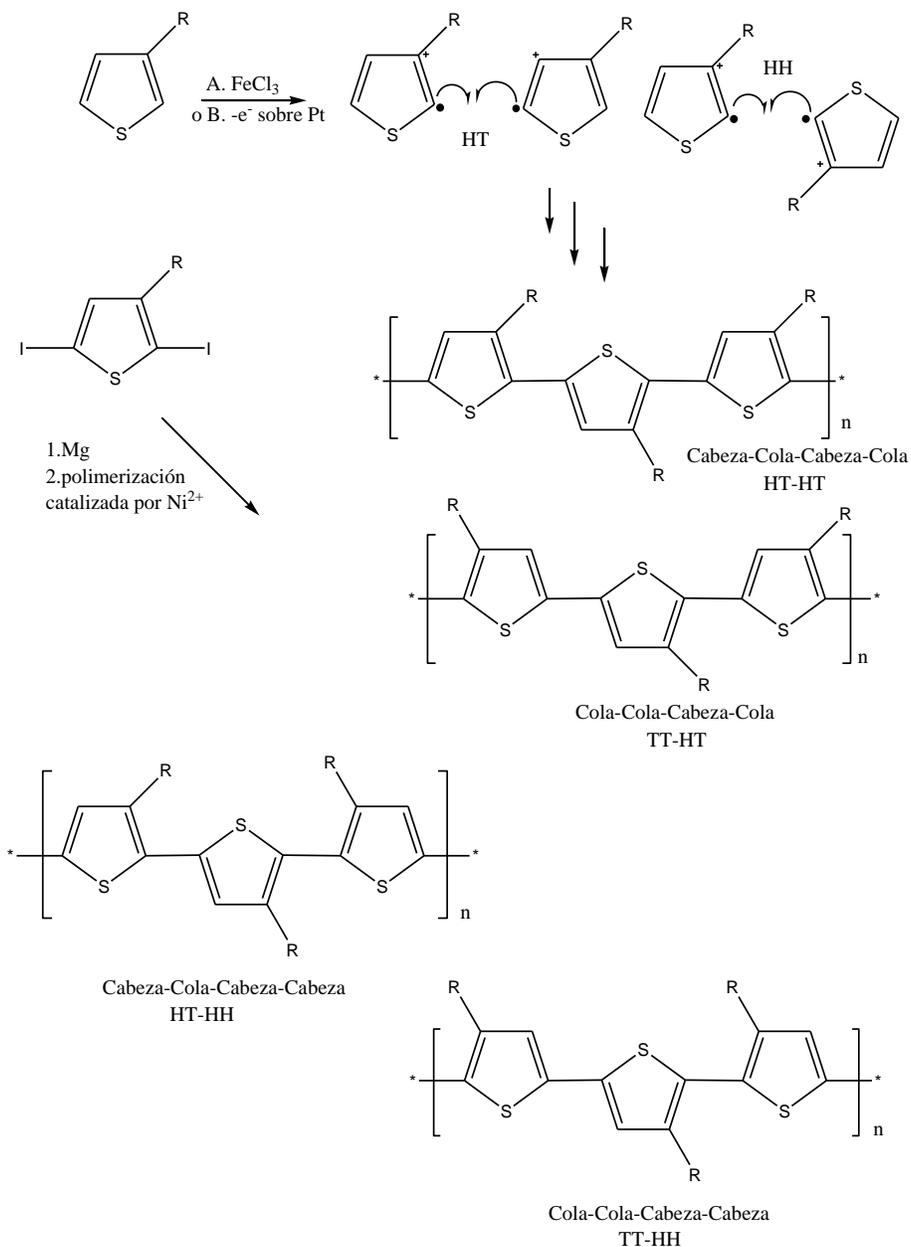
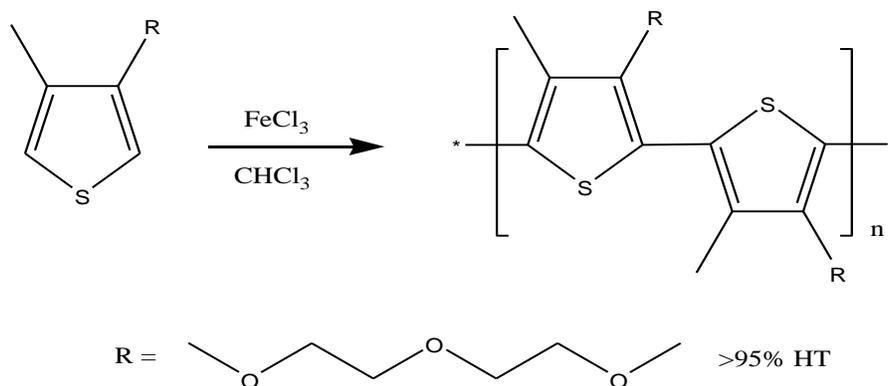


Figura 2.1 Posibles acoplamientos regioquímicos de polialquiltiofenos.

### 2.3.3 Politiofenos 3,4-disustituidos

Estos polímeros presentan algunas ventajas sobre los polialquiltiofenos mencionados en la sección anterior.<sup>21</sup> La primera de ellas es que si el oxígeno está enlazado al tiofeno, la energía banda prohibida puede ser disminuida sustancialmente y se obtiene una mayor estabilización del polímero en el estado dopado. Segundo, las cadenas laterales pueden actuar como unidades de reconocimiento para la elaboración de sensores químicos y tercero, la adición de un sustituyente en la posición 4 favorece el acoplamiento HT en un 98 %, por lo que el polímero tiende a adoptar una conformación planar.

En general se puede decir que el método más simple y más recomendado para producir derivados de politiofenos, con una alta regioregularidad, una buena estabilidad del polímero tanto en estado neutral y dopado, es la polimerización oxidativa con  $\text{FeCl}_3$ .



Esquema 2.6 Síntesis de poli(3-alcóxi-4-metiltiofeno) por el método de polimerización oxidativa con  $\text{FeCl}_3$

## 2.4 Polimerización electroquímica.

La primera síntesis electroquímica de politiofeno fue reportada en 1981, con la cual se obtuvo un polímero con conductividades del rango de  $10^{-3}$  a  $10^{-1}$  S  $\text{cm}^{-1}$ . Actualmente se han publicado muchos trabajos sobre la electropolimerización de tiofeno y sus derivados, la electropolimerización se lleva a cabo en una celda con tres electrodos arreglados de la siguiente manera:

- Electrodo de trabajo: Pt, Au, o vidrio recubierto con  $\text{SnO}_2$  ó  $\text{In}_2\text{O}_3$
- Electrodo de referencia: Electrodo Saturado de Calomel (SCE).
- Electrodo Auxiliar: Pt, Ni, o C

El electrolito generalmente es un disolvente orgánico como acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF), diclorometano ó benzonitrilo y se utiliza un electrolito de soporte del tipo MX ( $5 \times 10^{-1}$  M) donde  $\text{M}^+ = \text{N}(\text{Bu})_4^+$ ,  $\text{Li}^+$  y  $\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  ó  $\text{SO}_3\text{CF}_3^-$ . El disolvente, el monómero y el electrolito de soporte son purificados por destilación antes de la electropolimerización, ya que la cantidad de agua presente influye en la reacción.

El mecanismo de la polimerización electroquímica ocurre de la misma manera que en la polimerización oxidativa con  $\text{FeCl}_3$ , la ventaja de realizar la polimerización electroquímicamente es que el polímero queda libre de impurezas y esto evita la cantidad de defectos en la estructura de la cadena principal del polímero.

La electropolimerización depende de muchas variables como los son: el disolvente, la concentración de los reactivos, la temperatura, la geometría de la celda, la forma de los electrodos y las condiciones eléctricas aplicadas. Como una consecuencia de estos parámetros, las condiciones de electrosíntesis determinan la estructura y propiedades del polímero resultante.

El disolvente del electrolito produce un fuerte efecto sobre la estructura y propiedades del politiofeno. El disolvente debe tener una alta constante dieléctrica para asegurar la conductividad iónica del medio y una buena resistencia electroquímica requerida para oxidar al tiofeno y evitar su descomposición a los potenciales utilizados.

También se ha encontrado que la temperatura de la polimerización electroquímica afecta la longitud del sistema conjugado y por tanto sus propiedades ópticas y eléctricas. Por ejemplo, los politiofenos elaborados a una temperatura de 40°C poseen una menor conjugación que los politiofenos preparados a 5 °C.<sup>22-27</sup>

Como hemos mencionado con anterioridad, la longitud de conjugación efectiva a lo largo de las cadenas poliméricas es determinada por dos parámetros que son la estereoregularidad del polímero. Por ejemplo, la relación de los acoplamiento  $\alpha\text{-}\beta'$ / $\alpha\text{-}\alpha'$ , y la planaridad del sistema  $\pi$  conjugado. Por esta razón, se tomó la estrategia de polimerizar politiofenos 3,4-disustituidos, como lo son los 3-alcoxi-4-metiltiofeno, en donde el grupo metilo en la posición  $\beta$  del anillo de tiofeno, permite un incremento en la longitud de la conjugación efectiva de la cadena principal y por tanto en la conductividad.<sup>28-29</sup> Este efecto es debido a la disminución de los acoplamientos  $\alpha\text{-}\beta'$  y a la disminución del potencial de oxidación causado por el efecto inductivo del grupo metilo.

Las cadenas de oligo(oxietileno), permiten un incremento en la solubilidad del material y como veremos más adelante, un comportamiento óptico y electroquímico original. Sin embargo, la preparación de tales polímeros requiere del control de efectos electrónicos del átomo de oxígeno, para preservar la polimerización y las propiedades del polímero resultante.<sup>30-31</sup>

La incorporación directa del grupo alcoxi en la posición 3 limita la reacción de polimerización y por tanto se obtiene solamente cadenas cortas de oligómero. Sin embargo este efecto puede ser evitado por el incremento en la longitud de la cadena alquílica.<sup>32-33</sup>

También se ha encontrado que la inserción de un espaciador entre el tiofeno y el primer átomo de oxígeno, de por al menos dos átomo de carbono en el monómero, produce materiales conductores.<sup>30-31</sup>

## 2.5 Estructura y propiedades de politiofenos

La extensión del sistema  $\pi$  conjugado, constituye el parámetro estructural esencial, el cual controla la magnitud de la energía de banda prohibida, la conductividad y la electroactividad de los polímeros conjugados.<sup>34</sup>

En ausencia de distorsión de la estructura conjugada, la longitud de la conjugación efectiva es determinada por la estereoregularidad del polímero. Debido a la rigidez de su estructura conjugada, los politiofenos son insolubles e infusibles, lo cual evita que se puedan caracterizar por las técnicas analíticas convencionales.

Debido a esto, la polimerización de tiofenos funcionalizados es la estrategia más utilizada para la modificación de estos polímeros, para lograr tener un mayor control de su estructura y sus propiedades. No obstante, para poder realizar estas modificaciones se requiere de una comprensión de los efectos estructurales de la sustitución sobre la cadena principal, como son los efectos electrónicos y los efectos estéricos.

### 2.5.1 Efectos electrónicos.

Es claro que los efectos electrónicos afectan drásticamente la densidad electrónica del anillo de tiofeno y su reactividad, por lo que monómeros sustituidos con grupos electroattractores como nitrotiofeno y cianotiofeno poseen elevados potenciales de oxidación y no polimerizan ni química ni electroquímicamente.<sup>36-37</sup> Por otra parte, la sustitución del tiofeno con grupos donadores de electrones produce una disminución del potencial de oxidación, así como la estabilización de los radicales correspondientes.<sup>38</sup>

### 2.5.2 Efectos estéricos

Los factores estéricos producen efectos considerables sobre la estructura y propiedades de los polímeros sustituidos, por ejemplo la distorsión de la estructura conjugada ocasionada por las interacciones estéricas produce una disminución en el traslape de orbitales  $\pi$  y por tanto una disminución en la longitud de la conjugación efectiva.

## 2.6 Propiedades ópticas.

Los politiofenos y sus derivados presentan una fuerte banda de absorción en la región del UV-vis, la cual es debida a su estructura conjugada. Uno de los factores importantes que más afecta la longitud de onda de la absorción de una molécula es el grado de conjugación ya que la diferencia de energía entre los orbitales de mayor y menor ocupación decrece a medida que se incrementa éste.

Los politiofenos son materiales altamente conjugados, pero su longitud de conjugación efectiva puede verse afectada por estímulos externos como la temperatura, la presión, la luz entre otros, es decir son materiales crómicos, lo cual ha sido de interés para el desarrollo de sensores.

### 2.6.1 Mecanismo y fuerza directora del cromismo en polímeros conjugados

Investigaciones teóricas y experimentales han mostrado que los efectos crómicos en derivados de politiofeno en estado neutral, es debido a cambios conformacionales, los cuales pueden ser inducidos por diferentes estímulos.<sup>39-40</sup>

A su vez, también se ha revelado la existencia de un mecanismo cooperativo<sup>41</sup> (el cual se confirma por la presencia de un punto isobéstico, en el espectro de absorción en la región del UV-vis). Un mecanismo cooperativo implica una continua estructura deformada, en donde la torsión “twisting” de una unidad repetitiva, induce el “twisting” de un gran número de vecinos (también llamado twiston), como un efecto domino (figura 2.2). Entonces se puede asumir que el desorden de las cadenas es creado y localizado aleatoriamente a lo largo de la cadena principal, produciendo una desviación del máximo de absorción hacia el azul.

El punto isobéptico en el espectro de absorción en el rango del UV-vis muestra claramente la existencia de las dos formas una planar (un máximo hacia el rojo) y una no planar (máximo hacia el azul), dependiendo de la localización del máximo de absorción tendremos idea del tipo de conformación predominante.

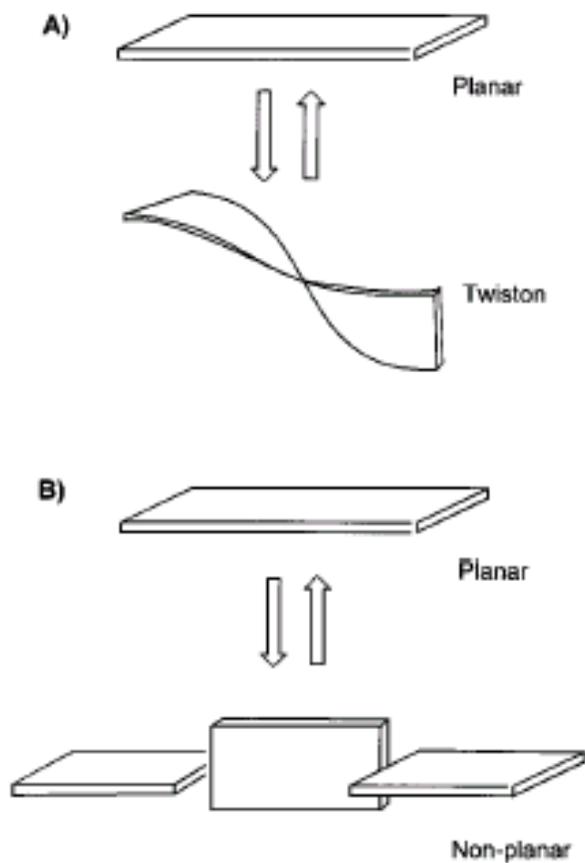


Fig. 2.2. Transición conformacional de los polímeros conjugados.

## 2.7 Sensores a base de politiofenos funcionalizados.

La introducción de diferentes sustituyentes a lo largo de la estructura conjugada de politiofeno, no sólo mejora su procesabilidad, sino que también modifica sus propiedades ópticas y electroquímicas, las cuales pueden ser fuertemente modificadas por diferentes estímulos como lo son la temperatura, la luz, la presencia de iones, presión, etc. por lo que el estudio de dichos materiales se ha enfocado a la elaboración de sensores.

### 2.7.1 Termocromismo

El primer caso de transformación de un cambio físico en una señal óptica es el termocromismo, el cual es un cambio de color reversible de un material inducido por los cambios de temperatura. La figura 2.3a muestra el espectro de absorción en el rango UV-visible en función de la temperatura de poli((3-oligo(oxietileno)-4-metiltiofeno),<sup>7</sup> en el estado sólido. A temperatura ambiente el polímero presenta una banda de absorción a 550 nm, lo cual indica una forma planar o casi planar de la estructura conjugada. A temperaturas más altas, hay una disminución en la intensidad de la banda de 550 nm y aparece una nueva banda a 426 nm, la cual se incrementa con el aumento de temperatura, esta nueva banda es característica de una estructura menos conjugada, es decir con una forma torcida. La presencia de un punto isobéptico revela la coexistencia de las dos estructuras conformacionales (planar y no planar).

En la figura 2.3b se muestra el espectro de absorción del mismo polímero pero en metanol, con el fin de realizar una comparación de termocromismo en solución y en estado sólido, la diferencia es que en el estado sólido, estos cambios ocurren a temperaturas más altas, debido probablemente al medio más viscoso y a que las interacciones entre las cadenas poliméricas son más significativas.

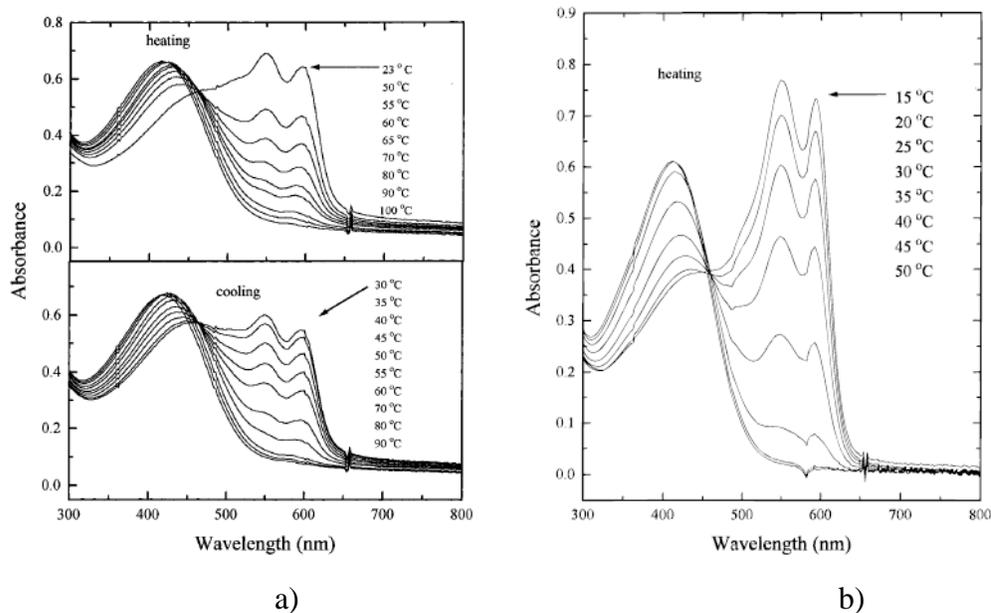


Figura 2.3 Espectro de absorción UV-vis en función de la temperatura de poli((3-oligo(oxietileno)-4-metil-tiofeno) a) en estado sólido b) en metanol ( $1.0 \times 10^{-4}M$ )

Otro ejemplo interesante de politiofenos termocrómicos se muestra en la figura 2.4a en la cual se ve que a bajas temperaturas este polímero es altamente conjugado con una máxima de absorción a 545 nm, al aumentar la temperatura hay un cambio de color (de rojo-violeta a amarillo), el cual está relacionado con el desplazamiento del máximo de absorción de 545 nm a 425 nm<sup>42</sup>. También se observa la presencia clara de un punto isobéptico que indica la coexistencia de las dos distintas formas conformacionales.

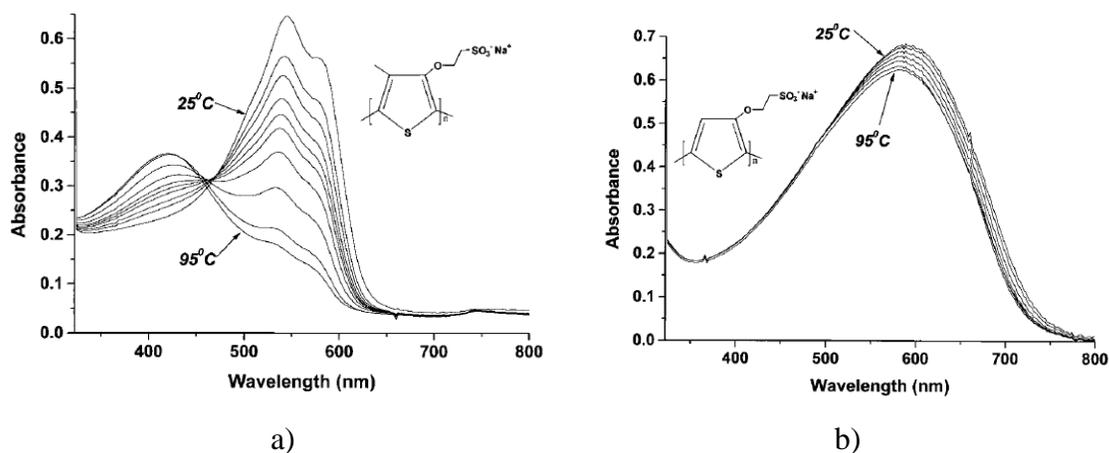


Figura 2.4 Espectro de absorción UV-vis en función de la temperatura en agua de a) poli(2-(4-metil-3-tieniloxi)etensulfonato) de sodio b) poli(2-(3-tieniloxi)etensulfonato).

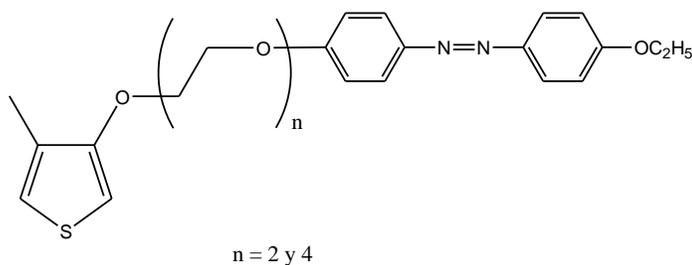
En la figura 2.4b se muestra un polímero similar,<sup>43</sup> la única diferencia estructural es el grupo metilo en la posición 4 del tiofeno, tal comparación muestra como un pequeño cambio en la unidad repetitiva del polímero conjugado puede producir diferentes comportamientos crómicos.

En ambos polímeros, el desorden de los sustituyentes alcoxi es inducido térmicamente, pero la flexibilidad conformacional de la estructura principal es influenciada por el impedimento estérico creado por el grupo metilo en la posición 4, el cual fuerza la formación de una conformación no planar, cuando el polímero altamente conjugado es alterado.

## 2.7.2 Fotocromismo

El fotocromismo se define como una fototransformación reversible de una especie química entre dos formas con diferentes espectros de absorción. Diferentes trabajos se han realizado asumiendo que la transición fotoinducida de los sustituyentes produce una modificación de la cadena principal y consecuentemente un efecto fotocromático.

Uno de los ejemplos más interesantes de politiofenos fotocromáticos, mostrados a continuación, fueron desarrollados por el grupo de Mario Leclerc, en la Universidad de Montreal<sup>5</sup>.



Estos polímeros exhiben un banda de absorción a 360 nm, la cual se debe a la transición  $\pi-\pi^*$  característica de la forma *trans* del azobenceno, junto con una banda de absorción alrededor de 540 nm asociada a la transición  $\pi-\pi^*$  del polímero altamente conjugado. Al irradiar estos polímeros con luz ultravioleta, se promueve la isomerización *trans-cis* del azobenceno, como se ve en el espectro de absorción mostrado en la figura 5a, mediante la disminución en la intensidad de la banda de absorción a 360 nm y el incremento de la banda de absorción a 440 nm. Sin embargo, es claro que la fotoisomerización del azobenceno no es completa debido a la presencia de la banda de absorción a 360 nm, y que probablemente es ocasionada por un efecto pantalla del polímero.

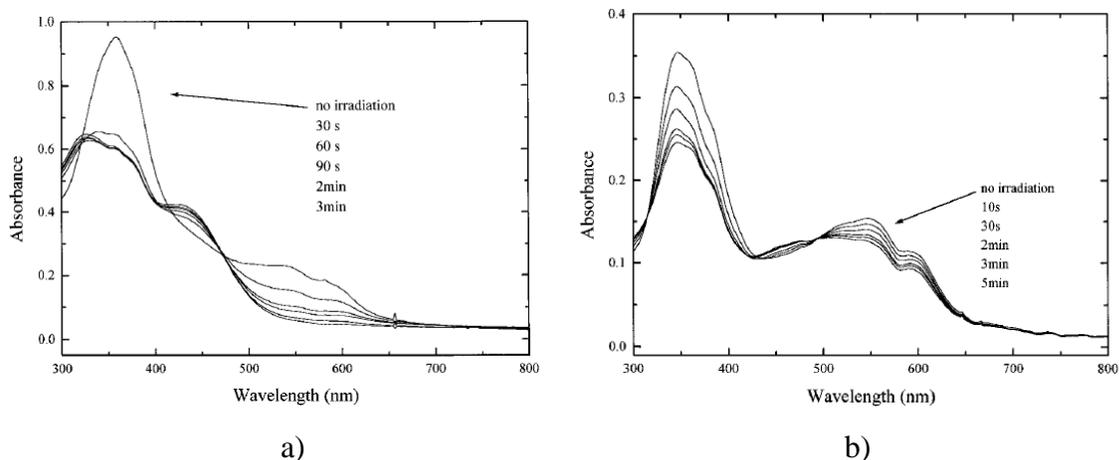


Figura 2.5 Espectro de absorción de UV-vis en función del tiempo de irradiación de UV a temperatura ambiente de a)P3A en una solución 1:1 de cloroformo/metanol b)P3C en estado sólido.

La reacción de isomerización de los sustituyentes inducen una torsión en la cadena principal  $\pi$ -conjugada debido al aumento en el efecto estérico que se genera cuando el azobenceno pasa de la forma *trans* a la forma *cis*. La solución cambia de violeta a amarilla, al irradiarla con luz ultravioleta, y este cambio de color se debe principalmente a la transición conformacional de la cadena principal.

La disminución de la banda de absorción entre 500 y 650 nm debe estar asociada al crecimiento de una banda alrededor de 420-440 nm obtenida generalmente de otros politiofenos crómicos, pero se cree que esta banda se suma a la banda de absorción relacionada a la transición  $n-\pi^*$  del isómero *cis* del azobenceno, este proceso es reversible y el polímero recupera lentamente su espectro de absorción original.

Estos interesantes materiales muestran un comportamiento dual, ya que se obtiene una modificación del espectro de absorción por la isomerización *trans-cis* del azobenceno y unido a esto se obtiene una modificación también del espectro de absorción del politiofeno, debido a los cambios en la longitud de conjugación efectiva.

### 2.7.3 Biocromismo

El biocromismo esta definido como el cambio de color de una especie química inducida por la presencia de una macromolécula biológica. Esto probablemente es uno de los fenómenos más interesantes que se han investigado debido a su aplicación en el campo de la medicina. Numerosos biosensores a base de politiofeno se han desarrollado, principalmente para la detección de ácidos nucleicos y algunas proteínas como lo son la Avidina<sup>46</sup> y la  $\alpha$ -trombina.<sup>45</sup> Uno de los politiofenos funcionalizados que sirve para la detección de ácidos nucleicos es el siguiente:



Estos politiofenos<sup>44</sup> fueron diseñado con el fin de que formen un híbrido con algunos oligonucleótidos y emitan una señal óptica, los oligonucleótidos específicos de 20 meros que se utilizaron son X1:5'-CATGATTGAACCATCCACCA-3' y sus respectivo complementario que es Y1:3'-GTACTAACTTGGTAGGTGGT-5', los cuales son un par de oligonucleótidos específicos para *Candida Albicans*, y para probar la selectividad de la complejación se utilizaron otros dos oligonucleótidos los cuales difieren del complementario Y1 en uno y dos nucleótidos los cuales son Y2: 3'-GTACTAACTT**CGA**AGGTGGT-5' *Candida Dubliniensis* y Y3: 3'-GTACTAACTT**CGT**AGGTGGT-5' el cual es una variante de Y1 y Y2.

Estos nuevos politiofenos catiónicos son solubles en medio acuoso, el espectro de absorción de UV-vis en solución a temperatura ambiente muestra que el polímero 1 a diferencia de otros politiofenos, no se encuentra en una forma planar, sino que posee una conformación torcida, y su máximo de absorción está centrado en 397 nm, ver figura 2.6, línea A.

Al adicionar el primer oligonucleótido X1 en la solución, ésta cambia de color amarillo a rojo, y el máximo se desplaza a una  $\lambda=527$  nm (figura 2.6 línea b) en 5 minutos, ésto implica que la cadena principal del polímero sufre un cambio conformacional y adopta una forma duplex, (figura 2.7).

Después se añadió a la solución el oligonucleótido complementario Y1, y ésta cambia de color rojo a color amarillo, y el máximo de absorción se desplaza a 421 nm, (figura 2.6 línea c) debido a la formación de un nuevo complejo llamado triplex. Resultado similares se obtuvieron en el polímero 2.

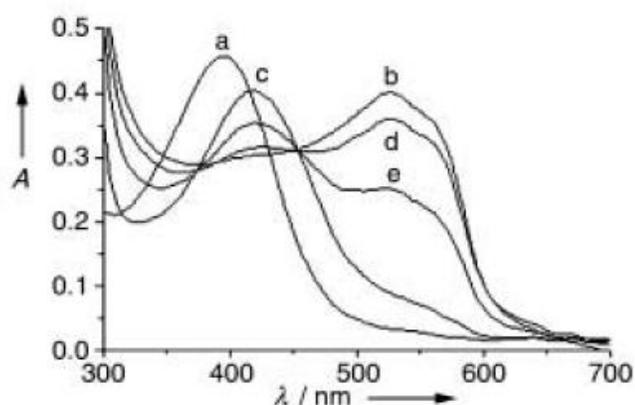


Figura 2.6 Espectro de absorción de UV-vis en una solución acuosa 0.1M de NaCl ó 10 mM tris(hidroxiaminometil)aminometano (tris) buffer/0.1M NaCl

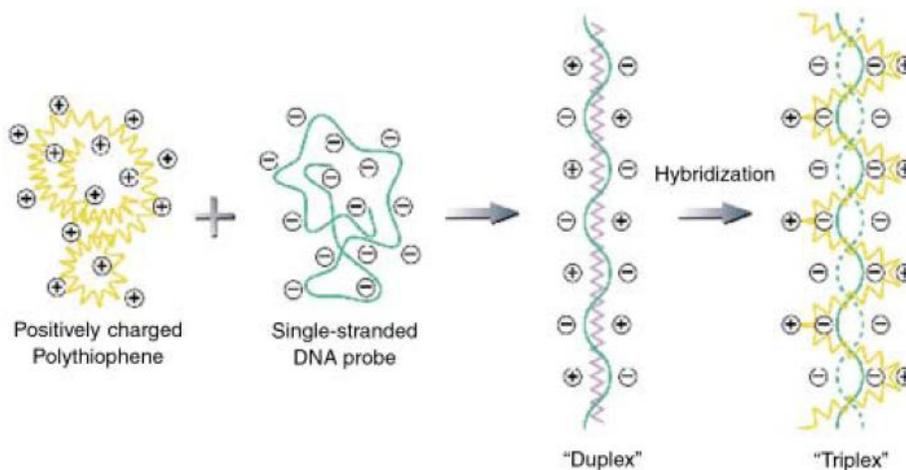


Figura 2.7 Descripción esquemática de la formación de complejos duplex y triplex de politiofeno con los ácidos nucleicos

Para verificar la selectividad de estos nuevos polímeros se utilizaron otros dos oligonucleótidos imperfectos, con uno y dos nucleótidos diferentes. Los resultados dieron un espectro de absorción diferente cuando se mezclaron el polímero, y los oligonucleótidos X1 y el oligonucleótido con dos imperfecciones Y2 (figura 2.6 línea d) comparado con la hibridación perfecta (figura 2.6 línea c), también muestra un espectro de absorción diferente cuando se mezcla con el oligonucleótido con una imperfección (figura 2.6 línea e).

Otros trabajos en relación con el polímero 1 es la detección de la  $\alpha$ -trombina<sup>43</sup>, el cual para formar el complejo adquiere una cuarta forma conformacional llamada cuadruplex.

En este trabajo utilizaron el mismo polímero y un oligonucleótido con el cual la  $\alpha$ -trombina forma un complejo muy estable, X1:5'-GGTTGGTGTGGTTGG-3' y también para probar dicha selectividad se utilizó un oligonucleótido que no forma ningún complejo con dicha proteína X2:5'-GGTGGTGGTTGTGGT-3'.

El mecanismo ocurre como se ve en la figura 2.8, si se mezcla primero el polímero 1 con el oligonucleótido X1, se obtiene un complejo y adopta una forma planar y tal complejo tiende a ser insoluble en el medio, esto implica que no podría formar un complejo con la  $\alpha$ -trombina, por lo que para darle más solubilidad se mezcló con una sal que estabilizara al complejo cuadruplex y éste fuera soluble, de tal manera que pudiera complejarse con la proteína deseada como se observa en la figura 2.9.

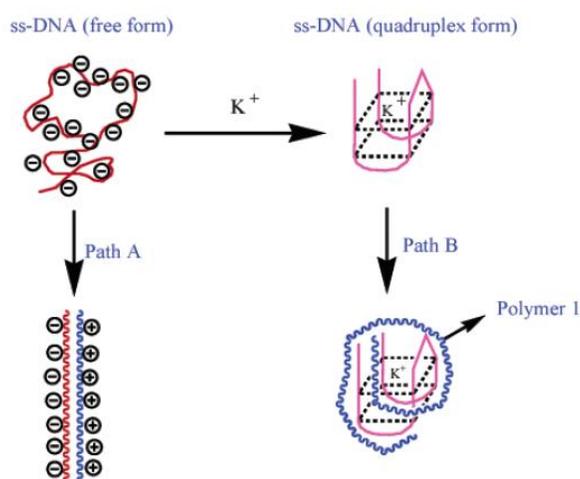


Figura 2.8. Principio de detección específica de iones potasio.

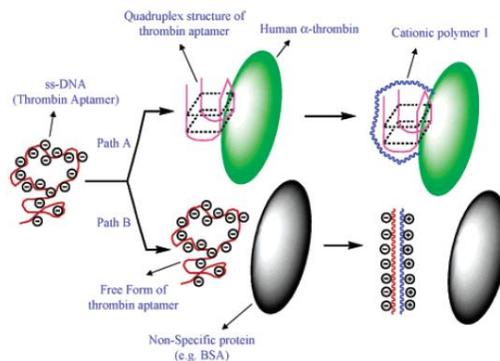


Figura 2.9 Descripción esquemática de la detección específica de la  $\alpha$ -trombina.

Otro ejemplo interesante es el biosensor para detectar la avidina,<sup>46</sup> el cual está elaborado a base de poli(2-(4-metil-3-tieniloxi)etensulfonato) de sodio, del cual ya hemos discutido sus efectos termocrómicos, para después adherirle la biotina, de tal manera que se forme un copolímero, el cual contenga aleatoriamente sulfonato de sodio y biotina como grupos terminales, de otras investigaciones se sabe que la biotina interactúa fuertemente con la avidina, lo que va a provocar por impedimentos estéricos, el cambio conformacional de la cadena principal que a su vez provocará un cambio en su espectro de absorción (figura 2.10).

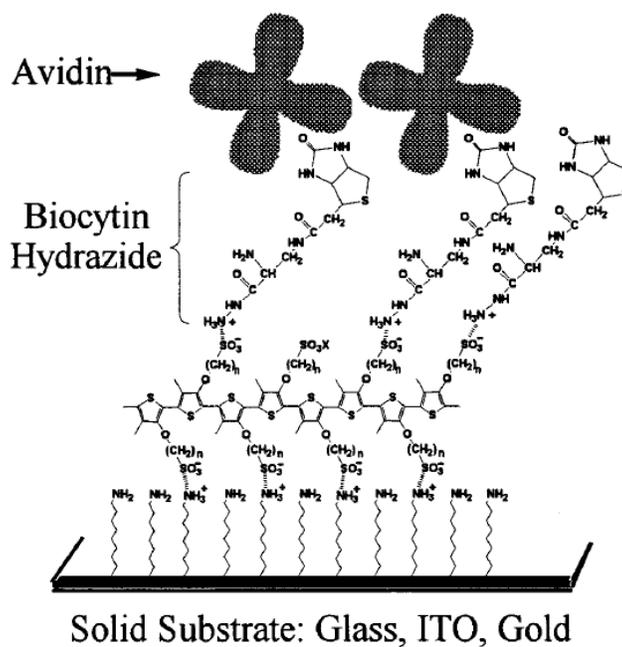


Figura 2.10. Descripción esquemática de la detección específica de la  $\alpha$ -trombina.

### 2.7.4 Ionocromismo

El Ionocromismo es similar al biocromismo pero difiere en que el cambio de color de la especie química es inducido por la presencia de una especie iónica, lo cual hace a este fenómeno también muy interesante desde el punto de vista de tratamiento de aguas residuales. Diferentes politiofenos capaces de formar complejos selectivos con diferentes cationes metálicos, los más conocidos son los politiofenos funcionalizados con éteres corona, o con cadenas de oligo(etilenglicol) de diferentes longitudes, los cuales se sabe forman complejos muy estables con los cationes metálicos.

Uno de los primeros politiofenos ionocrómicos es el poli(3-oligo(oxietileno)-4-metilfeno),<sup>7</sup> en el cual las interacciones no covalentes entre las cadenas de etilenglicol y los cationes metálicos modifican la conformación de la cadena principal.

En la figura 2.11a se observa el espectro de absorción de este politiofeno en metanol con diferentes concentraciones de KSCN, el polímero solo en metanol, muestra una banda de absorción desplazado hacia el rojo lo que implica una alta longitud de conjugación de la cadena principal, la cual conforme se aumenta la concentración de KSCN disminuye en intensidad y surge una banda nueva con un máximo de absorción en la región del azul. Se puede apreciar también un punto isobéptico en donde se ve la coexistencia de las dos estructuras conformacionales.

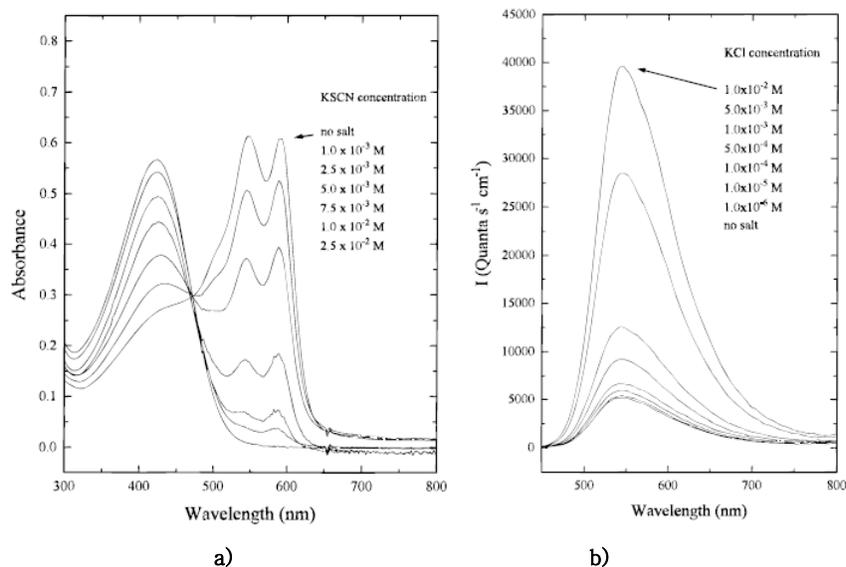


Figura 2.11 a) Espectro absorción UV-vis de poli(3-oligo(oxietileno)-4-metilfeno) en metanol con diferentes concentraciones de KCN, b) Espectro fluorescencia de poli(3-oligo(oxietileno)-4-metilfeno) en metanol ( $5.0 \times 10^{-6}$  M) para una longitud de onda de 434 nm de excitación con diferentes concentraciones de KCN.

En el espectro de fluorescencia (figura 2.11b), el polímero emite cuando adquiere una conformación torcida presentando un máximo de absorción a 542 nm, y no emite nada cuando el polímero presenta una conformación planar. Esto se debe a que los defectos estructurales actúan como trampas para la migración de energía y además inhibe el decaimiento no radiactivo.

También se hicieron pruebas de este polímero con diferentes cationes metálicos como  $\text{Na}^+$  y  $\text{Li}^+$  y también  $\text{NH}_4^+$ , para probar la selectividad y también dos diferentes aniones para ver la influencia que podían tener en la formación de un complejo (figura 2.12).

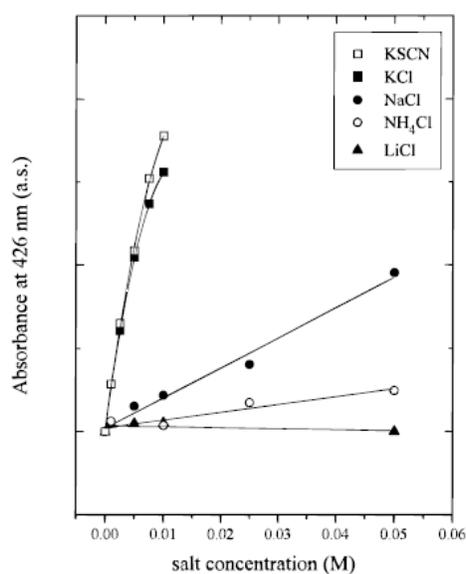


Figura 2.12 Variación de la absorbancia de la banda de la banda de 426 nm de poli(3-oligo(oxietileno)-4-metiltofeno)  $1.0 \times 10^{-4}$  M en metanol en función de la concentración de varias sales a 22°C.

Se hizo una gráfica en donde se graficó la absorción contra la concentración y se observó que el que produce un mayor cambio con la menor concentración es el ión  $\text{K}^+$ . Por otro lado, el ion que no produce cambios es el ión  $\text{Li}^+$ , incluso en una disolución saturada.

Otros polímeros que presentan efectos ionocrómicos son los politiofenos funcionalizados con éteres corona, en el siguiente ejemplo vemos algunos de estos politiofenos que contienen los macrociclos 12-corona-4 y 15-corona-5<sup>47</sup>(figura 2.13).

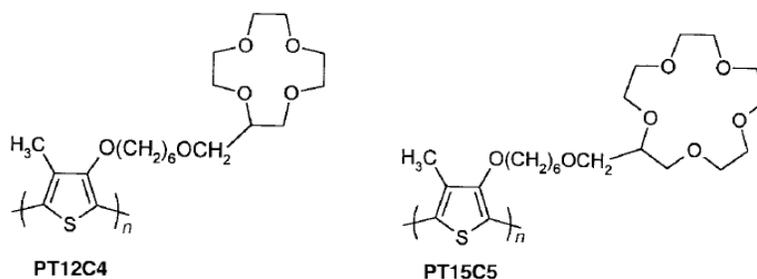


Figura 2.13 Politiofenos funcionalizados con éter corona

Como ya mencionamos anteriormente, una de las características más importantes de los éteres corona es su capacidad para formar complejos estables con cationes metálicos, lo cual depende en su mayoría de que el diámetro de la cavidad, sea similar al doble del radio iónico del catión a complejar, tal es el caso del 12-corona-4 con el ión  $\text{Li}^+$  y 15-corona-5 con el  $\text{Na}^+$ , por lo que de estos polímeros sintetizados se esperaba que el mayor cambio en el espectro de absorción ocurriera con dichos cationes respectivamente

Los resultados fueron diferentes a los esperados puesto que, se encontró que el PT12C4, sufre un cambio conformacional más grande con  $\text{Na}^+$  (figura 2.14a) y no con  $\text{Li}^+$ , y lo mismo ocurrió con el PT15C5, el cual sufre un cambio ionocrómico más fuerte con el ión  $\text{K}^+$  (figura 2.14b) que con el ión  $\text{Na}^+$ .

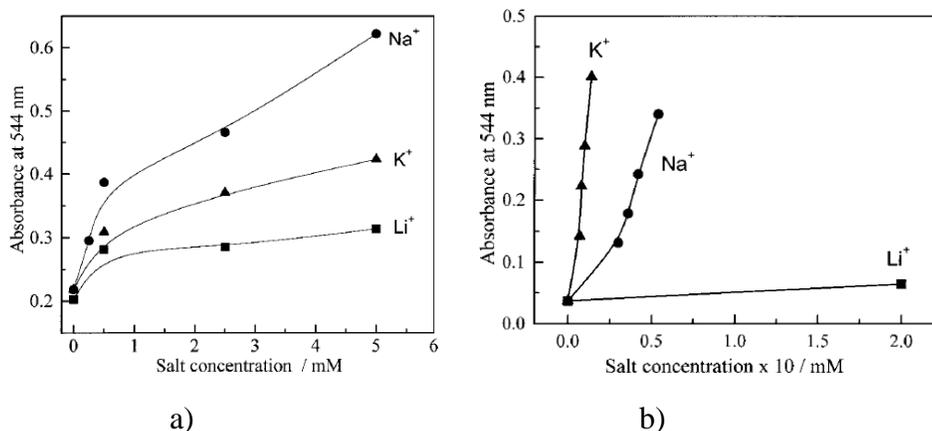


Figura 2.14 Variación de la absorbancia a 544 nm en función de la concentración de varias sales (●) $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ , (▲) $\text{KCF}_3\text{SO}_3$  y (■) $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  a temperatura ambiente en acetona para a) PT12C4 y b)PT15C5.

Los resultados obtenidos se deben a que los éteres corona forman complejos tipo sándwich, los cuales resultan ser más estables. Estos complejos tienen una relación de 2:1 éter corona:catión, por lo que en este caso el catión debe ser más grande, para interactuar con las dos cavidades de los éteres corona.

Otro aspecto interesante de estos polímeros es que en solución, en este caso de acetona, no se encuentran en una conformación planar ya que presentan un espectro de absorción con una banda a 444 nm, y al adicionar diferentes cationes a la solución el máximo de absorción se desplaza a 544 nm, lo cual implica que la planaridad aumenta. Estos cambios también son originados por los complejos tipo sándwich que forman los éteres corona con los cationes metálicos ya que al originarse estos complejos, inducen la planaridad de la cadena principal para poder formarse dicho complejo.

Un último ejemplo de politiofenos que presenta ionocromismo es el poli(3-oligo(oxietilen)-4-metiltiofeno)<sup>48</sup> al cual se le hizo un estudio de sus propiedades electroquímicas (figura 2.15).

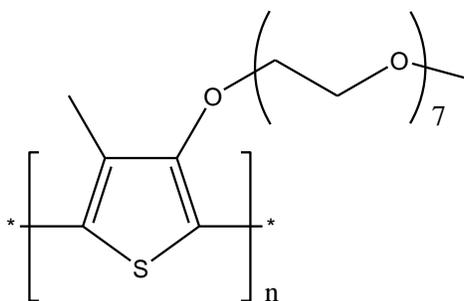


Figura 2.15 Poli(3-oligo(oxietilen)-4-metiltiofeno

El estudio de las pruebas electroquímica se realizó en la forma de película la cual se adicionó a la superficie de un electrodo de Pt por la técnica de casting. En los diferentes voltagramas que se obtuvieron (figura 2.16), se observan las propiedades ionocrómicas ocasionadas por el cambio conformacional de la cadena principal.

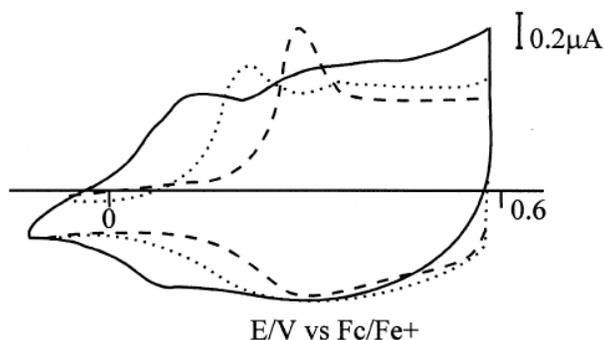


Figura 2.16 Voltamperograma para una película de PT350 obtenida por casting sobre un disco de Pt en 0.2 M Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/acetonitrilo, con diferentes concentraciones de sodio, sin Na<sup>+</sup> (\_\_\_), con 4.36x10<sup>-3</sup> de Na<sup>+</sup> (.....) y con 3.98 x 10<sup>-2</sup> de Na<sup>+</sup> (----)

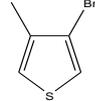
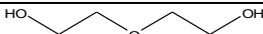
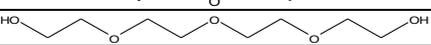
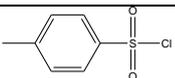
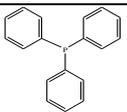
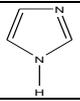
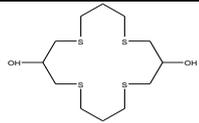
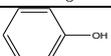
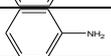
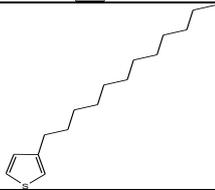
La adición de iones metálicos produce una desviación anódica de los picos redox y un cambio en la forma del voltograma, estos cambios concuerdan con los resultados esperados de las propiedades redox, ya que a menor conjugación, el pico de oxidación es más definido.

Con esto observamos que los cambios conformacionales no nada más producen cambios en el espectro de absorción UV-vis, sino también en el espectro de fluorescencia y en los potenciales de oxidación, y esto permite tener una manera más amplia y precisa de identificar un estímulo externo por medio de estas propiedades.

## 3.1. Materiales

Todos los reactivos fueron obtenidos de Aldrich y se utilizaron tal y como se recibieron y se encuentran descritos en la tabla 3.1, la cual engloba las características de cada uno de ellos. Todos los disolventes utilizados también se utilizaron como se recibieron, excepto el cloroformo, el cual fue destilado y secado con  $\text{CaH}_2$ .

Tabla 3.1 Reactivos.

Reactivo	Nombre	Pureza
	3-Bromo-4-metil-tiofeno	95 %
	Dietilenglicol	99%
	Tetraetilenglicol	99%
Na(s)	Sodio	>99%
CuBr	Bromuro de Cobre (I)	99.999%
	Cloruro de Tosilo	≥99%
NaI	Ioduro de Sodio	99+ %
	Trifenilfosina	99%
	Imidazol	≥99%
$\text{I}_2$	Iodo	≥99.8%
	1,5,9,13-tetratiaciclohexadecano-3,11-diol	96% Mezcla de Cis y Trans
$\text{K}_2\text{CO}_3$	Carbonato de potasio anhidro	99.9%
KI	Ioduro de Potasio	99%
$\text{FeCl}_3$	Cloruro Férrico anhidro	97%
KOH	Hidróxido de Potasio	99.99%
$\text{CH}_3\text{I}$	Iodo metano	99%
	Fenol	≥99%
	Anilina	99%
	3-Dodeciltiofeno	97%
$\text{NaNO}_2$	Nitrito de Sodio	≥99.99%

## 3.2. Síntesis

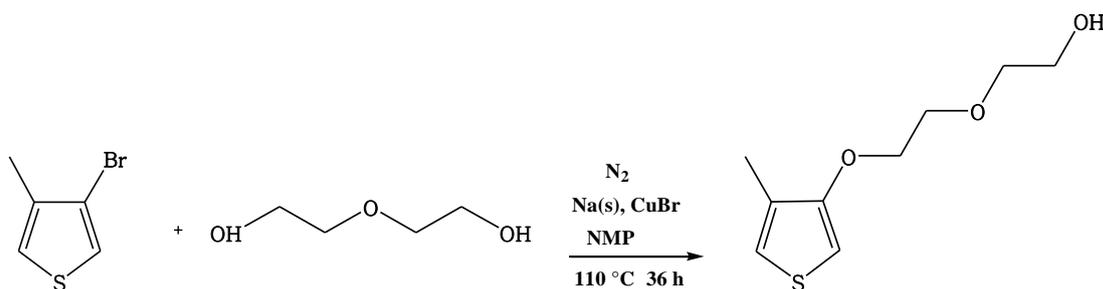
### Síntesis de 3-(dietoxi)-4-metiltiofeno (1a)

En un matraz de dos bocas de 100 mL bajo atmósfera de  $N_2$ , se adicionaron 9.03 mL (100 mmol, 10.66 g) de dietilenglicol y 0.69 g (30 mmol) de Na(s), se dejó agitando durante 3 horas y se mezcló con una disolución de 2.00 g (11.2 mmol) de 3-bromo-4-metiltiofeno, 1.93 g (13.44 mmol) de CuBr y 12 mL de N-metil-2-pirrolidiona (NMP) previamente preparada, la mezcla fue calentada a  $110^\circ C$  durante 36 h. La disolución se dejó enfriar a temperatura ambiente, fue filtrada en un embudo Buchner, y después se extrajo con éter etílico.

El producto se purificó por columna de sílica gel utilizando una mezcla acetato de etilo: hexano 70:30 en volumen como eluente. Se obtuvieron 1.312 g (6.49 mmol, 58% de rendimiento)

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ , 400 MHz, ppm): 2.11 (s, 1H), 3.68 (t, 2H), 3.76 (t, 2H), 3.88 (t, 2H), 4.12 (t, 2H), 6.18 (d, 1H), 6.84 (m, 1H)

$^{13}C$  RMN ( $CDCl_3$ , 100 MHz, ppm): 12.7, 61.8, 69.6, 69.7, 72.6, 96.7, 120.1, 129.1, 155.8.

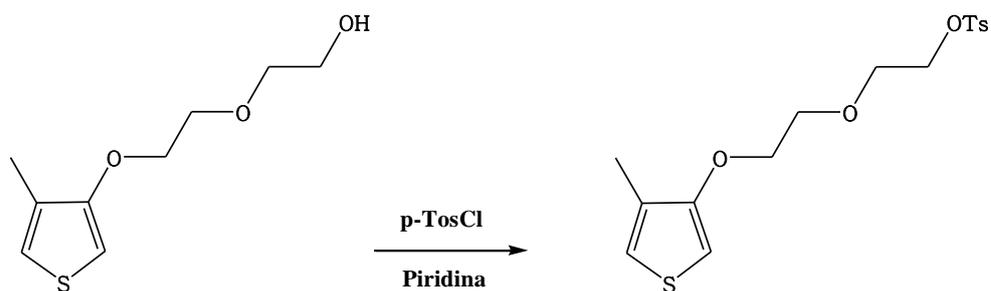


### Síntesis de 3-(dietoxi)-4-metiltiofeno tosilado

A un matraz de bola en baño de hielo y sal, se adicionaron 0.500 g (2.475 mmol) de 3-(dietoxi)-4-metiltiofeno, 5 mL de Piridina, y 0.472 g (2.475 mmol) de cloruro de p-toluensulfonilo y se comenzó a agitar.

Una vez disuelto todo, alrededor de unos 10 minutos, el matraz se dejó en refrigeración toda la noche. Después se adicionaron 90 mL de una mezcla de Agua/ $HCl_{(conc.)}$  en relación volumétrica 2:1, se filtró en un embudo Buchner, el precipitado se lavó con agua y se dejó secar a vacío.

IR (KBr pastilla,  $cm^{-1}$ ): 3113, 2912, 1598, 1562, 1473, 1446, 1355, 1211, 1188, 1064, 1016, 846, 813.



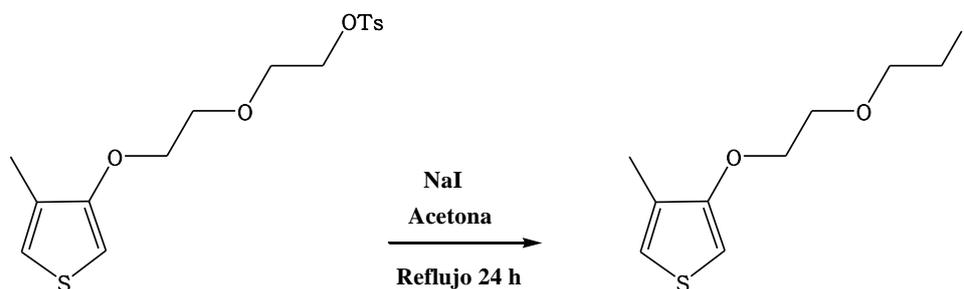
### Síntesis de 3-(((2-iodoetil)etoxi)oxi)-4-metiltiofeno) (2a)

A una solución de NaI saturada, previamente preparada en un matraz redondo con 6 g (40 mmol) de NaI en 12 mL de Acetona, se adicionaron 0.405 g (1.137 mmol) de 3-((di-etoxi)-4-metiltiofeno tosilado, la mezcla se colocó a reflujo con agitación constante durante 24 h.

Después se evaporó el disolvente y el residuo se disolvió en diclorometano, para posteriormente lavarlo con agua, la fase orgánica se secó con sulfato de magnesio, se filtró y se concentró en el rotavapor, para obtener 0.142 g (0.455 mmol, 40 % de rendimiento) de un aceite amarillo como producto final.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm): 2.13 (s, 3H), 3.28–3.31 (t, 2H), 3.83–3.89 (m, 4H), 4.11–4.13 (t, 2H), 6.19 (d, 1H), 6.83 (m, 1H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm): 3.1, 12.9, 69.5, 69.8, 72.3, 96.8, 120.2, 129.3, 155.9.



### Síntesis de 3-(((2-Iodoetil)etoxi)oxi)-4-metiltiofeno) a partir de 3-(dietoxi)-4-metiltiofeno (2a)

En una matraz redondo con 4 mL de diclorometano, se adicionaron 0.393 g (1.5 mmol) de trifenilfosfina, 0.102 g (1.5 mmol) de imidazol y 0.381 g (1.5 mmol) de iodo bajo atmósfera inerte de Argón.

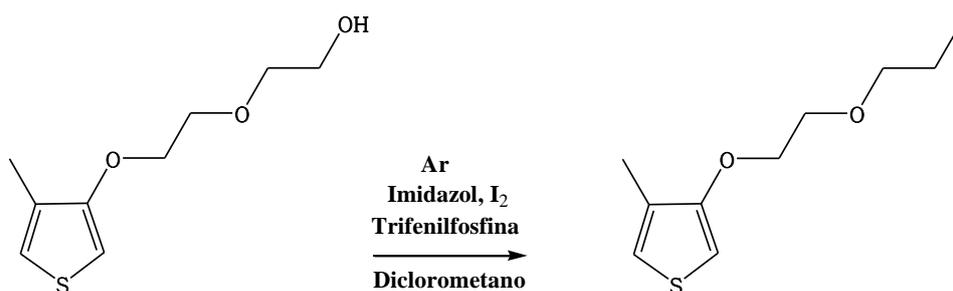
En otro matraz se preparó una solución de 3-dietoxi-4-metiltiofeno (0.202 g, 1 mmol) en 1 mL de diclorometano, la cual se mezcló con la primera solución preparada, se dejó agitando a temperatura ambiente en atmósfera inerte.

Se tomaron alícuotas de la solución cada media hora para monitorear la reacción por cromatografía. La reacción duró 3 h.

Una vez terminada la reacción, la mezcla se lavó con agua para eliminar las sales, se secó con sulfato de magnesio y la solución se hizo pasar a través de una columna de sílica gel, utilizando hexano/acetato de etilo (80:20) como eluyente. Se obtuvieron 0.234 g (0.75 mmol, 75 % de rendimiento) de un aceite amarillo.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm): 2.13 (s, 3H), 3.28-3.31 (t, 2H), 3.83-3.89 (m, 4H), 4.11-4.13 (t, 2H), 6.19 (d, 1H), 6.83 (m, 1H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm): 3.1, 12.9, 69.5, 69.8, 72.3, 96.8, 120.2, 129.3, 155.9.



### Síntesis de 3-(((2-(1,5,9,13-tetratiaciclohexadecano-11-ol))etoxi)oxi)-4-metiltiofeno) (3)

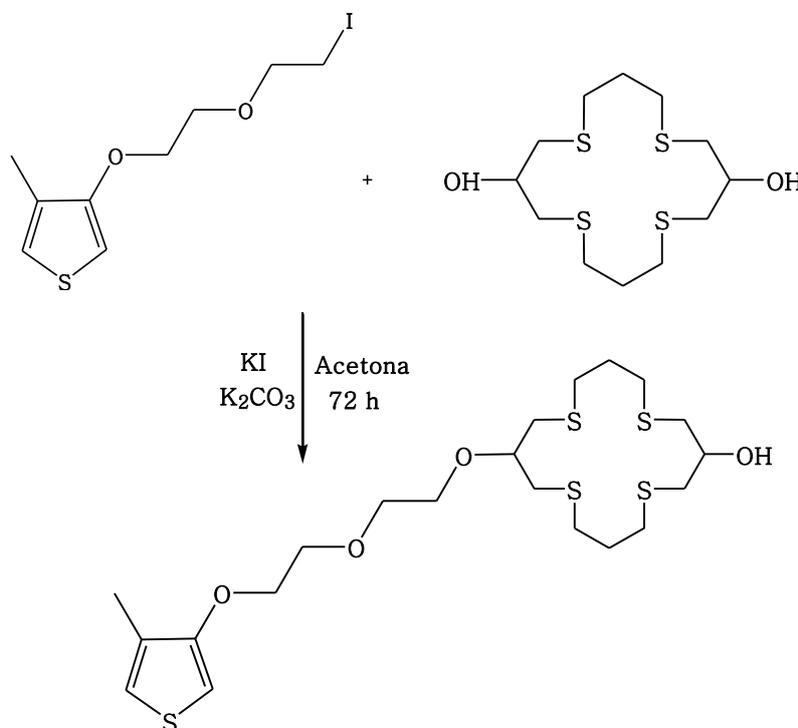
0.150 g (0.46 mmol) de 3-(iodoetoxi)-4-metiltiofeno y 0.170 g (0.57 mmol) de 1,5,9,13-tetratiaciclohexadecano-3,11-diol fueron adicionados a un matraz redondo con 6 mL de Acetona. Después se agregaron 0.173 g (1.25 mmol) de  $K_2CO_3$  anhidro y 0.0092 g (0.055 mmol) de KI. La mezcla se mantuvo a reflujo por 72 h con agitación constante.

La solución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se filtró en un embudo Buchner para eliminar las sales y se concentró en el rotavapor.

El concentrado se disolvió en cloroformo, se lavó con agua, se filtró y la fase orgánica; se secó con  $MgSO_4$ , se filtró una vez más. Se eliminó el disolvente para dar un aceite amarillo, se obtuvo 0.207 g (0.4048 mmol, 88% de rendimiento).

MS (FAB<sup>+</sup>) m/z 513 (M<sup>+</sup>, 10).

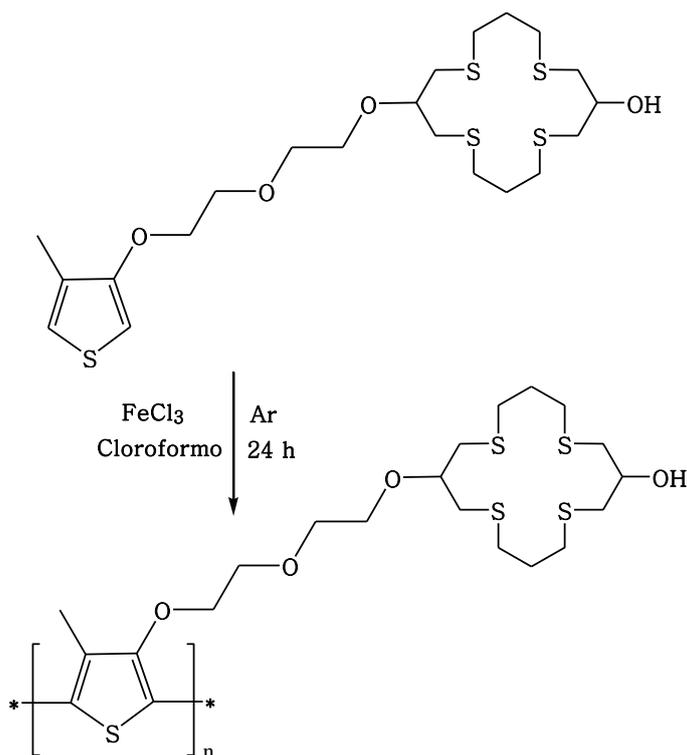
<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 1.69 (s, 1H), 1.89–1.98 (m, 4H), 2.11 (s, 3H), 2.61–2.75 (m, 8H), 2.79–2.81 (d, 4H), 2.84–2.86 (d, 4H), 2.94 (t, 2H), 3.28 (t, 2H), 3.82–3.89 (m, 4H), 4.12 (t, 2H), 6.18 (d, 1H), 6.82 (m, 1H).



### Síntesis de poli(3-(((2-(1,5,9,13-tetratiaclohexadecano-11-ol)) etoxi)oxi)-4-metiltiofeno)) (P1)

En un matraz redondo de 25 mL se adicionaron 0.254 g ( 1.563 mmol) de  $\text{FeCl}_3$ , y 5 mL de cloroformo previamente destilado, en atmósfera inerte, después se agregó gota a gota con un embudo de adición, una solución de 0.200 g (0.391 mmol) del monómero en 5 mL de cloroformo, la mezcla se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente por 24 h.

Una vez transcurrido ese tiempo el polímero se precipitó en 200 mL de metanol, se filtró y se secó. El polímero se redujo en una solución acuosa de hidróxido de amonio, este polímero resultó ser insoluble.

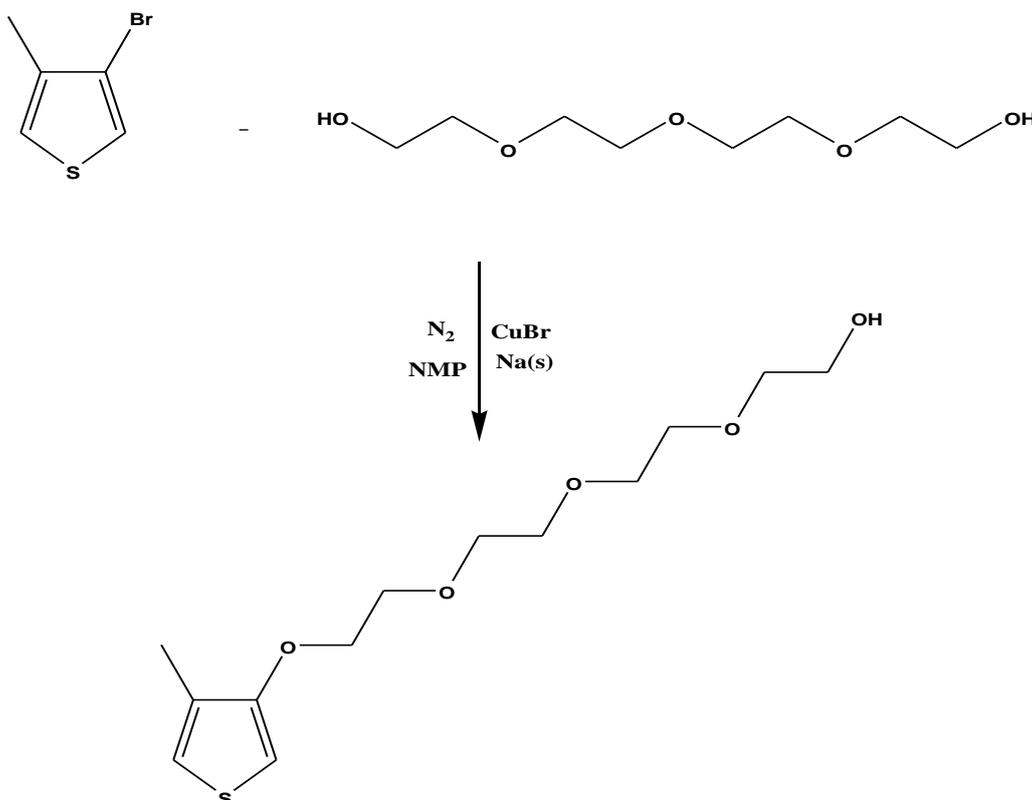


### Síntesis de 3-metil-4-tetraetoxitiofeno (1b)

Se preparó una solución de 2.01 g (11.4 mmol) de 3-bromo-4-metiltiofeno, 1.96 g (13.6 mmol) de CuBr y 12 mL de NMP. La mezcla fue adicionada a una solución previamente preparada de 20.43g (0.1 mmol) de tetraetilenglicol con 0.70g (30 mmol) de Na(s) la cual se dejó reaccionar por 3 horas para formar el alcóxido. La mezcla de reacción se dejó a 110 °C por 36 horas. La solución fue filtrada en un embudo Buchner, y el filtrado fue extraído con éter dietílico, secado con MgSO<sub>4</sub> y concentrado a vacío. El producto fue purificado en una columna de sílica gel utilizando acetato de etilo como eluyente. Se obtuvieron 1.388 g (4.78 mmol, 42 % de rendimiento) de un aceite amarillo claro.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 2.09 (s, 3H), 2.73 (OH), 3.58-3.61 (t, 2H), 3.66-3.75 (m, 10H), 3.84-3.86 (t, 2H), 4.09-4.12 (t, 2H), 6.17 (d, 1H), 6.81 (m, 1H).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ppm): 12.9, 61.8, 69.7, 69.8, 70.4, 70.7, 70.7, 70.9, 72.7, 96.7, 120.1, 129.2, 155.9.

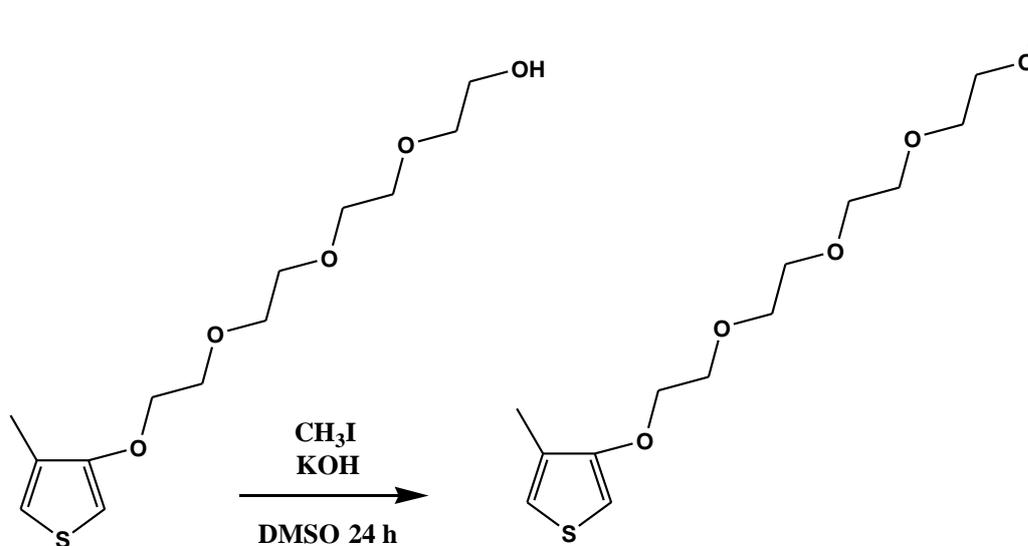


### Síntesis de 3-metil-tetra(oxietileno)oxi-4-metil-tiofeno (5)

En una matraz redondo de 15 mL se agregaron 0.130 g (0.45 mmol) de 3-metil-4-tetraetoxitiofeno, 0.126 g (2.24 mmol) de KOH y 7 mL de dimetilsulfóxido (DMSO). La mezcla se dejó agitando durante una hora para formar el alcoholato y posteriormente se adicionaron 0.573 g (4.03 mmol) de  $\text{CH}_3\text{I}$  y la mezcla se dejó reaccionando durante 24 horas con agitación constante. La solución fue filtrada y luego disuelta en agua para eliminar el DMSO, después el producto se extrajo con diclorometano, la fase orgánica fue secada con  $\text{MgSO}_4$  y se concentró utilizando el rotavapor. El producto fue purificado por una columna corta utilizando acetato de etilo como eluyente. Se obtuvo 0.091 g (0.299 mmol, 67 % de rendimiento) de un aceite amarillo.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm): 2.08 (s, 3H), 3.36 (s, 3H), 3.53 (t, 2H), 3.62–3.68 (m, 8H), 3.72 (t, 2H), 3.84 (t, 2H), 4.08 (t, 2H), 6.15 (d, 1H), 6.80 (m, 1H).

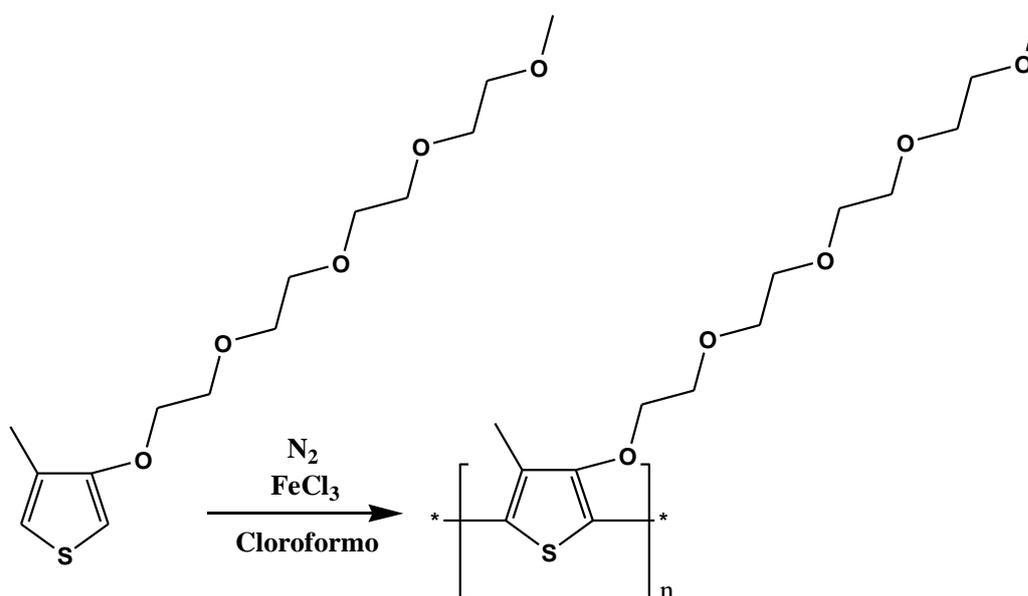
$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm): 12.9, 59.1, 69.7, 69.8, 70.62, 70.7 (2C), 70.8, 70.9, 72.0, 96.6, 120.0, 129.3, 155.9.



## Síntesis de poli(3-metiltetra(oxietileno)oxi-4-metiltiofeno) (P2)

En un matraz redondo de 25 mL se adicionaron 0.128 g (0.789 mmol) de  $\text{FeCl}_3$ , y 5 mL de cloroformo previamente destilado, en atmósfera inerte, después se agregó gota a gota con un embudo de adición, una solución de g 0.060 g (0.197 mmol) en 1 mL de cloroformo, la mezcla se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente por 24 h.

Una vez transcurrido ese tiempo el polímero se precipitó en 200 mL de metanol, se filtró y se secó.



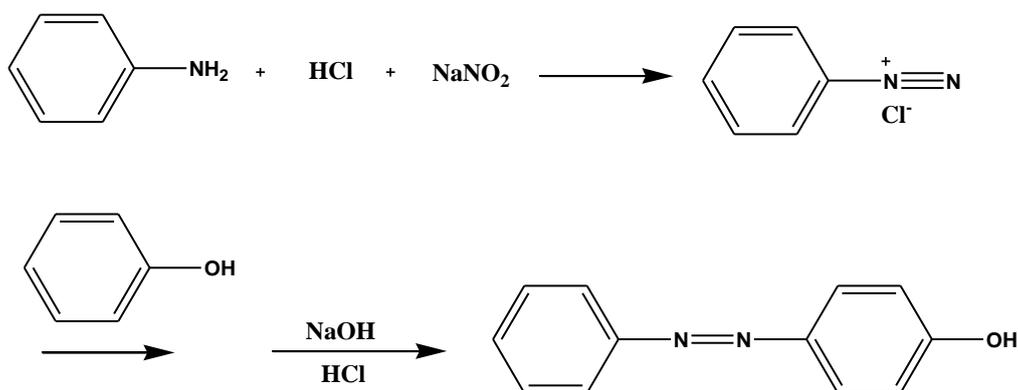
**Síntesis de 4-hidroxiarizobenceno (4)**

0.700 g (7.51 mmol) de anilina se disolvieron en una mezcla de 2.5 mL de H<sub>2</sub>O y 2.5 mL de HCl<sub>(conc)</sub>. La mezcla fue enfriada en un baño de hielo con sal hasta obtener una temperatura entre 0 y 5 °C con agitación. Después, se adicionó una disolución fría de 1.85 g (26.81 mmol) de NaNO<sub>2</sub> en 4 mL de agua hasta que la solución se volvió neutral. Se preparó una solución de 0.69 g (7.33 mmol) de fenol en una solución de 1.50 g de NaOH en agua y se puso a enfriar. La solución diazoada fue lentamente adicionada a la mezcla fría de fenol. Posteriormente, se agregó HCl concentrado hasta que la mezcla se volvió fuertemente ácida. El precipitado fue filtrado y lavado con agua para eliminar la acidez. El producto fue recrystalizado en una mezcla de metanol y agua (50:50). Se obtuvieron 1.161g (5.864 mmol, 80 % de rendimiento) de un sólido naranja.

M<sub>p</sub>: 155–157 °C.

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 5.41 (s, OH), 6.94 (d, 2H), 7.45–7.53 (m, 3H), 7.87–7.90 (m, 4H).

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz, ppm): 115.8 (2C), 122.6 (2C), 125.0 (2C), 129.1 (2C), 130.5, 147.2, 152.7, 158.2.

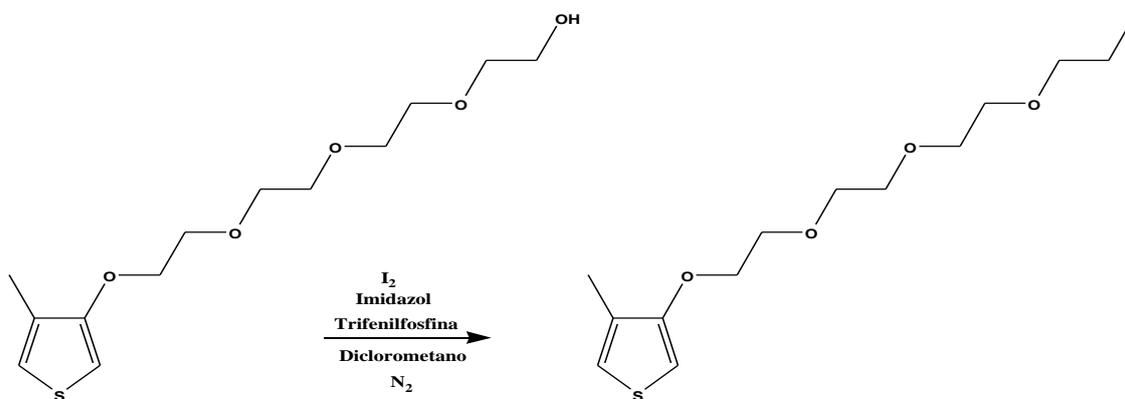


## Síntesis de 3-(((2-Iodoetil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno) (2b)

En un matraz redondo con 5 mL de diclorometano, se adicionaron 0.393 g (1.5 mmol) de trifenilfosfina, 0.102 g (1.5 mmol) de imidazol y 0.381 mg (1.5 mmol) de yodo bajo atmósfera inerte de argón. En otro matraz, se preparó una solución de 3-tetraetoxi-4-metiltiofeno (0.290 g, 1 mmol) en 1 mL de diclorometano anhidro, la cual se mezcló con la primera solución preparada, se dejó agitando a temperatura ambiente bajo atmósfera inerte. Se tomaron alícuotas de la solución cada media hora para monitorear la reacción por cromatografía. La reacción se completó en 3 h. Una vez terminada la reacción, la solución se lavo con agua para eliminar las sales, la fase orgánica se secó con  $\text{MgSO}_4$  y se concentro a vacío. La solución se hizo pasar a través de una columna de sílica gel, utilizando hexano/acetato de etilo 80/20 como eluente. Después se combinaron las fracciones que contenían el producto. Se obtuvo 0.284 g (0.72 mmol, 72% de rendimiento) de un aceite ligeramente amarillento.

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm): 2.09 (s, 3H), 3.23–3.26 (t, 2H), 3.66–3.69 (m, 6H), 3.72–3.76 (m, 4H), 3.85–3.87 (t, 2H), 4.09–4.12 (t, 2H), 6.17 (d, 1H), 6.81 (m, 1H).

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz, ppm): 3.1, 12.9, 69.8, 69.8, 70.4, 70.8, 70.9, 71.0, 72.1, 96.7, 120.1, 129.3, 156.0.



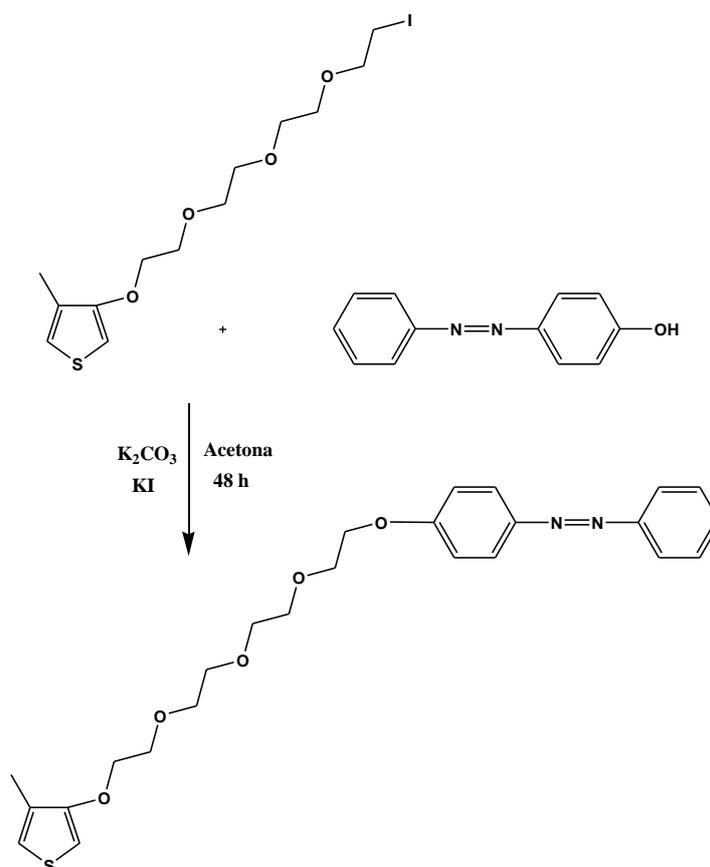
**Síntesis de 3-((((4-fenil)azo)fenoxi)etil)trietiloxi)-4-metiltiofeno (6)**

En una matraz redondo de 15 mL se adicionaron 0.211 g (0.53 mmol) de 3-(((2-iodoetil)trietoxi)oxi)-4-metiltiofeno, 0.149 g (0.75 mmol) de azobenceno y 6 mL de acetona. Después se agregaron 0.164 g (1.19 mmol) de  $K_2CO_3$  y 0.010 g (0.06 mmol) de KI, y se llevo la mezcla a reflujo durante 48 horas con agitación constante. Después se dejó enfriar la solución hasta temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a presión reducida, el producto fue disuelto en diclorometano y lavado con agua para eliminar las sales. El producto se purificó en una pequeña columna, utilizando una mezcla de acetato de etilo/hexano 50:50 en proporción volumétrica como eluyente.

Se obtuvieron 0.220 g (89 % de rendimiento) de una aceite anaranjado intenso.

$^1H$  RMN ( $CDCl_3$ , 400 MHz, ppm): 2.10 (s, 3H), 3.70-3.76 (m, 8H), 3.86-3.91 (m, 4H), 4.09 (t, 2H), 4.21 (t, 2H), 6.16 (d, 1H), 6.82 (m, 1H), 7.04 (d, 2H), 7.44-7.53 (m, 3H), 7.87-7.93 (m, 4H).

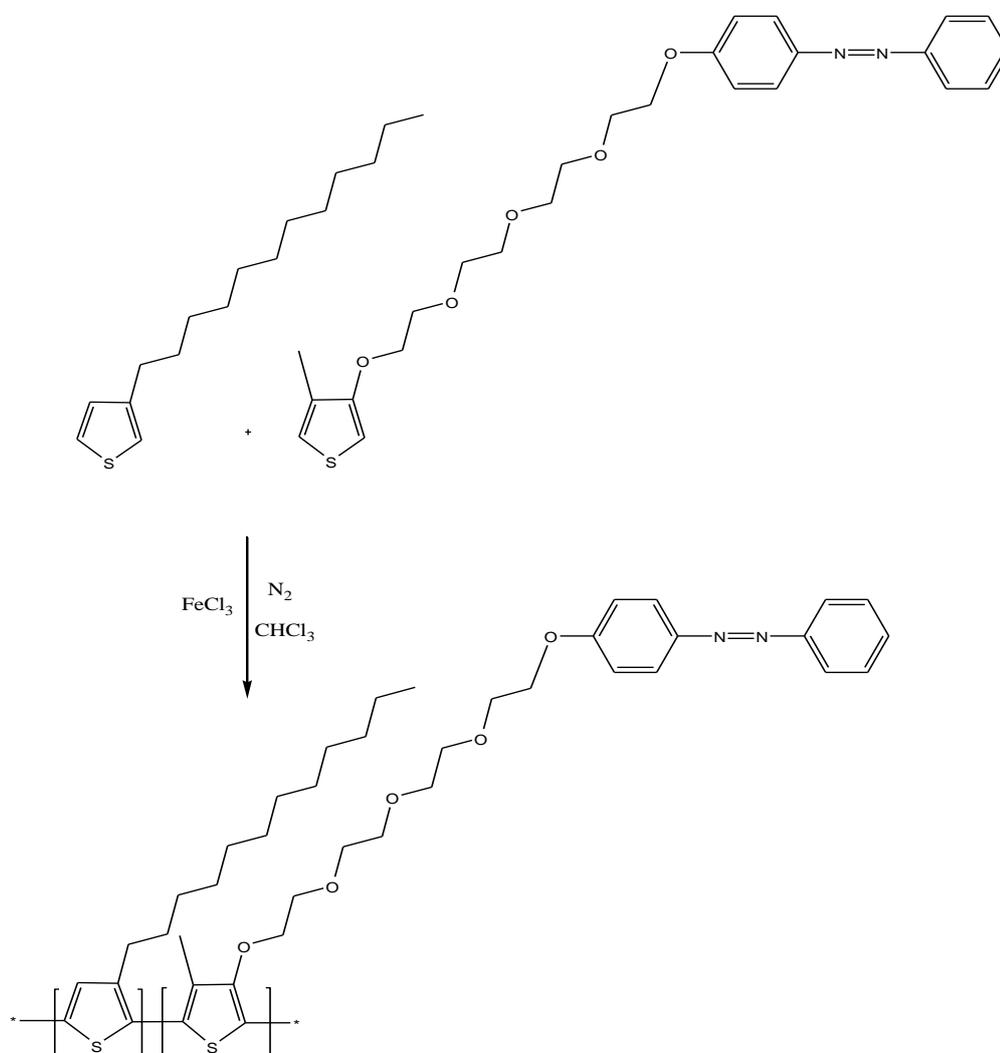
$^{13}C$  RMN ( $CDCl_3$ , 100 MHz, ppm): 12.9, 67.9, 69.8 (2C), 69.9, 70.9, 70.9, 71.1 (2C), 96.7, 115.0 (2C), 120.1, 122.7 (2C), 124.9 (2C), 129.2 (2C), 129.3, 130.6, 147.3, 152.9, 156.0.



### Síntesis del copolímero de 3-Dodeciltiofeno y 3-((((4-fenil)azo)fenoxi)etil)trietiloxi)-4-metiltiofeno (CP2)

En un matraz redondo de 25 mL se adicionaron 0.248 g (1.531 mmol) de  $\text{FeCl}_3$ , y 3 mL de cloroformo previamente destilado, bajo atmósfera inerte. Después se adicionaron simultáneamente gota a gota con un embudo de adición, una solución de 0.65 g (0.255 mmol) de 3-dodeciltiofeno en 1 mL de cloroformo y 0.60 g (0.127 mmol) de 3-((((4-fenil)azo)fenoxi)etil)trietiloxi)-4-metiltiofeno en 1 mL de cloroformo en el otro embudo de adición. La mezcla se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente durante 1 h.

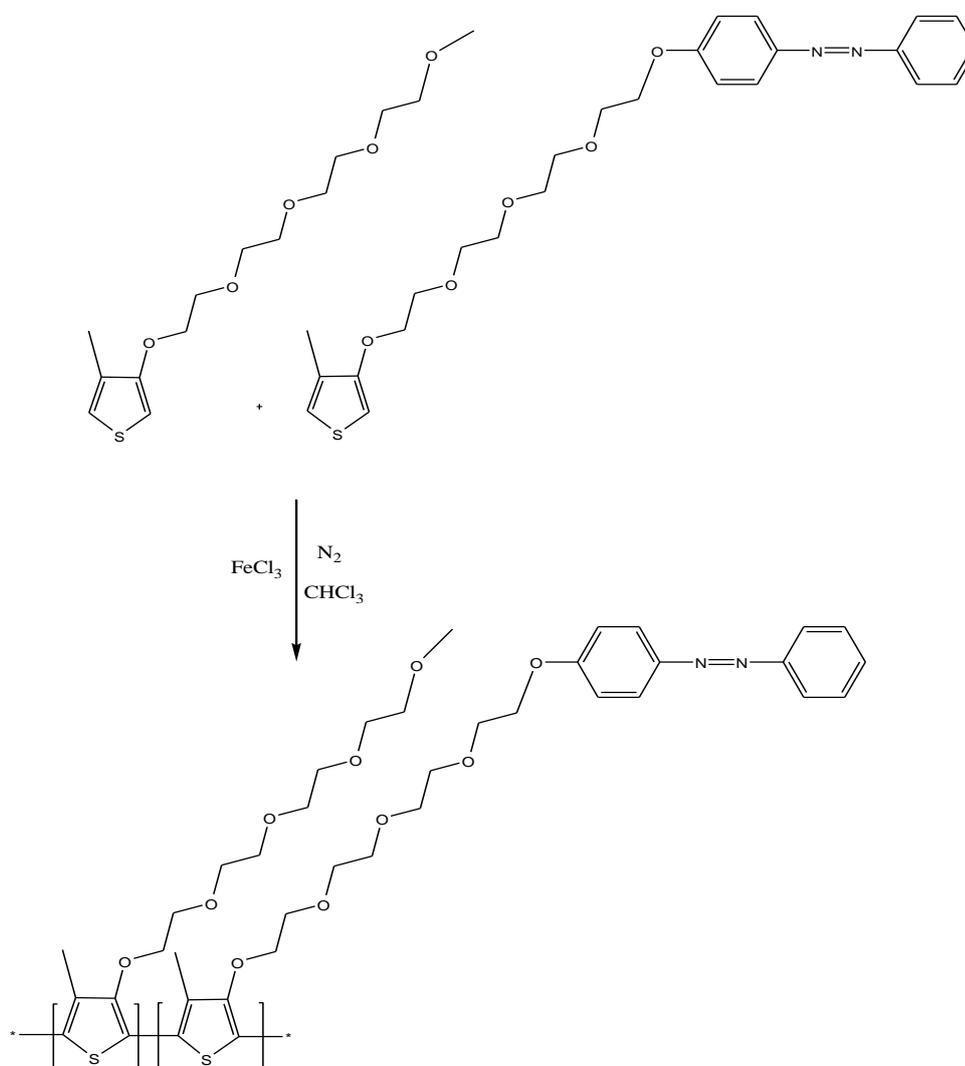
Una vez transcurrido ese tiempo el polímero se precipitó en 200 mL de metanol, se filtró y se secó. Se obtuvo un polímero negro rojizo, el cual fue soluble en cloroformo y tetrahidrofurano.



### Síntesis del copolímero de 3-metiltetra(oxietileno)oxi-4-metiltiofeno y 3-((((4-fenil)azo)fenoxi)etil)trietiloxi-4-metiltiofeno (CP1)

En un matraz redondo de 25 mL se adicionaron 0.248 g (1.531 mmol) de  $\text{FeCl}_3$ , y 3 mL de cloroformo previamente destilado, en atmósfera inerte, después se adicionaron simultáneamente gota a gota con un embudo de adición, una solución de 0.78 g (0.255 mmol) de 3-metiltetra(oxietileno)oxi-4-metiltiofeno en 1 mL de cloroformo de en un embudo de adición y 0.60 g (0.127 mmol) de 3-((((4-fenil)azo)fenoxi)etil)trietiloxi-4-metiltiofeno en 1 mL de cloroformo en otro embudo de adición. La mezcla se mantuvo con agitación constante a temperatura ambiente durante 1 h.

Una vez transcurrido ese tiempo el polímero se precipitó en 200 mL de metanol, se filtró y se secó. Se obtuvo un polímero negro soluble en cloroformo y tetrahidrofurano.



### 3.3. Caracterización

**Espectroscopia de Masas.** Los espectros de masas se obtuvieron utilizando un espectrómetro de masas marca LECO Pegasus III.

**Infrarrojo (FT-IR).** Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo Bruker Equinos 55 en modo de transmitancia, usando pastilla de KBr para productos sólidos.

**Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .** Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fueron obtenidos con un equipo Bruker Avance 400, usando parámetros de adquisición estándares. Todas las muestras fueron disueltas en cloroformo deuterado y los espectros se obtuvieron operando a una frecuencia de 400 MHz para  $^1\text{H}$  y 100 MHz para  $^{13}\text{C}$ .

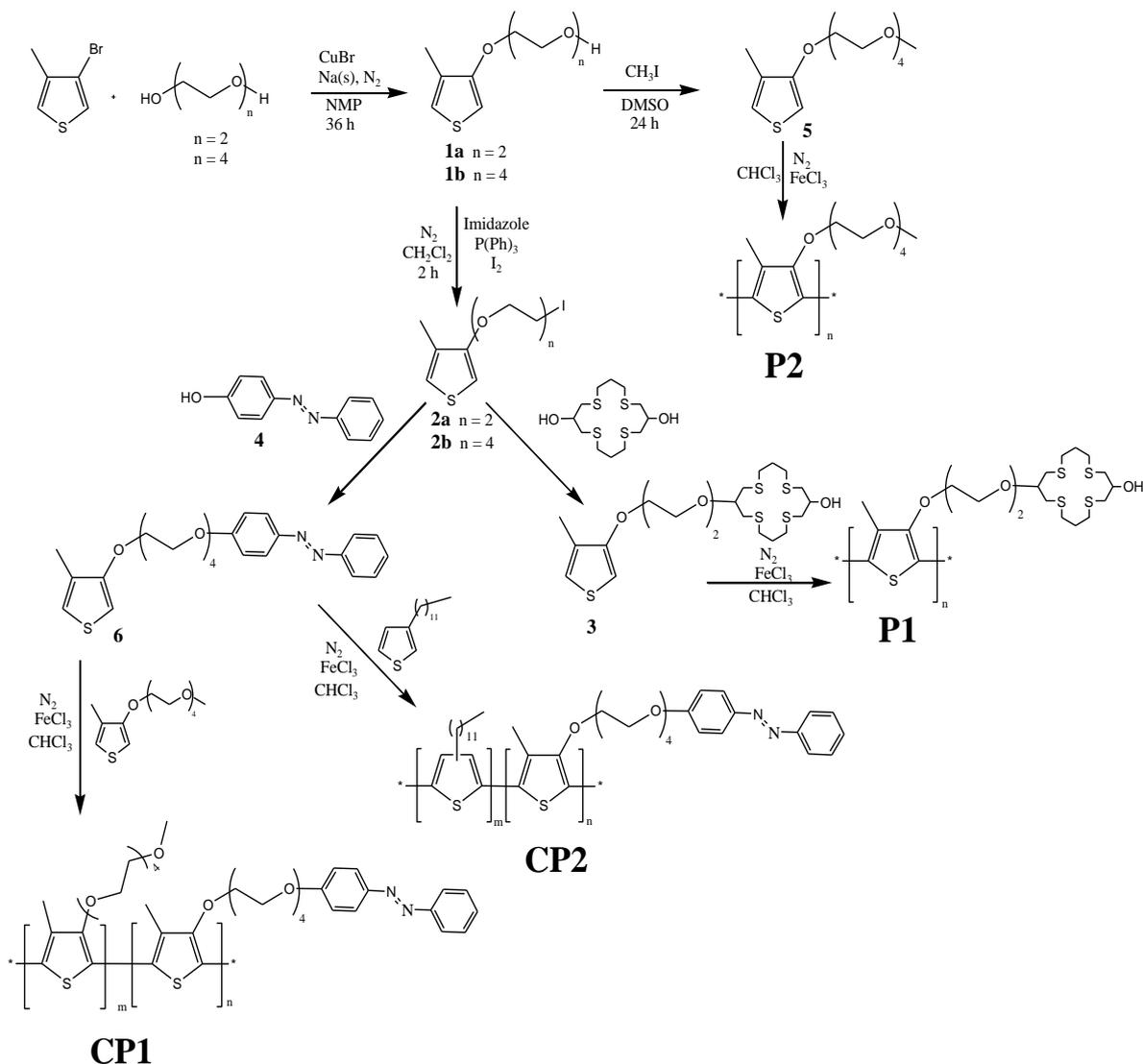
**Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).** Los termogramas de DSC, se obtuvieron en un equipo TA Instruments modelo 2910, a una velocidad de calentamiento de 5°C/minuto, bajo atmósfera de nitrógeno.

**Análisis Termogravimétrico (TGA).** Para el análisis de las propiedades térmicas se usó un analizador termogravimétrico de TA Instruments modelo 2950. La adquisición de los datos se llevó a cabo en flujo de nitrógeno gaseoso a una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto.

**Espectroscopia de Absorción.** Los espectros de absorción fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca UNICAM.

**Cromatografía de permeación en gel (GPC).** Los pesos moleculares de los polímeros fueron obtenidos en un equipo Waters Alliance 2695 con detector de índice de refracción 2414, con un banco de columnas HSP-Gel HR MBL con un flujo de 0.5 ml/min a 35 °C. Los estándares fueron de poliestireno y el software utilizado es marca empower. Las muestras se prepararon utilizando tetrahidrofurano (THF) grado HPLC como disolvente.

## 4.1 Síntesis de los monómeros y polímeros.



Esquema 5 Síntesis de los monómeros y polímeros.

En el esquema 5 se muestra el esquema de síntesis que describe la ruta sintética general de los monómeros y polímeros preparados presente trabajo. Primeramente, se sintetizó el 3-dietilenoxi-4-metiltiofeno (**1a**) por medio de una sustitución nucleofílica aromática a partir del alcoholato formado con dietilenglicol y Na(s), con el 3-bromo-4-metiltiofeno en N-metil-2-pirrolidiona a reflujo por 36 horas. El 3-tetraetoxi-4-metiltiofeno (**1b**) fue sintetizado de la misma manera que el compuesto **1a**. Una vez sintetizados estos compuestos se yodaron en presencia de trifenilfosfina, imidazol y yodo en diclorometano bajo atmósfera inerte durante 3 horas para formar los compuestos **2a** y **2b** respectivamente. Este método es más eficiente en cuanto a tiempo

y rendimiento en comparación con la ruta que se emplea generalmente que consiste primero tosilar o mesilar el 3-alcoxi-4-metiltiofeno y posteriormente yodarlo utilizando NaI.

El compuesto 2a se utilizó para la obtención del primer monómero (3) por medio de una sustitución nucleofílica utilizando el 1,5,9,13-tetratiaciclohexadecano-3,11-diol como nucleófilo atacante. Este monómero se sintetizó con la finalidad de polimerizarlo y obtener un polímero que presentara efectos ionocrómicos en presencia de iones metálicos pesados.

Además, se sintetizó un monómero con una unidad de azobenceno (6) el cual se ha visto presenta fenómenos fotocromitos. El problema de estos polímeros es que no resultan ser muy solubles por lo que se copolimerizó este monómero en presencia de dos diferente comonómeros para estudiar cual de ellos producía un copolímero con mayor regioregularidad, y por consiguiente una mayor longitud de conjugación en la cadena principal (copolímeros CP1 y CP2). Los comonómeros empleados en la copolimerización fueron el 3-dodeciltiofeno el cual es de los más utilizados y se sintetizó el otro comonómero el 3-metil-4-tetraetilenoximetiltiofeno con el grupo OH metilado para darle una alta solubilidad (5), lo cual se confirmó homopolimerizándolo antes de implementarlo en la copolimerización.

## 4.2 Caracterización de los polímeros.

Este estudio se enfoca a la síntesis y caracterización de nuevos politiofenos funcionalizados con diferentes unidades de reconocimiento en donde se pretende estudiar, por una parte, si es posible la obtención de politiofenos funcionalizados con tioéteres corona por el método de polimerización oxidativa, y por otra sintetizar nuevos copolímeros de politiofenos funcionalizados con azobenceno con una mejor regioregularidad que los que se han sintetizado, para obtener no sólo la mayor sensibilidad posible a los cambios crómicos, sino para utilizar la menor cantidad de comonómero con una unidad específica de reconocimiento a un estímulo externo.

El primer paso fue sintetizar los monómeros partiendo de 3-bromo-4-metiltiofeno, al cual por medio de una sustitución nucleofílica se sustituyó el bromo por una cadena de dietilenglicol, el producto obtenido (3-dietilenoxi-4-metiltiofeno) es un aceite amarillo con un 58% de rendimiento, la estructura química del producto fue confirmada por resonancia magnética nuclear (RMN).

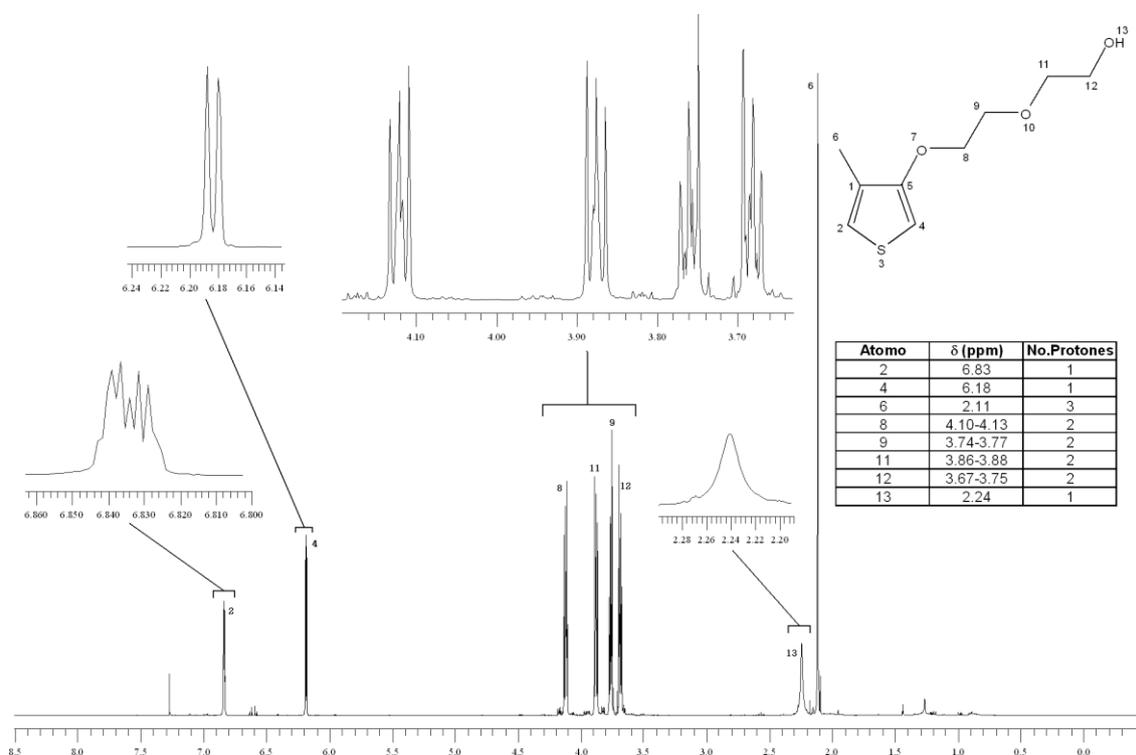


Figura 1 Espectro de  $^1\text{H}$  de 3-dietoxi-4-metiltiofeno.

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del 3-dietilenoxi-4-metilfeno se muestra en la figura 1, en la cual se ven claramente las señales de los dos protones del tiofeno en posiciones 2 y 4 a 6.83 ppm y 6.18 ppm, así, como las señales correspondientes a la cadena de dietilenglicol, entre 3.75 ppm y 4.13 ppm, el grupo metilo en la posición □ del anillo de tiofeno aparece a 2.11 ppm y la señal correspondiente al OH, la cual es una señal ancha característica de este grupo a 2.24 ppm.

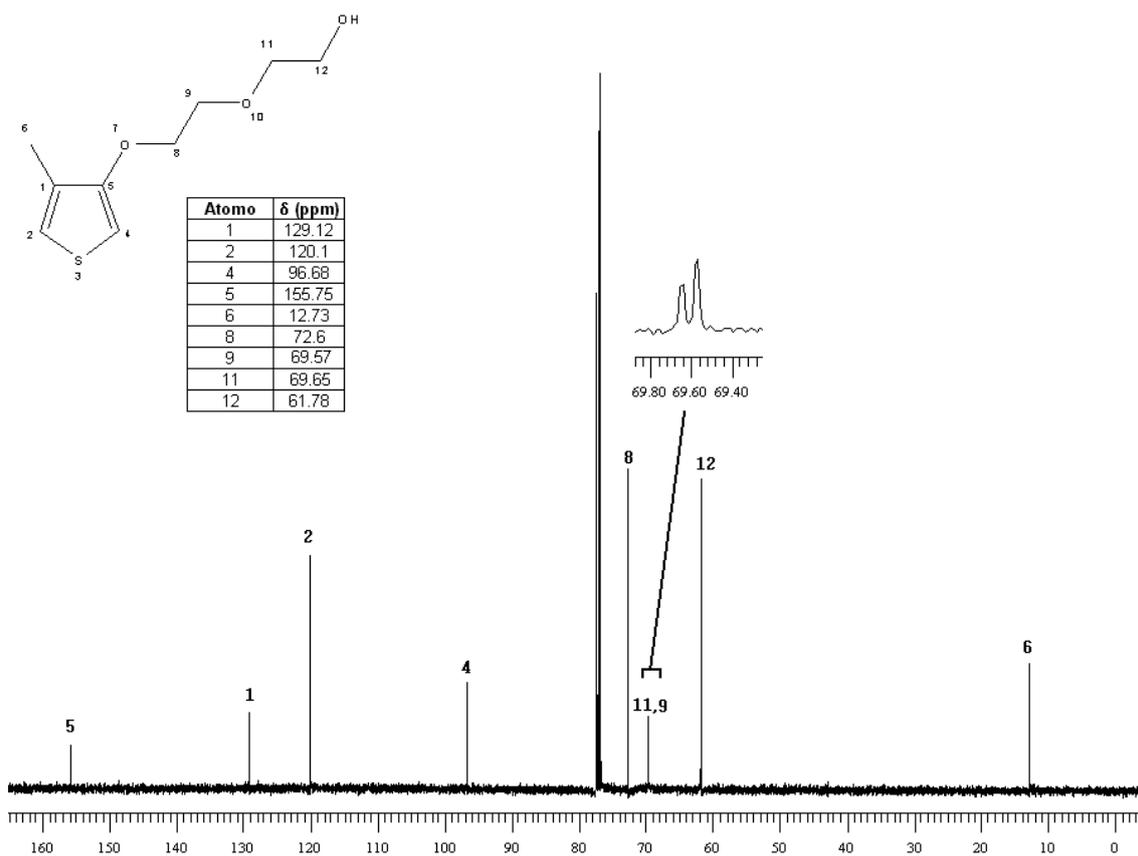


Figura 2 Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 3-dietoxi-4-metilfeno.

En la figura 2 se muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de este producto, en el cual se observan las 4 señales correspondientes al anillo aromático a 155.75 ppm, 129.12 ppm, 120.10 ppm y 96.68 ppm. También, se ven las 4 señales correspondientes a los átomos de carbono de la cadena de dietilenglicol entre 72.6 ppm y 61.78 ppm, así como la del metilo en la posición □ del anillo en 12.73 ppm.

El siguiente paso para poder incorporar una unidad de reconocimiento en la cadena de etilenglicol es tosilar el alcohol, para después convertirlo en el yoduro de alquilo correspondiente. La tosilación se lleva a cabo con buen rendimiento (90 %) y el

compuesto se ve claramente en el espectro de FTIR, en donde la banda característica del OH a  $3500\text{ cm}^{-1}$  desaparece por completo.

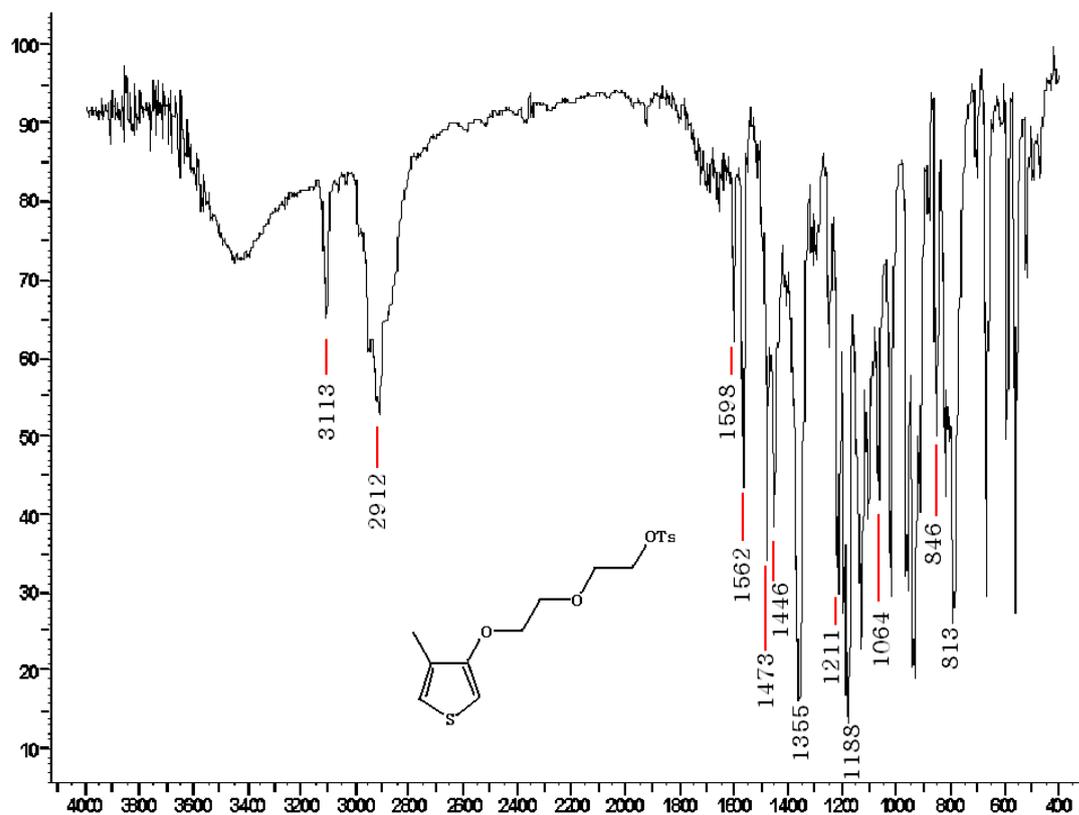


Figura 3 Espectro de infrarrojo de 3-dietoxi-4-metiltiéfeno tosilado.

En la figura 3 se muestra el espectro de infrarrojo del 3-dietilenoxi-4-metiltiéfeno tosilado en el cual se pueden observar las bandas características de la parte aromática en  $1598\text{ cm}^{-1}$  y  $1562\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$ , str), también en  $3113\text{ cm}^{-1}$  la señal del doble enlace ( $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ , bond), la banda de  $1188\text{ cm}^{-1}$  y  $1211\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo éter  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$  y por último la banda característica de los carbonos saturados  $-\text{CH}_2-$  a  $2912\text{ cm}^{-1}$ .

Después de obtener el tosilato correspondiente sigue la iodación utilizando NaI en acetona a reflujo por 24 hr. El rendimiento de esta reacción es muy bajo (40 %). El producto es un aceite amarillo. En vista de que el proceso de tosilación y iodación es largo y el rendimiento de este último no es muy bueno, se realizó una iodación directa a partir del alcohol utilizando el método de Lange<sup>49</sup>. Esta reacción se lleva a cabo en 3 h. y se obtiene un rendimiento del 75% aproximadamente. Por lo que utilizando este método no solo se obtiene casi el doble de rendimiento, sino que se hace en muy poco tiempo.

El espectro de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del producto iodado se muestra en las figuras 4 y 5 respectivamente. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN podemos observar que la señal del  $\text{CH}_2$  vecino al grupo OH en el 3-dietilenoxi-4-metilfeno, se desplaza de 3.67 ppm a 3.27 ppm, debido a que el átomo de yodo es menos electronegativo que el átomo de oxígeno por lo que los protones del carbono vecino al halógeno quedan más protegidos que si tuvieran de vecino al grupo OH.

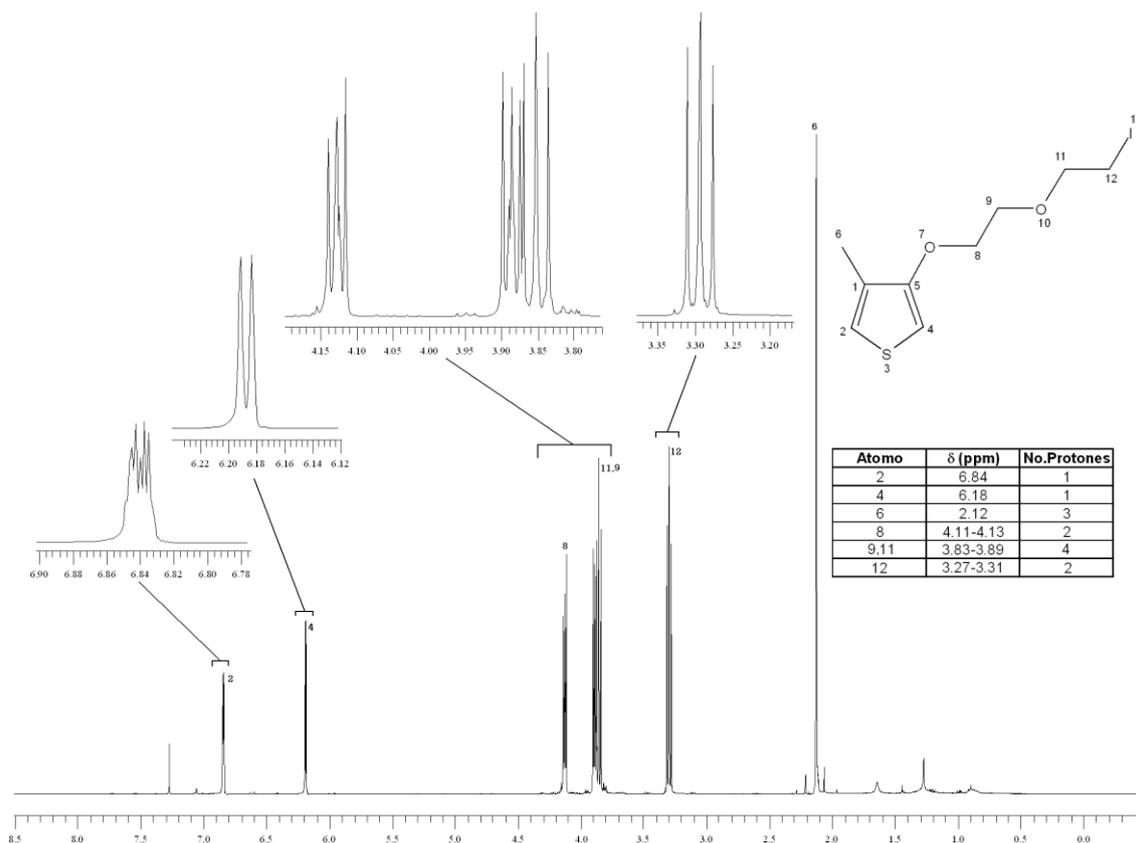


Figura 4 Espectro de  $^1\text{H}$  de 3-((2-Iodoetil)etilenoxi)-4-metilfeno a partir de 3-(dietilenoxi)-4-metilfeno

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN también podemos apreciar como el carbono del  $\text{CH}_2$  vecino al átomo de Iodo se desplazó a campos más altos ( $\Delta$ 3.09 ppm) debido a la disminución de la diferencia de electronegatividades de estos átomos y de la misma manera también las señales correspondientes a la cadena de dietilenglicol queda más desprotegida y se desplaza a campos más bajos.

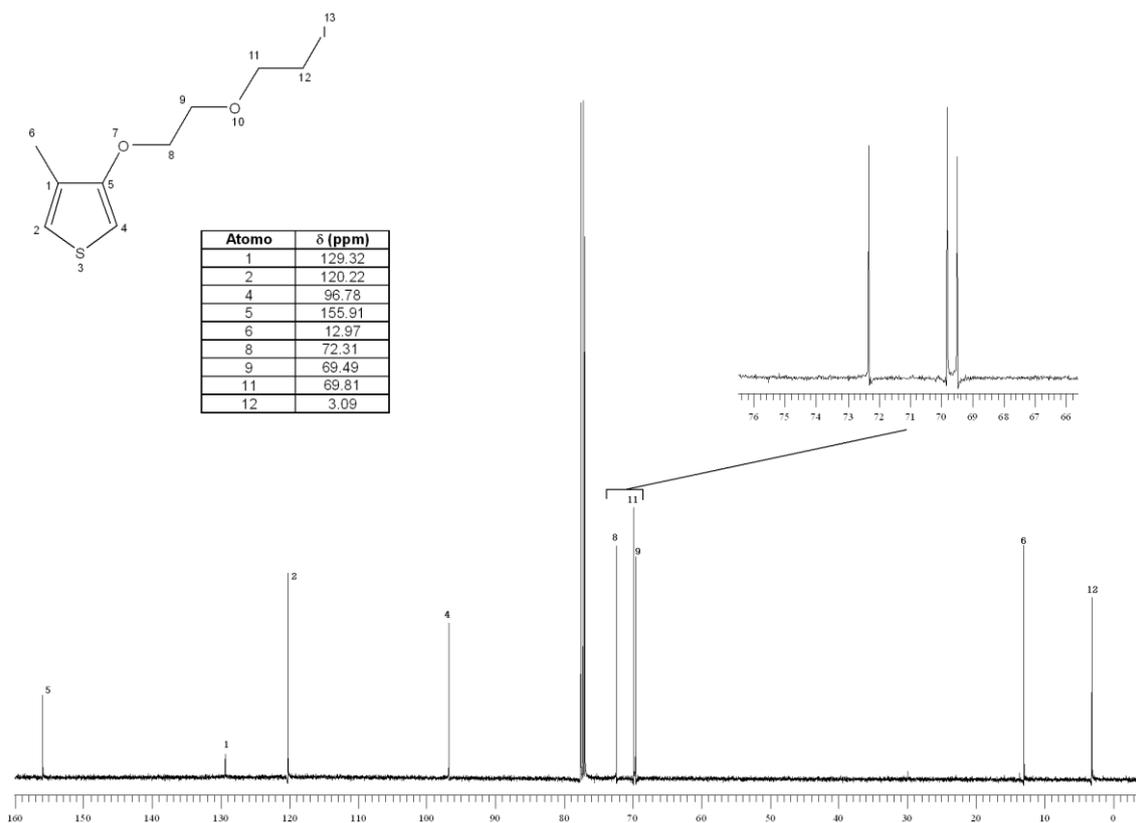


Figura 5 Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 3-((2-Iodoetil)etilenoxi)-4-metiltiofeno a partir de 3-(dietilenoxi)-4-metiltiofeno

Una vez obtenido el compuesto iodado se realizó una reacción de sustitución nucleofílica para incorporar el macrociclo 1,5,9,13- tetratiaciclohexadecano-3,11-diol, la reacción dió un rendimiento del 88 % y se obtuvo un aceite amarillo.

La confirmación de la estructura química del primer monómero se puede observar en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en la figura 6 y por espectrometría de masas en la figura 7.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN aparecen bien definidas las señales de los protones correspondientes al anillo de tiofeno a  $\delta$  6.82 ppm y  $\delta$  6.18 ppm, también aparecen las señales correspondientes a la cadena de dietilenglicol en el rango de  $\delta$  3.23 ppm a 4.12 ppm así como las señales correspondientes al macrociclo las cuales aparecen a campo alto, por el contenido de  $\text{CH}_2$ , aparecen bien definidas los dobletes de los carbonos 15 y 21, lo cuales tiene un átomo de H de vecino, así como el quintuplete del átomo 18 el cual tiene 4 átomos de H vecinos, y por último la señal correspondiente al OH la cual aparece en 1.69 ppm como una banda ancha característica de este grupo funcional.

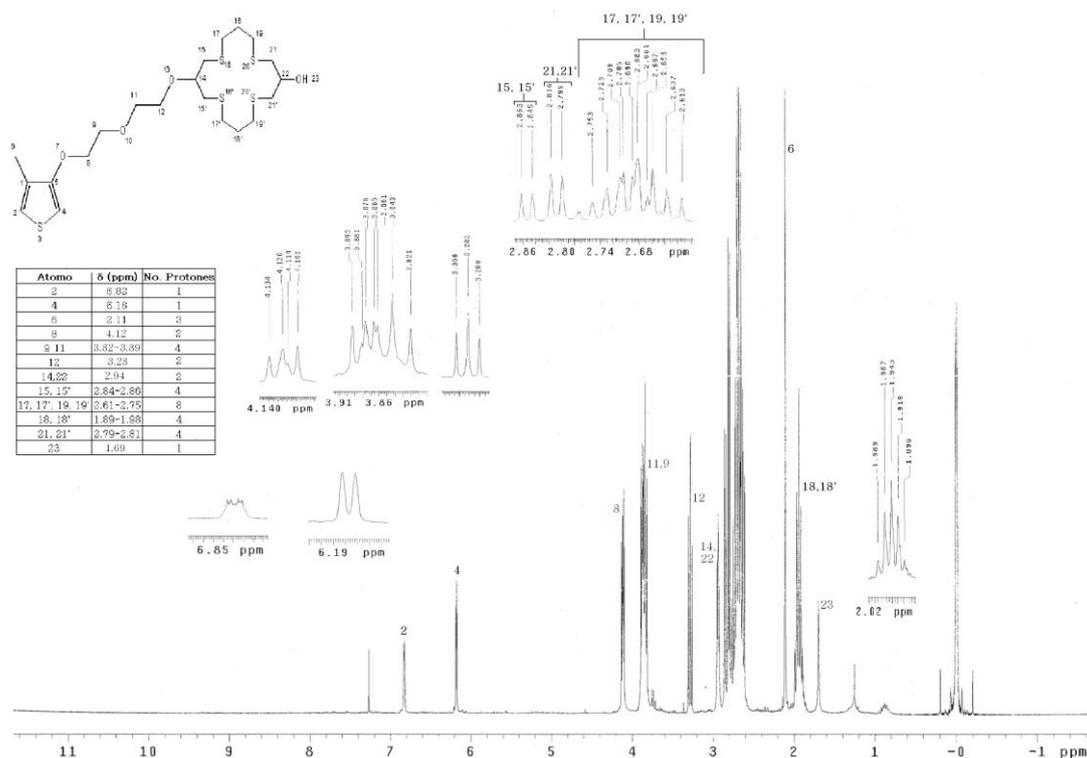


Figura 6 Espectro de <sup>1</sup>H de 3-((2-(1,5,9,13-tetratiociclohexadecano-11-ol))etilenoxi)-4-metilieno

En la fig.7 podemos observar el espectro de masas del monómero en el cual se muestra el ion molecular M<sup>+</sup> a m/z=513 con una abundancia relativa del 10 %, lo cual confirma la formación del monómero por medio del peso molecular.

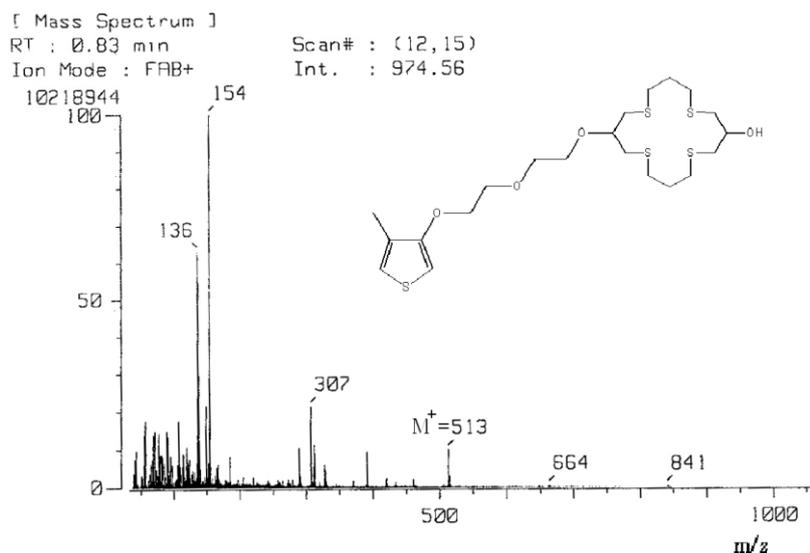


Figura 7 Espectro de masas de 3-((2-(1,5,9,13-tetratiociclohexadecano-11-ol))etilenoxi)-4-metilieno

Para evitar problemas de solubilidad en los siguientes polímeros se utilizó un espaciador más largo, en este caso se escogió tetraetilenglicol, el cual ya ha sido utilizado con excelentes resultados en cuanto a solubilidad se refiere<sup>22</sup>.

El 3-metil-4-tetraetilenoximetiltiofeno se sintetizó de manera similar que el 3-dietoxi-4-metiltiofeno, el rendimiento es de 42 % lo cual es ligeramente más bajo. El espectro de <sup>1</sup>H-RMN es mostrado en la figura 8 en la que se pueden ver las dos señales del anillo de tiofeno (6.81 ppm y 6.16 ppm), el metilo en la posición 3 del tiofeno, la cadena de tetraetilenglicol (en el rango de 3.58 ppm a 4.12 ppm) y la banda amplia característica del grupo OH a (2.73 ppm).

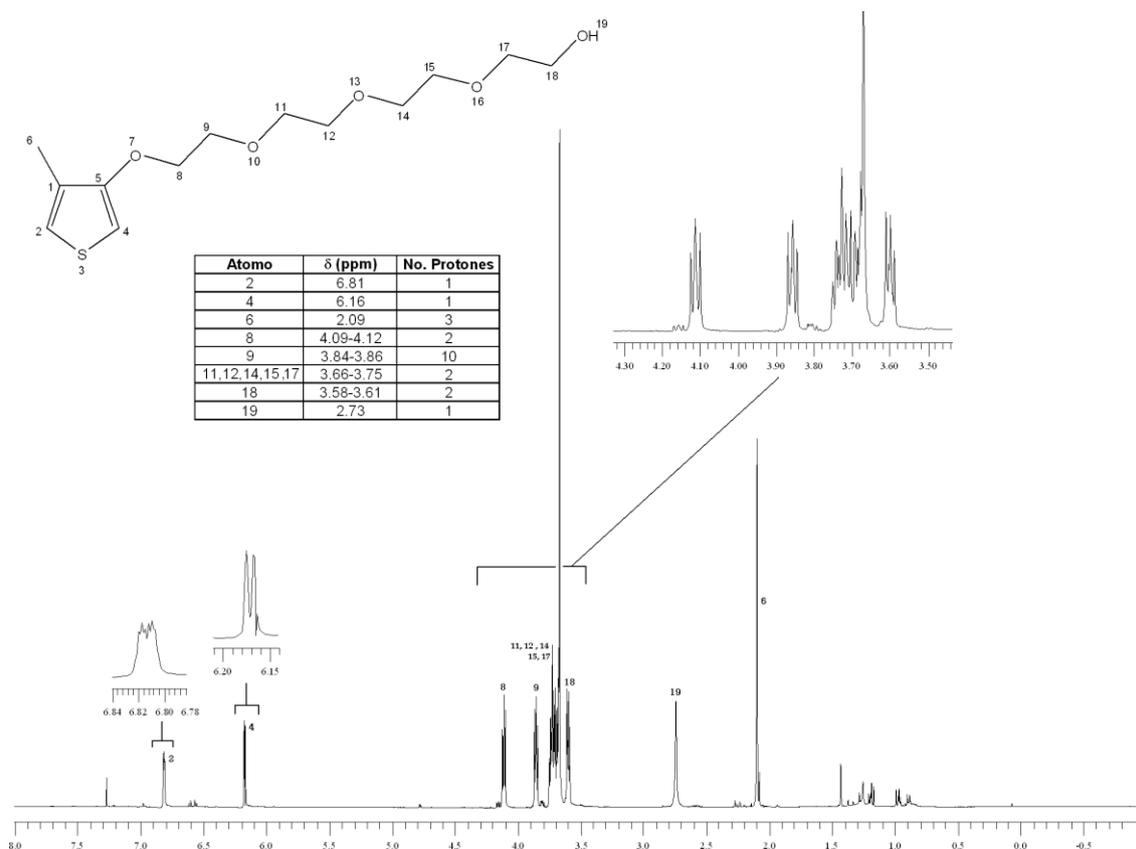


Figura 8 Espectro de <sup>1</sup>H de 3-metil-4-tetraetilenoxitiofeno

El espectro de <sup>13</sup>C-RMN del 3-metil-4-tetraetilenoximetiltiofeno se muestra en la figura 9 y también muestra las mismas señales que su análogo 3-dietilenoxi-4-metiltiofeno, la única diferencia son las 4 señales correspondientes a los 4 carbonos adicionales que presenta la cadena de tetraetilenglicol.

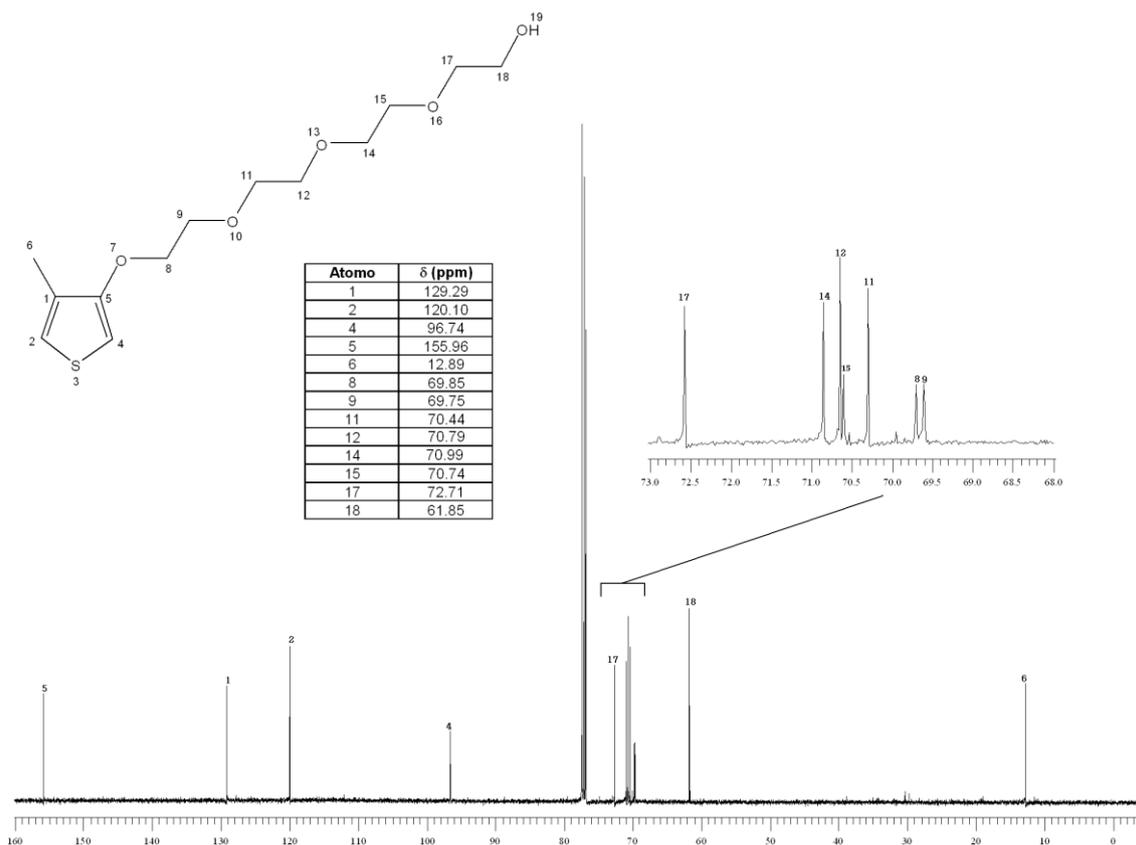


Figura 9 Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 3-tetraetilenoxi-4-metiltiofeno

Para corroborar que el polímero puede ser soluble como se piensa el 3-metil-4-tetraetilenoxitiofeno se polimerizó oxidativamente. El producto se precipitó en metanol y se le realizaron las pruebas de solubilidad correspondientes. El polímero de color negro resultó ser insoluble en disolventes orgánicos comunes.

Debido a esto y pensando en resolver el problema de solubilidad, se pensó que puede ser que el grupo OH forma puentes de hidrógeno con la cadena de etilenglicol, por lo que para evitar este tipo de problema se metiló el grupo OH, utilizando  $\text{CH}_3\text{I}$  en dimetilsulfóxido durante 24 h. El rendimiento fue del 67% y sus espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ -RMN se pueden mostrar en las figuras 10 y 11 respectivamente.

En el espectro de  $^1\text{H}$  podemos observar que el espectro es muy similar al 3-metil-4-tetraetoximetiltiofeno la única diferencia es la señal correspondiente al grupo metilo terminal de la cadena de tetraetilenglicol con un desplazamiento de 3.36 ppm y la desaparición de la señal correspondiente al grupo OH a 2.73 ppm.

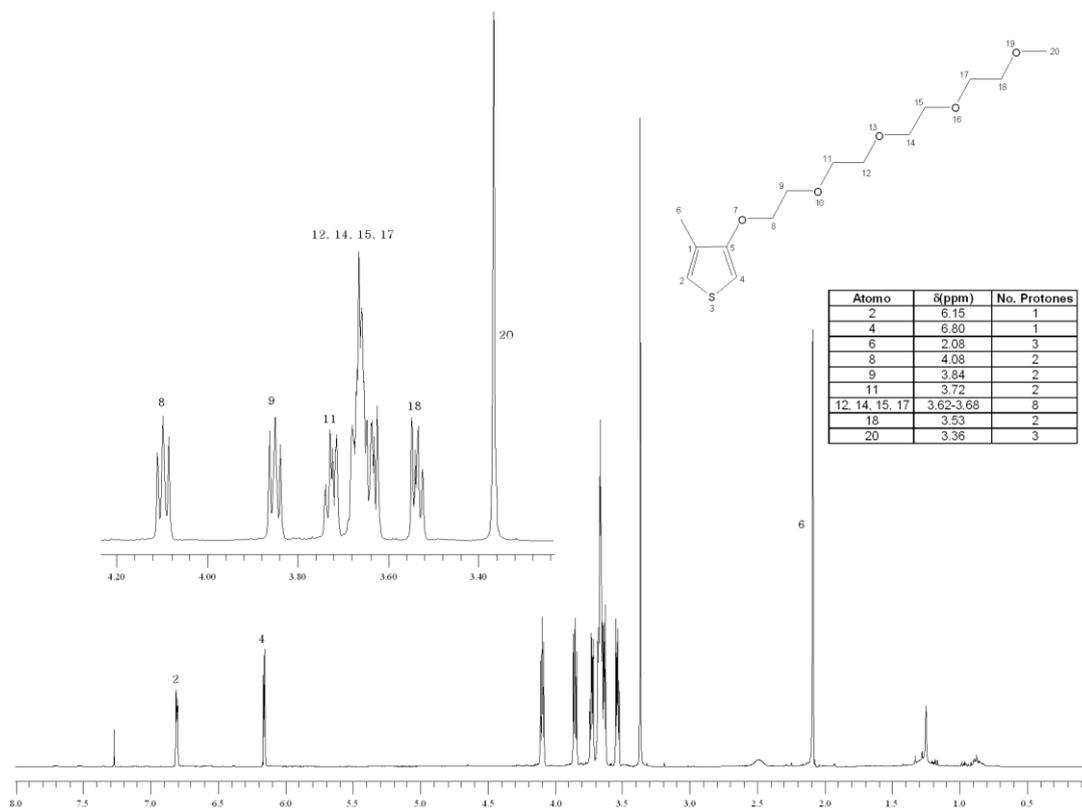


Figura 10 Espectro de  $^1\text{H}$  de 3-methyltetra(etilenoxi)-4-metilthiopheno

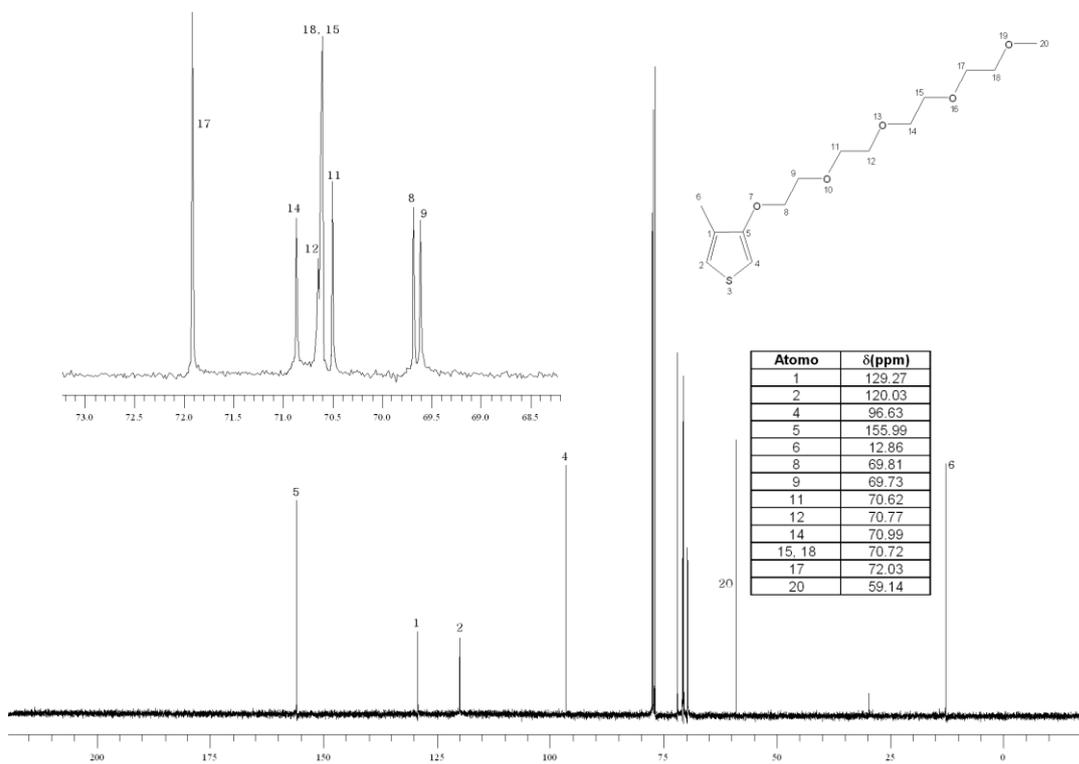


Figura 11 Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 3-methyltetra(etilenoxi)-4-metilthiopheno

De la misma manera, en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN (figura 11) se observan las señales características del 3-metil-4-tetraetilenoxitiofeno, las cuatro señales correspondientes al anillo aromático del tiofeno, pero aparece una nueva señal en 59.14 ppm, así como el desplazamiento a campo bajo de la señal del carbono de 61.85 a 70.72 ppm debido a que el grupo metoxi de la cadena de etilenglicol es más electronegativo y por lo tanto desprotege más al átomo de carbono 18.

El siguiente paso fue la polimerización del monómero, utilizando el método de polimerización oxidativa utilizando  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante, el polímero obtenido se precipitó en metanol, y se le hicieron las pruebas de solubilidad.

El polímero resultó ser soluble en disolventes orgánicos como cloroformo y tetrahidrofurano (THF) dando una disolución de color amarilla, también se disolvió en acetato de etilo dando una coloración violeta y se disolvió parcialmente en acetona caliente, dando una coloración violeta.

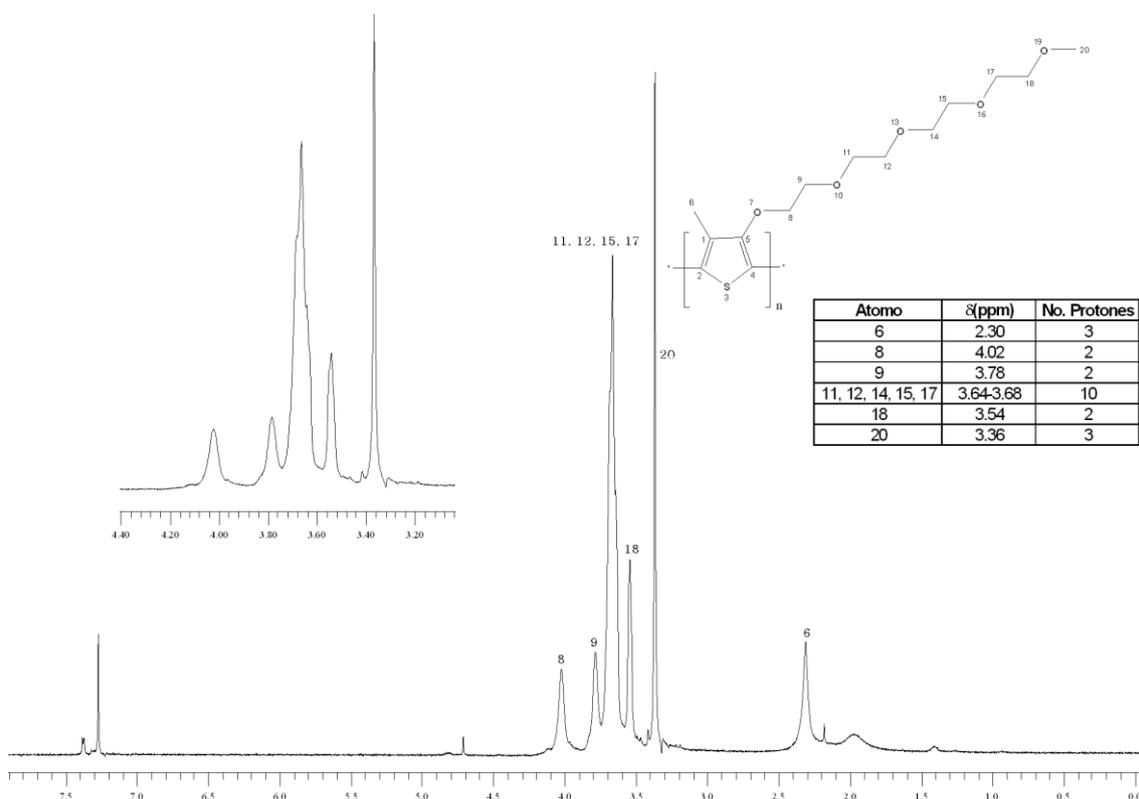


Figura 12 Espectro de  $^1\text{H}$  de poli( 3-metiltetra(etilenoxi)-4-metiltiofeno)

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del polímero se muestra en la figura 12 en el cual podemos observar las señales bien definidas de la cadena de tetraetilenglicol en el rango de 3.54 ppm a 4.02 ppm, la señal correspondiente al grupo metilo terminal de la cadena de tetraetilenglicol en 3.36 ppm, la completa desaparición de las señales del anillo de tiofeno en 6.15 ppm y 6.80 ppm, lo que nos da un indicio de que el polímero obtenido posee un alto peso molecular y por último la señal del metilo en la posición  $\square$  del tiofeno que se observa en 2.30 ppm bien definida nos indica un alto grado de regioregularidad (cabeza-cola-cabeza-cola, HT-HT) aunque aparece una pequeña señal amplia en 2.02 ppm correspondiente a estos protones del metilo, lo cual indica que hay defectos en la estructura (otro tipo de acoplamiento como HH-HT etc.) Con la relación de las integrales de estas dos últimas señales obtenemos que en este polímero existe un 85 % de acoplamiento cabeza-cola-cabeza-cola, lo que indica una alta regioregularidad que a su vez implica una alta longitud de conjugación. Recordemos que entre mayor sea la longitud de conjugación del material, mejor se podrán observar los cambios crómicos<sup>43</sup>.

Para estudiar el efecto fotocromico en politiofenos se incorporó un azobenceno a la cadena de etilenglicol, el azobenceno fue sintetizado de acuerdo a los procedimientos de la literatura<sup>5</sup>.

El rendimiento de la reacción fue del 85% y se obtuvo un polvo anaranjado, el cual tiene un punto de fusión de 155 °C los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se muestran en las figuras 15 y 16 respectivamente.

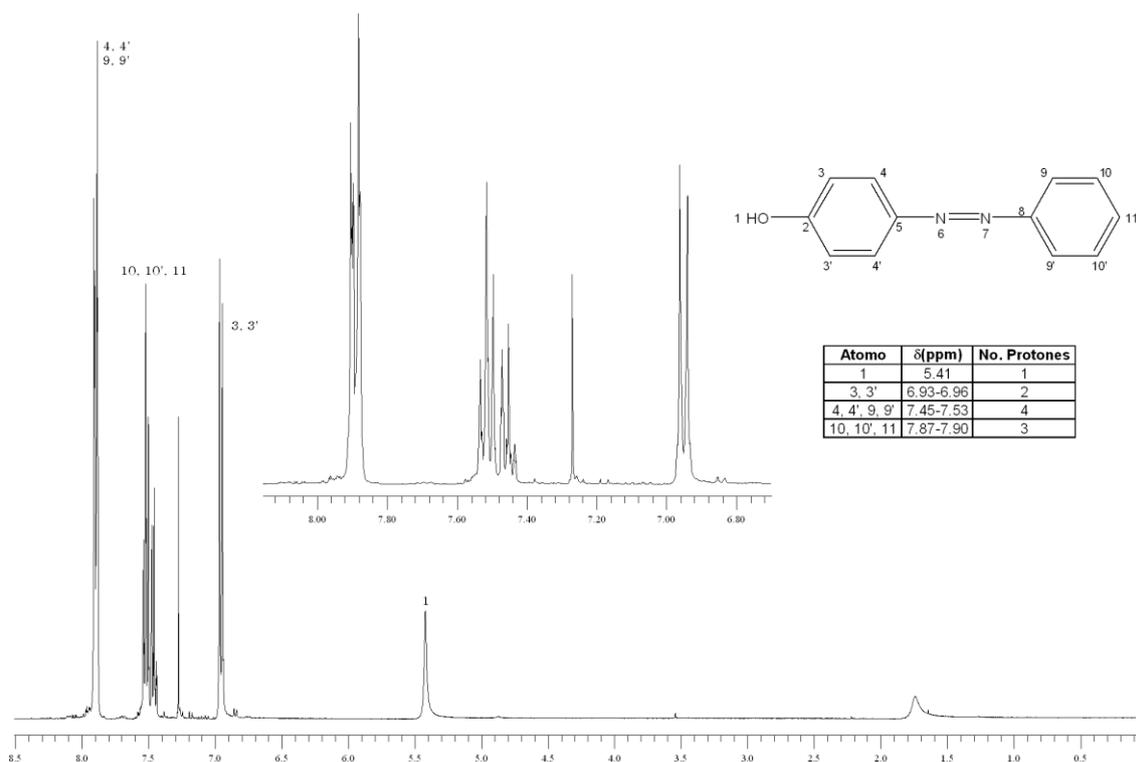


Figura 13 Espectro de  $^1\text{H}$  de 4-Hidroxiazobenceno

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observan las señales en campo bajo correspondientes a la región aromática debido a los orbitales  $\pi$  del anillo así como la señal del grupo OH en 5.41 ppm. En 6.93 ppm podemos observar el doblete correspondiente a los protones 3 y 3' los cuales debido a la cercanía del grupo OH se encuentran más protegidos, después de 7.45 ppm a 7.53 ppm se encuentran las señales correspondientes a los protones de 10, 10' y 11, los cuales son una serie de tripletes que aparecen muy juntos y por último los dobletes correspondientes a los protones cerca del grupo azo 4, 4', 9, 9' las cuales se encuentran a 7.87 ppm.

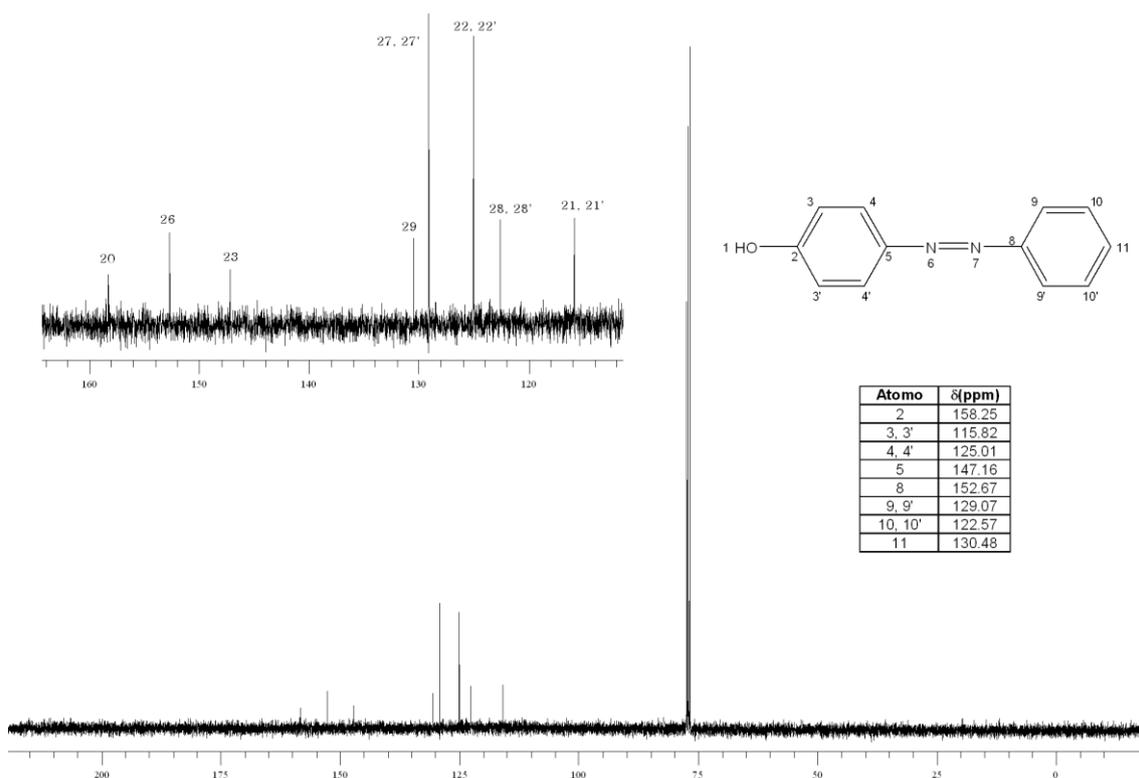


Figura 14 Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 4-Hidroxiazobenceno

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN, también podemos observar las señales de los carbonos aromáticos en la región comprendida entre 160-115 ppm, y no encontramos ninguna señal en cualquier otra región del espectro. En la región aromática encontramos 8 señales debido a la simetría que posee la molécula. En esta región (de 158.25 ppm a 130.48 ppm) se encuentran los carbonos tetrasustituídos, los cuales se encuentran más desprotegidos debido a los orbitales p del anillo y por los sustituyentes electronegativos como el grupo azo y el OH, los cuales atraen la densidad electrónica desprotegiendo a dichos átomos de carbono.

Una vez sintetizada la unidad de reconocimiento capaz de reaccionar a un estímulo externo como es la luz en este caso y habiendo ya incorporado un espaciador adecuado al anillo de tiofeno (3-metil-4-tetraetilenoxitiofeno), se procedió a incorporar el grupo azobenceno a esta molécula, para poder hacer esto de manera similar a como se hizo con el tioéter corona, el 3-metil-4-tetraetilenoxitiofeno se debe iodar utilizando el método de Lange<sup>49</sup>, el cual como ya mencionamos no solo da un alto rendimiento, sino que la reacción ocurre en tiempo menor.

La iodación del 3-metil-4-tetraetoxitiofeno se hizo de manera similar que la realizada para el 3-dietilenoxi-4-metiltiofeno, dando también un alto rendimiento (72%), el producto final es un aceite amarillo claro, y se caracterizó por resonancia magnética nuclear (RMN)

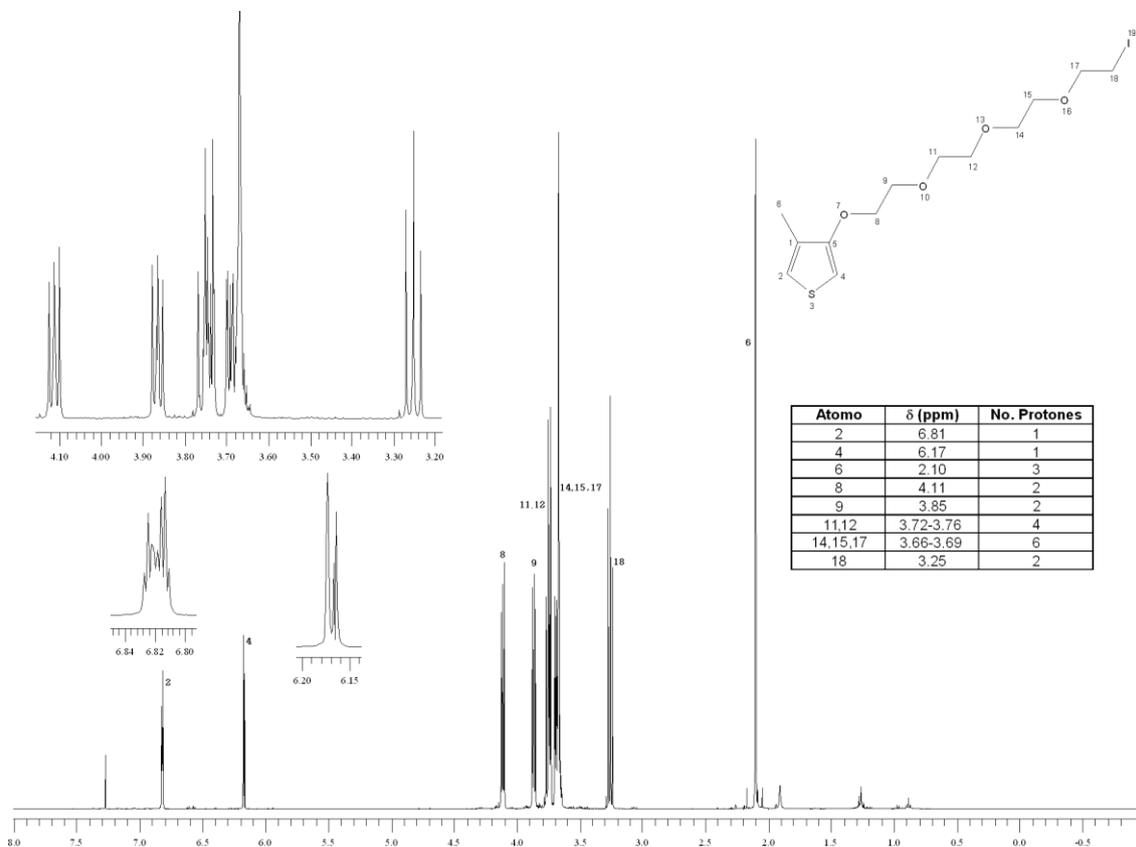


Figura 15 Espectro de  $^1\text{H}$  de 3-((2-Iodoetil)trietylenoxi)-4-metiltiofeno

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del producto iodado se muestra en las figuras 15 y 16 respectivamente. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, podemos observar una vez más como la señal correspondiente a los protones del grupo  $\text{CH}_2$  vecino al iodo ( $\approx 3.25$  ppm) se encuentra a campo alto debido a la menor diferencia de electronegatividades que la que tenía con el grupo OH, y a su vez el resto de los protones de la cadena de tetraetilenglicol se desplazan a campo más bajo ya que quedan más desprotegidos. Además en el espectro una vez más podemos observar las señales correspondientes a los protones del anillo de tiofeno a 6.81 ppm y 6.17 ppm, el metilo en la posición  $\square$  del tiofeno a 2.10 ppm y por último la desaparición de la señal correspondiente al grupo OH a 2.73 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN vemos como el carbono vecino al átomo de iodo aparece a 61.85 ppm a 3.12 ppm debido también a la menor diferencia de

electronegatividad que tiene con el átomo yodo como ya se había mencionado en el espectro anterior, y vemos también como las señales de los átomos de carbono de la cadena de tetraetilenglicol se desplazan a campos más bajos.

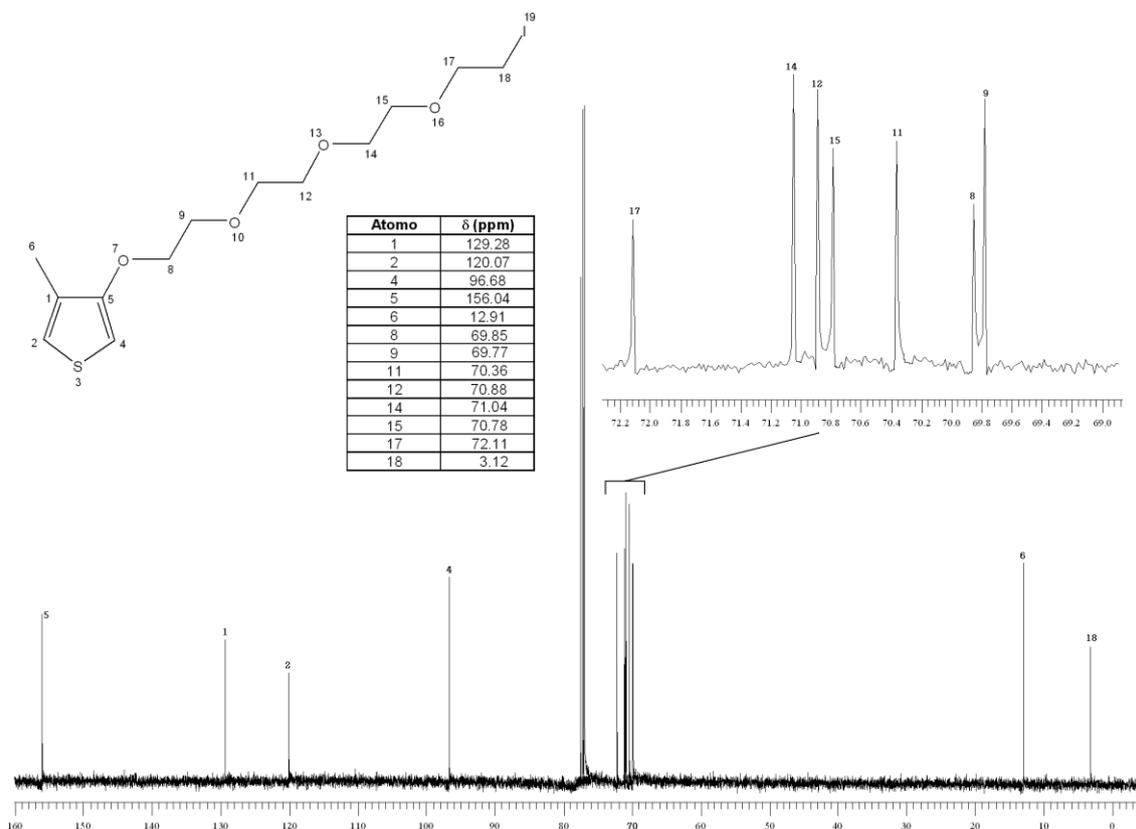


Figura 16 Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 3-((2-Iodoetil)triethilenoxi)-4-metilthiopheno

Una vez caracterizado el producto iodado se procedió a realizar la sustitución nucleofílica del yodo por el hidroxiazobenceno, de la misma manera en que se llevó a cabo para el tioéter corona. Se obtuvo un 89% de un aceite anaranjado muy viscoso.

El monómero fue caracterizado por resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y sus espectros se muestran en las figuras 17 y 18 respectivamente. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del monómero podemos observar claramente las señales características del azobenceno con desplazamientos arriba de 7.00 ppm, y por otra parte observamos las dos señales de los protones del anillo de tiofeno a 6.18 ppm y 6.82 ppm, así como el metilo en la posición  $\square$  del tiofeno. Por otra parte, la señal de los protones del grupo  $\text{CH}_2$  de la cadena de tetraetilenglicol vecino al yodo en el espectro anterior se desplazó a 4.21 ppm debido a que quedó mucho más desprotegido debido a la presencia

del grupo aromático. También podemos observar la ausencia de la señal del grupo OH en 5.41 ppm, lo cual indica que el compuesto no presenta 4-hidroxiazobenceno remanente.

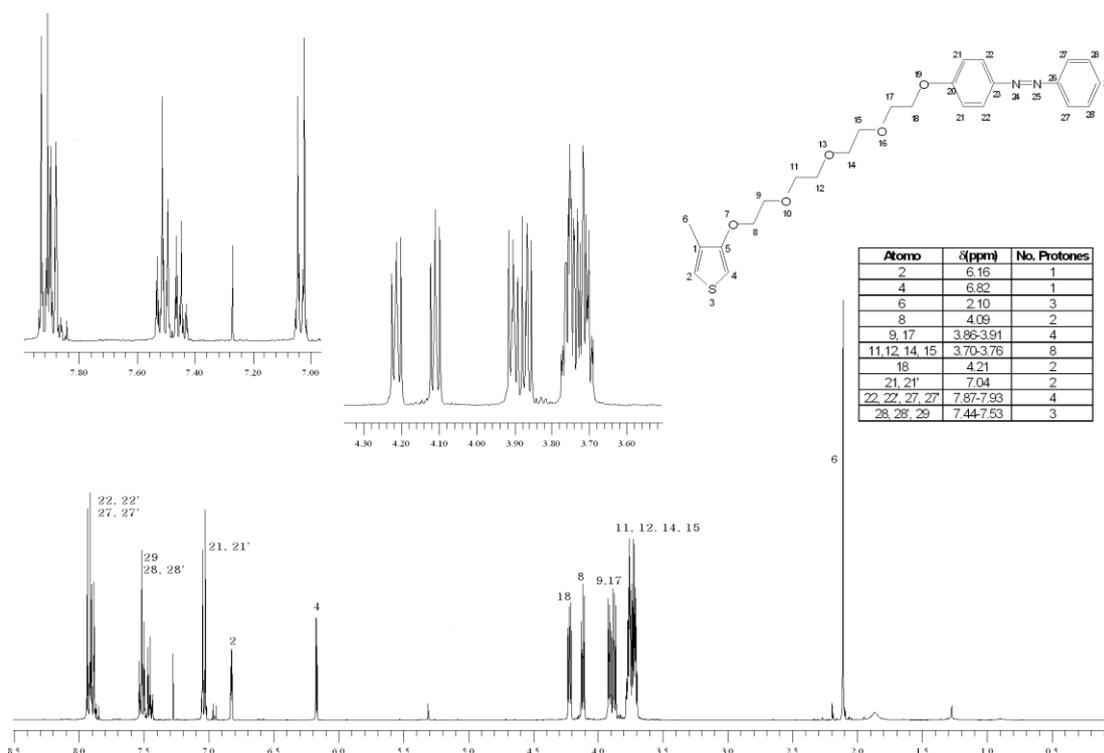


Figura 17 Espectro de  $^1\text{H}$  de 3-((((4-phenil)azo)fenoxi)etil)trietilenoxi)-4-metiltiofeno.

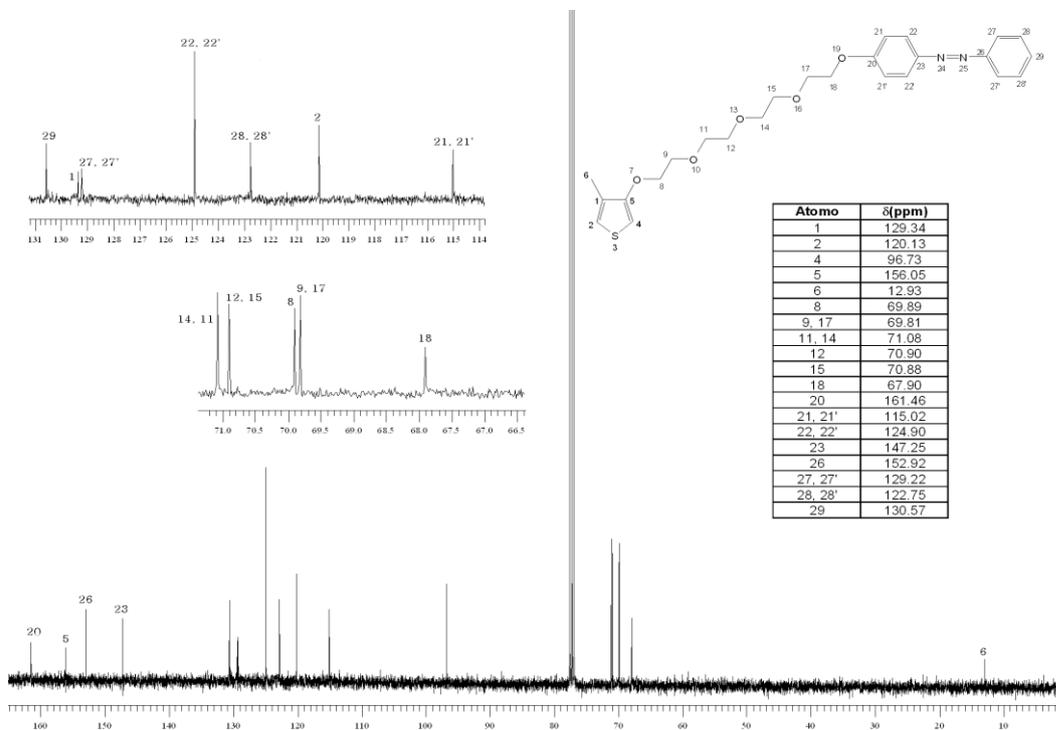


Figura 18 Espectro de  $^{13}\text{C}$  de 3-((((4-phenil)azo)fenoxi)etil)trietilenoxi)-4-metiltiofeno.

En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN también podemos observar el desplazamiento del carbono vecino al átomo de Iodo en el compuesto iodado, se desplazó de 3.12 ppm a 67.90 ppm, debido a la presencia del O-Ar del azobenceno.

En la región aromática se observan las 4 señales del anillo de tiofeno y las 8 señales características del grupo azobenceno. Con esto, confirmamos la estructura química del monómero la cual también se caracterizó por medio de espectroscopía UV-visible. En este espectro, se encontraron las bandas correspondientes a las transiciones propias del azobenceno ( $\pi\text{-}\pi^*$  y  $n\text{-}\pi^*$ ), y se compararon con los espectros de absorción de los copolímeros preparados.

En la figura 19 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del CP1, el cual muestra una alta regioregularidad, debido a la señal bien definida del grupo metilo del tiofeno a 2.30 ppm, la cual indica acoplamiento cabeza-cola-cabeza-cola (HT-HT), aunque a un costado a 2.18 ppm se observa una señal débil la cual es un indicio de irregularidad, con estas dos señales cuantificó el porcentaje de acoplamiento HT-HT en un 85 %.

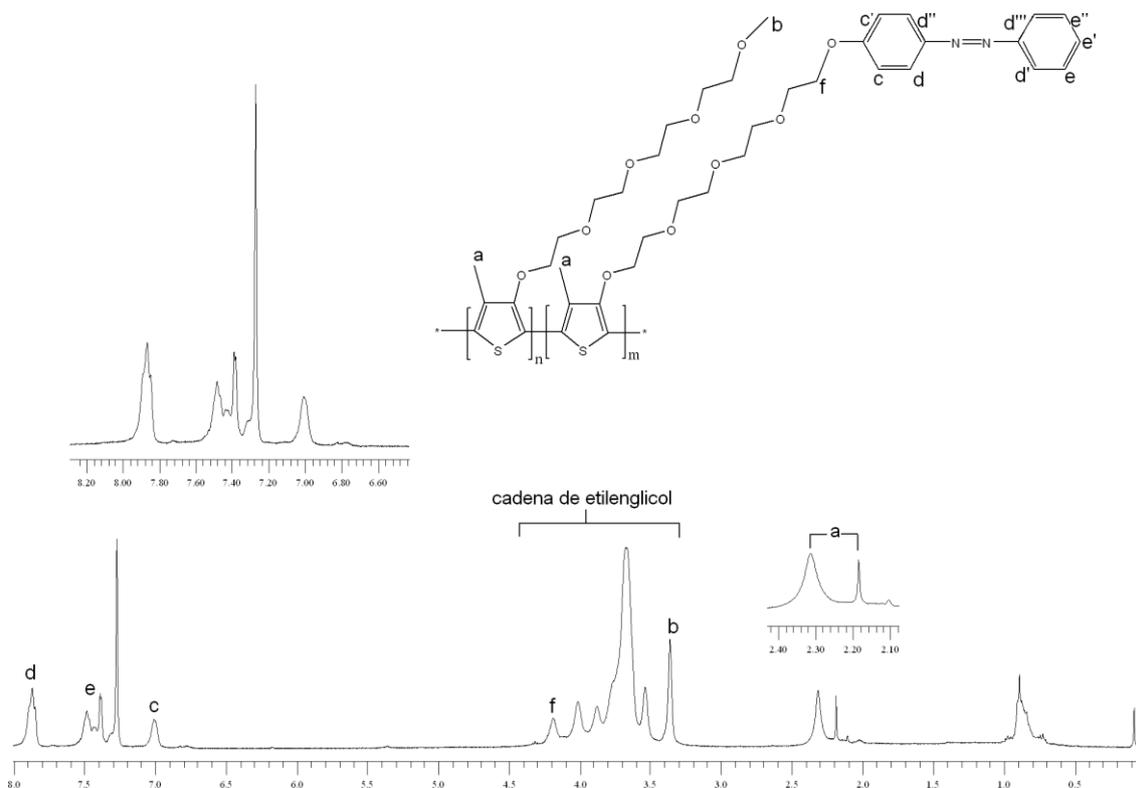


Figura 19 Espectro de  $^1\text{H}$  del copolímero CP1.

De la misma manera se puede cuantificar el porcentaje de copolimerización, utilizando alguna de las señales correspondientes al azobenceno en este caso utilizamos la señal f con un desplazamiento de 7.00 ppm y el grupo metilo (b) que protegió al alcohol del 3-metil-4-tetraetilenoxitiofeno con un desplazamiento de 3.35 ppm. El porcentaje obtenido indica que el copolímero contiene un 40% de tiofeno que con grupo azobenceno, con lo cual podemos decir que obtuvimos un copolímero altamente regioregular y con un buen contenido de azobenceno, lo cual brindará mayor sensibilidad al fenómeno de fotocromismo.

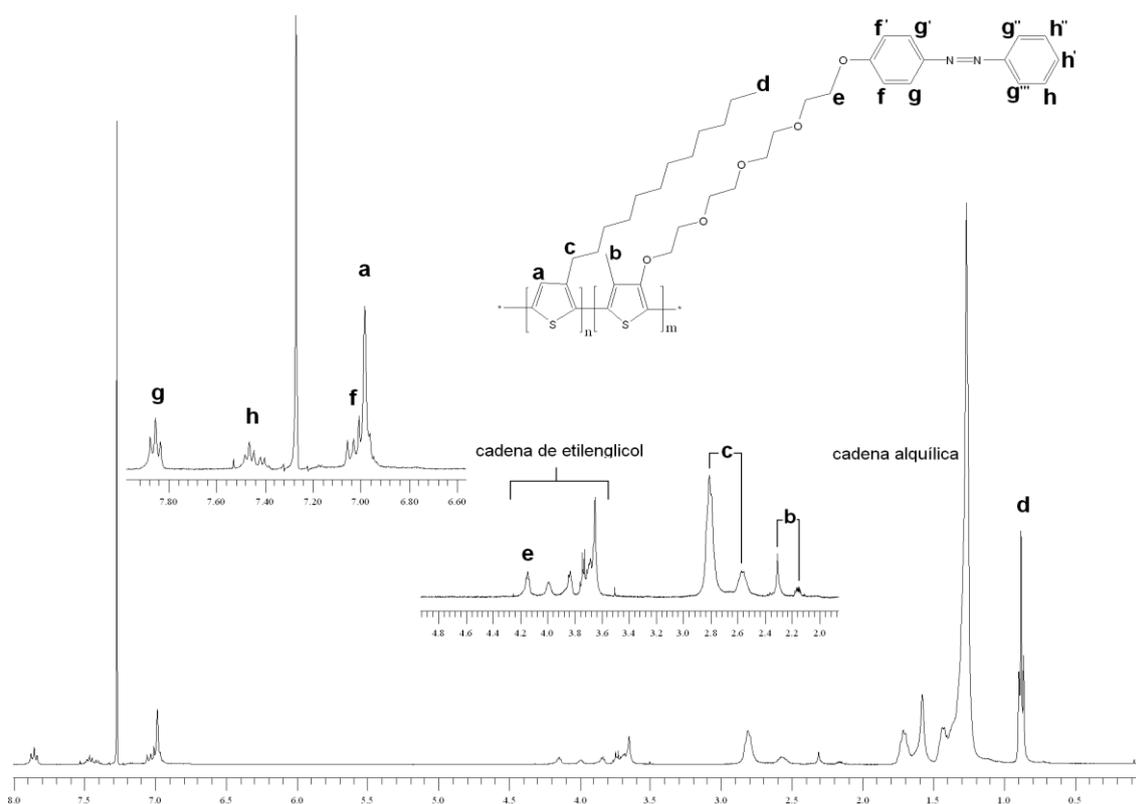


Figura 20 Espectro de  $^1\text{H}$  del copolímero CP2.

En la figura 20 se muestra el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del CP2, el cual muestra una menor regioregularidad que CP1, esto puede explicarse debido a que el comonomero de CP1 (3-metil(tetra(etilenoxi)-4-metiltiofeno) es más regioregular que el comonomero de CP2 (dodeciltiofeno), debido a que como se mencionó en los antecedentes los alquiltiofenos tienen 4 diferentes tipos de acoplamiento que son HT-HT (cabeza-cola-cabeza-cola), TT-HT (cola-cola-cabeza-cola), HT-HH (cabeza-cola-cabeza-cabeza) y TT-HH (cola-cola-cabeza-cabeza), y el comonomero tiende a tener un mayor grado de

acoplamiento HT-HT debido al sustituyente presente en la posición 4 del anillo de tiofeno.

El grado de regioregularidad se puede medir con las señales a 2.80 ppm y 2.57 ppm las cuales son las señales correspondientes al grupo  $\text{-CH}_2$  de la cadena alquílica del dodeciltiofeno. La primera de ellas, es debida a un acoplamiento cabeza-cola (HT), y la segunda de ellas es debida a un acoplamiento de tipo cabeza-cabeza (HH), de aquí podemos obtener que el acoplamiento HT de la parte del comonomero dodeciltiofeno es de 80 %.

Para la parte correspondiente al tiofeno que contiene el grupo azobenceno se puede también obtener el porcentaje de regioregularidad con las señales a 2.30 ppm y 2.18 ppm, la cual nos indica un 80 % de acoplamiento cabeza-cola-cabeza-cola (HT-HT).

En síntesis podemos decir que de los dos copolímeros que se obtuvieron, el CP2, presenta mayores defectos estructurales que CP1, por lo que los efectos crómicos deben ser más intensos en CP1 que en CP2.

El contenido del monómero con el grupo azobenceno en el CP2 también es importante ya que si el contenido es bajo, la sensibilidad al efecto fotocromico será débil. De la misma manera que lo hicimos para CP1 podemos obtener el porcentaje de copolimerización de ambos comonomeros. Las señales que utilizamos para obtener este porcentaje son la señal a  $\delta$ 7.85 ppm correspondiente a 4 hidrógenos del grupo azobenceno, y la señal a  $\delta$ 2.80 ppm correspondiente al grupo  $\text{-CH}_2$  de la cadena alquílica. Con esto, sabemos que el CP2, contiene 12 % de tiofeno con el grupo azobenceno en el copolímero, lo cual es muy bajo. Esto también se puede apreciar en el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de CP2 en la figura 20, ya que las señales correspondientes al grupo azobenceno son poco intensas con respecto a las señales correspondientes del dodeciltiofeno.

Hasta este momento hemos comprobado que el CP1 no sólo presenta una mayor regioregularidad que CP2, si no que presenta un mayor contenido de azobenceno, lo cual le brindará una mayor sensibilidad al fenómeno fotocromico.

## 4.3 Propiedades ópticas de los polímeros

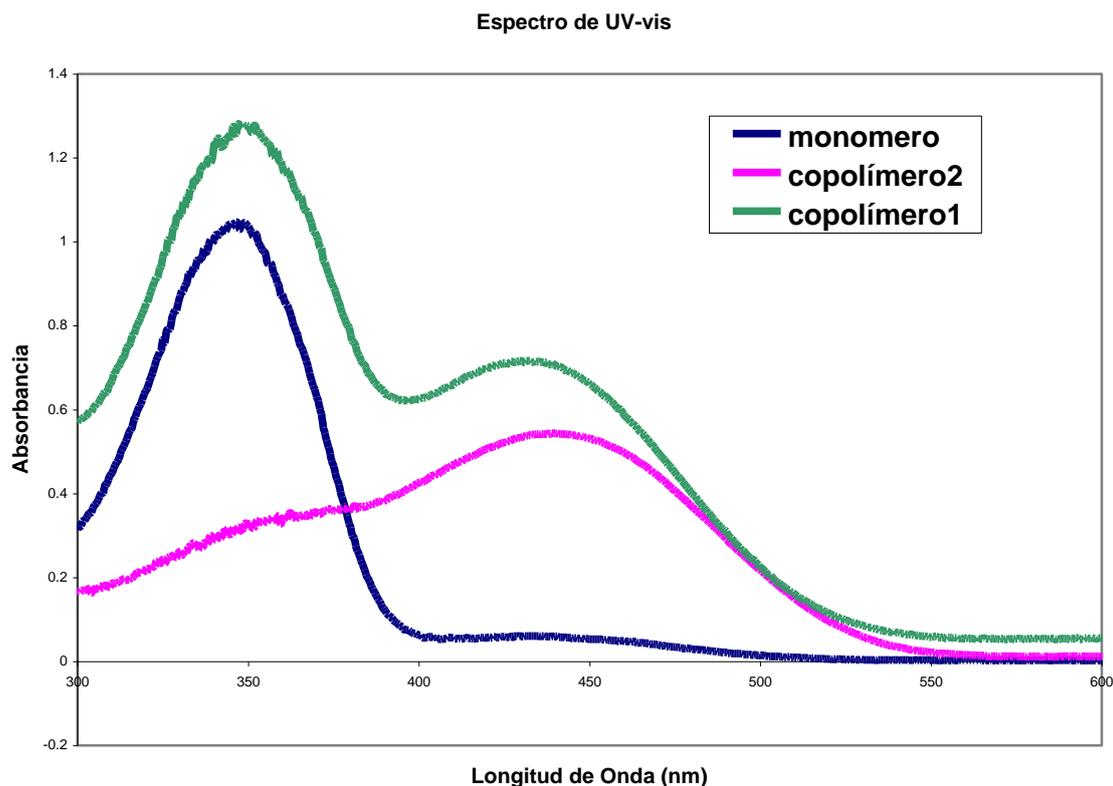


Figura 21 Espectro de Absorción de UV-visible del monómero de tiofeno con la unidad de azobenceno y de los copolímeros CP1 y CP2 en cloroformo a temperatura ambiente.

En la figura 21 se muestra el espectro UV-visible en cloroformo del monómero de politiofeno conteniendo la unidad de azobenceno, y la de los copolímeros CP1 y CP2 a temperatura ambiente. En dicha figura podemos observar que el espectro de absorción del monómero (espectro azul) muestra una banda intensa que presenta una banda de absorción a  $\lambda_{\text{max}}=346$  nm la cual se debe principalmente a la banda  $\pi-\pi^*$  del azobenceno. Además se observa una banda débil a  $\lambda_{\text{max}}=450$  nm debida a la banda  $n-\pi^*$  del azobenceno.

En esta figura también se puede apreciar que los espectros de absorción de los copolímeros CP1 (espectro verde) y CP2 (espectro rosa) también presentan una banda de absorción a  $\lambda_{\text{max}}=349$  y  $\lambda_{\text{max}}=347$  nm respectivamente correspondiente a la banda  $\pi-\pi^*$  del azobenceno. Como se puede observar en el copolímero CP2 esta banda es menos intensa que en CP1 y esto es debido al poco contenido de monómero funcionalizado con

el grupo azobenceno el cual como ya habíamos mencionado anteriormente era de un 12 %, para el CP" y de un 40 % para el CP1.

Por último estos copolímeros también muestran una banda a una longitud de onda mayor,  $\lambda=429$  nm para CP1 y a  $\lambda=439$  nm para CP2 correspondiente a la transición  $\pi-\pi^*$  de la cadena conjugada de politiofeno.

En solución de cloroformo los copolímeros muestran un máximo de absorción producto de la conjugación de la cadena de politiofeno muy bajo, debido a que estos materiales también presentan el efecto de solvatocromismo. Cuando están disueltos en un buen disolvente (disolvente afín) la cadena principal se extiende en el disolvente y se tuerce provocando una pérdida en la longitud de conjugación efectiva y la solución se torna de color amarillo. Contrariamente si los copolímeros se disuelven en un disolvente malo (poco afín) las cadenas de politiofeno mantiene la planaridad, tomando la solución un color violeta (figura 22).



Figura 22 De izquierda a derecha, copolímero CP2 disuelto en  $\text{CHCl}_3$ , copolímero CP2 disuelto en Metanol/Cloroformo (80/20), copolímero CP1 disuelto en  $\text{CHCl}_3$ , copolímero CP1 disuelto en Metanol/Cloroformo (80/20), todas las soluciones se encuentran a temperatura ambiente.

En la figura 23 se muestra el espectro de absorción de los copolímeros CP1 y CP2 en una mezcla de metanol/cloroformo 80:20 en volumen en donde se corrobora que en efecto en un disolvente poco afín como es el caso del metanol los copolímeros poseen una mayor longitud de conjugación que en el caso de un disolvente afín, ya que a mayor

conjugación de la cadena polimérica se requiere una menor energía para efectuar la transición  $\pi-\pi^*$ .

El máximo de absorción para el copolímero CP1 aparece a  $\lambda_{\text{max}}=550$  nm y para el copolímero CP2 aparece a  $\lambda_{\text{max}}=512$  nm. Estas bandas se deben a las longitudes de conjugación de la cadena principal de politiofeno en ambos polímeros. También observamos una banda de absorción a  $\lambda=349$  nm, que correspondiente a la banda  $\pi-\pi^*$  de la unidad de azobenceno.

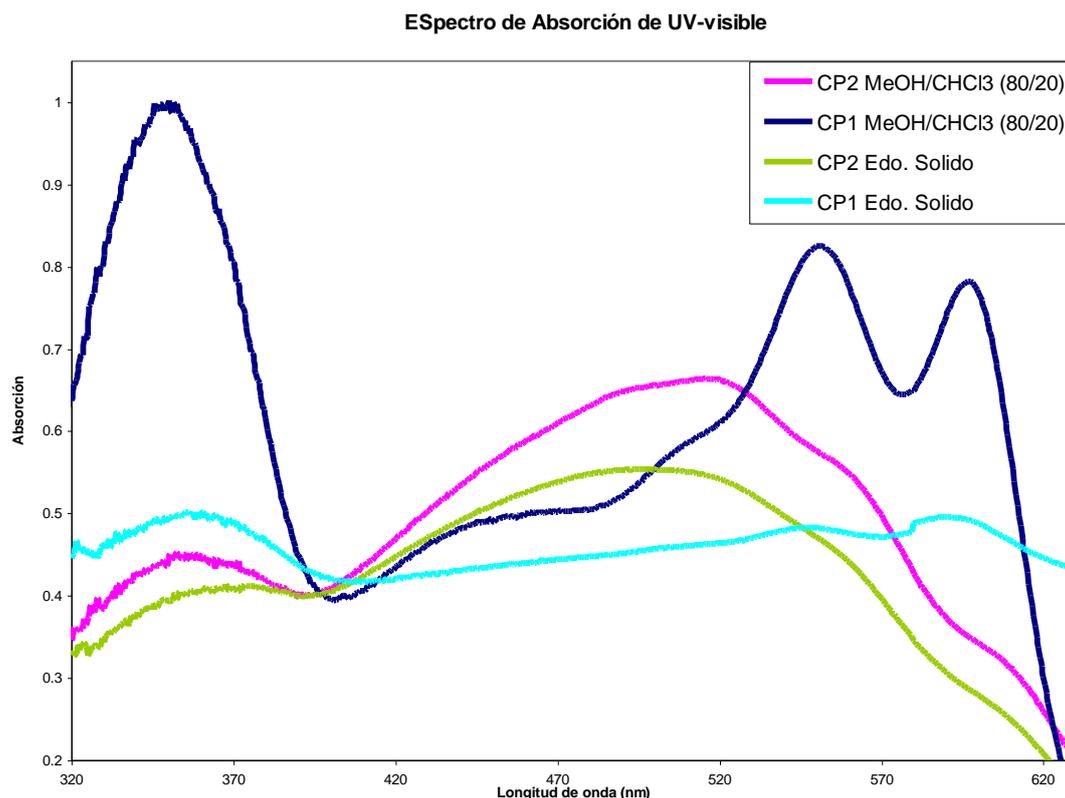


Figura 23 Espectro de Absorción de UV-visible de los copolímeros CP1 y CP2 a temperatura ambiente en estado sólido y en solución de  $\text{CHCl}_3$ /Metanol (80/20).

De aquí podemos confirmar junto con la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  que el copolímero CP1 es más regioregular que CP2, ya que CP1 posee un máximo de absorción a mayor longitud de onda que el copolímero CP2, dado su mayor grado de conjugación. Además, en el espectro de absorción de CP1 se observa una banda adicional desplazada hacia el rojo a  $\lambda=597$  nm que revela un equilibrio entre la existencia de dos conformeros. Esta banda no se observa en el espectro de absorción de CP2, no obstante se observa la aparición de un hombro a aproximadamente  $\lambda=565$  nm.

## 4.4. Propiedades térmicas de los polímeros

Polímero	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>s</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)	Degradación
P3DDT <sup>51</sup>	-16	133	360	350-500
P2	-64	55	400	370-500
CP1	34.80	150	224.76	A partir de 250
CP2	12.71	140	307.24	210-375

Las propiedades térmicas de los polímeros se evaluaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 25 a 500 °C, y calorimetría diferencial de barrido (DSC) de -75 a 200 °C, utilizando una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Los resultados se resumen en la tabla 1.

P3DDT presentó una temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub>=-16 °C seguida de un punto de reblandecimiento T<sub>s</sub>=133°C. Este polímero posee una buena estabilidad térmica con valor de T<sub>5</sub>=360 °C, mostrando degradación drástica entre 370 y 500 °C. Por otro lado, el polímero P2, mostró una temperatura de transición vítrea a T<sub>g</sub>=-64°C seguida de un punto de reblandecimiento T<sub>s</sub>=55°C. Este polímero mostró ser más termoestable que P3DDT con un valor de T<sub>5</sub>=400°C, mostrando degradación drástica entre 370 y 500 °C.

En contraste, los copolímeros CP1 y CP2 mostraron valores de T<sub>g</sub> más elevados que los polímeros anteriores. En este caso se encontró un valor de T<sub>g</sub>=34.80 °C para CP1 y 12.71 °C para CP2. Esto se debe a la presencia de las unidades de azobenceno las cuales confiere rigidez a los copolímeros. CP1 presentó un mayor valor de T<sub>g</sub> debido a que contiene mayor porcentaje de azobenceno que su homólogo CP2. Por otra parte CP1 y CP2 mostraron ser menos termoestables que los polímeros P3DDT y P2, con valores de T<sub>5</sub> de 224.7 y 307.2 °C respectivamente. Ambos copolímeros mostraron degradación drástica, CP1 a partir de 200 °C y CP2 en el intervalo comprendido entre 210 y 375 °C. Estos copolímeros son menos termoestables que sus predecesores P3DDT y P2, ya que las uniones de azobenceno restan termoestabilidad a los copolímeros. Es bien sabido que el azobenceno puede sufrir ruptura en el enlace N=N a altas temperaturas. Como se puede observar CP1 que presenta 60% en contenido de azobenceno es menos termoestable que CP2 que contiene únicamente 12% del mismo.

#### 4.5. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Copolímero	Mn	Mw	Polidispersidad
CP1	17,967	49,061	2.7
CP2	23,222	73,933	3.1

Tabla 2. Pesos moleculares de los copolímeros CP1 y CP2

Los pesos moleculares de los copolímeros se obtuvieron mediante la técnica de cromatografía de permeación en gel, utilizando THF como disolvente.

En estos resultados, mostrados en la tabla No.2 se observó que el copolímero CP1, posee un menor peso molecular que el copolímero CP2, lo cual es congruente con los resultados de estabilidad térmica mostrados en la sección anterior.

El mayor peso molecular obtenido por el copolímero CP2, puede deberse a que en el copolímero existe mayor cantidad de dodeciltiofeno, el cual tiende a polimerizar más que su comonómero (tiofeno con grupo azobenceno pendiente) ya que posee un mayor impedimento para su acoplamiento, caso contrario que ocurre en el copolímero CP1, el cual tiene un alto contenido del comonómero del tiofeno con grupos pendientes de azobenceno.

## Conclusiones:

1) Se sintetizaron y caracterizaron diferentes monómeros de politiofenos funcionalizados con unidades de azobenceno y tioéter corona con buenos rendimientos. Dentro de la parte sintética se utilizó el método de Lange para iodar directamente a partir del alcoximetiltiofeno mejorando casi el doble el rendimiento de la obtención de este compuesto, sino que se minimizó el tiempo y las etapas para obtenerlo.

2) El polímero de politiofeno conteniendo la unidad del tioéter corona polimerizado por el método de  $\text{FeCl}_3$ , fue insoluble debido a que el agente oxidante reacciona con los átomos de azufre contenidos en el macrociclo y presenta apertura de dicho molécula, por lo que para obtener este tipo de politiofenos conteniendo este tipo de macrociclos deberá sintetizarse alguno otro metido como las polimerizaciones catalizadas por metales como Ni ó Pd.

3) Los copolímeros sintetizados CP1 y CP2 se obtuvieron exitosamente y se estudió el efecto que tienen los comonómeros (dodeciltiofeno y 3-metil-4-tetraetoxitiofeno) sobre la regioregularidad de su estructura, en la que observamos que CP1 copolimerizado con un politiofeno 3,4-disustituido presenta una mayor regioregularidad, debido a que este comonómero tiende a polimerizar con una alto grado de contenido de acoplamiento cabeza-cola-cabeza-cola (HT-HT).

4) El copolímero CP2, tiende a tener mayor número de defectos estructurales y por consiguiente menor longitud de conjugación efectiva, por lo que posee una menor sensibilidad a los efectos crómicos. Por lo que para obtener copolímeros con buena solubilidad y altamente conjugados por el método de  $\text{FeCl}_3$ , se deben copolimerizar con comonómeros 3,4-disustituidos para evitar los diferentes tipos de acoplamientos existentes, aunque cabe mencionar que si es posible obtener copolímeros altamente regioregulares utilizando como comonómero polialquiltiofenos pero la ruta sintética para obtener los monómeros y polímeros es más complicada.

5) Los copolímeros mostraron una longitud de onda máxima de absorción con valores de  $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$  y  $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$  para CP1 y CP2 respectivamente, lo que mostró que ambos copolímeros son altamente conjugados, siendo CP1 el más conjugado. Esto se debe al efecto donador del grupo alcoxi, el cual tiende a anclar la conformación plana en la cadena polimérica.

6) La presencia de unidades de azobenceno en los copolímeros CP1 y CP2 tiende a elevar los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en los mismos. No obstante, este grupo disminuye notablemente la termoestabilidad, ya que el azobenceno es susceptible a degradarse a altas temperaturas debido a la disociación del grupo azo ( $\text{N}=\text{N}$ ).

7) La presencia de segmentos de oligo(etilén-glicol) aumenta la estabilidad térmica más que la presencia de cadenas alifáticas saturadas.

## Bibliografía:

- [1] Leclerc, M.; Faïd, K. *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1087.
- [2] McCullough, R. D. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 93.
- [3] Yoshino, K.; Nakao, K.; Onoda, M.; Sugimoto, R. *Solid State Commun.* **1988**, 68, 513.
- [4] Yoshino, K.; Nakajima, S.; Onoda, M.; Sugimoto, R. *Synth. Met.* **1989**, 28, C349.
- [5] Levesque, I.; Leclerc, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 4347.
- [6] Boldea, A.; Levesque, I.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2133.
- [7] Levesque, I.; Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2843.
- [8] Yamamoto, T.; Sanechika, K.; Yamamoto, A. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 9.
- [9] Lin, J. W. P.; Dudeck L. P. *J. Polym. Sci. Polym Lett. Ed.* **1980**, 18, 2869.
- [10] Yamamoto, T. ; Sanechika, A. ; Yamamoto, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1497
- [11] Yamamoto, T.; Sanechika, K. *Chem Ind.(London)*, **1982**, 301.
- [12] Kaneto, K.; Yoshino, K.; Inuishi, Y. *Solid State Commun.* **1983**, 46, 389.
- [13] Amer, A.; Zimmer, H.; Mulligan, K. J. ; Mark, H. B. ; Pons, S. ; McAleer, J. F. *J. Polym. Sci. Poly. Lett. Ed.* **1984**, 22, 77.
- [14] Jen, K. Y.; Oboodi, R.; Elsenbaumer, R. L.; *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1985**, 53, 79.

- [15] Elsenbaumer, R. L.; Jen, K. Y.; Oboodi, R. *Synth. Met.* **1986**, 15, 169.
- [16] Miller, G. G.; Elsenbaumer, R. L. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1346.
- [17] Sugimoto, R.; Takeca, S.; Gu, H. B.; Yoshino, K. *Chem. Express* **1986**, 1, 635.
- [18] Laakso, J.; Jarvinen, H.; Sagerberg, B.; *Synth. Met.* **1993**, 55-57, 1204.
- [19] Jarvinen, H.; Lahtinen, L.; Nasman, J.; Hormi, O.; Tammi, A.L.; *Synth. Met.* **1995**, 69, 299.
- [20] Taka, T.; Nyholm, P.; Laakso, J.; Lopenen, M. T.; Osterholm, J. E. *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 899.
- [21] Levesque, I.; Leclerc, M.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2293.
- [22] Roncali, J.; Garnier, F. *New J. Chem.* **1986**, 4-5, 237.
- [23] Hotta, S.; Hosaka, T.; Shimotauma, W.; *Synth. Met.* **1983**, 6, 317.
- [24] Tanaka, S.; Sato, M.; Kaeriyama, K. *Makromol. Chem.* **1984**, 185, 1295.
- [25] Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 713.
- [26] Sato, M.; Tanaka, S.; Kaeriyama, K. *Synth. Met.* **1986**, 14, 279.
- [27] Tanaka, K.; Shichiri, T.; Yamabe, T.; *Synth. Met.* **1986**, 16, 207.
- [28] Tourillon, G.; Garnier, F.; *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 2289.
- [29] Waltman, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F.; *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1469.

- [30] Roncali, J.; Garreau, R.; Delabouglise, D.; Garnier, F.; Lemaire, M.;  
*Synth. Met.* **1989**, 28, C341.
- [31] Lemaire, M.; Garreau, R.; Roncali, J.; Delabouglise, D.; Korri, H.;  
Garnier, F. *New. J. Chem.* **1989**, 13, 863.
- [32] Feldhues, M.; Kämpf, G.; Litterer, H.; Mecklenburg, T.; Wegener, P.  
*Synth. Met.* **1989**, 28, C487.
- [33] Leclerc, M.; Daoust, G. *Macromolecules* **1991**, 24, 455.
- [34] Hotta, S.; Hosaka, T.; Soga, M.; Shimotsuma, W.; *Synth. Met.* **1984**, 10,  
95
- [35] Tanaka, K.; Schichiri, T.; Yamabe, T. *Synth. Met.* **1986**, 271.
- [36] Waltman, R. J.; Bargon, J. *Can. J. Chem.* **1986**, 64, 76.
- [37] Waltma, R. J.; Bargon, J.; Diaz, A. F. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 1459.
- [38] Dian, G.; Barbey, G.; Decroix, B. *Synth. Met.* **1986**, 13, 281.
- [39] Leclerc, M.; Faïd, K.; in *Handbook of Conducting Polymers*, 2<sup>nd</sup> ed. New  
York, **1997**, 695.
- [40] Yuan, C. H.; West, R.; *Macromolecule* **1993**, 26, 2645.
- [41] Yuan, C. H.; West, R.; *Macromolecule* **1994**, 27, 629.
- [42] Chayer, M.; Faïd, K. Leclerc, M. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 2902.
- [43] Leclerc, M. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 18.
- [44] Ho H. A; Boissinot, M.; Bergeron, M. G.; Corbeil, G.; Doré, K.;  
Boudreau, D.; Leclerc, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 9,1548.
- [45] Ho H. A; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1384.
- [46] Faïd, K.; Leclerc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5274.

- [47] Boldea, A.; Levésque, I.; Leclerc, M. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2133.
- [48] Goldenberg, Leonid M.; Lévesque, I.; Leclerc, M.; Petty, Michael C.  
*J. Electroanal. Chem.* **1998**, 447, 1.
- [49] Lange, G. L.; Gotardo, C. *Synth. Commun.* **1990**, 20, 1473
- [50] Levésque, I.; Bazinet, P.; Roovers, J. *Macromolecules* **2000**, 33, 2952