



**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE
NUEVOS MATERIALES HÍBRIDOS
BASADOS EN POLI(1-ETINILPIRENO)
Y ÓXIDOS METÁLICOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS E INGENIERÍA DE
MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q. MAGALI UGALDE ALCÁNTARA

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.

Agradecimientos.

A mis padres, Tomás y Teresa, les agradezco su apoyo, su guía y su confianza en la realización de mis sueños. Soy afortunada por contar siempre con su amor, comprensión y ejemplo. Esta tesis es suya.

A mi hermanita Teresa, con mucho cariño, por la amistad y los sueños que hemos compartido.

A mi abuelita ejemplo de lucha, por ser una mujer admirable y por aguantar tanto esta vida loca y compartirla conmigo, gracias.

A Israel, por ser la persona que ha compartido el mayor tiempo a mi lado, porque en su compañía las cosas malas se convierten en buenas, la tristeza se transforma en alegría y la soledad no existe. Siempre cerca sin importar las distancias físicas. Gracias por tantos buenos momentos.

Debo también un agradecimiento especial al Dr. Ernesto Rivera García. Quien depositó su confianza en mí y accedió a ser tutor de esta tesis.

A la Dra. Elizabeth Chavira por su apoyo, sus consejos y su tiempo por ser una verdadera amiga. Por enseñarme que no hay límites, que lo que me proponga lo puedo lograr y que solo depende de mí.

Al IQ. Gerardo Cedillo y al Q. Miguel Canseco por su apoyo técnico sus consejos y amenas charlas.

A Esteban Fregoso-Israel, Carlos Flores, Leticia Baños, Omar Novelo y Salvador López por su apoyo técnico.

Quiero agradecer enormemente al Dr. Manuel Gutiérrez y al Dr. Zhivago, por brindarme su apoyo, ánimo y colaboración en todo momento durante mi estancia en el laboratorio cuando más lo necesitaba sin poner nunca peros o darme negativas sino todo lo contrario.

A todos mis amigos pasados y presentes; pasados por ayudarme a crecer y madurar como persona y presentes, muy en especial a todos los miembros de la banda Papatzula y anexas quienes emprendieron conmigo este sueño por estar siempre ahí, apoyándome en todo las circunstancias posibles, también son parte de esto.

Al Dr. Manuel García Hipólito y el Dr. Carlos Hernández por cuestionarme siempre y ayudarme a razonar.

Al cubículo B-012, donde se me brindo asilo político durante la redacción de esta tesis, por las discusiones y reflexiones de la físicas de materiales.

A los miembros de mí jurado por sus comentarios, sugerencias y su apoyo.

Este proyecto de tesis fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Ernesto Rivera García. Se contó con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT). Así como con el apoyo complementario otorgado por PAPIIT-IN101207.

ÍNDICE

Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VIII
Resumen	IX

Capítulo I

Introducción.....	1
-------------------	---

Capítulo II

Antecedentes

2.1 Polímeros π -conjugados	4
2.2 Poliacetilenos	11
2.3 Poliarilacetilenos	15
2.4 Polipirenilacetilenos	18
2.5.- Síntesis de polipirenilacetilenos	26
2.6.- Cristalografía y química del óxido de titanio (TiO ₂)	29
2.6.1- Estructura de la Anatasa	32
2.6.2- Estructura del Rutilo	34
2.6.3.- Propiedades del óxido de titanio (TiO ₂)	36
2.7.- Materiales Híbridos	39

Capítulo III

Desarrollo Experimental

3.1.- Condiciones generales	44
3.2.- Síntesis del monómero 1-etinilpireno	46
3.3.- Síntesis de <i>trans</i> -poli (1-etinilpireno)	48
3.4.- Preparación de los materiales híbridos	49

Capítulo IV

Resultados y Discusión

4.1.- Síntesis y caracterización del 1-etinilpireno	51
4.2.- Síntesis y caracterización del <i>trans</i> -poli(1-etinilpireno)	52
4.3.- Determinación de los pesos moleculares de los polímeros	55
4.4.- Síntesis de los materiales híbridos con TiO ₂	56
4.5.- Caracterización de los materiales híbridos	57
4.5.1.- Difracción de rayos X (DRX)	57
4.5.2.- Identificación de las fases del óxido de titanio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	63
4.5.3.- Morfología de los materiales híbridos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	66
4.5.4.- Tamaño de grano para los materiales híbridos	70
4.6.- Propiedades térmicas de los materiales híbridos.....	72
4.7.- Determinación del ancho de banda prohibida y de la conductividad.....	74
4.8.- Propiedades ópticas de los materiales híbridos	80

Capítulo V

Conclusiones

Conclusiones.....	85
-------------------	----

Capítulo VI

Bibliografía

Bibliografía.....	89
-------------------	----

Capítulo VII

Anexos

7.1.-Espectros de Resonancia Magnética Nuclear	94
7.2.-Espectros de Infrarrojo	96
7.3.-Termograma de <i>trans</i> -PEP sin atmosfera controlada	97
7.4.-Cálculo de desplazamientos en DRX	98
7.5.- Indexación de patrones de electrones mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)	100
7.6.- Cálculo de tamaño de grano	102
7.7.- Cálculo del ancho de banda prohibida	103

Índice de figuras

Figura 2.1. Polímeros conjugados más representativos	5
Figura 2.2 Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos semiconductores y aislantes	5
Figura 2.3. Esquema de la evolución de bandas durante un proceso de dopado.....	7
Figura 2.4. Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos semiconductores y aislantes	7
Figura 2.5. Estructura del a) polipirrol reducido b) polarón, c) bipolarón.....	9
Figura 2.6. Gráfico comparativo de conductividades de distintos materiales.....	10
Figura 2.7. Estructura de <i>cis</i> y <i>trans</i> -poliactetileno	12
Figura 2.8. Síntesis de poliacetileno mediante el método Durham	13
Figura 2.9. Ruta de Síntesis de Luttinger, desarrollada por Enkelmann	14
Figura 2.10. Estructuras del poli (fenilacetileno) y poli(a-fenil-1-alquino).....	15
Figura 2.11. Geometrías posibles para los poli (arilacetilenos)	18
Figura 2.12. Estructura del Pireno	18
Figura 2.13. Dependencia del disolvente y cambio en la intensidad de las bandas vibracionales en fluorescencia para el pireno [pireno]=2μM; λ _{excit} =310 nm.....	19
Figura 2.14. Estructuras químicas de ariletinilpirenos. a) N,N Dimetilaniinoetilpireno (DMAEPy), b) 4-isopropoxifeniletinilpireno (IPPEPy), c) feniletinilpireno (PhEPy) y e) 9-antronitrilo-10-etinilpireno (ANEPy)	20
Figura 2.15. Estructuras <i>cis-trans</i> del polietinilpireno	21
Figura 2.16. Geometría optimizada para A) <i>trans</i> -PEP y B) <i>cis</i> -PEP	22
Figura 2.17 Espectro de absorción para el <i>trans</i> -PEP y <i>cis</i> -PEP en una solución de THF	23
Figura 2.18. Espectro de fluorescencia del <i>trans</i> -PEP y <i>cis</i> -PEP en THF.....	24
Figura 2.19. Curvas de TGA para el <i>trans</i> -poli(1-etinilpireno) y <i>cis</i> -poli(1-etinilpireno)	25
Figura 2.20 Polimerización de 1-etinilpireno (EP) con diferentes catalizadores.....	20
Figura 2.21 .Estructuras cristalinas del TiO ₂ . 1) rutilo, 2) anatasa y 3) brokita.....	29

Figura 2.22. Arreglo atómico de la estructura tetragonal y posiciones angulares mencionadas en la tabla 2.3	31
Figura 2.23. Espectro de la radiación solar.....	31
Figura 2.24. Estructura octaédrica de la anatasa.....	33
Figura 2.25. Estructura octaédrica del rutilo	34
Figura 2.26. Espectro de emisión CL para el TiO ₂ nano-cristalino.....	37
Figura 2.27. Imagen de SEM para el TiO ₂ policristalino obtenido bajo atm. de argón a 1100°C por 30 min.	38
Figura 2.28. Espectro de emisión CL para el TiO ₂ policristalino.....	38
Figura 2.29. Interacciones típicas presentes en los materiales híbridos y su fuerza relativa	40
Figura 2.30. Diferentes tipos de materiales híbridos.	42
Figura 3.1. Diagrama de Síntesis para el monómero 1-etinilpireno EP.	46
Figura 3.2. Reacción de polimerización del <i>trans</i> -poli(1-etinilpireno) PEP	48
Figura 3.3. Esquema representativo de la ruta de síntesis de <i>trans</i> -PEP1+T y <i>trans</i> -PEP2+T por reacción química del estado sólido.	50
Figura 4.1. Ruta de reacción para la obtención del monómero 1-etinilpireno EP.	51
Figura 4.2. Diagrama de síntesis para el polímero <i>trans</i> -poli(1-etinilpireno) <i>trans</i> -PEP.	52
Figura 4.3. Espectro de absorción para los polímeros <i>trans</i> -PEP1 y <i>trans</i> -PEP2.	54
Figura 4.4. Rayos X para los polímeros <i>trans</i> -PEP1 y <i>trans</i> -PEP2.	58
Figura 4.5. Rayos x para el material híbrido PEP1+T.	59
Figura 4.6. Rayos x para el material híbrido PEP2+T.	61
Figura 4.7. Patrones de difracción de electrones de las muestras A) PEP1+T y B) PEP2+T.	63
Figura 4.8. Micrografías de TEM de las muestras A-B) PEP1+T y C-D) PEP2+T.....	65
Figura 4.9. Micrografías electrónicas de barrido para las muestras, A) <i>trans</i> -PEP1, B) 95PEP1+T, C) 5PEP1+T y D) 50PEP1+T.	67
Figura 4.10. Micrografías electrónicas de barrido para las muestras; A) <i>trans</i> -PEP2, B) 95PEP2+T, C) 5PEP2+T y D) 50PEP2+T.	69

Figura 4.11a. Gráfica comparativa de los tamaños de grano para los híbridos PEP1+T.....	71
Figura 4.11b. Gráfica comparativa de los tamaños de grano para los híbridos PEP1+T.	71
Figura 4.12. TGA de las muestras a) <i>trans</i> -PEP1, b) 95PEP1+T, c) 5PEP1+T y d) 50PEP1+T.	72
Figura 4.13. TGA de las muestras a) <i>trans</i> -PEP2, b) 95PEP2+T, c) 5PEP2+T y d) 50PEP2+T.	73
Figura 4.14. Gráfica de α^2 contra $h\nu$ para el ancho de banda prohibida de los polímeros <i>trans</i> -PEP1 y <i>trans</i> -PEP2.	75
Figura 4.15. Gráfica comparativa de conductividad relacionada con el tamaño de grano.	78
Figura 4.16. Especto de emisión para el polímero <i>trans</i> -PEP1, excitado con una longitud de onda $\lambda=234$ nm.	80
Figura 4.17. Especto de emisión para el polímero <i>trans</i> -PEP2, excitado con una longitud de onda $\lambda=234$ nm.	81
Figura 4.18. Especto de emisión para el polímero <i>trans</i> -PEP1 y los materiales híbridos PEP1+T, excitado con una longitud de onda $\lambda=234$ nm.	82
Figura 4.19. Especto de emisión para el polímero <i>trans</i> -PEP2 y los materiales híbridos PEP2+T, excitado con una longitud de onda $\lambda=234$ nm.	83
Figura 4.20a Comparación de los espectros de emisión para los híbridos:95PEP1+T, 50PEP1+T, 5PEP1+T y para los híbridos 95PEP2+T, 50PEP2+T y 5PEP2+T.	84
Figura 7.1. Espectro de ¹ H-NMR en CDCl ₃ , para el monómero 1-etinilpireno (EP). ...	94
Figura 7.2. Espectro de ¹ H-NMR en CDCl ₃ , para el <i>trans</i> -poli(1-etinilpireno) (<i>trans</i> -PEP).	95
Figura 7.3. Espectro infrarrojo para el monómero 1-etinilpireno (EP).	96
Figura 7.4. Espectro de infrarrojo para el <i>trans</i> -poli(1-etinilpireno) (<i>trans</i> -PEP).	97
Figura 7.5. Termograma para el polímero <i>trans</i> -PEP sin atmosfera controlada.	98
Figura 7.6. Patrón de electrones para 50PEP1+T indexado	101
Figura 7.7. Espectros de reflectancia para los polímeros A) PEP1 y B) PEP2.	103

Índice de tablas

Tabla 2.1. Propiedades de diferentes poliacetilenos con diferentes grupos pendientes.	17
Tabla 2.2. Propiedades del pireno.	18
Tabla 2.3. Distancias angulares para el TiO ₂	30
Tabla 2.4. Propiedades de la estructura anatasa.	32
Tabla 2.5. Propiedades de la estructura rutilo.	35
Tabla 2.6. Diferentes posibilidades para la composición y estructura de los materiales híbridos.	39
Tabla 2.7. Clasificación de los materiales híbridos.	42
Tabla 3.1. Composiciones del material híbrido <i>trans</i> -PEP1+T.	49
Tabla 3.2. Composiciones del material híbrido <i>trans</i> -PEP2+T.	50
Tabla 4.1 Pesos moleculares de los polímeros obtenidos.	55
Tabla 4.2. Cálculo de los parámetros de red a partir de los planos del óxido de titanio para el híbrido <i>trans</i> -PEP1+T.....	60
Tabla 4.3. Cálculo de los parámetros de red a partir de los planos del óxido de titanio para el híbrido O- <i>trans</i> -PEP2+T.	62
Tabla 4.4. Fases cristalinas presentes en PEP1+T y PEP2+T. se calcularon las distancias interplanares por medio de los patrones de difracción de electrones obtenidos.	64
Tabla 4.5. Tamaños de grano promedio para los híbridos PEP1+T, PEP2+T.	70
Tabla 4.6. Ancho de banda prohibida para los polímeros <i>trans</i> -PEP1 y <i>trans</i> -PEP2....	71
Tabla 4.7. Medidas de conductividad para los polímeros <i>trans</i> -PEP1, <i>trans</i> -PEP2. y TiO ₂	76
Tabla 4.8. Medidas de conductividad para los materiales híbridos PEP1+T y PEP2+T.	77
Tabla 7.1. Planos y distancia interplanar para la fase anatasa correspondientes a la ficha JCPDS (01-089-4921).	99

Tabla 7.2. Cálculos para obtener las distancias interplanares y conocer las fases presentes en las muestras.100

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron materiales híbridos basados en *trans*- poli (1-etinilpireno) (*trans*-PEP) y óxido de titanio (TiO_2). Se sintetizaron dos polímeros uno de alto peso molecular *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP1) y un oligómero de bajo peso molecular *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP2), éstos se mezclaron con óxido de titanio comercial con un tamaño de grano promedio de aproximadamente 50 nm, con un valor de ancho de banda prohibida de 3 eV, en las siguientes proporciones 5:95, 50:50 y 95:5. Las mezclas se sometieron a una reacción en estado sólido bajo calentamiento.

Se analizaron las propiedades estructurales de los materiales híbridos obtenidos, tales como tamaño de grano mediante el uso de difracción de rayos X (DRX); la estructura cristalina mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y rayos X; la morfología de los materiales se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), estas técnicas son complementarias entre sí. Mediante las técnicas espectroscópicas de absorción, reflectancia y transmitancia se determinaron las propiedades ópticas de los polímeros en solución de tetrahidrofurano (THF), las cuales permitieron realizar una aproximación del ancho de banda prohibida del polímero.

Se realizó el análisis de fotoluminiscencia en estado sólido en forma de pastilla para los polímeros, los materiales híbridos y el óxido de titanio. Finalmente, se midió la conductividad de los polímeros, el TiO_2 y los materiales híbridos obtenidos.

El estudio de la estructura cristalina del polímero confirmó la existencia de un material semi-amorfo y la presencia de dos fases polimorfas para el óxido de titanio (TiO_2): rutilo y anatasa, las cuales mostraron una estructura tetragonal. Los tamaños de granos

promedios obtenidos para los híbridos que contienen 50:50 (50PEP1+T y 50PEP2+T) presentaron un valor máximo promedio de aproximadamente 140 nm, comparado con las otras muestras debido a que en esta composición, el material presenta mayor interacción entre el TiO₂ y el polímero. Asimismo, la morfología mostró una superficie más homogénea comparada con las otras muestras.

El análisis termogravimétrico realizado a los polímeros, el TiO₂ y los materiales híbridos, mostró que al aumentar el contenido de óxido de titanio en las muestras la estabilidad térmica aumenta.

Se determinó el ancho de banda prohibida de los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2 a partir de sus propiedades ópticas de reflectancia y transmitancia, la primera permite conocer de forma rápida el ancho de banda prohibida, la cual dio un valor de 3.7 eV para *trans*-PEP1 y 3.6 eV para *trans*-PEP2 respectivamente. La segunda usa un método iterativo de cálculo por el cual se obtuvo una brecha energética de 3.92 eV para el *trans*-PEP1 y 3.31 eV para el *trans*-PEP2, las cuales confirmaron la obtención de un material semiconductor.

La conductividad obtenida para los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2 fue de 1.2×10^{-8} y 9.7×10^{-9} S/cm respectivamente. Al incorporar el óxido de titanio la conductividad aumentó, sin embargo se observó que las muestras que contenían 50:50 (50PEP1 y 50PEP2) exhibieron mayor conductividad, debido a que éstas presentan mayor tamaño de grano y fronteras de grano menores, lo cual permite que los electrones fluyan más rápidamente.

Finalmente, el análisis de fotoluminiscencia realizada para los polímeros, el TiO₂ y los materiales híbridos, mostró cambios en las bandas de emisión, las cuales se definen mejor cuando se incorpora el TiO₂ dichas emisiones son en la región azul-verde, lo que implica su posible aplicación en LEDs.

Capítulo I

Introducción

En los últimos años la síntesis de nuevos materiales híbridos que combinan las propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos ha ganado terreno, abriendo la posibilidad de obtener materiales con propiedades especiales en lo que se refiere a su funcionalidad y resistencia física para aplicaciones en tecnologías de punta. La palabra híbrido se refiere precisamente a la combinación en una dispersión a nivel molecular de ambos componentes, orgánico e inorgánico.

Los materiales híbridos representan uno de los progresos más atrayentes de la ciencia de materiales, debido a las enormes posibilidades de combinación que muestran, sin embargo, la ciencia básica a veces no puede explicar fácilmente como se llevan a cabo las interacciones entre las fases orgánica-inorgánica para lograr la obtención de un nuevo material con propiedades distintas a las de las fases constituyentes.^[2]

Para la formación de nuevos híbridos se ha propuesto incorporar tanto moléculas orgánicas (aminoácidos, derivados piridínicos, complejos metálicos etc.) como polímeros sintéticos (polietilenimina, acrilamida, etc.) y biopolímeros en matrices inorgánicas. Estas últimas corresponden principalmente a redes de sílica (SiO_2), titania (TiO_2), magnesia (MgO) y mixtas (silica/titania) generadas a bajas temperaturas.

Actualmente la síntesis de materiales híbridos se enfoca en cuatro temas importantes: (a) su ingeniería molecular, (b) su organización a nivel nanométrico y micrométrico, (c) su funcionalidad y (d) su posibilidad de combinación con compuestos bioactivos.^[67]

El poli(1-etinilpireno), es un polímero que presenta propiedades ópticas, eléctricas y buena estabilidad térmica debida a su alta conjugación sobre otros polímeros, éste ha sido ampliamente estudiado por el grupo de E. Rivera et al. ^[3], dicho material exhibe una estructura conformacional *trans* ó *cis* que permite obtener polímeros con distintas propiedades.

Por otro lado, el óxido de titanio (TiO₂) es un polvo fino y blanco de bajo costo, baja toxicidad que presenta buena estabilidad química, es comúnmente usado en la industria electrónica, en el área de cerámicos, catálisis y pinturas. Se emplea como catalizador por sus propiedades ópticas y electrónicas. El TiO₂ posee una banda prohibida de aproximadamente 3 eV, por lo cual es un semiconductor; éste presenta tres estructuras cristalinas anatasa, rutilo, y brokita. ^[4]

Debido a las propiedades que presentan el poli (1-etinilpireno) (PEP) y el óxido de titanio, el presente trabajo busca obtener un material híbrido que muestre mejores propiedades eléctricas ópticas y térmicas de las que presentan sus precursores por separado. Por lo anterior el objetivo de este trabajo es:

- Sintetizar y caracterizar nuevos materiales híbridos basados en *trans*-poli(1-etinilpireno) y óxido de titanio.

Los objetivos particulares están definidos de la siguiente manera:

- Sintetizar y caracterizar el monómero 1-etinilpireno (EP), el polímero *trans* poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP1) y el oligómero *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP2).
- Determinar el ancho de banda prohibida para los polímeros *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP1) y el oligómero *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP2).

- Sintetizar nuevos materiales híbridos a partir de las mezclas de los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2 con óxido de titanio (constituido por las fases cristalinas rutilo y anatasa), variando las proporciones de ambos.
- Caracterizar los materiales híbridos mediante diferentes técnicas como son difracción de rayos (DRX), Microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles), Microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en ingles), análisis termogravimétrico y fluorescencia.
- Determinar la conductividad eléctrica de los materiales obtenidos.

Capítulo II

Antecedentes

2.1.- Polímeros π -conjugados

Durante muchos años la única aplicación que se conocía de los polímeros era como materiales plásticos o aislantes.^[5] A partir de 1960 comenzó la investigación en el campo de polímeros conductores cuando Pohl, Katon *et al.* sintetizaron y caracterizaron el primer polímero semiconductor.^[6] El descubrimiento del poli (nitruro de azufre)(-S=N-)_n, un polímero inorgánico explosivo^[7] con una alta conductividad, representó uno de los primeros pasos hacia la investigación y desarrollo de los polímeros conductores que conocemos hoy en día.

A principios de los años 70 resurgió el interés por la investigación de polímeros conductores, cuando se prepararon las primeras películas de poliacetileno, las cuales exhibían un aumento en la conductividad al ser expuestas a vapor de yodo.^{[8] [9] [10]} Este fue el primer reporte de polímeros con alta conductividad eléctrica. El procedimiento para la síntesis de *trans*-poliacetileno se basa en la ruta descubierta por Shirakawa en 1974, en la cual utilizó un catalizador de Ziegler-Natta.^[11] Shirakawa obtuvo poliacetileno en forma de laminillas azuladas con brillo metálico; este nuevo material (poliacetileno dopado) mostró valores elevados de conductividad eléctrica del orden de 10^5 S/cm.^[12]

No obstante, en los últimos 30 años los científicos se han enfocado a sintetizar nuevos polímeros π -conjugados, los cuales consisten de largas cadenas de carbono que presentan enlaces simples y dobles alternados a lo largo de una cadena principal, como se muestra en la Figura 2.1, dichos polímeros presentan buena conducción eléctrica

además presentan propiedades ópticas, magnéticas, mecánicas y térmicas similares a las de los metales por lo cual resulta importante su estudio.^[13]



Figura 2.1 Estructura del polímero conjugado más simple poliacetileno.

Se ha realizado un avance importante en la investigación de polímeros conductores heterocíclicos, que pueden ser sintetizados tanto química como electroquímicamente^[14], ya que a ellos pueden incorporarse distintos grupos funcionales que permiten regular fácilmente sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas^[15]. Entre los polímeros heterocíclicos destacan los basados en anillos de pirrol y tiofeno entre otros, se muestran en la Figura 2.2, pues poseen una excelente estabilidad ambiental lo cual los hace adecuados para aplicaciones en: baterías orgánicas, visores electrocrómicos, sensores químicos, diodos emisores de luz (LED),^[16] emisores de interferencias electromagnéticas, etc.

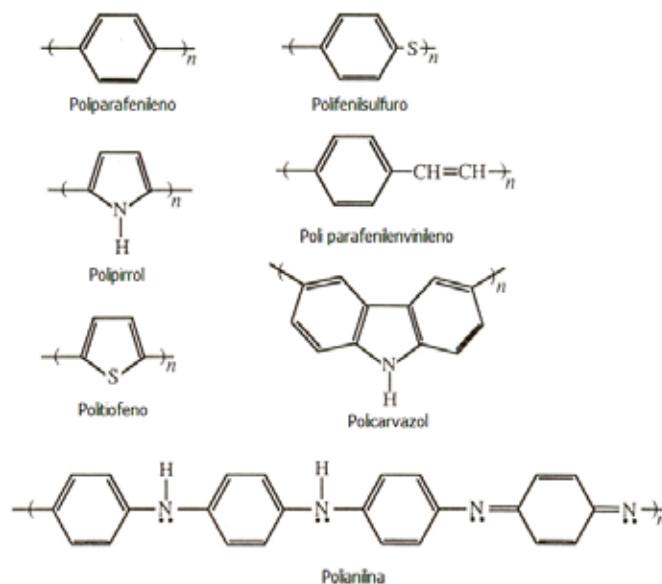


Figura 2.2. Polímeros conjugados más representativos

Así, los polímeros π -conjugados son aislantes o semiconductores en el estado fundamental pero se vuelven altamente conductores en el estado dopado.

El fenómeno de la conducción eléctrica implica el movimiento de partículas con carga eléctrica, normalmente electrones en el interior de un material, cuando sobre él se aplica un campo eléctrico. En un polímero que no contiene dobles ligaduras, los electrones de valencia forman enlaces químicos entre los átomos y prácticamente no tienen libertad de movimiento.

Ahora bien, un polímero conductor consiste primordialmente de una cadena principal muy larga, que presenta secuencias de conjugación muy extendidas, es decir, contiene una serie alternada de enlaces sencillos y múltiples. Este hecho permite una deslocalización considerable de los electrones de valencia a lo largo del sistema π de la cadena polimérica. Sin embargo, esta deslocalización no suele ser suficiente como para que el material sea conductor. El polímero neutro con estas características puede convertirse en conductor al ser dopado, es decir, se hace reaccionar con un agente oxidante o con un reductor. El proceso que tiene lugar es una reacción redox entre las cadenas poliméricas y los aceptores o donadores de electrones. La utilización de un agente oxidante corresponde a un dopado tipo p, mientras que el uso de un agente reductor implica un dopado tipo n (Figura 2.3). En consecuencia, un criterio a tener en cuenta en la selección de un polímero con posibilidades conductoras es su facilidad para oxidarse o reducirse. La utilización de polímeros heterocíclicos, como los politiofenos, permite trabajar con materiales de bajo potencial de ionización (fácil oxidación) y/o alta afinidad electrónica (fácil reducción).^[18]

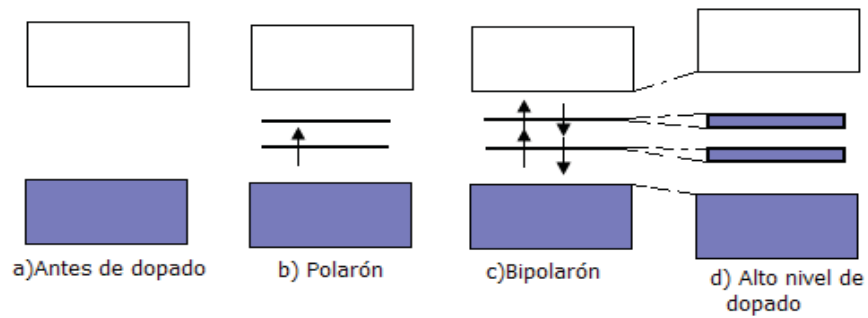


Figura 2.3. Esquema de la evolución de bandas durante un proceso de dopado.

La teoría de bandas explica el comportamiento eléctrico de los materiales, es decir las propiedades eléctricas de un compuesto están determinadas por su estructura de bandas, y más concretamente, por la diferencia de energía que existe entre la banda de valencia (formada por los orbitales que contiene los electrones de mayor energía) y la banda de conducción (constituida por los orbitales vacíos de menor energía). En los polímeros convencionales, la diferencia de energía entre ambas bandas (ancho de banda prohibida "band gap" ó E_g) es grande, en general mayor a 5 eV. ^[17] (Figura 2.4).

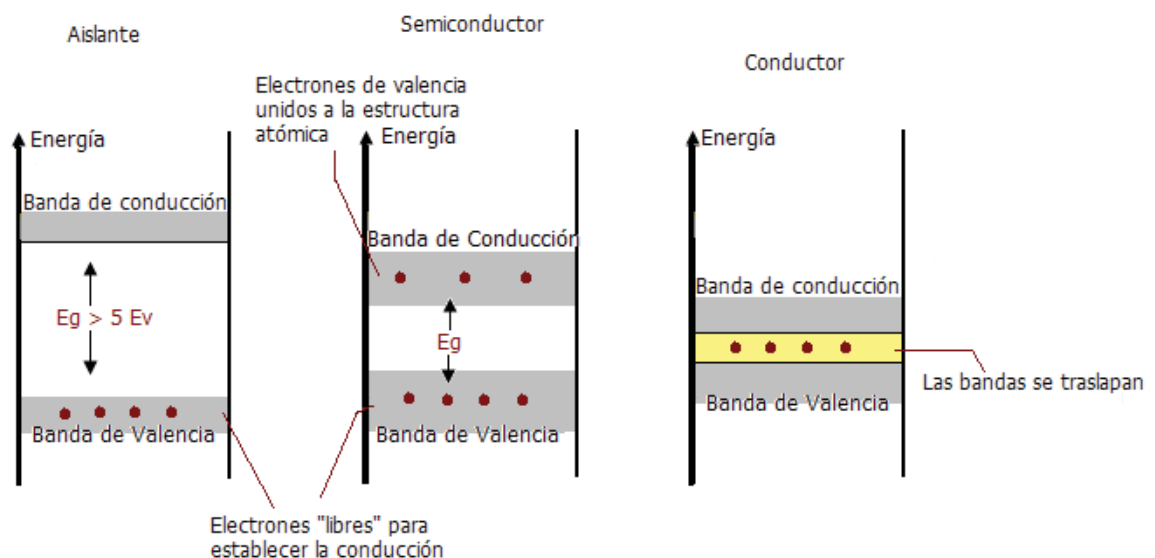


Figura 2.4. Esquema de bandas que representa las diferencias entre materiales metálicos semiconductores y aislantes.

Cuando se aplica un campo eléctrico sobre un polímero a temperatura ambiente, la energía adicional que adquieren sus electrones no es suficiente para que éstos puedan pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. En consecuencia, los electrones no pueden moverse libremente por el interior del material; nos referimos entonces a un polímero aislante.

De acuerdo con la teoría de bandas, la oxidación o la reducción de las moléculas poliméricas causa la aparición de estados electrónicos situados en la brecha energética (band gap), que facilitan el proceso de conducción. En el caso de la oxidación, la eliminación de un electrón de la cadena polimérica hace que el último orbital de la banda de valencia (denominada HOMO Highest Occupied Molecular Orbital) aumente de energía, a la vez que el orbital de conducción de menor energía (denominado LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se estabiliza. Esto conlleva la aparición de dos nuevos estados situados en la brecha energética (band gap). Se forma lo que, en física del estado sólido se denomina polarón (Figura 2.5) o catión radical (o un polarón positivo). Si se arranca un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un bipolarón ó dicación (Figura 2.5).^[19]

El bipolarón formado en el material tipo p implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en la brecha energética (band gap). Al aumentar el nivel de impurezas, se forman más estados bipolarónicos que se traslapan dando lugar a bandas bipolarónicas en la banda prohibida (gap). En el dopado tipo n se agregan electrones a la banda de conducción formando polarones y bipolarones negativos.^[19]

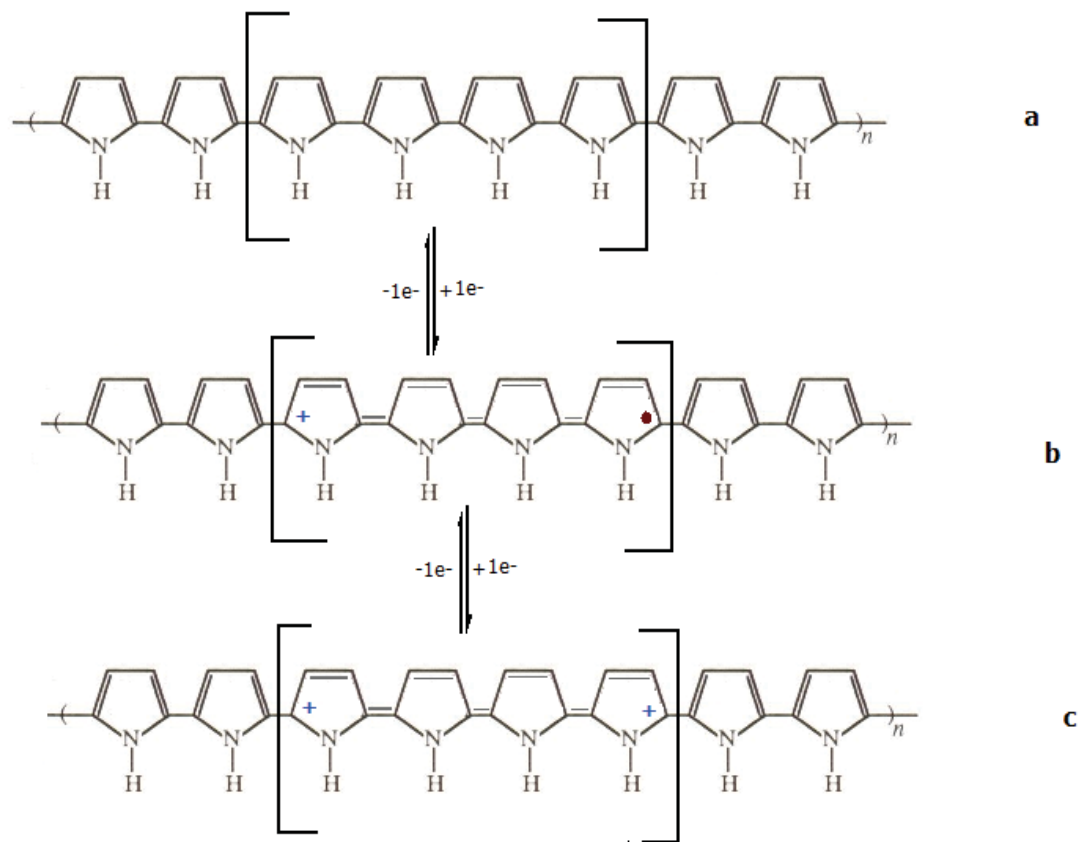


Figura 2.5. Estructura del a) polipirrol reducido b) polarón, c) bipolarón

En la Figura 2.6 se muestra un gráfico comparativo de las conductividades de diversos materiales orgánicos e inorgánicos, incluyendo polímeros conductores que han sido dopados cuyas conductividades son similares a las del aluminio (10,000 S/cm).

Sin embargo, para polímeros conjugados en el estado neutro son menores (<1000 S/cm).^[20]

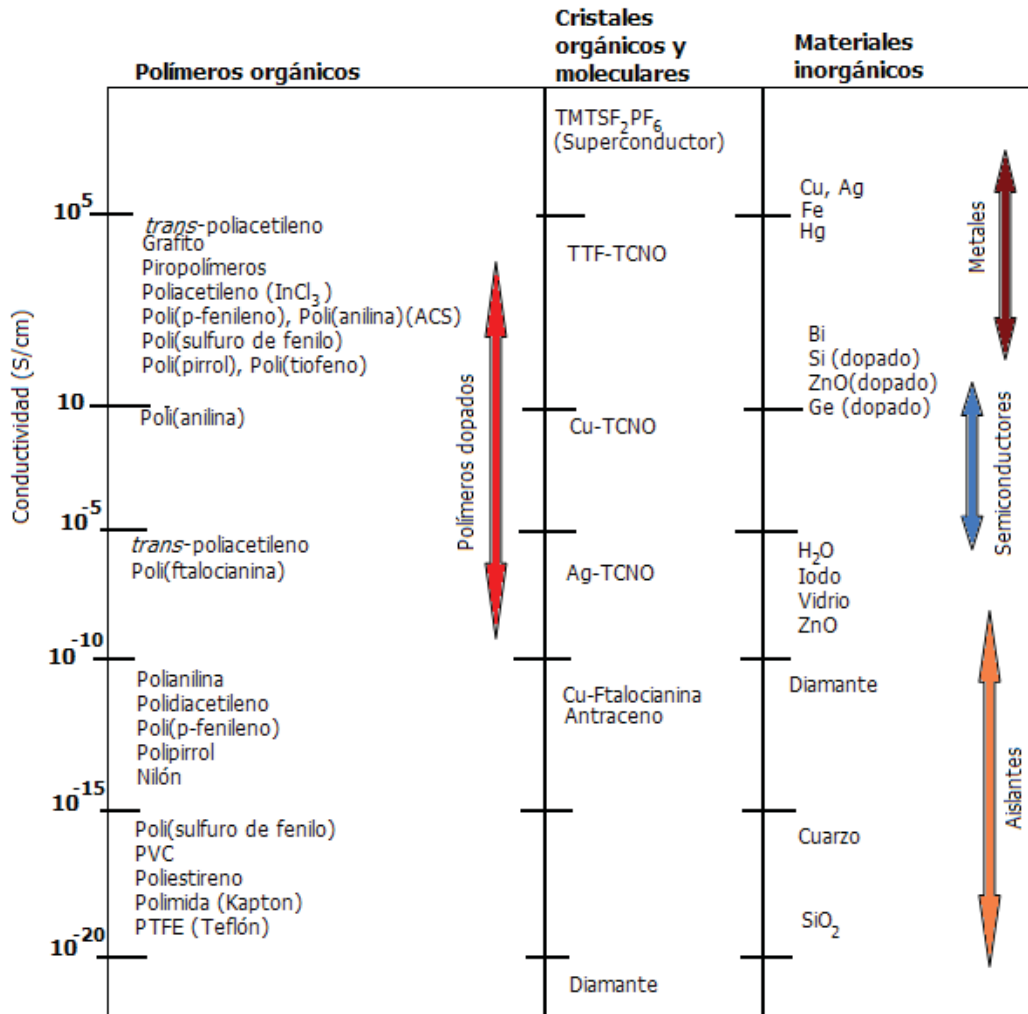


Figura 2.6. Gráfico comparativo de conductividades de distintos materiales.^[20]

2.2.- Poliacetilenos

El poliacetileno es uno de los polímeros π -conjugados más importantes, ya que abrió el camino para la investigación en polímeros conductores. No obstante, este polímero en particular es frágil a esfuerzos de tensión y su conductividad disminuye progresivamente al exponerlo al aire atmosférico. Esto puede deberse a dos aspectos: baja estabilidad mecánica y termodinámica.^[21]

El poliacetileno contiene en su estructura enlaces sencillos y dobles alternados. Un par de electrones compartidos en el doble enlace se encuentra en un orbital π y tienen mayor movilidad que los electrones de un enlace σ . Los electrones del enlace π pueden moverse a lo largo de la cadena y transferir cargas eléctricas. Sin embargo, esa disponibilidad electrónica no es suficiente para que la macromolécula adquiera la propiedad de conducir. Para ello, hay que dopar al polímero, lo que significa modificarlo quitándole electrones (oxidación) o insertándole electrones (reducción). Shirakawa, McDiarmid y Heeger^[22] descubrieron que al exponer una película de poliacetileno a la acción de los vapores de cloro, bromo, yodo, ArF_5 y Na, la conductividad eléctrica se incrementaba en varios órdenes de magnitud (10^3S/cm). El efecto del yodo y otros halógenos es que extraen electrones de la cadena polimérica principal, formando polarones (radicales-catión), lo que facilita la movilidad de las cargas.^[23]

Desde el punto de vista estereoquímico los dobles enlaces pueden tener dos configuraciones posibles: *cis* y *trans*. Asimismo, el poliacetileno puede adoptar estas dos configuraciones en su cadena principal, por lo que existen dos isómeros. Uno es el *trans*-poliacetileno que adopta una geometría *trans*-transoidal y el otro es *cis*-poliacetileno que adopta una geometría *cis*-cisoidal las cuales se muestran en la Figura 2.7. La proporción isomérica de *cis/trans* en el poliacetileno puede variar dependiendo de las condiciones de polimerización empleadas.^[24]

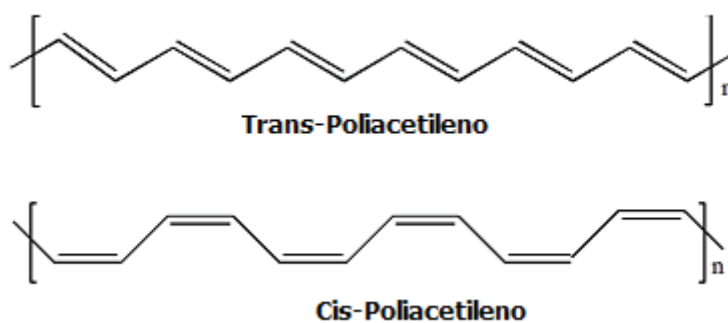


Figura 2.7. Estructura de *cis* y *trans*-poliacetileno.

Síntesis del poliacetileno

La primera ruta de síntesis para el poliacetileno fue empleada por Natta^[25] en 1958, logrando un polímero con una larga cadena conjugada de dobles enlaces, utilizando como catalizador el sistema $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{AlEt}_3$. La polimerización se llevó a cabo a bajas temperaturas (-78°C). La configuración *cis* es resultado de una interacción entre el monómero de acetileno y el catalizador (Ti-C); éste se inserta en un sitio activo del catalizador, dando la formación de un doble enlace *cis*, pero éste es termodinámicamente menos estable que el isómero *trans*. Por esta razón, se lleva a cabo la isomerización térmica (150°) para aumentar la estabilidad termodinámica del sistema, disminuyendo el contenido de dobles enlaces *cis* durante la etapa de propagación de la polimerización, dando lugar a la formación de un poliacetileno donde predomina la configuración *trans*. Finalmente, se obtuvo un polvo gris o negro semi-cristalino insoluble que se descompone antes de llegar a su punto de ebullición.

Después del descubrimiento de polímeros π conjugados llevados a cabo por Shirakawa *et al.* nuevos métodos de síntesis fueron desarrollados, los cuales tenían condiciones de reacción más suaves y garantizaban la misma proporción de isómeros *cis-trans* en el

poliacetileno, las cuales podían ser controladas térmicamente. Entre estos métodos se encuentran: el método de Durham y el método de Enkelmann, los cuales se describen a continuación:

El método Durham para la síntesis del poliacetileno mostrado en la Figura 2.8 involucra la reacción entre el ciclooctatetraeno (COT) con hexafluorobuteno para formar el monómero requerido, la polimerización del monómero se lleva a cabo con un catalizador de $WCl_6/Sn(C_6H_5)_4$ mediante una reacción de metátesis; se pueden producir películas de polímero por el método de evaporación de solventes (casting por su nombre en inglés) empleando una solución de polímero en acetona o cloroformo.^[26] Esta ruta implica la síntesis de un polímero precursor estable, que puede ser purificado y convertido térmicamente en polímero *cis* por medio de una reacción retro-Diels-Alder.

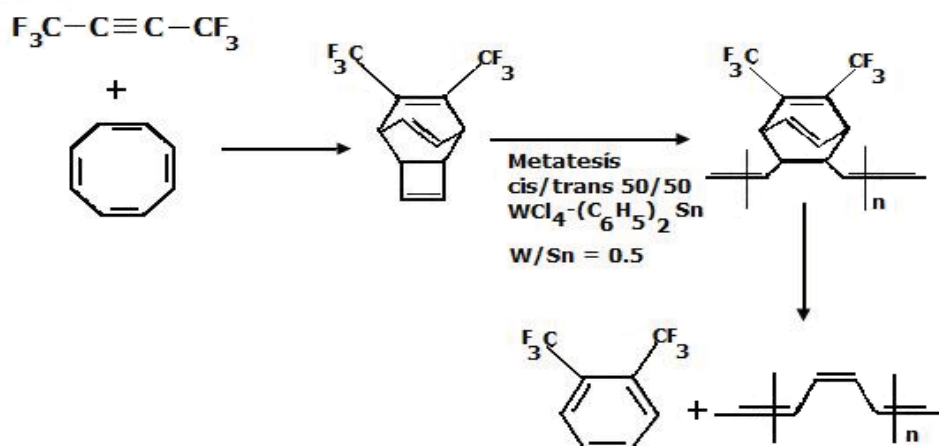


Figura 2.8. Síntesis de poliacetileno mediante el método Durham

Enkelmann^[27] desarrolló en 1980 otro método de síntesis (Figura 2.9), con el cual obtuvo poliacetileno, empleando como sistema iniciador $Co(NO_3)_2/NaBH_4$, logrando excelentes resultados. Este tipo de sistemas utilizan sales y complejos metálicos del grupo VIII y un hidruro como reductor, los cuales ya habían sido utilizados veinte años antes por Luttinger. La reacción se efectuó saturando etanol con acetileno

gaseoso, posteriormente le adicionaron NaBH_4 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente. Después de varias horas, el poliacetileno obtenido tenía forma de hojuelas negras, las cuales precipitan.

Enkelmann observó que al disminuir la temperatura a -30°C se obtenía una estructura predominante *cis*, la cual se ve favorecida cinéticamente. Asimismo, se notó un aumento en el rendimiento del polímero y una mayor cristalinidad. Una ventaja que presenta el catalizador de Luttinger es que la reacción puede llevarse a cabo en presencia de agua y oxígeno sin afectar la obtención del poliacetileno.^[28]

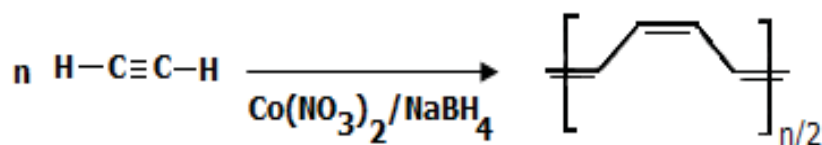


Figura 2.9. Ruta de síntesis de Luttinger, desarrollada por Enkelmann

Actualmente, la síntesis de poliacetilenos ha dado un giro importante, ya que se han incorporado sustituyentes pendientes apropiados que no sólo mejoran la procesabilidad y la estabilidad del polímero, sino que le confieren propiedades especiales. Algunos de estos grupos pendientes dotan al poliacetileno de propiedades tales como solubilidad en solventes orgánicos, estabilidad al aire y a temperaturas elevadas, quiralidad (actividad óptica), enantiopermselectividad, fotoconductividad, magnetismo y se pueden preparar sistemas líquido-cristalinos.^[29] Dichas propiedades las presentan la mayoría de los poliacetilenos sustituidos preparados hasta ahora. La introducción de grupos polares pendientes en la estructura de los polímeros conjugados, ha ampliado los horizontes en la investigación de materiales.^[29]

2.3.- Poliarilacetilenos

Los polímeros basados en el poliacetileno han demostrado ser un buen prospecto de materiales conductores, ya que dopados han llegado a tener conductividades de 80.000 S/cm, llegando a ser casi tan conductores como el cobre metálico. No obstante, estos polímeros presentan problemas de estabilidad, como ya se menciona, lo cual limita su potencial para aplicaciones tecnológicas. La búsqueda de un mejoramiento en estos aspectos, sin sacrificar la conductividad, ha dirigido los estudios de conductividad hacia polímeros heterocíclicos.^[30] Estos nuevos polímeros obtenidos mediante síntesis química y electroquímica^[31], pueden presentar sustituciones alquílicas a lo largo de la cadena polimérica, lo cual permite regular propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas^[32] y resolver los problemas de inestabilidad y degradación, generando así poliacetilenos sustituidos (poliarilacetilenos) procesables y térmicamente estables.

Los poliarilacetilenos, han sido ampliamente estudiados en particular el polifenilacetileno (PFA) (Figura 2.10) ya que presenta solubilidad a solventes orgánicos comunes y no se degrada a altas temperaturas, prolongando su tiempo de vida.^[33]

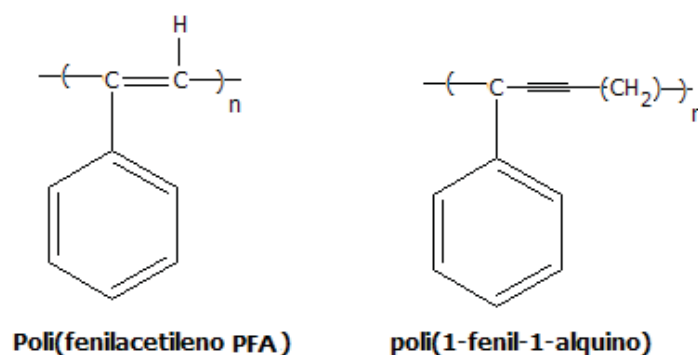


Figura 2.10. Estructuras del poli(fenilacetileno) y poli(a-fenil-1-alkino).

En general, los poliarilacetenos exhiben cuatro geometrías diferentes que se ilustran en la Figura 2.11: *trans-transoidal*, *cis-transoidal*, *trans-cisoidal* y *cis-cisoidal* las cuales pueden diferenciarse mediante espectroscopía FTIR y $^1\text{H-RMN}$.^[34]

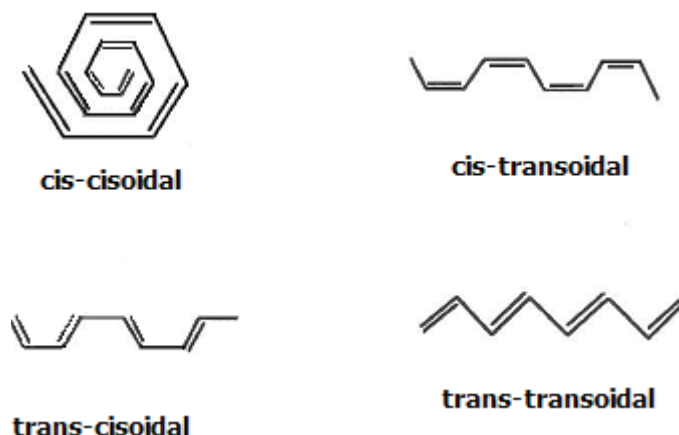


Figura 2.11. Geometrías posibles para los poli(arilacetenos)

Cuando se introducen sustituyentes no aromáticos en una cadena de poliacetileno, el grado de conjugación disminuye notablemente ya que estos provocan torsiones en la cadena principal, debido a la repulsión estérica entre los grupos pendientes. Esto tiene como consecuencia que algunos poliacetenos son por lo tanto incoloros o ligeramente coloridos y muestran bajas densidades de electrones desapareados.

Por el contrario, cuando se incluyen grupos aromáticos multinucleados en la cadena principal el grado de conjugación de ésta aumenta considerablemente. Masuda *et al.*, llevaron a cabo la polimerización de fenilacetileno (PFA) empleando WCl_6 y MoCl_5 , como catalizadores. Dicha polimerización procede mediante un mecanismo de coordinación.^[35] Por otro lado, el PFA se sintetizó con WCl_6 o $\text{W}(\text{CO})_6$ en presencia de luz,^[36] lo que dio como resultado un polímero lineal con una configuración *trans*, con pesos moleculares cercanos a 100,000 g/mol, el cual fue completamente soluble en disolventes orgánicos dando soluciones rojas. No obstante, si se usaba un catalizador de $\text{Rh}(\text{I})$ se obtenía un polímero con configuración *cis*, el cual formaba soluciones

amarillas, lo cual indica un menor grado de conjugación y es posible que el polímero contenga algunas partes cristalinas insolubles.^[37]

Estas características son importantes, ya que permiten obtener polímeros con propiedades específicas, como es el caso de la configuración *trans* en la cadena del poliacetileno, esto puede presentar un mayor incremento en la conducción eléctrica, debida al acomodamiento de los enlaces a lo largo de la cadena.

En la Tabla 2.1 podemos ver las propiedades de algunos poliarilacetilenos, sintetizados por el grupo de Masuda, que contienen grupos aromáticos policondensados. Estos polímeros se obtuvieron empleando WCl_6 como disolvente.^[38]

Tabla 2.1. Propiedades de diferentes poliarilacetilenos con diferentes grupos pendientes.

Monómero	Peso Molecular (M_w)	solubilidad	λ_{max}	color
fenilacetileno	30000	soluble	-	Rojo
2-naftilacetileno	9000	soluble	-	Café
2-antranilacetileno	26000	soluble	-	Café
2-fenantrilacetileno	23000	soluble	-	Café
3-fenantrilacetileno	25000	soluble	490	Morado
1-naftilacetileno	140000	soluble	510	Morado oscuro
1-antranilacetileno	61000	parcialmente soluble	560	Morado oscuro
9-fenantrilacetileno	14000	soluble	580	Morado oscuro
1-pirenilacetileno	47000	soluble	580	Morado oscuro
9-antranilacetileno	-	soluble	-	Negro

Según Masuda, los grupos aromáticos pueden acomodarse de manera perpendicular al plano de la cadena principal a fin de minimizar las interacciones estéricas.

La estabilización que aportan los apilamientos de los grupos aromáticos contribuye a forzar a la cadena principal a adoptar una conformación plana con una conjugación extendida

2.4.- Polipirenilacetilenos

El pireno^[39] es un compuesto orgánico aromático integrado por una serie de anillos bencénicos condensados (Figura 2.12), el cual es cristalino, insoluble en agua, poco soluble en algunos disolventes orgánicos tales como benceno, tolueno y cloroformo (Tabla 2.2). En estado puro, el pireno es incoloro pero puede adoptar tonalidades amarillentas cuando está impuro. Sus posiciones se numeran de la siguiente manera para nombrar a sus derivados:

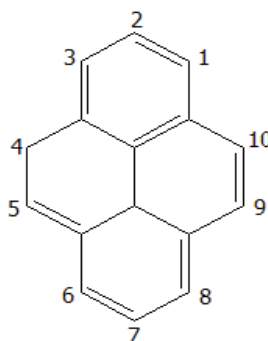


Figura 2.12. Estructura del Pireno

Tabla 2.2. Propiedades del pireno

Propiedades del Pireno	
Formula	C ₁₆ H ₁₀
Peso Molecular (g/mol)	202.25
Densidad (g/ml)	1.271
Punto de Ebullición (°C)	404
Punto de Fusión (°C)	145-148
Solubilidad en agua (mg/l)	0.135

Debido a su alta conjugación, el pireno es un compuesto fluorescente, el cual puede variar esta propiedad dependiendo de sus modificaciones estructurales. Estas pueden ser usadas en luminiscencia y en aplicaciones como; desarrollo de sensores,^[40] cristales líquidos,^[41] diodos orgánicos y dispositivos ópticos moleculares.^[42]

El pireno exhibe una eficiente formación de excímeros y un largo tiempo de vida media en el estado excitado (hasta 420 ns en el ciclohexano).^[43] El monómero de pireno exhibe transferencia de carga intramolecular (ICT), la cual se observa en sistemas orgánicos. Por ello, se ha investigado ampliamente para comprender los factores que controlan la separación de cargas y la recombinación de éstas.^[44]^[45]

Asimismo, Nakajima^[43] observó una dependencia en la intensidad vibracional de las bandas en el "monómero" de pireno (en fluorescencia se llama monómero al pireno en el estado no asociado) con respecto al disolvente empleado para registrar los espectros de emisión en fluorescencia cuando se emplean disolventes polares las bandas se intensifican ya que forman dipolos permanentes, no así para disolventes no polares (Figura 2.13).

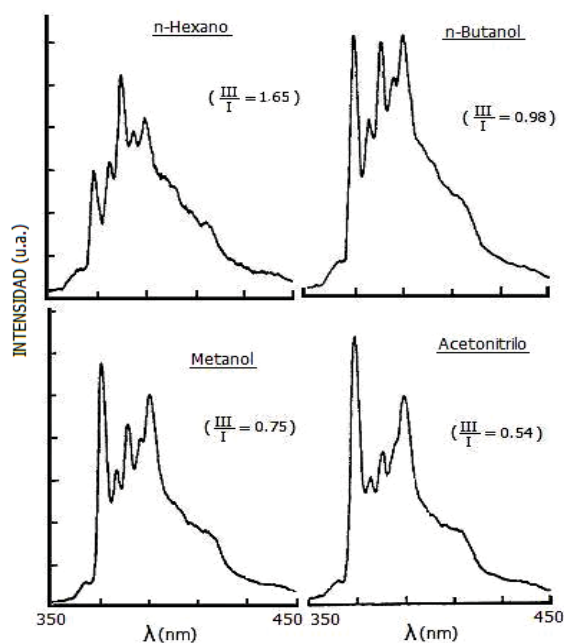


Figura 2.13. Dependencia del disolvente y cambio en la intensidad de las bandas vibracionales en fluorescencia para el pireno [pireno] = 2 μ M; λ_{excit} = 310 nm.

El pireno puede modificarse y tener diferentes grupos sustituyentes como se muestra en la Figura 2.14, algunos de los cuales pueden aumentar el grado de conjugación, lo que trae consigo cambios estructurales que influyen significativamente sus propiedades. Esto se puede observar en el 1-etinilpireno y su respectivo polímero el poli (1-etinilpireno).^[17]

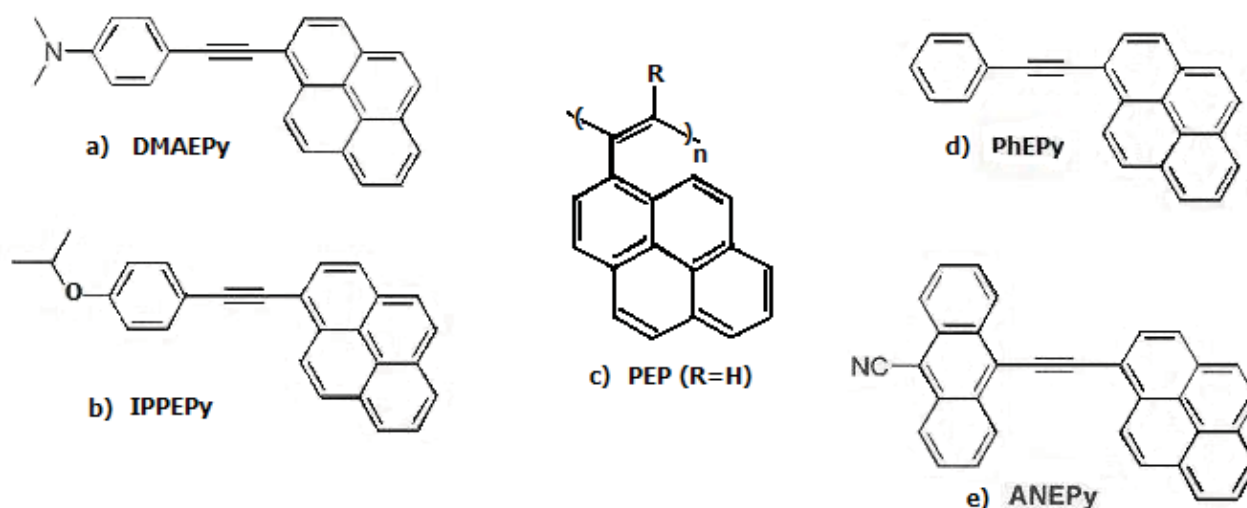


Figura 2.14. Estructuras químicas de ariletinilpirenos. a) N,N-Dimetilanilinoetnilpireno (DMAEPy), b) 4-isopropoxyphenyletinilpireno (IPPEPy), c) polietinilpireno, d) feniletinilpireno (PhEPy) y e) 9-antronicitrilo-10-etinilpireno (ANEPy).

Analizando la estructura del polipirenilacetileno, este polímero puede presentar dos estructuras principales: *trans*-transoidal y *cis*-transoidal (Figura 2.15), dependiendo del catalizador empleado en la síntesis. Cuando se emplea WCl_6 como catalizador, se obtiene el polímero *trans*, mientras que cuando se emplea un metalcarbeno de Grubbs a base de Rh se obtiene el polímero *cis*.^[46]

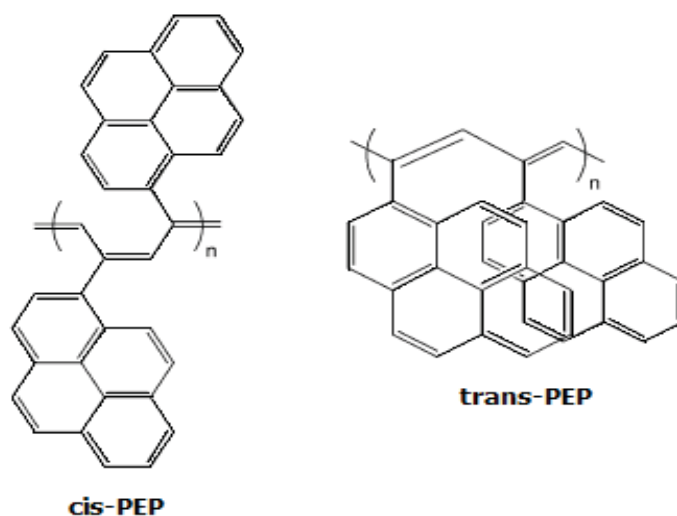


Figura 2.15 .Estructuras *cis-trans* del Polietinilpireno.

Las diferencias que presentan ambos isómeros han sido ampliamente estudiadas por Rivera *et al.*, quienes han sintetizado, caracterizado y realizado un estudio comparativo de propiedades térmicas, ópticas y electroquímicas el *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP) y *cis*-poli(1-etinilpireno) (*cis*-PEP),^[47] dichas propiedades se describen a continuación.

Las distancias entre las unidades de pireno en el *trans*-PEP varían de 3.1 Å (cerca de la cadena) a 4.1 Å (lejos de la cadena); estas distancias pueden variar considerablemente entre los distintos pirenos. En la Figura 2.16 se muestran las geometrías optimizadas de la estructuras del *cis*-PEP y *trans*-PEP, en las cuales se aprecia mejor la conformación de las cadenas.

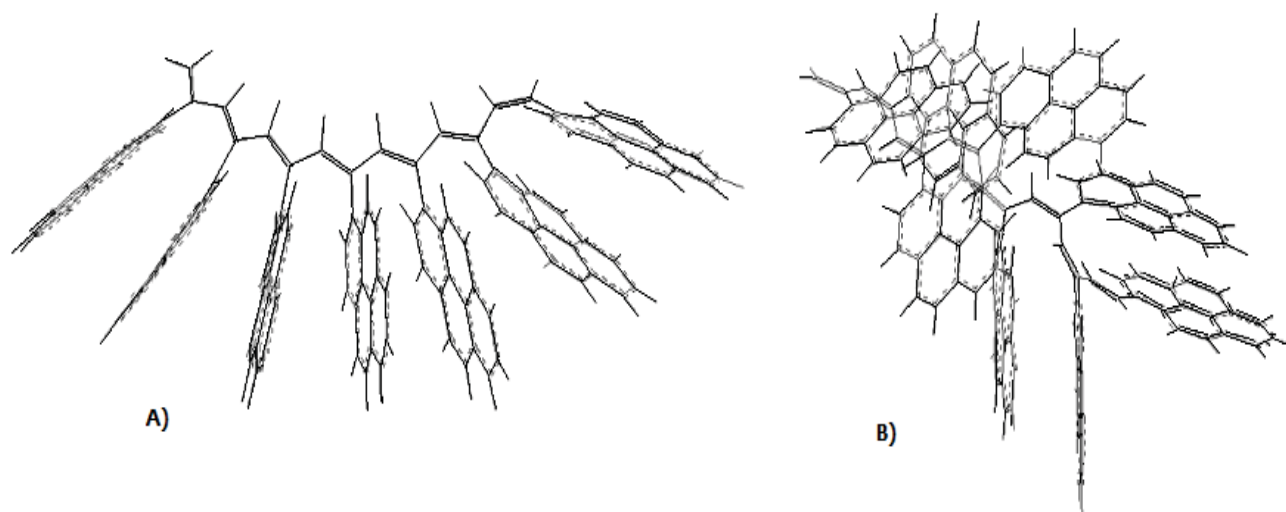


Figura 2.16. Geometría optimizada para A) *trans*-PEP y B) *cis*-PEP.

Sin embargo, en el caso del *cis*-PEP la distancia entre los grupos pireno puede ser más corta o más larga a lo largo de la cadena principal ya que esta se encuentra torcida. En el *trans*-PEP la cadena principal de poliacetileno se alinea a la planaridad y los grupos pirenilo pendientes se apilan de manera regular. En el caso de *cis*-PEP, la cadena principal de poliacetileno está torcida y los grupos pireno pendientes están orientados al azar interaccionando de manera no paralela. Esto implica cambios significativos en las propiedades que presentan ambos isómeros, ya que el acomodamiento y las distancias entre las cadenas juegan un papel importante para las propiedades ópticas.

Las propiedades ópticas fueron determinadas mediante los espectros de absorción para el *trans*-PEP y *cis*-PEP se muestran en la Figura 2.17, los cuales se realizaron en solución de THF, el análisis mostró diferencias significativas entre ambas estructuras.

Los espectros de ambos polímeros muestran una banda alrededor de $\lambda=350$ nm debida al cromóforo pireno en el estado no asociado. El *cis*-PEP presenta una banda $\lambda= 453$ nm, la cual no se observa para el *trans*-PEP, indicando la existencia de interacciones entre los pirenos pendientes.^[47]

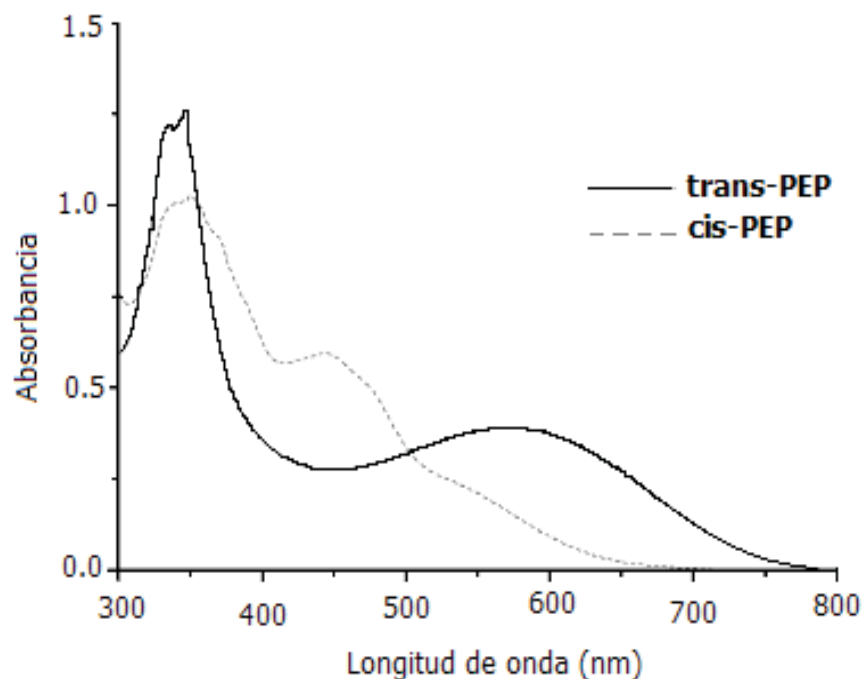


Figura 2.17. Espectro de Absorción para el tran-PEP y cis-PEP en una solución de THF

Por otro lado, para el *trans*-PEP se observa una banda a $\lambda_{\max}= 580$ nm (que corta a $\lambda= 800$ nm), que no se observa para el isómero *cis*-PEP. Esta banda se debe a las secuencias altamente conjugadas de la cadena principal de poliacetileno. En contraste, el *cis*-PEP sólo muestra un hombro a $\lambda= 537$ nm (que corta a $\lambda= 756$ nm), el cual se debe a la cadena principal de poliacetileno, esta se encuentra torcida en *cis*-PEP, lo que sugiere un menor grado de conjugación con respecto al *trans*-PEP.^[47]

En la Figura 2.18 se presentan los espectros de fluorescencia de los polímeros en solución de THF. El espectro de emisión de *trans*-PEP muestra una banda de emisión en el intervalo entre $\lambda = 360$ - 345 nm debida a los grupos pireno en el estado no asociado, lo que también se conoce como emisión de "monómero". Aparentemente, no se observa una banda de excímero para este polímero. No obstante, se puede apreciar una emisión de intensidad apreciable $\lambda = 500$ nm, una longitud de onda donde el pireno no emite, lo que revela la presencia de una emisión de excímero discreta, debida a la formación de complejos pireno-pireno en el *trans*-PEP.

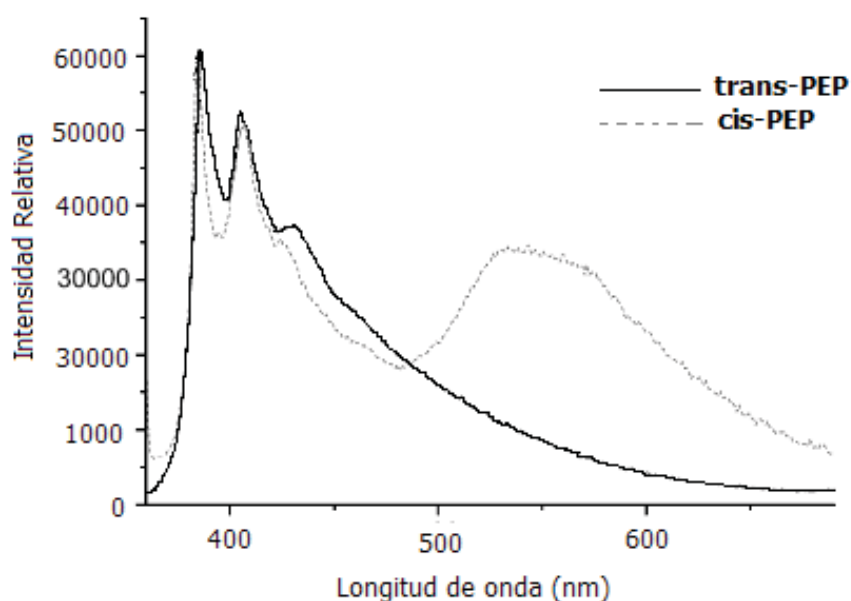


Figura 2.18. Espectro de Fluorecencia del *trans*-PEP y *cis*-PEP en THF.

Por el contrario, el espectro de fluorescencia de *cis*-PEP muestra dos bandas distintas. La primera banda de emisión muestra picos vibracionales, como los observados en *trans*-PEP, debidos a los grupos pireno excitados en el estado no asociado. La banda de excímero que se observa alrededor de $\lambda = 550$ nm, se debe a las interacciones intramoleculares entre de las unidades de pirenos adyacentes a lo largo de la estructura molecular.

De hecho, las interacciones intramoleculares pireno-pireno se ven favorecidas en el *cis*-PEP, ya que la cadena de poliacetileno se enrolla o se tuerce. Por consiguiente, los grupos pireno interaccionan de manera no paralela, por lo que las distancias entre estos grupos se acortan, lo que causa un desplazamiento de la banda de emisión del excímero hacia el rojo.

Las propiedades térmicas de ambos polímeros se determinaron mediante análisis termogravimétrico (TGA) de 20° a 1000°C. Los termogramas de ambos polímeros se muestran en la Figura 2.19.

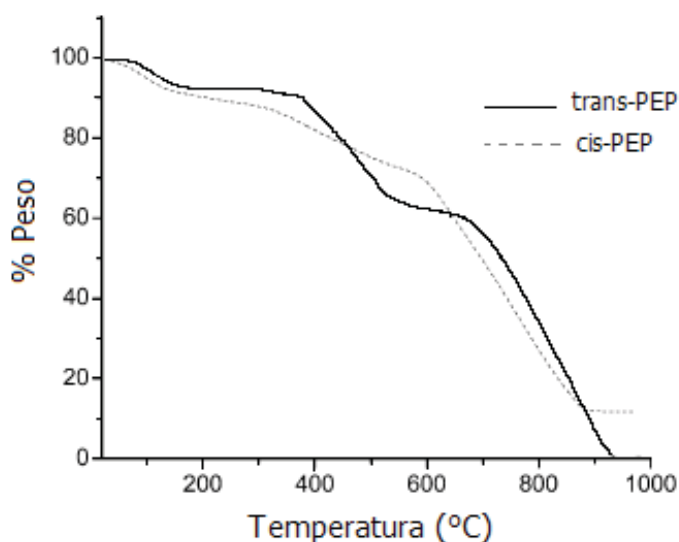


Figura 2.19. Curvas de TGA para el *trans*-poli(1-etinilpireno) y *cis*-poli(1-etinilpireno)

El *trans*-PEP exhibe una T_{10} (temperatura a la que el polímero pierde 10% de su peso) a 381°C, con degradación rápida en dos pasos. *Trans*-PEP alcanza 40% de pérdida de peso a 668°C y degradación casi total a 940°C.

Por otro lado, *cis*-PEP exhibe una T_{10} a 285°C con una degradación gradual hasta alcanzar 30% de pérdida de peso a 591°C. Después este polímero muestra una degradación rápida, dejando 12% de masa remanente a 887°C. *Trans*-PEP muestra una mayor estabilidad térmica que *cis*-PEP, el cual se degrada más fácilmente. Esto se debe a que la configuración *cis* facilita la extrusión de las unidades del monómero (etinilpireno) a partir de la cadena polimérica a temperaturas elevadas. Además, el *trans*-PEP exhibe un punto de fusión a 330°C, mientras que el *cis*-PEP no mostró punto de fusión en el rango estudiado de temperaturas.

2.5- Síntesis de polipirenilacetilenos

Las características optoelectrónicas que presentan los polipirenilacetilenos son altamente variables en función de la configuración de la cadena principal y de su grado de conjugación extendida. Estas características, están determinadas por la naturaleza electrónica y estérica de los sustituyentes del alquino y por el método de polimerización. [46]

Generalmente, los arilacetilenos que no contienen grupos funcionales polares pueden ser polimerizados en presencia de WCl_6 , mientras que los diarilacetilenos se polimerizan empleando $TaCl_5$ como catalizador. [48] Masuda *et al.*, reportaron la polimerización de varios arilacetilenos que contenían grupos aromáticos policondensados, obteniendo pesos moleculares superiores a los 140,000 g/mol dependiendo de la estructura del monómero. Sorprendentemente, muchos de los poli(arilacetilenos) obtenidos mostraron ser polímeros altamente conjugados a pesar de los elevados efectos estéricos del grupo arilo. [5] [38] La posición del sustituyente etinil (acetileno) en el grupo aromático policondensado influencia significativamente la reactividad del monómero hacia la polimerización debido a los impedimentos estéricos y electrónicos de éste. [5] No obstante, cuando los arilacetilenos contienen grupos polares tales como - CN, - OR, -

SR, -NR y -N=N no pueden ser polimerizados con WCl_6 ,^[50] pero pueden polimerizarse con otros sistemas catalíticos.

La síntesis y polimerización del 1-etinilpireno (EP) fue primeramente reportada por Masuda^[38] y posteriormente optimizada por Rivera *et al.* Para ello, se emplearon diferentes co-catalizadores y se mejoraron las condiciones de reacción, obteniéndose poli(etinilpirenos) con altos pesos moleculares (Figura 2.20).^[3]

El poli(1-etinilpireno) (PEP) puede poseer altos o bajos pesos moleculares lo cual determina las propiedades específicas de cada uno de esto, dependiendo de las condiciones de reacción empleadas durante la polimerización. El mejor resultado ($M_w = 400,000 \text{ g mol}^{-1}$) se obtuvo usando el sistema WCl_6 como catalizador y Ph_3Bi como co-catalizador con una relación de catalizador/co-catalizador/monómero 1:2:40. La reacción se llevo a cabo en tolueno a temperatura ambiente y se dejo durante 24 horas.

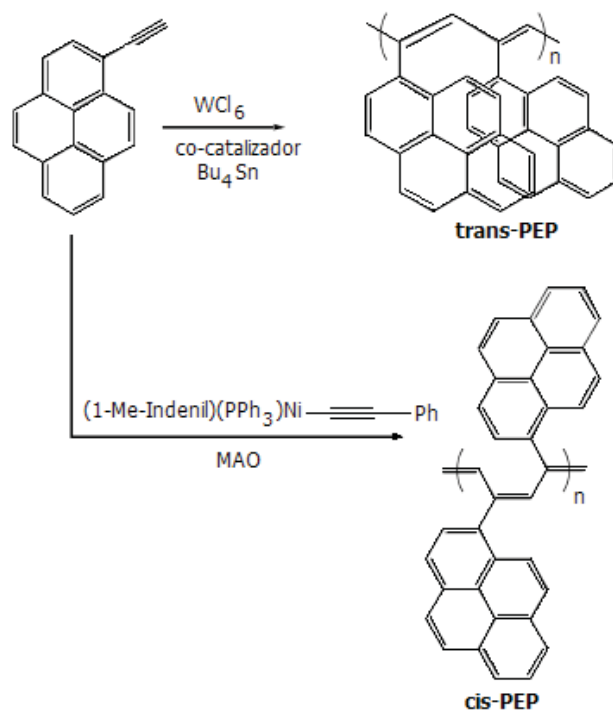


Figura 2.20. Polimerización de 1-etinilpireno (EP) con diferentes catalizadores

Cuando se emplean co-catalizadores como Bu_4Sn , se obtienen pesos moleculares altos del orden $M_w = 277,000 \text{ g mol}^{-1}$ y polidispersidades amplias $M_w/M_n = 10$. El PEP obtenido bajo estas condiciones es de un color púrpura intenso; dicho color se debe a un alto grado de conjugación de las cadenas de poliacetileno en el *trans*-PEP. Estos polímeros púrpura oscuros son totalmente solubles en *o*-diclorobenceno, muy solubles en THF y parcialmente solubles en CHCl_3 .^[38]

El uso de un sistema catalítico específico determina una configuración particular; es decir, si se emplea el catalizador $\text{Rh}_2(\text{nbd})_2\text{Cl}_2$ se obtienen polímeros con geometría *cis*-cisoidal,^[38] los cuales son prácticamente insolubles en disolventes orgánicos y tienen una coloración café oscuro.^[3] De acuerdo a la literatura, los poliarilacetilenos con geometría *cis*-cisoidal, normalmente presentan una solubilidad pobre en solventes orgánicos. Por ello, sólo se pueden caracterizar por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y no es posible caracterizarlos por otros métodos espectroscópicos.

Zargarian *et al.* llevaron a cabo la polimerización del mismo monómero EP, usando un nuevo catalizador a base de Ni, (1-Me-indenil)Ni(PPh₃)(C≡C-Ph) y metilaluminoxano (MAO) como co-catalizador.^[50] Este método conduce a la formación de polímeros PEP *cis*-transoidales solubles, con pesos moleculares del orden de $M_w = 24,000 \text{ g/mol}$ y polidispersidades alrededor de $M_w/M_z = 2$.^[46] Los polímeros *cis*-PEP obtenidos por este método poseían un color café oscuro y fueron muy solubles en *o*-diclorobenceno, medianamente solubles en THF y pobremente solubles en CHCl_3 . Asimismo, se observó que las propiedades de poli(arilacetilenos) dependen en gran medida de la geometría de la cadena principal de poliacetileno. Finalmente Rivera *et. al.*, llevaron a cabo un estudio comparativo de propiedades térmicas, ópticas y electroquímicas entre el *trans*-PEP preparado con WCl_6 y *cis*-PEP obtenido con NiC/MAO.^[47]

2.6.- Cristaloquímica del óxido de titanio (TiO₂)

La importancia de los óxidos de metales de transición en las aplicaciones tecnológicas ha motivado varios estudios experimentales y teóricos. El óxido de titanio es particularmente estudiado de forma sistemática y teórica, ya que comparte el mismo estado de transición que los metales pero con diferentes estructuras cristalinas y propiedades fisicoquímicas. [51]

El óxido de titanio de fórmula general (TiO₂) es uno de los óxidos metálicos más extensamente estudiados por las excelentes propiedades que presenta como resistencia química, transparencia, buenas propiedades mecánicas, aislantes, alto índice de refracción y alta constante dieléctrica. [52]

El óxido de titanio (TiO₂) es de gran importancia en varias aplicaciones tecnológicas incluidas la fotocatalisis, sensores, celdas solares y dispositivos de memoria por que presenta propiedades ópticas y catalíticas originadas por la presencia de oxígeno, vacancias o impurezas. [53] Dichas propiedades dependen de la distribución de los átomos en su estructura cristalina. [54] El TiO₂ presenta tres estructuras polimorfas: anatasa, rutilo y broquita [55] las cuales se muestran en la Figura 2.21.

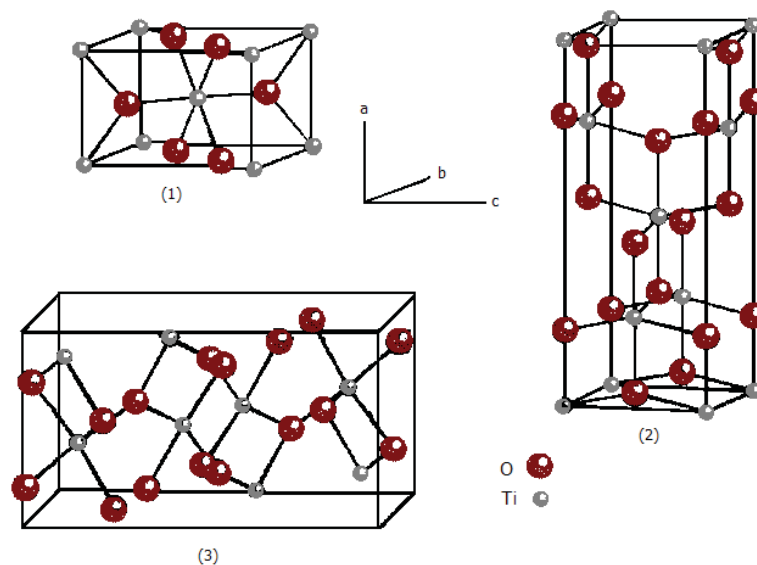


Figura 2.21. Estructuras cristalinas del TiO₂. 1) Rutilo, 2) Anatasa y 3) Broquita.

En estudios realizados por Tarras *et al.*, se encontró que el rutilo es la fase que sirve para las aplicaciones ópticas y eléctricas, mientras que la anatasa es la fase empleada para el uso de fotocatalisis. ^[56]

Sin embargo, se ha reportado que la anatasa, empleada como película delgada presenta propiedades ópticas y eléctricas diferentes a las del rutilo. La diferencia radica en que la anatasa tiene una mayor absorción-óptica, una pequeña masa efectiva de electrones, un alto nivel de Fermi y una alta movilidad de portadores de carga. Estas propiedades se aprovechan para mayores aplicaciones en optoelectrónica y otros dispositivos. ^[57]

Ambos polimorfos (rutilo y anatasa) presentan una banda prohibida de semiconductores (3.2 eV y 3.0 eV respectivamente). En ambos casos, la banda de valencia está hecha predominantemente de O en estado 2p, mientras que la banda de conducción la ocupan orbitales 3d de Ti. ^[58] Tanto la anatasa como el rutilo pueden perder oxígenos de la superficie al ser calentados a temperaturas alrededor de 500-700°C, esto da como resultado un material semiconductor tipo "n" ya que la presencia de oxígenos genera vacancias.

Las posiciones en las que se encuentran los iones de titanio son: (0,0,0) y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, y los cuatro iones de oxígeno están en las posiciones $\pm(x, x, 0)$ y $\pm(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2})$.

Las distancias entre los enlaces y los ángulos se muestran en la Tabla 2.3 los cuales corresponde a la celda tetragonal mostrada en la Figura 2. 22. ^[59]

Tabla 2.3.Distancias angulares para el TiO₂

Enlaces	Tipos de enlaces	numero de ángulos por celda unidad	
O-Ti-O	1,1 (pequeño ángulos)	2	80.8°
O-Ti-O	1,1, (grandes ángulos)	2	99.2°
O-Ti-O	1,2	8	90° (por simetría)

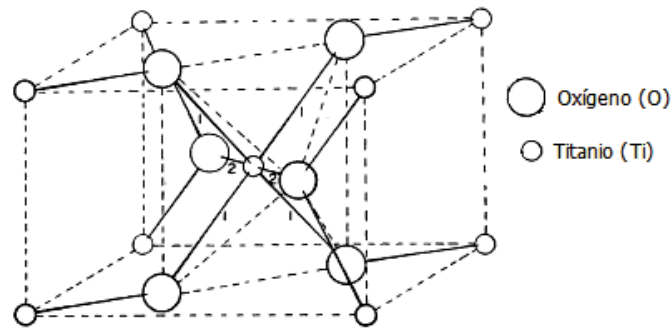


Figura 2.22. Arreglo atómico de la estructura tetragonal y posiciones angulares mencionadas en la Tabla 2.3

Las propiedades ópticas que presenta el TiO_2 obedecen al ancho de su brecha prohibida (3.0- 3.23 eV), la cual variará dependiendo de si su estructura cristalina es rutilo o anatasa. La respuesta óptica del TiO_2 , sólo es activa en el ultravioleta cercano (UVA), por lo que el TiO_2 sólo aprovecha alrededor de un 5% de la longitud de onda de la luz visible (Figura 2.23). Por ésto se ha propuesto doparlo para extender la absorción de luz a mayores longitudes de onda. [60]

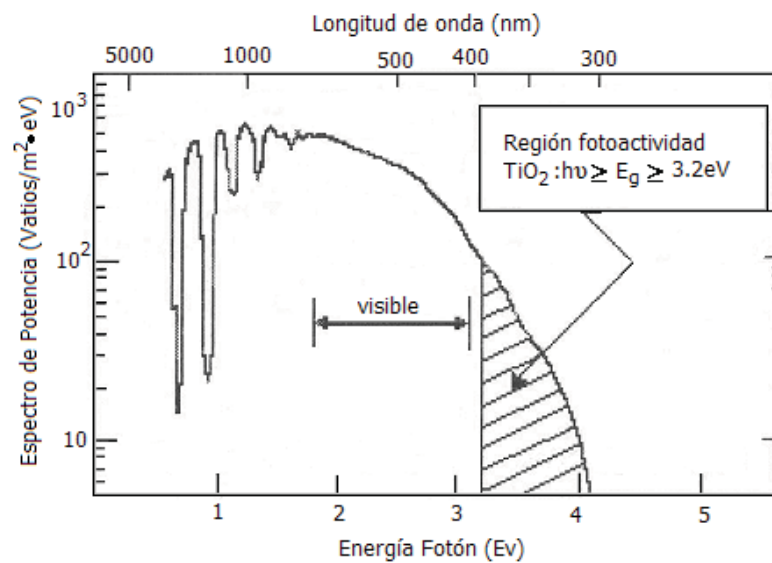


Figura 2.23. Espectro de la radiación solar. El TiO_2 es activo en la zona rayada (por debajo de los 400 nm), que corresponden a 5% de la intensidad del espectro de la radiación solar.

2.6.1- Estructura cristalina de la anatasa

La Anatasa es un polimorfo meta-estable y puede sintetizarse a temperaturas relativamente bajas 350°C. La transformación de la anatasa a rutilo es irreversible y generalmente ocurre a temperaturas superiores de 800°C. [61]

Como se mencionó antes, la anatasa presenta mejores propiedades foto-catalíticas que el rutilo. En la Tabla 2.4 se muestran algunas de las propiedades características de la estructura cristalina anatasa

Tabla 2.4. Propiedades de la estructura anatasa

Nombre de la estructura	Anatasa
Sistema Cristalino	Tetragonal
Densidad (kg/m ³)	3830
Movilidad de electrones, μ(cm ² /V s)	~10
Propiedades	-Insoluble en ácidos. Se disgrega con HK SO ₄ . -Formación de di-pirámides tetragonales. -Por calentamiento se convierte en rutilo, por lo cual aumenta su densidad
Band Gap(Ev)	3.2
Capacidad de calor (J/mol °C)	55.52
Contantes de red (nm)	a=b=0.3733, c=0.937 ; c/a=2.51

La estructura de la anatasa puede representarse con poliedros en términos de cadenas de octaedros de TiO_6 , siendo la diferencia entre ellas la distorsión de cada octaedro y el patrón de unión de las cadenas.

En la estructura de la anatasa (Figura 2.24), cada octaedro se encuentra en contacto con ocho vecinos (cuatro compartiendo una arista y cuatro compartiendo el vértice).^[62]

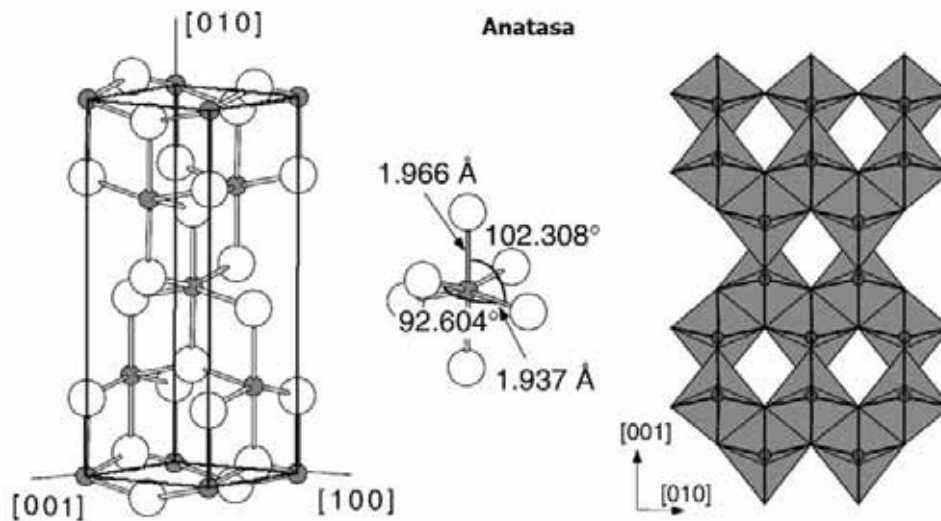


Figura 2.24. Estructura octaédrica de la anatasa.

Los cristales de anatasa son muy distintivos y no se confunden fácilmente con cualquier otro mineral. Forman ocho di-pirámides tetragonales enfrentadas que forman puntos alargados y afilados.

Tanto la anatasa como el rutilo han sido estudiados intensivamente y se emplean en gran variedad de usos tecnológicos debido a las propiedades ópticas que presentan: los dos son transparentes en el visible y absorben en el ultravioleta.^[63]

2.6.2- Estructura cristalina del rutilo

El rutilo es el polimorfo más estable termodinámicamente,^[64] en general el rutilo se obtiene mediante la transformación de otras fases del óxido de Titanio como la anatasa, cuando se recoce a mas de 400°C.^[65] La temperatura de transformación de los polimorfos del TiO₂ varía de acuerdo al método de preparación empleado.

El rutilo se basa en un empaquetamiento hexagonal compacto de los aniones en el que los cationes ocupan la mitad de los huecos octaédricos como se observa en la Figura 2.25, cada átomo de Ti está rodeado de seis átomos de oxígeno (disposición octaédrica) y cada átomo de oxígeno se rodea de tres átomos de titanio (disposición trigonal), de forma que la estructura de tipo rutilo presenta coordinación de 6:3.^[60]

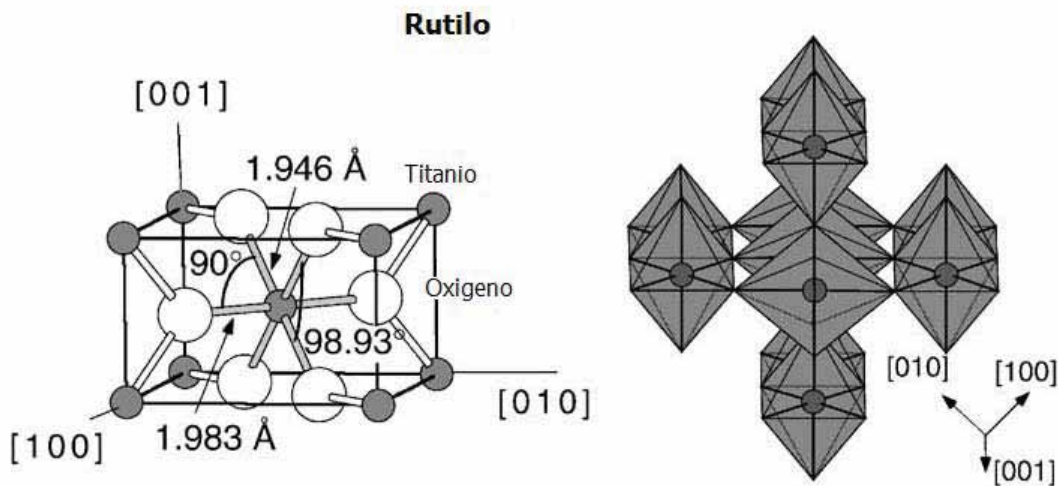


Figura 2.25. Estructura octaédrica del Rutilo.

Como consecuencia de estas diferencias en las estructuras de red, el rutilo y la anatasa tienen densidades de masa y estructuras de banda electrónica diferentes. En la Tabla 2.5 se muestran las propiedades características para esta estructura cristalina.

Tabla 2.5. Propiedades de la estructura rutilo.

Nombre de la estructura	Rutilo
Sistema Cristalino	Tetragonal
Densidad (kg/m ³)	4240
Movilidad de electrones, $\mu(\text{cm}^2/\text{V s})$	~ 1
Propiedades	<ul style="list-style-type: none"> • Exfoliación [110] precisa. • Se encuentra comúnmente en forma negra o de color castaño conocida como rutilo. • Es soluble en ácido fluorhídrico (HF), y en ácido sulfúrico concentrado en caliente. • Se disuelve en hidróxidos de metales alcalinos produciendo titanatos insolubles en agua.
Band Gap(eV)	3.0
Capacidad de calor (J/mol °C)	55.06
Contantes de red (nm)	$a=b=0.4584, c=0.2953; c/a= 0.644$

2.6.3.- Propiedades del óxido de titanio (TiO₂)

Las propiedades del óxido de titanio juegan un papel importante en sus posibles aplicaciones, sin embargo, se ha mencionado que éste presenta grandes diferencias estructurales, las cuales permiten aplicarlas a distintos campos como la catálisis y la electrónica.

Por ello es importante mencionar que algunas de estas propiedades son distintivas para el TiO₂ como: ^[56]

- Tiene un índice de refracción alto de 2.4, como el diamante, incluso pulverizado o mezclado con otras cosas. Por la misma razón, es muy opaco; esta propiedad sirve para proteger de la luz del Sol. Refleja prácticamente toda la luz incluso ultravioleta, y la que no refleja la absorbe.
- Es un foto-catalizador muy eficaz.
- El óxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV.
- Es anfotérico, muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. Se disuelve en ácido sulfúrico concentrado y en ácido fluorhídrico. ^[60]

Debido a estas propiedades particulares que presenta el TiO₂ y el amplio rango de aplicaciones que tiene, varios grupos de investigación se han dedicado a estudiar el cambio de sus propiedades al sintetizarlo por diferentes métodos a escalas nanométricas.

Las fases cristalinas rutilo y anatasa presentan diferentes propiedades ópticas y eléctricas, éstas juegan un papel importante ya que de ello dependerá el tipo de aplicación que se busque. Asimismo el tratamiento térmico al que se someta determinará el tamaño de grano final de las estructuras.

Plugaru *et al.* estudiaron las propiedades ópticas de emisión del TiO₂ nanocristalino mediante el uso de cátodoluminiscencia (CL), las mediciones fueron llevadas a cabo en un intervalo de temperaturas de 90-300 K usando un acelerador de voltaje de 20 kV. El espectro de emisión para el material nanocristalino (TiO₂) se muestra en la Figura 2.26, donde se observa una banda ancha de emisión centrada a 520 nm la cual posee una estructura vibrónica en la región que va de 420-650 nm (2.95-1.90 eV).^[66]

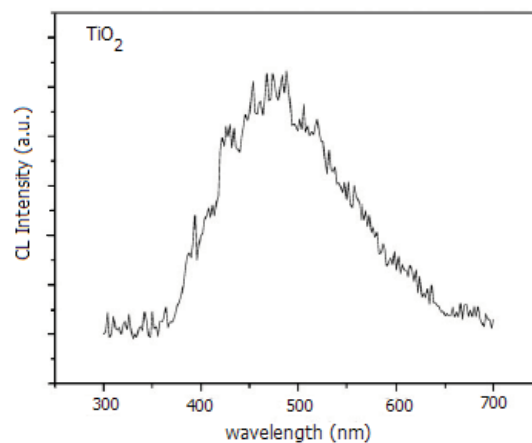


Figura 2.26. Espectro de emisión CL para el TiO₂ nano-cristalino

Posteriormente, se realizó un tratamiento a 1100°C bajo atmósfera de argón, el TiO₂ se transforma en un material del policristalino. Una imagen de la superficie policristalina obtenida por SEM se muestra en la Figura 2.27 y el espectro CL correspondiente se encuentra en la Figura 2.28, en la cual se distinguen dos bandas de emisión situadas entre 400-550 nm en la región visible, con un máximo a 480 y 500 nm. Algunas bandas de menor intensidad se observan entre 550-650 nm, la principal banda de emisión se sitúa cerca de la región del infrarrojo ((pico a 720nm) (1.72 eV)).

El material nano-cristalino contiene una mezcla de anatasa y rutilo, las cuales determinaron empleando difracción de rayos x (DRX).

El material policristalino obtenido por el tratamiento a 1100°C contiene solo la fase del rutilo

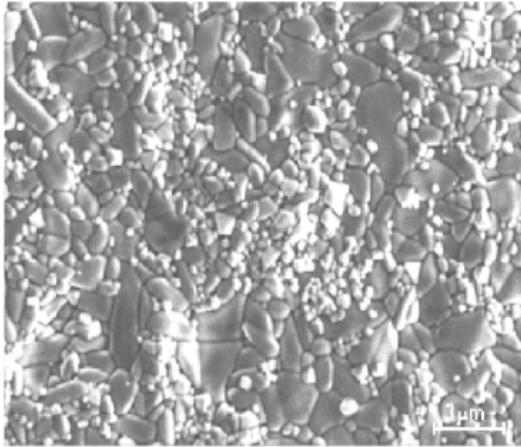


Figura 2.27. Imagen de SEM para el TiO_2 policristalino obtenido en atmosfera de Argón a 1100°C por 30 min. [66]

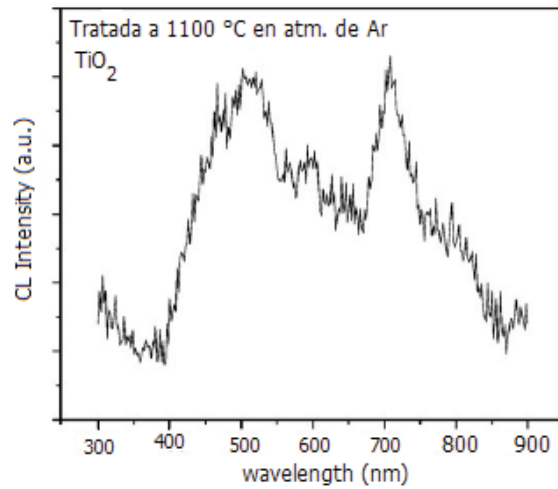


Figura 2.28. Espectro de emisión CL para el TiO_2 policristalino. [66]

2.7. Materiales híbridos.

La combinación de las propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos abre la posibilidad de obtener materiales con propiedades especiales de acuerdo a su funcionalidad y resistencia física. El concepto de materiales "híbridos" orgánico-inorgánico es reciente, naciendo como resultado de la búsqueda de materiales cada vez más sofisticados para aplicaciones en tecnologías de punta. La palabra híbrido se refiere precisamente a la combinación en una dispersión a nivel molecular de ambos componentes, orgánico e inorgánico. [67]

Estos materiales a menudo pueden considerarse como *nanocompositos* obtenidos mediante la combinación de dos o más fases a escala nanométrica. La aparición de nuevas propiedades, diferentes a las de las fases constituyentes se debe a la naturaleza de las interfaces, debido a su gran extensión son determinantes para las propiedades de los productos (Tabla 2.6).

Tabla 2.6 .Diferentes posibilidades para la composición y estructura de materiales híbridos.

	cristalino-amorfo
Matriz:	orgánico-inorgánico
Tipo de Conformación:	moléculas-macromoléculas-partículas-fibras
Interacción entre componentes	Fuertes- débiles

La combinación de las propiedades de estos compuestos orgánico-inorgánicos abre la posibilidad de obtener materiales diferentes y únicos. Antiguamente, la industria de los polímeros había logrado mejorar las propiedades de sus compuestos agregando rellenos inorgánicos tales como arcillas, cuarzo, talcos, etc. Estas "blendas" o compositos poliméricos se han obtenido tradicionalmente mediante un proceso de mezcla del polímero o pre-polímero con partículas inorgánicas.

Sin embargo, actualmente se ha logrado que la interacción entre ambas fases sea a nivel nanométrico, lo que hace que la extensión de las interfases genere materiales de características propias.

La naturaleza de la interacción entre un polímero orgánico y la matriz inorgánica, así como las proporciones relativas de ambos componentes, puede conducir a distintos tipos de compositos (Figura 2.29).

La forma de asociación y la naturaleza de las interfases es un reto importante para la ciencia de materiales en la actualidad.

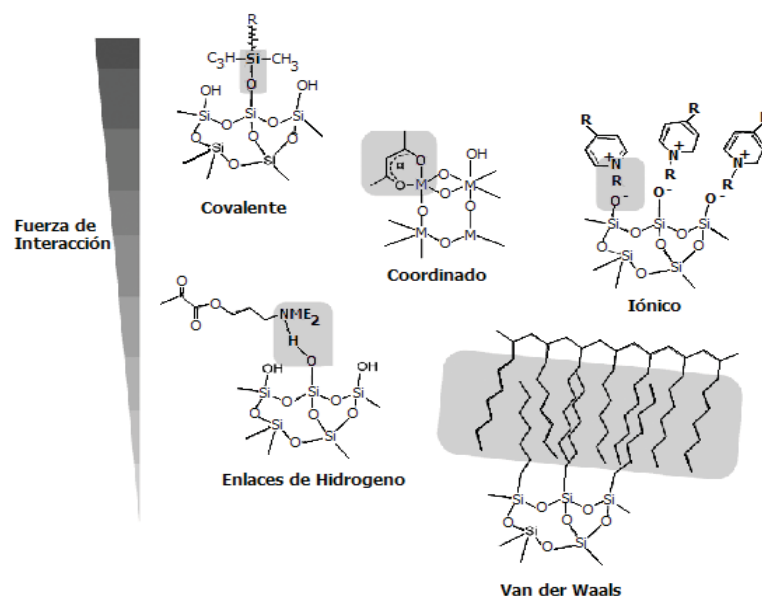


Figura 2.29. Interacciones típicas presentes en los materiales híbridos y su fuerza relativa.

Para analizar las posibles estructuras que definen a estos compositos (materiales híbridos), es necesario considerar varios aspectos como el acomodamiento de las diferentes fases presentes (Figura 2.30).

A continuación se resume la clasificación realizada para catalogar o determinar la formación de este tipo de materiales.

1. Las fases del composito (híbrido) pueden ser generadas ya sea simultáneamente, o bien secuencialmente con la formación *in situ* de la segunda fase en el interior de la primera. Si la primera fase es el polímero orgánico, entonces la segunda fase puede ser vista como un refuerzo debido a su precipitación en la matriz de polímero orgánico soportante. Cuando los dos componentes se disuelven en un disolvente común y luego éste se evapora, entonces, el componente presente en mayor proporción forma posiblemente una fase continua con otra precipitada en él (Figura 2.30a).
2. Cuando la fase inorgánica está presente en pequeña proporción, ésta actúa reforzando a la fase orgánica Figura 2.30b. Por otra parte, grandes proporciones de fase inorgánica pueden conducir a la formación de sistemas bi-continuos en los que ambas fases son continuas, produciéndose una interpenetración de ambas. Si el polímero orgánico no está entrecruzado en forma covalente, entonces proporciones relativamente mayores de fase inorgánica pueden producir un cambio en las fases, dando una fase inorgánica continua donde el polímero queda en su interior como fase dispersa.
3. Cuándo existe la posibilidad de una formación de enlaces extensa, ya sea en forma covalente o por enlaces de puentes de hidrógeno entre los componentes, el proceso de formación ayuda a generar estructuras con redes interpenetradas Figuras 2.30c y 2.30d. Cuando este enlazamiento es limitado o inexistente, el sistema tiende a formar fases dispersas de una en otra, excepto en los casos en que ambas forman fases continuas, dando como resultado estructuras en forma de capas.

En la Tabla 2.7 se resume la clasificación y características que presentan los materiales híbridos.

Tabla 2.7 Clasificación de los materiales híbridos.

Clasificación materiales híbridos	tipo de interacciones
Clasificación I	interacciones entre dos fases (van der Waals, enlaces de H, interacciones electrostáticas débiles)
Clasificación II	interacciones químicas fuertes y débiles

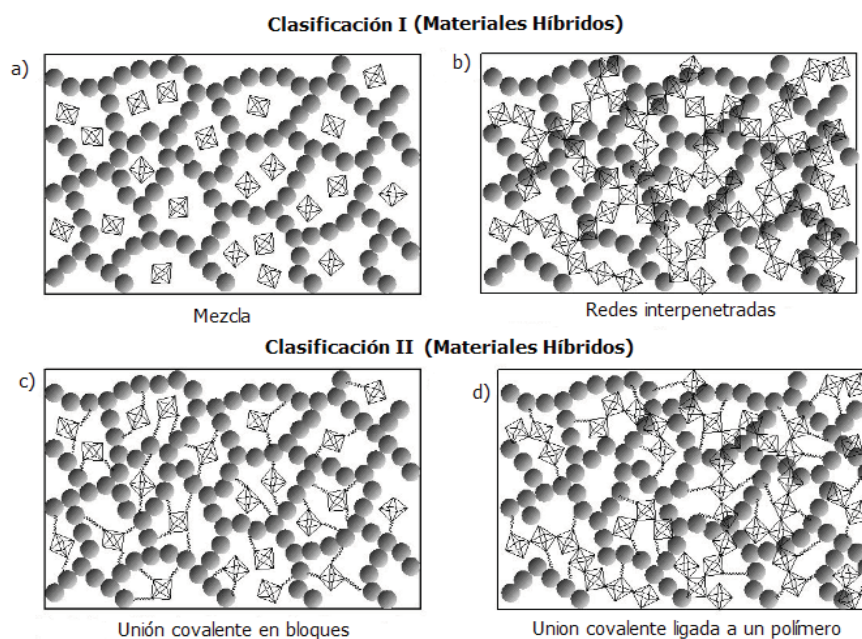


Figura 2.30. Diferentes tipos de materiales híbridos.

En los últimos cinco años, se han obtenido nuevos materiales híbridos con diferentes y mejores propiedades ópticas, catalíticas y de membranas, que las que presentan los materiales orgánicos e inorgánicos por separado, particularmente como: una excelente eficiencia láser, buena fotoestabilidad, rápida respuesta fotocromica, estable respuesta óptica de segundo orden no lineal los cuales tienen potencial de aplicación como sensores de pH y diodos electroluminiscentes.

Actualmente existen en el mercado materiales híbridos que son empleados en artículos sol-gel dopados orgánicamente y vendidos por Spiegelau, enzimas atrapadas vendidas por Fluka o televisores producidos por Toshiba, cuyas pantallas están revestidas con híbridos hechos del colorante índigo embebidos en una matriz de silicio/circonio.

Se espera que los híbridos moleculares de polímeros orgánicos muestren un gran potencial como *nuevos materiales*. Es posible que estos presenten propiedades intermedias, mejores o parecidas a la de sus predecesores lo cual se lograra variando la la composición de las fases originales.

Capítulo III

Desarrollo Experimental

En esta sección se describirá el procedimiento que se empleó en la preparación de las muestras.

3.1.- Condiciones generales

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los compuestos en solución se registraron en un espectrómetro Bruker Avance 400, sonda BBI operado a 400 y 100 MHz SB con z-gradiente; para ^1H y ^{13}C respectivamente; el disolvente utilizado fue d_8 -THF. La estabilidad térmica (T_{10}) se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo TA Instruments Q600 SDT en el intervalo comprendido entre 20 y 800°C, empleando una rampa de 10°C/min, en crisoles de alumina. La temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión (T_m) del polímero se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los espectros de absorción UV-vis del polímero se registraron en un espectrómetro UNICAM UV-300, usando celdas de cuarzo. El peso molecular del polímero obtenido se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separación Module, acoplado a un difractor modelo Waters 2414, con desgasificador en línea y un banco de dos columnas Water; para esto se utilizó un estándar de poliestireno.

Por otra parte, una vez obtenidos los materiales híbridos se caracterizaron mediante rayos X, en un difractor Siemens D5000 $\lambda = K\alpha$ (1,2) con un Monocromador secundario de grafito, los resultados fueron analizados con el software Diffrac Plus

Release 2005. Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se obtuvieron imágenes de la morfología superficial del material; se empleó un equipo Leica-Cambridge Electron Microscope Mo. Stereoscan 400 equipado con una ventana de berilio y deflector de rayos X. Para determinar los parámetros de red y estructura se empleo el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) JEOL JEM-2000 EX-II equipado con un goniómetro (permite definir los sistemas de cristalización e identificar las fases), con una inclinación de $\pm 60^\circ$. Este instrumento funciona en un rango de voltaje de 80kV a 200kV y tiene un intervalo de magnificación 50x a 500,000x. Este microscopio permite seleccionar un área de difracción de 100 a 2,500 mm.

Las mediciones de conductividad se llevaron a cabo en un analizador dieléctrico TA Instruments modelo BA 2970, empleando una rampa de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 60°C , las lecturas de los materiales se realizaron a 40°C .

Las mediciones de Fluorescencia se llevaron a cabo en un espectrómetro de fluorescencia Perkin Elmer LS 55 integrado por un monocromador 55 que utiliza una lámpara de xenón pulsada de 8.3 volts, con frecuencia de 50-60 Hz., equivalente en potencia a 20Kw de operación continua; los espectros obtenidos fueron analizados mediante el [software FLWinLab](#). Finalmente la determinación de la banda prohibida para el *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2 se llevo a cabo en un Espectrofotómetro Uv-vis Shimadzu Modelo UV-260, con un accesorio de esfera de integración para las lecturas de reflectancia del polímero en solución con THF.

3.2.- Síntesis del monómero

Síntesis del 1-etinilpireno (EP)

El monómero 1-etinilpireno (EP) se sintetizó a partir de 1-aminopireno, de acuerdo a la siguiente ruta sintética^[3]:

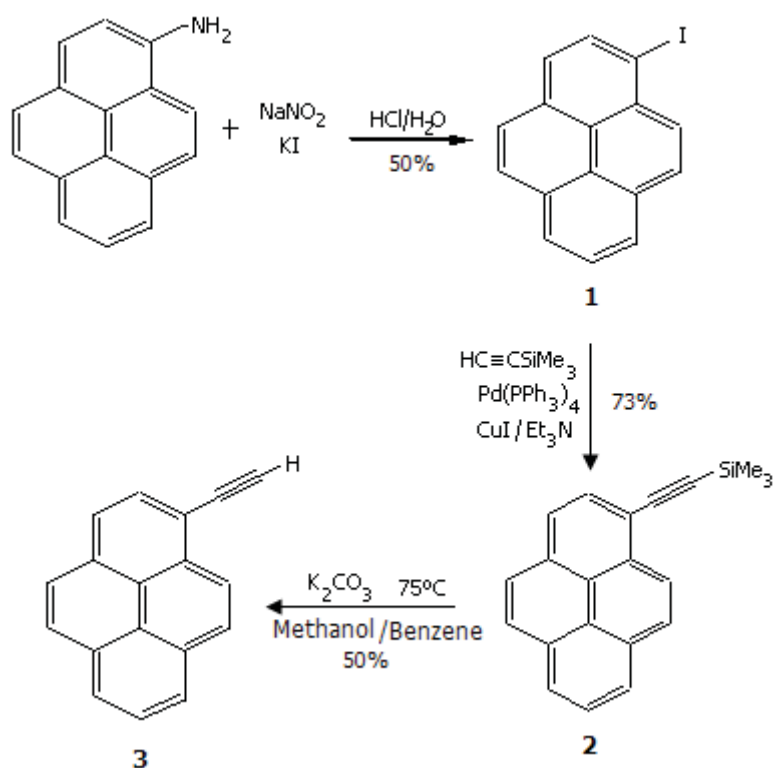


Figura 3.1. Diagrama de Síntesis para el monómero 1-etinilpireno EP.

1-Yodopireno (1). 1-Aminopireno (8.0 g, 37 mmol) se suspendió en 100 mL de $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ (1:2) la mezcla se agitó vigorosamente a 0°C . Posteriormente, se añadió una solución de NaNO_2 (2.56 g, 37.1 mmol) en agua (12 ml) en pequeñas proporciones. Después de 5 minutos, una solución de KI (6.2 g, 37 mmol) se agregó a la mezcla de reacción. El baño de hielo se retiró, la mezcla de reacción se agitó por 2 horas a temperatura

ambiente y después se calentó a 60°C por 1 hora. El producto se separó por filtración, se disolvió en éter y se lavó con una solución concentrada de Na₂SO₃.

La solución de éter se secó con MgSO₄ y se concentró a vacío. El producto resultante se purificó por una cromatografía en columna en silica gel, empleando como eluyente hexano 100%. El 1-Iodopireno (**1**) se obtuvo como un producto sólido amarillo pálido (6.04 g, 18.4 mmol). Rendimiento: 50%. P_{of} 82–83°C. IR (KBr): $\nu = 2982; 1570, 1425, 835 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.45$ (d, 1H, Py-H (orto), $J = 8.1 \text{ Hz}$), 8.44–7.95 (m, 7H, Py-H), 7.79 (d, 1H, Py-H, $J = 8 \text{ Hz}$) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 136.55, 132.32, 131.18, 130.79, 129.18, 127.79, 127.25, 126.89, 126.27, 125.77, 125.63, 125.42, 125.26, 124.81, 123.69, \text{ y } 96.16 \text{ ppm}$ (carbonos aromáticos).

1-(Trimetilsililetinil)pireno (2). A una suspensión se agregaron Pd(PPh₃)₄ (0.12 g, 0.10 mmol) y CuI (0.2 g, 1 mmol) en trietilamina (50 mL), 1-yodopireno (**1**) (2.0 g, 6.1 mmol) bajo atmosfera de argón. Después de 10 minutos, se añadió trimetilsilacetileno (0.6 g, 6 mmol) a la mezcla de reacción, la cual se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 5 horas. La mezcla resultante se extrajo con éter y se lavó con una solución saturada de NH₄Cl, posteriormente se secó con MgSO₄ se concentró a vacío. El producto deseado se purificó mediante cromatografía en columna en silica gel, empleando como eluyente hexano 100%. 1-EI (trimetilsililetinil)pireno (**2**) se obtuvo como un sólido amarillento (1.63 g, mmol). Rendimiento: 95%. T_{of} 98–99 °C. IR (KBr): $\nu = 3044, 2956, 2150 (\text{C}\equiv\text{C}), 1598, 1250, 1183, 896, 846 \text{ cm}^{-1}$. ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): $\delta = 8.58$ (d, 1H, Py-H (orto), $J = 9\text{Hz}$), 8.24–8.01 (m, 8H, Py-H) y 0.41 (s, 9H, Si(CH₃)₃) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): $\delta = 132.12, 131.22, 130.99, 130.82, 129.75, 128.24, 128.04, 127.00, 126.01, 125.50, 125.42, 125.32, 124.22, 124.15, 124.02, 117.43, (\text{carbonos aromáticos}), 104.26 (\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3), 88.18 (\text{Py}-\text{C}\equiv), 0.08 (\text{SiMe}_3) \text{ ppm}$.

1-Etinilpireno (**3**). Una solución de 1-(trimetilsililetinil)pireno (**2**) (0.5 g, 2 mmol) y K₂CO₃ (0.5 g, 4 mmol) en una mezcla 1:1 metanol/benceno (40 ml) se preparó y se calentó a reflujo por 4 hrs. La mezcla resultante se filtró y concentró a presión reducida.

El producto bruto se purificó mediante cromatografía en columna empleando como eluyente hexano 100%. Finalmente, se obtuvo un sólido beige 1-etinilpireno (**3**) (0.36 g, mmol). Rendimiento: 100%. T_{of} = 110–112 °C. IR (KBr): ν = 3296 (C≡C-H), 2982, 2198 (C=C), 1594, 1182, 836 cm⁻¹. ¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.60 (d, 1H, Py-H (orto), J = 9 Hz), 8.24–8.01 (m, 8H, Py-H), 3.63 (s, 1H, C≡C-H) ppm. ¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ = 132.31, 131.41, 130.98, 130.79, 129.97, 128.37, 128.22, 126.99, 126.10, 125.56, 125.51, 125.12, 124.20, 124.15, 124.00, 116.32 (carbonos aromáticos), 82.64 (Py-C≡), 82.45(≡C-H) ppm.

3.3.- Síntesis del polímero

El polímero *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP) se sintetizó de acuerdo a la siguiente reacción.

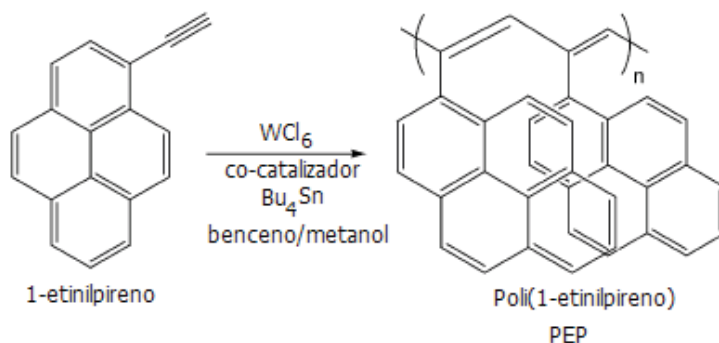


Figura 3.2. Reacción de polimerización del *trans*-poli(1-etinilpireno) PEP

El catalizador WCl₆ (0.15 mmol) y el co-catalizador Bu₄Sn (0.3 mmol) se introdujeron dentro de un tubo de Schlenk bajo atmósfera de argón. Una solución de 1-etinilpireno (6 mmol) en 30 ml de tolueno anhidro se añadió. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 24 hrs. El polímero obtenido se precipitó en un exceso de metanol, se separó por filtración y secó a vacío.

El polímero *trans*-PEP se obtuvo como un polvo púrpura oscuro, el cual fue totalmente soluble en *o*-diclorobenceno, muy soluble en THF, parcialmente soluble en tolueno y en

CHCl₃, y totalmente soluble en DMF. Para *trans*-PEP: IR (KBr): $\nu = 3035.9$ (=C-H stretching), 1598 (C=C stretching), 1583, 1487, 1455.2, 1433, 1414 (C-H bending), 1297, 1242, 1176, 1141, 1080, 839 (C=C-H bending fuera de plano), 753, 719, y 681 cm⁻¹. ¹H-RMN (estado sólido, 700 MHz): $\delta = 7$ (protones aromáticos) ppm. ¹³C-RMN (estado sólido, 175 MHz): $\delta = 137$ y 125 (carbonos sp²) ppm. UV-vis (THF): $\lambda_{max} = 345$ y 565 nm.

3.4.- Preparación de los materiales híbridos.

Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) para el polímero *trans*-PEP y el TiO₂ a escala nanométrica (Aldrich 99.9%) a fin de determinar su termoestabilidad e intervalo de descomposición. Esto es importante para saber hasta que temperatura el polímero se puede calentar durante la elaboración del material híbrido tipo I, a base de TiO₂ nanoestructurado y *trans*-PEP.

Una vez determinado el intervalo de degradación del *trans*-PEP1 (T₅ =534.5°C) y *trans*-PEP2 (T₅=320.2°C) el polímero y oligómero se hicieron reaccionar en estado sólido con el óxido de titanio en diferentes proporciones que se muestran en la Tabla 3.1 y 3.2. Las muestras se prepararon mezclando mecánicamente ambos componentes en un mortero de ágata (material no poroso) (Figura 3.3). Las mezclas resultantes se depositaron en cajas Petri y se calentaron en la mufla Thermolyne 48000 elevando la temperatura lentamente de temperatura ambiente a una temperatura constante de 180°C, durante 7 días en presencia de aire.

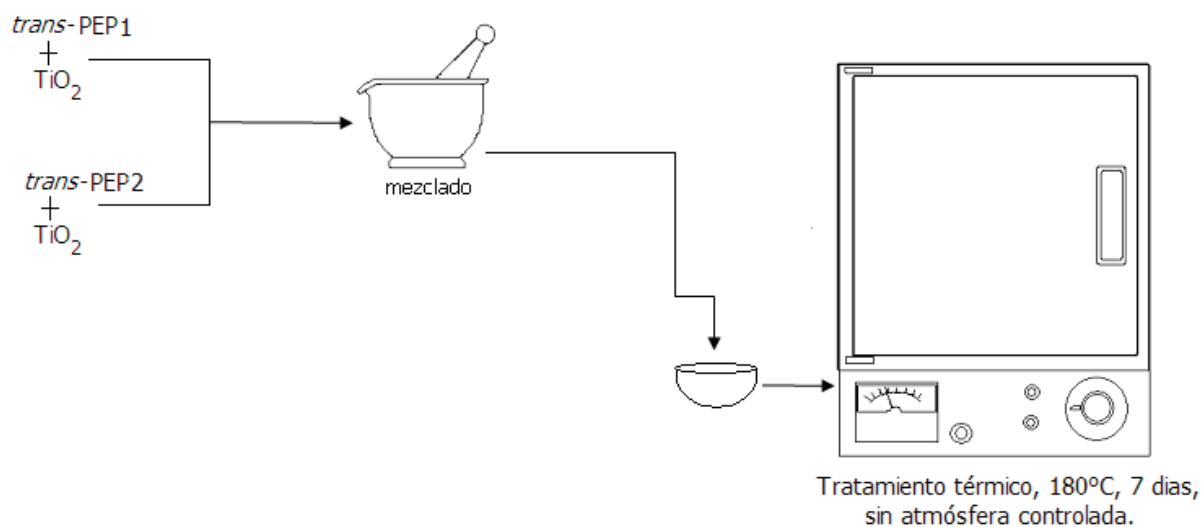
Tabla 3.1. Composiciones del material híbrido *trans*-PEP1+T.

Composición <i>trans</i> -PEP1(polímero)	Composición TiO ₂	Nombre del material híbrido
5%	95%	5PEP1+T
50%	50%	50PEP1+T
95%	5%	95PEP1+T

Tabla 3.2. Composiciones del material híbrido *trans*-PEP2+T.

Composición <i>trans</i> -PEP2 (oligómero)	Composición TiO ₂	Nombre del material híbrido
5%	95%	5PEP2+T
50%	50%	50PEP2+T
95%	5%	95PEP2+T

El enfriamiento fue lento, se bajo la temperatura de la mufla hasta aproximadamente 30°C. Finalmente las muestras se retiraron de la mufla y los materiales híbridos obtenidos se caracterizaron por varias técnicas para su análisis de estructura, morfología, tamaño de partícula y propiedades fisicoquímicas.

**Figura 3.3.** Esquema representativo de la ruta de síntesis de *trans*-PEP1+T y *trans*-PEP2+T por reacción química del estado sólido.

Capítulo IV

Resultados y Discusión

En el presente capítulo, se presentan los resultados obtenidos de la caracterización del polímero (*trans*-PEP1), el oligómero (*trans*-PEP2) y de los materiales híbridos, así como el estudio de las propiedades térmicas, ópticas, morfología y conductividad de los mismos.

4.1.- Síntesis y caracterización del monómero

La síntesis del 1-etinilpireno se llevó a cabo de acuerdo a la siguiente secuencia sintética (Figura 4.1):

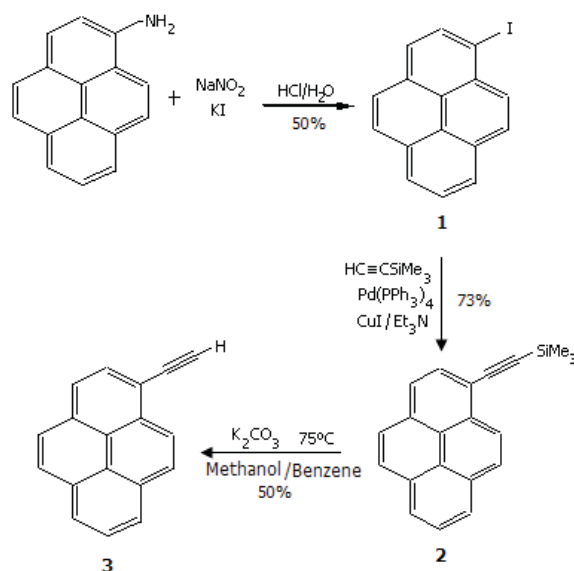


Figura 4.1. Ruta de reacción para la obtención del monómero 1-etinilpireno EP.

La síntesis del monómero 1-etinilpireno (3), se realizó empleando 1-iodopireno (1) como materia prima (Figura 32). El yodopireno (1) se sintetizó a partir del 1-aminopireno vía una reacción de diazoación, seguida de una sustitución nucleofílica con KI. Posteriormente, se llevó a cabo una reacción de Sonogashira, en presencia de trimetilsililacetileno, usando un catalizador de Pd(0) para obtener el 1-trimetilsililetinilpireno (2) con un rendimiento del 95%. Después, se removió el grupo protector trimetilsilil con K_2CO_3 en metanol/benceno para obtener el monómero deseado 1-etinilpireno (3).

4.2.- Síntesis y caracterización del polímero

La síntesis del polímero se realizó mediante una reacción de metátesis, empleando WCl_6 como catalizador y Bu_4Sn como co-catalizador en tolueno anhidro como disolvente, bajo atmosfera inerte, para obtener el polímero deseado *trans*-poli(1-etinilpireno) (*trans*-PEP) (Figura 4.2). Se obtuvieron dos polímeros uno de alto peso molecular *trans*-PEP1, el cual es un sólido púrpura-negro, y uno de bajo peso molecular *trans*-PEP2, el cual es de color grisáceo, ambos con un rendimiento del 100%. Al realizar las pruebas de solubilidad se encontró que este polímero es parcialmente soluble en $CHCl_3$, muy soluble en THF y totalmente soluble en *o*-diclorobenceno. La estructura de *trans*-PEP se confirmó mediante espectroscopia 1H -RMN, utilizando $CDCl_3$ como disolvente.

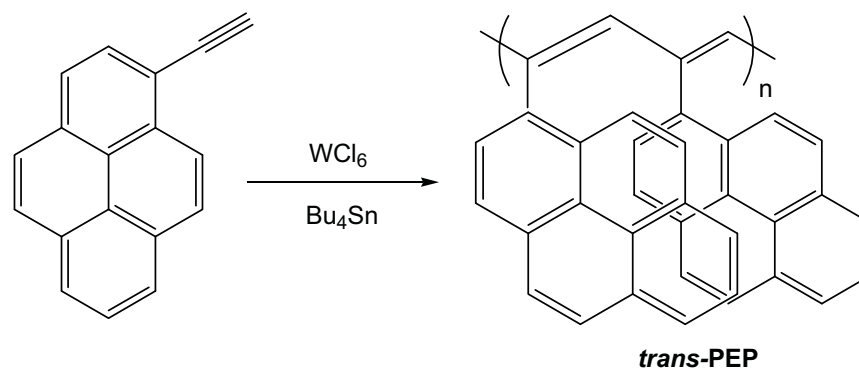


Figura 4.2. Diagrama de síntesis para el polímero *trans*- poli(1-etinilpireno) *trans*-PEP.

Trans-PEP se caracterizó mediante espectroscopia FTIR en pastilla de KBr y se observaron una serie de bandas a: 3035 ($\equiv\text{C-H}$ stretching), 1598 (C=C stretching), 1583, 1487, 1455.2, 1433, 1414 (C-H bending), 1297, 1242, 1176, 1141, 1080, 839 (C=C-H fuera de plano), 753, 719 y 681 cm^{-1} , debidas a todos los grupos funcionales presentes en el polímero. Por otro lado, el espectro ^1H -RMN (estado sólido, 700 MHz) mostró dos señales anchas a $\delta = 7$ ppm debida a los protones aromáticos y vinílicos presentes en *trans*-PEP. Finalmente, el espectro ^{13}C -RMN (estado sólido, 175 MHz) de *trans*-PEP mostró dos señales anchas a $\delta = 137$ y 125 ppm, debidas a todos los carbonos sp^2 presentes en la molécula.

El espectro UV-vis de los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2 en solución de THF se muestran en la Figura 4.3. Para el *trans*-PEP1 se observa una sola banda a $\lambda=350$ nm debida a las unidades de pireno, en éste la cadena principal de poliacetileno se alinea a la planaridad con las unidades de pireno perpendiculares al plano de ésta. Los grupos pireno adoptan por lo regular una orientación paralela, dando lugar a un apilamiento intramolecular de éstos. Una segunda banda aparece a $\lambda=567$ nm, debida a una alta conjugación en la cadena principal de poliacetileno. Similarmente, el espectro de absorción de *trans*-PEP2, el cual presenta un menor peso molecular que su homólogo *trans*-PEP1, muestra dos bandas de absorción, la primera a $\lambda=343$ nm debida a los grupos pireno en el estado no asociado seguida de una segunda banda desplazada ligeramente a $\lambda=360$ nm debida al menor grado de stacking o apilamiento de los grupos de pireno en el oligómero, asimismo se observa la misma banda a $\lambda=567$ nm debida a las secuencias conjugadas de la cadena principal de poliacetileno.

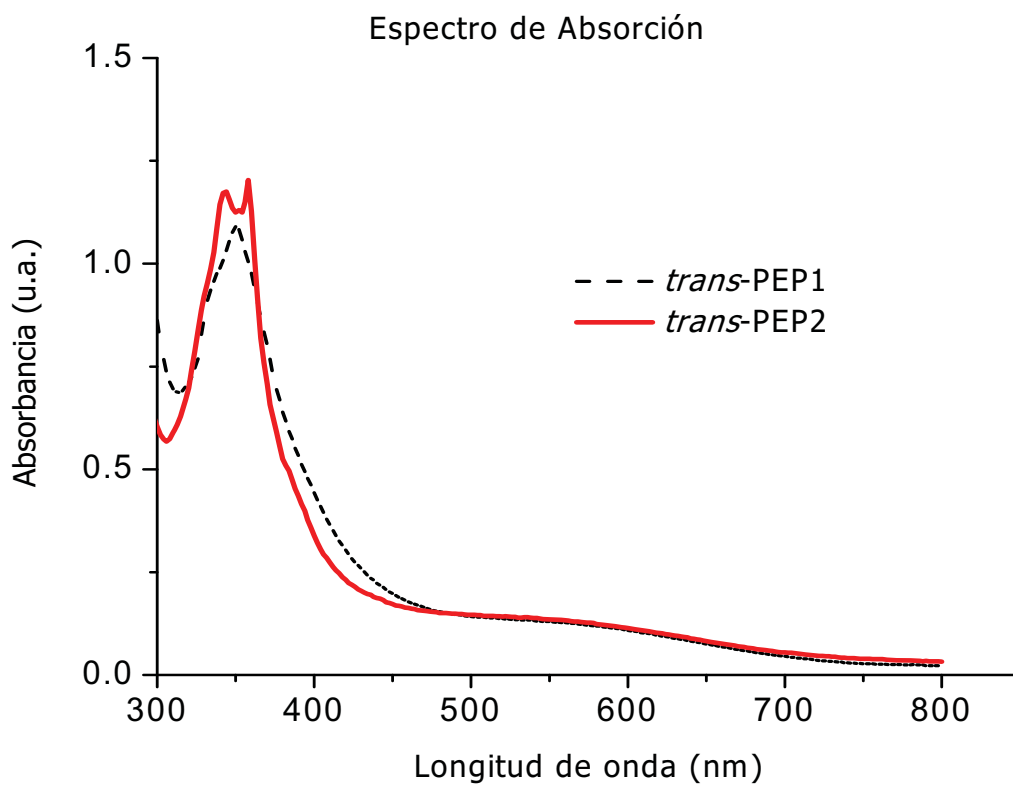


Figura 4.3. Espectro de absorción para los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2

La pureza del polímero se confirmó mediante análisis elemental: Calculado para $(C_{18}H_{10})_n$: C, 95.54%; H, 4.45%; encontrado: C, 94.29%; H, 4.39%.

4.3.- Determinación de los pesos moleculares de los polímeros.

El peso molecular de los polímeros se determinó por medio de la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), empleando dos columnas empacadas Waters, usando CHCl_3 grado HPLC como eluyente y un estándar de poliestireno como referencia. Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Pesos moleculares de los polímeros obtenidos.

Muestra	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	PDI (\bar{M}_w/\bar{M}_n)
<i>trans</i> -PEP1	135,040	83,796	1.6
<i>trans</i> -PEP2	3,902	1,448	2.6

Mediante esta técnica, se determinaron el peso molecular peso promedio (\bar{M}_w), el peso molecular número promedio (\bar{M}_n) y la polidispersidad ($\text{PDI} = \bar{M}_w/\bar{M}_n$) de los polímeros sintetizados. El polímero *trans*-PEP1 mostró un peso $\bar{M}_w = 135,040$ g/mol y una polidispersidad de 1.6, mientras que *trans*-PEP2 es un oligómero con un peso molecular promedio $\bar{M}_w = 3,902$ g/mol y una polidispersidad de 2.6. Como se puede apreciar, el oligómero resultó ser más polidisperso que el polímero.

La polidispersidad nos indica la regularidad de tamaños de cadenas presentes en el polímero y al alejarnos de la unidad, mayor será la distribución de pesos moleculares de las cadenas de polímero y más ancha será la campana de Gauss. Esto provoca que el polímero presente dificultades en el empaquetamiento en estado sólido, una menor cristalinidad y bajas temperaturas de fusión.

En nuestro caso, las polidispersidades obtenidas para ambos compuestos se encuentran cercanas a 1, es decir, tenemos un polímero con tamaños de cadenas regulares con lo cual se espera que dicho polímero presente buena estabilidad térmica y una buena mayor cristalinidad.

4.4.- Síntesis de los materiales híbridos

La síntesis de los materiales híbridos se llevó a cabo mediante una reacción en estado sólido de los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2 con óxido de titanio, empleando los polimorfos: rutilo y anatasa en diferentes proporciones (ver sección 3.4). La temperatura a la cual se llevó a cabo el tratamiento térmico, se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA), donde se encontraron las temperaturas a las cuales los polímeros (*trans*-PEP1, $T_5=534.5^\circ\text{C}$ y *trans*-PEP2, $T_5=320^\circ\text{C}$) comenzaban a degradarse. Dichos termogramas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno (ver sección 4.6) y aire (ver anexo 7.2). Para garantizar que la degradación del *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2 fuera mínima, se realizó una pequeña prueba de calentamiento a una temperatura constante de 180°C ; las muestras se pesaron inicialmente y se monitorearon por lapsos cortos de tiempo, pesándose constantemente para registrar la pérdida de peso. Con ello se corroboró que la degradación del polímero y el oligómero bajo estas condiciones no era drástica.

Las muestras se prepararon mezclando ambos compuestos mecánicamente y las mezclas resultantes se calentaron en una mufla a una temperatura constante de 180°C durante 7 días sin atmósfera controlada. Después del tratamiento térmico, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se caracterizaron mediante diferentes técnicas.

4.5.- Caracterización de los materiales híbridos

Los materiales híbridos se caracterizaron mediante diferentes técnicas tales como difracción de rayos X, análisis termogravimétrico (TGA), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM). Por otro lado, se determinaron las propiedades ópticas de estos materiales, mediante espectroscopía de absorción y fluorescencia; además se midieron las conductividades en pastilla comprimida.

4.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Esta técnica brinda información valiosa sobre la pureza y la distribución del tamaño de cristal, así como para analizar un posible cambio de fase durante el tratamiento térmico. Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente. Los compuestos fueron identificados con la base de datos Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS).

En la Figura 4.4 se muestran los difractogramas de rayos X para los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2, en los cuales se observa la coexistencia de regiones ordenadas representadas por pequeños picos y desordenadas, las cuales producen un ensanchamiento de los máximos de difracción.

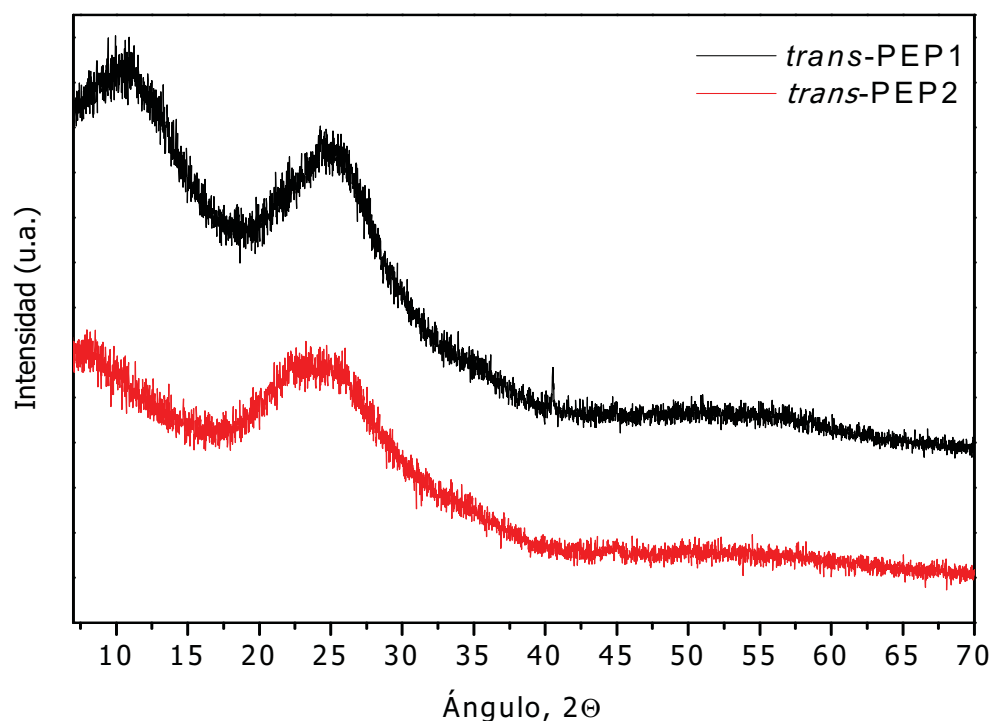


Figura 4.4. Rayos X para los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2.

A continuación, se muestran los difractogramas de rayos X para el polímero *trans*-PEP1 y los híbridos PEP1+T (Figura 4.5), en el cual podemos observar una serie de señales que corresponden a las estructuras de los óxidos presentes en la muestras, rutilo y anatasa. Asimismo, se observa una banda ancha que nos indica la presencia del polímero como un material amorfo.

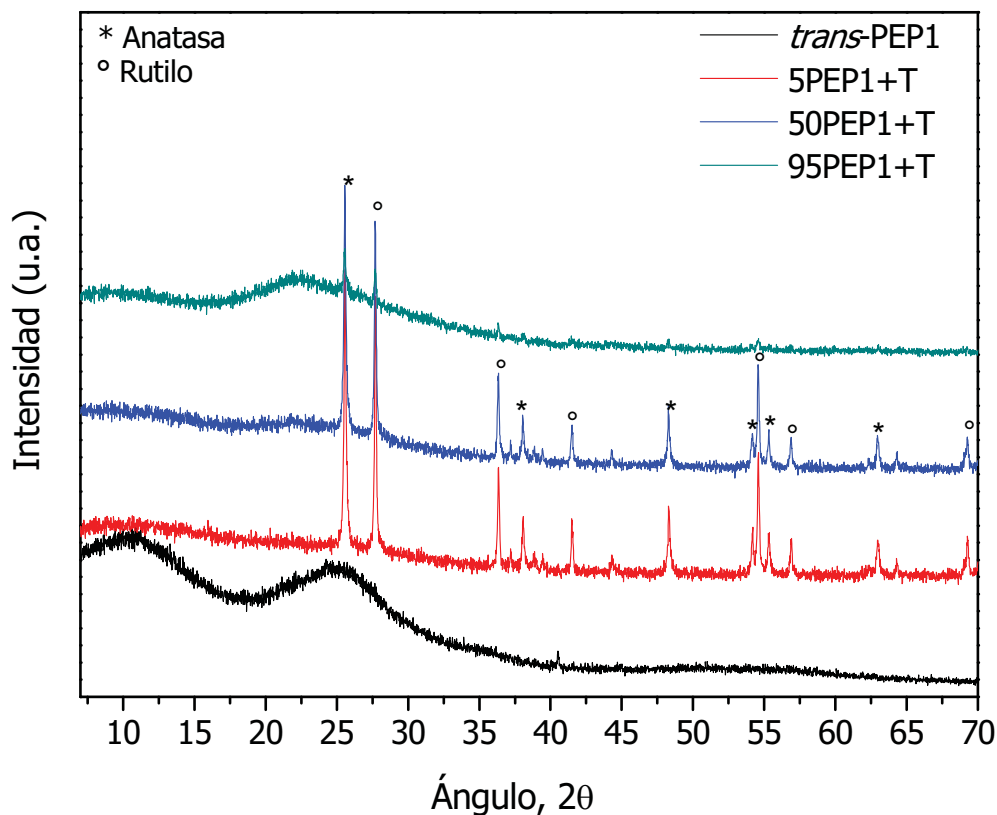


Figura 4.5. Rayos X para el material híbrido *trans*-PEP1+T.

Por otro lado, se distinguen pequeños desplazamientos al incrementar los ángulos $2\theta \sim 54^\circ$ y 57° para la fase rutilo y $2\theta \sim 38^\circ$ y 55° para la fase anatasa respectivamente, pero estos sólo se ven afectados en ciertos planos para cada una de las fases. Por ello, se calcularon las distancias interplanares y se compararon con las reportadas en las fichas JCPDS 01-089-4921 (anatasa) y 01-089-4920 (rutilo) para corroborar si los desplazamientos son significativos. En la Tabla 4.2 se muestran los parámetros de red calculados para una estructura tetragonal donde $a=b \neq c$, en ella se observa que los desplazamientos angulares no son significativos para las muestras 50PEP1+T y 95PEP1+T, ya que se encuentran dentro del intervalo de error del equipo (± 0.01). En cambio para el híbrido 5PEP1+T, se observa un pequeño cambio en la dirección c tanto

para la fase anatasa como la fase rutilo, con lo que se puede suponer que en estos planos está ocurriendo una intercalación del polímero y el óxido de titanio.

Tabla 4.2. Cálculo de los parámetros de red a partir de los planos de difracción del óxido de titanio para el híbrido PEP1+T.

Muestras	Planos anatasa	Calculados		Desplazamiento		Reportados	
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	Anatasa	
5PEP1+T	211-004	3.7831	9.0501	0.00611	0.4509	<i>a</i>	3.777
50PEP1+T	211-105	3.7794	9.4997	0.00242	0.00626	<i>c</i>	9.501
95PEP1+T	101-004	3.777	9.501	0	0		

Muestras	Planos Rutilo	Calculados		Desplazamiento		Reportados	
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	Rutilo	
5PEP1+T	211-220	4.584	2.7480	0	0.20497	<i>a</i>	4.584
50PEP1+T	101-110	4.584	2.953	0	0.00001	<i>c</i>	2.953
95PEP1+T	101-301	4.583	2.9537	0.0004	0.00077		

En la Figura 4.6, se muestran los difractogramas de rayos X para el material híbrido PEP2+T. Para la muestra 95PEP2+T, la cual contiene mayor proporción de polímero, observamos picos mejor definidos, que determinan la estructura del óxido de titanio. Esto se debe probablemente a que la longitud de la cadena principal del polímero es menor y la interacción con el óxido aumenta y es más estrecha, no así para la muestra 95PEP1+T, donde se tiene un polímero de mayor peso molecular.

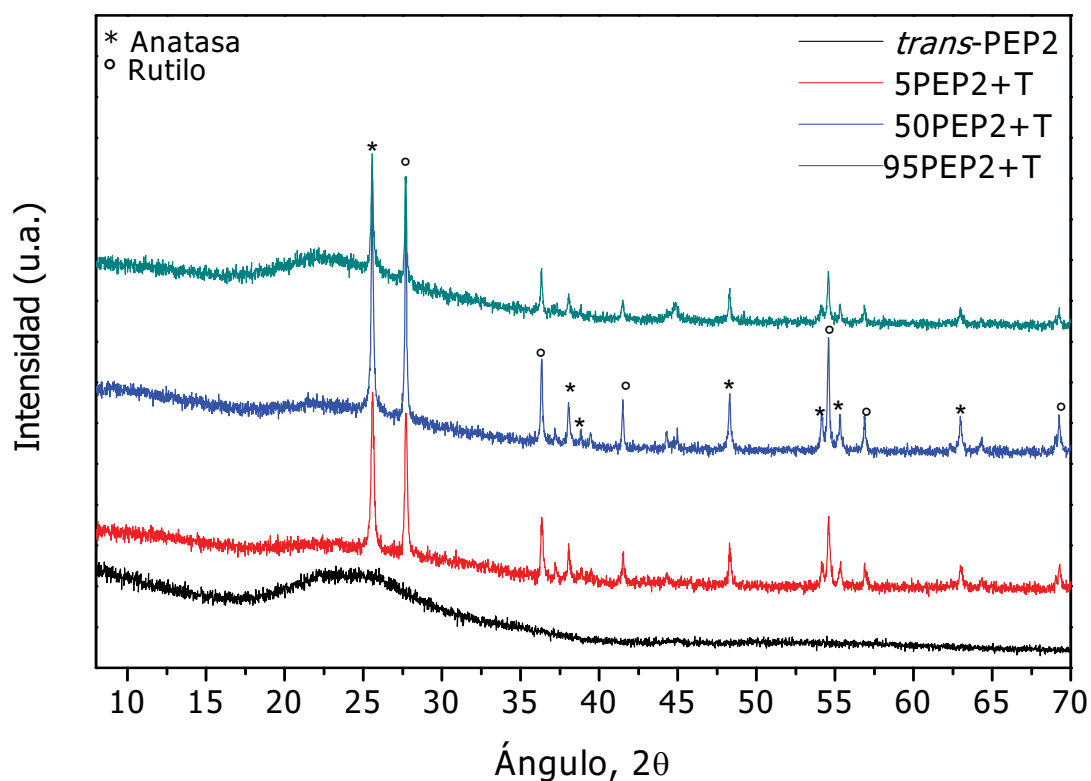


Figura 4.6. Rayos X para el material híbrido PEP2+T.

Asimismo, observamos un comportamiento similar al del híbrido PEP1+T, las señales del óxido de titanio se observan levemente desplazadas hacia ángulos mayores $2\theta \sim 48^\circ$, 54° , 62° para la fase anatasa y $2\theta \sim 54^\circ$, 64° , 69° para la fase rutilo. De la misma forma, se calcularon las distancias interplanares para poder discernir si dichos desplazamientos eran significativos; en la Tabla 4.3 se muestran los resultados obtenidos para el PEP2+T.

Tabla 4.3. Cálculo de los parámetros de red a partir de los planos de difracción del óxido de titanio para el híbrido PEP2+T.

Muestras	Planos anatasa	Calculados		Desplazamiento		Reportados	
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	Anatasa	
5PEP2+T	105-004	3.7769	9.501	0.0001	0	<i>a</i>	3.777
50PEP2+T	211-204	3.777	9.501	0	0	<i>c</i>	9.501
95PEP2+T	200-004	3.777	9.0501	0	0.45509		

Muestras	Planos Rutilo	Calculados		Desplazamiento		Reportados	
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	Rutilo	
5PEP2+T	301-101	4.5836	2.9537	0.0004	0.00077	A	4.584
50PEP2+T	211-310	4.584	2.953	0	0	C	2.953
95PEP2+T	220-301	4.584	2.94686	0	0.00614		

De acuerdo con los resultados mostrados las muestras 5PEP2+T y 50PEP2+T, no presentan cambios de desplazamiento para ninguna de las dos fases ya que se encuentran dentro del intervalo de error del equipo (± 0.01). Por el contrario, para la muestra 95PEP2+T se ve un pequeño desplazamiento en el parámetro de red *c* para la fase anatasa, debido probablemente a una distorsión de la red cristalina de la misma, la cual tiene una estructura tetragonal alargada, lo que podría provocar mayor deformación de la celda. En cambio para la fase rutilo, no se observan cambios significativos.

4.5.2 Identificación de las fases de óxido de titanio mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), se corroboró la presencia de las fases cristalinas (rutilo y anatasa) previamente determinadas por DRX en cada una de las muestras. En la Figura 4.7 se muestra el patrón de difracción de electrones obtenidos para los híbridos PEP1+T y PEP2+T. En éstos podemos observar pequeñas circunferencias que nos indican la presencia de estructuras nanocristalinas.

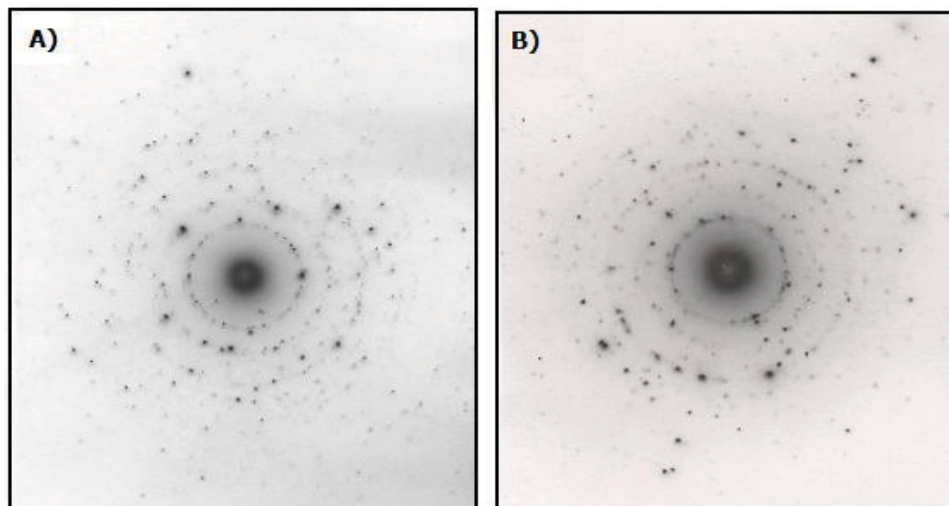


Figura 4.7. Patrones de difracción de electrones de las muestras A) PEP1+T y B) PEP2+T

En la Tabla 4.4, se presentan los resultados obtenidos a través de los patrones de difracción electrónica. Se observa que las fases cristalinas (rutilo y anatasa) corresponden a una estructura tetragonal, debido a que las distancias interplanares obtenidas experimentalmente coinciden con las distancias interplanares de la ficha JCPDS (01-089-4921) para anatasa y (01-089-4920) para rutilo con variaciones no mayores al 1.4 %.

Tabla 4.4. Fases cristalinas presentes en PEP1+T y PEP2+T. Se calcularon las distancias interplanares por medio de los patrones de difracción de electrones obtenidos.

Distancias interplanares experimentales (Å)	Distancias interplanares (Å) Número de ficha (JCPDS)	Fase cristalina	Error %
PEP1+T			
2.564	2.426-(01-089-4921)	anatasa	0.9
1.666	1.663-(01-089-4921)	anatasa	0.9
2.381	3.509-(01-089-4921)	anatasa	0.9
2.222	2.182-(01-089-4920)	rutilo	1.0
1.852	1.684-(01-089-4920)	rutilo	1.0
3.030	3.241-(01-089-4920)	rutilo	0.9
PEP2+T			
1.7545	1.684-(01-089-4920)	rutilo	0.9
2.222	2.182-(01-089-4920)	rutilo	0.9
3.333	3.241-(01-089-4920)	rutilo	1.4
1.852	1.888-(01-089-4921)	anatasa	0.9
1.960	2.050-(01-089-4920)	rutilo	0.9
1.587	1.490-(01-089-4921)	anatasa	1.0

Por otro lado, en la Figura 4.8 se presentan las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión para las muestras PEP1+T y PEP2+T. En las imágenes A (campo claro) y B (campo oscuro) correspondientes al híbrido 5PEP1+T y 50PEP1+T se observan aglomerados de polímero y pequeñas partículas de óxido de titanio (destacadas en negro), las cuales parecen estar intercaladas en la matriz del polímero y en la superficie de éste. De la misma forma ocurre para el híbrido 5PEP2+T y 50PEP2+T imágenes C (campo claro) y D (campo oscuro). Los tamaños de partícula oscilan en alrededor de 100 nm.

Las micrografías para ambos materiales híbridos PEP1+T y PEP2+T sugieren la obtención de un material híbrido tipo I ya que la fase inorgánica presente actúa reforzando la orgánica formando mezclas o redes interpenetradas.

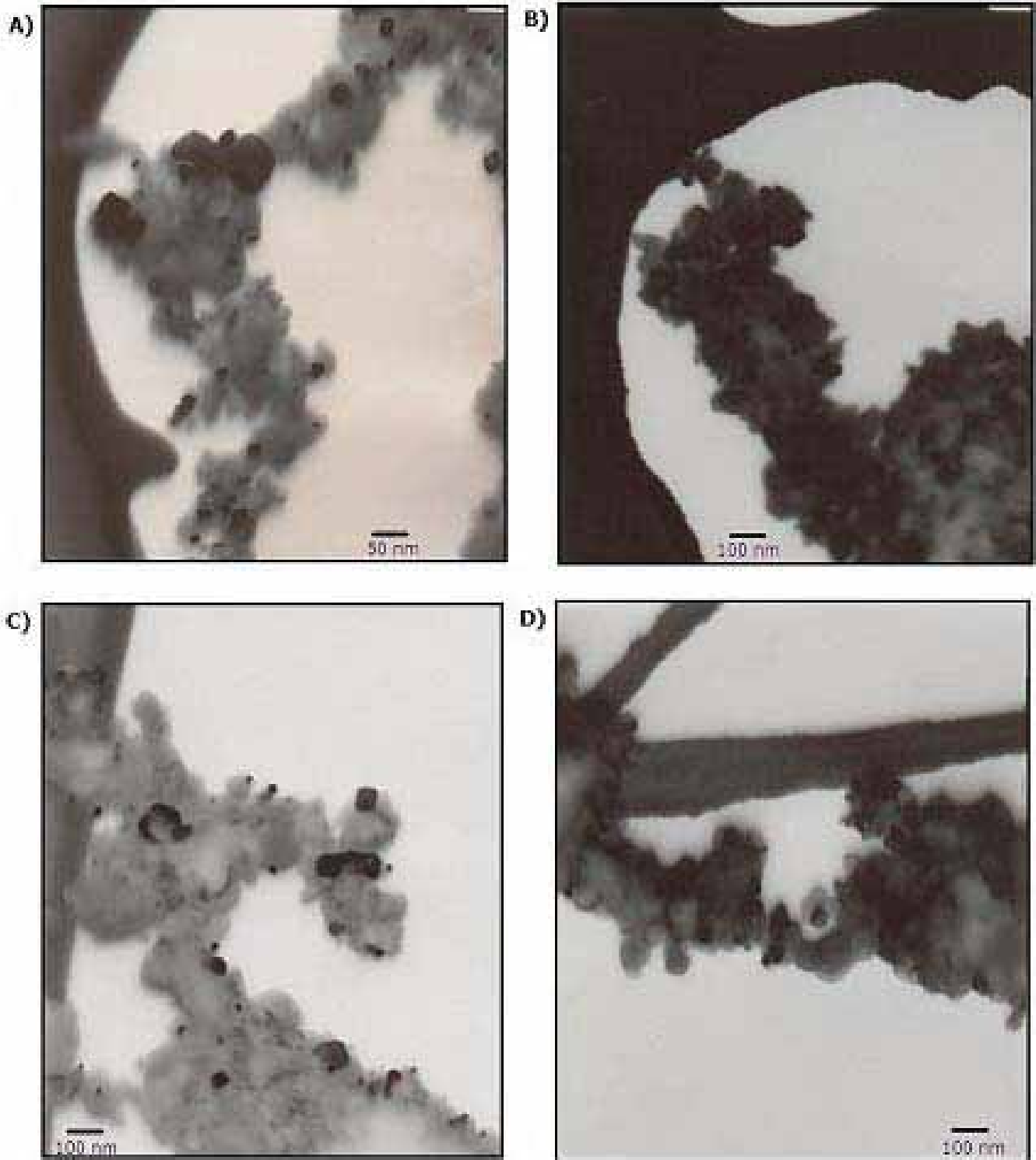


Figura 4.8. Micrográficas de TEM de las muestras A-B) PEP1+T y C-D) PEP2+T.

4.5.3. Morfología de los materiales híbridos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Por medio de microscopía electrónica de barrido, se obtuvieron imágenes de electrones secundarios para estudiar la morfología de las superficies y determinar el tamaño de las partículas, así como imágenes de electrones retrodispersados para identificar la presencia de fases en la región superficial. Todas las muestras fueron cubiertas con una película de oro para evitar que se cargaran, debido a que no son eléctricamente conductoras.

En la Figura 4.9, se presentan las micrografías para el A) *trans*-PEP1, B) 95PEP1+T, C) 5PEP1+T y D) 50PEP1+T.

En la micrografía A) se muestra la morfología del *trans*-PEP1, en la cual se observa una superficie granular poco homogénea, con aglomerados grandes. En la Figura B, se presenta el material híbrido 95PEP1+T, donde se observan aglomerados grandes y pequeños gránulos de óxido de titanio, que se encuentran inmersos en la matriz del polímero. En la Figura 4.9 C (5PEP1+T), se aprecian aglomerados de partículas de morfología granular poco homogénea. Finalmente, en la Figura 4.9 D (50PEP1+T) al igual que en C vemos la presencia de cúmulos de granos de morfología poco uniforme intercalados en el seno del polímero.

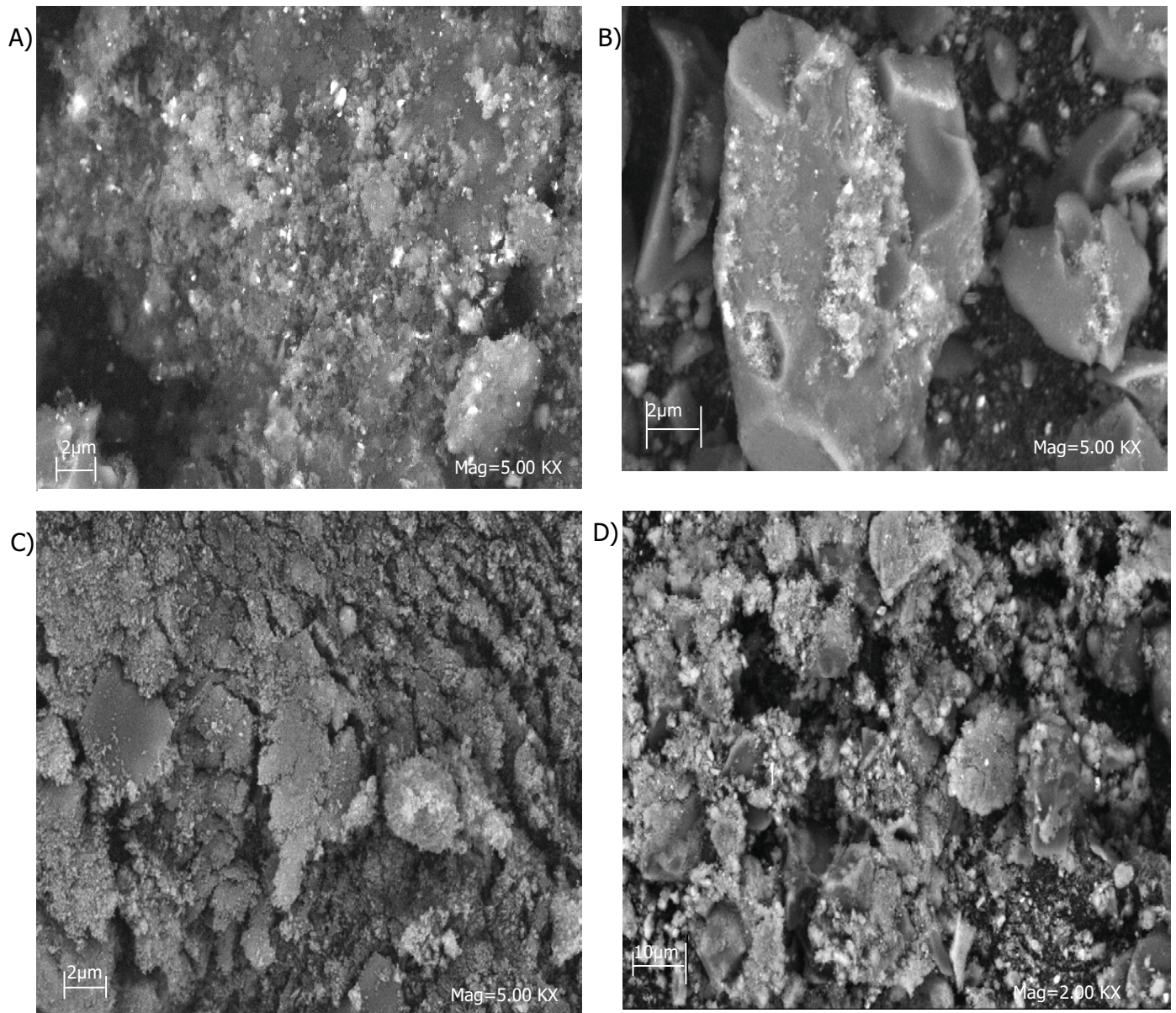


Figura 4.9. Micrografías electrónicas de barrido para las muestras, A) *trans*-PEP1 B) 95PEP1+T, C) 5PEP1+T y D) 50PEP1+T

En la Figura 4.10, se muestran las micrografías del oligómero A) *trans*-PEP2 y los híbridos B) 95PEP2+T, C) 5PEP2+T y D) 50PEP2+T.

En la micrografía 4.10 A, se muestra la morfología de *trans*-PEP2, donde se denotan gránulos grandes en forma de hojuelas más definidos, debido a que el oligómero presenta cadenas poliméricas más cortas. En la Figura B, se observan cristales y aglomerados de partículas de morfología irregular debida a la diferencia en tamaños de los gránulos del TiO₂ y las hojuelas del oligómero, mientras que en la Figura C se observan cristales cubiertos en la superficie por aglomerados de óxido de titanio debido a la mayor concentración de éste en la muestra. Finalmente, en la micrografía D, observamos una combinación semi-homogénea entre los cristales del oligómero y partículas de menor tamaño (óxido de titanio), aparentemente estas partículas cubren los espacios existentes entre cada hojuela de polímero logrando una superficie mas homogénea comparada con las otras.

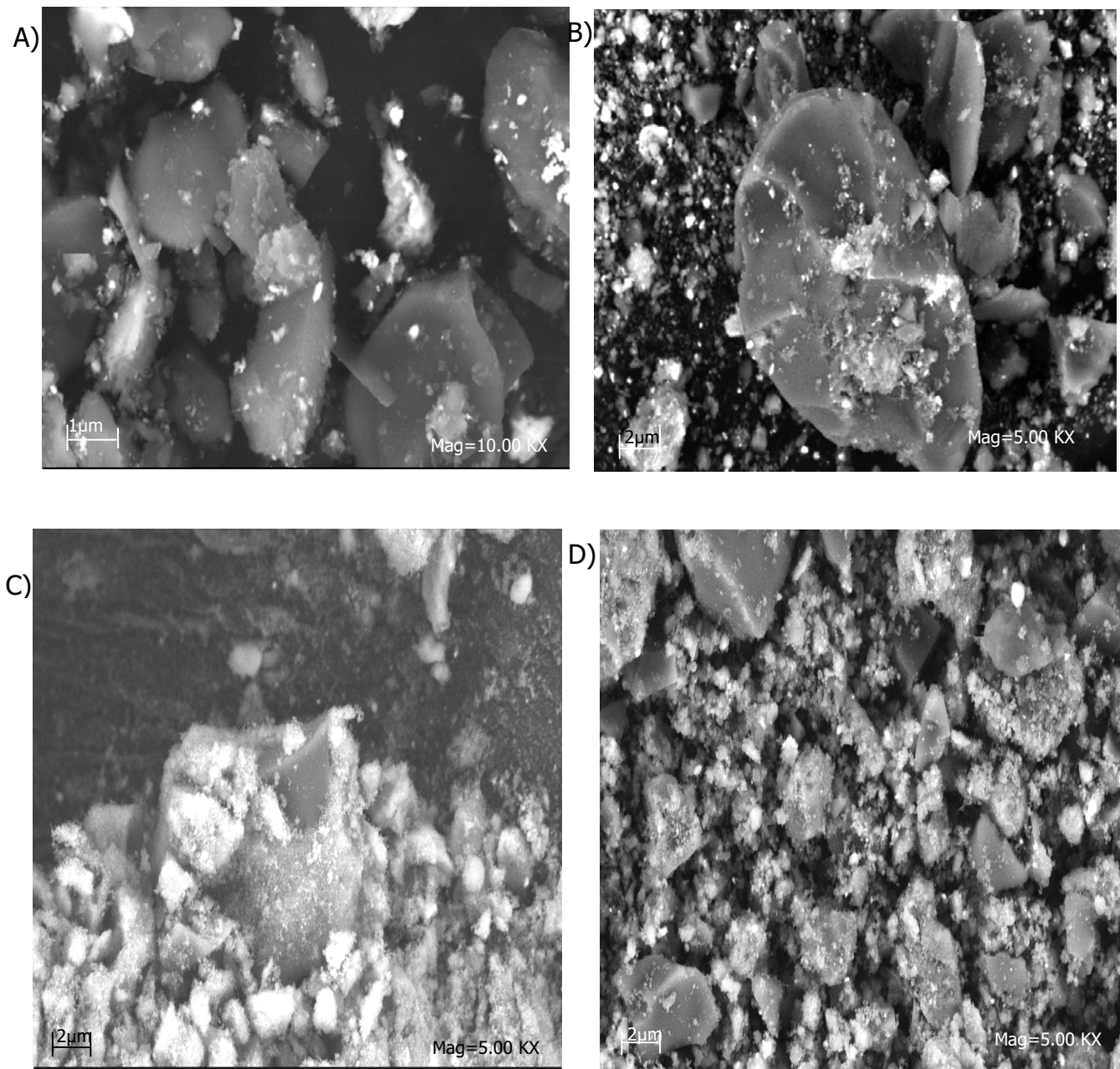


Figura 4.10. Micrografías electrónicas de barrido para las muestras; A) *trans*-PEP2, B) 95PEP2+T, C) 5PEP2+T y D) 50PEP2+T

4.5.4 Tamaño de grano para los materiales híbridos

Cuando se analiza a detalle el perfil de los picos de difracción, se observa que no sólo su posición puede desplazarse sino que éstos pueden estar ensanchados. Si el ensanchamiento de los picos se debe al tamaño del cristal, este efecto está descrito por la ecuación de Debye, que relaciona el ancho del pico a media altura (β) con el diámetro promedio del cristal (D) (ver anexo 7.5).

Los tamaños de grano promedio para los híbridos PEP1+T y PEP2+T se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Tamaños de grano promedio para los híbridos PEP1+T, PEP2+T.

Tamaños de Grano		
Muestra	Anatasa (nm)	Rutilo (nm)
5PEP1+T	60	59
50PEP1+T	136	131
95PEP1+T	91	102

Muestra	Anatasa (nm)	Rutilo (nm)
5PEP2+T	98	91
50PEP2+T	133	141
95PEP2+T	128	129

Los tamaños de grano de los híbridos PEP1+T se muestran graficados en la Figura 4.11a, donde la muestra 5PEP1+T mostró un valor pequeño para ambas fases aproximadamente de 60 nm, debida a que se tiene en mayor proporción el TiO₂ por tanto los tamaños de grano son pequeños en comparación con las subsecuentes muestras. Para la muestra 50PEP1+T, observamos un máximo en el tamaño de grano para ambas fases, en ésta composición se tiene una mayor interacción entre el óxido de titanio y el polímero, la cual podemos confirmar mediante las micrografías de SEM que mostraron que para este híbrido se obtiene una superficie más homogénea que las otras. Para el híbrido 95PEP1+T, observamos un mayor tamaño para la fase rutilo y menor para anatasa, los tamaños de grano promedio fueron calculados a partir de

rayos X y para esta muestra los picos más notorios se deben a la fase rutilo, por ello se obtiene una diferencia en los tamaños de grano.

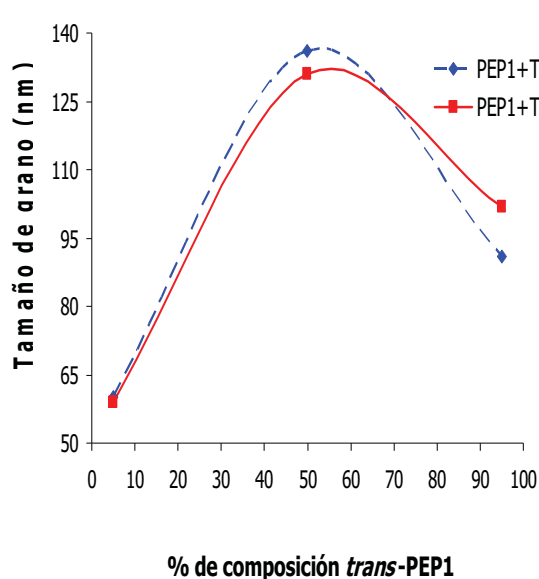


Figura 4.11. a) Gráfica comparativa de los tamaños de grano para los híbridos PEP1+T.

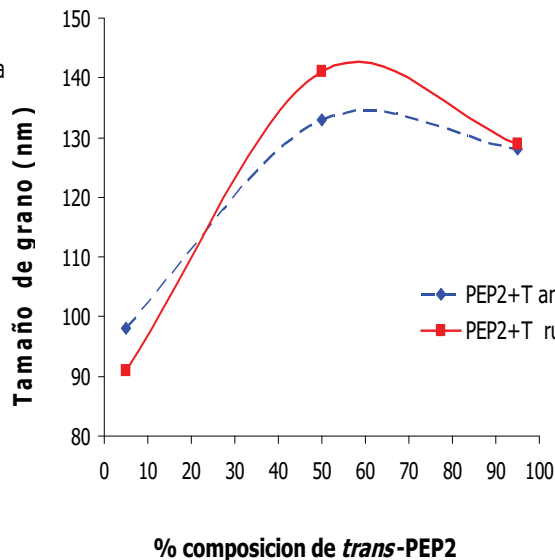


Figura 4.11. b) Gráfica comparativa de los tamaños de grano para los híbridos PEP2+T.

El híbrido PEP2+T presenta menor tamaño en las cadenas, por ello la interacción con las partículas de TiO_2 es mayor. Sin embargo, éste sigue un comportamiento similar en los tamaños de grano a los mostrados en el híbrido PEP1+T; en la muestra 5PEP2+T se presenta un mayor tamaño de grano debido a que este material presenta mayor proporción de óxido de titanio que al ser incorporado con el polímero ayuda a incrementar el tamaño de grano promedio. En el híbrido 50PEP2+T, se observa un mayor aumento en el tamaño de grano en la fase rutilo, al contrario de lo que ocurre en su homólogo, debido a que con este contenido se obtiene una mayor interacción entre el TiO_2 y el polímero, observándose superficies más homogéneas. La muestra 95PEP2+T mostró tamaños de grano similares para ambas fases de aproximadamente 130 nm; en este caso el tamaño de grano disminuye debido al alto contenido de polímero, lo que hace que la estructura se vuelva más amorfa teniendo como límite de crecimiento esta parte amorfa.

4.6.- Propiedades térmicas de los materiales híbridos

Los materiales híbridos se caracterizaron mediante análisis termogravimétrico (TGA); en la Figura 4.12 podemos observar la degradación térmica del polímero *trans*-PEP1 y de sus respectivos materiales híbridos. Cuando se tiene únicamente el *trans*-PEP1, se observa una pérdida del 5% en peso a los 534°C sin llegar a degradarse totalmente, debido a que posee un alto grado de conjugación y un peso molecular elevado. Por otro lado, para la muestra 95PEP1+T, se observa un ligero aumento en la estabilidad térmica con respecto a la del polímero; en el caso de la muestra 50PEP1+T ésta presenta un aumento considerable en la estabilidad, debida a la contribución del óxido y el alto peso molecular del polímero, es decir, con esta composición se puede obtener un material con mayor resistencia a la degradación. En la muestra 5PEP1+T no se presenta degradación apreciable, debido a que la estabilidad depende en gran medida de la composición de óxido presente, lo que evita la rápida degradación del material.

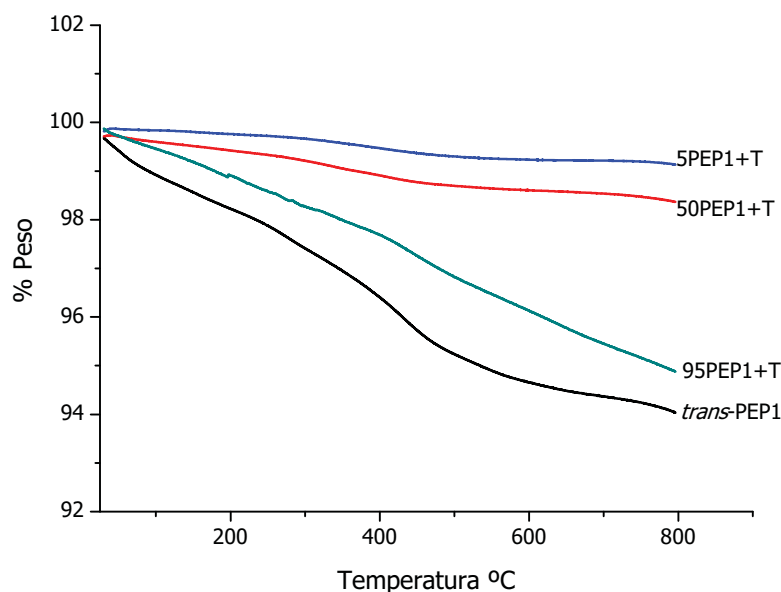


Figura 4.12. TGA de las muestras A) *trans*-PEP1, B) 95PEP1+T, C) 5PEP1+T, D) 50PEP1+T

En la Figura 4.13, observamos el material híbrido que contiene el polímero de bajo peso molecular *trans*-PEP2, el cual presenta una pérdida del 5% en peso a 320°C y una pérdida del 10% a 376°C. En el caso de este polímero, notamos una degradación a menores temperaturas, debido a su menor grado de conjugación y bajo peso molecular. Para el material híbrido se observa que al aumentar el contenido de óxido de titanio se incrementa la estabilidad térmica. Para la muestra 95PEP2+T que contiene 5% de TiO₂, la estabilidad aumenta considerablemente comparada con la del polímero; cuando se tiene la composición intermedia 50PEP2+T la estabilidad mejora y no se presenta una degradación notable. En el caso del híbrido 5PEP2+T, tenemos una alta estabilidad debida a que el polímero es de menor peso molecular y el contenido de oxido es mayor. Este cambio en comportamiento térmico se debe a que el *trans*-PEP1 por tener alto peso molecular es más termoestable, mientras que *trans*-PEP2 posee menor peso molecular, lo que provoca una mayor degradación, por lo que en el caso de los materiales híbridos PEP2+T la estabilidad térmica depende fundamentalmente del contenido de TiO₂.

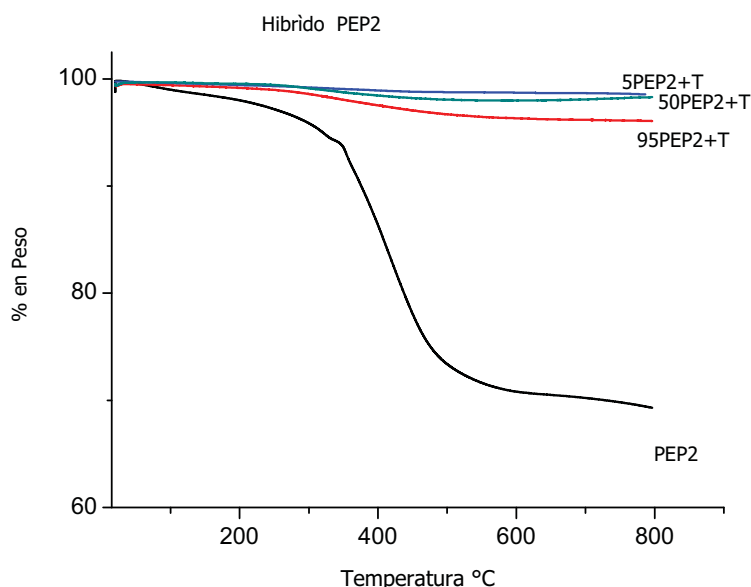


Figura 4.13. TGA de las muestras a) *trans*-PEP2, b) 95PEP2+T, c) 5PEP2+T, d) 50PEP2+T

4.7.- Determinación del ancho de banda prohibida y de la conductividad.

Para calcular el ancho de banda prohibida se emplearon dos métodos de aproximación, uno de ellos se basa en los datos de reflectancia del material. Esta aproximación permite obtener la brecha energética del material conociendo las longitudes de onda a las cuales transmiten los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2 y hace uso de la ecuación de cuantización (ver anexo 7.6).

En la Tabla 4.6 se muestra los resultados de conductividad obtenidos para los polímeros. Se encontró un ancho de banda prohibida aproximadamente de 3.4 eV para *trans*-PEP1 correspondiente al polímero de alto peso molecular y de 3.6 eV para *trans*-PEP2, el cual presenta menor conjugación.

Tabla 4.6. Ancho de banda prohibida para los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2.

Muestra	picos (nm)	Energía (eV)
<i>trans</i> -PEP1	357.2	3.4
<i>trans</i> -PEP-2	345	3.6

Sin embargo, dicha aproximación es cualitativa; el segundo método posee una mejor precisión para los valores obtenidos de la brecha energética del material; está utiliza los datos de absorbancia, empleando la ecuación 4.1 (ver anexo 7.6).

$$\alpha^2 = C(h\nu - E_g) \quad (4.1)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, C es la constante que relaciona el coeficiente de absorción α con la energía del fotón $h\nu$ y E_g .

La ecuación relaciona la región de máxima absorción α^2 , la cual se comporta de manera lineal con respecto a $h\nu$. En la Figura 4.14 se muestran las gráficas de α^2 contra $h\nu$, en ellas se muestra la aproximación realizada mediante una tangente, la cual se extrapola al de las abscisas, donde se encuentra el valor de $h\nu = E_g$. Los valores obtenidos para el ancho de banda prohibida del *trans*-PEP1 es de 3.9 eV y para el *trans*-PEP2 es de 3.3 eV, cuyos valores corresponden a un material semiconductor y son congruentes con los tamaños de cadena y la conjugación que presenta cada polímero.

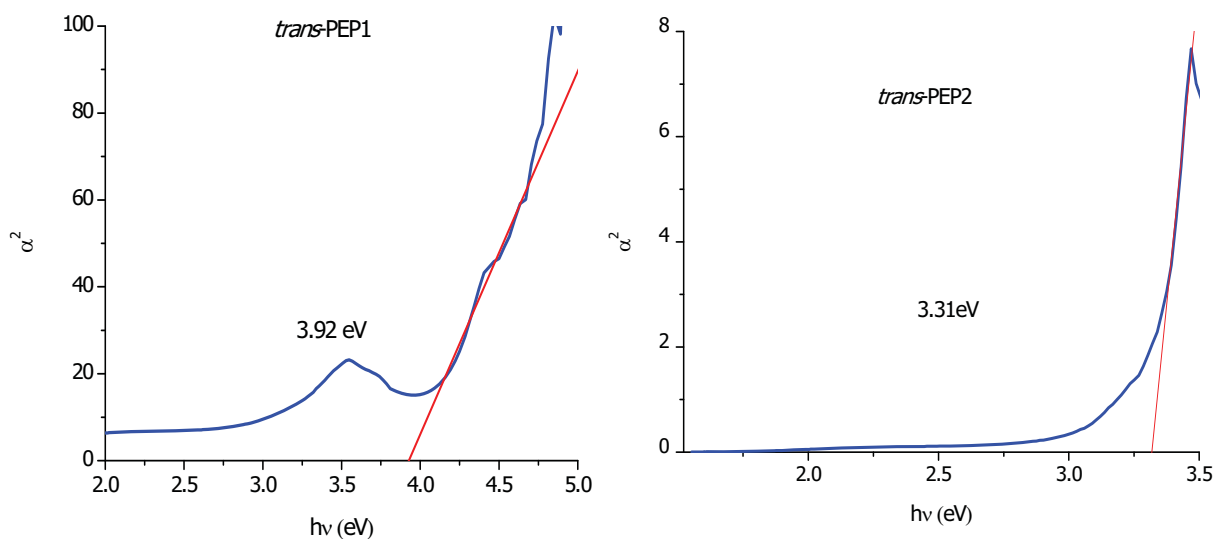


Figura 4.14. Gráficas de α^2 contra $h\nu$ para obtener el ancho de banda prohibida para los polímeros *trans*-PEP1 y *trans*-PEP2.

Así mismo el segundo método permite ver la posible existencia de estados localizados presentes en el material. El polímero *trans*-PEP1 muestra la aparición de una pequeña banda antes de darse el cambio de baja a alta transmisión. La existencia de estados localizados en el material puede generar huecos en la banda de valencia o electrones en la banda de conducción que permitirán una mayor conducción en el material.

Ambos métodos sirven para obtener de manera aproximada el ancho de banda prohibida del material, con lo cual se espera obtener un material semiconductor en el estado no dopado. Usualmente se considera a los semiconductores orgánicos como materiales que exhiben conductividades electrónicas entre la de los metales (10^5 - 10^7 S/m) y la de los aislantes (10^{-23} - 10^{-11} S/m), es decir, en el rango de 10^{-10} - 10^4 S/m. [68]

En la Tabla 4.7 se muestran las conductividades obtenidas para los polímeros *trans*-PEP1, *trans*-PEP2 y para el óxido de titanio en el estado no dopado, las mediciones se realizaron a 40°C.

Tabla 4.7. Medidas de conductividad para los polímeros *trans*-PEP1, *trans*-PEP2 y TiO₂

Muestra	Conductividad (pmho/cm)	Conductividad S/m
<i>trans</i> -PEP1	123.5	1.2×10^{-8}
<i>trans</i> -PEP2	96.9	9.7×10^{-9}
TiO ₂	9992	1×10^{-6}

Los resultados para ambos polímeros confirman lo obtenido mediante reflectancia, se tienen materiales semiconductores.

En la Tabla 4.8 se presentan los resultados de conductividad para los materiales híbridos PEP1+T y PEP2+T, las lecturas se realizaron de igual manera a una temperatura constante de 40°C.

Tabla 4.8. Medidas de conductividad para los materiales híbridos PEP1+T y PEP2+T.

Muestra	Conductividad (pmho/cm)	Conductividad S/m
PEP1+T		
5PEP1-T	44974	4.5×10^{-6}
50PEP1-T	48140	4.8×10^{-6}
95PEP1-T	247	2.5×10^{-8}
PEP2+T		
5PEP2-T	22921	2.3×10^{-6}
50PEP2-T	24503	2.5×10^{-6}
95PEP2-T	102	1×10^{-8}

En la Figura 4.15 se presentan los datos graficados de la Tabla 4.8; en ésta también se muestran las micrografías que indican como se encuentra la superficie de los materiales y la relaciona con el tamaño de grano. Esto servirá para obtener una mejor comparación entre las conductividades que presentan las muestras. Para los materiales híbridos que corresponden a PEP1+T y PEP2+T, se tienen valores de conductividad medios (4.5×10^{-6} y 2.3×10^{-6} S/m), debido a que las superficies de ambas muestras presentan una superficie rugosa con fronteras de grano grandes, debidas a los gránulos del polímero, lo que dificulta el paso de electrones por la superficie del material.

Los híbridos 50PEP1+T y 50PEP2+T presentan un máximo de conducción (4.8×10^{-6} y 2.5×10^{-6} S/cm); debido a la morfología de esta composición para ambos materiales híbridos se tiene una área superficial mayor, es decir, al tener tamaños de grano grandes la resistencia disminuye y los electrones se pueden mover más fácilmente. Esto se debe a que los gránulos del polímero y del óxido de titanio forman una especie de red que minimiza las fronteras de grano, lo cual ayuda a la movilidad de electrones.

Para los híbridos 95PEP1+T y 95PEP2+T se tiene una conductividad baja (2.5×10^{-8} y 1×10^{-8} S/cm⁻¹) comparada con los híbridos que tienen mayor composición de óxido en las

mezclas. Esto debido a que se tienen una superficie poco homogénea y fronteras de grano grandes que dificultarán el flujo de electrones.

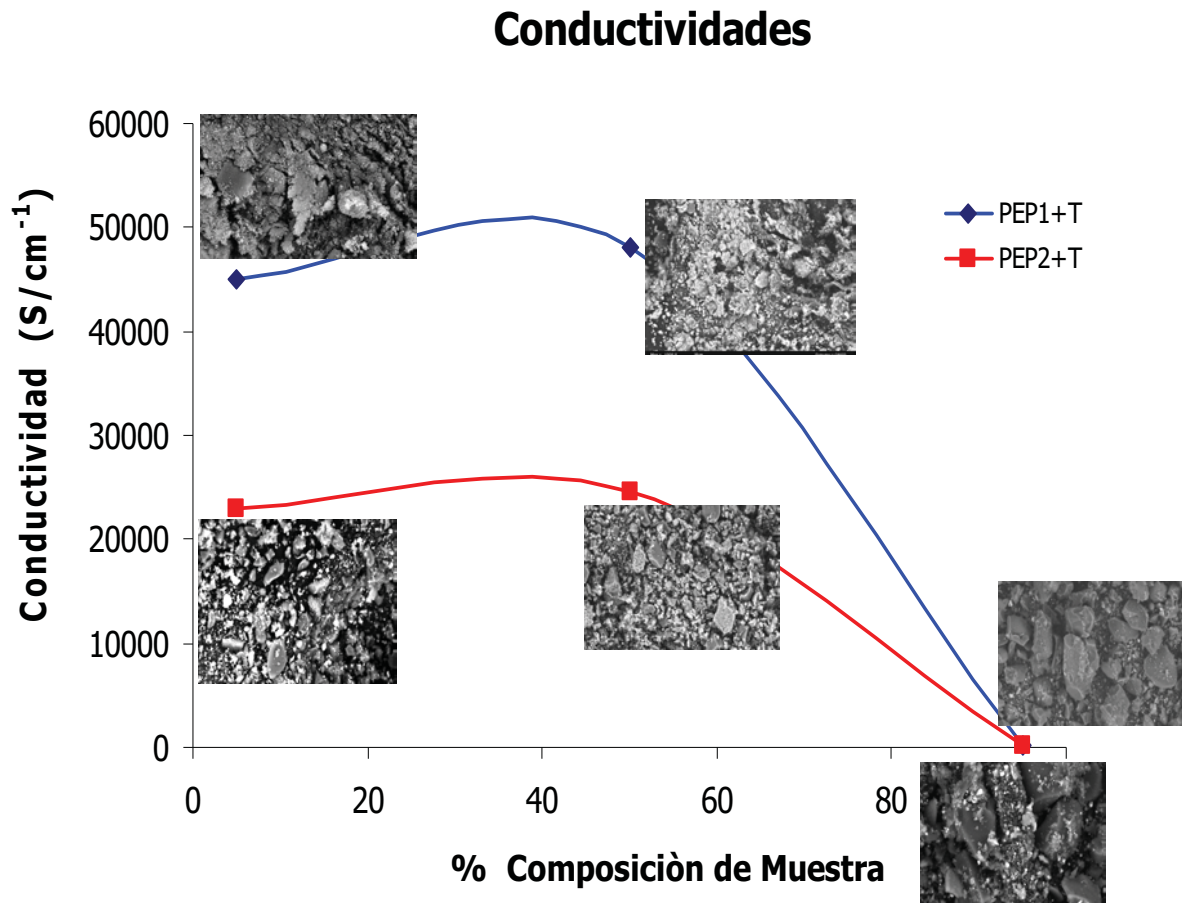


Figura 4.15. Grafica comparativa de conductividad relacionada con el tamaño de grano.

Sin embargo, los resultados obtenidos nos indican la relación que existe entre la conductividad y la temperatura.

Si incrementamos la temperatura tendremos una mayor conductividad, que es el comportamiento clásico de los semiconductores, por lo que puede esperarse que a

temperaturas elevadas estos compuestos (particularmente los que contengan mayor proporción de óxido de titanio) presenten algún valor más alto de conductividad.^[68]

Por otro lado, la presencia de granos de tamaño grande provoca que puedan existir discontinuidades en la red cristalina, es decir, en las fronteras de grano, ya que al medir la conductividad éstas pueden causar una disminución del movimiento de electrones en el material.

Sin embargo, el contener una superficie más regular, es decir, con una distribución homogénea de gránulos grandes y pequeños, ayudara a crear una especie de red donde se minimizan las fronteras de grano, lo que favorecerá un mayor movimiento de los electrones y una menor resistividad.

4.8.- Propiedades ópticas de los materiales híbridos

El análisis de fotoluminiscencia se llevó a cabo en estado sólido en pastilla comprimida para todas las muestras. Todos los espectros se registraron excitando las muestras a $\lambda_{exc}= 234$ nm. En la Figura 4.19 se presenta el espectro de emisión del polímero *trans*-PEP1, en el cual se aprecia una banda de emisión centrada a $\lambda= 430$ nm, seguida de una segunda banda centrada a $\lambda=480$ nm y una tercera banda menos intensa a $\lambda= 525$ nm, correspondiente al excímero. Dichas bandas corresponden a una emisión en la región azul-verde.

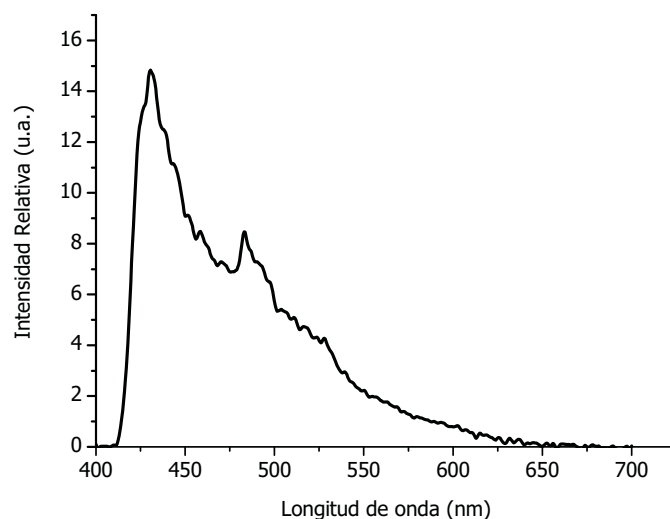


Figura 4.16. Espectro de emisión para el polímero *trans*-PEP1, excitado con una longitud de onda $\lambda_{exc}=234$ nm

En la Figura 4.17, se muestra el espectro de fluorescencia del polímero *trans*-PEP2, el cual muestra una banda de emisión a $\lambda= 456$ nm y no se observa la presencia de excímeros, debido a que es un oligómero y las interacciones pireno-pireno a lo largo de las cadenas de polímero son pequeñas.

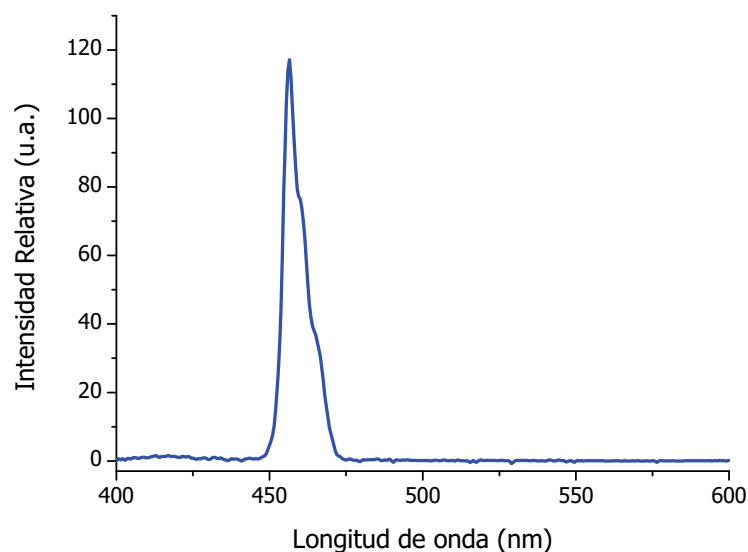


Figura 4.17. Espectro de emisión para el polímero *trans*-PEP2, excitado con una longitud de onda $\lambda_{\text{ex}}=234$ nm

Los espectros de emisión de los materiales híbridos PEP1+T y del óxido de titanio, se muestran en la Figura 4.18. El espectro del TiO_2 muestra bandas bien definidas a $\lambda=421$ nm, un hombro a 490 nm y una segunda banda a $\lambda=544$ nm.

Para la muestra 95PEP1+T, se observa una banda a $\lambda=419$ nm, seguida de una segunda banda a $\lambda=482$ nm y una tercera a $\lambda=537$ nm; la eficiencia de emisión es pequeña y dichas bandas se deben a las interacciones del polímero con el óxido de titanio. En el híbrido 5PEP1+T observamos una mayor eficiencia de emisión, debida al aumento en el contenido de óxido; éste presenta una banda a $\lambda=419$ nm y una serie de bandas poco intensas a $\lambda=481$, 493 y 519 nm. Finalmente, el espectro de emisión del híbrido 50PEP1+T presenta una banda emisión más intensa a $\lambda=418$ nm, seguida de una segunda banda a $\lambda=481$, un hombro a $\lambda=494$ nm y una tercera banda a $\lambda=527$ nm. Este híbrido presenta mayores emisiones que el resto, debido a que los centros luminiscentes del polímero y del TiO_2 contribuyen a una mejor definición de las bandas. Asimismo, se observa que al incrementar la proporción de óxido de titanio aparecen nuevas emisiones en la región azul-verde del espectro.

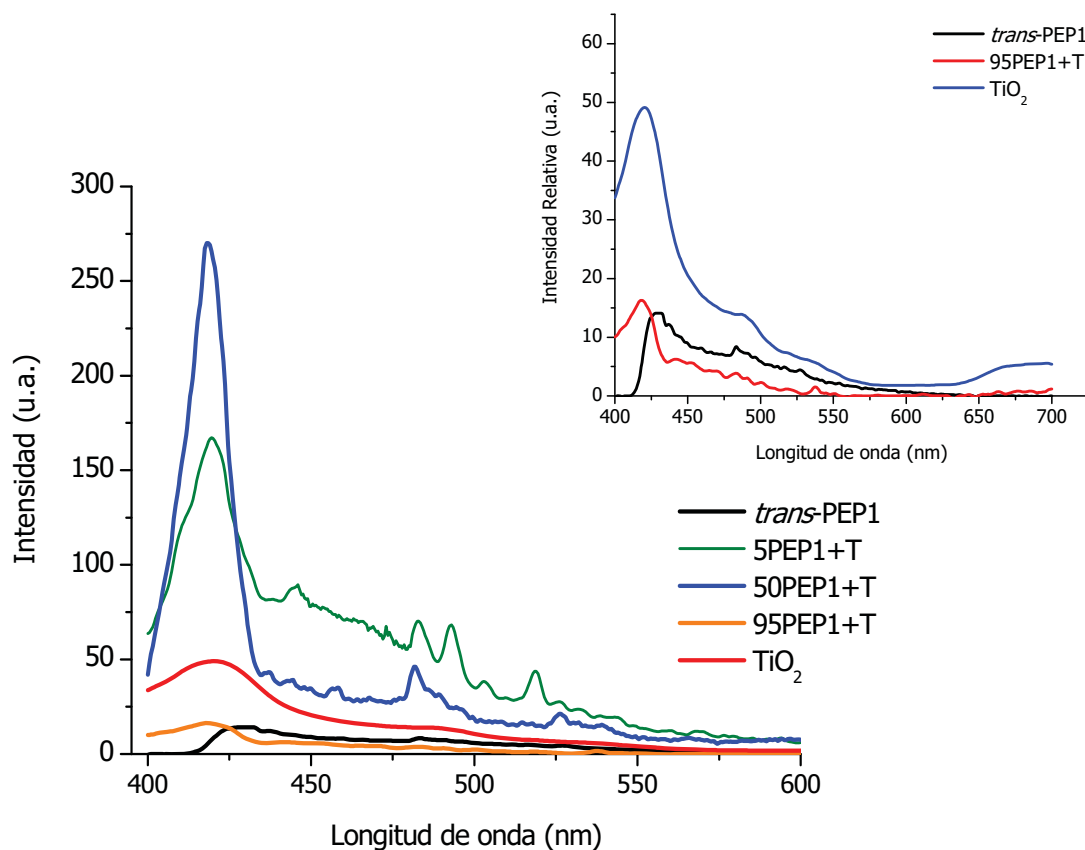


Figura 4.18. Espectro de emisión para el polímero PEP1 y los materiales híbridos PEP1+T, excitados con una longitud de onda $\lambda_{ex}=234$ nm

En la Figura 4.19 se muestran los espectros para el polímero *trans*-PEP2, el óxido de titanio y los materiales híbridos PEP2+T. Al igual que los híbridos anteriores, éstos muestran una mayor eficiencia de emisión al incorporarse el óxido. Asimismo, la contribución de contener un polímero de menor peso molecular ayuda a una mejor interacción entre los centros luminiscentes de ambos compuestos.

El híbrido 95PEP2+T muestra una banda bien definida a $\lambda=418$ nm debida a las interacciones de los grupos pireno con el TiO_2 y una menos intensa a $\lambda=482$ nm. Sin embargo, la muestra 50PEP2+T presenta una mayor eficiencia de emisión a $\lambda=417$ nm, seguida de una segunda menos intensa a $\lambda=456$ nm y una tercera a $\lambda=482$ nm.

El híbrido 5PEP2+T presenta las mismas bandas de emisión pero con una mayor eficiencia, una banda a $\lambda = 417$ nm, un hombro a $\lambda = 444$ nm y tres bandas más a $\lambda = 482$, 493 y 517 nm, debidas al mayor contenido de TiO_2 , por lo tanto se dan mayores interacciones orgánico-inorgánico en el material híbrido.

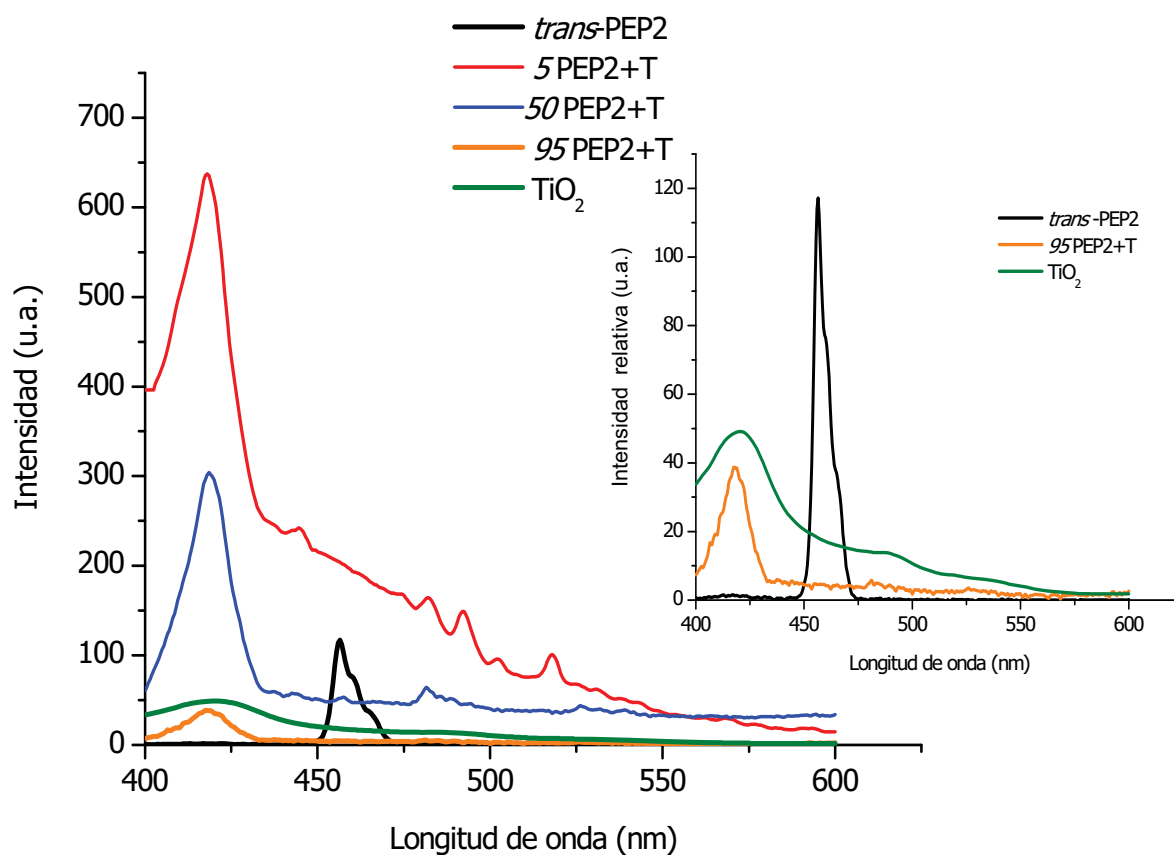


Figura 4.19. Espectro de emisión para el polímero PEP2 y los materiales híbridos PEP2+T, excitados con una longitud de onda $\lambda_{\text{ex}}=234$ nm

En la Figura 4.20 se muestran los híbridos PEP1+T y PEP2+T donde se pueden comparar las bandas de emisión; ambos híbridos muestran las mismas emisiones en la región azul-verde, pero existe una diferencia notoria en las eficiencias de emisión, es decir, para los híbridos PEP1+T son menores, debido a que el polímero es de mayor peso molecular y presenta mayor conjugación, además de que las mediciones fueron

tomadas en pastilla y reducen la posibilidad de interacción de los grupos pireno. En cambio, los híbridos PEP2+T al contener un polímero con cadenas más pequeñas permiten una mejor interacción presentando una mayor eficiencia en la emisión.

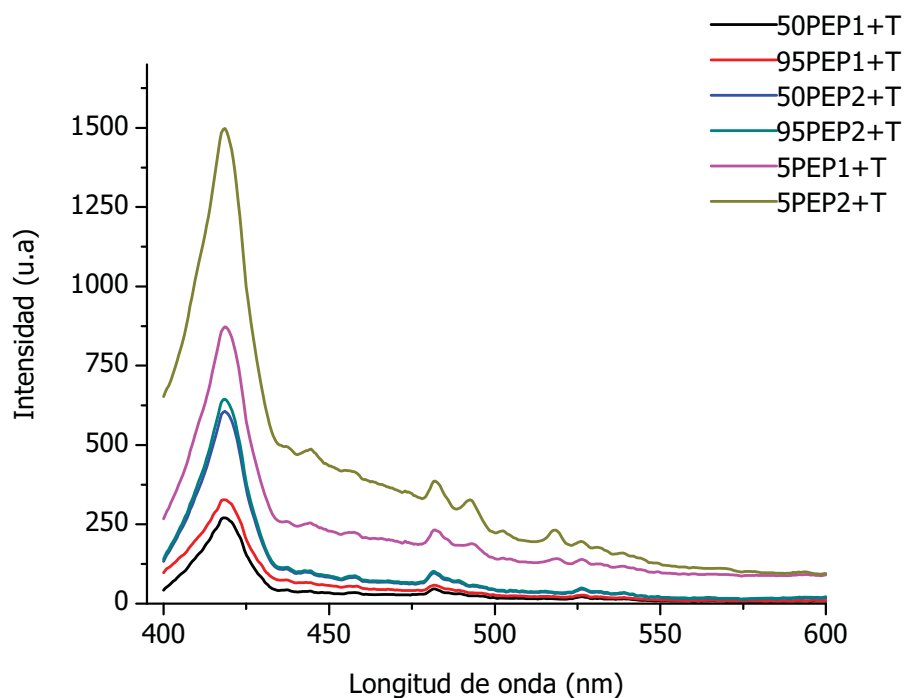


Figura 4.20. Comparación de los espectros de emisión para los híbridos; 95PEP1+T, 50PEP1+T, 5PEP1+T T y los híbridos 95PEP2+ 50PEP2+T y 5PEP2+T.

Capítulo V

Conclusiones

- En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron exitosamente el monómero 1-etinilpireno (EP), el polímero *trans*-PE1 con un alto peso molecular (135,000g/mol) y el oligómero *trans*-PEP2 de bajo peso molecular (3,000 g/mol), ambos con un rendimiento del 100%, los cuales se emplearon en la síntesis de los materiales híbridos.
- Se lograron sintetizar materiales híbridos tipo I, que se encuentran en la clasificación de mezclas o redes interpenetradas, los cuales presentaron propiedades térmicas, ópticas y eléctricas diferentes a las de sus componentes.
- Mediante rayos X se observó que el polímero presenta una fase amorfa representada por bandas anchas y una fase cristalina, en la cual se observan pequeños picos. Los difractogramas de rayos X para los materiales híbridos mostraron pequeños desplazamientos en los parámetros a y c en ambas fases rutilo y anatasa para la muestra 5PEP1+T, debido a que en ésta muestra el TiO_2 funge como la matriz y el polímero se encuentra en pequeñas proporciones. Por otro lado, el híbrido 50PEP2+T mostró desplazamiento en el parámetro de red c para la fase anatasa, dicho desplazamiento debe a que la estructura tetragonal para la fase anatasa es más alargada.

- En el análisis morfológico de la estructura de los materiales híbridos mediante la técnica TEM, se observó que existen pequeñas partículas de óxido depositadas tanto en la superficie como en el interior de la matriz (polímero) con un tamaño promedio de entre 50 y 100 nm. Asimismo, se corroboró la presencia de las fases rutilo y anatasa mediante la indexación del patrón de difracción de electrones.
- Mediante el uso de la técnica SEM se complementó el análisis morfológico para los materiales híbridos y para los polímeros (*trans*-PEP1 y *trans*-PEP2), donde se observaron gránulos de tamaño grande (2000 nm), en cambio los materiales híbridos presentan estructuras poco homogéneas, con dispersión de partículas de óxido de titanio sobre la superficie. Al aumentar la composición de óxido estas tienden a crear una superficie más rugosa donde se distinguen los gránulos del polímero y los de óxido de titanio.
- El tamaño de grano promedio calculado mediante la ecuación de Debye-Scherrer, mostró que los híbridos 5PEP1+T y 5PEP2+T al contener mayor proporción de óxido de titanio presentan menor tamaño de grano promedio. En cambio los híbridos 50PEP1+T y 50PEP2+T presentan un tamaño de partícula óptimo, debido a la mayor interacción entre el TiO₂ y los polímeros. Los híbridos 95PEP1+T y 95PEP2+T, presentan una disminución en el tamaño de grano comparadas con 50PEP1+T y 50PEP2+T, debido al mayor contenido de polímero presente, es decir, el límite para que los granos crezcan será cuando ya no tengan forma. Asimismo, para los híbridos PEP2+T se observa una tendencia en el incremento del tamaño de grano para la fase rutilo, en cambio para los híbridos PEP1-T, que contienen el polímero de mayor peso molecular, no se observa una preferencia de fase en el aumento del tamaño de grano promedio.

- El análisis termogravimétrico realizado a los polímeros *trans*-PEP1, *trans*-PEP2 y los materiales híbridos presentaron diferencias significativas. El polímero *trans*-PEP1 mostró una T_5 a 534°C sin llegar a degradarse totalmente. El polímero *trans*-PEP2 mostró una T_5 a 320° y una T_{10} a 376°C; dicha diferencia se debe a los pesos moleculares que presentan cada uno. Los híbridos PEP1+T y PEP2+T exhibieron un aumento en la estabilidad térmica comparados con los polímeros libres de impurezas, es decir, al incrementar la composición de TiO_2 en el material éste muestra una mayor estabilidad térmica.
- La determinación del ancho de banda prohibida se llevó a cabo empleando dos métodos distintos, uno utiliza la técnica de reflectancia, con la cual se obtuvieron las longitudes de onda características de los polímeros, dando como resultado una longitud de banda prohibida de 3.4 eV para el *trans*-PEP1 y 3.6 eV para el *trans*-PE2. Dicho método permite obtener la brecha energética sin cálculos meticulosos. El segundo método es analítico y hace uso de los datos de transmitancia, con lo cual se gráfica el coeficiente de absorbancia contra $h\nu$, a ella se aproxima una tangente que se extrapola al eje de las ordenadas, lo cual dará el valor del ancho de banda prohibida para cada material. Para el *trans*-PE1 es de 3.92 eV y para el *trans*-PE2 de 3.31 eV; dichos valores indican que los polímeros se encuentran en el intervalo de los semiconductores. Ambos métodos ofrecen una buena aproximación para encontrar la brecha energética existente en el material, sin embargo, el segundo método es más preciso y permite percatarse de la existencia de estados localizados entre la banda de valencia de la banda de conducción en el material. Sin embargo, es necesario realizar otro tipo de análisis para asegurar realmente lo que ocurre.

- Conjuntamente, se determinó la conductividad para los polímeros (*trans* PEP1 y *trans*-PEP2), el óxido de titanio y los materiales híbridos. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó un aumento en la conductividad del material híbrido con respecto a la de los polímeros. Sin embargo, se encontró una relación entre los tamaños de grano, la morfología superficial y la conductividad ya que para las muestras 50PEP1-T y 50PEP2-T que mostraron mayor tamaño de grano y una superficie más uniforme con respecto a las otros híbridos presentan una mayor respuesta a la conductividad, debido a que las fronteras de grano se minimizan, lo que ofrece menor resistencia al flujo de electrones y por tanto un incremento en la conductividad. Además, puede ocurrir que al aumentar la temperatura los materiales híbridos presenten una mejor respuesta de conducción.

Capítulo VI

Bibliografía

1. Novak, B. M. *Adv. Mater.* **1993**, *5*, 422.
2. Wen, J.; Wilkes, G. L. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1667.
3. E. Rivera Michel Belletête, Xiao Xia Zhu, Gilles Durocher and Richard Giasson. *Polymer*, **2002**, *43* 5059–5068
4. M.R. Hoffmann, ST Martin, W. Choi, and DW Bahnemann, *Chem. Rev.* **1995**; *95*, 69–96.
5. Toshio Masuda, Karim, S. M. A.; Nomura, R., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, *160*, 125-131.
6. H.A. Pohl, J.A. Bornmann and W. Itoh., *Am. Chem. Soc. Div. Polym Chem. Prepr.* **1961**, *2*(1), 211
7. F.B. Burt, T.B, *J. Chem. Soc.* **1910**, 1171
8. Bredas J.L., Chance, R.R. y Silbey, R.; *Physical Review*, **1982**, *26*, 5843-5854
9. P. dam, R. Patrice, Pron, *Progress in Polymer Science*, **2002**, *27*, 135-190
10. Masud Akhtar, James Kleppinger, Alan G. MacDiarmid, JoAnn Milliken, Michael J. Moran, Chwan K. Chiang, Marshall J. Cohen, Alan J. Heeger y Dale L. Peebles, *J. of Chemical Society of Chem Comm.*, **1977**, 473-474
11. G. Natta, G. Mazzanti, and P. Corradini, *Atti Accad. naz. Lincei, Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, **1958**, *25*, 2.
12. J. Roncali, *Chem Rev.*, **1997**, *97*, 173; b) J. Roncali, *Chem Rev.*, **1992**, *92*, 711
13. Clarke, T.C., R. H. Geiss, J. F. Kwak and G. B. Street *J. of Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, 338, 489-490.
14. Skotheim Terje and R. Reynolds John, "Handbook of conducting Polymers Processing and Applications", 3^o Edition, **2007**, pp.167.
15. John D. Stenger-Smith, *Prog. Polym Sci.*, **1998**, *23*, 57-79.

16. Salaneck Lundstrom "*Conjugated Polymers and Related Materials*" editorial Oxford University Press **1993**.
17. Yang, Arumugasamy Elangovan, Kuo Chu Hwang, and Tong-Ing Ho, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 16628-16635
18. L. Brédas and G. B. Street, *Acc. Chem. Res*, **1985**, 18, 309.
19. Casanovas J. et al., *Polímeros: Ciencia e Tecnología*, **2005**, 15,Nº4, 239-244
20. F. Yakuphanoglu, B. Filiz Şenkal, *Physica B*, **2004**,352, 378-382.
21. Chien, J. C. W. *Polyacetylene; Academic: New York*, **1984**
22. Ginsburg, E. J.; Gorman, C. B.; Grubbs, R. H. *In Modern Acetylene Chemistry*; Stang, P. J., Diederich, F., Eds.; VCH: New York, **1995**, p 353
23. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, y Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**,39,1098.
24. M. Tabata, T. Sone y Y. Sadahiro, *Chem. Phys.*, **1999**, 200,265.
25. G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, and G. Stoppa, *Makromol. Chem.* **1964**,77,114
26. J. H. Edwards y W. Feast, *J. Polymer*, **1980**, 21, 595.
27. V. Enkelmann, W. Muller, y G. Wegner, *Synth. Met.* **1980**,1,185.
28. V. Enkelmann, G. Lieser, W. Muller, and G. Wegner, *Angew, Makromol. Chem.*, **1981**,94,105.
29. B. Z. Tang,; N. Kotera, *Macromolecules* **1989**, 22, 4388.
30. Brice A. op. Cit.
31. Lacroix, J. C.; Diaz, A. F., *New J. Chem*, **1988**,12,171.
32. Miller, J. y Epstein, A., *New Scientist*, **1990**,52,23
33. Jean, Y. C.; Yuan, J.-P.; Liu, J.; Deng, Q.; Yang, H., *J. Polymer*, **1991**,24, 2858.
34. G. Costa, A. Grosso, M. C. Sacchi, P. C. Stein, L. Zetta, *Macromolecules* **1991**,24, 2858.
35. Toshio Masuda, Toshinobu Higashimura, *Macromolecules*; **1979**, 12(1), 9-12.
36. T. Masuda, K. Yamamoto, T. Higashimura, *Polymer*, **1982**, 23, 1663.
37. J. S. Park, S. Serwon, A. Langner, P. Ehrlich, *Journal of Polymer Science, part A*, **1989**, 27, 4281-4289.

38. S. M. Abdul Karim, Ryoji Nomura , Hirotake Kajii , Rahmat Hidayat , Katsumi Yoshino , Toshio Masuda , *Proc. Japan. Acad Ser B.* **1999**,75.
39. The Merck Index, eleventh Edition, Merck inc.**1989**.
40. Nishizawa, Y. Kato and N. Teramae, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9463
41. Tong, AJ; Yamauchi, A.; Hayashita, T.; Zhang, ZY; Smith, BD; Teramae, N., *Anal. Chem.* **2001** 73, 1530
42. Robers, R. R.; Li, Y.; Lamanski , S.A. U.S. Patent 2004/0214037, Oct. 28 2004.
43. K. Kalyanasundaram, JK Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*,**1977**,99-7, 2039-2044
44. a) Tsai, K.-L.; Dye, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1650-1652. b) D Heiler, G McLendon, P Rogalskyj *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 604, c) Tominaga, K., Walker, G. C., Jarzeba, W. and Barbara, P. F.,*Phys. Chem.* **1991**,95, 10475, d) W. Rettig, M. Maus, R. Lapouyade *Phys, Chem.* **1996**,100,2091.
45. a) *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 282. b) *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104,5700
c) *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 16628-16635.
46. E. Rivera, Ruiping Wang, Xiao Xia Zhu, Davit Zargarian y Richard Giasson, *J. of Molecular Catalysis A:Chem*, **2003**, 204-205,325-332.
47. E. Rivera, Martha Aguilar-Martínez, Gerardo Terán, Raúl F. Flores, José Antonio Bautista-Martínez Rivera E., *Polymer*, **2005**, 46, 4789-4798.
48. T. Masuda, M. Kawai, and T. Higashimura, *Pure Appl. Chem.* **1994**;A31, 1675–90
49. B. Z.,Tang,, Kong, X.; Wan, X.; Feng, X.-D, *Macromolecules* **1997**;30: 5620–8.
50. GE Herberich, U. Englert, B. Ganter, M. Pons y R. Wang, *Organometallics* **1999**; 18.
51. M.A. Afifi, M.M. Abdel-Aziz, I.S. Yahia, M. Fadel y L.A. Wahab *Journal of Alloys and Compounds*, **2008**, 455, 92–97
52. H. R. Sharma, V. Fournée, M. Shimoda, A. R. Ross, T. A. Lograsso, P. Gille, and A. P. Tsai, *J. Alloys Compd.* **2008**, doi:10.16/j.jall com.2008.03.058
53. S. Mo and W. Ching, *Phys. Rev. B*, **1995**,51 (19), 13023-13032

-
54. Seppo Wilska, *Acta Chem. Scand.* **1954**, 8, 1796
 55. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P. E. Schmid, and F. Lévy, *J. Appl. Phys.* 75,**1994**, 2042.
 56. Gell-Mann, Murray *Reviews of modern physics, Reviews of modern physics*, **1959**, 31(3), 834-838.
 57. L. Kavan, M. Graetzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz and H.J. Scheel, *Am. Chem. Soc.* **1996**,118, 6716
 58. P. Reinhardt, B.A. Hess, *Phys. Rev. B*, **1996**, 50,12015-12024
 59. Valérie Jeanne-Rose and Bertrand Poumellec *J. Phys. Condens. Matter*, **1999**,11,1123-1137
 60. Gerdes R, *J. Phys. Chem B*, **1997**, 200; b) A. L. Linsebigler,G. Lu,J. T. Yates, *Chem. Rev.*, **1995**, 95735-758 c) S. Wilke and D.Hennig, *Phys. Rev. B*, **1991**, 43, 12470-12476.
 61. Yu Xu, Mingrong Shen, *Journal of materials processing technology*, **2008**, 202, 301–306.
 62. K. Mogyorosi, I. Dekany, J. H. Fendler, *Langmuir*, **2003**, 19(7), 2938-2946.
 63. U. Diebold, *Surface Science Reports*, **2003**, 48, 53-229
 64. Samsonov, G.V. "In the oxide Handbook", IFI/Plenum, **1982**, New York.
 65. X. Bokhimi, A. Morales, O. Novaro, T. López, E. Sánchez, R. Gómez, *J. Mater. Res.* 10 **1995** 2788.
 66. R. Plugaru, *Thin Solid Films*, **2008**, 516(22), 8179–8183.
 67. Guido Kickelbick "Hybrid Materials Synthesis, Characterization and Applications", Wiley, 2007, pp.20-30.
 68. F.Ykuphanoglu and E. Erol, *Physica B*,**2004**, 352,378.
 69. A.M. Summan, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, 37, 3057.
 70. West Anthony R, "Solid state chemistry and its applications", editorial Wiley, 1984.pp. Apendice A.
 71. Pedro Bosch Giral y Víctor Hugo Lara Corona, *Difracción y Fluorescencia de rayos x para químicos Materiales policristalinos* **2009** (por publicarse)
-

72. Sole Garcia J. *An Introduction to the optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, editorial John Wiley 2005 pp. 2.
73. N. Novkovski y A Tanuševski *Semicond. Sci. Technol.*, **2008**, 23, 4.

Capítulo VII

Anexos

7.1 Espectros de resonancia magnética nuclear $^1\text{H-NMR}$

En la Figura 7.1 se muestra el espectro de $^1\text{H-NMR}$ para el monómero 1-etinilpireno.

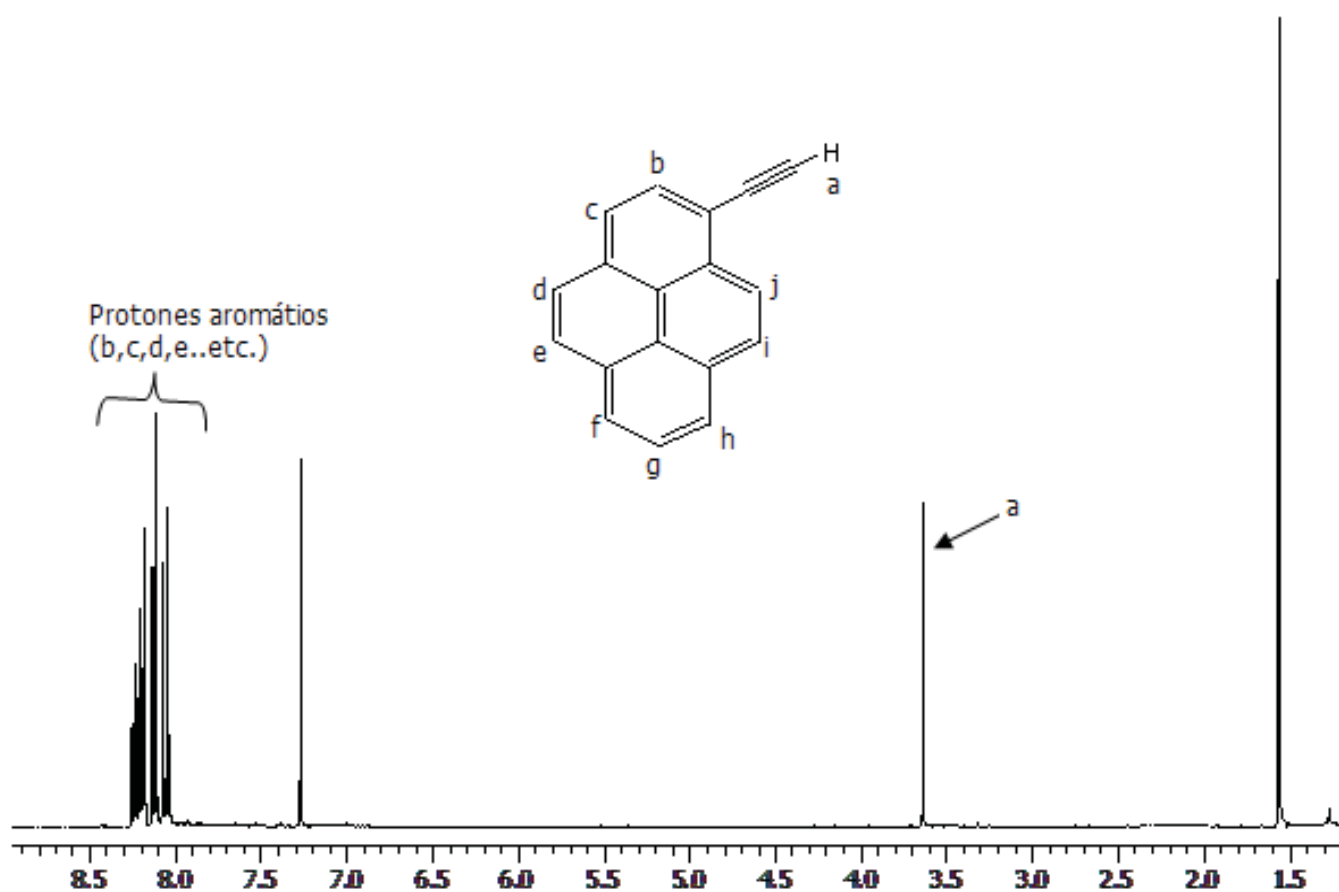


Figura 7.1. Espectro de $^1\text{H-NMR}$ en CDCl_3 , para el monómero 1-etinilpireno (EP).

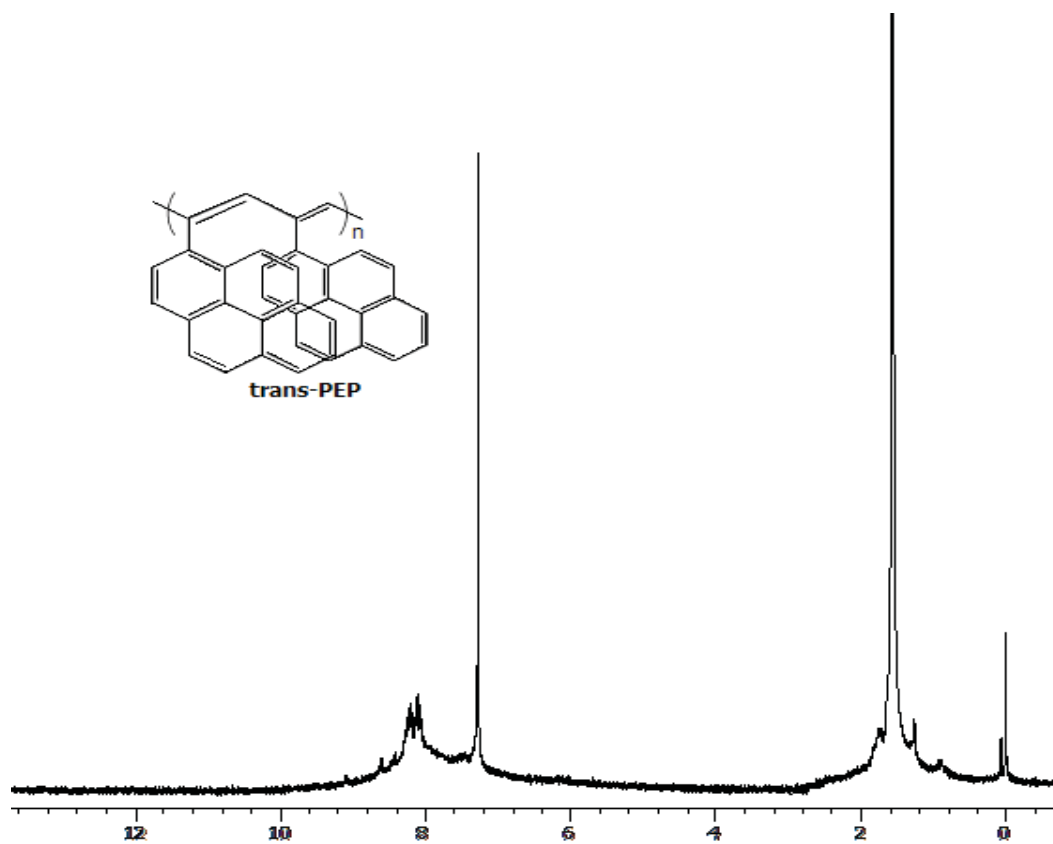


Figura 7.2. Espectro de ¹H-NMR en CDCl₃, para el *trans*-poli (1-etinilpireno) (*trans*-PEP).

7.2. Espectroscopia infrarrojo

En la Figura 7.3 se muestra el espectro de infrarrojo para el monómero del 1-etinilpireno (EP) realizada en KBr.

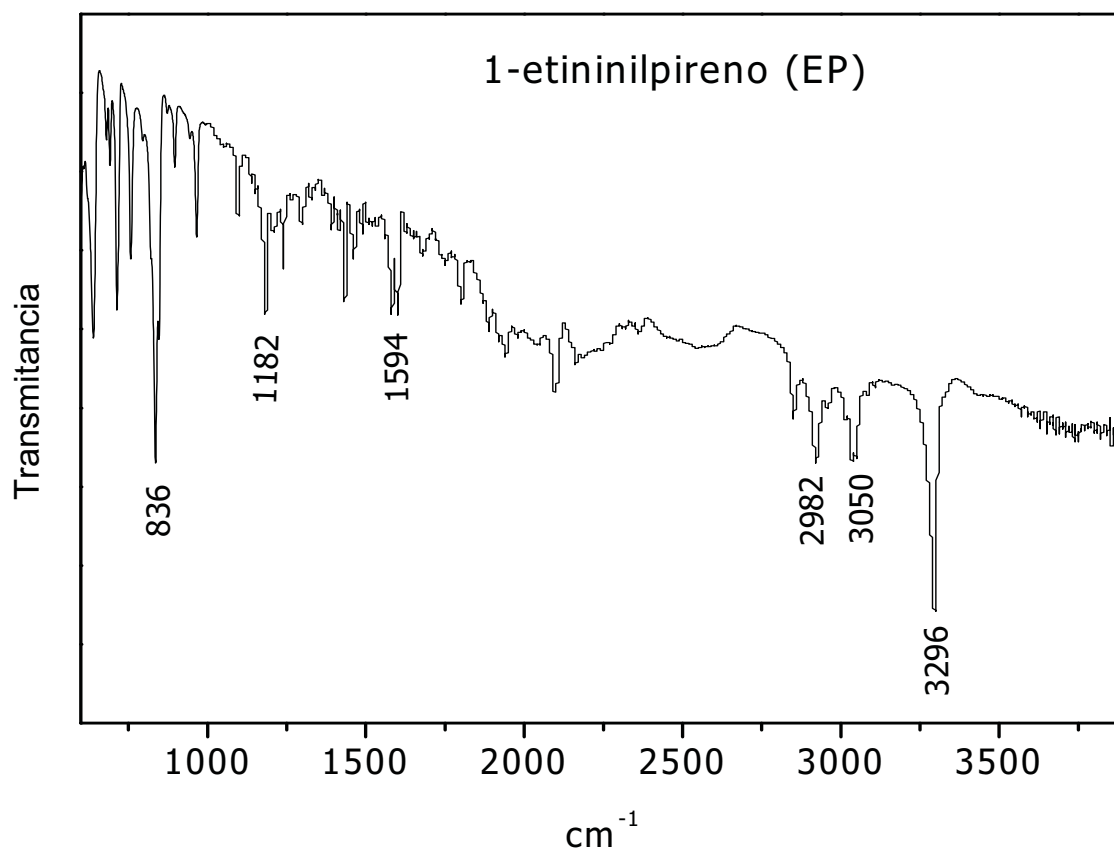


Figura 7.3. Espectro de infrarrojo para el monómero (1-etinilpireno) (EP) obtenido en estado sólido.

La figura 7.4 muestra el espectro de infrarrojo para el polímero *trans*-PEP, llevada a cabo en pastilla de KBr

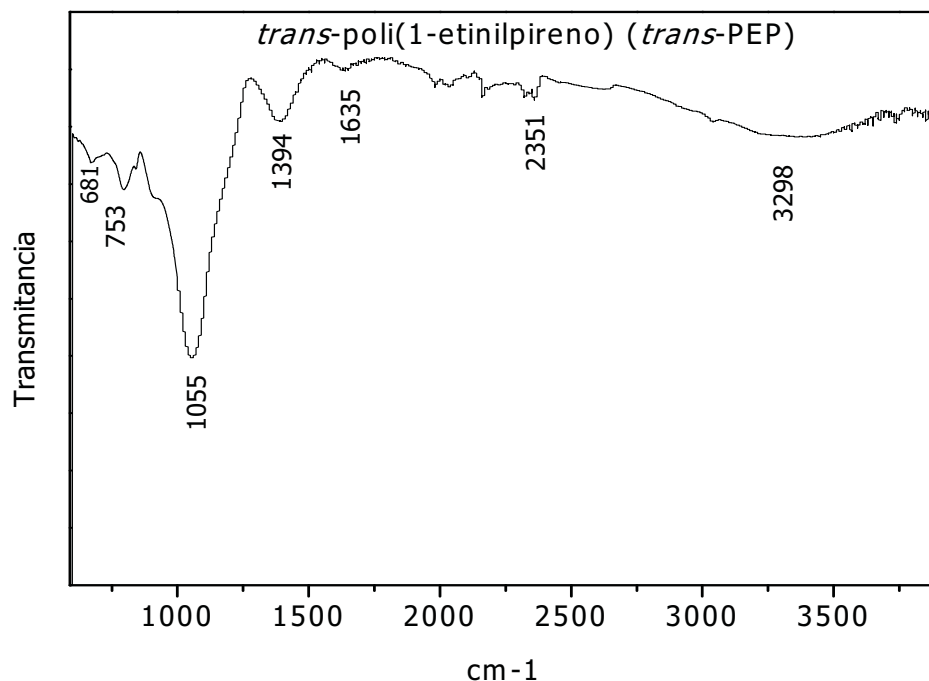


Figura 7.4 Espectro de infrarrojo para el polímero *trans*-poli (1-etinilpireno) (*trans*-PEP) obtenido en estado sólido.

7.3.-Termograma de *trans*-PEP sin atmosfera controlada

En la Figura 7.5, se muestra el termograma para el polímero PEP-2 realizado sin atmósfera controlada. El TGA únicamente se realizó para este polímero, ya que al poseer menor peso molecular se degrada más rápidamente, y en base a los resultados obtenidos se pudo establecer la temperatura a la cual se llevaría a cabo la síntesis en estado sólido de los materiales híbridos.

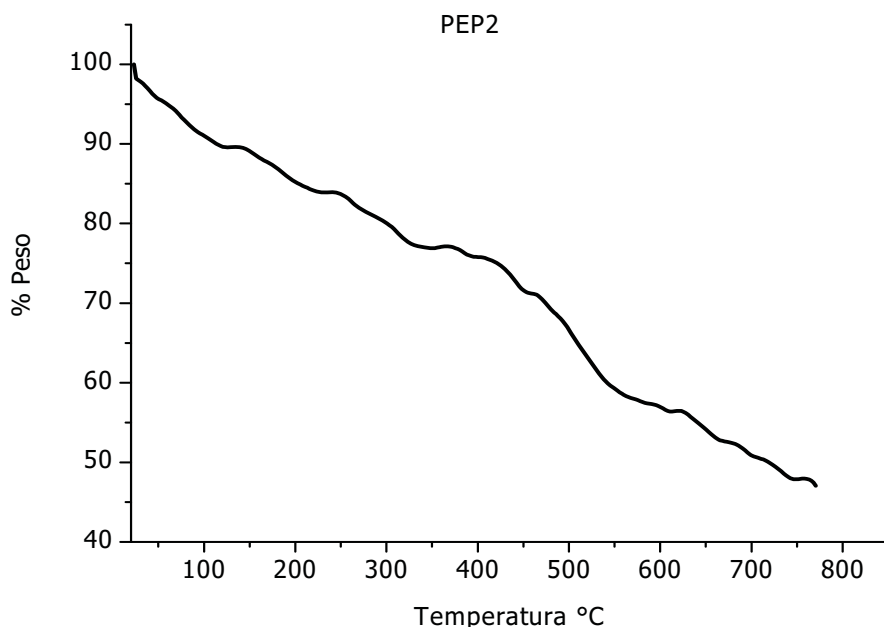


Figura 7.5. Termograma para el polímero *trans*-PEP sin atmosfera controlada.

7.4 Calculo de desplazamientos en DRX

La ecuación de la distancia interplanar (d_{hkl}) en función de los parámetros de red y de los índices de Miller (h, k, l), para una estructura tetragonal esta dada por^[70]:

Donde $a=b \neq c$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad 7.1)$$

Por ejemplo, para la muestra 50PEP2+T determinaremos la distancia interplanar usando la ecuación 7.1) para los planos 211, 204. En la Tabla 7.1 se muestran las distancias interplanares correspondientes a la Anatasa (01-089-4921), las cuales utilizaremos para determinar la distancia interplanar experimental para los materiales híbridos.

Tabla 7.1. Planos y distancia interplanar para la fase anatasa correspondientes a la ficha JCPDS (01-089-4921)

hkl	d Anatasa (01-089-4921)	d ²
211	1.66305	2.76574
204	1.47822	2.18513

Sustituyendo los valores hkl en la ecuación 7.1), tenemos

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(2)^2 + (1)^2}{a^2} + \frac{(1)^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{5}{a^2} + \frac{1}{c^2}$$

Acomodando las literales,

$$a^2 = \frac{5c^2 d_1^2}{(c^2 - d_1^2)} \quad 7.2)$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(2)^2 + (0)^2}{a^2} + \frac{(4)^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{a^2} + \frac{16}{c^2}$$

Ordenando literales

$$a^2(c^2 - 16d_2^2) = 4c^2 d_2^2 \quad 7.3)$$

Sustituimos 7.2 en 7.3 y los valores correspondientes para las distancias teóricas (d) presentadas en la Tabla anterior, tenemos una ecuación de cuarto grado. En términos del parámetro c.

$$5.08818c^4 - 459.306c^2 \quad 7.4)$$

Resolviendo esta ecuación se obtienen dos soluciones reales:

$$\begin{aligned}c_1 &= 9.50101 \\c_2 &= -9.50101\end{aligned}\quad 7.5)$$

Una vez obtenido el valor de c , podemos obtener el valor del parámetro a sustituyendo los datos en la ecuación 7.2), la cual dió como resultado,

$$a = 3.777$$

Finalmente, se tienen las distancias interplanares experimentales para los materiales híbridos

$$\begin{aligned}a &= 3.777 \\c &= 9.50101\end{aligned}$$

De la misma forma, se realizaron los cálculos para determinar las distancias interplanares en la fase rutilo, para esto se empleó la ficha JCPDS (01-089-4920) y diferentes planos en los que se observaron cambios.

7.5 Indexación de patrones de electrones mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La indexación de los patrones de electrones se llevó a cabo midiendo la distancia radial, es decir, desde el origen a cualquier punto presente en la micrografía.

Asimismo, sabemos que SEM, TEM y DRX son técnicas complementarias, por lo que se utilizaron los datos de las fichas JCPDS (01-089-4920) para la fase rutilo y JCPDS (01-089-4921) para la fase anatasa.

Las mediciones se muestran en la Figura 7.6. Una vez obtenidas las mediciones se emplea la siguiente ecuación;

$$d = \frac{L\lambda}{R} \quad 7.6)$$

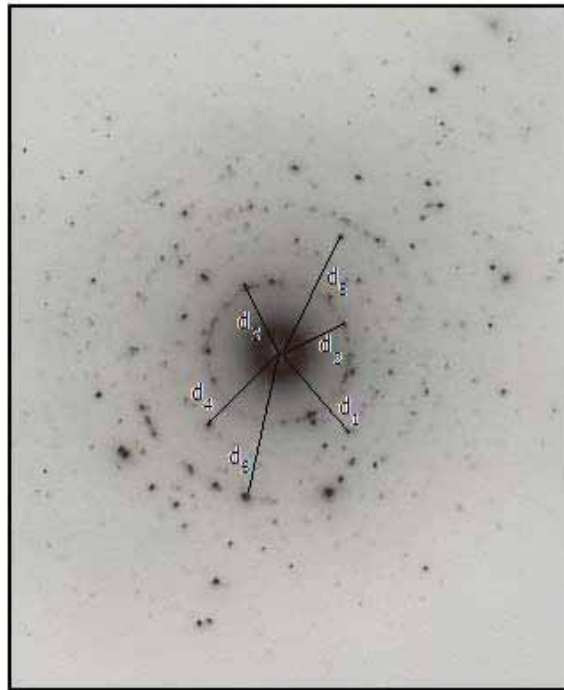


Figura 7.6. Patrón de electrones para 50PEP1+T indexado.

Donde $L\lambda$ esta dada por la constante de cámara cuyo valor experimental es $L\lambda = 3.3336 \text{ } \overset{0}{\text{A}} \cdot \text{cm}$ y R son las mediciones tomadas de la micrografía.

Conocemos todos los valores para poder usar la ecuación 7.6 y obtener las distancias interplanares y poder confirmar las fases cristalinas presentes en las muestras. En la Tabla 7.2 se muestran los valores para d calculados y los teóricos, así como la fase cristalina a la que corresponden. Con ésto se confirman los resultados obtenidos por DRX, la presencia de dos fases cristalinas para el oxido de Titanio (rutilo y anatasa).

Tabla 7.2. Cálculos para obtener las distancias interplanares y conocer las fases presentes en las muestras.

	medida (cm)	d experimental	d teórica	Planos	Fase cristalina
R ₁	1.9	1.7545	1.68401	211	rutilo
R ₂	1.5	2.222	2.18293	110	rutilo
R ₃	1	3.333	3.24138	110	rutilo
R ₄	1.8	1.852	1.8885	200	anatasa
R ₅	1.7	1.96	2.05003	210	rutilo
R ₆	2.1	1.587	1.4903	213	anatasa

7.6 Cálculo de tamaño de grano.

Cuando se analiza a detalle el perfil de los picos de difracción, se observa que no sólo su posición puede desplazarse sino que éstos pueden estar ensanchados. Si dicho ensanchamiento de los picos se debe al tamaño del cristal, este efecto está descrito por la ecuación de Debye (expresión 7.7), que relaciona el ancho del pico a media altura (β) con el diámetro promedio del cristal (D)^[71]:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7.7)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación X en Angstroms, θ el ángulo de difracción (en grados) correspondiente al pico estudiado y β el ancho del pico a media altura medido en radianes después de haberle sustraído al ancho del pico experimental B , el ancho debido al instrumento (es decir el ancho del pico debido a una muestra de cristales infinitos, b , mediante la ecuación siguiente, conocida como fórmula de Anantharaman y Christian:

$$\beta = \frac{(B^2 - b^2)}{B} \quad (7.8)$$

Para llevarlos a cabo hay que digitalizar las intensidades del pico de difracción y recurrir a los programas de cómputo [71]. Se empleó el software DIFFRAC^{plus} EVA, el cual nos permitió conocer los valores de β y θ , para cada uno de los picos de las distintas fases, éstos se sustituyeron en la ecuación 7.7) y se obtuvo el tamaño de grano promedio presente en los materiales híbridos.

7.7 Cálculo del ancho de banda prohibida.

Mediante la reflectancia se puede medir la cantidad proporcional de luz reflejada por una superficie como función de las longitudes de onda. El espectro de reflectancia de una muestra se puede usar conjuntamente con el espectro de absorción para encontrar la longitud de la banda prohibida. [72]

En la Figura 7.7 se muestran los espectros de reflectancia para los polímeros A) *trans*-PEP1 y B) *trans*-PEP2, en donde podemos observar las bandas a las cuales el material refleja la luz con la cual se está irradiando.

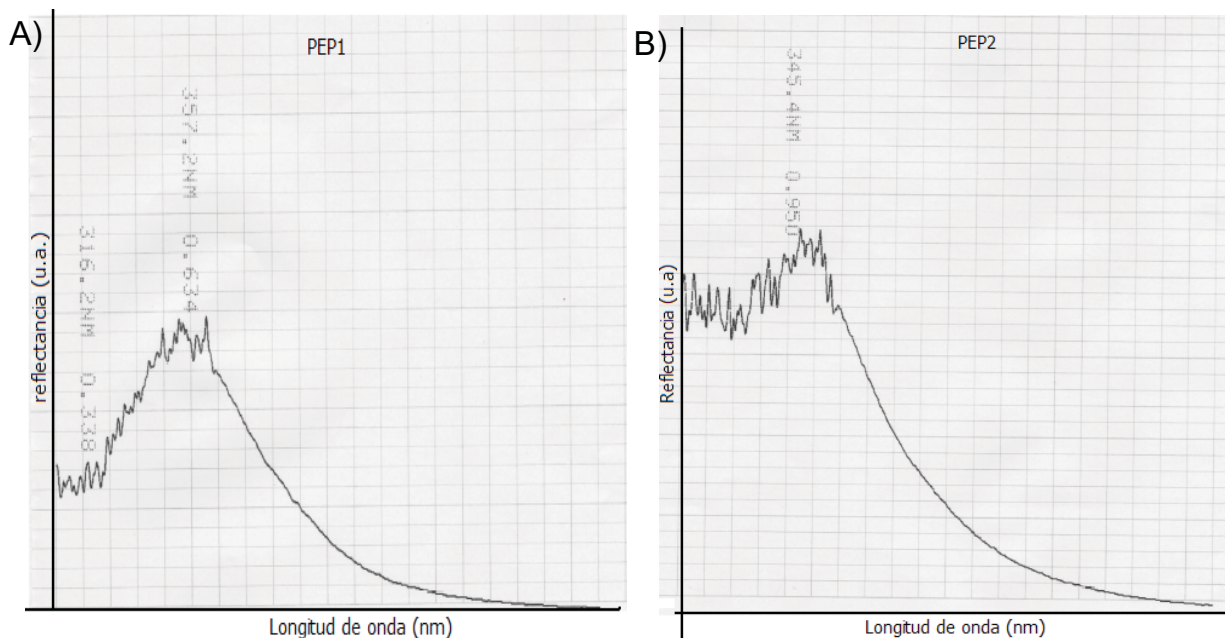


Figura 7.7. Espectros de reflectancia para los polímeros A) PEP1 y B) PEP2.

Una vez conocidas las longitudes de onda podemos emplear la ecuación de cuantización

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad 7.9)$$

Donde $h = 4.14 \times 10^{-15} \text{ eVs}$ es la constante de Planck, $c = 3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda.^[72]

El segundo método empleado para determinar el ancho de banda prohibida hace uso de la transmitancia la cual se define como la fracción de luz incidente, a una longitud de onda especificada, que pasa a través de una muestra.^[73]

Su expresión matemática es:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 7.10)$$

donde I_0 es la intensidad del rayo incidente e I es la intensidad de la luz que viene de la muestra.

La transmitancia de una muestra está normalmente dada porcentualmente, definida como:

$$\%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad 7.11)$$

La transmitancia se relaciona con la absorbancia A como:

$$A = -\log_{10} T = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad 7.12)$$

Con los datos de absorbancia y empleando la ecuación 4.1 se grafica el coeficiente de absorbancia contra la frecuencia y al trazar una tangente a esta grafica se extrapola hasta el eje de las ordenadas, esta indicará el valor de la brecha energética del material.