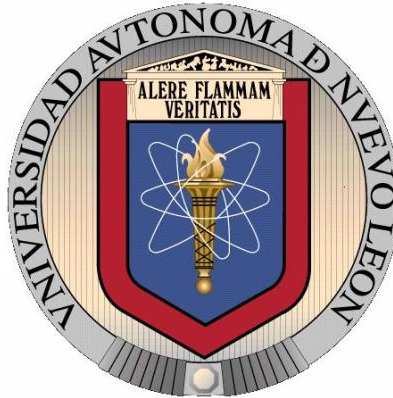


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COPOLÍMEROS
SEMICONDUCTORES

POR

SUGEHEIDY YANETH CARRANZA BERNAL

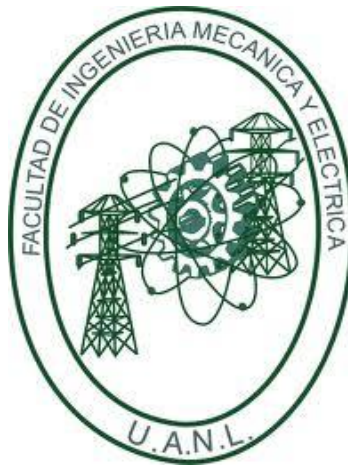
TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COPOLÍMEROS
SEMICONDUCTORES

POR

SUGEHEIDY YANETH CARRANZA BERNAL

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

FEBRERO 2013

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis: “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS COPOLÍMEROS SEMICONDUCTORES”, realizada por la alumna Sugeheidy Yaneth Carranza Bernal, con matrícula 1024577, fue aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El comité de tesis:

Director de tesis

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Codirector de tesis

Dr. Virgilio González González

Revisor

Dr. Hugo Armando Mosqueda Altamirano

Revisor

Dra. Maria Idalia Gómez De la Fuente

Revisor

Dra. Tatiana Romero Castañón

Vo.Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de Estudios de Posgrado

Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L. Febrero 2013

Dedicatoria.

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mis padres, Efraín Carranza y Bertha Bernal, he llegado a esta etapa gracias a ustedes, gracias por su paciencia y comprensión, porque a pesar de las dificultades y carencias han realizado el máximo esfuerzo para darme lo mejor, reconozco su infinito esfuerzo por educarme y formarme, por los valores que siempre me han inculcado. Esta tesis se las dedico con mucho cariño a ustedes, como un símbolo de gratitud por el amor incondicional que siempre me han manifestado. Los quiero mucho.

Agradecimientos

Debo agradecer de manera especial y sincera al Dr. Moisés Hinojosa por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo todas las actividades propuestas durante el desarrollo de esta tesis.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento al Dr. Virgilio González por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar, por encima de todo su disponibilidad, paciencia y generosidad para compartir su experiencia y amplio conocimiento

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.

A mi amiga M.C. Karla Guadalupe Gutiérrez Cuevas por su valiosa ayuda en la interpretación de los espectros RMN.

A mi amigo M.C. Reynaldo Esquivel González por su apoyo incondicional.

A Ophélie TRUSSART por su ayuda en la acilación de Friedel-Crafts.

Al Dr. Hugo Mosqueda por su valiosa ayuda en los análisis electroquímicos así como sus comentarios y atinados consejos.

Índice

Capítulo 1	1
1.1 Introducción	1
1.2 Polímeros semiconductores.....	3
1.2.1 Polímeros intrínsecamente semiconductores	3
1.2.2 Polímeros extrínsecamente semiconductores.....	3
1.3 Conducción eléctrica en materiales	4
Capítulo 2	10
2.1 Antecedentes	10
2.2 Propiedades de los polímeros conjugados	15
2.3 Luminiscencia de los polímeros conjugados	17
2.4 Aplicaciones de polímeros conjugados	20
2.4.1 Electrodo polimérico en baterías recargables	20
2.4.2 Recubrimientos protectores antiestáticos	21
2.4.3 Dispositivos electrocrómicos	22
2.4.4 Músculos artificiales	24
2.4.5 Otros	25

2.5 Métodos de síntesis	25
2.5.1 Oxidación del monómero	25
2.5.2 Oxidación electroquímica.	25
2.5.3 Síntesis directa catalizada.	26
2.5.4 Síntesis a partir de polímeros precursores	26
2.5.5 Síntesis a partir de reacciones de grupos funcionales	26
2.6 Condensación aldólica como método de síntesis	27
2.7 Enfoque de la tesis.....	30
2.7.1 Objetivo general	30
2.7.2 Objetivos específicos	30
2.7.3 Hipótesis	31
Capítulo 3	32
3.1 Reactivos utilizados	32
3.2 Síntesis del poli-(1-tiofen-1,4-pentadieno-3-ona) (TA)	33
3.3 Síntesis del poli-(4-propil-1-tienil-1,4-pentadieno-3-ona) (TH)	35
3.4 Acilación del ferroceno	37
3.4.1 Síntesis del [emim]I	37
3.4.2 preparación del 1-etil-3-metilimidazol halogenoaluminato	

([emim]I(AlCl₃))	38
3.4.3 Acilación del ferroceno con anhídrido acético en el líquido iónico.	39
3.5 Síntesis del poli-(1-ferrocenil-3-metil,2-propeno-1-ona) (FrA).....	40
3.6 Métodos de análisis	41
3.6.1 Caracterización estructural	41
3.6.1.1 Espectroscopía de infrarrojo.	41
3.6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear ¹H	45
3.6.2 Caracterización Optoelectrónica	48
3.6.2.1 Espectroscopia de ultravioleta visible.	48
3.6.3 Caracterización electroquímica	50
3.6.3.1 Voltamperometría cíclica	50
3.6.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) ..	54
Capitulo 4	57
4.1 Caracterización estructural	57
4.1.1 Espectroscopía de infrarrojo	57
4.1.1.1 Caracterización por FTIR del Poli-(1-tienil-1,4-pentadieno-3-ona) y Poli-(4-propil-1-tienil-1,4-pentadien-ona)	57

4.1.1.2 Caracterización por FTIR del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)	59
4.1.2 Resonancia Magnética Nuclear ^1H	61
4.1.2.1 Caracterización por RMN del Poli-(1-tienil-1,4-pentadieno-3-ona) y del Poli-(4-propil-1-tienil-1,4-pentadien-ona)	61
4.1.2.2 Caracterización por RMN del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)	64
4.2 Caracterización Optoelectrónica	65
4.2.1 Espectroscopía U.V – Vis	65
4.2.1.1 Caracterización por espectroscopía UV-Vis del Poli-(1-tienil-1,4-pentadieno-3-ona)	66
4.2.1.2 Caracterización por espectroscopía UV-Vis del Poli-(4-propil-1-tienil-1,4-pentadien-ona)	68
4.2.1.3 Caracterización por espectroscopía UV-Vis del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)	69
4.3 Caracterización electroquímica	71
4.3.1 Voltametría cíclica	71

4.3.1.1 Caracterización voltamperométrica del Poli-(1-tienil-1,4-pentadieno-3-ona) y del Poli-(4-propil-1-tienil-1,4-pentadien-ona)	72
4.3.1.2 Caracterización voltamperométrica Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)	78
4.3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)	81
4.3.2.1 Caracterización por EIS del Poli-(1-tienil-1,4-pentadieno-3-ona) y Poli-(4-propil-1-tienil-1,4-pentadien-ona).....	83
4.3.2.2 Caracterización por EIS del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)	85
Capitulo 5	88
5.1 Conclusiones	88
5.2 Recomendaciones	90
Referencias	92
Lista de figuras	101
Lista de tablas	106

Resumen

Los polímeros conjugados son aquellos que poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación sp^2 . Esta hibridación le proporciona una conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica, proporcionándole, además de las propiedades tradicionales de los polímeros, la capacidad de conducir la electricidad.

En el presente trabajo se concibió el método de síntesis mediante condensación aldólica para la generación de tres nuevos polímeros conjugados. Para la síntesis de los copolímeros se utilizó 2,5-tiofendicarboxialdehído y dos cetonas como precursores para la generación de dobles enlaces conjugados; acetona y 2-hexanona. Así mismo, se sintetizó un polímero derivado del ferroceno, utilizando como monómero diacetil ferroceno, el cual se generó mediante acilación de Friedel-Crafts. Su caracterización se realizó mediante FTIR, ^1H RMN, espectroscopía UV-Vis, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica, reportándose anchos de banda óptico y electroquímico cuyo valor es equiparable al valor típico del CdS (2.43 eV).

Capítulo 1

1.1 Introducción

En diversos campos de la ciencia de materiales, dentro del proceso de elección el primer candidato es un material inorgánico. Materiales como metales, cerámicos semiconductores, se usan en una gran variedad de aplicaciones: mecánicas,¹ estructurales², electrónicas^{3,4}, eléctricas⁵, ópticas⁶, entre otras⁷⁻⁹, de tal manera que la importancia de los materiales inorgánicos contrasta con su limitado rol en los sistemas biológicos. La tendencia actual es imitar la biología en diversas tecnologías lo que conlleva a un mayor rol de los materiales orgánicos en la tecnología.

Los materiales orgánicos más utilizados son los polímeros, un polímero es un compuesto químico, natural o sintético que consiste esencialmente en unidades químicas repetidas, llamadas estructurales, las que son el resultado de la adición de compuestos de bajo peso molecular llamados monómeros, lo que se logra mediante una reacción de polimerización¹⁰.

En la naturaleza podemos encontrar polímeros como la celulosa, la lana, la seda y el caucho, que han sido utilizados por el hombre aún sin conocer su estructura. En cuanto a los polímeros sintéticos más conocidos y utilizados podemos encontrar el PVC (policloruro de vinilo), nylon, polietileno, polipropileno, poliamidas y policarbonatos¹⁰.

El desarrollo de los polímeros sintéticos tiene su inicio en los trabajos de Carothers y Staudinger, en la década de 1930¹⁰, desde entonces, los polímeros sintéticos han reemplazado a muchos materiales inorgánicos y han surgido nuevos usos, necesarios para nuestro modo de vida. No obstante, hasta finales del siglo XX existían aplicaciones en las cuales los polímeros no tenían cabida y principalmente en aquellas en donde se requiriera alguna forma de conducción eléctrica.

Generalmente, los polímeros son excelentes dieléctricos, de allí su aplicación como aislantes. Sin embargo, es posible diseñar polímeros que tengan conductividad eléctrica apreciable¹¹, produciendo en las últimas décadas un gran desarrollo en este campo^{12,13}, por la posibilidad que brindan de combinar en un único material las propiedades de los polímeros tradicionales con algunas de los metales, como es la conductividad eléctrica^{14,15}.

Muchos de los polímeros conductores ya eran conocidos en su forma no conductora mucho antes de que estas propiedades fueran descubiertas, sin embargo no estaban bien caracterizados y no se mostró interés en su conductividad. Su existencia se remonta al siglo XIX. La polianilina fue el primer polímero orgánico sintético conductor conocido. En 1840, Frisch la denominaría anilina, término extraído del nombre científico de la planta *Indigofera anil*, habiéndose descubierto que, en presencia de sales de cobre o de hierro, los

cloratos alcalinos oxidan la anilina y producen otro colorante muy interesante por su facilidad de uso: el negro de anilina¹⁶.

1.2 Polímeros semiconductores

Son aquellos polímeros que son capaces de conducir la corriente eléctrica, su conductividad se encuentra en el intervalo entre los aislantes y los conductores, y pueden clasificarse en semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

1.2.1 Polímeros intrínsecamente semiconductores

Los polímeros intrínsecamente semiconductores son aquellos en los que la conductividad eléctrica se origina en la conjugación extendida de electrones π a lo largo de la cadena polimérica. Los más comunes son el poliacetileno¹⁷, polipirrol¹⁸, politiofeno¹⁹ y polianilina²⁰, los cuales poseen átomos de carbono en la cadena principal con hibridación sp^2 (Figura 1).

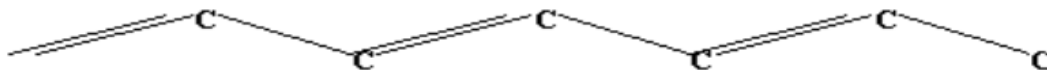


Figura 1. Esquema de la estructura de un polímero semiconductor

1.2.2 Polímeros extrínsecamente semiconductores

Los polímeros extrínsecamente semiconductores son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de impurezas (materiales conductores tales como

metales, grafito o complejos de transferencia de carga) en la matriz polimérica, siendo esta generalmente un termoplástico. Estas impurezas le confieren conductividad electrónica, manteniendo las características físicas y de procesamiento de un polímero²¹.

1.3 Conducción eléctrica en materiales

Las propiedades eléctricas de un material están directamente relacionadas con su configuración electrónica. En los metales, los orbitales de un átomo se solapan con los orbitales de los átomos vecinos (superponiendo sus respectivas zonas de mayor probabilidad de encontrar a sus respectivos electrones) combinándose y formando nuevos orbitales moleculares. N orbitales atómicos interactuando producen N orbitales moleculares. Un mol producen el número de Avogadro de orbitales moleculares, generando una banda de energía continua²². Contrario a los metales, en donde N tiende al infinito, en una molécula orgánica regular, N es un número determinado, donde la combinación de orbitales se da solo entre los átomos vecinos cercanos. De los orbitales combinados el ocupado de mayor energía se conoce como HOMO (por sus siglas en inglés *highest occupied molecular orbital*) y el desocupado de menor energía se conoce como LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), conforme al principio de Aufbau.

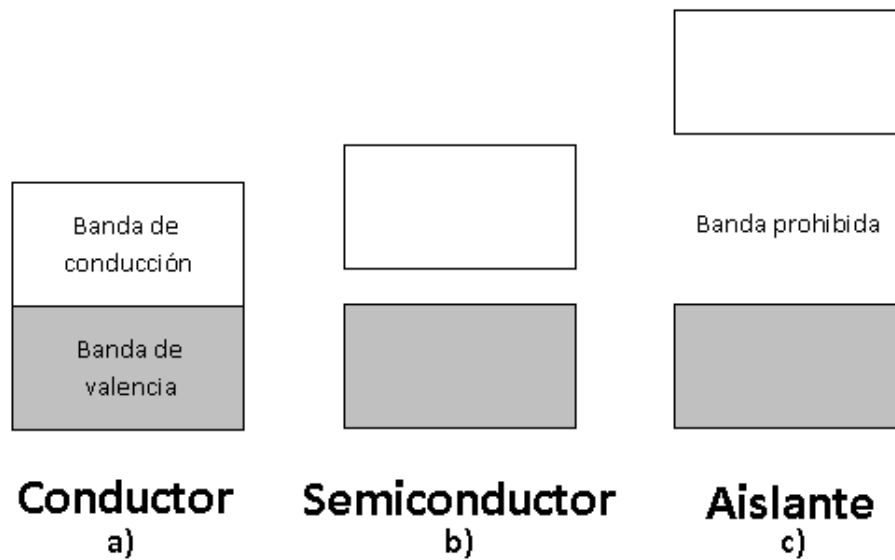


Figura 2 Bandas de conducción y de valencia características de los materiales a) metal, b) semiconductor y c) aislante.

La banda de valencia sería el equivalente cristalino al HOMO y la banda de conducción el equivalente al LUMO²³. La diferencia energética entre estos dos orbitales se denomina gap o separación HOMO- LUMO y puede asemejarse a la banda prohibida (band gap) existente en los materiales cristalinos el cual es el valor mínimo de energía que necesita un electrón para pasar del HOMO al LUMO. Los materiales se clasifican en una de las tres categorías representadas en la figura 2.

Cuanto más ancha sea la banda prohibida, mayor es la cantidad de energía que necesita un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción, donde puede tener movilidad como para que, bajo un campo eléctrico

genere una corriente. Los materiales aislantes tienen un ancho de banda prohibida mayor a 3 eV, por lo tanto, se requeriría una gran cantidad de energía para conseguir una corriente mínima.

Para un conductor, las bandas de conducción y valencia se traslapan. En este caso, los electrones pasan libremente de la banda de valencia a la de conducción, como es el caso de los metales que son excelentes conductores (figura 3). En un semiconductor, la banda prohibida es aún pequeña, lo que significa que se requiere poca energía para que un electrón pase a la banda de conducción, la cual permite al electrón moverse libremente ya que se encuentra semivacía.

La conductividad de los polímeros semiconductores puede alcanzar valores similares a los metálicos ($\sigma > 10^4$ S/cm), aunque el proceso de conducción es diferente. Una forma de favorecer la conductividad es mediante el dopado, similar a los semiconductores cristalinos. Los agentes dopantes modifican la cantidad de electrones en las distintas bandas. Los dopantes conocidos como tipo “p” extraen electrones de la banda de valencia, dejando huecos en esta banda. Los dopantes tipo “n” agregan electrones a la banda de conducción; de esta manera existen electrones que se pueden mover libremente en esta banda.

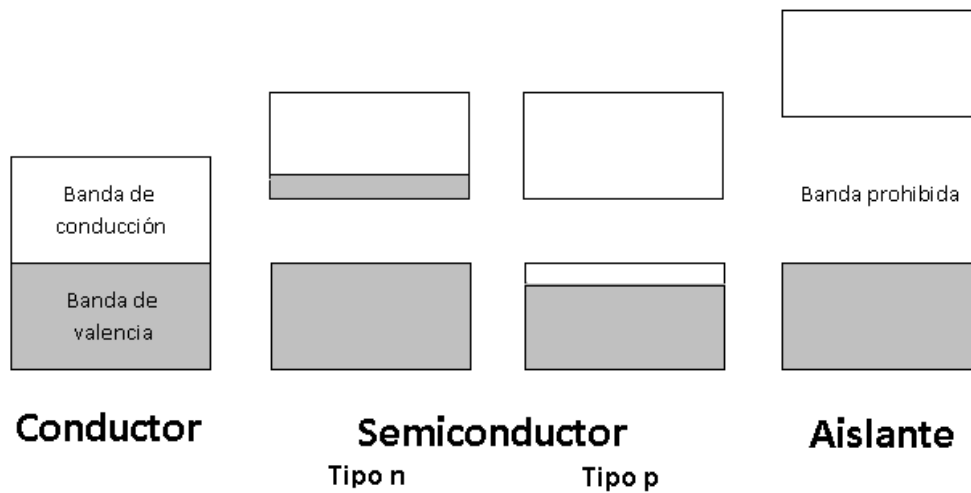


Figura 3. Esquema de bandas representando semiconductores tipo "n" y "p".

Mediante el dopaje, la carga agregada al polímero (o extraída de éste) produce un cambio en la posición de los orbitales. Estos cambios dan como resultado la aparición de "islas" de carga que pueden ser de dos distintos tipos: polarones y bipolarones. Estas islas se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante. Los polímeros conductores que tienen anillos aromáticos forman polarones (radical catiónico) o bipolarones (un par de polarones con spin opuesto).

Los polímeros conductores pueden oxidarse o reducirse a partir de un estado neutro del polímero introduciendo iones negativos (dopado "p") o positivos (dopado "n") o fotones. Estos métodos son llamados dopado electroquímico o

fotodopado. Cuando se tienen altos niveles de dopado en las cadenas poliméricas, las islas se empiezan a traslapar, dando como resultado bandas semillenas, a través de las cuales los electrones pueden fluir libremente²². De esta manera, el polímero se convierte en conductor de electricidad (figura 4).

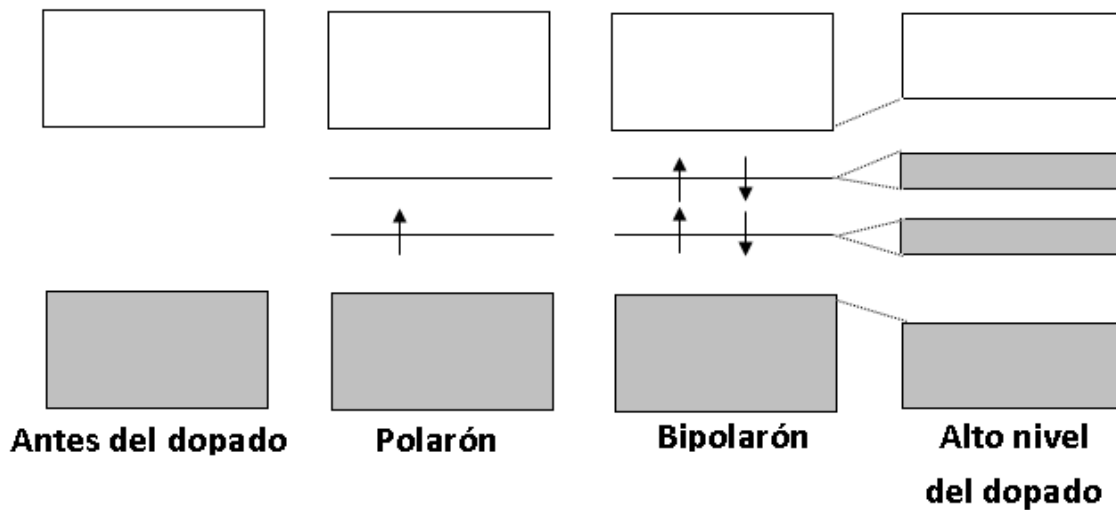


Figura 4. Esquema de la evolución de bandas en un proceso de dopado n.

En la figura 5 se muestra un esquema en el que se puede contrastar la conductividad eléctrica de los polímeros semiconductores con la de algunos materiales, observando que se encuentran en el rango entre el mercurio y el silicio.

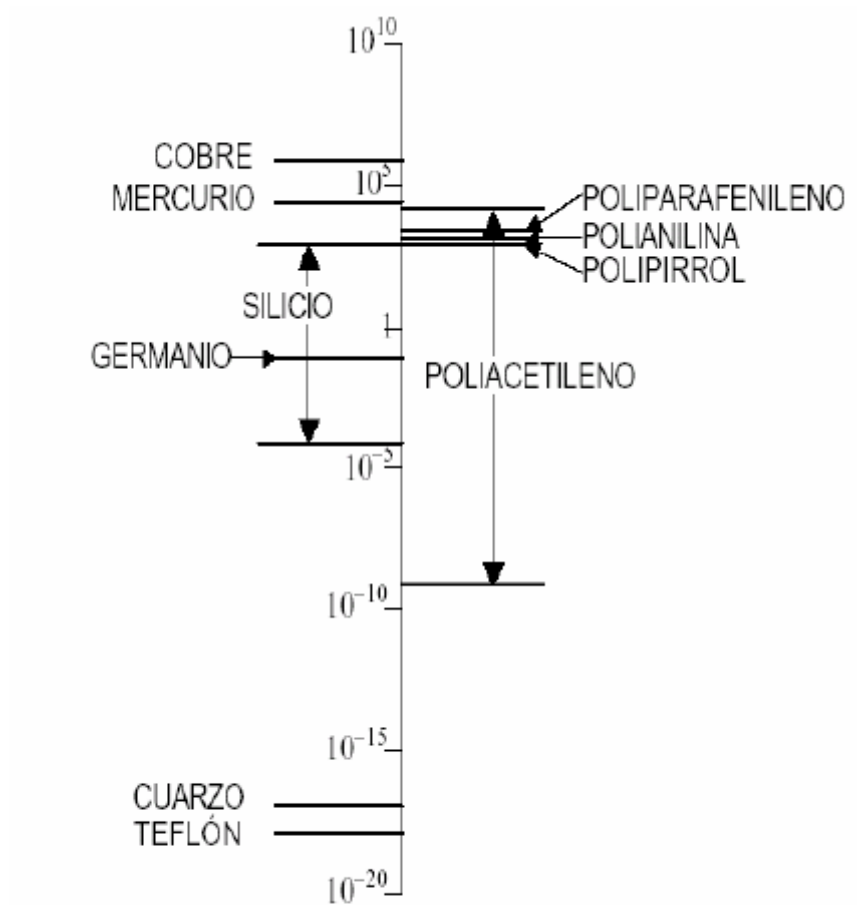


Figura 5. Conductividad (S/cm) de algunos metales y polímeros.

La motivación de este trabajo es sintetizar polímeros conjugados con una conductividad dentro del intervalo de los semiconductores.

Capítulo 2

2.1 Antecedentes

Se llaman polímeros conjugados aquellos polímeros y oligómeros que presentan una elevada deslocalización de electrones π en su cadena principal, lo que les imparte propiedades electrónicas y ópticas que pueden aprovecharse en la construcción de dispositivos electroluminiscentes²⁴, de óptica no lineal²⁵ y de reconocimiento molecular como los biosensores²⁶.

La polianilina fue el primer polímero orgánico sintético conductor conocido. En 1835 ya se utilizaba el término “negro de anilina” para describir los productos de ese color obtenidos a partir de la oxidación de la anilina. La primera síntesis electroquímica fue llevada a cabo en 1862, Letheby²⁷ publicó que la oxidación anódica de la anilina en disolución de ácido sulfúrico diluido sobre un electrodo de platino producía un depósito de color azul-negro, brillante e insoluble en agua, alcohol y otros disolventes orgánicos (Figura 6). En 1840 Fritzsche²⁷ reportó que la oxidación de la sal de anilina con ácido crómico originaba sustancias de color verde y azul oscuro. Posteriores experimentos, incluyendo diversos estudios analíticos, llevaron a Goppelsroeder en 1876 a postular que en la oxidación de la anilina se formaban compuestos de bajo peso molecular ²⁷.

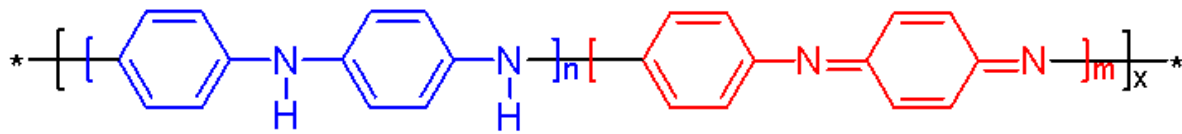


Figura 6. Cadena estructural de la polianilina $n+m$, x = grado de polimerización [27]

Algunos años después, en 1954, Akamoto²⁷ y colaboradores reportaron que el perileno dopado con bromo presentaba propiedades semiconductoras. En 1973 el primer material molecular con conductividad metálica fue reportado por Ferraris y colaboradores, indicando la transferencia de carga entre el tetracianoquinodimetano (TCNQ) y el tetratrafalvaleno (TTF)²⁸.



Figura 7. Muestra de trans-poliacetileno [29].

En 1975 comenzó la colaboración entre Shirakawa, Heeger y MacDiarmid, a partir de la obtención fortuita de poliacetileno plateado y brillante, parecido al aluminio y muy flexible (figura 7)²⁹.

El fruto de la colaboración fue el descubrimiento del hecho que oxidando este poliacetileno con vapores de cloro, bromo o yodo se producía una película que resultaba 10^9 veces más conductora que lo que era originalmente, propiciando una nueva ruta química para la obtención de materiales conductores (figura 8), a base de polímeros. Dichos autores recibieron de forma conjunta el premio Nobel de Química en el año 2000 por el descubrimiento y desarrollo de polímeros conductores (figura 9).

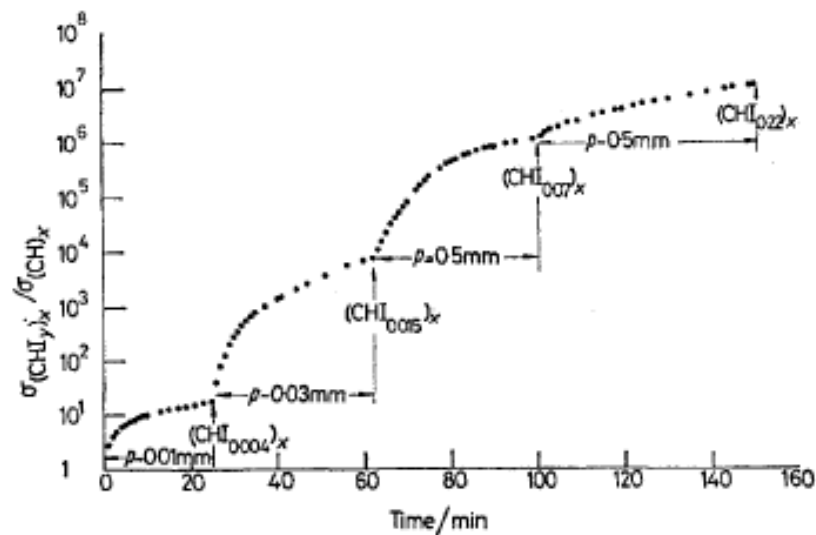


Figura 8. Incremento de la conductividad a temperatura ambiente del trans-poliacetileno, $(CH)_n$ mezclado con vapor de yodo, en función del tiempo [29].

Por alguna razón, cuando Shirakawa y colaboradores publicaron su primer reporte, éste tuvo mucho más impacto en la comunidad científica que las publicaciones anteriores, posiblemente debido a que la industria electrónica había comenzado y la demanda de nuevos materiales electroactivos era enorme, así que dedicaron su trabajo de investigación al estudio de las propiedades semiconductoras en polímeros conjugados.

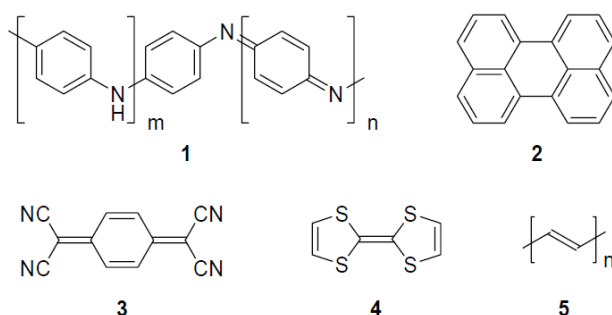


Figura 9. Polímeros conjugados: Polianilina (1), perileno (2), TCNQ (3), TTF (4) y poliacetileno (5)

Los sistemas orgánicos conjugados π combinan las propiedades de los materiales cristalinos inorgánicos (Germanio, Silicio, Galio) con la ventaja que tienen los plásticos de poder ser moldeados y procesados para recubrir grandes superficies³⁰, permitiendo la fabricación de paneles luminosos a bajos costos y que son útiles en la fabricación de pantallas de computadora y de televisión, entre otras.

El avance tecnológico se consideró lento a principios de los años 1990's, frente a la gran demanda de pantallas de diversos tamaños y de menores necesidades energéticas, dando lugar a la creación de pantallas LCD (Liquid Crystal Display) y de plasma. Sin embargo, el periodo de vida de estas pantallas se considera relativamente corto. Además de que los cristales líquidos no son electroluminiscentes. Actualmente se desarrollan sistemas emisores de luz llamados Diodos Orgánicos Luminiscentes, (OLED's), los cuales utilizan dos electrodos que inyectan los huecos y electrones necesarios para una recombinación electrónica dentro del material orgánico (que puede ser un polímero) y finalmente la liberación de un fotón en alguna de las regiones del espectro visible. Una de las principales ventajas del OLED es su velocidad de respuesta que es del orden de 1 microsegundo, además de su bajo consumo de energía.

Un dispositivo orgánico electroluminiscente (OLED) cuenta con cuatro partes principales (figura 10):

- a) Un sustrato rígido que generalmente es vidrio o un polímero flexible
- b) Un electrodo transparente y conductor por el cual se inyectan huecos (ITO)
- c) Una película nanométrica constituida del material orgánico semiconductor
- d) Un electrodo que inyecta electrones, constituido generalmente por un metal.

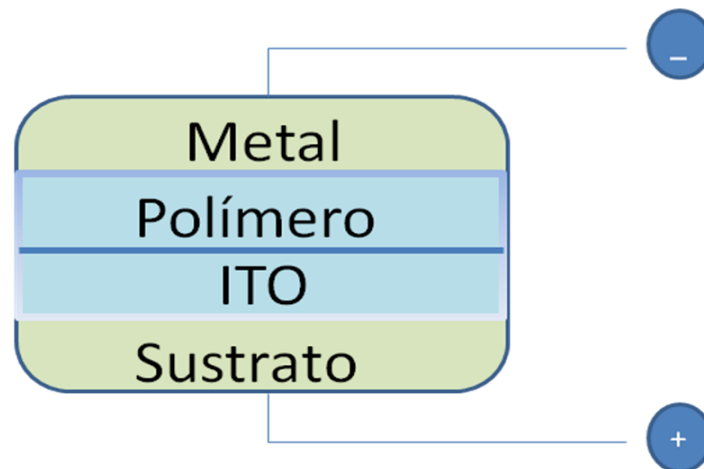


Figura 10. Estructura de un diodo electroluminiscente.

2.2 Propiedades de los polímeros conjugados

Además de la conductividad eléctrica, éstos materiales tienen propiedades relacionadas con sus propiedades electroquímicas. Entre las cuales se pueden citar:

- Su capacidad de almacenamiento de carga. La posibilidad de inyectar o extraer reversiblemente electrones de polímeros conductores provoca la formación de polarones y bipolarones, creando así un almacenamiento de carga a lo largo de la cadena polimérica, fácilmente detectable por técnicas electroquímicas.
- Propiedades electrocromáticas, basadas en el cambio de color al modificar el estado de oxidación del polímero ^{31,32}. Las películas finas de polímero presentan diferentes colores cuando se encuentran en estado oxidado o reducido, debido a la formación y destrucción de

Antecedentes

estados polarónicos/bipolarónicos y niveles electrónicos vacíos en el polímero entre la banda de valencia y la de conducción.

- Propiedades electroquimiomecánicas, las cuales consisten en la variación reversible del volumen del polímero en los procesos de oxidación y reducción. Debido a esta reversibilidad se obtiene un movimiento mecánico a través del control electroquímico de los procesos redox en el polímero. Este fenómeno fue observado en 1982 por Murria y Bourgmayer³³. Okabayashi³⁴ estudió el cambio de volumen durante el proceso de dopado de la polianilina, obteniendo un aumento del 120%, con aplicaciones en el campo de los músculos artificiales³⁵.
- Propiedades electrocatalíticas, de selectividad en determinadas reacciones. En 2001, Ramirez et. al.³⁶ realizaron la electropolimerización por barrido continuo de tetraaminofalocianina sobre electrodos de carbón vítreo. utilizando dimetilformamida y dimetil sulfóxido.
- Propiedades de inhibición de la corrosión: D'Elia y col.³⁷ estudiaron la electrodeposición de películas de poli(o-fenilendiamina) sobre electrodos de acero bajo condiciones potencioestáticas, a partir de soluciones de o-fenilendiamina en ácido fosfórico, obteniendo películas delgadas, adheridas a la superficie de los electrodos,

actuando como inhibidor de la corrosión del acero en medios de HCl/NaCl.

2.3 Luminiscencia de los polímeros conjugados

La emisión luminiscente implica transiciones ópticas entre los estados electrónicos característicos de la sustancia radiante. Ésta puede observarse en todos los estados de la materia: sólidos, líquidos y gases, así como en materiales semicristalinos, nanopartículas y en sólidos orgánicos tales como cristales moleculares y polímeros conjugados

Podremos definir la luminiscencia como la desexcitación de un átomo o molécula, por emisión de fotones. De acuerdo al origen de la excitación, el proceso luminiscente puede clasificarse como:

- Fotoluminiscencia. Cuando se utilizan fotones de baja energía para excitarlo, como luz visible o ultravioleta.
- Electroluminiscencia. Cuando se utiliza un campo eléctrico para excitarlo
- Quimioluminiscencia. La energía es derivada de una reacción química.
- Catodoluminiscencia. Producida por excitación con rayos catódicos.
- Bioluminiscencia. Producida en un organismo vivo.

Antecedentes

La luminiscencia también se clasifica de acuerdo a la duración de la emisión después de la excitación. Se denomina fluorescencia cuando el tiempo para que la intensidad inicial de emisión decaiga a $1/e$ de su valor original es del orden de 10^{-3} S, cuando el tiempo es de segundos o mayor se le denomina fosforescencia.

Algunos ejemplos de polímeros electroluminiscentes son: el copolímero derivado del fluoreno³⁸, obtenido en el año 2000, el poli-(3,3-bicarbazil-N,N'-octileno)³⁹ en el año 2001 y el poli-{1-fenil-5-(alfa-naftoxi)-pentano}⁴⁰ en el 2002, habiendo evidencias de la variación de las propiedades luminiscentes con la estructura de los materiales⁴¹, actualmente uno de los polímeros más utilizados es el poli-(*p*-fenil vinilideno)⁴². Hasta el año 2003, había alrededor de siete familias de polímeros u oligómeros luminiscentes cuyas variaciones estructurales tienen como principal objeto el de mejorar la solubilidad del producto, aunque también modifican las longitudes de onda de emisión, en ese año se reportó la ruta de la condensación aldólica^{43, 44, 45} como una alternativa de obtención, toda una familia de oligómeros o polímeros conjugados con o sin ramificaciones.

Desde el punto de vista de la estructura molecular, la absorción de energía electromagnética, (proceso indispensable para la excitación electrónica), en longitudes de onda correspondientes al ultravioleta y visible (Aprox. 200 a 800 nm) ocurre principalmente debido a la presencia de grupos funcionales con insaturaciones (ejemplo: dobles y triples enlaces, carbonilos, aromáticos, azo e

Antecedentes

hidrazocompuestos y otros), además de la naturaleza química del grupo funcional involucrado, los sustituyentes vecinos al grupo funcional, debido a su carácter inductivo ya sea de atraer o repeler la nube electrónica, producen efectos batocrómicos (fenómeno que ocurre cuando la longitud de onda de absorción de una sustancia se desplaza hacia longitudes de onda de menor energía) o hipsocrómicos (cambio de la posición de las bandas espectrales del espectro de absorción hacia una longitud de onda más corta), así como cambios en la intensidad de la absorción y emisión.

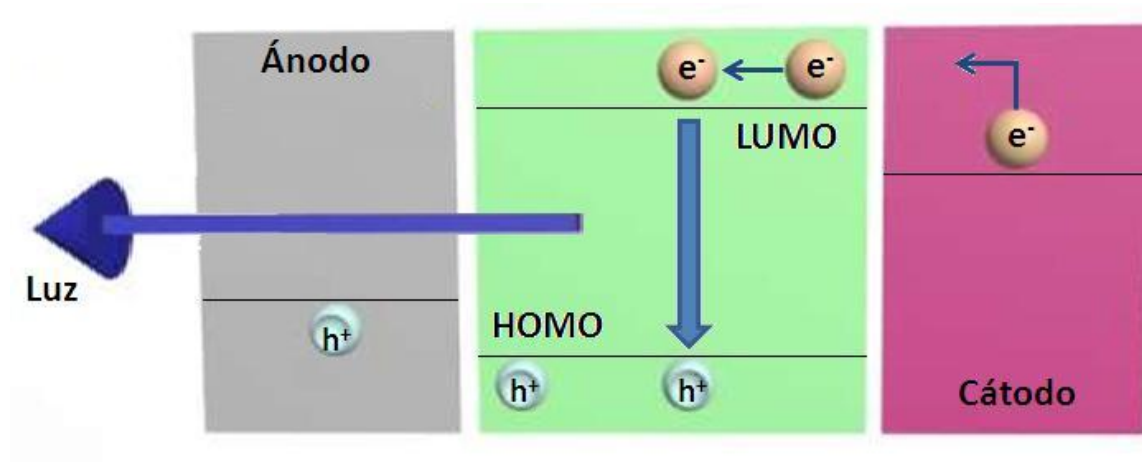


Figura 11. Mecanismo de electroluminiscencia en un OLED

Es importante destacar que la mayoría de los polímeros conjugados fotoluminiscentes son también electroluminiscentes, fenómeno en el que la excitación electrónica ocurre mediante una corriente eléctrica y que permite utilizarlos en aplicaciones fotoelectrónicas. Para que la electroluminiscencia se

observe, es necesario que haya una migración de huecos y electrones desde el ánodo y el cátodo respectivamente hacia el interior de la celda. La recombinación electrón-hueco con la consecuente deformación de la molécula y la redistribución de la carga eléctrica en la molécula que genera estados excitados o excitones (figura 11).

Las excitaciones en el material se pueden inducir por irradiación fotónica de alta energía o por la aplicación de una corriente eléctrica. Dependiendo del tipo de polímero y del orden molecular (como cristalinidad y pureza) es la naturaleza de la deformación local de la molécula, la redistribución de carga eléctrica y la generación de especies excitadas, obteniéndose una mayor formación de excitones en polímeros altamente ordenados.

2.4 Aplicaciones de polímeros conjugados

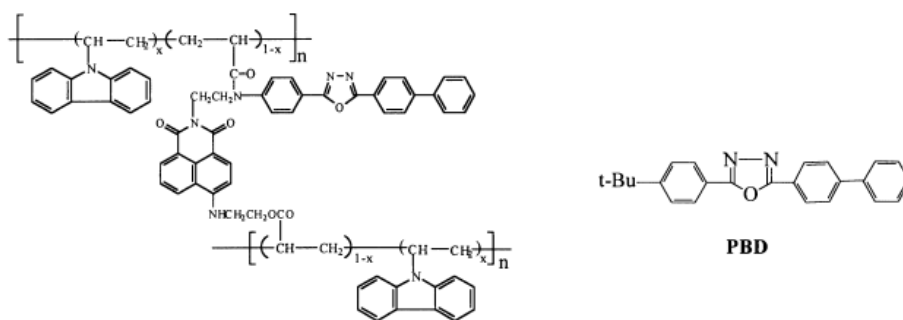
Estas propiedades han permitido planificar distintas aplicaciones tecnológicas de los polímeros conductores, entre las cuales se pueden mencionar:

2.4.1 Electrodo polimérico en baterías recargables

El electrodo está cargado durante la oxidación y descargado durante la reducción⁴⁶, teniendo en cuenta la capacidad de intercalación de los polímeros conductores como el polipirrol.

2.4.2 Recubrimientos protectores antiestáticos

Es posible evitar el efecto de la carga estática sobre componentes electrónicos, producida generalmente por rozamiento con el material envasado, aprovechando así su propiedad de almacenamiento de carga, de esta manera, la carga queda retenida en el propio material de envase ⁴⁷.



Copolymer HT-1

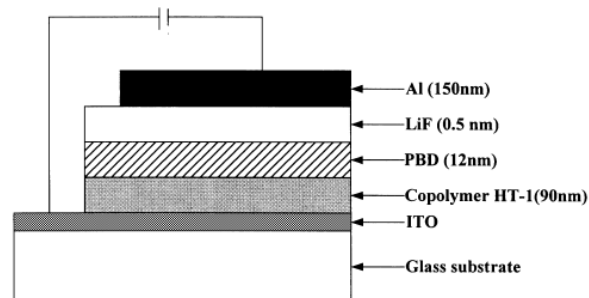


Figura 12. Estructura química de los materiales utilizados y diagrama esquemático de la configuración del dispositivo con estructura bicapa de ITO/ copolímero/2-(4-bifenil)-5-(4-terbutilfenil)-1,3,4,-oxidiazol (PBD)/LiF/Al [48].

2.4.3 Dispositivos electrocrómicos

El en 2000, Chen y colaboradores reportaron la síntesis del copolímero electroluminiscente derivado de poli (p-fenilenoivinileno), desarrollando un dispositivo electroluminiscente de alta eficiencia con la estructura bicapa de ITO /copolímero/2-(4-bifenil)-5-(4-ter-butilfenil)-1,3,4,-oxidiazol (PBD)/ LiF/ Al (figura 10)⁴⁸. El dispositivo emite un color aqua brillante con picos a una longitud de onda de 496 nm, originado por el copolímero con una eficiencia máxima de corriente de 10 cd/A y un máximo de eficiencia luminiscente de 2.9 lm/W (figura 13)

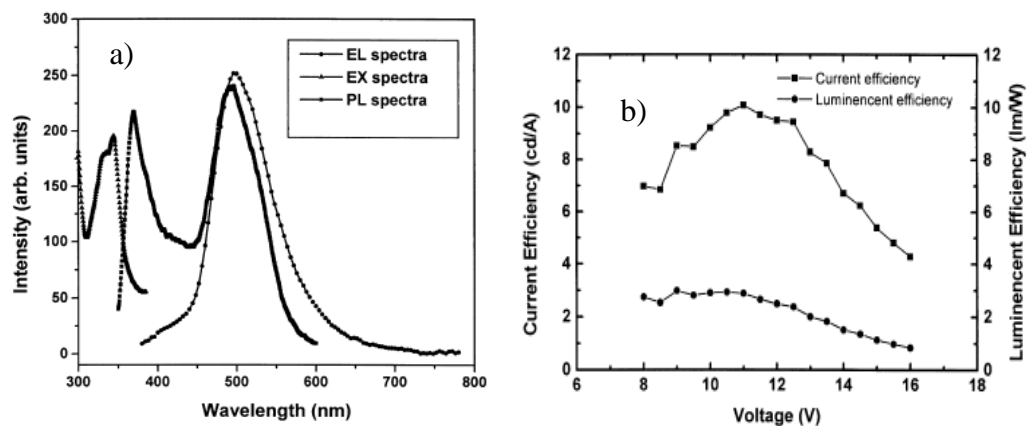


Figura 13. a) Excitación, espectro de fotoluminiscencia (PL) de películas delgadas del copolímero y espectro electro luminiscencia (EL) del dispositivo. b) Eficiencia EL versus voltaje del dispositivo [48].

En el 2002, H. Shim y colaboradores realizaron la síntesis de dos copolímeros a partir del carbazol y naftaleno mediante polimerización por condensación Witting (en la que unidades de carbazol son acopladas a unidades de naftaleno en uniones 1,4 y 2,6)⁴⁹ (figura 14).

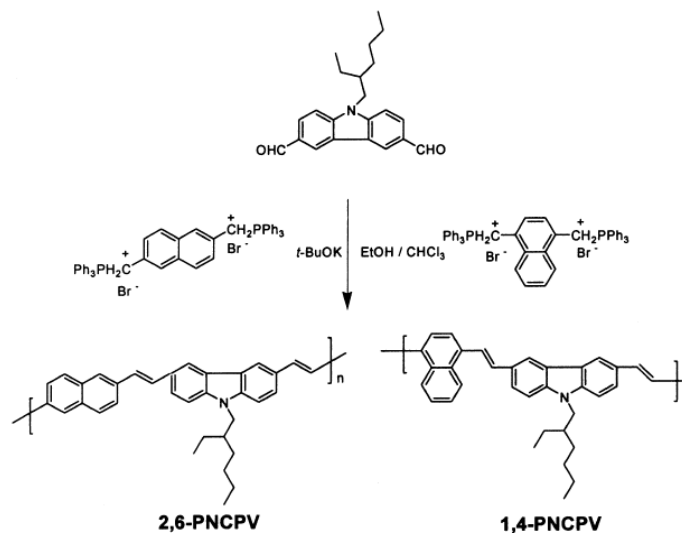


Figura 14. Ruta sintética para el 2,6-PNCPV y 1,4-PNCPV [49].

Las películas de los polímeros fueron preparadas por *spin-cast* en soluciones de 1,2-dicloroetano en electrodos de ITO, obteniéndose máximos de fotoluminiscencia a longitudes de onda de 498 nm y 545 nm para el 2,6-PNCPV y 1,4-PNCPV respectivamente. El espectro de electroluminiscencia (EL) para el 1,4-PNCPV muestra una banda de emisión a 553 nm (emisión amarilla). El espectro de EL para el 2,6-PNCPV presenta un desplazamiento a una región de longitud

de onda baja para el punto máximo a 496 nm, causado probablemente por la formación intermolecular de excímeros (figura 15).

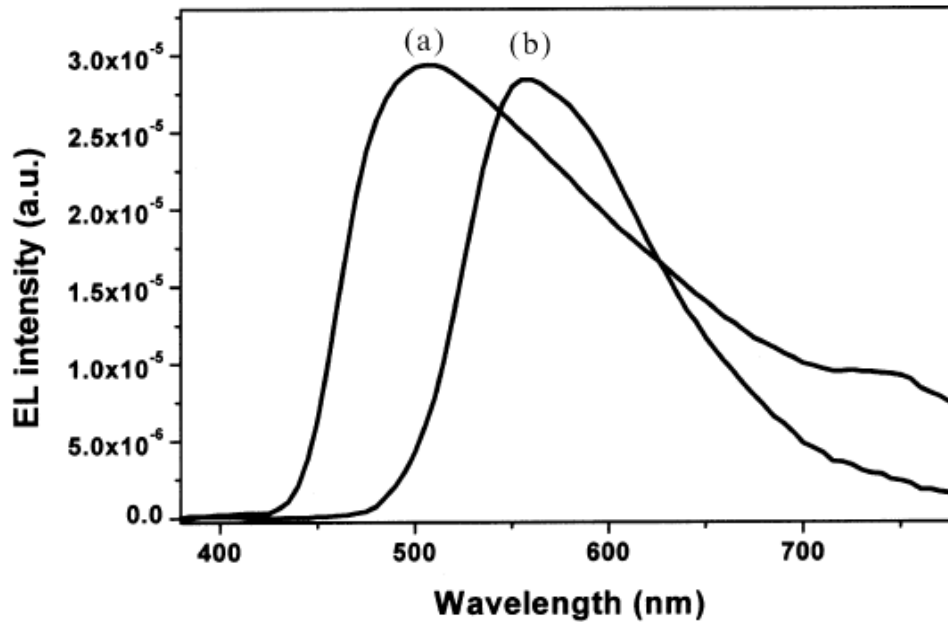


Figura 15. Espectro de electroluminiscencia de los diodos de a) 2,6-PNCPV y b)1,4-PNCPV con una configuración de ITO/polímero/Al [49].

2.4.4 Músculos artificiales

Un músculo puede considerarse como un dispositivo electroquimiomecánico: un pulso eléctrico llega desde el cerebro a través del sistema nervioso desencadenando reacciones químicas y provoca un cambio en el volumen con el consiguiente movimiento macroscópico⁵⁰. Los músculos artificiales consisten en sistemas tricapas, dos capas poliméricas adheridas a una cinta no conductora y flexible, experimentando un movimiento orientado al aplicar una corriente eléctrica,

2.4.5 Otros

Electrodos modificados, supercondensadores, electrolitografía, electrofotografía^{51,52}. Sin embargo, estas aplicaciones están limitadas por la baja procesabilidad y estabilidad de estos materiales, pudiéndose mejorar utilizando polímeros degradables o solubles.

2.5 Métodos de síntesis

Existen diversos métodos de síntesis para polímeros conjugados, entre los que podemos mencionar:

2.5.1 Oxidación del monómero:

Se agrega un oxidante a una solución monomérica cuyo potencial corresponda al potencial de oxidación del monómero. Letheby et. al. utilizaron Fe^{3+} en soluciones de pirrol, obteniendo un precipitado negro de pirrol⁵³.

2.5.2 Oxidación electroquímica.

Se lleva a cabo mediante un proceso heterogéneo, teniendo lugar sobre la superficie de un electrodo⁵⁴. El flujo de corriente anódica a través de una disolución formada de un disolvente, un electrolito y un monómero, da lugar a la generación de una película polimérica sobre el ánodo. Unos

Antecedentes

segundos después del inicio de la polarización anódica, o del flujo de corriente anódico, el electrodo se recubre con una película oscura, normalmente negra. No obstante, la polimerización del monómero no es la única reacción iniciada por el flujo de corriente, también pueden ocurrir los siguientes procesos: formación de una capa de óxidos sobre el electrodo, nucleación y polimerización, oxidación polimérica, oxidación del disolvente, oxidación del electrolito, degradación y polimerización química paralela.

2.5.3 Síntesis directa catalizada.

Este método fue desarrollado por Shirakawa en 1977, en el cual se recubre la pared interna de un recipiente de vidrio con un catalizador Ziegler-Natta (aluminios alquílicos con haluros de titanio) y se hace pasar una corriente de acetileno, obteniendo una película brillante y plateada de poliacetileno⁵⁵.

2.5.4 Síntesis a partir de polímeros precursores.

Se utilizando como precursor un polímero soluble, aplicado sobre la superficie deseada. Se descompone por calentamiento obteniendo una molécula gaseosa y un polímero conductor insoluble.

2.5.5 Síntesis a partir de reacciones de grupos funcionales

En este caso se utilizan reacciones de alcoholes o cetonas para formar dobles enlaces como en la condensación aldólica⁵⁶.

La síntesis química ofrece dos ventajas comparada a la electroquímica. La variedad de los posibles monómeros es mayor. Es posible sintetizar polímeros altamente regulares empleando un catalizador adecuado.

2.6 Condensación aldólica como método de síntesis

Esta reacción de síntesis orgánica permite preparar estructuras moleculares altamente conjugadas, obteniendo productos con grupos carbonilo $\alpha - \beta$ insaturados, haciéndolos útiles como materiales foto-sensibles.

Los compuestos con grupos carbonilos (aquellos que presentan un carbono doblemente enlazado a un oxígeno, figura 7) como los aldehídos y cetonas presentan dos sitios de reactividad: el carbono del grupo carbonilo con una carga positiva parcial al cual atacan los nucleófilos y el hidrógeno unido al carbono adyacente del grupo carbonilo. El carbono adyacente a un grupo carbonilo se llama carbono α , por lo que los hidrógenos unidos a este carbono se llaman hidrógenos α (figura 16).

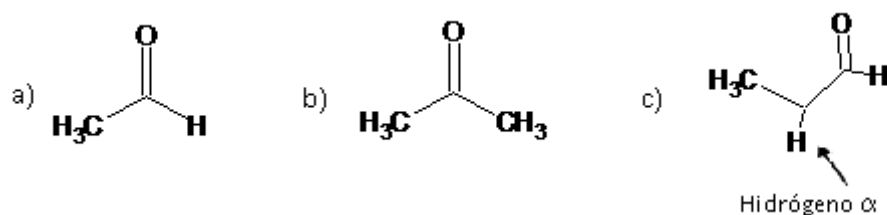


Figura 16. Estructura de a) un aldehído y b) una cetona con grupos carbonilos con c) un hidrógeno

α

Antecedentes

La condensación aldólica es una reacción propia de aldehídos y cetonas con hidrógenos en α . En todos los casos, el producto final resulta de la adición de una molécula de aldehído (o cetona) a una segunda, de manera que el carbono α de la primera queda unido al carbono carbonílico de la segunda. En general, la reacción es un equilibrio que está desplazado hacia los productos de partida.

El mecanismo generalmente aceptado para la condensación catalizada por bases comprende los siguientes pasos: el ion hidroxilo le arranca un ion hidrógeno al carbono α del aldehído para generar el carbanión I que ataca al carbono carbonílico para formar el ion II, el cual arranca un hidrógeno del agua para dar origen a un nuevo compuesto y se genera el ión hidróxido. En consecuencia, el propósito de este último es la producción del carbanión I, que es el verdadero nucleófilo.

El grupo carbonilo cumple dos funciones: proporciona el enlace no saturado donde se lleva a cabo la adición y confiere acidez suficiente a los hidrógenos α para posibilitar la formación del carbanión.

En la condensación aldólica entre dos compuestos diferentes (llamada condensación aldólica cruzada), uno de los reactivos puede reaccionar consigo mismo resultando subproductos de condensación simple, sin embargo se puede obtener un buen rendimiento de un solo producto en determinadas condiciones: a) si uno de los reactivos no contiene hidrógenos α , de modo que es incapaz de

Antecedentes

autocondensarse (aldehídos aromáticos o formaldehído, por ejemplo); b) se mezcla este reactivo con el catalizador ; c) la adición del compuesto carbonílico con hidrógenos α se hace lentamente (figura 17).

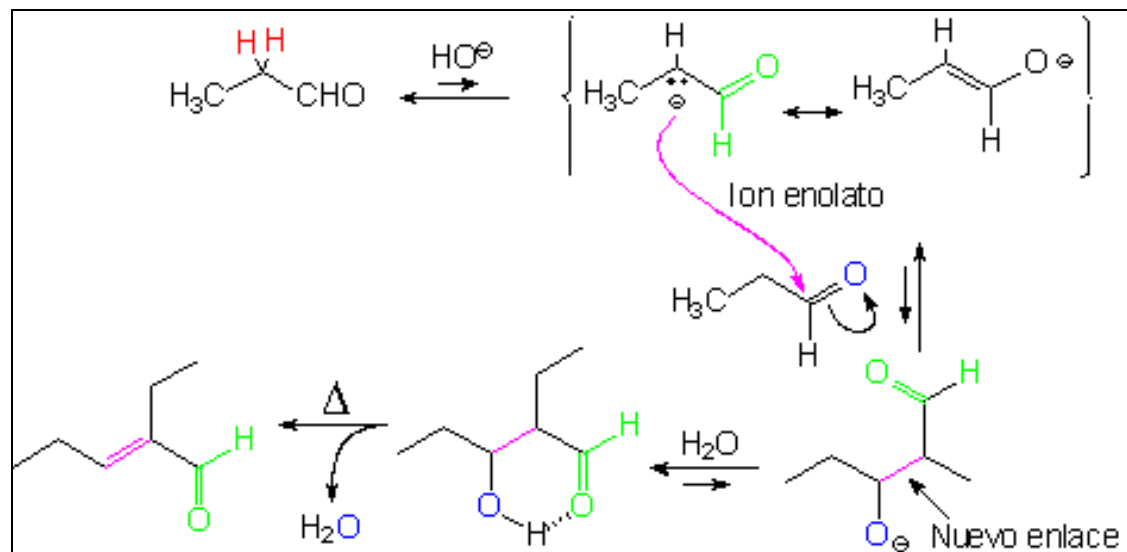


Figura 17 Mecanismo de condensación aldólica en medio básico.

Manteniendo una concentración muy baja del compuesto carbonílico ionizable, el carbanión generado reacciona casi exclusivamente con la otra sustancia carbonílica no ionizable, que se agregó en abundancia. Si el producto tiene hidrógenos vecinos al doble enlace formado, la reacción puede continuar, resultando así en una polimerización y obteniendo estructuras con dobles enlaces conjugados.

2.7 Enfoque de la tesis.

2.7.1 Objetivo General

El objetivo del presente trabajo es sintetizar y caracterizar nuevos polímeros con un alto grado de conjugación mediante condensación aldólica, cuyas propiedades los hagan candidatos en la construcción de dispositivos luminiscentes.

2.7.2 Objetivos específicos.

Para lograr el objetivo anterior es necesario cumplir con los siguientes objetivos específicos.

- Obtener un polímero a partir de la acetona y el 2,5-tiofendicarboxialdehído mediante condensación aldólica en condiciones básicas.
- Obtener un polímero a partir de la 2-hexanona y el 2,5-tiofendicarboxialdehído mediante condensación aldólica en condiciones básicas.
- Sintetizar el monómero diacetilferroceno mediante una acetilación de Friedel-Crafts
- Sintetizar mediante condensación aldólica un polímero del ferroceno diacetilado.
- Determinar los grupos funcionales de cada estructura mediante espectroscopía de infrarrojo.
- Obtener la estructura química de los compuestos mediante resonancia magnética nuclear de ^1H .
- Obtener los espectros de Uv-Vis para la determinación del “band gap” óptico.
- Determinar el “band gap” electroquímico mediante voltamperometría cíclica.

- Calcular la resistencia mediante espectroscopía de impedancia.

2.7.3 Hipótesis

Es posible obtener especies de bajo peso molecular, oligómeros y polímeros a partir de condensación aldólica, con propiedades de deslocalización de electrones que les permita experimentar la conducción y subsecuentemente puedan ser candidatos para la construcción de dispositivos orgánicos electroluminiscentes.

Capítulo 3

Metodología experimental

Tomando como fundamento la información sobre polímeros conjugados, así como sus aplicaciones como materiales semiconductores, nos propusimos sintetizar polímeros conjugados vía condensación aldólica.

3.1 Reactivos utilizados

En base a la relación estequiométrica, para que pueda realizarse la polimerización, es necesaria una relación 1:1, dialdehído:cetona, un medio básico para la formación del enolato y finalmente un medio ácido para la deshidratación del aldol.

Se utilizaron dos monómeros aromáticos:

El primero fue el 2,5, tiofendicarboxialdehído (figura 18).

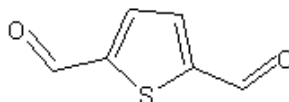


Figura 18 Estructura del 2,5-tiofendicarboxialdehído.

El segundo fue el ferroceno diacetilado, obtenido mediante una acilación de Friedel – Crafts del ferroceno en 1-etil-3-metilimidazol yodoaluminato como líquido iónico (figura 19)³⁵.

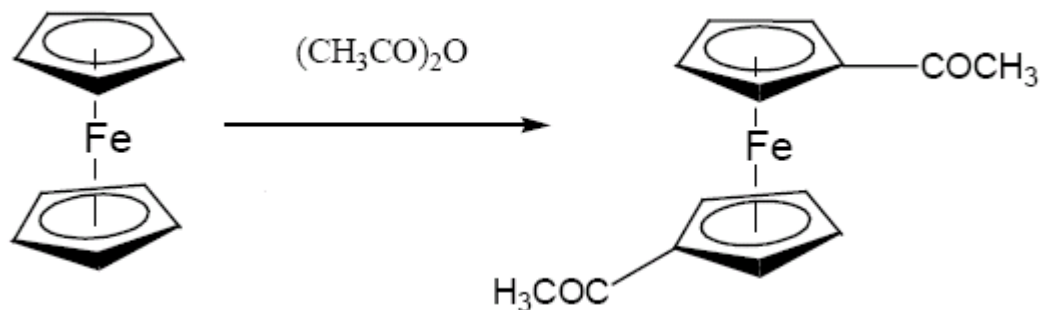


Figura 19. Obtención del ferroceno diacetilado mediante una acilación de Friedel-Crafts

Las dos cetonas fueron: acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) y la 2-hexanona ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$). Para el medio básico se utilizó hidróxido de sodio en forma de pellets. El medio de reacción fue proporcionado por alcohol etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) al 50% en agua destilada y tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$).

3.2 Síntesis del poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) (TA)

Se realizó una caracterización exploratoria haciendo incidir luz ultravioleta para determinar el tiempo de reacción necesario para obtener el poli(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona), que se abreviará como “TA”, efectuándose la reacción a tres tiempos (0.5, 1 y 2 horas). El mejor tiempo encontrado es de 30 min.

También se determinó el efecto de la cantidad de tetrahidrofurano (THF) como co-solvente con concentraciones de 5, 10, 15 y 20 mL para ambos polímeros, obteniéndose una mayor miscibilidad con 5 mL de THF.

El polímero fue sintetizado mediante el procedimiento típico⁴⁴ de una condensación aldólica, disolviendo en un vaso de precipitados de 100 mL 0.1 g (2.5 mmol) de NaOH con agitación en una mezcla de 15 mL de etanol/H₂O 1:1 como medio de reacción. En otro vaso de precipitados se disolvieron 0.1 g (0.86 mmol) de 1,5-tiofendicarboxialdehído en 5 mL de THF. En seguida se colocaron las dos soluciones en un matraz bola de fondo plano. La mezcla final se mantuvo en agitación constante a 60°C por 30 minutos obteniéndose una solución de color naranja (figura 20).

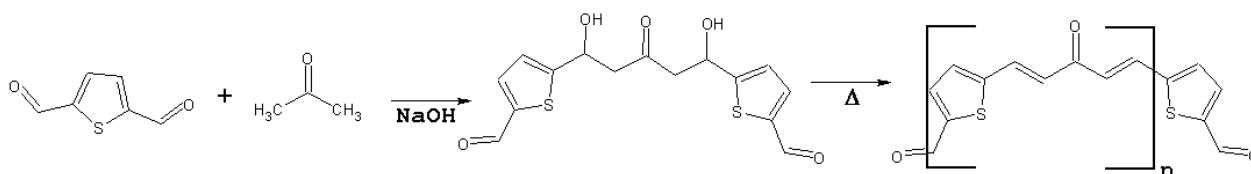


Figura 20. Síntesis por condensación aldólica entre el 2,5-tiofendicarboxialdehído y acetona.

Posteriormente se adicionaron gota a gota 0.41g (7.06 mmol) de acetona en 2 mL de etanol. El color de la mezcla de reacción se tornó a rojo.

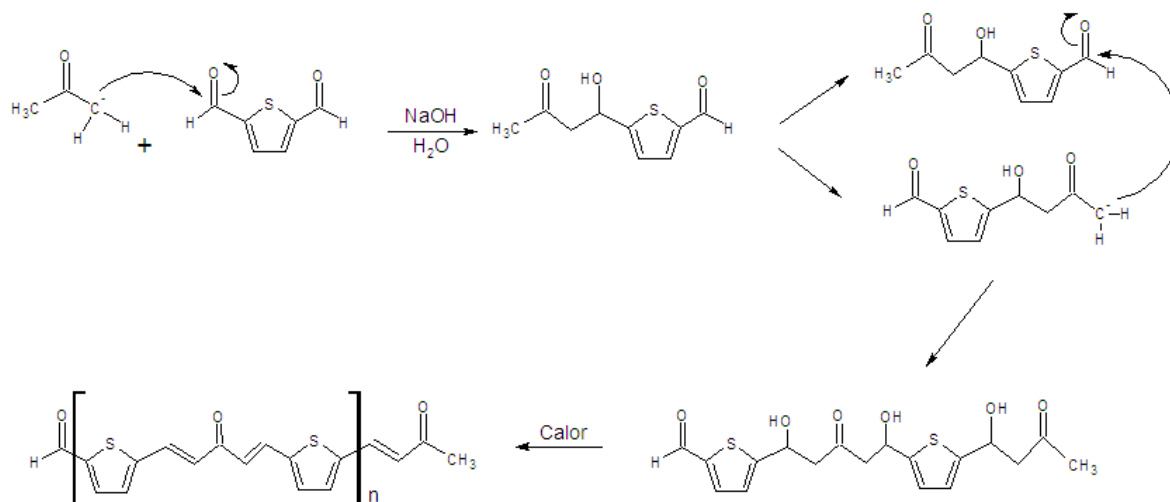


Figura 21. Mecanismo de reacción de la síntesis por condensación aldólica entre el 2,5-tiofendicarboxialdehído y acetona.

Se mantuvo en agitación durante 30 minutos, en seguida se agregaron gota a gota 5 mL (0.094) de HCl al 50% en agua destilada y se dejó nuevamente en agitación por 30 minutos a 60°C. Transcurrido el tiempo de reacción se dejó evaporar el solvente y el sólido obtenido se lavó 5 veces en etanol y se secó en un horno a 60°C (figura 21).

3.3 Síntesis del poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) (TH)

En un vaso de precipitados de 100 mL se vertieron 0.1 g (2.5 mmol) de NaOH con agitación en una mezcla de 15 mL de etanol/H₂O 1:1 como medio de

reacción; en otro vaso de precipitados se disolvieron 0.1 g (0.86 mmol) de 1,5-tiofendicarboxialdehído en 5 mL de THF. En seguida se colocaron las dos soluciones en un matraz bola de fondo plano. La mezcla final se mantuvo en agitación constante a 60°C por 25 minutos obteniéndose una solución de color naranja.

Posteriormente se adicionaron gota a gota 0.072g (0.72 mmol) de 2-hexanona en 2 mL de etanol. El color de la mezcla de reacción se tornó a café (figura 22).

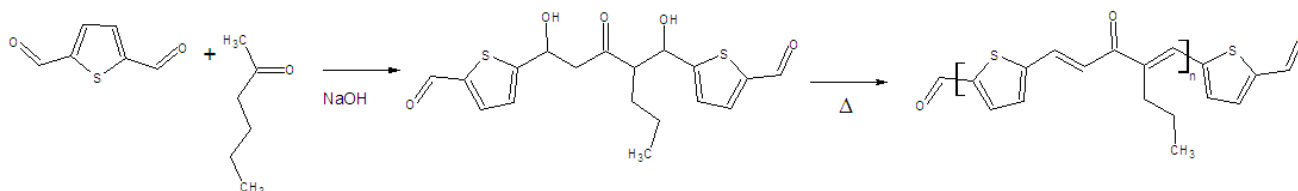


Figura 22. Síntesis por condensación aldólica entre el 2,5-tiofendicarboxialdehído y 2-hexanona

La mezcla se mantuvo en agitación durante 30 minutos, en seguida se agregaron gota a gota 5 mL (0.094) de HCl al 50% en agua destilada y se dejó nuevamente en agitación por 30 minutos a 60°C. Transcurrido el tiempo de reacción se dejó evaporar el solvente y el sólido obtenido se lavó 5 veces en etanol y se secó en un horno a 60°C (figura 23).

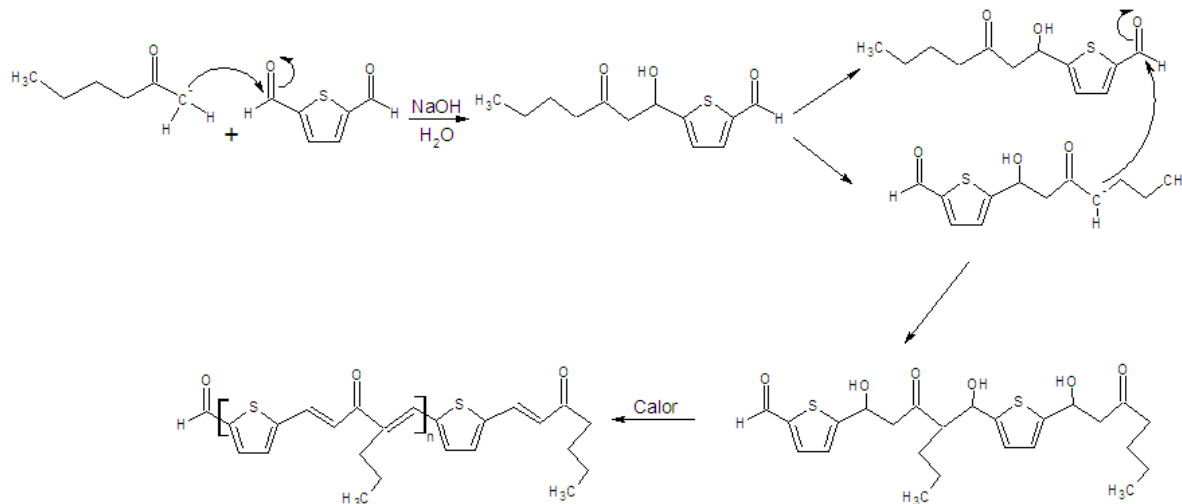


Figura 23. Mecanismo de reacción de la síntesis por condensación aldólica entre el 2,5-tiofendicarboxialdehído y 2-hexanona.

3.4 Acilación del ferroceno

En 1996, se reportó que la acilación del ferroceno mediante la técnica de Friedel-Crafts puede llevarse a cabo en un líquido iónico⁵⁷. Este líquido iónico debe ser un ácido de Lewis porque tiene la propiedad de aceptar electrones y se usa como solvente y catalizador en la acilación del ferroceno. Este solvente es obtenido por la mezcla de un haluro orgánico y cloruro de aluminio para formar un líquido iónico de bajo punto de fusión. En este caso, la acetilación del ferroceno se condujo en el líquido iónico derivado del yodo-1-etil-3-metilimidazol * $(\text{AlCl}_3)_x$ (abreviado como $[\text{emim}][\text{I}^+(\text{AlCl}_3)_x]^-$).

3.4.1 Síntesis del [emim]I

Se vertieron 3.2 mL de metilimidazol en un matraz bola de fondo plano de 250 mL y con un tapón. Se inyectó nitrógeno por 3 minutos y se adicionaron 3.8 mL de iodoetano lentamente bajo agitación constante. Debido a que el [emim]I es fotosensible se cubrió el matraz con papel aluminio y después de 16 horas de agitación se obtuvo un sólido blanco en cantidades cuantitativas (figura 24).

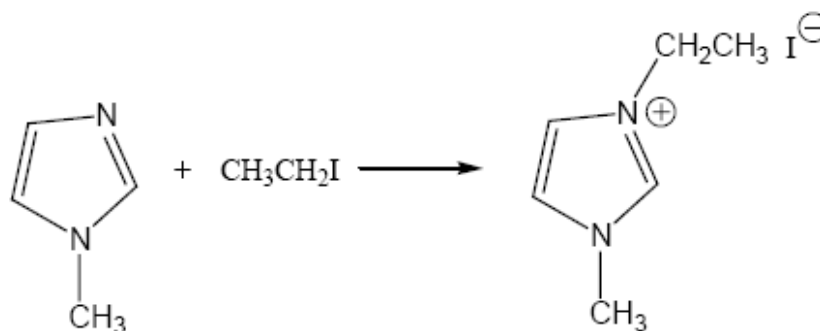


Figura 24. Obtención del yodo-1-etil-3-metilimidazol [emim]I

3.4.2 Síntesis del 1-etil-3-metilimidazol halogenoaluminato ([emim]I(AlCl₃))

El sistema se montó en una atmósfera inerte, por la alta reactividad del cloruro de aluminio en condiciones húmedas.

En un matraz bola de 250 mL, se colocaron 5g de [emim]I, posteriormente se adicionaron 5.6 g de AlCl_3 lentamente bajo agitación constante, obteniéndose un líquido incoloro. Agitando por 10 min más.

3.4.3 Acilación del ferroceno con anhídrido acético en el líquido iónico.

Mientras el matraz con el líquido iónico se encontraba en atmósfera inerte se agregaron 0.25 g de ferroceno en pequeñas porciones. La solución se tornó a un color verde militar. Posteriormente se colocó el matraz en un baño de hielo, con agitación constante por 10 minutos.

Se agregaron 0.24 mL de anhídrido acético y la solución se tornó púrpura. Se agitó por 2 horas a una temperatura entre 0 y 5 °C.

Para la precipitación del producto, éste se agregó en pequeñas porciones a un vaso que contenía 25 mL de HCl 2M en 50 g de hielo, finalmente se extrajo con diclorometano (CH_2Cl_2) a una razón de 4 x 25 mL. El diclorometano se secó con NaSO_4 anhídrido y se removió el agente de secado por filtración y el solvente por rotavapor, obteniéndose un sólido que fue recristalizado con cloroformo/hexano (figura 25).

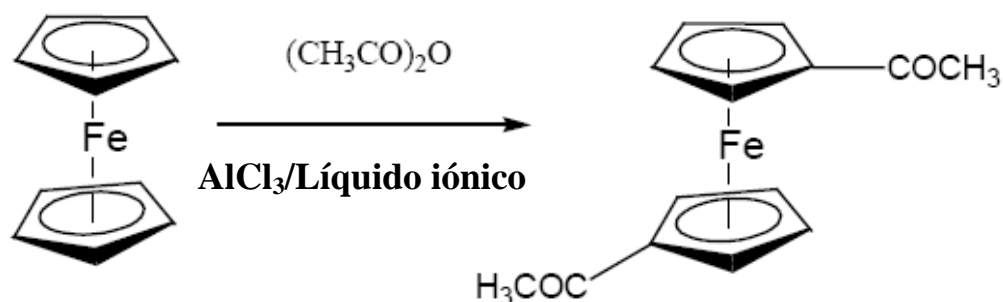


Figura 25. Obtención del diacetilferroceno a partir del ferroceno en un líquido iónico como medio de reacción y catalizador

3.5 Síntesis del poli-(1-ferrocenil-3-metil,2-propen-1-ona) (FA)

El polímero fue sintetizado mediante el procedimiento típico de una condensación aldólica disolviendo en un matraz bola de fondo plano 0.1 g (2.5 mmol) de NaOH con agitación en una mezcla de 15 mL de etanol/ H_2O 1:1 como medio de reacción; aparte, se disolvieron 0.1 g (0.37 mmol) de diacetilferroceno en 5 mL de THF. En seguida se agregó esta solución gota a gota con agitación constante al matraz bola. La mezcla final se mantuvo en agitación constante a 60°C por 25 minutos obteniéndose una solución de color verde oscuro.

La mezcla se agitó durante 30 minutos, enseguida se agregaron gota a gota 5 mL de HCl al 50% en agua destilada y se dejó nuevamente en agitación por 30 minutos a 60°C . Transcurrido el tiempo de reacción se dejó evaporar el solvente y

el sólido obtenido se lavó 5 veces con etanol y se secó en un horno a 60°C (figura 26).

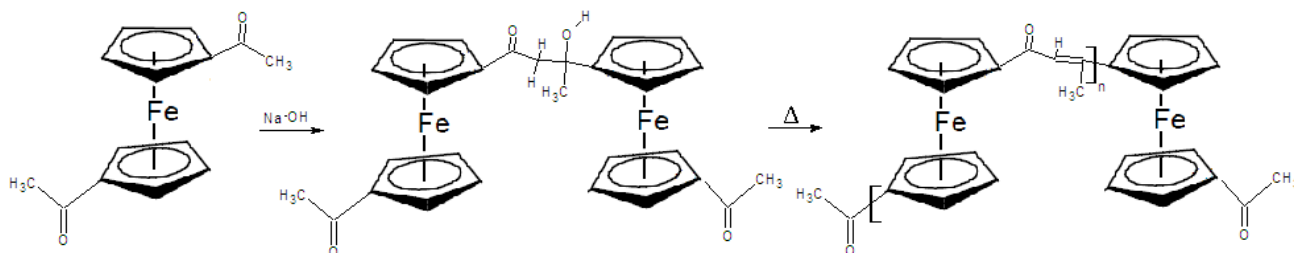


Figura 26. Síntesis por condensación aldólica del poli-(1-ferrocenil-3-metil,2propeno-1-ona) (FA)

Los productos de reacción fueron caracterizados en cuanto sus propiedades estructurales ($^1\text{HRMN}$ y FTIR), optoelectrónicas (U.V. – Vis) y electroquímicas.

3.6 Métodos de análisis

3.6.1 Caracterización estructural

3.6.1.1 Espectroscopía por infrarrojo.

La espectroscopía de infrarrojo es una de las más eficaces técnicas espectroscópicas aplicadas a la caracterización interfacial. Se basa en el análisis de la información vibracional de una muestra cuando sobre ella se hace incidir un haz de luz infrarroja.

Según la estructura que presente la molécula, lineal o angular, existen varios tipos fundamentales de vibración (Figura 27). Entre estos modos fundamentales cabe destacar las vibraciones de tensión (cambian las longitudes de los enlaces), las vibraciones de flexión en el plano (cambian los ángulos de enlace) y las vibraciones de flexión fuera del plano (un átomo oscila a través del plano definido por al menos tres átomos vecinos).

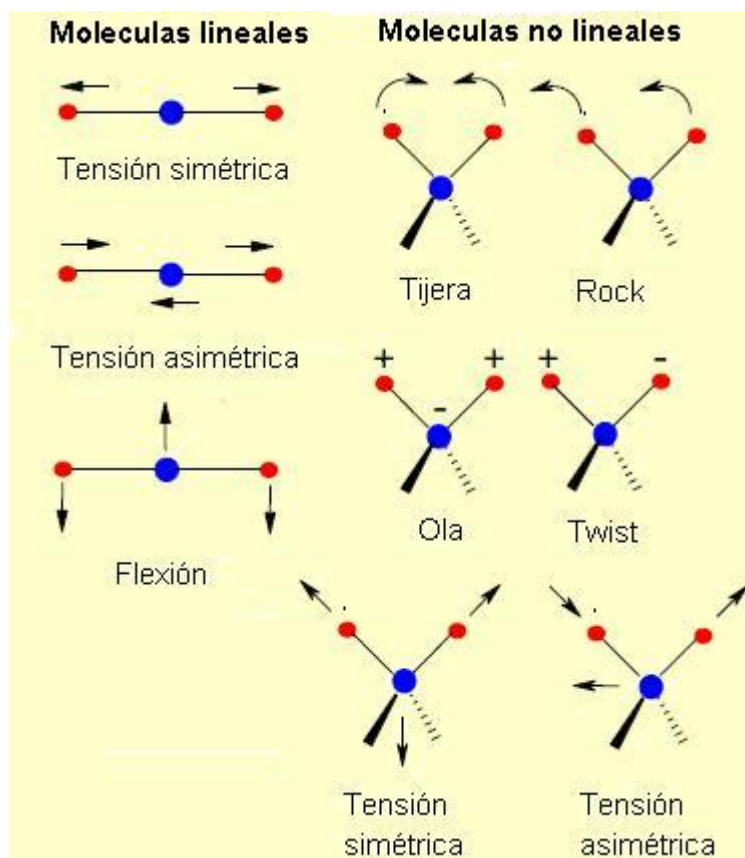


Figura 27. Tipos de vibraciones moleculares para moléculas lineales y no lineales.

La región infrarroja se suele dividir en tres regiones: el infrarrojo cercano, el infrarrojo medio y el infrarrojo lejano. El IR cercano comprende de 13000 a 4000 cm^{-1} y es de considerable utilidad en la determinación cuantitativa de ciertas especies como los hidrocarburos de bajo peso molecular. El infrarrojo medio, que abarca de 4000 a 400 cm^{-1} , es la región más utilizada que emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión, y en la que se centra este estudio. Finalmente el infrarrojo lejano, que engloba de 400 a 10 cm^{-1} y tiene como principal utilidad la determinación de estructuras de especies inorgánicas y organometálicas.

La parte fundamental del análisis de la información vibracional consiste en la aplicación de una operación matemática como es la transformada de Fourier a la señal (interferograma) que llega al detector. El procesado de la señal da como resultado un espectro que representa la fracción de radiación infrarroja absorbida (%A) o transmitida (%T) en función de la energía de vibración (expresada en término de frecuencia o número de onda). Esta energía de vibración es característica de cada enlace químico, con lo que se facilita la identificación de especies que tengan modos de vibración activos en el rango del infrarrojo.

Una de las técnicas más popular de manipulación de las muestras sólidas es la formación de pastillas de KBr. Las sales de haluros tienen la propiedad de fluir en frío, por lo cual cuando se presiona suficientemente este material finamente pulverizado, presenta alta transmitancia que lo hace transparente en el visible. Al usar esta técnica se mezcla a fondo la muestra, finamente pulverizada,

con aproximadamente 100 mg de polvo de bromuro de potasio. Posteriormente se presiona la mezcla con una prensa entre 700 y 1000 kg/cm² hasta obtener un disco transparente. A continuación, el disco se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su examen espectroscópico.

En la investigación desarrollada este método se utilizó con el objetivo de identificar las bandas de absorción correspondientes a los grupos funcionales de cada uno de los constituyentes del material, así como los corrimientos de banda debidos a las interacciones entre ellos. Se llevó a cabo en un equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum, en un intervalo de número de onda correspondiente al infrarrojo medio, entre 4000 y 600 cm⁻¹ (figura 28).



Fig. 28 Equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum.

3.6.1.2 Resonancia Magnética Nuclear ^1H

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias, aproximadamente de 4 a 900 MHz, por parte de un núcleo magnéticamente activo, orientado en el seno de un campo magnético externo (B_0) que provoca un cambio de orientación en el momento magnético nuclear inducido hacia un estado de mayor energía. Los núcleos susceptibles de sufrir esta absorción magnética son todos aquellos que posean un momento de spin total distinto de 0 como es el caso de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{35}Cl y ^{37}Cl .

Cuando un analito se coloca en un campo magnético los núcleos con spin positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía llamado estado de spin α , mientras que los núcleos con spin negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de spin β . La diferencia de energía entre los dos estados de spin α y β , depende de la intensidad del campo aplicado. Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia habrá entre los dos estados.

Si se irradia brevemente un compuesto orgánico por un impulso intenso de radiación en la región de radiofrecuencias del espectro electromagnético, los núcleos en el estado del spin α son promovidos al estado de spin β . Cuando estos

núcleos regresan a su estado de energía inicial, emiten señales cuya frecuencia está en función de la diferencia de energía (ΔE) entre ambos estados. El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias contra la intensidad, esto es lo que llamamos espectro RMN.

La energía de una transmisión RMN, también denominada desplazamiento químico (δ), depende de la intensidad del campo magnético total (B), éste se ve afectado tanto por la intensidad del campo magnético externo (B_0) como por la intensidad del campo magnético local (B_t), que se opone al campo magnético externo ($B=B_0-B_t$). El campo local está influenciado por la densidad electrónica existente en el entorno químico del núcleo, es decir, depende de los electrones presentes en sus proximidades. Así, si existe una gran densidad electrónica en las inmediaciones del núcleo, éste se encuentra apantallado, disminuyendo la intensidad efectiva del campo magnético externo y, por tanto aparece la señal de RMN a desplazamientos químicos pequeños (región denominada de campos altos).

Si por el contrario, en el entorno del núcleo existe un grupo electronegativo que disminuye su densidad electrónica, éste se encuentra desapantallado, y por lo tanto, el campo que experimenta el núcleo es mayor que en el caso anterior, observándose la señal de RMN a mayores desplazamientos (desplazamientos a campos bajos). El desplazamiento químico se expresa en términos relativos

medidos frente a un patrón interno que en RMN de ^1H es el tetrametisilano (TMS) cuyo δ se toma como 0. Todos los desplazamientos son el resultado de la diferencia entre la transición medida y la correspondiente al patrón interno. Núcleos equivalentes van a presentar el mismo desplazamiento químico.

En este trabajo, el análisis por resonancia magnética nuclear fue realizado con el objetivo de determinar los grupos funcionales existentes de las muestras sintetizadas. Se usó un espectrómetro de resonancia magnética nuclear con capacidad de trabajar con diferentes núcleos, especialmente ^1H y ^{13}C , el equipo es de marca Jeol, de 14.7 teslas de intensidad de campo y una frecuencia de 500 MHz para protón (figura 29).



Figura 29. Espectrómetro de Resonancia Magnético Nuclear

3.6.2 Caracterización optoelectrónica

3.6.2.1 Espectroscopía de ultravioleta visible.

La espectroscopía de absorción ultravioleta-visible (UV-vis) se basa en la medida de la atenuación que sufre un haz de luz después de atravesar una muestra (modo de transmisión) o después de reflejarse sobre la superficie de la muestra (modo de reflexión). Esta atenuación se debe a la absorción de la radiación por parte de la muestra promoviendo el paso de un electrón desde un orbital molecular fundamental a un orbital excitado.

Todos los compuestos orgánicos son capaces de absorber radiación electromagnética porque todos contienen electrones de valencia que pueden ser excitados a niveles de energía superiores. La absorción de la radiación visible y ultravioleta de longitud de onda larga está restringida a un número limitado de grupos funcionales (llamados cromóforos) que contienen electrones de valencia con energías de excitación relativamente bajas.

La diferencia de energía existente entre los orbitales del electrón excitado depende las longitudes de onda a absorber. Los enlaces sigma (σ) son muy estables y los electrones situados en estos enlaces no se ven afectados por longitudes de onda mayores de 200 nm. Sin embargo, los electrones en enlaces π están menos sujetos a la fuerza de atracción del núcleo atómico, por lo tanto

pueden ser excitados más fácilmente que los electrones situados en orbitales σ , promoviéndose a orbitales de mayor energía.

Una molécula con un doble enlace contiene dos orbitales π : el π enlazante y el π^* antienlazante. En el estado fundamental dos electrones están en el orbital molecular de menor energía π y ninguno en el orbital molecular antienlazante π^* . Cuando la molécula es irradiada con luz ultravioleta se produce una absorción de energía que provoca la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. La longitud de onda absorbida depende de la conjugación del polímero.

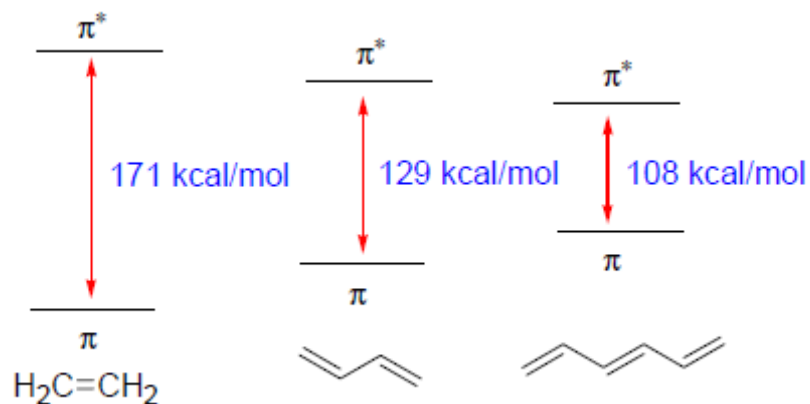


Figura 30. Diferencias de energía en transiciones electrónicas del etileno, butadieno y hexatrieno.

Cuanto mayor es la conjugación de un polieno, menor es la energía necesaria para provocar la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$, debido a la menor diferencia de energía entre el orbital HOMO y el LUMO (figura 30).

El análisis por espectroscopía de absorción ultravioleta se realizó en el intervalo de longitud de onda de 600 a 250 nm, en un equipo Perkin Elmer modelo Lambda 35 (figura 31).



Figura 31 Equipo de UV- vis marca Perkin Elmer, modelo Lambda 35

3.6.3 Caracterización electroquímica

3.6.3.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica (VC) es una herramienta para la identificación y estudio de los mecanismos y de las velocidades de los procesos de oxidación/reducción. A partir del barrido lineal del potencial en función del tiempo y de la corriente asociada a este barrido (ciclovoltamperometría) es posible identificar los procesos redox, detectar reacciones químicas acopladas, estimar velocidades de reacción, tanto en la superficie del electrodo como en solución, y

hasta es posible identificar fenómenos de adsorción, por las variaciones de corriente asociadas al comportamiento faradaico. En la Figura 32 se muestra la forma en la que puede variarse el potencial aplicado al electrodo de trabajo en función del tiempo.

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "velocidad de barrido". Los parámetros importantes en un voltamperograma cíclico son: el potencial de pico catódico E_{pc} , el potencial de pico anódico E_{pa} , la corriente de pico catódica i_{pc} y la corriente de pico anódica i_{pa} (figura 31).

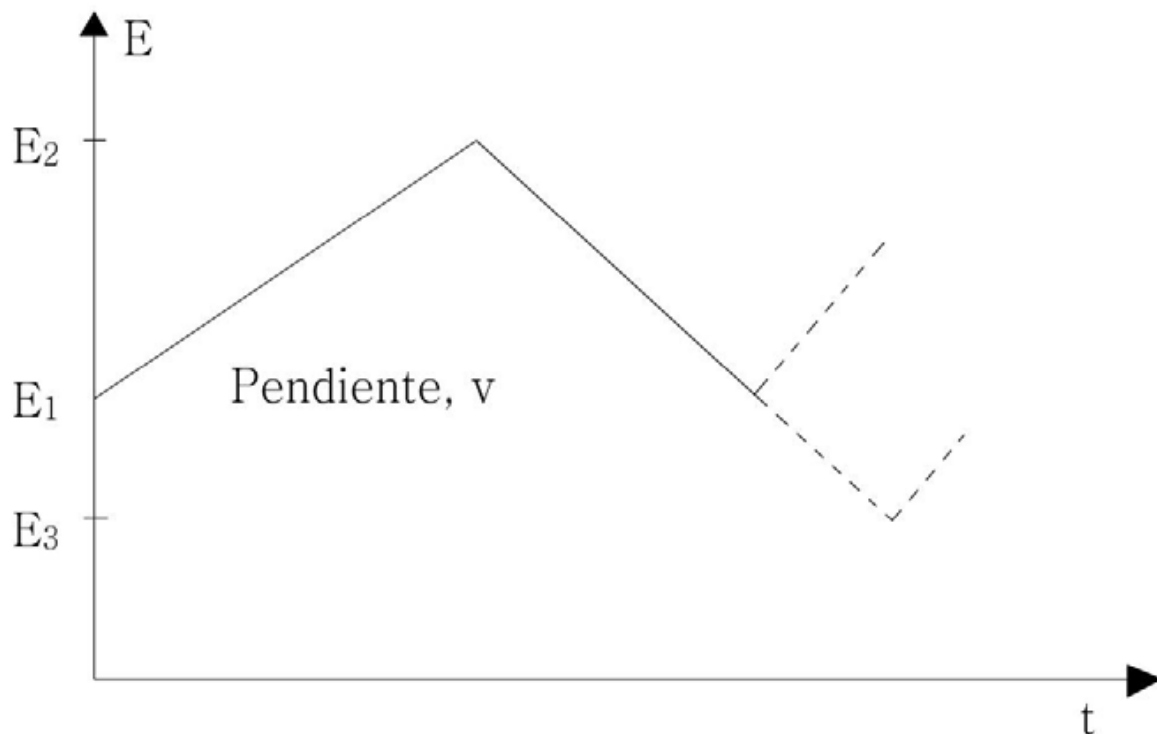


Figura 32. Perfil de potencial en función del tiempo para voltametría cíclica.

En el marco del análisis de la curva i vs E , la corriente depende del control cinético y difusional, observándose un incremento de la misma a medida que el sobrepotencial aumenta, llegando a una corriente pico cuando la reacción comienza a estar controlada por difusión. Esta corriente pico es un parámetro característico de la voltametría.

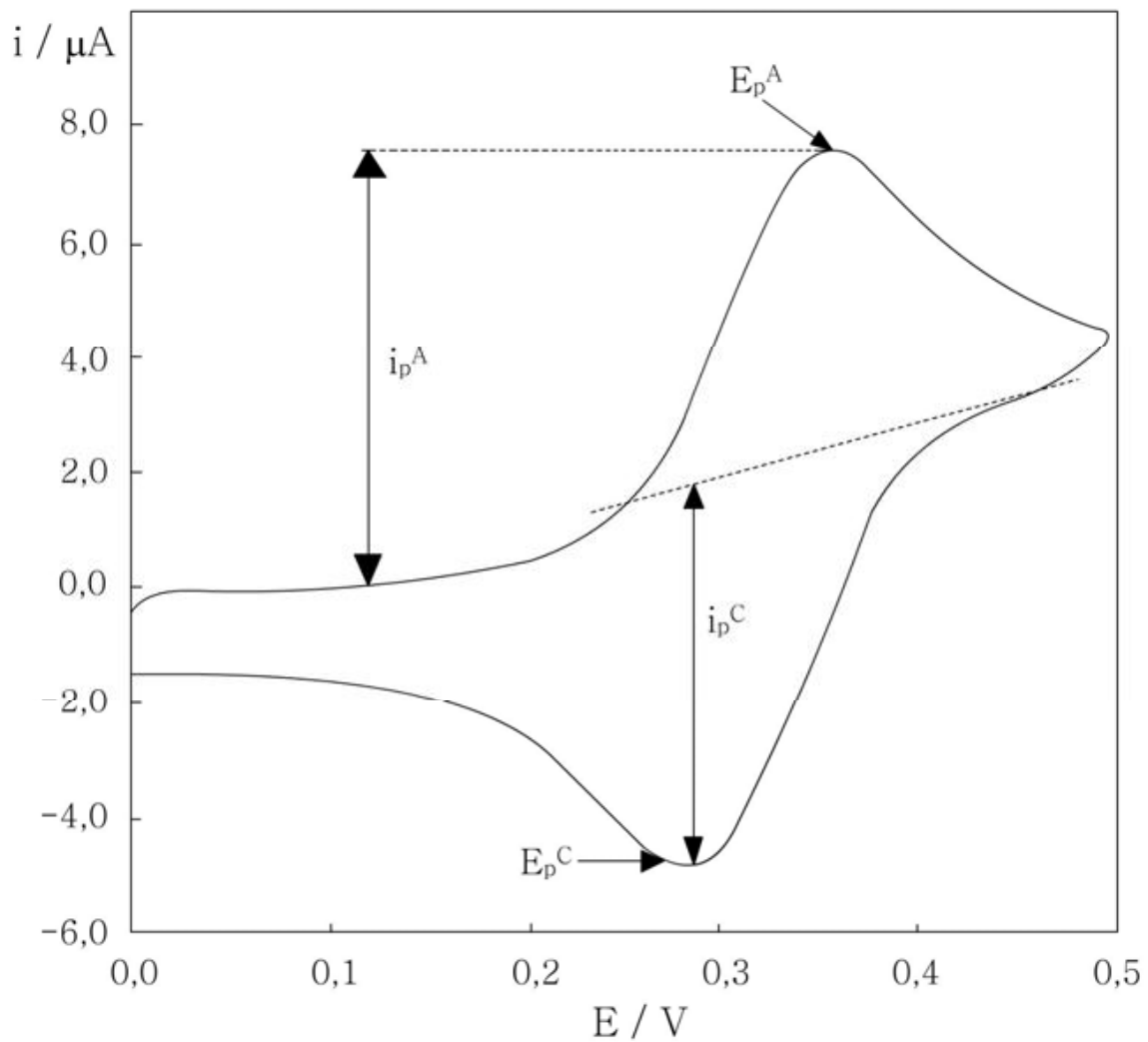


Figura 33 . Voltametría cíclica para un proceso reversible.

En la figura 33 se observa el voltamperograma cíclico obtenido para una reacción reversible de transferencia de 1 e-, donde la especie electroquímica se encuentra en la solución. Si se aplica un cambio de potencial a través del intervalo donde se produce la reacción de oxidación ($R \rightarrow O$), la oxidación de R en la superficie se ve favorecida y por lo tanto la densidad de corriente anódica aumenta. Como la concentración superficial de la especie electroquímica se mantiene en cero, con el tiempo el flujo hacia la superficie disminuye, lo mismo que la densidad de corriente, presentando una diferencia de corriente.

Para el barrido de vuelta, la reacción de transferencia electrónica en el electrodo es $O \rightarrow R$, por lo tanto la corriente cambiará su signo, presentando una diferencia, en un proceso similar al descrito anteriormente.

Para este proyecto se desea analizar la variación de la corriente con el tiempo, pero, dado que el potencial cambia continuamente con el tiempo, es más ilustrativo analizar cómo es la respuesta en un gráfico corriente-potencial, donde el potencial se mide en función de un electrodo que no reaccione y solo sirva de referencia, para ello es necesario emplear un sistema de tres electrodos, uno de trabajo, uno de referencia y uno auxiliar. Como electrodo de trabajo se utilizó una película de polímero depositada mediante spin coating sobre carbón vítreo. El electrodo de referencia fue Ag. Como contraelectrodo se usó un espiral de platino y como electrolito soporte 1-Butil-3-metilimidazol- tetrafluoroborato al 0.1 M disuelto en acetonitrilo.

3.6.3.2 Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia es una técnica para estudiar sistemas y procesos electroquímicos. Frente a otras técnicas, presenta la ventaja de que no es destructiva y puede usarse para investigar procesos tanto en el seno de la disolución como en la interfase con constantes de tiempo del orden de minutos hasta microsegundos.

La técnica de EIS consiste en la aplicación al analito de un voltaje sinusoidal de (CA) $V(t)$ de amplitud V_0 y frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ (siendo f la frecuencia de la señal en Hz):

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t)$$

y en la medición de la respuesta del material, que será la corriente alterna $I(t)$ de amplitud I_0 de la misma frecuencia ω .

$$I(t) = I_0 \text{Sen}(\omega t + \theta)$$

donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente (ángulo de fase) que se presenta en todos los sistemas que no son puramente resistivos.

La impedancia se define de manera análoga a la resistencia en el caso de un circuito de corriente continua como:

$$Z = \frac{V_t}{I_t}$$

y a partir de esta definición se observa que la impedancia tiene magnitud $Z_0 = \frac{V_0}{I_0}$ y una fase θ , en notación compleja tiene la forma:

$$Z = Z_0 (\cos \theta + j \operatorname{sen} \theta) = Z' + jZ''$$

donde $j = \sqrt{-1}$ y Z' es la parte real y Z'' es la parte imaginaria.

De esta manera, el formalismo de la impedancia compleja permite presentar los resultados de las mediciones en tres diferentes gráficas comunes:

- La gráfica de Nyquist de impedancia real contra la imaginaria,
- La gráfica de Bode del módulo de la impedancia en función de la frecuencia
- La gráfica del ángulo de fase en función de la frecuencia

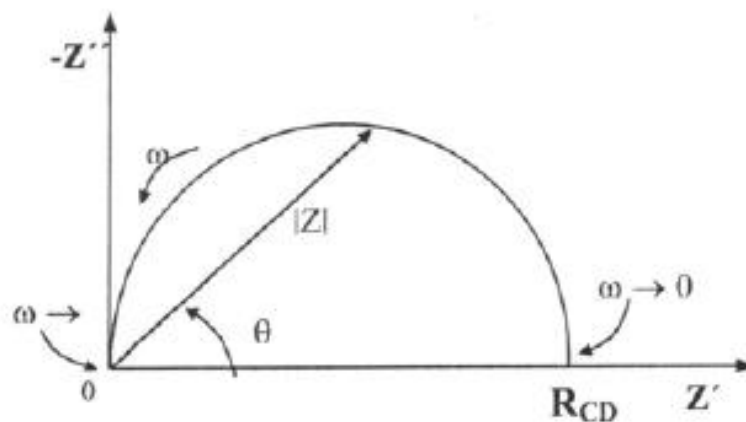


Figura 34 Diagrama de Nyquist de impedancia.

Los diagramas de Nyquist son los más usados en la identificación de los fenómenos electroquímicos (figura 34).

Tanto el análisis por voltamperometría cíclica como la espectroscopía de impedancia fueron realizados en un multipotenciostato Marca Biologic VMP3 Serie 0182 que genera la frecuencia y analiza las señales de respuesta (figura 35).

El rango de frecuencia al cual fue sometida la prueba fue de 200 KHz – 100 mHz, el voltaje DC fue de ± 0.2 mV con respecto al circuito abierto.

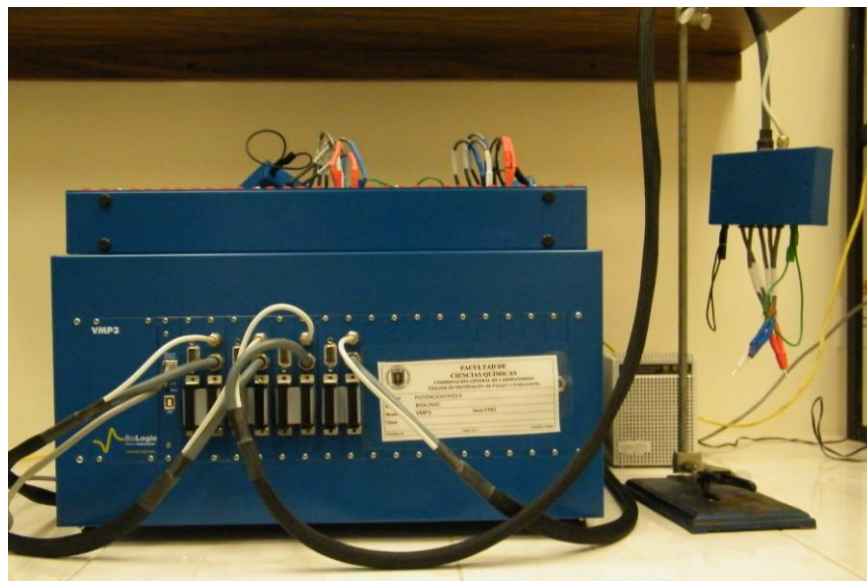


Figura 35. Potenciostato Marca Biologic

Capítulo 4

4.1 Caracterización estructural

4.1.1 Espectroscopía de infrarrojo

4.1.1.1 Caracterización por FTIR del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) y Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona)

La figura 36 muestra los espectros FTIR correspondientes al 2,5 tiofendicarboxialdehído puro, así como del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) (TA) y del Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona) (TH) (incisos a, b y c respectivamente). Las principales bandas de absorción asociadas a los enlaces C-H aromático, C-H alifático, estiramiento C=C y C=S, deformación C-H aromático fuera del plano y C=O del grupo carbonilo que caracterizan su estructura se reportan en la tabla I.

A 3092 cm^{-1} aparece una banda de absorción correspondiente a las vibraciones del enlace C-H aromático, la banda de absorción correspondiente a enlace C-H alifático aparece a 2800 cm^{-1} , ésta última mostrando mayor absorción para el TH, correspondientes al sistema $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ en la estructura polimérica, La banda de absorción a 756 cm^{-1} , asociada a la deformación fuera del plano del enlace C-H aromático, disminuye, confirmando la reacción en las posiciones α de los aldehídos.

Resultados y Discusión

Por otro lado, aparecen las absorciones características de polienos conjugados a 1617 cm^{-1} para el TA y 1609 cm^{-1} para el TH (enlaces C=C) que confirman la presencia de una cadena polimérica con enlaces dobles conjugados.

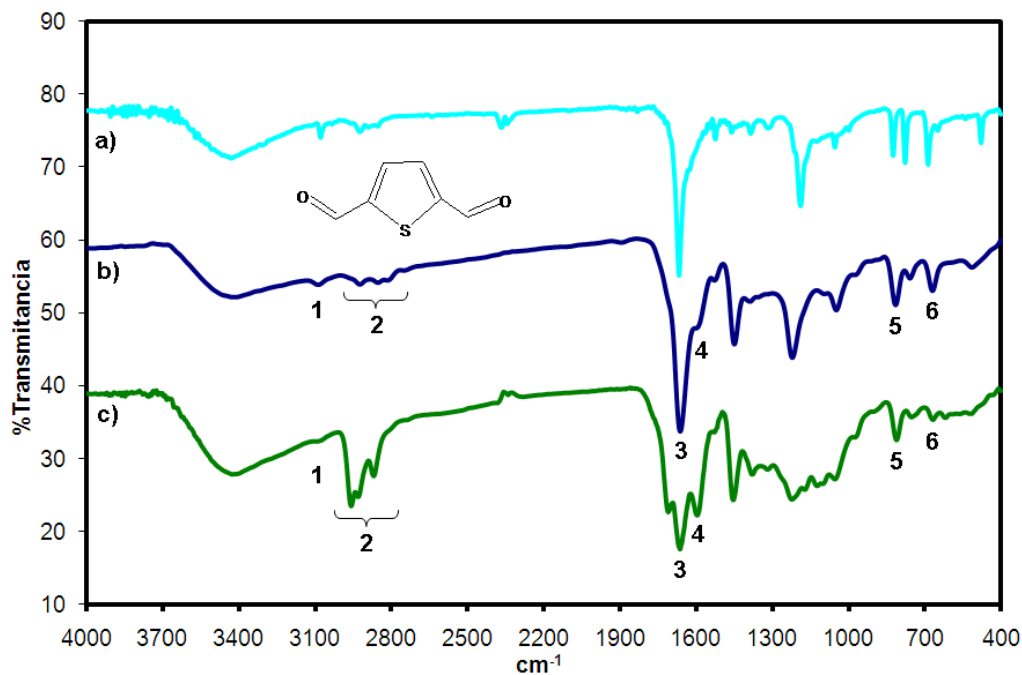


Figura 36. Espectros de infrarrojo de los productos de reacción correspondientes a: a) Tiofendicarboxialdehído; b) TA; c) TH.

Tabla I. Principales bandas de absorción de ambos productos de condensación aldólica.

Señal	Vibración	Número de onda (cm^{-1})	
		b)	c)
1	Hidrógenos sobre doble enlace (=C-H)	3123	3129
2	Metilos / metilenos (C-H)	2962-2859	2966-2898
3	Carbonilo (C=O)	1760	1676
4	Dobles enlaces (C=C) dienos conjugados	1617	1609
5	Anillo aromático (deformación fuera del plano)	822	824
6	Enlace C-S (estiramiento)	1251, 787-679	1260, 795-688

Los espectros correspondientes a las reacciones corroboran los grupos funcionales esperados, cómo la presencia de vibraciones correspondientes a hidrógenos unidos a carbonos con dobles enlaces y a dobles enlaces entre carbono – carbono, además de la ausencia de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo terciarios a 1800 cm^{-1} , lo cual nos indica que la deshidratación (figura 37) se llevó a cabo, sin embargo, existe humedad debido a que son higroscópicas como lo indica el pico observado a 3400 cm^{-1} .

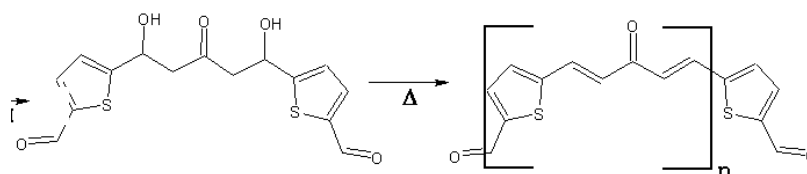


Figura 37. Reacción de deshidratación del TA.

4.1.1.2 Caracterización por FTIR del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

Los espectros FTIR del diacetylferroceno puro y el Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona) se muestran en la figura 38, reportándose las principales bandas que caracterizan su estructura en la tabla II.

Las vibraciones correspondientes a los hidrógenos en posición cis sobre el carbono del doble enlace aromático aparecen a 3096 cm^{-1} y las correspondientes a los metilos y metilenos del anillo a 2944 cm^{-1} . La banda de absorción de los

Resultados y Discusión

grupos carbonilo de las cetonas se observa a 1723 cm^{-1} , además de las absorciones características de los polienos conjugados a 1675 cm^{-1} , una señal fuerte aparece a 840 cm^{-1} confirmando la presencia de dobles enlaces conjugados a lo largo de la cadena polimérica.

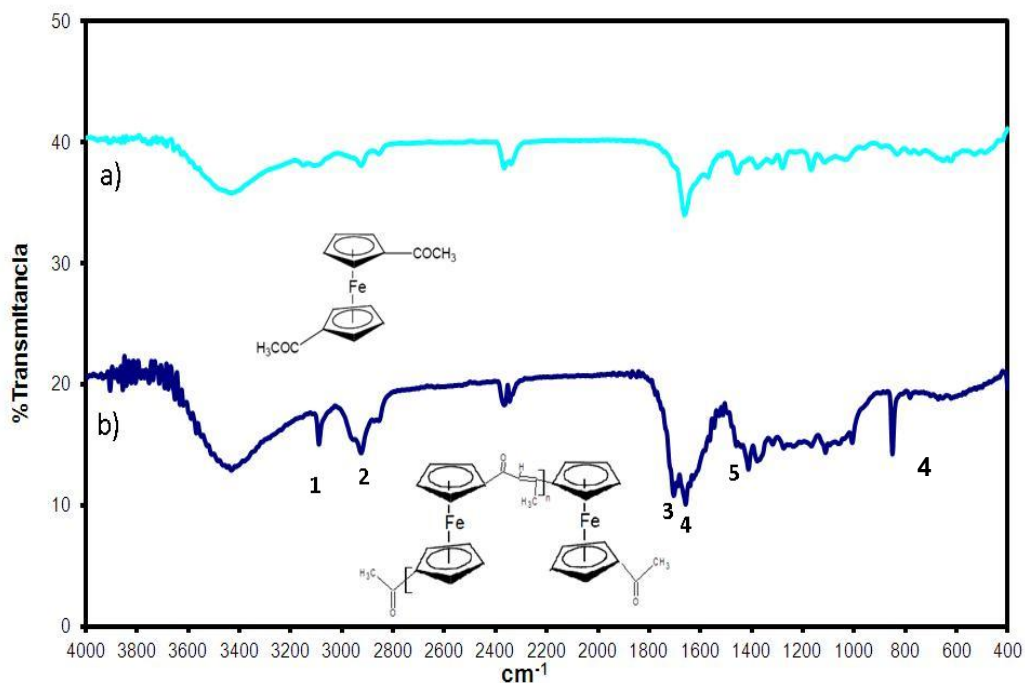


Figura 38. Espectros de infrarrojo de los productos de reacción correspondientes a: a) diacetilferroceno puro; b) FrA

Tabla II. Principales bandas de absorción del producto del FrA.

		Número de onda (cm^{-1})
Señal	Vibración	b)
1	Hidrógenos sobre doble enlace (=C-H)	3096
2	Metilos / metilenos (C-H)	2944
3	Carbonilo (C=O)	1723
4	Dobles enlaces (C=C)	1675, 840
5	Anillo aromático	1467

4.1.2 Resonancia Magnética Nuclear ^1H

4.1.2.1 Caracterización por RMN del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) y del Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona)

La figura 39 muestra el espectro de resonancia magnética nuclear del producto de condensación aldólica en condiciones alcalinas entre el 2,5, tiofendicarboxialdehído y la acetona (TA), mostrando señales anchas debido a un incremento en el peso molecular. En 10 ppm se puede observar un pico característico de los protones del grupo aldehído, alrededor de 7.9 y 7.2 ppm se observan dos picos pertenecientes al grupo aromático del tiofeno, es correspondiente a 7.9 ppm y puede ser asignada al protón más cercano al aldehído debido a que su ambiente electrónico se encuentra influenciado por este grupo; por otra parte, la señal en 7.2 ppm pertenece al protón más cercano a los grupos vinilos, la cual también puede atribuirse al protón vinílico sobrelapado con esta misma señal.

En 2.5, 2.3 y 2.2 ppm se observan tres pequeños picos posiblemente asociados al protón del carbón unido al grupo enol producto de una deshidratación incompleta, como se observó en el análisis de infrarrojo.

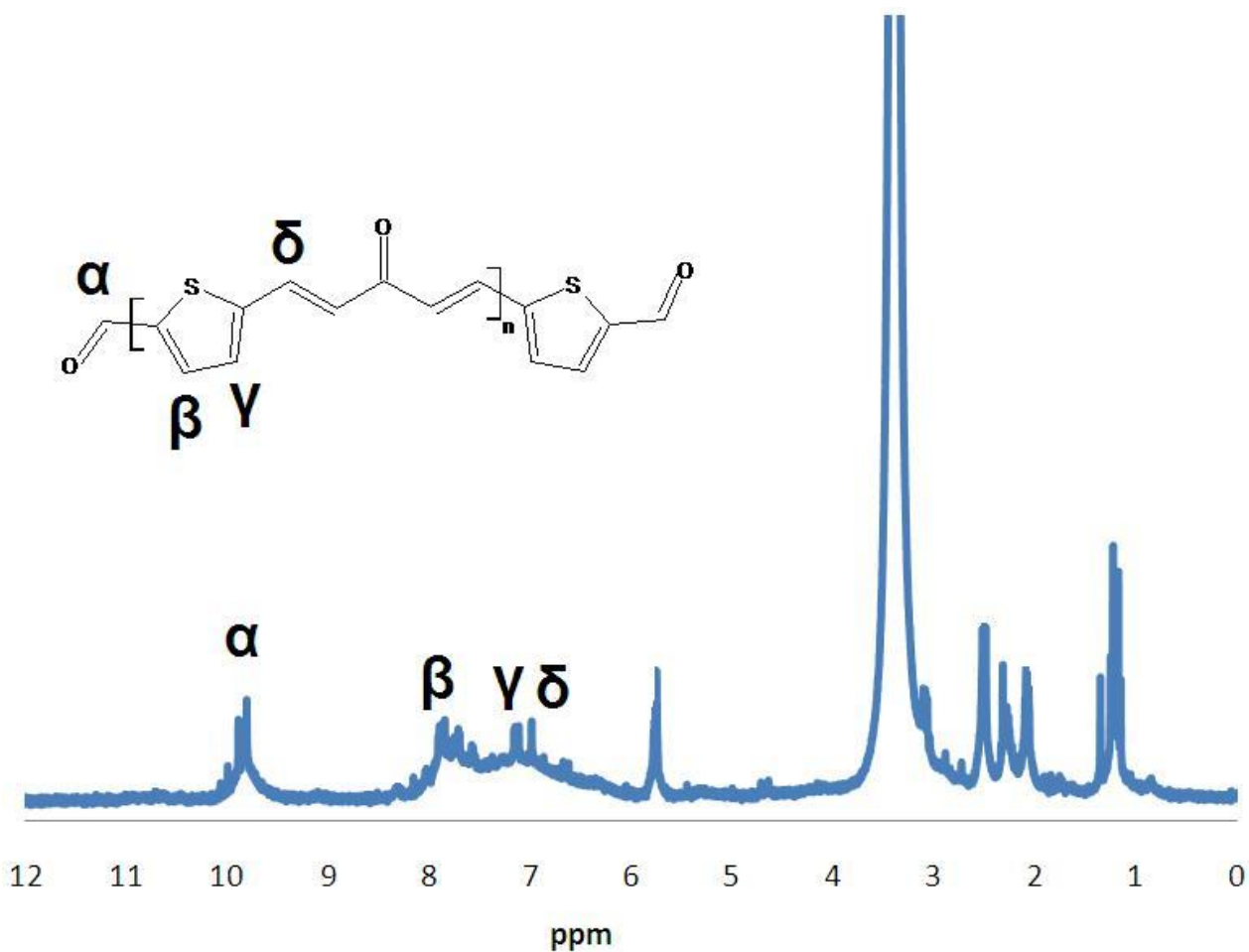


Figura 39. Espectro de resonancia magnética nuclear del TA

La figura 40 muestra el espectro correspondiente al producto de reacción entre 2,5, tiodicarbóxialdehído y la 2-hexanona (TH), mostrando picos característicos de un polímero. En 10 ppm se puede observar una señal ancha característica de los protones del grupo aldehído, alrededor de 7.6 y 7 ppm se observan dos señales pertenecientes al grupo aromático del tiofeno, el pico a 7.6 ppm puede ser asignado al protón mas cercano al aldehído debido a que su ambiente electrónico se encuentra influenciado por este grupo; por otra parte, el

Resultados y Discusión

pico en 7 ppm pertenece al protón mas cercano a los grupos vinilos, la cual también puede atribuirse al protón vinílico sobrelapado con esta misma señal.

En 4.8 y 4 ppm se observan dos pequeños picos que pueden ser asociados a los dos protones correspondientes tanto al grupo enol producto de una deshidratación incompleta como al protón del carbón unido a él.

En el intervalo de 2.6 a 0.9 ppm se observan las bandas asociadas los metilenos y metilos de la cadena alifática correspondiente a la 2 hexanona.

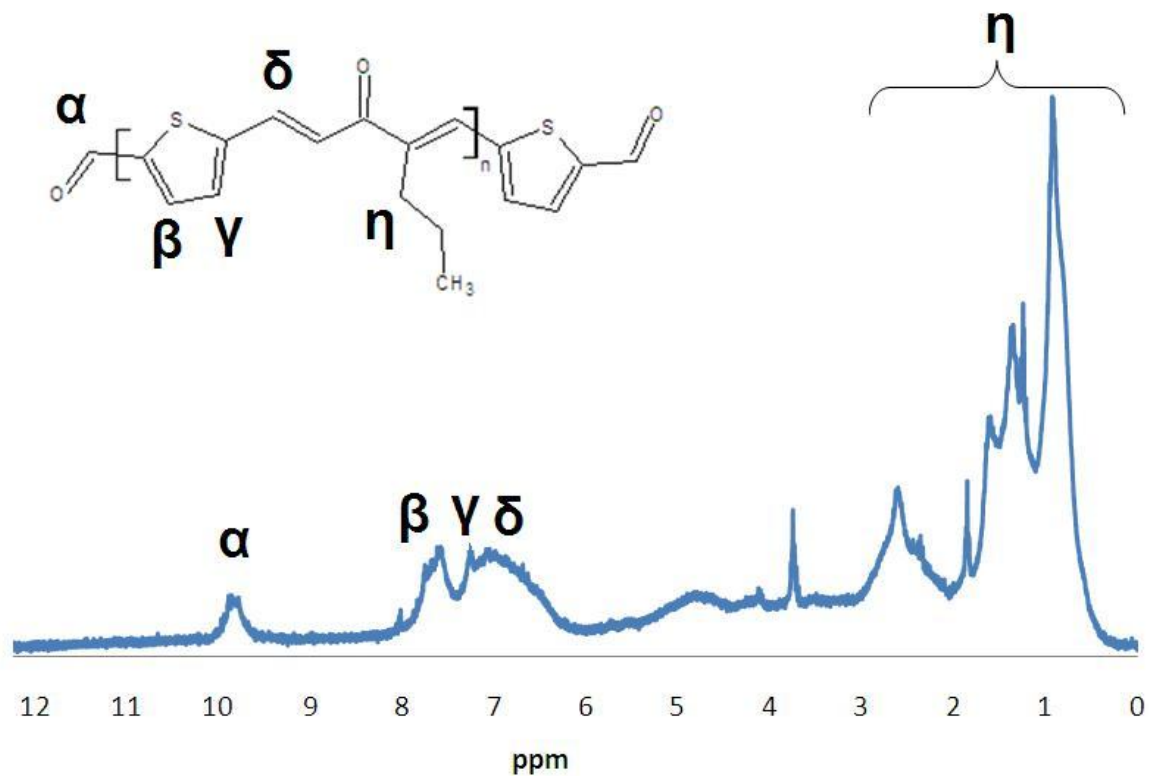


Figura 40. Espectro de resonancia magnética nuclear del TH.

4.1.2.2 Caracterización por RMN del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

La figura 41 muestra el espectro de resonancia magnética nuclear del producto de condensación aldólica en condiciones alcalinas del diacetilferroceno. En 6.5 ppm se observa un pico que se atribuye al protón más cercano al grupo vinílico, a 4.2 ppm se encuentra la señal correspondiente a los grupos aromáticos del ferroceno.

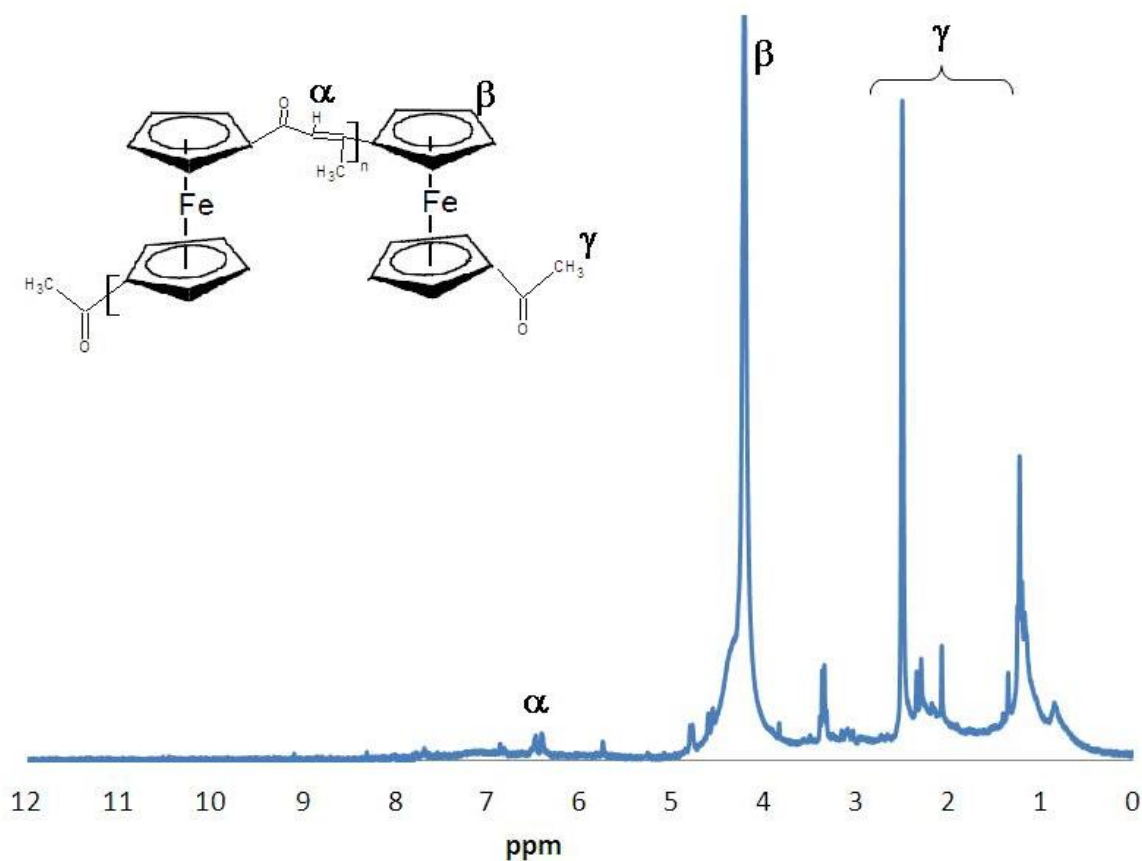


Figura 41. Espectro de resonancia magnética nuclear del FA.

Los picos atribuidos al grupo metilo de la cetona se encuentra en el intervalo de 2.1 a 2.5 ppm. Alrededor de 4.9, 3.5 y 1.4 se observan las señales correspondientes a los grupos hidroxilo, metilo y protones del etanol que se utilizó como solvente.

4.2 Caracterización Optoelectrónica

4.2.1 Espectroscopía U.V – Vis

Las absorciones más intensas en los espectros ultravioleta de las cetonas son las que resultan de las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Como con los alquenos, esas absorciones se pueden observar sólo si el doble enlace del carbonilo está conjugado con otro doble enlace. Un doble enlace conjugado más aumenta el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ en unos 30 nm.

Hay una banda más de absorciones en los espectros ultravioleta de las cetonas que resulta de la promoción de uno de los electrones no enlazantes en el oxígeno a un orbital π^* antienlazante. Esta transición implica una menor cantidad de energía que la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, porque el electrón promovido deja un orbital no enlazante (n) que tiene mayor energía que el orbital π enlazante.

4.2.1.1 Caracterización por espectroscopía UV-Vis del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) y Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona)

Los espectros de absorción para los productos de reacción del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) y Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona) se muestran en la figura 42 y 43, respectivamente, donde la absorbancia a longitudes de onda mayores obedece a la ecuación 1 según el modelo de Davis-Mott y Tauc⁵⁸.

$$\alpha = C(h\nu - E_{opt})^r$$

ecuación 1

Donde E_{opt} es el band gap óptico y r es el índice característico del tipo de transición óptica, el cual tiene un valor de $\frac{1}{2}$ para transiciones directas, 1 para materiales no metálicos y 2 para transiciones indirectas.

El espectro UV- Vis fue obtenido en disolución de tetrahidrofurano (THF). El espectro de absorción muestra el doble pico característico de un copolímero donador/receptor (figura 42 inciso a)). Donde es posible apreciar una banda a 300 nm asociada a la transición $\pi-\pi^*$ y una banda a 345 nm que es asociada a la transición $n-\pi^*$ ^{59,60,61}. Realizando un análisis de datos de la absorción para determinar el mecanismo de transición óptica predominante y graficando los

Resultados y Discusión

valores de energía para transición directa (figura 42 y 43 incisos b), se obtienen los valores del “band gap” óptico mediante el método de la pendiente para el TA y TH. Las magnitudes del ancho de banda prohibida son indicativos de que se tienen polímeros semiconductores (tabla III).

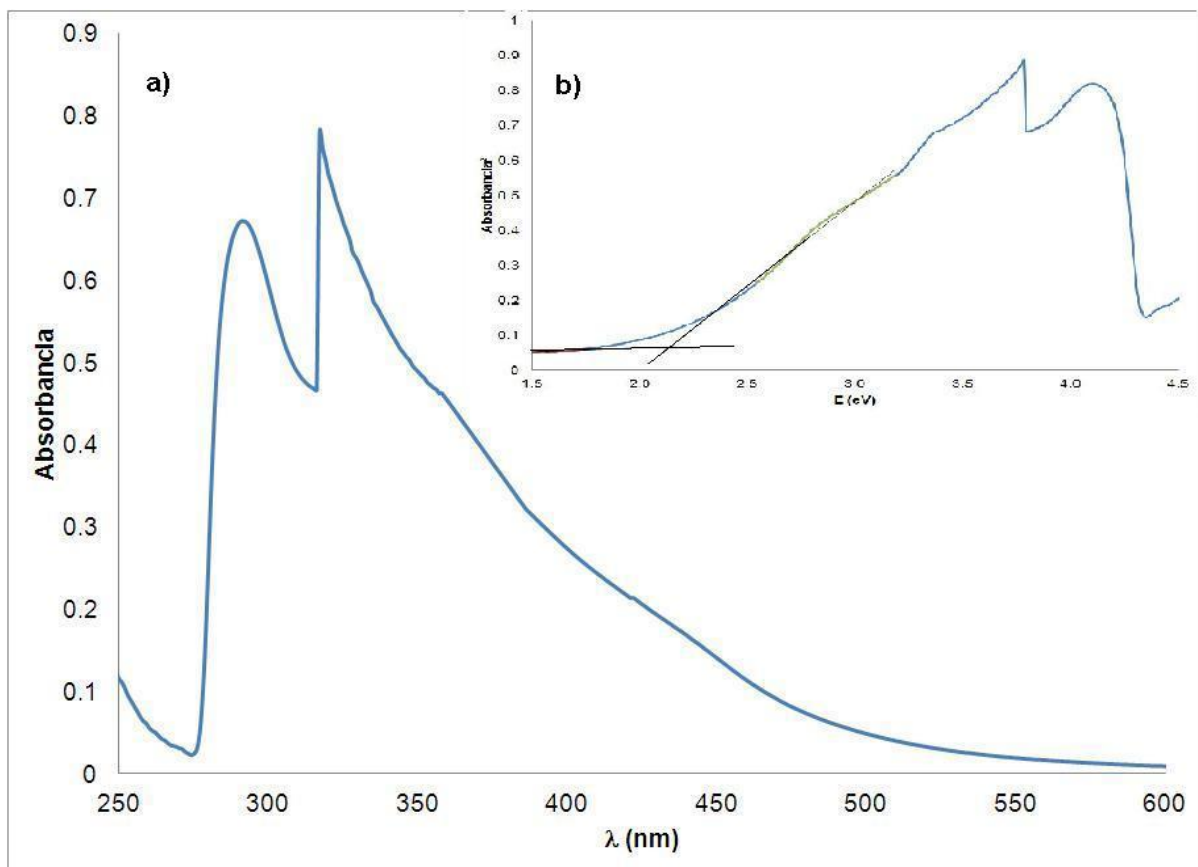


Figura 42. a) Espectro de absorción UV.- Vis del TA, b) en función de la energía (eV)

Una diferencia entre los dobles enlaces del carbonilo y de un alqueno es el momento dipolar grande del grupo carbonilo. El oxígeno es más electronegativo que el carbono y los electrones enlazantes no están compartidos por igual. En

especial, los electrones π sujetos con menos fuerza son atraídos con más intensidad hacia el átomo de oxígeno, dando a las cetonas momentos dipolares mayores que la mayor parte de los halogenuros de alquilo y éteres.

Tabla III. Valores de “band gap” para ambos productos de reacción del tiofendicarboxialdehído.

	Band gap (eV)
Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona)	2.18
Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona)	2.36

4.2.1.2 Caracterización por espectroscopía UV-Vis del Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona)

El espectro UV- Vis fue obtenido en disolución de tetrahidrofurano (THF) (figura 41). A diferencia del espectro correspondiente al Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona), el espectro del Uv-Vis del Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona) muestra un pico ancho de absorción, a 340 nm, que corresponde a la estructura conjugada del politiofeno. Esta conjugación afecta directamente la transición $\pi-\pi^*$ que aparece como un máximo en el espectro de absorción^{62,63}.

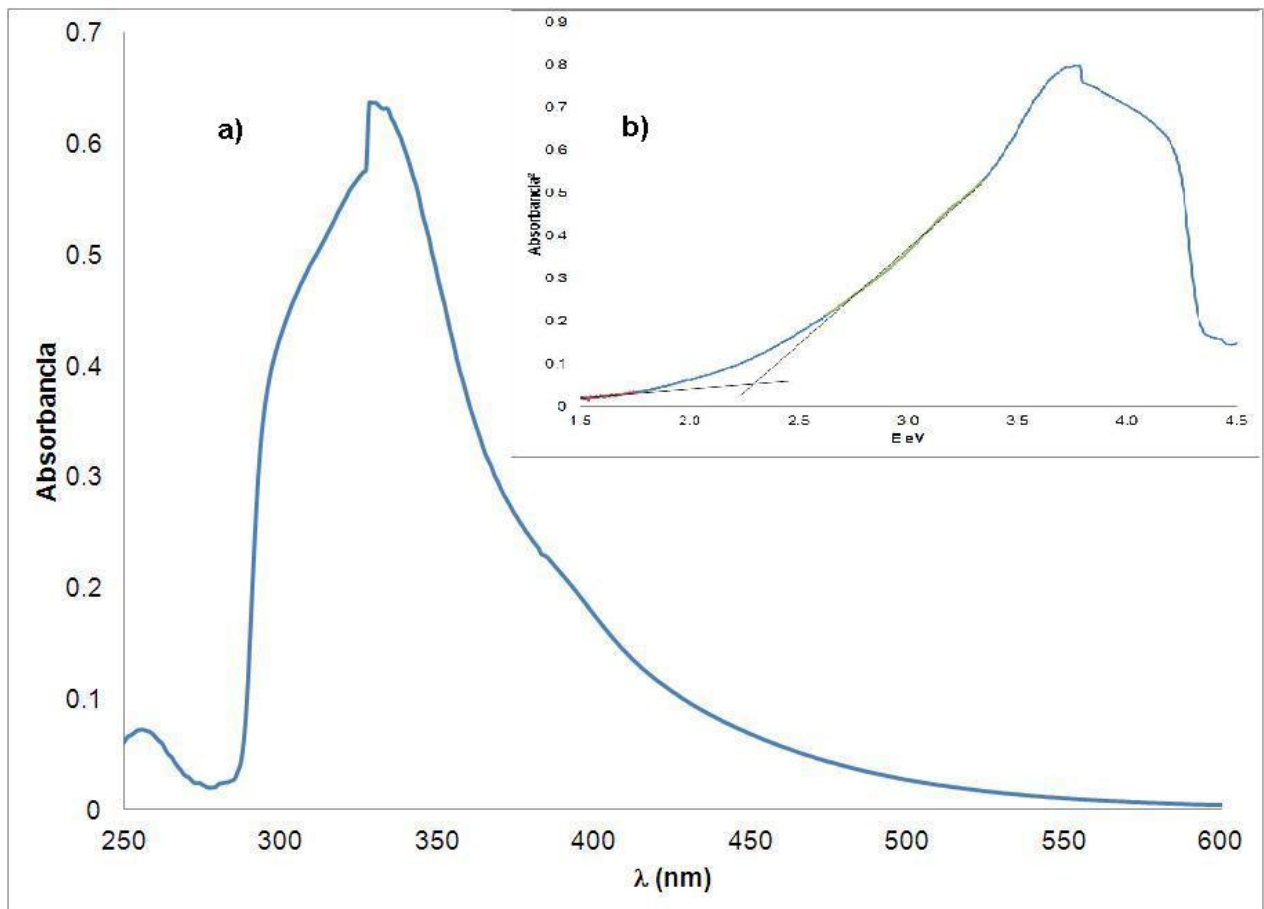


Figura 43 a) Espectro UV- Vis del TH, b) en función de la energía (eV)

4.2.1.3 Caracterización por espectroscopía UV-Vis del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

El espectro de UV-Vis correspondiente al Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona) se muestra en la figura 44. Graficando los valores de energía para transición directa, se obtienen los valores de “band gap” óptico mediante el método de la pendiente (figura 44 b), reportándose el valor en la tabla IV.

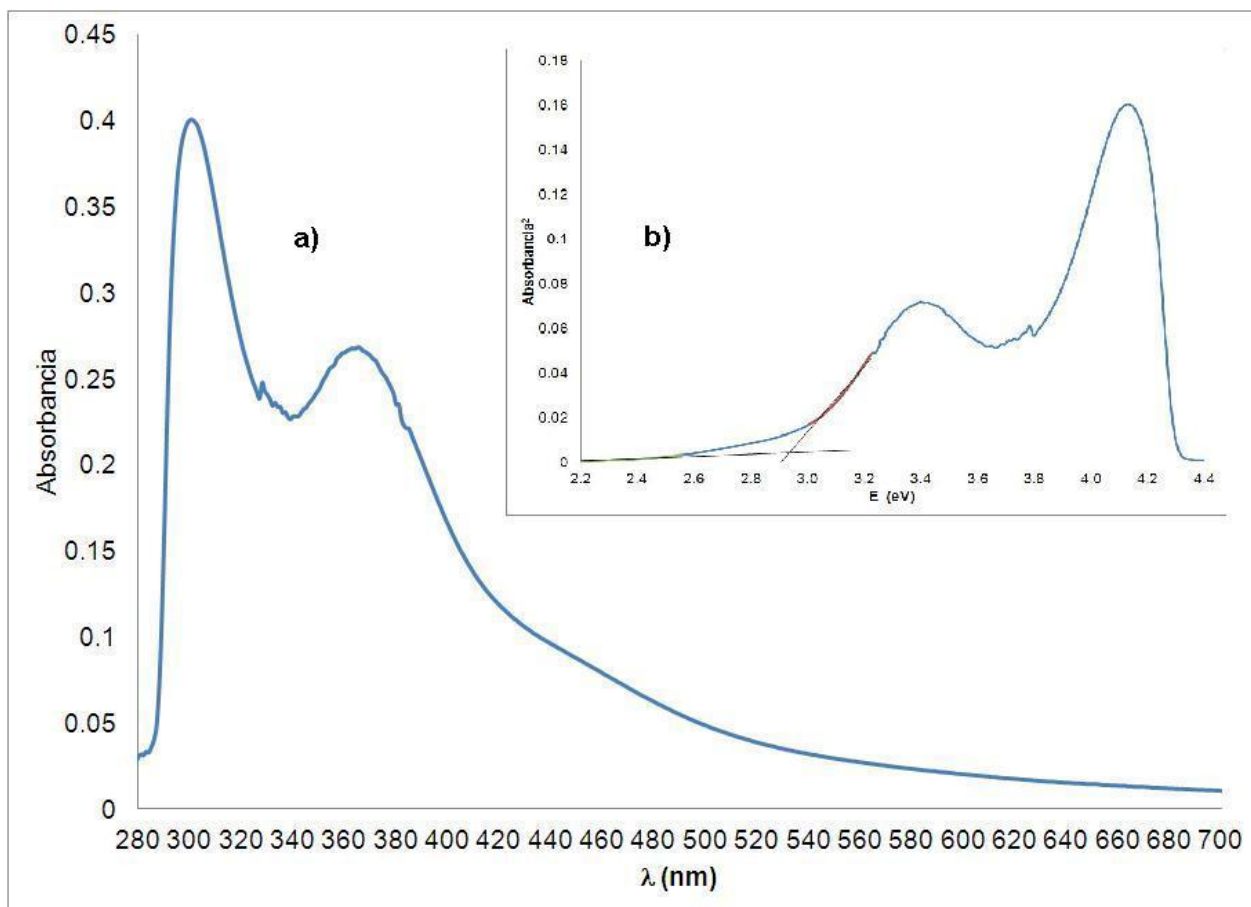


Figura 44. Espectro de absorción UV- Vis del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

El espectro muestra una banda intensa entre 300-320 nm asociada a una transición $\pi - \pi^*$, tal y como se produce en otros compuestos derivados del ferroceno monosustituido descritos en la bibliografía ⁶⁴. La presencia de una banda más débil en torno a 340-400 nm podría asociarse a una transferencia de carga metal – ligando en la estructura del ferroceno.

Tabla IV. Valor de band gap para el producto de reacción del diacetilferroceno.

	Band gap (eV)
Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2- propen-1-ona)	2.85

4.3 Caracterización electroquímica

4.3.1 Voltametría cíclica

La metodología utilizada para realizar los barridos potenciodinámicos ha sido descrita en la literatura ^{65,66}. Como electrodo de trabajo se utilizó el polímero sintetizado depositado en carbón vítreo. El electrodo de referencia fue Ag. Como contraelectrodo se usó una espiral de platino y como disolvente se utilizó acetonitrilo y como electrolito soporte 1-Butil-3-metilimidazol- tetrafluoroborato al 0.1 M.

La mayoría de los polímeros que han sido estudiados bajo la voltametría cíclica, exhiben la aparición de al menos dos picos de oxidación al realizar los barridos de potencial, estos son: el pico de oxidación que indica el potencial necesario para remover un electrón del sistema para formar un polarón, y el segundo pico que indica el potencial necesario para que el sistema gane un electrón y por consecuencia la formación de un bipolarón.

En base a estos voltagramas cíclicos se determinaron las energías de los orbitales HOMO y LUMO y por ende el ancho de banda prohibida o “band gap” los cuales se calcularon a partir de los potenciales. Para la determinación del band gap electroquímico (a diferencia del band gap óptico éste está controlado por la difusión de los iones y electrones) es necesario determinar en primer lugar los

valores de E_{onset} y E_{max} en los picos de oxidación y de reducción. E_{max} corresponde al valor de voltaje en el punto máximo del pico, y la E_{red} corresponde al valor de voltaje en el punto donde comienza el cambio de pendiente⁶⁷.

Los valores de voltaje se convertirán a unidades de eV según las ecuaciones siguientes:

Para picos de oxidación

$$HOMO_{\text{max}} = (E_{\text{ox max}} + 4.4) \text{ eV} \quad \text{Ecuación 2}$$

$$HOMO_{\text{onset}} = (E_{\text{ox onset}} + 4.4) \text{ eV} \quad \text{Ecuación 3}$$

Para picos de reducción

$$LUMO_{\text{max}} = (E_{\text{red max}} + 4.4) \quad \text{Ecuación 4}$$

$$LUMO_{\text{onset}} = (E_{\text{red onset}} + 4.4) \quad \text{Ecuación 5}$$

Finalmente se calcula el valor de $E_{\text{g max}}$ (ecuación 6), el cual corresponde al valor absoluto del band gap electroquímico

$$E_{\text{g máx}} = (LUMO_{\text{máx}} - HOMO_{\text{max}}) \quad \text{Ecuación 6}$$

4.3.1.1 Caracterización voltamperométrica del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) y del Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona).

El comportamiento electroquímico del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) se muestra en la figura 45. En ella es posible apreciar un pico de oxidación

Resultados y Discusión

asimétrico en el sentido catódico a 0.6 Volts y su par de reducción en el sentido anódico a -1.72 Volts correspondiente a los anillos del tiofeno. Esta molécula, debido a su simetría estructural, puede ser oxidada mediante un solo proceso, ya que los anillos poseen el átomo de azufre, rico en electrones. Además de que el grado de insaturación facilita la ganancia de electrones.

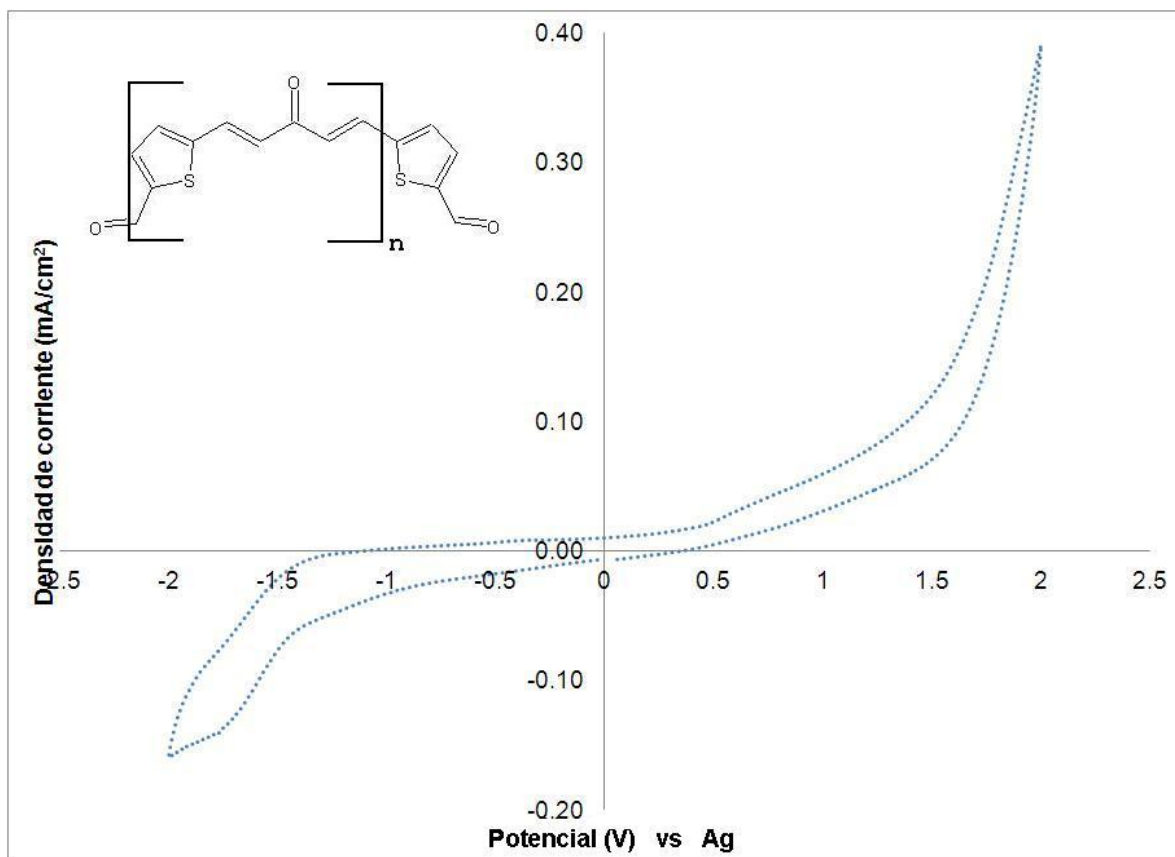
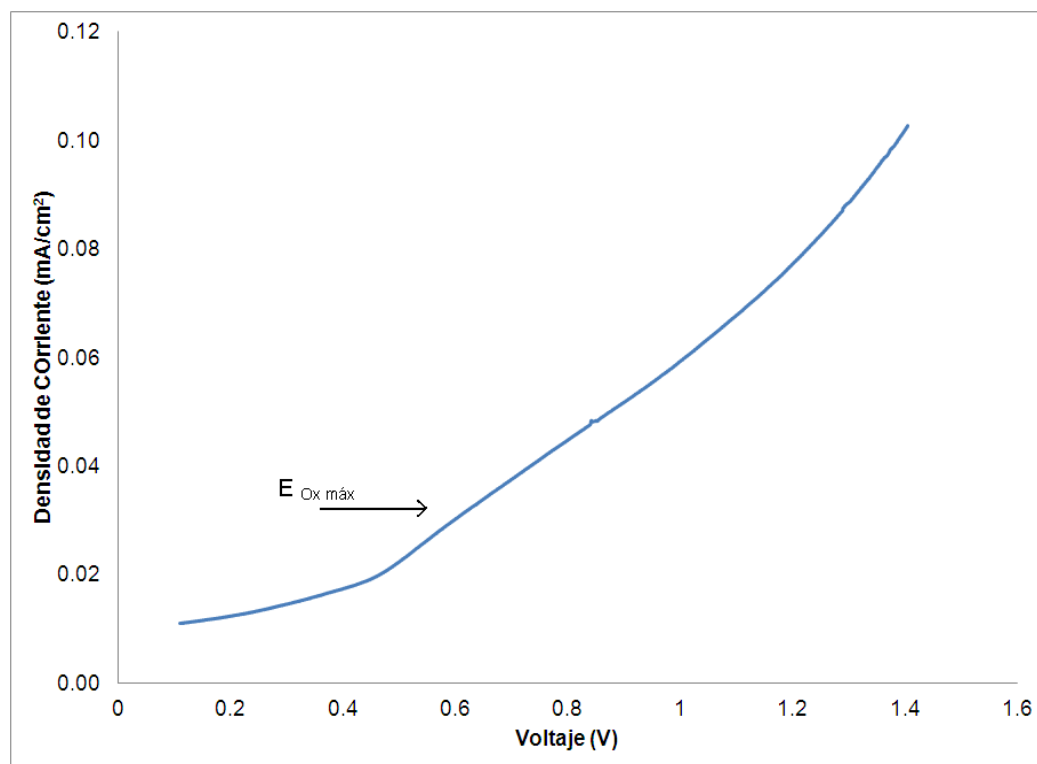


Figura 45 Voltograma cíclico correspondiente al TA

El cálculo del band gap electroquímico (tabla V) se realiza obteniendo los valores tanto del pico máximo de oxidación como el del reducción (figuras 46 y 47 respectivamente)

Tabla V. Determinación del band gap electroquímico del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona)

Máximo pico de oxidación	0.60 V
Máximo pico de reducción	-1.72 V
HOMO max	5.00 eV
LUMO max	4.40 eV
Eg max	2.32 eV

Figura. 46 Determinación de $E_{Ox\ max}$ para el pico de oxidación del TA

Resultados y Discusión

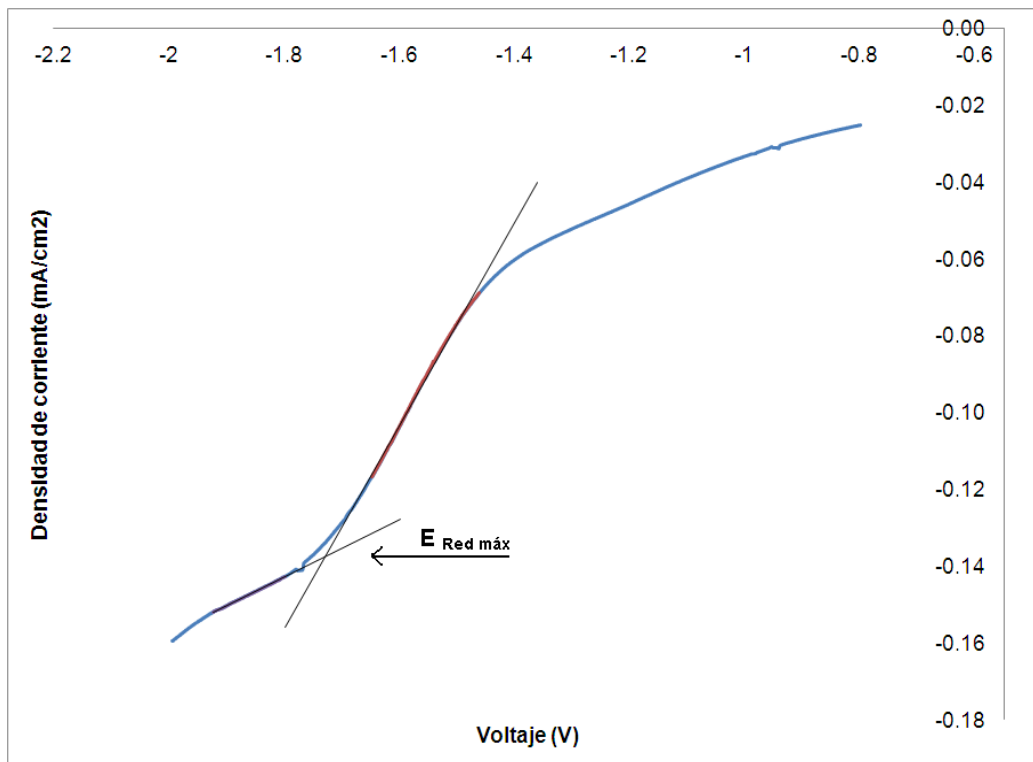


Figura 47. Determinación de $E_{\text{Red máx}}$ para el pico de oxidación del TA

El comportamiento electroquímico del Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadienona) se muestra en la figura 48. Como en la estructura anterior, se aprecia un pico de oxidación a 0.27 Volts y su par de reducción a -1.85 Volts correspondiente a los anillos del tiofeno. Sin embargo, no es posible observar el pico de oxidación, lo cual podría atribuirse a una oxidación incompleta en la estructura debido a la cadena alifática dentro de su estructura por lo que no es posible calcular el band gap electroquímico (figuras 49 y 50 respectivamente). Es importante hacer notar la disminución en la densidad de corriente como respuesta, lo cual se atribuye a un material más resistivo.

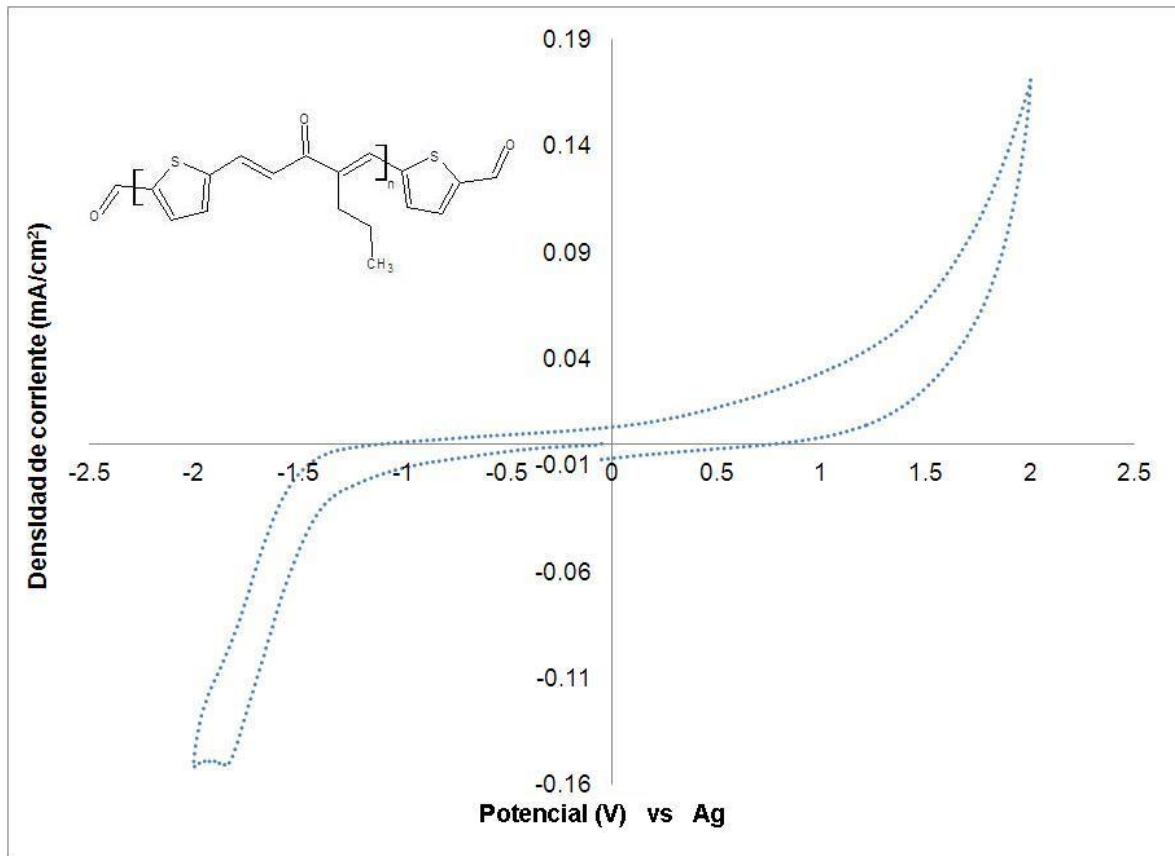


Figura 48 Voltograma cíclico correspondiente al TH

Tabla VI. Determinación del band gap electroquímico del Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona)

Máximo pico de oxidación	0.27 V
Máximo pico de reducción	-1.82 V
HOMO max	4.67 eV
LUMO max	2.57 eV
Eg max	2.09 eV

Resultados y Discusión

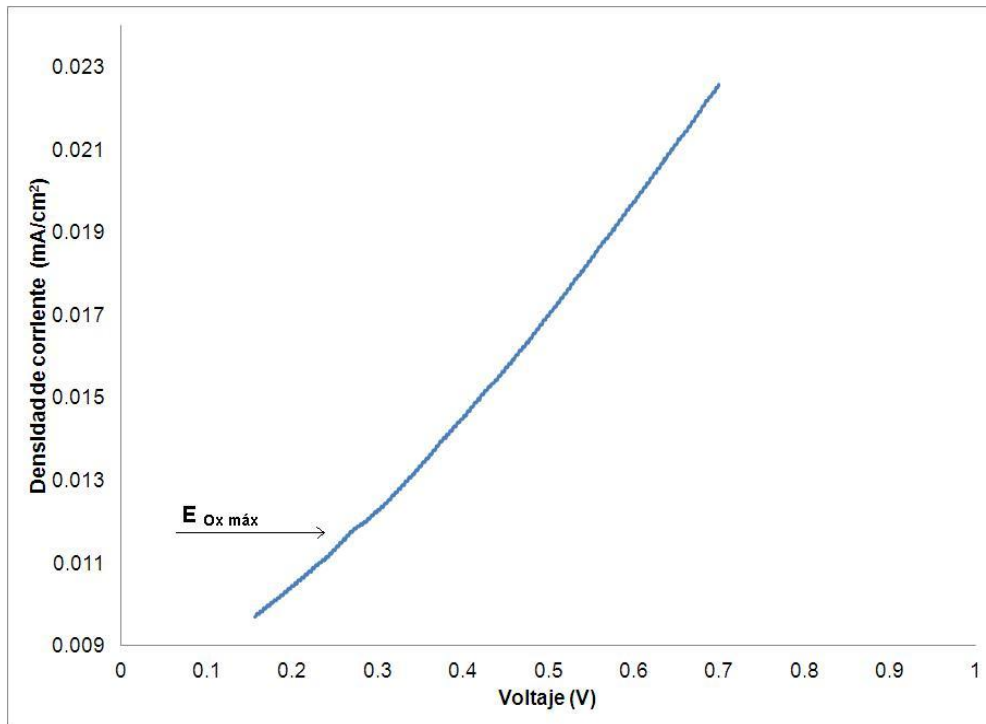


Figura 49 Determinación de E Ox max para el pico de oxidación del TH

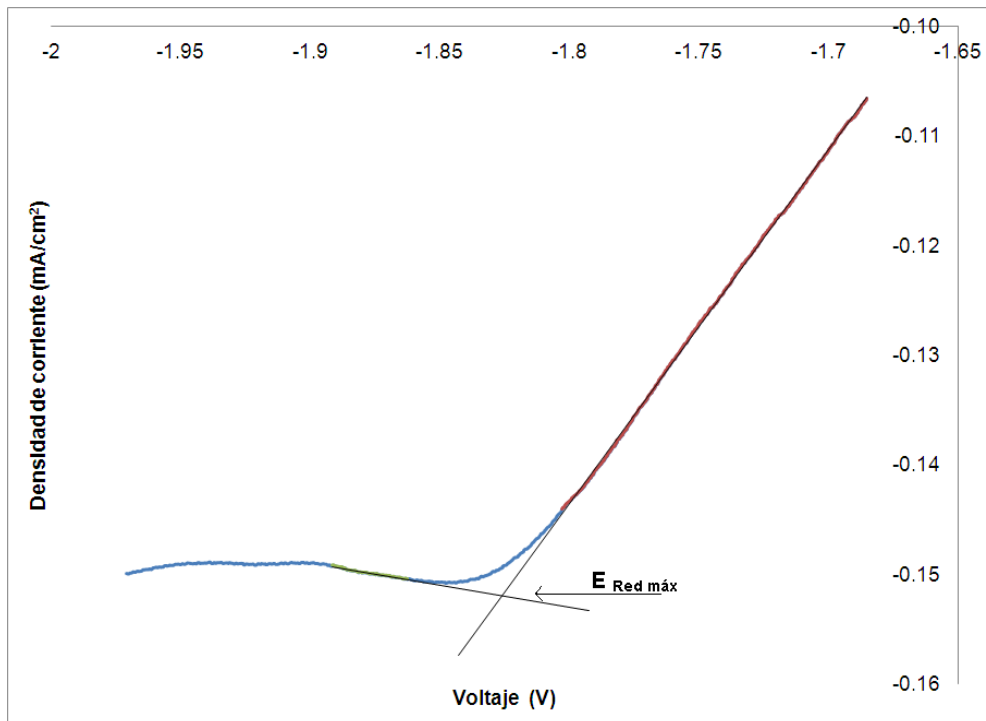
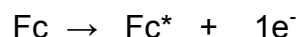


Figura 50 Determinación de E Red max para el pico de reducción del TH

4.3.1.2 Caracterización voltamperométrica del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

En el estudio voltamperométrico del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona) la curva es registrada aplicando un barrido de potencial desde $E = -2 \text{ V}$ hasta $E = 2 \text{ V}$ (figura 51) donde se invierte el sentido del barrido; el ciclo es concluido en el mismo potencial de inicio.

Cuando el barrido de potencial es iniciado en la dirección positiva, se observan dos señales de oxidación, por otra parte, cuando el barrido de potencial es en dirección negativa no se observa este comportamiento. En un primer proceso ocurre la oxidación del ferroceno al ion ferricinio por remoción de un electrón de su estructura:



El valor obtenido del pico catódico se presenta a 0.55 V / Fc-Fc^* y su correspondiente pico anódico a -1.41 V / Fc-Fc^* como un comportamiento electroquímico reversible. El segundo pico catódico a 1 V puede atribuirse al proceso de oxidación del grupo vinilo. Puede elucidarse en primera instancia que esta reacción resulte irreversible, sin embargo, estudios preliminares han demostrado que puede existir algún tipo de interacción entre los centros metálicos

Resultados y Discusión

de los ferrocenos. De no existir alguna interacción se observaría la aparición de una única onda reversible correspondiente a un proceso bielectrónico, o una onda más ancha de lo esperado, correspondiente a procesos monoelectrónicos muy similares, como puede observarse en el ancho del pico de reducción⁶⁴.

Un tercer pico catódico, podría hacer referencia al proceso de oxidación irreversible correspondiente al grupo vinílico.

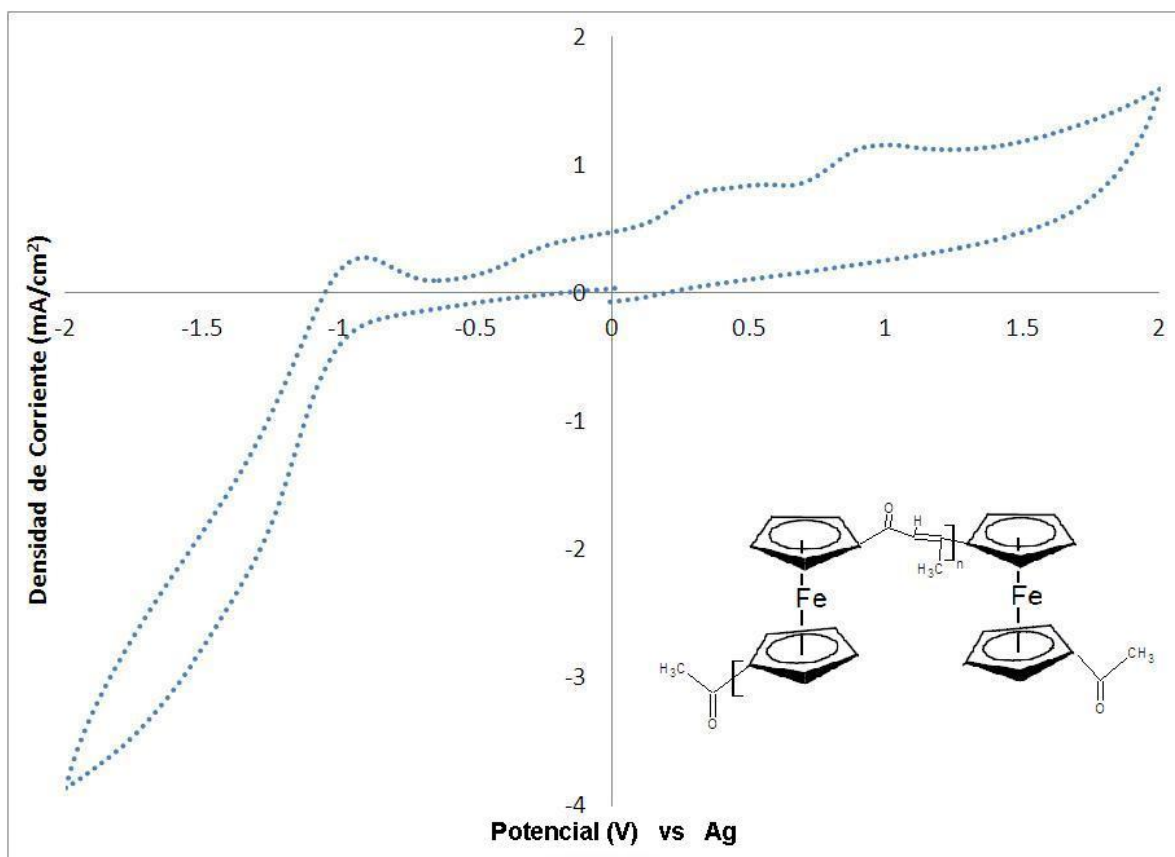


Figura 51 Voltograma cíclico correspondiente al Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

Resultados y Discusión

El cálculo del band gap electroquímico se realiza obteniendo los valores tanto del pico máximo de oxidación como del de reducción (figuras 52 y 53 respectivamente) y se reporta en la tabla VII.

Tabla VII. Determinación del band gap electroquímico del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

Máximo pico de oxidación ₁	0.55 V
Máximo pico de oxidación ₂	1.00 V
Máximo pico de reducción	-1.41 V
HOMO max	4.95 eV
LUMO max	2.99 eV
Eg max	1.96 eV

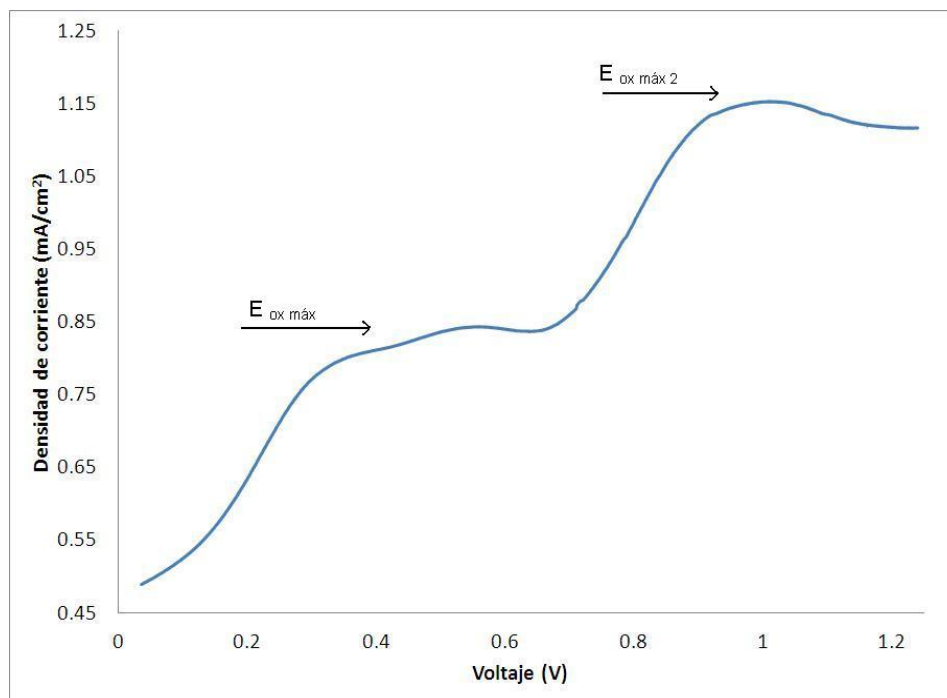


Figura 52 Determinación de E Ox max para el pico de oxidación del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

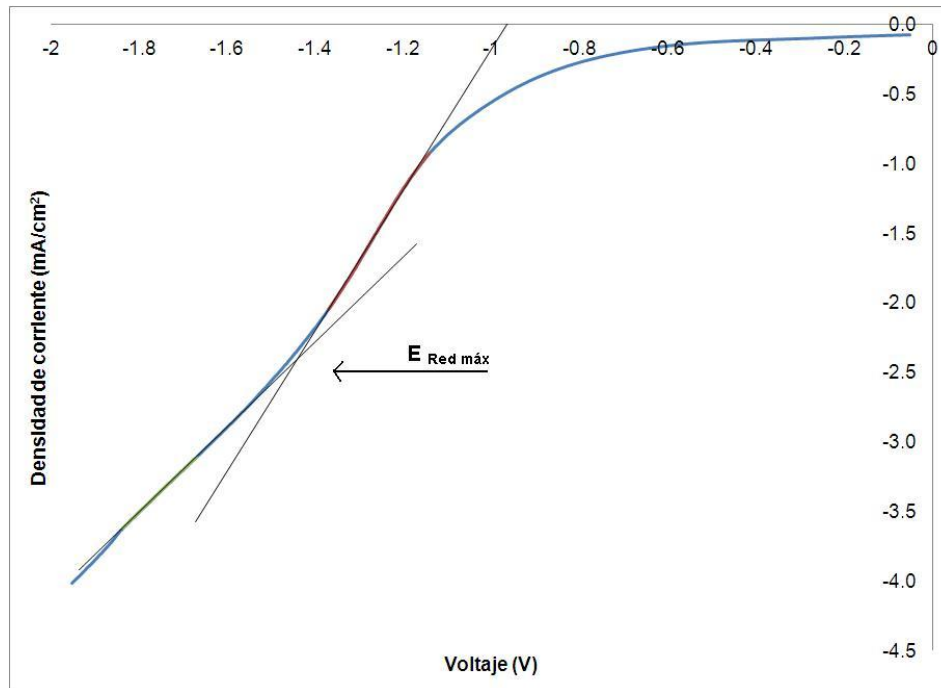


Figura 53 Determinación de E_{Red máx} para el pico de reducción del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

Es importante resaltar el aumento en la densidad de corriente, lo cual nos indica una mayor conductividad.

4.3.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El método EIS es una técnica desarrollada que permite un acceso más cómodo a los fenómenos electroquímicos de materiales e interfaces de electrodos conductores y nos permite determinar indirectamente su conductividad. Esta

Resultados y Discusión

técnica consiste en la aplicación a la muestra de interés de un voltaje sinusoidal (de CA) $V(t)$ de amplitud V_0 y frecuencia angular $\omega = 2\pi f$ (f es la frecuencia de la señal en Hz). Para obtener una modelización correcta de los datos medidos, se puede utilizar diagramas lineales, en casos poco estables. El diagrama más utilizado es el de Nyquist, que consiste en dibujar la parte imaginaria del módulo, Z'' en función de su parte real, Z' , la frecuencia no aparece explícitamente, sin embargo son muy útiles para obtener parámetros de los espectros de impedancia con arcos simples o múltiples en el plano complejo⁶⁸.

La conductividad fue calculada a partir de la resistencia eléctrica (ecuación 7), obtenida mediante el diagrama de Nyquist y las dimensiones de cada una de las muestras. En este caso deberíamos haber restado el valor de la resistencia de la solución, pero al ser más pequeña no influye en el orden de la resistencia eléctrica de nuestro material (ecuación 8).

$$\rho = \frac{RA}{L} \quad \text{Ecuación 7}$$

$$R = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Ecuación 8}$$

4.3.2.1 Caracterización por EIS del Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) y Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona)

Las figuras 54 y 55 muestran los diagramas de impedancia típicos obtenidos durante la caracterización electroquímica de la superficie de los electrodos de carbón vitreo recubierto con Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) (TA) y Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona) (TH), respectivamente.

Los espectros de EIS de ambas muestras de tiofeno indican un comportamiento electroquímico diferente, lo cual podría atribuirse al grupo funcional unido a la cadena. De esta manera, el espectro obtenido para el TA (figura 54 inciso a) muestra un valor de resistencia inferior al obtenido para el TH (figura 55 inciso a), presentando menor resistencia de la transferencia de carga, pudiendo ser debido a que no contiene grupos funcionales colgantes como el grupo propil en la estructura del TH, contribuyendo a un mejor flujo de electrones en la cadena polimérica, además de la superficie electroactiva del TA, ya que el polímero mostró una mejor capacidad en la formación de películas delgadas.

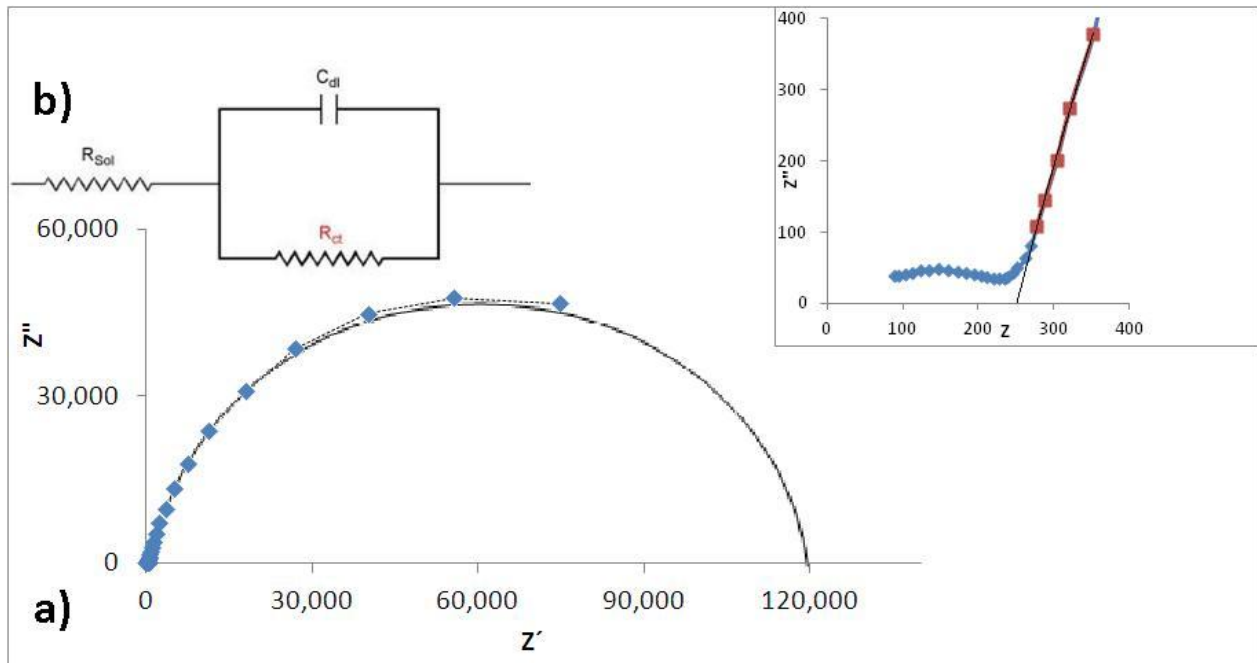


Figura 54 a) Diagrama de Nyquist típico de impedancia obtenida durante la caracterización electroquímica del TA. b) Circuito equivalente a nuestro sistema.

Este espectro se ajusta al modelo de circuito equivalente de acuerdo a los resultados experimentales (figuras 54 y 55 incisos b). La línea continua representa el ajuste obtenido a este circuito, el cual considera una resistencia R_{sol} asociada a la resistencia de la solución, una capacitancia (C_d) asociada a la película de polímero en el electrodo de carbón vitreo y su respectiva resistencia de transferencia de carga (R_{ct}).

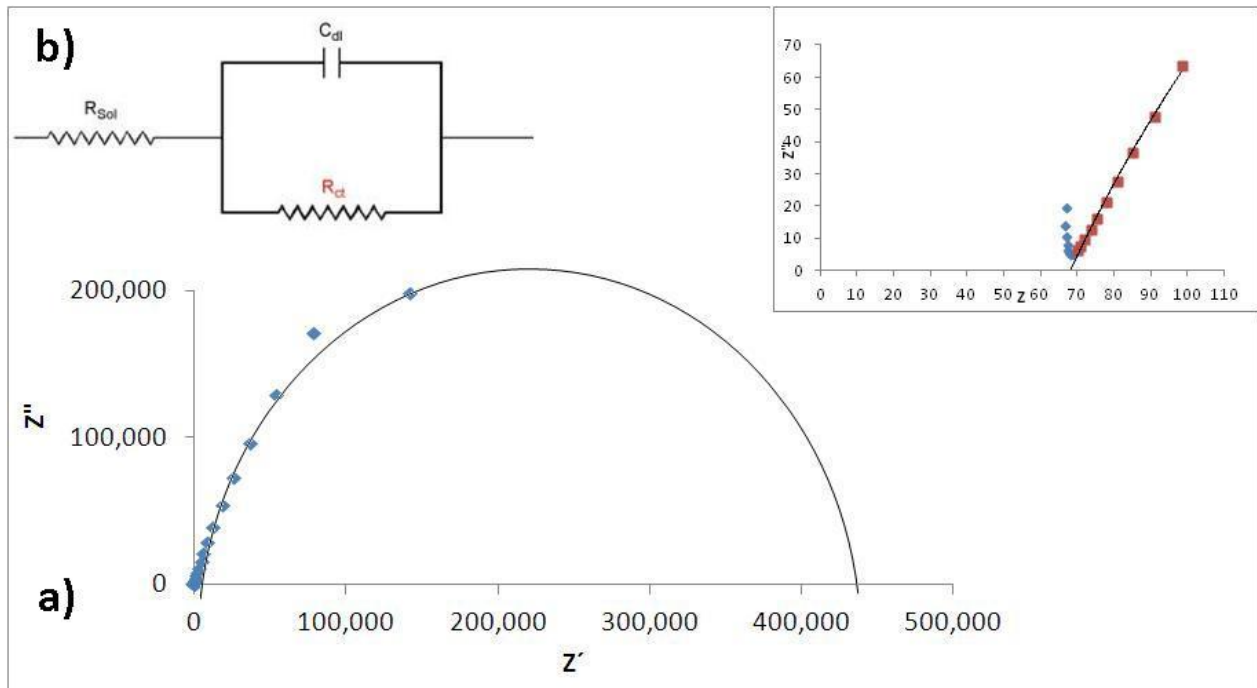


Figura 55 a) Diagrama de Nyquist típico de impedancia obtenida durante la caracterización electroquímica del TH, b) Circuito equivalente a nuestro sistema.

La tabla VIII muestra los valores electroquímicos de conductividad para ambos productos derivados del tiofeno.

Tabla VIII. Valores de resistencia, resistividad y conductividad para ambos productos derivados del tiofeno: Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) y Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona), [TA] y [TH] respectivamente.

	TA	TH
Resistencia omh	1.19x10⁵	4.39x10⁵
Resistividad (ρ) omh-cm	2.62x10⁷	3.09x10⁸
Conductividad (σ) omh⁻¹ - cm⁻¹	3.81x10⁻⁸	3.23x10⁻⁹

4.3.2.2 Caracterización por EIS del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

Se realizó el estudio de impedancia al electrodo de carbón vitreo recubierto con el Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona), La figura 56 muestra el espectro de impedancia en el plano de Nyquist así como el circuito equivalente al que se ajustan los resultados experimentales.

En primera instancia es posible observar que su resistencia es mucho menor que en el caso de los polímeros anteriores, además se corrobora lo observado en la voltamperometría donde la respuesta de densidad de corriente aumenta significativamente comparado con la de los otros dos polímeros, lo cual demuestra una mayor conductividad que puede atribuirse tanto a los átomos metálicos como a una mayor conjugación dentro de la cadena polimerica, además de que su capacitancia es mínima y no se observa el proceso de difusión.

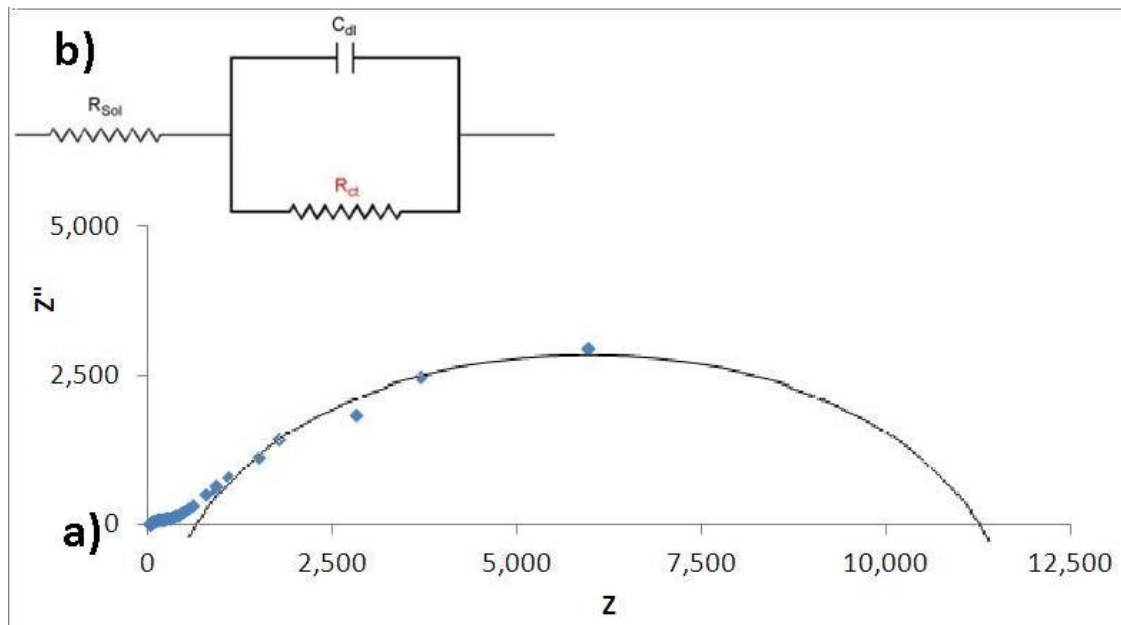


Figura 56 Diagrama de Nyquist de impedancia obtenida durante la caracterización electroquímica del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona), b) Circuito equivalente a nuestro sistema.

La tabla IX muestra los valores electroquímicos correspondientes al Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona). Donde se observa un aumento en el valor de su conductividad, con respecto al monómero ferroceno ($1 \times 10^{-12} \text{ ohm}^{-1} - \text{cm}^{-1}$).

Tabla IX. Valores de resistencia, resistividad y conductividad para el Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona)

	Ferro
Resistencia omh	1.35×10^4
Resistividad (ρ) omh-cm	2.98×10^6
Conductividad (σ) $\text{ohm}^{-1} - \text{cm}^{-1}$	3.36×10^{-7}

Capítulo 5

5.1 Conclusiones

- Se sintetizó Poli-(1-tiofenil-1,4-pentadien-3-ona) (TA) mediante condensación aldólica a partir del tiodendicarboxialdehído (sigma aldrich) y acetona en una relación estequiométrica de 1:1 y su estructura fue identificada mediante análisis espectroscópico de FTIR y ^1H RMN, un aumento en el peso molecular se observa en el RMN.
- Las propiedades optoelectrónicas del TA son: conductividad de 3.81×10^{-8} S/cm y ancho de banda óptico y electroquímico de 2.18 eV y 2.32 eV respectivamente, cuyo valor es equiparable al valor típico del CdS (2.43 eV).
- Se sintetizó Poli-(4-propil-1-tiofenil-1,4-pentadien-ona) (TH) mediante condensación aldólica a partir del tiodendicarboxialdehído y la 2- hexanona en una relación estequiométrica de 1:1, cuya estructura fue ratificada mediante FTIR y ^1H RMN.

Conclusiones y recomendaciones

- Las propiedades optoelectrónicas son: conductividad de 3.23×10^{-9} S/cm y ancho de banda óptico y electroquímico de 2.36 eV y 2.09 eV respectivamente, estos valores de ancho de banda son similares a los del TA, aunque su conductividad fue ligeramente menor, siendo comparables con el del poliacetileno y el polipirrol (10^{-10} y 10^{-15} respectivamente), considerados como polímeros semiconductores.

- Se sintetizó el Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona) [FA] mediante condensación aldólica a partir de diacetilferroceno, el cual se generó mediante acilación de Friedel-Krafts y cuyas estructuras fueron ratificada mediante análisis espectroscópico de FTIR y ^1H RMN.

- Las propiedades optoelectrónicas del FA son: conductividad de 3.36×10^{-7} S/cm, y ancho de banda óptico y electroquímico de 2.85 eV y 1.96 eV respectivamente.

- Este valor de conductividad es debido a los dobles enlaces alternados entre los átomos de carbono de la columna del polímero, así como los grupos

Conclusiones y recomendaciones

carbonilos, los cuales contienen electrones π deslocalizados formando un polarón a lo largo de la cadena.

- Aunque el “band gap” óptico de FA tiene un valor mayor al del TA y TH, la presencia de los iones metálicos en la estructura del ferroceno generan niveles energéticos localizados en medio de las bandas de valencia y conducción, provocando que el gasto energético para pasar de una banda a otra sea menor, por lo que su conductividad es del orden de 10^{-7} , mucho menor que la del TA y TH (del orden de 10^{-8} y 10^{-9} respectivamente).

5.2 Recomendaciones

- El siguiente paso en esta investigación sería la determinación del peso molecular mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) de los diferentes polímeros sintetizados.
- Se recomienda la preparación de diodos para el estudio de sus propiedades eléctricas para finalizar su caracterización.

Conclusiones y recomendaciones

- Sugerimos la generación de dispositivos OLEDs para el estudio del rendimiento electroluminiscente de los diferentes polímeros sintetizados.
- Se recomienda realizar síntesis similar con diferente monómero de tiofeno a fin de estudiar el efecto de la estructura del anillo aromático en sus propiedades electroquímicas.

Referencias

1. Saravanan, G. *et al.* Pt₃Ti nanoparticles: fine dispersion on SiO₂ supports, enhanced catalytic CO oxidation, and chemical stability at elevated temperatures. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids* **26**, 11446-11451 (2010).
2. Wang, W., Gu, B., Liang, L. & Hamilton, W.A. Fabrication of Near-Infrared Photonic Crystals Using Highly-Monodispersed Submicrometer SiO₂ Spheres. *The Journal of Physical Chemistry B* **107**, 12113-12117 (2003).
3. Jeon, S. *et al.* Nanometer-scale oxide thin film transistor with potential for high-density image sensor applications. *ACS applied materials interfaces* **3**, 1-6 (2011).
4. Jeon, S. *et al.* 180nm Gate Length Amorphous InGaZnO Thin Film Transistor for High Density Image Sensor Applications. *Time* 504-507 (2010).
5. Kato, A., Uesu, Y. & Katsufuji, T. Optical Study of the Accumulated Charge in the Amorphous InGaZnO 4 Thin-Film Transistor. *Journal of the Physical Society of Japan* **78**, 093706 (2009).
6. Pearson, A., Jani, H., Kalantar-zadeh, K., Bhargava, S.K. & Bansal, V. Gold nanoparticle-decorated keggin ions/TiO₂ photococatalyst for improved solar light photocatalysis. *Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids* **27**, 6661-6667 (2011).
7. Niinistö, J., Kukli, K., Heikkilä, M., Ritala, M. & Leskelä, M. Atomic Layer Deposition of High-k Oxides of the Group 4 Metals for Memory Applications

- (Adv. Eng. Mater. 4/2009). *Advanced Engineering Materials* **11**, n/a-n/a (2009).
8. Alia, S.M. *et al.* Fuel Cells: Porous Platinum Nanotubes for Oxygen Reduction and Methanol Oxidation Reactions (Adv. Funct. Mater. 21/2010). *Advanced Functional Materials* **20**, 3617 (2010).
 9. Chi On Chui Hyounsub Kim, P.C.M. & Saraswat, K.C. Atomic Layer Deposition of High-K Dielectric for Germanium MOS Applications-Substrate Surface Preparation. *IEEE Electron Device Letters* **25**, 274-276 (2004).
 10. Introducción a la química de polímeros, R. Seymour & C. Carraher, Ed. Reverté; España 2002
 11. Irwin, P., Zhang, W., Cao, Y., Fang, X. & Tan, D.Q. Dielectric Polymer Nanocomposites. *Most* 259-284 (2010).doi:10.1007/978-1-4419-1591-7
 12. Tuncel, D. & Demir, H.V. Conjugated polymer nanoparticles. *Nanoscale* **2**, 484-94 (2010).
 13. Bradley, D. Conjugated Polymer Optics and Photonics. *Polymer* (2011).
 14. Burroughes, J.H. *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539-541 (1990).
 15. Li, K. & Liu, B. Polymer encapsulated conjugated polymer nanoparticles for fluorescence bioimaging. *Journal of Materials Chemistry* 1257-1264 (2012).doi:10.1039/c1jm14397b
 16. Letheby, H. XXIX.—On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline. *Journal of the Chemical Society* **15**, 161-163 (1862).

17. Chalifoux, W.A. & Tykwinski, R.R. Synthesis of polyynes to model the sp-carbon allotrope carbyne. *Nature chemistry* **2**, 967-971 (2010).
18. Ningsih, P. & Donne, S.W. POLYPYRROLE FOR SUPERCAPACITORS. *Society* **10**, 2010-2010 (2010).
19. Waltman, R., Bargon, J., Diaz, A., About, M. & Article, T. Additions and Corrections - Electrochemical Studies of Some Conducting Polythiophene Films. *Journal of Physical Chemistry* **87**, (2003).
20. Gajendran, P. & Saraswathi, R. Polyaniline-carbon nanotube composites. *Pure and Applied Chemistry* **80**, 2377-2395 (2008).
21. Saleem, A., Fromann, L. & Soever, A. Fabrication of Extrinsicly Conductive Silicone Rubbers with High Elasticity and Analysis of Their Mechanical and Electrical Characteristics. *Polymers* **2**, 200-210 (2010).
22. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales". Tomo II. William D. Callister. Ed. Reverté. 1994
23. Calculation, P. & Leary, B.O. The Band Structure of Polymers: Its Calculation and interpretation. *Journal of Chemical Education* **65**, 513-516 (1988).
24. Ponce Ortiz, R., Facchetti, A. & Marks, T.J. High-k organic, inorganic, and hybrid dielectrics for low-voltage organic field-effect transistors. *Chemical reviews* **110**, 205-39 (2010).
25. Cabanetos, C. et al. Synthesis and second-order nonlinear optical properties of a crosslinkable functionalized hyperbranched polymer. *European Polymer Journal* **48**, 116-126 (2012).

26. Arslan, A., Kiralp, S., Toppare, L. & Bozkurt, A. Novel conducting polymer electrolyte biosensor based on poly(1-vinyl imidazole) and poly(acrylic acid) networks. *Langmuir*: the ACS journal of surfaces and colloids 22, 2912-5 (2006).
27. Goppelsroeder, F.; *Bull. Soc. Ind.*; Volúmen 821,392,
28. J. Ferraris, D. Cowan, V. Walatka, J. Perlstein; *J. Am. Chem. Soc.*; Volúmen 95, 948; 1973
29. Shirakawa, H., Louis, E.J., MacDiarmid, A.G., Chiang, C.K. & Heeger, A.J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *Journal of the Chemical Society Chemical Communications* 16, 578-580 (1977).
30. Taerum, T., Lukoyanova, O., Wylie, R.G. & Perepichka, D.F. Synthesis, polymerization, and unusual properties of new star-shaped thiophene oligomers. *Organic letters* 11, 3230-3 (2009).
31. Yi Zhao, Deren Yang*, Chengyao Zhou, Qing Yang, Duanlin Que; Photoluminescence properties of the composite of porous; *Journal of Luminescence*; Vol 105 57–60; 2003
32. Masayoshi Higuchi; *Electrochromic Organic–Metallic Hybrid Polymers: Fundamentals and Device Applications*; *Polymer Journal*; vol 511-520; pag 24; 2009
33. Ion gate electrodes. Polypyrrole as a switchable ion conductor membrane; Paul Burgmayer, Royce W. Murray; *J. Phys. Chem.* pp 2515–2521; Vol 88 (12), 1984

34. K. Okabayashi, F. Goto, K. Abe, T. Yoshida, *Synth Met.*, 365; vol 18, 1987
35. Conzuelo, L.V., Arias-Pardilla, J., Cauch-Rodríguez, J.V., Smit, M.A. & Otero, T.F. Sensing and tactile artificial muscles from reactive materials. *Sensors (Basel, Switzerland)* 10, 2638-74 (2010).
36. Ramirez, Galo et al. "Effect of the conditions of electropolymerization on the electrocatalytic response of non-metalled- poly-tetraaminophthalocyanine-modified electrodes toward the reduction of oxygen". *Bol. Soc. Chil. Quím.* [online]. 2001, vol.46, n.3, pp. 247-255
37. Luis F. D'Elia, Reynaldo L. Ortiz*, Olga P. Márquez y Jairo Márquez; Inhibición de la corrosión de Acero 304, mediante la electrodeposición de películas de poli(o-fenilendiamina); *CIENCIA*; pp 323-329; Vol 8(3); 2000
38. Stephan O.; Collomb V; Vial J.C.; Armand M., "Blue-green light-emitting diodes and electrochemical cells based on a copolymer derived from fluorine", *Syn. Met.* V113, 257– 262, (2000).
39. Coulet E.; Oliverio C.; Ades D. ;Castex M. C.;Siove A., "Synthesis and blue luminescence of a soluble newly designed carbazole main chain polymer", *Polymer* V43, 3489-3495, (2002).
40. Xie Z.; Lam W. Y. J; Dong Y; Oiu Ch.; Kwok Hoi-Sing; Yang B. Z., "Blue luminescence of poly[1-phenyl-5-(a-naphthoxy)pentyne]", *Optic Mat.* V21, 231-234, (2002).
41. Grabchev I.; Bojinov V.; Chovelon Jean-Marc, "Synthesis, photophysical and photochemical properties of fluorescent poly(amidoamine) dendrimers", *Polymer* V44, 4421-4428, (2003).

- 42.A. Leni, "Electroluminescent polymers" Prog. Polym. Sci. V28, 875–962, (2003).
- 43.Cabriales R. C., "Nuevos polímeros semiconductores para la construcción de dispositivos foto y electroluminiscentes", M.C. Tesis, FIME, UANL, (2003).
- 44.Cabriales R.C; González V.A., Moggio I, Arias E. "Nuevo material orgánico luminiscente para dispositivos optoelectrónicos", Ingenierías V7(24), 6 – 11, (2004).
- 45.V.A. González y R. C. Cabriales, "Condensación aldólica como vía para la obtención de polímeros y oligómeros con alto grado de conjugación con aplicaciones en la electrónica y la fotónica" Patente Mexicana No NL/A/2004/000170, (2005).
- 46.Janmanee, R. et al. In Situ Electrochemical-Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy for Poly(pyrrole-3-carboxylic acid) Thin Film-Based Biosensor Applications. ACS Applied Materials & Interfaces (2012).
- 47.Neoh, K.G. & Kang, E.T. Combating bacterial colonization on metals via polymer coatings: relevance to marine and medical applications. ACS applied materials & interfaces 3, 2808-19 (2011).
- 48.Baijun Chena, Yunqi Liuc, C.S. Leea, Gui Yuc, S.T. Leea,* , Hongyu Lic, W.A. Gamblingb, Daoben Zhuc, He Tiand, Weihong Zhu; Carrier transport and high-efficiency electroluminescence properties of copolymer thin Films; Thin Solid Films 363 (2000) 173±177

49. Hong-Ku Shim*, Taek Ahn, Seung-Yong Song; Synthesis and LED device properties of carbazole and naphthalene contained conjugated polymers ; Thin Solid Films 417 (2002) 7–13
50. Singleton, T. a, Ramsay, K.S., Barsan, M.M., Butler, I.S. & Barrett, C.J. Azobenzene Photoisomerisation under High External Pressures: Testing the Strength of a Light-Activated Molecular Muscle. The journal of physical chemistry. B (2012).
51. Temperature-Induced Control of Conformation and Conjugation Length in Water-Soluble Fluorescent Polythiophenes; Jinwoo Choi,† Carmen R. Ruiz,‡ and Evgueni E. Nesterov; Macromolecules 2010, 43, 1964–1974
52. Triphenylene-Based Polymers for Blue Polymeric Light Emitting Diodes; Moussa Saleh,† Martin Baumgarten,† Alexey Mavrinskiy,† Thomas Sch€afer,‡ and Klaus M€ullen*,†; Macromolecules 2010, 43, 137–14
53. On the production of a blue substance by the electrolysis of sulphate of aniline; H. Letheby; Journal of Chemical Society ; Volume 15, 161-163; 1862.
54. C. Chiang, A.G. MacDiarmid, Synth; Met 13 193; 1986
55. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x ; H. Shirakawa, E. Louis, A. MacDiarmid.; J.C.S. Chem. Comm; 578- 580; 1977
56. Ezquivel, R. González, V.A.G. Relación estructura – luminiscencia en aductos de condensación aldólica. Ingenierías, Enero-Marzo 2007, Vol. X, No. 34, 69-75

57. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as solvents for Friedel–Crafts acylation reactions of ferrocene; Annegret Stark, Bonnie L. MacLean and Robert D. Singer; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1999, 63–66
58. Li, X. *et al.* Determination of band gaps of self-assembled carbon nanotube films using Tauc/Davis–Mott model. *Applied Physics A* **97**, 341-344 (2009).
59. Zhai, L. & McCullough, R.D. Regioregular polythiophene/gold nanoparticle hybrid materials. *Journal of Materials Chemistry* **14**, 141 (2004).
60. Berridge, R. *et al.* Incorporation of fused tetrathiafulvalenes (TTFs) into polythiophene architectures: varying the electroactive dominance of the TTF species in hybrid systems. *The journal of physical chemistry. B* **110**, 3140-52 (2006).
61. Gnanakan, S.R.P., Rajasekhar, M. & Subramania, A. Synthesis of Polythiophene Nanoparticles by Surfactant - Assisted Dilute Polymerization Method for High Performance Redox Supercapacitors. **4**, 1289-1301 (2009).
62. Chang, Y.-M., Su, W.-F. & Wang, L. Photoactive Polythiophene:Titania Hybrids with Excellent Miscibility for Use in Polymer Photovoltaic Cells. *Macromolecular Rapid Communications* **29**, 1303-1308 (2008).
63. Lan, Y., Zhou, L., Tong, Z., Pang, Q.I. & Wang, F.A.N. Synthesis and characterization of polythiophene-modified TiO₂ nanotube arrays. **34**, 1173-1177 (2011).
64. Mata Martínez, J.; Estudio de las propiedades electrónicas ópticas de ferrocenos funcionalizados con sistemas conjugados. Tesis de doctorado. UNIVERSITAT JAUME, España 2002.
65. Cis, S.O.F., Deriv, D. & Tes, A. www.medigraphic.com. (2007).

66. Calculation, P. & Leary, B.O. The Band Structure of Polymers/: Its Calculation and Interpretation. *Journal of Chemical Education* **65**, 513-516 (1988).
67. Ashkan Shafiee,, Muhamad Mat Salleh , & Muhamad Yahaya , Determination of HOMO and LUMO of [6,6]-Phenyl C61-butyric acid 3-Ethylthiophene Ester and poly (3-octyl-thiophene-2, 5-diyl) through voltametry characterization. *Sains Malaysiana* (2011).
68. Emerson M. Giroto e Marco-A. De Paoli transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. *Química nova* **3**, 358-368 (1999).

Lista de figuras

Figura 1	Estructura de un polímero conductor.....	3
Figura 2	Bandas de conducción y de valencia características de los materiales a) metal, b) semiconductor y c) aislante.....	5
Figura 3	Esquema de bandas representando semiconductores tipo “n” y “p”.....	7
Figura 4	Esquema de la evolución de bandas en un proceso de dopado n.....	8
Figura 5	Conductividad (S/cm) de algunos metales y polímeros.....	9
Figura 6	Cadena estructural de la polianilina $n+m$, $x =$ grado de polimerización [27]	11
Figura 7	Muestra de trans-poliacetileno [29].....	11
Figura 8	Incremento de la conductividad a temperatura ambiente del trans-poliacetileno, $(CH)_n$ mezclado con vapor de iodo, en función del tiempo [29].....	12
Figura 9	Polímeros conjugados: Polianilina (1), perileno (2), TCNQ (3), TTF (4) y poliacetileno (5)	13
Figura 10	Estructura de un diodo electroluminiscente.....	15
Figura 11	Mecanismo de electroluminiscencia en un OLED.....	19
Figura 12	Estructura química de los materiales utilizados y diagrama esquemático de la configuración del dispositivo con estructura bicapa de ITO/ copolímero/2-(4-bifenil)-5-(4-ter-	

	butilfenil)-1,3,4,-oxidiazol (PBD)/LiF/Al [48].....	21
Figura 13	a) Excitación, espectro de fotoluminiscencia (PL) de películas delgadas del copolímero y espectro electro lumniscencia (EL) del dispositivo. b) Eficiencia EL versus voltaje del dispositivo [48].....	22
Figura 14	Ruta sintética para el 2,6-PNCPV y 1,4-PNCPV [49].....	23
Figura 15	Espectro de electroluminiscencia de los diodos de a) 2,6-PNCPV y b)1,4-PNCPV con una configuración de ITO/polímero/Al [49].....	24
Figura 16	Estructura de a) un aldehído y b) una cetona con grupos carbonilos con c) un hidrógeno.....	27
Figura 17	Mecanismo de condensación aldólica en medio básico.....	29
Figura 18	Estructura del 2,5-tiofendicarboxialdehído.....	32
Figura 19	Obtención del ferroceno diacetilado mediante una acilación de Friedel-Crafts.....	33
Figura 20	Síntesis por condensación aldólica entre el 2,5-tiofendicarboxialdehído y acetona.....	34
Figura 21	Mecanismo de reacción de la síntesis por condensación aldólica entre el 2,5-tiofendicarboxialdehído y acetona.....	35
Figura 22	Síntesis por condensación aldólica entre el 2,5-tiofendicarboxialdehído y 2-hexanona.....	36
Figura 23	Mecanismo de reacción de la síntesis por condensación	37

	aldólica entre el 2,5-tiofendicarboxialdehído y 2-hexanona.....	
Figura 24	Obtención del yodo-1-etil-3-metilimidazol [emim]I.....	38
Figura 25	Obtención del diacetilferroceno a partir del ferroceno en un líquido iónico como medio de reacción y catalizador.....	40
Figura 26	Síntesis por condensación aldólica del poli-(1-ferrocenil-3-metil,2propeno-1-ona) (FrA).....	41
Figura 27	Tipos de vibraciones moleculares para moléculas lineales y no lineales.....	42
Figura 28	Equipo marca Perkin Elmer, modelo Spectrum.....	44
Figura 29	Espectrómetro de Resonancia Magnético Nuclear.....	47
Figura 30	Diferencias de energía en transiciones electrónicas del etileno, butadieno y hexatrieno.....	49
Figura 31	Equipo de UV- vis marca Perkin Elmer, modelo Lambda 35..	50
Figura 32	Perfil de potencial en función del tiempo para voltametría cíclica.....	51
Figura 33	Voltametría cíclica para un proceso reversible.....	52
Figura 34	Diagrama de Nyquist de impedancia.....	56
Figura 35	Potenciostato Marca Biologic.....	56
Figura 36	Espectros de infrarrojo de los productos de reacción correspondientes a: a) Tiofendicarboxialdehído; b) TA; c) TH.	58
Figura 37	Reacción de deshidratación del TA.....	59

Figura 38	Espectros de infrarrojo de los productos de reacción correspondientes a: a) diacetilferroceno puro; b) FrA.....	60
Figura 39	Espectro de resonancia magnética nuclear del TA.....	62
Figura 40	Espectro de resonancia magnética nuclear del TH.....	63
Figura 41	Espectro de resonancia magnética nuclear del FrA.....	64
Figura 42	a) Espectro de absorción UV.- Vis del TA, b) en función de la energía (eV).....	67
Figura 43	a) Espectro UV- Vis del TH, b) en función de la energía (eV)..	69
Figura 44	Espectro de absorción UV- Vis del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona).....	70
Figura 45	Voltagrama cíclico correspondiente al TA	73
Figura 46	Determinación de $E_{Ox\ max}$ para el pico de oxidación del TA	74
Figura 47	Determinación de $E_{Red\ max}$ para el pico de oxidación del TA.....	75
Figura 48	Voltagrama cíclico correspondiente al TH	76
Figura 49	Determinación de $E_{Ox\ max}$ para el pico de oxidación del TH	77
Figura 50	Determinación de $E_{Red\ max}$ para el pico de reducción del TH.....	77
Figura 51	Voltagrama cíclico correspondiente al Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona).....	79

Figura 52	Determinación de $E_{Ox\ max}$ para el pico de oxidación del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona).....	80
Figura 53	Determinación de $E_{Red\ max}$ para el pico de reducción del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona).....	81
Figura 54	a) Diagrama de Nyquist típico de impedancia obtenida durante la caracterización electroquímica del TA. b) Circuito equivalente a nuestro sistema.....	84
Figura 55	a) Diagrama de Nyquist típico de impedancia obtenida durante la caracterización electroquímica del TH, b) Circuito equivalente a nuestro sistema.....	85
Figura 56	Diagrama de Nyquist de impedancia obtenida durante la caracterización electroquímica del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona), b) Circuito equivalente a nuestro sistema.....	87

Lista de tablas

Tabla I	Principales bandas de absorción de ambos productos de condensación aldólica.....	58
Tabla II	Principales bandas de absorción del producto del FA.....	60
Tabla III	Valores de “band gap” para ambos productos de reacción del tiofendicarboxialdehído.....	68
Tabla IV	Valor de band gap para el producto de reacción del diacetilferroceno.....	70
Tabla V	Determinación del band gap electroquímico del Poli-(1-tienil-1,4-pentadien-3-ona).....	74
Tabla VI	Determinación del band gap electroquímico del Poli-(4-propil-1-tienil-1,4-pentadien-ona)	76
Tabla VII	Determinación del band gap electroquímico del Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona).....	80
Tabla VIII	Valores de resistencia, resistividad y conductividad para ambos productos derivados del tiofeno: Poli-(1-tienil-1,4-pentadieno-3-ona) y Poli-(4-propil-1-tienil-1,4-pentadien-ona), [TA] y [TH] respectivamente.....	85
Tabla IX	Valores de resistencia, resistividad y conductividad para el Poli-(1-ferrocenil-3-metil-2-propen-1-ona).....	87