

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE UN  
MATERIAL ORGÁNICO DERIVADO DE UN POLÍMERO CONJUGADO  
(TBT) VÍA RADICALES LIBRES.**

PRESENTA:

**ING. ALEJANDRO BENAVIDES TREVIÑO**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE DE 2013

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE UN  
MATERIAL ORGÁNICO DERIVADO DE UN POLÍMERO CONJUGADO  
(TBT), VÍA RADICALES LIBRES.**

PRESENTA:

**ING. ALEJANDRO BENAVIDES TREVIÑO**

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

DICIEMBRE DE 2013

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “*MODIFICACIÓN DE LAS PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE UN MATERIAL ORGÁNICO DERIVADO DE UN POLÍMERO CONJUGADO (TBT), VÍA RADICALES LIBRES*” realizada por el alumno ALEJANDRO BENAVIDES TREVIÑO, con número de matrícula 1377841, sea aceptada para su defensa como opción al grado Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis

---

Asesor

Dr. Virgilio Angel González González

---

Asesor Externo

Dr. Juan Francisco Luna Martínez

---

Revisor

Dr. Marco Antonio Garza Navarro

Vo.Bo.

---

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

Subdirector de la División de Estudios de Posgrado

## Dedicatoria

A Dios.

A mis padres.

A mis hermanos.

Al amor de mi vida.

## Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a Dios por permitirme estar aquí y siempre haber estado a mi lado.

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) y a la Universidad Autónoma de Nuevo León, con quienes estoy en deuda por el aprendizaje que obtuve en mis años de ser miembro de la comunidad universitaria, mi formación académica y la gente que conocí durante mi carrera y mi maestría. Gracias porque durante estos años he conocido a personas maravillosas.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que me ha permitido cursar mis estudios de maestría en esta facultad y el apoyo económico que me brindaron.

Al Doctor Virgilio Angel González González por la confianza que ha puesto sobre mí para este proyecto, así como el apoyo que me ha brindado, por sus enseñanzas y su dedicación al asesorarme. Gracias por siempre permitirme expresar mis ideas a pesar que no siempre sean correctas y por cada charla que hemos mantenido ya que siempre aprendí algo nuevo. Muchas gracias Doctor.

Al Dr. Marco Antonio Garza Navarro por todo su apoyo, sus consejos y enseñanzas. Quiero que sepa Dr. que con cada plática que tuvimos siempre me divertí discutiendo de magnetismo y siempre aprendí algo de usted.

Al Dr. Iván Moreno, al M. C. Netzahualpille Hernández, a la M.C. Paola Gómez y demás compañeros de laboratorio, que aunque no pueda nombrar a todos en este momento, les agradezco por sus comentarios, sus dudas, sus desafíos y sus enseñanzas. Sin ustedes las cosas no hubieran sido lo mismo.

A mis padres el Sr. Jesús Benavides Garza y a la Sra. Alicia Treviño Benavides por su apoyo incondicional.

A mis hermanos Jesús y Roberto que siempre me hicieron reír o enojar cuando lo necesitaba.

A mis amigos y compañeros de maestría. Gracias por escucharme siempre y por apoyarme en mis decisiones por más extrañas que parezcan.

Por último y no menos importante al amor de mi vida María Isabel García Gaytán por siempre estar a mi lado en todo momento, por hacerme sentir la persona más importante del mundo y por hacerme darme cuenta que todo es posible en la vida. Gracias amor.

A todos ustedes, muchas gracias por todo.

# Índice

Resumen .....	1
Capítulo 1. Introducción .....	2
Capítulo 2. Antecedentes y fundamentos .....	5
2.1 Fundamentos .....	5
2.1.1 Magnetismo .....	5
2.1.1.1 Diamagnetismo .....	7
2.1.1.2 Paramagnetismo .....	9
2.1.1.3 Ferromagnetismo .....	12
2.1.1.4 Antiferromagnetismo .....	14
2.1.1.5 Ferrimagnetismo .....	15
2.1.2 Polímeros conjugados .....	15
2.1.3 Radicales .....	19
2.1.4 Técnicas de caracterización.....	22
2.1.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	22
2.1.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR) .....	23
2.1.4.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) .....	24
2.1.4.4 Espectroscopia de Fluorescencia .....	25
2.1.4.5 Magnetometría .....	27
2.1.4.6 Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva.....	28
2.2 Antecedentes .....	29
Capítulo 3 Hipótesis, objetivos y metas .....	37
3.1 Hipótesis .....	37
3.2 Objetivo General .....	37
3.3 Objetivos Específicos .....	37

3.4 Metas Científicas.....	38
Capítulo 4. Metodología Experimental .....	39
4.1 Materiales .....	39
4.2 Metodología .....	40
4.2.1 Síntesis.....	41
4.2.2 Modificación.....	43
4.2.3 Caracterización.....	44
4.2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	44
4.2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	45
4.2.3.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) .....	45
4.2.3.4 Espectroscopia de Fluorescencia.....	46
4.2.3.5 Magnetometría .....	47
4.2.3.6 EDX.....	48
Capítulo 5. Resultados y Discusión .....	49
5.1 Introducción y Observaciones Generales .....	49
5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	55
5.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR).....	56
5.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis) .....	63
5.5 Espectroscopia de Fluorescencia.....	65
5.6 Magnetometría .....	68
5.7 EDX.....	70
Capítulo 6. Conclusiones y trabajo a futuro .....	76
6.1 Conclusiones.....	76
6.2 Trabajo a futuro.....	77
Bibliografía.....	78

# Índice de tablas

Tabla 1: Primeras estructuras propuestas para moléculas orgánicas con propiedades magnéticas.....	2
Tabla 2: Ventajas de los polímeros y materiales orgánicos paramagnéticos y ferromagnéticos. ....	3
Tabla 3: Aplicaciones de los polímeros magnéticos, que hasta el momento son realizadas con otros tipos de materiales (metales, cerámicos y sus óxidos). ....	3
Tabla 4: Clasificación de los materiales dependiendo del tipo de respuesta que presentan al estar sometidos a un campo magnético.....	6
Tabla 5: Principales propiedades de los reactivos utilizados .....	40
Tabla 6: Tabulación de los experimentos realizados con tratamiento térmico a alta temperatura.....	43
Tabla 7: Relación molar URTBT:MEKP para control de cantidad de radicales libres. ....	44
Tabla 8: Bandas y sus grupos funcionales correspondientes a las gráficas FTIR de la figura 41. ....	57
Tabla 9: Bandas, número de onda y sus grupos correspondientes a los espectros de FTIR de la figura 46.....	62
Tabla 10: Band gap calculado para las muestras modificadas con MEKP pero que no recibieron tratamiento térmico.....	65
Tabla 11: Máximos de excitación y emisión de las muestras de la figura 49....	66
Tabla 12: Máximos de excitación y emisión de las muestras de la figura 50....	67
Tabla 13: Momento máximo alcanzado por las muestras bajo un campo de 7Teslas .....	69

# Índice de figuras

Figura 1: Comportamiento de la susceptibilidad y su inversa, de los diferentes tipos de materiales magnéticos, respecto a la temperatura. <sup>10</sup> .....	7
Figura 2: (a) Orbita de un electrón, su momento magnético y la influencia del campo magnético. <sup>9</sup> (b) Material diamagnético con momento magnético nulo fuera del cuerpo y al aplicarse campo se alinean antiparalelamente al campo para crear un momento magnético opuesto al campo. <sup>11</sup> .....	8
Figura 3: (a) Contribución del momento magnético o espín, que se genera al girar el electrón sobre su propio eje. (b) Contribución del momento magnético por la órbita alrededor del núcleo por la cual el electrón se traslada. <sup>10</sup> .....	10
Figura 4: Material paramagnético con momentos magnéticos permanentes sin ningún campo ejercido encima de él (izquierdo) y el mismo material pero con un campo magnético ejercido, donde los momentos se alinean paralelos al campo (derecho). <sup>11</sup> .....	10
Figura 5: (a) Material ferromagnético donde se pueden apreciar los granos del material concordando con los dominios magnéticos. (b) Mismo material con un campo magnético externo aplicado donde los dominios magnéticos desaparecen al alinearse (nótese que los granos no sufren deformación alguna).....	13
Figura 6: Lazo de histéresis donde se aprecia la magnetización de saturación $M_s$ , magnetización remanente $M_r$ en la intersección con el eje Y y el campo coercitivo $H_c$ en la intersección con el eje X. Las líneas punteadas indican el camino de la magnetización inicial. <sup>9</sup> .....	13
Figura 7: Arreglo antiferromagnético, donde unos momentos magnéticos se oponen a otros. (a) Representación de los momentos magnéticos del MnO en el plano (100). (b) Representación 3D de los momentos magnéticos de los iones de MnF <sub>2</sub> .....	14
Figura 8: Distribución de momentos magnéticos para una espinela inversa NiO•Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> donde se aprecia como los momentos del Fe en los sitios A y B se cancelan y solo quedan los del níquel como valor neto. <sup>9</sup> .....	15
Figura 9: Estructura del poli acetileno en su conformación trans y cis.....	16

Figura 10: Orbitales pi (izquierda) y el modelo de resonancia (derecha) de un sistema aromático.....	16
Figura 11: Estructura de poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) o tereftalaldehido-butanona-tereftaldehido (TBT). .....	17
Figura 12: Estado basal y excitado de una molécula (Izquierda) y representación de la liberación de energía al regresar de un estado excitado al basal (Derecha). .....	18
Figura 13: Espectro electromagnético. La porción de luz visible se considera de 380nm a 780nm. ....	19
Figura 14: Radical Etinilo, radical primario.....	20
Figura 15: Radical derivado del Bromopropano, radical secundario.....	20
Figura 16: Radical Trifenilmetilo, radical terciario. ....	21
Figura 17: Diamond DSC de PerkinElmer .....	23
Figura 18: Equipo Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific. ....	24
Figura 19: Espectroscopio de UV/VIS, Lambda 35 de PerkinElmer.....	25
Figura 20: Equipo de espectroscopia de luminiscencia. Luminiscence LS 55 de PerkinElmer. ....	26
Figura 21: MPMS SQUID VSM con Evercool de Quantum.....	27
Figura 22: SEM FEI Nova NanoSEM 200.....	28
Figura 23: sistema triangular de anillos aromáticos, el cual podría tener filas infinitas y presentar un estado basal con espín $S = (L-1)/2$ .....	30
Figura 24: Trimetilmetileno. a) Átomos separados en 2 tipos según son consecutivos. b) Dirección de los espines donde se observa que los externos bloquean al interno por la interacción que poseen.....	31
Figura 25: Estructura del PANiCnQ propuesta Zaidi, así como la orientación magnética <sup>46</sup> .....	34
Figura 26: Imágenes de MFM; a), c), e) y g) topología; b), d), f) y h) fase; de la película cristalina de P3HT y PCBM, de la película amorfa de P3HT y PCBM, del P3HT y del PCBM respectivamente.....	35

Figura 27: Procedimiento general de la modificación del TBT.....	41
Figura 28: Montaje de síntesis del polímero TBT, con una breve explicación del proceso.....	42
Figura 29: Muestra para el UV-Vis dentro de bolsa de polietileno. Izquierda TBT, Derecha TBTP20 .....	46
Figura 30: Capsulas para magnetometría: a) TBTMEK1-5 (se aprecia al centro con en amarillo) y b) TBTP15 (se aprecia en tono negro en el centro de la capsula) .....	47
Figura 31: TBT Húmedo como se ve justo después de la síntesis, donde se observa con un todo naranja. ....	50
Figura 32: TBT como sale de la síntesis pero ya secado, donde se observa con un color amarillo.....	50
Figura 33: TBT ya modificado, todavía húmedo antes de ser completamente secado y pasado al tratamiento térmico. ....	51
Figura 34: TBT modificado con alta concentración de MEKP, se puede observar que aparenta un amarillo más suave. ....	51
Figura 35: TBTMEKP con el Tratamiento térmico, Izquierda diferentes concentraciones de MEKP. Derecha acercamiento de una muestra, donde se aprecia un color negro y cierta reflexión de luz.....	52
Figura 36: TBT en polvo, como fue sintetizado, mostrando fluorescencia bajo luz UV a 325nm.....	52
Figura 37: TBTMEKP con una concentración de 10UR por cada radical en presencia de luz a 325 nm.....	53
Figura 38: TBTMEKP con una concentración de 1UR por cada 5 radicales en presencia de luz a 325 nm.....	53
Figura 39: TBTMEK con una concentración de 5 radicales por unidad repetitiva, bajo una luz de 325 nm.....	54
Figura 40: Resultado de la prueba de DSC del MEKP, donde se saca una temperatura de descomposición en 124.4 °C. ....	55

Figura 41: Espectros de FTIR, donde se aprecia al TBT y a varias muestras del TBT modificado con diferentes relaciones de UR:Radicales. ....	57
Figura 42: Posible estabilización del radical y agrupación de parte de la molécula de MEK, donde el radical estaría estable hacia la izquierda y estaría en un carbono terciario. ....	58
Figura 43: Posible estabilización del radical y agrupación de parte de la molécula de MEK, donde el radical estaría estable hacia la derecha y estaría en un carbono secundario ....	59
Figura 44: Posible estabilización del radical y agrupación de parte de la molécula de MEK, donde el radical estaría estable hacia la izquierda y estaría en un carbono secundario ....	59
Figura 45: Posible estabilización del radical y agrupación de parte de la molécula de MEK, donde el radical estaría estable hacia la izquierda y estaría en un carbono secundario. ....	60
Figura 46: Espectros de FTIR, donde se aprecia al TBT y a varias muestras del TBT modificado y con tratamiento térmico.....	61
Figura 47: Espectroscopia de UV-Vis del TBT y muestras modificadas con MEKP sin tratamiento térmico.....	63
Figura 48: Espectroscopia de UV-Vis del TBT y de muestras las muestras que fueron sometidas a tratamiento térmico.....	64
Figura 49: Espectroscopia de fluorescencia del TBT así como de las muestras modificadas por radicales libres.....	66
Figura 50: Espectro de fluorescencia del TBT y de las muestras que estuvieron bajo el efecto del tratamiento térmico. ....	67
Figura 51 : Curva de MvsH del TBT, de varias muestras modificadas y de una de las sometidas a tratamiento termico. ....	68
Figura 52: a) Resultado del EDX y b) imagen de microscopía de la muestra TBTP15.....	71
Figura 53: Acercamiento a la estructura mapeada químicamente en la figura 52 (muestra TBTP15), se puede observar que posee una estructura de flor. ....	72

Figura 54: a) Resultado del EDX y b) imagen de microscopía de la muestra TBTP15, en la cual se aprecia una morfología porosa ..... 73

Figura 55: a) Resultado del EDX y b) imagen de microscopía de la muestra TBTP7, donde se aprecia una morfología porosa..... 74

Figura 56: a) Resultado del EDX y b) imagen de microscopía de la muestra TBTP20..... 75

## Resumen

Desde hace años se busca obtener magnetismo orgánico, así que nosotros tomamos parte de este campo de estudio para generar conocimiento y modificar materiales ya existentes.

En este trabajo se busca modificar el tereftaldehido-2-butanona-tereftaldehido (TBT), con un iniciador de radicales libres, el peróxido de metil etil cetona y aplicando un tratamiento térmico.

Para iniciar se realiza la síntesis del polímero por medio de una condensación aldólica y luego este polímero es molido para su uso en polvo.

Después de esto el polímero es caracterizado y preparado para realizarle modificaciones con cantidades finitas de MEKP y tratamientos térmicos.

Después de la modificación se caracteriza por FTIR, espectroscopia de UV-Vis, espectroscopia de fluorescencia, magnetometría y EDX para comprobar que no presente impurezas.

Lo que se obtuvo es un polímero en el cual se aumentó el momento magnético máximo original y se cree que los radicales libres tienen que ver en esto apoyándose en la espectroscopia de FTIR.

El máximo momento que se alcanzó fue de  $2.32 \times 10^{-4}$  emu/g lo que es casi 4 veces más alto que el del polímero original que era  $7.97 \times 10^{-5}$  emu/g.

# Capítulo 1. Introducción

Desde el descubrimiento del magnetismo se comenzó a buscar materiales con mejores y diversas propiedades magnéticas, siendo los polímeros excluidos de estos estudios debido a que por lo general no presentaban magnetización.

El uso de los polímeros en el campo del magnetismo ha sido hasta el momento, como matriz para dispersar partículas o polvos metálicos magnéticos, esto para obtener por ejemplo las cintas de video y de audio que se usaban hace algunos años.

Desde hace algunas décadas comenzaron a estudiarse la posibilidad de obtener polímeros y estructuras de carbono con propiedades magnéticas, donde se consideró que podía obtenerse importantes propiedades paramagnéticas y ferromagnéticas, algunas de las formas que fueron estudiadas y propuestas en un inicio para poder tener dichas propiedades son las siguientes<sup>1-7</sup>:

**Tabla 1: Primeras estructuras propuestas para moléculas orgánicas con propiedades magnéticas.**

Posibles estructuras magnéticas
Carbón pirolítico
Estructuras no kekuleanas, es decir, estructuras con diferente número de enlaces $\pi$ y $\sigma$ en un sistema conjugado.
Sistemas conjugados extendidos

Estos estudios se llevaron a cabo debido a las potenciales aplicaciones que presenta un polímero magnético el cual poseería las siguientes ventajas:

Tabla 2: Ventajas de los polímeros y materiales orgánicos paramagnéticos y ferromagnéticos.

Ventajas de los polímeros con propiedades magnéticas
Pueden ser moldeados al incrementar la temperatura (termoplásticos)
Pueden ser disueltos lo cual facilitaría recubrimientos y otras aplicaciones
Dependiendo el tipo de polímero, este podría ser “verde” (amigable con el medio ambiente)
Son de bajo costo
Son relativamente ligeros

Entre las potenciales aplicaciones que se presentan los polímeros magnéticos algunas de ellas son:

Tabla 3: Aplicaciones de los polímeros magnéticos, que hasta el momento son realizadas con otros tipos de materiales (metales, cerámicos y sus óxidos).

Aplicaciones de los polímeros magnéticos
Películas magnéticas orgánicas, lo que permite que sean flexibles.
Circuitos integrados completamente orgánicos (debido a que se completaría la gama de propiedades: conductores, magnéticos, aislantes, etc.).
Pueden ser el reemplazo de los materiales cerámicos y metálicos en los sistemas en los que estos son demasiado difíciles de procesar.
Como imanes flexibles donde pudiese presentarse magnetostricción.

El tener materiales con propiedades magnéticas y a la vez poseer las propiedades intrínsecas que presentan los polímeros, así como la facilidad con la que estos son procesados, son la meta a largo plazo que persigue la realización de trabajos en este campo de estudio.

En este trabajo se modifica el polímero poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) obtenido por medio de una reacción aldólica<sup>8</sup>, haciéndolo reaccionar con un iniciador de radicales libres, peróxido de metil etil cetona (MEKP, por sus siglas en ingles), para modificar las propiedades magnéticas que posee el polímero. Esto para poder aportar conocimiento a este campo de estudio y obtener un polímero con aplicaciones potenciales como sensores, almacenamiento de memoria e imanes ligeros; entre otros.

# Capítulo 2. Antecedentes y fundamentos

## 2.1 Fundamentos

A continuación se establecerán algunos fundamentos que tienen que tenerse en cuenta para el estudio de los materiales orgánicos magnéticos, como son la clasificación del fenómeno del magnetismo, los polímeros conjugados, los radicales y las técnicas de caracterización.

Esto con el afán de dar un breve apoyo a aquellos que por uno u otro motivo no están familiarizados con estos campos de estudio.

### 2.1.1 Magnetismo

El fenómeno del magnetismo es considerado como la fuerza de atracción que un campo o un cuerpo ejercen sobre otro cuerpo.<sup>9</sup>

Esta magnetización (M), se debe a la reorientación de los momentos magnéticos dentro de un cuerpo debido a un campo magnético aplicado (H), está definida como el momento magnético total por unidad de volumen y viene dada por la siguiente ecuación<sup>10</sup>:

$$M = \mu \frac{N}{V} \quad (1)$$

Siendo M la magnetización,  $\mu$  el momento magnético, N el número de momentos magnéticos y V el volumen del material.

Los materiales dependiendo de cómo se comportan en la presencia de un campo magnético se dividen en las siguientes categorías:

Tabla 4: Clasificación de los materiales dependiendo del tipo de respuesta que presentan al estar sometidos a un campo magnético.

Magnetismo individual	Magnetismo colectivo
Paramagnetismo	Ferrimagnetismo
Diamagnetismo	Ferromagnetismo
	Antiferromagnetismo

La susceptibilidad es la respuesta de un material a un campo magnético, es decir, es la cantidad de magnetización que presenta dicho material a un campo magnético dado, siendo en esta propiedad la que más se tiene en cuenta para diferenciar las categorías antes mencionadas y está dada por la ecuación 2.

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

Donde  $\chi$  es la susceptibilidad y  $H$  es el campo magnético aplicado sobre el material. La susceptibilidad se usa como base para definir la categoría en la que un material se encuentra según se esquematiza en la Figura 1.

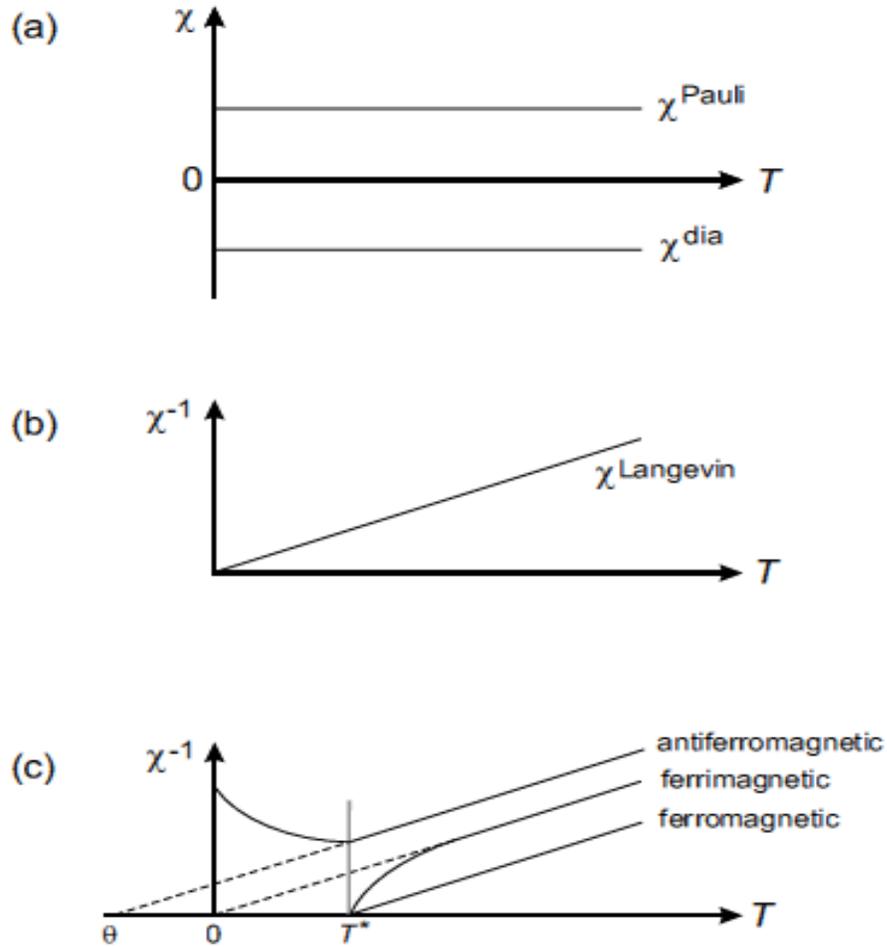


Figura 1: Comportamiento de la susceptibilidad y su inversa, de los diferentes tipos de materiales magnéticos, respecto a la temperatura.<sup>10</sup>

### 2.1.1.1 Diamagnetismo

Esta propiedad es la que tienen la mayoría de los cuerpos, en la que no se poseen momentos magnéticos en su estructura, y al estar sujetos a un campo magnético se inducen momentos magnéticos que se alinean antiparalelamente al campo oponiéndose a él.

Para que esto suceda los electrones de la banda de valencia, en los materiales con capas exteriores llenas o completas, crean momentos magnéticos debido a

su movimiento de traslación a lo largo de su órbita, los cuales se nulifican entre si y al ser expuestos a un campo magnético exterior los electrones aceleran o desaceleran<sup>9</sup> y sufren una reorientación antiparalela al campo (Fig. 2a), dependiendo de la dirección de su campo magnético, para obtener un momento magnético negativo o nulo que se opone al campo y al retirar dicho campo la alineación de los momentos magnéticos también se perderá (Fig. 2b).<sup>11</sup>

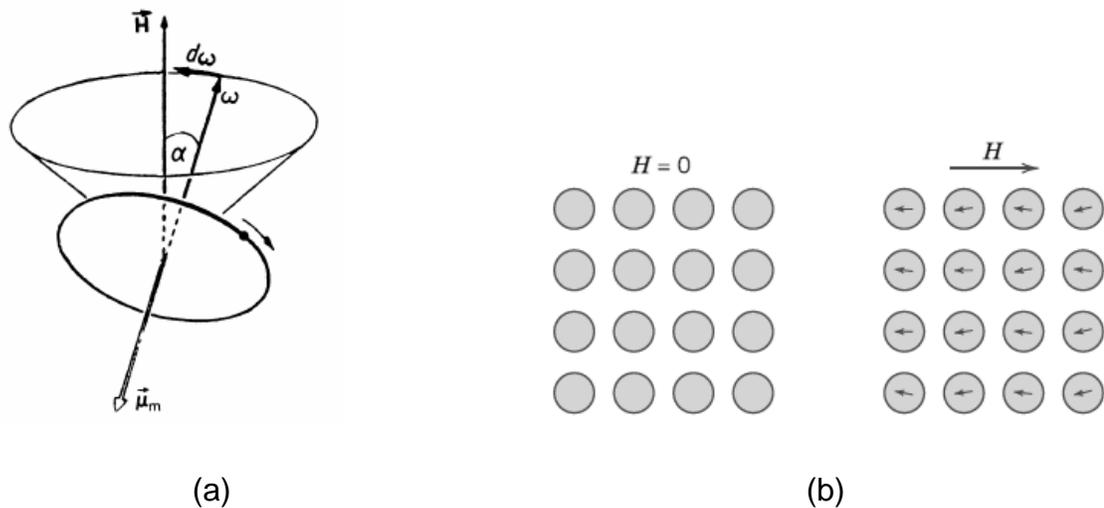


Figura 2: (a) Órbita de un electrón, su momento magnético y la influencia del campo magnético.<sup>9</sup> (b) Material diamagnético con momento magnético nulo fuera del cuerpo y al aplicarse campo se alinean antiparalelamente al campo para crear un momento magnético opuesto al campo.<sup>11</sup>

La susceptibilidad de un material diamagnético es nula o muy pequeña (opuesta al campo) cuando está sometida a un campo magnético (Figura 1a):

$$\chi \leq 0 \tag{2}$$

En esta categoría se encuentran algunos metales como el mercurio, los superconductores debajo de la temperatura crítica y la mayoría de los materiales orgánicos<sup>10</sup>.

### 2.1.1.2 Paramagnetismo

Este fenómeno es el que presenta un material al poseer momentos magnéticos permanentes, los cuales están ordenados dentro del cuerpo de tal manera que su momento magnético neto es cero, pero al aplicar un campo magnético dichos momentos se reorientara paralelamente en la dirección de dicho campo, permitiendo obtener una magnetización temporal mientras el campo continúe aplicado sobre el cuerpo, al ser retirado los momentos magnéticos se reorientaran de nuevo para regresar a tener un momento magnético neto fuera del cuerpo igual a cero.

Dichos momentos magnéticos permanentes son atribuidos a:

- El momento magnético o Espín (también llamado itinerante o paramagnetismo de Pauli)<sup>10</sup> que es generado por los electrones libres, o casi libres, en la banda de valencia al girar sobre su propio eje (Fig. 3a), esta contribución es poco dependiente de la temperatura pero al mismo tiempo es una contribución débil.

El espín solo tiene un valor positivo o uno negativo (+1/2 o -1/2) y al ponerse bajo la influencia de un campo magnético, causa que estos espines se reorienten paralelamente a la dirección del campo.

- La contribución de la órbita del electrón (también llamado localizado o paramagnetismo de Langevin)<sup>10</sup> (Fig. 3b) se presenta en los materiales con orbitales internos parcialmente llenos (o momentos no compensados) y en las tierras raras, aunque estas contribuciones son más susceptibles a la temperatura son más fuertes que las de los espines del material.

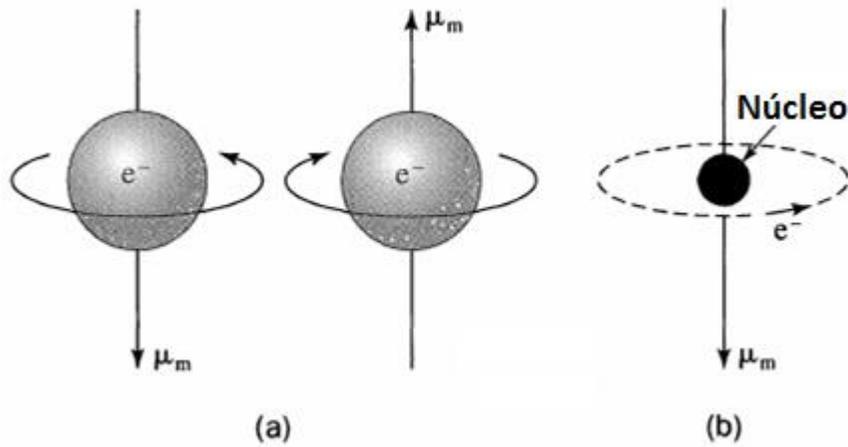


Figura 3: (a) Contribución del momento magnético o espín, que se genera al girar el electrón sobre su propio eje. (b) Contribución del momento magnético por la órbita alrededor del núcleo por la cual el electrón se traslada.<sup>10</sup>

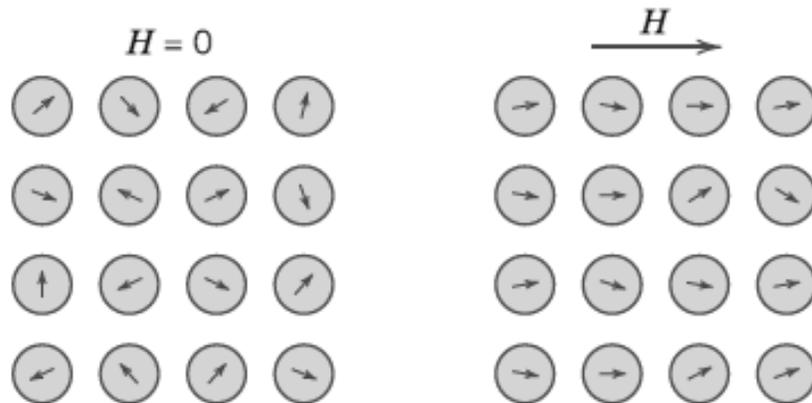


Figura 4: Material paramagnético con momentos magnéticos permanentes sin ningún campo ejercido encima de él (izquierdo) y el mismo material pero con un campo magnético ejercido, donde los momentos se alinean paralelos al campo (derecho).<sup>11</sup>

En la mayoría de los sólidos solo está presente la contribución de espín debido a que en los sólidos cristalinos las orbitas de los electrones están unidas fuertemente a la red cristalina lo que previene a dichas orbitas de reorientarse bajo la influencia de un campo aplicado<sup>9</sup>.

Los materiales paramagnéticos presentan una susceptibilidad positiva mientras que estén bajo el efecto de un campo magnético aplicado y están en función de la temperatura siendo:

$$\chi > 0 \quad (3)$$

$$\chi_{(T)}^{Langevin} = \frac{C}{T} \quad (4)$$

Siendo  $\chi_{(T)}^{Langevin}$  la susceptibilidad de Langevin en función de la temperatura, T es la temperatura absoluta y C la constante de Curie. En la figura 1b se muestra el comportamiento de esta variable con la temperatura.

La susceptibilidad de Pauli representada por " $\chi^{Pauli}$ " no es función de la temperatura (ecuación 5) y está definida por la ecuación 6.

$$\frac{\partial \chi}{\partial T} \approx 0 \quad (5)$$

$$\chi^{Pauli} = \mu_B \sum e_f \quad (6)$$

Donde  $\mu_B$  el magnetón de Bohr, y  $e_f$  el número de electrones libres en la capa de valencia.

Dentro de los materiales paramagnéticos están algunos materiales orgánicos y elementos que tienen las bandas d y f incompletas, por ejemplo los que tienen incompletas las bandas 4f en las tierras raras y 5f de los actínidos<sup>10</sup>.

### *2.1.1.3 Ferromagnetismo*

El ferromagnetismo se considera un fenómeno magnético colectivo en el que existe una interacción entre los momentos magnéticos paramagnéticos, que se alinean paralelamente al campo aplicado, esto causa que los momentos vean su movilidad bloqueada por los que están a su alrededor y se impida una reorientación (Fig. 5).

Lo anterior es la causa de que exista una magnetización remanente, que es la magnetización que el cuerpo mantiene a pesar de retirar el campo magnético, esta remanencia puede ser retirada al aplica un cierto campo magnético en dirección opuesta al que causo la remanencia, a este campo se le llama campo coercitivo (Fig. 6).

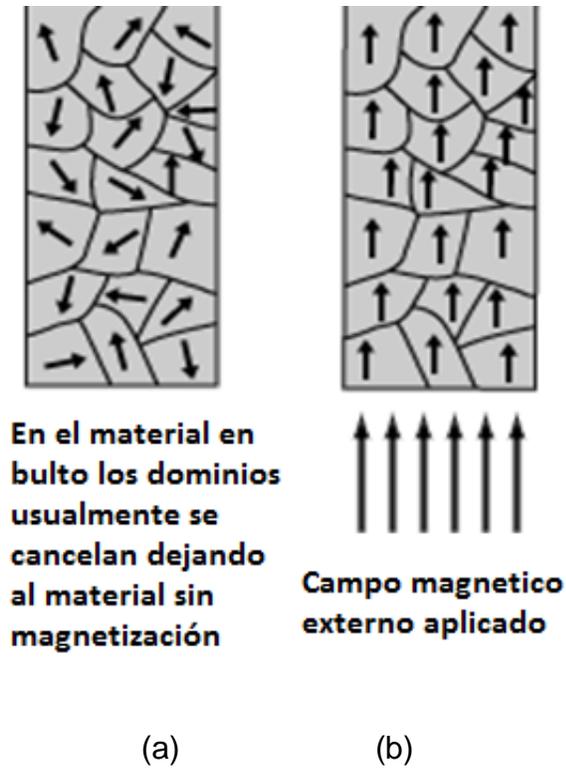


Figura 5: (a) Material ferromagnético donde se pueden apreciar los granos del material concordando con los dominios magnéticos. (b) Mismo material con un campo magnético externo aplicado donde los dominios magnéticos desaparecen al alinearse (nótese que los granos no sufren deformación alguna).

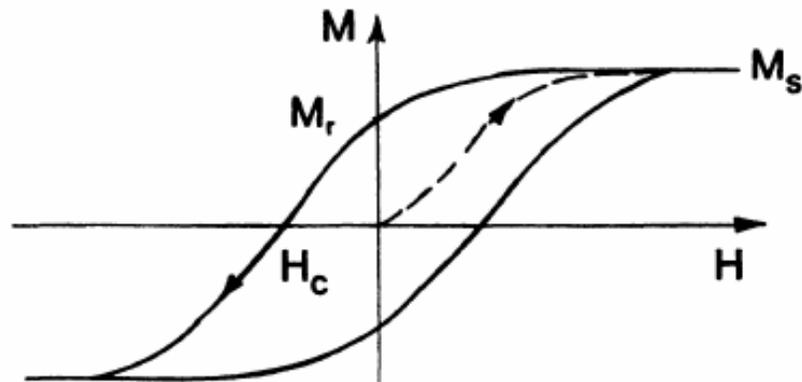


Figura 6: Lazo de histéresis donde se aprecia la magnetización de saturación  $M_s$ , magnetización remanente  $M_r$  en la intersección con el eje Y y el campo coercitivo  $H_c$  en la intersección con el eje X. Las líneas punteadas indican el camino de la magnetización inicial.<sup>9</sup>

Los materiales ferromagnéticos se dividen en:

- Duros, que son los que poseen una coercitividad alta.

- Suaves, los cuales tienen una coercitividad baja.

Esta coercitividad depende de la fuerza de la interacción a la que están sujetos los momentos magnéticos con los que están a su alrededor.

Este tipo de magnetismo está presente en el níquel, hierro y cobre en ciertos intervalos de temperatura; las tierras raras y las sales de los elementos de transición.<sup>9</sup>

#### 2.1.1.4 Antiferromagnetismo

Este fenómeno ocurre cuando los momentos magnéticos de un material se ordenan en 2 acomodos ferromagnéticos (dígase A y B) en la misma dirección pero con diferente sentido de tal manera que la magnetización de A es cancelada por B entonces el valor neto esta alrededor o cercana al cero (figura 7). Lo anterior debido a una interacción negativa que tienen los momentos vecinos, unos sobre otros.

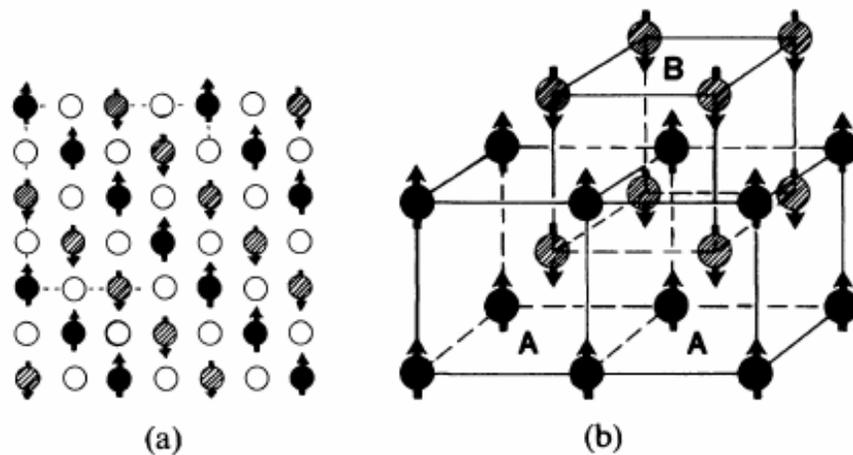


Figura 7: Arreglo antiferromagnético, donde unos momentos magnéticos se oponen a otros. (a) Representación de los momentos magnéticos del MnO en el plano (100). (b) Representación 3D de los momentos magnéticos de los iones de MnF2

### 2.1.1.5 Ferrimagnetismo

Se presenta cuando aparecen dos orientaciones de momentos magnéticos que se reorientan al estar aplicado un campo magnético, una parte que se orienta paralelamente y otra que se orienta antiparalelamente, de esta manera se cancela parte o toda la magnetización, pero al estar distribuidos aleatoriamente por lo general siguen permaneciendo cierta magnetización (figura 8).

La principal diferencia en la naturaleza de estos materiales y los ferromagnéticos es que estos son por lo general óxidos cerámicos con pobre conducción eléctrica.<sup>9</sup>

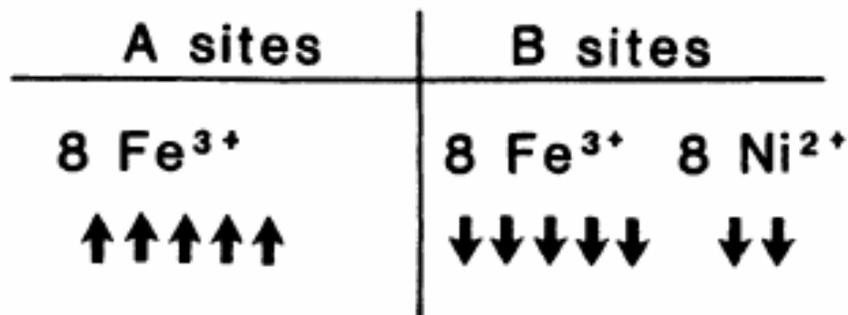


Figura 8: Distribución de momentos magnéticos para una espinela inversa NiO•Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> donde se aprecia como los momentos del Fe en los sitios A y B se cancelan y solo quedan los del níquel como valor neto.<sup>9</sup>

### 2.1.2 Polímeros conjugados

Son polímeros que poseen enlaces alternados  $\pi$  y  $\sigma$   $[=C-C=C-C=]_x$  donde al estar dos enlaces  $\pi$  separados por un solo enlace  $\sigma$ , sufren una interacción denominada resonancia (fig. 10) entre ellos, que los vuelve más estables, al haber mayor grado de conjugación aumentara la estabilidad.<sup>12</sup>

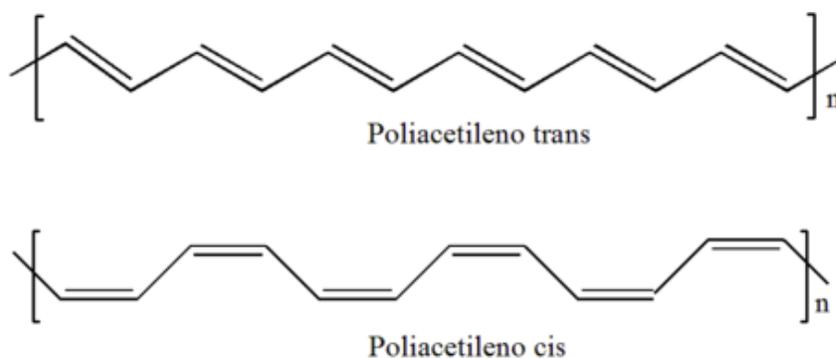


Figura 9: Estructura del poli acetileno en su conformación trans y cis

Al tener esta resonancia los científicos observaron que estos polímeros poseían propiedades luminiscentes, eléctricas y electrónicas elevadas, diferentes a los demás polímeros, entonces se comenzó a trabajar en mejorar la síntesis de nuevos y mejores polímeros, así como estudiar y mejorar sus propiedades<sup>13-22</sup>.

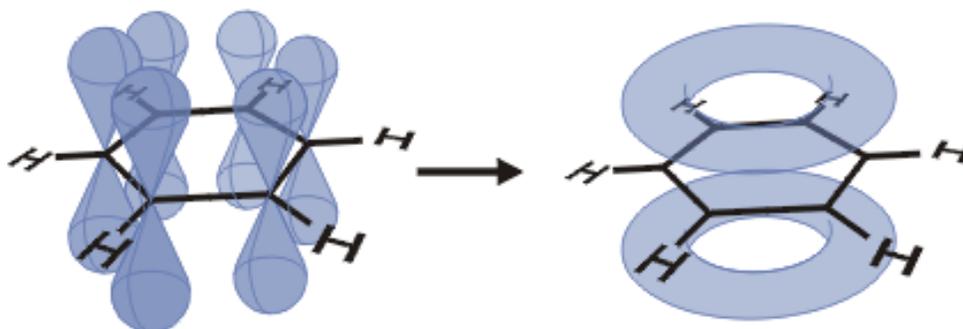


Figura 10: Orbitales pi (izquierda) y el modelo de resonancia (derecha) de un sistema aromático.

En la figura 11 puede apreciarse la estructura del poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona), también conocido como tereftaldehido-2butanona-tereftaldehido (TBT).

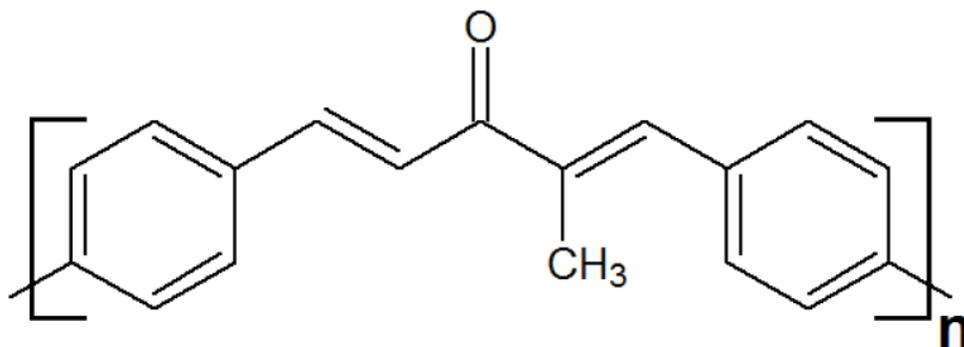


Figura 11: Estructura de poli-(4-metil-1-fenilpenta-1,4-dien-ona) o tereftaldehido-butanona-tereftaldehido (TBT).

El TBT es un polímero conjugado que es semiconductor presentando una conducción eléctrica alrededor de  $10^{-5}$  y  $10^{-4}$  S/cm; y fluorescente con una banda prohibida de alrededor de 2.3 eV.<sup>8</sup>

Algunas de las aplicaciones que han tenido los polímeros conjugados son:

- LED's (diodos con emisión de luz, por sus siglas en inglés):

Esto debido a sus propiedades electroluminiscentes, es decir, al aplicar una diferencia de potencial los electrones en su estado basal son promovidos a un estado excitado y al regresar a su estado basal liberan energía (figura 12) en la región de luz visible del espectro electromagnético (figura 13).

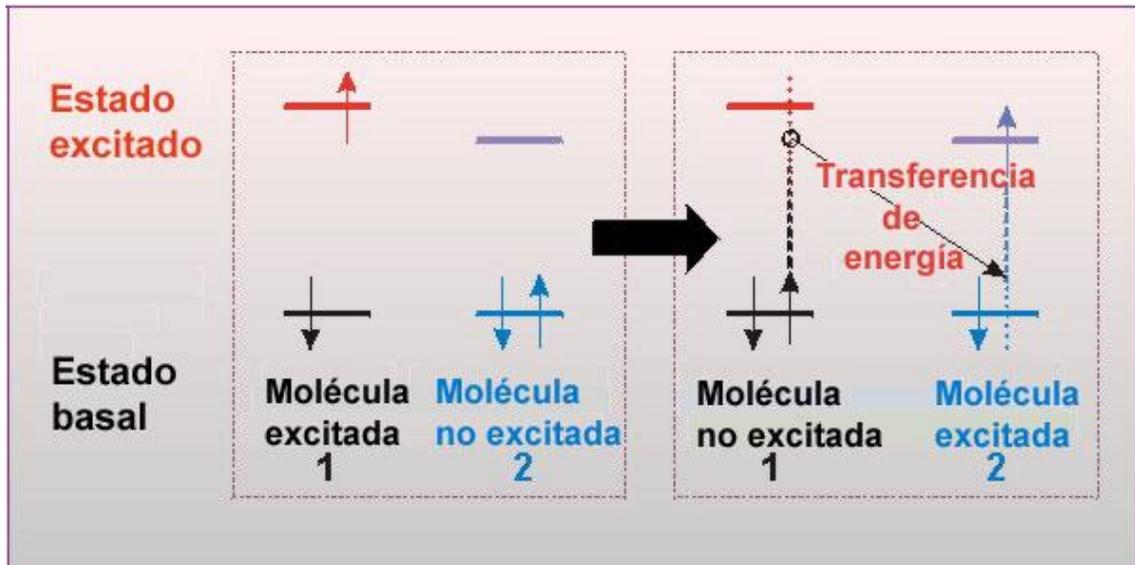


Figura 12: Estado basal y excitado de una molécula (Izquierda) y representación de la liberación de energía al regresar de un estado excitado al basal (Derecha).

- Celdas fotovoltaicas:

Las celdas fotovoltaicas funcionan de manera semejante al proceso en el cual están basados los LED's (promoción y liberación de energía al regresar al estado basal) pero en sentido inverso, es decir, la diferencia radica a que en las celdas fotovoltaicas la energía que promueve a los electrones a estados excitados viene de los fotones que inciden sobre el material dependiendo de su longitud de onda y al regresar a su estado basal los electrones crean una diferencia de potencial.

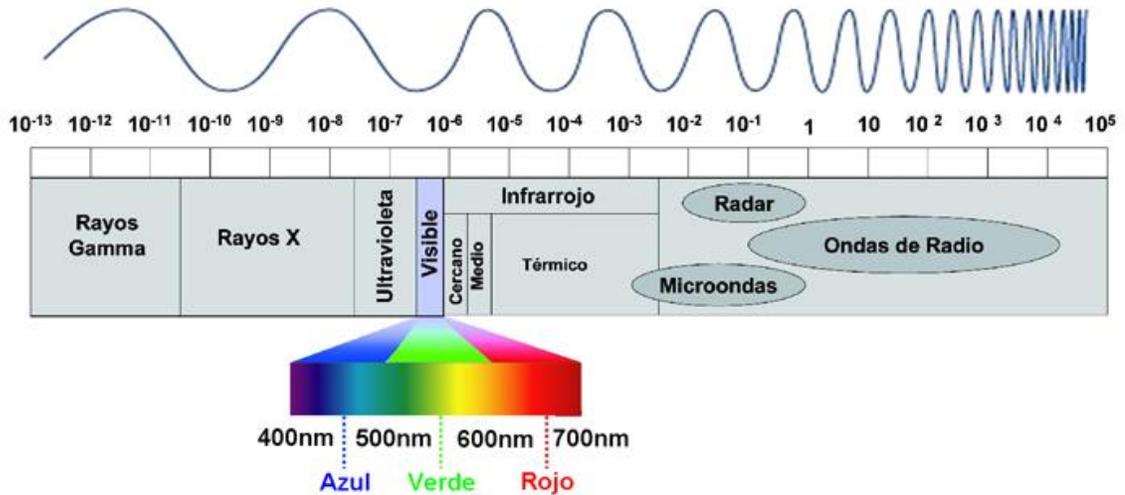


Figura 13: Espectro electromagnético. La porción de luz visible se considera de 380nm a 780nm.

Aunque estas son algunas de las principales aplicaciones hay algunas otras como:

- Transistores de película delgada
- Sensores para explosivos

### 2.1.3 Radicales

Los radicales libres son moléculas que no tienen completa su estructura electrónica en los orbitales moleculares externos, es decir, son moléculas que poseen uno o más electrones no apareados.

Debido a que los electrones tienden a aparearse para estabilizarse, por lo general son de baja estabilidad, es decir, tienden a reaccionar con elementos, moléculas y materiales; incluso estando a temperatura ambiente.

Considerando lo anterior, desde que se descubrió a los radicales libres y las moléculas que tienden a formarlos fácilmente, se han usado como oxidantes, para el inicio de reacciones que incluyen diversas polimerizaciones.

Los radicales libres son denominados en función del tipo de átomo en el cual están centrados, y en el caso de los carbonos estos concuerdan con el tipo de carbono (primario, secundario o terciario).

Su estabilidad, cuando están centrados en un carbono, está dada por un el tipo de carbono en el que se encuentra, teniendo mayor estabilidad un terciario comparado con un secundario y este a su vez más estable que uno primario.



Figura 14: Radical Etinilo, radical primario.

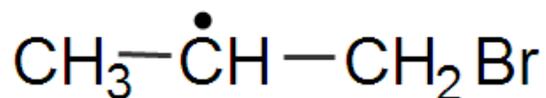


Figura 15: Radical derivado del Bromopropano, radical secundario.

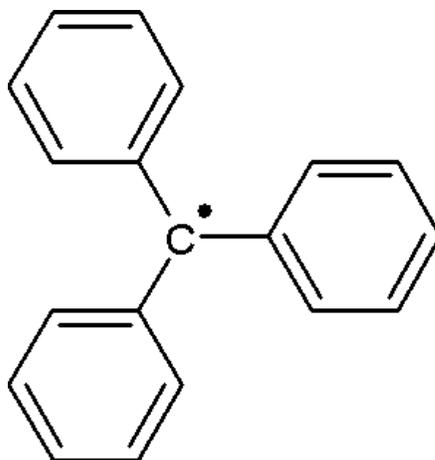


Figura 16: Radical Trifenilmetilo, radical terciario.

Por cada radical presente se tiene un momento paramagnético con valor de un espín (paramagnetismo de Pauli) así que a mayor cantidad de estos, mayor será la magnetización neta que puede conseguirse dentro del material.

Ha habido muchos esfuerzos por obtener interacciones entre los electrones desapareados sin que estos reaccionen entre ellos, lo cual llevaría a tener un bloqueo u orden magnético importante que causaría que existieran interacciones ferromagnéticas y antiferromagnéticas, para esto es necesario tener interacciones con las siguientes condiciones:

- Deben ser suficientemente fuertes para que las interacciones realmente generen un orden magnético.
- Deben ser suficientemente débiles para que no se creen enlaces
- Deben tener una distancia particular (al estar muy cerca unos de otros formaran enlaces y si están muy lejos no habrá interacción; hay que considerar que la energía de interacción también está en función de la distancia)
- Deben tener el ángulo adecuado (si los orbitales tienen ángulos paralelos, estos tenderán a formar enlaces, pero, si hay un ángulo

mayor, de diferencia entre los orbitales en los que se encuentran los electrones (siendo el máximo  $90^\circ$ ), podrán estar cerca sin formar enlaces manteniendo una interacción)

Lo anterior hace difícil la tarea de obtener ferromagnetismo basado en estos grupos, sin embargo, estos grupos con radicales se han estado estudiando y se han encontrado síntesis y métodos de preparación donde han podido estabilizar dichos radicales<sup>4,23-29</sup>

#### 2.1.4 Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización que fueron empleadas en este trabajo fueron las siguientes: Calorimetría diferencial de barrido (DSC), Espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia de UV-VIS, espectroscopia de fluorescencia y magnetometría.

##### 2.1.4.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El estudio de DSC fue llevado a cabo con un Differential Scanning Calorimeter Diamond DSC de PerkinElmer.

Esta es una técnica de análisis térmico que se basa en la diferencia de calor requerida para mantener y variar la temperatura de 2 cuerpos de manera homogénea, donde un cuerpo es el material a analizar y el otro es una referencia.

Con esto se pueden detectar endotermas o exotermas de las transiciones que sufra el material al estar expuesto a cierta temperatura (por ejemplo: cristalización, transición vítrea, fusión, descomposición, entre otras).



Figura 17: Diamond DSC de PerkinElmer

#### 2.1.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Se realizó la espectroscopia de infrarrojo en un Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific.

Su funcionamiento se basa en que cuando los enlaces de los átomos y moléculas vibran tienen una frecuencia de resonancia característica, que está en el rango de la luz infrarroja del espectro electromagnético, y al entregar

fotones a esta frecuencia los enlaces los absorben para poder vibrar, entonces el equipo registra la absorción que presenta el material.



Figura 18: Equipo Nicolet 6700 FT-IR de Thermo Scientific.

De esta manera se obtienen bandas de energía que pasan al detector tal cual salieron del emisor y otras que pasan con menor intensidad y en base a estas señales registradas por el equipo se analizan cuáles son los posibles grupos de átomos.

#### *2.1.4.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)*

En este caso la espectroscopia de UV-Vis fue realizada en un Espectrómetro de UV/VIS Lambda 35 de PerkinElmer.

Esta técnica y la espectroscopia de fluorescencia son complementarias. Aquí se hace incidir un haz de luz desde el UV cercano, pasando por la luz visible e incluso (en algunos casos) llegando al IR cercano, sobre el material.

Con esto puede estudiarse las absorciones que tienen los materiales a cierta longitud de onda, obteniendo así transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

También permite identificar algunos grupos funcionales de moléculas y determinar el contenido de una sustancia.



Figura 19: Espectroscopio de UV/VIS, Lambda 35 de PerkinElmer.

#### *2.1.4.4 Espectroscopia de Fluorescencia*

Para la Fluorometría se usó un Fluorómetro LS 55 de PerkinElmer.

El funcionamiento del equipo de fluorescencia se basa en los estados electrónicos de las moléculas, el equipo genera fotones, usualmente en el rango

de la luz ultravioleta, que atraviesan el material originalmente en estado basal y promueven los electrones hasta un estado excitado.



Figura 20: Equipo de espectroscopia de luminiscencia. Luminiscence LS 55 de PerkinElmer.

El material al dejar de ser excitado por la luz ultravioleta, comienza a liberar energía, es decir, los electrones se relajan y regresan al estado basal pasando por los estados desocupados intermedios y emitiendo a su paso fotones con una longitud de onda relacionada a la diferencia de energía de los saltos de vuelta al estado basal.

Esto puede suceder tanto en un solo salto al estado basal produciendo una emisión instantánea de fotones (fluorescencia) como en saltos sobre múltiples estados desocupados entre el estado basal y el excitado produciendo una emisión de fotones retardada (fosforescencia).

#### 2.1.4.5 Magnetometría

Las magnetometrías se llevaron a cabo en un Magnetómetro MPMS SQUID VSM con Evercool de Quantum Design (Magnetic properties measure system, Superconducting quantum interference device y vibrating sample magnetometer; respectivamente).

El SQUID es un detector con alta sensibilidad que permite medir campos de hasta 5 aT.

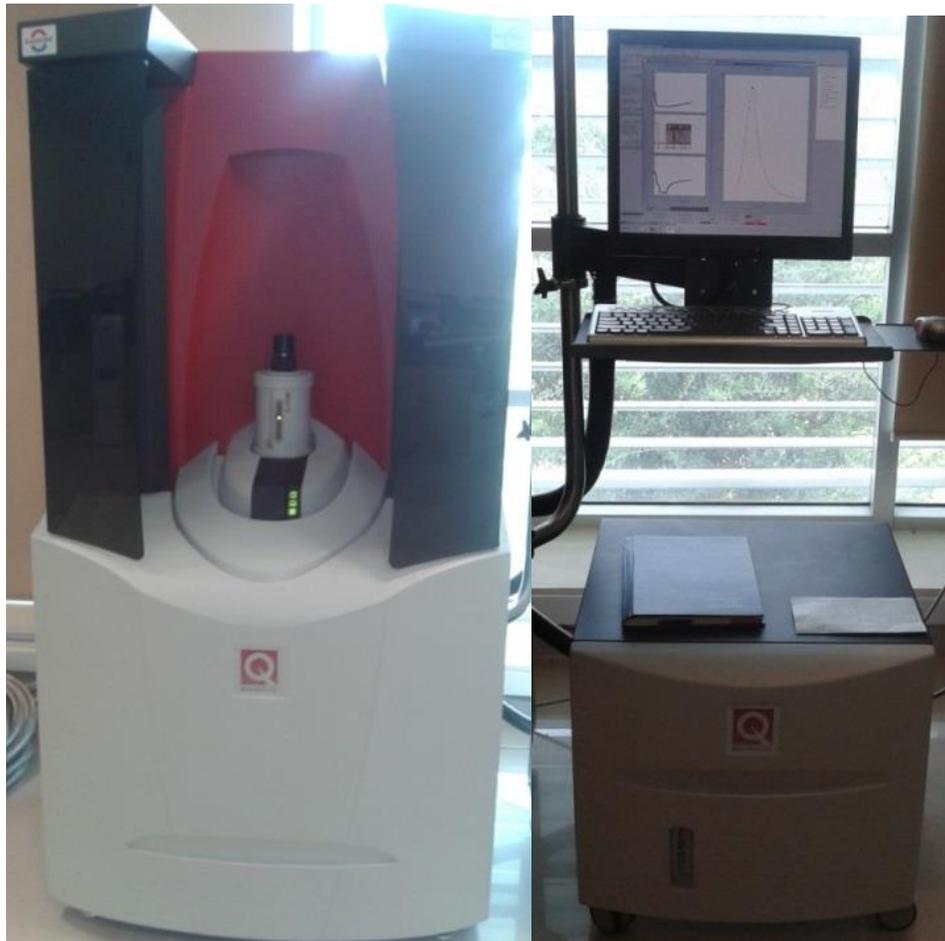


Figura 21: MPMS SQUID VSM con Evercool de Quantum

El VSM opera conforme lo siguiente:

Una muestra es puesta bajo un campo magnético y esto hace que la muestra genere una respuesta (sección 2.1.1) esto causa que el material produzca, o no, un campo magnético a su alrededor y al vibrar, el campo varíe con el tiempo, este campo alternante causara un campo eléctrico en el detector, que será registrado por el equipo, y será proporcional a la magnetización del material.

#### *2.1.4.6 Espectroscopia de Rayos X por Energía Dispersiva*

Esta técnica utiliza la radiación secundaria de radiación X que se genera al excitar una muestra con electrones.



Figura 22: SEM FEI Nova NanoSEM 200

Su funcionamiento se basa en que como cada elemento tiene orbitales con niveles de energía cuantizados, los electrones inciden a las capas internas de la estructura electrónica dándole a los electrones la energía suficiente para salir de dicha estructura, lo que genera un hueco que es ocupado por un electrón, que se encuentra en un orbital de mayor energía, a la vez que libera la diferencia de energía que hay entre el orbital superior y al inferior en forma de rayos x.

Esta técnica se utiliza para realizar muestreos químicos con 1000 ppm de sensibilidad para detectar los elementos contenidos en los materiales.

Lo anterior realizado en un microscopio electrónico de barrido marca FEI Nova NanoSEM 200 (SEM, por sus siglas en inglés.), el cual cuenta con el modo EDX para caracterización química.

## 2.2 Antecedentes

Aunque en la actualidad no se ha logrado sintetizar todavía un material magnético orgánico comparable con aquellos inorgánicos que se encuentran en la naturaleza, ya existen algunos trabajos reportados acerca de la preparación y caracterización de materiales que poseen, ligeramente, dichas propiedades.

Los investigadores han puesto su atención en la búsqueda de materiales orgánicos que posean propiedades magnéticas desde hace ya algunas décadas, esto cuando McConnell en 1963<sup>30</sup> publicó un trabajo donde se consideraba el aproximar la interacción entre los radicales aromáticos de dos moléculas mediante el hamiltoniano de Heisenberg (ecuación 7).

$$\chi^{AB} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i^A \cdot S_j^B \quad (7)$$

Donde  $S_i^A$  es el spin del electrón  $\pi$  en el átomo  $i$  de la molécula A,  $S_i^B$  es el spin del electrón  $\pi$  en el átomo  $j$  de la molécula B y  $J_{ij}$  es una integral de la interacción entre los átomos vecinos, que depende de la distancia entre ellos.

McConnell predijo que al tener grupos aromáticos con densidad de espines de electrones positiva y negativa, podrían ordenarse de tal manera que la parte con densidad positiva este junto a la negativa y esto cause una interacción ferromagnética.

Desde ese entonces se han estado estudiando la posibilidad de obtener moléculas con alto spin, para poder obtener ferromagnetismo a partir de estructuras paramagnéticas.

Después de lo publicado por McConnell, en 1978 Ovchinnikov<sup>31</sup> considero que los sistemas conjugados lineales y planos, con una cantidad desigual de enlaces  $\sigma$  y  $\pi$ , tendrían paramagnetismo, e incluso llegar a tener ferromagnetismo a longitudes infinitas (figura 22).

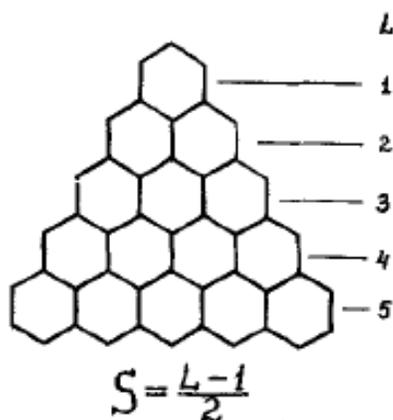


Figura 23: sistema triangular de anillos aromáticos, el cual podría tener filas infinitas y presentar un estado basal con espín  $S = (L-1)/2$

Esto por la multiplicidad, es decir, los estados degenerados (o de igual energía) ocupados por electrones no apareados (ecuación 8).

$$\mathcal{M} = 2S + 1 \quad (8)$$

Donde  $\mathcal{M}$  es el valor de la multiplicidad y  $S$  es el espín resultante.

Lo anterior concuerda con la regla de Hund, donde los electrones tendrán a ocupar un orbital libre antes de comenzar a aparearse con orbitales medio llenos.

Al suceder esto se estaría obteniendo paramagnetismo a menos que estos electrones desapareados presenten una interacción considerable entre ellos, y dependiendo de la distancia y el ángulo presente entre ellos, existirán ferromagnetismo o antiferromagnetismo, debido a que teniendo la suficiente distancia debe haber una interacción en la que se bloquee el giro libre de los espines de los electrones desapareados.

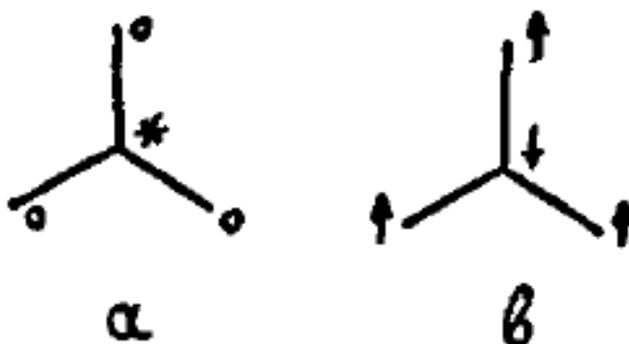


Figura 24: Trimetilmetileno. a) Átomos separados en 2 tipos según son consecutivos. b) Dirección de los espines donde se observa que los externos bloquean al interno por la interacción que poseen.

En este mismo trabajo Ovchinnikov obtiene una relación para la multiplicidad a partir del estudio del hamiltoniano que presento McConnell (ecuación 9).

$$S = \frac{1}{2}(n_a - n_b) \quad (9)$$

Donde  $n_a$  es el numero de un tipo de átomo y  $n_b$  el otro, en el sistema conjugado, es decir, ... $n_a-n_b-n_a-n_b$ ... así cuando se tiene diferente número de enlaces se obtiene  $S = \frac{1}{2}$  o bien  $S = -\frac{1}{2}$ , esto es tener un electrón desapareado.

Después de estos estudios iniciales se ha realizado un gran esfuerzo para poder obtener polímeros con propiedades magnéticas que puedan ser desarrollados para aplicaciones en la ciencia y en la industria.

Aunque muchos son modelos o trabajos de baja reproductividad<sup>3,32-41</sup> han sido tomados como base para continuar los estudios en este campo.

En el 1991 año Mizogami<sup>2</sup> uso adamantino para hacer carbón pirolítico, esto lo hizo poniéndolo en un tubo de cuarzo y elevando su temperatura a 1000 °C por medio de un haz de luz infrarroja. Obteniendo una  $M_s=0.5$  emu/g a 10 K,  $H_c=600$  Oe y  $M_r=0.35$  emu/g.

En 1991 Murata preparo carbón pirolítico a partir de ciclododecano<sup>1</sup> y en un horno a vacío a una temperatura de 1000°C en el que obtuvo carbón con propiedades magnéticas debido a que no había una grafitización completa lo que hizo que hubiera muchos electrones desapareados. Resultando de este experimento una  $M_s=1.07$  emu/g,  $M_r=0.21$  emu/g y  $H_c=163$  Oe a 4.3 K y  $M_s=0.87$  emu/g a 300 K.

En 1992 continuo esta investigación con 1,2-diaminopropano<sup>42</sup>, el cual fue puesto en un tubo de cuarzo y pirolizado a 950 °C obteniendo así carbono el cual se veía atraído por imanes a temperatura ambiente teniendo este una  $M_s=$

9.2 emu/g a temperatura ambiente y 10.5emu/g a 4.3 K, presentando una remanencia aun a temperatura ambiente hasta 500 °C.

Aunque se comenzaron a lograr obtener interacciones entre los electrones desapareados S. Rajca en 1995 concluyo que al tener electrones desapareados adyacentes se resumiría en una interacción ferromagnética mientras que si había una carga negativa entre estos, es decir, un par de electrones apareados se presentaría una interacción antiferromagnética<sup>24</sup>.

En intentos por obtener polímeros con ferromagnetismo a temperatura ambiente, se comenzaron a obtener interacciones a bajas temperaturas, aunque las primeras eran antiferromagnéticas<sup>43</sup>, comenzaron a obtenerse ligeras interacciones ferromagnéticas<sup>44</sup>; a partir de esto se basaron nuevos modelos con moléculas que causaban transferencias de carga<sup>45</sup>.

Unos de los primeros en obtener ferromagnetismo a temperatura ambiente en un polímero fue Zaidi y col.<sup>46</sup> en el 2004, denominado PANiCnQ a partir de la forma base esmeraldina de la polianilina el cual fue disuelto en N-metil-2-pirridona y tetracianoquinodimetano que es una molécula aceptora de electrones, se calentó a 150°C 12 horas obteniendo así una solución que tenía una fuerte banda de absorción en 492nm.

El polímero se caracterizó y se encontró que era diamagnético, sin embargo, después de 3 meses mostraron una magnetización mostrando una magnetización de masa de 0.1 J/(T-Kg) y una temperatura de Curie superior a los 350K.

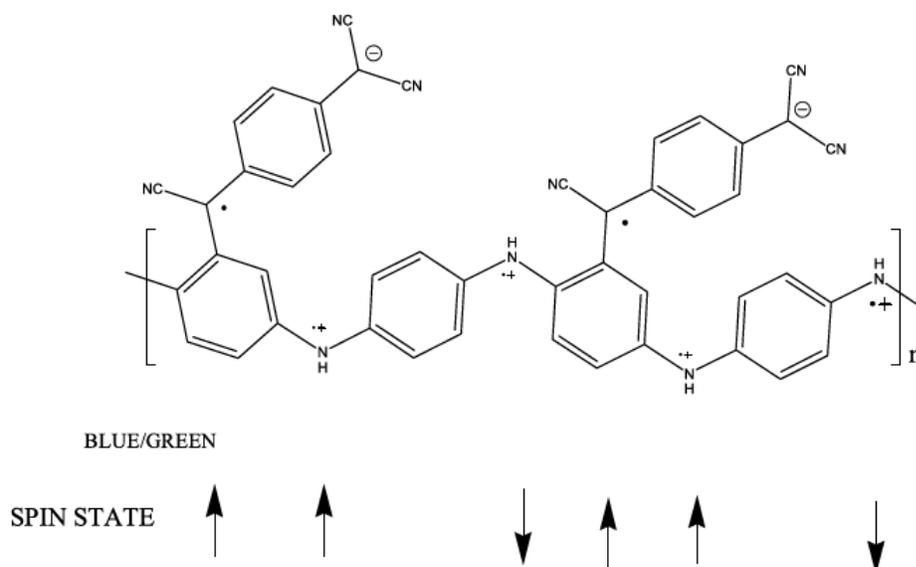


Figura 25: Estructura del PANiCnQ propuesta Zaidi, así como la orientación magnética<sup>46</sup>.

En el trabajo publicado en el 2007 por Hiroyuki Oka y col.<sup>47</sup> se reportan un polímero de capa abierta que tenían radicales del catión fenotiazina como fuente de espines. Siendo uno de estos el polímero 1,3fenilo que presento una alta concentración de espines, con una susceptibilidad de 0.04emu/mol a 300K con un campo aplicado de 0.5T, lo que corresponde a 0.77 espines por unidad repetitiva.

En el 2009 Yan Wang y col.<sup>48</sup> reportan ferromagnetismo en grafeno (G) y se lo atribuyen a los electrones libres que se encuentran en un amplio sistema conjugado y debido a esto pueden interactuar entre si dando ferromagnetismo.

El grafeno utilizado fue preparado a partir de óxido de grafeno a partir de 2 pasos: primero el GO fue reducido con hidracina para obtener un GO parcialmente reducido y después tratado térmicamente a 400, 600 y 800°C.

Caracterizando el material obtenido se obtuvieron que el G800 no presentaba ferromagnetismo a temperatura ambiente, el G400 presento  $M_s=0.004\text{emu/g}$  y  $H_c=46\text{ Oe}$  a 300K,  $M_s=0.25$  a 2K; mientras que con el G600 se obtuvo  $M_s=0.020\text{emu/g}$  y  $H_c=40\text{ Oe}$  a 300K,  $M_s=0.90\text{emu/g}$  a 2K.

En 2013 Bin Yang y col.<sup>49</sup> observo que existe ferromagnetismo en una mezcla en la parte cristalina de poli(3-hexylthiophene), que es un polímero semiconductor que se usa para celdas solares y es un buen donador de electrones, y ácido fenil-C61-butirico metil ester, el cual es un aceptador de electrones, para este trabajo Yang realizo películas delgadas donde presentaba cristalinidad dependiendo de la velocidad de secado de la película.

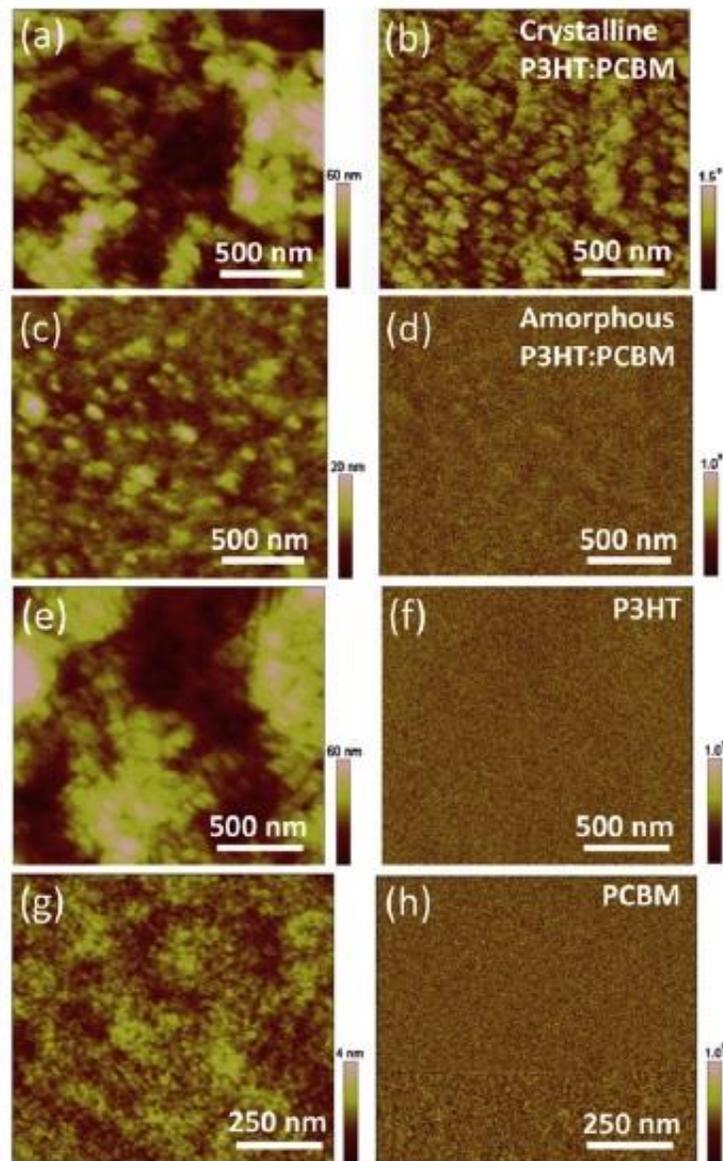


Figura 26: Imágenes de MFM; a), c), e) y g) topología; b), d), f) y h) fase; de la película cristalina de P3HT y PCBM, de la película amorfa de P3HT y PCBM, del P3HT y del PCBM respectivamente.

Al mezclar P3HT y PCBM y dejar que cristalizaran presencia que obtenía una parte magnética del material (donde había cristalizado) que tenía  $M=0.65\text{emu/g}$  y  $H_c= 100 \text{ Oe}$ .

# Capítulo 3 Hipótesis, objetivos y metas

## 3.1 Hipótesis

Partiendo de un polímero con un alto grado de conjugación (TBT), agregándole una sustancia oxidante (MEKP) y dándole un tratamiento térmico se obtendrá material orgánico con propiedades magnéticas mejores que las que se tenían originalmente.

## 3.2 Objetivo General

Obtener un material orgánico magnético nuevo, mediante reacciones de radicales libres, que pueda dar paso a nuevo conocimiento acerca del mecanismo por el cual funciona el magnetismo en moléculas orgánicas y produzca materiales con aplicaciones potenciales en sensores y actuadores.

## 3.3 Objetivos Específicos

1. Modificar las propiedades magnéticas del TBT.
2. Caracterizar las propiedades del polímero usando técnicas como: espectroscopia de infrarrojo, UV-VIS, espectroscopia de fluorescencia, EDAX y magnetometría.

3. Evaluar las propiedades magnéticas del polímero y proponer una relación estructura-magnetización.
4. Caracterizar las propiedades ópticas del polímero.

### 3.4 Metas Científicas

- Establecer una metodología para la modificación de propiedades magnéticas de materiales orgánicos
- Sentar las bases para estudios posteriores en el campo del magnetismo de compuestos orgánicos, para entender mejor los sistemas y poder diseñarlos.

# Capítulo 4. Metodología Experimental

## 4.1 Materiales

Para este trabajo estuvieron usándose los siguientes reactivos a lo largo de la síntesis y la modificación del polímero:

- Agua desionizada 13 Mohms
- Tereftaldehido 98% Alfa Aesar
- 2-Butanona 99+% Alfa Aesar
- Sosa (NaOH) Jalmek
- Etanol
- Tetrahidrofurano (THF) Alfa Aesar
- Peróxido de Metil Etil Cetona (MEKP, por sus siglas en ingles)
- Cloroformo Mtedia

Algunas de las propiedades de los reactivos se enumeran a continuación:

Tabla 5: Principales propiedades de los reactivos utilizados

Nombre	Fórmula	P.M. (g/mol)	Punto de Ebullición (°C)	Punto de Fusión (°C)	Densidad (g/ml)
Tereftaldehído	C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	134.13	245-248	114-116	1.381
Hidróxido de Sodio	NaOH	40	1390	318	2.1
2-butanona	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72,11	80	-87	0.805
Alcohol etílico	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	78.4	-114	0.789
Tetrahidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11	65.0-67.0	-108	0.889
Peróxido de metil etil cetona	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	210.22	-	-10	1.17
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	119,38	61,2	-63,5	1,48

## 4.2 Metodología

Se realizó la síntesis del polímero por medio de una condensación aldólica según lo reportado por E. González<sup>8</sup> (sección 4.2.1) y posteriormente se realizaron pruebas de caracterización.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) fue usada principalmente para definir la temperatura a la cual se degradaba el MEKP.

El TBT se estuvo trabajando en 2 sistemas:

1. Película
2. Solución

Para la modificación se tomó primero uno de los 2 sistemas anteriores para luego añadirle MEKP, luego se procedió a secar las muestras a temperatura ambiente y a la temperatura de degradación del MEKP para, posteriormente, realizarle caracterización a las muestras.

Por último se dio también un tratamiento térmico al polímero que ya había sido modificado con MEKP lo cual le provocó un notable cambio de color hacia un rojo oscuro, aproximándose al negro.

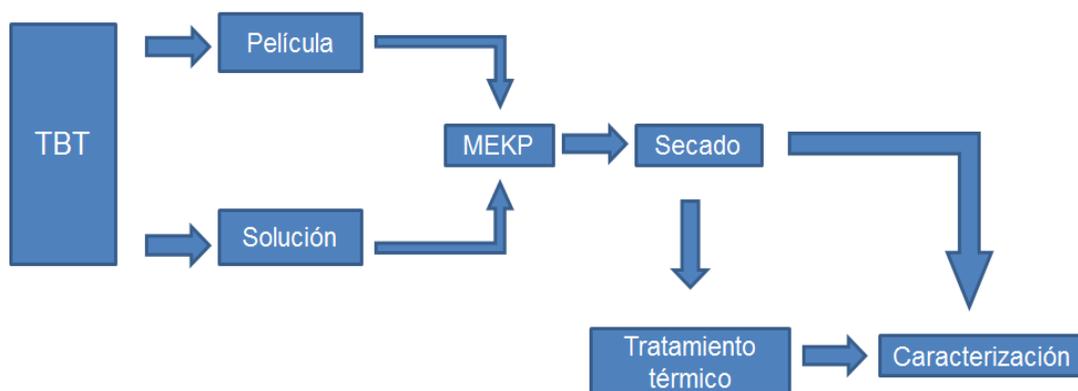


Figura 27: Procedimiento general de la modificación del TBT.

#### 4.2.1 Síntesis

Para la síntesis del polímero se procede como esta descrito a continuación (figura 20):

1. Se disuelve 1gr de Tereftaldehido en 20ml de THF
2. Se realiza una solución de 30ml de H<sub>2</sub>O y Etanol 1:1 y se disuelven 334mg de NaOH
3. Se agrega la solución de H<sub>2</sub>O y Etanol en un matraz, se pone en agitación y se agrega la solución de Tereftaldehido en THF.

4. La solución se calienta a 60°C, posteriormente se le agrega una solución de .668ml de 2-butanona y 6ml de etanol gota a gota.
5. Se deja en agitación a 60°C por 2 horas después a haber terminado de agregar la solución de 2-butanona.
6. Al pasar las 2 horas se agrega una solución de 15ml de HCl y H<sub>2</sub>O 1:1 se eleva la temperatura a 70°C por 15 minutos.
7. Se separa filtra la solución obtenida, la parte solida (TBT) se lava con agua desionizada 5 veces y posteriormente se guarda.

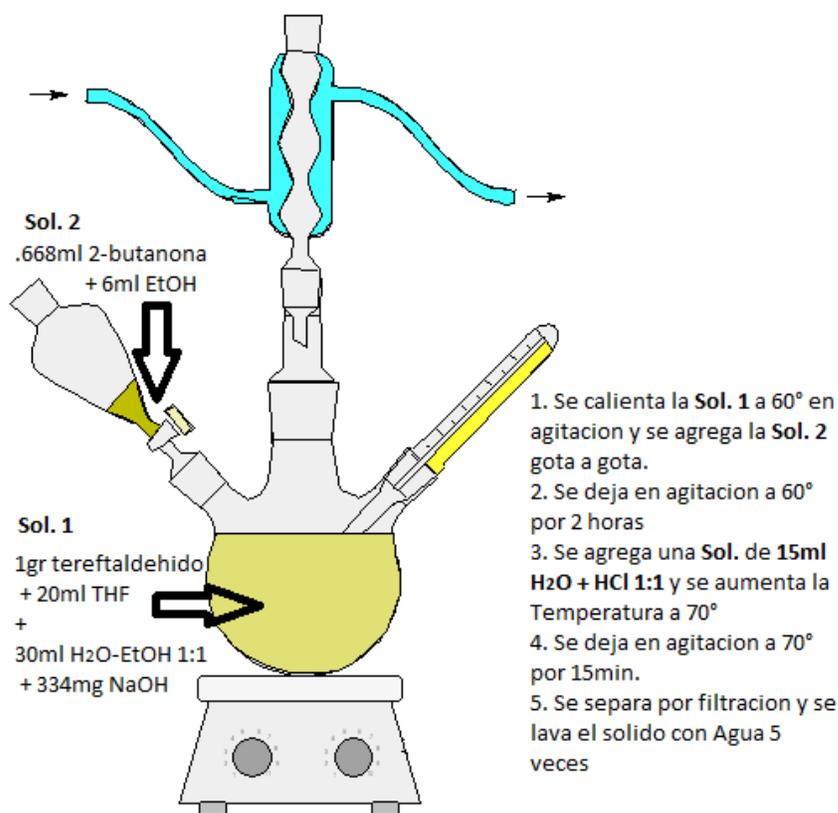


Figura 28: Montaje de síntesis del polímero TBT, con una breve explicación del proceso.

#### 4.2.2 Modificación

Para la modificación del polímero se estuvo trabajando con películas de TBT, el cual fue previamente disuelto en Cloroformo.

Al principio se decidió trabajar agregando una ligera capa de MEKP sobre la película de TBT y de igual manera se agregó la misma cantidad en solución para mantener la cantidad de MEKP como constante.

Luego se dejó secar a temperatura ambiente y se dio un tratamiento térmico posterior el cual se dio a 100 °C y a 180 °C por un tiempo de 2 horas.

Tabla 6: Tabulación de los experimentos realizados con tratamiento térmico a alta temperatura.

Muestra	TBT (40 mg)	MEKP (ml)	TT (°C)	Tiempo TT
TBT_P1	Película	0.25	125	2 hrs
TBT_P2		0.5		
TBT_P3		0.75		
TBT_P4		1		
TBT_P5		0.25	180	
TBT_P6		0.5		
TBT_P7		0.75		
TBT_P8		1		
TBT_P9	Solución	0.25	125	
TBT_P10		0.5		
TBT_P11-12		0.75		
TBT_P13-14		1		
TBT_P15-16		0.25	180	
TBT_P17-18		0.5		
TBT_P19-20		0.75		
TBT_P20-21		1		

También se varió la relación entre el número de unidades repetitivas del TBT y la cantidad de radicales que se formaban debido al MEKP de la siguiente manera:

Tabla 7: Relación molar URTBT:MEKP para control de cantidad de radicales libres.

Relación URTBT:MEK	TBT (gr)	Solución de MEKP (ml)
20:01	0.005	0.000792
15:01	0.005	0.001056
10:01	0.005	0.001583
05:01	0.005	0.003167
01:01	0.005	0.015835
01:05	0.01	0.158346
01:10	0.01	0.316692
01:20	0.01	0.633384

Después de esto se realizó un secado a la temperatura de descomposición del MEKP por 2 horas para posteriormente caracterizar el material resultante.

#### 4.2.3 Caracterización

A continuación se detalla el procedimiento y las condiciones en las que se realizó la caracterización del material una vez que fue sintetizado y modificado, así como después de habersele realizado el tratamiento térmico.

##### 4.2.3.1 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La técnica de DSC se realizó para obtener la temperatura a la cual se volatilizaba el MEKP y poder retirarlo de las muestras por medio de calentamiento.

Para las prueba de DSC el polímero se puso en un porta muestra de aluminio junto con un porta muestra vacío que fue lo que se usó de referencia.

Las pruebas se corrieron en rango de 30 a 200 °C con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min mientras un flujo de nitrógeno circulaba para sacar del sistema los gases que pudiesen generarse.

#### *4.2.3.2 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)*

La espectroscopia de IR fue realizada mediante reflexión total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) para identificar las vibraciones que tiene el polímero e identificar cuales, al momento de ser modificado, se reducen o pierden y cuales surgen.

Antes de realizar las pruebas el material fue secado en horno a 80 °C. Luego fue puesto sobre un disco de germanio y fue prensado ligeramente, para realizar las pruebas posteriormente en el modo absorbancia con 300 barridos para cada espectro para reducir el ruido.

Los espectros resultantes se obtuvieron en un rango de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *4.2.3.3 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)*

La caracterización Uv-Vis se realizó con la finalidad de obtener los espectros de absorción de las distintas relaciones de TBT y MEKP para estudiar el

comportamiento que se presenta al modificar el polímero y ver si se rompen las conjugaciones.

Las pruebas fueron realizadas en polvo, con bolsas de polietileno (figura ) en el modo de absorbancia. Los espectros resultantes de esta prueba fueron en un rango de 200 a 900 nm.



Figura 29: Muestra para el UV-Vis dentro de bolsa de polietileno. Izquierda TBT, Derecha TBTP20

#### 4.2.3.4 Espectroscopia de Fluorescencia

La espectroscopia de Fluorescencia se realizó para obtener los espectros de emisión y excitación del polímero una vez modificado, así como sus máximos y poder compararse con el polímero original.

La fluorometría fue llevada a cabo en polvo, con una lente de cuarzo, resultando espectros en un rango de 200 a 900 nm

#### 4.2.3.5 Magnetometría

Para la magnetometría se preparó el material en capsulas (figura 28) con alrededor de 5 mg de material por muestra, aunque esto variaba dependiendo de la cantidad de muestra que se obtenía, después se ponía en un porta capsulas de latón, en el cual la capsula se ajustaba manualmente (debido a que, aunque el magnetómetro tiene un modo automático para centrar, la cantidad de la muestra es poca y su señal no es suficientemente fuerte) de tal manera que el centro de la masa del material quedara lo más centrado posible.

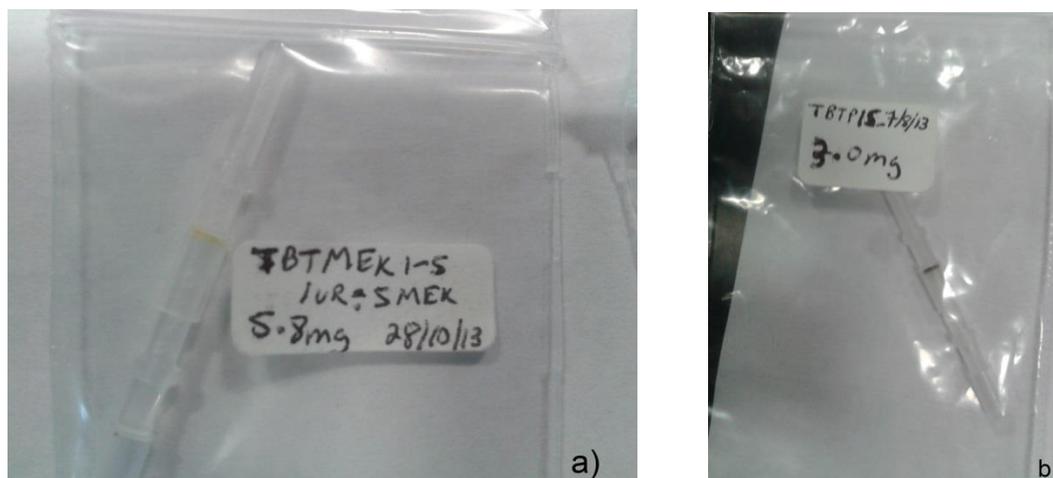


Figura 30: Capsulas para magnetometría: a) TBTMEK1-5 (se aprecia al centro con en amarillo) y b) TBTP15 (se aprecia en tono negro en el centro de la capsula)

Las magnetometrías se corrieron para registrar el momento magnético contra el campo magnético (MvsH) a una temperatura de 1.8 K y con una amplitud de vibración de 2 mm.

#### 4.2.3.6 EDX

Se realizó EDX para obtener un muestreo químico del polímero y confirmar la ausencia de cualquier tipo de impureza que pudiese estar presente y causando la variación en el momento magnético.

Para esto fue necesario poner la muestra en un porta muestra del microscopio electrónico de barrido, previamente cubierto con cinta de carbono para luego ser recubierto con oro por un minuto.

Lo anterior para que el material no se degrade debido a la carga eléctrica generada por los electrones que estarían atravesándolo durante la prueba.

# Capítulo 5. Resultados y Discusión

## 5.1 Introducción y Observaciones Generales

En este capítulo se expondrán y discutirán los resultados que se obtuvieron en base a la experimentación y caracterización de los polímeros modificados.

Primeramente se discutirá la caracterización de DSC que se hizo para el MEKP debido a que fue lo primero en ser revisado para obtener la temperatura a la cual el polímero sería tratado para descomponer el iniciador en radicales libres, eliminar sus residuos y secar la muestra.

Después se presentaran los resultados de la espectroscopia de Infrarrojo que fueron obtenidos del polímero modificado antes y después del tratamiento térmico, discutiéndose los posibles cambios estructurales que se hayan presentado.

Posteriormente se revisaran los resultados de espectroscopia de UV-Vis y se presentaran los cálculos del *band gap* antes y después de las modificaciones realizadas al TBT.

Luego se discutirán los resultados de la espectroscopia de fluorescencia y la variación de la respuesta que presenta el material modificado.

Después se revisara la caracterización magnética realizada al polímero y sus modificaciones y se discutirán las variaciones observadas en el momento magnético máximo presentado y las posibles causas del comportamiento observado.

Por último se presentaran imágenes de TEM, con su respectivo análisis elemental por EDX, esto para observar el nivel de impurezas presentado en el

material y elucidar el hecho que las impurezas no son lo que provocan el cambio en momento magnético observado.

Una de las cosas observadas importantes a mencionar acerca del comportamiento general del polímero es su apariencia antes y después de las modificaciones. Después de ser sintetizado el polímero puede apreciarse en él un tono amarillo-naranja al estar húmedo (figura 31) y uno amarillo al estar seco (figura 32).



Figura 31: TBT Húmedo como se ve justo después de la síntesis, donde se observa con un todo naranja.



Figura 32: TBT como sale de la síntesis pero ya secado, donde se observa con un color amarillo.

Mientras que después de haber sido modificado el polímero presenta una apariencia amarilla aun estando húmedo (figura 33), e incluso de un color mucho más claro (figura 34).



Figura 33: TBT ya modificado, todavía húmedo antes de ser completamente secado y pasado al tratamiento térmico.



Figura 34: TBT modificado con alta concentración de MEKP, se puede observar que aparenta un amarillo más suave.

Después de darle un tratamiento térmico el TBTMEKP pasa a mostrar un tono rojizo oscuro y luego uno negruzco (figura 35).

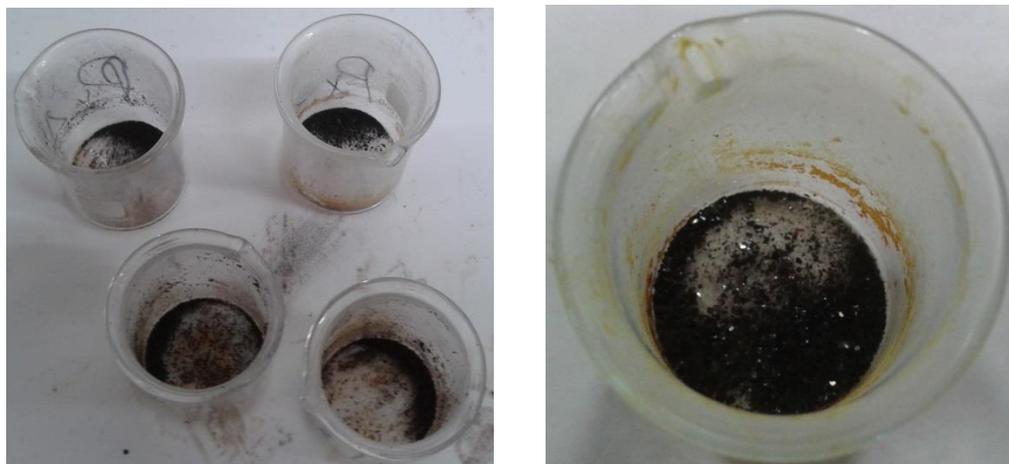


Figura 35: TBTMEKP con el Tratamiento térmico, Izquierda diferentes concentraciones de MEKP. Derecha acercamiento de una muestra, donde se aprecia un color negro y cierta reflexión de luz.

Cabe destacar que este cambio de color ocurre sin importar que concentración de MEKP.

Realizando observaciones previas a la caracterización del material pudo observarse que los polímeros modificados siguieron presentando fluorescencia ante una lámpara de 325nm (figuras 36, 37 y 38)

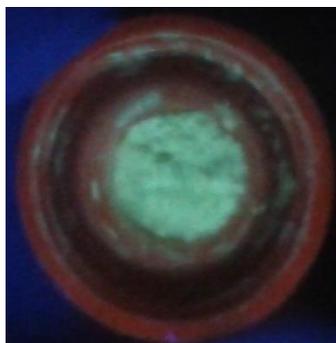


Figura 36: TBT en polvo, como fue sintetizado, mostrando fluorescencia bajo luz UV a 325nm.

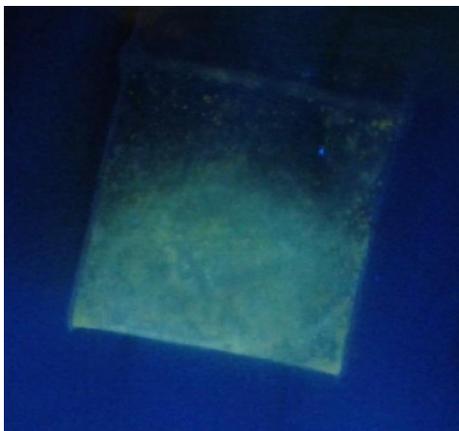


Figura 37: TBTMEKP con una concentración de 10UR por cada radical en presencia de luz a 325 nm.

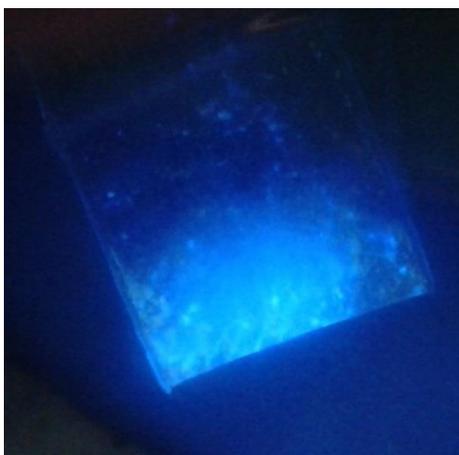


Figura 38: TBTMEKP con una concentración de 1UR por cada 5 radicales en presencia de luz a 325 nm.

De manera interesante se observó que hay un aparente cambio en la fluorescencia del TBTMEK con alta concentración de radicales (figura 38 y 39) en comparación con el TBT tal y como fue sintetizado (figura 36).

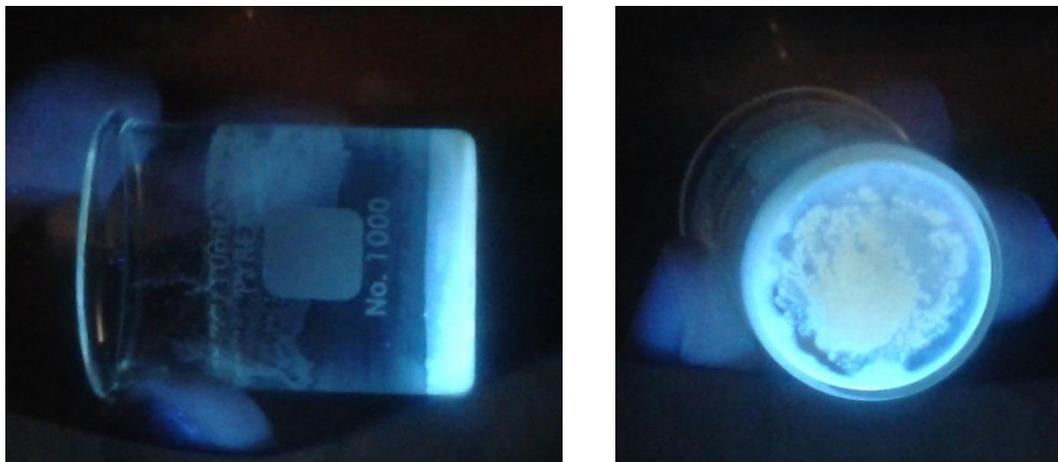


Figura 39: TBTMEK con una concentración de 5 radicales por unidad repetitiva, bajo una luz de 325 nm.

Después de realizar estas observaciones también se observó el comportamiento de aquellos que habían sido sujetos al tratamiento térmico, sin embargo, ninguno mostro producir fluorescencia bajo la lámpara de 325nm y además mostraron ser duros e insolubles, al menos en solventes comunes, por lo que la caracterización se realizó en solido en forma de polvos.

Posteriormente a haber realizado las observaciones ópticas, el polímero fue puesto cerca de un imán permanente, para saber si a simple vista se observaba si el material mostraba algún comportamiento al menos paramagnético, pero solo algunos de los que fueron sujetos al tratamiento térmico se acercaron al imán, destacando que no todo el material se vio atraído por el imán, sino solo una parte del mismo.

Después de realizar varias pruebas, a varias concentraciones, nos dimos cuenta que la reproducibilidad del polímero con obvias propiedades magnéticas (paramagnetismo al acercársele un imán) era muy baja y que solo sucedía en las muestras a las que se les había realizado un tratamiento térmico.

## 5.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido se utilizó para elucidar la temperatura a la cual se tenía que calentar el MEKP para descomponerlo.

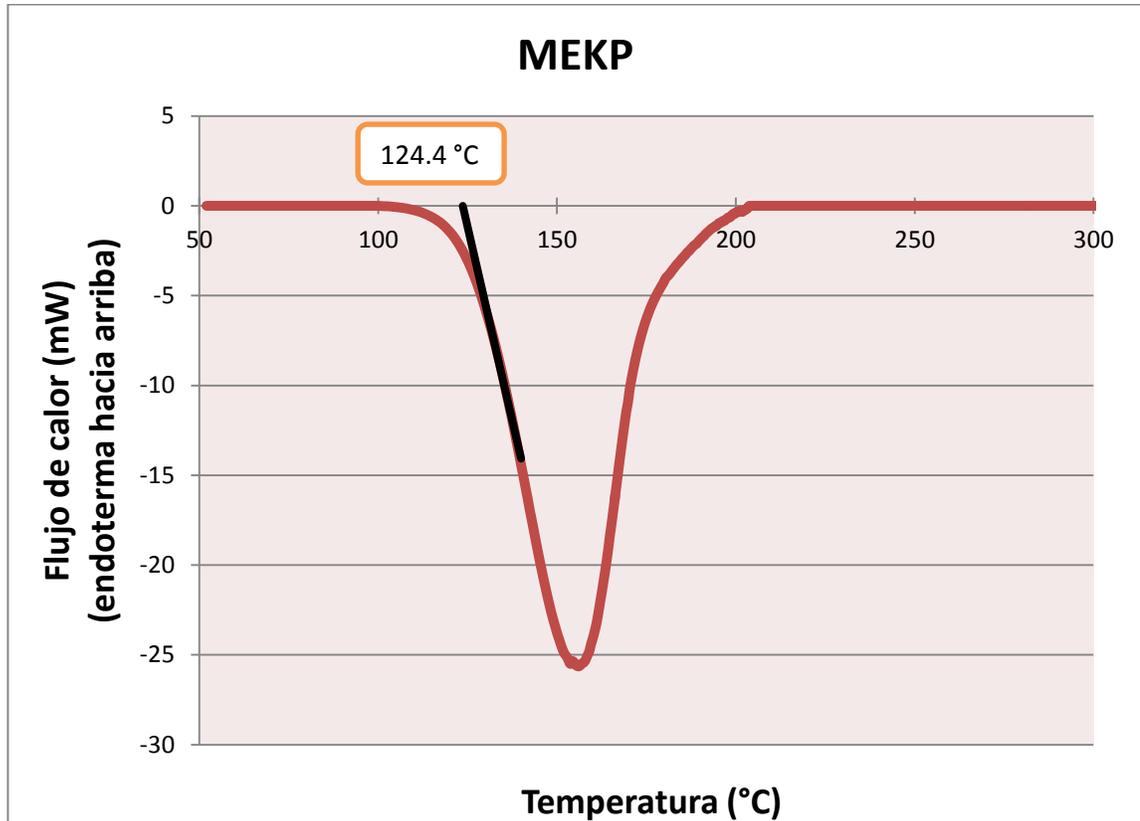


Figura 40: Resultado de la prueba de DSC del MEKP, donde se saca una temperatura de descomposición en 124.4 °C.

Una vez realizada la prueba de DSC se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 40, en base a esto se obtuvo que la temperatura a la que se descompone el MEKP 124.4 °C.

Además de haber obtenido la temperatura a la cual el MEKP se descompone también se apreció que después de la prueba no queda material en el porta-muestra de aluminio del DSC, por lo que podemos considerar que el MEKP se descompone y volatiliza por completo sin dejar residuos.

Debido a que después de volatilizarlos no quedan residuos es un buen indicio de que podemos retirarlo por medio de la temperatura.

Dicho lo anterior se aprovechó este hecho para poder retirar el MEKP que no haya reaccionado con el polímero subiendo la temperatura de secado a 125 °C, así no solo secamos eficientemente el polímero sino que además aprovechamos para retirar el MEKP.

### 5.3 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Para los analisis por espectroscopia de infrarrojo se realizo primeramente el del TBT seco como salio de la sintesis y posterior mente se realizaron las de el TBT modificado con MEKP y con el tratamiento termico.

Los resultados de dichas espectroscopias pueden apreciarse en las figuras 41 y 42, donde se muestra el TBT junto con los polimeros modificados con MEKP (figura 41) y el TBT junto con los polimeros que fueron sometidos al tratamiento termico posterior al la modificacion con MEKP (figura 42).

En la figura 41 se puede apreciar como la Banda A inicialmente en  $2974\text{ cm}^{-1}$  sufre un desplazamiento hacia el azul llegando hasta  $2925\text{ cm}^{-1}$  esto mismo pasa con las bandas correspondientes a los carbonilos (banda D) y los metilo (banda F).

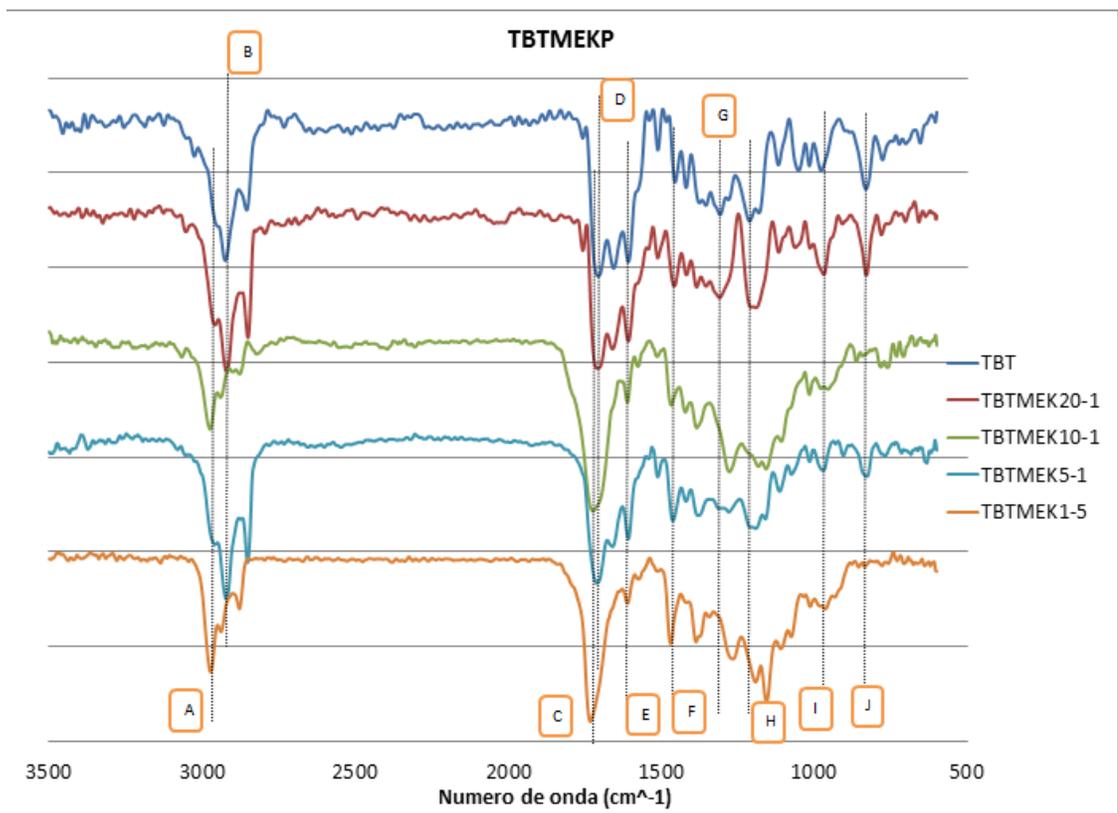


Figura 41: Espectros de FTIR, donde se aprecia al TBT y a varias muestras del TBT modificado con diferentes relaciones de UR:Radicales.

Tabla 8: Bandas y sus grupos funcionales correspondientes a las gráficas FTIR de la figura 41.

Banda	Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo
A	2974	CH <sub>3</sub> , estiramiento
B	2925	CH <sub>3</sub> , estiramiento
C	1732	cetona
D	1705	aldehído
E	1608	C=C trisustituido, estiramiento
F	1454	CH <sub>3</sub> , balanceo asimétrico
G	1307	C-C
H	1211	CH <sub>2</sub> y vinilo
I	978	C=C trans
J	831	C=C trisustituido

Esto es atribuido a que al reaccionar con el MEKP se forma una nueva molécula la cual será menos rígida que el TBT, el cual debe su rigidez a su sistema conjugado de dobles enlaces, de esta forma podrán existir nuevas interacciones intermoleculares entre las cadenas flexibles y las rígidas, haciendo que se observe un ligero desplazamiento, esto sin considerar que no se tienen definidas las modificaciones en rigidez que causarían los radicales sobre los grupos vecinos.

Los radicales libres provenientes del iniciador puede atacar en 4 posiciones de la molécula en los que podría producir radicales libres más estables, estos serían los que muestran en las figuras 42, 43, 44 y 45.

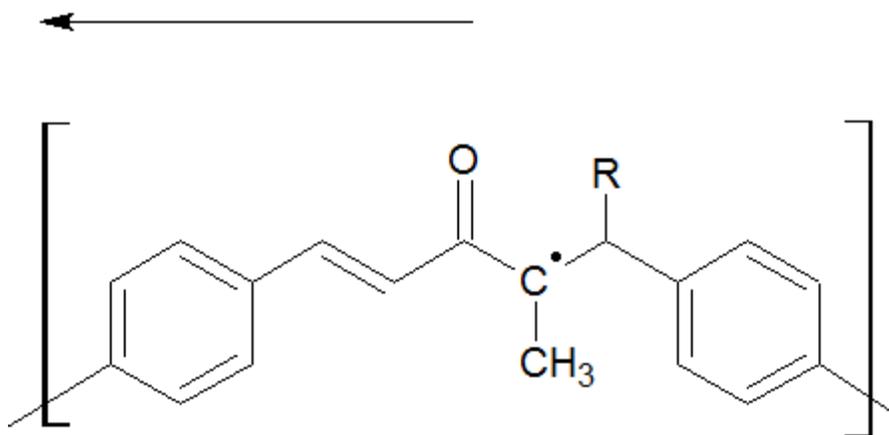


Figura 42: Posible estabilización del radical y agrupación de parte de la molécula de MEK, donde el radical estaría estable hacia la izquierda y estaría en un carbono terciario.

En la figura 42 se aprecia el lugar más estable que puede tener el radical donde se estaría atacando un doble enlace trisustituido y el radical quedaría en un carbono terciario, donde son más estables, así como también se observa que hacia la izquierda tendrá también estabilidad gracias a la conjugación que existe.

En la figura 43 puede apreciarse el lugar en el que el radical podría situarse sobre un carbono secundario y también podría estabilizarse por la presencia cercana de un anillo bencénico y el sistema conjugado a su derecha.

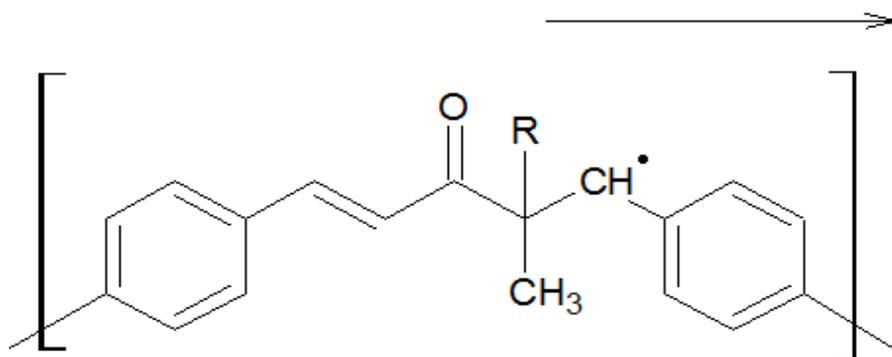


Figura 43: Posible estabilización del radical y agrupación de parte de la molécula de MEK, donde el radical estaría estable hacia la derecha y estaría en un carbono secundario

En la figura 44 se aprecia otra de los posibles lugares en los que el radical puede reaccionar y aquí estaría en un carbono secundario y estabilizado hacia su izquierda por un anillo bencénico y el sistema conjugado.

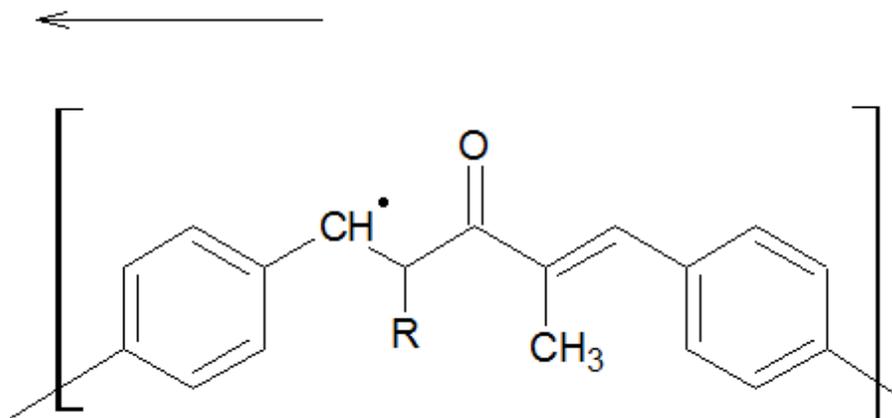


Figura 44: Posible estabilización del radical y agrupación de parte de la molécula de MEK, donde el radical estaría estable hacia la izquierda y estaría en un carbono secundario

En la figura 45 se aprecia el último de los posibles lugares estables en donde podría formarse el radical al momento de reaccionar, aquí se estabilizaría sobre un carbono secundario y se estabilizaría hacia la derecha por el sistema conjugado.

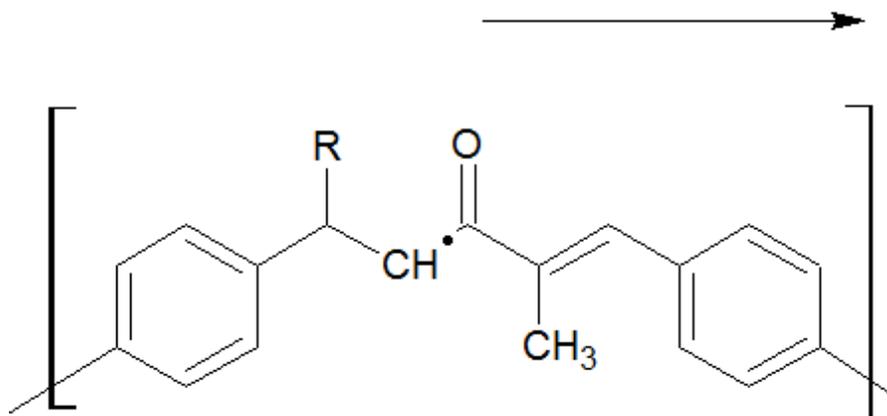


Figura 45: Posible estabilización del radical y agrupación de parte de la molécula de MEK, donde el radical estaría estable hacia la izquierda y estaría en un carbono secundario.

Si quisiéramos elucidar cual es la más probable de las 4 conformaciones posibles entonces tendríamos que considerar la estructura vecina al radical libre y los fenómenos involucrados como resonancia y electronegatividad. Si bien el radical puede terminar en cualquiera de los 4 lugares, entre menos estabilizado se encuentre, reaccionara más rápido con otros radicales o con impurezas.

Entonces para esto consideramos que el tener solo la estabilidad de un carbono secundario y una estabilidad por el sistema conjugado es la de menor estabilidad (figuras 43 y 44); el tener una estabilidad por conjugación, estar en un carbono secundario y además estar adyacente a un carbonilo causaría mayor estabilidad, entonces este sistema es el segundo más estable (figura 45); y por lo tanto el más estable sería el estar en un carbono terciario, además de estar en un sistema conjugado, vecino a un carbonilo y con un impedimento estérico de consideración (figura 42).

En los espectros de IR de la figura 41, observamos que al aumentar la concentración de MEKP las señales de los dobles enlaces trisustituídos se van reduciendo (bandas E y J), mientras que la banda de los dobles enlaces trans se mantiene (banda H).

Las observaciones anteriores concuerdan con el hecho de que la estructura del radical libre de la figura 42 parece ser, al menos teóricamente, la más estable.

Después de esto tenemos a los espectros de FTIR de las muestras que recibieron tratamiento térmico (figura 46), en las que se aprecia que no hay un desplazamiento de las bandas del carbonilo y de los dobles enlaces (bandas E y F).

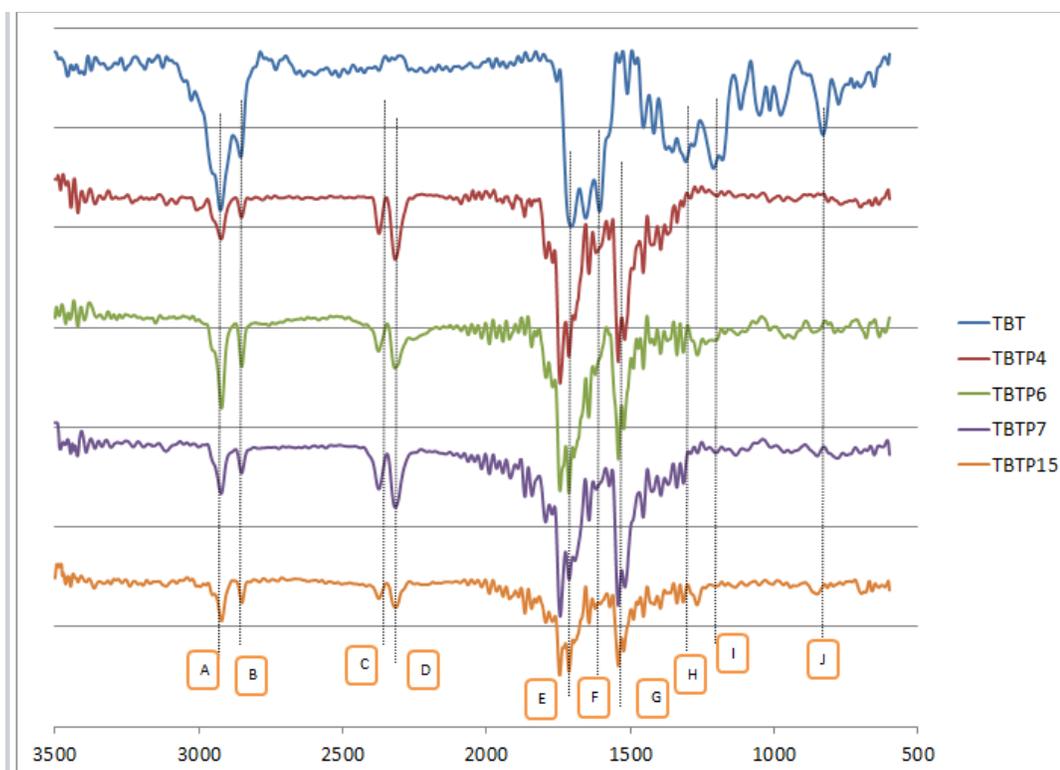


Figura 46: Espectros de FTIR, donde se aprecia al TBT y a varias muestras del TBT modificado y con tratamiento térmico.

Tabla 9: Bandas, número de onda y sus grupos correspondientes a los espectros de FTIR de la figura 46.

Banda	Numero de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo
A	2925	CH <sub>3</sub> , estiramiento
B	2854	CH <sub>3</sub> , estiramiento
C	2374	C≡C
D	2318	C≡C
E	1705	cetona
F	1608	C=C trisustituido, estiramiento
G	1543	C=C aromático
H	1315	C-C
I	1211	CH <sub>2</sub> y vinilo
J	827	C=C trisustituido, estiramiento

En los espectros de la figura 46 se observa como la intensidad de las bandas correspondientes a los grupos metilo y aromático (bandas A y B) disminuyen al realizar un tratamiento térmico mientras que aparecen enlaces que corresponden a grupos alquino (triples enlaces), esto puede deberse al comienzo de reorganización de enlaces causados por la temperatura.

También es notorio que la banda correspondiente a las cetonas se desplaza hacia la izquierda necesitando mayor energía para vibrar, es posible que al cambiar la estructura esto cause una mayor dependencia de las cetonas con los grupos a su alrededor haciendo que necesiten más energía.

Igualmente incrementa la intensidad de la banda de los anillos aromáticos (banda G) entre el TBT y el polímero tratado térmicamente, pudiendo esto indicar una reestructuración en la que incrementa el número de enlaces dobles y triples, esto junto con la rotura de los enlaces de vinilo y de las conjugaciones trisustituidas (bandas I y J), concordando esto en la creación de triples enlaces.

## 5.4 Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

En la figura 47 se puede apreciar cómo el máximo que presenta el TBT (366 nm) va desplazándose hacia el azul conforme aumenta la concentración de MEK en la mezcla teniendo el TBTMEK20-1 un máximo en 311 nm, el TBTMEK10-1 en 313 nm y el TBTMEK5-1 en 320 nm. Lo cual es explicable por el rompimiento de la longitud de conjugación.

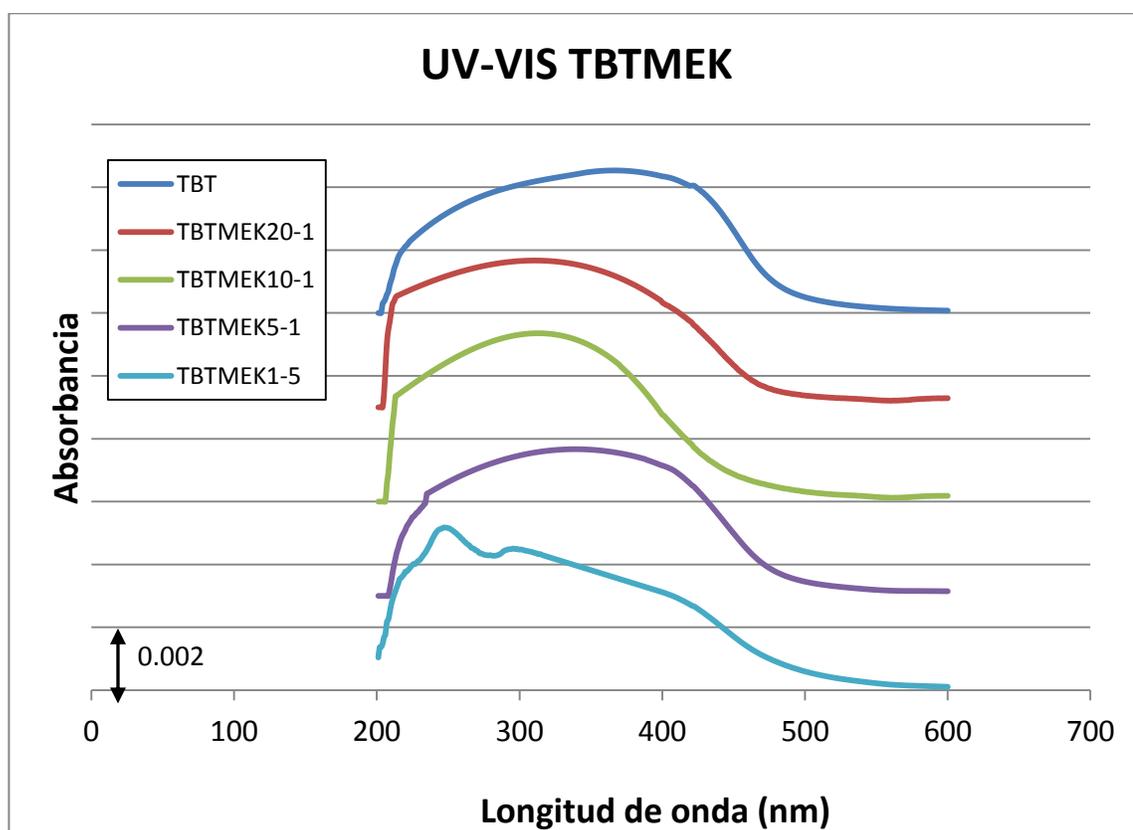


Figura 47: Espectroscopia de UV-Vis del TBT y muestras modificadas con MEKP sin tratamiento térmico.

El TBTMEK1-5 presenta un comportamiento diferente mostrando un máximo en 247 lo cual puede indicar que debido a la sobresaturación de MEKP comience a formarse un nuevo cromóforo o nuevas transiciones electrónicas.

En la figura 48 se aprecia primeramente el espectro del UV-Vis del TBT y después los espectros de las muestras que fueron sometidas al tratamiento térmico, contrariamente a lo que se observaba en el TBTMEK, estos no presentan alguna tendencia, además, se aprecia que se tiene una señal realmente baja.

Lo anterior puede ser debido a que la reestructuración que se plantea es de alguna estructura similar al carbono, el cual tiene alta reflexión hacia el UV-Vis, característica típica de los materiales metálicos.

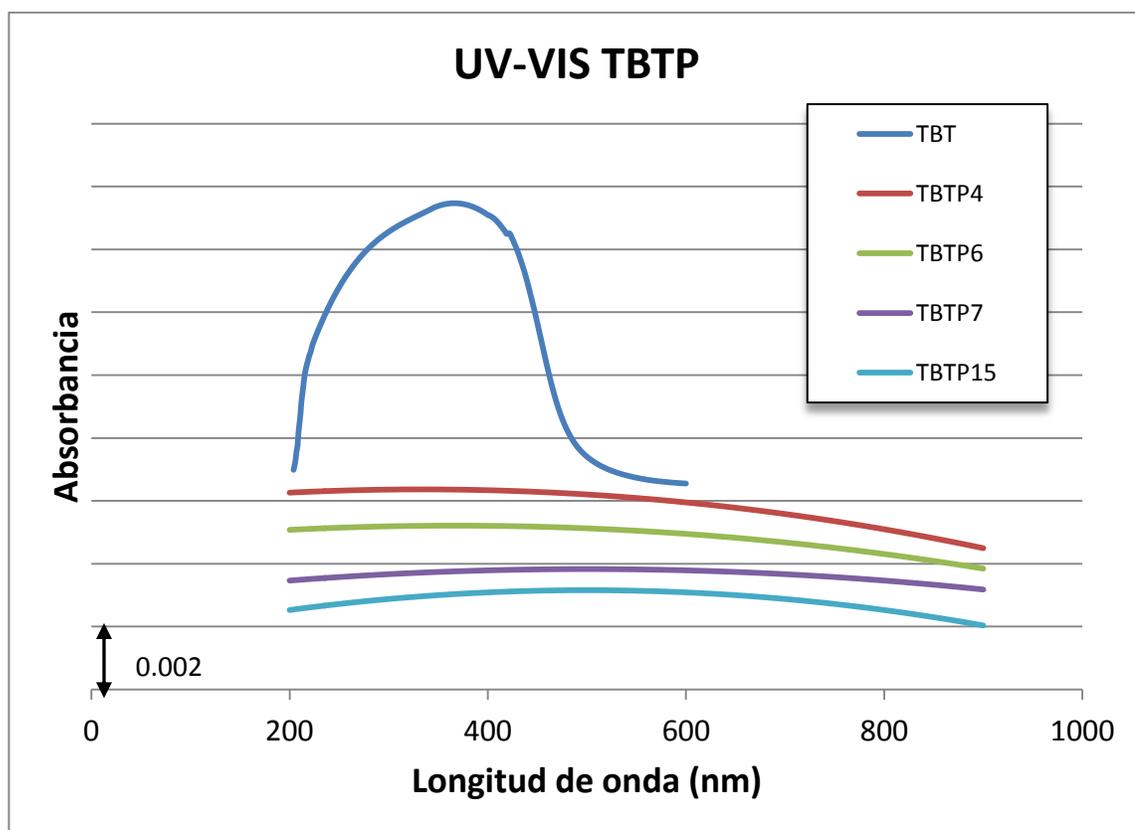


Figura 48: Espectroscopia de UV-Vis del TBT y de muestras las muestras que fueron sometidas a tratamiento térmico.

Se calculó el ancho de la banda prohibida mediante el cuadrado de la absorbancia contra la longitud de onda expresado en unidades de energía y se obtuvo el *band gap* óptico de los polímeros modificados MEKP (Tabla 10).

Tabla 10: Band gap calculado para las muestras modificadas con MEKP pero que no recibieron tratamiento térmico.

Polímero	Band gap (eV)
TBT	2.63
TBTMEK20-1	2.69
TBTMEK10-1	2.85
TBTMEK5-1	2.66
TBTMEK1-5	2.61

Los *band gap* que se obtuvieron fueron similares, excepto por el TBTMEK1-5 que se distanció hacia menor energía y el TBTMEK10-1 que tendió a mayor energía.

Con esto podemos establecer que la modificación del polímero no cambió substancialmente sus propiedades de ópticas y que sigue existiendo cierta conjugación corroborando lo que planteamos con los espectros de FTIR de que los enlaces conjugados trans no se ven afectados.

No fue posible calcular el *band gap* de las muestras que estuvieron expuestas a tratamiento térmico, debido a la alta reflexión de las muestras.

## 5.5 Espectroscopia de Fluorescencia

En la figura 49 se puede apreciar los espectros de excitación y emisión del TBT así como de las muestras modificadas con MEKP, al aumentar la concentración de MEKP se puede observar como los máximos se separan (incremento en el desplazamiento de Stokes), dichos máximos se muestran en la tabla 11.

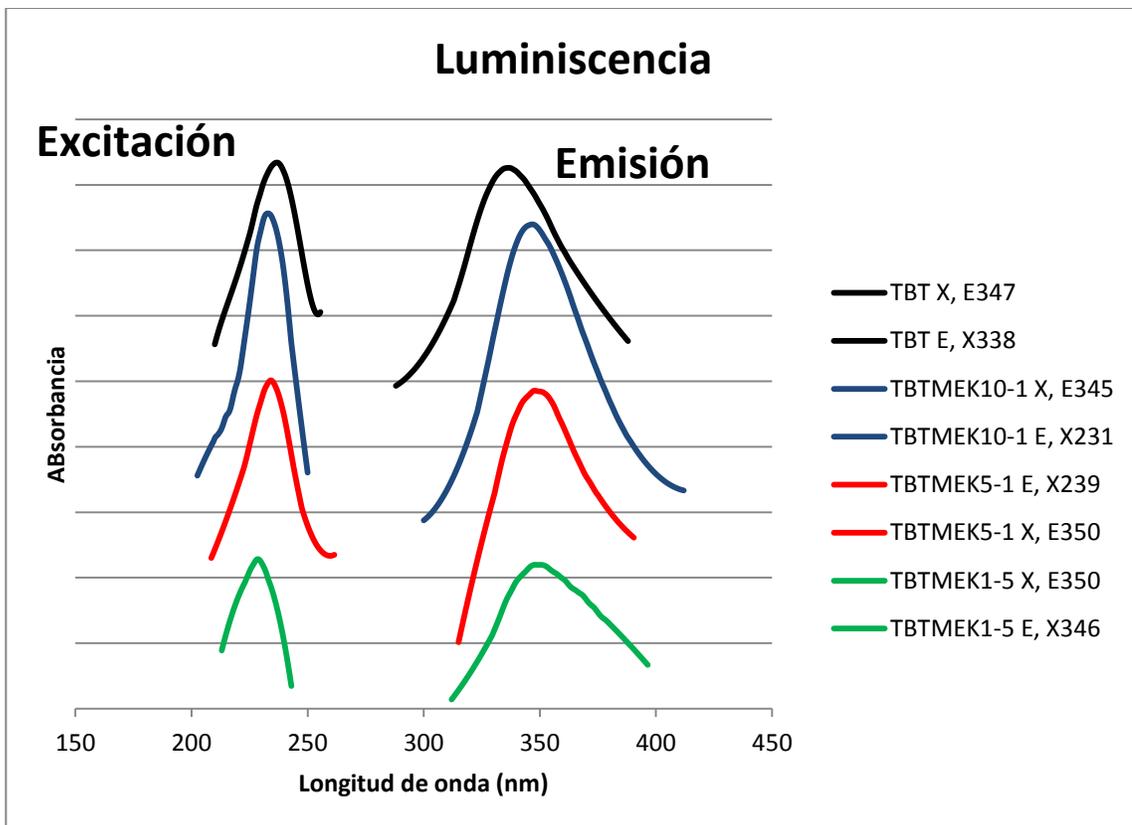


Figura 49: Espectroscopia de fluorescencia del TBT así como de las muestras modificadas por radicales libres.

Tabla 11: Máximos de excitación y emisión de las muestras de la figura 49.

Muestra	Máximo de emisión	Máximo de excitación
TBT	336.5	237
TBTMEK10-1	346.5	233
TBTMEK5-1	348	234
TBTMEK1-5	348	228.5

Con esto puede elucidarse que efectivamente no cambiaron mucho sus propiedades ópticas y por lo tanto sigue existiendo cierto grado de conjugación, suficiente para no afectar las propiedades optoelectrónicas, esto concordando con los resultados de espectroscopia de UV-Vis y de infrarrojo previamente analizados.

En la figura 50 se pueden apreciar los espectros de fluorescencia del TBT y las muestras que fueron sujetas al tratamiento térmico.

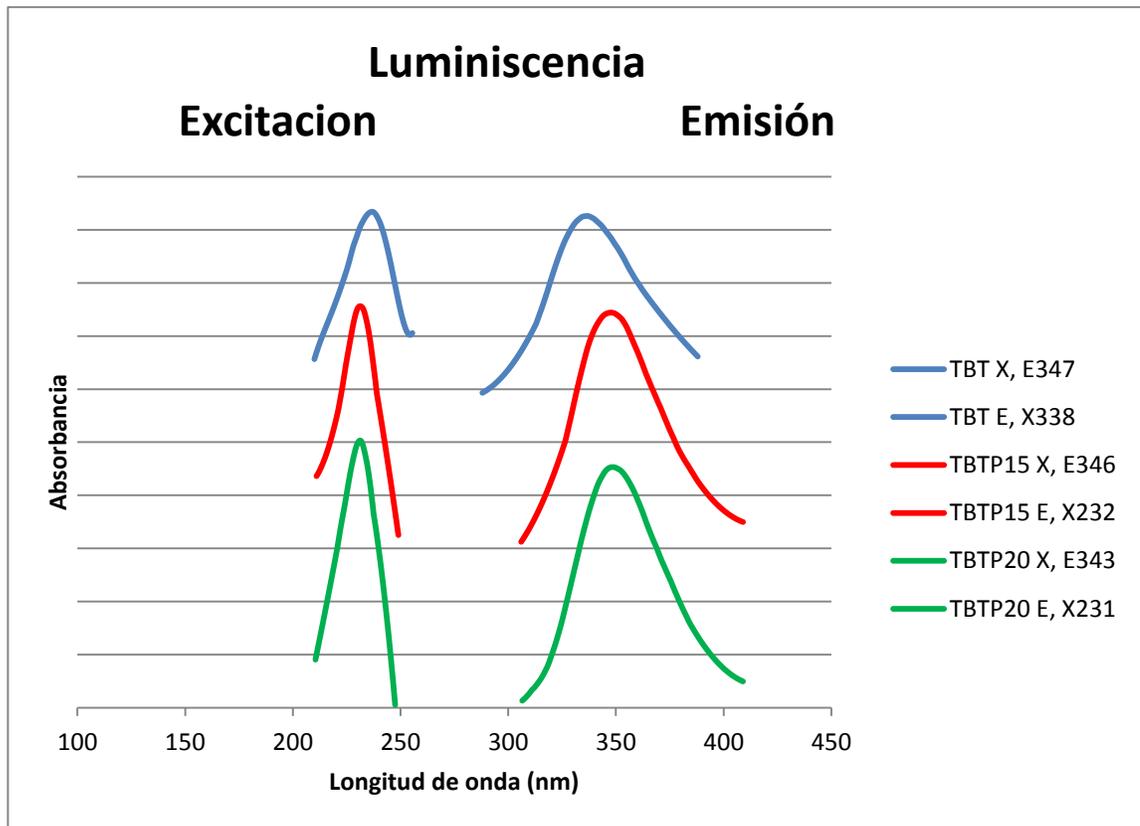


Figura 50: Espectro de fluorescencia del TBT y de las muestras que estuvieron bajo el efecto del tratamiento térmico.

Tabla 12: Máximos de excitación y emisión de las muestras de la figura 50.

Muestra	Máximo de emisión	Máximo de excitación
TBT	336.5	237
TBTP15	347.5	231.5
TBTP20	348.5	231

En la tabla 12 podemos apreciar que los máximos se mantienen a una distancia fija después de haber sido tratados térmicamente, esto apoya la idea de que al

recibir un tratamiento térmico hay una reestructuración en la que se mantiene el grado efectivo de conjugación, lo que apoya la hipótesis de que está sucediendo algún tipo de grafitización, lo cual concuerda con la espectroscopia de FTIR y la espectroscopia de UV-Vis.

## 5.6 Magnetometría

La magnetometría se realizó a los polímeros que fueron modificados añadiéndoles MEKP y a una de las muestras que estuvieron sujetas al tratamiento térmico, esto porque una parte de esta muestra era paramagnética a simple vista (se veía atraída por un imán a temperatura ambiente).

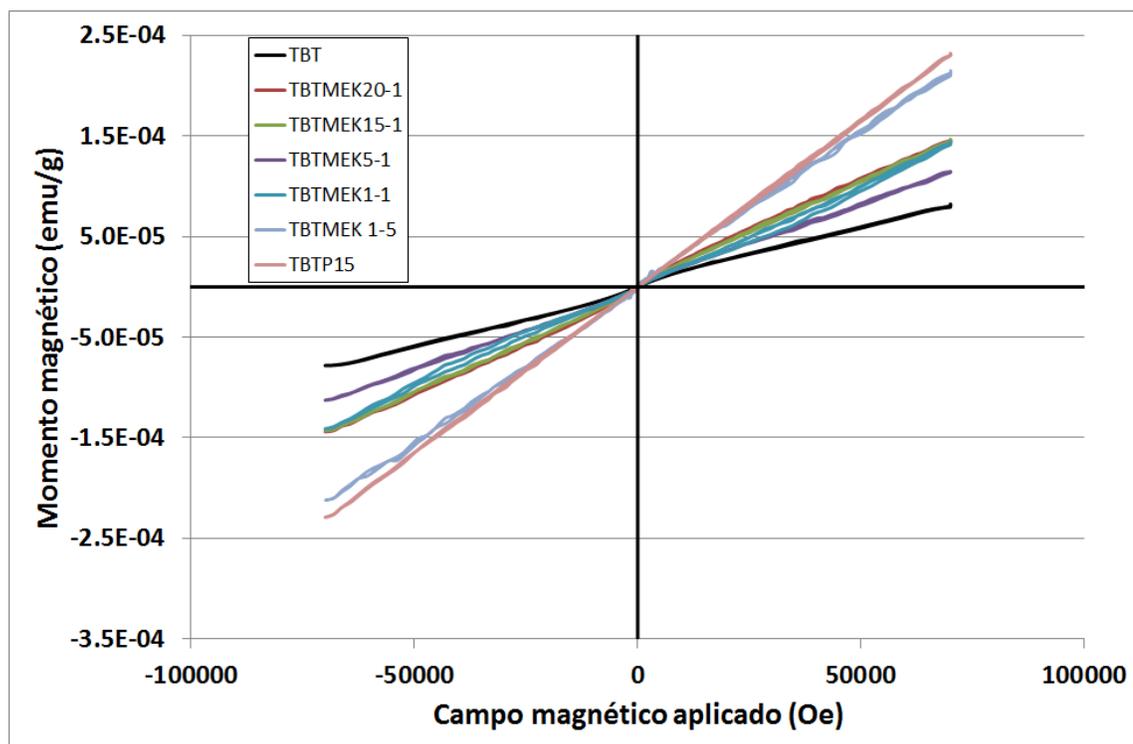


Figura 51 : Curva de MvsH del TBT, de varias muestras modificadas y de una de las sometidas a tratamiento térmico.

En la figura 51 podemos apreciar la contribución paramagnética del TBT (curva negra), cabe aclarar que el polímero es diamagnético pero la contribución que se observa es solo la parte paramagnética de este y no es lo suficientemente fuerte como para ser atraído por un imán a temperatura ambiente.

Haciendo una comparación de las propiedades magnéticas de las muestras empleadas puede observarse que gracias a la modificación la contribución paramagnética del polímero aumenta con la cantidad de MEK utilizado, máximos reportados en la tabla 13.

**Tabla 13: Momento máximo alcanzado por las muestras bajo un campo de 7Teslas**

<b>Muestra</b>	<b>Momento máximo (emu/g)</b>
TBT	7.97E-05
TBTMEK20-1	1.45E-04
TBTMEK15-1	1.44E-04
TBTMEK5-1	1.15E-04
TBTMEK1-1	1.43E-04
TBTMEK1-5	2.12E-04
TBTP15	2.32E-04

Según los resultados de la tabla 13 se aprecia que a mayor concentración de MEKP en el polímero, este tiende a aumentar su momento máximo, por lo que se puede decir que se están estabilizando cada vez más radicales libres, lo anterior concuerda con la espectroscopia de FTIR.

De nuevo, el TBTP15 tiene un comportamiento anómalo en el sentido de la tendencia observada, lo fortalece la hipótesis de un proceso de reestructuración de la molécula, tal vez grafitización, donde se forman dobles y triples enlaces y al no estar completamente grafitizado se tienen radicales libres que se estabilizan es estas conjugaciones.

Si comparamos el momento máximo total después de haber sido modificado y dado el tratamiento térmico entonces obtenemos que el TBTP15 muestra un momento máximo casi 4 veces mayor al que presentaba el polímero inicialmente.

## 5.7 EDX

La técnica de EDX fue utilizada para hacer un mapeo químico en el material y descartar el aumento del momento magnético a causa de impurezas, por ejemplo metálicas.

Como puede observarse en las figuras 52, 54, 55 y 56 el mapeo químico del EDX demuestra que no se tienen impurezas metálicas o alguna otra que pudiese modificar el comportamiento magnético y que solo se tienen carbono, oxígeno y oro (el oro se aplicó como recubrimiento para que no se cargara eléctricamente el material).

Se observan varias estructuras diferentes en las muestras independientemente de la cantidad de MEKP que se les agrega. Estas estructuras se observaron en todos los materiales y no fueron particulares de una sola muestra.

La estructura de la figura 52 es parecida a lo que se llama carbón tipo flor, lo que podría indicar que realmente existe una grafitización y se están obteniendo radicales libres estabilizados por enlaces incompletos.

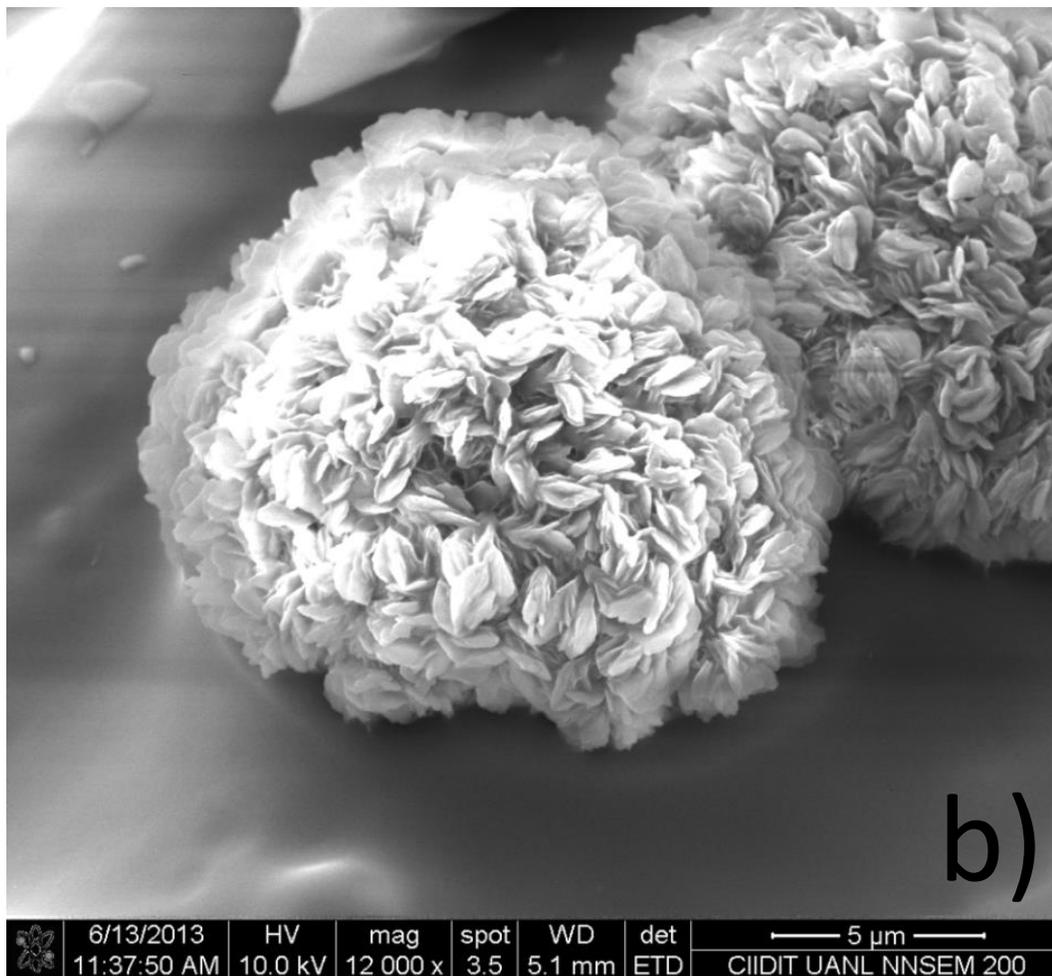
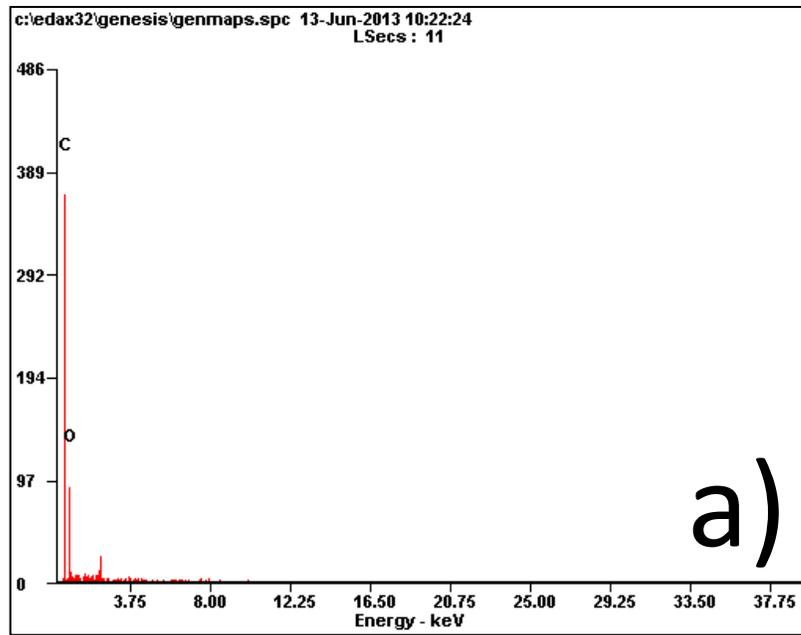


Figura 52: a) Resultado del EDX y b) imagen de microscopía de la muestra TBTP15.

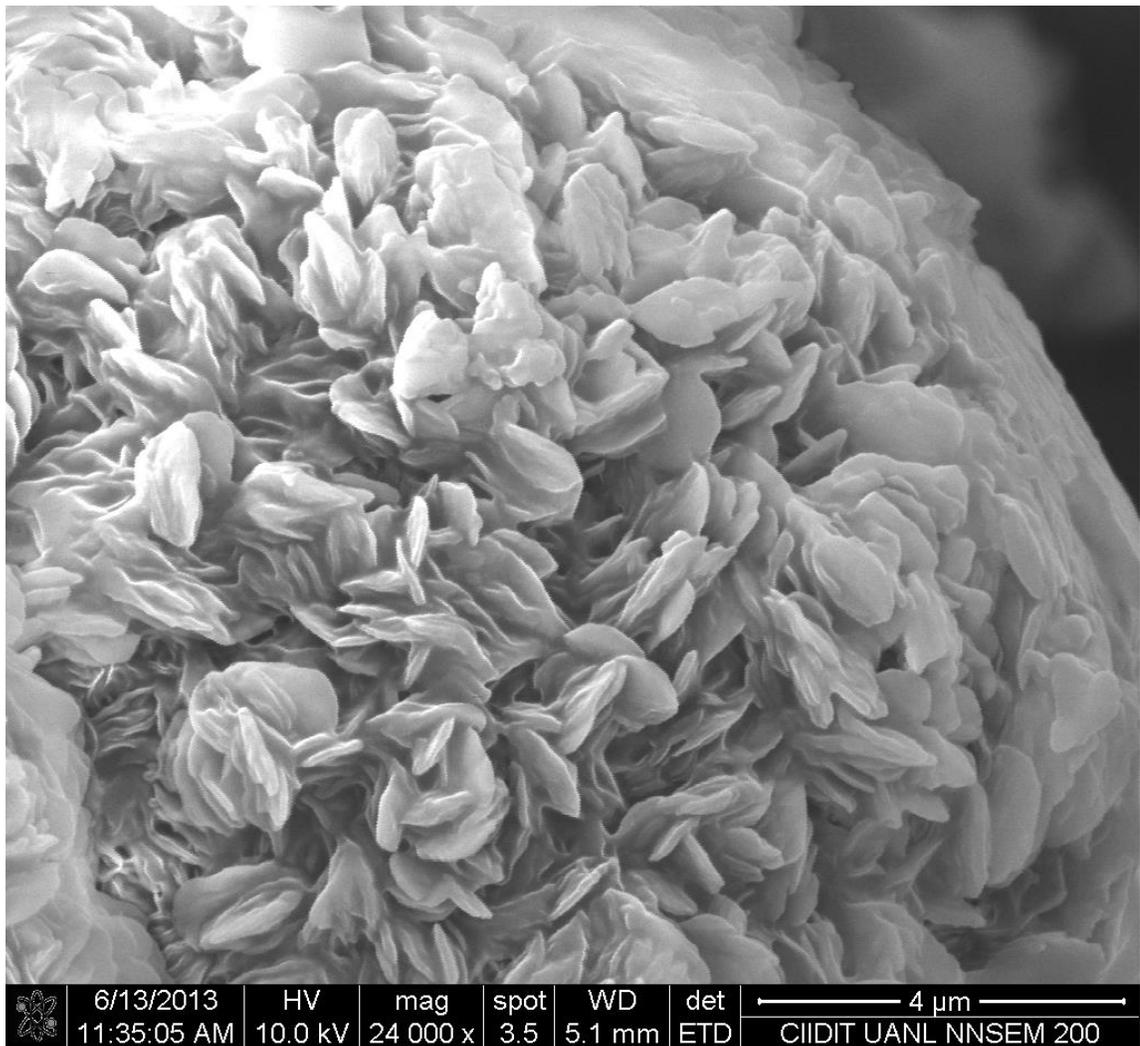


Figura 53: Acercamiento a la estructura mapeada químicamente en la figura 52 (muestra TBTP15), se puede observar que posee una estructura de flor.

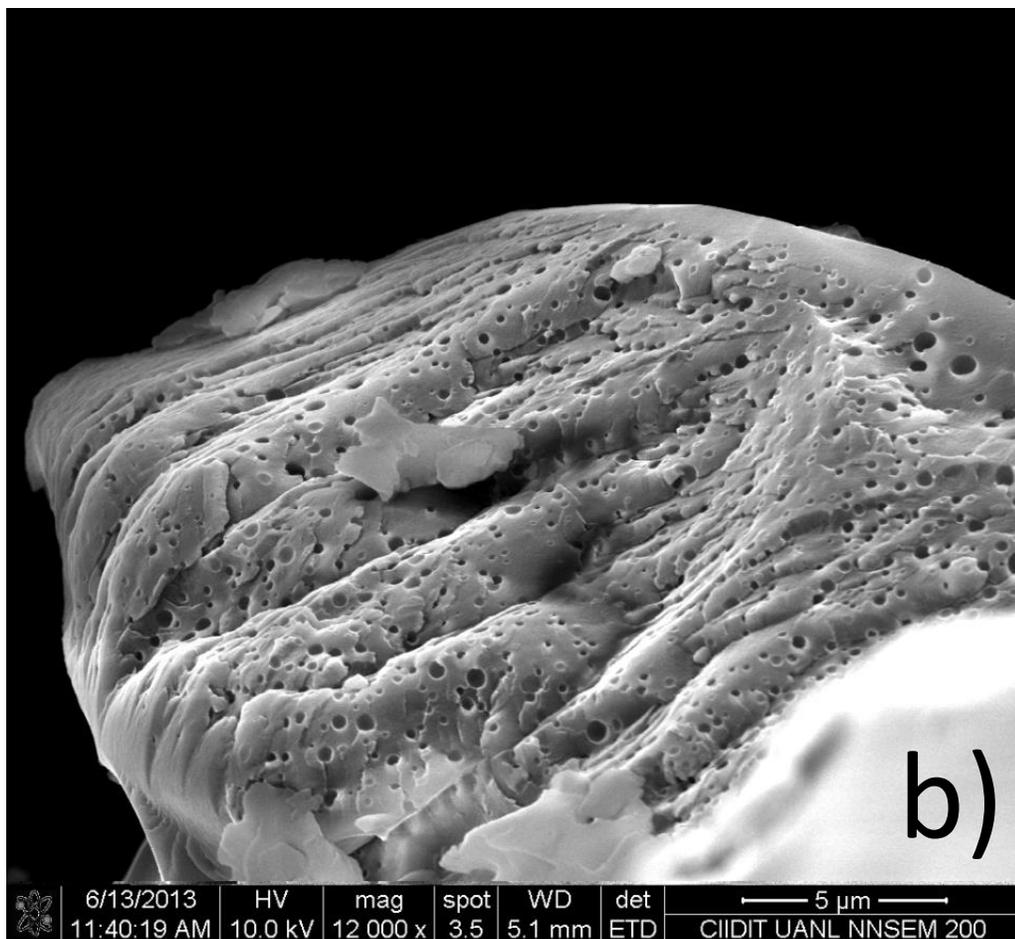
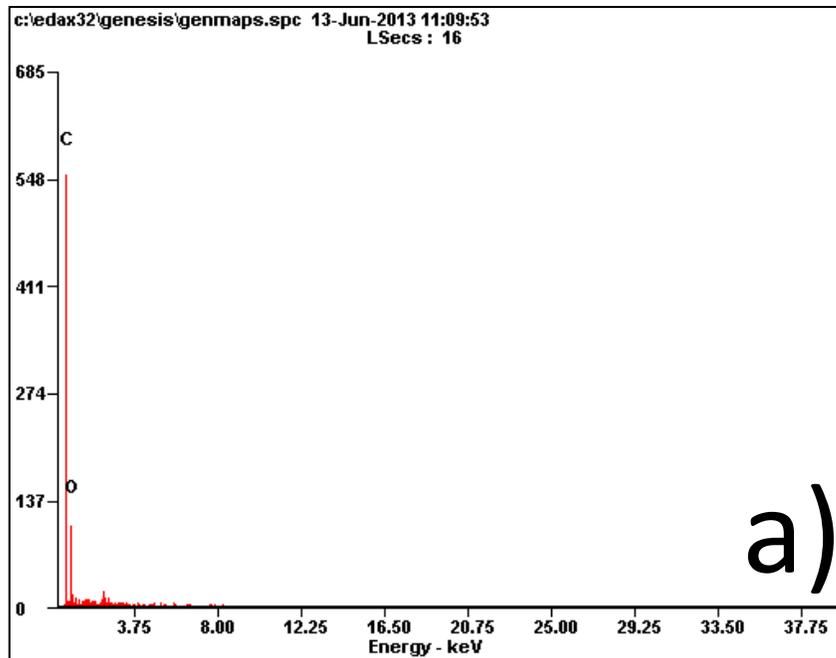


Figura 54: a) Resultado del EDX y b) imagen de microscopía de la muestra TBTP15, en la cual se aprecia una morfología porosa

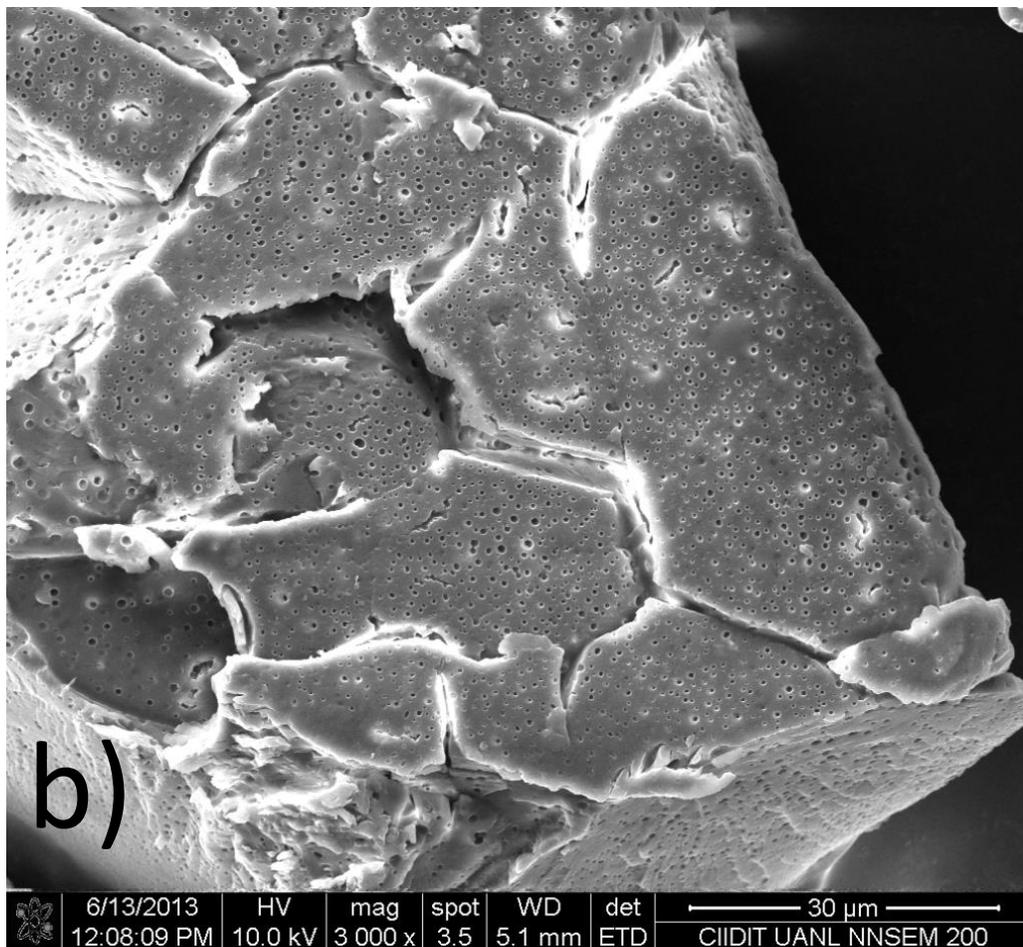
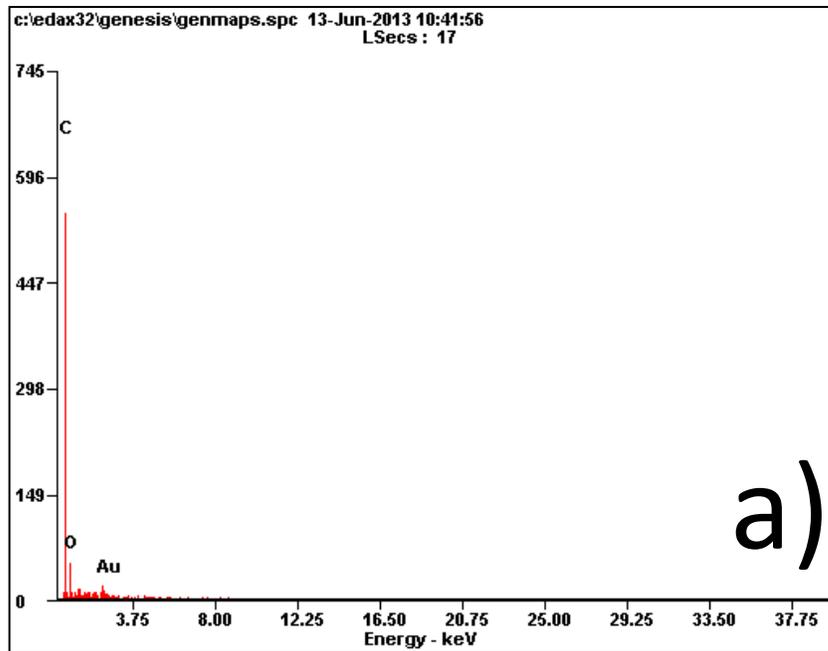


Figura 55: a) Resultado del EDX y b) imagen de microscopía de la muestra TBTP7, donde se aprecia una morfología porosa.

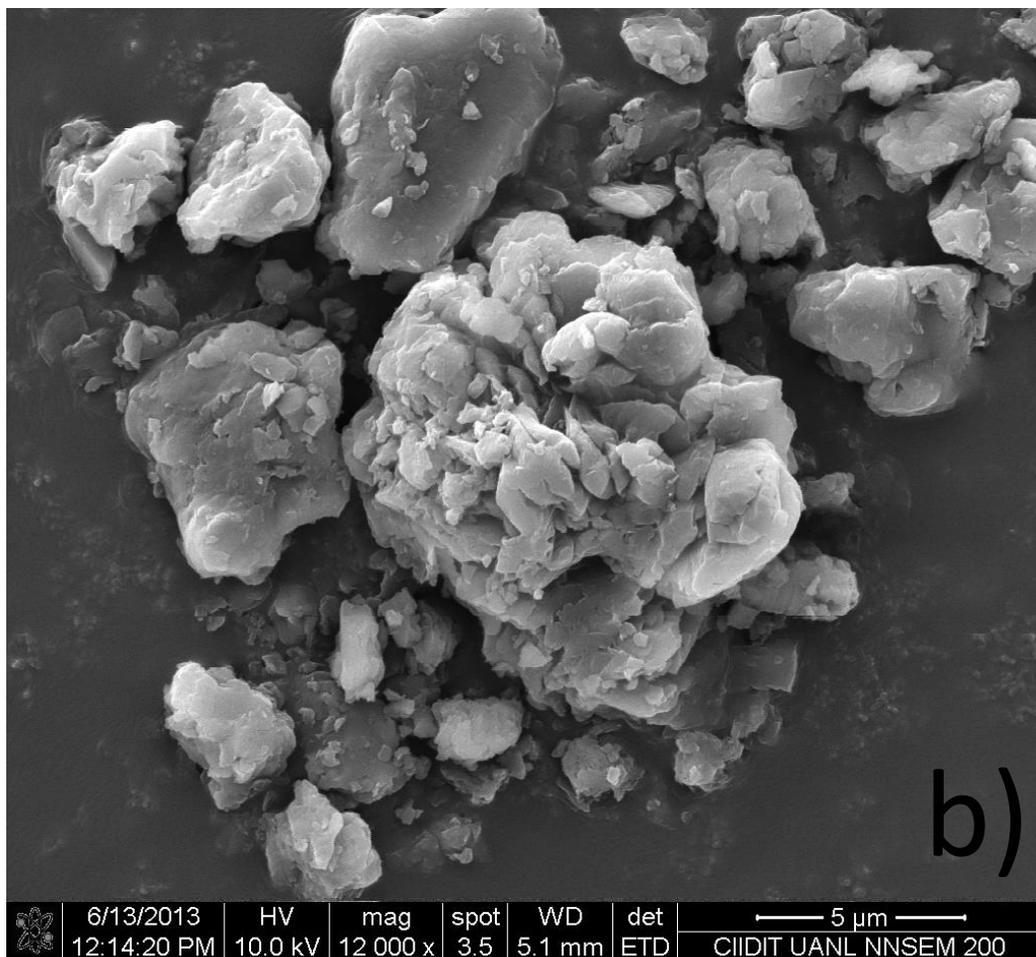
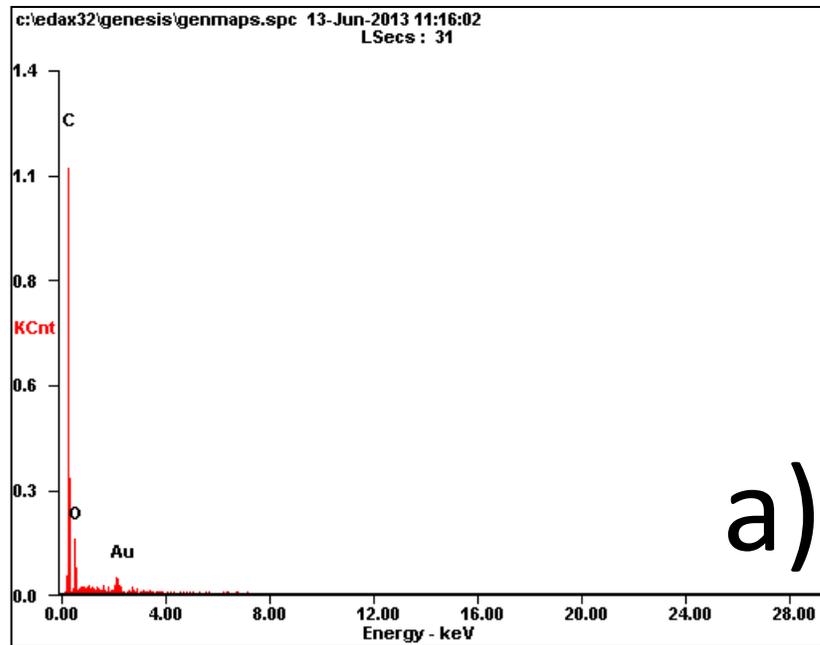


Figura 56: a) Resultado del EDX y b) imagen de microscopía de la muestra TBTP20.

# Capítulo 6. Conclusiones y trabajo a futuro

## 6.1 Conclusiones

- La reacción del polímero TBT con un iniciador de radicales libre (MEKP) antes y después de calentado a 180°C, modifica las propiedades magnéticas incrementando su componente paramagnético.
- Se ha obtenido un material nuevo producto de la reacción entre el TBT y el MEKP, muy probablemente con la presencia de radicales libres “vivos” cuya concentración aumenta con la cantidad añadida de MEKP
- La evidencia de FTIR es suficiente como para asegurar que los radicales libres provenientes del MEKP atacan el doble enlace trisustituido dejando un radical libre terciario.
- Aún que la contribución paramagnética es mayor entre más cantidad de MEKP se haya utilizado, la muestra con 5 radicales libres por unidad repetitiva se aparta de este comportamiento, la razón deberá ser investigada en trabajos futuros
- Se caracterizaron las propiedades ópticas y se observó que no hay un cambio trascendente en estos a menos que sea puesto bajo un tratamiento térmico.

- Se han logrado sentar las bases para nuevos estudios con diferentes iniciadores de radicales, así como con diferentes polímeros conjugados, de diferentes estructuras.
- Es posible suponer que utilizando polímeros conjugados de mayor peso molecular, se obtengan más radicales libres por molécula y más estables.

## 6.2 Trabajo a futuro

- Determinar el efecto del peso molecular de los polímeros conjugados sobre las propiedades magnéticas resultantes
- Estudiar diferentes iniciadores de radicales libres
- Analizar la estabilidad de las propiedades magnéticas (envejecimiento).
- Realizar pruebas de Espectroscopia paramagnética de electrones para elucidar con más certeza, naturaleza y estabilidad de los radicales libres en las moléculas.

## Bibliografía

(1) K. Murata, H. U. a. K. K.: Preparation of carbon powders by pyrolysis of cyclododecane under vacuum and their magnetic properties. *Synthetic Metals* **1991**, *44*, 357-362.

(2) Shigeyoshi Mizogami, M. M., Masahiro Fukuda and Kazushige Kawabata: Abnormal ferromagnetic behavior for pyrolytic carbon under low temperature growth by CVD method. *Synthetic Metals* **1991**, *41-43*, 3271-3274.

(3) Ichimura, P. M. L. a. A. S.: Semiempirical study of electron exchange interaction in organic high-spin .pi.-systems. Classifying structural effects in organic magnetic molecules. *Organic Chemistry* **1991**, *56*, 3030-3042.

(4) Nishide, H.; Yoshioka, N.; Kaku, T.; Kaneko, T.; Yamazaki, M.; Tsuchida, E.: Synthesis and Magnetic Properties of Conjugated Stable Polyradicals. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1991**, *28*, 1177-1187.

(5) Rajca, A.: Organic Diradicals and Polyradicals: From Spin Coupling to Magnetism? *Chemical Review* **1994**, *94*, 871-893.

(6) Richard J. Bushby, D. R. M., Kai M. Ng and Norman Taylor: p-Doped high spin polymers<sup>1</sup>. *Materials Chemistry* **1997**, *7*, 2343-2354.

(7) SAMBHU N. DATTA, A. M., R. VINODHKUMAR: High-Spin Behavior of Molecular Crystals and extended pi systems. *International Journal of Quantum Chemistry* **2000**, *79*, 308-324.

(8) González, R. E.: Síntesis de dos polímeros luminiscentes y su aplicación en la construcción de OLEDs., Universidad Autónoma de Nuevo León, 2009.

(9) Hummel, R. E.: *Electronic Properties of Materials*; Springer, 2011.

(10) Getzlaff, M.: *Fundamentals of Magnetism*; Springer, 2007.

(11) William D. Callister, J.: *Materials Science and Engineering - An Introduction.*; 7th ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2007.

(12) Wade, L. G.: *Organic Chemistry*; Pearson Education, Limited, 2005.

(13) Aoki, T.; Kaneko, T.; Teraguchi, M.: Synthesis of functional  $\pi$ -conjugated polymers from aromatic acetylenes. *Polymer* **2006**, *47*, 4867-4892.

(14) Schuler, T. E.; Wang, S. H.; Possidonio, S.; Onmori, R. K.: Synthesis and characterization of semiconductor polymers having different phenylene–vinylene conjugation lengths. *Journal of Materials Science* **2007**, *43*, 541-545.

(15) Zhang, Y.; Yu, S. J.; Wang, L.; Li, C.: Synthesis and characterization of conjugated polymer containing azobenzene and oxadiazole units. *Chinese Chemical Letters* **2009**, *20*, 235-237.

(16) Chang, C.-C.; Pai, C.-L.; Chen, W.-C.; Jenekhe, S. A.: Spin coating of conjugated polymers for electronic and optoelectronic applications. *Thin Solid Films* **2005**, *479*, 254-260.

(17) Yamamoto, T.; Koizumi, T.-a.: Synthesis of  $\pi$ -conjugated polymers bearing electronic and optical functionalities by organometallic polycondensations and their chemical properties. *Polymer* **2007**, *48*, 5449-5472.

(18) Han, F.-S.; Higuchi, M.; Kurth, D. G.: Synthesis of  $\pi$ -conjugated, pyridine ring functionalized bis-terpyridines with efficient green, blue, and purple emission. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 9108-9116.

(19) Chen, S.; Zhang, Q.; Zhang, J.; Gu, J.; Zhang, L.: Synthesis of two conjugated polymers as TNT chemosensor materials. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2010**, *149*, 155-160.

(20) Bian, L.; Zhu, E.; Tang, J.; Tang, W.; Zhang, F.: Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1292-1331.

(21) Pron, A.; Leclerc, M.: Imide/Amide based  $\pi$ -conjugated polymers for organic electronics. *Progress in Polymer Science* **2013**.

(22) Koizumi, T.-A.; Kato, S.; Yamamoto, T.: Synthesis and characterization of new  $\pi$ -conjugated polymers containing 1,8-naphthyridine in the main chain: Role of the 1,8-naphthyridine unit in  $\pi$ -conjugated polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2011**, n/a-n/a.

(23) R. Cosmo, E. D., B. Gotschyt, H. Naarmann and H. Wintert: Magnetic properties of organic free radicals in polyacetylene and polypyrrole. *Synthetic Metals* **1991**, *41-43*, 369-372.

(24) Rajca, S. R. a. A.: Novel High-Spin Molecules:  $\pi$ -Conjugated Polyradical Polyanions. Ferromagnetic Spin Coupling and Electron Localization. *Journal of American Chemistry Society* **1995**, *117*, 9172-9179.

(25) Fujita, W.: Room-Temperature Magnetic Bistability in Organic Radical Crystals. *Science* **1999**, 286, 261-262.

(26) Shultz, D. A.: The donor–acceptor contributions to ferromagnetic exchange coupling in heterospin biradicals. *Polyhedron* **2003**, 22, 2423-2426.

(27) Goto, H.; Koyano, T.; Ikeda, H.; Yoshizaki, R.; Akagi, K.: Synthesis and magnetic properties of polydiphenylamine derivative bearing stable radical groups. *Polymer* **2004**, 45, 4559-4564.

(28) Kaszynski, P.: New  $\pi$ -Delocalized Persistent Radicals. *Molecules* **2004**, 9, 716-724.

(29) Constantinides, C. P.; Koutentis, P. A.; Krassos, H.; Rawson, J. M.; Tasiopoulos, A. J.: Characterization and magnetic properties of a "super stable" radical 1,3-diphenyl-7-trifluoromethyl-1,4-dihydro-1,2,4-benzotriazin-4-yl. *The Journal of organic chemistry* **2011**, 76, 2798-806.

(30) McConnell, H. M.: Ferromagnetism in Solid Free Radicals. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, 39, 1910.

(31) Ovchinnikov, A. A.: Multiplicity of the ground state of large alternant organic molecules with conjugated bonds. *THEORETICA CHIMICA ACTA* **1978**, 47, 297-304.

(32) J. B. Torrance, S. O. a. A. N.: A new, simple model for organic ferromagnetism and the first organic ferromagnet. *Synthetic Metals* **1987**, 19, 709-714.

(33) Yu. V. Korshak, T. T. M., A.A. Ovchinnikov and V.N. Spector: Organic polymer ferromagnet. *Nature* **1987**, 326, 370-372.

(34) Dormann, E.: The magnetic properties of an organic conducting crystal. *Synthetic Metals* **1988**, 27, B529-B536.

(35) Torrance, J. B.; Bagus, P. S.; Johannsen, I.; Nazzari, A. I.; Parkin, S. S. P.; Batail, P.: Ferromagnetic interactions in organic solids: An overview of theory and experiment (invited). *Journal of Applied Physics* **1988**, 63, 2962.

(36) Yong Cao, P. W., Zhongying Hu, Suzhen Li, Liaoyun Zhang: Magnetic characterizations of organic ferromagnet—Poly-bipol and its analogue. *Solid State Communications* **1988**, 68, 817-820.

(37) Juan M. Manriquez, G. T. Y., R. Scott Mclean, Arthur J. Epstein, Joel S. Miller: A Room-Temperature Molecular\_Organic-Based Magnet. *Science* **1991**, 252, 1415-1417.

(38) Klaus Müllen, M. B., Nikolay Tyutyulkov and Stojan Karabunarliev: A class of narrow-band high-spin organic polymers I. Polymers with direct exchange interaction between orthogonal  $\pi$ -orbitals. *Synthetic Metals* **1991**, 40, 127-136.

(39) Yoshizawa, K.; Tanaka, K.; Yamabe, T.; Yamauchi, J.: Ferromagnetic interaction in poly(m-aniline): Electron spin resonance and magnetic susceptibility. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 96, 5516.

(40) Kenji Matsuda, N. N., Kazuyuki Takahashi, Katsuya Inoue, Noboru Koga, and Hiizu Iwamura: Design, Synthesis, and Characterization of Three Kinds  $\pi$ -Cross-Conjugated Hexacarbenes with High-Spin ( $S = 6$ ) Ground States. *ACS* **1995**, 117, 5550-5560.

(41) Nishide, H.: High-Spin Alignment in  $n$ -Conjugated polyradicals. *Advanced Materials* **1995**, 7, 937-941.

(42) Kazuhisa Murata, H. U., Hisashi Ueda and Kenji Kawaguchi: A stable carbon-based organic magnet. *Chemical Communications* **1992**, 567-569.

(43) Palacio, F.; Antorrena, G.; Castro, M.; Burriel, R.; Rawson, J.; Smith, J. N. B.; Bricklebank, N.; Novoa, J.; Ritter, C.: High-Temperature Magnetic Ordering in a New Organic Magnet. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **1997**, 79, 2336-2339.

(44) J. Schweizer, S. G., E. Lelievre-Berna, L. Ouahab, Y. Pontillon, E. Ressouche.: Magnetic interactions and spin densities in molecular compounds: an example. *Physica B* **2001**, 297, 213-220.

(45) Bharat B. Kaul, M. A. T., Michael J. Whitton, Gordon T. Yee: Beyond TCNE.. new building blocks for molecule-based magnets. *Synthetic Metals* **2001**, 122, 471-475.

(46) Zaidi, N. A.; Giblin, S. R.; Terry, I.; Monkman, A. P.: Room temperature magnetic order in an organic magnet derived from polyaniline. *Polymer* **2004**, 45, 5683-5689.

(47) Oka, H.; Terane, M.; Kiyohara, Y.; Tanaka, H.: Synthesis and magnetic behavior of stable organic open-shell polymers containing phenothiazine cation radicals as spin resources. *Polyhedron* **2007**, 26, 1895-1900.

(48) Wang, Y.; Huang, Y.; Song, Y.; Zhang, X.; Ma, Y.; Liang, J.; Chen, Y.: Room-temperature ferromagnetism of graphene. *Nano letters* **2009**, 9, 220-4.

(49) Yang, B.; Xiao, Z.; Yuan, Y.; Jayaraman, T. V.; Shield, J. E.; Skomski, R.; Huang, J.: Room-temperature organic ferromagnetism in the

crystalline poly(3-hexylthiophene): Phenyl-C61-butyric acid methyl ester blend film. *Polymer* **2013**, *54*, 490-494.